

Ce 添加  $\text{ASiO}_3$  (A=Ca, Sr, Ba) 単結晶の作製  
および放射線誘起蛍光特性の評価

博士学位論文

中村文耶

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学領域 量子物理工学研究室

指導教員：柳田健之 教授

2022 年 3 月 17 日提出

## 目次

第1章 緒言 .....	1
1.1. はじめに .....	1
1.2. 放射線物理の基礎 .....	6
1.2.1. 放射線の種類 .....	6
1.2.2. 放射線と物質の相互作用 .....	7
1.3. 放射線計測 .....	9
1.3.1. 放射線計測における検出器の分類 .....	9
1.3.2. シンチレータの発光メカニズム .....	11
1.3.3. シンチレータの応用と求められる特性 .....	14
1.3.4. ドシメータ材料の発光メカニズム .....	16
1.3.5. ドシメータ材料の応用と求められる特性 .....	18
1.3.6. 入射放射線に対するエネルギー保存則 .....	20
1.3.7. 光検出器 .....	23
1.4. 発光中心について .....	26
1.4.1. 希土類元素 .....	26
1.4.2. $\text{Ce}^{3+}$ の蛍光特性 .....	28
1.5. A-(Al, Si)-O (A = Ca, Sr, Ba) 系材料の放射線誘起蛍光特性 .....	29
1.6. 本論文の目的 .....	30
参考文献 .....	34
第2章 実験方法 .....	42
2.1. サンプル .....	42
2.1.1. 単結晶育成 .....	42
2.1.2. 相の同定方法 .....	43
2.1.3. 吸収スペクトル .....	44
2.2. PL 特性評価 .....	44
2.2.1. PL エミッションマップ及び絶対量子収率の測定方法 .....	44
2.2.2. PL 減衰曲線の測定方法 .....	45
2.3. シンチレーション特性の評価 .....	47
2.3.1. シンチレーションスペクトルの測定方法 .....	47
2.3.2. シンチレーション減衰曲線の測定方法 .....	47
2.3.3. パルス波高スペクトルの測定方法 .....	48
2.4. TSL 特性の評価 .....	50
2.4.1. TSL グローカーブの測定方法 .....	50
2.4.2. TSL グローカーブの解析方法 .....	50
2.4.3. TSL 線量応答特性の評価方法 .....	53
参考文献 .....	54

第3章 Ce 添加 BaSiO <sub>3</sub> 単結晶の放射線誘起蛍光特性 .....	55
3.1. 緒言 .....	55
3.2. サンプル .....	55
3.3. PL 特性評価 .....	58
3.4. シンチレーション特性評価 .....	60
3.5. TSL 特性評価 .....	62
3.6. 小括 .....	65
参考文献 .....	66
第4章 Ce 添加 SrSiO <sub>3</sub> 単結晶の放射線誘起蛍光特性 .....	68
4.1. 緒言 .....	68
4.2. サンプル .....	68
4.3. PL 特性評価 .....	71
4.4. シンチレーション特性評価 .....	73
4.5. TSL 特性評価 .....	77
4.6. 小括 .....	80
参考文献 .....	81
第5章 Ce 添加 CaSiO <sub>3</sub> 単結晶の放射線誘起蛍光特性 .....	83
5.1. 緒言 .....	83
5.2. サンプル .....	83
5.3. PL 特性評価 .....	86
5.4. シンチレーション特性評価 .....	89
5.5. TSL 特性評価 .....	91
5.6. 小括 .....	95
参考文献 .....	96
第6章 総括と今後の展望 .....	98
6.1. 総括 .....	98
6.2. 今後の展望 .....	101
研究業績 .....	103
謝辞 .....	111

## 第1章 緒言

### 1.1. はじめに

最初に発見された放射線は X 線であり、1895 年にドイツ Wuerzburg 大学のレントゲンによって発見された。レントゲンは、高電圧を印加した陰極線管を用いた実験をしていた際、陰極線管で生じる蛍光が外部に漏れないように遮蔽していたにも関わらず、陰極線管の外側にある蛍光板が発光する現象を偶然に発見した。この現象からレントゲンは、陰極線管から目に見えない透過性のある何らかの放射線が出ていると結論づけ、この放射線を「未知の線」という意味で X 線と名付けた。その後、1895-1896 年にかけて以下の X 線の性質が明らかにされた[1]。

- X 線は陰極線が管壁のガラスに当たり最も強く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。つまり密度が大きい物質ほど遮蔽効果大きい。
- 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 線の発見以降も、ベクレル[2]、キュリー夫人[3]、ラザフォード[4]などにより研究が行われ、放射線の中でも磁場による影響が異なることが明らかになった。それら放射線は、磁場により簡単に曲げられないもの、簡単に曲げられるもの、全く曲げられないものに分類され、それぞれ  $\alpha$  線、 $\beta$  線、 $\gamma$  線と名付けられた。

研究が進むにつれ、放射線は多くの分野で活用されてきた。その一方で放射線を取り扱う人々に骨肉腫や白血病といった、放射線による障害が広く知られるようになった。このような放射線による障害を防ぐためには、放射線の検出および定量的に計測する技術が必要である。放射線検出器には多くの場合、蛍光体が使われており、このような蛍光体は大きく「シンチレータ」と「ドシメータ材料」の 2 種類に分類される。詳細は後述するとして、ここではそれら蛍光体の簡単な説明と歴史について示す。

蛍光には、カソードルミネッセンス、化学発光、生物発光など励起源・現象に応じて様々な現象が存在するが、このうち放射線励起によるものをシンチレーションと呼ぶ。シンチレータはシンチレーションを示す物質のことであり、放射線のエネルギーを吸収して低エネルギーの光子に瞬時に変換する機能を持つ。シンチレータを用いた放射線検出器の模式図を図 1.1 に示す。シンチレータからの光子は、光電子増倍管 (Photo-Multiplier Tube, PMT) などの光検出器 (分野によっては受光素子、光電変換素

子などとも呼ばれる) で電子に変換される。変換された電子は増幅や整形など電氣的に処理され、コンピュータに送られて分析される。



図 1.1 シンチレータを用いた放射線検出器の模式図。

シンチレータには、物質の三態に対応して固体、液体状のものが存在するが、液体の用途は限定的であり、広く用いられているものは固体である。気体もシンチレーションを示すが、あまり用途がなく、実用はごく一部ではあるが、Xeなどが使われている。一方で自然現象としては幾つか確認されており、例えばオーロラは、太陽からの高エネルギー粒子が、大気上空の酸素や窒素分子を励起して発光させているため、現象としてはシンチレーションと考えられる。こういった状況のため、本論文では固体シンチレータを扱う。ここで固体シンチレータは、無機および有機シンチレータに分類される。これらのうち、用途が広く、中心的に用いられているものは、前者の無機シンチレータである。有機シンチレータは、構成元素が C、H、O などの軽元素が中心であるため、計測可能な放射線種が限られるため、結果として特定の用途に用いられている。一方で無機シンチレータは、密度、原子番号的な意味で様々な元素の構成が可能であるため、用途に合わせて研究開発が盛んである。

主な無機シンチレータ発見の歴史を図 1.2 に示す[5]。シンチレータの開発初期には、天然蛍光体やハロゲン化アルカリ材料を中心に、比較的単純な化学組成のシンチレータが検討されていた。最初に工業化されたシンチレータである NaI:Tl は、1948 年に Hofstadter によって発見された[6]。NaI:Tl は大口径結晶の育成技術の確立により低コスト化が達成されており、また多くの標準計測系が NaI:Tl を用いる前提で設計されたことから、現在も広く利用されている。その一方で NaI:Tl は潮解性が激しいため、パッケージが必要であり、検出器や装置を設計する際には形状自由度が大きく損なわれてしまう。またこれは NaI:Tl と同じハロゲン化物である CsI:Tl でも同様である。この当時はハロゲン化物が中心に研究が行われていたが、恐らくは光検出器側の感度があまり高くなかったため、信号の検出には高発光量であることが必須条件であったためと推察される。

ハロゲン化物には潮解性の問題があるため、これを示さない高性能なシンチレータとして、1973 年に Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> が開発された[7]。それ以降は、複雑な組成を持つ絶縁体の母材に Ce を添加した材料を用いるのが、新規シンチレータ開発の標準的な手法となっている。シンチレータの特性は、応用製品である放射線検出器の性能に直結することから、既存のシンチレータを上回る特性を有するシンチレータの研究開発が現在も精力的に続けられている。このように様々なシンチレータが開発される中で、その

応用も進められており、陽電子放出断層撮影 (Positron Emission Tomography, PET) や X 線コンピュータ断層撮影 (Computed Tomography, CT) などの医療用装置にシンチレータが使用されている[8,9]。また医療分野以外にも、セキュリティ[10]、地下資源探査[11,12]、高エネルギー物理学[13]、など、様々な分野でシンチレータが利用されている。

