

機関番号：11301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760705

研究課題名 (和文) Si-APD 用透明セラミックス Ce:LuAG シンチレータの開発

研究課題名 (英文) Development of transparent ceramic Ce:LuAG scintillator for Si-APD readout

研究代表者

柳田 健之 (Yanagida Takayuki)

東北大学・多元物質科学研究所・産学官連携研究員

研究者番号：20517669

研究成果の概要 (和文)：

Si-APD 用の透明セラミックス Ce:LuAG シンチレータを開発した。Ce0.5%添加 LuAG においては、16000 ph/MeV の発光量を達成した。さらなる高特性化を目指し、バンドギャップエンジニアリングを行うため、Al サイトを Ga に置換していったところ、Al:Ga = 6:4 の比において、21000 ph/MeV の発光量を達成した。

研究成果の概要 (英文)：

We developed transparent ceramic Ce:LuAG scintillator for Si-APD readout. When 0.5% Ce was doped, Ce:LuAG exhibited a light yield of 16000 ph/MeV under gamma-ray excitation. In order to achieve higher scintillation properties by band gap engineering, we substituted Al to Ga. When the ratio of Al:Ga = 6:4, the absolute light yield reached to 21000 ph/MeV.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：シンチレータ、透明セラミック、ガーネット、ガンマ線、APD、放射線検出器

## 1. 研究開始当初の背景

核医学、資源探査、素粒子物理、セキュリティ、物流計測など広汎な応用範囲を持つ放射線検出器は、一般にシンチレータと、蛍光を受ける受光器(光電子増倍管:PMT、Si 半導体検出器:Si-PD)とから構成されており、事実上、最終製品の性能を決定する素子となっている。特に近年、PET-MRI 装置の実現が待望されており、そのために磁場不感な受光素子として内部増幅機能を持つアバランシェフォトダイオード (APD) を用いる研究が盛んに行われている。しかしながら、APD が

最高感度を示すのは 500 - 600 nm で発光するシンチレータと組み合わせた場合であり、現状では本波長域に適合した高性能なシンチレータがないという問題点が指摘されている。Tl:CsI、BGO など 6s6p 遷移に基づく発光を示すシンチレータでは、長波長領域で発光を示す一方、蛍光減衰時定数が数百 ns と、上述の応用現場で利用されるものとしては一桁足りない。そこで本研究では既存の Ce:LuAG シンチレータ (12000 ph/MeV、530 nm に蛍光波長ピーク) を透明セラミックス化し、APD と組合せることで従来の放

射線検出器を凌駕する特性を達成することを目的とする。

セラミックスは単結晶に比べて透明性を高めることが劇的に難しくなるが、機械的強度が強い、大型サンプルを作製しやすい、均一性が高い、歩留まりが良いためコスト低減が図れる、高融点物質開発に適するため、単結晶では不可能な化学的新組成が試せる、賦活剤を高濃度に添加できる等、単結晶と相補的な特徴を持っている。透明セラミックスシンチレータの研究は、1990年代に欧米(CERN、GE社)を中心に盛んに行われ、透光性(透過率~60%)セラミックスを得ることに成功した。2000年代に入り、ファイナセラミックスセンターの池末らはレーザー材料として透明Nd:YAG、Ce:YAGセラミックス(透過率~85%)を得ることに世界で初めて成功し、その後申請者らは世界で初めてCe:YAGセラミックスシンチレータ(530nmで発光)とAPDを組み合わせた次世代型放射線検出器の研究を行い、従来の単結晶Ce:YAG+PMTよりもエネルギー分解能、応答時間共に凌駕する結果を得た。Ce:YAGでの成功を元に、申請者は、ガンマ線に対する吸収確率を高めることを目的とし、YをGdに置換したCe:GYAGセラミックスシンチレータの開発に世界で初めて成功した。当該物質はCe:GSOを開発した日立化成社が単結晶作製を試みたが、発光が得られなかったものであり、セラミックスならではの化学組成が可能であることの強い証左となった。

