

. 分担研究報告

厚生労働科学研究費補助金（医療機器開発推進研究事業）

（分担）研究報告書

GAGG系シンチレータの高感度・短寿命化、結晶作製、ピクセルアレー化に関する研究

研究分担者 鎌田 圭

東北大学

要旨

高分解能PET検出器用の高速・高感度シンチレータを用いたシンチレータアレーを開発すべく

GAGG系シンチレータの高感度・短寿命化**結晶作製、シンチレータアレー作製**

の検討を進めている。これまでに、Ce添加GAGGシンチレータに対し、MgおよびLiを共添加することで、蛍光寿命が短寿命化し、時間分解能が向上することが確認され、最も時間分解能が高いサンプルで既存のPET用シンチレータのLYSOを上回る165psの時間分解能を確認した。また、有望と確認された、Mg1000ppmCe1%GAGGにおいて、3インチサイズの単結晶作製を行い、シンチレータ特性を確認したところ、発光量はMg共添加無に対し77%となる44000 photo/MeV、蛍光寿命44.3ns(41%) 114ns(59%)、191psの時間分解能が得られた。今後、共添加元素・濃度の最適化および結晶の高品質化、後処理工程の最適化を行うことで、さらなる高性能化の余地があると考えている

A. 研究目的

高分解能PET検出器の開発には、高速・高感度シンチレータを用いたシンチレータアレーを開発すべく

GAGG系シンチレータの高感度・短寿命化**結晶作製、シンチレータアレー作製**

の検討を行い、最終的に高感度・短寿命なシンチレータを用いた、微細シンチレータアレーを作製し、東大におけるPET検出器製作用に提供することを目的とする。

B. 研究方法

GAGG系シンチレータの高感度・短寿命化（東北大 鎌田准教授）25-26年度

Ce添加(Y, Gd, Lu)₃(Al, Ga)₅O₁₂の組成について結晶組成とバンドギャップ、4fⁿ-5d¹準位の位置を計算し、物質設計を行う。設計指針を元にμ-PD法という従来法の50~1000倍高速な単結晶作製が可能な融液成長法を駆使し、単結晶作製を行う。シンチレーション特性を測定し、結晶作製、評価、バンド理論計算のフィードバックを行い、高密度かつ蛍光寿命の短い組成を検討する。

結晶作製、シンチレータアレー作製 25-26年度（鎌田准教授）

最適組成についてCZ法あるいは透明セラミックス作製法によりバルク結晶作製を行う。結晶組成に合わせ、各種結晶作製条件を最適化する。アレーの作製には、微細かつ高精度な結晶加工技術と高速かつ安価なアレー作製を実現する組立治具の開発が必要となる。既存の切断、研磨設備を用い、加工プロセスを改善することで、結晶の微細化は可能である。結晶作製、加工、アレー組立については、GAGGシンチレータの結晶量産、加工技術、設備を有する古河機械金属の協力を適宜仰ぐ。

C. 研究結果

昨年度までに、マイクロ引下げ法と呼ばれる高速な結晶作製法による各種MgおよびCa共添加濃度での単結晶を作製しCe: (Gd₃Ga₃Al₂O₁₂) GAGGへのMgおよびCa共添加による、蛍光寿命の短寿命化の検討を行ってきた。662keVガンマ線励起による電圧パルス信号を取得し時間特性を評価したところ、最適なMg共添加量において、蛍光寿命が40ns程度まで短寿命化することを確認し、共添加なしのCe:GAGGに比べ、発光強度が35%増加し、発光の立ち上がり時間もより急峻な立ち上がりを示すことを確認した。

今年度は、

- 1. Mg共添加GAGG単結晶における各種CeおよびMg濃度におけるチョクラルスキー法による結晶作製と

特性評価

-2. Li共添加GAGG単結晶における各種Li濃度におけるチョクラスキー法による結晶作製と特性評価

-3. Mg共添加GAGG単結晶の3インチサイズまでの大型化

を行った。

-1. Mg共添加GAGG単結晶における各種CeおよびMg濃度におけるチョクラスキー法による結晶作製と特性評価

各種Ce濃度およびMg濃度でチョクラスキー（Cz）法による1インチサイズGAGG単結晶作製を行い、光学特性、発光量、蛍光寿命、時間分解能を評価した。

図1に作製した、Ce0.5-1.5およびMg500-5000ppmの濃度で添加したGAGG結晶を示す。いずれも黄色透明な単結晶であった。図2に得られたMg500-5000ppmの濃度のCe:GAGG結晶の¹³⁷Cs線源を用いたエネルギースペクトル測定結果を示す。発光量はMg添加量の増加とともに減少した。また、図3に蛍光寿命スペクトルを示す。発光強度は、Mg1000ppmで最大となり、蛍光寿命はMg濃度の増加とともに短寿命化した。さらに、名大・山本研究室において、3x3x3mmサイズの各サンプルおよび光検出器としてSiPMを用いて、時間分解能測定を行った。時間分解能はMg共添加により高速化され、Mg共添加無し（450 p s）に対しMg2000 p p m共添加で165 p sの時間分解能を示した（図4）。現行の高性能PETシンチレータであるLYSOでは同条件の測定で180psであり、Mg共添加GAGGはLYSOを上回り、PET用酸化物シンチレータ中で最高の時間分解能と発光量を示した。

