

透明セラミックスの作製および ドシメータ特性に関する研究

博士学位論文

加藤 匠

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科 センシングデバイス研究室

指導教員 柳田 健之 教授

2019年4月12日提出

目次

第1章 序論

1.1 放射線の基礎	1
1.1.1 放射線の発見.....	1
1.1.2 放射線の種類と物質との相互作用	1
1.1.3 放射線の単位.....	5
1.2 放射線の被ばくと防護.....	8
1.2.1 身の回りの放射線による被ばく量	8
1.2.2 放射線の人体への影響と線量限度	8
1.2.3 日本における放射線防護に関する法令.....	10
1.3 個人被ばく線量計	12
1.3.1 フィルムバッジ.....	12
1.3.2 電子式個人被ばく線量計.....	13
1.3.3 蛍光体型ドシメータ	13
1.3.4 熱刺激蛍光 (TSL) における発光効率.....	17
1.3.5 ドシメータ材料に求められる特性	19
1.3.6 ドシメータ材料の歴史と代表的な材料の物性値	21
1.3.7 ドシメータ材料の材料形態.....	22
1.3.8 捕獲中心の種類.....	23
1.4 透明セラミックスについて	24
1.4.1 セラミックス内の光散乱源.....	24
1.4.2 セラミックスの焼結機構.....	26
1.4.3 残留気孔の影響.....	29
1.4.4 透明セラミックスの歴史と応用	31
1.4.5 透明セラミックスの作製方法.....	35
1.5 論文の目的と構成	38
1.5.1 研究目的	38
1.5.2 論文の構成.....	39
参考文献	40

第2章 実験方法

2.1 サンプルの作製方法.....	46
2.1.1 各組成の透明セラミックスの作製方法.....	46
2.1.2 各組成の不透明セラミックスの作製方法.....	47
2.1.3 各組成の単結晶.....	48
2.2 光学研磨の方法.....	48
2.3 密度の測定方法.....	49
2.4 微細構造の観察方法.....	50
2.5 光学特性の評価.....	51
2.5.1 直線透過スペクトルの測定方法.....	51
2.5.2 PL スペクトルの測定方法.....	52
2.5.3 絶対量子収率およびPL エミッションマップの測定方法.....	52
2.5.4 PL 減衰曲線の測定方法.....	53
2.6 シンチレーション特性の評価.....	55
2.3.1 シンチレーションスペクトルの測定方法.....	55
2.3.2 シンチレーション減衰曲線の測定方法.....	55
2.7 ドシメータ特性の評価.....	56
2.7.1 TSL グローカーブの測定方法.....	56
2.7.2 TSL グローカーブの解析方法.....	57
2.7.3 TSL スペクトルの測定方法.....	61
2.7.4 再使用性の評価方法.....	61
2.7.5 フェーディング特性の評価方法.....	62
2.7.6 線量応答特性の評価方法.....	62
参考文献.....	63

第3章 酸化マグネシウム (MgO) 透明セラミックスのドシメータ特性

3.1 緒言.....	64
3.2 サンプル作製の結果.....	64
3.3 光学特性.....	66
3.4 シンチレーション特性.....	68
3.5 ドシメータ特性.....	69

3.5.1 TSL グローカーブ	69
3.5.2 TSL スペクトル.....	73
3.5.3 再使用性.....	74
3.5.4 フェーディング特性.....	74
3.5.5 線量応答特性.....	76
3.6 小括	77
参考文献	78

第4章 酸化アルミニウム (Al₂O₃) 透明セラミックスのドシメータ特性

4.1 緒言	81
4.2 サンプル作製の結果.....	82
4.3 光学特性.....	83
4.4 シンチレーション特性.....	85
4.5 ドシメータ特性	86
4.5.1 TSL グローカーブ	86
4.5.2 TSL スペクトル.....	90
4.5.3 再使用性.....	90
4.5.4 フェーディング特性.....	91
4.5.5 線量応答特性.....	92
4.6 小括	93
参考文献	95

第5章 弗化カルシウム (CaF₂) 透明セラミックスのドシメータ特性

5.1 緒言	98
5.2 サンプル作製の結果.....	99
5.3 光学特性.....	101
5.4 シンチレーション特性.....	103
5.5 ドシメータ特性	105
5.5.1 TSL グローカーブ	105
5.5.2 TSL スペクトル.....	108
5.5.3 再使用性.....	109
5.5.4 フェーディング特性.....	110

5.5.5 線量応答特性.....	111
5.6 小括	112
参考文献	114
第6章 総括と今後の展望	
6.1 本研究の総括	117
6.2 今後の展望	119
研究業績	121
謝辞	141

第1章 序論

1.1 放射線の基礎

1.1.1 放射線の発見

X線は1895年にドイツ Wuerzburg 大学のレントゲンにより発見された。レントゲンは陰極線管の実験の際、管内で生じる蛍光が外部へ漏れないように遮蔽しているにも関わらず、蛍光板が発光する現象を偶然に発見した。また蛍光板を遠ざけても発光が確認できたことから、空気中では数 cm しか到達することのできない陰極線とは別の透過性を持つ未知の放射線が発光の原因だと判断し、それは未知の線という意味で X線と名付けられた。1895-1896年に報告された X線の性質は以下の通りである [1]。

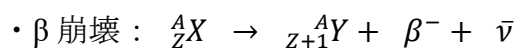
- X線は陰極線が管壁のガラスに当たり最も強く発行する蛍光を発する場所から主に放出される。
- 蛍光板から発する光の強度は X線の発生点から蛍光板までの距離の二乗に逆比例して減少する。
- X線は 1000 ページの本でも透過するが、1.5 mm 厚の鉛板ではほとんど遮蔽される。密度が大きいほど遮蔽する力が高い。
- 燐光物質を発光させる。
- 写真乾板の上に手を置き、X線を照射すると手の骨の写真が撮れる。
- X線は磁力によって曲がらない。

レントゲンによる X線の発見以降、ベクレルやキュリー夫人などにより研究が行われ、ラザフォードにより性質の異なる放射線が発見された[2-4]。それらは磁場による影響を受けにくいもの、大きく受けるもの、全く受けないものに分類され、それぞれを α 線、 β 線、 γ 線とした。

1.1.2 放射線の種類と物質との相互作用

放射線（正式には電離放射線）とは、荷電粒子、陽子、電子、中性子などからなる高エネルギー粒子線と、 γ 線や X線の波長の短い電磁波を総称したものであり、物質を透過する際にその相互作用により、物質を直接あるいは間接的に電離する能力を有するものを指す。

放射線には原子核の壊変に伴って放出される場合があり、 α 線、 β 線、 γ 線などはその代表例である。放射線を放出して壊変する原子核を放射性核種と呼び、それぞれの過程を以下に示す。



ここで A は質量数、 Z は原子番号、 X および Y は最初と最後の核種であり、 $\bar{\nu}$ は反

ニュートリノである。β線は電子からなる粒子線で、β崩壊する放射性核種の自然崩壊によって発生する。ニュートリノおよび反ニュートリノの物質に対する相互作用確率は極端に小さい。反跳核 Y は通常の電離のしきい値よりも低い反跳エネルギーしか持っていないので普通の方法では検出できない。したがって、β崩壊で生成する唯一の重要な電離性放射線は高速電子すなわちβ線それ自体である。

安定な物質を中性子照射することによって生成されるほとんどすべての放射性核種はβ放射性であり、原子炉の中性子を用いて様々な種類のβ線源を作ることが可能である。半減期という観点からは、数千年というものから実用上意味のあるある程度短いものまで、非常に異なった多くの核種が入手できる。β崩壊の遷移は一定の崩壊エネルギーすなわち Q 値によって定められ、反跳核のエネルギーは事実上ゼロなので、このエネルギーはβ粒子と検出できないニュートリノに分与される。したがって、β粒子は崩壊ごとに異なったエネルギーを持つことになる。β粒子のエネルギーはゼロからその値が Q 値と等しい最大エネルギーの範囲で連続スペクトルとなる。一例として、³⁶Cl の崩壊図式とβ線のエネルギー分布を図 1.1 に示す。数種の異なった初期原子核準位あるいは最終原子核準位が崩壊中に含まれている場合には、β線はそれぞれの準位間の遷移に応じたいくつかの成分からなるエネルギースペクトルを示す。なお Q 値は、様々な分野において異なった意味で用いられているが、放射線関連分野では、核反応または放射性壊変の過程で吸収あるいは放出される全エネルギーの値を示す。

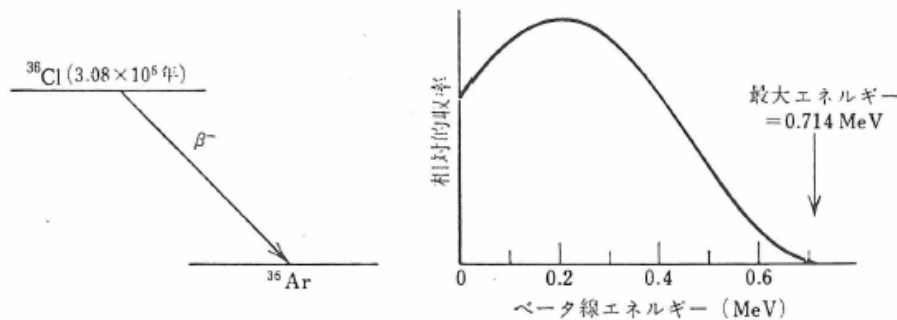
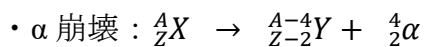


図 1.1 ³⁶Cl の崩壊図式と発生するβ線のエネルギー分布[5]。



α線は二個の陽子と二個の中性子（ヘリウム原子核）からなる粒子線であり、α崩壊する放射性核種の自然崩壊によって発生する。重い核はエネルギー的に不安定であり、α崩壊によってα粒子を自発的に放出する確率がかなり大きい。α粒子は実用上単一エネルギーと見なせる一つまたは複数のエネルギー群を持っている。原子核の初期状態から最終状態への明確な遷移では一定のエネルギー差すなわち Q 値がその崩壊を規定し、そのエネルギー分布は線スペクトルとなる。このエネルギーはα粒子と反跳核の間で一定の割合で分割されるので、それぞれのα粒子は $Q(A-4)/A$ で与えられるエネルギーを持つことになる。図 1.2 に ²⁴¹Am の崩壊図式とα線スペクトルを示す。²⁴¹Am がα壊変して ²³⁷Np となる。α線のエネルギーは 5.4MeV、γ線のエネルギーは非常に低く、僅か 0.06MeV のため、優れたα線源として厚さ計、煙感知器、Am

—Be 中性子線源、水分計などに用いられる。

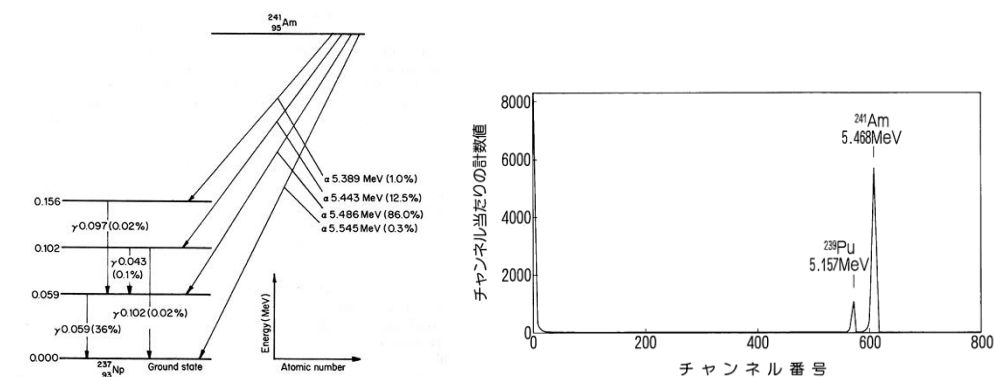


図 1.2 ^{241}Am の崩壊図式と α 線スペクトル[6,7]。

・ γ 崩壊： ${}^A_Z X^* \rightarrow {}^A_Z X + \gamma$

X^* は原子核の励起状態である。 γ 線は励起状態にある原子核が低いエネルギー準位に遷移する際に放出される。実験室で実用的に用いられるほとんどすべての γ 線源では、親の放射性核種の崩壊によって励起された原子核の状態がつくられる。広く使用されている ^{137}Cs 線源の崩壊図式と γ 線スペクトルを図1.3に示す。 β 崩壊の一つが娘核の励起状態へ至り、その後、初期および最終の原子核準位間のエネルギー差とちょうど等しいエネルギーの γ 線光子を放出して遷移が起こる。 β 崩壊は半減期が数百日もしくはそれ以上という比較的遅い過程であるのに対し、娘核の励起準位は典型的にはナノ秒またはそれ以下という短い平均寿命を持っている。原子核の準位はいずれも非常にはっきり定まったエネルギーを持っているので、ある準位から別の準位根の遷移によって放出される γ 線のエネルギーもまた明確な固有の値となる。 ^{137}Cs は半減期30年の β^- 放射体で、半減期2.55分の $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (m は準安定の励起状態を意味する)に崩壊する。 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ は0.662 MeVの γ 線を放出して安定な ^{137}Ba となる。 ^{137}Cs は核分裂生成物の主成分のひとつで、安価にかつ大量に得られるので、 γ 線源として工業、医療に広く用いられている。近年では、東日本大震災に起因する福島第一原子力発電所の事故で、 ^{134}Cs および ^{137}Cs が大量に発生し、深刻な環境汚染を引き起こしたことが記憶に新しい。現在ではおおよそその汚染処理は完了したものの完全なる除去は困難であるため、半減期の長い ^{137}Cs からの γ 線をモニターする事で、環境計測を行っている。

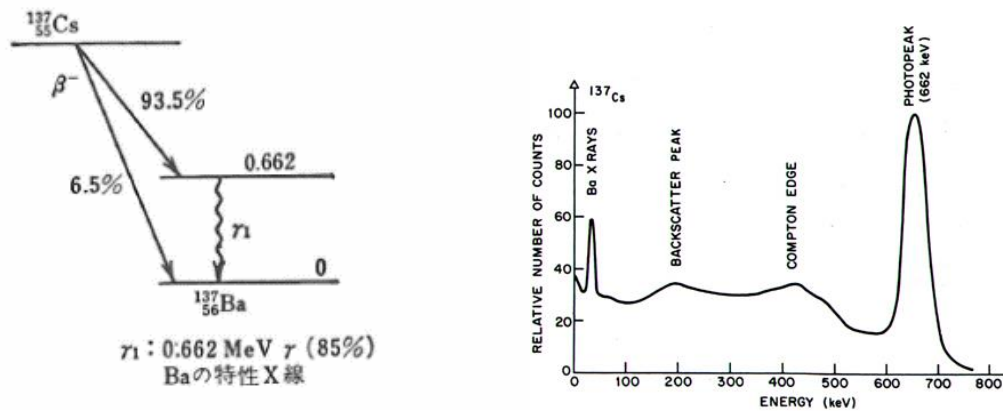


図 1.3 ^{137}Cs の崩壊図式と γ 線スペクトル[5,8]。

・制動 X 線と特性 X 線

図 1.4 に X 線発生装置 (X 線管) の概略図を示す。フィラメント (陰極) で発生した熱電子は陽極との電位差で加速され、高速の電子線となって陽極表面 (ターゲット) に入射する。入射した電子はターゲット原子を電離したり、励起したりしながら減速し、また、ターゲット原子の原子核からの制動を受けて減速する。入射した電子エネルギーの大部分は電離または励起によって消費され、最終的には熱エネルギーとなり、ターゲットの温度を高める。一方で、入射した電子エネルギーの一部は、制動により消費され、そのエネルギーが X 線として放出される。この X 線を制動 X 線という。制動によるエネルギー損失は様々な大きさで起こる現象であるため制動 X 線は連続的なスペクトルを持つ。制動 X 線の発生確率は、陽極と陰極の間の電位差 (管電圧) が高いほど、また、ターゲットの原子番号が大きいほど高くなる。

タングステンターゲットとする X 線管のエネルギースペクトルを図 1.5 に示す。制動 X 線の山型の連続スペクトルに重なった鋭い線スペクトルは特性 X 線である。特性 X 線は電子線がターゲットの軌道電子にエネルギーを与え、軌道電子をその軌道から追い出した空所に、よりエネルギー準位の高い軌道から電子が落ちてきてその軌道を埋めるときに発生する X 線である。特性 X 線のエネルギーはターゲット元素に特有のもので、管電圧には依存しない。特性 X 線の波長を調べることでその物質がどのような元素から構成されているかを知ることができる。この現象を応用した分析法が蛍光 X 線分析である。特性 X 線がそのエネルギーを再度より外側の軌道電子に与え、特性 X 線の代わりに軌道電子が飛び出してくる現象があり、その電子をオージェ電子という。特性 X 線の発生とオージェ電子の発生は競合する。

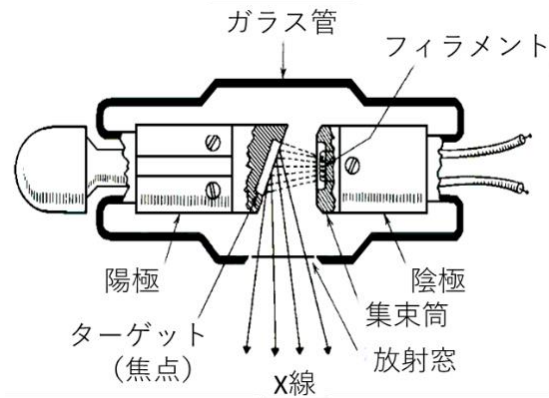


図 1.4 X線発生装置の概略図[9]。

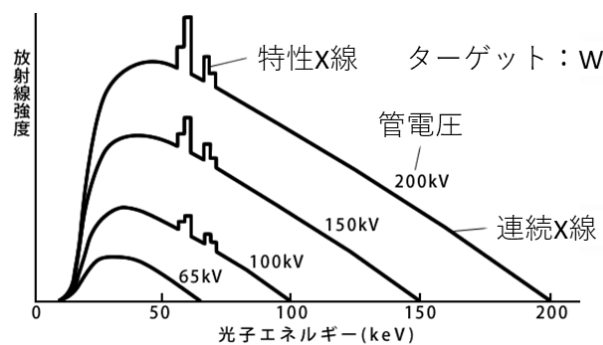


図 1.5 タングステンをターゲットとする X線管のエネルギースペクトル[10]。

1.1.3 放射線の単位

放射線発生施設の従事者の防護および放射線の医学利用のために、放射線照射線量と吸収線量の概念が放射線測定上非常に重要である。国際放射線単位・測定委員会 (ICRU) および国際放射線防護委員会 (ICRP) などによって放射線防護に関する量の正確な定義は継続的に改められている。以下では一般に用いられる線量の単位について説明する。

- 吸収線量 : D

任意の放射線が物質に付与するエネルギーであり、質量 dm の物質に吸収されたエネルギー dE を用いて、 $D = dE/dm$ で表される。単位は J/kg であるが、特別名称単位として Gy が通例使用され、本研究でもこの表記に従う。

- 臓器線量 : D_T

人のある組織・臓器全体について平均された吸収線量を臓器線量と言い、次式で表される。

$$D_T = \varepsilon_T / m_T$$

ここで ε_T は組織・臓器 T に吸収された全エネルギー、 m_T は組織・臓器 T の質量で

あり、 D_T の単位はGyである。

・等価線量： H_T

特定の組織・臓器 T についての放射線影響の程度を表す量で、 H_T は組織・臓器 T についての個々の放射線による臓器線量に、それぞれの放射線の種類に応じた危険度の大きさを表す指標、すなわち放射線加重係数をかけ加えたもので、次式で表される。

$$H_T = \sum_R W_R * D_{T,R}$$

ここで、 $D_{T,R}$ は組織・臓器 T についての、放射線 R に起因する臓器線量である。 H_T の単位はSvである。放射線加重係数 W_R は放射線の種類とエネルギーに依存する。表 1.1 に 2007 年の ICRP 勧告が示す W_R の値を示す。

吸収線量が同じであっても、放射線の種類やエネルギーの違いによって組織・臓器への放射線影響の程度は異なる。ある組織に 1 Gy の吸収線量に相当する被ばくがあった場合、その被ばくが、X 線または γ 線によってもたらされた場合が基準となり、その等価線量が 1 Sv となる。その被ばくが、中性子線によってもたらされた場合、2007 年の ICRP 勧告が示す数値によれば、その等価線量は 2.5~20 Sv となる。2.5~20 Sv と数字に幅があるのは、中性子線による組織への影響の程度は中性子線のエネルギーによって異なるからである。ところで、放射線加重係数および等価線量に類似の概念を、1977 年勧告では線質係数および線量当量と呼んでいる。

表 1.1 2007 年の ICRP 勧告が示す放射線加重係数： W_R [11]。

放射線の種類とエネルギーの範囲 (E_n : 中性子のエネルギー)	W_R
全てのエネルギーの光子、電子、 μ 粒子	1
全てのエネルギーの陽電子および荷電 π 粒子	2
全てのエネルギーの α 粒子、核分裂などの重荷電粒子	20
中性子 ($E_n \leq 10 \text{ keV}$) ($1000 \text{ MeV} \geq E_n$)	2.5
中性子 ($10 \text{ keV} < E_n < 1000 \text{ MeV}$)	2.5~20

・実効線量： E

個人の全身についての放射線影響の程度を表す量である。 E は身体のすべての組織・臓器についての、組織加重係数によって加重された等価線量の和で、次式で表される。

$$E = \sum_T W_T * H_T = \sum_{T,R} W_T * W_R * D_{T,R}$$

E の単位は H_T の単位と同様で、Sv である。組織加重係数 W_T は、各組織・臓器のがん発生確率、そのがんによる寿命損失の割合などを基に算出され、ある程度整理された数値として定められており、組織加重係数は放射線に対して高い感受性を持つ器官や組織に大きな重率を与え、総和が 1 になるように規格化されている。2007 年の

ICRP 勧告の W_T の値を表 1.2 に示す。

実効線量は、放射線の被ばく量の「人体への影響の程度」を表すために導入された放射線の量であるが、「人体への影響の程度」とは、その被ばくにより将来被ばくした人にがんが発生し、死に至る危険性を主な指標としている。全身による被ばく（全身被ばく）か身体の一部による被ばく（局所被ばく）かによって、放射線被ばくの身体への影響の程度は異なる。がんが発生する確率、またがんになった場合の生命への危険度は、身体の組織・臓器ごとに異なる。各組織・臓器に対して、その危険度が組織加重係数として定められている。

放射線加重係数と組織加重係数が分かると、1種類の放射線による単一の組織・臓器への被ばくについての実効線量は次の式で算出することができる。

$$\text{実効線量 (Sv)} = \text{吸収線量 (Gy)} \times W_R \times W_T$$

何種類かの放射線による多種類の組織・臓器への被ばくがあった場合、個々の被ばくについて上記の式で求められる値を算出し、それらを合計することで実効線量が得られる。

表 1.2 2007 年の ICRP 勧告が示す組織加重係数： W_T [11]。

組織・臓器	W_T	$\sum W_T$
骨髄、大腸、肺、胃、乳房、残りの組織	0.12	0.72
生殖腺	0.08	0.08
膀胱、食道、肝、甲状腺	0.04	0.16
骨表面、脳、唾液腺、皮膚	0.01	0.04
合計		1.00

1.2 放射線の被ばくと防護

1.2.1 身の回りの放射線による被ばく量

我々は自然放射線を受けながら生活している。自然放射線とは宇宙や大地、建物、体内の放射性同位体から発せられる放射線のことである。また、病院などで放射線を使った検診や治療を受けることがあり、その際に受ける放射線は人工放射線と呼ばれる。これらの放射線からもたらされる被ばく量は図 1.6 の通りである。1 年間あたりの日本における自然放射線による被ばく線量は 2.1 mSv であり、日本人の 1 年間あたりの人工放射線による被ばく線量はおよそ 2.3 mSv である。そのためおおむね日本人の平均的な被ばく線量は、一人当たり年平均 5 mSv 前後で推移している。

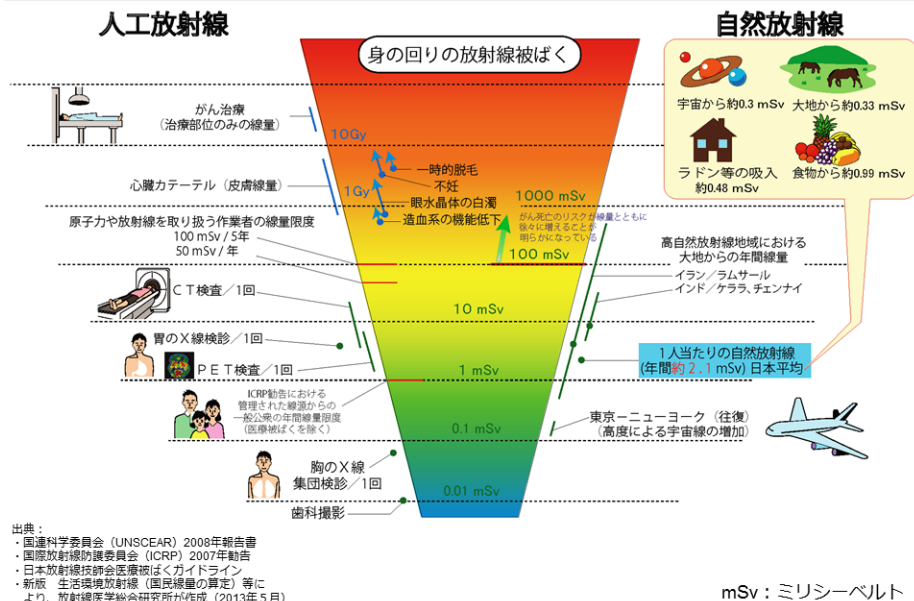


図 1.6 身の回りの放射線による被ばく量[12]。

1.2.2 放射線の人体への影響と線量限度

放射線の人体への影響は確定的影響と確率的影響に分けることができる。確定的影響は、被ばく線量の増加に伴い重篤度が増す放射線障害であり、それぞれの障害が発生するしきい線量がある。確定的影響には、例えば脱毛、不妊、白内障等がある。しきい線量以下の被ばくでは、被ばく組織内に発生した損傷は、組織の機能を失わせることなく修復される。そのため、被ばく線量をしきい線量以下に制限することにより、確定的影響の発生は防止することができる。一方、確率的影響は被ばく線量の増加に伴い、発生率が増加する放射線障害である。確率的影響には、例えばがん、白血病、遺伝的障害等がある。放射線誘発がんは、放射線の電離・励起作用によって生じた細胞レベルの損傷が、誤って修復される場合があるためと考えられている。細胞レベルの損傷は、極低線量の被ばくによって引き起こされるため、障害が発生する確率は、被ばく線量に比例して増加することになる。実質的にほとんど障害が発生しない線量は存在するが、障害発生確率がゼロとなるしきい線量は存在しないと考えられる。

したがって確率的影響は、被ばく線量を合理的に達成できる限り低く制限することによって、その発生確率を容認できるレベルまで制限することになる。

ICRP による線量限度は、個人が様々な線源から受ける実効線量を総量で制限するための基準として設定されている。線量限度は個人の被ばく線量を制限するために設定され、すべての被ばく源（医療被ばく、自然放射線被ばくを除く）からの線量の合計を制限するものであり、個々の線源からの被ばくの制限には適用されない。各個人が個々の線源から受ける被ばく線量の制限値は、線量拘束値と呼ばれる。線量拘束値は、放射線防護の最適化のために放射線防護・管理を設計する際に必要となるものであり、線量限度の一部を個々の線源に割当ててものであるから、線量限度より小さい値となる。ICRP 勧告における線量限度を表 3.3 に示す。水晶体、皮膚、手足、それ以外の組織に対する線量限度は、確定的影響を防止する目的で定められている。放射線作業に従事する作業員に対する線量限度は、任意の 5 年間の平均で年あたり 20 mSv、すなわち 100 mSv/5 年であるが、5 年のうちのどの一年をとっても 50 mSv を超えてはいけないという条件が付与されている。

一般公衆に対する線量限度は、低線量生涯被ばくによる年齢別死亡リスクの推定結果、並びにラドン被ばくを除く自然放射線による年間の被ばく線量 1 mSv を考慮し、実効線量 1 mSv/年を線量限度として勧告している。ただし、補助的な限度として、勧告を適用する時点から、過去 5 年間にわたって平均した被ばく線量が年あたり 1 mSv を超えていなければ、その年において実効線量が 1 mSv を超えることも許され得るとしている。また、一般公衆に対する水晶体等価線量、皮膚等価線量それぞれに対する限度は、作業員に対する線量限度の 1/10 となっている。その理由は、作業員と比較して被ばく期間が長い可能性があり、集団の中に各組織の放射線感受性が特別に高い小集団が含まれている場合があるためである。

放射線防護の第一の目標は、被ばく線量をしきい値以下に抑えて、確定的影響の発生を完全に防止することである。確率的影響については、現在のところ、しきい値が存在するか否か不明なので「しきい値は存在しない」と安全側に仮定して防護対策をとることにしている。すなわち、放射線防護の第二の目標は、被ばく線量をできるだけ少なくして、確率的影響の発生確率をある限度以下で、しかも、できるだけ小さくすることである。

表 3.3 ICRP 勧告の線量限度 [11]。

適用	線量限度 (単位は mSv/年)	
	放射線作業員	一般公衆
実効線量	20	1
水晶体等価線量	150	15
皮膚等価線量	500	50
手・足の等価線量	500	—
その他の組織	—	—

1.2.3 日本における放射線防護に関する法令

日本国内において、放射線作業に従事する者に対しては、個々人の被ばく線量を測定・管理することが義務付けられている。以下に日本における放射線防護に関する法令を示す。

労働安全衛生法 電離放射線障害防止規則 第8条

線量の測定

事業者は、放射線業務従事者、緊急作業に従事する労働者および管理区域に一時的に立ち入る労働者の管理区域内において受ける外部被ばくによる線量および内部被ばくによる線量を測定しなければならない。

2. 前項の規定による外部被ばくによる線量の測定は、一センチメートル線量当量および七十マイクロメートル線量当量(中性子線については、一センチメートル線量当量)について行うものとする。ただし、次項の規定により、同項第三号に掲げる部位に放射線測定器を着用させて行う測定は、七十マイクロメートル線量当量について行うものとする。

3. 第一項の規定による外部被ばくによる線量の測定は、次の各号に掲げる部位に放射線測定器を着用させて行わなければならない。ただし、放射線測定器を用いてこれを測定することが著しく困難な場合には、放射線測定器によって測定した線量当量率を用いて算出し、これが著しく困難な場合には、計算によってその値を求めることができる。

1. 男性または妊娠する可能性がないと診断された女性にあっては胸部、その他の女性にあっては腹部
2. 頭・頸部、胸・上腕部および腹・大腿部のうち、最も多く放射線にさらされるおそれのある部位(これらの部位のうち最も多く放射線にさらされるおそれのある部位が男性または妊娠する可能性がないと診断された女性にあっては胸部・上腕部、その他の女性にあっては腹・大腿部である場合を除く。)
3. 最も多く放射線にさらされるおそれのある部位が頭・頸部、胸・上腕部および腹・大腿部以外の部位であるときは、当該最も多く放射線にさらされるおそれのある部位(中性子線の場合を除く。)

医療法 施行規則 第30条 18-2

2. 前項の実効線量および等価線量は、外部放射線に被ばくすること(以下「外部被ばく」という。)による線量および人体内部に摂取した放射性同位元素からの放射線に被ばくすること(以下「内部被ばく」という。)による線量について次に定めるところにより測定した結果に基づき厚生労働大臣の定めるところにより算定しなければならない。

1. 外部被ばくによる線量の測定は、一センチメートル線量当量および七十マイクロメートル線量当量（中性子線については、一センチメートル線量当量）を放射線測定器を用いて測定することにより行うこと。ただし、放射線測定器を用いて測定することが、著しく困難である場合には、計算によってこれらの値を算出することができる。
2. 外部被ばくによる線量は、胸部（女性（妊娠する可能性がないと診断された者および妊娠する意思がない旨を病院または診療所の管理者に書面で申し出た者を除く。以下この号において同じ。）にあっては腹部）について測定すること。ただし、体幹部（人体部位のうち、頭部、けい部、胸部、上腕部、腹部および大たい部をいう。以下同じ。）を頭部およびけい部、胸部および上腕部並びに腹部および大たい部に三区区分した場合において、被ばくする線量が最大となるおそれのある区分が胸部および上腕部（女性にあっては腹部および大たい部）以外であるときは、当該区分についても測定し、また、被ばくする線量が最大となるおそれのある人体部位が体幹部以外の部位であるときは、当該部位についても測定すること。
3. 第一号の規定にかかわらず、前号ただし書により体幹部以外の部位について測定する場合は、七十マイクロメートル線量当量（中性子線については、一センチメートル線量当量）を測定すれば足りること。
4. 外部被ばくによる線量の測定は、管理区域に立ち入っている間継続して行うこと。
5. 内部被ばくによる線量の測定は、放射性同位元素を誤って吸入摂取し、または経口摂取した場合にはその都度、診療用放射性同位元素使用室、陽電子断層撮影診療用放射性同位元素使用室その他放射性同位元素を吸入摂取し、または経口摂取するおそれのある場所に立ち入る場合には三月を超えない期間ごとに一回（妊娠中である女性にあっては、本人の申出等により病院または診療所の管理者が妊娠の事実を知って時から出産まで行うこと。

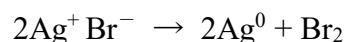
※放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律の施行規則第 20 条（測定）、他にも同様の規定がある。

1.3 個人被ばく線量計

放射線防護の観点から、個々人の特に放射線業務に従事する人の被ばく線量を測定・管理することは重要であり、そのために使用される線量計が個人被ばく線量計（ドシメータ）である。個人被ばく線量計は検出原理によって三つに分類される。一つ目は写真作用を検出原理とし、検出器にフィルム乳剤を用いているフィルムバッジがある[13-15]。二つ目は電離現象を検出原理とし、検出器に半導体を用いている電子ポケット線量計である[16-18]。三つ目は発光現象を検出原理とし、検出器に蛍光体を用いている蛍光体型ドシメータである[19]。以下にそれぞれの線量計の特徴を述べる。

1.3.1 フィルムバッジ

フィルムバッジは写真作用を検出原理とし、検出器としてフィルム乳剤を用いている個人被ばく線量計である。フィルムバッジは放射線の種類やエネルギーにより放射線の透過量の異なる数種類のフィルターを内装したバッジケースと放射線に対し高い感度を持ったフィルムからなる（図 1.7）。フィルムはアセテートかプラスチックのベースの片面または両面に写真乳剤を塗布したものである。乳剤は主として AgBr の結晶粒子をゼラチンに懸濁させたものである。この結晶粒子の大きさによってフィルムの感度が異なるが、普通 0.1 μm から 1 μm 程度で感度の高いものほど大きい。また、乳剤の厚さは $2\sim 5\times 10^{-3}\text{cm}$ 程度のものが多い。フィルムに放射線が照射されると、そのエネルギーを吸収し、負電荷をもつハロゲン化物イオンから正電荷を持つ銀イオンへの電子の移動が起こり、銀原子とハロゲン原子が形成される光分解反応が起こる。



このようにして AgBr のイオン結晶から銀原子が析出して微視的に集合する。これを潜像とよぶ。このような状態のフィルムを現像すると、この潜像を中心にさらに多くの銀粒子が析出し、最終的に、現像されたフィルムの黒化濃度を濃度計で測定することによって被ばく線量が判明する。フィルム現像後に得られる黒化濃度は、被ばく後現像されるまでの期間により変化し、期間が長いほど黒化濃度が減少する、これを潜像退行という。これは照射によって生じた潜像を形成する銀粒子が時間の経過および着用期間中の温度、湿度によって銀イオンにもどり、現像しても黒化に寄与しなくなるためである。個人被ばく線量測定に使われるフィルムバッジでは、(1)価格が安い。(2)測定精度が安定している（フィルムのロット間のバラツキが小さい）。(3)軽量かつ機械的強度が高い。(4)バッジに内装されているフィルターにより、放射線の種類やエネルギーが判定できる。(5)測定した後、フィルムが残るので後日被ばくの再確認ができる、などのいくつかの利点を有するが、近年では現像廃液による環境問題、銀資源の枯渇や潜像退行が大きいことが問題視され、フィルムバッジは個人被ばく線量計としてあまり利用されていない。

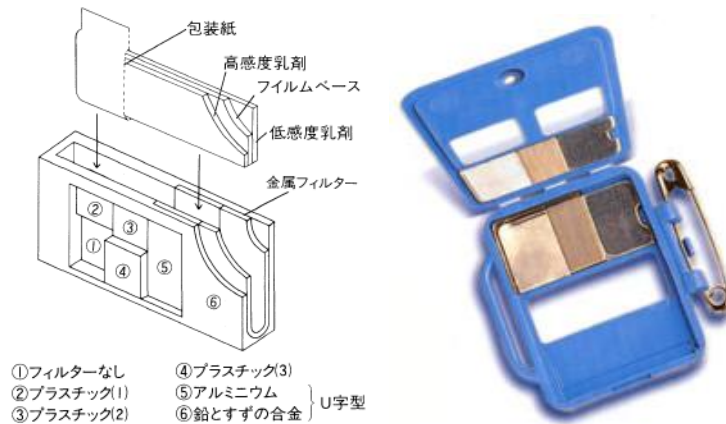


図 1.7 フィルムバッジの構造と外観[14][20]。

1.3.2 電子ポケット線量計

電子ポケット線量計は電離現象を検出原理とし、検出器としてシリコン半導体を用いている個人被ばく線量計である。この検出器の基本回路を図 1.8 に示す。検出器に印加されるバイアス電圧によって空乏層が形成され、放射線によって空乏層に発生した電荷（電子、正孔）の移動により、プリアンプの出力端にパルス電圧が発生する。このパルスを計数することによって放射線を測定する。パルスの計数はコンパレータによってあらかじめ設定されたしきい値（ディスクリミネーションレベル）以上のものだけを計数し、ノイズ信号を除去する。金属フィルターもしくは ^{10}B シートなどのコンバータで検出器を囲むことで、各種の放射線を検出することができ、測定対象とする放射線に対応した数種類の機種が実用化されている。電子ポケット線量計はリアルタイムで被ばく線量を知ることが出来る（アクティブな読み出し）こと、警報機能を付帯できること、測定記録が通信システムにのりやすく入退域管理にも利用できることなどの利点を有する。一方で、電子ポケット線量計は電波を発する機器の近くでは誤計数をおこすことがあるため十分な注意が必要であるほか、電子ポケット線量計は電源を必要とするため、長期間の被ばく線量の計測には不向きである。そのため、電子ポケット線量計は放射光施設などの一部の機関で使用されている。

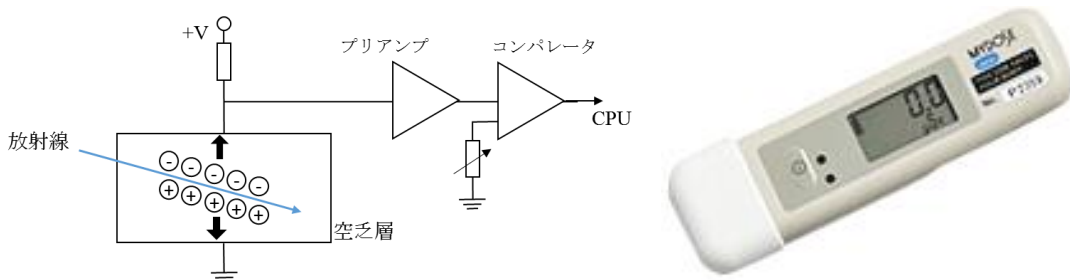


図 1.8 半導体検出器の基本回路と電子ポケット線量計の外観[18]。

1.3.3 蛍光体型ドシメータ

蛍光体型ドシメータは発光現象を検出原理とし、検出器に蛍光体を用いている個人被ばく線量計である。蛍光体型ドシメータについて詳細に述べる前に、関係の深い事

項としてシンチレータについて概説する。蛍光（ルミネッセンス）は物質を構成する原子や電子が外部からのエネルギーによって励起準位や伝導帯に励起されたのち、基底状態に緩和するときそのエネルギーが光（電磁波）として放出される現象やその光を指す。シンチレータは放射線照射によって即発的な発光を示す蛍光体を指し、その発光をシンチレーションと呼ぶ。絶縁体および半導体材料は離散的なエネルギー帯のみを持ち、価電子帯と伝導帯間には禁制帯と呼ばれるバンドギャップが存在する（図 1.9）。また価電子帯と伝導帯のエネルギー差をバンドギャップエネルギー（ E_g ）と呼ぶ。純粋な結晶ではバンドギャップ間には電子は存在しないため、物質にシンチレータとしての機能を付与するために何らかの輻射遷移過程を導入することが必要である。

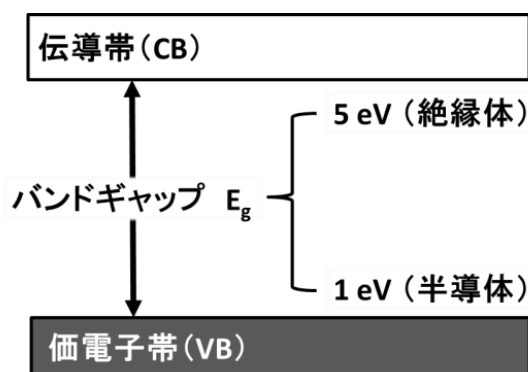


図 1.9 典型的な絶縁体や半導体における電子エネルギーのバンド構造。

輻射遷移過程の導入には一般に少量の不純物を添加する。不純物を添加することによって、純粋な結晶のエネルギー帯をわずかに変化させ、禁制帯に高効率な発光を伴う電子遷移が可能な新たなエネルギー準位が形成される。新しく形成された準位は発光中心または再結合中心と呼ばれる。元の結晶構造におけるそれらの中心のエネルギー構造が発光スペクトルを決定する。なおバンドギャップ中における発光中心の励起基底準位のエネルギー的位置が蛍光体全般において本質的に重要であるが、現在までのところそれを予見する術はなく、実際に物質を合成する実験によってのみ研究が進んでいる。

シンチレーションの過程は変換、エネルギー輸送、発光の三過程に分けて考えられる。図 1.10 にそれらの過程を模式的に示した。変換過程では、放射線が入射することで宿主物質が電離され、光電子（一次電子）が生成する。その後、一次電子はクーロン散乱などによって周囲の電子を励起し、多数の二次電子を発生させる。これらの二次電子が徐々に運動エネルギーを失っていき、発光中心で再結合発光する。人により若干定義は異なるが、一次電子が発生しある程度の二次電子を発生させるまでを変換過程、ある程度発生した二次電子の運動エネルギーが数 eV 程度にまで落ちてきて、発光する直前までの過程をエネルギー輸送過程、最終的に発光に至る過程を発光過程と呼ぶ[21]。図 1.10 にはシンチレーションに加え、発光関連の研究で一般的に用いられるフォトルミネッセンスの過程も示した。フォトルミネッセンスは不純物に起因す

る局在した発光中心における電子の励起および緩和に伴って起きる現象である。そのため蛍光体における一般的な形態である絶縁体材料を考えた場合、二次電子（キャリア）移動は考慮しなくて良い。一方でシンチレーションにおいては、ある種のキャリア移動の後にフォトルミネッセンスと同様に局在した発光中心において再結合が起き、発光する。なおシンチレーションの場合、このような電子と正孔の再結合のみならず、上記のエネルギー輸送過程中の電子が、局在した発光中心に一部のエネルギーを付与し、発光させる過程も起こるなど、非常に複雑なエネルギー過程を経る。

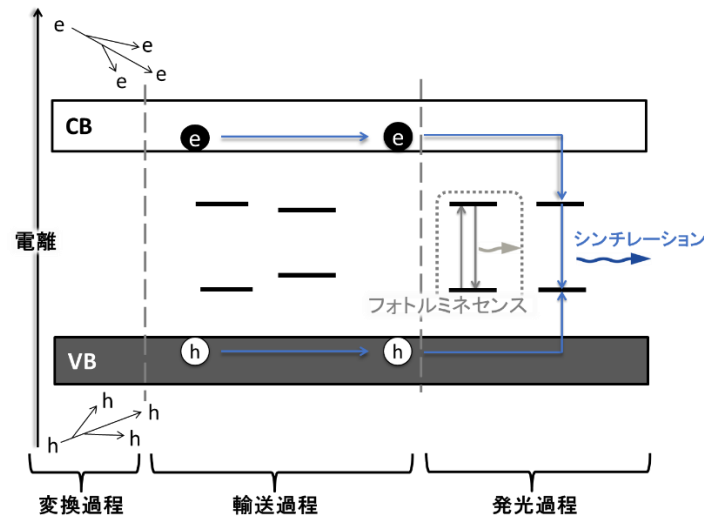


図 1.10 シンチレーション過程の模式図。

蛍光体型ドシメータもシンチレータと同様に放射線照射によって発光するが、被ばく線量を測定するために使用される発光は蓄積型発光と呼ばれ、遅発的に発光する。この蓄積型発光を示す無機材料を我々はドシメータ材料と呼んでいる。蓄積型発光は発光機構（読み出し方法）の違いによって熱刺激蛍光（Thermally stimulated luminescence : TSL）、光刺激蛍光（Optically stimulated luminescence : OSL）およびラジオフォトルミネッセンス（Radio-photoluminescence : RPL）の三つに分類される[22]。

TSL および OSL の発光機構は図 1.11 に示すように、初めに放射線により宿主物質が電離され、光電子（一次電子）が生成する。その後、一次電子はクーロン散乱などによって周囲の電子を励起し、多数の二次電子を発生させる。これらの二次電子が徐々に運動エネルギーを失っていく。ここまでの過程はシンチレーションと同様である。次に励起された電子は無機材料中に含まれる欠陥や不純物などによって形成されるエネルギー準位（捕獲準位）にトラップされ、準安定状態となる。捕獲準位と伝導帯のエネルギー差に相当する熱や光の刺激を外部から与えることで、捕獲された電子は再励起される。最後に、再励起された電子は発光中心に輸送され正孔と再結合し発光する。この発光量が照射した放射線量に比例するため、ドシメータ材料を用いて個人被ばく線量を見積もることが可能となっている。

RPL は非常に珍しい現象で、限られた材料でしか観測されていない。宿主物質に

放射線照射を行うと、電子-正孔対が生成するが、RPL を示す材料では生成した電子-正孔対が欠陥もしくは不純物にトラップされ、それらの価数が変化し、新たな発光中心を形成する。この発光中心の量は放射線照射量に比例し、新たに生成した発光中心によるフォトルミネセンス（Photoluminescence： PL）を測定することで、その発光強度から被ばく線量を見積もることが可能である。ここでは具体例として、図 1.11 に示すように銀添加リン酸塩ガラスについて紹介する[23,24]。この場合、ガラス中に不純物として添加された Ag^+ イオンが放射線によって生成した電子と正孔をそれぞれ受け取り、 Ag^0 イオンと Ag^{2+} イオンに変化する。 Ag^+ イオン、 Ag^0 イオンおよび Ag^{2+} イオンはそれぞれ異なる PL 特性を示すため、 Ag^0 イオンもしくは Ag^{2+} イオンによる PL を測定することで個人被ばく線量を見積もることが可能となっている。RPL は捕獲現象の特殊な場合と考える事が出来、たまたま捕獲中心に電子もしくは正孔が加わる事で新たな局在発光中心となる場合を RPL と呼んでいるとも解釈できる。

これらの蓄積型発光に対して、放射線によって生成した二次電子が捕獲準位にトラップされることなく直接的に発光中心に輸送される場合がシンチレーションである。基本的に、蓄積型発光におけるキャリアのトラップとシンチレーションは同時に起こっていると考えられており、大半の蛍光体は蓄積型発光もシンチレーションも示す。そのためキャリアの過半が直接的に発光中心に輸送されるものをシンチレータ、過半が捕獲されるものをドシメータに用いているというのが現状であり、ある蛍光体において、双方の性質を同時にモニタする事で放射線計測を行うような検出器も提案され、研究されている。

ここで述べた蛍光体型ドシメータの一般的な特徴としては、サイズが小さく、単価も安い。また、電子ポケット線量計と異なり電源は不要で長期間の測定に適しており、大学を含む研究機関や医療現場などで幅広く使用されている。

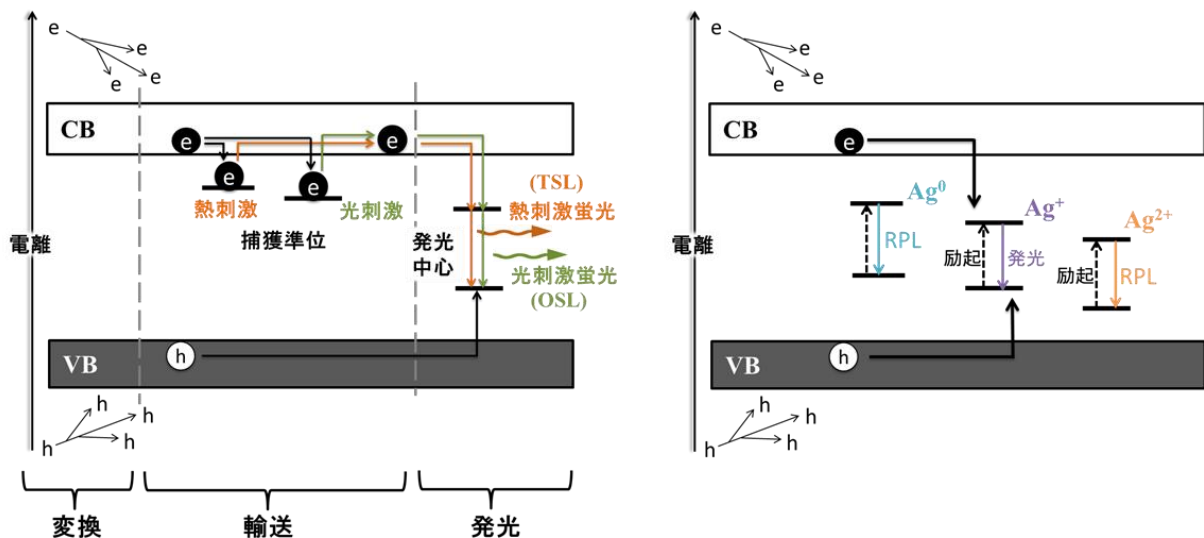


図 1.11 蓄積型発光の発光過程の模式図。

1.3.4 TSL における発光効率

TSL における発光効率 η_i は次式で定義される[25]。

$$\eta_i = n_{eh}\eta_{tr}\eta_{TL}hv\eta_{esc}$$

ここで、 n_{eh} は単位吸収エネルギーあたりの生成した電子-正孔対の数、 η_{tr} は生成したキャリアがトラップされる確率である。 η_{TL} はトラップされたキャリアが熱刺激によって最終的に TSL を生じる確率で、熱刺激によって再励起される確率 p 、再励起されたキャリアが発光中心に輸送される確率 S 、発光中心における量子収率 Q の積で表される ($\eta_{TL} = pSQ$)。 η_{esc} は自己吸収されずに発光する効率を示す (図 1.12)。

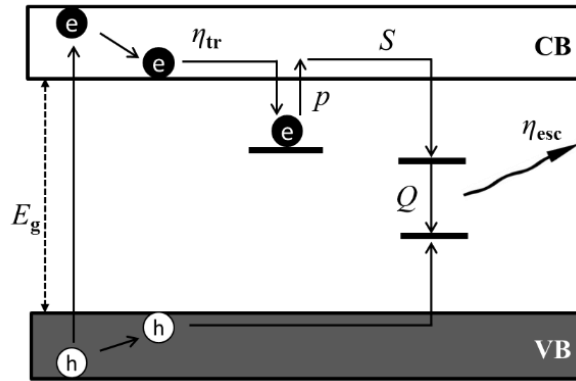


図 1.12 TSL における各過程の効率。

蓄積型発光はいくつかの異なる段階に分けることができるが、一段階目の放射線を電子-正孔対に変換する過程はシンチレーション過程と同じである。ここではドシメータと比較して、現象論的な理論構築が進んでいるシンチレータのモデルを用いて、発光に至る過程を述べる。シンチレータでは、一つの電子-正孔対を生成するのに必要な平均エネルギー ξ_{eh} と物質のバンドギャップ E_g には相関性があり、以下の式が成り立つ。

$$\xi_{eh} = \beta E_g$$

ここで、 β は物質に依存した値をとる。Rodnyi によれば、 β の値は価電子帯の幅 ΔE_v とバンドギャップ E_g の関係性から以下の三つのグループに分けられる[26]。

