

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820408

研究課題名(和文) レーザー結晶を利用した近赤外発光Nd<sup>3+</sup>添加ペロブスカイト型シンチレータの開発

研究課題名(英文) Development of near-infrared emitted scintillator with Nd-doped perovskite laser crystal

研究代表者

藤本 裕 (FUJIMOTO, YUTAKA)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60639582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、Nd<sup>3+</sup>イオンの禁制遷移を利用した近赤外発光型ペロブスカイト結晶シンチレータを開発を目的とし、サンプルの合成から、光学特性(透過率、反射率、屈折率、蛍光)及び放射線応答特性評価(シンチレーション、減衰時定数、発光量、温度特性、線量応答性、熱蛍光、輝尽蛍光)を統合的に行うことで、広線量率範囲において、近赤外発光による線量評価が可能な材料の開発を目指している。研究の結果、Ndを0.5-1.0 mol%添加した(Y, Lu)AlO<sub>3</sub>系結晶が近赤外域において高い透明性を有し、高い検出効率と高い発光強度、優れた線量応答性を有するシンチレータであることが見出された。

研究成果の概要(英文)：This study is about development of near-infrared emitted scintillators using Nd<sup>3+</sup>-doped perovskite crystals. The study was performed with the evaluation of the optical properties (transmittance, reflectance, refraction, PL) and radiation response properties (radioluminescence, decay time, light yield, temperature dependency, dose response, TL, OSL). As a result of the study, we found that the 0.5-1.0 mol% Nd-doped (Y, Lu)AlO<sub>3</sub> crystals indicate excellent scintillation performance such as high transmittance in the near-infrared regions, high detection efficiency, high emission intensity, good dose response.

研究分野：発光物理

キーワード：シンチレータ 近赤外発光 ペロブスカイト結晶

## 1. 研究開始当初の背景

核医学をはじめ、セキュリティや資源探査、宇宙・素粒子物理など幅広い分野において利用されている放射線検出器は、一般に放射線を数eV程度の光子に変換するシンチレータ、その蛍光を受ける微弱光検出器とから構成されており、事実上、最終製品の性能を左右する素子となっている。シンチレーションを受ける微弱光検出器には、主に光電子増倍管(PMT)やSi半導体検出器(PD)が主流であり、その最高感度波長領域は、PMTでは300-450nm、PDでは600nm以上となっていることから、これらと組み合わせるシンチレータも、この波長領域で発光する材料に限定されてきた。前者の代表例がCe<sup>3+</sup>の5d-4d許容遷移を利用したLSOであり、後者は6s-6p内殻遷移によるTl:CsI、BGOなどである。しかしながら近年、バイオイメージングや、半導体及び太陽電池評価技術の発達に伴い、より長波長領域(800-1500nm)に感度を持つ検出器の開発が進んでいる。そこで本研究では、今後広がるであろう近赤外光検出技術の発展を見据え、近赤外波長領域で発光する無機シンチレータの開発を行う。達成目標としては、近赤外受光器と組み合わせ、積分型ガンマ線計測において、10-10<sup>5</sup> mSv/hrの線量率範囲で動作することとする。

近赤外蛍光体の研究としては、古くはレーザー媒質が著名であり、Nd<sup>3+</sup>やYb<sup>3+</sup>といった希土類元素が発光中心として用いられている。これらの元素は4f軌道内での禁制遷移による近赤外波長領域の発光を示す。特に上記二つの発光中心元素においては、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)を中心としたガーネットホストに添加することで、近赤外光励起による高効率なレーザー発振を実現し、今なお実用材料として高い信頼を得ている。一方、近赤外で発光するシンチレータに関しては、90年代後半に米国ローレンスバークレーのグループが論文を一報出したのみで(Moses et al., IEEE TNS 45, 462, 1998)、それ以降は行われていない。その理由としては、近赤外発光が一般的な高感度光検出器であるPMTの波長感度特性とのマッチングが悪く、実用に繋がりにくいという点が挙げられるが、近年、近赤外領域にも高い感度を有する半導体型光検出の開発が進んできている。私が所属する研究グループは、そういった状況に着目し、近赤外発光シンチレータの開発を先行して行っており、既に関連論文(T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto et al., Opt. Mater., 631 (2011) 54-57; A. Yamaji, H. Ogino, Y. Fujimoto, et al., Opt. Mat. 56 (2013) 116-119)も二報発表して