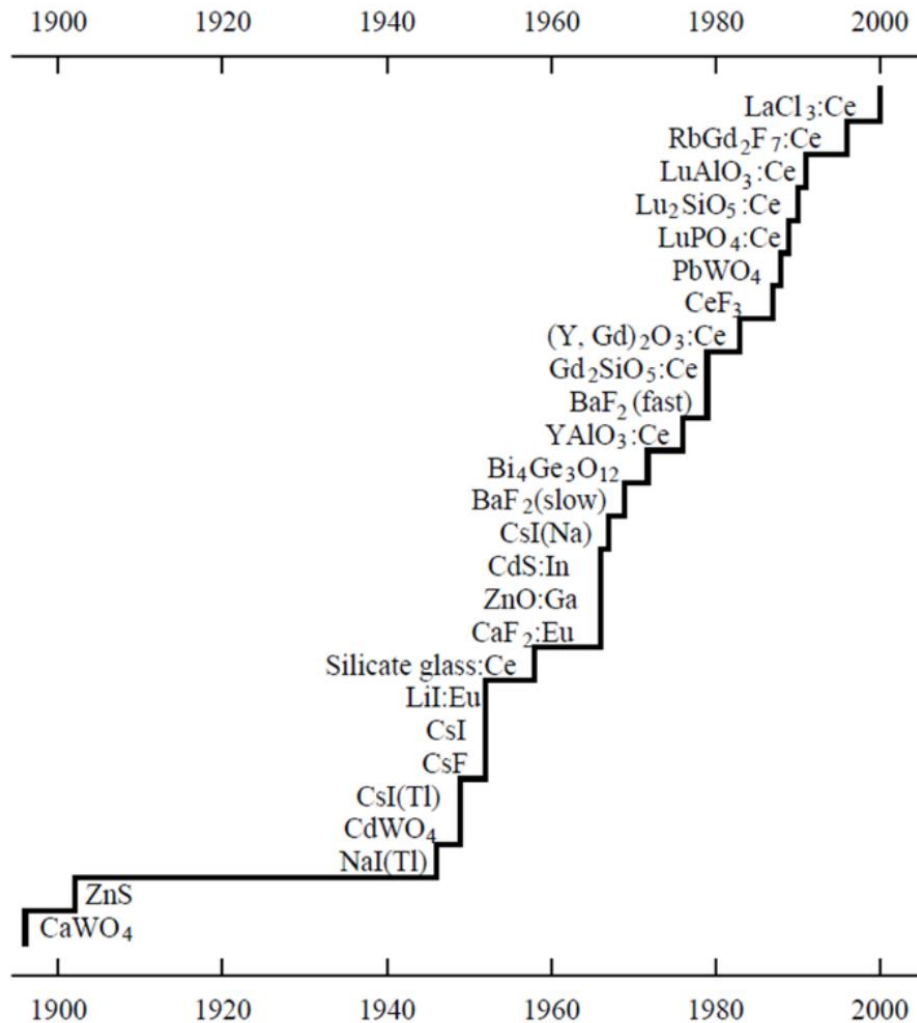


図 1.2 主な無機シンチレータ発見の歴史[5]。

シンチレータとは対照的に、ドシメータ材料は入射した放射線エネルギーを一定期間蓄積しておく機能を持つ。ドシメータ材料には主に半導体や蛍光体が用いられており、本論文では、蛍光体型ドシメータ材料のみを扱う。蛍光体型ドシメータ材料が示す発光、つまり蓄積型発光は大きく、熱刺激により読み出す **thermally-stimulated luminescence (TSL)** [14]、光刺激により読み出す **optically-stimulated luminescence (OSL)** [15]、放射線により誘起された、意図的に導入した不純物元素もしくは合成プロセス中で意図せず導入された格子欠陥起因の発光中心において、価数の変化によって生じ

る蛍光を読み出す radio photoluminescence (RPL) [16]の3つに分類される。ドシメータ材料の主な応用は個人線量計であり、その変遷について以下に述べる。

最も古い線量計はフィルムバッジであり、放射線フィルムの感光作用を利用し放射線を測定する。なお、廃液による環境汚染問題のため、フィルムバッジは現在使用されていない。蛍光体型ドシメータ材料を用いた線量計は、1951年に銀添加リン酸塩ガラスのRPLが発見されたことを始まりとする[17]。この発見の後、横田氏によってガラス組成の基礎研究が行われた[16]。改良されたリン酸塩ガラス線量計が1963年にJISに採用され、1970年代にはフィルムバッジに代わる個人線量計として実用化された。また1960年代後半には、このリン酸ガラス線量計以外にも、 $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$  や  $\text{LiF}$  などのTSL線量計が実用化されている[18]。OSLは、1889年にLenardによって発見されていたが、放射線ではなく、赤外光の検出に利用されていた[19]。その後、レーザー技術の進歩によりOSLは放射線の検出にも利用されるようになったが、感度が高くないため、当初は主に高線量のモニタリング装置に利用された。現在では、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  のような高感度のOSLを示すドシメータ材料が発見されたため、低線量のモニタリング用途にも使用されている。

図1.3に個人被ばく線量計の内部写真を示す[20]。一般的に個人被ばく線量計は、図1.3に示すように、各種放射線を分離測定するため、いくつかのフィルタを備えている。線量計は、図1.4に示す工程を経て、複数回使用することができる。使用済みの線量計は測定施設に送られ、線量情報が読み出しされる。その後、線量計はアニールによりリセットされ、再び使用される。我が国の場合、一般的には月に一回程度、所属機関が放射線業務従事者分の線量計を取りまとめて測定業者に送り、測定およびリセット処理を行い、再び各機関の放射線業務従事者に配布される流れとなっている。



図 1.3 個人被ばく線量計の構造[20]。

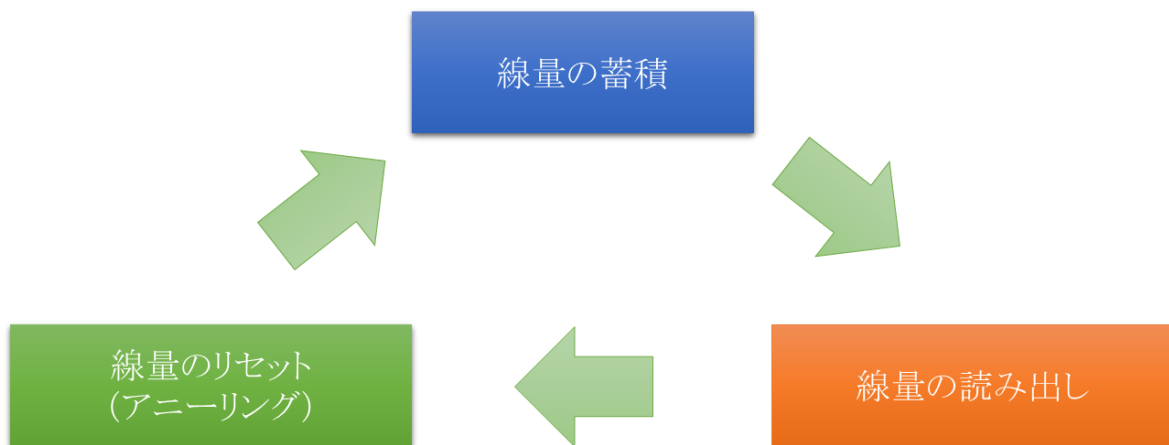


図 1.4 線量計のリサイクル工程。

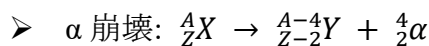
これまで一般の人々にとって放射線量を意識する機会は少なく、線量計測を必要とするのは放射線業務に携わる人々に限られていたが、2011年3月11日の原発事故以来、放射線及び線量に対する世間の関心が高まっている。当時は毎日のように環境放射線量がテレビで報道されていたため、その関心の多くは放射線の危険性に向けられたものであったと思われる。一方で放射線は先述したように、医療をはじめ様々な分野で活用され、人々の生活を豊かにしている。我々の研究は材料の放射線応答特性を正しく理解するとともに、放射線に関する技術を適切に利用することで社会に役立てるためのものである。



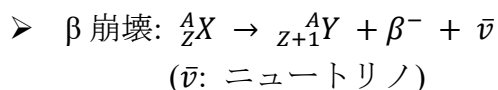
## 1.2. 放射線物理の基礎

### 1.2.1. 放射線の種類

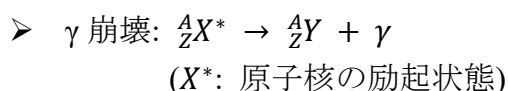
放射線（正式には電離放射線）とは、荷電粒子、陽子、電子、中性子などの高エネルギーの粒子線と、 $\gamma$ 線やX線の波長の短い電磁波の総称である。放射線は相互作用により、物質を直接または間接的に電離する機能を有している。放射線の中には、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線など、原子核の壊変によって放出されるものがあり、また放射線を放出しながら壊変する原子核を放射性核種と呼ぶ。その過程を以下に示す。



ここで、 $A$ は質量数、 $Z$ は原子番号である。 $X$ と $Y$ はそれぞれ原子核の初期状態、最終状態である。 $\alpha$ 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、 $\alpha$ 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、 $\alpha$ 崩壊によって $\alpha$ 粒子を自発的に放出する確率が高い。



$\beta$ 線は電子からなる粒子線であり、 $\beta$ 崩壊する放射性核種の自然崩壊により発生する。ニュートリノおよび反ニュートリノは物質との相互作用の確率が非常に小さく、また反跳核 $Y$ は通常の電離の閾値より低い反跳エネルギーを持つ。そのため、 $\beta$ 崩壊では結果的に $\beta$ 線のみ生成される。



$\gamma$ 線は、励起状態の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。 $X$ 線も $\gamma$ 線と同じ電磁波だが、その発生源によって呼び方が異なる。原子核内を発生源とするものを $\gamma$ 線、原子核外を発生源とするものをX線と呼ぶことが多い。また分野によっては、おおむねエネルギーが1 MeVを超えるものを $\gamma$ 線、それ以下のものをX線とよぶこともある。