Ce:LuAGに限らず、申請者が大学院生時代に研究を行った上述のCe:YAG、研究室で現在研究を進めているPr:LuAGに関しては、ホスト構成元素であるLuがAlのサイトに入ってしまう、所謂、“アンチサイト”が欠陥準位を構成し、そこに電子がトラップされて束縛励起子となるため、蛍光減衰時定数の遅い成分が混ざる、エネルギー分解能が低下する、等の問題が生じている。加えて、LuAG系ホストにおいては賦活剤となるCeやPrとホストの希土類サイト(Lu)のイオン半径差が大きいため、従来の融液成長に基づくバルク単結晶作製技術においては、偏析現象が生じ、Ce、Prともに0.2-0.3mol%しか添加できない。一般的なシンチレータの賦活剤濃度は0.5-数mol%程度であり、現状では発光中心量が絶対的に少ないために発光量を向上させることができない。そのため透明セラミックス化を行い、Ce添加濃度を劇的に増やすことで、高特性化を図ることを目的に当該研究を行った。

## 2. 研究の目的

前述の通り、Ce:LuAGは透明セラミックス化することで確実に特性が向上することが期待される物質である。単結晶においては、

Ce<sup>3+</sup>の偏析が激しいため、賦活剤を濃度消光が起きるまで均一性を保ったままで添加することができない。仮に、Ce:GSO並みまでCeを添加することが可能になれば、現状のより大きな発光量が期待される。また、単結晶Ce:LuAGでは、欠陥からの発光に起因する減衰の遅い成分が存在し、PET等高速応答が要求される装置開発においては問題となってきたが、上述の研究により、セラミックス化することで欠陥が光学測定において有意に検出できないほど低減させられることも明らかになっている。加えて、Ce:LuAGの作製には高融点が必要であり、単結晶作製においては技術的に困難な一面となるが、焼結法により作られるセラミックスでは、これは寧ろ作製時に有利な点となる。

研究期間内に達成する目標としては、透明(透過率80%以上)セラミックス作製技術を確立し、APD等の受光素子と合わせて、放射線応答が現状の構成(単結晶LuAG+PMT)を凌駕することまでを目標とする。具体的な数値目標としては、発光量20000ph/MeV以上(現状の約二倍)、エネルギー分解能5%台(@662keV、現状の約二倍)、蛍光減衰時定数70ns以内(現状より早い)とする。

## 3. 研究の方法

セラミックスは粒界、空孔、欠陥、不純物などにより光の散乱が起こり、そのため不透明になりやすい。透明化させるためには光学的等軸性の結晶構造のものを用い、かつ焼結時における温度・圧力条件を、粒界のサイズが発光波長以下になるように最適化せねばならない。加えて、高純度原料を用いて不純物の偏析をなくし、高密度化することにより空孔をなくすことも必要である。セラミックスは粒子が微細であり、成形体の充填密度が高いほど緻密になりやすく、高圧条件化を行うことで常圧条件よりも高密度化させることが可能となる。

手始めに単結晶において最大発光量を示しているCe 0.25mol%添加サンプルの作製を行った。一般にセラミックスは透明化させるのが困難であるため、幾度か合成を行い、温度勾配や圧力条件といったセラミックス作製条件を最適化した。サンプルを得た後は、数ミリ角へと加工研磨を行う。

作製したサンプルは以下のような化学系分析を行った。X線回折法による分析として、粉末X線回折法により、ターゲット組成が単相になっているか否かの確認、XRC(X-ray Rocking Curve)法により結晶性(特に、単位格子がミスなく繰り返して積層されているか否かの確認)を行った。その後、電子顕微鏡を用いた測定を行った。BEI(Back Scattered Electron Image)法では、反跳電子を検出することで構成元素の原子番号の高低が分か

ることを利用し、粒界での不純物分布の有無等を精査し、同時に粒径の均一性の評価も行う。EPMA (Electron Probe Micro-analysis) 法では、電子線励起で発生する特性 X 線を回折格子を経て検出する作業をステージを移動させつつ行うことで、発光中心が均質に分布しているか、濃度勾配ができていないか等の分析を行った。