いる状況である。特に、Nd:YAGシンチレータにおいては、X線及びγ線励起時に、高い発光強度及び発光量を示すことが確認されている。このことから、近赤外発光シンチレータ開発においては、レーザー媒質として高効率な物質が有効であり、また、その設計指針も活用できるという知見が得られた。しかしながら、Nd:YAGにおいては、密度及び有効原子番号が4.55 g/cm<sup>3</sup>、29.5と小さく、検出効率の低さが課題となっている。

## 2. 研究の目的

本研究は、Nd<sup>3+</sup>イオンの禁制遷移を利用した近赤外発光型ペロブスカイト結晶シンチレータを開発を目的とし、サンプルの合成から、光学特性(透過率、反射率、屈折率、蛍光波長、蛍光寿命、量子収率)及び放射線応答特性評価(シンチレーション発光波長、減衰時定数、発光量、温度特性、エネルギー応答の線形性、熱ルミネッセンス:TSL、光刺激ルミネッセンス:OSL)を統合的に行うことで、広線量率範囲において、近赤外発光による線量評価が可能な材料の開発を目指す。

## 3. 研究の方法

前述のように、近赤外発光シンチレータの開発には、レーザー媒質としての設計及び知見を取り入れつつ、シンチレータに求められる特性を満たす必要がある。そのため確実性の高い方法として、Nd:YAGよりも密度及び有効原子番号が大きいレーザー材料を利用する方法が考えられる。これにより、近赤外発光の性能を十分に担保しつつ、シンチレータとして、X線及びγ線に対する高い検出効率が期待できる。そこで、私が注目した物質が、Nd:YAG同様にレーザー媒質として知られているNd<sup>3+</sup>を添加したYAlO<sub>3</sub>(YAP)ペロブスカイト型結晶である。この結晶は、Nd:YAGと同等の近赤外発光によるレーザー発振効率を示すと同時に、密度及び有効原子番号が5.37 g/cm<sup>3</sup>、31.4と大きい。また、Y<sup>3+</sup>サイトをLu<sup>3+</sup>やLa<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>に置換することで、更なる検出効率の改善も可能である(e.g., LuAlO<sub>3</sub>でZ<sub>eff</sub>=64)。研究期間内に(1)近赤外発光波長に対して、高い透明性を有するペロブスカイト型結晶作製技術を確立し、シンチレーション特性に対する(2)Nd添加濃度及び(3)ホスト結晶組成の最適化を行うことで、広線量率範囲において、近赤外発光による線量評価が可能な材料の開発を達成する。

## 4. 研究成果

本研究では、(1)近赤外発光波長に対して、高い透明性を有するペロブスカイト

型結晶作製技術の確立を行うべく、合成条件の最適化を行った。研究当初、合成後の冷却過程におけるクラックの発生が問題となった。その原因として、結晶化の際の熱歪が挙げられ、これに対して合成炉内の温度勾配の改善を行った。具体的には、原料棒と種結晶の引下げを低速にすることで、結晶化をゆっくりと行い、温度勾配を小さくした。これにより、クラックフリーの結晶サンプルを得ることに成功した。続いて、近赤外域の透過率向上のため、合成雰囲気最適化を行った。近赤外域の透過率の低下は、酸素欠損に起因すると推測し、雰囲気ガスに酸素を混合させた Ar-O<sub>2</sub> ガスを選択した。その結果、透過率は 80-90%近い値まで向上した。ちなみに、還元性ガス雰囲気(Ar-H<sub>2</sub>)にて行った場合は、可視域から近赤外域にかけて著しい透過率の低下が見られ、このことから結晶中の酸素イオンが大きく影響していると考えられる。(2)Nd 添加濃度の検証においては、希土類イオンに対して、1-10mol%の Nd 添加濃度の範囲で実施した。各濃度で、シンチレーション特性を評価した結果、0.5-1.0 mol%で添加したものが、高い近赤外発光強度を示していた。(3)ホスト結晶組成の検討では、Y<sup>3+</sup>サイトを Lu<sup>3+</sup>や La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>に置換し、近赤外発光強度の比較を行った。比較の結果、Lu<sup>3+</sup>で置換した(Y-Lu)AlO<sub>3</sub>系結晶が高い蛍光強度を維持しつつ、検出効率の改善(=実行原子番号の増加)が可能であることが見出された。上記3つの検証内容を踏まえ、近赤外シンチレータとして最適な組成は、Ndを0.5-1.0 mol%添加した(Y-Lu)AlO<sub>3</sub>系結晶であると結論づけられる。