イオン性化合物 : $\Delta E_v \ll E_g$, $\beta = 1.4 \sim 2$

中間性化合物 : $\Delta E_v < E_g$, $\beta = 2 \sim 3$

共有結合性化合物 : $\Delta E_v \cong E_g$, $\beta = 3 \sim 4$

単位吸収エネルギーあたりの生成した電子-正孔対の数 n_{eh} は ξ_{eh} の逆数に比例するため、このシンチレータでも用いられる現象論的な関係を用いると、TSL の発光効率 η_i は次式で表される。

$$\eta_i = \frac{hv}{\beta E_g} \eta_{tr} p S Q \eta_{esc}$$

この式から、最大可能な発光効率が導出される。すなわち、生成した全ての電子-

正孔対が捕獲準位にトラップされ ($\eta_{tr} = 1$)、全ての電子、正孔が熱刺激によって解放され ($p = 1$)、解放された電子、正孔が全て発光中心に輸送され ($S = 1$)、発光中心における発光収率が 100% であり ($Q = 1$)、発光を自己吸収することがないとき ($\eta_{esc} = 1$)、

$$\eta_{i,max} = \frac{hv}{\beta E_g}$$

となる。この式より、高い最大発光効率 $\eta_{i,max}$ を得るには、 β が低い値となる化合物、つまり、イオン性化合物および TSL によって放出される光子のエネルギーがバンドギャップに近い化合物を選択することが重要となる。

前項でも少し触れたが、蓄積型発光とシンチレーションは競合的に起こっている。つまり、実際は生成したキャリアがトラップされる確率 η_{tr} は常に 1 よりも小さい値となり、 η_i は必ず $\eta_{i,max}$ よりも低くなる。再励起されたキャリアが発光中心に輸送される確率 S も一般的に 100% よりも低い値となる。それは再励起されたキャリアが再び捕獲準位にトラップされることや無輻射遷移を起こす可能性があるからである。 η_{esc} は自己吸収、すなわち、ドシメータ材料の透明性に依存する。そのため、単結晶体においては良い η_{esc} を示すが、粉末体や不透明なセラミックスではその値は単結晶体よりも低いと考えられている。なお取り扱う物理現象や物質が比較的近い蓄光体の分野では、透明体は体積発光、不透明体は面積発光であるとして扱われている。

また、放射線によって生成したキャリアが無輻射遷移することもあり、この遷移の効率を η_q 、生成したキャリアが即発的に発光 (シンチレーション) する効率を η_{sci} とすると、次式が成り立つ。

$$\eta_i + \eta_{sci} + \eta_q = 1$$

ここまでの発光効率に関する記述はあくまで 20 世紀半ばにおける半導体分野での議論を基にした現象論的なモデルであり、発光効率を実験的に求めるには以下の式を用いる[27]。

$$\eta_{i,exp} = \frac{N_{TL} hv}{mD}$$

ここで実際に測定した TSL における発光効率 $\eta_{i,exp}$ 、 N_{TL} は熱刺激によって放出された TSL の光子数、 hv は熱刺激によって放出された TSL 光子の平均エネルギー、 m は放射線が照射された材料の質量、 D は平均吸収線量を表す。つまり、発光効率 $\eta_{i,exp}$ は吸収した線量に対してどれだけのエネルギーを TSL によって放出したかで表せる。表 3.4 に代表的な TSL ドシメータ材料の発光効率を示す。実測値はこのモデルに基づく理論値からかけ離れた値となっており、これは上述の η_{tr} や S が必ず理論値を下回るためと推測される。

ただし、ここで注意しなければならないことは、過去の研究で測定されている $\eta_{i,exp}$ はシンチレーション過程における発光量との相対値から、その値を算出していることである[27]。現時点では、TSL の光子数 N_{TL} を直接計測する手法が確立されておらず、また、 η_{tr} 、 p および S などのパラメーターを実験的に決定することができないため、

高発光効率を示すドシメータ材料を理論的に予測することは困難である。ここではドシメータ材料の中でも比較的、現象論的な考察が進んでいる TSL に関して取り扱ったが、OSL にも同様のモデルを適応する事が可能である。また RPL に関して、このモデルを微調整し、捕獲準位にキャリアが捕獲される確率と、捕獲された後の発光中心における発光確率を用いて似たような定式化が可能である。

表 3.4 代表的な TSL ドシメータ材料の発光効率[28]。

TL material	E_g (eV)	β	$h\nu$		$\eta_{i,max}$ (%)	$\eta_{i,exp}$ (%)
			(nm)	(eV)		
LiF:Mg,Ti	13.6	1.7	410	3.02	13	0.032–0.039
LiF:Mg,Cu,P						0.91
CaF ₂ :Dy(TLD-200)	12.6	1.8	480	2.58	11	4.1
CaF ₂ :Cu,Ho	12.6	1.8	390	3.18	14	
CaF ₂ :Tm						0.29
CaF ₂ :Mn						0.44
KMgF ₃ :Ce	12.6	2	360	3.44	14	
BeO	10.6	2	335	3.70	17	
CaSO ₄ :Dy	9.5	2	575	2.16	11	
CaSO ₄ :Mn						1.2
Al ₂ O ₃ :C	8.7	2.7	420	2.95	13	0.84
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	8.5	2	620	2.00	12	0.3
C (diamond)	5.5	2.9	498	2.49	16	
Average					~13	~1

1.3.5 ドシメータ材料に求められる特性

ドシメータ材料に求められる特性として、放射線に対して高い感度を有することはもちろんのこと、低いフェーディング、高い人体組織等価性、再使用性、化学的安定性など挙げられる[29,30]。

・低いフェーディング

フェーディングとは放射線照射後、時間の経過に伴い、温度、湿度、経過時間などの影響により発光強度が減少していく退行現象である。すなわち、捕獲準位にトラップされたキャリアの安定性はそのエネルギー準位の深さに依存し、仮に室温や照明・太陽光による刺激エネルギーでキャリアが再励起されるのであれば、実際の被ばく線量と比較して検出される線量が小さくなり、被ばく線量の過小評価につながる。そのため、フェーディングが大きいドシメータ材料は実用化には適さず、ある一定の深さ

をもつ捕獲準位の存在が正確な被ばく線量の算出に必要不可欠である。

- ・高い人体組織等価性（低い実効原子番号）

人体への被ばく線量を見積もるには、ドシメータ材料と人体組織での放射線のエネルギー損失が等しいこと、すなわち人体組織等価であることが望ましい。一般には組織等価材料として人体の大部分を占める軟組織、筋肉などの実効原子番号 Z_{eff} とドシメータ材料の Z_{eff} が近い値であることが求められる。 Z_{eff} は以下の式で計算できる。

$$Z_{\text{eff}} = \left(\sum_i a_i Z_i^m \right)^{1/m}$$
$$a_i = \frac{f_i Z_i / A_i}{\sum_j f_j Z_j / A_j}$$

a_i は構成元素の電子総和に対する i 番目の元素の電子数比であり、 f_i , Z_i および A_i は i 番目の元素の重量分率、原子番号および原子質量である。 m は 3~4 であり、3.5 が適切だとされている[31]。人体軟組成の実効原子番号は 7.13 であり、この値に近い実効原子番号の化学組成をドシメータ材料として使用することが重要である。

- ・良好な線量応答性（広いダイナミックレンジと高い感度）

放射線照射後の物質に光や熱の刺激を与えることで強い発光強度が得られる場合において、放射線の照射線量に比例して発光強度の増加が確認できなければ正確な線量を算出することは出来ない。なぜなら、照射線量が増加すると、その線量に応じて捕獲準位に蓄積されるキャリア数が増加し、その増加量に応じて発光量の増加が確認できなければならぬためである。実際の線量算出においては、放射線照射線量と発光強度の検量線を用いて計算するため、照射された放射線量に対して発光強度が比例関係を示すことが重要となる。実用化する場合にはこの関係性が可能な限り照射量範囲（ダイナミックレンジ）で得られることが求められ、特に個人被ばく線量計においては、低線量側における感度が重要となる。

- ・再使用性

実際に被ばく線量を読み出す際にはドシメータ材料に何かしらの外部刺激が与えられる。被ばく線量を読み取った後は、線量の見積もりに関与しない捕獲準位にトラップされているキャリアを開放するため、加熱処理が施される。基本的にドシメータ材料は再使用することを想定しているため、この一連の放射線照射→外部刺激→加熱のプロセスを経ても特性に劣化が見られないことが望ましい。ドシメータ材料を再使用して特性が劣化する理由として、材料の化学的安定性が乏しいことや、捕獲準位もしくは発光中心が消失することなどが考えられる。

・ 化学的安定性

広く実用する上で、材料の化学的安定性は不可欠であり、特に潮解性を示さないことが重要となってくる。潮解性を示すドシメータ材料は空气中で長時間使用することが出来ず、性能が良好でも実用化には不向きである。

1.3.6 ドシメータ材料の歴史と代表的な材料の物性値

図 1.13 に代表的なドシメータ材料の開発の歴史を示す。蓄積型発光を被ばく線量の測定に応用する試みは 1950 年代に初めて提唱され、その後、1960 年代に入ると Harshaw 社によって TLD シリーズが実用化された[32-34]。1970 年代以降になると、国産の個人被ばく線量計としてパナソニック社（旧松下電器）から $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ および $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ を搭載した線量計が[35,36]、大日本塗料社から $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ を搭載した線量計が実用化されている[37]。これらはいずれも TSL を利用した線量計である。OSL を用いた線量計に目を向けると、1990 年代に Landauer 社より $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ を[38,39]、2000 年代に DOSImetrics 社から BeO を搭載した線量計が実用化されている[40,41]。RPL を用いた線量計には Ag 添加リン酸塩が搭載されており、この線量計は 1970 年代に一度千代田テクノル社によって実用化されているが、当時の技術では取り扱いおよび低線量域の測定精度に問題を抱えていたため、その需要は衰退していった。その後、それらの問題点は克服され、 Ag 添加リン酸塩は 2000 年代になって再び実用化されている[42,43]。

表 3.5 に代表的なドシメータ材料の物性値を示す[33,44,45]。最も大きい実効原子番号でも CaF_2 の 16.9 であり、小さいものでは BeO の 7.2 が存在する。フェーディング特性は化学組成によって様々であり、大きいものでは 2 週間で 16 %減少するが、小さいものでは実用上考える期間ではほとんど減少しないものもある。感度に関しては、実用化されているドシメータ材料のほとんどが μGy オーダーまで測定可能となっている。

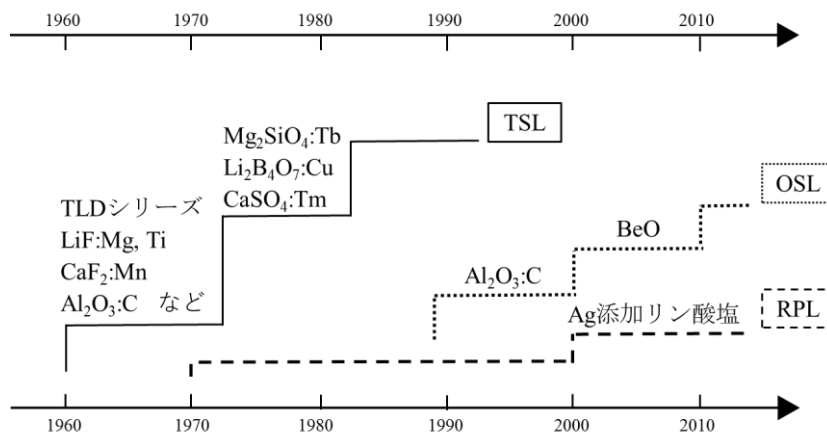


図 1.13 代表的なドシメータ材料の開発の歴史。

表 3.5 代表的なドシメータ材料の物性値。

製品名	化学組成	実効原子番号	フェーディング	感度	刺激温度もしくは 刺激波長（励起波長）
TLD-100	LiF:Mg, Ti	8.3	5 %/year	10 μ Gy	200 $^{\circ}$ C
TLD-200	CaF ₂ :Dy	16.9	16 %/2weeks	0.1 μ Gy	145 $^{\circ}$ C
TLD-400	CaF ₂ :Mn	16.9	12 %/3months	0.1 μ Gy	300 $^{\circ}$ C
TLD-500	Al ₂ O ₃ :C	11.3	3 %/year	0.05 μ Gy	190 $^{\circ}$ C
TLD-600	⁶ LiF:Mg, Ti	8.3	5 %/year	10 μ Gy	200 $^{\circ}$ C
TLD-700	LiF:Mg, Cu, P	8.3	Negligible	1 μ Gy	210 $^{\circ}$ C
TLD-800	Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	7.3	5 %/3months	0.5 mGy	240 $^{\circ}$ C
TLD-900	CaSO ₄ :Dy	15.6	2 %/month	1 μ Gy	220 $^{\circ}$ C
—	Mg ₂ SiO ₄ :Tb	11.2	Negligible	10 μ Gy	200 $^{\circ}$ C
—	Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu	7.3	9 %/2months	10 μ Gy	205 $^{\circ}$ C
—	CaSO ₄ :Tm	15.6	15 %/2days	2 μ Gy	220 $^{\circ}$ C
BeOSL	BeO	7.2	1 %/6months	1 μ Gy	435 nm
ルミネス バッジ	Al ₂ O ₃ :C	11.3	5 %/year	10 μ Gy	480 nm
ガラス バッジ	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ - P ₂ O ₅ : Ag	12.6	1 %/month	0.1 mGy	310 nm 340 nm

1.3.7 ドシメータ材料の材料形態

ドシメータ材料の材料形態は、セラミックス、単結晶、ガラスの三つに大別される。前述の実用化実績のあるドシメータ材料の形態のほとんどがセラミックスもしくは単結晶である。ガラスバッジに搭載されている Ag 添加リン酸塩のみガラスである。ルミネスバッジに搭載されているドシメータ材料は Al₂O₃:C 単結晶を砕いた粉末を押し固めたペレットである。Li₂B₄O₇:Cu や CaSO₄:Tm はセラミックスを粉末状にし、樹脂と混ぜ合わせたものが使用されている。表 3.6 に一般的なセラミックス、単結晶およびガラス材料の特徴を示す。ガラスは、大型化、形状の自由度に優れ、さらに安価であるため最も一般的な光学材料であり、様々な用途に適用されているが、熱的特性および機械的強度は単結晶に劣る。一方、単結晶は大型化困難であり高価、さらに複雑な形状を作製することは困難である。セラミックスは光学特性では劣るものの、熱的性質、機械的強度、形状自由度に優れ、高融点の材料も低価格で作製することが可

能である。なおセラミックスという言葉の広義には、多結晶体だけではなくガラスや単結晶体を含むが、狭義は「非金属無機物質の粉体を焼結して得られる固体」であり、ガラスや単結晶体を含まない。すなわちセラミックスという言葉の狭義はバルク多結晶体であり、本研究ではセラミックスを狭義の意味として使用している。

表 3.6 単結晶、ガラスおよびセラミックスの一般的な特徴。

	光学特性	大型化	熱的性質	機械的強度	価格	形状自由度	高融点材料
単結晶	○	×	○	△	×	×	×
ガラス	○	○	×	×	◎	○	—
セラミックス	×	○	○	○	○	○	○

1.3.8 捕獲中心の種類

TSL 過程や OSL 過程において、放射線照射によって生成したキャリアは一度、欠陥や不純物等の捕獲中心にトラップされる。捕獲中心として働く欠陥にはいくつかの種類が存在する。図 1.14 に $M^{2+} O^{2-}$ 型酸化物の陰イオン欠陥および陽イオン欠陥の種類を示す。この場合、1つの O^{2-} 欠陥に電子を2つトラップした捕獲中心を F 中心と呼び、1つの O^{2-} 欠陥に電子を1つトラップした捕獲中心を F^+ 中心と呼ぶ。 F_2 中心は2個の F 中心が対になっている捕獲中心である。 F_A 中心は F 中心の近傍に異種の陽イオンが存在する捕獲中心である。これらは陰イオン欠陥に起因した捕獲中心である。一方で、陽イオン欠陥に起因した捕獲中心には V 中心、 V^- 中心および V_{OH} 中心などが存在する。V 中心は M^{2+} 欠陥に隣接する2つの O^{2-} がそれぞれ1つの正孔を捕獲している状態を表している。 V^- 中心は M^{2+} 欠陥に隣接する1つの O^{2-} が1つの正孔を捕獲している状態である。 V_{OH} 中心は M^{2+} 欠陥に隣接する1つの O^{2-} が1つの OH^- に置換した状態の捕獲中心である。

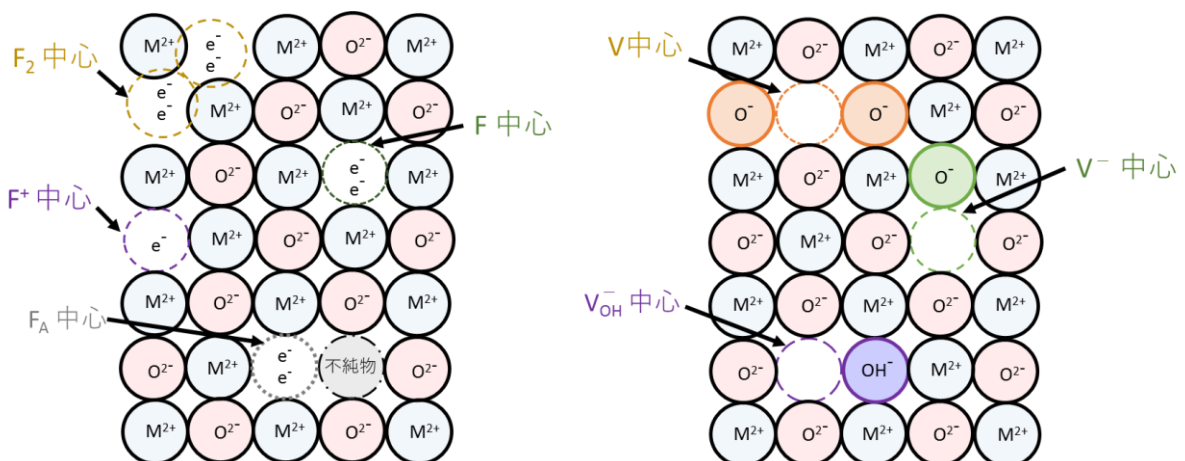


図 1.14 $M^{2+} O^{2-}$ 型酸化物の陰イオン欠陥および陽イオン欠陥。

1.4 透明セラミックスについて

1.4.1 セラミックス内の光散乱源

詳細に入る前に、まず透明性と透光性の語句を定義する。透明性とは直線透過率によって評価される光透過性を意味し、透光性は全光線透過率により評価されるものである。全光線透過率は積分球を使用し直線透過光と前方拡散成分を集光することで測定される。直線透過率、全光線透過率の測定の模式図を図 1.15 に示す。ただし、慣例的に高い透過率を有するセラミックスを透明性（透明）セラミックスと呼び、低い透過率を有するセラミックスを透光性セラミックスと呼ぶこともある。

(a) 直線透過率 透明性評価

(b) 全光線透過率 透光性評価

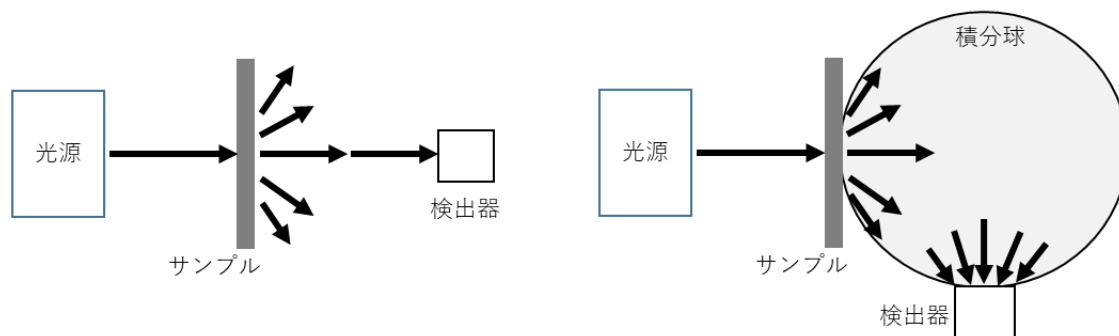


図 1.15 (a)直線透過率および (b)全光線透過率の測定の模式図。

一般にセラミックスといえば、陶磁器などに見られるように不透明で可視光を透過することはない。その理由はセラミックス内部には光の散乱源が無数に存在しているためであり、セラミックス特有の散乱源として、気孔、粒界部の不純物等による偏析層、粒界などが挙げられる。また、表面は研磨精度などによる表面の粗さやマクロな欠陥による光損失である。これらを図 1.16 に示す。

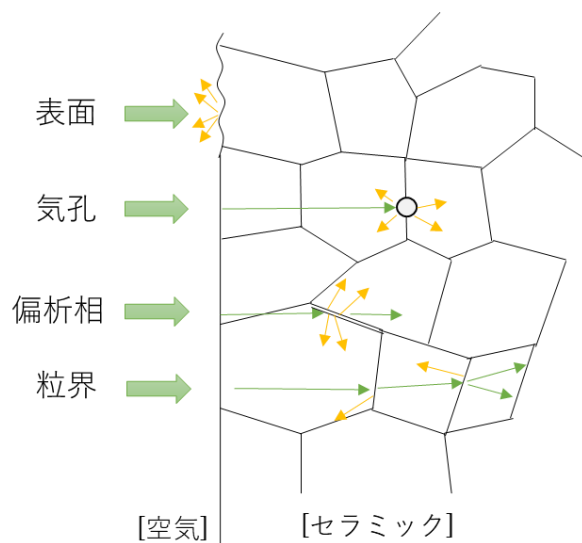


図 1.16 セラミックス内の光散乱源。

セラミックス中の光の伝播に関しては、近似的に Lambert-Beer の法則をあてはめて、次のように示される。図 1.17 のように厚み t 、表面反射率 R の物質に強度 I_0 の光が入射した場合、多重反射を考慮すると、透過光強度 I は、次式にしたがって減衰する。ここで、 β は媒質の減衰係数、 α は焼結体を構成する結晶内での電子遷移に基づく固有の吸収係数である。 S_p と S_b は散乱係数であり、 S_p は図 1.16 中の(II) 気孔 (pour) による散乱係数、 S_b は(IV) 粒界による散乱係数である。更に、 S_b は複屈折による散乱、粒界の偏析層による散乱、粒界そのものによる散乱に区分される。

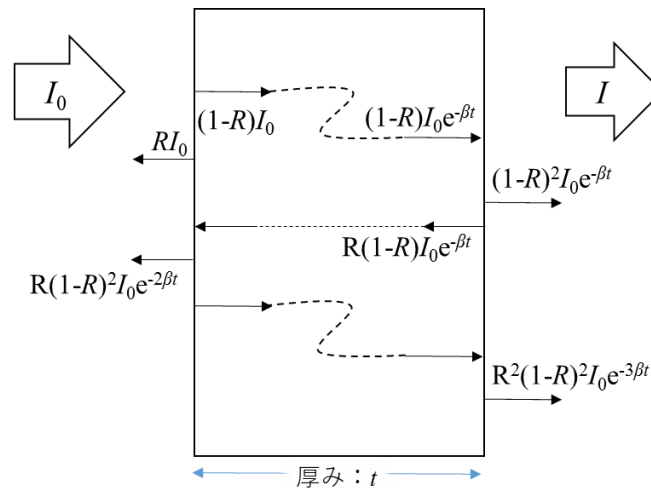


図 1.17 媒質中の光の透過および界面での多重反射（媒質と空気の界面での光散乱がない場合）。

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\beta t} (1 + R^2 e^{-2\beta t} + R^4 e^{-4\beta t} + \dots)$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2 e^{-2\beta t}} e^{-\beta t}$$

$$\beta = \alpha + S_p + S_b$$

高い透明性を有するセラミックスは β を小さくすることで得られる。 R は物質固有の因子であり、 α も紫外域ではエネルギーバンドギャップ、赤外域では弾性共鳴散乱に依存しており、物質固有の因子であるから、所望の光の波長域では固有吸収のない物質を選定することが前提となる。また、高純度の原材料を使用することや、原材料の混合、粉砕時に容器などからの不純物が混入しないように注意を払うことも重要である。

セラミックスの透明化プロセスでは S_p の値を減少させることが重要であり、そのための条件は、焼結体中の気孔や析出物の量を低減し、異常粒成長を抑制しつつ適度に結晶粒を成長させて粒界の数を減らすことである。この気孔を減少させるためには、原料となる粉末中に気孔を含まないことや拡散長の短い微細な粉末を用いることが望ましい。さらに、一次粒子（単位粒子：粉末を構成する最も小さな粒子）が凝集状態でないことも重要である。一次粒子が凝集すると空隙が取り囲まれた状態になり、成形体中に大きな空隙を形成する。そして、焼結は気孔を低減する上で最も重要な過

程であり、制御パラメータは、焼結温度、時間、雰囲気、圧力、グレイン成長を促進するための添加物などである。 S_b に関しては、複屈折のない立方晶系の材料においては問題とならず、光学的に異方性のある材料で問題となる。光学異方性をもつセラミックスの場合、粒界で起こる複屈折による光の拡散現象を抑制するために、異常粒成長を抑制しつつ適度に結晶粒を成長させて粒界の数を少なくすることも一つの方法である。

これらを踏まえて、光学異方性の無い立方晶の物質を選択し、物質に固有ではない散乱源を完全に排除することが可能であれば、セラミックスにおいても単結晶と同等の透明性を得ることは理論上可能である。

1.4.2 セラミックスの焼結機構

セラミックスの焼結とは、融点以下の温度で表面自由エネルギーを低下させる物質移動現象である。焼結はまず粒子同士の焼き付きが生じ、次に粒子間の気孔が消滅し緻密化され、最後に粒成長が生じる過程であり、一つのモデルで考えることは困難である。そのため、一般的にセラミックスの焼結機構は初期段階、中期段階、後期段階の三段階に分けて議論されている[46]。

・初期段階

焼結の初期段階において、粒子接触点に物質が移動して結合部(ネック)が形成し、結合した粒子間に結晶粒界が形成され、初期段階は線収縮率で 4~5%、粒子間の焼き付き面積が平均面積の約 20%前後までの過程とされている[47]。加熱により原子が移動できる状態になると、より自由エネルギーの小さい、すなわち比表面積の小さい球形になる方向に全体の形が変化する。この際の駆動力は粒子の各部表面の曲率によって支配される化学的ポテンシャル、活性度の違いである。粒子表面における化学的ポテンシャルなどの大きさはその表面に働く表面応力の大きさであると考えられ、図 1.18 に示すような曲面では、表面エネルギーを γ とすると、平面に比べて矢印で示す方向に余分の垂直圧 ΔP が働く。この ΔP の大きさは表面エネルギーを γ 、ネック部の半径を x 、曲率半径を ρ とすると次式で表される[48]。

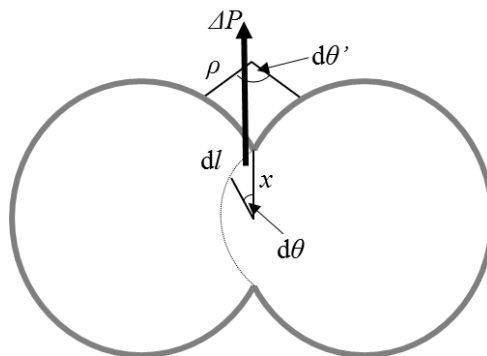


図 1.18 曲がった表面における焼結の駆動力。

$$\Delta P = 2 \left\{ \gamma d \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - \gamma d \sin\left(\frac{\theta'}{2}\right) \right\} / (dl)^2 \cong \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \approx -\frac{\gamma}{\rho} \quad (x \gg \rho)$$

ここで、粒子系 1 mol の体積を V 、余分の自由エネルギー ΔF は次式で与えられる。

$$\Delta F = \Delta PV$$

ここでどのような形で物質移動が起こるのかについて、局所的な表面エネルギーの分布を考えると、凹面では $\Delta P < 0$ であるから $\Delta F < 0$ 、凸面では $\Delta P > 0$ であるから $\Delta F > 0$ となる。したがって、表面エネルギーの高い凸面から低い凹面へ物質移動が起こる。

一般に初期段階の物質移動経路は図 1.19 中の(1)~(7)に示す表面拡散、粒界拡散、体積拡散などによるものとされている[49]。

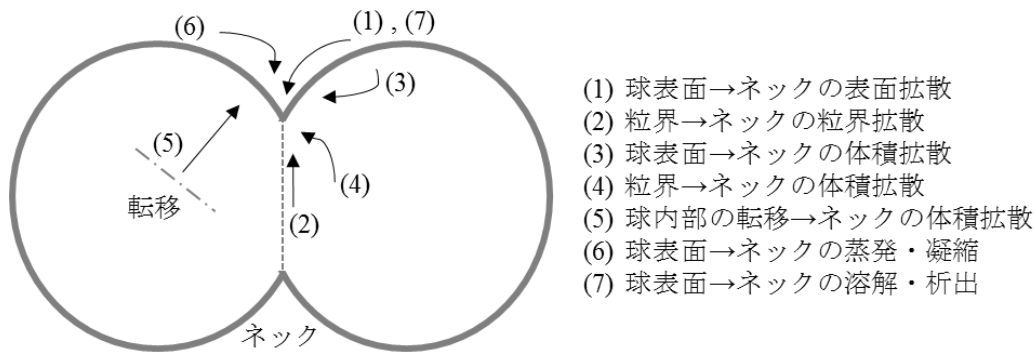


図 1.19 初期段階における物質移動経路。

表面拡散および蒸発・凝縮においては、ネックの成長に寄与するものの粒子同士の食い込みは生じず収縮率は 0 である[50]。初期段階では粒子拡散および体積拡散が主体となっている。粒界からネック部への体積拡散による物質移動機構の速度式は、一般に次式が広く用いられている。

$$\frac{x}{\gamma} = \left(\frac{40\gamma a^3 D}{kT} \right) \gamma^{-3/5} t^{1/5}$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{20\gamma a^3 D}{\sqrt{2}kT} \right)^{2/5} \gamma^{-6/5} t^{2/5}$$

ここで a^3 , k , D はそれぞれ、拡散する空孔の原子体積、ボルツマン定数および自己拡散係数である。また、 $\Delta L/L$ は収縮である。従って、粒子間に生成するネックの成長は時間の $1/5$ 乗に従い、収縮は時間の $2/5$ 乗に比例するとされている。

・中期段階

焼結の中期段階においては、焼結体の大幅な収縮と緻密化が起こる。この段階では線収縮率が 15%、理論密度比で約 95%程の緻密化が進行する。焼結中期の物質移動は主に粒界拡散が支配的であり、焼結初期から焼結中期に進むにつれて、粒子は点接触から面接触へと変化する。その結果、図 1.20 に示すように、表面は次第に粒界へと変化し、粒子間に多数存在した空隙は微細化され気孔として粒界に残留する。中期段階

における拡散機構は図 1.21 に示すモデルによって説明される[51]。

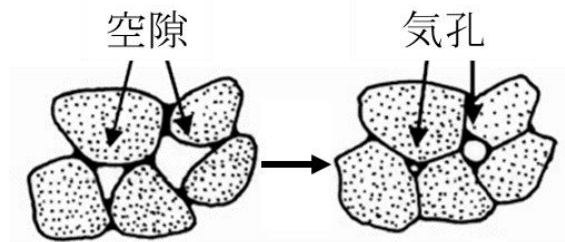
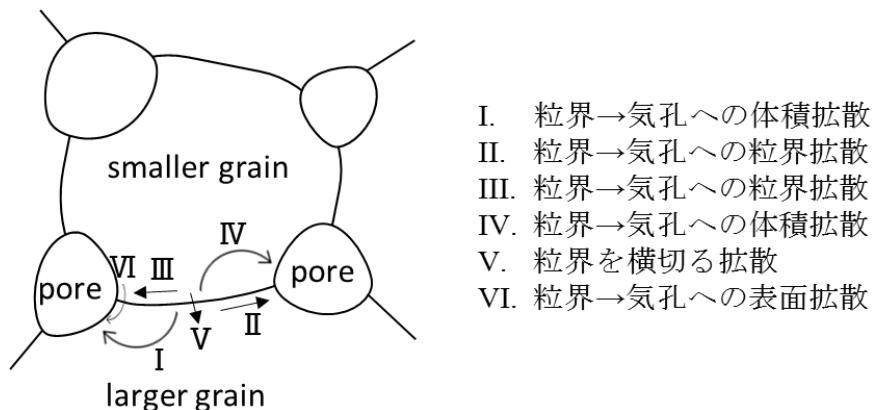


図 1.20 粒子間の空隙の微細化。

図 1.21 において、(I) ~ (IV) は物質移動およびその方向を示し、(I) は粒界から気孔への体積拡散、(II) は粒界から気孔への粒界拡散 (I、IIは **larger grain** の粒界)、(III) は粒界から気孔への粒界拡散、(IV) は粒界から気孔への体積拡散 (III、IV は **smaller grain** の粒界) を表す。(V) は粒径の小さい粒子から大きい粒子への粒界を横切る拡散、(VI) は粒界から気孔への表面拡散による物質移動である。(I) ~ (IV) および (VI) の物質移動により気孔表面に原子が移動し、その結果気孔は徐々に小さくなる。また (V) の物質移動により粒界が移動し粒成長が生じる。粒界の移動速度が著しく速い場合、気孔は粒界の速い移動速度に付いていけず、粒界が移動した後の粒内に取り残される。一方、粒界移動速度が遅ければ粒界と気孔は同時に移動可能となり、その間に気孔は粒界に沿った拡散により外部に排出される。粒界の移動速度は焼成時の昇温速度の制御により可能である。また、焼結の駆動力となる物質移動は粒径が小さいほど強いため、焼結末期の粒成長過程に入る前の粒径が小さい間に可能な限り気孔の排除を行っておく必要がある。



- I. 粒界→気孔への体積拡散
- II. 粒界→気孔への粒界拡散
- III. 粒界→気孔への粒界拡散
- IV. 粒界→気孔への体積拡散
- V. 粒界を横切る拡散
- VI. 粒界→気孔への表面拡散

図 1.21 焼結の中期段階における物質移動。

・後期段階

焼結の後期段階は完全緻密化および粒成長が進行する過程であり、その主たる物質移動は中期段階と同様に粒界拡散によるものである。後期段階では気孔の完全除去を行うとともに、異相や析出物、異常粒成長を生成させないことが重要となる。異相や析出物は光散乱源となりうるが、高純度の原料粉末を用いることにより抑制可能であ

る。また、異常粒成長も昇温速度の制御、すなわち粒界移動速度の制御により抑制可能である、したがって、気孔の完全排除をいかにして行うかが最大の課題である。焼結末期においては粒成長が進行しており、粒界の曲率が減少しているため、気孔排除の駆動力である物質移動力は低下している。一般的な透明セラミックスの作製においては、粒成長による拡散を用いて気孔の低減を図るため、その平均粒径は $30\ \mu\text{m}$ 以上と大きなものとしている。しかしながら、焼結の後期段階で気孔が独立化してくると小さい気孔から大きな気孔への空位の拡散が生じ、小さい気孔は最終的に消滅するので、平均気孔径は増加する。この現象は *Ostwald-ripening* と呼ばれている[50]。また、粒成長過程での小さな気孔が合体した大きな気孔として焼結体内部に残留する可能もある (図 1.22)。

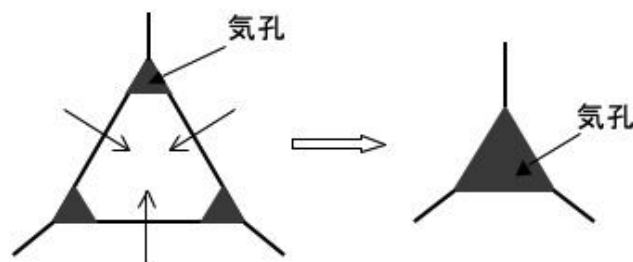


図 1.22 粒成長過程による気孔の粗大化。

1.4.3 残留気孔の影響

セラミックス特有の光散乱源である気孔と直線透過率の関係について、以下のシミュレーション結果が報告されている。図 1.23 は立方晶型 ZrO_2 透明セラミックスにおいて、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) により観察された残留気孔径 (直径 $0.1\ \mu\text{m}$) を仮定し Mie 散乱モデルにより直線透過率をシミュレートした結果である[52]。直線透過率に対する残留気孔の影響は甚大で単結晶と同程度の透過率を得るためには気孔率が $10\ \text{ppm}$ 以下である必要があり、気孔量の増加と共に透過率は減少し、 $1000\ \text{ppm}$ ($0.1\ \%$) 程度ではセラミックスは不透明となるとの知見が得られている。

残留気孔の除去は透明セラミックスの製造の最も重要なプロセスであり焼結過程のみならず原料粉体の特性 (純度, 凝集性など) などに強く影響される。したがって透明セラミックスの材料設計は成型・焼結過程のみならず原料粉末の調製が極めて重要となる。一般的に高純度, 低凝集の粉体を使用することが望ましい。残留気孔は主に粒内に取り残された粒内気孔であり、不均質な焼結や異常粒成長しないよう粒界移動をコントロールすることが重要である。

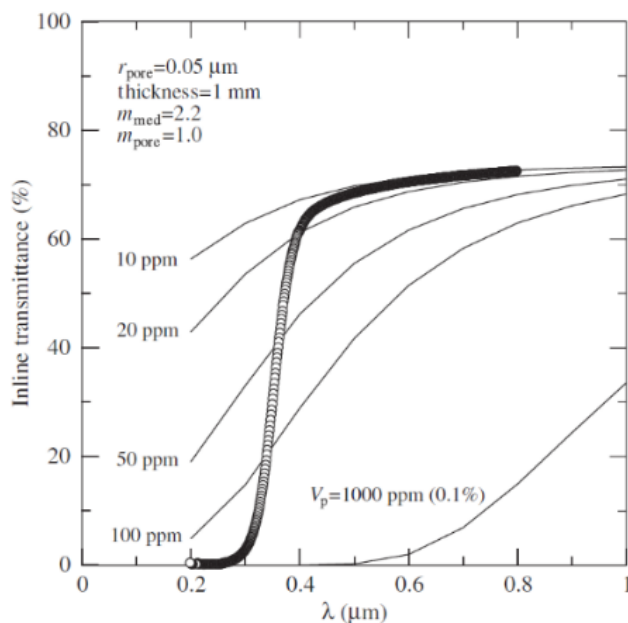


図 1.23 材質中の残留気孔が可視光領域における直線透過率に及ぼす影響[52]。

散乱の程度は散乱源サイズに強く影響を受ける。図 1.24 は、気孔率 100 ppm を仮定した場合の 600 nm における透過率および散乱効率 Q_{sca} を散乱源サイズに対してプロットされたものである[52]。可視光と同程度のサイズを有する場合は最も透過率が低下していることがわかる。サイズが大きい場合は、単純に気孔数が減少するため透過率は向上する。一方 100 nm 以下の領域では、気孔数は増大するのに透過率が向上する領域が存在することがわかる。これは散乱効率 Q_{sca} のサイズ効果に由来する。100 nm 以上では Q_{sca} は 2 程度であるが、100 nm 以下で減少し、50 nm 以下ではゼロとなる。つまり散乱源が存在する場合でも、サイズを微細化することで散乱が抑制されるということである。

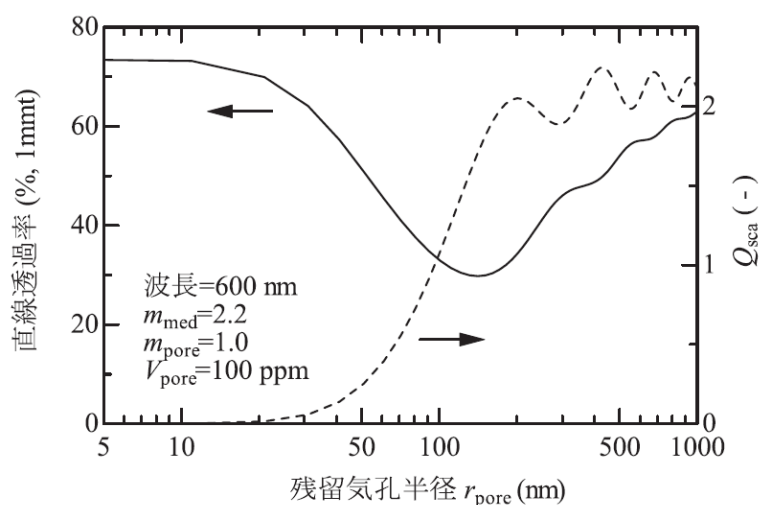


図 1.24 直線透過率に対する残留気孔サイズの効果[52]。

1.4.4 透明セラミックスの歴史と応用

透明セラミックスの歴史は 50 年余りと浅く、初めて透明性を有するセラミックスが報告されたのは 1959 年のことである。米国 General Electric 社の R.L.Coble は、 Al_2O_3 に焼結助剤として MgO を添加し、水素雰囲気中で焼成することにより、世界で初めて透明セラミックスの開発に成功した[53]。一般に緻密なセラミックスを得るためには、高温で長時間焼成を行う必要があるが、この際、粒成長速度を制御しないと異常粒成長が生じ、焼結体内部に気孔が多数残存することになる。Coble は高温焼成時の Al_2O_3 の異常粒成長を抑制するため MgO を焼結助剤として添加し、散乱源となる気孔を排除することにより、透光性を有する緻密なセラミックスが作製可能であることを実証した。この透光性 Al_2O_3 セラミックスは LucaloxTM として商品化され、現在でも高圧なナトリウムランプ用放電管として年間数百万本以上が使用されている。但し、 Al_2O_3 は結晶方位が六方晶であるため、完全な透明体ではなく乳褐色の半透明体である。

既存の光学材料である単結晶やガラス等はそれぞれ一長一短があり、どちらもあらゆる用途に万能ではないため、この発明を契機として、透明セラミックスの光学材料としての可能性が注目されるようになった。以下に透明セラミックスの一般的な特徴を挙げる。

1. 光学的特性が単結晶とほとんど同じである。
2. 熱的、機械的特性は単結晶やガラスより優れている。
3. 焼結したものが均一であるため、単結晶育成の引き上げ法の場合に生じる構造不整コアの様な使用不可能な部分がなく、大きな材料が製作できる。
4. 材料粉末の微細化と均一化によって、単結晶成長に比べ数百度低い温度で製作が可能である。
5. 製作時間が単結晶育成に比べ短時間である。
6. 所望の形状のものが製作できる (ニアネット成形)。
7. ガラスと同様に比較的安価に大量生産ができる。
8. 単結晶よりも添加物の固容量が多い。
9. 結晶と比較して添加物の偏析が起こりにくい。
10. 単結晶では不可能な活性イオンを添加出来る。(例えば、Cr:YAG 等)
11. 異なる発光元素を添加したセラミックの接合などによる複合化が可能である。

もし焼結により十分な光学特性を有するセラミックスを作製することが可能であれば、セラミックスは単結晶およびガラスの利点のみを兼ね備えた極めて実用的な光学材料となり得る。そのため、1960 年代以降、様々な化学組成の透明セラミックスの研究開発が盛んに行われた。その一例を用途とともに表 3.7 にまとめた。酸化イットリウム (Y_2O_3) は、紫外から赤外まで良好な透過スペクトルを示すとともに、耐食性が優れた材料であることが知られており、高温窓材や赤外窓などの様々な用途への応用が期待されている。しかし、 Y_2O_3 の融点は $2400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上と極めて高く、融点直下に

相転移（六方晶↔立方晶）があるため、既存の単結晶技術で大型かつ良質な単結晶を作製することは困難である。そのため、セラミックス技術を用いた、透明 Y_2O_3 セラミックスの開発が 1960 年代以降盛んに行われている[54–56]。同様に高融点材料である酸化スカンジウム (Sc_2O_3) や酸化ルテチウム (Lu_2O_3) についても古くから透明セラミックスの開発が行われている[57–61]。また、機械的強度が高く赤外透過性にも優れた、透明スピネル ($MgAl_2O_4$) は、軍事用として米国を中心に研究開発が盛んに行われている[62–64]。さらには強誘電体の $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$ (PLZT) や $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ (SBN)、磁性体の $Tb_3Al_5O_{12}$ (TAG) など様々なセラミックスの透明化が報告されている[65–69]。近年では、添加物によって発光特性を付与した透明セラミックスの研究開発が盛んである。単純酸化物や $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) に代表されるガーネット系材料をベースに、希土類元素等などを添加することで、レーザー発振用途、シンチレータ、白色 LED 用の波長変換材料、蓄光体等の応用に向けて研究が行われている。

・レーザー媒質への応用

1960~70 年代にかけて、レーザー媒質用の光学材料として $Dy:CaF_2$, $Nd:Y_2O_3$, MgO , Sc_2O_3 など多くの透明セラミックスの開発が盛んに行われたが、当時の技術では単結晶やガラスと同様の光学特性を有するセラミックスを作製することは困難であり、それを実現することは不可能だと考えられるようになった。それに伴い透明セラミックスに関する研究報告は 80 年代以降激減した。しかしながら、1995 年、Ikessue らは自ら高純度粉末を調製し、これらを減圧下で常圧焼結した Nd 添加 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) セラミックスの合成とレーザー発振を報告した[70]。そのレーザー発振特性は、単結晶と同等以上のものであり、この報告以降、再度透明セラミックスについて精力的に検討されるようになった。2000 年代に入ると、単結晶を凌ぐほどの性能を有する透明セラミックスが開発され、従来の技術では不可能であった大出力固体レーザーを可能にしつつある。

・シンチレータへの応用

最初の透明セラミックスシンチレータの開発は、ポーランドのグループによる 1990 年代後半から 2000 年前後にかけての Ce 添加 YAG における研究である[71]。この時点では X 線や γ 線の検出には成功したものの、同じ化学組成を有する単結晶シンチレータに比べて、発光量が劣り、また何らかの欠陥に起因する遅い発光成分によって時間応答特性が悪いなどの問題があった。その後、2002~2003 年にかけて、Yanagida らにより同じ化学組成の単結晶を凌駕する性能を有する Ce:YAG セラミックスシンチレータが開発された[72]。さらに、YAG の各サイトを重元素に置換したセラミックスシンチレータが報告されており、それらは X 線や γ 線に対する検出効率が極めて高いことが知られている[73–77]。特に、Y を Gd に、一部の Al を Ga に置換した Ce 添加 $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ (Ce:GAGG) セラミックスシンチレータはバルク酸化物材料としては最大の発光量である 70,000ph/MeV を示す[73]。ガーネット以外にも、シンチレータ

分野では盛んに新規透明セラミックシンチレータ材料が報告されている。例として、単純な希土類酸化物シンチレータ Y_2O_3 と Lu_2O_3 が挙げられる。これらの透明セラミック材料は上述のように 1960 年以降得られるようになっていたが、発光中心として Eu を添加したものは一部の X 線 CT メーカーが利用しているため、研究が盛んである[78,79]。

・蓄光体への応用

蓄光体は、励起源を遮断後も数秒から十数時間といった長時間発光し続ける材料である。蓄光は TSL と非常に似た発光メカニズムであり、まず始めに太陽光や蛍光灯などの外部からの光エネルギーを母材または発光中心イオンが吸収し、材料内に生成した電子または正孔が一時的に捕獲準位にトラップされる。その後、室温程度の熱エネルギーによって捕獲された電子は再励起され、発光中心において正孔と再結合し発光する。通常、蓄光体は粉末状で合成され、得られた蓄光体粉末を塗料や樹脂に混ぜ込み成形することで、蓄光材料が作製されている。しかしながら、これら蓄光材料は、耐水性や機械的強度が高くはなく、また高い光散乱により試料厚み増による残光輝度の向上（体積効果）が望めないことから、蓄光体の開発においても透明セラミックスが注目を集めている。蓄光体の透明セラミックスが作製できれば、光散乱が低いいため試料内部への蓄光が効率的に行われ、粉末状蓄光体や樹脂コンポジットの蓄光材料と比べて高い残光輝度を実現できる可能性がある。現在までに開発されている一般的な蓄光体のほとんどは立方晶以外の結晶系（ $SrAl_2O_4$ は単斜晶系、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ は菱面体晶系）であるため、それらの透明セラミックスの作製は困難と思われる。そのため、 Ce^{3+}, Cr^{3+} 共添加 $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (YAGG) 透明セラミックスが ueda らによって 2010 年代に開発されている[80]。なお、2.8 mm 厚の Ce, Cr:YAGG 透明セラミックスの励起光遮断後 60 分における残光輝度は 88 mcd/m^2 であり、同一組成の不透明セラミックスの 30 mcd/m^2 と比較して約 3 倍ほど残光輝度が向上している。

上記のように透明セラミックスの応用分野は多岐にわたるが、ドシメータ材料に応用した研究はほとんどなく、実用化実績もない。数少ない研究例として、Cr 添加 Al_2O_3 、Ti, Mg 共添加 Al_2O_3 や Mn 添加 CaF_2 が挙げられる[81–83]。Cr 添加 Al_2O_3 と Ti, Mg 共添加 Al_2O_3 の透明セラミックスに関して、TSL グローカーブや OSL 減衰曲線などのドシメータ特性は報告されているが、デバイス特性として重要な線量応答特性やフェーディング特性は報告されていない。Mn 添加 CaF_2 透明セラミックスに関しては、線量応答特性は報告されているものの、フェーディング特性が報告されていないことなどいくつか不十分な点が存在する。

また、透明セラミックスをドシメータ材料に応用する利点として、蓄光体と同様に体積効果が期待できるため、従来の不透明なセラミックスよりも高い発光強度が期待できる。放射線はドシメータ材料の表面だけではなく、内部にも電子-正孔対を生成させるため、発光を読み出す際、不透明なドシメータ材料では表面からの発光しか読

み出せないが、透明なドシメータ材料では表面だけではなく内部からも発光を読み出せる。

表 3.7 透明セラミックスの作製例とその用途。

化学組成	用途	参考文献
Al_2O_3	高温窓材、レーザー媒質(Cr^{3+} 添加)	[84][85]
MgO	窓材	[86][87]
Y_2O_3	高温窓材、赤外窓、レーザー媒質	[54][55][56]
Sc_2O_3	レーザー媒質(Er^{3+} 添加)	[88]
Lu_2O_3	レーザー媒質(Nd^{3+} 添加)、シンチレータ(Yb^{3+} 添加)	[59][57]
$(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3$	シンチレータ(Eu^{3+} 添加)	[78][79]
ZrO_2	赤外窓	[89][90]
ZnO	シンチレータ	[91]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	レーザー媒質(Nd^{3+} 添加など)、LED用蛍光体(Ce^{3+} 添加)、シンチレータ(Ce^{3+} 添加)、蓄光体(Ce^{3+} - Cr^{3+} 共添加)	[72][70][80][92]
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)	レーザー媒質(Yb^{3+} 添加)、シンチレータ(Ce^{3+} 添加、 Pr^{3+} 添加)	[75][76][77]
$\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (GAGG)	シンチレータ(Ce^{3+} 添加)	[73]
MgAl_2O_4	軍用光学材料	[63][64]
CaAl_2O_4	蓄光体(Eu^{2+} - Dy^{3+} 共添加)	[93]
$\text{SrB}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$	蓄光体(Eu^{2+} - Dy^{3+} 共添加)	[94]
ZnAl_2O_4	高温窓材	[95]
Lu_2SiO_5	シンチレータ(Ce^{3+} 添加)	[96]
$\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	シンチレータ(Ce^{3+} 添加)	[97]
$\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	シンチレータ	[98]
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (FAP)	レーザー媒質(Yb^{3+} 添加)	[99]
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	レーザー媒質(Yb^{3+} 添加)	[100]
ZnS	レーザー媒質(Cr^{2+} 添加)	[101]
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (GOS)	シンチレータ(Pr^{3+} , Ce^{3+} , F^+ 共添加、 Tb^{3+} 添加)	[102]
$\text{Ba}(\text{Zr,Mg,Ta})\text{O}_3$	光学レンズ、レーザー媒質(Nd^{3+} 添加)	[103][104]
SrHfO_3	シンチレータ(Ce^{3+} 添加)	[105]
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	シンチレータ(Bi^{3+} 添加)	[106]