化学系分析の後には、透過率、反射率、屈折率、蛍光波長などの光学特性評価を行った。反射率は屈折率を求めるために用い、屈折率は、その後反射材や光学接着剤などの受光素子へのアセンブリ法を検討するうえで重要なパラメータである。加えて、紫外線励起により発光波長の調査を行った。

光学特性評価の後には、Si-APD とのアセンブリを行い、研究室の保有するガンマ線源でもってガンマ線応答の評価を行った。単結晶 Ce:LuAG においては、アンチサイトからの欠陥準位を経由した長寿命発光成分が存在していたが、理論上、多結晶においては欠陥が存在しないか、あっても微量であるため、減衰時定数プロファイルは大きく変わることが予想される。蛍光寿命は私が開発したパルス X 線ストリークカメラシステムでもって決定した。加えて APD での測定では、絶対発光量 (photon/MeV) を決定することが可能である。単結晶 Ce:LuAG においては、この値は 12000 ph/MeV 程度であり、Ce:YAG の結果からは、同様組成のセラミックスを作製した場合でも同等の値を示すことが期待される。セラミックスの利点としては、Ce 濃度を増加させることで発光中心へのエネルギー輸送効率を高め、発光量を向上させることが挙げられるため、本評価における絶対発光量の把握は重要である。

#### 4. 研究成果

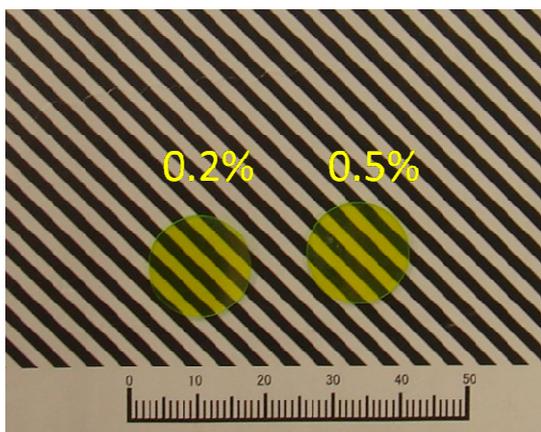


図 1 Ce 0.2 および 0.5% 添加 LuAG。

図 1 には真空焼結ののち、表面研磨を行った Ce 0.2 および 0.5% 添加 LuAG 透明セラミックスを示す。このように合成条件を確立することで、極めて透明度の高いサンプルを

得ることに成功した。

これらサンプルに放射線を照射したさいの発光スペクトルを図 2 に示す。図 2 では参考のため、単結晶 Ce:LuAG の結果も同時にプロットした。過去の Ce:YAG の研究でも示されていたように、セラミックス化によって発光波長が長波長側にシフトしている。傾向波長がシフトしている一方で、蛍光寿命などのほかの物理パラメータは変化しておらず、この原因はいまだ不明であり、さらなる研究が必要である。