さらに、図3にCe0.5-1.5の濃度で作製した、Mg1000ppm共添加GAGGの¹³⁷Cs線源を用いたエネルギースペクトル測定結果を示す。発光量はCe添加量の増加とともに減少した。また、図3に蛍光寿命スペクトルを示す。蛍光寿命はCe濃度の増加とともに短寿命化した。さらに3x3x3mmサイズの各サンプルを、SiPMを用いて、時間分解能測定を行った。時間分解能はCe共添加により高速化され、Ce1.5%添加で191 p sの時間分解能を示した（図4）。表1に作製したサンプルにおけるシンチレータ特性表を示す。Mg添加により時間分解能は共添加無しに対し、1/2-1/3に高速化され、Ce1%、Mg2000 p p m共添加で165 p sの時間分解能を示した。一方、発光量はMg添加量の増加とともに減少し、Ce1%、Mg2000 p p m共添加で共添加無しの55.9%に低下した。発光量、時間分解能の観点から、Mg共添加においてはCe1%、Mg1000ppm付近がPET用シンチレータとして最適と考えられる。

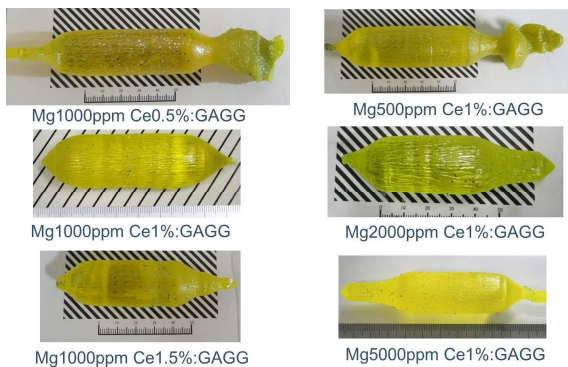


図1 Cz 法作製、各種 Ce,Mg 濃度における Ce:GAGG 単結晶

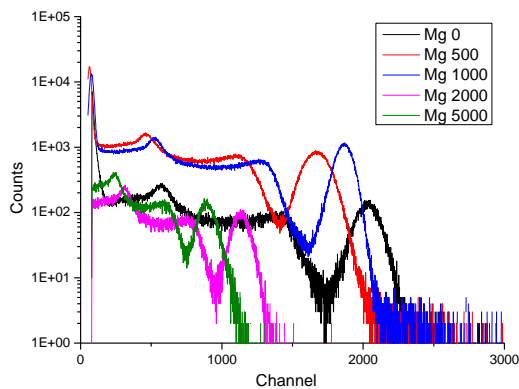


図2 ¹³⁷Cs 線源を用いた各種 Mg 濃度における Ce:GAGG のエネルギースペクトル

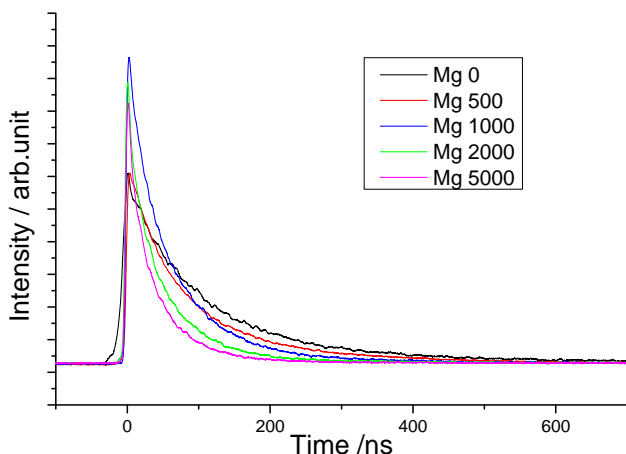


図3 ¹³⁷Cs 線源を用いた各種 Mg 濃度における Ce:GAGG の蛍光寿命スペクトル

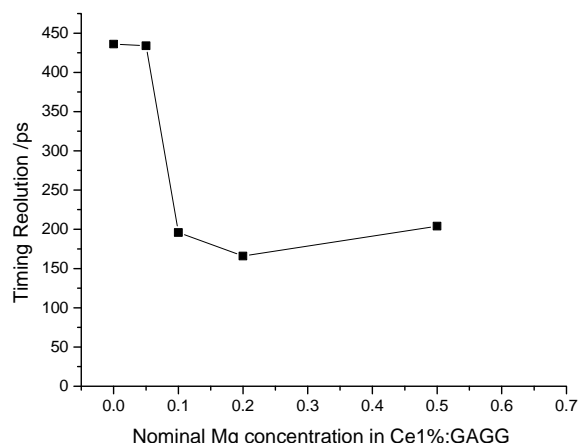


図4 各種 Mg 濃度における Ce:GAGG の時間分解能

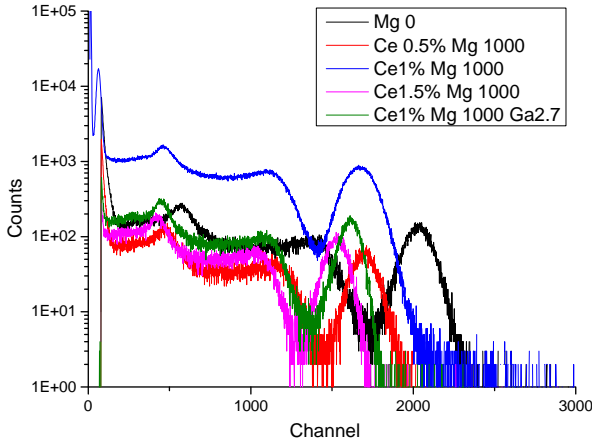


図5 137Cs 線源を用いた各種 Ce 濃度における Ce:GAGG のエネルギースペクトル

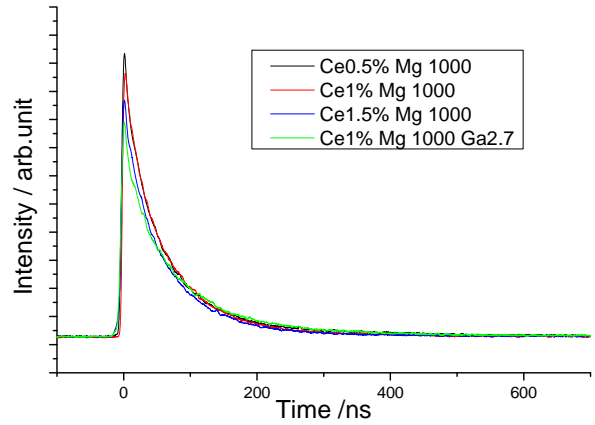


図6 137Cs 線源を用いた各種 Ce 濃度における Ce:GAGG の蛍光寿命スペクトル

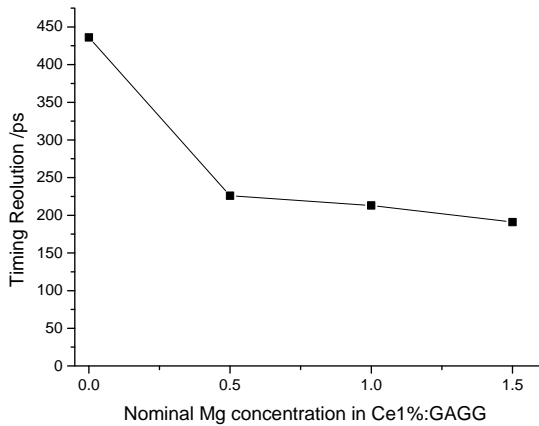


図7 各種 Ce 濃度における Ce:GAGG の時間分解能