放射性同位元素の放射能は崩壊する割合で定義され、式 (1.1) で表される。

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (1.1)$$

ここで、 $N$ は放射性の原子核の数、 $\lambda$ は崩壊定数である。 $t=0$ での原子核数を $N_0$ とすると式 (1.2) が求められる。

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2)$$

## 1.2.2. 放射線と物質の相互作用

放射線が物質に入射すると、放射線は原子核や電子と相互作用してエネルギーを失う。多くの場合、放射線は何らかの過程で多数の二次電子（半導体物理学におけるキャリア）に変換され、この二次電子が原子核や電子との相互作用（クーロン散乱など）を通じてエネルギーを失う。放射線と物質との相互作用の概念図を図 1.5 に示す。外部被ばくを避けるためには、 $\gamma$  線、X 線、中性子などの透過性の高い放射線を遮蔽する必要がある。

この図で示したように、各種放射線やそのエネルギーに応じて、相互作用確率の高い物質（元素）は異なる。そのため放射線計測においては、計測ターゲットとなる放射線種やエネルギーに対し、適した化学組成を持つ検出器材料を選定する必要があり、これが多種多様な組成の無機シンチレータが開発されてきた理由である。また例えば中性子の場合、 ${}^7\text{Li}$  はほとんど相互作用しないが、 ${}^6\text{Li}$  は高い相互作用確率を持つなど、元素種のみならず、同位体にも注意を要する必要がある。

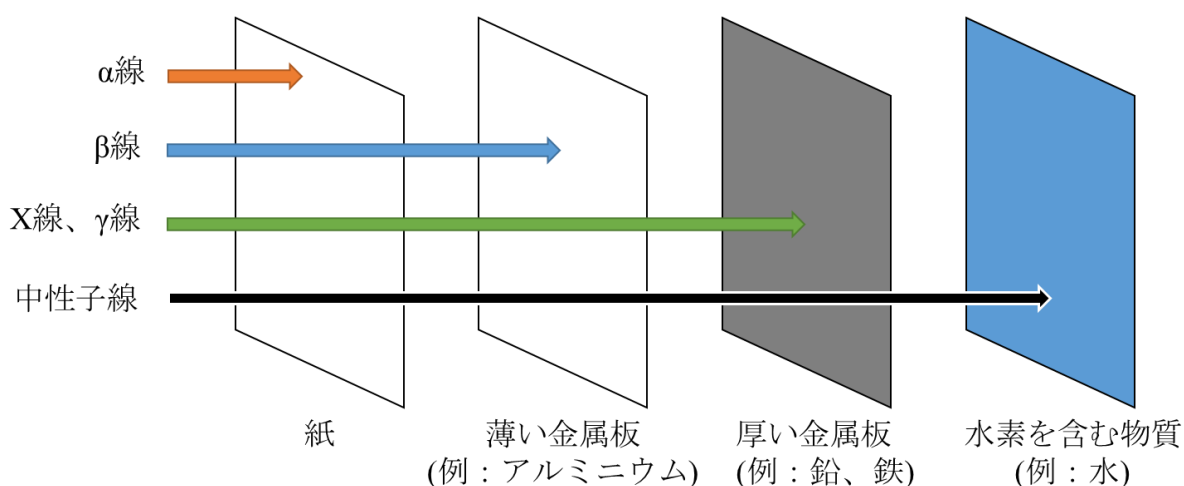


図 1.5 放射線と物質の相互作用の概念図。

線量とは、放射線と物質との相互作用によって生じる影響を評価するために用いられる量である。線量の単位にはいくつかの種類があり、以下で線量の単位について説明する。

### ➤ 吸収線量 $D$ : $D = dE/dm$

ここで、 $dE$  は物質に吸収されたエネルギー、 $dm$  は物質の質量である。吸収線量  $D$  は、任意の放射線が物質に与えるエネルギーである。単位は  $\text{J/kg}$  で表されるが、特別名称単位として、 $\text{J/kg}$  の代わりに  $\text{Gy}$  が用いられており、本論文でもこの表記に従う。

放射線の生体への影響は、吸収線量だけでなく、放射線の種類やエネルギーにも依存する。荷電粒子の飛跡の単位長さあたりに与えられるエネルギー量を線エネルギー

付与 (Linear Energy Transfer, *LET*) と呼ぶ。*LET*は放射線の種類を、照射対象への影響の与えやすさとして区別するための指標とされている。また同じ線量であっても、電離の空間分布の違いにより、放射線が与える生物学的な影響も異なる。これを補うために、生物学的効果比 (Relative Biological Effectiveness, *RBE*) が用いられる。ただし、*RBE*は線量率や生物影響の種類によって変化するので、簡略化のために各種放射線の*RBE*が一定であると仮定した線質係数 (Quality Factor, *QF*) が使われる。各種放射線における*QY*の近似値を表1に示す[21]。

表 1.1 各種放射線における*QY*の値[21]。

放射線の種類	<i>QF</i> の近似値
X線、 $\gamma$ 線および電子	1
熱中性子	2.3
エネルギー不明の中性子、陽子	10
エネルギー不明の $\alpha$ 線	20

➤ 線量当量  $H$ :  $H = D \times QF$

線量当量  $H$ は、吸収線量  $D$ に線質係数  $QY$ を掛けることで求められ、放射線の人体への影響を評価するために用いられる。単位は  $J/kg$  だが、特別名称単位として、 $Sv$ の代わりに  $Sv$  が使用される。

➤ 等価線量  $H_T$ :  $H_T = W_R \times D_{T,R}$

等価線量  $H_T$ は、器官または組織  $T$ に対する放射線  $R$ の平均吸収線量  $D_{T,R}$ に、人体組織および放射線の種類によって決まる加重係数である  $W_R$ を掛けることで求められる。等価線量は、放射線防護に関連する分野で使用され。入射する放射線が複数ある場合、すべての放射線の総和で全等価線量  $H_T$ が表される。

➤ 実効線量  $E$ :  $E = \sum_T W_T * H_T$

ここで  $W_T$ は総和が1になるように規格化されている組織加重係数であり、放射能感受性の高い組織に高い加重率を与える。実効線量  $E$ は身体のすべての組織および臓器についての、組織加重係数  $W_T$ によって加重された等価線量の和であり、人体の全身に対する放射線の影響を表す量である。単位には  $H_T$ と同様に  $Sv$ を用いる。

## 1.3. 放射線計測

### 1.3.1. 放射線計測における検出器の分類

放射線検出器には様々な種類が存在し、それらは検出原理から見ると、放射線によって作られる飛跡、電荷、光の検出器に分類される。代表的な検出器の簡単な説明を以下に示す[22]。

#### ① 飛跡

##### a. 霧箱

過飽和状態の蒸気中で、放射線の飛跡に沿ったイオンを核にして生成される霧滴の凝縮を写真に撮る。

##### b. 泡箱

加熱状態にした液体の中で、放射線の飛跡に沿って生成される泡の数を測定する。

#### ② 電荷

##### a. 電離箱、比例計数管、GM 計数管

気体を充填させた容器に電極を設置し電圧を印加すると、容器内で放射線により生成された電子と陽イオンは、気体中を移動し両極に捕獲され、電流が流れる。その電流値を測定することで、放射線を検出する。図 1.6 に陽極電圧と電子-陽イオン対数の関係を示す[23]。各検出器によって印加する電圧領域が異なる。電離箱領域では、放射線により電離された量に応じた出力が得られる。比例計数管領域では、加速された電子によって二次、三次電子が生成され、電圧と出力が比例する。GM 計数管領域では、衝突電離状態の飽和により電圧と出力が直線的に比例しなくなる。そのため GM 計数管では、高感度に放射線を検出できるが、放射線のエネルギーを測定することはできない。

##### b. 半導体検出器

検出原理は先述した電離箱、比例計数管、GM 計数管と同様だが、半導体検出器では気体の代わりに半導体を用いる。Si が最も広く用いられており、高エネルギー分解能用途においては液体窒素で冷却した Ge も用いられている。これらでは X,  $\gamma$  線に対する感度が不足するため、1970 年代以降、CeTe・CdZnTe といった化合物半導体の研究が盛んであり、近年では、一部の特殊用途で用いられるようになってきた。最新の研究としては、より重元素を用いた TlBr や、太陽電池分野から派生した有機無機ペロブスカイトなどが検討されているが、基礎研究段階である。

#### ③ 光

##### a. チェレンコフ・カウンタ

物質中を放射線が運動する際、放射線の速度がその物質中を進む光速度よ

りも速い場合に光が放射される（チェレンコフ光）。この光を光検出器により電気信号に変換し測定することで、放射線を検出する。有名なものは、ノーベル物理学賞を受賞したスーパーカミオカンデにおけるニュートリノ計測の事例が挙げられる。

b. シンチレーション・カウンタ

シンチレーションを光検出器により電気信号に変換し測定することで、放射線を検出する。本論文で取り扱うテーマであり、恐らく放射線検出器の形態としては、もっとも広く用いられている。

