

## 1. 研究の目的

近年、医療用 PET や手荷物検査等のセキュリティ機器に代表されるような、ガンマ線や中性子等の放射線を利用した様々な用途のイメージングが世界的に大きな注目を集めており、放射線の受光器側の性能を大きく左右するシンチレータ材料に対しても高性能化への要望が急速に高まっている。シンチレータ材料とは、放射線（アルファ線、ガンマ線、エックス線、中性子線）を照射することで多数の光子を発生する（可視光に変換する）物質のことであり、光電子増倍管等の受光素子と組み合わせることで放射線検出器として利用されている。シンチレータ材料に要求される性能としては、高い発光量・短い蛍光寿命・高いエネルギー分解能等が挙げられるが、イメージングの高解像度化には、発光量とエネルギー分解能が大きく影響する。

本研究では、高い吸湿性を有することでこれまで材料探索が進んでこなかったフッ化物以外のハロゲン化物単結晶の育成可能なマイクロ引き下げ装置を開発し、それにより広範囲で系統的な材料探索を行うことで、高発光量、高エネルギー分解能を有する新規ハロゲン化物シンチレータ単結晶材料を開発する。結晶育成部を独立させ、完全に取り外し可能なチャンパー型にしたマイクロ引き下げ装置により、外気から完全に遮断した環境下での結晶作製を達成し、1日で1組成の単結晶材料が作製可能となる。高発光量・高エネルギー分解能が特徴のハロゲン化物シンチレータ単結晶の広範囲なスクリーニングにより、既存のシンチレータを凌ぐ新規シンチレータ材料を開発する。当該研究が成功すれば、次世代 PET 装置と目される PET-MRI 用検出器用磁場不感の放射線検出器が具現化するだけでなく、新たなハロゲン化物単結晶作製技術が確立することになるため、開発した単結晶作製技術がシンチレータ分野だけでなく様々な結晶分野において活用されることが期待できる。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

本研究課題では水分の影響のない高品質なハロゲン化物シンチレータ単結晶が作製可能な新たな単結晶育成装置を開発し、それを用いて系統的にハロゲン化物単結晶の作製を行うことで、新規高品質ハロゲン化物シンチレータ単結晶材料を開発することを目的とする。本研究課題を遂行するに当たって、以下の項目を実行した。

- A. ハロゲン化物用マイクロ引き下げ装置の開発
- B. ハロゲン化物用マイクロ引き下げ装置を用いたシンチレータ単結晶材料探索
- C. ハロゲン化物単結晶の切断・研磨技術の確立
- D. ハロゲン化物単結晶の結晶性評価
- E. ハロゲン化物単結晶のシンチレーション特性評価

各項目の具体的な内容は以下の通りである。

### A. ハロゲン化物用マイクロ引き下げ装置の開発

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、申請者のフッ化物単結晶作製の経験を活かし、結晶育成チャンパ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マイクロ引き下げ装置の開発を行った。これに合わせ、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を可能にした。既にこの装置のプロトタイプは完成しており、その外観は図1のようになっている。

## 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。)

これまでのマイクロ引き下げ装置は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った。本研究では、このマイクロ引き下げ装置を使用して、これまで前例のない完全に水分の影響のないハロゲン化物シンチレータ単結晶育成を実現する。

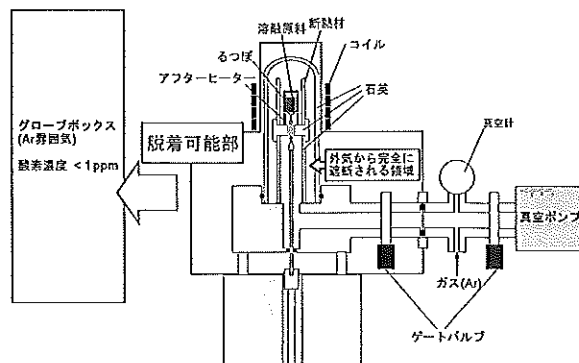


図 1. ハロゲン化物単結晶育成用チャンバー脱着型マイクロ引き下げ装置の概観。

本装置の開発に関して問題となるのが、チャンバー部の脱着や原料のセッティング、結晶作製などの際におけるチャンバー内部の外気からの完全な遮断の確立である。この問題に関しては、装置設計において可能な限りリーク源となり得る箇所を減らしており、さらにチャンバー部の移動時や結晶作製時に、チャンバー内部を加圧状態に保ち、外気の混入を防ぐことで対処する。また、後述する結晶評価において、万が一、酸素の混入が確認された際には、順次リーク源を特定してその箇所の改良を行う。

### B. ハロゲン化物用マイクロ引き下げ装置を用いたシンチレータ単結晶材料探索

これまで開発されてきたハロゲン化物シンチレータ単結晶は、単純な 2 元系の物質が目立つ。これは、上述したように結晶作製が困難であり、複数の原料を要する 3 元系以上の物質探索がほとんど行われていないことを意味している。しかし、これまで開発されてきた酸化物やフッ化物シンチレータ単結晶には、 $Ce:(Lu,Y)Si_2O_5$  や  $Ce:LiCaAlF_6$  等の 3 元系以上の複雑な構造を有する化合物が多い。したがって、本研究課題では 3 元系以上の化合物においても、酸化物・フッ化物シンチレータ単結晶開発で培った設計技術である Bond-valence sum (BVS) 解析と同種異種原子置換法に基づいた物質設計を行い、相図を制御することで調和溶融組成の理論予測を立てる。