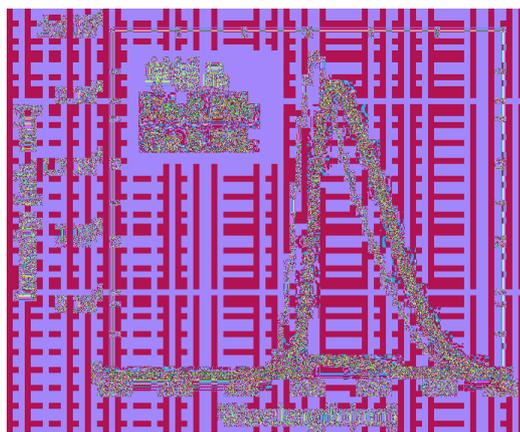


図 2 単結晶および透明セラミックス Ce:LuAG の放射線励起発光スペクトル。縦軸は任意であるため、この図から発光強度を比較することはできない。

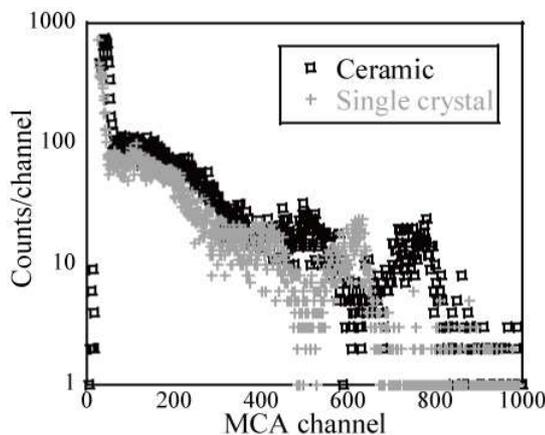


図 3  $^{137}\text{Cs}$  を照射した際の単結晶およびセラミックス Ce:LuAG のスペクトル。

Ce 濃度を変化させ、特製の最適化を行っていったところ、Ce が 0.5% で最大の発光量を示すことが分かった。図 3 は Ce 0.5% 添加透明セラミックスを単結晶と比較したパルス波高値スペクトルである。この結果と発光波長での量子効率を考慮した結果、Ce 0.5% 添加 LuAG の発光量は 16000 ph/MeV であり、従来よりは高いが、目標とする 20000 ph/MeV には今一步及ばなかった。

そこで新たな着想として、Al サイトを Ga に置換することで、バンドギャップ制御

を行うこととした。Ga を置換していくことで、LuAG のバンドギャップを徐々に小さくなっていき、最終的には欠陥に伴う準位と伝導体がエネルギー的にほぼ一致するまでに至り、その時点でエネルギーが欠陥準位に輸送されるのを防ぐことが可能である。Ga を Al に対して 0-100% 置換していったところ、Al:Ga 比が 6:4 において、最大の発光量を示した。図より、Ce:LuAG の光電吸収ピークは 390 ch 近辺に表れており、一方で Ga 置換を行ったサンプルのピークは 700 ch 前後に表れている。これらの結果から、量子効率までを考慮して、Ga 置換を行ったサンプルの発光量はおおよそ 21000 ph/MeV となった。この結果より、Ga を 40% 程度 Al に対して置換することで、目標とする 20000 ph/MeV 以上の発光量を達成した。同様の手法はほかのガーネット系シンチレータにも適用可能であると考えられ、今後とも研究を行っていきたいと考えている。

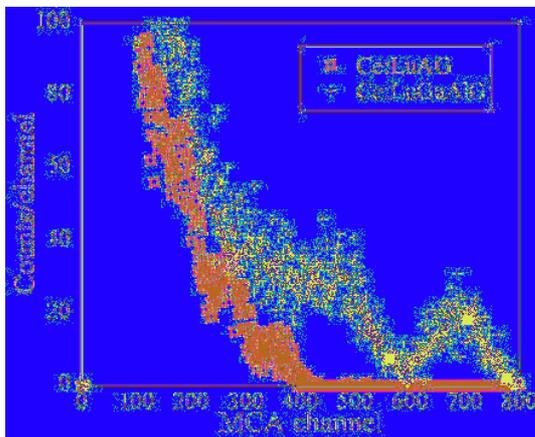


図 4  $^{137}\text{Cs}$  照射時の Ce:LuAG および Ce:Lu(AlGa)G の波高値スペクトル。

## 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 81 件)

81 編はすべて査読付、以下は主なものとして自身が主著の論文のみ。

1. T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, H. Yagi, T. Yanagitani  
"Scintillation properties of transparent ceramic and single crystalline Nd:YAG scintillators"  
Nucl. Instr. and Meth. A, 631, 54-57 (2011). 査読有
2. T. Yanagida, M. Sato, K. Kamada, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, V. Chani