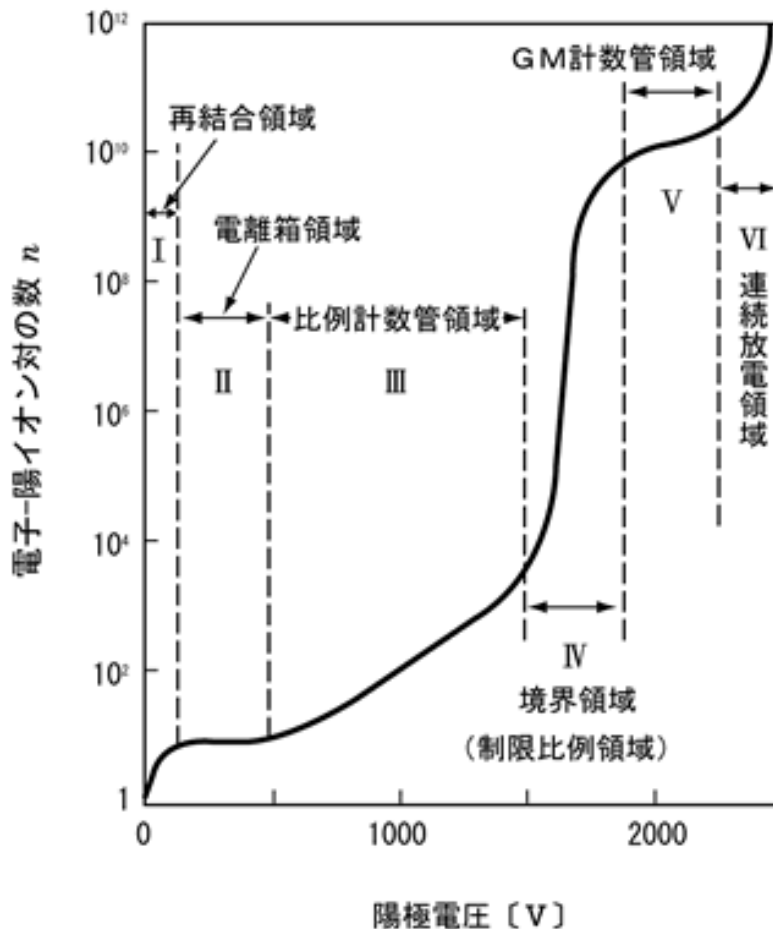


図 1.6 陽極電圧と電子-陽イオン対数の関係[23]。

現在放射線検出器として主に使用されている、電離箱、GM 計数管、半導体検出器およびシンチレーション・カウンタの特徴を表 1.2 に示す。半導体検出器はエネルギー分解能に優れるが、冷却が必要、特にエネルギースペクトルの計測には熟練したノイズ処理が必須等、取り扱いが難しい。粒子線や低エネルギー光子に関しては十分な感度を有するが、キャリアを電極まで収集しなければならないという測定原理上、あまり大型化は出来ないため、高エネルギー光子等に対しては感度を大きく出来ない。一般的にシンチレーション・カウンタは半導体検出器と比較して、取り扱いが容易で

あり、かつ放射線検出器としての性能も高い。なおシンチレーション・カウンタの性能は使用するシンチレータに依存するため、シンチレータの選定は非常に重要である。本論文ではシンチレータ、およびそれに密接に関連するドシメータ材料について詳細に述べる。

表 1.2 各放射線検出器の特徴。

放射線検出器	エネルギー分解能	感度
電離箱	○	×
GM 計数管	×	△
半導体検出器	◎	△
シンチレーション・カウンタ	×～○	◎

### 1.3.2. シンチレータの発光メカニズム

1.1 で述べたように、シンチレータはシンチレーションを示す物質のことであり、放射線のエネルギーを吸収して低エネルギーの光子に瞬時に変換する機能を持つ。無機材料におけるシンチレーションのメカニズムは、結晶格子により決定されるエネルギー状態に依存する。図 1.7 に絶縁体および半導体における典型的な電子エネルギーバンドの構造を示す。絶縁体や半導体は離散的なエネルギー帯のみを持つ。低い準位のエネルギー帯を価電子帯と呼び、そこに存在する電子は捕獲されており、自由に動くことができない。高い準位のエネルギー帯を伝導帯と呼び、そこに存在する電子は結晶内を自由に動き回れるだけのエネルギーを持つ。価電子帯と伝導帯の間には禁制帯と呼ばれるバンドギャップが存在する[24]。また価電子帯と伝導帯のエネルギー差（バンドギャップの幅に相当）をバンドギャップエネルギー( $E_g$ )と呼ぶ。

完全に純粋な結晶ではバンドギャップ間に電子は存在せず、放射線により生成した電子が光子を放出して価電子帯へ戻る過程では効率が悪い。そのため、物質にシンチレータとしての機能を付与するには、何らかの輻射遷移過程を導入する必要がある。輻射遷移過程の導入には少量の不純物を添加する手法が一般的である。不純物は禁制帯に新たなエネルギー準位を形成する。この新しいエネルギー準位は、発光を伴う電子遷移が可能なものが選択され、発光中心と呼ばれる。なお発光スペクトルは、元の結晶構造における発光中心のエネルギー準位構造により決定される。

蛍光体全般において、バンドギャップにおける発光中心の励起基底準位のエネルギー的な位置が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研究が進められている。最近の研究では、デルフト工科大の Dorenbos 教授らにより、VRBE (vacuum referred binding energy、日本語訳は真空準位基準束縛エネルギー) モデルにより、単一の絶縁体もしくは半導体母材において、希土類の 4f 準位や 5d 準位の相対的なエネルギー軸における位置関係はほぼ変わらない事が示され、例えばある物質において、 $\text{Eu}^{3+}$ の価電子・伝導帯からのエネルギー

ギ一的な位置が決まれば、他の希土類元素のエネルギー位置も予測できるとの考えが検証されてきている。これにより、最低限の物質の合成 (e.g., Eu 添加の目的物質) とそのエネルギー準位の実験的な観測が出来れば、発光波長の半経験的な予測が可能となってきた。しかしながら、蛍光体において最重要の指標となる蛍光強度自体の理論予測は現状、不可能であり、合成・計測を繰り返すことで新規材料の研究が行われている。

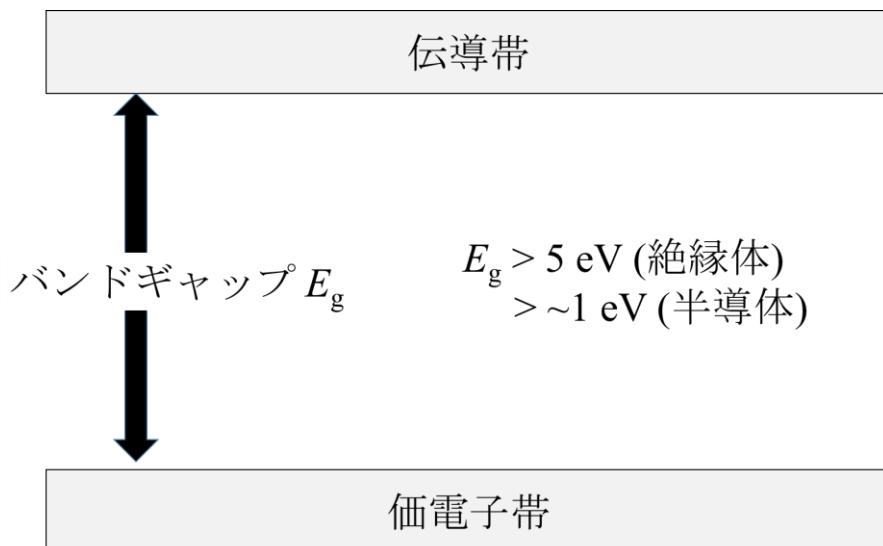


図 1.7 絶縁体および半導体における電子エネルギーバンドの構造。

シンチレーション過程の模式図を図 1.8 に表す。シンチレーション過程は大きく、変換、エネルギー輸送、発光の三段階に分けられる。放射線がシンチレータに入射すると、放射線と物質の相互作用によって非常に高いエネルギーを持つ一次電子が生成される。次に、この一次電子がクーロン散乱などの相互作用によって多数の二次電子を励起する。その後、二次電子は発光中心に移動し、正孔と再結合することで光子を放出する。人により定義が若干異なるが、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、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[25]。

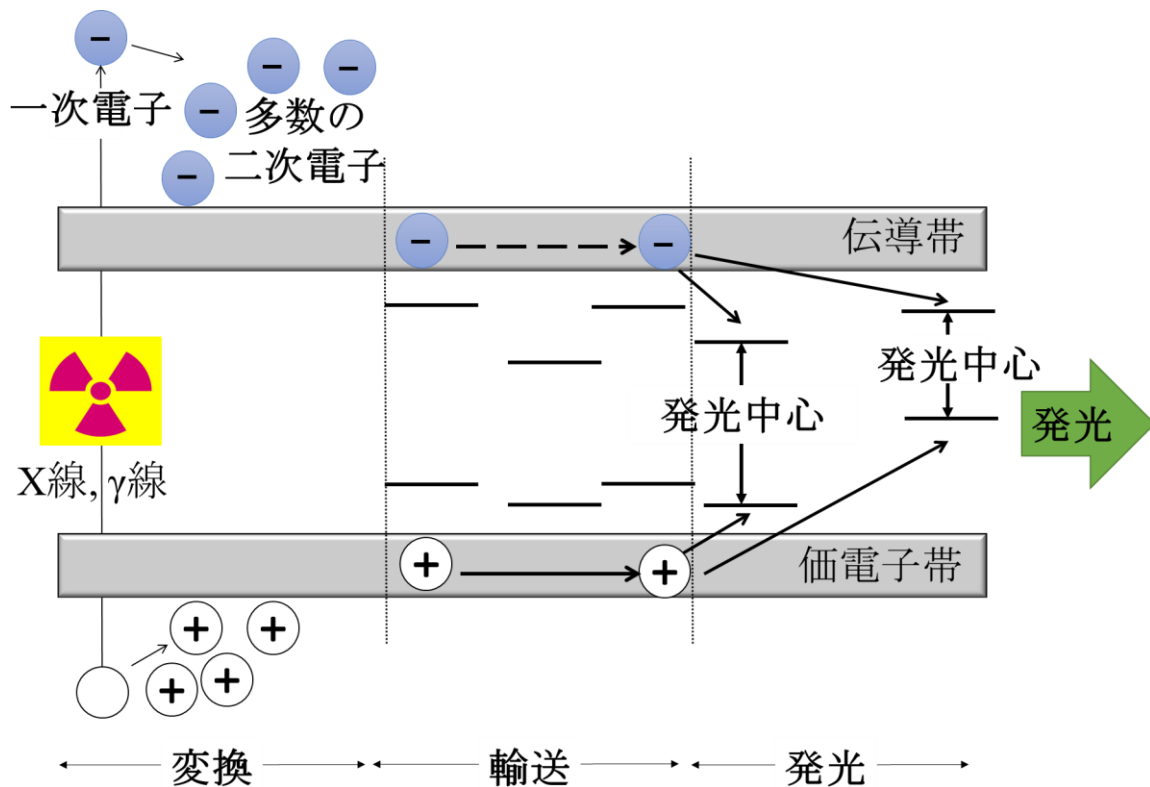


図 1.8 シンチレーション過程の模式図。

このようにシンチレーションは、非常に複雑なエネルギー過程を経る。一方で蛍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 (PL) 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よってのみ起きる現象である。そのため、絶縁体を用いる場合、シンチレーションのように二次電子 (キャリア) の移動を考慮する必要がない。シンチレーションではキャリア移動の後、PL と同様に局在した発光中心での再結合により発光する。加えて、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。

