

Cz法で作製したNd:CaF₂単結晶の透過率測定では、 μ -PD法で作製した試料が85%程度の透過率を示しているのに対し、Cz法で作製した試料については共に90%程以上の高い透過率を示した(図34)。Nd³⁺イオンによる吸収ピークは、 μ -PD法で作製した試料同様にCz法で育成したNd:CaF₂単結晶においても確認できた。また、ラジオリミネッセンススペクトルの測定結果では、 μ -PD法、Cz法で育成したそれぞれのNd:CaF₂単結晶において大きな違いは見られなかった(図35)。さらに、 μ -PD法で作製した低濃度Nd添加CaF₂単結晶に見られた275 nm付近のSTE由来の発光は、Cz法で作製したNd:CaF₂単結晶において確認されず、VUV領域における発光量の増加が期待される。

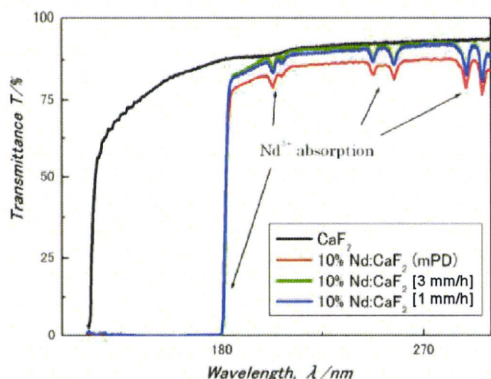


図34. Cz法で作製したNd10%:CaF₂単結晶の透過率。

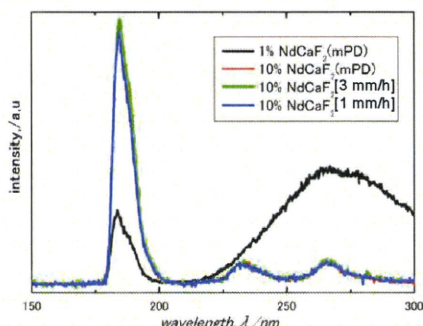


図35. Cz法で作製したNd10%:CaF₂単結晶のラジオリミネッセンス。

C-2. ハロゲン化物単結晶作製装置による結晶育成

水分の影響のない高品質ハロゲン化物単結晶作製の達成には、単結晶育成中だけでなく、原料の仕込から結晶の取出しまでの全ての過程において水分の混入の完全な遮断が重要となる。そこで、フッ化物単結晶作製の経験を活かし、結晶育成チャンバー部を外気から完全に遮断し、内部の雰囲気を保ったまま脱着可能な μ -PD装置の開発を行った。これにより、グローブボックス内での坩堝、ホットゾーン等のセッティングが可能となる。その概念図は図3のようになる。

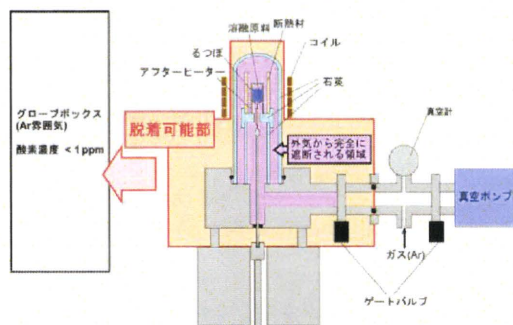


図36. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー脱着型 μ -PD装置の概念図。

これまでの μ -PD装置は、フッ化物単結晶作製のチャンバー型も含めて、全て大気中でのセッティングが前提であり、結晶育成部を独立させ、完全に取り外し可能なチャンバー型にした試みは画期的であると思われる。これにより、原料粉の秤量から結晶育成、さらには作製した結晶の取出しまで全て大気に触れさせることなく、一連の作業が行えるようになる。結晶育成に関しては、他の μ -PD装置と同様であり、加熱は高周波誘導コイルを用い、10⁻⁴ Pa程度の高真空状態も可能にする。結晶作製は、高真空状態におけるベーキングの後、高純度Arガス導入後に行う。実際に我々が開発したハロゲン化物単結晶作製用チャンバー脱着型 μ -PD装置を図36に示す。

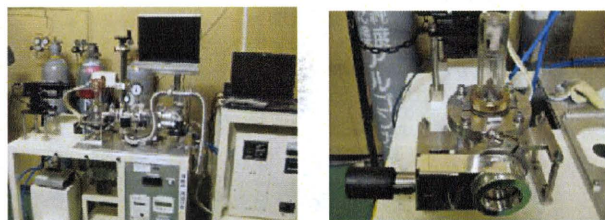


図37. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー脱着型 μ -PD装置(左)およびチャンバー部(右)の概観。

本装置を使用する際に、重要となるのが坩堝材の選定である。たとえ加熱により原料が熔融したとしても、熔融原料と坩堝材の濡れ性が適切でなければ、メルトが出てこないなどの現象により結晶引き下げは非常に困難となる。そこで、我々は坩堝の材質として、石英、アルミナ、カーボンを選択して実験を行った。原料には塩化物であるNaCl粉末を用いた。石英坩堝による育成では、熔融原料と石英が反応を起こしてしまいメルトが出てこない結果となった。一方、アルミナ坩堝では濡れ性の問題から育成が困難であったが、カーボン製坩堝を使用することで、ほぼフッ化物材料と同様の単結晶作製が可能であることが分かった。実際に、本装置において結晶作製したNaCl単結晶の概観を図38に示す。

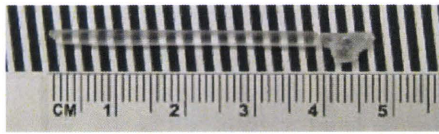


図 38. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー脱着型 μ -PD 装置で作製した NaCl 単結晶。

本装置の結晶育成を行うハロゲン化物として、塩化物では CeCl_3 、臭化物は Ce 添加 LaBr_3 、ヨウ化物では CsI 、 SrI_2 を選択した。このいずれも非常に高発光量を有するシンチレータとしてよく知られている化合物である。グローブボックス内で、仕込組成に合わせて混合した出発原料をチャンバー着脱型マイクロ引き下げ法によって高真空状態でベーキングを行った後、高純度 Ar ガス中 (>99.9999%) において結晶引き下げを行うことで単結晶の作製を行った。この原料の秤量から結晶育成までの手順は図 39 のようになっている。

まず、グローブボックス内に装置本体から取り外したチャンバー部を入れ、秤量・混合した原料、るつぼ、断熱材等をセッティングし、チャンバー部の内部を Ar 雰囲気中で密封した状態でグローブボックス内から取り出し、装置本体に接続した。そのまま、ゲートバルブを開けた後、真空ポンプ(ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ)により 10^{-4} Pa 程度の高真空中で原料粉末をベーキングすることで試料表面にわずかに付着した水分を取り除いた。さらに、高純度 Ar ガスを導入した後、約 0.1 mm/min の引き下げ速度で単結晶育成を行った。結晶育成終了後は、チャンバー部が十分冷却された後、再び密封した状態でチャンバー部を本体から取り外してグローブボックス内に入れ、結晶を取り出した。

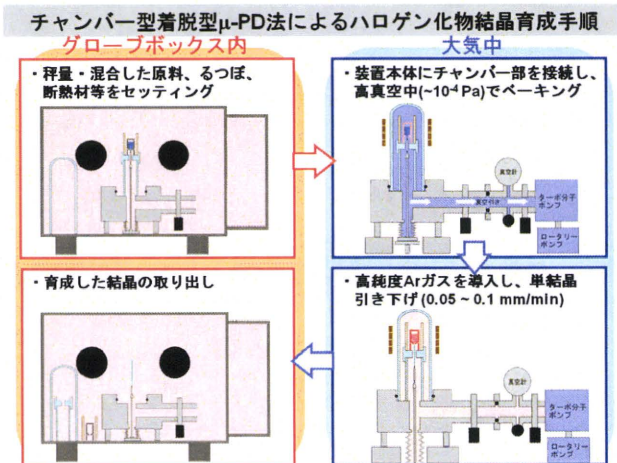


図 39. チャンバー着脱型 μ -PD 装置による単結晶育成の手順。

CeCl_3 の結晶育成では、まず昨年度本装置を用いて育成した NaCl 単結晶とほぼ同様の条件で結晶育成を行ったところ、図 40(a)に示した実際の育成中の固液界面の画像のように、坩堝底の穴から出てきたメ

ルトが坩堝の壁を登る現象が見られ、安定した引き下げ失敗した。これは、フッ化物と塩化物ではカーボン材に対する濡れ性が大きく異なることに起因すると考えられる。図 40(b), (c)は溶融させた BaF_2 とカーボンの材および CeCl_3 とカーボンの濡れ性を調べた実験であるが、 BaF_2 はカーボンに対して濡れ角がほぼ 90° であるのに対して、 CeCl_3 では約 45° 程度になっていることが見て取れる。これは、塩化物の結晶育成においては、フッ化物や NaCl のようなカーボンと濡れの悪い材料の結晶育成に用いる坩堝ではなく、カーボンと濡れ性の良い材料に合わせた坩堝の形状を設計する必要があることを意味する。従って、我々はカーボン坩堝を酸化物用 μ -PD 法で用いられている金属坩堝のような坩堝底部にダイが付いている構成において結晶育成を行うことにした。

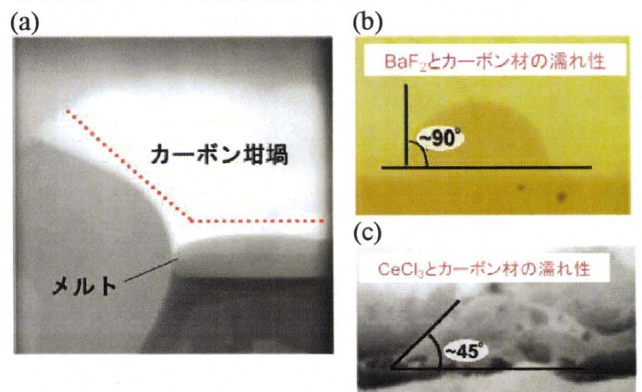


図 40. (a) チャンバー着脱型 μ -PD 装置による CeCl_3 結晶育成時の固液界面。(b) BaF_2 とカーボン材の濡れ性。(c) CeCl_3 とカーボン材の濡れ性。

図 41 が今回使用したカーボン坩堝の模式図である。図 41(a)がフッ化物用 μ -PD 法で用いている坩堝形状であり、図 41(b)が今回開発したダイ付きの坩堝である。これらの坩堝に原料を充填し、溶融させると、フッ化物用坩堝は坩堝の材質であるカーボンとの濡れ性が悪いため穴が大きくても下に垂れることなく、穴の形状通りの結晶が引き下がる。一方、今回開発したダイ付きの坩堝は、溶融原料がダイのノズルを通してダイの底面に広がり、そこから下方向へと引き下げることにより、ダイの形状通りの結晶が引き下がることになる。

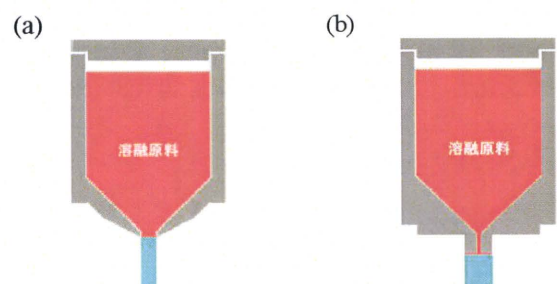


図 41. 今回使用したカーボン坩堝の模式図。(a) フッ化物 μ -PD 法用坩堝。(b) 開発したダイ付き坩堝。

この新たに作製したダイ付き坩堝を用いて CeCl_3 の結晶育成を行った際の固液界面の様子が図 42 である。ダイ中央の穴から出てきたメルトがダイ底部に広がり径を安定して引き下げることに成功した。