##### 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47件)(査読付き)

1. T. Yanagida, J. Ueda, H. Masai, Y. Fujimoto, S. Tanabe “Optical and scintillation properties of Ce-doped 34Li<sub>2</sub>O-5MgO-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-51SiO<sub>2</sub> glass” J. Non-Cryst. Solids, 431 (2016) 140-144.  
doi:10.1016/j.jnoncrsol.2015.04.033
2. Y. Fujimoto, T. Yanagida, M. Koshimizu, and K. Asai, “Photoluminescence and Scintillation Properties of SiO<sub>2</sub> Glass Activated with Eu<sup>2+</sup>” Sensors. Mater., 27 (3) (2015) 263–268.  
doi: 10.18494/SAM.2015.1064
3. Y. Fujimoto, T. Yanagida, M. Koshimizu, and K. Asai, “Photo-stimulated luminescence and thermoluminescence properties of CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals activated with Ce<sup>3+</sup>” Opt. Mater., 41 (2015) 49-52.  
doi:10.1016/j.optmat.2014.11.049
4. H. Nanto, R. Nakagawa, Y. Takei, K. Hirasawa, Y. Miyamoto, H. Masai, T. Kurabori, T. Yanagida, and Y. Fujimoto “Optically Stimulated Luminescence in X-ray irradiated xSnO-(25-x)SrO-75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass” Nucl. Instrum. Meth- A, 784 (2015) 14-16.  
doi:10.1016/j.nima.2014.12.033
5. K. Watanabe, T. Yamazaki, D. Sugimoto, A. Yamazaki, A. Uritani, T. Iguchi, K. Fukuda, S. Ishidu, T. Yanagida, and Y. Fujimoto “Wavelength-shifting fiber signal readout From Transparent Rubber SheeT (TRUST) type LiCaAlF<sub>6</sub> neutron scintillator” Nucl. Instrum. Meth- A, 784 (2015) 260-263.  
doi:10.1016/j.nima.2014.11.109
6. K. Fukuda, T. Yanagida, and Y. Fujimoto “Thermally and optically stimulated radiative processes in Eu and Y co-doped LiCaAlF<sub>6</sub> crystal” Nucl. Instrum. Meth-A, 784 (2015) 29-32.  
doi:10.1016/j.nima.2014.12.039
7. H. Masai, Y. Hino, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Tokuda, “High energy-transfer rate from Sn<sup>2+</sup> to Mn<sup>2+</sup> in phosphate glasses” Opt. Mater. Express, 5 (2015) 617-622.  
doi:10.1364/OME.5.000617
8. T. Yanagida, M. Koshimizu, S. Kurashima, K. Iwamatsu, A. Kimura, M. Taguchi, Y. Fujimoto, K. Asai “Linear energy transfer effects on time profiles of scintillation of

