

氏名	黒澤 俊介
所属機関	東北大学
研究題目	資源探査センサーへの応用を目指したパイロクロア結晶構造をもつ高輝度発光体の開発
<p>1. 研究の目的</p> <p>シンチレータとは放射線によって励起され、主に紫外～可視光の蛍光が生じる物質であり、光検出器と組み合わせることで放射線検出素子として利用されている。主に 0.1-1MeV 程度のガンマ線領域では、半導体による放射線検出法もあるが、これに比べてシンチレータは検出効率が良く、安価で、冷却不要で取扱いも簡単であるといった利点があり、医療、環境・食品中の放射線量のモニタ、石油等の資源探査、宇宙観測など多くの分野で利用されている。</p> <p>申請者は 2012 年に発光賦活剤である Ce を添加した(La,Gd)₂Si₂O₇ (以下、Ce:La-GPS) という結晶(サイズ: 数mm角)で、発光量 35,000 光子/MeV、エネルギー分解能が 4.4±0.2% (662 keV, FWHM)[1]と、潮解性のない材料の中では世界最高の値を達成した。さらに蛍光寿命も 50 ナノ秒を切るなど高速応答を示した。</p> <p>この結晶は A₂B₂O₇ (A,B は元素で A³⁺/B⁴⁺または A²⁺/B⁵⁺の価数関係が一般的) で表現されるパイロクロア型と呼ばれる構造をしており、同型では今までに Ce:Lu₂Si₂O₇(Ce:LPS)および Ce:Gd₂Si₂O₇(Ce:GPS)シンチレータの報告があるのみである。Ce:LPS、Ce:GPS とも高い発光量を示し、Ce:La-GPS には届かないものの Ce:GPS は Tl:Nal を凌駕するエネルギー分解能を持っていることが報告されている。現状は研究が始まったばかりで、どのような組成で一番発光特性(発光量、エネルギー分解能、蛍光寿命)が良いのかということも探索しきれていない。</p> <p>そこで、本研究の目的は当該型結晶(パイロクロア型シンチレータ結晶)の育成成功事例を増やすとともに、それらの発光特性を調査して、より良い組成を探索することとした。この研究を遂行するとともに、発光機構についての詳細な議論についても取り組んだ。</p>	
<p>2. 研究の内容(手法、経過、評価など)</p> <p><u>【手法】</u></p> <p>下記の手順・項目で本研究に取り組んだ。</p> <p>1) サンプル合成</p> <p>これまでの予備実験から下記の組成で発光特性がよくなることを期待していた。</p> $RE:A_2B_2O_7(A=Gd,La,Lu,Y,Sc, B=Hf,Zr,Si,Ge, RE=Ce,Pr,Eu) \quad (1)$ <p>そこで、これらの組成について、固相反応法による材料を準備して発光波長や発光量を調査、ないしは、マイクロ引き下げ法(μ-PD 法)を用いて結晶育成を行い、同様に発光波長や発光量を調査した。特に、透明な単結晶を得られる μ-PD 法を中心に、発光量やエネルギー分解能が良い材料を探索した。</p> <p>2) 評価方法</p> <p>結晶育成後は、切断および研磨(基本的に 1mm厚)を行い、EM/EPMA による組成分析、粉末 X 線等による相の同定などを実施した。その後、透過率、発光、励起波長、および蛍光寿命の確認(フォトルミネッセンス評価)を行った。</p> <p>次に、放射線を用いた発光特性について評価として、分光器を用いた、X 線またはアルファ線励起による発光波長スペクトルの測定を行い、放射線励起時の発光波長を測定した。加えて、発光量、エネルギー分解能(ΔE/E)および蛍光寿命の確認について光電子増倍管ないしは Si アパランシェフォトダイオード(Si-APD)を用いて評価を行った。</p> <p><u>【経過 評価】</u></p>	