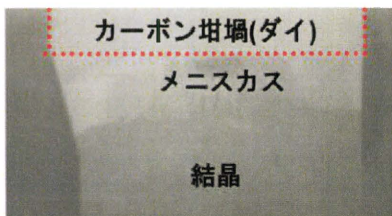


図 42. ダイ付き坩堝を用いたチャンバー着脱型 μ -PD 装置による CeCl_3 結晶育成時の固液界面。

図 43(a) がその結果引き下げることに成功した CeCl_3 単結晶棒である。また、同様の坩堝を用いて Ce 添加 LaBr_3 、 CsI 、 SrI_2 も安定して結晶引き下げすることに成功した。その結果得られた結晶を図 43(b), (c), (d) に示した。

育成した結晶の光学特性評価には、切断・研磨した試料が必要となってくるため、新たに吸湿性の高いハロゲン化物結晶用の研磨システムの立ち上げを行った。通常、酸化物では水溶性の研磨材、フッ化物では水溶性もしくはアルコールを用いた研磨が主流となっているが、水分による影響が強いハロゲン化物結晶では、切断・研磨とも全て油性の溶媒を用いた研磨を行った。さらに、周囲の雰囲気からの汚染を防ぐため切断・研磨とも全てグローブボックス内で行った。その結果得られた研磨試料を図の育成棒の横に示した。特に、Ce 添加 LaBr_3 では高い透過率を有する研磨試料の作製に成功した。これにより、チャンバー着脱型 μ -PD 法を用いた結晶育成およびグローブボックス内でのハロゲン化物研磨システムにより吸湿性の高い結晶の育成が可能となったことが立証された。

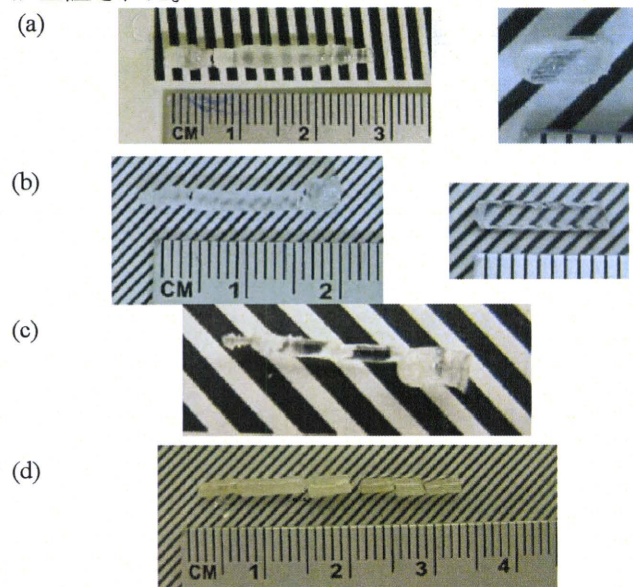


図 43. チャンバー着脱型 μ -PD 法で育成した結晶。(a) CeCl_3 、(b) Ce 添加 LaBr_3 、(c) CsI 、(d) SrI_2 。

切断・研磨した試料のフォトルミネッセンス測定を行った結果が図 44(左)である。 CeCl_3 結晶では、312 nm で励起することで 365 nm 近傍で Ce^{3+} の 5d-4f 遷移に起因する発光が確認できた。これは、報告されている発光波長とほぼ同様となっている。また、Ce 添加 LaBr_3 結晶においても同様に、文献とほぼ同様の 360、380 nm の波長において Ce の 5d-4f 遷移に起因する発光が確認できた(図 44(右))。

Ce 添加 LaBr_3 の発光の蛍光寿命測定を行った結果が図 45 である。Ce の発光に起因する 23 ns といった高速の発光が見られており、フォトルミネッセンスにおける発光が Ce^{3+} による発光であることが確認できた。さらに、440 ns の STE による遅い発光成分も同時に見られており、これはこちらの報告とほぼ同等の値を示した。これらの結果によって、我々が新たに開発したチャンバー着脱型マイクロ引き下げ法によって吸湿性の高いハロゲン化物単結晶育成に実際に成功したことが明らかとなった。

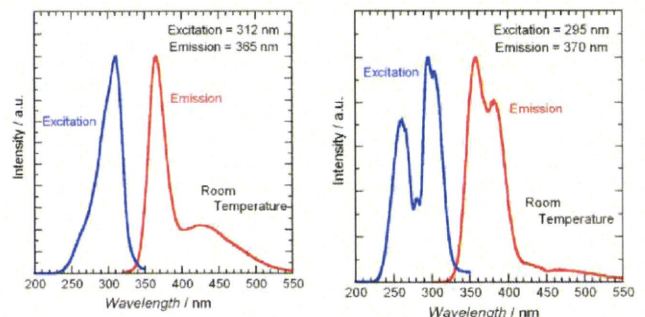


図 44. チャンバー着脱型 μ -PD 法で育成した(左) CeCl_3 単結晶及び(右)Ce 添加 LaBr_3 単結晶のフォトルミネッセンススペクトル。

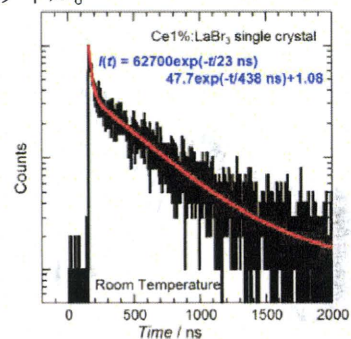


図 45. チャンバー着脱型 μ -PD 法で育成した Ce 添加 LaBr_3 単結晶の蛍光寿命。

Ce 添加 LaBr_3 単結晶の X 線ラジオリミネッセンススペクトルを図 46(左)に示した。 Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光が 430 nm 近傍で確認できた。発光ピークの波長は僅かに報告されている波長と異なっているが、現在のところ原因に関しては明確に分かっておらず、さらなる研究が必要である。また、 ^{137}Cs の密封線源を用いて γ 線励起した Ce 添加 LaBr_3 単結晶の蛍光寿命を測定した結果が図 46(右)である。これにより、蛍光寿命は 32.6 ns であることが明らかと

なり、 Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光と一致する結果となった。

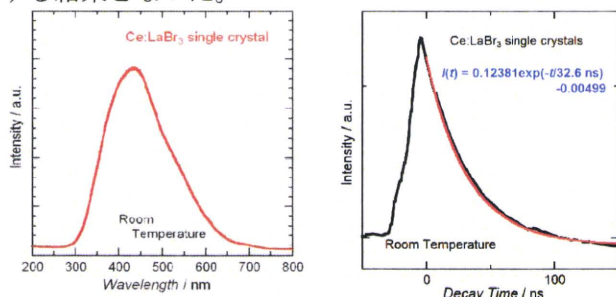


図 46. (左)チャンバー着脱型 μ -PD 法で育成した Ce 添加 $LaBr_3$ 単結晶のラジオミネッセンススペクトル。(右) ^{137}Cs からのガンマ線により励起した Ce 添加 $LaBr_3$ 単結晶の蛍光寿命。

D. 結論

C-1. のフッ化物シンチレータ単結晶の作製に関しては、開発計画として以下の事項を達成した。

- ④ μ -PD 法で開発したシンチレータ結晶の Cz 法による大口径化技術の確立
- ⑤ μ -PD 法を用いた様々な新規フッ化物シンチレータ単結晶の作製
- ⑥ 作製したフッ化物シンチレータ単結晶の結晶性評価、組成分析

①に関しては、Nd10%添加 CaF_2 シンチレータ単結晶や Nd: $LuLiF_4$ 材料シンチレータ単結晶において、チャンバー型 Cz 炉を用いて結晶育成を行うことで、数インチ径を有するバルク単結晶の育成に成功した。

②に関しては Nd: LaF_3 , Nd: $LuLiF_4$, Nd: $BaYF_7$, Pr: YLF_4 , Eu: YLF_4 , Ce: YLF_4 , KMgF, Pr: $LiCAF$, Eu: $LiCAF$, Ce: $LiCAF$, Nd 添加 CaF_2 (Nd 1, 5, 10, 20, 30, 40%), NdF_3 , Nd 添加 $(Lu, Na)F_{2.2}$ (Nd 0, 0.1, 1, 5, 10, 20%), Nd 添加 $LiCaAlF_6$, (Nd^{3+} , Er^{3+})および(Nd^{3+} , Tm^{3+})共添加 $LuLiF_4$, $Li_2K_3NdF_{10}$, Nd 添加 $BaYLuF_8$, Nd 添加 $Li_3Na_3Al_2F_{12}$, Nd 添加 $NaKYF_5$, (Nd,K)共添加 $LuLiF_4$ Nd 添加 $GdLiF_4$ $NaCaNdF_6$, Tm 添加 K_2NaLuF_6 , $Na_xCa_{1-2x}Lu_xF_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3$), Nd5% 添加 $(Na_xCa_{1-2x}Lu_x)F_2 [(Na_xCa_{1-2x}Lu_{x-y}Nd_y)F_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3, y = 0.05$)]、 K_3LuF_6 , Nd0.1, 0.5, 1% 添加 $K_3LuF_6 [K_3(Lu_{1-x}Nd_x)F_6$ ($x = 0.001, 0.005, 0.01$)]、Er0.5, 5% 添加 $K_3LuF_6 [K_3(Lu_{1-x}Er_x)F_6$ ($x = 0.005, 0.05$)]、Tm0.5, 5, 20, 30, 40, 50 添加 $K_3LuF_6 [K_3(Lu_{1-x}Tm_x)F_6$ ($x = 0.005, 0.05, 0.2, 0.3, 0.4$)] 等に代表される様々なフッ化物シンチレータ単結晶材料を作製した。

③に関しては、粉末 XRD 測定により相の同定を、ロッキングカーブ測定により結晶性評価を、TG-DTA 測定を行うことにより構造相転移点の有無を調べた。粉末 XRD 測定により作製した単結晶試料が、不純物

を含まない目的とする相の単相であることが確認でき、単相が確認できなかった試料に関しては、仕込組成を調整することにより、目的とする組成の単相の試料を得ることに成功した。

X 線ロッキングカーブ測定では多くの育成結晶で非常に結晶性の良い単結晶試料が得られていることが確認できた。Nd: $GdLiF_4$ 結晶では SEM/EDS 測定により、結晶引き下げ速度が速いと LiF の凝集に起因する白濁が生じることが明らかとなった。

C-2. のハロゲン化物単結晶作製装置の開発に関しては、以下の項目を達成した。

- ③ フッ化物以外のハロゲン化物シンチレータ単結晶作製用 μ -PD 装置の開発
- ④ チャンバー着脱型 μ -PD 装置を用いた塩化物、臭化物、ヨウ化物の単結晶育成。
- ⑤ チャンバー着脱型 μ -PD 装置を用いた塩化物シンチレータ単結晶、臭化物シンチレータ単結晶の物性測定。

