

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18209

研究課題名(和文)高発光量シンチレータを目指した未開拓領域であるパイロクロア型発光体の開発

研究課題名(英文)Development of novel pyrochlore-type scintillators with high light output

研究代表者

黒澤 俊介(Kurosawa, Shunsuke)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：80613637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：放射線検出素子に使われるシンチレータの新規材料開発のために、調査が不十分であったパイロクロア型とよばれる酸化物結晶について、単結晶体をマイクロ引き下げ法と呼ばれる結晶育成法などで合成したほか、透光性セラミックス(多結晶)の形態でも合成にも取り組み、これらの発光特性を調査した。最も発光量などの性能が良かった組成については、最終的には2インチの結晶の育成に成功し、目標以上の発光量(45,000光子/MeV以上)を達成することができた。また100℃を超える高い温度でも高い発光量を維持することも示し、高い発光量を高温でも維持できるメカニズムを解明することができた。

研究成果の概要(英文)：We investigated optical and scintillation properties of pyrochlore-type crystals and ceramics grown by micro-pulling down method, spark plasma sintering method and so on. Our goal was to achieve the light output as high as 45,000 photons/MeV, which was fulfilled for some samples. Finally, we succeeded in growing the 2-inch-diameter single crystal with high light output. Moreover, we investigated the band structure to reveal the mechanism responsible for the stability of the light output even at 100 deg. C.

研究分野：シンチレータ

キーワード：パイロクロア バンドギャップエンジニアリング 結晶育成 蛍光体 放射光実験

1. 研究開始当初の背景

シンチレータとは放射線によって励起された電子が脱励起の際に蛍光を生じる物質のことで、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。研究代表者は核医学および天体観測用の次世代ガンマ線撮像カメラであるコンプトンカメラへの搭載を最終目的として、高発光量・優れたガンマ線エネルギー分解能を持つシンチレータ材料の開発に着手した。

今までの材料の主流はガーネット型、ペロブスカイト型酸化物およびハロゲン化物結晶であり、研究代表者もこれらの探索を行う[1,2]傍らで、 $A_2B_2O_7$ (A,Bは元素で A^{3+}/B^{4+} または A^{2+}/B^{5+} の価数関係が一般的)で表現されるパイロクロア型酸化物の探索にも取り組んでいる。同型結晶は融液からの成長が不可能な組成(非調和融液組成)であることが多く、融液成長に比べて10倍以上の育成時間がかかり、かつ大型化が難しい。一方で高い発光量や優れたエネルギー分解能が報告されており、新規性・進歩性が期待できる[3,4]。特に、100-150°C程度の高い温度でも発光量が低下しない点の特徴であるが、その理由については不明確である。

無機シンチレータ結晶の発光は、バンド構造の中で記述でき、図1のように、放射線入射後に電離した電子が、伝導帯に励起され、発光中心まで輸送され、脱励起の際に発光(エネルギーを光子に渡す)という流れである。ここで、発光を阻害するトラップなどが存在すると考えられるが、パイロクロア型酸化物シンチレータでは、まだ詳しいバンド構造については不明な点も多かった。

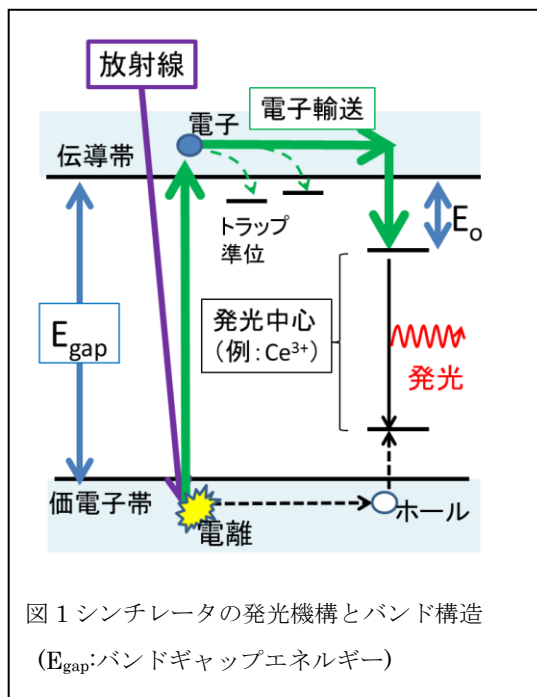


図1 シンチレータの発光機構とバンド構造
(E_{gap} : バンドギャップエネルギー)