$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	シンチレータ(Pr^{3+} 添加)	[107]
$\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	誘電体	[108]
Lu_3NbO_7	誘電体	[109]
CaF_2	レーザー媒質(Dy^{3+} 添加など), 光学レンズ	[110][111]
BaF_2	シンチレータ	[112]
CeF_3	シンチレータ	[113]
BaCl_2	—	[114]
SiAlON	LED用蛍光体(Ce^{3+} 添加、 Eu^{2+} 添加)	[115]
AlN	ヒートシンク材	[116]
$\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (TGG)	ファラデー素子	[68]
$\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TAG)	ファラデー素子	[69]
$\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	アップコンバージョン蛍光体	[117]
$(\text{Pb,L a})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (PLZT)	強誘電体	[65]
$(\text{Sr,B a})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	強誘電体	[67]

1.4.5 透明セラミックスの作製方法

1.4.1 において、「セラミックスにおいても単結晶と同等の透明性を得ることは理論上可能である」と述べたが、最適な作製条件を理論的に予測することは難しく、現状では実験的にしか得ることができない。また、最適な作製条件は、化学組成はもちろんのこと、原料粉末の状態（不純物の含有量や原料粉末の粒径）や焼結方法に依存するため、1つの化学組成に対しても一概に最適な作製条件が定まらないこともあり透明セラミックスを作製すること困難である。

従来の透明セラミックスの作製方法には常圧焼結法やホットプレス（hot pressing: HP）法、熱間等方圧加圧（hot isostatic pressing: HIP）法が用いられてきたが、近年では純国産技術である放電プラズマ焼結（spark plasma sintering: SPS）法が注目されている。SPS法を用いた透明セラミックスに関する研究は、2002年、Wuらによる PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PT-PZN) セラミックスの合成が最初である[118]。以後、 α - Al_2O_3 や MgAl_2O_4 セラミックスを中心として、SPS法を用いた透明セラミックスに関する年間研究報告件数は急増しており（図 1.25(a)）、2010年以降はホットプレス法やHIP法のそれぞれの報告件数を常に上回っている[119]。図 1.25(b)に、各焼結法を用いた透明セラミックスに関する研究報告の国別内訳を示す[119]。常圧焼結法は、これまで500件以上の研究報告があるが、中国からの発表が66%を占め、特に上海珪酸塩研究所を拠点として精力的に研究が続けられている。これに日本、米国とロシアが次いでいる。ホットプレス法やHIP法では、米国と中国からの発表でそれぞれ50%を占め、これに日本、ドイツ、フランス、韓国が次いでいる。一方、SPS法は、日本

からの発表が 32%を占め、透明セラミックスの研究分野を牽引している。

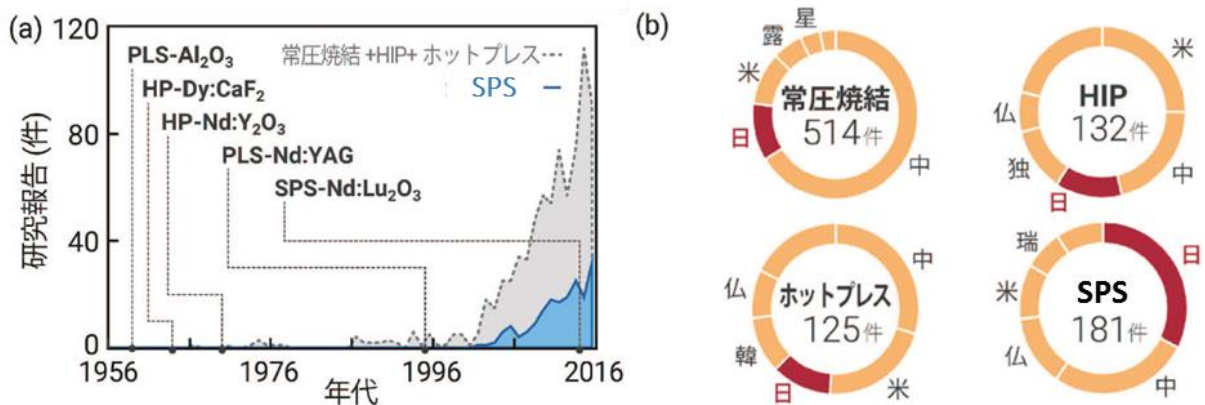


図 1.25 (a)透明セラミックスに関する年間研究報告件数の推移（点線：常圧焼結法、ホットプレス法、HIP 法の合計、実線：SPS 法）と (b)焼結法ごとの報告件数小計と国別内訳の円グラフ[119]。

図 1.26 に常圧焼結法、HIP 法、HP 法、SPS 法の模式図を示す。常圧焼結法は、外部場を積極的に用いず、加熱によって緻密化を進行させる手法である（図 1.26(a)）。一般的には大気中で行われるが、透明セラミックスの合成に関しては、減圧下や水素雰囲気中で行われることが多い。一方、HIP 法では加圧ガス中で焼結を行うことで、加熱に加えて、粉体に等方的に印加する圧力が緻密化を促進する（図 1.26(b)）。ホットプレス法はアルミナやカーボン製のダイスに粉末を充填し、電気炉内でパンチを用いて一軸加圧しながら焼結を行う（図 1.26(c)）。HIP 法のように、等方的に圧力を印加することはできないが、装置構成は簡便になることから、盤状・板状の緻密体を得る用途には適する。SPS 法は HP 法と同様にカーボン製のダイスを用いるが、パンチに一軸圧力とともにパルス電流を印加する点が異なる（図 1.26(d)）。非導電性粉体の焼結の場合、パンチおよびダイスに生じるジュール熱により粉体が急速加熱される。従来の作製方法である常圧焼結法や HP 法および HIP 法を用いて透明セラミックスを作製する場合、合成プロセスが高温・長時間となり、出発原料には自家製ナノ粉末を必要とする点が課題である。一方、SPS 法により焼結を行うことで市販の原料粉末を用いてもある程度の透明性を有するセラミックスを作製することが可能であり、研究開発サイクルを短期間化することができる。また、SPS 法以外の焼結法は炉全体を加熱するの対し、SPS 法はダイスおよびパンチのみを加熱しているため、焼結終了後の冷却速度が速く作製したサンプルを迅速に炉から取り出せる利点がある。そのため、SPS 法は透明セラミックスの基礎研究に対して非常に適した作製方法と言える。応用研究は考慮したうえでも、SPS 法は加圧焼結であるため型設計によりリング状、円筒状にニヤネットシェイプ成形で所定寸法・形状にグリーン体成形工程なしで直接粉末から焼結でき、焼結体の後加工工数が大幅に簡略化できるため、製造コストを従来法よりも低く抑えられるといった利点がある。

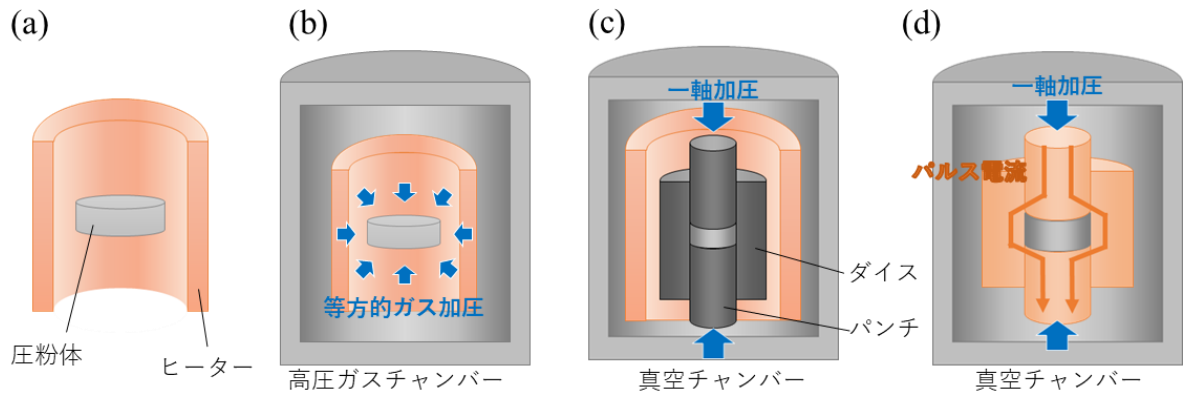


図 1.26 (a)常圧焼結法、(b)HIP 法、(c)HP 法、(d)SPS 法の模式図。

1.5 論文の目的と構成

1.5.1 研究目的

従来のドシメータ材料は単結晶、ガラス、不透明セラミックスの三つに分類できるが、実用化されているほとんどのドシメータ材料は単結晶もしくは不透明セラミックスである。基本的にセラミックスは単結晶よりも点欠陥が多いため、生成したキャリアがトラップされる確率 η_{tr} は単結晶よりもセラミックスの方が高いと予想される。一方で、自己吸収されずに発光する効率 η_{esc} は不透明セラミックスよりも単結晶が良い値を示すと考えられる。ここで、不透明セラミックスと透明セラミックスの自己吸収されずに発光する効率 η_{esc} を比較した場合、当然のことながら透明セラミックスの方が良い値を示すことが予想される。つまり、従来のドシメータ材料である単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスは高い TSL 発光効率を示すことが期待される。既に報告されている透明セラミックスのドシメータ特性として、Cr 添加 Al_2O_3 、Ti, Mg 共添加 Al_2O_3 および Mn 添加 CaF_2 が挙げられる。しかしながら、Cr 添加 Al_2O_3 と Ti, Mg 共添加 Al_2O_3 の透明セラミックスに関しては TSL グローカーブや OSL 減衰曲線などのドシメータ特性は報告されているが、デバイス特性として重要な線量応答特性やフェーディング特性は報告されていない。Mn 添加 CaF_2 透明セラミックスに関しては、線量応答特性は報告されているものの、フェーディング特性が報告されていないことなど、透明セラミックスのドシメータ特性を議論する上でいくつか不十分な点が存在する。

本研究では、「透明セラミックスは既存の材料よりも優れたドシメータ特性を示す」という仮説を実証する事を主目的とする。そのため、本研究では既存のドシメータ材料として広く知られている化学組成を複数選択し、その単結晶、不透明セラミックスおよび透明セラミックスのドシメータ特性に対して比較研究を行った。一つ目の材料としては MgO を選択した。 MgO の結晶系は立方晶であり、すでに SPS 法による透明セラミックスの作製例が報告されているが、そのドシメータ特性については報告されていない。また MgO の単結晶や不透明セラミックスのドシメータ特性については報告されているものの、放射線に対する感度は低く、実用化には至っていない。二つ目の材料には Al_2O_3 を選択した。 Al_2O_3 の結晶系は立方晶ではなく三方晶であるが、透明セラミックスが得られることは古くから知れている。また、 $C:Al_2O_3$ 単結晶は TLD-500 やルミネスバッジとしての実用化実績があることから、単結晶や不透明セラミックスのドシメータ特性の研究報告例が多いため、既報のドシメータ特性と本研究で扱う透明セラミックスとの比較が容易である。三つ目の材料には結晶系が立方晶の CaF_2 を選択した。無添加 CaF_2 は TSL や OSL をほとんど示さないものの、Dy イオン、Tm イオン、Mn イオンをそれぞれ CaF_2 に添加した単結晶は TLD-200、TLD-300、TLD-400 として実用化されている。そのため希土類を添加した CaF_2 のドシメータ特性に関する論文は数多く発表されているが、 CaF_2 透明セラミックスのドシメータ特性に関するものは上述の一報のみである。そもそも、 CaF_2 はフッ化物であるため酸化物

よりも取り扱いが難しく、透明セラミックスの報告数は MgO や Al₂O₃ と比べると大幅に少ない。

これら三つの化学組成の透明セラミックスサンプルを SPS 法によって作製した。これまでの透明セラミックスを作製する手法として主流であった常圧焼結法と比較して、SPS 法は容易かつ迅速に透明セラミックスを作製できるだけでなく、還元雰囲気中で焼結することによって陰イオン欠陥の生成が促進され、ドシメータ特性の向上に繋がると考えられる。この SPS 法を用いる事で、優れたドシメータ材料を作製できるという点の検証も、本研究における副次的な目的となる。比較用の MgO および Al₂O₃ の単結晶サンプルは市販品を購入した。CaF₂ の単結晶サンプルは融液固化法で作製した。MgO および Al₂O₃ の不透明セラミックスサンプルは常圧焼結法で作製した。CaF₂ の不透明セラミックスサンプルは真空焼結法で作製した。物性値として作製した各種透明セラミックスサンプルの光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性を評価した。光学特性として、直線透過率、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルおよび PL 減衰曲線を、シンチレーション特性として、シンチレーションスペクトルおよびシンチレーション減衰曲線を測定した。直線透過率を測定することで、セラミックスの透明性を評価できる。PL スペクトルと PL 減衰曲線もしくはシンチレーションスペクトルとシンチレーション減衰曲線を測定することによって発光中心の同定を行うことが出来る。ドシメータ特性の一つである TSL グローブを測定することによって、線量応答特性、再使用性およびフェーディング特性を評価できる。これら三つの特性はドシメータ材料を実用化するうえで重要なデバイス特性である。ほかに、TSL スペクトルを測定することで、PL やシンチレーションと同様の発光中心で発光しているかを確認するとともに、一般的な光電子増倍管の感度波長と発光波長が一致しているかを確認した。

1.5.2 論文の構成

本論文は全 6 章から構成される。第 1 章では研究背景および研究目的として個人被ばく線量計と透明セラミックスについて言及し、透明セラミックスをドシメータ材料に応用することの意義について述べた。第 2 章では実験方法について述べる。具体的には本論文で使用した MgO、Al₂O₃、CaF₂ の透明セラミックス等のサンプルの作製方法を紹介した後、光学特性、シンチレーション特性、ドシメータ特性の評価方法などについて紹介する。第 3 章、第 4 章、第 5 章では、それぞれ MgO、Al₂O₃、CaF₂ についての実験結果を述べ、ドシメータ特性における透明セラミックスの優位性について論じる。最後に第 6 章では、本研究において得られた結果について要約するとともに、本研究成果の展開について言及する。

参考文献

- [1] W.C. Rontgen, On a New Kind of Rays, *Am. Assoc. Adv. Sci.* 3 (1896) 227. doi:10.1038/053274b0.
- [2] H.Becquerel, Recherches sur une propriete nouvelle de la matiere ; activite radiante spontanee ou radioactivite de la matiere, Paris : Typographie de Firmin-Didot et Cie, 1903.
- [3] M. Curie, Rayons emis par les composes de l'uranium et du thorium, *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences.* 126 (1898) 1101–1103.
- [4] E. Rutherford, Uranium Radiation and the Electrical conduction Produced by it, *Phil. Mag.* 47 (1899) 109.
- [5] Glenn F. Knoll, 放射線計測ハンドブック (第3版) .
- [6] Physics OpenLab, <http://physicsopenlab.org/2016/11/05/some-alpha-sp>.
- [7] 高度情報科学技術研究機構 HP, http://www.rist.or.jp/atomica/data/dat_detail.php?Title_No=09-04-03-19.
- [8] CLRS 322 Nuclear Medicine Physics And Instrumentation II, <http://www.people.vcu.edu/~mhcrosthwait/clrs322/Pulseanalysis.htm>.
- [9] 有水昇高島力, 標準放射線医学第4版, 医学書院,
- [10] 日立製作所 HP, <http://www.hitachi.co.jp/products/healthcare/products-support/contents/xraybeginner/contents04.html>.
- [11] ICRP, ICRP Publ.103 「国際放射線防護委員会の2007年勧告」, *Icrp.* (2007).
- [12] 環境省HP, <https://www.env.go.jp/chemi/rhm/h28kisoshiryo/h28kiso-02-05-12.html>.
- [13] 宮永一郎, フィルム・バッジによる個人被曝線量の測定, 13 (1964) 187–195.
- [14] 小林育夫, 日本における最近の個人線量計の環境について, *日本写真学会誌.* 64 (2001) 126–132.
- [15] 久下謙一, 光と放射線による銀塩写真の感光の原理, *日本写真学会誌.* 79 (2016) 65–69.
- [16] 関口信忠, 阪井英次, 半導体検出器による放射線測定, *Radioisotopes.* 15 (1966) 393–404.
- [17] 三戸美生, 青山敬, 松原昌平, 電子式個人被ばく線量計と入退域管理システム, *Radioisotopes.* 51 (2002) 174–190.
- [18] アロカ社パンフレット.
- [19] Ž. Knežević, L. Stolarczyk, I. Bessieres, J.M. Bordy, S. Miljanić, P. Olko, Photon dosimetry methods outside the target volume in radiation therapy: Optically stimulated luminescence (OSL), thermoluminescence (TL) and radiophotoluminescence (RPL) dosimetry, *Radiat. Meas.* 57 (2013) 9–18. doi:10.1016/j.radmeas.2013.03.004.
- [20] Loxford社HP, <http://www.loxford-equipment.co.uk/products.html>.
- [21] T. Yanagida, Inorganic scintillating materials and scintillation detectors, *Proceeding Japan Acad. Ser. B.* 94 (2018) 75–97. doi:10.2183/pjab.94.007.
- [22] B.C. Bhatt, M.S. Kulkarni, Worldwide Status of Personnel Monitoring using Thermoluminescent (TL), Optically Stimulated Luminescent (OSL) and Radiophotoluminescent (RPL) Dosimeters, *Int. J. Lumin. Appl.* 3 (2013) 6–10.
- [23] Y. Miyamoto, T. Yamamoto, K. Kinoshita, S. Koyama, Y. Takei, H. Nanto, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, K. Hirao, Emission mechanism of radiophotoluminescence in Ag-doped phosphate glass, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 546–549. doi:10.1016/j.radmeas.2010.01.012.
- [24] Y. Miyamoto, T. Ohno, Y. Takei, H. Nanto, T. Kurobori, T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Nagashima, T. Yamamoto, Optical properties in Ag⁺-doped phosphate glass irradiated with X-rays and α -particles, *Radiat. Meas.* 55 (2013) 72–74. doi:10.1016/j.radmeas.2012.10.018.
- [25] A.J.J. Bos, On the energy conversion in thermoluminescence dosimetry materials, *Radiat. Meas.* 33 (2001) 737–744. doi:10.1016/S1350-4487(01)00094-4.
- [26] P.A. Rodnyi, EFFICIENCY AND YIELD SPECTRA OF INORGANIC, 29 (1998) 235–242.
- [27] K. Meijvogel, B.V.D Burg, A.J.J Bos, Intrinsic efficiencies of TL materials, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 65 (1996) 117–122. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a031601.

- [28] A.J.J. Bos, Theory of thermoluminescence, *Radiat. Meas.* 41 (2006) 45–56. doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.003.
- [29] 山下忠興、藤村亮一郎, 放射線による固体现象と線量測定, (1985).
- [30] V. Kortov, Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 576–581. doi:10.1016/j.radmeas.2007.02.067.
- [31] K.R. Kase, B.E. Bjärngard, F.H. Attix, *The Dosimetry of Ionizing Radiation*, Elsevier, 1987.
- [32] M. Moscovitch, Y.S. Horowitz, Thermoluminescent materials for medical applications: LiF:Mg,Ti and LiF:Mg,Cu,P, *Radiat. Meas.* 41 (2006) 71–77. doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.008.
- [33] J.A. Harvey, N.P. Haverland, K.J. Kearfott, Characterization of the glow-peak fading properties of six common thermoluminescent materials, *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 1988–2000. doi:10.1016/j.apradiso.2010.04.028.
- [34] Thermo Scientific社, TLD Materials Specifications.
- [35] B. Tiwari, N.S. Rawat, D.G. Desai, S.G. Singh, M. Tyagi, P. Ratna, S.C. Gadkari, M.S. Kulkarni, Thermoluminescence studies on Cu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, *J. Lumin.* 130 (2010) 2076–2083. doi:10.1016/j.jlumin.2010.05.030.
- [36] M.A.P. Chagas, M.G. Nunes, L.L. Campos, D.N. Souza, TL properties of anhydrous $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ improvement, *Radiat. Meas.* 45 (2010) 550–552. doi:10.1016/j.radmeas.2010.01.025.
- [37] 中島敏行, 国産TLDの性能, *Radioisotopes.* 27 (1978) 676–686.
- [38] S.W.S. McKeever, M.S. Akselrod, L.C. E, N.A. Larsen, J.C. Polf, V. Witley, Characterisation of Al_2O_3 for Use in Thermally and Optically Stimulated Luminescence Dosimetry, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 84 (1999) 163–168. doi:10.1093/rpd/ncu371.
- [39] E.G. Yukihara, R. Gaza, S.W.S. McKeever, C.G. Soares, Optically stimulated luminescence and thermoluminescence efficiencies for high-energy heavy charged particle irradiation in $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 59–70. doi:10.1016/S1350-4487(03)00251-8.
- [40] A. Jahn, M. Sommer, J. Henniger, Environmental dosimetry with the BeOSL personal dosimeter - State of the art, *Radiat. Meas.* 71 (2014) 438–441. doi:10.1016/j.radmeas.2014.03.017.
- [41] J.H. M. Sommer, A. Jahn, A new personal dosimetry system for Hp(10) and Hp(0.07) photon dose based on OSL dosimetry of beryllium oxide, 46 (2011) 1818–1821. doi:10.1016/j.radmeas.2011.07.002.
- [42] 保田浩志、寿藤紀道、小林育夫、大内浩子, フォトルミネセンス線量計のフロンティア, *保険物理誌.* 40 (2005) 157–165.
- [43] T. Ikegami, Recent Practical Use Situation of Radiophotoluminescent Glass Dosimeter, *New Glas.* 26 (2011) 9–12.
- [44] B.C. Bhatt, Optically stimulated luminescence and thermoluminescence dosimetry: an overall perspective, *Research.* 1 (2014) 6–16. doi:10.13070/rs.en.1.720.
- [45] A.N. Yazici, Z. Öztürk, Analysis of the isolated glow peak 6 in $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (TLD-200) following post-irradiation annealing at 145°C , *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 174 (2001) 499–506. doi:10.1016/S0168-583X(01)00326-3.
- [46] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann., W.D. Kingery, *Introduction to ceramics*, Wiley, 1976.
- [47] 浜野健也、木村脩七, ファインセラミックス基礎科学, 朝倉書店, 1990.
- [48] 守吉裕介、植松敬三、門間英毅、笹本忠、伊熊泰郎, セラミックスの焼結, 内田老鶴圃, 1995.
- [49] 柳田博明, セラミックスの化学, 丸善, 1998.
- [50] 日本セラミックス協会, セラミック工学ハンドブック, 技報堂出版, 1989.
- [51] T. Ikegami, Y. Moriyoshi, Intermediate-Stage Sintering of a Homogeneously Packed Compact Connect, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 19–20. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19736.x.
- [52] K. Tsukuma, I. Yamashita, T. Kusunose, Transparent 8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8Y) ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 813–818. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02202.x.

- [53] R. Coble, Transparent Al_2O_3 and Method of Preparation, No.3, 026210, 1957.
- [54] S.K. Dutta, G.E. Gazza, Transparent Y_2O_3 by hot-pressing, Mater. Res. Bull. 4 (1969) 791–796. doi:10.1016/0025-5408(69)90001-4.
- [55] T. Ikegami, J.-G. Li, T. Mori, Y. Moriyoshi, Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2004) 1725–1729. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00342.x.
- [56] N. Saito, S. Matsuda, T. Ikegami, Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 2023–2028. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02583.x.
- [57] T. Yanagida, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Optical and scintillation properties of transparent ceramic $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ with different Yb concentrations, Opt. Mater. 36 (2014) 1044–1048. doi:10.1016/j.optmat.2014.01.022.
- [58] M. Prakasam, O. Viraphong, D. Michau, A. Largeteau, Critical parameters to obtain Yb^{3+} doped Lu_2O_3 and ZnO transparent ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 1859–1864. doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.088.
- [59] J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, Promising ceramic laser material: Highly transparent $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ceramic, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4324–4326. doi:10.1063/1.1527234.
- [60] B.L. G.E. Gazza, D. Roderick, Transparent Sc_2O_3 by Hot-Pressing, J. Mater. Scien. 6 (1971) 1137–1139. doi:10.1007/BF00980612.
- [61] J.G. Li, T. Ikegami, T. Mori, Fabrication of transparent, sintered Sc_2O_3 ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 817–821. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00162.x.
- [62] M. Sokol, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, N. Frage, High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS), J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 4305–4310. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.022.
- [63] K. Morita, B.N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida, Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing, Scr. Mater. 58 (2008) 1114–1117. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.02.008.
- [64] K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1208–1216. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03074.x.
- [65] P. Sun, C.-N. Xu, M. Akiyama, T. Watanabe, Controlled Oxygen Partial Pressure Sintering of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1447–1450. doi:10.1016/S1872-1508(06)60057-0.
- [66] K. Carl, K.H. Hardtl, Electrical After-Effects In $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ Ceramics, Ferroelectrics. 17 (1977) 473–486. doi:10.1080/00150197808236770.
- [67] T. Kubota, N. Tanaka, K. Kageyama, H. Takagi, Y. Sakabe, T.S. Suzuki, Y. Sakka, Preparation of highly oriented transparent $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics and their ferroelectric properties, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 31405. doi:10.1143/JJAP.48.031405.
- [68] S.Z. Yue Feng, Hui Lin, Chong Chen, Xuezhuan Yi, Yanru Tang, Shuai Zhang, Ting Yu, Wei Chen, Fabrication of transparent $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ceramic, CHINESE Opt. Lett. 13 (2015) 0.31602. doi:10.3788/COL201513.031602.Faraday.
- [69] H. Lin, S. Zhou, H. Teng, Synthesis of $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TAG) transparent ceramics for potential magneto-optical applications, Opt. Mater. 33 (2011) 1833–1836. doi:10.1016/j.optmat.2011.06.017.
- [70] A. Ikesue, I. Furusato, K. Kumata, Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline $\text{Nd}:\text{YAG}$ ceramics for solid-state lasers, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1033–1040. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x.
- [71] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, H. Lingertat, Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials, J. Lumin. 75 (1997) 193–203. doi:10.1016/S0022-2313(97)00103-8.
- [72] T. Yanagida, H. Takahashi, T. Ito, D. Kasama, T. Enoto, M. Sato, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta, T. Ito, Evaluation of properties of YAG (Ce) ceramic scintillators, IEEE Trans. Nucl. Sci. 52 (2005) 1836–1841. doi:10.1109/TNS.2005.856757.
- [73] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Comparative study of ceramic and single crystal $\text{Ce}:\text{GAGG}$ scintillator, Opt. Mater. 35 (2013) 2480–2485.

- doi:10.1016/j.optmat.2013.07.002.
- [74] M. Mori, J. Xu, G. Okada, T. Yanagida, J. Ueda, S. Tanabe, Comparative study of optical and scintillation properties of Ce:YAGG, Ce:GAGG and Ce:LuAGG transparent ceramics, *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 569–573. doi:10.2109/jcersj2.15239.
- [75] D. Luo, J. Zhang, C. Xu, H. Yang, H. Lin, H. Zhu, Yb:LuAG laser ceramics: a promising high power laser gain medium, *Opt. Mater. Express.* 2 (2012) 1355–1358. doi:10.1364/OME.2.001425.
- [76] T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, K. Kamada, S. Yanagida, A. Yoshikawa, H. Yagi, T. Yanagitani, Comparative study of transparent ceramic and single crystal Ce doped LuAG scintillators, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 1503–1505. doi:10.1016/j.radmeas.2011.03.039.
- [77] T. Yanagida, A. Yoshikawa, A. Ikesue, K. Kamada, Y. Yokota, Basic properties of ceramic Pr:LuAG scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (2009) 2955–2959. doi:10.1109/TNS.2009.2026475.
- [78] Y.K. Kim, H.K. Kim, D.K. Kim, G. Cho, Synthesis of Eu-doped (Gd,Y)₂O₃ transparent optical ceramic scintillator, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 413–416. doi:10.1557/jmr.2004.19.2.413.
- [79] C. Greskovich, S. Duclos, Ceramic Scintillators, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 69–88. doi:10.1146/annurev.matsci.27.1.69.
- [80] J. Xu, J. Ueda, K. Kuroishi, S. Tanabe, Fabrication of Ce³⁺-Cr³⁺ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence, *Scr. Mater.* 102 (2015) 47–50. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.01.029.
- [81] Q. Liu, Q. Yang, G. Zhao, S. Lu, Titanium effect on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of Ti,Mg:α-Al₂O₃ transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 754–758. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.189.
- [82] Q. Liu, Q.H. Yang, G.G. Zhao, S.Z. Lu, H.J. Zhang, The thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of Cr-doped alpha alumina transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 579 (2013) 259–262. doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.070.
- [83] S.G. Singh, S. Sen, G.D. Patra, S. Bhattacharya, A.K. Singh, S. Shinde, S.C. Gadkari, Fabrication, properties and thermo-luminescent dosimetric application of CaF₂:Mn transparent ceramic, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 287 (2012) 51–55. doi:10.1016/j.nimb.2012.06.002.
- [84] I. Alvarez-Clemares, G. Mata-Osoro, A. Fernández, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, J. Palomares, R. Torrecillas, J.S. Moya, Transparent alumina/ceria nanocomposites by spark plasma sintering, *Adv. Eng. Mater.* 12 (2010) 1154–1160. doi:10.1002/adem.201000176.
- [85] D. Wang, L. Shen, S. Ran, Q. Huang, Transparent alumina fabricated by SPS sintering with AlF₃ doping, *Scr. Mater.* 92 (2014) 31–34. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.08.007.
- [86] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Pressureless sintering of translucent MgO ceramics, *Scr. Mater.* 59 (2008) 757–759. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.06.007.
- [87] Y. Fang, D. Agrawal, G. Skandan, M. Jain, Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders, *Mater. Lett.* 58 (2004) 551–554. doi:10.1016/S0167-577X(03)00560-3.
- [88] A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, Excited states dynamics of Er³⁺ in Sc₂O₃ ceramic, *J. Lumin.* 128 (2008) 918–920. doi:10.1016/j.jlumin.2007.11.032.
- [89] U. Anselmi-Tamburini, J.N. Woolman, Z.A. Munir, Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3267–3273. doi:10.1002/adfm.200600959.
- [90] H. Zhang, B.N. Kim, K. Morita, H.Y. Kejiro Hiraga, Y. Sakka, Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011). doi:10.1088/1468-6996/12/5/055003.
- [91] P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, E.I. Gorokhova, S.S. Kozlovskii, V.M. Khanin, I. V. Khodyuk, Novel scintillation materialzno transparent ceramics, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (2012) 2152–2155. doi:10.1109/TNS.2012.2189896.
- [92] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, *Opt. Mater.* 33 (2011) 688–691.

- doi:10.1016/j.optmat.2010.06.005.
- [93] N.R.S. Souza, D.C. Silva, D. V. Sampaio, M.V.S. Rezende, C. Kucera, A.A. Trofimov, L.G. Jacobssohn, J. Ballato, R.S. Silva, Laser sintering of persistent luminescent $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics, *Opt. Mater.* 68 (2017) 2–6. doi:10.1016/j.optmat.2016.10.050.
- [94] Y.G.S. Alves, D. V. Sampaio, N.R.S. Souza, D.C. Silva, T.R. Cunha, C.T. Meneses, E.J.S. Fonseca, R.S. Silva, Persistent luminescence properties of $\text{SrB}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ laser-sintered ceramics, *Opt. Mater.* 70 (2017) 63–68. doi:10.1016/j.optmat.2017.05.017.
- [95] B.-N. Kim, K. Hiraga, A. Jeong, C. Hu, T.S. Suzuki, J.-D. Yun, Y. Sakka, Transparent ZnAl_2O_4 ceramics fabricated by spark plasma sintering, *J. Ceram. Soc. Japan.* 122 (2014) 784–787. doi:10.2109/jcersj2.122.784.
- [96] J. Xie, Y. Shi, L. Fan, Z. Xu, Microstructure and luminescent properties of $\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ceramic scintillator by spark plasma sintering, *Opt. Mater.* 35 (2013) 744–747. doi:10.1016/j.optmat.2012.08.013.
- [97] Y. Shen, R. Chen, G.G. Gurzadyan, J. Xu, H. Sun, K.A. Khor, Z. Dong, Fabrication and spectroscopic characterization of Ce^{3+} doped $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ translucent ceramics, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1155–1160. doi:10.1016/j.optmat.2012.01.020.
- [98] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, A.L. Martinez, A.C. Hernandez, Laser-sintered bismuth germanate ceramics as scintillator devices, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1076–1081. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01076.x.
- [99] Y. Sato, M. Arzakantsyan, J. Akiyama, T. Taira, Anisotropic $\text{Yb}:\text{FAP}$ laser ceramics by micro-domain control, *Opt. Mater. Express.* 4 (2014) 2006. doi:10.1364/OME.4.002006.
- [100] S. Chen, Y. Wu, Y. Yang, Spark plasma sintering of hexagonal structure Yb^{3+} -Doped $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ transparent ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1694–1697. doi:10.1111/jace.12362.
- [101] C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, N. Hakmeh, X. Zhang, J.L. Adam, Transparent ZnS ceramics by sintering of high purity monodisperse nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3070–3074. doi:10.1111/jace.12570.
- [102] E.I. Gorokhova, V.A. Demidenko, S.B. Eron'ko, O.A. Khristich, S.B. Mikhrin, P.A. Rodnyi, Spectrokinetic characteristics of the emission of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Tb}(\text{Ce})$ ceramics, *J. Opt. Technol.* 72 (2005) 53. doi:10.1364/JOT.72.000053.
- [103] 富田貴之, Nd^{3+} 添加 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ セラミックスレーザーの研究, 2–5.
- [104] S. Kuretake, N. Tanaka, Y. Kintaka, K. Kageyama, H. Nakao, A. Shirakawa, K. Ueda, A.A. Kaminskii, Nd -doped $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ ceramics as laser materials, *Opt. Mater.* 36 (2014) 645–649. doi:10.1016/j.optmat.2013.11.001.
- [105] H. Chiba, S. Kurosawa, K. Harata, R. Murakami, A. Yamaji, Y. Ohashi, J. Pejchal, K. Kamada, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Luminescence properties of the Mg co-doped $\text{Ce}:\text{SrHfO}_3$ ceramics prepared by the Spark Plasma Sintering Method, *Radiat. Meas.* 90 (2016) 287–291. doi:10.1016/j.radmeas.2016.02.025.
- [106] T. Yanagida, G. Okada, Characterizations of optical properties and radiation induced luminescence of Bi -doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics, *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 564–568. doi:10.2109/jcersj2.15237.
- [107] J. Trojan-Piegza, S. Gierlotka, E. Zych, W. Lojkowski, Spectroscopic studies of nanopowder and nanoceramics $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$: Pr scintillator, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1595–1601. doi:10.1111/jace.12788.
- [108] L. An, A. Ito, T. Goto, Highly transparent lutetium titanium oxide produced by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 237–240. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.010.
- [109] L. An, A. Ito, T. Goto, Fabrication of transparent Lu_3NbO_7 by spark plasma sintering, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3167–3169. doi:10.1016/j.matlet.2011.07.010.
- [110] Z. Liu, B. Mei, J. Song, D. Yuan, Z. Wang, Microstructure and optical properties of hot-pressed $\text{Er}:\text{CaF}_2$ transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 760–765. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.272.
- [111] P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien, M. Mortier, Synthesis and optical characterizations of Yb -doped CaF_2 ceramics, *Opt. Mater.* 31 (2009) 750–753. doi:10.1016/j.optmat.2008.03.022.

- [112] A.A. Demidenko, E.A. Garibin, S.D. Gain, Y.I. Gusev, P.P. Fedorov, I.A. Mironov, S.B. Michrin, V. V. Osiko, P.A. Rodnyi, D.M. Seliverstov, A.N. Smirnov, Scintillation parameters of BaF₂ and BaF₂:Ce³⁺ ceramics, *Opt. Mater.* 32 (2010) 1291–1293. doi:10.1016/j.optmat.2010.05.003.
- [113] W. Li, M. Chen, H. Kou, J. Liu, Y. Shi, X. Feng, Y. Pan, J. Guo, Translucent cerium fluoride ceramics fabricated by hot-pressing for scintillation application, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 638–642. doi:10.1111/ijac.12215.
- [114] W.T. Shoulders, R.M. Gaume, Phase-change sintering of BaCl₂ transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 705 (2017) 517–523. doi:10.1016/j.jallcom.2017.02.071.
- [115] 高橋拓実、多々見純一、横内正洋, 高出力LED照明向け透明蛍光 SiAlON系バルクセラミックスの開発, *Ceram. Japan.* 52 (2017) 2017.
- [116] Y. Xiong, Z. Fu, Y. Wang, F. Quan, Fabrication of transparent AlN ceramics, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2537–2539. doi:10.1007/s10853-006-5314-8.
- [117] S. Hu, X. Qin, X. Liu, G. Zhou, C. Lu, S. Wang, Z. Xu, Fabrication and luminescent properties of highly transparent Er₃Al₅O₁₂ ceramics, *Opt. Mater.* 71 (2017) 86–89. doi:10.1016/j.optmat.2016.05.018.
- [118] Y.J. Wu, R. Kimura, N. Uekawa, K. Kakegawa, Y. Sasaki, Spark plasma sintering of transparent PbZrO₃-PbTiO₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 41 (2002) 5–8. doi:10.1143/JJAP.41.L219.
- [119] 伊藤暁彦、後藤孝, 通電焼結による透明セラミックスの高速合成とレーザー媒質への応用, *セラミックス協会誌.* 52 (2017) 242–244.

第2章 実験方法

2.1 サンプル作製

2.1.1 各組成の透明セラミックスの作製方法

透明セラミックスサンプルは図 2.1(a)に示すシンターランド社の SPS 装置 (LABOX-100) を用いて作製した[1]。図 2.1(b)は SPS 装置の基本構成を示す。標準の SPS 装置は縦一軸の加圧機構を有する SPS 焼結機本体と水冷却部内部の特殊通電機構、水冷却真空チャンバー、雰囲気制御機構、真空排気機構、特殊 DC パルス焼結電源、冷却水制御ユニット、位置計測機構、変位量・変化率計測装置、温度計測装置、加圧力表示装置および各種インターロック安全装置とこれらを集中操作する操作制御基盤などにより構成される。焼結を行うには、図 2.1(c)に示す円筒状グラファイトダイ (外径 30 mm、内径 10.4 mm、高さ 30 mm) に原料粉末を充填し、上下からグラファイトパンチを挟み込む。次に、このダイスをチャンバー内の上部と下部の電極で挟み込み、チャンバーの内部圧が 10 Pa 以下になるまで真空引きを行った後、あらかじめプログラムした焼結条件を基に焼結が始まる。焼結条件として、焼結温度、焼結時間、昇温速度、印加圧力、加圧時間、加圧速度などをあらかじめ設定している。焼結温度がおおよそ 1100 °C から 1800 °C の間の場合、チャンバー外に取り付けられた放射温度計によってその温度をモニタリングしている。焼結温度が 1100 °C 以下の場合、チャンバー内に取り付けられたシース熱電対をカーボンダイスの側面にある穴に差し込むことによって温度をモニタリングしている。各組成の詳細な焼結条件については各章で述べる。また、市販の個人被ばく線量計には 5~10 mm 角、厚さ 0.5~1 mm 程度のドシメータ材料が検出素子として搭載されている。これに倣い、透明セラミックスサンプルの大きさは直径 10 mm、厚さが 0.5~1 mm となるように作製した。後述する不透明セラミックスサンプルや単結晶サンプルについても同様の理由により、mm オーダーのサンプルを作製している。

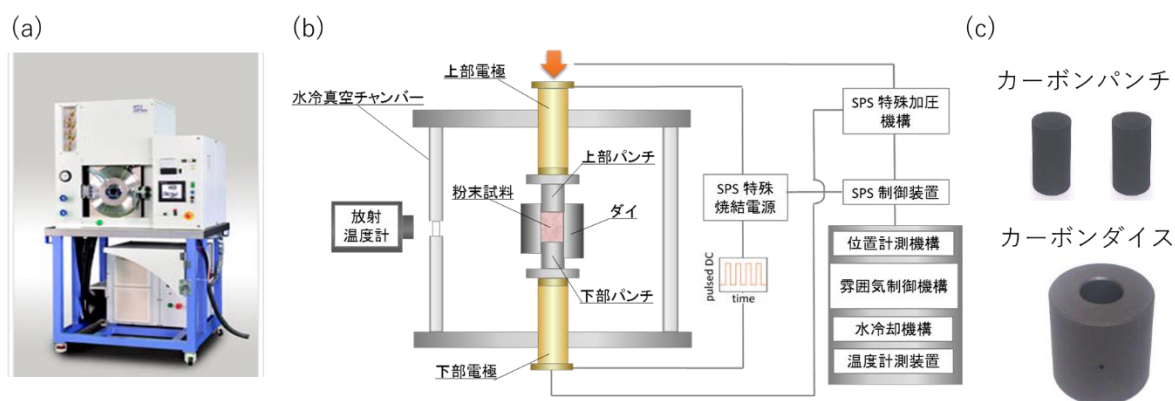


図 2.1 (a) SPS 装置の外観、(b) SPS 装置の基本構成および(c)カーボン部材[1]。

2.1.2 各組成の不透明セラミックスの作製方法

原料粉末を図 2.2(a)に示すラボネクト社製の粉末成形金型 (LD-1025) に充填し、図 2.2(b)の粉末成形用プレス機 (MP-100) で図 2.2(c)のように一軸加圧を行った[2]。印加圧力は 20 MPa で加圧時間は 20 分である。一軸加圧後、得られたペレット状の成形体を図 2.3(a)に示す縦型昇降式高温電気炉 (FTV-1700) を用いて大気中で焼結することで、MgO 不透明セラミックスおよび Al₂O₃ 不透明セラミックスを得た[3]。縦型昇降式高温電気炉の常用温度は 1600 °C であり、この温度で焼結を行った。CaF₂ 成形体は図 2.3(b)に示すフルテック社製の真空炉 (FT-0.1VAC-30) により真空下で焼結した[4]。この真空電気炉の最大温度は 1200 °C で、この最大温度下で大気圧から 99kPa 減圧した状態で焼結を行った。フッ化物を大気圧化で焼結すると毒性の強いフッ化水素が生成する恐れがあるため、CaF₂ の焼結は減圧下で行った。

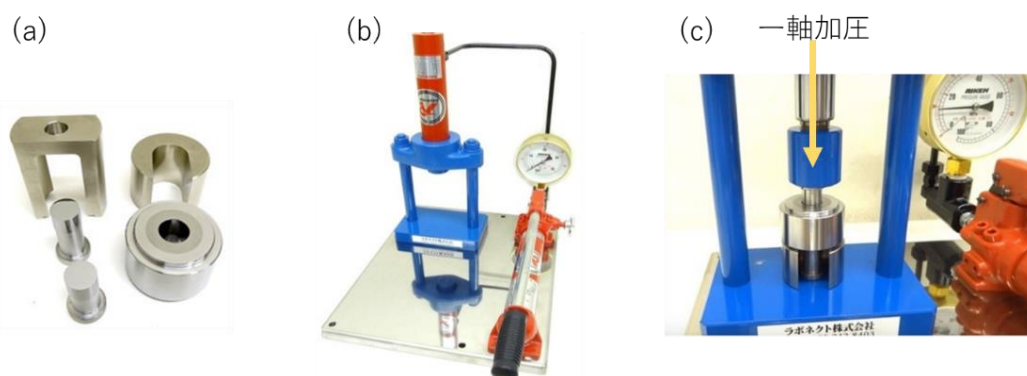


図 2.2 (a)粉末成形金型、(b) 粉末成形用プレス機、(c)加圧時の外観[2]。

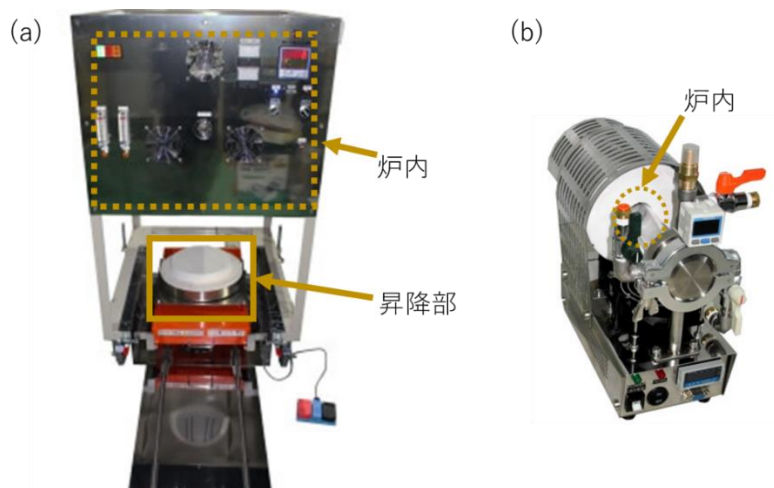


図 2.3 (a)縦型昇降式高温電気炉および(b)真空炉[3,4]。

2.1.3 各組成の単結晶サンプル

MgO 単結晶はネオトロン社製の市販品を使用した。Al₂O₃ 単結晶はトクヤマ社製のものを使用した。CaF₂ 単結晶および Mn 添加 CaF₂ 単結晶は図 2.4 に示す東栄科学産業社のフッ化物熱処理装置を用いて、溶融固化法により作製された。無添加 CaF₂ 単結晶自体はレンズ用として市販されているものの、Mn 添加 CaF₂ 単結晶は市販されていない為、同じ条件の CaF₂ を比較する為、どちらも研究室内で作製した。チャンバー内に原料粉末を入れたカーボン製のるつぼを設置し、 8×10^{-4} Pa まで真空引きを行った。その後、チャンバー内をアルゴンガス雰囲気下にし、CaF₂ の融点である 1418 °C 付近まで室温から 90 分間かけて昇温した。1418 °C を 30 分間保持した後、30 分間かけて降温しすることで、CaF₂ 単結晶および Mn 添加 CaF₂ 単結晶を得た。



図 2.4 フッ化物熱処理装置の外観。

2.2 光学研磨

作製したサンプルの表面に対して光学研磨を行うため、BUEHLER 社の研磨機メタザーブ 250 を使用した。研磨機の外観と使用した研磨剤および研磨クロスを図 2.5 に示す。まず初めに、粒度が 35 μm のメタルボンドの粗研磨用ダイヤモンドディスクを用いて、表面に付着したカーボンなど削るとともに表面を粗く平坦にした。その後、粒径 9 μm および 3 μm のダイヤモンドが分散している研磨剤（ダイヤモンドサスペンション）と、それらに対応する研磨クロスを用いて、更に研磨を行った。最後に、仕上げ用研磨剤として、0.05 μm の酸化アルミニウム非凝集粒子が微細分散した液体と、それに対応した研磨クロスを使用して光学研磨を行った。また、作製した各サンプルの厚みは異なっていたため、粗研磨用ダイヤモンドディスクを使用してサンプルを研磨した際に可能な限り厚みを統一した。

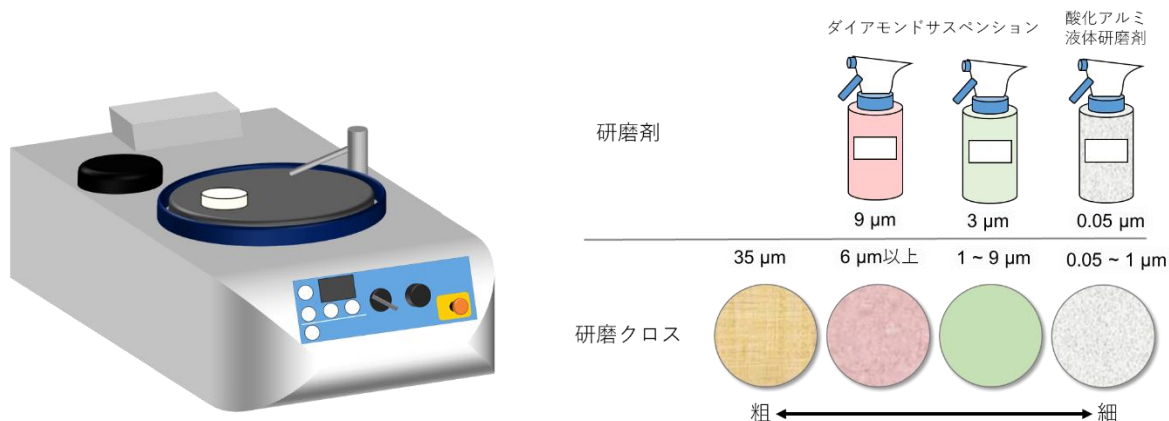


図 2.5 研磨機の外観と使用した研磨剤および研磨クロス。

2.3 密度の測定方法

エー・アンド・デイ社製の比重測定キット（AD-1653）を用い、アルキメデス法によって作製したサンプルの密度を算出した。比重測定キットの模式図を図 2.6 に示す [5]。

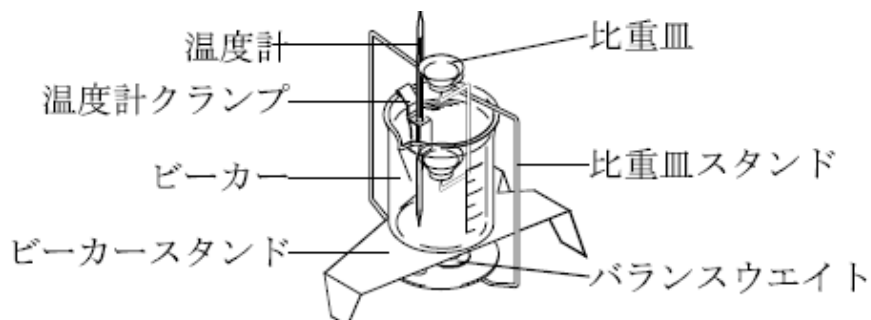


図 2.6 比重測定キットの模式図[5]。

初めに、試料を比重皿の上皿に載せ、空気中での重さを測定する。この値を測定値 A とする。この状態で電子天秤をゼロ点合わせし、続いて試料を比重皿の下皿に載せ、天秤に表示される絶対値を記録する。この値を測定値 B とする。最後に、測定値 A と B 、および水の密度を次式に代入することで密度を算出した。

$$\rho = \frac{\text{測定値}A}{|\text{測定値}B|} \times \rho_0$$

ここで、 ρ は試料の密度、 ρ_0 は水の密度である。水の密度は温度によって異なるため、密度を測定した際に水の温度も測定し、表 2.1 に記載されている各温度における水の密度を上式に代入した。

表 2.1 水の密度 (単位は g/cm³) [5]。

温度 (°C)	+0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9
0	0.99984	0.99990	0.99994	0.99996	0.99997	0.99996	0.99994	0.99990	0.99985	0.99978
10	0.99970	0.99961	0.99949	0.99938	0.99924	0.99910	0.99894	0.99877	0.99860	0.99841
20	0.99820	0.99799	0.99777	0.99754	0.99730	0.99704	0.99678	0.99651	0.99623	0.99594
30	0.99565	0.99534	0.99503	0.99470	0.99437	0.99403	0.99368	0.99333	0.99297	0.99259
40	0.99222	0.99183	0.99144	0.99104	0.99063	0.99021	0.98979	0.98936	0.98893	0.98849
50	0.98804	0.98758	0.98712	0.98665	0.98618	0.98570	0.98521	0.98471	0.98422	0.98371
60	0.98320	0.98268	0.98216	0.98163	0.98110	0.98055	0.98001	0.97946	0.97890	0.97834
70	0.97777	0.97720	0.97662	0.97603	0.97544	0.97485	0.97425	0.97364	0.97303	0.97242
80	0.97180	0.97117	0.97054	0.96991	0.96927	0.96862	0.96797	0.96731	0.96665	0.96600
90	0.96532	0.96465	0.96397	0.96328	0.96259	0.96190	0.96120	0.96050	0.95979	0.95906