①に関しては、チャンバー部分を脱着式にし、雰囲気制御したグローブボックス内で原料のセッティングや結晶の取り出し等を行えるようにすることで、全ての工程で全く外気にふれることなく結晶作製が行える装置を開発した。

②に関してもハロゲン化物のカーボンに対する濡れ性に合わせて、カーボン増埫の改良することによって安定した結晶引き下げに成功し、それぞれ $CeCl_3$, Ce 添加 $LaBr_3$, CsI , SrI_2 の結晶作製に成功した。

③に関しても $CeCl_3$, Ce 添加 $LaBr_3$ のフォトルミネッセンス測定において、これまで報告されている文献とほぼ同様の発光特性、蛍光寿命を示していることが確認できた。さらに、Ce 添加 $LaBr_3$ 単結晶シンチレータに関して、ラジオミネッセンスおよび ^{137}Cs による放射線応答測定を行い、明確な Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光が生じていることが確認できた。

E. 健康危険情報

特に無し。

F. 研究発表

1. 論文発表

(1)英文論文

1. Yoshikawa, K. J. Kim, K. Aoki, K. Kamada, F. Saito, J. Pejchal, N. Solovieva and M. Nikl, "Single Crystal Growth and Luminescence Properties of CeF_3 - CaF_2 Solid Solution Grown by the Micro-Pulling-Down Method", *IEEE Nucl. Trans. Sci.* 55(3) (2008) 1484-1487.
2. T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda and A. Yoshikawa, "Measurement of Light Yield of Ce^{3+} Perturbed Emission of CaF_2 Scintillator coupled with Avalanche Photodiode", The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE NSS/MIC) 2008, N2-357 Conference Record, (2009) 1162-1165.
3. "Growth and luminescent properties of the Ce, Pr doped NaCl single crystals grown by the modified micro-pulling-down method." Y. Yokota, T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Nikl and A. Yoshikawa *Radiation Measurements* (accepted).
4. "Ce concentration dependence of optical and scintillation properties for Ce doped LiYF_4 single crystals." Y. Yokota, T. Yanagida, N. Abe, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl and A. Yoshikawa *IEEE Transactions on Nuclear Science* (accepted).
5. "Crystal growth and luminescence properties of Pr doped LiYF_4 and LiCaAlF_6 ." T. Yanagida, Y. Yokota, Y. Fujimoto, A. Yoshikawa, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama and N. Sarukura *Japanese Journal of Applied Physics* 48 085503 (2009).
6. "Crystal Growth and Luminescence Properties of $\text{Tm}:\text{BaF}_2$ Single Crystals" N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, J. Pejchal, F. Nara, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl and A. Yoshikawa *Japanese Journal of Applied Physics* 49 022601 (2009).
7. "Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm, Nd co-doped LaF_3 Single Crystals." N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, M. Nikl, K. Fukuda, A. Yoshikawa, J. Pejchal and M. Nikl *IEEE Trans. Nucl. Sci.* (2009) (accepted).
8. Y. Furuya, N. Kawaguchi, N. Abe, **Y. Yokota**, T. Yanagida, M. Nikl, A. Yoshikawa "Crystal growth and scintillation properties of NdF_3 single crystal." *Optical Materials* (2009) (accepted).
9. "Development of modified micro-pulling-down method for bromide and chloride single crystals." Y. Yokota, A. Yoshikawa, N. Kawaguchi, K. Fukuda, D. Totsuka, T. Yanagida, S. Maeo, M. Nikl *J. Cryst. Growth* (2010) (accepted)
10. "Crystal growth, Nd distribution and luminescence properties of $(\text{Na}_{0.425+x}\text{Lu}_{0.575-x-y}\text{Nd}_y)\text{F}_{2.15-2x}$ single crystals" Yuki Furuya, Hidehiko Tanaka, Kentaro Fukuda, Noriaki Kawaguchi, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Valery Chani, Martin Nikl and Akira Yoshikawa *J. Cryst. Growth.* (2010) (accepted)
11. "Growth and luminescence properties of Eu-doped $(\text{Na}_{0.425-x}\text{Lu}_{0.575+x})\text{F}_{2.15+2x}$ single crystals" Yuki Furuya, Hidehiko Tanaka, Kentaro Fukuda, Noriaki Kawaguchi, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Valery Chani and Akira Yoshikawa *J. Cryst. Growth.* (2010) (accepted)
12. "Scintillation properties of $(\text{Na}_{0.425}\text{Lu}_{0.575-x}\text{Nd}_x)\text{F}_{2.15}$ and its comparison with $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{F}_{2+x}$ and NdF_3 " Yuki Furuya, Hidehiko Tanaka, Kentaro Fukuda, Noriaki Kawaguchi, Yuui Yokota, Takayuki Yanagida, Jan Pejchal, Valery Chani, Martin Nikl and Akira Yoshikawa *Physica status solidi.* (2010) (accepted)
13. "Development of new efficient VUV scintillators." Y. Furuya, N. Abe, H. Tanaka, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, Y. Yokota, T. Yanagida, H. Kubo, T. Tanimori, H. Sekiya, M. Nikl, A. Yoshikawa *The 6th International Workshop on Individual Monitoring of Ionizing Radiation*, (2010)
14. "Crystal growth and scintillation properties of KLiYF_5 , KLiLuF_5 , and Nd doped KLiLuF_5 single crystals in VUV wavelength region." Y. Furuya, H. Tanaka, N. Kawaguchi, K. Fukuda, Y. Yokota, T. Yanagida, K. Sugiyama, A. Yoshikawa

Proceedings of the 21th Symposium of Association for Condensed Matter Photophysics, Japan, 54-57
(2010)

(2)和文論文

1. 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 荻野拓, “新規シンチレータ結晶の開発と放射線検出器としての結実; 発光メカニズムの選択から受光素子の選択、アレイ化、アセンブリおよび2次元マップの撮像まで”, 日本結晶成長学会誌 35(2) (2008) 17-23.
 2. 柳田健之, 河口範明, 横田有為, 石津澄人, 福田健太郎, 藤本裕, 阿部直人, 吉川彰, “Ce³⁺およびPr³⁺添加 YLiF₄, BaLiF₃, LiCaAlF₆ 結晶の放射線励起時における発光特性評価”, 第19回光物性研究会論文集 (2008) 286-289
 3. 柳田健之, 河口範明, 横田有為, 石津澄人, 福田健太郎, 藤本裕, 阿部直人, 吉川彰, “Ce³⁺およびPr³⁺添加 YLiF₄, BaLiF₃, LiCaAlF₆ 結晶の放射線励起時における発光特性評価”, 第19回光物性研究会, 2008年12月5、6日, 大阪市立大学.
 4. 「Nd 添加 CaF₂ 単結晶の作製とシンチレーション特性の評価」
田中秀彦, 古谷優貴, 河口範明, 阿部直人, 鎌田圭, 横田有為, 柳田健之, Martin Nikl, 吉川彰, 川添良幸
第20回光物性研究会論文集 p.37-40 (2009年12月)
 5. 「NdF₃単結晶の光学特性及び放射線応答の評価」
古谷優貴, 田中秀彦, 河口範明, 阿部直人, 横田有為, 柳田健之, 鎌田圭, Martin Nikl, 吉川彰
第20回光物性研究会論文集 p.313-316 (2009年12月)
 6. 「Tm, Nd共添加LaF₃単結晶の作製及びエネルギー遷移の評価」
阿部直人, 横田有為, 柳田健之, 藤本裕, 河口範明, Jan Pejchal, 福田健太郎, Martin Nikl, 前尾修司, 鎌田圭, 吉川彰
第20回光物性研究会論文集 p.309-312 (2009年12月)
 7. 「Ce 添加 LiYF₄ シンチレータ結晶の結晶作製と光物性」
横田有為, 柳田健之, 河口範明, 阿部直人, 藤本裕, 吉川彰
第19回光物性研究会論文集 p.290-293 (2008年12月)
 8. 「KLiYF₅, KLiLuF₅ および Nd 添加 KLiLuF₅ の作製と真空紫外領域におけるシンチレーション特性評価」IA-13
古谷優貴, 田中秀彦, 河口範明, 福田健太郎, 横田有為, 柳田健之, 杉山和正, 吉川彰
第21回光物性研究会論文集 p.54-57 (2010年12月)
 9. 「Nd 添加 CaF₂ 単結晶の結晶性と VUV 領域におけるシンチレーション特性及び光学特性との相関」IA-16
田中秀彦, 古谷優貴, 杉山誠, 藤本裕, 河口範明, 横田有為, 柳田健之, 吉川彰, 川添良幸
第21回光物性研究会論文集 p.66-69 (2010年12月)
 10. 「改良型マイクロ引き下げ法による CeCl₃, Ce:LaBr₃ 単結晶の結晶育成とその光物性」IA-19
横田有為, 吉川彰, 柳田健之, 山路晃広, 河口範明, 福田健太郎
第21回光物性研究会論文集 p.78-81 (2010年12月)
2. 学会発表
(1)国際学会
 1. K. K. Kim, T. Yanagida, K. Kamada, K. Aoki, M.

- Nikl, A. Yoshikawa and F. Saito, "Gamma-ray responded of Ce³⁺-doped CaF₂ single crystals grown by the micro-pulling down method", The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), May 21-24, 2008, Tohoku University, Sendai, Japan.
2. T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda and A. Yoshikawa, "Measurement of Light Yield of Ce³⁺ Perturbed Emission of CaF₂ Scintillator Coupled with APD", The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. (IEEE NSS/MIC) 2008, Oct. 19-25. 2008, Dresden, Germany.
 3. T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, K. Aoki, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yoshikawa and F. Saito, "Absolute Light Yield of Ce³⁺ Perturbed Emission in Calcium Fluoride Scintillator", Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University- EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France
 4. A. Yoshikawa, M. Kimura, C. Kamada, T. Yanagida, Y. Yokota and F. Saito, "Single Crystal Growth and Optical Properties of Pr-doped K(Y,Lu)₃F₁₀", Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University- EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.
 5. N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, F. Nara, A. Yoshikawa and F. Saito, "Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm: BaF₂ Single Crystals", Japanese-French Joint Workshop, First Workshop Tohoku University- EMAC- INSA, Ecole des Mines, Albi & INSA, Toulouse, Dec. 1-2. 2008, Albi, France.
 6. "Crystal Growth and Scintillation Properties of NdF₃ Single Crystal." N25-113
Y. Furuya, H. Tanaka, N. Kawaguchi, N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, K. Kamada, M. Nikl and A. Yoshikawa
IEEE 2009 Nuclear Science Symposium, Orlando Florida (October 28, 2009)
 7. "Crystal Growth and Scintillation Properties of Nd Doped CaF₂ Single Crystal." N25-114
H. Tanaka, Y. Furuya, N. Kawaguchi, N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, M. Nikl, K. Kamada, A. Yoshikawa and Y. Kawazoe
IEEE 2009 Nuclear Science Symposium, Orlando Florida (October 28, 2009)
 8. "Growth and luminescent properties of the Ce,Pr doped NaCl single crystals grown by the modified micro-pulling-down method."
Y. Yokota, T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Abe, A. Fukabori, M. Nikl and A. Yoshikawa
7th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR2009, Krakow, Poland (July 16, 2009)
 9. "Crystal Growth and Scintillation Properties of Tm, Nd co-doped LaF₃ Single Crystals."
N. Abe, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, M. Nikl, K. Fukuda and A. Yoshikawa
10th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT2009) Jeju, Korea (June 8, 2009)
 10. "Growth and VUV Luminescence of Tm doped BaY₂F₈ single crystal." PB15
Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, S. Ishizu, N. Kawaguchi, K. Fukuda, M. Nikl
5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISLNOM-5), Pisa, Italy (September 4, 2009)
 11. "Nd concentration dependence on the optical and scintillation properties of Nd doped BaF₂." PB16
N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Suyama, T. Yanagida, Y. Yokota, and A. Yoshikawa, M. Nikl
5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISLNOM-5), Pisa,

Italy (September 4, 2009)

12. "Growth and luminescent properties of Nd:BaY₂F₈ single crystal for VUV emitting scintillator." PA27

A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, J. Pejchal, V. Babina and M. Nikl

5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Matrics (ISLNOM-5), Pisa, Italy (September 3, 2009)

13. "Growth and Evaluations of Nd:LLF for Different Nd Concentration."