2. 研究の目的

本研究では、大型結晶が育成できるような組成の開拓を行うこと、および、それらのバンド構造の解明を目的とした。そして、45,000光子/MeV以上の発光量を持つ結晶(1インチ以上)の実現を目指した。

3. 研究の方法

・結晶育成について

これまでの結晶育成法は、大きな結晶を育成する方法、ないしは、融液からの結晶成長が不可能でも育成できる結晶育成方法を採用していたため、結晶開発にかかる時間が1週間以上と長く、なかなか新規材料探索が難しかった。

本研究では、マイクロ引き下げ法と呼ばれる、サイズは小さいながらも光学特性評価には十分な大きさを得ることができ、かつ、1日に1個以上の結晶が育成可能な結晶育成方法を採用した。これにより、育成→評価→育成組成へのフィードバック→育成→…といったサイクルが短くなり、材料開発を有利に進められた。

さらに、マイクロ引き下げ法は、融液からの結晶成長であり、この方法で結晶育成できるものであれば、大型化もチョクラルスキー法などを採用でき、比較的短時間で大型化が可能になる。

なお、これらの結晶育成は、研究室にある装置で行った。

・結晶評価について

蛍光X線を用いた組成分析やX線回折法による結晶構造の調査(目的の相の同定や調査)などを行った。

さらに、発光波長、発光量、蛍光寿命などについても調査し、これらの結果を育成条件にフィードバックさせた。

上記の測定・評価装置は研究室に現有のものを利用した。

・結晶の大型化について

特性の良い結晶組成について、直径1インチ程度のサイズの結晶をチョクラルスキー法により育成した。

本結晶材料は、核医学や、宇宙利用など多くの分野での応用が期待できる。そこで、実用化を見据えて、シンチレータ材料の放射線耐性などについても、東北大学サイクロトロン施設で、80MeV程度の陽子などを照射することで、調査した。

・詳細な評価について

また、特性の良い結晶については、バンド構造の解明のために、バンドギャップエネルギー測定や、熱ルミネッセンス法などによる

トラップ等の評価を行った。これらの実験は、分子科学研究所の極端紫外光研究施設 (UVSOR) といったシンクロトロン放射光施設で行った。

加えて、発光量の温度依存性を評価する検出器について、立ち上げて評価を行った。

4. 研究成果

・結晶育成、セラミックス合成について

この研究期間で、30 個以上のパイロクロア型シンチレータの合成を行うことができた。単結晶について当初の予定通り、マイクロ引き下げ法などによって合成した。育成当初はクラックの多く発生する組成や育成条件ではあったが (図 2)、育成を試みるうちにその条件も確立した。そして、後述のように、クラックフリーの大型結晶の育成にも成功している。

