

平成 21 年 6 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760474
 研究課題名 (和文) ペロブスカイト型アルミニウム複合酸化物を用いた高性能シンチレータ材料の開発
 研究課題名 (英文) Development for high-performance scintillator of complex aluminate with perovskite-type single crystal
 研究代表者
 原田 祥久 (HARADA YOSHIHISA)
 独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員
 研究者番号：70357820

研究成果の概要：ガンマ線を用いた医療用画像診断技術において、従来性能を上回る新しい高性能シンチレータの開発が望まれている。本研究では、高性能なシンチレーション機能が期待されるペロブスカイト型アルミニウム複合酸化物 $REAlO_3$ (RE:希土類元素) を対象に、希土類元素をアクティベートさせ、その最適な単結晶育成条件の探索を行い、ナノ・マイクロレベルに至る観点からシンチレーション機能を明かにすることにより基礎的知見を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	0	1,800,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	450,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：結晶成長、構造・機能材料、セラミックス、光物性、放射線・X線・粒

1. 研究開始当初の背景

近年、放射線の応用・必要性が急速に拡大してきている。特に、医療分野では最新の医療用画像診断装置として PET (Positron Emission Tomography) が注目されている。PET は、放射線アイソトープで標識された薬剤を体内へ投与し、薬剤中の陽電子と電子が結合・消滅の際に生じるガンマ線の動態及び分布を画像化させる。すなわち、薬剤から生じるガンマ線を計測する検出器 (シンチレータ) が性能を大きく左右する。しかしながら、現状での分解能は約 5 mm 程度であり、小さな病原を検出できない。そこ

で、時間情報を取り入れた次世代 PET (例えば、TOF (Time Of Flight)-PET) の開発に着手しつつあり、それに使用できる高感度、高解像度を兼ね備えた新しいシンチレータの開発が急務となっている。

シンチレータとは、微量添加した不純物元素がアクティベータとして働き、ガンマ線によって d-f 遷移などによって光を放出する透明結晶である。したがって、シンチレータ開発における工学上のキーは、アクティベータの選定、ホスト材料の選定、結晶育成法にある。これらが発光強度・減衰時間に大きな影響を与える。また、ホスト

材料中への第3元素の添加もそれらに大きな影響を与える。

2. 研究の目的

本研究では、ペロブスカイト型アルミニウム複合酸化物系シンチレータ材料を用いた次世代型の高性能 PET システムへの適用を目指し、以下に示す3つ事項を明らかにすることを目的とする。

(1) 単結晶育成に関する最適な成長条件を明らかにする。

(2) 光機能特性、シンチレーション特性・機構を明らかにする。

(3) ペロブスカイト型アルミニウム複合酸化物 REAlO_3 (RE:希土類元素)を用いた新しい高性能シンチレータ材料を開発する。

3. 研究の方法

(1) 試料

本実験では、試料として CeO_2 (純度 99.99%), Pr_2O_3 (99.99%), Nd_2O_3 (純度 99.99%), Gd_2O_3 (純度 99.99%), Y_2O_3 (純度 99.99%), Al_2O_3 (純度 99.99%), Lu_2O_3 (純度 99.9%) の高純度粉末を用いた。これらの粉末はエタノールを用い湿式混合し、24 時間以上十分乾燥させた後、静水圧プレスにより加圧成形し棒状の試料を作製した。その後、棒状に作製した試料は、 $1400^\circ\text{C} \cdot 48$ 時間および $1500^\circ\text{C} \cdot 3$ 時間の大気中で熱処理を行った。

(2) 単結晶育成

単結晶作製には、ハロゲンランプ四楕円型帯域溶融炉 (FZ 法) あるいはチョクラルスキー型引上炉 (CZ 法) を用いた。FZ 法では、成長速度 3-5mm/h、回転数 20-30rpm、30ml/min の流速の O_2 ガス雰囲気中で行った。また、CZ 法では成長速度 5mm/h、回転数 30rpm、1l/min の流速の Ar ガス雰囲気中で行った。作製した試料は約 $2 \times 2 \times 5$ mm 試験片に加工・研磨した後、X 線回折・組成分析および SEM による表面観察を行った。

(3) シンチレーション特性評価

X 線励起発光による発光波長測定では、長方形試料の五面を PTFE テープで覆い、覆っていない一面を光ファイバケーブルの先端に光学接着剤を用いて接着した。光ファイバケーブルは FICS 分光器に接続し、CCD 検出器を介して測定を行った。なお、X 線の出力は 40kV、30mA の条件下にて暗室にて測定を行った。

シンチレーション発光測定には ^{137}Cs の γ 線源を用いて、試料を光電子増倍管 (PMT, H8643) に光学接着剤を用いて接着し、その試料の側面は PTFE テープで、その外側には黒いビニールテープで外の光が入らないように覆った。PMT はアンプおよびマルチチャン