2.4 微細構造の観察方法

光学研磨を施したサンプルの表面状態を確認するため、日立ハイテク社製の卓上電子顕微鏡 (TM3030) を用いてサンプルの表面を観察した。図 2.7 に走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) の模式図を示す。SEM において、対物レンズと試料の間に電子線を走査させるための走査コイルを設置し、集束レンズにより集光された電子線を試料表面の一定の領域に走査しながら照射を行う。そして、走査点から発生する二次電子や反射電子などをシンチレータと光電子増倍管を組み合わせた検出器や半導体などで検出し、電子線の走査と同期させながらその信号の強度を二次電子像、反射電子像として表示させる。本研究で使用した顕微鏡には卓上顕微鏡は電子銃としてプリセンタードカートリッジフィラメントが使用され、検出系は高感度 4 分割半導体反射電子検出器である。電子線の加速電圧は、5 kV もしくは 15 kV である。通常の SEM では絶縁体試料を観察する場合、電子が試料表面に蓄積され帯電が発生 (チャージアップ) するため、正常な観察ができなくなる。その場合、金属コーティングなどを施して観察するが、手間と時間がかかるだけでなく、試料表面が金属に覆われてしまうため、観察後に同一サンプルで他の分析を行いにくくなる。TM3030 では、低真空観察法が採用されており、絶縁体試料でも金属コーティングせず、無蒸着の状態を観察できるという特徴を有している。

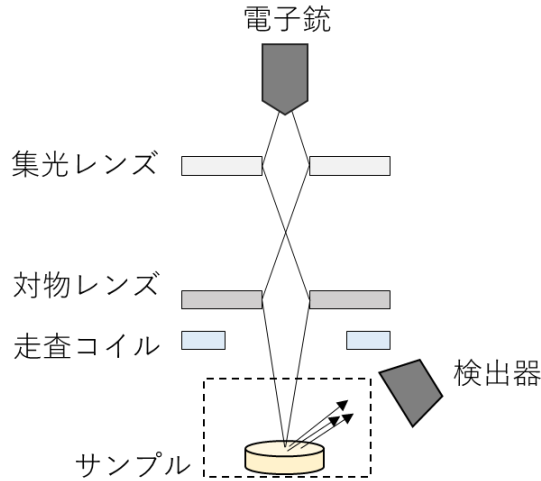


図 2.7 SEM の模式図。

2.5 光学特性の評価方法

2.5.1 直線透過スペクトルの測定方法

Lambert-Beer の法則から、媒質に入射する光の強度を I_0 、媒質を透過した後の光の強度を I_1 としたとき、吸光度 A は次のようになる。

$$A = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} = ecl$$

ここで、 e はモル吸光係数、 c は媒質のモル濃度、 l は媒質の厚さを表す。実際の測定で簡単に得られる量は透過率であり、それは I_1/I_0 で表される。

本研究で使用した試料の測定には、シングルビーム方式の Spectrophotometer (JASCO, V-670) を用いた。この装置の概略図を図 2.8 に示す。測定範囲は 190 nm から 2700 nm で、光源には重水素ランプとハロゲンランプを併用している。光源から発せられた励起光は回折格子によって波長分解され、試料に照射される。検出器は紫外可視域においては光電子増倍管が、赤外域では PbS 光導電素子が用いられており、750~900 nm の間で自動的に光源および検出器が切り替えられる。サンプルを測定するにあたって、一度サンプルの無い状態でバックグラウンド計測を行い、そのときの透過率を 100% としている。この測定装置は本来セルを用いた液体計測用の機器であるため、測定の際にはサンプルホルダーにサンプルを貼り付けて測定を行った。

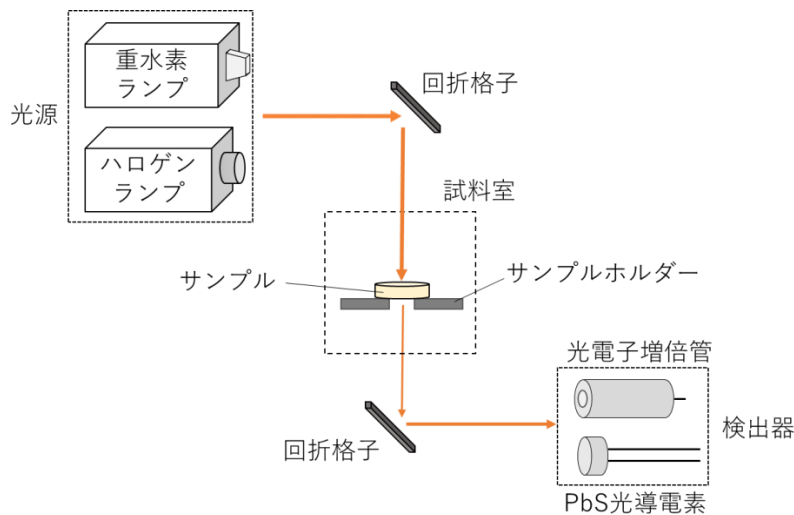


図 2.8 直線透過スペクトルの測定装置の概略図。

2.5.2 PL スペクトルの測定方法

日本分光製の FP-8600 を用いて PL スペクトルの測定を行った。図 2.9 に PL スペクトル測定の概略図を示す。この測定装置は 150 W の Xe ランプが光源として搭載されており、受光側には光電子増倍管が用いられている。Xe ランプより発生する白色光は回折格子によって分光され、目的の波長の励起光がサンプルに照射される。サンプルより得られた発光は回折格子によって分光され、分光された光は光電子増倍管により検出され、PL スペクトルが取得される。

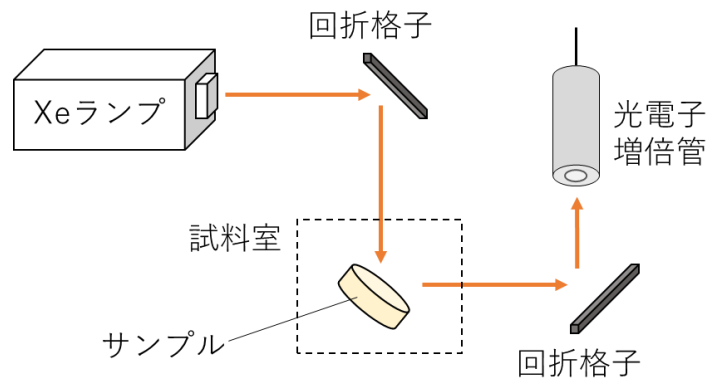


図 2.9 PL スペクトルの測定装置の概略図。

2.5.3 絶対量子収率および PL エミッションマップの測定方法

絶対量子収率および PL エミッションマップは浜松ホトニクス社製の Quantaaurus-QY (C11347) を用いて測定された。装置の概略は図 2.10 に示す。積分球の内壁にはポリテトラフルオロエチレンを原料とする多孔質拡散反射材が塗布されている。サンプルに吸収されなかった入射光および試料から放出された蛍光が積分球の内壁で拡散と反射を繰り返すことで均一化された光となり、定量的な評価が可能となる。励起光源にはキセノンランプを使用しており、励起波長は 250 nm から 850 nm まで選択す

ることができる。受光側では裏面入射型冷却 CCD センサで発光を検出している。

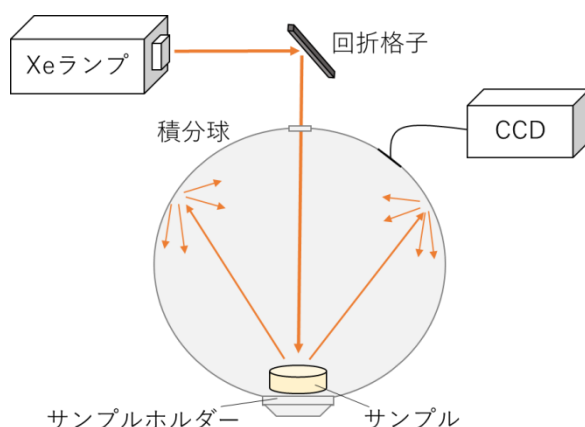


図 2.10 絶対量子収率および PL エミッションマップの測定装置の概略図。

絶対量子収率は以下の式を用いて算出した。サンプルの測定前に、サンプルがない状態でリファレンス測定を行い、図 2.11 に示すようにサンプル励起光とリファレンス励起光の強度の差をとることにより試料に吸収された光子数を算出した[6]。

$$\text{量子収率} = \frac{\text{蛍光の光子数}}{\text{サンプルに吸収された光子数}}$$

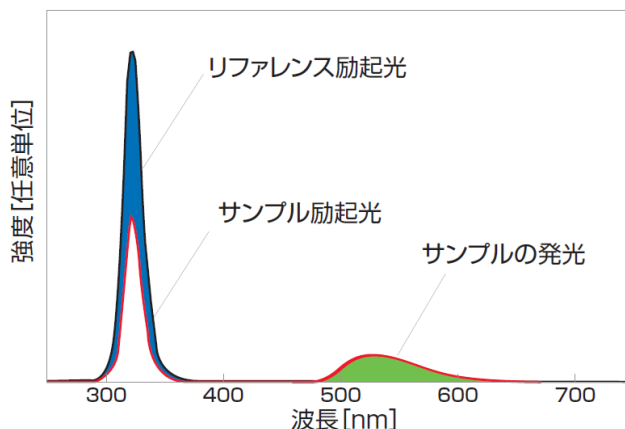


図 2.11 絶対量子収率の測定原理[6]。

2.5.4 PL 減衰曲線の測定方法

発光起源の同定を行うため、発光波長情報に加え、PL 減衰曲線を測定した。測定には時間相関単一光子計数法による PL 評価装置 Quantaaurus- τ (C11367、浜松ホトニクス) を用いた。本装置の模式図を図 2.12 に示す。本装置は、時間電圧変換器により励起光源が発光した時点を開始時刻として内部のコンデンサに一定の速度で電荷を蓄積し始め、そして検出器によって最初の 1 個の蛍光光子を検出した時点として停止時刻として、コンデンサに電荷を蓄えることを終了させる。そしてその時点の電荷電圧を出

力し、蛍光光子を検出するまでの時間の統計値を取り、減衰曲線が取得される。本装置は測定時間レンジによって異なる励起源を使用しており、短い時間レンジではパルス LED を、長い時間レンジでは Xe ランプを使用している。励起源にパルス LED を用いた場合、励起波長は、280 nm、340 nm、365 nm、405 nm、470 nm、590 nm、630 nm の 7 種類から選択することになる。これらの励起源の半値幅は約 20 nm であり、同時計数を用いることによる高いシグナルノイズ比と相まって、励起波長が完全に一致しておらずとも多くの場合では計測を行うことが可能である。励起源に Xe ランプを用いた場合、白色光に近いブロードな発光をバンドパスフィルを使用し、波長を制限することで所望の励起波長を選択できる。受光側には光電子増倍管 (H7422P-50、浜松ホトニクス) が搭載されている。サンプルより得られた蛍光は、バンドパスやショートカットフィルタを用いて目的の測定波長に分光され検出される。その後、測定装置付属の解析ソフトウェアを用いて、下記の式で近似することで減衰時定数を求めた。

$$I(t) = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

ここで、 $I(t)$ は蛍光強度の時間変化、 A_i は $t=0$ における蛍光強度、 τ_i は減衰時定数である。このようなフィッティング解析においては、当然のことながら成分を増やせば増やすだけ再現性の高いフィッティング結果が得られるため、フィッティングを行う前にある程度の物理的な仮定をおかなければならない。一般的な蛍光体では、添加剤による発光や母材由来の発光が観測される。また、実際に当該装置を使用してサンプルを設置していない状態で PL 減衰曲線を測定してみると、装置応答の引き残り（ある種のバックグラウンド）が検出された。本研究では、減衰曲線に対して最大でも三成分（ある種のバックグラウンド、添加剤、母材）を仮定してフィッティング解析を行った。

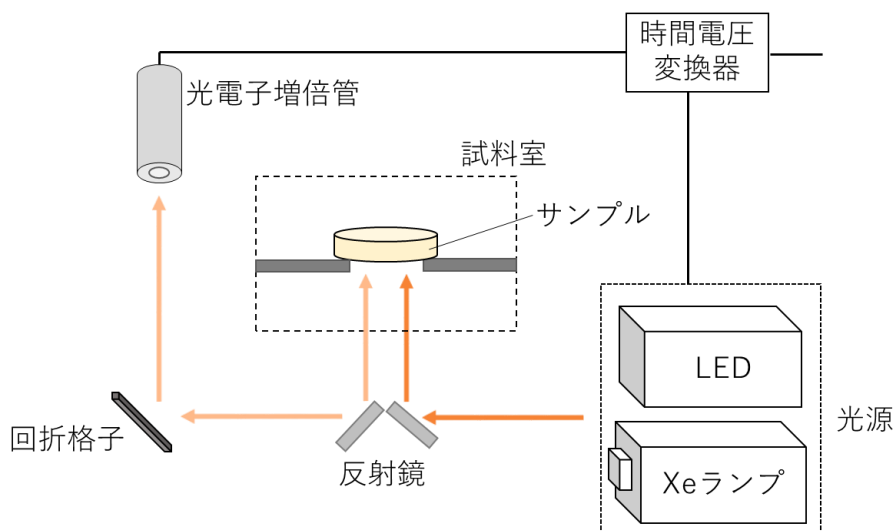


図 2.12 PL 減衰曲線の測定装置の模式図。

2.6 シンチレーション特性の評価方法

2.6.1 シンチレーションスペクトルの測定方法

シンチレーションスペクトルは図 2.13 に示すような、研究室独自のセットアップを用いて測定した [7]。励起源として Spellman 社製の X 線発生装置 (XRB80P&N200X4550) を使用した。陰極フィラメントから放出された電子を真空管内で加速させ、タングステン (W) ターゲットに衝突させることで、X 線を発生させる。装置内で発生した X 線はベリリウム (Be) 窓を通過し、装置外に放出される。Be は原子番号が小さいため、X 線に対する透過率が高いという特徴がある。装置外に放出された X 線はサンプルに照射されて発生するシンチレーション光は光ファイバーによって CCD カメラ (DU-420-BU2, ANDOR) へ伝達され、シンチレーションスペクトルが取得される。使用した CCD カメラの測定可能範囲は 190~700 nm である。また、発生したシンチレーション光を効率的に計測するために、テフロンテープを反射材としてサンプルに巻き付けている。CCD にランダムに入射する宇宙線からの寄与は、装置付属のプログラムにて差し引き、また検出器の周囲を鉛板で囲む事で、X 線源から漏れ込んだ X 線の CCD による直接検出を防いだ。

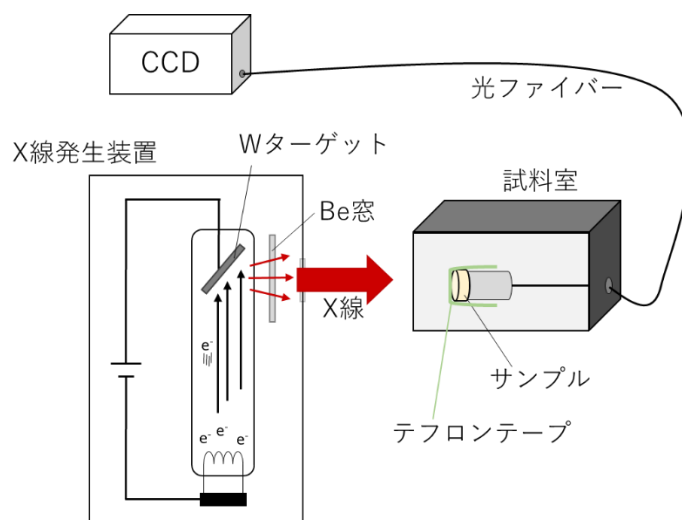


図 2.13 シンチレーションスペクトル測定システムの概略図。

2.6.2 シンチレーション減衰曲線の測定方法

シンチレーション減衰曲線の測定には我々が所有する独自の装置を使用した [8]。本装置の模式図を図 2.14 に示す。この装置は励起源として短い測定レンジでは 405 ± 10 nm の波長をもつレーザーダイオード (浜松ホトニクス, PLP-10) を、長い測定レンジでは 470 ± 10 nm の波長をもつ LED を搭載している。これらのパルス幅はそれぞれ数十 ps および数百 ns から数 ms となっている。励起源から発生したパルス光が浜松ホトニクス社製の X 線管 (N5048) の光電面 (S-20, Sb-Na-K-Cs) に照射され、パルス電子が放出される。このパルス電子は 30 kV の高電圧により加速されて W ターゲットに衝突しパルス X 線が発生する。発生したパルス X 線は $20 \text{ mm}\phi \times 0.5 \text{ mm}$ の Be 窓カ

ラスを通過し、サンプルに照射される。この時の X 線のエネルギーは約 20 keV である。X 線照射によってサンプルから発せられた光は、光電子増倍管（浜松ホトニクス、R7400P-06）によって検出される。使用した光電子増倍管は 160~650 nm の波長領域において感度がある。最後に、PC 中の浜松ホトニクス社製の時間相関単一光子カウンティング（time-correlated single photon counting :TCSPC）ボードを用いて減衰曲線が取得され、得られた減衰曲線を測定装置付属の解析ソフトウェアを用いて、PL 減衰曲線を解析した際と同様の式で近似することで減衰時定数が得られた。本測定においては PL 減衰曲線の場合と異なり、サンプルから発生するシンチレーション光の波長分解を行っていない。その理由として、PL に比べて励起源の強度が弱く、波長分解してしまうとシグナルの検出が困難であるからである。

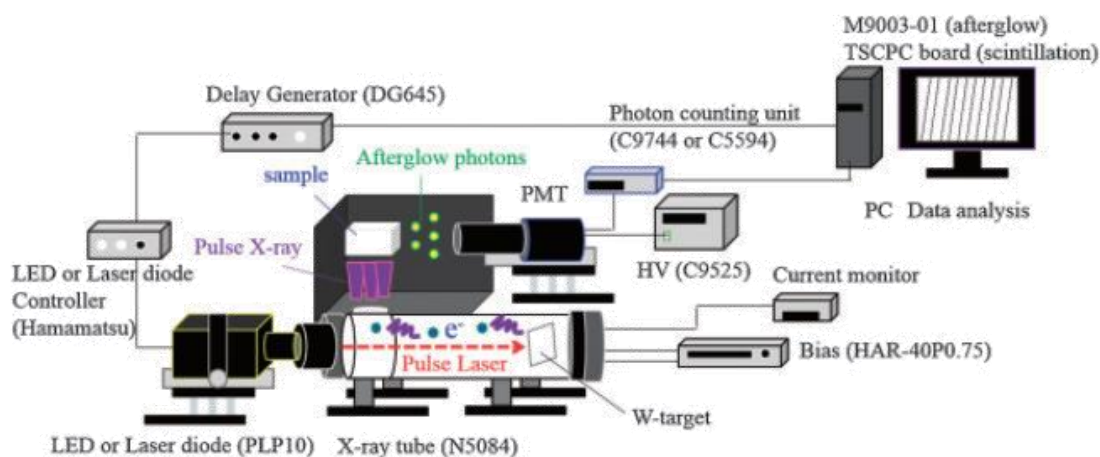


図 2.14 シンチレーション減衰曲線の測定装置の模式図[8]。

2.7 ドシメータ特性の評価方法

2.7.1 TSL グローカーブの測定方法

ナノグレイ社製の TL-2000 を用いて TSL グローカーブを測定した[9]。測定装置の模式図を図 2.15 に示す。TSL グローカーブは横軸に温度をプロットし、縦軸に発光強度をプロットしたグラフである。シンチレーションスペクトルを測定する際に用いた X 線発生装置を使い、サンプルに一定の線量を照射した。本研究に用いた X 線発生装置の、所定の出力、サンプル位置における X 線の照射線量は、事前に電離箱 (PTW30013) を用いて校正している。以後、本研究における X 線の照射線量は電離箱により測定した空気吸収線量によって表す。サンプルに X 線を照射した後、昇温速度 1 °C/sec で 50 °C から 490 °C までサンプルを加熱し、その時の発光を TL-2000 内部に搭載されている光電子増倍管で検出した。光電子増倍管の波長感度はおよそ 300~650 nm で、サンプルと光電子増倍管の間に設置されている光学フィルタの透過波長は 320~520 nm である。内蔵されている光学フィルタは加熱時に生じる黒体輻射によるノイズを取り除く役割を果たしている。

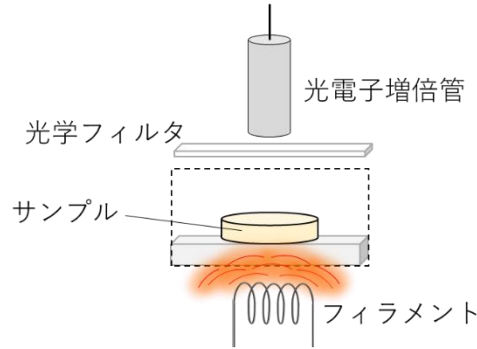


図 2.15 TSL グローカーブの測定装置の模式図。

2.7.2 TSL グローカーブの解析方法

得られた TSL グローカーブに対して、詳細な解析を行うため、Kitis らが報告している反応速度論を TSL の発光過程に適用した理論モデルを用いてフィッティング解析を行った[10,11]。詳細を以下に記す。

時刻 $t = 0$ に放射線照射が開始されたとして、被照射固体の任意の場所の一定質量による放射線エネルギー吸収率は一定値 J ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)であったとする。放射線照射によって伝導帯底面と価電子帯上面には、それぞれ多数の自由電子と正孔が J に比例する生成率で生成されることになる。この生成率を比例計数 α ($\text{kg} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)を使って、 αJ ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)と表す。時刻 t での自由電子濃度と自由正孔濃度をそれぞれ n, m (m^{-3})とすると、積 nm に比例して再結合発光と非放射再結合が起こる。それぞれの比例計数を η, ζ とすると、再結合率をあわせて $(\eta + \zeta)nm$ となる。またこれを用いると、非放射性成分を除き、固有発光強度は ηnm で与えられる。考慮している質量部分(体積部分)に電子捕獲中心が N (m^{-3}) 個分布していて、その内 n_1 個には既に電子が捕獲されており、 $N - n_1$ 個が空の捕獲中心であったとする。ただし、 N は一定であり、放射線によって新たな捕獲中心が生成しないこととする。

一般に電子中心において、電子の熱電離に必要なエネルギーを E とすると熱電離の確率 p は

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 k はボルツマン定数であり、 s は熱エネルギーが捕獲状態の電子に作用する毎秒辺りの回数であって振動数因子という。

空の捕獲中心には伝導帯の電子がその数 n に比例して落ち込んでくるから、比例計数を β (再捕獲係数という) とすると n_1 は $\beta(N - n_1)n$ の率で増加する。結局、1 電子中心濃度 n_1 の時間変化率として次式を得る。

$$\frac{dn_1}{dt} = -s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) n_1 + \beta n(N - n_1) \quad (2)$$

正孔に対しても、同様にトラップ濃度 M 、正孔を 1 個捕まえている捕獲中心の濃度 m_1 、価電子帯への活性化エネルギー E' 、自由正孔の再捕獲係数 β' と定義して上式と同

様の変化率を導くことが出来る。ここで、発光による散逸過程をモデル的に書き表すために、正孔中心の還元、すなわち自由電子と正孔中心の再結合が発光を与えたとし、再結合係数 β_m とする。これはいわゆる Schön-Klassen モデルとよばれている。電子中心での再結合発光 (Lamb-Klick モデル) や、TSL 過程としてのドナー・アクセプタ対でのトンネル発光 (Prener-Williams モデル) の可能性もあるが、割合としてはそこまで大きくないと思われる為、以下では、Schön-Klassen モデルのみを仮定する。この場合、正孔中心濃度 m_1 の変化率は

$$\frac{dm_1}{dt} = -s' \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) m_1 + \beta' m(M - m_1) - \beta_m n m_1 \quad (3)$$

であり、電子中心と正孔中心との間のトンネル効果は無視できるとすると、自由電子濃度と自由正孔濃度は次式に従って変化することになる。

$$\frac{dn}{dt} = \alpha J - (\eta + \zeta) n m - \frac{dn_1}{dt} - \beta_m n m_1 \quad (4)$$

$$\frac{dm}{dt} = \alpha J - (\eta + \zeta) n m - \frac{dm_1}{dt} - \beta_m n m_1 \quad (5)$$

dn_1/dt と dm_1/dt は蓄積過程を表し、 $(\eta + \zeta) n m$ と $\beta_m n m_1$ は散逸過程を表している。熱刺激による放射過程の速度式を考える場合、まず、照射停止後の固体のその温度でのエネルギー散逸を考える。式(2)~(5)において $J=0$ とおき、照射停止時刻を $t=0$ とすると電子中心からの電子解放による燐光は

$$I(t) = \beta_m n m_1 \quad (6)$$

に従って変化する。燐光の終息は $n \approx 0$ になったことを意味する。この時期以降では、式(2)より電子中心濃度は

$$\frac{dn_1}{dt} = -s n_1 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (7)$$

にしたがって減少する。深さ E の電子中心について E/k よりも十分低い温度を T_0 として、その温度での t_r 秒照射後の一定濃度を n_{10} とする。加熱開始時刻を $t=0$ として一定の昇温速度 q (K/s) で固体を加熱したとすると、

$$T = T_0 + q t \quad (8)$$

であり、 T の増大により、式(7)のボルツマン因子は急激に大きくなり、 n_1 の減少が始まる。この時起こる発光過程を最も単純化したものが Randall-Wilkins モデルであり、簡便な TSL 解析によく用いられている。この古典モデルでは、電子中心を離れた電子は再捕獲されず ($\beta=0$)、直ちに発光過程に入るとする。式(4)において $\eta + \zeta$ も 0 として TSL 強度は次のようになる。

$$I(T) = \beta_m n m_1 = -\frac{dn_1}{dt} \quad (9)$$

式(8)を用いて、式(7)の変数を T に変えると、

$$\frac{dn_1}{dT} = -n_1(T) \frac{s}{q} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (10)$$

これを積分して、

$$n_1(T) = n_{10} \exp \left[- \int_{T_0}^T \frac{s}{q} \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (11)$$

ただし、 n_{10} は $T = T_0$ のときの、つまり放射線照射によって生成された電子中心の濃度である。式(11)を式(10)に代入すると、

$$I(T) = sn_{10} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \exp \left[- \frac{s}{q} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (12)$$

式(12)は反応次数が 1 のときのグローピークの強度を表すが、反応次数が 1 よりも高い場合、式(12)は

$$I(T) = sn_{10} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \left[1 + (b-1) \frac{s}{q} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (13)$$

となる。ここで、 b は任意次数である。通常、 $E \gg kT$ であり、 $T_0 = 0$ とおけるので、

$$\int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \cong \frac{kT^2}{E} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \quad (14)$$

式(14)を式(12)に代入すると、

$$I(T) = sn_{10} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \exp \left[- \frac{s kT^2}{q E} \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \right] \quad (15)$$

式(12)を微分して 0 と置き、 $T = T_m$ を代入すると、

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp \left(- \frac{E}{kT_m} \right) \quad (16)$$

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp \left(\frac{E}{kT_m} \right) \quad (17)$$

式(17)を式(15)に代入し、

$$I(T) = n_{10} \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp \left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \times \exp \left\{ - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] (1 - \Delta) \right\} \quad (18)$$

ここで、 $\Delta = 2kT/E$ である。

式(16)を式(15)に代入することで、グローピークの最大発光強度 I_m が得られる[12]。

$$I_m = n_{10} \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp[-(1 - \Delta_m)] \quad (19)$$

$$n_{10} \frac{\beta E}{kT_m^2} = I_m \exp(1 - \Delta_m) \quad (20)$$

ここで、 $\Delta_m = 2kT_m/E$ である。式(20)を式(18)に代入し、

$$I(T) = I_m \exp(1 - \Delta_m) \exp \left\{ \frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right\} \times \exp \left\{ - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \right\} (1 - \Delta_m) \quad (21)$$

$$I(T) = I_m \exp \left[1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \times \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (22)$$

式(22)が反応次数が 1 ($b = 1$) のときのグローカーブ解析 (GCD: Glow Curve deconvolution) 関数である。以下、反応次数が 2 のときの GCD 関数について述べる。反応次数が 2 のときの、すなわち $b = 2$ のとき、式(13)は

$$I(T) = sn_{10} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \left[\frac{s}{q} \frac{kT^2}{E} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) (1 - \Delta) + 1 \right]^{-2} \quad (23)$$

となる。 $I(T)$ が最大値を示すとき、

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = (1 + \Delta_m) s \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) \quad (24)$$

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \exp \left(\frac{E}{kT_m} \right) \quad (25)$$

$$s \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) = \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \quad (26)$$

となる。式(25)を式(23)に代入し、

$$I(T) = n_{10} \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \exp \left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \quad (27)$$

$$\times \left\{ \frac{T^2}{T_m^2} \frac{1 - \Delta}{1 + \Delta_m} \exp \left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] + 1 \right\}^{-2}$$

グローピークの最大発光強度 I_m において、式(23)は

$$I_m = sn_{10} \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) \left[\frac{s}{q} \frac{kT_m^2}{E} \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) (1 - \Delta_m) + 1 \right]^{-2} \quad (28)$$

となる[12]。式(26)を式(28)に代入し、

$$I_m = n_{10} \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \left(\frac{2}{1 + \Delta_m} \right)^{-2} \quad (29)$$

$$n_{10} \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} = I_m \left(\frac{2}{1 + \Delta_m} \right)^2 \quad (30)$$

式(30)を式(27)に代入し、式変形を行うことで、二次の速度式を得る。

$$I(T) = 4I_m \exp \left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \times \left[\frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp \left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) + 1 + \Delta_m \right]^{-2} \quad (31)$$

本研究で測定した TSL グローカーブに対しては、式(31)を用いてフィッティング解析を行った。フィッティングパラメータはピーク温度： T_m (°C)、ピーク強度： I_m (a.u.)、活性化エネルギー： E (eV) である。それぞれパラメータはグローピークの横軸の値、縦軸の値、半値幅に対応している。複数のグローピークが 1 つのグローカーブ内に存在する場合、例えばピーク A の温度が A' °C、ピーク B の温度が B' °C として $A' < B'$ であるならば、通常、それぞれの活性化エネルギー A'' と B'' は $A'' < B''$ となる。そのため、フィッティングの際には高温側に位置するグローピークほど高い活性化エネルギーをもつように制約条件を設定している。蛍光減衰曲線の解析同様、ここでもグロー

ピークの数を増やして フィッティングを行うほど再現性は良くなるが、それでは物理的に意味がない。本論文の主眼は透明セラミックドシメータは従来の単結晶や不透明セラミックスよりも検出特性が向上するというコンセプトの検証であるため、敢えて既存材料を取り扱っている。そのため既存材料で既に検証されているピーク数を仮定して フィッティング解析を行った。

2.7.3 TSL スペクトルの測定方法

TSL スペクトルは TSL グローピークを波長分解したスペクトルである。先述した TSL グローカーブの測定においては分光を行っておらず、測定波長範囲のあらゆる発光波長成分がシグナルとして検出される。実応用はこのような形で線量計測を行っているが、新規材料の開発研究の場合、TSL の発光起源を特定する必要がある。そのような目的のため、TSL スペクトルの測定を図 2.16 に示す研究室独自のセットアップで測定した。サンプルに X 線を照射した後、暗箱内に設置された 10 mm 四方のセラミックヒータ (SCR-SHQ-A, Sakaguchi E.H Voc) の上にサンプルを静置し、昇温速度 1 °C/sec で 50 °C から 400 °C の範囲でサンプルを加熱した。その時の発光を光ファイバーにより CCD 分光器 (QEPro, Ocean Photonics) に輸送し、TSL スペクトルを得た。当該測定法は分光を行うため、検出器に入射する光子数の絶対量は大きく減ってしまい、TSL 強度の高いサンプルでしか測定することが出来ない。

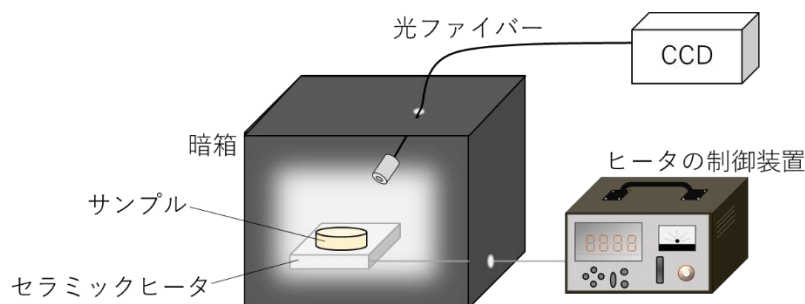


図 2.16 TSL スペクトルの測定セットアップの模式図。

2.7.4 再使用性の評価方法

再使用性を評価するため、図 2.17 のようなスキームで測定を行った。初めに、サンプルに一定の線量の X 線を照射し、その後 TL-2000 を使用して 50 °C から 490 °C までの間の TSL グローカーブを測定する。測定終了後、熱処理 (TSL グローカーブの再測定) を行い、この時点で捕獲準位にキャリアがトラップされていないことを確認する。この一連の測定を複数回行い、得られたグローカーブの TSL 強度を積分し、比較することで、再使用性の評価を行った。再使用性が確認できない場合、後述するフェーディング特性や線量応答特性を評価するとき測定する TSL グローカーブをその都度新規サンプルで行う必要がある。実際に個人被ばく線量を測定することを考慮すれば、ドシメータ材料の使いまわしができない場合はコストの上昇に繋がる。結局のところ実用化を考える上では、再使用性の有無はコストとの兼ね合いになり、ドシ

メータ材料を何回以上使いまわすことが出来れば十分であるといった指標はない。



図 2.17 再使用性評価時の測定スキーム。

2.7.5 フェーディング特性の評価方法

ドシメータ材料に蓄積された被ばく情報がある一定期間経過することで消失・減少（フェーディング）しないことはドシメータとして重要な特性である。実用されている個人被ばく線量計は、月に一回程度の頻度で、線量計測会社に送付し、検量線に基づいて被ばく線量を評価している。逆に言えば、一月程度の間では、可能な限りフェーディングが少ない方がよい。フェーディング特性の評価は以下の通りである。まず初めに、サンプルに放射線を照射後、直ちに TSL グローカーブを測定する。その後、再びサンプルに放射線を照射し、一定期間サンプルを保管した後に、TSL グローカーブを測定する。サンプルは暗所で温度が約 20 °C、湿度が約 10 %の環境で保管された。放射線照射後、時間を置かずに測定した TSL グローカーブと一定期間保管した後に測定した TSL グローカーブの積分値を比較することでフェーディング能を算出した。

2.7.6 線量応答特性の評価方法

TSL ドシメータのデバイス特性として、線量応答特性を調査した。一般的に、線量応答特性を評価するには横軸に照射線量を、縦軸には各線量で観測された TSL グローカーブから算出される TSL 強度をプロットしたグラフを作成する必要がある。グローカーブから TSL 強度を求める方法として、ピーク値法と積分法がある。複数のグローピークを含むグローカーブに対してはピーク値法が適しているが、昇温速度の変動でピーク値が変動するので厳密な温度制御をする必要がある。一方で、昇温速度を落とすとピーク値は減少するが、グローカーブの面積（TSL 強度の時間積分）は一定であるため、積分法は昇温による誤差は原則として生じないが、グローカーブの形状が単純でなければならない。本研究では、フィッティング解析を行うことにより得られた各グローピークに対して積分法によって TSL 強度を算出して線量応答特性を評価している。線源として上述の X 線発生装置を使用し、0.01 mGy から 1000 mGy までの線量範囲について線量応答特性を調査した。実用されている線量計において、測定下限の小さなものは 0.001 mGy からの測定が可能とされているが、0.001 mGy からの測定を可能にするには、鉛などに囲われ、自然放射線を可能な限り取り除いた測定環境が必要である。そういった環境は、専門の施設に赴かない限り利用が困難である。ここので 0.01 mGy という測定下限は、当研究室において達成可能な再現性のよい照射線量の下限となっている。

参考文献

- [1] シンターランド社, <http://sinterland.jp/products/labox-100シリーズ-2/>.
- [2] ラボネクト社HP, <https://labonect.com/press-mold/>.
- [3] フルテック社HP, <http://www.full-tech.co.jp/page068.html%0A>.
- [4] フルテック社HP, <http://www.full-tech.co.jp/page003.html%0A>.
- [5] エー・アンド・デイ社, 比重測定キット 取扱説明書.
- [6] 浜松ホトニクス社, Quantaurus-QY 製品カタログ.
- [7] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Comparative study of ceramic and single crystal Ce:GAGG scintillator, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2480–2485. doi:10.1016/j.optmat.2013.07.002.
- [8] T. Yanagida, Y. Fujimoto, T. Ito, K. Uchiyama, K. Mori, Development of X-ray-induced afterglow characterization system, *Appl. Phys. Express.* 7 (2014) 62401. doi:10.7567/APEX.7.062401.
- [9] T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, S. Yanagida, Dosimeter properties of AlN, *J. Ceram. Soc. Japan.* 121 (2013) 988–991. doi:10.2109/jcersj2.121.988.
- [10] G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn, Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 31 (1998) 2636–2641. doi:10.1088/0022-3727/31/19/037.
- [11] 山下忠興、藤村亮一郎, 放射線による固体现象と線量測定, (1985).
- [12] R. Chen, S.A.A. Winer, Effects of Various Heating Rates on Glow Curves, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 5227–5232. doi:10.1063/1.1658652.

第3章 酸化マグネシウム (MgO) 透明セラミックスのドシメータ特性

3.1 緒言

酸化マグネシウム (MgO) はバンドギャップが 7.8 eV で、結晶系が立方晶、融点が 2830 °C、理論密度は 3.58 g/cm³ の単純酸化物である。MgO は高い熱伝導特性と絶縁性から樹脂用フィラーやセラミックス用焼結助剤などのセラミックス原料のほか、肥料や土壌改良剤、医薬用・化粧品用の原料など、様々な用途に利用されている[1-3]。特に、医薬品として使用されることが多く、緩下剤として優秀な効果を発揮する。一方で、MgO の実効原子番号は 10.8 であり、生体等価性が高いことからドシメータ材料への応用が期待できる。1970 年代には、MgO 粉末・単結晶が X 線や γ 線照射によって 95 °C、115 °C および 140 °C にグローピークを示すことが報告されている[4-6]。このときの発光は 400 nm と 700 nm に検出され、700 nm の発光は不純物起因として MgO に含まれる Fe³⁺イオンと Cr³⁺イオンによるものと帰属されている。近年では、希土類イオンを添加した MgO セラミックスの TSL・OSL ドシメータ特性が報告されている[7-10]。一例として、Li, Ce, Sm 共添加 MgO 不透明セラミックスは 870 nm の刺激光照射もしくは 180 °C の加熱によって、Ce³⁺イオンに起因した発光を示し、ダイナミックレンジは 2 mGy から 20 Gy と高い応答感度を有している。このとき、Ce³⁺イオンは発光中心としての役割だけでなく、正孔中心の役割も担っている[11]。他にも MgO のドシメータ特性に関する論文は数多く報告されているが[12-16]、それらのほとんどが MgO の粉末、単結晶や不透明セラミックスなどについてであり、材料形態間の比較は行われていない。

一方、MgO の結晶系は立方晶であり、原料粉末が安価であることから、透明セラミックスの作製について多数報告されている[17-20]。作製方法は常圧焼結や HIP 法、SPS 法など様々である。しかしながら、MgO 透明セラミックスのドシメータ特性は未だ報告されておらず、類似する研究として、MgO 透明セラミックスの燐光 (紫外線照射時の残光特性) が 2013 年に Wakahara らによって報告されているのみである[21]。

本章では、MgO 透明セラミックスおよび不透明セラミックスの作製条件とその結果を紹介する。その後、MgO 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスの光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性について述べる。

3.2 サンプル作製の結果

透明セラミックスサンプルおよび不透明セラミックスサンプルを作製には、高純度化学社の MgO 原料粉末 (99.99 %) を使用した。図 3.1 に透明セラミックスサンプルの焼結条件を示す。600 °C まで 5 分以内に焼結温度を上げる。これはチャンバー外部に設置されている放射温度計の測定下限がおおよそ 570 °C であるためである。その

後、1500 °C まで 17 °C/min の速度で昇温し、1500 °C で 1 時間焼結を行った。焼結を行っている際にパンチ上部にかけられている圧力は 75 MPa である。透明セラミックサンプルの焼結条件と可能な限り同様の焼結条件で不透明セラミックスを作製するため、縦型昇降式高温電気炉で 1400 °C で 5 時間焼結を行った。縦型昇降式高温電気炉の常用温度は 1600 °C であるが、1500 °C 以上で数時間連続して電気炉を使用すると炉内の劣化が激しいため、焼結温度は 1400 °C とした。

実際に得られたサンプルを図 3.2 に示す。左から順に MgO 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルである。以後、簡略化するため透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルをそれぞれ TC (Transparent Ceramic)、SC (Single Crystal) および Cer (Ceramic) サンプルと表記する。これらのサンプルは光学研磨後の外観であり、TC サンプル、SC サンプルおよび Cer サンプルの厚みはそれぞれ 1.49 mm、1.03 mm および 0.96 mm である。図 3.2 から TC サンプルは可視的に透明であることがわかる。TC サンプル、SC サンプルおよび Cer サンプルの密度は 3.55 g/cm³、3.56 g/cm³ および 3.11 g/cm³ であった。MgO の理論密度は 3.58 g/cm³ であり、SC サンプルの密度は理論密度より 0.5 % ほど小さい値をとったが、本測定におけるエラーバーは ±1.0 % 程度であるため、この差は測定誤差の範囲内である。一方で、TC サンプルおよび Cer サンプルの相対密度は理論密度に対して、99.2 % および 86.9 % 程度であり、TC サンプルは緻密度の高いセラミックスが得られたと言える。

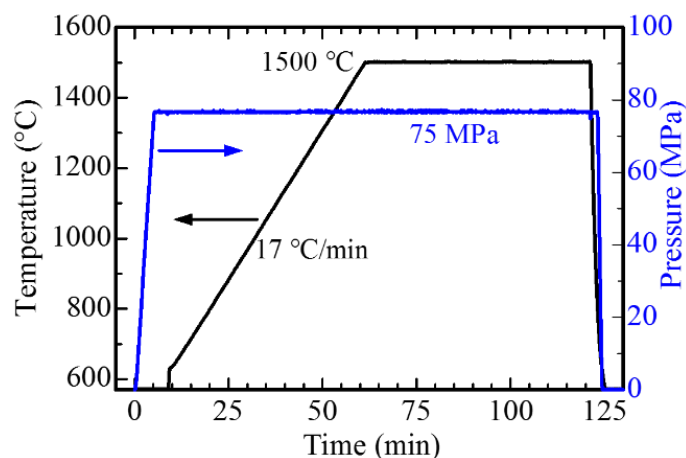


図 3.1 透明セラミックサンプルの焼結条件。

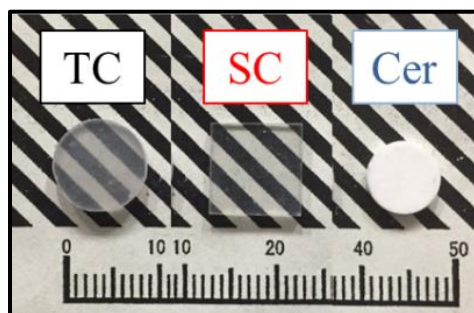


図 3.2 MgO 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルの外観。

3.3 光学特性

図 3.3 に 190 nm から 2500 nm までの直線透過スペクトルを示す。TC サンプルの直線透過率は SC サンプルの直線透過率よりも全領域にわたって低い値を示しが、紫外可視領域において 35 %程度の透過率を示した。Cer サンプルは全波長領域において、直線透過率は 0 %であった。これは白色不透明な外観と一致した結果である。

図 3.4 に各サンプルの PL エミッションマップを示す。TC サンプルおよび Cer サンプルにおいては、250 nm 付近の励起下で、410 nm に発光が確認できた。MgO 中の F^+ 中心（電子を一個捕獲した酸素欠陥）は 250 nm 励起下で 400 nm 付近で発光することが報告されているため[22-25]、この発光は F^+ 中心由来であると考えられる。一方で、SC サンプルにおいては、450 nm 励起下で 700 nm 付近にシャープな発光ピークが確認された。これは MgO に不純物として含まれる Cr^{3+} イオンの ${}^2E-4A_2$ 遷移に起因すると考えられる[26,27]。SC サンプルはネオトロン社から入手したサンプルであるため、TC サンプルおよび Cer サンプルと異なる原料粉末を使用して作製されている。一般的に、MgO の原料粉末には数 ppm 程度の Cr が不純物として混入しているが、SC サンプルと他二つのサンプルではおそらく Cr の混入量が異なるため、SC サンプルでのみ Cr^{3+} イオン由来の発光が検出されたと推測される。なお SC サンプルでは、 F^+ 中心からの発光が検出されなかった。通常、単結晶よりもセラミックスの方が点欠陥を多く含むため、TC サンプルおよび Cer サンプルでのみ F^+ 中心からの発光が観測されたと考えられる。

図 3.5(a)に励起波長 280 nm、観測波長 410 nm のときの各サンプルの PL 減衰曲線および減衰時定数を示す。TCSPC 法を用いた計測は、定常状態の計測に比較して S/N 比が良いため、発光スペクトルが明瞭に観測されなくても、減衰曲線を観測できる場合があるため、SC サンプルにおいても TC サンプルや Cer サンプルと同様の計測を試みた。結果として、SC サンプルにおいても減衰曲線が得られ、各サンプルの減衰曲線は二成分の指数関数で近似できた。そのときの減衰時定数は 6~24 ns および 119~190 ns であり、これらは F^+ 中心に起因した発光の減衰時定数とおおよそ一致したため[24]、図 3.4 で観測された 410 nm 付近のブロードなピークは F^+ 中心に起因した発光であることが裏付けられた。図 3.5(b)は励起波長 420~460 nm、観測波長 710 nm のときの各サンプルの PL 減衰曲線および減衰時定数である。上述の理由により、SC サンプルだけでなく、TC サンプルおよび Cer サンプルに対しても測定を行った。励起光源は Xe ランプであるため、バンドパスフィルターを用いて励起光から 420~460 nm の光を取り出し、その光をサンプルに照射した。得られた各サンプルの減衰曲線は一成分の指数関数で近似することができ、その時得られた減衰時定数はおおよそ 2 ms であった。この値は Cr^{3+} イオンの ${}^2E-4A_2$ 遷移に減衰時定数とよく一致した[28]。

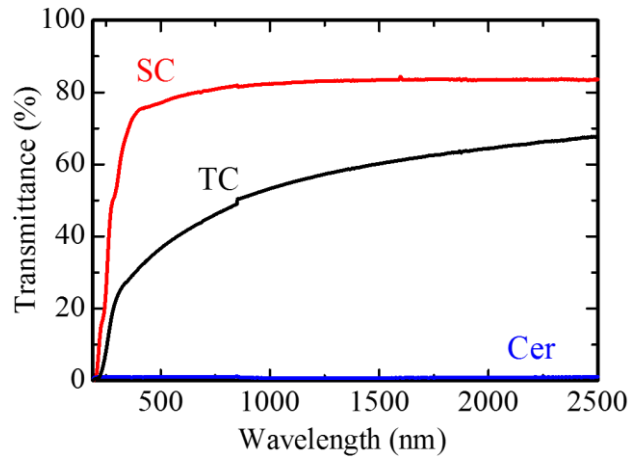


図 3.3 190nm から 2500 nm までの直線透過スペクトル。

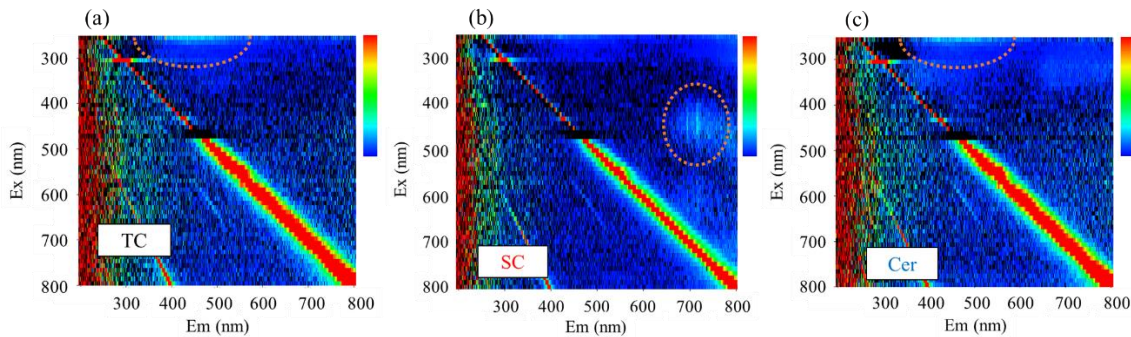


図 3.4 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの PL エミッションマップ。横軸は蛍光波長、縦軸は励起波長を示す。破線で囲った部分は、主な発光帯域である。

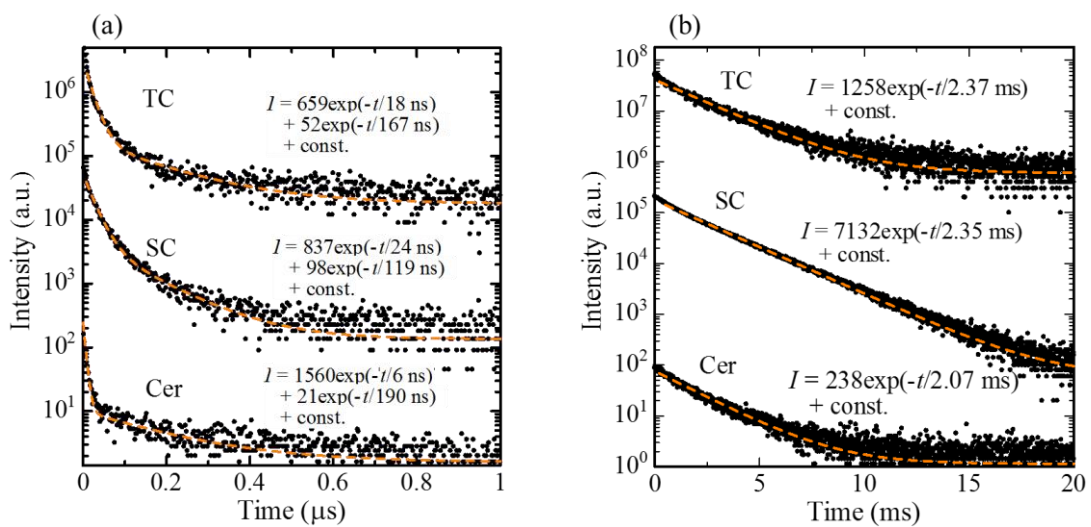


図 3.5 (a)励起波長 280 nm、観測波長 410 nm のときの各サンプルの PL 減衰曲線。(b) 励起波長 420~460 nm、観測波長 710 nm のときの各サンプルの PL 減衰曲線。

3.4 シンチレーション特性

図 3.6 に X 線照射時におけるシンチレーションスペクトルを示す。TC サンプルは、330 nm、410 nm、600nm および 700 nm 付近にピークを示した。これらのピークの発光波長は先行研究で報告されている発光波長と一致した [12,21,29,30]。そのため、今回得られたシンチレーションスペクトルの 330 nm は粒界欠陥、410 nm は F⁺ 中心、600 nm および 700 nm のピークは Cr と Fe の相互作用に起因した発光であると考えられる。Cr と Fe は MgO の原料粉末に元来含まれている不純物であり、放射線の吸収によって生成した電子-正孔対と以下のように反応し、発光するという説が提案されている [12]。