シンチレーション過程における発生光子数の理論は、1980 年代から半経験的なモデルが提唱され、1990 年代に式 (1.3) が報告された[26–28]。

$$N_{\text{ph}} = \frac{f(S \rightarrow A)q_A}{\beta E_g} \quad (1.3)$$

ここで、 $N_{\text{ph}}$  はシンチレーション光子数、 $f(S \rightarrow A)$  は母材から発光中心までのエネルギー輸送効率、 $q_A$  は発光中心における量子効率、 $E_g$  はバンドギャップである。 $\beta$  の値は物質に依るが、半導体物性をベースにした理論で 2.35 とされており[26,27]、多くのシンチレータを用いて統計的な研究を行った実験的アプローチでは 2.5 程度と知られている[28]。 $\beta E_g$  は放射線を吸収した際に一電子正孔対を生成する平均エネルギーとなっており、例えば Si の場合、 $\beta$  は 3 程度、 $E_g$  は 1.2 eV 程度であることから、 $\beta E_g \sim 3.6$  eV と、Si の  $\varepsilon$  値 (放射線が入射した際に、1 キャリアを生成する平均的なエネ



ルギー) に対応している。なお本式は、発光量を演繹的に予測するものではなく、あくまでも得られた発光量に関する大枠の説明を与えるものである。そのため、これまで実用化されてきたシンチレータは全て実験的な試行錯誤の過程において発見されてきたものである。式 (1.3) で考えた場合、未知数は  $f(S \rightarrow A)$  の一項となっているが、実際の物理描像においてこの項は、放射線照射によって生成された多数の二次電子が物質とどのように相互作用していくのかを表している。この部分を単純化して表すモデルは現在のところ存在しておらず、理論的な予測を妨げる要因となっている。

### 1.3.3. シンチレータの応用と求められる特性

シンチレータは PET や X 線 CT などの医療[8,9]、セキュリティ[10]、地下資源探査[11,12]、高エネルギー物理学[13]など、様々な分野で応用されている。シンチレータに求められる特性は、検出対象となる放射線の種類と応用分野によって異なることから、非常に多岐にわたる。そのため、全ての用途に対する要求を満たすシンチレータは存在せず、利用者は場合に応じて適切なシンチレータを選択しなければならない。以下にシンチレータに求められる主な特性を述べる[22]。

#### ➤ 実効原子番号、化学組成

分野によって実効原子番号の算出方法はいくつか存在するが、放射線計測関連分野の場合、 $i$  種類の原子で構成されたシンチレータの実効原子番号  $Z_{\text{eff}}$  は式 (1.4) により算出される。

$$Z_{\text{eff}} = \sum_i^4 \sqrt[4]{w_i Z_i^4} \quad (1.4)$$

ここで、 $w_i$  は結晶 1 モル中における  $i$  原子がしめる分子量の割合であり、 $Z_i$  は  $i$  原子の原子番号である。検出対象が X 線または  $\gamma$  線の場合、それら放射線を効果的に吸収するために、より大きな実効原子番号を持つシンチレータが好まれる。一方で  $\alpha$  線などの荷電粒子が検出対象の場合、バックグラウンドの  $\gamma$  線及び中性子との相互作用を避けるため、中程度の実効原子番号を持つシンチレータが好まれる。中性子検出器の場合、中性子との相互作用断面積が大きい  ${}^6\text{Li}$  や  ${}^{10}\text{B}$  を含む材料が好まれる。

#### ➤ 透過率

発光波長で透過率が高い必要がある。透過率が低い場合、発生した光がシンチレータ内部の自己吸収によって減衰し、発光量の低下に繋がる。加えて、発光位置による光量の不均一性が増加し、エネルギー分解能が低下する。

➤ 発光波長

シンチレータは光検出器とともに使用されるため、それら光検出器の感度波長域で発光ピークを示すことが求められる。例えば、光検出器に PMT を用いる場合 300-600 nm、Si フォトダイオード (Photodiode, PD) やアバランシェ・フォトダイオード (Avalanche Photodiode, APD) を用いる場合は 400-900 nm に発光ピークを示すシンチレータが好ましい。

➤ 減衰時定数

フォトンカウンティング型の放射線検出器用シンチレータの場合、信号の重複を防ぐために減衰時定数が短いことが求められる。またシンチレータに複数の発光中心や発光機構がある場合は最も短い減衰時定数が重要となる。PL のような自然放出過程において、減衰時定数  $\tau$  と発光波長  $\lambda$  の関係は式 (1.5) に示す式で表され、減衰時定数は波長の 3 乗に比例することが知られている。ここで  $n$  は屈折率、 $\mu$  は双極子演算子、 $f$  は最終状態、 $i$  は初期状態を表す。なおシンチレーションにおいては、発光中心での緩和過程に加えて、キャリアの輸送過程が発生するが、減衰時定数と発光波長の関係は PL と同様であることが実験的に確認されている[29]。またこれは、シンチレーションの減衰においても、発光中心の緩和過程が支配的であることを示している。

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{n}{\lambda^3} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \sum_f |\langle f | \mu | i \rangle|^2 \quad (1.5)$$

➤ 残光

X 線 CT や空港の手荷物検査器といった用途における積算型の放射線検出器用シンチレータの場合、残光が大きいと、光検出器が発光を読み込む際に、データ逐次取り込み時における一回前の発光の残光分も積算してしまい、精度が低下する。そのため残光が小さいシンチレータが求められる。

➤ 発光量

発光量は全てのシンチレータにおいて高いことが望ましい。発光量が高いことで、ノイズとシンチレーションによる信号を区別しやすくなり、また比較的低エネルギーの放射線の検出も可能となる。第一義的にはフォトンカウンティング型検出器におけるエネルギー分解能も発光量に比例して向上する。加えて近年の画像検出器は電荷重心演算を行っているため、発光量は画像検出器における解像度に最も影響を与えるパラメータとなる。

➤ 化学的安定性（潮解性）

シンチレータが潮解性を示す場合、パッケージが必要であり、検出器や装置を製作する際には形状自由度が大きく損なわれてしまう。そのため、潮解性を示さない化学的安定性の高いシンチレータが好まれる。

上記以外にも、産業応用においてはコストが低いことなどが求められる。このようにシンチレータに求められる特性が多岐にわたり、また全ての要求を満たすシンチレータが存在しないことから、これまでに様々な種類の材料を用いたシンチレータ開発が進められてきた。表 1.3 にシンチレータの主な材料形態を示す[22]。表 1.3 に示すように、実効原子番号が小さいため高エネルギーの X 線や  $\gamma$  線には使用できないが、荷電粒子や低エネルギー光子用に有機材料もシンチレータとして使用されている。様々な材料形態の中でも、単結晶は光学的品質が高いため、最も一般的に使用されている。

表 1.3 シンチレータの主な材料形態[22]。

形態	有機	無機	特徴、用途
気体	-	○	希ガス、実効原子番号が小さい。
液体	○	○	希ガス液体は低温で使用する。
プラスチック	○	-	高発光量で減衰時定数も小さいが、実効原子番号が小さい。
単結晶	○	○	性能は広範囲。無機では実効原子番号が大きいものも作製可能。
セラミックス	-	○	薄い小型シンチレータとして X 線 CT に用いる。
粉末結晶	-	○	X 線用蛍光板などに用いる。
ナノ結晶	-	○	近年開発が始まった新しい分野。
ガラス	-	○	発光量は小さいが、形状自由度が高い。

#### 1.3.4. ドシメータ材料の発光メカニズム

1.1 で述べたように、放射線を吸収後、すぐに発光するシンチレータとは対照的に、ドシメータ材料は入射した放射線エネルギーを一定期間蓄積しておく機能を持つ。ドシメータ材料には主に半導体や蛍光体が用いられており、本論文では、蛍光体型ドシメータ材料のみを扱う。蛍光体型ドシメータ材料が示す発光、つまり蓄積型発光は大きく、熱刺激により読み出す TSL [14]、光刺激により読み出す OSL [15]、放射線により誘起された価数の変化によって生じる蛍光を読み出す RPL [16]の 3 つに分類される。

TSL の発光過程の模式図を図 1.9 に示す[24]。1.3.2 で述べたシンチレーション過程と同様に、入射放射線と物質の相互作用によって非常に高いエネルギーを持つ一次電