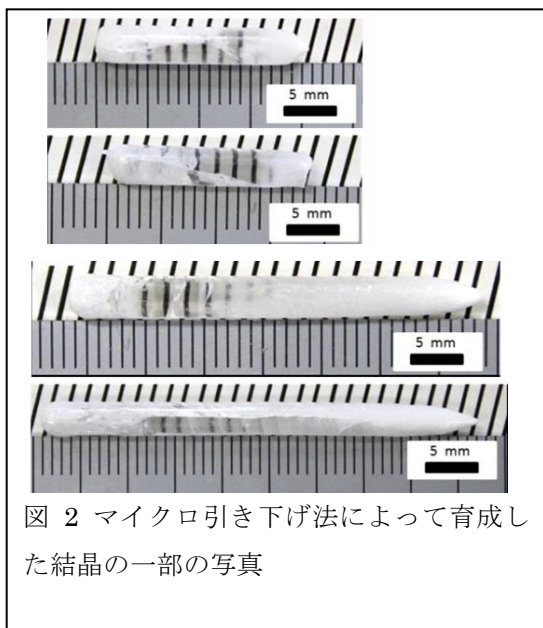


図 2 マイクロ引き下げ法によって育成した結晶の一部の写真

さらに、融点が高いために、マイクロ引き下げ法などの単結晶合成法では合成が困難で、当初の計画にはなかったパイロクロア型結晶材料についても、放電プラズマ焼結法を用いた透光性セラミックスとしての合成にも取り組んだ。具体的には、 $Gd_2Hf_2O_7$ などの材料で、高い有効原子番号 (60 以上) や密度 (7 g/cm^3 以上) を持つために、ガンマ線の検出効率 (光電吸収の断面積 : 有効原子番号の 4-5 乗に比例し、密度に比例) が高いことが期待できた。なお、通常のガンマ線シンチレータでは、いくつか有効原子番号が 60 を超えるものもあるが、多くは 45-60 程度であることから、これらの材料は有効原子番号の高い材料であった。

・発光特性について

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) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ など、の開発もできた (図 3)。さらに、多くのパイロクロア型のサンプル (パイロシリケート型) で、150-200°C といった高い温度でも発光量が落ちないということも確認できた。そのため、地中 5,000m などの環境温度が 150-200°C 程度になる環境下での資源探査用のシンチレータとしても利用できることが分かった。

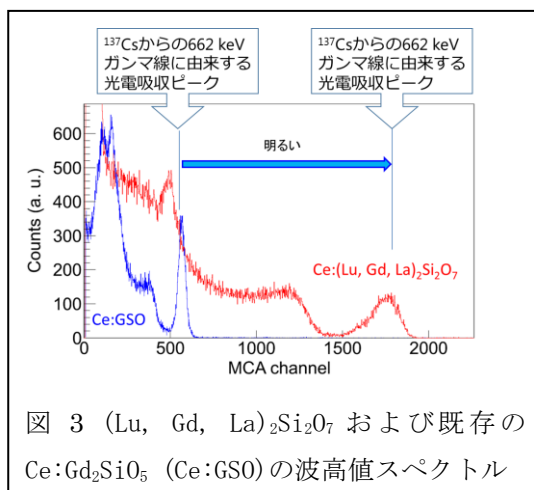


図 3 (Lu, Gd, La) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ および既存の Ce: $Gd_2\text{SiO}_5$ (Ce:GSO) の波高値スペクトル

・結晶の大型化について

これらの中で最も発光量などの性能が良かった Ce 添加 (Gd, La) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ については、図 4 のように、最終的には 2 インチの結晶の育

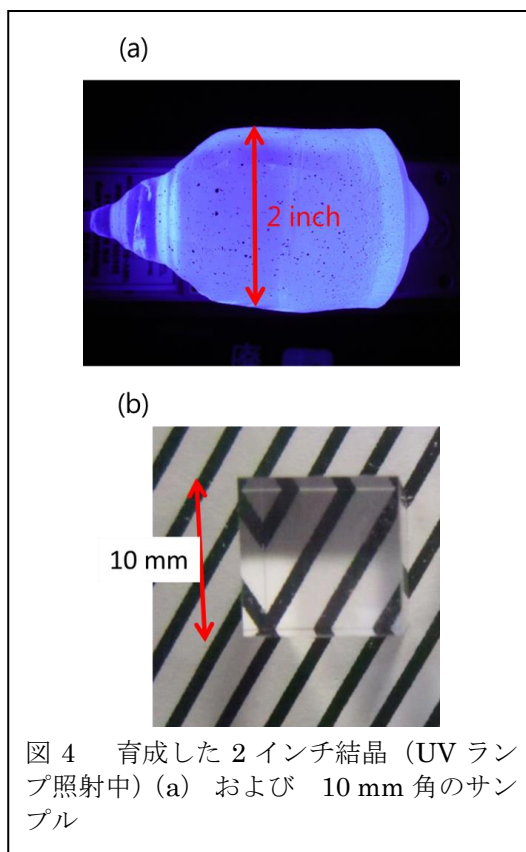


図 4 育成した 2 インチ結晶 (UV ランプ照射中) (a) および 10 mm 角のサンプル

成に成功し、そこから切り出したサンプルで、発光量も $48,000 \pm 2,000$ 光子/MeV、エネルギー分解能 5% 台 (662 keV, FWHM 値) を達成することができた。