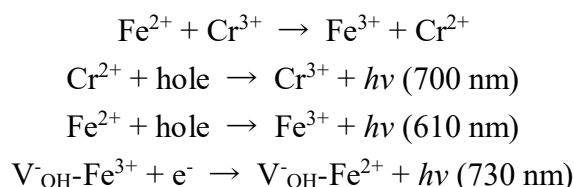


図 3.7 に各サンプルのシンチレーション減衰曲線を示す。得られた各サンプルのシンチレーション減衰曲線は三成分の指数関数を仮定することでよく再現された。その際、得られた TC サンプルの減衰時定数は 1.00 μs、2.52 μs および 24.06 μs、SC サンプルの減衰時定数は 0.49 μs、2.42 μs および 12.95 μs、Cer サンプルの減衰時定数は 0.33 μs、1.78 μs および 9.92 μs であった。これらの値は F⁺ 中心由来の PL 減衰時定数と比較すると遅い値であった。シンチレーション過程では基本的に全ての発光中心が励起され、発光する。また基本的には微弱光計測であるため、波長分解を行う事は困難であり、用いている光電子増倍管の感度域の全発光成分を観測している。図 3.6 より MgO のシンチレーション過程には三種類以上の発光中心が含まれると考えられるため、得られたシンチレーション減衰時定数の起源を同定することは困難である。

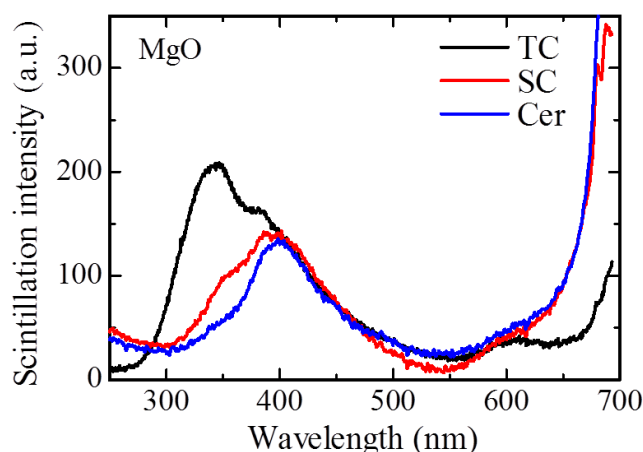


図 3.6 X 線照射時におけるシンチレーションスペクトル。

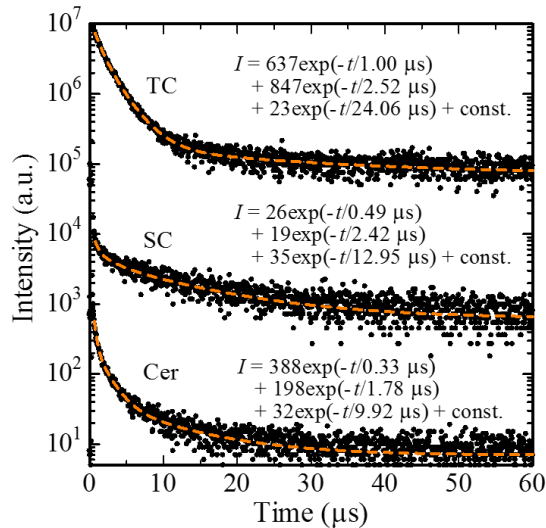


図 3.7 各サンプルのシンチレーション減衰曲線。

3.5 ドシメータ特性

3.5.1 TSL グローカーブ

X線を100 mGy照射したときのTSLグローカーブを図3.8に示す。挿入図はSCサンプルのTSLグローピークを明瞭に確認できるように縦軸を拡大した図である。TCサンプルではおおよそ115℃に最も強度の高いピーク（メインピーク）が検出されたほか、310℃付近に微弱なグローピークが検出された。SCサンプルではTCサンプルと同様の位置にメインピークが検出されたほか、350℃付近にもグローピークが検出された。CerサンプルではTCサンプルやSCサンプルと異なり、メインピークが75℃に観測され、340℃付近にもグローピークが確認された。

それぞれのサンプルのTSL強度を比較するため、各グローカーブの積分値を図3.9に示す。本研究でTSLグローカーブを測定するために使用したTL-2000は、装置の構成上、サンプルの大きさに比例してTSL強度も高くなる。そのため、各MgOサンプルの体積を測定し、TCサンプルを基準とした体積の比を補正係数としてSCサンプルおよびCerサンプルのTSL強度の積分値に乗じている。結果として、TCサンプルの積分値が最も大きく、その値はSCサンプルの21倍、Cerサンプルの3倍であった。また、図3.3に示した直線透過スペクトルの結果から、各サンプルのTSLが自己吸収されずに発光する効率 η_{esc} の大きさはSCサンプル>TCサンプル>Cerサンプルとなることが予想されるが、TSL強度の積分値（TSLにおける発光効率 η_i ）の大きさはTCサンプル>Cerサンプル>SCサンプルとなった。よってこれらのサンプルにおいて、そのTSL強度は η_{esc} よりもキャリアが発光中心に輸送され、発光するまでの過程、すなわち、生成したキャリアがトラップされる確率 η_{tr} やトラップされたキャリアが熱刺激によって最終的にTSLを生じる確率 η_{TL} などに大きく依存していると考えられる。

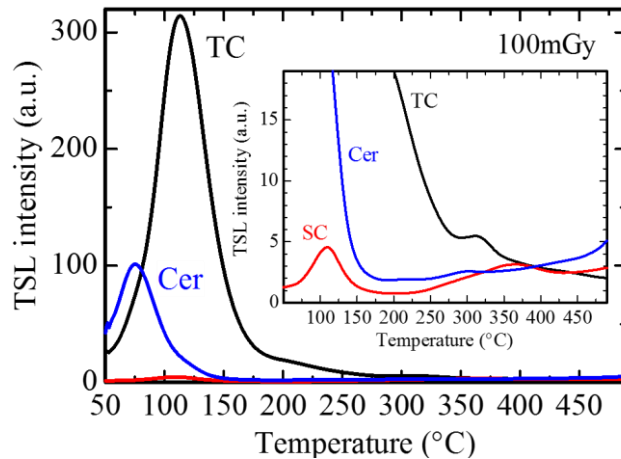


図 3.8 X線を100 mGy照射したときのTSLグローカーブ。挿入図は縦軸を拡大したTSLグローカーブ。昇温速度は1 °C/sとした。

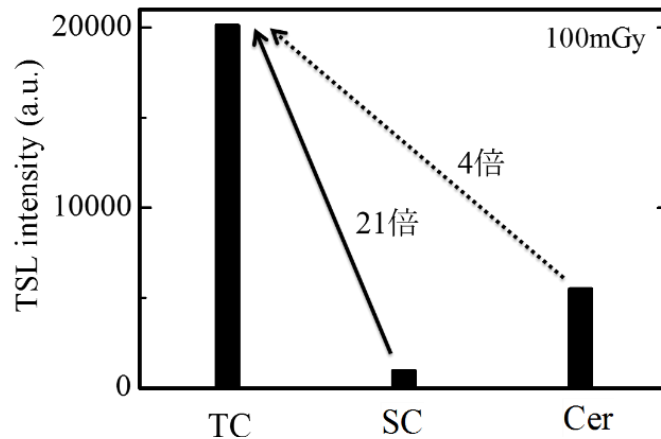


図 3.9 X線を100 mGy照射したときのTSL強度を積分した値。

以上のように、ドシメータ素子において用いられる事が多いバルク体形状においては、単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスが最も高いTSL強度を示すことを確認した。なお実デバイス特性は、実デバイス形状のバルク体で評価するのが妥当であるため、ここまででMgOにおいては本論文の主題である、透明セラミックスはドシメータに適する事が示されている。

一方、バルク不透明体においてはどうしても自己吸収の影響が大きくなる為、各サンプルをメノウ乳鉢で粉末状に粉砕し、 η_{esc} の影響を無視できるような状態にしてTSLグローカーブを測定した。図3.10 (a)は測定に使用した金属製のシャーレで、図3.10 (b)は粉末状にしたサンプルをシャーレを入れた状態の写真である。シャーレに入れた粉末状のサンプルの重量は全て0.0205 gとした。図3.10 (b)の状態でのX線を1000 mGy照射し、測定したTSLグローカーブの結果を図3.11に示す。図3.8と比較して、グローカーブの形状やピーク位置に関して大きな違いは観測されなかった。図3.11に示したTSLグローカーブの積分値を図3.12に示す。バルク体の状態で測定し

た結果と変わらず、TC サンプルの積分値が最も大きく、各サンプルの積分値の大小関係に変化はなかった。そのため、MgO サンプルの η_i は η_{esc} にはあまり依存しておらず、 η_{tr} や η_{TL} などに依存していると言える。また自己吸収の影響が無視できる微少粉末状にしても、透明セラミックスがドシメータ特性において優れる事が確認できた。

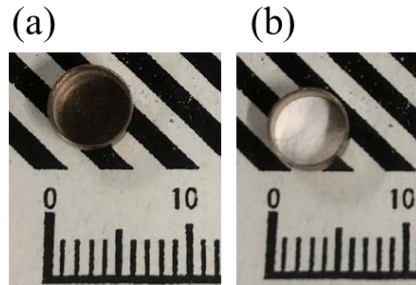


図 3.10 (a)直径 5 mm の金属製シャーレと(b)サンプルを粉砕して得られた粉末を金属製シャーレに入れたときの様子。

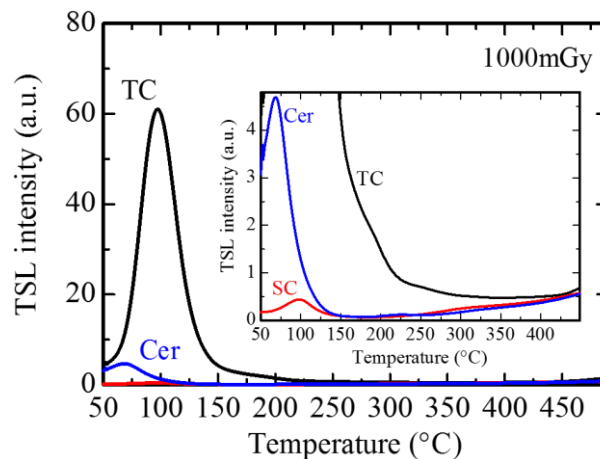


図 3.11 X線を 100 mGy 照射したときの TSL グローカーブ。挿入図は縦軸を拡大した TSL グローカーブ。

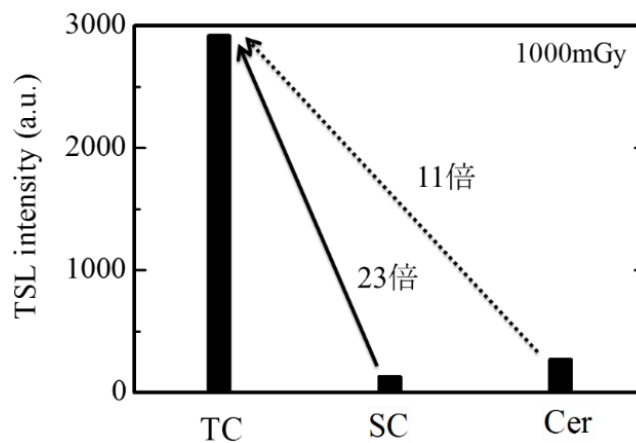


図 3.12 X線を 100 mGy 照射したときの TSL 強度を積分した値。

より詳細な解析を行うため、それぞれの TSL グローカーブに対して第二章で述べた二次の速度式を用いてフィッティング解析を行った (図 3.13)。そのときのフィッティングパラメータを表 3.1~3 にまとめた。フィッティング解析の結果、TC サンプルでは、おおよそ 45 °C (Peak1)、75 °C (Peak2)、115 °C (Peak3)、150 °C (Peak4)、200 °C (Peak5)、245 °C (Peak6)、310 °C (Peak7)、380 °C (Peak8) および 420 °C (Peak9) に位置するグローピークが得られた。SC サンプルでは Peak6 以外のグローピークが得られ、Cer サンプルでは Peak4 および Peak6 以外のグローピークが得られた。先行研究により、低温側 (200 °C 以下) に位置するグローピークは V 型中心 (陽イオン欠陥に関係した正孔中心) に起因すると報告されている。特に、Peak2 は V_m 中心 (不純物に近接する陽イオン欠陥)、Peak3 は V_{OH} 中心 (OH^- イオンと O^- に近接する陽イオン欠陥)、Peak4 は V^- 中心 (正孔を一つ捕獲した陽イオン欠陥) に由来すると考えられる[31]。Peak9 については H 中心 (格子間に移動した陰イオンが近傍の陰イオンと結合した状態、酸化物の場合は O_2^-) に起因すると推測されている[14]。なお幾つかの既報においても MgO のグローカーブに対して同様な解析を行った場合、7~9 種程度のピークに分解されることが多く、本研究における fitting 解析の妥当性は保たれている。

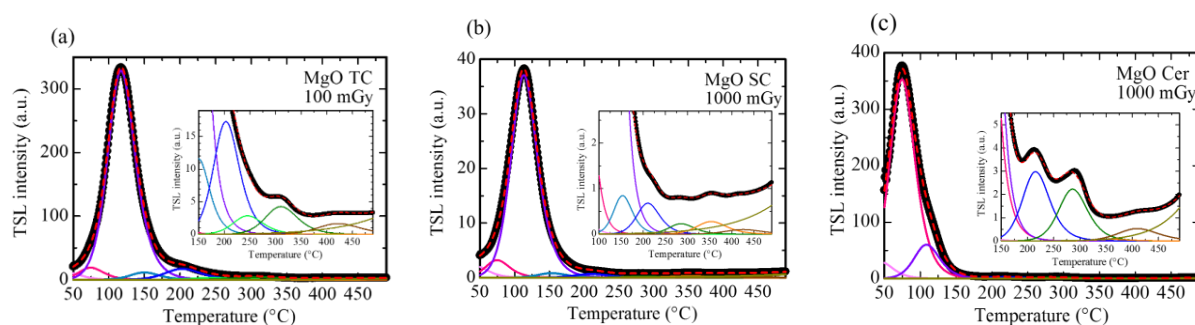


図 3.13 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルのフィッティング解析を行った TSL グローカーブ。

表 3.1 TC サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7	Peak8	Peak9
T_m	45	74	117	152	200	245	310	378	421
I_m	10.76	18.85	329.23	10.74	16.62	4.06	4.09	0.27	1.91
E	0.72	0.82	0.95	1.04	1.08	1.1	1.30	1.37	1.38

表 3.2 SC サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7	Peak8	Peak9
T_m	45	74	112	153	210	-	285	353	425
I_m	2.06	3.21	37.10	0.84	0.68	-	0.23	0.27	0.10
E	0.72	0.82	0.94	1.04	1.08	-	1.30	1.37	1.38

表 3.3 Cer サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7	Peak8	Peak9
T_m	45	74	108	-	215	-	286	360	409
I_m	29.37	352.69	60.16	-	2.98	-	2.22	0.06	0.53
E	0.72	0.82	0.98	-	1.1	-	1.37	1.41	1.45

3.5.2 TSL スペクトル

TSL の発光起源を調査するため、TSL スペクトルを測定した。図 3.14 に X 線を照射した後、サンプルを 110 °C に加熱したときの TSL スペクトルを示す。TC サンプルおよび Cer サンプルにおいて、シンチレーションスペクトルで得られたピークと同様の波長を持つピークが得られた。このことから、TSL 発光においてもシンチレーション発光と同様の発光中心で再結合発光していることが示唆される。SC サンプルにおいては、TSL が微弱であるため、シンチレーションスペクトルで観測された F⁺中心に起因した発光ピークを確認できなかった。図 3.15 に X 線を照射した後、セラミックスヒータを用いて TC サンプルを 110 °C に加熱したときの写真を示す。加熱時、サンプルは赤色に発光していることが可視的に確認できるが、これは不純物の Cr および Fe による発光色である。

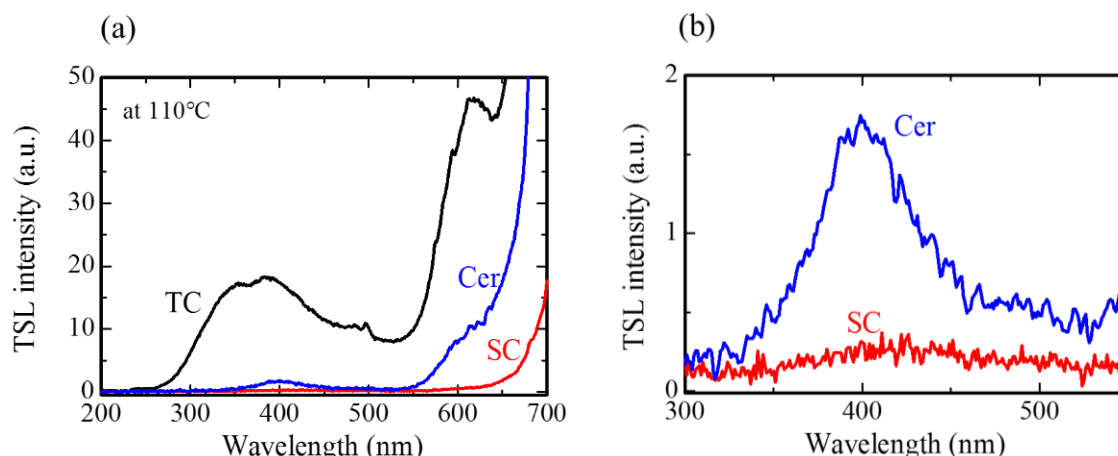


図 3.14 (a)X 線を照射した後、サンプルを 110 °C に加熱したときの TSL スペクトル。(b)300 – 500 nm の範囲を拡大した TSL スペクトル。

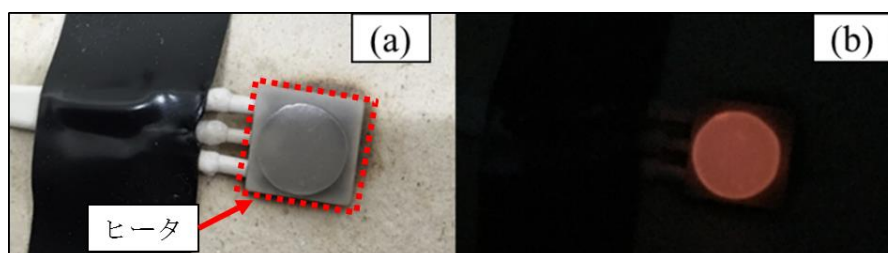


図 3.15 (a)セラミックスヒータの上に置かれた TC サンプルの写真、および(b) TC サンプルを 110 °C に加熱したときの写真。

3.5.3 再使用性

図 3.16 に 10 回連続で測定した各サンプルの TSL グローカーブを示す。これらの TSL 積分値を規格化し、その値を縦軸に、測定回数を横軸にプロットしたグラフが図 3.17 である。測定の結果、10 回繰り返し測定を行っても、TSL 強度の減少は確認されず、サンプルに対する X 線の照射法、照射場からの移動時間、計測器へのサンプルの設置法に伴う誤差の範囲内での変化のみであり、本研究で使用した MgO サンプルは再使用性を有すると言える。そのため、後述するフェーディング特性および線量応答特性を評価するにあたり、同一のサンプルを使用した。

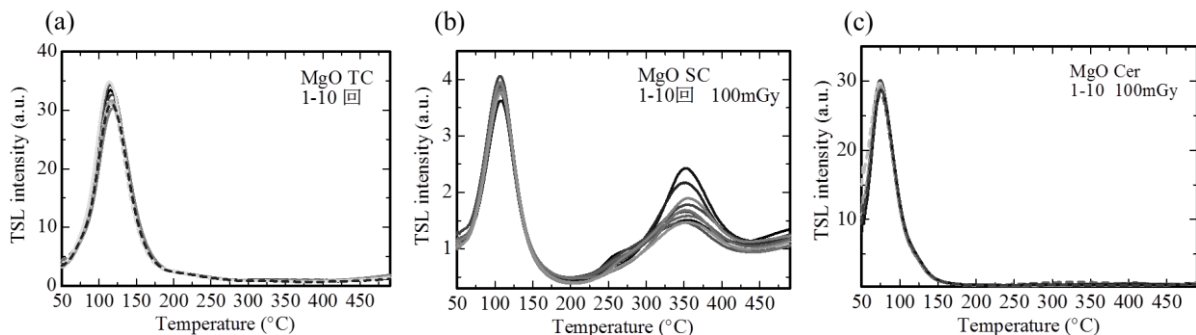


図 3.16 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの 10 回連続で測定した TSL グローカーブ。

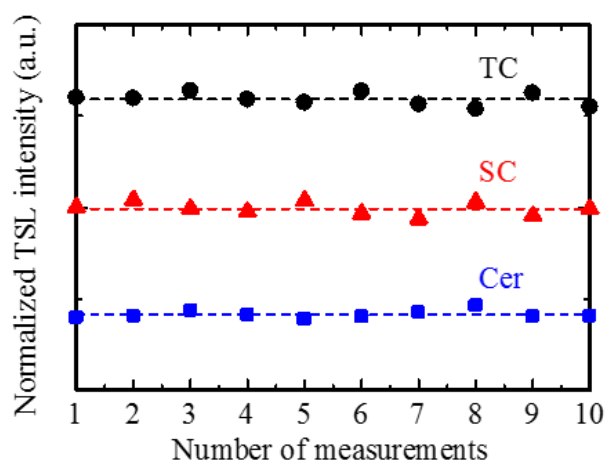


図 3.17 再使用性。横軸が測定回数、縦軸が規格化された TSL 強度の積分値。

3.5.4 フェーディング特性

図 3.18 に保管時間の経過に対する各サンプルの TSL グローカーブを示す。保管時間の経過に伴い、低温側のグローピークが消失していくことが図 3.18(a)からわかる。これはサンプルを室内で保存しているため、室温程度の熱刺激によって、徐々にトラップからキャリアが再励起されていることによる。また、図 3.18(c)において、高温側に位置するグローピークの強度は 720 時間経過後には増加している。これはサンプルを保管している間に、室温程度の熱によって熱トンネル効果が起こり、キャリアが異

なる捕獲準位に移動したためであると考えられる。ただし、Cer サンプルのみで熱トンネル効果が起こった理由は不明である。表 3.4 および表 3.5 に TC サンプルおよび SC サンプルのフェーディング特性を示す。フェーディング特性はフィッティング解析で得られたそれぞれグローピークに対して評価を行っているが、低温側に位置するグローピークはフェーディングが激しいため、評価の対象外とした。さらに、微弱な 300 °C 以上のグローピークは少なからず黒体輻射による影響を受けるので正確な TSL 強度を算出することが難しく、評価の対象外とした。結果として、115 °C 付近のグローピークは一か月後にはほとんど消失していることがわかった。そのため、TC サンプルと SC サンプルのメインピークである 115 °C のグローピークは実用上、被ばく線量の測定に適していない。そのほかの TC サンプルのグローピークとして、150 °C、205 °C および 245 °C のフェーディングはそれぞれ、24 %/month、21 %/month および 9 %/month であった。そのほかの SC サンプルのグローピークでは、150 °C および 210 °C のフェーディングはそれぞれ 62 %/month および 48 %/month であった。

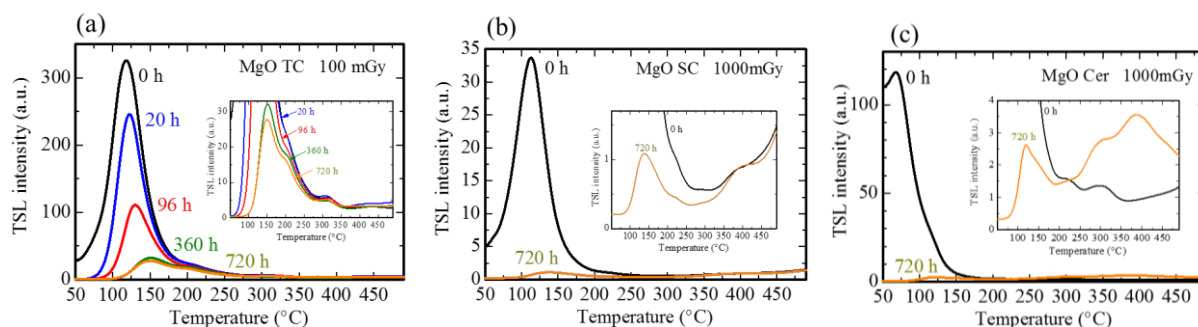


図 3.18 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの保管時間の経過に対する TSL グローカーブ。

表 3.4 TC サンプルのフェーディング特性。

ピーク温度	フェーディング能
115 °C	100 %/month
150 °C	24 %/month
205 °C	21 %/month
245 °C	9 %/month

表 3.5 SC サンプルのフェーディング特性。

ピーク温度	フェーディング能
115 °C	100 %/month
150 °C	62 %/month
210 °C	48 %/month

3.5.5 線量応答特性

図 3.19 は異なる照射線量における各サンプルの TSL グローカーブである。照射線量の増加に伴い、TSL 強度も増加した。1000 mGy 照射時の TC サンプルの TSL グローカーブにおいて、測定装置の検出上限に達したため、メインピークの上部が削られたような形状をしている。また、490 °C 付近のグローカーブに着目すると、TC サンプルおよび Cer サンプルにおいては照射線量の増加によって TSL 強度の増加が観測された。そのため測定範囲外の 490 °C よりも高い温度にグローピークが存在する可能性がある。

図 3.20 は各サンプルの線量応答特性を示す。横軸は照射線量、縦軸は図 3.19 の各グローピークの積分強度を表す。フェーディング特性を評価した時と同様の理由で、低温および高温に位置するグローピークの線量応答特性については評価を行っていない。TC サンプルの 115 °C、150 °C、205 °C および 245 °C に位置するグローピークは全て 0.01 mGy から測定可能であった。SC サンプルにおいては、115 °C に位置するグローピークが 0.1 mGy から測定可能であったが、150 °C および 210 °C のグローピークは 10 mGy 以上でしか測定することが出来なかった。Cer サンプルでは、75 °C に位置するグローピークが 0.01 mGy から測定可能であったが、110 °C および 210 °C のグローピークは 10 mGy 以上でしか測定することが出来なかった。また、各グローピークはそれぞれの測定下限の線量から本研究で試行した最大線量である 1000 mGy まで直線性を示した。実用化されているドシメータ材料の中には測定保障下限が 0.01 mGy のものも存在するため、TC サンプルの 115 °C、150 °C、205 °C、245 °C に位置するグローピーク、および Cer サンプルの 75 °C に位置するグローピークは実用品と同程度の応答感度を有していると言える。しかしながら、75 °C および 115 °C に位置するグローピークはフェーディング特性が良好でないため、実際に個人被ばく線量を測定するには TC サンプルの 150 °C、205 °C および 245 °C に位置するグローピークが最も有用である。

前述した熱蛍光の発光強度そのものに加え、フェーディング特性や線量応答特性までを併せて考えても、透明セラミックス MgO は、単結晶や不透明セラミックスに比べて良好なドシメータ特性を持つという事ができる。

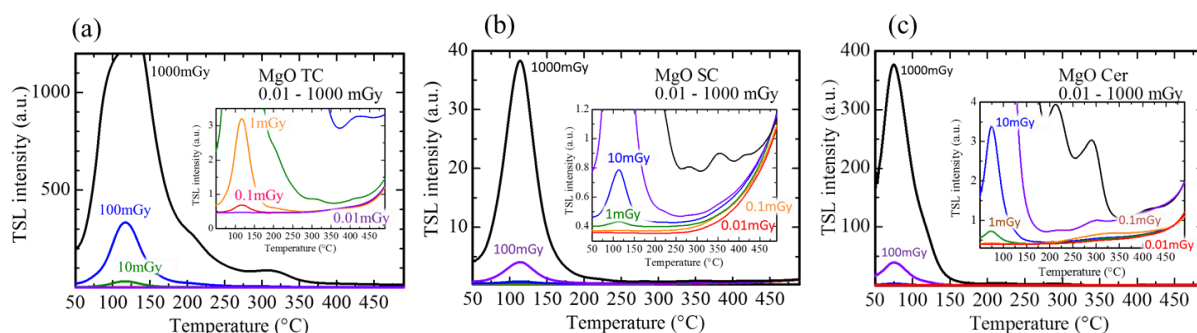


図 3.19 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの異なる照射線量の TSL グローカーブ。

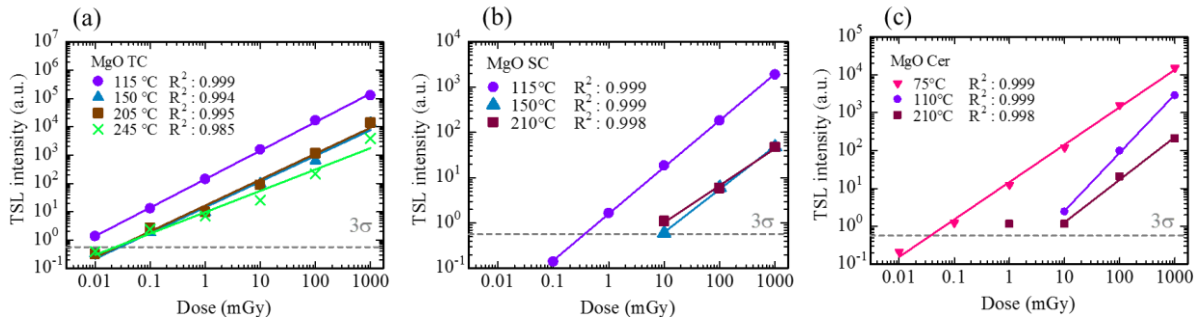


図 3.20 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルのの線量応答特性。

3.6 小括

SPS 法により MgO 透明セラミックスを作製した。MgO 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスの紫外可視領域における直線透過率を比較すると、単結晶 > 透明セラミックス > 不透明セラミックスであった。PL エミッションマップおよび PL 減衰時定数から、本研究で作製した MgO 透明セラミックスおよび不透明セラミックスは F⁺ 中心に起因して発光することが示唆された。PL と異なり、シンチレーションでは F⁺ 中心由来の発光以外にも、粒界欠陥、不純物の Cr と Fe に由来する発光が確認された。シンチレーションスペクトルと TSL スペクトルの比較から、TSL 過程においてもシンチレーション過程と同様の発光中心において発光することが考えられる。一方で、各サンプルの TSL グローカーブの形状はおおよそ一致していた。より詳細な解析を行うため、フィッティング解析を行った結果、透明セラミックスサンプルでは九つのグローピークが、単結晶サンプルでは八つのグローピークが、不透明セラミックスサンプルでは七つのグローピークが得られた。この結果は、ドシメータ材料の化学組成が同じでも材料形態の違いによってドシメータ特性が異なるということを裏付けている。また、透明セラミックスサンプルの TSL 強度の積分値が最も大きく、かつ透明セラミックスサンプルの応答感度も単結晶サンプルおよび不透明セラミックスサンプルよりも数桁ほど優れていた。これらの結果より、MgO においては当初の予想通り、透明セラミックスが従来の単結晶や不透明セラミックスと言う形態に比べ、優れたドシメータ特性を有していることを確認した。

参考文献

- [1] M. Liska, C. Unluer, Initial investigation into the carbonation of MgO for soil stabilisation, 5 (2013) 2641–2644.
- [2] G.W. Wagner, P.W. Bartram, O. Koper, K.J. Klabunde, Reactions of VX , GD , and HD with Nanosize MgO, 103 (1999) 3225–3228. doi:10.1021/jp984689u.
- [3] A. Fakhri, S. Behrouz, Comparison studies of adsorption properties of MgO nanoparticles and ZnO – MgO nanocomposites for linezolid antibiotic removal from aqueous solution using response surface methodology, Process Saf. Environ. Prot. 94 (2015) 37–43. doi:10.1016/j.psep.2014.12.007.
- [4] H. Nanto, H. Yamazaki, N. Takeuchi, Isothermal Decay of Thermoluminescence in MgO Single crystals, J. Phys. Chem. Solids. 36 (1975) 477–478. doi:10.1016/0022-3697(75)90077-3.
- [5] Y. Kirsh, N. Kristianpoller, R. Chen, Vacuum ultra-violet induced thermoluminescence in γ -irradiated and non-irradiated MgO powder, Philos. Mag. 35 (1977) 653–661. doi:10.1080/14786437708235997.
- [6] W.M. Ziniker, J.M. Rusin, T.G. Stoebe, Thermoluminescence and activation energies in Al_2O_3 , MgO and LiF (TLD-100), J. Mater. Scien. 8 (1973) 407–414. doi:10.1007/BF00550162.
- [7] V.R. Orante-Barro'n, L.C. Oliveira, J.B. Kelly, E.D. Milliken, G. Denis, L.G. Jacobsohn, Luminescence properties of MgO produced by solution combustion synthesis and doped with lanthanides and Li, J. Lumin. 131 (2011) 1058–1065. doi:10.1016/j.jlumin.2011.01.022.
- [8] L.C. Oliveira, B.A. Doull, E.G. Yukihiro, Investigations of MgO : Li , Gd thermally and optically stimulated luminescence, J. Lumin. 137 (2013) 282–289. doi:10.1016/j.jlumin.2013.01.018.
- [9] L.C. Oliveira, E.D. Milliken, E.G. Yukihiro, Development and characterization of MgO : Nd , Li synthesized by solution combustion synthesis for 2D optically stimulated luminescence dosimetry, J. Lumin. 133 (2013) 211–216. doi:10.1016/j.jlumin.2011.10.032.
- [10] A.J.J. Bos, M. Prokic, J.C. Brouwer, OPTICALLY AND THERMALLY STIMULATED LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF MgO:Tb³⁺, Radiat. Prot. Dosimetry. 119 (2006) 130–133. doi:10.1093/rpd/nci641.
- [11] L.C. Oliveira, E.G. Yukihiro, O. Baffa, MgO:Li, Ce, Sm as a high-sensitivity material for Optically Stimulated Luminescence dosimetry, Nat. Publ. Gr. (2016) 1–12. doi:10.1038/srep24348.
- [12] V. Skvortsova, L. Trinkler, Luminescence of impurity and radiation defects in magnesium oxide irradiated by fast neutrons, Phys. Procedia. 2 (2009) 567–570. doi:10.1016/j.phpro.2009.07.042.

- [13] C. Soliman, Thermoluminescence behavior of magnesium oxide exposed to gamma and ultraviolet radiations, *Radiat. Eff. Defects Solids*. 164 (2009) 257–265. doi:10.1080/10420150802349518.
- [14] S. Dologov, T. Karner, A. Lushchik, A. Maaros, N. Mironova, S. Nakonechnyi, THERMOLUMINESCENCE CENTRES CREATED SELECTIVELY IN MgO CRYSTALS BY FAST NEUTRONS, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 100 (2002) 127–130. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a005828.
- [15] W.C. Las, T.G. Stoebe, TL Mechanisms and Luminescence Characteristics in MgO, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 8 (1984) 45–67. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a083042.
- [16] W.L. Las, R.J. Matthews, T.G. Stoebe, MECHANISMS FOR THERMOLUMINESCENCE IN MgO AND CaSO₄, *Nucl. Instruments Methods*. 175 (1980) 1–3. doi:10.1016/0029-554X(80)90230-X.
- [17] T.N. Pure, Transparent Nanocrystalline Pure and Ca-Doped MgO by Spark Plasma Sintering of Anhydrous Nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 1188 (2012) 1185–1188. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05103.x.
- [18] R. Chaim, Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2527–2531. doi:10.1557/JMR.2004.0334.
- [19] Y. Fang, D. Agrawal, G. Skandan, M. Jain, Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders, *Mater. Lett.* 58 (2004) 551–554. doi:10.1016/S0167-577X(03)00560-3.
- [20] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Pressureless sintering of translucent MgO ceramics, *Scr. Mater.* 59 (2008) 757–759. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.06.007.
- [21] S. Wakahara, T. Yanagida, Y. Yokota, Y. Fujimoto, V. Chani, M. Sugiyama, Y. Futami, A. Yoshikawa, Phosphorescent luminescence of pure magnesium oxide transparent ceramics produced by spark plasma sintering, *Opt. Mater. (Amst)*. 35 (2013) 558–562. doi:10.1016/j.optmat.2012.10.028.
- [22] T. Uchino, Mechanism of stimulated optical emission from MgO microcrystals with color centers, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 165107. doi:10.1103/PhysRevB.79.165107.
- [23] L.A. Kappers, L. Kroes, E.B. Hensley, F⁺ and F Centers in Magnesium Oxide, *Phys. Rev. B*. 1 (1970) 4151–4157. doi:10.1103/PhysRevB.1.4151.
- [24] Y. Uenaka, T. Uchino, Photoexcitation, trapping, and recombination processes of the F⁻ type centers in lasing MgO microcrystals, *Phys. Rev. B*. 83 (2011) 195108. doi:10.1103/PhysRevB.83.195108.
- [25] Y. Chen, J.L. Kolopus, W.A. Srbly, Luminescence of the F⁺ center in MgO, *Phys. Rev.* 186 (1969) 865–870. doi:10.1103/PhysRev.186.865.
- [26] G.F. Imbusch, A.L. Schawlow, A.D. May, S. Sugano, Fluorescence of MgO:Cr³⁺ Ions in Noncubic Sites, *Phys. Rev.* 140 (1965) 830–838. doi:10.1103/PhysRev.140.A830.
- [27] M.O. Henry, J.P. Larkin, G.F. Imbusch, Nature of the broadband luminescence center in MgO:Cr³⁺, *Phys. Rev. B*. 13 (1976) 1893–1902. doi:10.1103/PhysRevB.13.1893.

- [28] S. Karaveli, S. Wang, G. Xiao, R. Zia, Spectroscopy of Electric and Magnetic Dipole Transitions in Cr^{3+} : MgO, ACS Nano. (2013) 7165–7172. doi:10.1021/nn402568d.
- [29] F. Gu, C. Li, H. Cao, W. Shao, Y. Hu, J. Chen, A. Chen, Crystallinity of Li-doped MgO:Dy³⁺ nanocrystals via combustion process and their photoluminescence properties, J. Alloys Compd. 453 (2008) 361–365. doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.098.
- [30] J. Zhang, L. Zhang, Intensive green light emission from MgO nanobelts, Chem. Phys. Lett. 363 (2002) 293–297. doi:10.1016/S0009-2614(02)01229-0.
- [31] A. Sathyamoorthy, J.M. Luthra, Mechanism of thermoluminescence in magnesium oxide, J. Mater. Scien. 13 (1978) 2637–2644. doi:10.1007/BF00552693.

第4章 酸化アルミニウム (Al_2O_3) 透明セラミックスのドシメータ特性

4.1 緒言

酸化アルミニウム (Al_2O_3) はバンドギャップが 6.7 eV で、結晶系が三方晶 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、融点が $2072 \text{ }^\circ\text{C}$ 、理論密度は 3.95 g/cm^3 の単純酸化物である。 Al_2O_3 は化学的に安定で、高硬度、耐熱性に優れており、製造技術面が安定しているため、安価でもあり、産業的に最も広く実用されている酸化物の一つである。実際、 Al_2O_3 は研磨材・切削工具の部品や耐火材に使用されており、近年では高純度 Al_2O_3 が LED の基板、リチウムイオン二次電池部材、半導体製造装置のセラミックス製部材などに使用されている[1]。また、天然に析出する Al_2O_3 の中でクロムを含むものはルビーとして、チタンおよび鉄を含むものはサファイアとして珍重されている。

Al_2O_3 は上述の物性面における特徴とその実効原子番号が低いことから、ドシメータ特性に関する研究は盛んに行われている[2-7]。1960年代から1970年代にかけて炭素添加 Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) 単結晶は Harshaw 社によって TLD-500 として実用化されている。このドシメータ材料は $170\sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近に TSL グローピークを示す[8-11]。一方で、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ 単結晶粉末は OSL 線量計としても長瀬ランダウア社により実用化されている。放射線照射後の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ は 480 nm の光が照射されると 410 nm で発光する[12-16]。炭素を Al_2O_3 に添加することで、電荷補償のために F 中心や F^+ 中心が生成し、ドシメータ特性が向上すると考えられている。また、炭素、マグネシウム共添加 Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C, Mg}$) 単結晶は非常に珍しい現象である RPL を示すことが知られている[17,18]。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C, Mg}$ に放射線を照射すると、新たな発光中心として F_2^{2+} 中心および F_2^+ 中心が生成し、それらは 520 nm および 750 nm で発光を示す。これら F 中心系の発光中心は欠陥中心とも呼ばれており、基本的には陰イオン欠陥に基づく。上記の様々なものを添加した Al_2O_3 においても、基本的な材料設計の思想は、この欠陥を増やす事で、 Al_2O_3 にそもそも備わっている発光機能を増強するというものである。例えば C 添加においては、実際の意図は C を添加するというものではなく、還元雰囲気で行い、酸素欠陥を増やすためにカーボン部材を用いて結晶成長をおこなっており、結果としていくばくかの C が添加されている。同様に Mg 共添加においては、未だメカニズムが明確化されているとは言い難いが、基本的な設計思想としては、 Mg^{2+} と Al^{3+} の電荷の違いにより、何らかの電荷補償欠陥が生じ、それによって欠陥起因の Al_2O_3 の発光の向上を目指したところ、結果として RPL 性能が発現したということである。

このように Al_2O_3 単結晶はドシメータ材料として有用である一方、 Al_2O_3 の透明セラミックスは高温窓材やレーザー媒質として有用である。 Al_2O_3 は立方晶ではなく三方晶であるものの、1959年に世界初の透明セラミックスとして報告された化学組成であり、 Al_2O_3 の透明セラミックスに関する研究は多い[19-24]。これらは現在では、様々な HID ランプの透光性パッケージ部材として実用に供されている。 Al_2O_3 透明

セラミックスのドシメータ特性に目を向けると、2013年と2014年に中国の研究グループから論文が発表されている[25,26]。しかしながら、これらの論文はTi、Mg共添加 Al_2O_3 もしくはCr添加 Al_2O_3 の透明セラミックスに関するものであり、無添加 Al_2O_3 透明セラミックスのドシメータ特性については未だ報告されていない。上述したように、ドシメータに関連する発光は、 Al_2O_3 に本来備わっているF中心系の発光であるため、これら既報のように発光中心を添加してしまうと、これまで実用化に至ってきた Al_2O_3 系ドシメータと本質的に異なる発光を観測する事になる。さらに、これらの論文で報告されているドシメータ特性はTSLグロカーブやOSL減衰曲線などに留まっており、デバイスとして重要な線量応答特性については報告されていない点や、材料形態の違いによるドシメータ特性の違いについては調査されていない点など、透明セラミックスのドシメータ特性を議論する上でいくつか不十分な点が存在する。

前章ではMgOという物質系において、透明セラミックス、不透明セラミックス、単結晶を比較する事で、透明セラミックスのドシメータ応用における有用性を示したが、本章では、 Al_2O_3 に着目する。まず Al_2O_3 透明セラミックスおよび不透明セラミックスの作製条件とその結果を紹介する。その後、 Al_2O_3 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスの光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性について述べる。

4.2 サンプル作製の結果

透明セラミックスサンプルおよび不透明セラミックスサンプルを作製には、大明化学工業社の純度99.99%の Al_2O_3 原料粉末(タイミクロン)を使用した。タイミクロンの一次粒子径は $0.1\ \mu\text{m}$ と非常に微細であるとともに、一次粒子が単粒子化しているため、焼結した際に緻密度の高いセラミックスが得られやすいという特徴を有している。図4.1に透明セラミックスサンプルの焼結条件を示す。600℃まで5分以内に焼結温度を上げた。その後、900℃まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、900℃を10分間保持した。さらに、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で1300℃まで昇温し、その状態を10分間保持し、焼結を終了した。900℃で加熱してる時の印加圧力は4 MPa、1300℃で加熱してる時の印加圧力は100 MPaである。透明セラミックスサンプルの焼結条件と可能な限り同様の焼結条件で不透明セラミックスを作製するため、縦型昇降式高温電気炉で1300℃で5時間焼結を行った。このときの昇温速度はおおよそ $11^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

実際に得られたサンプルを図4.2に示す。左から順に Al_2O_3 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルである。以後、透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルをそれぞれTC (Transparent Ceramic)、SC (Single Crystal) およびCer (Ceramic) サンプルと表記する。これらのサンプルは光学研磨後の外観であり、TCサンプル、SCサンプルおよびCerサンプルの厚みはそれぞれ0.52 mm、0.50 mm および0.83 mm である。図4.2からTCサンプルは可視的に透明である

ことがわかる。アルキメデス法により各サンプルの密度を測定したところ、TC サンプル、SC サンプルおよび Cer サンプルの密度は全て 3.93 g/cm^3 であった。 Al_2O_3 単結晶の密度（理論密度）は 3.95 g/cm^3 であり、SC サンプルの測定値は理論密度は下回ったが、これは測定誤差（ $\pm 1\%$ ）によるものと思われる。また、TC サンプルおよび Cer サンプルの理論密度に対する相対密度は 99.6% であった。この結果は第 3 章で述べた MgO や、後述する CaF_2 の結果と異なり、Cer サンプルも TC サンプルと同様に高い緻密度を示した。この要因として、一次粒子が微細である原料粉末を使用したことや、TC サンプルと同じ焼結温度で Cer サンプルを焼結できたことが考えられる。

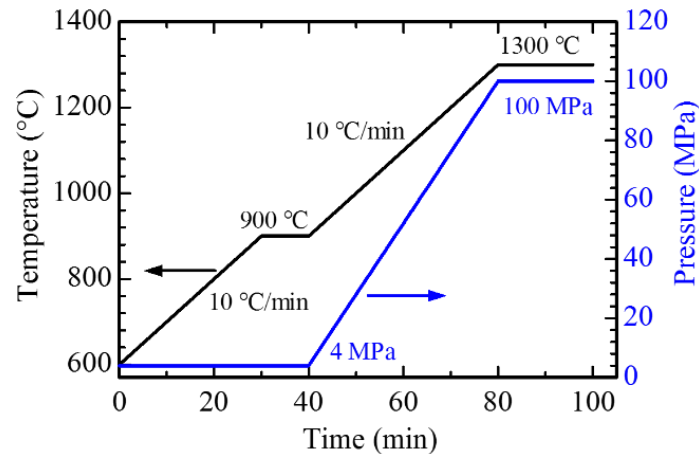


図 4.1 透明セラミックサンプルの焼結条件。

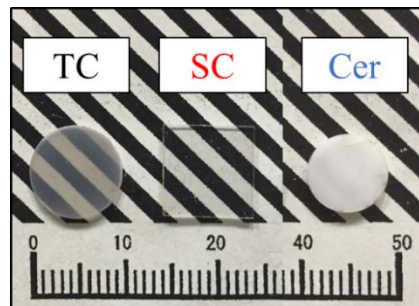


図 4.2 Al_2O_3 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルの外観。

4.3 光学特性

図 4.3 に $190\sim 2500 \text{ nm}$ の範囲の直線透過スペクトルを示す。TC サンプルの直線透過率は SC サンプルの直線透過率よりも全領域にわたって低い値を示したが、 500 nm において 20% 程度の透過率を示した。また、Cer サンプルは紫外可視領域において、直線透過率は 0% であり、これは白色不透明な外観と一致した結果である。

図 4.4 に各サンプルの PL エミッションマップを示す。全サンプルにおいて、 450 nm

励起下で 700 nm 付近にシャープな発光ピークが確認された。これは Al_2O_3 に含まれる Cr^{3+} イオンの ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ 遷移に起因すると考えられる[27,28]。一般的に、 Al_2O_3 の原料粉末には数 ppm 程度の Cr が不純物として混入しているため、高純度の原料粉末においても Cr^{3+} イオンの発光が確認される。図 4.5 に励起波長 420~460 nm、観測波長 693nm のときの各サンプルの PL 減衰曲線および減衰時定数を示す。励起光源に Xe ランプを使用しているため、バンドパスフィルターを用いて励起光から 420~460 nm の光を取り出し、その光をサンプルに照射した。得られた減衰曲線は一成分の指数関数で近似でき、そのときの減衰時定数はおおよそ 3.5 ms であった。この値は Cr^{3+} イオンの ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ 遷移に減衰時定数とよく一致した[29]。

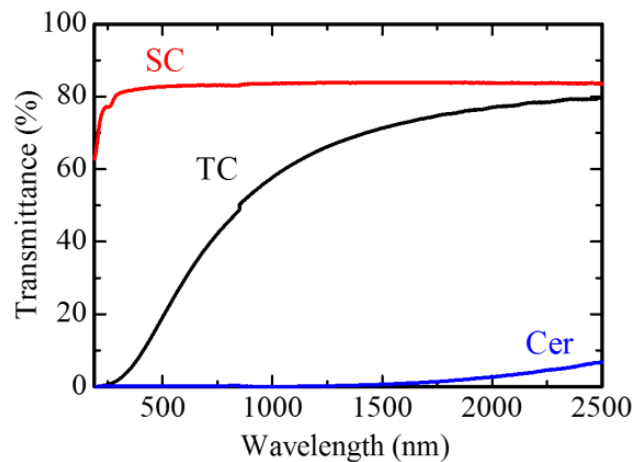


図 4.3 190~2500 nm までの直線透過スペクトル。

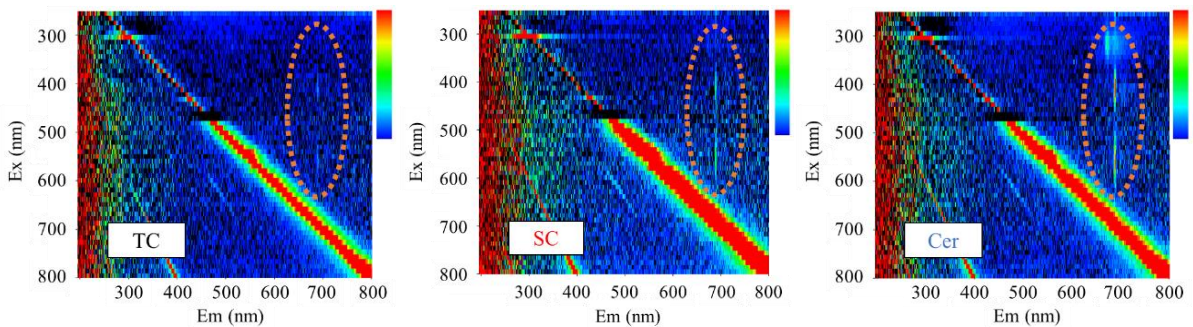


図 4.4 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの PL エミッションマップ。横軸は蛍光波長、縦軸は励起波長を示す。破線で囲った部分は、主な発光帯域である。

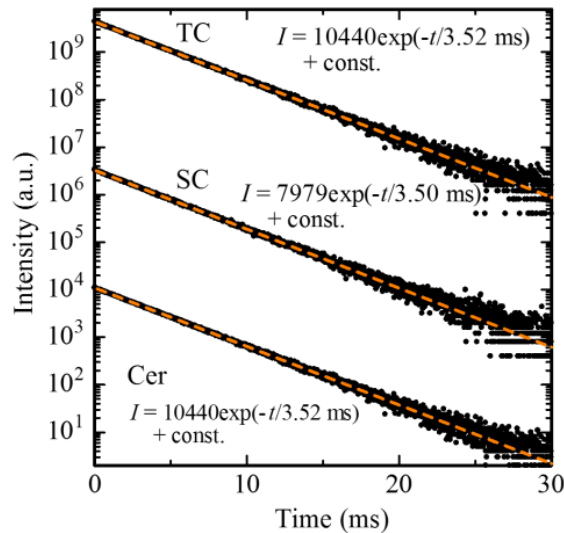


図 4.5 励起波長 420~460 nm、観測波長 693nm のときの PL 減衰曲線。

4.4 シンチレーション特性

図 4.6 に X 線照射時におけるシンチレーションスペクトルを示す。260 nm および 310 nm 付近にピークが観測された。先行研究において、260 nm の発光は F^+ 中心に局在化した励起子によるものとされている[30]。また、 Al_2O_3 中の F^+ 中心は 300~320 nm に発光を示すことが知られているため、シンチレーションスペクトルで観測された 310 nm の発光は F^+ 中心に起因すると考えられる[31,32]。700 nm 付近においても発光が確認されたが、これは PL 特性の評価から、 Cr^{3+} イオンの ${}^2E-4A_2$ 遷移に起因すると考えられる。