T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Ishizu, Y. Yokota, K. Fukuda, T. Suyama and A. Yoshikawa

10th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT2009) Jeju, Korea (June 9, 2009)

14. "Development of new efficient VUV Scintillators."

Y. Furuya, N. Abe, H. Tanaka, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, Y. Yokota, T. Yanagida, H. Kubo, T. Tanimori, H. Sekiya, M. Nikl, A. Yoshikawa

The 6th International Workshop on Indivisual Monitoring of Ionizing Radiation, Oarai Japan (November 29, 2010) (Invited)

15. "Development of new efficient VUV Scintillators."

Y. Furuya, N. Abe, H. Tanaka, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, Y. Yokota, T. Yanagida, H. Kubo, T. Tanimori, H. Sekiya, M. Nikl, A. Yoshikawa

The 6th International Workshop on Indivisual Monitoring of Ionizing Radiation, 2010.11.29-12.1, Oarai, Japan (Invited)(2010)

16. "Optical and Scintillation Properties of CeCl₃ and Ce Doped LaBr₃ Single Crystals Grown by Modified Micro-Pulling-down Method"

Y. Yokota, N. Kawaguchi, K. Fukuda, D. Totsuka, T. Yanagida, A. Yoshikawa
IEEE NSS MIC 2010, 2010.10.30-11.6, Tennessee, USA (2010)

2)国内学会

1. 阿部直人, 横田有為, 柳田健之, 金敬鎮, 河口範明, 奈良郁子, 吉川彰, "Tm 添加 BaF₂ 単結晶の作製及びシンチレーション特性評価", 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日~5 日, 春日井, 中部大学.
2. 柳田健之, 横田有為, 鎌田圭, 河口範明, 福田健太郎, 吉川彰, "シンチレータおよびその発光波長に適合した受光素子の開発", 第 69 回応用物理学関係連合講演会 (秋季大会), 2008 年 9 月 2 日~5 日, 春日井, 中部大学.
3. 「改良型 μ -PD 法による吸湿性ハロゲン化物単結晶の結晶作製と発光特性評価」 17p-TV-1
横田有為、柳田健之、前尾修司、河口範明、福田健太郎、吉川彰
平成 22 年春季 第 57 回応用物理学講演会 東海大学湘南キャンパス (2010 年 3 月 17 日)
4. 「Nd 添加 CaF₂ 単結晶の作製とシンチレーション特性の評価」 8p-N-4
田中秀彦、河口範明、阿部直人、横田有為、柳田健之、川添良幸、吉川彰
平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学講演会 富山大学 (2009 年 9 月 8 日)
5. 「マイクロ引下げ法を用いた NdF₃ 単結晶の作製及びその特性評価」 8p-N-5
古谷優貴、河口範明、阿部直人、柳田健之、横田有為、吉川彰
平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学講演会 富山大学 (2009 年 9 月 8 日)
6. 4) 「希土類添加 K₃LuF₆ 単結晶の作製及びシンチレーション特性評価」 8p-N-6

- 阿部直人、横田有為、柳田健之、Jan Pejchal、Martin Nikl、河口範明、福田健太郎、吉川彰、前尾修司
平成21年秋季 第70回応用物理学講演会 富山大学 (2009年9月8日)
7. 「改良型 μ -PD法による希土類添加NaCl単結晶の結晶作製と発光特性評価」8p-N-9
横田有為、藤本裕、柳田健之、前尾修司、河口範明、福田健太郎、吉川彰
平成21年秋季 第70回応用物理学講演会 富山大学 (2009年9月8日)
8. 「Nd添加KLiLuF5単結晶の作製と光学特性評価」14a-ZT-2
古谷優貴、田中秀彦、河口範明、柳田健之、横田有為、杉山和正、吉川彰
平成22年秋季 第71回応用物理学講演会 長崎大学文教キャンパス (2010年9月14日)
9. 「チョコレルスキー法を用いたVUVシンチレータ用Nd添加CaF2単結晶の作製」14a-ZT-3
田中秀彦、古谷優貴、河口範明、横田有為、柳田健之、川添良幸、吉川彰
平成22年秋季 第71回応用物理学講演会 長崎大学文教キャンパス (2010年9月14日)
10. 「Luminescence of modified BaYF:Nd VUV single crystal scintillator」III B-114
J. Pejchal, K. Fukuda, M. Nikl, Y. Yokota, T. Yanagida, N. Kawaguchi, A. Yoshikawa
第21回光物性研究会 大阪市立大学 (2009年12月11日)
11. 「KLiYF5, KLiLuF5およびNd添加KLiLuF5の作製と真空紫外領域におけるシンチレーション特性評価」IA-13
古谷優貴、田中秀彦、河口範明、福田健太郎、横田有為、柳田健之、杉山和正、吉川彰
第21回光物性研究会 大阪市立大学 (2009年12月10日)
12. 「Nd添加CaF2単結晶の結晶性とVUV領域におけるシンチレーション特性及び光学特性との相関」IA-16
田中秀彦、古谷優貴、杉山 誠、藤本 裕、河口範明、横田有為、柳田健之、吉川 彰、川添良幸
第21回光物性研究会 大阪市立大学 (2009年12月10日)
13. 「改良型マイクロ引き下げ法によるCeCl3, Ce:LaBr3単結晶の結晶育成とその光物性」IA-19
横田有為、吉川彰、柳田健之、山路晃広、河口範明、福田健太郎
第21回光物性研究会 大阪市立大学 (2009年12月10日)
- G. 知的財産権の出願・登録状況
1. 発明の名称:「真空紫外発光素子」
発明者:吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 福田健太郎, 河口範明, 須山敏尚
出願人:トクヤマ, 東北大学
出願番号:特願2008-240552
出願日:2008年9月19日
2. 発明の名称:「放射線検出装置及び放射線の検出方法」
発明者:吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 河口範明, 福田健太郎, 横田嘉宏, 橘武史
出願人:東北大学, トクヤマ, 神戸製鋼所
出願番号:特願2009-298231
出願日:2009年1月28日
3. 発明の名称「真空紫外発光素子及びシンチレーター」
発明者:福田健太郎, 石津澄人, 河口範明, 吉川彰, 柳田健之, 横田有為
出願人:トクヤマ, 東北大学
出願番号:特願2010-059395、出願日:2010.3.6
4. 発明の名称「フッ化物結晶、真空紫外発光素子及び真空紫外発光シンチレーター」
発明者:福田健太郎, 石津澄人, 河口範明, 須山敏尚, 吉川彰, 柳田健之, 横田有為, 阿部直

人

出願人：トクヤマ、東北大学

出願番号：特願 2010-047772、出願日：2010.3.4

5. 発明の名称「フッ化物単結晶、真空紫外発光素子及びシンチレーター」

発明者：福田健太郎、石津澄人、河口範明、吉川彰、ヤンペジャー、柳田健之、横田有為

出願人：トクヤマ、東北大学

出願番号：特願 2010-276109、出願日：2010/12/13

ハロゲン化物シンチレータの光物性および単素子放射線応答特性の評価

分担研究者 柳田 健之

東北大学・未来科学技術研究センター・准教授

研究要旨

本研究の大目標は次世代X線CT用ハロゲン化物シンチレータを開発し、放射線検出器としてのアセンブリを施すことでそのシグナル検出までを目指すものである。当該分担ではそのうち、光物性の評価、単素子シンチレータを用いての放射線応答の評価までを担った。初年度は、Nd:LaF₃シンチレータを開発し、その光物性評価、発光量評価システムを構築した。さらにガス検出器とダイヤモンド半導体受光素子を比較し、ガス検出器で研究を進めるという方針を決定した。次年度は、詳細なシンチレーション光の蛍光寿命プロファイルを測定するために世界初のパルスX線励起型ストリークカメラシステムを開発すると共に、前年度までの評価系も生かし、Tm:K₂NaLuF₆などを発見した。最終年度は、評価系をフルに活用することで、歴代で最大のシンチレーション特性を示す Nd:LuF₃ シンチレータを見出すにいたった。

A. 研究目的

当該分担研究分野の目的は、前段の物質設計、合成、結晶性評価後の物質に対して詳細な光物性評価を行い、強い発光が観測されたものに対しては放射線検出器としてアセンブリし、放射線シグナルの検出を目指すことである。光物性に対する具体的な評価項目としては、シンチレータ結晶の透過スペクトル、紫外線励起による発光スペクトル、およびX線励起時における発光スペクトルである。放射線応答の評価に関しては、既存技術である光電子増倍管を用いての発光量、蛍光減衰時定数を評価する。真空紫外用の新規受光素子の開発およびその動作検証が目的であるので、最も発光の強い物質群を用いて、保有する放射線源中で最も励起エネルギーの強い²⁴¹Amからのα線、もしくは¹³⁷Csからのガンマ線を照射し、そのシグナルの確認を波高値スペクトルにおいて確認することが、本研究分担パートでの目標となる。ここまでが一次スクリーニングであり、ここで良好な試験結果を示した物質に関しては、後段の東大・京大の共同研究者らに送付することで、さらに下流域への研究展開を図る。

大まかには、初年度に透過率、ファトルミネッセンス、X線励起発光スペクトル、光電子増倍管を用いた発光量測定システムを構築し、次年度には時間情報を正確に測定すべく、パルスX線励起型ストリークカメラシステムを開発した。最終年度においては、これらを十全に活用することで、最終的には、歴代最高のシンチレーション特性を示す、Nd添加LuF₃結晶の開発に成功した。

B. 研究方法

以下、構築し、系統的な研究に利用してきた計測システムに関して概説する。

B-1. 光物性評価システム

図1に当該研究で用いた真空紫外域まで感度を有する光物性（透過率、PL発光スペクトル、RL発光スペクトル）評価システムの概要を示す。

透過率の評価、Photoluminescenceの評価に関しては励起源として重水素ランプの白色光を用いており、回折格子を用いて波長の単色化を行っている。透過率に関しては真空紫外から可視光までの全波長

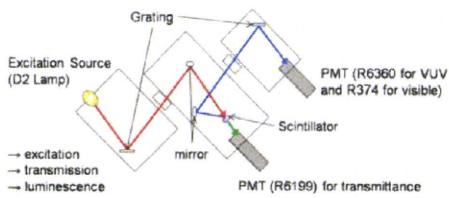


図1 光物性評価システムの概要。

社の R6199 型光電子増倍管を用いており、Photoluminescence 用としては真空紫外域に対しては R6360 型、可視光域に対しては R374 型光電子増倍管を用いている。