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

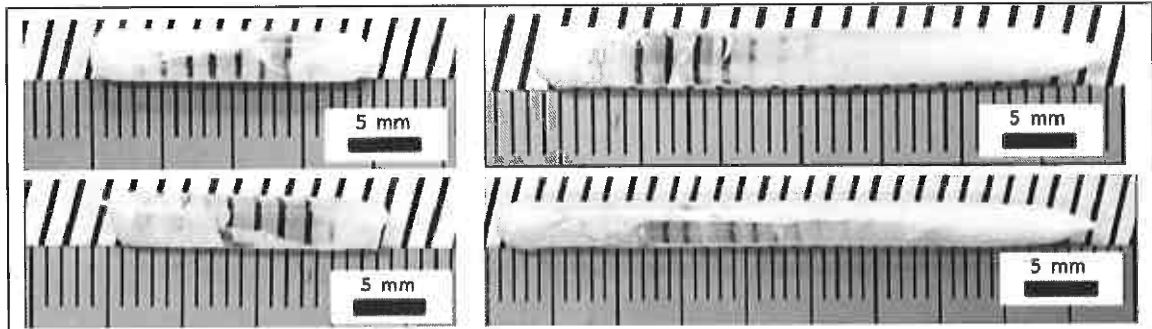


図1 育成した結晶の写真

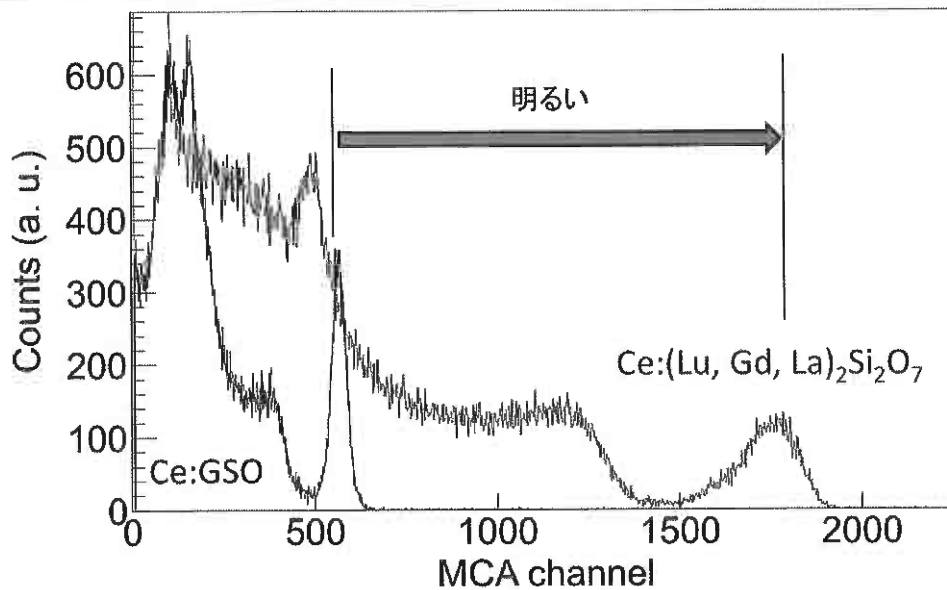
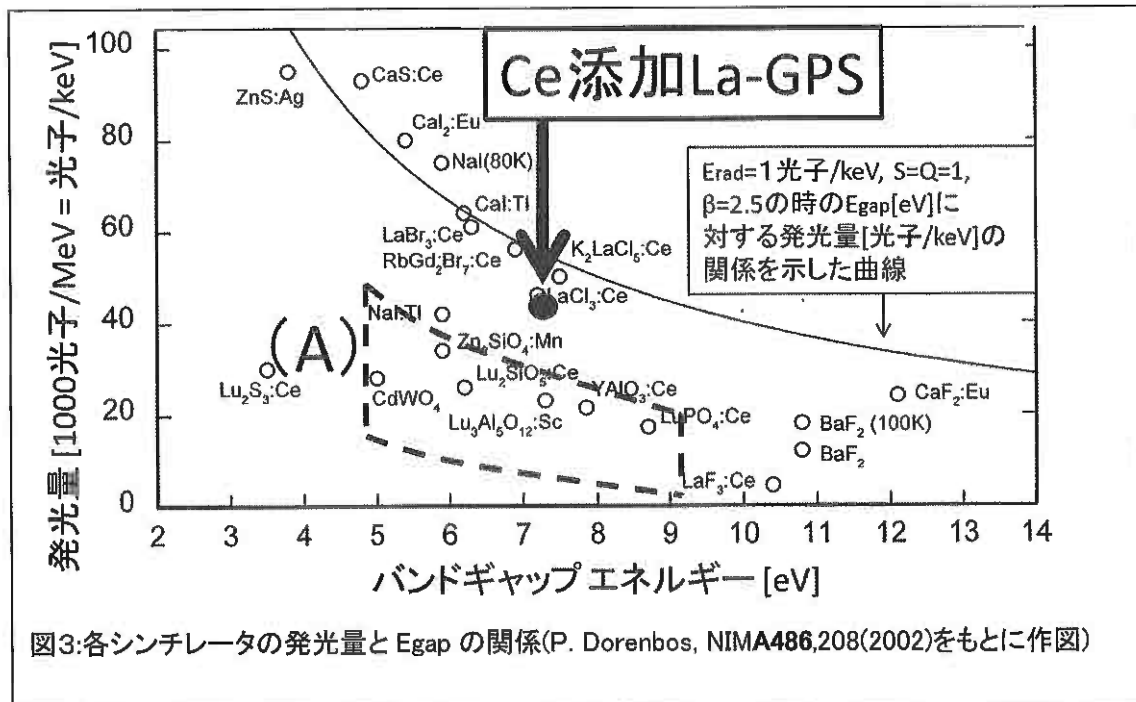