図 4.7(a) は ns オーダーにおける各サンプルのシンチレーション減衰曲線であり、図 4.7(b) は ms オーダーにおける各サンプルのシンチレーション減衰曲線である。ns オーダーにおけるシンチレーション減衰曲線は二つの指数関数で近似することができ、そのとき得られた値は 3.6~5.0 ns および 12.8~25.0 ns であった。 F^+ 中心による減衰時定数は 7 ns であることが知られている。[32]。加えて、PL 減衰曲線の測定から Cr^{3+} イオンの ${}^2E-4A_2$ 遷移の減衰時定数は ms オーダーであることが判明しているため、得られた二つの減衰時定数の内一つは F^+ 中心に起因した減衰時定数で、もう一つの減衰時定数は消去法で F^+ 中心に局在化した励起子に起因した減衰時定数であると考えられる。図 4.7(b) に示す ms オーダーにおけるシンチレーション減衰曲線は二つの指数関数の和で近似することができ、その時の TC サンプルの減衰時定数は 0.9 ms および 3.7 ms、SC サンプルの減衰時定数は 1.8 ms および 9.0 ms、Cer サンプルの減衰時定数は 1.0 ms および 7.6 ms であった。シンチレーションスペクトルにおいて明瞭なピークは確認できなかったが、 Al_2O_3 中の F 中心は 410 nm 付近で発光し、その減衰時定数は ms オーダーであることが報告されている[32]。そのため、本測定で得られた二つの

ms オーダーの減衰時定数は F 中心および Cr^{3+} イオンに起因する減衰時定数であると考えられる。

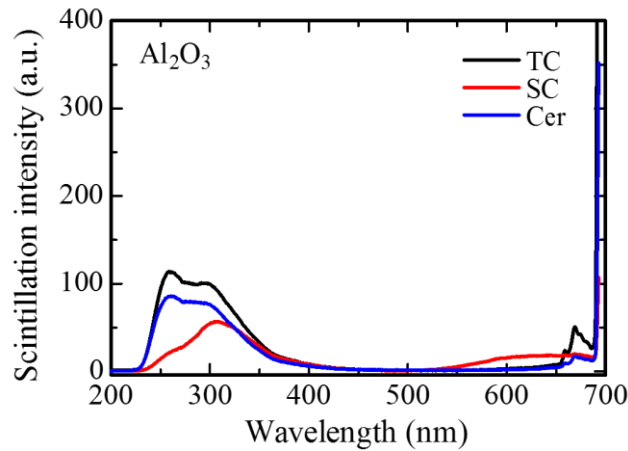


図 4.6 X 線照射時におけるシンチレーションスペクトル。

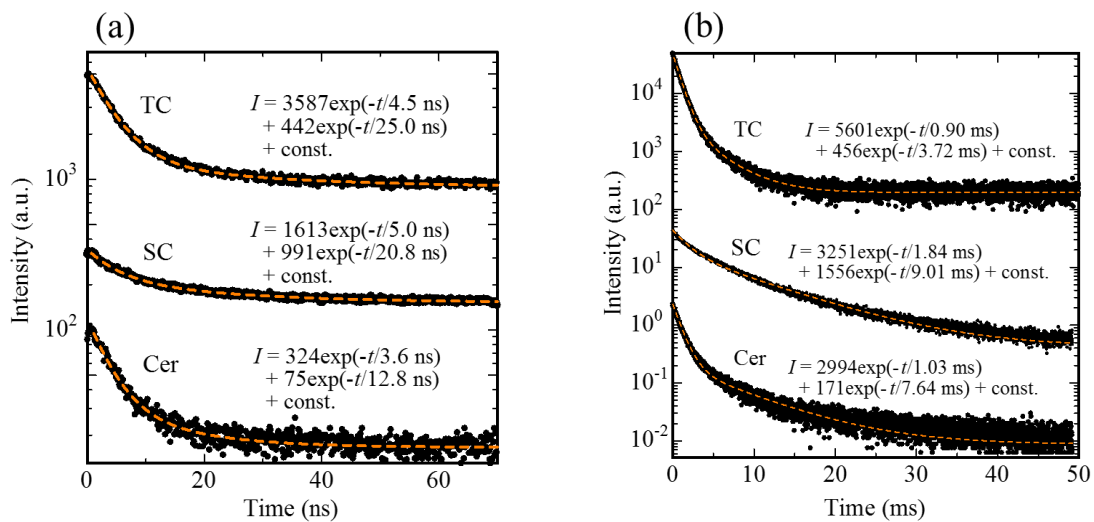


図 4.7 (a)ns オーダーおよび(b)ms オーダーにおけるシンチレーション減衰曲線。

4.5 ドシメータ特性

4.5.1 TSL グローカーブ

X 線を 100 mGy 照射したときの TSL グローカーブを図 4.8 に示す。挿入図は縦軸を拡大した図である。TC サンプルはおよそ 50 °C にメインピークを示し、170 °C、260 °C および 340 °C にグローピークを示した。SC サンプルは TC サンプルと同様の位置にメインピークを示したほか、およそ 160 °C、260 °C および 340 °C にグローピークを示した。Cer サンプルにおいてもメインピークが 50 °C に観測され、200 °C、260 °C、330 °C 付近にもグローピークが確認された。

それぞれのサンプルの TSL 強度を比較するため、各グローカーブの積分値を図 4.9 に示す。本研究で TSL グローカーブを測定するために使用した TL-2000 は、装置の構成上、サンプルの大きさに比例して TSL 強度も高くなる。そのため、各 Al_2O_3 サンプルの体積を測定し、TC サンプルを基準とした体積の比を補正係数として SC サンプルおよび Cer サンプルの TSL 強度の積分値に乘じている。結果として、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 15 倍、Cer サンプルの 14 倍であった。これはそもそも TC サンプルにはドシメータ特性の起因となる捕獲中心が数多く存在する事、自己吸収されずに発光する効率が高いことなどが理由として考えられる。

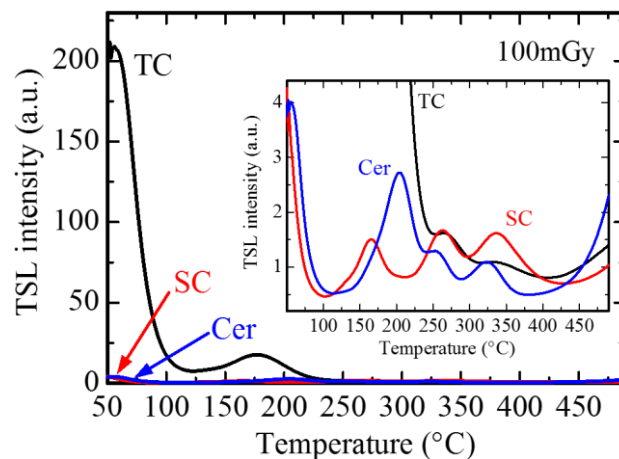


図 4.8 X線を100 mGy照射したときの TSL グローカーブ。挿入図は縦軸を拡大した TSL グローカーブ。昇温速度は $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ とした。

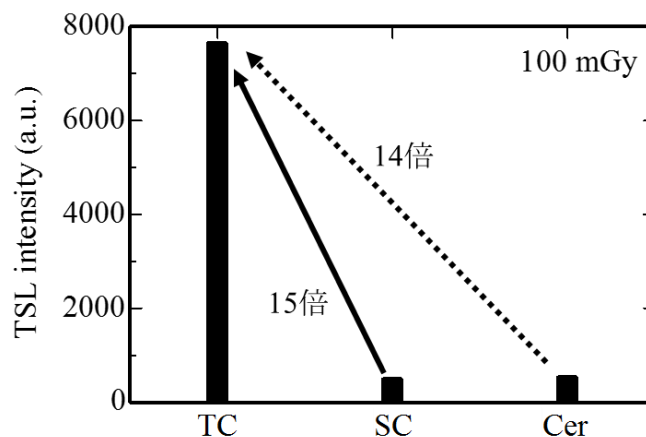


図 4.9 X線を100 mGy照射したときの TSL 強度を積分した値。

以上のように、ドシメータ素子において用いられる事が多いバルク体形状においては、単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスが最も高い TSL 強度を示すことを確認した。一方、バルク不透明体においては自己吸収の影響が大きくなる為、第 3 章で述べた手法と同様の手法で η_{esc} の影響を無視できるよう、サンプルを粉末状

にして TSL グローカーブを測定した。シャーレに入れた粉末状のサンプルの重量は TC サンプルで 0.0203 g、SC サンプルで 0.0184 g、Cer サンプルで 0.0192 g である。粉末状のサンプルに X 線を 1000 mGy 照射し、測定した TSL グローカーブの結果を図 4.10 に示す。図 4.8 と比較して、グローカーブの形状やピーク位置に関して大きな違いは観測されなかった。図 4.10 に示した TSL グローカーブの積分値を図 4.11 に示す。しかしながら、TC サンプルの積分値はおおよそ SC サンプルのそれと一致し、Cer サンプルの 2 倍程度であった。この結果はバルク体の状態で測定した結果と異なり、TC サンプルの TSL 強度の積分値と他 2 つのサンプルの積分値の差は小さくなった。このことから、TC サンプルの η_i は η_{esc} に強く依存していることが示唆された。工学的な観点からは、現在市販されている C: Al₂O₃ は、チョクラルスキー法で作製した大型単結晶を、粉末状に破碎した後に、薄板上に再度成形した形でデバイスに供されている。本測定では単結晶を破碎した粉末を用いており、実デバイスの形に非常に近いと言える。そのため単結晶 Al₂O₃ は粉末状にした際の特徴が高く、一方で透明セラミックスを粉末化したものも同等の性能を示すとも言える。

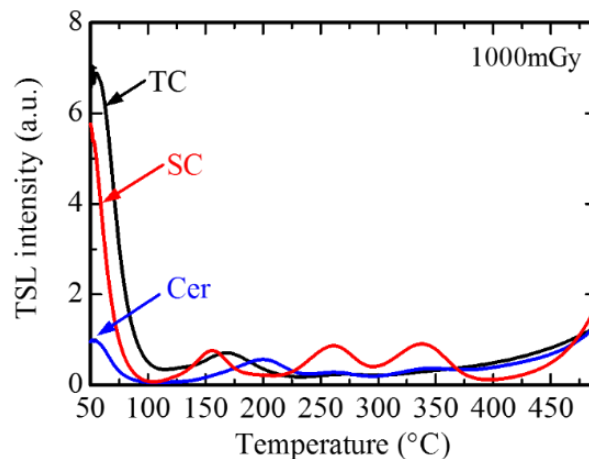


図 4.10 X 線を 100 mGy 照射したときの TSL グローカーブ。挿入図は縦軸を拡大した TSL グローカーブ。

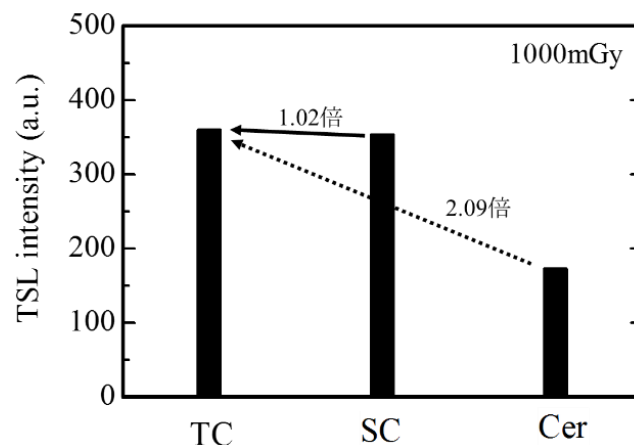


図 4.11 X 線を 100 mGy 照射したときの TSL 強度を積分した値。

より詳細な解析を行うため、それぞれの TSL グローカーブに対して第 2 章で述べた二次の速度式を用いてフィッティング解析を行った結果が図 4.12 である。このときのフィッティングパラメータを表 4.1~3 にまとめた。フィッティング解析の結果、TC サンプルでは、おおよそ 50 °C (Peak1)、135 °C (Peak2)、175 °C (Peak3)、270 °C (Peak4) および 340 °C (Peak5) に位置するグローピークが得られた。SC サンプルにおいてもおおよそ同じ温度にグローピークが得られたが、Cer サンプルにおいては六つ目のグローピークとして 420 °C (Peak6) にピークが得られた。TLD-500 として実用化されている C:Al₂O₃ では 170~190 °C に位置するグローピークを利用して被ばく線量の計測が行われており[33,34]、このグローピークはフィッティング解析で得られた Peak3 に相当している。170~190 °C に位置するグローピークはV_{OH} 中心に起因すると報告されているが[34,35]、他のグローピークの起源については更なる議論が必要である。

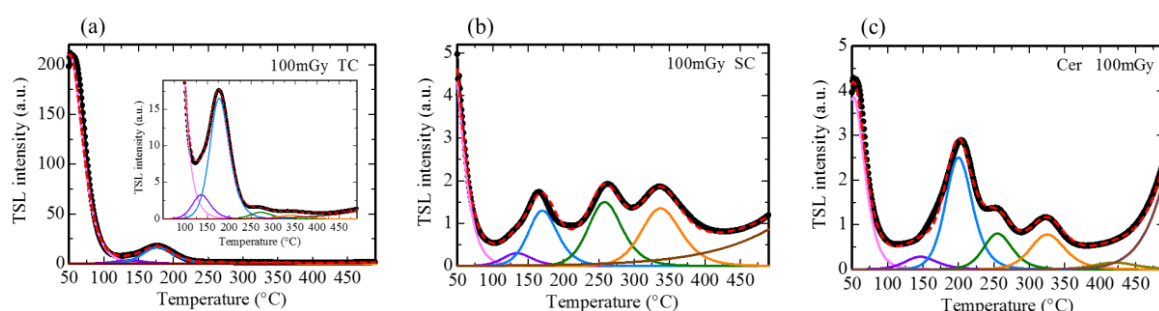


図 4.12 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルのフィッティング解析を行った TSL グローカーブ。

表 4.1 TC サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6
T_m	51	136	177	271	342	-
I_m	210	3.3	16.5	0.91	0.51	-
E	0.72	0.97	1.11	1.45	1.50	-

表 4.2 SC サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6
T_m	40	134	170	258	337	-
I_m	5.3	0.3	1.3	1.5	1.35	-
E	0.75	0.97	1.15	1.43	1.60	-

表 4.3 Cer サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6
T_m	52	146	200	255	325	420
I_m	3.85	0.28	2.5	0.8	0.78	0.15
E	0.85	0.94	1.45	1.62	1.90	2.00

4.5.2 TSL スペクトル

TSL の発光起源を調査するため、TSL スペクトルを測定した。図 4.13 に X 線を照射した後、各サンプルを 200 °C に加熱したときの TSL スペクトルを示す。全てのサンプルにおいて、300~500 nm および 693 nm に発光が確認された。693 nm の発光は PL の結果から、Cr³⁺イオンの ²E-⁴A₂ 遷移に起因すると結論付けられる。また、シンチレーション特性の結果から、紫外可視域に検出された発光ピークは F⁺中心および F 中心に起因すると推察される。

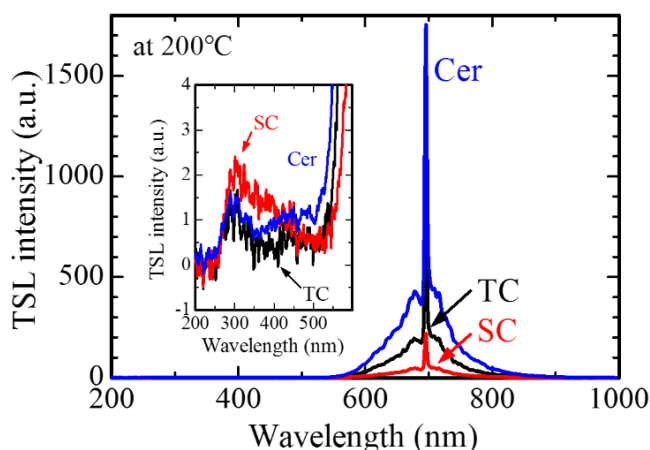


図 4.13 (a)X 線を照射した後、サンプルを 200 °C に加熱したときの TSL スペクトル。挿入図は 200~600 nm の範囲を拡大した TSL スペクトル。

4.5.3 再使用性

図 4.14 に 5 回連続で測定した各サンプルの TSL グローブカーブを示す。これらの TSL 積分値を規格化し、その値を縦軸に、測定回数を横軸にプロットしたグラフが図 4.15 である。測定の結果、5 回繰り返し測定を行っても、TSL 強度の減少は確認されず、サンプルに対する X 線の照射法、照射場からの移動時間、計測器へのサンプルの設置法に伴う誤差の範囲内での変化のみであり、本研究で使用した Al₂O₃ サンプルは再使用性を有すると言える。そのため、後述するフェーディング特性および線量応答特性を評価するにあたり、同一のサンプルを使用した。

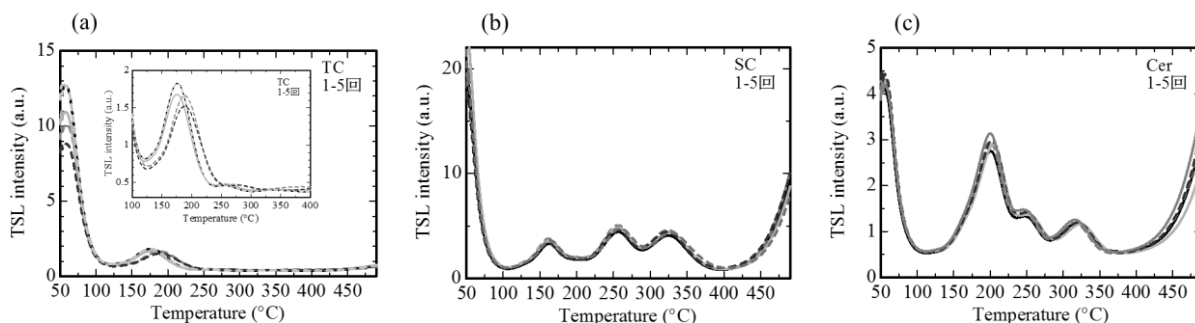


図 4.14 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの 5 回連続で測定し

た TSL グローカーブ。

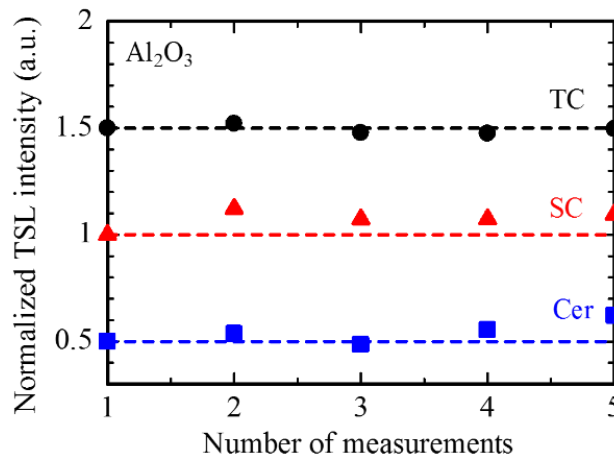


図 4.15 再使用性。横軸が測定回数、縦軸が規格化された TSL 強度の積分値。

4.5.4 フェーディング特性

図 4.16 に時間変化に対する各サンプルの TSL グローカーブを示す。保管時間の経過に伴い、低温側のグローピークが消失していくことが確認できる。表 4.4~6 にフィッティング解析で得られたそれぞれグローピークに対して評価を行ったフェーディング能をまとめた。最も低い温度に位置するグローピークはフェーディングが激しいため、評価の対象外とした。結果として、TC サンプルの 135 °C、175 °C、270 °C および 340 °C のフェーディング能はそれぞれ一か月あたり 87 %、72 %、2 % および 1 % であった。SC サンプルの 135 °C、170 °C、260 °C および 335 °C のフェーディング能はそれぞれ一か月あたり 40 %、19 %、26 % および 28 % であった。Cer サンプルの 145 °C、200 °C、255 °C および 325 °C のフェーディング能はそれぞれ一か月あたり 22 %、9 %、7 % および 3 % であった。フィッティング解析の結果得られた各サンプルの Peak3 のフェーディング能に着目すると、サンプルによってフェーディング能は大きく異なるという結果が得られた。同じ温度域に位置する各サンプルのグローピークでもフェーディング能が異なる理由は、各材料のそれぞれ捕獲準位において熱刺激によってキャリアが再励起される確率 p 、再励起されたキャリアが発光中心に輸送される確率 S などが異なるためであると推察される。

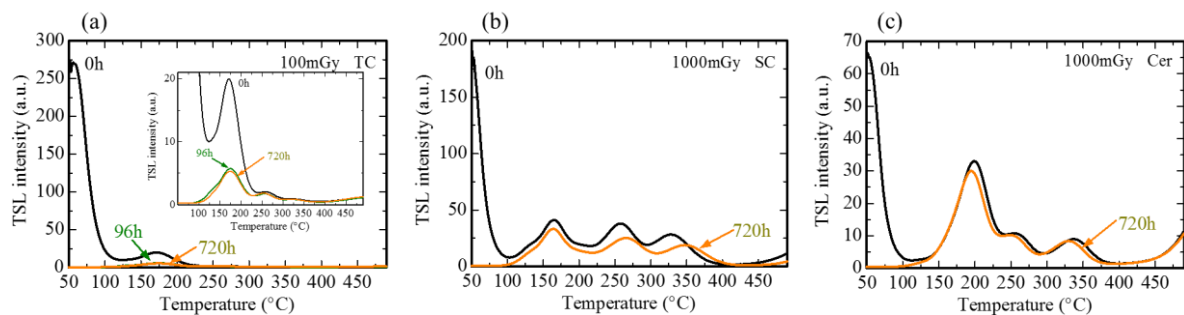


図 4.16 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの保管時間の経過に対する TSL グローカーブ。

表 4.4 TC サンプルのフェーディング特性。

ピーク温度	フェーディング能
135 °C	87 %/month
175 °C	72 %/month
270 °C	2 %/month
340 °C	1 %/month

表 4.5 SC サンプルのフェーディング特性。

ピーク温度	フェーディング能
135 °C	40 %/month
170 °C	19 %/month
260 °C	26 %/month
335 °C	28 %/month

表 4.6 Cer サンプルのフェーディング特性。

ピーク温度	フェーディング能
145 °C	22 %/month
200 °C	9 %/month
255 °C	7 %/month
325 °C	3 %/month

4.5.5 線量応答特性

図 4.17 は異なる照射線量における各サンプルの TSL グローカーブである。TC サンプルおよび SC サンプルのグローカーブにおいて、照射線量の増加に伴い、TSL 強度も増加した。一方で、Cer サンプルのグローカーブにおいては、300 °C 以上の高温領域において照射線量の増加に伴う TSL 強度の増加は確認されなかった。490 °C 付近のグローカーブに着目すると、照射線量が異なると TSL 強度も異なっているため、測定範囲外の 490 °C よりも高い温度にグローピークが存在する可能性がある。

図 4.18 は各サンプルの線量応答特性を示す。横軸は照射線量、縦軸は図 4.17 の各グローピークの積分強度を表す。フェーディング特性を評価した時と同様の理由で、低温に位置するグローピークの線量応答特性については評価を行っていない。TC サンプルの 135 °C、175 °C、270 °C および 340 °C の線量応答特性はそれぞれ 0.1mGy から 100 mGy であった。また、1000 mGy 照射時には 135 °C の TSL 強度は 0.1mGy から 100 mGy までの応答性から予想される強度を下回っていた。これは超直線性と呼ばれる現象で、キャリアをトラップしうる捕獲中心の数よりも多くのキャリアが放射線に

よって生成した場合に起こる現象である[35]。SC サンプルにおいて、135 °C、170 °C、260 °C および 335 °C の線量応答特性はそれぞれ 10~1000 mGy、0.1~1000 mGy、0.1~100 mGy および 0.1~100 mGy であった。Cer サンプルにおいては 200 °C のグローピークのみが直線性を示し、その範囲は 1 mGy から 1000 mGy であった。それぞれのグローピークの感度、直線性を表す決定係数 R^2 およびフェーディング特性を合わせて考慮すると、全てのグローピークの中で TC サンプルの 270 °C のグローピークが最も実用的である。

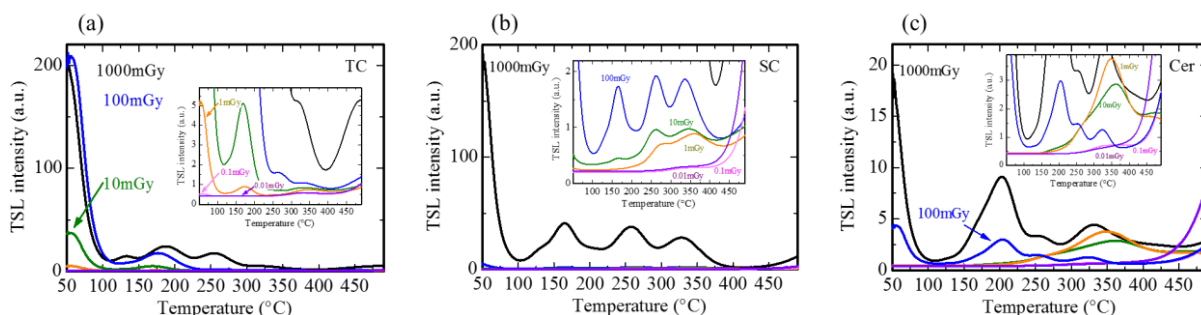


図 4.17 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの異なる照射線量の TSL グローカーブ。

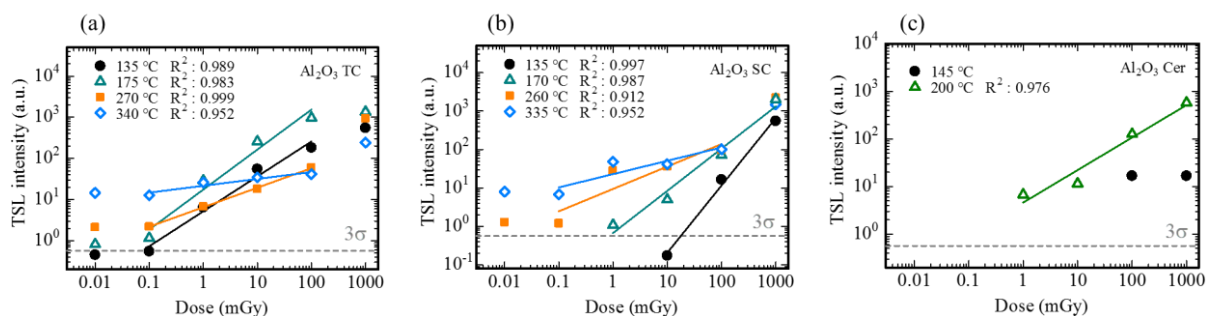


図 4.18 (a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルのの線量応答特性。

4.6 小括

SPS 法を用いて Al_2O_3 透明セラミックスを作製した。 Al_2O_3 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスの紫外可視領域における直線透過率を比較すると、単結晶>透明セラミックス>不透明セラミックスであった。PL エミッションマップおよび PL 減衰時定数から、いずれのサンプルにおいても不純物である Cr^{3+} イオンに由来して発光することを確認した。シンチレーションにおいては Cr^{3+} イオン由来の発光以外にも、 F^+ 中心に局在化した励起子、 F^+ 中心および F 中心に起因する発光が確認された。

X 線を 100 mGy 照射したときの TSL グローカーブに対して、フィッティング解析を行った結果、透明セラミックスサンプルおよび単結晶サンプルでは五つのグローピークが、不透明セラミックスサンプルでは六つのグローピークが得られた。これらの

ピーク温度は既報と一致した。それぞれのサンプルの TSL 強度を比較したところ、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 15 倍、Cer サンプルの 14 倍であった。この結果から、ドシメータ素子において用いられる事が多いバルク体形状において、単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスが最も高い TSL 強度を示すことを確認した。一方で、各サンプルを粉砕し、 η_{esc} の影響を無視できるような状態で TSL グローカーブを測定し、TSL 強度を比較すると、バルク体の状態で測定した結果と異なり、TC サンプルの TSL 強度の積分値と他 2 つのサンプルの積分値の差は小さくなった。このことから、TC サンプルの η_i は η_{esc} に強く依存していることが示唆された。また、各サンプルの線量応答特性において、TC サンプルの 35 °C、175 °C、270 °C、340 °C および SC サンプルの 260 °C、335 °C のグローピークの感度は 0.1 mGy であった。そのため発光強度、応答特性、フェーディング特性を総合的に勘案すると、透明セラミックスの 270 °C ピークを用いた計測が、最もドシメータとしての特性に優れると結論付けられる。

以上より、フェーディング特性の結果も加味して、 Al_2O_3 において透明セラミックスが従来の単結晶や不透明セラミックスに比べ、優れたドシメータ特性を有していることを確認した。

参考文献

- [1] 日本ファインセラミックス社 HP.
- [2] E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi, INFLUENCE OF POINT DEFECTS ON THE THERMOLUMINESCENCE OF α -Al₂O₃: APPLICATION TO DOSIMETRY, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 84 (1999) 91–94. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a032805.
- [3] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V.I. Gotlib, Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-defective α -Al₂O₃: C Single Crystal etectors, *Radiat. Phys. Chem.* 32 (1990) 15–20. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a080715.
- [4] A. Peto, A. Kelemen, Radioluminescence Properties of α -Al₂O₃ TL Dosemeters, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 65 (1996) 139–142. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a031607.
- [5] M.S. Akselrod, A.C. Lucas, J.C. Polf, S.W.S. Mckeever, OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE OF Al₂O₃, *Radiat. Meas.* 29 (1998) 391–399. doi:10.1016/S1350-4487(98)00061-4.
- [6] C.J. Marckmann, C.E.A. Ã, M.C. Aznar, L. Bøtter-jensen, OPTICAL FIBRE DOSEMETER SYSTEMS FOR CLINICAL APPLICATIONS BASED ON RADIOLUMINESCENCE AND OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE FROM Al₂O₃: C, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 120 (2006) 28–32. doi:10.1093/rpd/nci506.
- [7] J.M. Edmund, C.E. Andersen, Temperature dependence of the Al₂O₃: C response in medical luminescence dosimetry, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 177–189. doi:10.1016/j.radmeas.2006.11.006.
- [8] M.S. Akselrod, E.A. Gorelova, Deep traps in highly sensitive α -Al₂O₃:C TLD crystals, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 21 (1993) 143–146. doi:10.1016/1359-0189(93)90065-H.
- [9] V.S. Kortov, I.I. Milman, S. V Nikiforov, THE EFFECT OF DEEP TRAPS ON THE MAIN FEATURES OF THERMOLUMINESCENCE IN DOSIMETRIC α -Al₂O₃ CRYSTALS, *Radiat. Phys. Chem.* 84 (1999) 35–38. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a032754.
- [10] I.A. Weinstein, V.E. Pelenyov, V.S. Kortov, THE EFFECT OF THERMALLY STIMULATED PHOTOCONVERSION OF OXYGEN CENTRES ON THE SENSITIVITY OF TLD-500 DOSIMETRIC CRYSTALS, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 100 (2002) 159–162. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a005837.
- [11] 宮本由香、山本幸佳, 酸素欠陥型アルミナの単結晶及びナノ構造セラミックスからなる放射線検出器.
- [12] E.G. Yukihara, S.W.S. Mckeever, IONISATION DENSITY DEPENDENCE OF THE OPTICALLY AND THERMALLY STIMULATED LUMINESCENCE FROM Al₂O₃:C, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 119 (2006) 206–217. doi:10.1093/rpd/nci591.
- [13] S.W.S. McKeever, Optically stimulated luminescence: A brief overview, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 1336–1341. doi:10.1016/j.radmeas.2011.02.016.

- [14] S.W.S. Mckeever, M.S. Akselrod, L.E. Colyott, N.A. Larsen, J.C. Polf, V. Whitley, CHARACTERISATION OF Al_2O_3 FOR USE IN THERMALLY AND OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE DOSIMETRY, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 84 (1999) 163–168. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a032709.
- [15] L.E. Colyott, M.S. Akselrod, S.W.S. MacKeever, Phototransferred Thermoluminescence in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 65 (1996) 263–266. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a031638.
- [16] S.M. S, W, M.S. Akselrod, B.G. Markey, Pulsed Optically Stimulated Luminescence Dosimetry Using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, *Radiat. Phys. Chem.* 65 (1996) 267–272. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a031639.
- [17] M.S. Akselrod, A.E. Akselrod, S.S. Orlov, S. Sanyal, T.H. Underwood, Fluorescent Aluminum Oxide Crystals for Volumetric Optical Data Storage and Imaging Applications, *J. Fluoresc.* 13 (2003) 503–511. doi:10.1023/B:JOFL.0000008061.71099.55.
- [18] M.S. Akselrod, A.E. Akselrod, NEW $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, Mg CRYSTALS FOR RADIOPHOTOLUMINESCENT DOSIMETRY AND OPTICAL IMAGING, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 119 (2006) 218–221. doi:10.1093/rpd/nci663.
- [19] C. Wang, Z. Zhao, Transparent polycrystalline ruby ceramic by spark plasma sintering, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 1127–1131. doi:10.1016/j.materresbull.2010.05.034.
- [20] Y. Yang, H. Wei, L. Zhang, K. Kisslinger, C.L. Melcher, Y. Wu, Blue emission of Eu^{2+} -doped translucent alumina, *J. Lumin.* 168 (2015) 297–303. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.015.
- [21] A.K. Mukherjee, Optically Transparent Polycrystalline Al_2O_3 Produced by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 154 (2008) 151–154. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02086.x.
- [22] B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 323–327. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.015.
- [23] N. Roussel, L. Lallemand, J. Chane-ching, S. Guillemet-fristch, B. Durand, V. Garnier, G. Bonnefont, G. Fantozzi, L. Bonneau, S. Trombert, D. Garcia-gutierrez, L. Marais, N. Ouest, L.B. De Sillingy, Highly Dense, Transparent $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ceramics From Ultrafine Nanoparticles Via a Standard SPS Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 1042 (2013) 1039–1042. doi:10.1111/jace.12255.
- [24] E.H. Penilla, Y. Kodera, J.E. Garay, Blue–Green Emission in Terbium-Doped Alumina ($\text{Tb:Al}_2\text{O}_3$) Transparent Ceramics, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 6036–6043. doi:10.1002/adfm.201300906.
- [25] Q. Liu, Q.H. Yang, G.G. Zhao, S.Z. Lu, H.J. Zhang, The thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of Cr-doped alpha alumina transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 579 (2013) 259–262. doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.070.

- [26] Q. Liu, Q. Yang, G. Zhao, S. Lu, Titanium effect on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of Ti,Mg: α -Al₂O₃ transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 754–758. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.189.
- [27] V.N. Makhova, A. Lushchik, C.B. Lushchik, M. Kirma, E. Vasil'chenko, S. Vielhauer, V.V. Harutunyan, E. Aleksanyan, Luminescence and radiation defects in electron-irradiated, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 266 (2008) 2949–2952. doi:10.1016/j.nimb.2008.03.145.
- [28] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, K. Al-Shamery, M. Haase, Y.D. Jho, Electron paramagnetic resonance and photoluminescence properties of α -Al₂O₃: Cr³⁺ phosphors, *Appl. Phys. B.* 107 (2012) 489–495. doi:10.1007/s00340-012-4993-x.
- [29] D. Liu, Effects of Cr content and morphology on the luminescence properties, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4765–4769. doi:10.1016/j.ceramint.2012.11.063.
- [30] Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Optical, dosimetric, and scintillation properties of pure sapphire crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 02BC12. doi:10.7567/JJAP.53.02BC12.
- [31] B.D. Evans, M. Stapelbroek, Optical properties of the F⁺ center in crystalline Al₂O₃, *Phys. Rev. B.* 18 (1978) 7089–7098. doi:10.1103/PhysRevB.18.7089.
- [32] M. Itou, A. Fujiwara, T. Uchino, Reversible Photoinduced Interconversion of Color Centers in α -Al₂O₃ Prepared under Vacuum, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 20949–20957. doi:10.1021/jp908417m.
- [33] Z. Bin, L. Shen-Zhou, Z. Hao-Jia, Y. Qiu-Hong, The fluorescence and thermoluminescence characteristics of α -Al₂O₃: C ceramics, *Chinese Phys. Soc.* 19 (2010) 77805. doi: 10.1088/1674-1056/19/7/077805.
- [34] D.R. Mishra, M.S. Kulkarni, K.P. Muthe, C. Thinaharan, M. Roy, S.K. Kulshreshtha, S. Kannan, B.C. Bhatt, S.K. Gupta, D.N. Sharma, Luminescence properties of α -Al₂O₃:C crystal with intense low temperature TL peak, *Radiat. Meas.* 42 (2007) 170–176. doi:10.1016/j.radmeas.2006.06.007.
- [35] T.J. Turner, J.H. Crawford, V centers in single crystal Al₂O₃, *Solid State Commun.* 17 (1975) 167–169. doi:10.1016/0038-1098(75)90034-4.

第5章 フッ化カルシウム (CaF₂) 透明セラミックスのドシメータ特性

5.1 緒言

フッ化カルシウム (CaF₂) はバンドギャップが 12 eV で、結晶構造が立方晶、融点が 1418 °C、理論密度は 3.18 g/cm³ の無機化合物である。天然の CaF₂ は蛍石として知られており、地中に比較的豊富に存在するところから蛍石はフッ化物の原料となる。また、蛍石は古くから製鉄などにおいて融剤として用いられてきた。高純度のフッ化カルシウム結晶は、紫外線から可視光線、赤外線まで幅広い波長の光 (130 nm ~ 8 μm) を透過することから、現在では光学レンズの原料として、望遠鏡や写真レンズ (特に望遠) などで、高性能化のための特殊材料としてキーパーツとなっている[1]。

このように CaF₂ は産業的に古くから利用されてきたため、CaF₂ のドシメータ特性についても比較的古くから研究されている。蛍石は不純物に Mn²⁺イオンや Eu²⁺イオンなどを含み、75 °C、170 °C および 250 °C 付近にグローピークを示すのに対して[2-4]、高純度の CaF₂ は V_k 中心と F 中心の再結合発光および H 中心と F 中心の再結合発光に起因したグローピークを室温以下の温度で示すことが知られている[5,6]。これらのグローピークは非常に微弱であることなどの理由から、蛍石や高純度の CaF₂ (無添加 CaF₂) を個人被ばく線量計として使用することはできない。しかしながら、発光中心として希土類元素や遷移金属元素を添加した CaF₂ は良好なドシメータ特性を有しており、Dy イオンもしくは Tm イオンを添加した CaF₂ は TLD-200 および TLD-300 として 1960 年代から 1970 年代にかけて実用化されている[7-10]。また、遷移金属元素の Mn イオンを添加した CaF₂ も TLD-400 として実用化されている[11,12]。ただし、TLD-200、TLD-300、TLD-400 に搭載されているドシメータ材料の材料形態は単結晶である。

CaF₂ の透明セラミックスはレーザー媒質用の光学材料として開発された[13-15]。その後も、いくつかの CaF₂ 透明セラミックスに関する論文が発表されているが[16-19]、ドシメータ特性に関しては 2012 年に Singh らによって報告されている論文が一報存在するのみである[20]。その先行研究では、Mn 添加 CaF₂ 透明セラミックスの光学特性などが報告されているが、ドシメータ特性に関しては TSL グローカーブと線量応答特性の報告のみで、再使用性やフェーディング特性は未報告である。また、材料形態の違いによるドシメータ特性の違いなどは調査しておらず、透明セラミックスのドシメータ特性における優位性を論じるには不十分である。

本章では、Mn:CaF₂ 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスの作製条件とその結果を紹介する。その後、Mn:CaF₂ 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスの光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性について評価を行っている。また、比較用として、無添加 CaF₂ についても Mn:CaF₂ と同様の方法で作製し、ドシメータ特性などについて評価を行っている。これにより、Mn:CaF₂ で確認された発光が、CaF₂ 起因か Mn 起因かを判別する事が出来る。

5.2 サンプル作製の結果

透明セラミックスサンプルおよび不透明セラミックスサンプルを作製には、ステラケミファ社の CaF_2 原料粉末 (99.999 %) と Alfa Aesar 社の MnF_2 (99%) 原料粉末を使用した。市販品されている TLD-400 に添加されている Mn イオンの量は 3 mol%とされている[21]。しかしながら、先行研究においては、Mn イオンの最適な添加量は 2.1~2.5 mol%と報告している論文もあれば、5 mol%と報告している論文もある[22,23]。本研究では 2 mol%の MnF_2 を添加した CaF_2 を作製した。図 5.1 に CaF_2 および Mn: CaF_2 透明セラミックスサンプルの焼結条件を示す。印加圧力が 10 MPa の状態で室温から 800 °C まで 80 °C/min の速度で昇温し、10 分間保持する。その後、1070 °C まで 90 °C/min の速度で昇温するとともに、印加圧力を 70 MPa に昇圧し、15 分間焼結した。透明セラミックスサンプルの焼結条件と可能な限り同様の焼結条件で不透明セラミックスを作製するため、真空電気炉を用いて室温から 1000 °C まで 20 分で昇温し、その後、5 時間の焼結を行った。単結晶サンプルはフッ化物熱処理装置で熔融固化法によって作製した。

実際に得られたサンプルを図 5.2 に示す。図 5.2(a)が無添加の CaF_2 サンプル、図 5.2(b)が Mn 添加の CaF_2 サンプルである。以後、簡略化するため透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルをそれぞれ TC (Transparent Ceramic)、SC (Single Crystal) および Cer (Ceramic) サンプルと表記する。図 5.2 の背景にある黒色の斜線が TC サンプルを通して確認できることから、TC サンプルは可視的に透明であることがわかる。これらのサンプルは光学研磨後の外観であり、 CaF_2 の TC サンプル、SC サンプルおよび Cer サンプルの厚みはそれぞれ 0.78 mm、1.05 mm および 1.22 mm、Mn: CaF_2 の TC サンプル、SC サンプルおよび Cer サンプルの厚みはそれぞれ 0.81 mm、0.94 mm および 1.29 mm である。 CaF_2 の TC サンプル、SC サンプルおよび Cer サンプルの密度は 3.15 g/cm³、3.16 g/cm³ および 2.60 g/cm³ であった。Mn: CaF_2 の TC サンプル、SC サンプルおよび Cer サンプルの密度は 3.16 g/cm³、3.15 g/cm³ および 2.62 g/cm³ であった。 CaF_2 の理論密度は 3.18 g/cm³ であり、SC サンプルの密度は理論密度より 0.6~1.0 %ほど小さい値であったが、本測定における誤差は±1 %程度であるため、この差は測定誤差の範囲内である。また、 CaF_2 の TC サンプルおよび Cer サンプルの相対密度は、 CaF_2 の理論密度である 3.18 g/cm³ を基準としたとき、99.1 %および 81.9 %であった。一方で、Mn CaF_2 の TC サンプルおよび Cer サンプルの相対密度は、99.2 %および 82.4 %であり、無添加および Mn 添加 CaF_2 の TC サンプルは緻密度の高いセラミックスであると言える。

図 5.3 にセラミックスサンプルの SEM 像を示す。TC サンプルの SEM 像においておおよそ 5~15 μm の気孔が確認されたが、Cer サンプルの SEM 像と比較して、TC サンプルの緻密度が高いことがわかる。

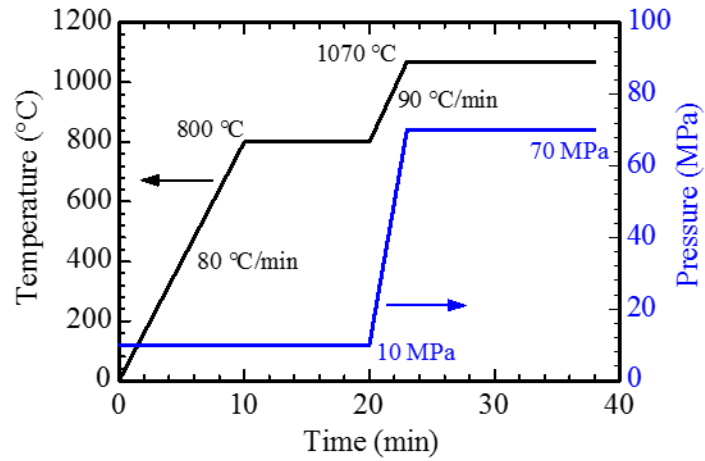


図 5.1 CaF₂ および Mn:CaF₂ 透明セラミックサンプルの焼結条件。

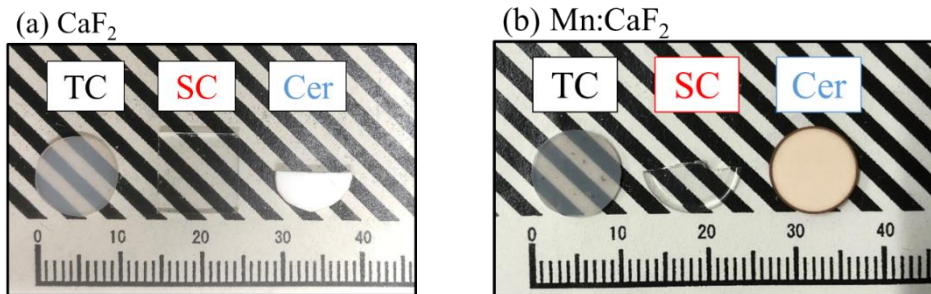


図 5.2 (a)CaF₂ 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルの外観と(b)Mn:CaF₂ 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスサンプルの外観。

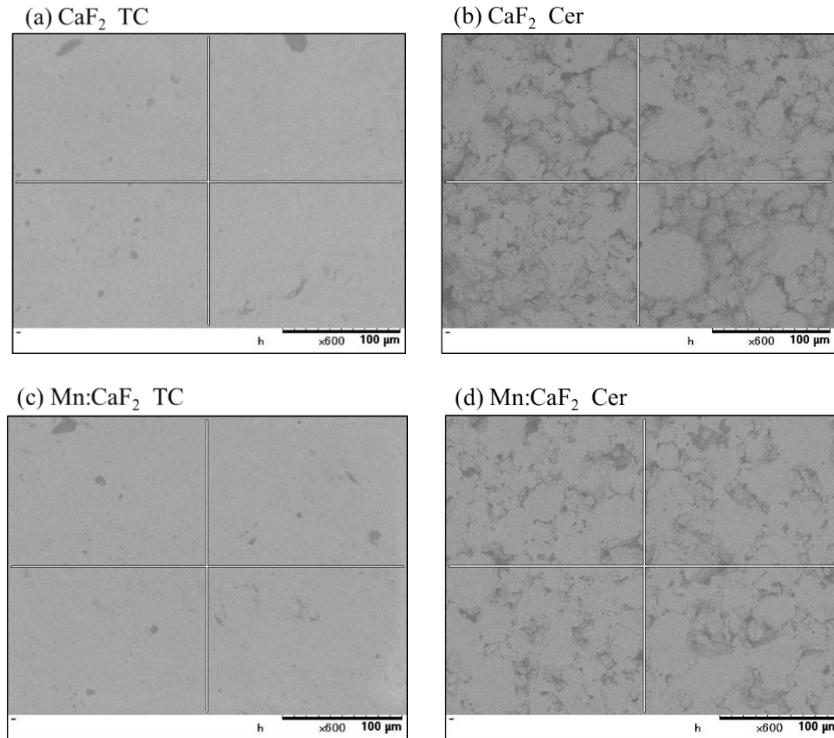


図 5.3 CaF₂ の(a)TC サンプル、(b)Cer サンプルの SEM 像、および Mn:CaF₂ の(c)TC サンプル、(d)Cer サンプルの SEM 像。

5.3 光学特性

図 5.4 に 190 nm から 2700 nm までの直線透過スペクトルを示す。TC サンプルの直線透過率は SC サンプルの直線透過率よりも全領域にわたって低い値を示した。Cer サンプルは全波長領域において、直線透過率は 0 % であり、これは不透明な外観と一致した結果である。

図 5.5(a)に CaF₂、(b)Mn:CaF₂ の TC サンプルの PL エミッションマップを示す。無添加 CaF₂ において、発光は検出されなかったが、Mn:CaF₂ の TC サンプルおよび SC サンプルにおいて 500 nm に発光帯が確認された。これは Mn²⁺イオンの ⁴T₁–⁶A₁ 遷移に起因した発光である[18]。Mn:CaF₂ の Cer サンプルの PL エミッションマップにおいて 500 nm の発光は確認されなかったが、図 5.6 に示す PL スペクトルにおいては、Mn²⁺イオン由来の発光が確認された。TC サンプルにおける Mn²⁺イオン由来の発光の絶対量子収率は 2 % であったが、SC サンプルおよび Cer サンプルの Mn²⁺イオン由来の発光の絶対量子収率は >1 % であった。図 5.5 を基に励起波長 340~390 nm、観測波長 500 nm のときの Mn:CaF₂ サンプルの PL 減衰曲線を測定した。その結果が図 5.6 である。測定の際には、励起源に Xe ランプを使用しているため、朝日分光社のバンドパスフィルタを使用して目的の波長を取り出した。得られた減衰曲線は全て一つの指数関数で近似でき、そのときの減衰時定数は 46~50 ms であった。この値は Mn²⁺イオン

の ${}^4T_1-{}^6A_1$ 遷移に起因した減衰時定数とおおよそ一致した[18]。

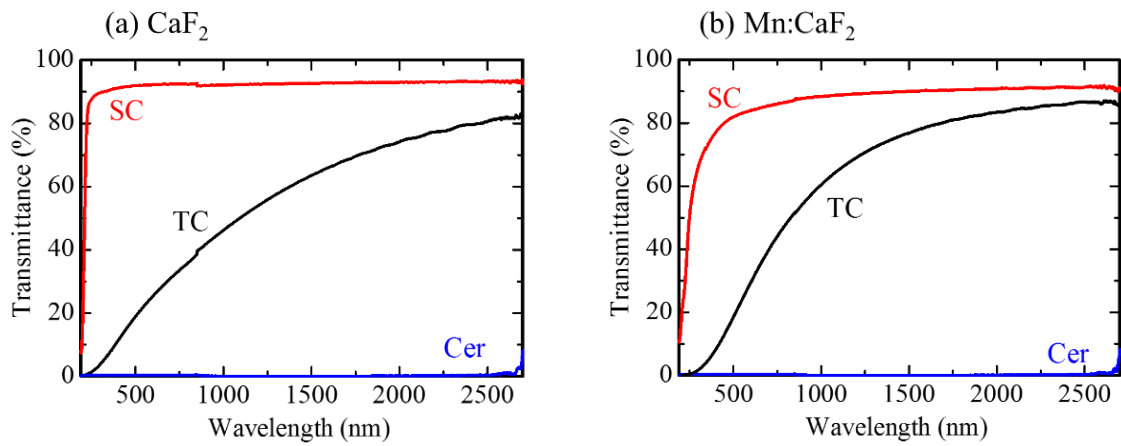


図 5.4 (a)CaF₂ および(b)Mn:CaF₂ の 190nm から 2700 nm までの直線透過スペクトル。

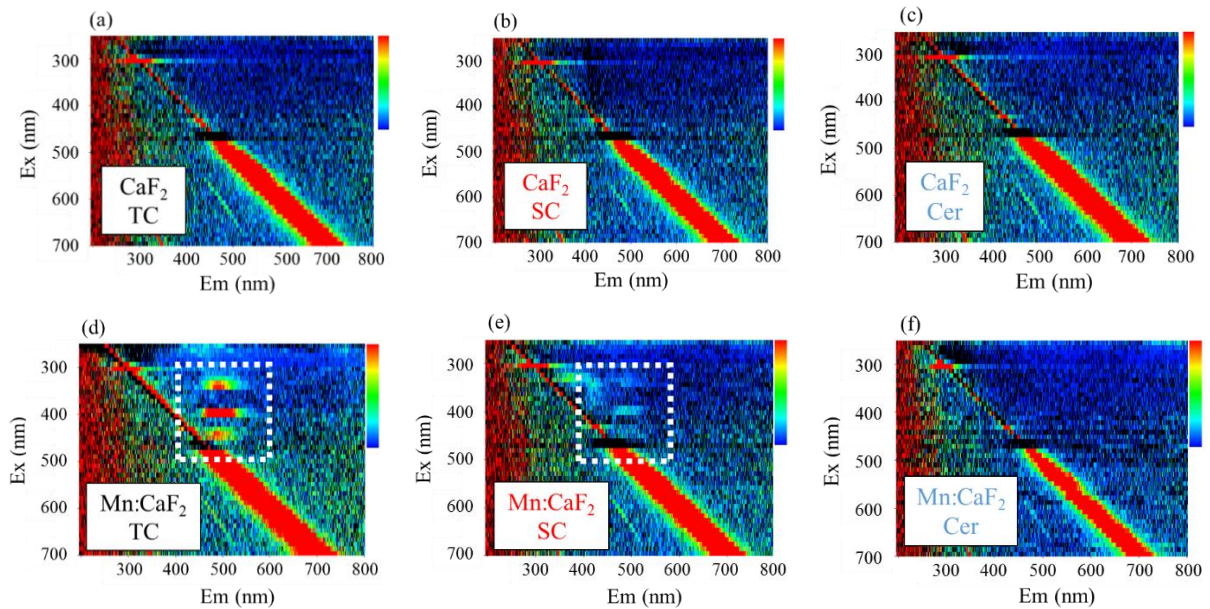


図 5.5 CaF₂ の(a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの PL エミッションマップ。Mn:CaF₂ の(d)TC サンプル、(e)SC サンプルおよび(f)Cer サンプルの PL エミッションマップ。破線で囲った部分は、主な発光帯域である。