ネルアナライザー (MCA) に接続し、その発光スペクトルを測定した。なお、PMT には 1.7kV の電圧をかけた。

一方、減衰時間の測定には PMT から直接オシロスコープに接続し、測定を行った。なお、PMT には 1.7kV の電圧をかけた。

4. 研究成果

(1) 組織観察

図 1 には CZ 法によって作製した 1.0mol%Ce を添加した YAlO_3 (YAP) を示す。直径約 20mm 程度の透明でかつクラックのない結晶が作製できた。図 2 には FZ 法によって作製した 1.0mol%Ce を添加した GdAlO_3 (GAP) を示す。直径約 4mm 程度のやや黄色がかった透明結晶が得られた。図 3 および 4 にはそれぞれの結晶の X 線回折の結果を示す。共に、100 方位に成長した斜方晶系ペロブスカイト型構造をもつ単結晶であることがわかる。

また、その他、Ce の添加量を 0.2, 5.0mol% と変化させた GAP 結晶と Pr あるいは Nd を 1.0mol% 添加した GAP 結晶および 1.0mol%Ce を添加し、Gd サイトに Lu を置換させた $\text{Gd}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{AlO}_3$ (GLuAP) も同様に FZ 法によって作製した。これらの試料において、Nd 添加ではやや茶色がかった透明の試料ができ、Pr 添加は黒く透明な試料を得た。一方、Ce を添加した試料は黄色がかった透明の試料となり、Ce 濃度の増大によって黄色の色合いが増加する傾向が見られた。Ce を 1.0mol% 添加し、Gd サイトを Lu で一部置換させた GLuAP は半透明となった。また、これらの試料は 0.2Ce:GAP を除き、どれも小さなクラックが見られた。

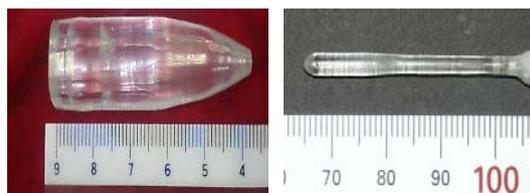


図 1 1.0mol%Ce:YAP 図 2 1.0mol%Ce:GAP

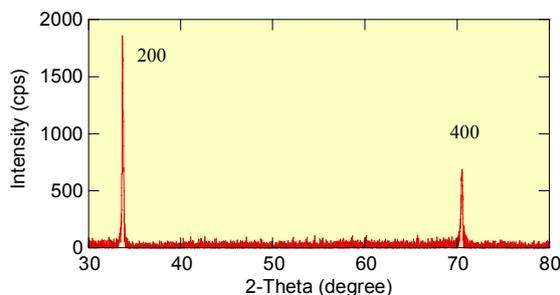


図 3 1.0mol%Ce:YAP の X 線回折結果

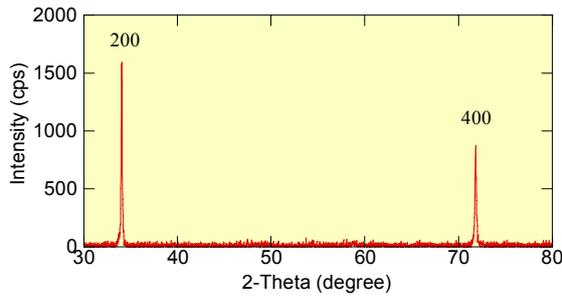


図4 1.0mol%Ce:GAPのX線回折結果

(2) X線励起発光による発光波長域の測定
 図5には1.0mol%Ce:YAPのX線励起スペクトルを示す。また、図中には市販のCe:GSO(Gd_2SiO_5)の測定結果も同様に示す。YAP系では377nm付近に大きなスペクトルが観察される。一方、GSOは431nm付近に観察される。これらはCeの4f-5d遷移による発光と思われる。

図6にはCe:GAPのX線励起スペクトルを示す。これらのスペクトルは420nm付近と600nm付近に観察される。1.0mol%Ceが最も大きなスペクトルが観察され、0.2mol%Ceが最も小さい。

図7には1.0mol%Ce:GLuAP, 1.0mol%Pr:GAP, 1.0mol%Nd:GAPの結果を示す。PrやNdの添加はあまり大きなスペクトルが観察されず、600nm付近にピークが見られる。一方、1.0mol%Ce:GLuAPは420nm付近と600nm付近に大きなスペクトルが観察される。