加えて、温度依存性を測定するための装置を立ち上げ、175°C でも、25,000 光子/MeV を超える発光量を得ることが分かった。

・バンド構造等の測定について

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。たとえば、分子科学研究所のシンクロトロン放射光施設である極端紫外光研究施設 (UVSOR) において透過率測定などを通じてバンドギャップエネルギーの測定を行い、既存の酸化物シンチレータ (6 eV 程度) に比べて大きい傾向 (7 eV 以上) にあることが分かった。

一般的には、バンドギャップエネルギーと発光量は反比例関係にあり、たとえば既存の酸化物シンチレータである Ce:Gd₂SiO₅ は、6.4 eV 程度で発光量はおおよそ 10,000 光子程度である。これに対して、Ce 添加 (Gd, La)₂Si₂O₇ はバンドギャップが大きく、発光量も大きいことが分かった。

また、熱ルミネッセンスの結果などから、バンド内に存在するトラップの数は既存の酸化物シンチレータに比べて少ない傾向があった。これらの結果を合わせ、発光を阻害するトラップなどが少ないために、バンドギャップエネルギーが大きい割りに、発光量が多いということが分かってきた。

また、発光中心である Ce³⁺ の 5d 準位 (励起状態) と伝導帯の底とのエネルギー差が他の酸化物シンチレータよりも大きい傾向になり、高い温度でも消光しにくいということが分かってきた。

・放射線耐性について

本材料は宇宙空間上でのガンマ線天体観測などへの応用も期待できることから、宇宙環境上でネックとなる放射線耐性についても、調査した。具体的には、50-80MeV のエネルギーを持つ陽子線やアルファ線などを当該シンチレータに照射させて、照射前後の発光特性 (発光量や蛍光寿命など) を調べた。

これらの実験は東北大学のサイクロトロン・ラジオアイソトープセンター (CYRIC) にある、サイクロトロンを用いて行った (公募研究)。また、照射後の測定についても、CYRIC から協力を得ることができた。

その結果、たとえば宇宙ステーションで 1-2 年間程度、当該シンチレータを利用した場合と同等の照射量であっても、発光量の特性の劣化がないことが分かった。

加えて、電子照射による放射線耐性についても調査しており、こちらは東北大学電子光

理学研究センターにて照射実験を行った。

・その他

当該結晶の実用化 (放射線イメージング) を念頭に、当該結晶を用いたアレイカメラを製作し、位置有感型の半導体光検出器 (Si-PM) を用いてイメージングテストに成功した。

<引用文献>

- [1] S. Kurosawa, et al., *Journal of Crystal Growth* **393**, 134 (2014).
- [2] S. Kurosawa, et al., *Journal of Crystal Growth* **393**, 163 (2014).
- [3] Pidol, et al. *IEEE TNS* **51**, 1084(2004)
- [4] Kawamura, et al. *NIMA* **583**, 356(2007)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 65 件)