子が生成される。次に、この一次電子がクーロン散乱などの相互作用によって多数の二次電子を励起する。ここまではシンチレーション過程と同様である。次に、励起された電子は不純物や欠陥により形成されたエネルギー準位（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刺激を外部から与えることで、捕獲された電子は伝導帯へと再励起される。再励起された電子が発光中心に輸送され正孔と再結合し発光する。この発光量が入射した放射線量に比例するため、TSLを示すドシメータ材料を用いて線量の見積が可能である。図 1.10 に TSL グローカーブの一例を示す。光量は試料温度の関数として表され、このグローカーブの面積から放射線量が算出される。読み出し後、蓄積されたエネルギーが放出され、線量情報はリセットされる。そのため、放射線量の記録は失われるが、素子自体の再利用が可能である。

トラップされた電子を再励起するための外部刺激として、熱の代わりにレーザーや LED などの強い光を使用することがある。光刺激による発光を OSL と呼ぶ。発光過程は TSL と同様であり、TSL と OSL の違いは刺激の種類のみである。OSL は熱刺激を用いないため、プラスチックのような耐熱性が低い材料も使用可能である。また OSL 材料も TSL 材料と同様に線量情報をリセットできるため、素子自体は再利用が可能である。

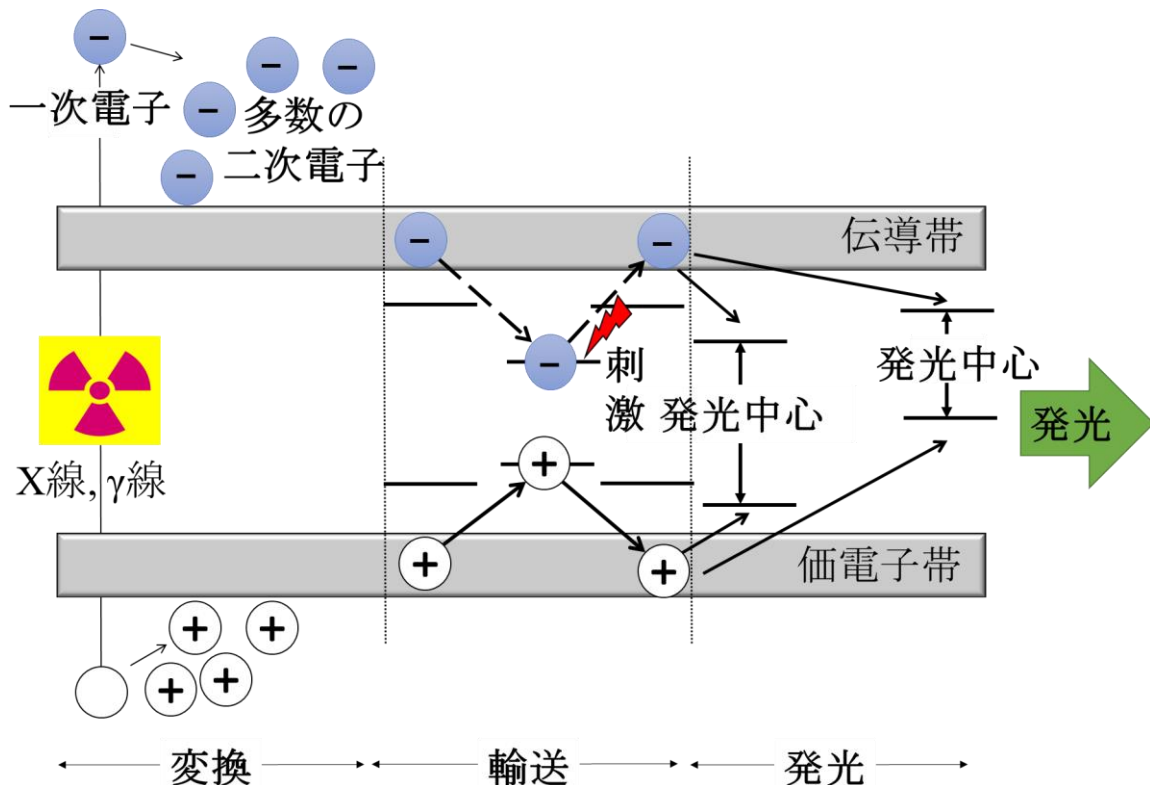


図 1.9 TSL および OSL の発光過程の模式図。

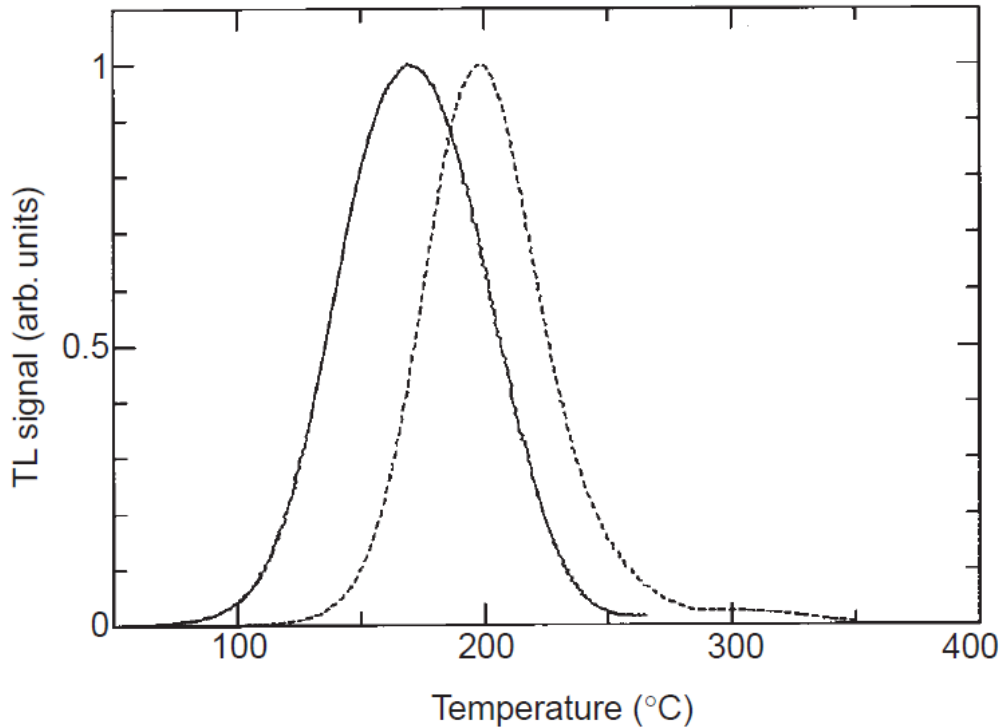


図 1.10 BeO (実線) および  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$  (点線) の TSL グローカーブ[30]。

RPL は放射線によって新しい安定な PL 中心が生成される現象である。TSL や OSL が数多くの材料で観測されているのに対して、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。典型的な RPL の例では、 $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Ag}^{2+}$  [16] や  $\text{Sm}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  [31] のような価数変化や、欠陥中心の生成として観測される。新たに生成される発光中心の数は、入射した放射線量に依存するため、その PL 強度から放射線量の見積が可能である。RPL を利用した線量計の利点は、TSL や OSL と異なり、蓄積された線量情報を信号の減衰なしに何度も読み出すことができる点である。

### 1.3.5. ドシメータ材料の応用と求められる特性

代表的なドシメータ材料とその用途を表 1.4 に示す。ドシメータ材料は歯科用のイメージングプレート等にも使用されているが[32–34]、主な応用は個人被ばく線量計である[18]。ドシメータ材料には、放射線に対する高い感度と化学的耐久性が要求される。またドシメータ材料には、これらの特性に加えて、フェーディングの少なさも要求される。フェーディングとは、放射線を照射した後、温度、湿度、光などの影響により、時間の経過とともに発光強度が低下する現象である。フェーディングが発生すると、検出信号が実際のものよりも小さくなり、線量の過小評価につながる。典型的な例でいえば、TSL では室温のエネルギー、OSL では室内光のエネルギーによってフェーディングが発生する。

表 1.4 代表的な蛍光体型ドシメータ材料。

材料	種類	用途
LiF	TSL	個人被ばく線量計
BaFBr, BaFI	OSL	イメージングプレート
CsBr	OSL	イメージングプレート
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OSL	個人被ばく線量計
銀添加リン酸ガラス	RPL	個人被ばく線量計

放射線治療などで人体への影響を考慮するには線量分布の測定も重要である。人体組織の線量分布を直接測定することは非常に困難である。各種のフィルタによって放射線種やエネルギーの違いを検知し、さらに計算によって補正するとはいえ、使用放射線による散乱・吸収が可能な限り人体組織と等価なドシメータ材料、つまり  $Z_{\text{eff}}$  が人体の軟組織 ( $Z_{\text{eff}}=7.29$ [35]) に近いドシメータ材料を利用するのが望ましい。表 1.5 に、空気、水および人体組織の密度、単位質量あたりの電子数、 $Z_{\text{eff}}$  を示す[36]。水の  $Z_{\text{eff}}$  は筋肉とほぼ同じであるため、放射線治療の実験には水ファントムを用いることが多い。ここで、ドシメータ分野での  $Z_{\text{eff}}$  の定義はシンチレータ分野のものと異なることに注意が必要である。ドシメータ分野で  $Z_{\text{eff}}$  は式 (1.6) および式 (1.7) により定義される。

$$Z_{\text{eff}} = \left( \sum_i a_i Z_i^m \right)^{1/m} \quad (1.6)$$

$$a_i = \frac{f_i Z_i / A_i}{\sum_j f_j Z_j / A_j} \quad (1.7)$$

ここで、 $a_i$  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[37]。ドシメータ分野ではコンプトン散乱と光吸収の相互作用が考慮されているが、シンチレーション分野では主に光電吸収が考慮されている。本論文では、シンチレーション分野で用いられている式で  $Z_{\text{eff}}$  を定義している。