B-2. 単素子での発光量の評価

光物性の評価の後は、図2に示すような実験系を用いて、単素子での放射線応答特性の評価を行った。まずサンプル結晶を光電子増倍管 R8778 に、Krytox16350 を用いて光学的に接着した。Krytox は通常の光学グリースと異なり、真空紫外域まで透明であるため、これを用いることで空気中での計測も可能となる。この後、シンチレータに放射線を照射し、そこから発生した真空紫外シンチレーション光は、光電子増倍管で電子に変換され、波形整形増幅器 ORTEC572 を通してシグナルを増幅し、最後に Pocket MCA を用いて波高値スペクトルを取得した。ここで得られた結晶の発光量は、初年度に開発した Nd:LaF₃ 結晶を標準サンプルとすることで求めた。Nd:LaF₃ 結晶は同様のインゴットから切り出したサンプルの測定によって、その絶対発光量が 100 ph/5.5MeV-a と決定されているため、発光量の測定には便利である。

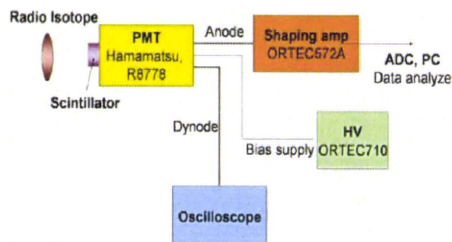


図2 放射線応答計測システムの概略。

B-3. 単素子での蛍光減衰時定数の評価

研究開発二年目には、詳細な蛍光減衰時定数の評価を可能にすべく、波長 vs 時間 vs 発光強度を一

域に感度を有する浜松ホトニクス

括で取得することが可能となる、パルス X 線励起型ストリークカメラシステムを世界で初めて開発した。図3には開発したストリークカメラシステムの概要を示す。

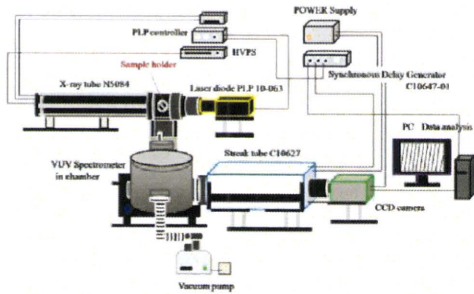


図3 パルス X 線励起型ストリークカメラシステムの全体図。

光源として用いたのは、浜松ホトニクス社製 N5084 型 X 線管である。本 X 線源はレーザーダイオードによって生じた光子が X 線管の光電面にて光電吸収され、そこから飛び出した光電子がタングステンターゲットに照射されることによって X 線を発生する。そのためスタートのトリガー情報をレーザーダイオードのタイミングで規定することが可能となる。

X 線発生源の近傍にはサンプルがセットされており、サンプルから生じたシンチレーション光は分光器によって波長分解され、ストリーク管に入射し、最後に CCD によって検出される。従来の光物性的な観点からの計測装置では真空紫外域まで測定する場合、真空状態にサンプルを置くためのチャンバー等が装備されているが、ここは高エネルギー物理学の形式に従い、分光器の入射窓とサンプルは光学グリースを用いて接着した。試験段階では、従来のチャンバーと光学系を用いる検出法よりも数倍検出効率が向上することを確認している。

C. 研究結果

C-1. 光物性の評価結果

三年間の研究開発を通じ、合計で数百種類以上の探索合成・特性評価を行った。本項ではそれらのうちで、有意な真空紫外発光が確認出来たものの結果を記す。

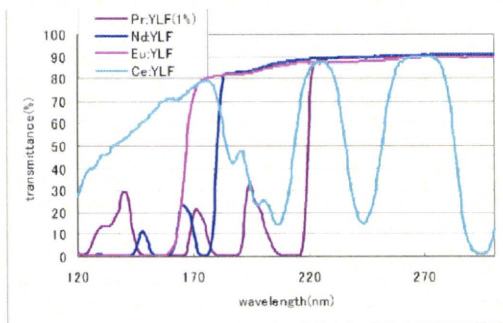


図 4 Pr、Nd、Er、Ce 添加 YLiF₄ の透過スペクトル。

図 4 には研究開発初期に開発した Pr、Nd、Er、Ce 添加 YLiF₄ の透過スペクトルを示す。これらの結果より、それぞれの添加元素がきちんと添加できていること、真空紫外域に吸収準位を形成できていることが分かる。

図 5 には Nd 濃度を変化させた LaF₃ および、La を完全に Nd に置換させた NdF₃ の真空紫外光励起発光スペクトルを示す。この結果から、170 nm 前後に Nd³⁺ の 5d-4f 遷移に伴う発光の発現がうかがえる。

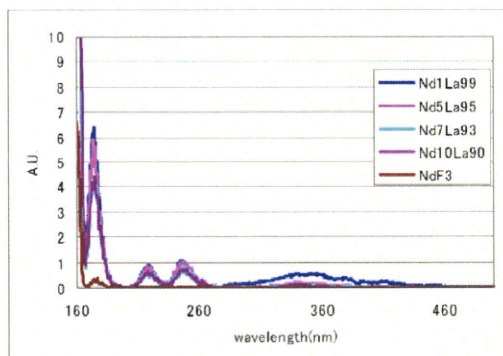


図 5 Nd 1-10% 添加 LaF₃ および NdF₃ のフォトルミネッセンススペクトル。

図 6 には X 線で励起した Nd 添加 BYF シンチレータの X 線励起発光スペクトルを示す。こちらでも、170 nm において強い発光を検出した。

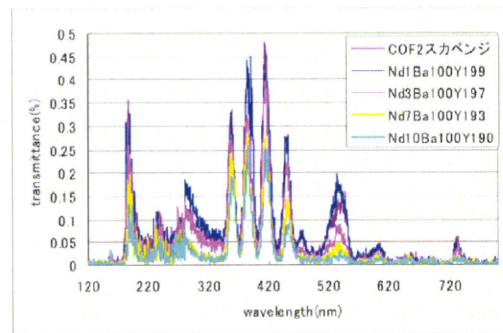


図 6 Nd 1-10% 添加 BYF の X 線励起発光スペクトル。

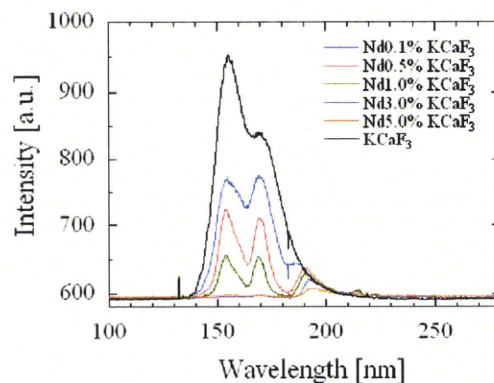


図 6 Nd:KCaF₃ 結晶の X 線励起発光スペクトル。

図 6 には Nd:KCaF₃ シンチレータの X 線励起発光スペクトルを示す。図から分かるように、真空紫外領域において、KCaF₃ ホストからのオーージェリー発光による 150、170 nm の発光ピーク、および Nd³⁺ の 5d-4f 遷移による 190 nm の発光ピークが確認された。当該材料は、密度が小さく、有効原子番号も大きくないという問題を持つが、高い透過率を有するために、素子の厚みで検出効率を高めることが可能である。

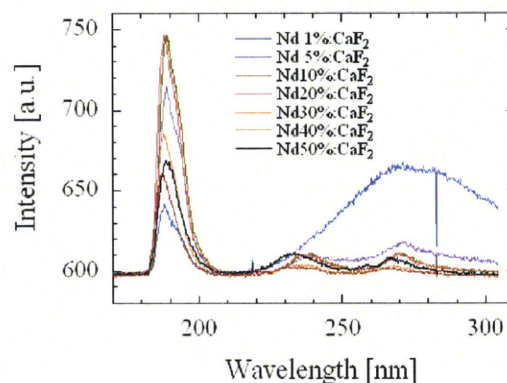


図 7 Nd:CaF₂ 結晶の X 線励起発光スペクトル。

同様の設計指針に基づく材料として、図 7 には Nd:CaF₂ シンチレータの X 線励起発光スペクトルを示す。発光のピークは濃度にもよるが、190 nm 前後で確認された。Nd 濃度を 1-50% まで連続的に変

化させたサンプルを合成し、特性を調査したところ、Nd 濃度が 10–20% 前後において最適値を取り、これよりも濃度が濃い場合には濃度消光を起こすことが明らかとなった。学術的な知見としては、Nd 濃度が薄い場合には、300 nm 付近に自己束縛励起に伴うブロードな発光が観測されるが、Nd³⁺ の添加量を増やすに伴い、この発光を抑制していけることが可能であることが判明した。当該材料も Nd:KCaF₃ シンチレータと同様に高エネルギー光子の吸収確率は必ずしも高くはないが、素子を厚くすることで、その点を補うことが可能である。

既述の二種類のシンチレータは、本質的な問題として高エネルギー光子に対する相互作用断面積が余り大きくない。そこで我々は全く新しい材料として、KLu₂F₇ シンチレータを開発した。当該材料は Lu を含むため、高エネルギー光子の吸収確率が大きく、さらに発光中心として希土類元素を容易に添加することが可能である。図 8 には当該材料の X 線励起発光スペクトルを示す。160 nm、210 nm に強いオージェフリー発光に伴うピークが現れ、さらに可視光域には幾つかのシャープなピークが観測されている。

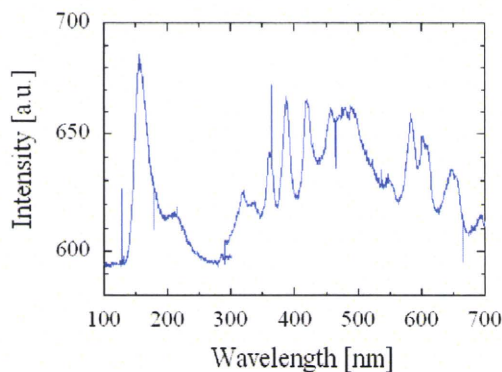


図 8 KLu₂F₇ 結晶の X 線励起発光スペクトル。

KLu₂F₇ シンチレータの発光効率自体は、既述の Nd:KCaF₃ シンチレータに及ばなかったため、我々はこの Lu サイトに希土類イオンを添加することで、人工的に発光中心を付加することとした。図 9 にはその結果を示す。

添加材としては、エネルギー準位的に真空紫外発光が期待できる Nd、Tm、Er を添加した。結果として、それぞれ真空紫外域において発光を呈し、特に Tm³⁺ を添加したサンプルからは無添加サンプルを凌駕する発光強度が得られた。

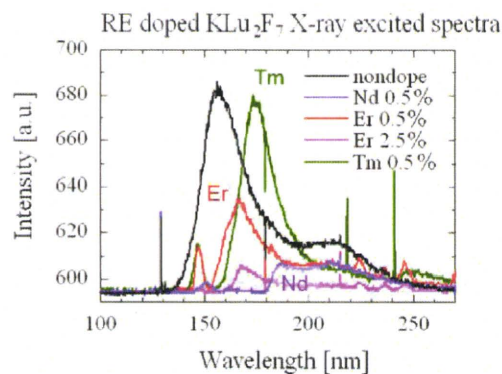


図 9 無添加、Nd、Tm、Er 添加 KLu₂F₇ 結晶の X 線励起発光スペクトル。

Tm:KLu₂F₇ シンチレータに似た組成とした、図 10 に示すように Tm: K₃LuF₆ シンチレータの系統的な探索も行った。こちらの結果からは、Tm 濃度が 20–30% 前後が最適値ということが分かった。