図2 ^{137}Cs 線源からのガンマ線を $\text{Ce}:(\text{Lu}, \text{Gd}, \text{La})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ に照射したときの波高値スペクトル。また参照用として既存のシンチレータとして $\text{Ce}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ (GSO) の波高値も載せた

(注: 図2の読み方について: 当図では、662keV のガンマ線一個一個を各シンチレータに照射したときの発光量をデジタル化して、ヒストグラムにしたものである。ガンマ線のエネルギーは 662 keV であるので、単一のピーク(光電吸収ピーク)ができるが、コンプトン散乱などによって、部分的に光ることがあるため、図2のようなスペクトルになる。注目すべきは各サンプルのピークで、発光量のわかっている GSO シンチレータのピーク位置に比べて、どのくらいピーク位置が右にあるかで、明るいかどうかを判断している。発光波長が GSO と $\text{Ce}:(\text{Lu}, \text{Gd}, \text{La})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ で異なるためにその補正を行う必要があるが、ピーク位

このほかにもこれらのバンドギャップエネルギーの測定を行い、7eV を超える非常に高いエネルギー分解能を持つことが分かった。一般にバンドギャップエネルギーと発光量とは反比例の関係にあり、バンドギャップエネルギーが小さいほど発光量が多いケースが一般的である。それに反して、本研究で得られたサンプルはバンドギャップエネルギーが大きいものの、発光量も高いという非常に珍しい材料であることが分かった。図3は各シンチレータの発光量とバンドギャップエネルギーをプロットしたものであり、赤い点線で囲った(A)の部分が既存の酸化物シンチレータの領域である。Ce:La-GPS などの当該研究で取り組んだ材料の多くが、この領域(A)から離れて、発光量が高いことが分かった。

バンドギャップエネルギーが大きいにもかかわらず発光量が高い原因について、今後より詳しく検討必要がある。また、この原因を追究すれば、発光量の高い材料の設計指針になることも期待できる。このように、この1年間での研究で多くの事実と新たな疑問が湧いた。



また、 Mg^{2+} などの2価ないしは、 Zr^{4+} などのイオンを共添加することで、他の酸化物シンチレータでは発光量が増大することが報告されており(たとえば、S. Blahuta et al., TNS IEEE 60(4) 3134 (2013))、パイロクロア型シンチレータでこのような事象が適用されるかどうかの試験を行った。その結果、本結晶系においては、他の系ほど大きな効果はないものの、一定の変化を見ることができた。

これらに加えて、パイロクロア型シンチレータの放射線耐性について東北大学のサイクロン施設を利用して研究しているほか、より詳細は発光特性について自然科学研究機構 分子科学研究所のシンクロトン照射光施設(極端紫外光研究施設)を利用して解明を進めている。

3. 研究の結論、今後の課題

【研究の結論】

この1年間で、15個を超える新規パイロクロア型シンチレータの結晶育成に成功した。この中には発光量が30,000光子/MeV程度以上と高く、実用化も期待できる材料、Ce添加(Lu, Gd, La)₂Si₂O₇など、の開発もできた。網羅的に結晶育成を進めて、さらにバンドギャップエネルギーなどのより詳細かつ基礎的な特性についても評価したところ、バンドギャップエネルギーが7 eV以上と高いにもかかわらず発光量も高いことが分かった。通常、バンドギャップエネルギーと発光量は反比例関係にあるため、バンドギャップエネルギーが大きいと発光量は小さくなることが一般的であった。パイロクロア型シンチレータの一部ではこのような「常識」から外れて発光量が高いため、今後のその原因について、調べる必要がある。

【今後の課題】

上記に挙げた課題解決のためには、発光を阻害する要因として考えられている結晶欠陥などに由来するトラップ準位の評価を熱ルミネッセンスなどの光物性的評価方法を用いて行い、議論を進めてゆく必要がある。さらに、単結晶構造解析を進めて、原子座標の特定から、結晶場などの議論も進めてゆきたい。

また、産業への応用としては、チョクラルスキー法を用いた結晶の大型化・量産化の確立(例えば、直径2インチ以上の結晶の育成)を行い、それらの加工・研磨技術の確立が求められる。そのためには、最適なるつぼや断熱材などの配置や熱のかけ方などの結晶育成時における温度勾配等最適化(かつ効率化)を図る必要がある。