1. Shunsuke Kurosawa, Akihiro Yamaji, Vladimir V. Kochurikhin, Mikhail Ivanov, Jan Pejchal, Rikito Murakami, Yasuhiro Shoji, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
“Development of a Real-Time Dose Monitor with Cr-doped Gd₃Ga₅O₁₂ Infrared Scintillator”
(査読有) *Radiation Measurements* (2017)
受理済み・印刷中
DOI:10.1016/j.radmeas.2017.03.028
2. Shunsuke Kurosawa, Akihiro Yamaji, Jan Pejchal, Yuui Yokota, Yuji Ohashi, Kei Kamada, and Akira Yoshikawa
“Growth of LiF/LiBaF₃ eutectic scintillator crystals and their optical properties”
(査読有) *Journal of Materials Science* **52**(10) pp. 5531-5536 (2017)
DOI: 10.1007/s10853-017-0815-1
3. Shunsuke Kurosawa, Shohei Kodama, Takahiko Horiai, Yasuhiro Shoji, Akihiro Yamaji, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
“Cesium Hafnium Chloride Scintillator Coupled with an Avalanche Photodiode Photodetector”
(査読有) *Journal of Instrumentation* **12** C0204 (2017).
url={<http://stacks.iop.org/1748-0221/12/i=02/a=C02042>}

4. Toru Tanimori, Yoshitaka Mizumura, Atsushi Takada, Shohei Miyamoto, Taito Takemura, Tetsuro Kishimoto, Shotaro Komura, Hidetoshi Kubo, **Shunsuke Kurosawa**, Yoshihiro Matsuoka, Kentaro Miuchi, Tetsuya Mizumoto, Yuma Nakamasu, Kiseki Nakamura, Joseph D. Parker, Tatsuya Sawano, Shinya Sonoda, Dai Tomono, Kei Yoshikawa
“Establishment of Imaging Spectroscopy of Nuclear Gamma-Rays based on Geometrical Optics”
(査読有) Scientific Reports **7** 41511 (2017).
DOI:10.1038/srep41511
 5. **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”
(査読有) Journal of Crystal Growth **452** pp.95-100 (2016).
DOI:10.1016/j.jcrysgro.2016.02.004
 6. 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”
(査読有) Radiation Measurements **90** pp.162-165 (2016).
DOI:10.1016/j.radmeas.2016.02.019
 7. Hiroyuki Chiba, **Shunsuke Kurosawa**, Koichi Harata, Rikito Murakami, Akihiro Yamaji, Yuji Ohashi, Jan Pejchal, Kei Kamada, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa
“Luminescence Properties of the Mg co-doped Ce:SrHfO₃ Ceramics Prepared by the Spark Plasma Sintering Method”
(査読有) Radiation Measurements. **90** pp.287-291 (2016).
DOI:10.1016/j.radmeas.2016.02.025
 8. 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”
(査読有) Optical Materials. **58** pp.14 – 17 (2016)
DOI:10.1016/j.dadmes.2016.04.032
 9. 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”
(査読有) JPS Conf. Proc. **11** 20007 (2016)
DOI:http://dx.doi.org/10.7566/JSPSC.11.020007
 10. **Shunsuke Kurosawa**, Rikito Murakami, Akihiro Yamaji, Yasuhiro Shoji, Jan Pejchal, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
“Radiation Hardness of Ce:(Gd, La)₂Si₂O₇ Scintillator using 80-MeV Alpha Rays
(査読有) JPS Conf. Proc. **11** 20002 (2016)
DOI:10.7566/JSPSC.11.020002
 11. 黒澤 俊介、庄子 育宏、宍戸 統悦、村上 力輝斗、堀合 毅彦、横田 有為、鎌田 圭、吉川 彰
資源探査をめざした Ce 添加 (Gd,La)₂Si₂O₇ シンチレータの開発
(査読有) 日本結晶成長学会誌 **43** (1) pp. 47 – 53(2016)
- [学会発表] (計 135 件)
1. 黒澤 俊介
「放射線検出用の塩化物シンチレータ素子の開発とその現状」
第 366 回蛍光体同学会講演
2017 年 2 月 17 日発表、化学会館ホール (東京) (招待講演、口頭発表)
 2. **Shunsuke Kurosawa**, Toetsu Shishido, Takahiko Horiai, Takamasa Sugawara, Kunio Yubuta, Pejchal Jan, Akihiro Yamaji, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
“Optical Properties of Nd-doped (Gd, La)₂Si₂O₇ Crystal”
The 10th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-10, 2016)
2016 年 12 月 06 日発表、台北(台湾) (口頭発表)
 3. 黒澤 俊介
「ガドリニウム・パイロシリケート型シンチレータの開発とその評価と応用」
UVSOR シンポジウム 2016
2016 年 10 月 29 日発表、分子研 (岡崎) (招待講演、口頭発表)