表1 Mg 共添加 GAGG のシンチレータ特性表

Mg濃度	Ce濃度	発光量比	1st decay (ns / %)		2nd decay (ns / %)		Timing resolution (ps)	
	0	1	100.0%	86.0	58.9%	238	41.1%	454
	500	1	92.0%	55.0	43.9%	139	56.1%	433
	1000	1	82.3%	41.5	41.7%	121	58.3%	213
	2000	1	55.9%	19.2	17.6%	64.2	82.4%	165
	5000	1	44.0%	12.8	15.5%	50.2	84.5%	193
	1000	0.5	83.8%	51.0	70.2%	242	29.8%	226
	1000	1.5	75.3%	32.9	25.2%	82.7	74.8%	191

-2. Li 共添加GAGG単結晶における各種Li濃度におけるチョコラルスキー法による結晶作製と特性評価

上記のように、2価のアルカリ土類金属イオンであるMg²⁺を共添加することにより、GAGGの時間特性が改善されることが分かった。Mg²⁺をと同様の効果は1価のアルカリ金属イオンにおいても発揮される可能性があるため、高温域で蒸発の少ないLi⁺の共添加を検討した。

チョコラルスキー法により、Li 166,500,1500,4500,13500ppm共添加Ce1%GAGG単結晶を作製した。図8に得られたLi共添加のCe:GAGG結晶の137Cs線源を用いたエネルギースペクトル測定結果を示す。発光量はLi添加量の増加とともに減少した。また、図9に蛍光寿命スペクトルを示す。Li共添加により短寿命化が確認され、13500ppmよりも4500ppmで最も寿命が短かった。表2にシンチレータ特性評価結果をしめす。Li共添加では、蛍光寿命の短寿命化が確認され、同時に発光量も低下するものの低下量はMgに比べ小さい。発光量、蛍光寿命の観点から、Li共添加の方が有効である可能性もあるため、今後時間分解能測定を進める。また、蛍光寿命とLi添加量の相関性が見られないことから、結晶育成中の酸化リチウム蒸発や偏析にも関連するが、実際の結晶中のLi濃度が系統的でない可能性があり、Li濃度測定については、所内に所有するWDX、ICP-AESでは感度、精度が不十分のため、現在外部でのGD-MS測定を検討している。時間分解能についても評価中である。