- "Optical properties and gamma-ray response of Czochralski grown Pr:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> scintillating garnet crystals with different Pr content"  
Opt. Mat., 33 413-418 (2011). 査読有
3. T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, M. Sugiyama, Y. Furuya, A. Yamaji, Y. Yokota, A. Yoshikawa  
"Growth and scintillation properties of Pr doped YAP with different Pr concentrations"  
Nucl. Instr. and Meth. A, 623, 1020-1023 (2010) 査読有
  4. T. Yanagida, A. Fukabori, Y. Fujimoto, A. Ikesue, K. Kamada, J. Kataoka, Y. Yokota, A. Yoshikawa, V. Chani  
"Scintillation properties of transparent Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LuAG) ceramics doped with different concentrations of Pr<sup>3+</sup>"  
Phys. Status. Solidi (c), 8 140-143 (2011). 査読有
  5. T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, Y. Yokota, M. Miyamoto, H. Sekiwa, J. Kobayashi, T. Tokutake, and A. Yoshikawa  
"Development of ZnO Based Radiation Monitor for Processing Facility"  
Jpn. J. Appl. Phys, 50 01BG06 (2011). 査読有
  6. T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, Y. Yokota, K. Kamada, S. Hatamoto, D. Totsuka, A. Yoshikawa  
"Scintillation properties of Ce doped LuLiF<sub>4</sub> and LuScBO<sub>3</sub>"  
Nucl. Instr. Meth-A, in press (2011) 査読有
  7. T. Yanagida, K. Kamada, N. Kawaguchi, Y. Yokota, V. Chani, A. Yoshikawa  
"Basic study of single crystal fiber Pr:LuAG scintillator for gamma-ray imaging applications"  
Nucl. Instr. and Meth. A, in press(2010) 査読有
  8. T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, M. Sugiyama, Y. Furuya, Y. Yokota, K. Kamada, A. Yoshikawa, V. Chani  
"Growth and scintillation properties of BaMgF<sub>4</sub>"  
Nucl. Instr. and Meth. A, 621, 473-477 (2010) 査読有
  9. T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yoshikawa, Y. Yokota, K. Kamada, Jan Pejchal, N. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Uchiyama, K. Mori, K. Kitano, M. Nikl  
"Development and Performance Test of Picosecond Pulse X-ray Excited Streak

- Camera System for Scintillator Characterization”  
Appl. Phys. Express, vol.3 ,056202 (2010) 査読有
10. T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, K. Kamada, Y. Usuki, S. Yamamoto, M. Miyake, M. Baba, K. Sasaki, M. Ito  
”Development of Pr:LuAG Scintillator Array and Assembly for Positron Emission Mammography”  
IEEE. Nucl. Trans. Sci., 57, 1492-1495 (2010) 査読有
  11. ”Development and Evaluations of Apatite Crystal Scintillators”  
T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Ohgi, Y. Yokota, A. Yoshikawa, H. Kagi, K. Sugiyama, K. Kamada  
IEEE Trans. Nucl. Sci., 57, 1308-1311 (2010) 査読有
  12. ”Gamma-ray Responses of Pr:LuYAP and Pr:YAP Scintillators”  
T. Yanagida, K. Kamada, Y. Yokota, Y. Fujimoto, S. Maeo, A. Yoshikawa  
IEEE Trans. Nucl. Sci., 57, 1316-1319(2010) 査読有
  13. ”Growth and Evaluations of Nd:LuLiF<sub>4</sub> for Different Nd Concentration”  
T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Ishizu, Y. Yokota, K. Fukuda, T. Suyama, A. Yoshikawa, H. Sekiya, S. Kubo, T. Tanimori, V. Chani  
IEEE Trans. Nucl. Sci., 57, 1312-1315(2010) 査読有
  14. ”Scintillation Properties of In doped ZnO for Different In Concentrations”  
T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, M. Miyamoto, H. Sekiya  
IEEE Trans. Nucl. Sci., 57, 1325-1328(2010) 査読有
  15. ”Growth, Optical Properties, and Scintillation Light Yield of Ce:CaF<sub>2</sub> Crystals with Different Ce Concentration”  
T. Yanagida, K. J. Kim, K. Kamada, Y. Yokota, S. Maeo, A. Yoshikawa, N. Kawaguchi, K. Fukuda, N. Sarukura, V. Chani  
Jpn. J. Appl. Phys., 49, 032601 (2010). 査読有
  16. ”Study of VUV emission and  $\gamma$ -RAY responses of Nd:BaF<sub>2</sub> scintillator”  
T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Yokota, S. Ishizu, K. Fukuda, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl  
Radiation Measurements, 45, 422-425 (2009) 査読有
  17. ”Crystal growth, Optical Properties, and Alpha-ray responses of Ce doped LiCaAlF<sub>6</sub> for different Ce concentration”  
T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, S. Maeo, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama  
Optical Materials 32, pp. 311-314 (2009) 査読有
  18. ”Basic properties of ceramic Pr:LuAG scintillator”  
T. Yanagida, A. Yoshikawa, A. Ikesue, K. Kamada, Y. Yokota  
IEEE Trans. Nucl. Sci., Vo. 56, Issue5, pp. 2955-2959(2009) 査読有
- [学会発表] (計 177 件)  
177 件中、代表発表は 24 件。以下は主なものの。
1. T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Ikesue, A. Yoshikawa  
”Scintillation properties of transparent ceramic Ce:LuAG with different Ce concentrations”  
EIW 2010, 2010.12.7-9, Lyon 1 University, France (2010)
  2. T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Ishikawa, H. Fujimura, H. Shimizu, H. Yagi, T. Yanagitani  
”Scintillation Properties of LuAG (Ce) Ceramic and Single Crystalline Scintillator”  
IEEE NSS MIC 2010, 2010.10.30-11.6, Tennessee, USA (2010).
  3. T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, K. Kamada, A. Yoshikawa, H. Yagi, T. Yanagitani  
”Scintillation Properties Of Transparent Ceramic Ce Doped LuAG With Different Ce Concentrations”  
16th International Conference on Solid State Dosimetry, 9/19-24, Sydney, Australia (2010).
  4. ”ガンマ線検出用透明多結晶 Ce:LuAG シンチレータの開発”  
柳田健之, 藤本 裕, 横田有為, 鎌田 圭, 吉川 彰, 石川貴嗣, 藤村寿子, 清水 肇, 八木秀喜, 柳谷高公, 伊東孝之, 繫田岳志  
2009 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 9/8-11 10a-TF-11 (2009) 富山市
- [産業財産権]  
○出願状況 (計 37 件)  
37 編はすべて特許。下記は主なもののみ。