- Ce-doped LiCaAlF<sub>6</sub> crystals” Nucl. Instrum. Meth-B., 365 (2015) 529-532.  
doi:10.1016/j.nimb.2015.07.065
9. H. Nanto, R. Nakagawa, T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, K. Fukuda, Y. Miyamoto, K. Hirasawa, and Y. Takei, “Optically Stimulated Luminescence in Tm-Doped Calcium Fluoride Phosphor Crystal for Application to A Novel Passive Type Dosimeter” Sensor. Mater., 27 (3) (2015) 277–282.  
<http://dx.doi.org/10.18494/SAM.2015.1066>
  10. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, Y. Futami, Radiation induced luminescence properties of pure and Sn-doped 60ZnO-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” Phys. Chem. Glass-B, accepted (2015).
  11. H. Masai, T. Yanagida, and **Y. Fujimoto** “Photo- and Radio- luminescence and of ZnO-precipitated Glass-Ceramics” Sensor. Mater., 27 (3) (2015) 277-282.  
<http://dx.doi.org/10.18494/SAM.2015.1061>
  12. H. Masai, Y. Hino, T. Yanagida, and **Y. Fujimoto**, “Photoluminescence and radioluminescence properties of MnO-doped SnO–ZnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses” Opt. Mater., 42 (2015) 381-384.  
doi:10.1016/j.optmat.2015.01.031
  13. K. Yamanoi, T. Murata, T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, M. J. F. Empizo, Y. Arikawa, N. Sarukura, T. Norimatsu, H. Azechi, S. Fujino, H. Yoshida, N. Satoh, and H. Kan “Scintillation and Optical Properties of Ce-doped Fluoride glass” Sensor. Mater., 27 (3) (2015) 229-235.  
<http://dx.doi.org/10.18494/SAM.2015.1060>
  14. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, S. Ishizu, K. Fukuda “Optical and scintillation properties of Nd differently doped YLiF<sub>4</sub> from VUV to NIR wavelengths” Opt. Mater., 41 (2015) 36-40.  
doi:10.1016/j.optmat.2014.10.043
  15. T. Yanagida, K. Watanabe, and **Y. Fujimoto**, “Comparative study of neutron and gamma-ray pulse shape discrimination of anthracene, stilbene, and p-terphenyl” Nucl. Instrum. Meth-A, 784 (2015) 111-114.  
doi:10.1016/j.nima.2014.12.031
  16. M. Koshimizu, G.H.V. Bertrand, M. Hamel, S. Kishimoto, R. Haruki, F. Nishikido, T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, and K. Asai “X-Ray Detection Capability of Bismuth-Loaded Plastic Scintillators” Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015) 102202.  
DOI: 10.7567/JJAP.54.102202
  17. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, and Y. Futami “Comparative study of optical and scintillation responses of SNGS and LTGA crystals” Sensor. Mater., 27 (3) (2015) 247–253.  
<http://dx.doi.org/10.18494/SAM.2015.1062>
  18. H. Masai, Y. Yamada, S. Okumura, T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, and Y. Kanemitsu “Photoluminescence of monovalent indium centres in phosphate glass” Scientific Reports 5 (2015) 13646.  
doi:10.1038/srep13646
  19. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, M. Koshimizu, and K. Fukuda “Scintillation properties of CdF<sub>2</sub> crystal” J. Lumin., 157 (2015) 293-296.  
doi:10.1016/j.jlumin.2014.09.013
  20. M. Koshimizu, K. Iwamatsu, M. Taguchi, S. Kurashima, A. Kimura, T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, K. Watanabe, and K. Asai “Influence of linear energy transfer on the scintillation decay behavior in a lithium glass scintillator” J. Lumin., 169 (2015) 678-681.  
doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.015
  21. **Y. Fujimoto**, T. Yanagida, H. Yagi, T.