加えて、それらを用いた検出の開発にも着手する必要がある。近年では、光検出器として、従来用いられてきた光電子増倍管のほかに、シリコン半導体をベースとした光検出器が多く開発され、これらの半導体光検出器は光電子増倍管に比べてコンパクトかつ低電圧で、高効率に作動する。そのため、この半導体光検出器と当該シンチレータ材料を組み合わせ、動作試験を行う必要がある。

さらに、医療機器等への応用では必要な位置感度を持たせるために、適当な大きさに切断し、ピクセルアレイ化したシンチレータ材料と位置有感型光電子増倍管ないしは半導体光検出器を組み合わせ、放射線のイメージング試験を行うことが必要である。

本結晶は医療機器への応用以外にも、資源探査など多くの利用価値がある。そこで、様々な分野への応用を見据えた特性評価、材料開発、および検出器開発を行う。このように、単に材料開発を行うのではなく、それを産業利用へつなげるために、量産化プロセスおよび実用化プロセスの入り口までの技術などを確立するところまで行ってゆきたい。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

発光量の高いシンチレータ材料は、放射線検出素子として、医療、環境モニタ(放射線モニタ)、資源探査など多くの分野での応用が期待できる。本研究で得られた材料には、発光量の高い材料が多いため、これらの分野への応用が期待できることが分かった。

これまで、シンチレータ材料の多くは国外で開発されたもので、国内発の材料・当該分野の知的財産は少なかった。これまでに取り組んだ材料は、実用化も期待できる材料で、かつ、国産として、上記の応用分野への活用が期待できるなど社会的価値は高いと期待している。

4. 2. 学術的価値

シンチレータは入射したガンマ線(光・電磁波の一種で、目で見える光(可視光)の10万倍以上のエネルギーを持っている)を目や光検出器で感知することができる可視光や紫外線に変換する材料である。本研究で得られた材料はこれまでの酸化物材料と異なり、バンドギャップエネルギー、やや不正確ではあるが言い換えるとシンチレーション光1個を生み出すのに必要なエネルギー、が大きいにもかかわらず生み出す光の数(発光量)も高いという特性を持っていることが分かった。

この原因についての解明がなされることは、学術的に大変面白く、さらに今後の高い発光量を有する材料の設計指針にもなる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. Rikito Murakami, **Shunsuke Kurosawa**, Yasuhiro Shoji, Yuui Yokota, Jan Pejchal, Yuji Ohashi, Kei Kamada and Akira Yoshikawa, "Scintillation Properties of Mg Co-doped Ce:(Gd, La)₂Si₂O₇ Grown By Czochralski Method" *Radiation Detectors And Their Uses Proceedings of The 29th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses in KEK*, (2015) pp.58 – 65
2. A. Yoshikawa, K. Kamada, **S. Kurosawa**, Y. Shoji, Y. Yokota, V.I. Chani, M. Nikl "Crystal growth and scintillation properties of multi-component oxide single crystals: Ce:GGAG and Ce:La-GPS" *J. of Lum.* **169** (2016) pp.387 – 393.
3. Rikito Murakami, **Shunsuke Kurosawa**, Yasuhiro Shoji, Vitezslav Jary, Yuji Ohashi, Jan Pejchal, Yuui Yokota, Kei Kamada, Martin Nikl, Akira Yoshikawa, "Scintillation properties of Zr co-doped Ce:(Gd, La)₂Si₂O₇ grown by the Czochralski process" *Rad. Mes.* 受理済
4. **Shunsuke Kurosawa**, Akira Suzuki, Akihiro Yamaji, Kei Kamada, Jan Pejchal, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Valery Ivanovich Chani, Akira Yoshikawa, "Luminescent Properties of Cr-Doped Gallium Garnet Crystals Grown by the Micro-Pulling-Down Method" *Journal of Crystal Growth* 受理済
5. Takahiko Horiai, **Shunsuke Kurosawa**, Rikito Murakami, Jan Pejchal, Akihiro Yamaji, Yasuhiro Shoji, Valery I. Chani, Yuji Ohashi, Kei Kamada, Yuui Yokota and Akira Yoshikawa, "Crystal Growth and Luminescence Properties of Yb₂Si₂O₇ Infra-Red Emission Scintillator" *Opt. Mat.* 受理済
6. Takahiko Horiai, **Shunsuke Kurosawa**, Rikito Murakami, Vitezslav Jary, Akihiro Yamaji, Yasuhiro Shoji, Yuji Ohashi, Jan Pejchal, Kei Kamada, Yuui Yokota, Martin Nikl and Akira Yoshikawa, "Temperature Dependence of Luminescence Properties for Gadolinium-pyrosilicate Scintillator" *JPS Conf. Proc.* 受理済