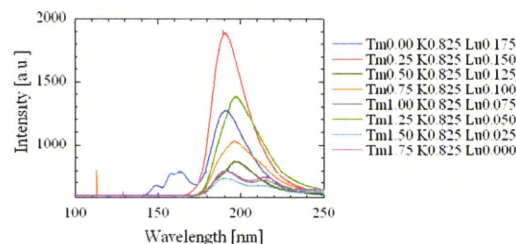


図 10 Tm 添加 K₃LuF₆ 結晶の X 線励起発光スペクトル。

Tm: K₃LuF₆ シンチレータは、K サイトを一部、同じ価陽イオンである Li や Na で置換することが可能である。図 11、図 12 にはこれらの元素置換を行った結果を示す。これらの結果を比較して分かる事は、Li 置換では発光強度が減少してしまう一方で、Na 置換においては発光強度が強まると言う結果が得られた。同様の検討は Nd、Er 等でも行ったが、Tm 添加材料が一番発光強度が高かった。

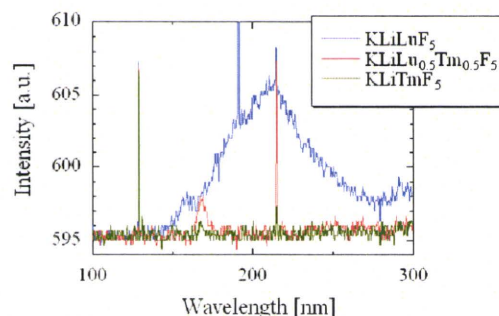


図 11 Tm 添加 KLuLiF₅ 系結晶の X 線励起発光スペクトル。

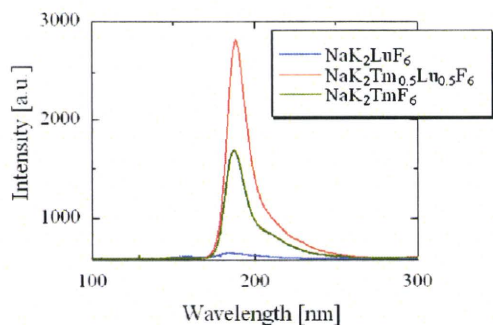


図 12 Tm 添加 NaK_2LuF_6 系結晶の X 線励起発光スペクトル。

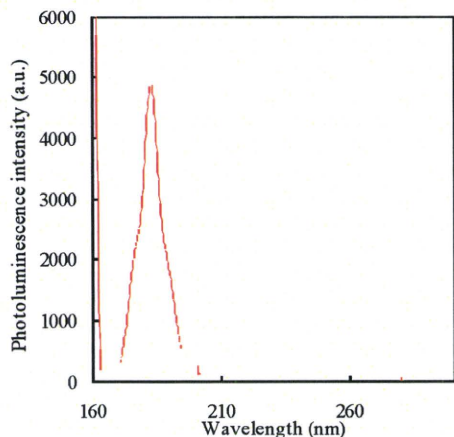


図 13 $\text{Nd}:\text{Ca}_{0.78}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_2$ の X 線励起発光スペクトル。

図 13 には Nd 1% 添加 $\text{Ca}_{0.78}\text{Lu}_{0.15}\text{F}_2$ の X 線励起発光スペクトルを示す。この組成においては、蛍石構造を取ったまま、Lu のランダムドーピングが可能であるため、 $\text{Nd}:\text{CaF}_2$ の発光特性を維持しつつ、高エネルギー光子に対する反応断面積のみを高めることが可能である。図より明らかなように、180 nm 近傍に強い発光ピークが観測された。

図 14 には Nd と Gd を共添加した LuLiF_4 シンチレータの発光スペクトルを示す。Nd のみ (青) に比較して、Gd を共添加することで、シンチレーション光の発光強度が増大する様子が見て取れる。

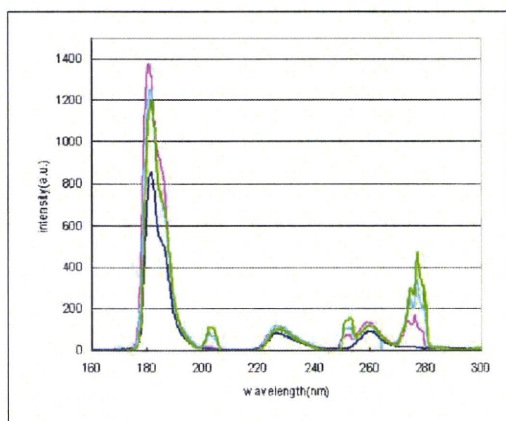


図 14 Nd と Gd を共添加した LuLiF_4 シンチレータの X 線励起発光スペクトル。Nd は 1mol% に固

定しており、青が Nd のみ、ピンクが Gd 1%、水色が Gd 5%、緑が Gd 10% 共添加を行っている。

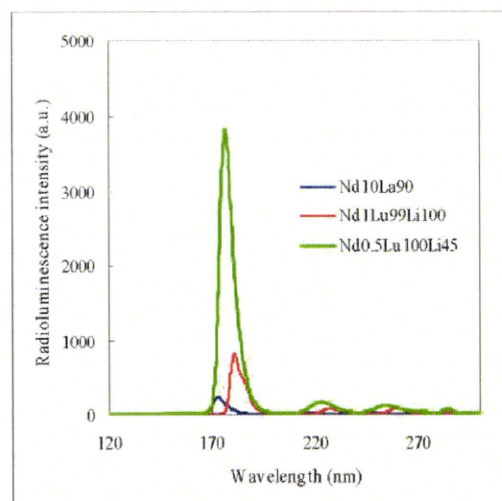


図 15 $\text{Nd}:\text{LuF}_3$ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

図 15 には Nd を添加した LuF_3 シンチレータの発光スペクトルを示す。当該材料は作製が困難であるために、これまで開発されてこなかったが、今回、我々はその開発に成功した。X 線照射時の発光スペクトルにおいては、初年度に開発した $\text{Nd}:\text{LaF}_3$ シンチレータの二桁上の発光強度を示した。さらに図 16 には、同じく真空紫外域での発光が期待できる、Tm、Er 添加 LuF_3 の発光スペクトルを示す。どちらのシンチレータからも、160 nm 前後に比較的強い発光を検出することが出来た。

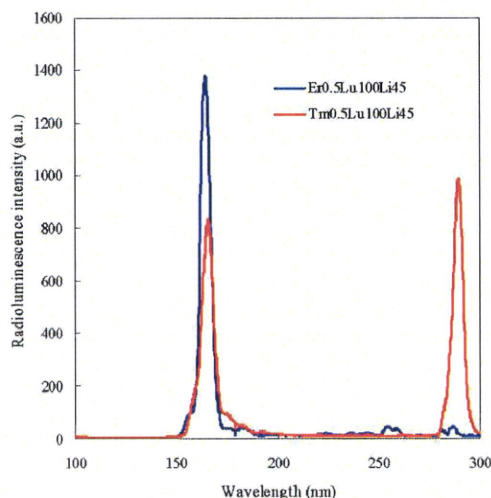


図 16 Tm (赤)および Er (青)を添加した LuF_3 シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

これらの開発した結晶のうち、最も強い発光を示し、かつ最も高エネルギー光子に対する反応断面積が大きい、 $\text{Nd}:\text{LuF}_3$ 結晶は、後段のマイクロピ

クセルガス検出器とアセンブリして撮像試験を行うために、報告書内の順番は前後するが、チョコレート法でもって大型化の検討も行った。

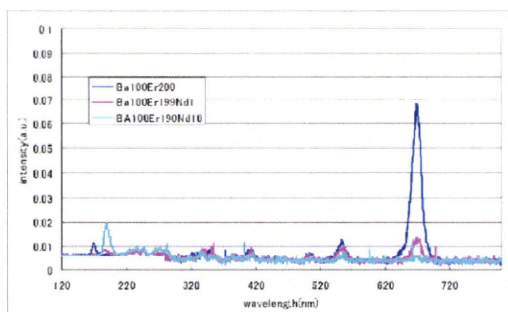


図 17 Er 添加 BaF₂ の X 線励起発光スペクトル。

図 17 には Er³⁺ を添加した BaF₂ の X 線照射時の発光スペクトルを示す。BaF₂ のオージェフリー発光に加えて、Er³⁺ の 5d-4f 遷移による真空紫外発光が検出されている。図 18 には同様に、Tm を添加した結果を示す。Tm も Er と似た準位構造をもつため、同様に 160 nm 前後に強い発光ピークが検出されている。

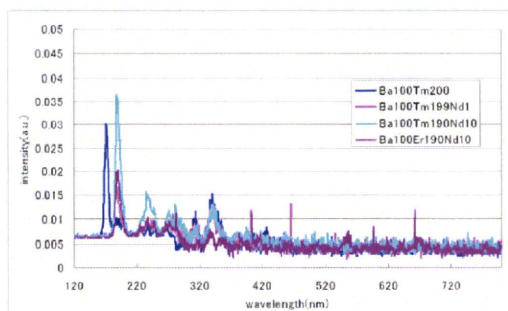


図 18 Tm:BaF₂ の X 線励起発光スペクトル。

図 19 には Nd³⁺ 添加 LiCaAlF₆ シンチレータの透過スペクトルを示す。170 nm 前後の吸収は Nd³⁺ によって生じており、Nd が確実に添加されていることを示している。また真空紫外領域において高い透明度を確保していることが分かる。図 20 には同結晶の X 線励起発光スペクトルを示す。図より明らかなように、180 nm 前後の真空紫外領域にシンチレーション光を発することが分かった。なお、Eu²⁺ の共添加は、Eu²⁺ の 5d 準位から Nd³⁺ の 5d 準位までのエネルギー輸送効率向上を狙ったものであるが、大きな変化は観測されなかった。

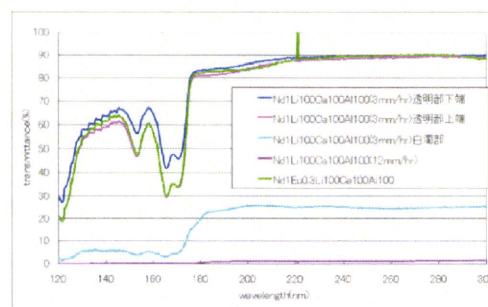


図 19 Nd:LiCaAlF₆ の透過スペクトル

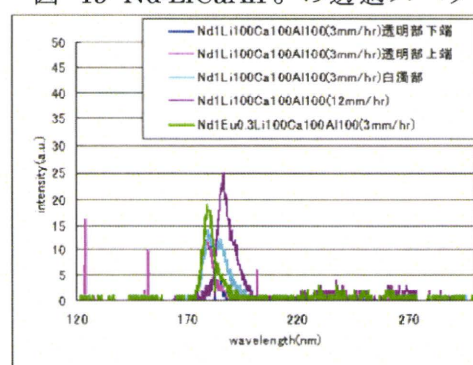


図 20 Nd:LiCaAlF₆ の X 線励起発光スペクトル。

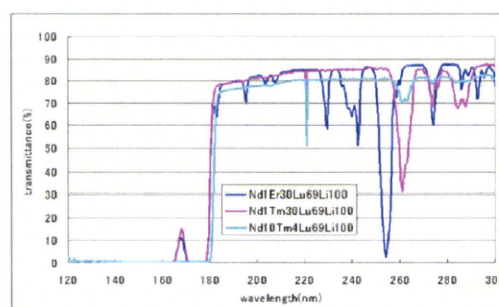


図 21 Nd³⁺、Er³⁺、Tm³⁺ 共添加 LuLiF₄ の透過スペクトル。

図 21 には同じくエネルギー輸送効率の向上を目論んだ希土類発光中心共添加 LuLiF₄ シンチレータの透過スペクトルを示す。昨年度は Nd:LuLiF₄ シンチレータが賦活剤型としては従来の最高発光量を示すことが確認されたが、それでもまだ応用レベルにおいては発光量が不足すると考えられるため、他の希土類を共添加することで、発光量の増大を企図した。図より、Nd による吸収 (170 nm) に加え、数百 nm の領域においても強い吸収線が確認されることから、Er、Tm イオンの共添加に成功していることがうかがえる。図 22 は X 線励起時の発光スペクトルを示す。Nd、Tm の共添加サンプルにおいて相対的に大きな発光量を示すことが分かった。