4. **Shunsuke Kurosawa**, Koichi Harata, Hiroyuki Chiba, Akihiro Yamaji, Jan Pejchal, Yuji Ohashi, Mototaka Arakawa, Kei Kamada, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa
 “Luminescent Properties of Rare-Earth-Doped Lu₂Hf₂O₇ Ceramics”
 The 6th International Workshop on Photoluminescence in RARE EARTHS (PRE16)
 2016年6月10日発表、グリーンビル(米国) (口頭発表)
 5. Takahiko Horiai, Rikito Murakami, **Shunsuke Kurosawa**, Yasuhiro Shoji, Akihiro Yamaji, Jan Pejchal, Yuji Ohashi, Mototaka Arakawa, Kei Kamada, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa
 “The Divalent Codoping Effect of Ce-Doped (Gd, La)₂Si₂O₇ Single Crystals”
 The 6th International Workshop on Photoluminescence in RARE EARTHS (PRE16)
 2016年6月9日発表、グリーンビル(米国) (口頭発表)
 6. **S. Kurosawa**, Y. Shoji, R. Murakami, T. Horiai, Y. Ohashi, Y. Yokota, K. Kamada, A. Yoshikawa
 “Development of a Position-Sensitive Gamma-Ray Camera Using Ce:La-GPS Scintillator and an MPPC Array”
 2016 IEEE Symposium on Radiation Measurements and Applications (SORMA West 016)
 2016年5月24日発表、パークレー(米国) (口頭発表)
 7. **Shunsuke Kurosawa**, Koichi Harata, Hiroaki Chiba, Yuji Ohashi, Kei Kamada, Yuui Yokota, Akira Yoshikawa
 “Luminescent Study on Rare Earth Doped Hafnium Based Transparent Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering Method”
 The 7th International Symposium on Optical Materials (IS-OM7)
 2016年3月04日発表、リヨン(フランス) (招待講演、口頭発表)
 8. **Shunsuke Kurosawa**, Rikito Murakami, Akihiro Yamaji, Yasuhiro Shoji, Jan Pejchal, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa
 Radiation Hardness of Ce:(La, Gd)₂Si₂O₇ Scintillator the First International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses (ISR2016)
 2016年01月20日発表、KEK(つくば) (口頭発表)
 9. **S. Kurosawa**, T. Shishido, A. Yamaji, R. Murakami, T. Horiai, T. Sugawara, A. Nomura, K. Yubuta, Y. Shoji, Y. Yokota, J. Pejchal, Y. Ohashi, K. Kamada, A. Yoshikawa
 “Development of Cr-doped oxide crystals for red and near infra-red emission scintillators by the Floating Zone method”
 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015)
 2015年9月23日発表、タルトゥ(エストニア) (口頭発表)
 10. **黒澤 俊介**
 Ce添加(Gd, La)₂Si₂O₇ ガドリニウムベースのシンチレータ開発とその発光特性
 山形大学理学部セミナー
 2015年07月31日発表、山形大学(山形) (口頭発表、招待講演)
 11. **S. Kurosawa**, Y. Shoji, R. Murakami, M. Kitaura, V. Jarý, J. Pejchal, Y. Ohashi, Y. Yokota, K. Kamada, A. Onishi, M. Nikl, A. Yoshikawa
 “Scintillation Properties of “Large Size Ce:La-GPS Crystals Grown by the Czochralski Process”
 13th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT2015)
 2015年06月11日発表、パークレー(米国) (口頭発表)
- [その他]
 ホームページ等
<http://yoshikawa-lab.imr.tohoku.ac.jp/personal/kurosawa/index.html>
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 黒澤 俊介 (KUROSAWA, Shunsuke)
 東北大学 未来科学技術共同研究センター・准教授
 山形大学 理学部・助教
 研究者番号：80613637