表 1.5 空気、水および人体組織の実効原子番号。

物質	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	電子数 [/g]	実効原子番号 $Z_{\text{eff}}$
空気	0.001293	-	7.78
水	1.00	$3.34 \times 10^{23}$	7.51
筋肉	1.04	$3.36 \times 10^{23}$	7.64
脂肪	0.91	$3.48 \times 10^{23}$	6.46
肺	0.26-1.05	-	-
骨	1.85	$3.00 \times 10^{23}$	13.8

良好な線量応答性もドシメータ材料に求められる。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蓄積型発光の強度が図 1.11 に示すような比例関係を示すことが重要となる。そのため、ドシメータ材料が強い強度の蓄積型発光を示す場合であっても、その発光強度が照射線量に比例しなければ正確な線量を算出することはできず、実際の線量計への応用は困難となる。実用化する場合にはこの比例関係が可能な限り広範囲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、低線量側における線量応答性が重要となる。これまでのところ、実用材料における低線量側の感度限界は、測定業者によって 0.001~0.1 mGy 程度となっている。

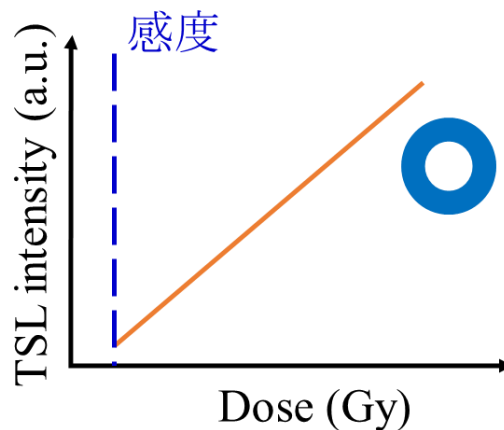


図 1.11 TSL 発光強度と線量の良好な応答性の例。

### 1.3.6. 入射放射線に対するエネルギー保存則

一般的にシンチレータはエネルギー輸送過程でのエネルギー損失を抑制するため、可能な限り発光中心を除く不純物や欠陥がないように設計されている。一方ドシメータ材料は捕獲準位を導入するため、不純物や欠陥を積極的に利用した設計がされている。シンチレータとドシメータ材料は共に放射線計測に用いられる材料でありながら、それぞれ独立した分野として研究が進められてきた。これらの分野では研究者の重複が少ないため、シンチレータ分野は SCINT (International conference on inorganic scintillators and their applications)、ドシメータ分野は SSD (International Conference on Solid State Dosimetry) といった国際会議が、過去数十年にわたって別々に開催されている状況である。

これまでシンチレータ分野においては、入射し吸収された放射線エネルギーの数%のみがシンチレーション光子に変換され、残りのエネルギーは熱損失となっていると理解されてきた。一方でドシメータ分野の視点から考えると、完全に純粋な結晶の場合を除き、吸収した放射線エネルギーの一部は蓄積され、TSL や OSL などの蓄積型発光として現れるはずであり、あまり明示的に記した文献は見当たらないが、恐らく

熱損失として失われると理解されてきたと思われる。完全結晶は現実には存在しないため、この両者の立場を俯瞰すると、ある蛍光体に放射線が吸収された際には、一部はシンチレーション、一部は捕獲、またある一部は熱損失になると予想される。この仮説をもとに、当研究グループではシンチレーション発光量と放射線誘起蓄積型蛍光の強度を同じ材料系で評価し、いくつかの材料系でそれら二つが反相関性を持つことを明らかにした[38,39]。例として、図 1.12 に  $\text{CaF}_2$  の Ce 添加濃度とシンチレーション発光量および OSL 強度の関係を示す。シンチレーション発光量が Ce 添加濃度に反比例しているのに対して、OSL 強度は Ce 添加濃度に対して比例していることから、シンチレーション発光量と放射線誘起蓄積型蛍光の強度は反相関性を示している。この反相関性は入射し吸収された放射線のエネルギーがシンチレーション、蓄積型発光、熱損失に配分されていることを示唆している。そのため、開発した材料の放射線誘起蛍光特性を包括的に理解するためには、シンチレーションおよび TSL や OSL などの蓄積型蛍光特性の両方を評価する必要がある。

またこの関係は、関連分野に対し、いくつかの重要な示唆を与える。例えば従来の固体放射線検出器において用いられてきた  $\epsilon$  値は、読み出された信号量のみで計算しており、蓄積されている分は評価していないため、一キャリアを生成するエネルギーという定義に対しては、過大評価している可能性がある。さらに図で示したような、シンチレーション発光量 vs 発光中心濃度の関係は従来、濃度消光によるものと理解されてきていたため、その理解に関しても鵜呑みにすることは難しくなる。こういった明瞭な反相関関係が観測されるものは、いまのところ蛍光体として明るいものに限られており、さらに熱失活との関係もどうなるか、興味深いテーマとなっている。



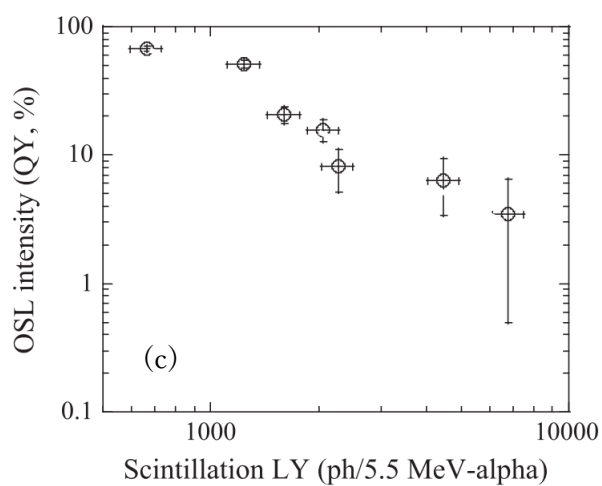
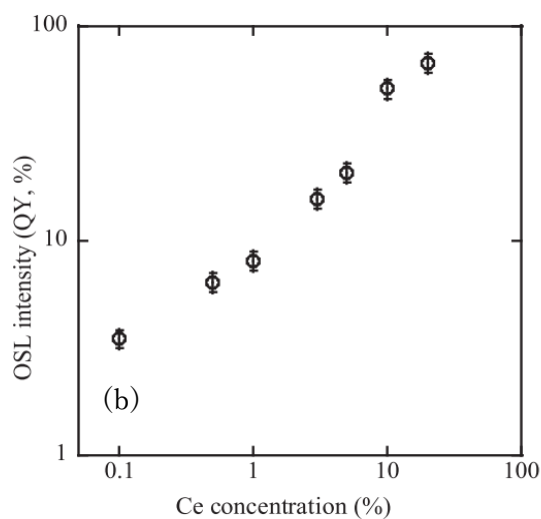
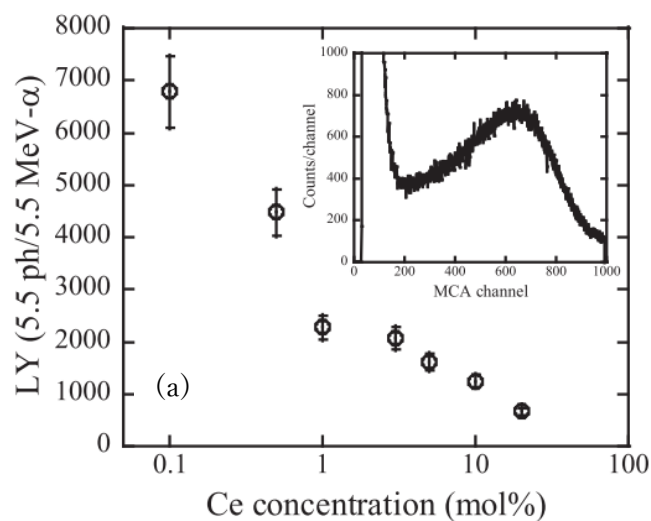


図 1.12 (a)  $\text{CaF}_2$  の Ce 添加濃度とシンチレーション発光量の関係。(b)  $\text{CaF}_2$  の Ce 添加濃度と OSL 強度の関係。(c) Ce 添加  $\text{CaF}_2$  のシンチレーション発光量と OSL 強度の関係[39]。

### 1.3.7. 光検出器

シンチレータやドシメータ材料は光検出器と組み合わせて使用されており、それら光検出器には PMT および PD が主に用いられている。以下に PMT と PD の詳細な説明を述べる。

#### ➤ PMT

PMT は非常に大きな増幅機能を有するため、微弱光を高感度に検出でき、また Si-PD と比較してノイズが生じにくい。加えて PMT は応答時間が速いため光子カウンティング型の放射線検出器に適している。代表的な PMT の構造を図 1.13 に示す[40]。PMT の内部は真空となっている。入射光子は光電面で光電子に変換される。電極に印加された電圧により加速された光電子は、10 段前後のダイノードで二次電子放出を繰り返す過程で増幅され、陽極へ流れ込み電気信号になる。一般的な PMT では、1 個の光電子から 5 個程度の二次電子が生成されるため、仮に 10 段で増幅するとした場合、 $5^{10} \sim 10^7$  程度の増幅率が得られる。図 1.14 に代表的な光電面材料の量子効率とシンチレータの発光波長分布を示す[41]。光電面における光子から光電子への変換効率（量子効率）は入射光子の波長により異なり、光電面を形成する材料の特性に依存する。そのため、PMT を選定する際はシンチレータの発光波長を考慮する必要がある。