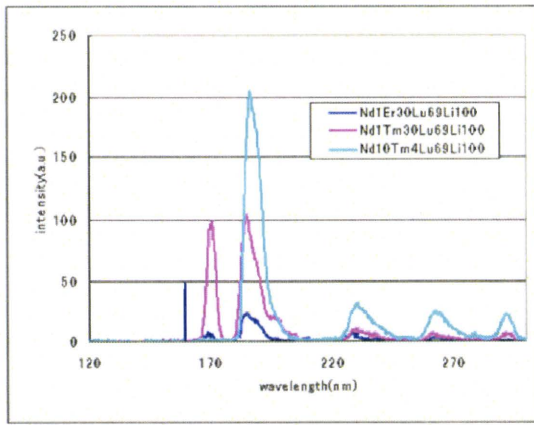


図 22 Nd³⁺、Er³⁺、Tm³⁺ 共添加 LuLiF₄ の X 線励起発光スペクトル。

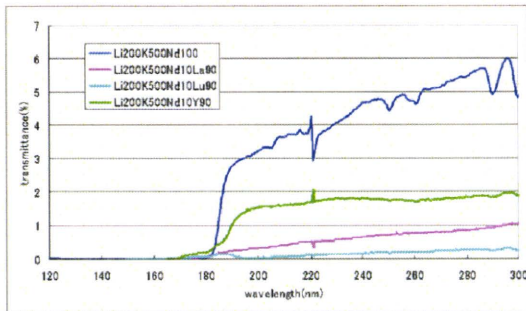


図 23 Li₂K₅NdF₁₀ の透過スペクトル。

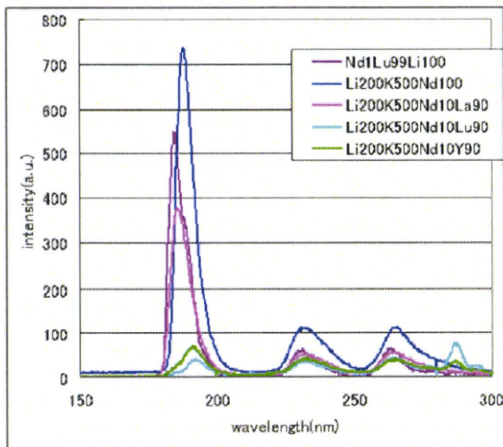


図 24 Li₂K₅NdF₁₀ の X 線励起発光スペクトル。

図 23 には Li₂K₅NdF₁₀ の透過スペクトルを示す。本化学組成はこれまでシンチレータ材料としては未探索であるため、新たな物性の発現が期待され、また Nd 自体をホスト結晶に包含しており、効率の良いエネルギー輸送が期待される。図 23 より、Nd の強い吸収が 180 nm 以下に表れており、全体的な透過率もあまり高くない。これは自己吸収の影響が大きいと考えられる。このような低透過率にも関わらず、図 11 に示す X 線励起発光スペクトルでは、昨年度の最高発光強度材料である Nd:LuLiF₄ を凌駕する結果が得られた。そのため今後は添加物濃度の最適化および合成条件の最適化

を行うことで、より高い発光量を示すことが期待される。

図 25 には Nd:BaYLuF₈ の透過スペクトルを示す。当該物質に関しても、Nd の吸収が 180 nm 近傍に表れており、また欠陥起因と考えられる浅い吸収が 210 nm 近傍に表れている。本物質は、Nd:BY₂F₈ サンプルの Y サイトを 50% Lu に置換することで、X 線に対する阻止能を向上させることを目指している。図 26 は X 線励起発光スペクトルを示すが、当初のもくろみ通り、Nd:BaYLuF₈ の方が Nd:BY₂F₈ よりも高い発光強度を示した。

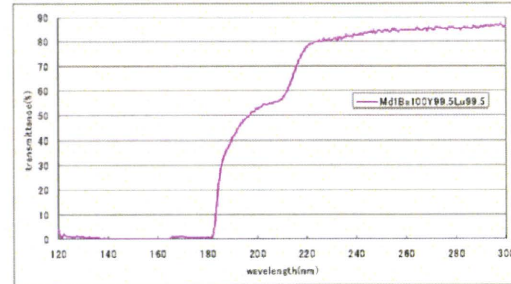


図 25 Nd:BaYLuF₈ の透過スペクトル。

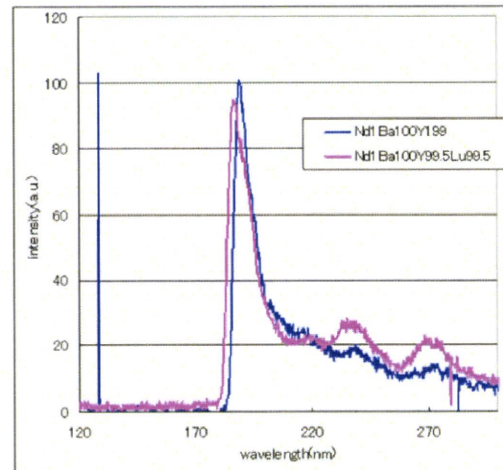


図 26 Nd:BaYLuF₈ の X 線励起スペクトル。

図 27 は Nd:Li₃Na₃Al₂F₁₂、Nd:NaKYF₅ シンチレータの透過率を示す。図より分かるように、透過率があまり高くはなく、結晶性の良くない状態のサンプルが得られた。また顕著な Nd の吸収が表れていないため、Nd の実質的な添加量が少ないことが示唆されている。図 28 はこの X 線励起発光スペクトルであるが、Nd:NaKYF₅ のみ有意な発光が検出された。典型的な Nd の発光と異なり、150-160 nm 近辺に発光ピークが検出されているが、これは K によるオーージェフリー発光のピークである可能性がある。オーージェフリー発光と賦活剤発光は、従来共存しないと考えられてきたが、この結果からはある種の結晶中では共存可能である可能性が示唆されており、材料探索の幅を広げる結果であった。

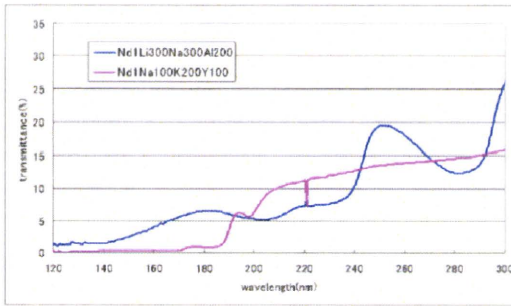


図 27 Nd:Li₃Na₃Al₂F₁₂、Nd:NaKYF₅ シンチレータの透過率。

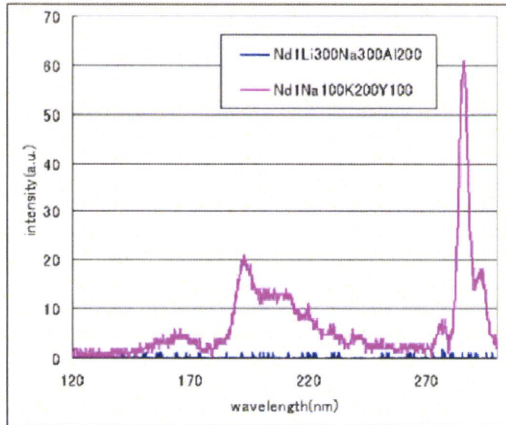


図 28 Nd:Li₃Na₃Al₂F₁₂、Nd:NaKYF₅ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

図 29 は Nd:LuLiF₄ の Li サイトを一部 K によって置換したシンチレータの透過スペクトルである。一般に、K は Li よりも高い真空紫外透過性を有するため、このような一部置換により、LuLiF₄ の透過性を向上させ、それによって取り出し発光量の向上が期待される。一見して分かるように、180 nm 近傍での透過率化 K 添加により向上している。さらにこの X 線励起発光スペクトルを図 30 にしめす。透過率向上の影響により、180 nm 近傍の発光ピークの積分強度は 1.6 倍程度に向上しており、化合物の一部 K 置換によって、取り出し発光量が向上可能であるということが実験的に示された。同様の手法は、Na⁺ や Ba²⁺ 等によっても可能と考えられるため、随時試行していきたいと考えている。

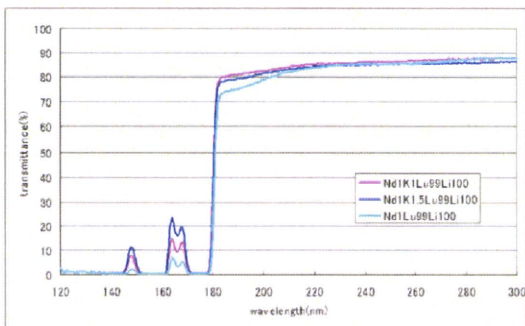


図 29 Nd, K:LuLiF₄ の透過スペクトル。

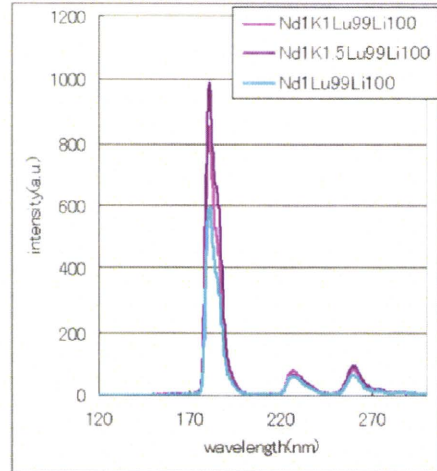


図 30 Nd, K:LuLiF₄ の X 線励起発光スペクトル。

図 31 には Nd:GdLiF₄ シンチレータの透過スペクトルを示す。可視光用シンチレータでは Gd は Lu 並んで代表的なホスト構成元素であるが、これまで真空紫外領域において研究された例はない。そのため当該研究において始めてこれを試行することとした。図より、120 nm の短波長域まで高い透明性を有していることが判明し、真空紫外発光材料のホストとしては極めて有望であるということが判明した。また Nd を添加しているにも関わらず、Nd に起因する 5d-4f 遷移の吸収が観測出来ないことから、Nd の添加濃度が極めて低い可能性が示唆される。図 32 には当該サンプルの X 線励起発光スペクトルを示す。透過スペクトルからは Nd 濃度が極めて微量にしか添加されていないことがうかがえたが、本スペクトルの 180 nm 近傍の形状から、Nd の 5d-4f 遷移に起因する発光が起っていると判断される。本サンプルの仕込み Nd 濃度は 1 mol% であったが、これらの結果から判断すると、実際に添加されている Nd 量は 0.01 mol% 以下程度と考えられ、実効偏析係数が極めて小さい可能性が考えられる。このような低濃度においても検出可能なレベルの真空紫外発光を呈することから、真空紫外発光材料のホストとしては GdLiF₄ は非常に高いポテンシャルを有すると考えられる。そのため今後も引き続き Nd 高濃度添加サンプルの育成条件を詰めていきたいと考えている。