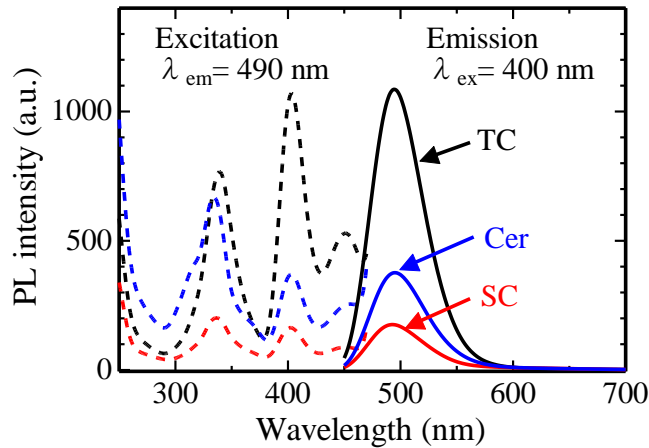


図 5.6 Mn:CaF₂ サンプルの PL スペクトル。実線は蛍光、破線は励起スペクトルを表す。

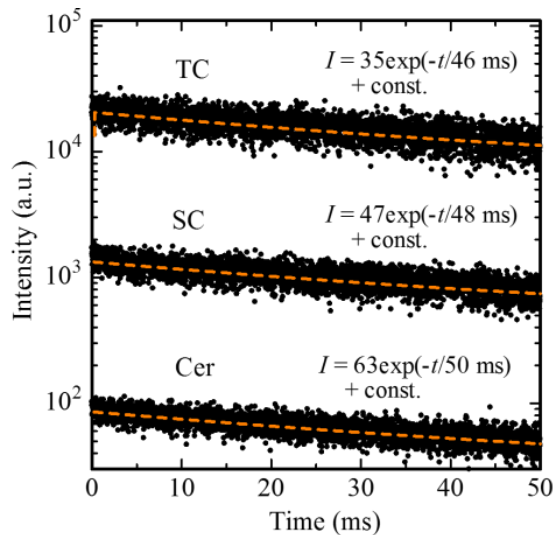


図 5.7 励起波長 340~390 nm、観測波長 500 nm のときの Mn:CaF₂ サンプルの PL 減衰曲線。

5.4 シンチレーション特性

図 5.7 に X 線照射時におけるシンチレーションスペクトルを示す。全ての無添加 CaF₂ サンプルは 300 nm 付近にシンチレーションピークを示した。さらに、TC サンプルおよび Cer サンプルは 480 nm 付近にシンチレーションピークを示した。300 nm の発光は自己束縛励起子 (STE: self-trapped exciton) による発光であると報告されている [24]。また、kGy オーダーの放射線を照射した CaF₂ 単結晶は 450~550 nm に格子欠陥由来の発光を示すことが報告されている [25]。本研究で使用したサンプルにはそのような高線量を照射していないが、一般的にセラミックスは単結晶よりも欠陥が多いた

め、480 nm 付近の発光は SC サンプルで観測されず、TC サンプルおよび Cer サンプルでのみ観測されたと推察される。一方で、Mn:CaF₂ の各サンプルは 300 nm および 500 nm 付近に発光を示した。PL スペクトルの結果より、500 nm に観測された発光は Mn²⁺イオンの ⁴T₁-⁶A₁ 遷移に起因すると考えられる。300 nm の発光は無添加 CaF₂ でも観測された STE 由来である。一般に励起子系の発光は、何らかの発光中心を添加すると弱くなることが多く、本結果においても同様の傾向が観測された。

無添加 CaF₂ サンプルおよび Mn:CaF₂ サンプルのシンチレーション減衰曲線を図 5.9(a)および(b)に示す。無添加 CaF₂ の TC サンプルおよび Cer サンプルのシンチレーション減衰曲線は三成分の指数関数で近似でき、その時得られた減衰時定数は 0.45 μs, 1.14 μs, 19.17 μs および 0.40 μs, 1.13 μs, 23.24 μs であった。一方で、無添加 CaF₂ の SC サンプルのシンチレーション減衰曲線は二成分の指数関数で近似でき、その時得られた減衰時定数は 0.47 μs および 1.14 μs であった。それぞれのサンプルの一成分目および二成分目の減衰時定数は STE に起因した発光の減衰時定数とよく一致した[26]。格子欠陥由来の 480 nm の発光に関して、その減衰時定数は報告されていないものの、消去法により、TC サンプルおよび Cer サンプルの三成分目の減衰時定数は格子欠陥に起因すると考えられる。Mn:CaF₂ サンプルのシンチレーション減衰曲線は全て一つの指数関数で近似する事ができ、その時得られた減衰時定数は 50 ms 程度であった。この値は PL で観測された Mn²⁺イオンの ⁴T₁-⁶A₁ 遷移に起因した減衰時定数とおおよそ一致した。

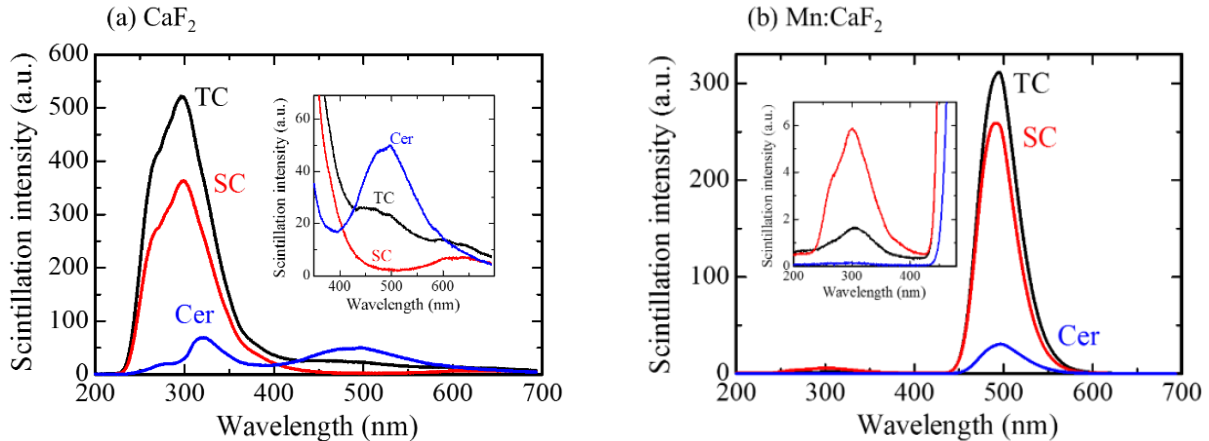


図 5.8 (a)CaF₂ サンプルおよび(b)Mn:CaF₂ サンプルの X 線照射時におけるシンチレーションスペクトル。挿入図は縦軸を拡大したスペクトル。

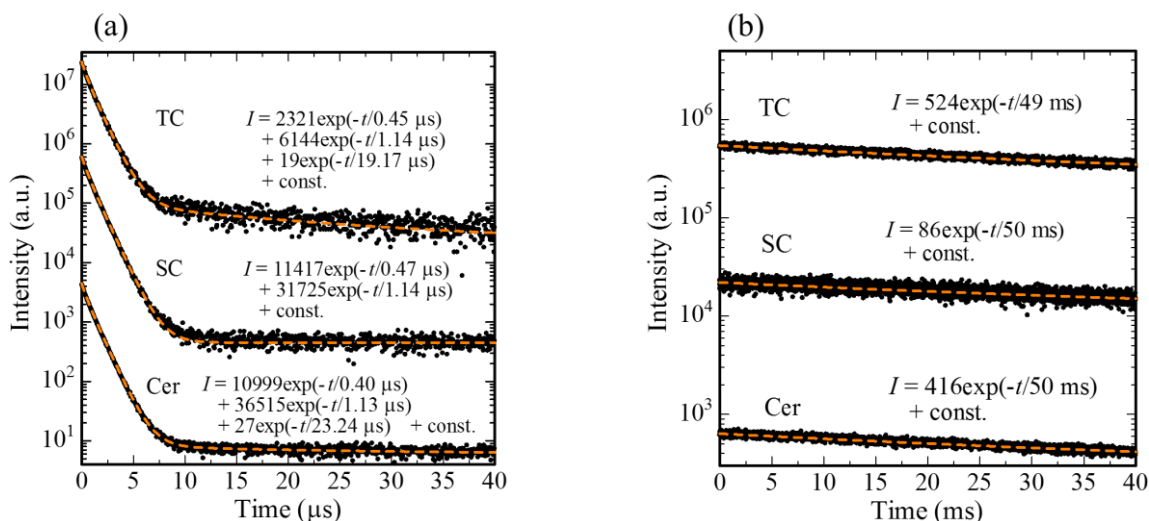


図 5.9 (a)CaF₂ および(b)Mn:CaF₂ のシンチレーション曲線。

5.5 ドシメータ特性

5.5.1 TSL グローカーブ

図 5.10(a)および(b)に各サンプルの TSL グローカーブを示す。無添加 CaF₂ の TC サンプルにおいて、50 °C、100 °C、350 °C 付近にグローピークが検出された。無添加 CaF₂ の SC サンプルにおいては、100 °C、140 °C、350 °C、490 °C 付近にグローピークが検出された。無添加 CaF₂ の Cer サンプルにおいては、50 °C 付近にグローピークが検出された。Mn:CaF₂ の各サンプルにおいては、図 5.10 (b)の挿入図に示すように低温側に微弱なグローピークが検出された一方で、300 °C 付近にメインピークが観測された。これらのグローカーブの形状は、粉末や単結晶を用いた既報と一致している [27,28]。無添加サンプルと Mn 添加サンプルを比較した場合、おおむね低温側のグローピークは CaF₂ 起因の発光であり、300 °C 付近のメインピークは Mn を添加した事による発光であると考えられる。

それぞれのサンプルの TSL 強度を比較するため、各グローカーブの積分値を図 5.11 に示す。本研究で TSL グローカーブを測定するために使用した TL-2000 は、装置の構成上、サンプルの大きさに比例して TSL 強度も高くなる。そのため、各 CaF₂ サンプルの体積を測定し、TC サンプルを基準とした体積の比を補正係数として SC サンプルおよび Cer サンプルの TSL 強度の積分値に乗じている。結果として、無添加 CaF₂ サンプル間の比較では、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.1 倍、Cer サンプルの 3.2 倍であった。Mn:CaF₂ サンプル間の比較においても、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.2 倍、Cer サンプルの 14 倍であった。

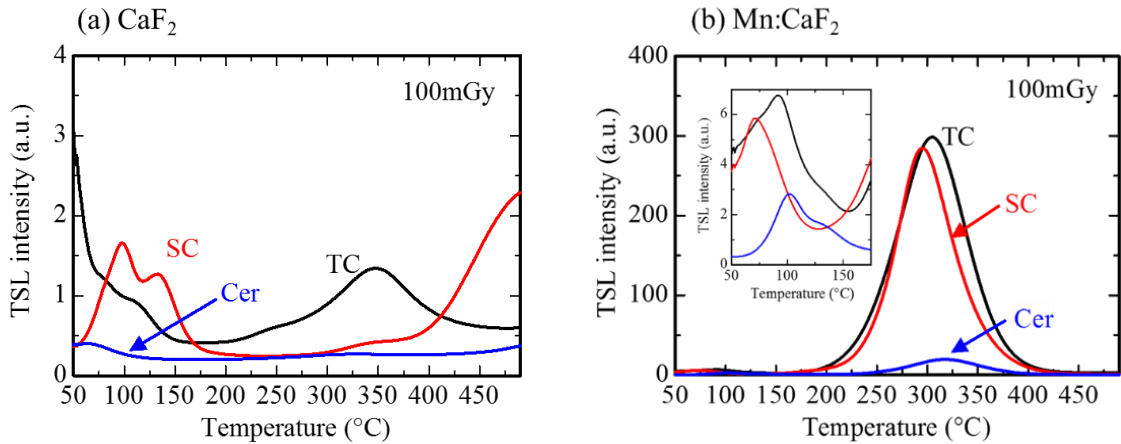


図 5.10 (a)CaF₂ サンプルおよび(b)Mn:CaF₂ サンプルに X 線を 100 mGy 照射したときの TSL グローカーブ。挿入図は縦軸を拡大した TSL グローカーブ。

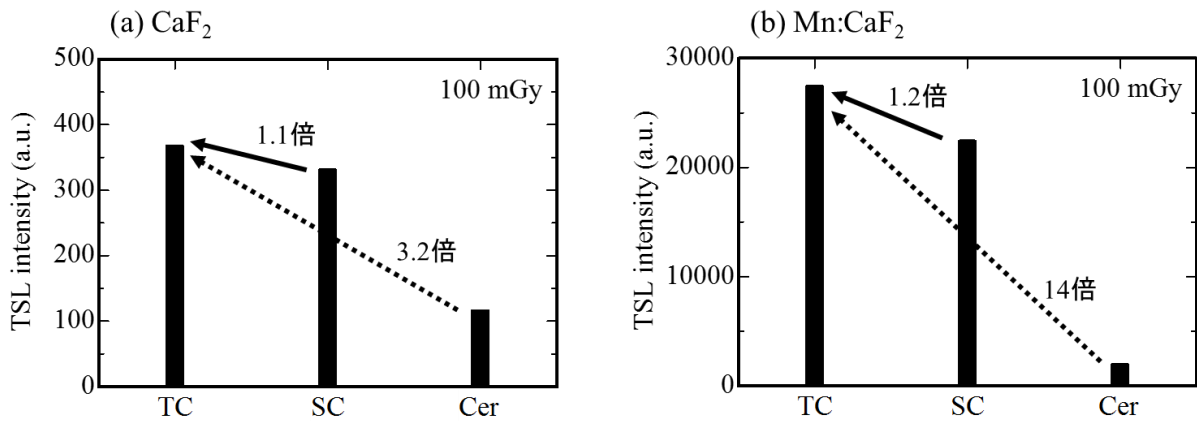


図 5.11 (a)CaF₂ サンプルおよび(b)Mn:CaF₂ サンプルの TSL 強度を積分した値。

以上のように、ドシメータ素子において用いられる事が多いバルク体形状においては、単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスが最も高い TSL 強度を示すことを確認した。一方、バルク不透明体においてはどうしても自己吸収の影響が大きくなる。そこで、各サンプルをメノウ乳鉢で粉末状に粉砕し、一定量を金属製シャーレに入れた状態で TSL グローカーブを測定した (図 5.12)。シャーレに入れた粉末の量は約 0.0240 g である。図 5.10(b)と比較して、グローカーブの形状やピーク位置に関して大きな違いは観測されなかった。図 5.12 に示した TSL グローカーブの積分値を図 5.13 に示す。結果として、バルク体の状態で測定した結果と変わらず、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.4 倍、Cer サンプルの 19 倍であった。しかしながら、バルク体と粉末の各サンプル間の倍率に大きな差がなかったことから、Mn:CaF₂ サンプルの η_i は η_{esc} にはあまり依存しておらず、 η_{tr} や η_{TL} などに依存していると言える。また自己吸収の影響が無視できる微少粉末状にしても、透明セラミックスがドシメータ特性において優れる事が確認できた。

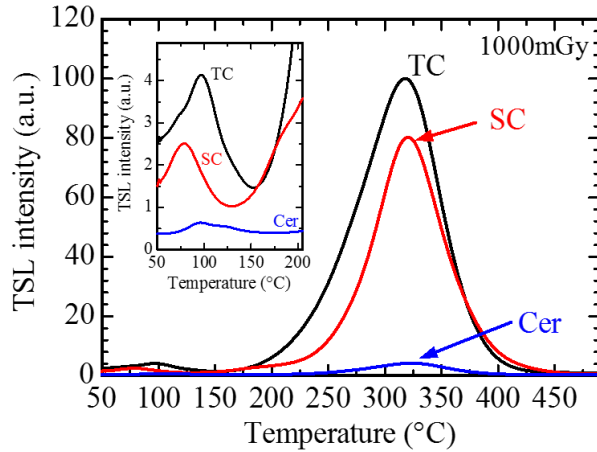


図 5.12 各 Mn:CaF₂ サンプルを粉末状にして測定した TSL グローカーブ。照射線量は 1000 mGy。挿入図は低温領域を拡大した TSL グローカーブ。

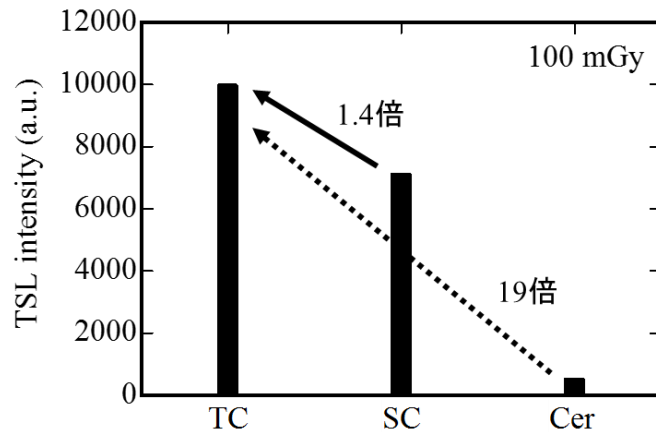


図 5.13 各 Mn:CaF₂ サンプルを粉末状にして測定した TSL グローカーブの TSL 強度を積分した値。

TSL グローカーブに対して、より詳細な解析を行うため、第 2 章で述べた二次の速度式を用いてフィッティング解析を行った結果が図 5.14 である。そのときの各サンプルのフィッティングパラメータを表 5.1~3 にまとめた。フィッティング解析の結果、TC サンプルでは、おおよそ 45 °C (Peak1)、95 °C (Peak2)、135 °C (Peak3)、315 °C (Peak5)、に位置するグローピークが得られた。これらのグローピークに加えて、SC サンプルおよび Cer サンプルでは 190 °C (Peak4) が得られた。低温側のグローピークは微弱であり、捕獲中心の同定は行われていない。一方で、300 °C のグローピークは、F_A 中心 (Mn-F 中心 : Mn 近傍に位置する F 中心) に起因したピークであることが報告されている[29]。この時の正孔中心は Mn²⁺ イオンである。

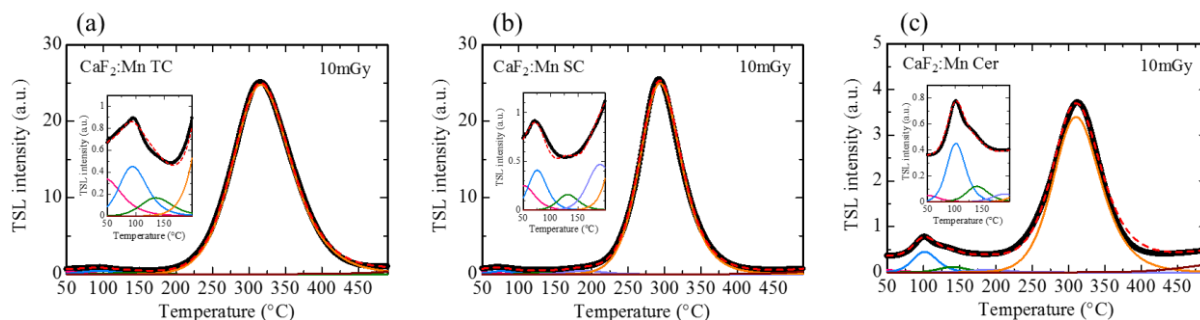


図 5.14 Mn:CaF₂ の(a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルのフィッティング解析を行った TSL グローカーブ。

表 5.1 TC サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5
T_m (°C)	45	94	135	-	315
I_m (a.u.)	0.34	0.45	0.17	-	24.75
E (eV)	0.42	0.65	0.71	-	1.03

表 5.2 SC サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5
T_m (°C)	51	75	134	190	293
I_m (a.u.)	0.25	0.41	0.16	0.47	24.95
E (eV)	0.65	0.87	1.05	1.11	1.36

表 5.3 Cer サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5
T_m (°C)	50	101	140	190	310
I_m (a.u.)	0.05	0.45	0.12	0.06	3.40
E (eV)	0.65	1.00	1.05	1.11	1.25

5.5.2 TSL スペクトル

既述のように TSL グローカーブ測定は波長分解を行っていない。ここでは TSL の発光起源を調べるため、TSL スペクトルを測定した。図 5.15 に X 線を照射した後、サンプルを各グローカーブのメインピーク温度で加熱したときの TSL スペクトルを示す。無添加 CaF₂ サンプルは TSL 強度が微弱であるため、発光ピークは得られなかった。一方で、Mn:CaF₂ サンプルは 500 nm 付近に発光ピークを示した。この発光波長は、PL およびシンチレーションで観測された Mn²⁺イオン由来の発光波長と一致していることから、TSL においても Mn²⁺イオンに起因して発光すると考えられ、5.5.1 と矛盾のない結果が得られた。

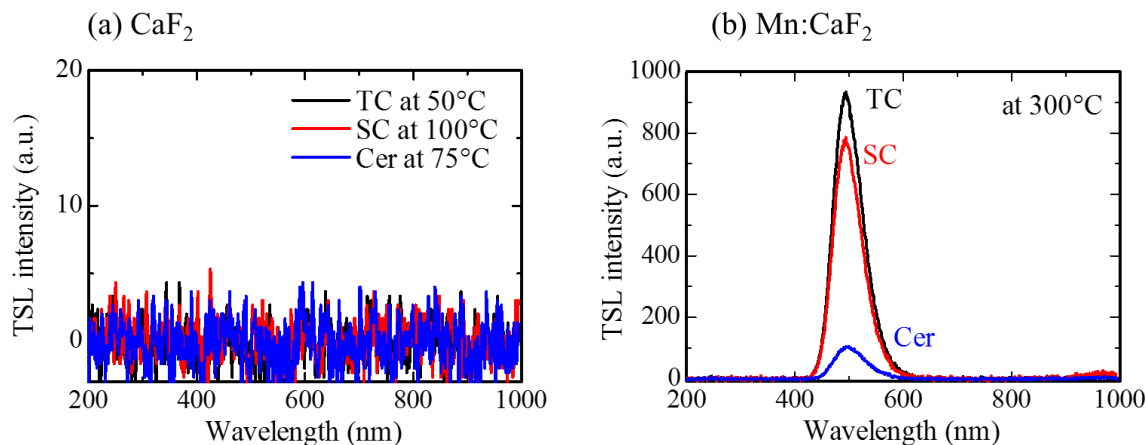


図 5.15 (a)CaF₂ サンプルおよび(b)Mn: CaF₂ サンプルの TSL スペクトル。

5.5.3 再使用性

図 5.16 に 5 回連続で測定した各サンプルの TSL グローカーブを示す。これらの TSL 積分値を規格化し、その値を縦軸に、測定回数を横軸にプロットした図が図 5.17 である。測定の結果、5 回繰り返し測定を行っても、TSL 強度の減少は確認されず、サンプルに対する X 線の照射法、照射場からの移動時間、計測器へのサンプルの設置法に伴う誤差の範囲内での変化のみであり、本研究で使用した Mn:CaF₂ サンプルは再使用性を有すると言える。そのため、後述するフェーディング特性および線量応答特性を評価するにあたり、同一のサンプルを使用した。

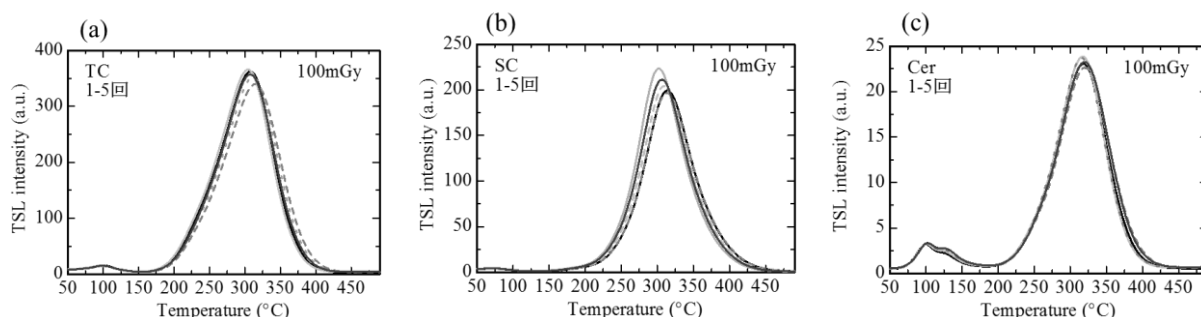


図 5.16 Mn:CaF₂ の(a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの 5 回連続で測定した TSL グローカーブ。

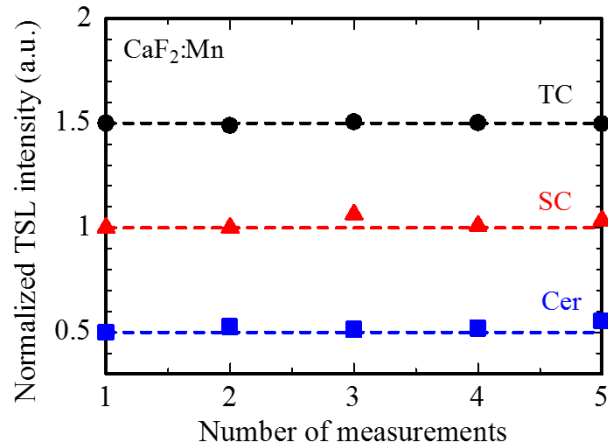


図 5.17 再使用性。横軸が測定回数、縦軸が規格化された TSL 強度の積分値。

5.5.4 フェーディング特性

図 5.18 に各サンプルの時間変化に対する TSL グローカーブを示す。720 時間後の TSL グローカーブにおいて、低温側に位置するグローピークの強度は大幅に減少していることが確認できる。また、図 5.18(a)のグローカーブにおいて、メインピークの位置が若干低温側にシフトしている。これは測定装置の試料室にサンプルを置いたときの位置に関係していると考えられる。実際に、試料室内のサンプル位置と TSL グローカーブの関係を調査した結果が図 5.19 である。図 5.19(a)は測定装置の試料室を撮影した写真で、サンプルを試料室の中央、端、その中間に置いて TSL グローカーブを測定した。その結果が図 5.19(b)であり、サンプルの位置が端に行くほど、メインピークの位置は高温側にシフトし、ピークトップにおける TSL 強度は減少した。一方で、ピークの形状はよりブロードに変化したため、メインピークの TSL 強度の積分値に変化はなかった。本研究で使用した測定装置は面上ヒータ加熱方式を採用しているため、サンプルの位置によってはヒータとサンプルの温度差が生まれ、このようなグローカーブの違いが生じると思われる。

図 5.18 の結果から評価したフェーディング特性を表 5.4 にまとめた。低温側のグローピークはフェーディングが激しいため、メインピークに対してのみフェーディング特性の評価を行った。結果として、TC サンプル SC サンプルおよび Cer サンプルの 300 °C に位置するグローピークはそれぞれ、一か月あたり 1.0 %/、6.9 %/および 3.8 % 減少した。そのためフェーディング特性においては、TC サンプルが最良であった。

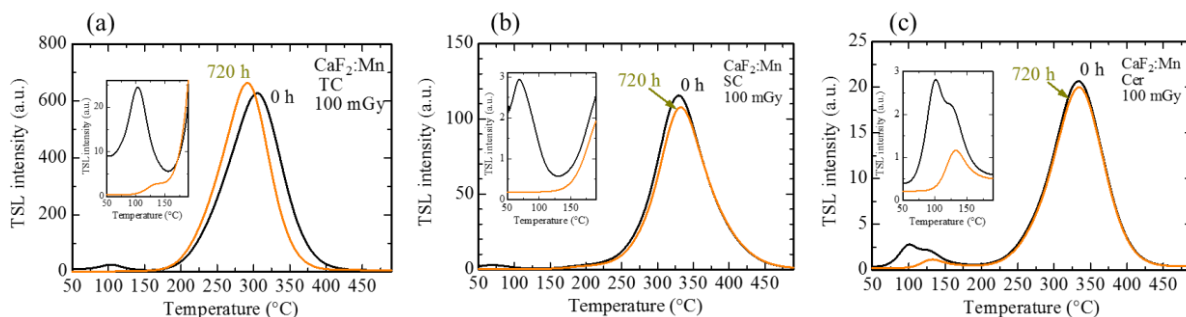


図 5.18 Mn:CaF₂ の(a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの時間変化に対する TSL グローカーブ。

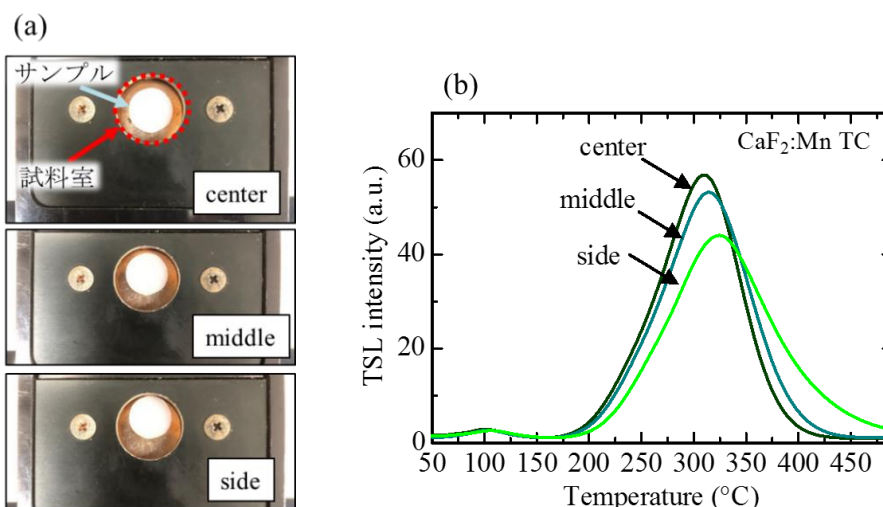


図 5.19 (a)TL-2000 の内観とサンプルの位置、(b)サンプルを置く位置に依存した TSL グローカーブ。

表 5.4 300 °C 付近に位置するグローピークの各サンプルのフェーディング特性。

サンプル	フェーディング能
TC	1 %/month
SC	6.9 %/month
Cer	3.8 %/month

5.5.5 線量応答特性

図 5.20 は異なる照射線量の TSL グローカーブを示す。照射線量の増加に伴い、TSL 強度も増加した。1000 mGy 照射時の TC サンプルおよび SC サンプルの TSL グローカーブにおいて、測定装置の検出上限に達したため、メインピークの上部が削られたような形状をしている。それを除けば、概ね相似形を保ったまま、強度が照射線量に比例して変化している事が分かる。

図 5.21 は各サンプルの線量応答特性を示す。横軸は照射線量、縦軸は 300 °C に観測されたメインピークの積分強度を表す。フェーディング特性を評価した時と同様の

理由で、低温および高温に位置するグローピークの線量応答特性については評価を行っていない。TC サンプルおよび SC サンプルは 0.01~100 mGy の範囲で測定可能であり、Cer サンプル 0.1~1000 mGy の範囲で測定可能であった。TC サンプルおよび SC サンプルのダイナミックレンジは同じであったが、TSL 強度は TC サンプルの方が高かったため、Mn:CaF₂ 透明セラミックスは、単結晶や不透明セラミックスに比べて良好なドシメータ特性を持つという事ができる。

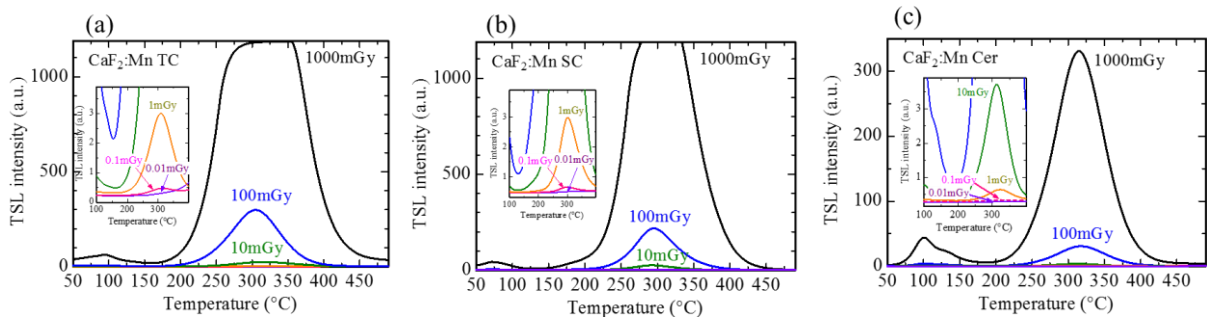


図 5.20 Mn:CaF₂ の(a)TC サンプル、(b)SC サンプルおよび(c)Cer サンプルの異なる照射線量の TSL グローカーブ。

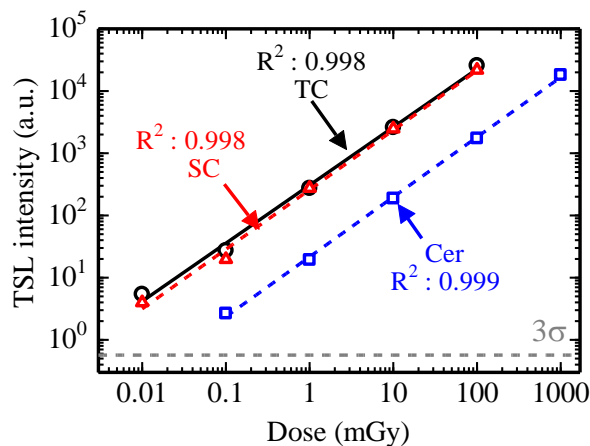


図 5.21 Mn:CaF₂ の TSL 線量応答特性。縦軸は 300 °C のグローピークの積分値。

5.6 小括

SPS 法によって CaF₂ および Mn:CaF₂ 透明セラミックスを作製した。CaF₂ および Mn:CaF₂ 透明セラミックス、単結晶および不透明セラミックスの紫外-可視領域における直線透過率を比較すると、単結晶>透明セラミックス>不透明セラミックスであった。PL スペクトルおよび PL 減衰時定数から、本研究で作製した Mn:CaF₂ サンプルは Mn²⁺ イオンの ⁴T₁ - ⁶A₁ 遷移に起因して発光することを確認した。無添加 CaF₂ サンプルは PL では発光を示さなかったものの、シンチレーションにおいては STE に起因した発光を示した。

各サンプルの TSL ドシメータ特性を評価するため、TSL グローカーブの測定を行ったところ、無添加 CaF_2 の各サンプルにおいては、微弱なグローピークしか観測されなかった。一方で、 $\text{Mn}:\text{CaF}_2$ の各サンプルにおいては、低温側に微弱なグローピークが検出された一方で、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 付近にメインピークが観測された。TSL 強度を比較するためグローカーブの積分値を算出したところ、無添加 CaF_2 サンプル間の比較では、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.1 倍、Cer サンプルの 3.2 倍であった。 $\text{Mn}:\text{CaF}_2$ サンプル間の比較においても、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.2 倍、Cer サンプルの 14 倍であった。以上のように、ドシメータ素子において用いられる事が多いバルク体形状においては、単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスが最も高い TSL 強度を示すことを確認した。一方、バルク不透明体においてはどうしても自己吸収の影響が大きくなるため、粉末状のサンプルを使用して同様の評価を行った。結果として、バルク体の状態で測定した結果と変わらず、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.4 倍、Cer サンプルの 19 倍であった。バルク体と粉末の各サンプル間の倍率に大きな差がなかったことから、 $\text{Mn}:\text{CaF}_2$ サンプルの η_i は η_{esc} にはあまり依存しておらず、 η_{tr} や η_{TL} などに依存していると言える。また自己吸収の影響が無視できる微少粉末状にしても、透明セラミックスがドシメータ特性において優れる事が確認できた。ここから無添加、Mn 添加、さらにはバルク状、粉末状に関わらず、透明セラミックスの方がドシメータとしての発光強度が高い事が分かった。

最後に $\text{Mn}:\text{CaF}_2$ サンプルの線量応答特性について評価したところ、TC サンプルおよび SC サンプルは $0.01\sim 100\text{ mGy}$ の範囲で測定可能であり、Cer サンプル $0.1\sim 1000\text{ mGy}$ の範囲で測定可能であった。TC サンプルおよび SC サンプルのダイナミックレンジは同じであったが、TSL 強度は TC サンプルの方が高かったため、フェーディング特性などの結果とあわせ、 $\text{Mn}:\text{CaF}_2$ 透明セラミックスは、単結晶や不透明セラミックスに比べて良好なドシメータ特性を持つといえる。

参考文献

- [1] アイ・アール・システム社HP.
- [2] G.S. Polymeris, G. Kitis, N.C. Tsirliganis, Correlation between TL and OSL properties of CaF₂:N, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 251 (2006) 133–142. doi:10.1016/j.nimb.2006.05.023.
- [3] S. Nakamura, T. Munemura, K. Somaiah, K. Inabe, COMPARATIVE STUDIES ON THE THERMOLUMINESCENT PROPERTIES OF SINTERED PELLETS OF NATURAL AND SYNTHETIC CaF₂ FOR UV DOSIMETRY, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 85 (1999) 313–316. doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a032860.
- [4] K.S. V Nambi, T. Higashimura, TL and EPR studies on natural CaF₂ after heavy gamma irradiation, *Radiat. Eff.* 10 (1971) 197–199. doi:10.1080/00337577108230427.
- [5] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Lirk, G.P. Summers, An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 315 (1970) 69–97. doi:10.1098/rspa.1970.0030.
- [6] 山下忠興、藤村亮一郎, 放射線による固体现象と線量測定, (1985).
- [7] W. Binder, J.R. Cameron, Dosimetric Properties of CaF₂: Dy, *Health Phys.* 17 (1969). doi:10.1097/00004032-196910000-00010.
- [8] C.M. Sunta, Associated luminescence centres and traps in the thermoluminescence of CaF₂: Dy (TLD-200), *Health Phys.* (1977) 3–4. doi:10.1088/0022-3727/10/4/006.
- [9] I. Xplore, D. Library, I.I. Spectrum, M. Sites, Neutron Dosimetry with CaF₂: Tm, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 26 (1979) 1590–1592. doi:10.1109/TNS.1979.4330445.
- [10] A.S. Pradhan, J. Rassow, Radiation induced thermoluminescence in CaF₂: Tm detectors, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A.* 25 (1987) 234–237. doi:10.1016/0168-9002(87)91108-9.
- [11] S.G. Gorbics, F.H. Attix, J.A. Pfaff, Temperature stability of CaF₂:Mn and LiF(TLD-100) thermoluminescent dosimeters, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 18 (1967) 625–630. doi:10.1016/0020-708X(67)90063-4.
- [12] R.J. Ginther, R.D. Kirk, The Thermoluminescence of CaF₂:Mn, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 365–369. doi:10.1149/1.2428583.
- [13] M.S. Akchurin, T.T. Basiev, A.A. Demidenko, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, S. V Kuznetsov, M.A. Krutov, I.A. Mironov, V. V Osiko, P.A. Popov, CaF₂:Yb laser ceramics, *Opt. Mater.* 35 (2013) 444–450. doi:10.1016/j.optmat.2012.09.035.
- [14] Z. Liu, B. Mei, J. Song, W. Li, Fabrication and optical characterizations of Yb , Er codoped CaF₂ transparent ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4389–4394. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.014.
- [15] G. Lu, B. Mei, J. Song, W. Li, R. Xing, Fabrication and properties of highly transparent Nd-doped CaF₂ ceramics, *Mater. Lett.* 115 (2014) 162–164.

- doi:10.1016/j.matlet.2013.05.055.
- [16] P.A. Popov, K. V Dukel, I.A. Mironov, A.N. Smirnov, P.L. Smolyanski, P.P. Fedorov, A.V. V Osiko, T.T. Basiev, Thermal Conductivity of CaF₂ Optical Ceramic, *Dokl. Phys.* 412 (2007) 185–187. doi:10.1134/S1028335807010028.
- [17] F. Xiong, J. Song, W. Li, B. Mei, L. Su, In fluence of sintering conditions on the microstructure and optical properties of Eu:CaF₂ transparent ceramic, *Mater. Res. Bull.* 95 (2017) 138–145. doi:10.1016/j.materresbull.2017.07.028.
- [18] S.G. Singh, S. Sen, G.D. Patra, S.C. Gadkari, Luminescence properties of CaF₂:Mn optically transparent ceramic, *J. Lumin.* 166 (2015) 222–226. doi:10.1016/j.jlumin.2015.05.014.
- [19] P. Samuel, H. Ishizawa, Y. Ezura, K. Ichi, S.M. Babu, Spectroscopic analysis of Eu doped transparent CaF₂ ceramics at different concentration, *Opt. Mater.* 33 (2011) 735–737. doi:10.1016/j.optmat.2010.10.044.
- [20] S.G. Singh, S. Sen, G.D. Patra, S. Bhattacharya, A.K. Singh, S. Shinde, S.C. Gadkari, Fabrication, properties and thermo-luminescent dosimetric application of CaF₂:Mn transparent ceramic, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 287 (2012) 51–55. doi:10.1016/j.nimb.2012.06.002.
- [21] P.D. Sahare, M. Singh, P. Kumar, Effect of annealing and impurity concentration on the TL characteristics of nanocrystalline Mn-doped CaF₂, *Radiat. Meas.* 80 (2015) 29–37. doi:10.1016/j.radmeas.2015.07.003.
- [22] M. Danilkin, A. Lust, M. Kerikmäe, V. Seeman, H. Mändar, M. Must, CaF₂: Mn extreme dosimeter: Effects of Mn concentration on thermoluminescence mechanisms and properties, *Radiat. Meas.* 41 (2006) 677–681. doi:10.1016/j.radmeas.2006.04.020.
- [23] A.K. Bakshi, B. Dhabekar, N.S. Rawat, S.G. Singh, V.J. Joshi, V. Kumar, Study on TL and OSL characteristics of indigenously developed CaF₂:Mn phosphor, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 267 (2009) 548–553. doi:10.1016/j.nimb.2008.12.007.
- [24] V.B.Ā. Mikhailik, H. Kraus, J. Imber, D. Wahl, Scintillation properties of pure CaF₂, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A.* 566 (2006) 522–525. doi:10.1016/j.nima.2006.06.063.
- [25] C. Pandurangappa, B.N. Lakshminarasappa, Spectroscopic studies of γ -rayed CaF₂:Sr, *J. Lumin.* 138 (2013) 61–64. doi:10.1016/j.jlumin.2013.01.004.
- [26] N. Fedorov, A. Belsky, E. Constant, D. Descamps, P. Martin, A.N. Vasil, L. Cnrs, U. De Lyon, Quenching of excitonic luminescence of alkaline earth fluorides excited by VUV harmonics of femtosecond laser, *J. Lumin.* 129 (2009) 1813–1816. doi:10.1016/j.jlumin.2009.04.083.
- [27] A.N. Yazici, M. Bedir, A.S. So, The analysis of dosimetric thermoluminescent glow peak of CaF₂:Mn after β -irradiation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B.* 259 (2007) 955–965. doi:10.1016/j.nimb.2007.02.104.

- [28] M. Topaksu, V. Correcher, J. Garcia-guinea, Luminescence emission of natural fluorite and synthetic $\text{CaF}_2\text{:Mn}$, *Radiat. Phys. Chem.* 119 (2016) 151–156. doi:10.1016/j.radphyschem.2015.10.002.
- [29] K. Chakrabarti, J. Sharma, V.K. Mathur, J.H. Barkyoumb, Optical properties of radiation defect centers involving single and paired Mn^{2+} centers in $\text{CaF}_2\text{:Mn}$, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 541–548. doi: 10.1103/PhysRevB.51.16541.

第6章 総括と今後の展望

6.1 本研究の総括

既存のドシメータ材料は単結晶、ガラス、不透明セラミックスの三つに分類できるが、実用化されているほとんどのドシメータ材料は単結晶もしくは不透明セラミックスである。材料中の点欠陥量や透明性の観点から、既存のドシメータ材料である単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスは高い TSL 発光効率を示し、優れたドシメータ特性を有するすことが期待される。現在までに報告されている透明セラミックスのドシメータ特性として、Cr 添加 Al_2O_3 、Ti, Mg 共添加 Al_2O_3 および Mn 添加 CaF_2 が挙げられる。しかしながら、Cr 添加 Al_2O_3 と Ti, Mg 共添加 Al_2O_3 の透明セラミックスに関しては TSL グローカーブや OSL 減衰曲線などのドシメータ特性は報告されているが、デバイス特性として重要な線量応答特性やフェーディング特性は報告されていない。Mn 添加 CaF_2 透明セラミックスに関しては、線量応答特性は報告されているものの、フェーディング特性が報告されていないことなど、透明セラミックスのドシメータ特性を議論する上でいくつか不十分な点が存在する。

本研究では、「透明セラミックスは既存の材料よりも優れたドシメータ特性を示す」という仮説を実証する事を主目的として、複数の化学組成を選択し、その単結晶、不透明セラミックスおよび透明セラミックスの光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性に対して比較研究を行った。化学組成として、ドシメータ材料としての有用性ならびに透明セラミックスが作製可能かどうかを考慮し、実用ドシメータ材料として広く用いられている MgO 、 Al_2O_3 、 CaF_2 の三つを選択して透明セラミックスサンプルを SPS 法によって作製した。これまでの透明セラミックスを作製する手法として主流であった常圧焼結法と比較して、SPS 法は還元雰囲気中で焼結することによって陰イオン欠陥の生成が促進され、ドシメータ特性の向上に繋がると考えられる。この SPS 法を用いる事で、優れたドシメータ材料を作製できるという点の検証も、本研究における副次的な目的となる。

第3章では MgO の光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性について議論した。各サンプルの TSL グローカーブの形状はおおよそ一致していたが、フィッティング解析を行った結果、透明セラミックスサンプルでは九つのグローピークが、単結晶サンプルでは八つのグローピークが、不透明セラミックスサンプルでは七つのグローピークが得られた。また、透明セラミックスサンプルの TSL 強度の積分値が最も大きく、その値は単結晶サンプルの 21 倍、不透明セラミックスサンプルの 4 倍であった。さらに、線量応答特性を評価したところ、透明セラミックスサンプルの 115 °C、150 °C、205 °C および 245 °C に位置するグローピークは全て 0.01 mGy から測定可能であり、単結晶サンプルおよび不透明セラミックスサンプルよりも桁ほど優れていた。

第4章では Al_2O_3 の光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性につい

て述べた。ドシメータ特性を評価するため TSL グローカーブを測定し、フィッティング解析を行った結果、透明セラミックスサンプルおよび単結晶サンプルでは五つのグローピークが、不透明セラミックスサンプルでは六つのグローピークが得られた。この結果は、ドシメータ材料の化学組成が同じでも材料形態の違いによってドシメータ特性が異なるということを裏付けている。それぞれのサンプルの TSL 強度を比較したところ、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 15 倍、Cer サンプルの 14 倍であった。また、各サンプルの線量応答特性において、TC サンプルの 35 °C、175 °C、270 °C、340 °C および SC サンプルの 260 °C、335 °C のグローピークの感度は 0.1 mGy であった。結果として、260 °C のグローピークを用い、フェーディング特性等の諸特性を考慮した場合、透明セラミックスが、他の形態よりもドシメータ特性において優れている事が明らかとなり、他のピークに着目した場合でも、少なくとも市販品で用いられている単結晶形態と同等かそれ以上の性能を有していた。

第 5 章では CaF₂ および Mn:CaF₂ の光学特性、シンチレーション特性およびドシメータ特性について議論した。各サンプルの TSL ドシメータ特性を評価するため、TSL グローカーブの測定を行ったところ、無添加 CaF₂ の各サンプルにおいては、微弱なグローピークしか観測されなかった。一方で、Mn:CaF₂ の各サンプルにおいては、低温側に微弱なグローピークが検出され、300 °C 付近にメインピークが観測された。TSL 強度を比較するためグローカーブの積分値を算出したところ、無添加 CaF₂ サンプル間の比較では、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.1 倍、Cer サンプルの 3.2 倍であった。Mn:CaF₂ サンプル間の比較においても、TC サンプルの積分値が最も大きく、その値は SC サンプルの 1.2 倍、Cer サンプルの 14 倍であった。最後に Mn:CaF₂ サンプルの線量応答特性について評価したところ、TC サンプルおよび SC サンプルは 0.01~100 mGy の範囲で測定可能であり、Cer サンプル 0.1~1000 mGy の範囲で測定可能であった。そのため無添加サンプル、発光中心添加サンプルの双方において、透明セラミックスは従来の単結晶や不透明セラミックスに比べ、優れたドシメータ特性を示すことが明らかとなった。

以上のように本研究で試行したいずれの化学組成においても、ドシメータ素子において用いられる事が多いバルク体形状においては、従来の材料である単結晶や不透明セラミックスよりも透明セラミックスが最も高い TSL 強度を示すことを確認した。デバイス形状であるバルク体の TSL 強度と言う観点からは、

MgO: 透明セラミックス >> 不透明セラミックス > 単結晶

Al₂O₃: 透明セラミックス >> 不透明セラミックス ≥ 単結晶

無添加 CaF₂: 透明セラミックス > 単結晶 > 不透明セラミックス

Mn 添加 CaF₂: 透明セラミックス > 単結晶 >> 不透明セラミックス

となった。

自己吸収などの影響を考慮する為、粉末サンプルの TSL グローカーブを測定したところ、Al₂O₃ において、バルク体と粉末の測定結果は異なり、透明セラミックスサンプルの TSL 強度の積分値と他 2 つのサンプルの積分値の差はバルク体の結果と比較し

て小さくなった。このことから、TC サンプルの η_i は η_{esc} に強く依存していることが示唆された。一方で、MgO と Mn:CaF₂ においては、バルク体と粉末における測定結果に変化はなかった。このことから、この二つの材料は η_i は η_{esc} にはあまり依存しておらず、 η_{tr} や η_{TL} などに依存していると言え、自己吸収の影響が無視できる微少粉末状にしても、透明セラミックスがドシメータ特性において優れている事を確認できた。これは本論文の副次的な目的として提案した「還元雰囲気焼結を行う SPS 法を用いて作製したドシメータ材料は、陰イオン欠陥の生成が促進され、ドシメータ特性の向上に繋がる」ためであると考えられる。

TSL 強度の結果に加えて、線量応答特性およびフェーディング特性においても、透明セラミックスサンプルが単結晶や不透明セラミックスと同等もしくはそれ以上の特性を有しており、本研究の主目的である「透明セラミックスは既存の材料よりも優れたドシメータ特性を示す」ことを実証したと言える。そのため同じく蛍光体を用いて放射線計測を行うシンチレータ分野では、既に幾つかの透明セラミックスが製品かされているため、透明セラミックスドシメータ材料の開発や実用化も進んでいくと予想される。

6.2 今後の展望

本研究で行った TSL 強度の比較はあくまでも定性的な評価である。現状、TSL において何らかの絶対的な発光量の値付けは行われていないが、今後例えば、放射線計測に用いられるシンチレーション検出器とのアナロジーから、TSL のフォトンカウンティングシステムが開発されれば、定量的な評価が可能となり、より厳密な議論が可能となる。また、本研究で評価したドシメータ特性は TSL 過程において最終的に発光する部分、すなわち、 η_i のみである。今後、更に議論を展開していくためには、 η_i 以外の TSL 過程についても評価する必要がある。例えば、光音響分光を行うことにより、放射線によって生成したキャリアが無輻射遷移する確率 η_q についての知見が得られる可能性がある。光音響分光は、シンチレータを対象として測定が行われ始めており、今後ドシメータ材料への展開が期待される。また、電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance : ESR) の測定を行うことによって、放射線によって生成したキャリアがどの捕獲中心にどの程度トラップされているかが判明し、 η_{tr} に関する知見が得られる。仮に優れたドシメータ特性を持つグローピークに対して捕獲中心の同定が出来た場合には、その捕獲中心を増加させるような条件でドシメータ材料を作製することで、ドシメータ特性の向上が期待できる。一方、複数のグローピークを示すドシメータ材料に対して、被ばく線量の見積もりに関与しないグローピークの捕獲中心の同定が出来た場合には、その捕獲中心の生成を抑制するような条件でドシメータ材料を作製することで、被ばく線量の見積もりに使用されるグローピークの η_{tr} が向上する可能性

がある。ドシメータ材料の ESR 測定は既に数多くの研究事例があり、 η_{tr} を評価する上で実績のある有用な手法である。

シンチレータやドシメータ材料はその発光機構が詳細に明らかになっていないにもかかわらず、あらゆる分野で広く利用されており、基礎科学的な研究に比べ、応用研究は極めて盛んである分野と言える。今後、TSL の各過程を切り離してそれぞれを評価することができれば、現状は経験則のみに頼って開発が行われているドシメータ材料においても、何らかの演繹的な理論に基づく革新的な物質の開発が可能となるであろう。

研究業績

(1) 学術雑誌等に発表した論文

(査読あり)

1. Radiation induced luminescence properties of Eu-doped SiO₂ glass synthesized by spark plasma sintering, Y. Isokawa, H. Kimura, **T. Kato**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Opt. Mater., 90 187-193 (2019).
2. VUV-excited photoluminescence and scintillation properties of CsCl transparent ceramics and single crystal, H. Kimura, **T. Kato**, D. Nakauchi, M. Koshimizu, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Sens. Mater., accepted (2019).
3. X-ray induced luminescence properties of Ce-doped BaF₂-Al₂O₃-B₂O₃ glasses, H. Samizo, K. Shinozaki, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, H. Masai, T. Yanagida, Opt. Mater., 90 64-69 (2019)..
4. Dosimetric, Luminescence and Scintillation Properties of Ce-doped CaF₂-Al₂O₃-B₂O₃ glasses, **T. Kato**, S. Hirano, H. Samizo, G. Okada, N. Kawaguchi K. Shinozaki, H. Masai, T. Yanagida, J. Noncrystalline Solids, 509 60-64 (2019).
5. Thermally stimulated luminescence properties of Eu-doped AlN ceramic, Y. Onoda, H. Kimura, **T. Kato**, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optik, 181 50-56 (2019).
6. Photoluminescence, scintillation and TSL properties of Eu-doped Al₂O₃ transparent ceramics synthesized by spark plasma sintering method, N. Kawano, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Opt. Mater., 88 67-73 (2018).
7. Development of scintillating 2D quantum confinement materials - (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Sr_xBr₄, M. Akatsuka, N. Kawano, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, accepted (2018).
8. X-ray induced luminescence properties of Ce-doped Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ single crystal, **T. Kato**, Y. Usui, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, accepted (2018).
9. Comparative study of scintillation properties of CsBr:Tl transparent ceramic and single crystal, H. Kimura, **T. Kato**, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Nucl. Instrum. Methods A, accepted (2018).
10. Scintillation and Photoluminescence Properties of Sr₂CeO₄ Ceramics, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, M. Koshimizu, T. Yanagida, Opt. Mater., 87 139-144 (2018).
11. Scintillation Properties of SrF₂ Translucent Ceramics and Crystal, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, Optik, 168 956-962 (2018).
12. Scintillation properties of YAlO₃ doped with Lu and Nd perovskite single crystals, M. Akatsuka, Y. Usui, D. Nakauch, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Opt. Mater., 79 428-434 (2018).
13. Non-doped Li₂CO₃ ceramics as a new radio-photoluminesc material, F. Nakamura, **T. Kato**,

- G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Mater. Lett.*, 221 51-53 (2018).
14. Comparative study of scintillation properties of Ga₂O₃ single crystals and ceramics, Y. Usui, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *J. Lumin.*, 200 81-86 (2018).
 15. Optical and scintillation properties of Tl-doped CsBr transparent ceramics produced by spark plasma sintering, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 8498-8503 (2018).
 16. Scintillation and dosimetric properties of Ce:CsCl transparent ceramics, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Sens. and Mater.*, 30 1555-1563 (2018).
 17. Scintillation and Dosimeter Properties of Ca-doped MgO Transparent Ceramics, N. Kumamoto, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Nucl. Instrum. Methods B*, 435 313-317 (2018).
 18. Scintillation Properties of BaO-TiO₂-GeO₂-SiO₂ Glass-ceramics, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, H. Masai, T. Yanagida, *J. Noncrystalline Solids*, 501 116-120 (2018).
 19. Comparative study of radiation-induced luminescence between non-doped CsBr transparent ceramic and crystal, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126 184-189 (2018).
 20. Dosimeter Properties of C Ions Doped Al₂O₃ Transparent Ceramic, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Nucl. Instrum. Method B*, 435 296-301 (2018).
 21. Optical, Scintillation and Dosimeter Properties of Eu-doped CsBr transparent ceramic and single crystal, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Optik*, 157 421-428 (2018).
 22. Radioluminescence and Photoluminescence Properties of Dy-doped 12CaO·7Al₂O₃ Single Crystals Synthesized by the FZ Method, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57 02CB12 (2018).
 23. Photoluminescence, Scintillation and TSL Properties of Ce-doped Sr(PO₃)₂ Glasses, H. Samizo, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 1985-1991 (2018).
 24. Radio-photoluminescence in non-doped K₂CO₃ ceramics, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Mater. Lett.*, 211 100-102 (2018).
 25. Optical properties of Sc-doped Al₂O₃ ceramics for radiation measurements, N. A. N. Azman, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57 02CB10 (2018)
 26. Eu-doped Ca₂SiO₄ as a new radio-photoluminescence phosphor, S. Asada, G. Okada, **T. Kato**, F. Nakamura, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Chem. Lett.*, 47 59-61 (2017).
 27. Scintillation, dosimeter and optical properties of MgF₂ transparent ceramics doped with Gd³⁺, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *Mater. Res. Bull.*, 98 83-88 (2017).