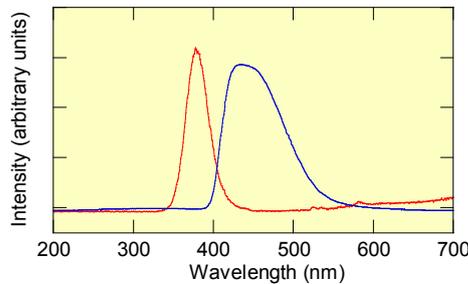


図5 1.0mol%Ce:YAPおよび市販のCe:GSOのX線励起スペクトル

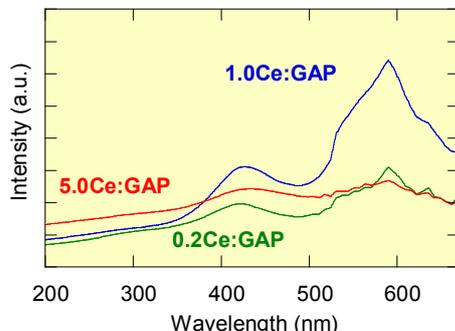


図6 Ceを添加したGAPのX線励起スペクトル

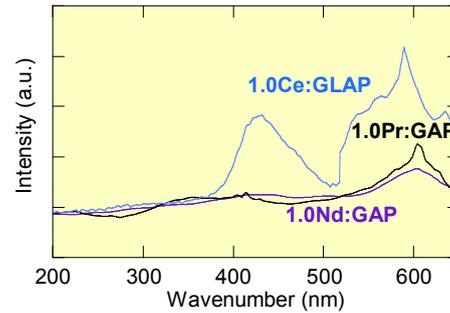


図7 1.0mol%Ce:GLuAP, 1.0mol%Pr:GAP, 1.0mol%Nd:GAPのX線励起スペクトル

(3) シンチレーション発光

図8には ^{137}Cs によって γ 線を励起させた1.0mol%Ce:YAPのシンチレーションスペクトルを示す。600チャンネル付近に大きなピークが見られる。このピークの半価幅からエネルギー分解能を求めることができる。その結果、YAP系は10.9%である。

図9にはCe:GAPのシンチレーションスペクトルを示す。1.0mol%Ceははっきりとしたピークが観察され、エネルギー分解能も約15%であることが分かる。一方、0.2mol%Ceや5.0mol%Ceでははっきりとしたピークが観察されず、エネルギー分解能を求めることができなかつた。

図10には1.0mol%Ce:GLuAP, 1.0mol%Pr:GAP, 1.0mol%Nd:GAPの結果を示す。PrやNdの添加ははっきりとしたピークが観察されず、エネルギー分解能を求めることができないが、1.0mol%Ce:GLuAPはややブロード的なピークが観察され、エネルギー分解能も約22%程度であった。以上のように、YAP系は発光量がGAP系よりも多く、エネルギー分解能にも優れることがわかつた。また、GAP系において1.0mol%Ceが最も発光量が多く、GdサイトにLuを置換させた場合も、ややブロード的なスペクトルになるが発光量は多くなることがわかつた。一方、NdやPr添加は結晶の色が茶色や黒色になったため、発光が吸収された可能性がある。また、0.2mol%Ceや5.0mol%Ceでは結晶にクラックが観察されたため、これらに発光が妨げられた可能性が考えられる。

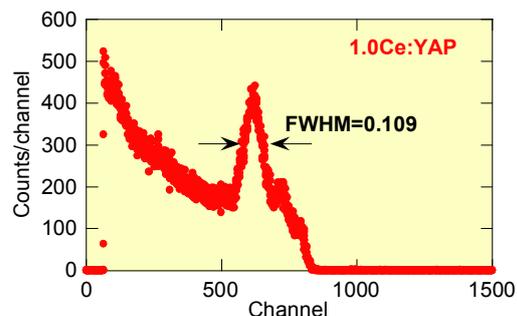


図8 1.0mol%Ce:YAPの γ 線励起スペクトル

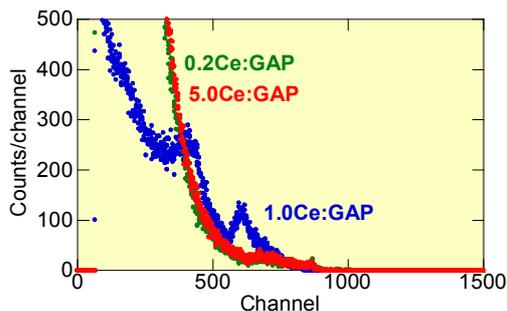


図9 Ceを添加したGAPの γ 線励起スペクトル

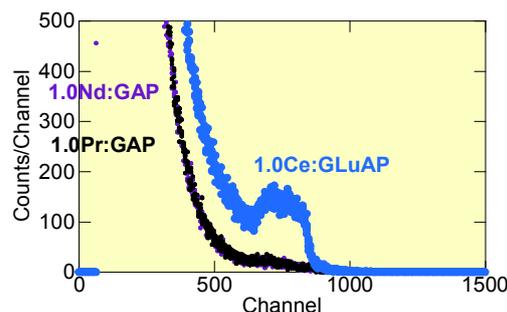


図10 1.0mol%Ce:GLuAP, 1.0mol%Pr:GAP, 1.0mol%Nd:GAPの γ 線励起スペクトル

(4) シンチレーション減衰時間

図11には ^{137}Cs の γ 線源によって測定した減衰時間測定結果を示す。図中には各成分の時間を示す。1.0mol%Ce:YAP系では3成分が観察され、高速成分は29nsとなることがわかる。