1. 名称：指向性放射線検出器及び透明遮蔽材  
発明者：吉川彰、柳田健之、藤本裕、古谷優貴、福田健太郎、河口範明、須山敏尚、渡辺賢一  
権利者：東北大学、トクヤマ、名古屋大学  
種類：特許  
番号：特願 2010-277479  
出願年月日：2010.12.13  
国内外の別：国内
2. 名称：放射線画像検出器  
発明者：吉川彰、柳田健之、藤本裕、福田健太郎、河口範明、須山敏尚、窪秀利、谷森達、関谷洋之  
権利者：東北大学、トクヤマ  
種類：特許  
番号：特願 2010-203515  
出願年月日：2010.9.10  
国内外の別：国内
3. 名称：シンチレータ用ガーネット型単結晶およびこれを用いる放射線検出器  
発明者：吉川彰、柳田健之、鎌田 圭、佐藤 浩樹、堤 浩輔、遠藤 貴範、伊藤 繁記  
権利者：東北大学、古河機械金属  
種類：特許  
番号：特願 2010-190318  
出願年月日：2010.8.27  
国内外の別：国内
4. 名称：シンチレータ用ガーネット型単結晶およびこれを用いる放射線検出器  
発明者：吉川彰、柳田健之、鎌田 圭、佐藤 浩樹、堤 浩輔、遠藤 貴範、伊藤 繁記  
権利者：東北大学、古河機械金属  
種類：特許  
番号：特願 2010-190319  
出願年月日：2010.8.27  
国内外の別：国内
5. 名称：放射線検出器  
発明者：吉川彰、柳田健之、横田有為、福田健太郎、河口範明、須山敏尚、高橋弘充、米谷光生、松岡正之、深沢泰司  
権利者：東北大学、広島大学、トクヤマ  
種類：特許  
番号：特願 2010-164360  
出願年月日：2010.7.21  
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

[http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/f\\_saito/yoshikawa/personal/yanagida/kenkyu.html](http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/f_saito/yoshikawa/personal/yanagida/kenkyu.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柳田 健之 (Takayuki Yanagida)  
東北大学・多元物質科学研究所・産学官連携研究員  
研究者番号：20517669