28. Comparative Study of Dosimeter Properties of Al₂O₃ Transparent Ceramic and Single Crystal, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Rad. Meas.*, 107 43-47 (2017).
29. Optical and Scintillation Properties of Rare-Earth Ion-Doped 12CaO·7Al₂O₃ Single Crystals, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Sens. and Mater.*, 29 1417-1424 (2017).
30. Optical, Scintillation and Dosimeter Properties of MgO:Tb Translucent Ceramics Synthesized by the SPS Method, N. Kawano, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Opt. Mater.*, 73 364-370 (2017).
31. Scintillation and TSL Properties of MgF₂ Transparent Ceramics Doped with Eu²⁺ Synthesized by Spark Plasma Sintering, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *J. Alloys. and Compounds*, 726 67-73 (2017).
32. Non-doped Na₂CO₃ ceramics as a new radio-photoluminescence (RPL) material, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Chem. Lett.*, 46 1383-1385 (2017).
33. Dosimeter Properties of Ce-doped MgO Transparent Ceramics, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *J. Lumin.*, 192 316-320 (2017).
34. Scintillation and storage luminescence properties of MgF₂ transparent ceramics doped with Ce³⁺, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *Opt. Mater.*, 72 470-475 (2017).
35. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Transparent Ceramics Doped with Nd³⁺ Produced by SPS, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 4919-4924 (2017).
36. Development of BaF₂ Transparent Ceramics and Evaluation of the Scintillation Properties **T. Kato**, G. Okada, K. Fukuda, T. Yanagida, *Rad. Meas.*, 106 140-145 (2017).
37. Dosimetric Properties of Y-doped MgO Transparent Ceramics **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, *Rad. Meas.* 106 84-88 (2017).
38. Scintillation, TSL and RPL properties of MgF₂ transparent ceramic and single crystal, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Ceram. International*, 43 7211-7215 (2017).
39. Photoluminescence, Scintillation and Thermally-Stimulated Luminescence Properties of Tb-doped 12CaO·7Al₂O₃ Single Crystals Grown by the FZ Method, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *J. Rare Earths*, 35 957-963 (2017).
40. Dosimeter Properties of CaO Transparent Ceramic Prepared by the SPS Method **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 7018 (2017).
41. Optical and Scintillation Properties of Pr-doped 12CaO·7Al₂O₃ Single Crystals Grown by the FZ Method, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T.

- Yanagida, Optik, 131 957-963 (2017).
42. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Translucent Ceramic Produced by SPS, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, J. Eur. Ceram. Soc., 37 1707-1711 (2017).
 43. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Transparent Ceramic Doped with Eu²⁺, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, Ceram. International, 43 604-609 (2017).
 44. Dosimeter Properties of MgO Transparent Ceramic Doped with C, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, Rad. Meas., 92 93-98 (2016).
 45. Photochromism, TSL and OSL of AlN Ceramic Plate for UV Sensing, G. Okada, **T. Kato**, D. Nakakuchi, K. Fukuda, T. Yanagida, Sensors and Materials, 28 897-904 (2016).
 46. Optical, dosimeter, and scintillation properties of MgB₂, T. Yanagida, Y. Futami, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, H. Ogino, **T. Kato**, D. Nakauchi G. Okada, Sensors and Materials, 28 851-856 (2016).
 47. Optical, Scintillation and Dosimeter Properties of MgO Transparent Ceramic Doped with Mn²⁺, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, J. Ceram. Soc. Jpn., 124 559-563 (2016).
 48. Optical, Scintillation and Dosimeter Properties of MgO Translucent Ceramic Doped with Cr³⁺, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, Opt. Mater., 54 134-138 (2016).
 49. Fast and high light yield scintillation in Ga₂O₃ semiconductor material, T. Yanagida, G. Okada, **T. Kato**, D. Nakauchi, S. Yanagida, Appl. Phys. Exp., 9 042601 (2016)
 50. Optical, Scintillation and Dosimeter Properties of MgO Transparent Ceramic and Single Crystal **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, Ceramics International, 42 5617-5622 (2016).

(査読なし論文)

1. X-ray Induced Luminescence Properties of Ce-doped SrO-P₂O₅ Glasses, H. Samizo, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida Proc. of The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 354-355 (2018).
2. RPL based on Intra-valence Changes of Eu Ion (Eu³⁺→Eu²⁺) in Ca₂SiO₄, S. Asada, G. Okada, **T. Kato**, F. Nakamura, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida Proc. of The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 356-357 (2018).
3. Scintillation, PL and TL properties of Ga₂O₃ single crystals and ceramics, Y. Usui, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Proc. of The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 374-375 (2018).
4. Scintillation and thermally-stimulated luminescence properties of dysprosium-doped 12CaO·7Al₂O₃ single crystals, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Proc. of The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 376-377 (2018).
5. Comparative study of dosimeter properties of Eu-doped CsBr transparent ceramic and crystal, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N.

- Kawaguchi, T. Yanagida, Proc. of The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 380-381 (2018).
6. Scintillation properties of Lu-doped YAlO_3 single crystals, M. Akatsuka, Y. Usui, D. Nakauchi, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Proc. of The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 386-387 (2018).
 7. Radio-photoluminescence properties of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$, S. Asada, G. Okada, **T. Kato**, F. Nakamura, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Proc. of the 28th Symposium of Association for Condensed Matter Photophysics 395-398 (2017).
 8. Scintillation and dosimeter properties of Ce-doped $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$ glass, H. Samizo, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Proc. of the 28th Symposium of Association for Condensed Matter Photophysics 379-382 (2017).
 9. Dosimeter properties of Eu-doped CsBr transparent ceramics and single crystal, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Proc. of the 28th Symposium of Association for Condensed Matter Photophysics 363-366 (2017).
 10. Auger-Free Luminescence of BaF_2 Transparent Ceramic, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, Proc. of 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 167-170 (2017).
 11. Scintillation and Optical Properties of Pr-doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Single Crystals Grown by the Floating Zone Methods, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 12th International Workshop in Ionizing Radiation Monitoring Proceedings 402-403 (2017).
 12. Alpha-particle imaging with Eu^{3+} ions doped $35\text{SrO-15Al}_2\text{O}_3\text{-50B}_2\text{O}_3$ glass scintillator, N. Kawaguchi, **T. Kato**, G. Okada, and T. Yanagida, The 12th International Workshop in Ionizing Radiation Monitoring Proceedings 400-401 (2017).
 13. Dosimeter Properties of MgF_2 Transparent Ceramic Doped with Eu^{2+} , F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi and T. Yanagida, The 12th International Workshop in Ionizing Radiation Monitoring Proceedings 396-397 (2017).
 14. Comparative Study of Undoped Al_2O_3 Transparent Ceramic and Single Crystal on Dosimeter Properties, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, The 12th International Workshop in Ionizing Radiation Monitoring Proceedings 378-379 (2017).
 15. Photoluminescence, Scintillation and Dosimeter properties of Transparent Ceramic and Single Crystal MgO **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, The 11th International Workshop in Ionizing Radiation Monitoring Proceedings 332-333 (2016).
 16. Dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, Proc. of the 26th symposium of association of condensed matter photophysics 111-114 (2015).

(2) 国際学会発表

1. Borate glass scintillators for charged-particle detectors, N. Kawaguchi, **T. Kato**, G. Okada, Y. Fujimoto, T. Yanagida, 43rd ICACC, 1/26-2/1, Daytona beach (2019).
2. Thermally stimulated luminescence properties of Eu-doped AlN ceramics, Y. Onoda, H. Kimura, **T. Kato**, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, International Workshop on Individual Radiation Monitoring (14 th IWIRM), Oarai, Dec. 8-9 (2018).
3. Dosimetric properties of Mn-doped CaF₂ transparent ceramic, **T. Kato**, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring (14 th IWIRM), Oarai, Dec. 8-9 (2018).
4. Optically stimulated luminescence in MgO:Tb translucent ceramics, N. Kawano, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring (14 th IWIRM), Oarai, Dec. 8-9 (2018).
5. Radio-photoluminescence properties of Ag-doped CsCl transparent ceramic, H. Kimura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring (14 th IWIRM), Oarai, Dec. 8-9 (2018).
6. Radiation-induced luminescence of Ce-doped phosphate glasses, H. Samizo, **T. Kato**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring (14 th IWIRM), Oarai, Dec. 8-9 (2018).
7. X-ray induced luminescence properties of Sr₂CeO₄ ceramics, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IEEE NSS MIC, 10-17 Nov., Sydney (2018).
8. Scintillation properties of Ce-doped Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ single crystal, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IEEE NSS MIC, 10-17 Nov., Sydney (2018).
9. Dosimetric Properties of Mg-doped Al₂O₃ Transparent Ceramics, **T. Kato**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Phosphor Safari 2018, Korea (2018).
10. Optically stimulated luminescence properties of BaBr₂:Eu translucent ceramic and single crystal, H. Kimura, **T. Kato**, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, ICOOPMA 2018 Brazil (2018).
11. Radio-photoluminescence in Ag-doped CsBr transparent ceramic H. Kimura, G. Okada, **T. Kato**, N. Kawaguchi, S. Kasap, T. Yanagida, ICOOPMA 2018 Brazil (2018).
12. Radiation-induced luminescence properties of Ce-doped BaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses, H. Samizo, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, 5th international conference on the physics of optical materials and devices, Montenegro, 27-31 Aug. (2018).
13. Scintillation properties of Ce-doped BaF₂-Al₂O₃-B₂O₃ glasses, H. Samizo, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Shinozaki, H. Masai, T. Yanagida, 5th international conference on the physics of optical materials and devices, Montenegro, 27-31 Aug. (2018).
14. Optical and radiation induced luminescence properties of scandium activated Al₂O₃ transparent ceramic, T. Yanagida, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, 5th international conference on the physics of optical materials and devices, Montenegro, 27-31 Aug. (2018).
15. Optically and thermally stimulated luminescence of Tb-doped MgO translucent ceramics,

- N. Kawano, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, CMCEE 2018, Singapore 22-27 July (2018).
16. Radiation detector properties of scandium doped aluminum oxide transparent ceramic, T. Yanagida, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, CMCEE 2018, Singapore 22-27 July (2018).
 17. Dosimetric Properties of Ce-doped $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses, **T. Kato**, S. Hirano, H. Samizo, G. Okada, N. Kawaguchi K. Shinozaki, H. Masai, T. Yanagida, ISNOG 2018, Quebec, Canada, June 17-21 (2018).
 18. Scintillation and dosimeter properties of Ce-doped $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-AlPO}_4$ glasses, M. Akatsuka, K. Shinozaki, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, ISNOG 2018, Quebec, Canada, June 17-21 (2018).
 19. Comparative study of scintillation properties of CsBr:Tl transparent ceramic and single crystal, H. Kimura, **T. Kato**, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi T. Yanagida, SORMA XII, MIchigan, 10-14 June (2018).
 20. X-ray induced luminescence properties of Ce-doped $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ single crystal, **T. Kato**, Y. Usui, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, SORMA XII, MIchigan, 10-14 June (2018).
 21. Scintillation properties of Eu-doped SrF_2 translucent ceramic, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, SORMA XII, MIchigan, 10-14 June (2018).
 22. Development of two-dimensional quantum confinement materia - $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Br}_4$ for scintillation detectors, M. Akatsuka, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, SORMA XII, MIchigan, 10-14 June (2018)
 23. Auger-free luminescence of BaF_2 Transparent Ceramic, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, ALC 2017, 3-8 Dec., Hawaii (2017).
 24. X-ray Induced Luminescence Properties of Ce-doped $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$ Glasses, H. Samizo, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2-3, Dec., Oarai (2017).
 25. RPL based on Intra-valence Changes of Eu Ion ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) in Ca_2SiO_4 , S. Asada, G. Okada, **T. Kato**, F. Nakamura, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2-3, Dec., Oarai (2017).
 26. Scintillation, PL and TL properties of Ga_2O_3 single crystals and ceramics, Y. Usui, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2-3, Dec., Oarai (2017).
 27. Scintillation and thermally-stimulated luminescence properties of dysprosium-doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ single crystals, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2-3, Dec., Oarai (2017).
 28. Comparative study of dosimeter properties of Eu-doped CsBr transparent ceramic and crystal, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2-3, Dec., Oarai (2017).

29. Scintillation properties of Lu-doped YAlO₃ single crystals, M. Akatsuka, Y. Usui, D. Nakauchi, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2-3, Dec., Oarai (2017).
30. Scintillation and Photoluminescence Properties of Sr₂CeO₄ Ceramics, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, M. Koshimizu, PRE2017, 30 Nov. - 2.Dec., Rome (2017).
31. Photoluminescence, scintillation and TSL properties of CaF₂ transparent ceramics doped with Nd³⁺ produced by SPS, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, PRE2017, 30 Nov. - 2.Dec., Rome (2017).
32. Scintillation properties of SrF₂ transparent ceramics and single crystal, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IEEE NSS MIC 2017, Atlanta (2017).
33. Scintillation and dosimeter properties of CaO and MgO transparent ceramic, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IEEE NSS MIC 2017, Atlanta (2017).
34. Investigation of scintillation properties of BaF₂ Transparent Ceramic, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IEEE NSS MIC 2017, Atlanta (2017).
35. Comparative study of scintillation properties of Ga₂O₃ single crystals and ceramics, Y. Usui, **T. Kato**, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, 2nd International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials, Parma (Italy) Sept. 12-15 (2017).
36. Scintillation Properties of BaO-TiO₂-GeO₂-SiO₂ Glass-Ceramics, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, H. Masai, T. Yanagida, 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 10-13 Sept., Spain (2017).
37. Comparative Study of Dosimeter Properties of CsBr Transparent Ceramics and Single Crystal, H. Kimura, F. Nakamura, **T. Kato**, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, STAC-10, Aug. 1-3, Yokohama (2017).
38. Radio-Photoluminescence (RPL) Observed in Ca₂SiO₄:Eu, S. Asada, G. Okada, **T. Kato**, F. Nakamura, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, STAC-10, Aug. 1-3, Yokohama (2017).
39. Scintillation and Dosimeter Properties of Ca²⁺-doped MgO Transparent Ceramics, N. Kumamoto, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 19th International Conference on Radiation Effects in Insulators 2-7 July, Versailles, France (2017).
40. Dosimeter Properties of C Ions Doped Al₂O₃ Transparent Ceramic, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 19th International Conference on Radiation Effects in Insulators 2-7 July, Versailles, France (2017).
41. Luminescence Characterizations of Sc-doped Al₂O₃ Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering Method for Radiation Detectors, N. A. N. Azman, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, EM-NANO 2017, Fukui, 18-21 (2017).
42. Optical and Radioluminescence Properties of Dy-doped 12CaO·7Al₂O₃ Electride Single Crystals, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, EM-NANO 2017, Fukui, 18-21 (2017).

43. Scintillation and Photoluminescence Properties of Sc:Al₂O₃ Ceramics N. Noor Azman, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), Honolulu, May 21-26 (2017).
44. Dosimeter Properties of MgF₂ Transparent Ceramics Produced by Spark Plasma Sintering, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, 8th AMN, NZ, 12-16 Feb. (2017).
45. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Transparent Ceramic Doped with Eu²⁺, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, 10th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-10), 5-7 Taiwan (2016).
46. Optical and Scintillation Properties of Pr-doped 12CaO·7Al₂O₃ Single Crystals Grown by the FZ Method, N. Kumamoto, D. Nakauchi, **T. Kato**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IWIRM 12, 3-5 Dec. Japan (2016).
47. Dosimeter Properties of MgF₂:Eu Transparent Ceramic, F. Nakamura, **T. Kato**, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IWIRM 12, 3-5 Dec. Japan (2016).
48. Comparative study of undoped Al₂O₃ Transparent Ceramic and Single crystal on Dosimeter Properties, **T. Kato**, N. Kawaguchi, G. Okada, T. Yanagida, IWIRM 12, 3-5 Dec. Japan (2016).
49. Alpha-particle imaging with Eu³⁺ ions doped 35SrO-15Al₂O₃-50B₂O₃ glass scintillator, N. Kawaguchi, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, IWIRM 12, 3-5 Dec. Japan (2016).
50. Scintillation and Dosimeter Properties of MgO Transparent Ceramic Doped with C, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida Prime2016, Honolulu Oct.2-7 (2016).
51. Development and evaluation of scintillation properties of BaF₂ transparent ceramic **T. Kato**, G. Okada, K. Fukuda, T. Yanagida, 18th International Conference on Solid State Dosimetry, Munich, Germany July 3 - July 8 (2016)
52. Optical, scintillation and dosimeter properties of Y³⁺-doped MgO transparent ceramic, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, 18th International Conference on Solid State Dosimetry, Munich, Germany July 3 - July 8 (2016)
53. Dosimeter properties of CaO Transparent Ceramic prepared by SPS, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, ICOOPMA 2016, 6/12-17, Motreal, Canada (2016).
54. Scintillation properties of BaO-Al₂O₃-B₂O₃ glasses doped with Eu₂O₃, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, ICOOPMA 2016, 6/12-17, Motreal, Canada (2016).
55. Investigation of Ga₂O₃ crystal for scintillation detectors, T. Yanagida, G. Okada, N. Kawaguchi, D. Nakauchi, **T. Kato**, S. Yanagida, ICOOPMA 2016, 6/12-17, Motreal, Canada (2016).
56. Photoluminescence, Scintillation and Dosimeter properties of Transparent Ceramic and Single Crystal MgO, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, IWIRM 11, 4-7 Dec. Japan (2015).
57. Optical, Scintillation and Dosimeter properties of MgO Ceramic Doped with Cr³⁺, **T. Kato**, G. Okada, T. Yanagida, The 3rd International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors DFW 2015, 9-13 Nov., Texas, US (2015).

58. Optical, Scintillation and Dosimeter Properties of MgO Transparent Ceramic Doped with Mn²⁺, T. Kato, G. Okada, T. Yanagida, STAC-9 19-21 Oct., Tsukuba Japan (2015).

(3)国内学会発表

1. Eu 添加 Al₂O₃ 透明セラミックスの放射線検出特性, 河野直樹, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 日本セラミックス協会 2019 年年会 3/24-26 工学院大学 (2019).
2. SPS 法により作製した Sb 添加 Ca₃(PO₄)₂ 透明セラミックスの放射線応答特性, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 日本セラミックス協会 2019 年年会 3/24-26 工学院大学 (2019).
3. SPS 法により作製した透明セラミックス CsCl:Ag のラジオフォトルミネッセンス特性, 木村大海, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 日本セラミックス協会 2019 年年会 3/24-26 工学院大学 (2019).
4. SPS 法により作製した Eu 添加 Al₂O₃ 透明セラミックスの熱蛍光特性, 河野直樹, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
5. Ce 添加 BaO-P₂O₅-SiO₂ ガラスの光学及びシンチレーション特性, 佐溝隼大, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
6. La 含有ケイ酸塩ガラスの放射線誘起発光特性, 佐溝隼大, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
7. SPS 法を用いた Eu 添加 SiO₂ ガラスの作製および放射線誘起蛍光特性, 磯川裕哉, 木村大海, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
8. Ag 添加 CsCl 透明セラミックスの RPL 特性, 木村大海, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
9. Cs(Cl,Br)透光性セラミックの放射線誘起発光特性, 木村大海, 加藤 匠, 越水正典, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
10. Sb 添加 Ca₃(PO₄)₂ 透明セラミックスの放射線誘起発光特性, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
11. (ポスター賞) 無添加及び Tb 添加 MgAl₂O₄ 透明セラミックスのドシメータ特性, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
12. Al₂O₃ のドシメータ特性における比較研究, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
13. 放射線治療中の患部周辺線量を評価するための放射線誘起蛍光体と光ファイバーを用いた小型線量計の開発, 平田悠歩, 渡辺賢一, 山崎淳, 吉橋幸子, 瓜谷章, 古

- 場裕介, 松藤成弘, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 2019 年応用物理学会春季講演会, 3/9-12 東工大 (2019).
14. Tb 添加 MgAl₂O₄ 透明セラミックスのドシメータ特性, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 第 57 回セラミックス基礎討論会 1/16-17 仙台国際会議場 (2019).
 15. 放電プラズマ焼結法により作製した Cs(Br,Cl)透光性セラミックのシンチレーションおよびドシメータ特性, 木村大海, 加藤 匠, 越水正典, 河口範明, 柳田健之, 第 57 回セラミックス基礎討論会 1/16-17 仙台国際会議場 (2019).
 16. SPS 法により作製した Eu 添加 CsBr 透光性セラミックの放射線誘起蛍光特性, 木村大海, 加藤 匠, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 日本電子材料技術協会 第 55 回秋期講演大会 11/8 (2018).
 17. MgO 透明セラミックスの熱刺激蛍光特性, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 第 13 回次世代先端光科学研究会 10/4 静岡大 (2018).
 18. Mn 添加 CaF₂ 透明セラミックスの熱刺激蛍光特性, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 第 13 回次世代先端光科学研究会 10/4 静岡大 (2018).
 19. (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Sr_xBr₄ 有機無機化合物のシンチレーション特性, 赤塚雅紀, 河野直樹, 加藤 匠, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 第 13 回次世代先端光科学研究会 10/4 静岡大 (2018).
 20. 光ファイバー型小型線量計の放射線治療時の線量測定に向けた検討, 平田悠歩, 渡辺賢一, 山崎淳, 吉橋幸子, 瓜谷章, 古場裕介, 松藤成弘, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 21. Y₃Al₅O₁₂(YAG):Ce 結晶の熱蛍光特性の LET 依存性, 越水正典, 岡田豪, 平田悠歩, 中内大介, 加藤 匠, 河口範明, 渡辺賢一, 古場裕介, 藤本裕, 柳田健之, 浅井圭介, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 22. BaBr₂: Eu 透光性セラミック及び単結晶の輝尽蛍光特性比較, 木村大海, 加藤 匠, 中内大介, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 23. Eu 添加 BaO-Al₂O₃-P₂O₅ ガラスの光学及びシンチレーション特性, 佐溝隼大, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 24. Ce 添加 BaO-Al₂O₃-P₂O₅ ガラスのシンチレーション及びドシメータ特性, 佐溝隼大, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 25. Eu 添加 AlN セラミックの熱蛍光特性, 小野田裕介, 木村大海, 加藤 匠, 福田健太郎, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 26. Eu 添加 SrF₂ 透光性セラミックのシンチレーション特性, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 福田健太郎, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名

- 古屋国際会議場 (2018).
27. Ce 添加 $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-AlPO}_4$ ガラスのシンチレーション及びドシメータ特性, 赤塚雅紀, 篠崎健二, 中内大介, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 28. Cu 添加 CsBr 透明セラミックスの TSL 及び OSL 特性, 木村大海, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 29. Mg 添加 Al_2O_3 透明セラミックスのドシメータ特性, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
 30. Eu 添加リン酸塩ガラスのシンチレーション特性, 佐溝隼大, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム 9/5-7 吊工大 (2018)
 31. SPS 法によって作製した無添加及び Eu 添加 AlN セラミックのドシメータ特性評価, 小野田裕介, 木村大海, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 福田健太郎 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム 9/5-7 吊工大 (2018)
 32. SPS 法によって作製した透明セラミック $\text{SrBr}_2\text{:Eu}$ のシンチレーション特性, 木村大海, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム 9/5-7 吊工大 (2018)
 33. SPS 法により作製した Mg 添加 Al_2O_3 透明セラミックの放射線応答特性, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之 日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム 9/5-7 吊工大 (2018)
 34. MgO 透明・上透明セラミックスにおけるドシメータ特性の比較, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 次世代放射線シンポジウム 2018, 8/6-8 白浜 (2018).
 35. Ce 添加リン酸塩ガラスの放射線誘起発光特性, 佐溝隼大, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 次世代放射線シンポジウム 2018, 8/6-8 白浜 (2018).
 36. Eu-Sr-Al-B-O 系ガラスと CCD 固体撮像素子を用いた α 線イメージング, 河口範明, 加藤 匠, 岡田豪, 藤本裕, 柳田健之, 次世代放射線シンポジウム 2018, 8/6-8 白浜 (2018).
 37. 無添加及び Eu 添加 AlN セラミックの放射線誘起蛍光特性, 小野田裕介, 木村大海, 加藤 匠, 福田健太郎, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 次世代放射線シンポジウム 2018, 8/6-8 白浜 (2018).
 38. 希土類添加塩化セシウム透光性セラミックスの放射線応答特性, 木村大海, 加藤 匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 次世代放射線シンポジウム 2018, 8/6-8 白浜 (2018).
 39. 光刺激蛍光体を用いた光ファイバー型小型線量計のネオン線に対する基礎的な応答の評価, 平田悠歩, 渡辺賢一, 山崎淳, 吉橋幸子, 瓜谷章, 古場裕介, 松藤成弘, 加藤 匠, 河口範明, 柳田健之, 次世代放射線シンポジウム 2018, 8/6-8 白浜 (2018).
 40. X-ray induced luminescence properties of Ce-doped $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glases, H. Samizo,

- T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida**, 第 50 回日本セラミックス協会ガラス部会夏季若手セミナー, 7/30-8/1 大阪 (2018).
41. 透明セラミックスおよび単結晶 Tl 添加 CsBr のシンチレーション特性比較, 木村 大海, 中村 文耶, **加藤 匠**, 中内 大介, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 42. Tl 濃度の異なる透明セラミックス CsBr:Tl のシンチレーション特性, 木村 大海, 中村 文耶, **加藤 匠**, 中内 大介, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 43. 透明セラミックス CsCl:Ce のシンチレーション特性, 木村 大海, 中村 文耶, **加藤 匠**, 中内 大介, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 44. 二次元量子閉じ込め型シンチレータ $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Sr_xBr_4$ の開発, 赤塚 雅紀, 河野 直樹, 中内 大介, **加藤 匠**, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 45. Ce 添加 BaO-P₂O₅ ガラスのシンチレーション及びドシメータ特性, 佐溝 隼大, **加藤 匠**, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 46. Ce 添加 BaO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスのシンチレーション特性, 佐溝 隼大, **加藤 匠**, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 47. (Poster Award 受賞) Ce 添加 BaF₂-Al₂O₃-B₂O₅ ガラスの放射線誘起発光特性, 佐溝 隼大, **加藤 匠**, 岡田 豪, 河口 範明, 篠崎 健二, 正井 博和, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 48. SPS 法により作製した Tb 添加 MgO 透明セラミックスのドシメータ特性, 河野 直樹, **加藤 匠**, 河口 範明, 岡田 豪, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 49. (放射線分科会ポスター賞受賞) Pr 添加 CaYAl₃O₇ 単結晶の光学およびシンチレーション特性評価, 熊本 成美, **加藤 匠**, 中内 大介, 河野 直樹, 岡田 豪, 藤本 裕, 河口 範明, 越水 正典, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 50. 酸化ガリウム単結晶およびセラミックスのシンチレーション特性評価, 臼井 雄輝, **加藤 匠**, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 51. 無添加 Li₂CO₃ によるラジオフォトルミネッセンス, 中村 文耶, **加藤 匠**, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
 52. 透明セラミックス SrS のドシメータおよびシンチレータ特性, 中村 文耶, **加藤 匠**, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-

- 20, 早稲田大 (2018).
53. Eu 添加透明セラミックス MgF_2 のドシメータ特性, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 福田 健太郎, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
54. Ce 添加 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 単結晶のシンチレーション特性, 加藤 匠, 臼井 雄輝, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
55. Sr_2CeO_4 セラミックスの X 線誘起発光特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 藤本 裕, 越水 正典, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
56. Ce 添加 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスのドシメータ特性, 加藤 匠, 平野 翔太郎, 佐溝 隼大, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 篠崎 健二, 正井 博和, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
57. 光ファイバーを用いた小型線量計で用いる複数の蛍光体に関する検討, 平田 悠歩, 山崎 淳, 渡辺 賢一, 吉橋 幸子, 瓜谷 章, 古場 裕介, 松藤 成弘, 加藤 匠, 中村 文耶, 河口 範明, 柳田 健之, 福田 健太郎, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
58. 無添加セラミックス Li_2CO_3 の RPL 特性, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).
59. FZ 法により合成した Pr 添加 CaYAl_3O_7 単結晶のシンチレーションおよび光学特性, 熊本 成美, 加藤 匠, 中内 大介, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 河野 直樹, 藤本 裕, 越水 正典, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).
60. Sr_2CeO_4 セラミックスのシンチレーション特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 越水 正典, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).
61. Tb 添加 MgO 透明セラミックスのドシメータ特性, 河野 直樹, 加藤 匠, 河口 範明, 岡田 豪, 柳田 健之, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).
62. 放電プラズマ焼結法により作製した透明セラミックス CsBr:Tl のシンチレーション特性, 木村 大海, 中村 文耶, 加藤 匠, 中内 大介, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).
63. 融液急冷法で作製した Ce 添加 $\text{BaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_5$ ガラスのシンチレーション及びドシメータ特性, 佐溝 隼大, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 篠崎 健二, 正井 博和, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).
64. 放電焼結プラズマ法により作製した Tl 添加 CsBr 透明セラミックスのシンチレーション特性 木村 大海, 中村 文耶, 加藤 匠, 中内 大介, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 56 回セラミックス基礎討論会, 1/11-12 つくば (2018).
65. 放電焼結プラズマ法で作製した Sc 添加 Al_2O_3 の放射線検出器特性, 柳田 健之, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 第 56 回セラミックス基礎討論会, 1/11-12 つくば (2018).

66. 透明セラミックおよび単結晶 Eu 添加 CsBr におけるドシメータ特性, 木村 大海, 中村 文耶, 加藤 匠, 中内 大介, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 28 回光物性研究会, 12/8-9, 京大宇治キャンパス (2017)
67. $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ セラミックスにおけるラジオフोटルミネッセンス特性, 浅田 将太, 岡田 豪, 加藤 匠, 中村 文耶, 河野 直樹, 河口 範明, 柳田 健之, 第 28 回光物性研究会, 12/8-9, 京大宇治キャンパス (2017)
68. Ce 添加 $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$ ガラスのシンチレーション特性およびドシメータ特性, 佐溝 隼大, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 28 回光物性研究会, 12/8-9, 京大宇治キャンパス (2017)
69. (invited) 粒子線計測に向けた透明セラミックスシンチレーターの開発, 河口 範明, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 柳田 健之, 第 12 回次世代先端光科学研究会 静岡大 11/13 (2017)
70. (invited) 弗化物透明セラミックスのシンチレーション特性, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 12 回次世代先端光科学研究会 静岡大 11/13 (2017)
71. (invited) アルカリハライド透明セラミックスの放射線応答特性, 木村 大海, 中村 文耶, 加藤 匠, 中内 大介, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之 第 12 回次世代先端光科学研究会 静岡大 11/13 (2017)
72. 透光性セラミックス SrF_2 の放射線誘起蛍光特性, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 福田 健太郎, 第 12 回次世代先端光科学研究会 静岡大 11/13 (2017)
73. 中性子検出用 Li-Ce 系複合フッ化物セラミックスの開発, 河口 範明, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 柳田 健之, 第 12 回次世代先端光科学研究会 静岡大 11/13 (2017)
74. Eu 添加 Ca_2SiO_4 のラジオフोटルミネッセンス, 浅田 将太, 岡田 豪, 加藤 匠, 中村 文耶, 河野 直樹, 河口 範明, 柳田 健之, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム 9/19-21 神戸大 (2017)
75. SPS 法によって作製した透明セラミックス SrS のドシメータ特性, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河野 直樹, 河口 範明, 柳田 健之, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム 9/19-21 神戸大 (2017)
76. SPS 法により合成した Ca 添加 MgO 透明セラミックスのドシメータ特性, 熊本 成美, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム 9/19-21 神戸大 (2017) (優秀ポスター賞受賞)
77. SPS 法により作製した C 添加 Al_2O_3 透明セラミックの放射線応答特性, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム 9/19-21 神戸大 (2017)
78. SPS 法によって作製した透明セラミックス CsBr のドシメータ特性, 木村 大海, 中村 文耶, 加藤 匠, 中内 大介, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 日

- 本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム 9/19-21 神戸大 (2017)
79. 融液急冷法で作製した Ce 添加 $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ ガラスのシンチレーション特性 佐溝 隼大, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム 9/19-21 神戸大 (2017)
 80. FZ 法で合成した Dy 添加 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶のシンチレーションおよび光学特性, 熊本 成美, 中内 大介, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 81. Ca を添加した MgO 透明セラミックスのドシメータ特性, 熊本 成美, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 82. 無添加セラミックス Na_2CO_3 によるラジオフォトルミネッセンス (RPL), 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河野 直樹, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 83. Ce 添加透明セラミックス MgF_2 のドシメータ特性, 中村 文耶, 加藤 匠, 福田 健太郎, 岡田 豪, 河野 直樹, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 84. Eu 添加透明セラミックス CaF_2 のシンチレーションおよびドシメータ特性の評価, 中村 文耶, 加藤 匠, 福田 健太郎, 岡田 豪, 河野 直樹, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 85. $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ 結晶化ガラスのシンチレーション特性, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 正井 博和, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 86. 透光性セラミックス SrF_2 のシンチレーション特性, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 福田健太郎, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 87. C 添加 Al_2O_3 透明セラミックのドシメータ特性, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 平田 悠歩, 山崎 淳, 渡辺 賢一, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017). (Poster award 受賞)
 88. Ce 添加 $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ ガラスのシンチレーション特性, 佐溝 隼大, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 89. 透明セラミックスおよび単結晶 CsBr のドシメータ特性比較, 木村 大海, 中村 文耶, 加藤 匠, 中内 大介, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017). (放射線分科会ポスター賞受賞)
 90. ラジオフォトルミネッセンス特性を有する $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$, 浅田 将太, 岡田 豪, 加藤 匠, 中村 文耶, 河野 直樹, 河口 範明, 柳田 健之, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
 91. Eu 添加ストロンチウムアルミノホウ酸塩ガラスのシンチレーション特性, 河口

- 範明, 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 藤本 裕, 柳田 健之, 第 78 回応用物理学会
秋季学術講演会 9/5-8 博多 (2017).
92. Li-Ce 系複合フッ化物セラミックスのシンチレーション特性, 河口 範明, 加藤 匠,
河野 直樹, 岡田 豪, 福田 健太郎, 柳田 健之, 第 78 回応用物理学会秋季学術講
演会 9/5-8 博多 (2017).
93. 放射線照射による Ag 添加 $\text{NaPO}_3\text{-BPO}_4$ ガラスの発光特性変化, 加藤 匠, 河野 直
樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 49 回ガラス部会夏季若手セミナー 8/22-
24 小樽 (2017).
94. 炭素添加 Al_2O_3 透明セラミックスのドシメータ材料への応用, 加藤 匠, 河野 直
樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 平田 悠歩, 山崎 淳, 渡辺 賢一, 次世代放射
線シンポジウム 8/17-19 静岡大学 (2017).
95. SPS 法により作製した Al_2O_3 透明セラミックのドシメータ特性, 加藤 匠, 岡田
豪, 河口 範明, 柳田 健之, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学
2017.3.17-19
96. FZ 法で作製した Tb 添加 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶の光学及び放射線応答特性, 熊本
成美, 中内 大介, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之 日本セラミックス協
会 2017 年年会, 日本大学 2017.3.17-19
97. SPS 法によって作製した透明セラミックス MgF_2 のドシメータ特性, 中村 文耶,
加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 福田 健太郎, 日本セラミックス協会
2017 年年会, 日本大学 2017.3.17-19
98. プラセオジム添加フッ化カルシウム結晶の放射線励起発光特性, 河口 範明, 加藤
匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 福田 健太郎, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講
演会, 2017.3.16
99. 無添加 Al_2O_3 透明セラミックのドシメータ特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明,
柳田 健之, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16
100. ツリウム添加フッ化カルシウム結晶の真空紫外シンチレーション特性, 河口 範
明, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 福田 健太郎, 2017 年 第 64 回応用物理学会春
季学術講演会, 2017.3.16
101. Ce 添加 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスのシンチレーション特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口
範明, 柳田 健之, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16
102. Ce 添加 CaO セラミックスの放射線応答特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田
健之, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16
103. 無添加透明セラミックス ZnS のシンチレーションおよびフォトルミネッセンス特
性の評価, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 2017 年 第 64 回
応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16
104. Tb を添加した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド単結晶のシンチレーション, 光学お
よび熱蛍光特性, 熊本 成美, 中内 大介, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健
之, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16

- 105.透明セラミックス MgF_2 のドシメータ特性の評価, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 福田 健太郎, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16
- 106.Scintillation of Al_2O_3 ceramic activated by Sc^{3+} , Athirah Nurul, Kato Takumi, Okada Go, Kawaguchi Noriaki and Yanagida Takayuki, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16 Mar. 2017
- 107.Nd 添加透明セラミックス CaF_2 のシンチレーションおよびドシメータ特性の評価, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 福田 健太郎, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16
- 108.Sm 添加 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 単結晶の放射線応答特性, 熊本 成美, 中内 大介, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.16
- 109.(招待講演) Eu 添加 MgO 透明セラミックスのシンチレーション特性, 河口 範明, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.14
- 110.ユーロピウム添加ストロンチウムアルミノホウ酸塩ガラスのシンチレーション特性, 河口 範明, 加藤 匠, 岡田 豪, 藤本 裕, 柳田 健之, 第 11 回次世代先端光科学研究会, 静岡大学 2016.12.20
111. MgO 透明セラミック及び単結晶の放射線応答特性の比較, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 11 回次世代先端光科学研究会, 静岡大学 2016.12.20
- 112.希土類を添加した $C12A7$ 単結晶の光及び放射線物性の系統的研究, 熊本 成美, 中内 大介, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 11 回次世代先端光科学研究会, 静岡大学 2016.12.20
- 113.Eu 添加アルカリ土類アルミノホウ酸塩ガラスの放射線励起発光, 河口 範明, 加藤 匠, 岡田 豪, 藤本 裕, 柳田 健之, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟市 朱鷺メッセ, 2016/9/13-16.
- 114.C 添加による MgO 透明セラミックスのドシメータ特性改善, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟市 朱鷺メッセ, 2016/9/13-16.
- 115.透明セラミックス CaF_2 のシンチレーションおよびドシメータ特性の評価, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 福田 健太郎, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟市 朱鷺メッセ, 2016/9/13-16. 8.
- 116.Eu 添加 $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$ ガラスの放射線応答特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟市 朱鷺メッセ, 2016/9/13-16. 15.
- 117.Eu 添加 CaO セラミックスのシンチレーション特性評価, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟市 朱鷺メッセ, 2016/9/13-16.

- 118.SPS 法によって作製した透明セラミックス CaF_2 のドシメーター特性, 中村 文耶, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 福田健太郎 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 広島大 9.7-9 (2016)
- 119.Eu 添加 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの熔融急冷法による作製とシンチレーション特性評価, 河口 範明, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 藤本 裕, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 広島大 9.7-9 (2016)
- 120.SPS 法にて作製した透明セラミックス及び単結晶 BaF_2 のシンチレーション特性の比較, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 福田 健太郎, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 広島大 9.7-9 (2016)
- 121.SPS 法で作製した無添加ジルコニアの放射線計測特性, 辰巳 浩規, 加藤 匠, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 広島大 9.7-9 (2016)
- 122.透明セラミック BaF_2 のシンチレータ特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 東工大 2016.3.19-22
- 123.SPS によって作製した透明セラミック CaO のドシメーター特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 東工大 2016.3.19-22
- 124.Y 添加透明セラミック MgO のドシメーター特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 東工大 2016.3.19-22
- 125.SPS 法によって作製した Y 添加透明セラミック MgO のドシメーター特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 日本セラミックス協会 2016 年年会 早稲田大 2016.3.14-16
- 126.透明セラミックおよび単結晶 MgO のドシメーター特性, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 第 26 回光物性研究会 神戸大 2015.12.11-12
- 127.SPS 法によって作製した MgO セラミックのドシメーター特性, 加藤 匠, 柳田 健之, 岡田 豪, セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム 2015.9.16-19
- 128.透明セラミックおよび単結晶 MgO のドシメーター特性, 加藤 匠, 柳田 健之, 岡田 豪, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋国際会議場 2015.9.13-16

(4) 受賞

1. 加藤 匠, 河口 範明, 柳田 健之, 無添加及び Tb 添加 MgAl_2O_4 透明セラミックスのドシメータ特性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 放射線分科会学生ポスター賞 (2019)
2. 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之, 平田 悠歩, 山崎 淳, 渡辺 賢一, C 添加 Al_2O_3 透明セラミックのドシメータ特性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 Poster Award (2017)
3. 加藤 匠 平成 29 年度奈良先端科学技術大学院大学優秀学生表彰 (2017)
4. 加藤 匠, 河野 直樹, 岡田 豪, 河口 範明, 柳田 健之 弗化物透明セラミックス

のシンチレーション特性 第12回次世代先端光科学研究会 若手奨励賞 (2017)

5. 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, 福田 健太郎 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム 優秀ポスター賞 SPS法にて作製した透明セラミックス及び単結晶BaF₂のシンチレーション特性の比較
6. 2015.12.6 Photoluminescence, Scintillation and Dosimeter properties of Transparent Ceramic and Single Crystal MgO, T. Kato, G. Okada, T. Yanagida IWIRM 第一位ポスター賞

(5) 特許

1. 特開 2017-122588 (2017.7.13) (NAIST:加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之)

(6) 科学研究費補助金など外部資金等獲得実績

1. NEC C&C 財団 2018年度後期 国際会議論文発表者助成
2. 日本学術振興会 特別研究員 DC1 (面接免除)
3. 村田学術振興財団 海外派遣助成
4. ホソカワ粉体工学振興財団 研究者育成の援助

謝辞

本論文を提出するにあたり、多くの方々の御支援がありました。この場を借りて皆様に厚く御礼を申し上げたいと思います。

研究室の一期生として、センシングデバイス研究室に配属され、研究内容も環境も変化した中で、指導教官である柳田先生にご迷惑をかけることも多々ありましたが、約四年間根気強くご指導いただきありがとうございました。柳田先生のご厚意とご指導方針により、数多くの学会参加や論文執筆をさせていただき、その都度、添削をしていた抱いた事に、深く感謝しております。また、学会参加や論文執筆などのプレイヤーという側面だけでなく、研究費の調達や後輩の指導などのマネージャーという側面に関しても熱心にご指導いただきありがとうございました。この二つは、学者の世界だけでなく社会一般においても必要とされる能力であり、学生の中にそれらの重要性を教えていただけたことは私にとって財産です。この四年間の経験全てが、他の研究室ではなかなか味わえるものではなく、これは指導教官が柳田先生であったからこそであり、あらゆることに対する私の普通感間違いなく向上したと自分自身感じております。河口先生は2016年4月から准教授として赴任され、私は三年の間、ご指導いただきました。熱心なご助言や研究に対する鋭いご指摘をいただくとともに、ポジティブなマインドやいかに仕事を効率的にこなすかなどの大切さを強く認識させて頂きました。私がこの分野において右も左もわからないような状況の中、岡田先生には主に論文や国際学会時の英語添削でお世話になり、さらには、先生の厳しいご指導により本研究テーマで特許を取得する事が出来ました。河野先生は2017年の3月に着任され、2018年の1月にはご栄転されたため、短い期間でありましたが、河野先生の学生に対して真摯に向き合う教育姿勢やストイックな研究姿勢などは非常に勉強になりました。本研究を遂行するにあたり、フッ化物セラミックス作製のための原料粉末を提供して下さったトクヤマ社の福田様、SEM像の取得にご協力いただいた奈良先端大技術職員の小池様にも厚く御礼申し上げます。そして、本論文の審査過程におきまして貴重なご指導、ご指摘をいただきました情報機能素子科学研究所の浦岡行治教授と量子物性科学研究所の柳久雄教授に深謝申し上げます。

柳田先生をはじめとした教員の方々の熱心なご指導によって数多くの学会に参加することができましたが、その度に旅費などの申請書類を作成して頂いた秘書さんに感謝申し上げます。また、秘書さんは将来のことを案じて、私が学生であるにもかかわらず旅費申請等の一部の事務作業を体験させてくださいました。誠にありがとうございました。センシングデバイス研究室の共同研究者である東北大学の越水先生、藤本先生、産総研の正井先生、篠崎先生は、学会等でお会いした際には、博士論文の内容だけでなく、今後の研究方針にも影響を与えるような貴重なご意見をくださり、誠に感謝しております。約四年間、センシングデバイス研究室の学生として過ごす中で、共に研究活動を行った同期の大矢くん、久良くん、小島さん、辰巳くん、中内くん、森くん、そして後輩の井頭くん、臼井くん、熊本さん、中村くん、平野くん、Athirah

さん、赤塚くん、浅田くん、磯川くん、小川くん、木村くん、佐溝くん、吉田くん、小野田くん、白鳥くん、福嶋くん、Prom くんにご心から感謝いたします。特に、中内くんには博士前期課程から後期課程まで同期として、色々とお世話になりました。中内くんがいなければ、ここまで研究のモチベーションを維持することは難しかったかもしれません。ここに感謝の意を表します。

最後に、研究を主体とする生活を送る中で、後方からサポートをしていただいた家族と親族一同に感謝申し上げます。

以上に述べました方々および、ご氏名を挙げることを略させていただきました方々にも、心より厚くお礼申し上げます。