- Yanagitani, and V. Chani, "Comparative study of intrinsic luminescence in undoped transparent ceramic and single crystal garnet scintillators" *Opt. Mater.*, 36 (2014) 1926-1929.  
doi:10.1016/j.optmat.2014.06.019
22. **Y. Fujimoto**, A. Yamaji, T. Yanagida, and K. Fukuda, "Luminescence properties and thermal neutron response of  ${}^6\text{Li}$ -loaded fluoride eutectics" *Rad. Meas.*, 71 (2014) 509-512.  
doi:10.1016/j.radmeas.2014.06.007
  23. **Y. Fujimoto**, T. Yanagida, Y. Futami, and H. Masai, "Fluorescence properties and radiation response of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53 (2014) 05FK05.  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05FK05>
  24. **Y. Fujimoto** and T. Yanagida, "Basic optical and radiation response properties of Lumilass-B fluorescent glass" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53 (2014) 082602.  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.082602>
  25. K. Watanabe, Y. Kondo, A. Yamazaki, A. Uritani, T. Iguchi, N. Kawaguchi, K. Fukuda, S. Ishizu, T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, and A. Yoshikawa "Study on fast luminescence component induced by gamma-rays in Ce doped  $\text{LiCaAlF}_6$  scintillators" *Rad. Meas.*, 71 (2014) 158-161.  
doi:10.1016/j.radmeas.2014.02.019
  26. D. Sugimoto, K. Watanabe, K. Hirota, A. Yamazaki, A. Uritani, T. Iguchi, K. Fukuda, S. Ishizu, N. Kawaguchi, T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, A. Yoshikawa, H. Hasemi, K. Kino, and Y. Kiyonagi "Neutron TOF Experiments Using Transparent Rubber Sheet Type Neutron Detector with Dispersed Small Pieces of  $\text{LiCaAlF}_6$  Scintillator" *Phys. Procedia*, 60 (2014) 349-355.  
doi:10.1016/j.phpro.2014.11.047
  27. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, and K. Watanabe "Dopant concentration dependence on radiation induced positive hysteresis of  $\text{Ce:GSO}$  and  $\text{Ce:GSOZ}$ " *Radiat. Meas.*, 61C (2014) 16-20.  
doi:10.1016/j.radmeas.2013.12.006
  28. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, M. Miyamoto, and H. Sekiwa "Optical and Scintillation Properties of Cd Doped ZnO Film" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53 (2014) 02BC13.  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.02BC13>
  29. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, K. Watanabe, and K. Fukuda "Dosimeter properties of Ce and Eu doped  $\text{LiCaAlF}_6$ " *Rad. Meas.*, 71 (2014) 148-152.  
doi:10.1016/j.radmeas.2014.02.021
  30. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, T. Ito, K. Uchiyama, and K. Mori "Development of X-ray induced afterglow characterization system" *Appl. Phys. Exp.*, 7 (2014) 062401.  
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.062401>
  31. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, K. Watanabe, K. Fukuda, N. Kawaguchi, Y. Miyamoto, and H. Nanto "Scintillation and Optical Stimulated Luminescence of Ce doped  $\text{CaF}_2$ " *Rad. Meas.*, 71 (2014) 162-165.  
doi:10.1016/j.radmeas.2014.03.020
  32. T. Yanagida, **Y. Fujimoto**, and M. Koshimizu "Evaluation of scintillation properties of  $\text{GaN}$ " *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 12 (2014) 396-399.  
<http://doi.org/10.1380/ejsnt.2014.396>
  33. T. Yanagida, K. Watanabe, **Y. Fujimoto**, A. Uritani, H. Yagi, and T. Yanagitani "Scintillation properties of composite ceramic YAG and its capability on pulse shape discrimination" *J. Ceram. Soc. Jpn.*,

122 (2014) 1016-1019.

<http://doi.org/10.2109/jcersj2.122.1016>

上記、他 14 報。

〔学会発表〕(計 14 件)

1. **Y. Fujimoto**, T. Yanagida, M. Koshimizu, T. Yahaba, H. Tanaka, K. Saeki, K. Asai, “Dosimeter properties of Ce<sup>3+</sup>-doped YLiF<sub>4</sub> crystal” IWIRM 11, 4-7 Dec., Chiyoda Technol Corporation, Oarai, Japan (2015).
2. **Y. Fujimoto**, T. Yanagida, K. Fukuda, M. Koshimizu, K. Asai, Thermoluminescence and photo-stimulated-luminescence properties of Ce<sup>3+</sup>-doped YLiF<sub>4</sub> crystal The 3rd International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors DFW 2015, 9-13 Nov., Texas, US (2015).
3. **Y. Fujimoto**, T. Yahaba, H. Tanaka, T. Yanagida, M. Koshimizu, K. Asai, Optical and dosimeter properties of Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based glasses STAC-9 19-21 Oct., Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan (2015).
4. **Y. Fujimoto**, K. Saeki, H. Tanaka, T. Yanagida, T. Yanagida, M. Koshimizu, K. Asai, Photoluminescence and radiation properties of Ce<sup>3+</sup>-doped CsCsCl<sub>3</sub> crystalline scintillator, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices 31st August to 4th September 2015, Budva, Montenegro.
5. **Y. Fujimoto**, T. Yanagida, M. Koshimizu, K. Asai “Basic properties of undoped calcium orthoborate crystal for radiation dosimetry” 2014 Symposium of Radiation Measurements and Applications (SORMA XV), June 9-12, Michigan, US (2014).
6. **Y. Fujimoto**, T. Yanagida, M. Asai, K. Asai “PL, PSL and TL properties of CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal activated with Ce<sup>3+</sup>” 5th

International Workshop on  
PHOTOLUMINESCENCE IN RARE  
EARTHS (PRE'14): PHOTONIC  
MATERIALS AND DEVICES, May 13-16,  
2014, San Sebastian, Spain (2014).

上記、他 8 件。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
藤本 裕 (FUJIMOTO, Yutaka)  
東北大学大学院工学研究科・助教  
研究者番号：60639582

(2)研究分担者 ( )

研究者番号：

(3)連携研究者 ( )

研究者番号：