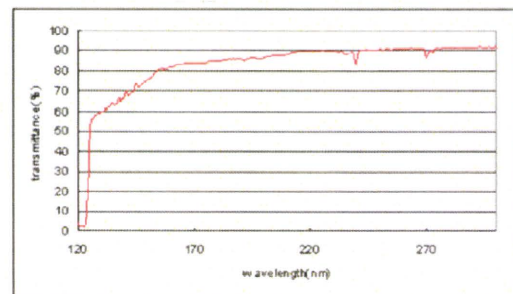


図 31 Nd:GdLiF₄ の透過スペクトル。

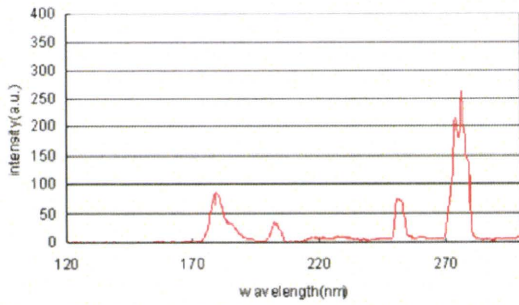


図 32 Nd:GdLiF₄ の X 線励起発光スペクトル。

ランダムドーピングを利用した、NaCaNdF₆ 結晶も開発した。図 33 には作製した NaCaNdF₆ 結晶の透過率を示す。ホスト材料そのものに Nd を含むことから、随所に強い Nd の吸収が表れている。230 nm 近辺のスパイク状の吸収は雑音によるものと考えられる。図 34 には当該シンチレータの X 線励起発光スペクトルを示す。他の Nd 添加材料と同様に、180 nm 近辺に Nd³⁺ の 5d-4f 遷移に伴う強い発光が検出されている。当該シンチレータにおいては、K や Li を含む結晶に顕著に表れた潮解性が観測されず、化学的な安定性が優れていることが分かった。

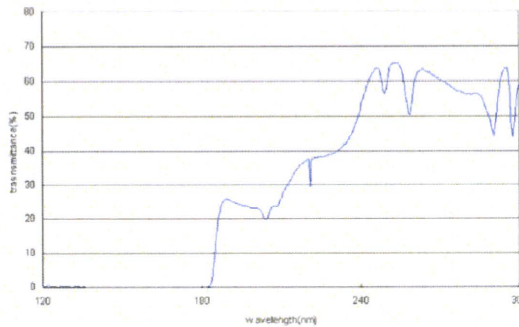


図 33

NaCaNdF₆ の透過スペクトル。

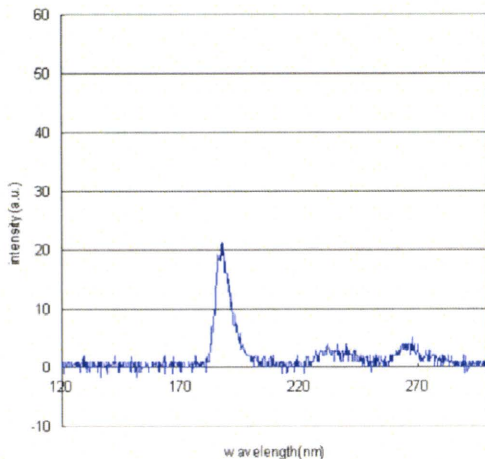


図 34 NaCaNdF₆ の X 線励起発光スペクトル。

結果として、今年度最も特性の良かった材料は Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータであった。ほとんどの材

料においては Nd 添加材料が良い特性を示す一方、Tm や Er は発光中心へのエネルギー輸送効率が悪く、真空紫外発光が検出できなかった。しかしながら、当該シンチレータからは、昨年度の最高発光材料である Nd:LuLiF₄ を数倍凌駕する発光量が得られた。図 35 には Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの透過率を示す。当該材料は多量の Tm 添加が可能であるが、図からわかるように、あまり透明度の高いサンプルは得られなかった。図 36 は X 線励起発光スペクトルを示す。190 nm 近辺の発光は、昨年度・今年度を通じて作製したサンプルの中で最高であった。本来、Tm の発光は 160 nm 前後の短波長域に出ると考えられているが、当該シンチレータではより長波長域に表れている。そのため、従来の Tm の発光ではなく、Tm 添加によって生じた自己束縛励起子等に起因する発光である可能性が高い。発光メカニズムに関しては今後も引き続き調査を行いたい。

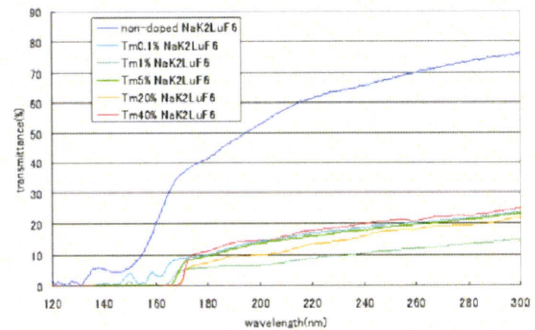


図 35 Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの透過率。

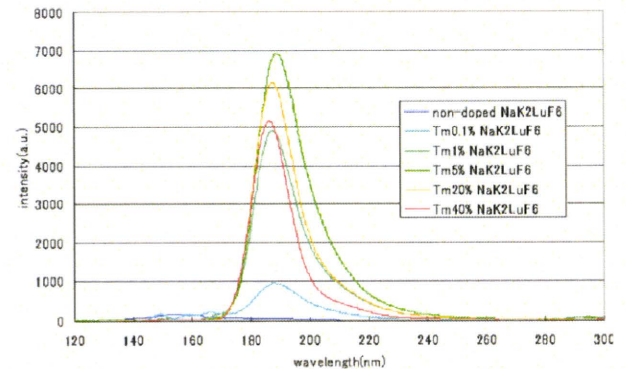


図 36 Tm:K₂NaLuF₆ シンチレータの X 線励起発光スペクトル。

C-2. 単素子で放射線応答評価結果

初年度においては、真空紫外発光シンチレータの受光素子として、ガス比例計数管およびダイヤモンド半導体の検討を行った。図 37 には真空紫外域に高い量子効率を持つ TMAE ガスを封入したガス比例計数管と KMgF₃ 結晶を組み合わせ、¹³⁷Cs

を照射した際の波高値スペクトルである。シグナルが検出されており、また印加電圧に応じて波高値が高くなっている様子が分かる。

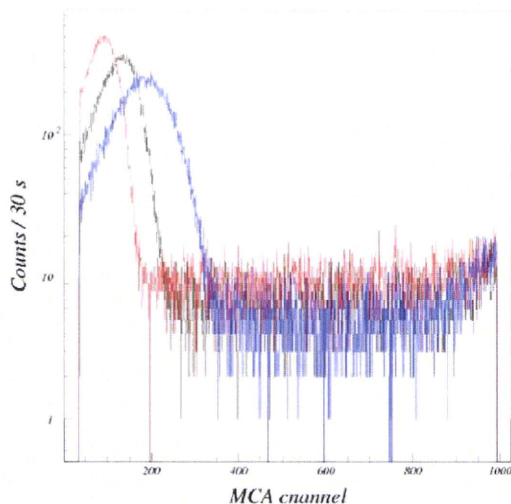


図 37 KMgF_3 と TMAE を封入したガス比例計数管による波高スペクトル。

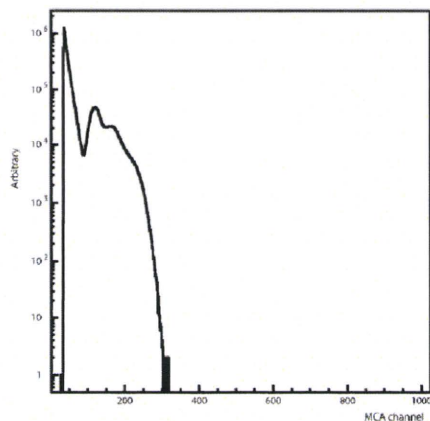


図 38 Nd:LuLiF_4 とダイヤモンド半導体検出器による波高スペクトル。

一方、図 38 はダイヤモンド半導体受光素子と Nd:LuLiF_4 を用いて同様な実験を行った結果である。ノイズ成分に比較して、シグナルが検出されている様子が分かる。これらの実験を通じ、ダイヤモンド半導体受光素子は新規であるため、学術的には興味深い、素子ごとに応答のバラつきが大きいなどの問題点もあるために、ガス比例計数管中心で開発を行っていくことに決定した。しかしながらガス比例計数管においても、TMAE などの有機系の高量子効率ガスは、動作中に常に 40°C 前後

に温度を保たねば、すぐに電極に付着してしまうなどの問題点があることが分かった。そのため、二年目以降は、光電面装備型のガス比例計数管を中心に研究開発を行うこととなり、東京大、京都大にてそれらの研究を行うこととなった。

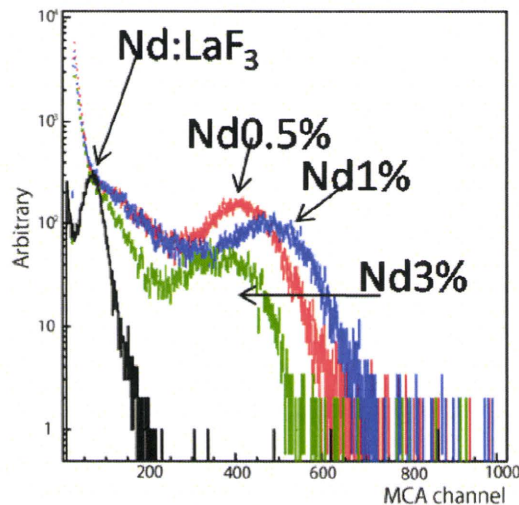


図 39

Nd:LuLiF_4 、 Nd:LaF_3 の ^{241}Am 線源を用いた波高値スペクトル。

初年度の開発においては、 Nd:LuLiF_4 が最大の発光量を示した。図 39 には ^{241}Am の 5.5 MeV α 線照射時の波高値スペクトルを示す。それまでの歴史上、真空紫外発光素子として最大の発光量を示すと言われていた Nd:LaF_3 に比べて、5 倍程度高い発光量を示すことが明らかとなった。

二年目にも同様の開発を続けて言った結果、図 40 に示す、 $\text{Tm:K}_2\text{NaLuF}_6$ シンチレータを発見した。当該材料も、 Tm の最適濃度においては、 Nd:LaF_3 に比べて、7 倍程度高い発光量を示すことが明らかとなった。ただし、当該材料はその発光波長が 190 nm 前後であるために、 CsI 光電面を用いるガス比例計数管とは波長感度的にはあまり相性が良くないため、大型化などの検討はほとんど行わなかった。