図12にはCeを添加したGAP系の結果を示す。1.0mol%Ceの添加した試料が最も高速で8.4nsである。次に0.2mol%Ceが15ns、5.0mol%Ceでは34nsである。

図13には1.0mol%Ce:GLuAP, 1.0mol%Pr:GAP, 1.0mol%Nd:GAPの結果を示す。1.0mol%Pr添加した試料は4.5nsと最も速く、1.0mol%Nd添加試料や1.0mol%Ce:GLuAPではそれぞれ19ns、16nsとなる。これは市販されているGSOが40nsであることからGAP系やYAP系はそれよりも時間分解能に優れていることがわかった。

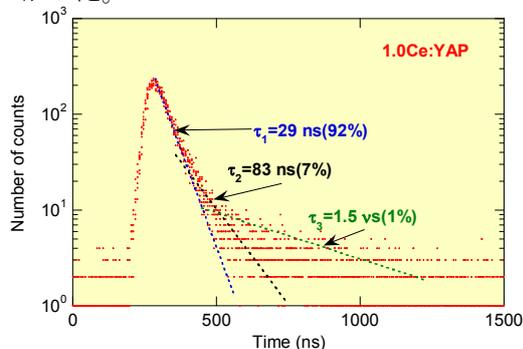


図11 1.0mol%Ce:YAP減衰時間スペクトル

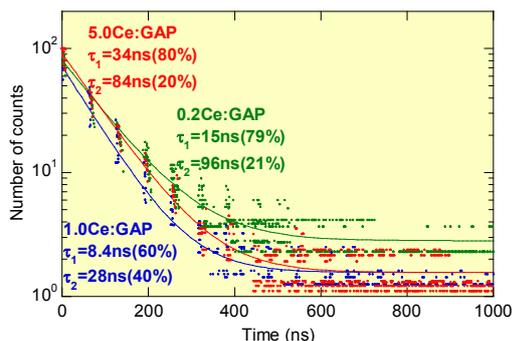


図12 Ceを添加したGAPの減衰時間スペクトル

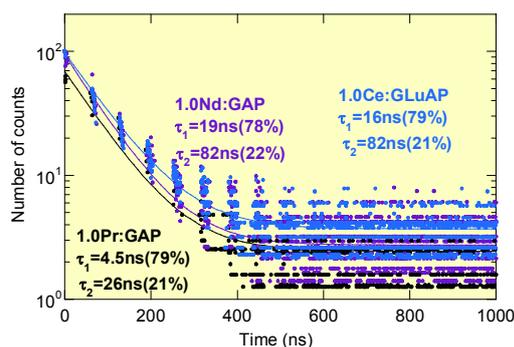


図13 1.0mol%Ce:GLuAP, 1.0mol%Pr:GAP, 1.0mol%Nd:GAPの減衰時間スペクトル

(5) まとめ

本研究では、ペロブスカイト型アルミニウム複合酸化物系シンチレータ材料を用いて以下に示す3つ事項を明らかにした。

- ① Ceを添加したYAPおよびCe, Pr, Ndを添加したGAP系およびGdサイトをLuで一部置換させた試料の単結晶育成に関する最適な成長条件を明らかにした。
- ② 作製した試料のX線励起発光による発光波長域、シンチレーション発光特性、エネルギー分解能、時間分解能のシンチレーション特性を明らかにした。
- ③ 本研究で作製したYAPは発光量および時間分解能において市販のGSOの特性を上回った。一方、GAP系では発光量が少なかったが、時間分解能に優れており、またLuなどの置換によって発光量を増やすことが明らかとなった。今後、透明でクラックのない結晶を作製することによって、従来よりも優れたシンチレータ材料となる可能性を示した。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計2件)

- ① 原田祥久、ペロブスカイト型アルミニウム複合酸化物のシンチレーション特性、日本金属学会 2008年秋期大会、2008年9月25日、熊本大学
- ② 原田祥久、Crystal Growth and Scintillation

Properties of Ce-doped Aluminate with
Perovskite-type Single-Crystal、33rd
International Conference and Exposition on
Advanced Ceramics and Composites、2009
年1月21日、Daytona Beach, FL, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 祥久 (HARADA YOSHIHISA)

産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究
部門・研究員

研究者番号：70357820