### C. ハロゲン化物単結晶の切断・研磨技術の確立

作製した結晶は切断、研磨装置で評価可能なサイズに切断し、測定面を両面とも鏡面研磨を行う必要があるが、ハロゲン化物単結晶の吸湿性を考慮すると、これまでの酸化物・フッ化物単結晶用の切断・研磨技術を用いることができない。したがって、グローブボックス内で取り出した単結晶試料は全て、そのグローブボックス内で切断・研磨を行う技術を開発する。研磨時に使用する溶媒には、ハロゲン化物が難溶である液体（非極性の有機溶媒等）を選択する。切断・研磨は、イメージングする際の最終的な画質に大きく影響を与える重要な因子であり、極力水分の混入しない状況下での加工技術を確立する。

### D. ハロゲン化物単結晶の結晶性評価

切断・研磨した単結晶は、結晶性(X 線ロッキングカーブ)、組成分布 (SEM・EDS: 走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析装置、電子線微小部分分析: EPMA) の評価を通じ、光学評価に十分な品質であることを確認し、E の評価に移行する。これらの装置は、全て所属研究室で所有しており、結晶作製後、迅速に測定に取り掛かることが可能である。

### E. ハロゲン化物単結晶のシンチレーション特性評価

D の評価をした単結晶に対し、光物性(透過率、反射率、屈折率、励起・発光、蛍光寿命)、および X 線やガンマ線、アルファ線励起での放射線応答(発光量、蛍光減衰時定数)の評価を順次行い、得られた結果を B の物質設計にフィードバックをかけるというサイクルにより、迅速なスクリーニングを進める。

### 3. 研究の結論、今後の課題

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  $\text{CeCl}_3$ 、臭化物は Ce 添加  $\text{LaBr}_3$ 、ヨウ化物では  $\text{CsI}$ 、 $\text{SrI}_2$  を選択した。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パ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。

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パー部を入れ、秤量・混合した原料、るつぼ、断熱材等をセッティングし、チャンパー部の内部を 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 程度の高真空下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、チャンパー部が十分冷却された後、再び密封した状態でチャンパ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。

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、新たに吸湿性のある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。特に、Ce 添加  $\text{LaBr}_3$  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、チャンパー着脱型  $\mu$ -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。

切断・研磨した試料のフォトルミネッセンス測定において、 $\text{CeCl}_3$  結晶では、312 nm で励起することで 365 nm 近傍で  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移に起因する発光が確認できた。 $\text{Ce}$  添加  $\text{LaBr}_3$  の発光の蛍光寿命測定を行ったところ 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  $\text{Ce}^{3+}$  による発光であることが確認できた。 $\text{Ce}$  添加  $\text{LaBr}_3$  単結晶の X 線ラジオルミネッセンススペクトルでは、 $\text{Ce}^{3+}$  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。また、 $^{137}\text{Cs}$  の密封線源を用いて  $\gamma$  線励起した  $\text{Ce}$  添加  $\text{LaBr}_3$  単結晶の蛍光寿命を測定した結果、蛍光寿命は 32.6 ns であることが明らかとなり、 $\text{Ce}^{3+}$  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。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

##### 4. 1. 社会的価値

実用面から、本研究において既存のシンチレータ材料を大きく凌ぐ高発光量・高エネルギー分解能のハロゲン化物シンチレータ材料が開発されれば、アバランシェ型フォトダイオードと接合することで、次世代 PET 装置と目される PET-MRI 用検出器用磁場不感の放射線検出器が具現化する。現行の X 線 CT と組み合わせた PET 装置では、X 線による被爆が大きな問題となっており、PET-MRI の実現により X 線診断に起因する発ガン率を大幅に低減させることも可能である。

また、当該研究が成功すれば新たなハロゲン化物単結晶作製技術が確立することになるため、その装置や技術は順次特許化する予定であり、開発した単結晶作製技術がシンチレータ分野だけでなく様々な結晶分野において活用されることが期待できる。

##### 4. 2. 学術的価値

本研究で開発目的としている水分の影響のない高品質ハロゲン化物シンチレータ単結晶の作製および探索は、世界的に見ても実現できている研究室はほとんどなく、本研究課題が成功した場合には、シンチレータ分野のみならず結晶科学の分野においても世界的に非常にインパクトのある研究成果となる。マイクロ引き下げ法によるハロゲン化物単結晶育成技術の確立は、ドライルームにおけるチョコラルスキー法や密封型ブリッジマン法といった大型設備や高度な技術が吸湿性の高いハロゲン化物結晶育成に必要であったこれまでに比べて、非常に簡便な材料探索を可能とし、ハロゲン化物材料の探索に対する敷居を大きく下げることには貢献するはずである。

##### 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ください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

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, A. Yoshikawa

*Rad. Meas.* 45 (2010) 472-474

Development of modified micro-pulling-down method for bromide and chloride single crystals

Y. Yokota, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, A. Yoshikawa, M. Nikl

*J. Cryst. Growth* 318 (2011) 908-911