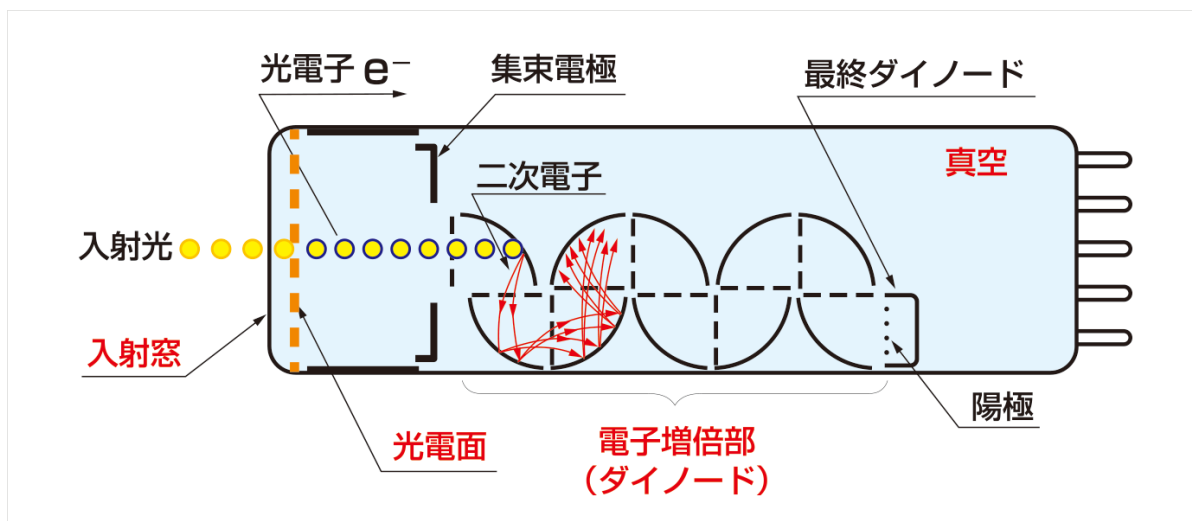


図 1.13 代表的な PMT の構造[40]。

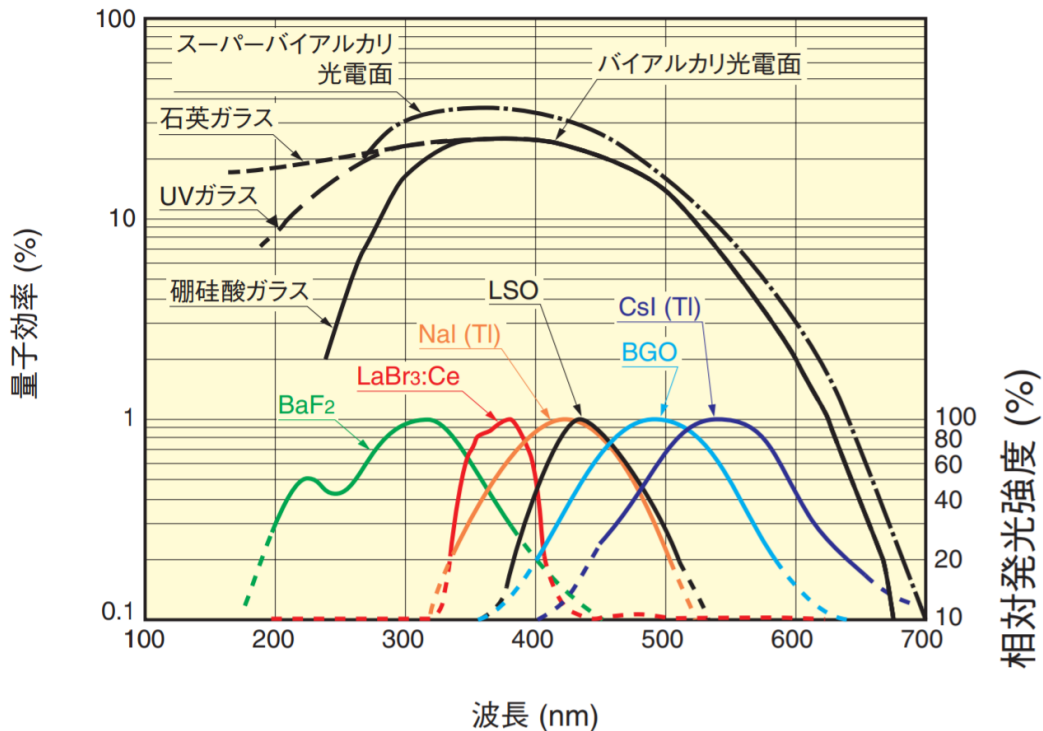


図 1.14 代表的な光電面材料の量子効率とシンチレータの発光波長分布[41]。

### ➤ PD

近年の半導体素子の性能向上に伴い、放射線検出において PMT の代わりに PD が使用されることが多くなった。PD は X 線 CT や空港手荷物検査用のラインスキャナなど、積分型検出器においてよく用いられている。また PD の中でも Si の p-i-n 型 PD (通称 PIN PD) が広く一般的に使用されている。PD は PMT と比較して、大きな増幅ができないことから出力信号が数桁小さく、また応答速度が遅いなどの短所を持つ。その一方で、以下のような長所も併せ持つ。

- i. 可視～近赤外波長における量子効率が高い。
- ii. 消費電力が少ない。
- iii. 磁場の影響を受けない。
- iv. 厚みが小さく、検出器を小型化できる。

エネルギーが半導体 (Si) のバンドギャップよりも大きい光子が PD に入射すると、電子正孔対が形成される。一般的なシンチレーション光子は 3-4 eV のエネルギーを持つので、バンドギャップが 1-2 eV の半導体中に電子正孔対を形成するには充分である。そのため図 1.15 に示すように、PMT と比較して受光できる波長範囲が広い。PD は増幅機能を持たないため、シンチレーション光子を電子正孔対に一对一で変換する。例えば Si-PD の場合、可視～近赤外波長での量子効率が 80%程度なので、10,000 光子が入射した場合、約 8,000 電子正孔対が生成される。一方で増幅機能を持つ PD も存在し、APD と呼ばれるものでは、アバランシュ (電子なだれ増殖) モードを用いて 10-100 程度の増幅を得ることができる。また APD では強電場により電荷を収集す

るため、一般に応答速度も速い。近年では、絶縁破壊 (ブレイクダウン) 電圧で動作させるガイガーモード APD も開発され、こちらは PMT と同程度の増幅率を得ることができる。一方で増幅率の温度依存性が大きいため、動作には何らかの補償回路を利用する必要があるなど、周辺機器の併用が必要となる。

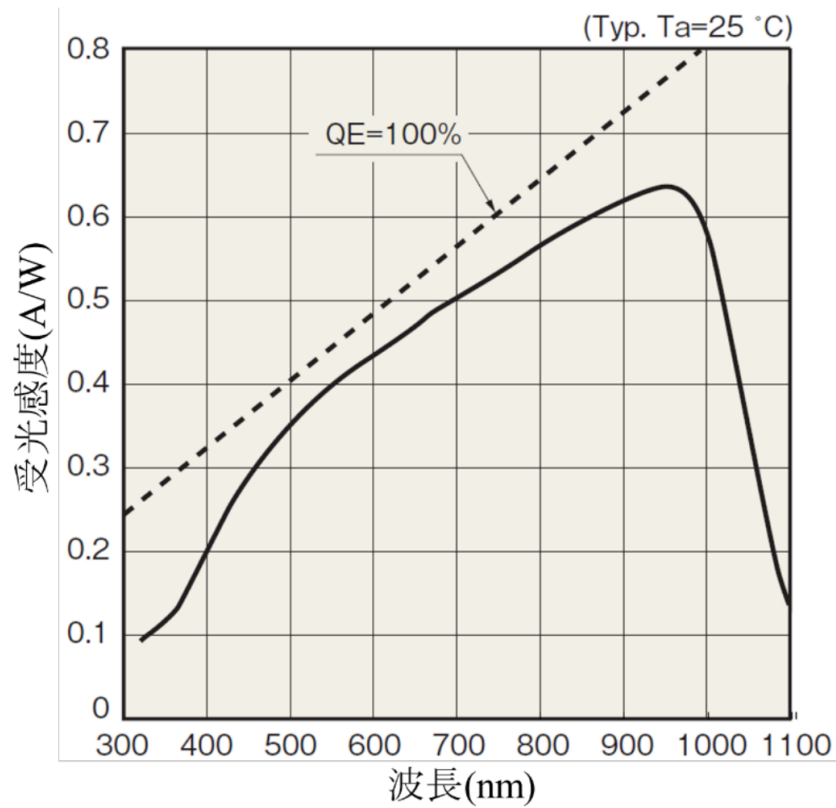


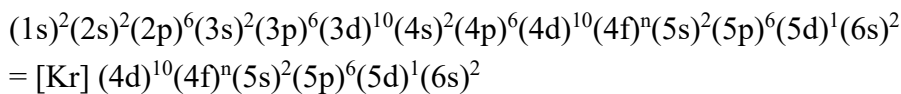
図 1.15 浜松ホトニクス社製 Si-PD の量子効率の波長依存性[42]。

## 1.4. 発光中心について

### 1.4.1. 希土類元素

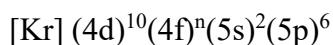
希土類元素 (Rare earth, RE) は、 $_{57}\text{La}$  から  $_{71}\text{Lu}$  のランタノイド元素に  $_{21}\text{Sc}$  と  $_{39}\text{Y}$  を加えたものである。シンチレータやドシメータ材料の発光中心としては、主にランタノイド元素が用いられる。 $_{21}\text{Sc}$  と  $_{39}\text{Y}$  を除く希土類元素 (ランタノイド元素) の電子配置を以下に示す。

RE ( $Z=57-71$ )



上記電子配置のものは、結晶中で  $(5d)^1(6s)^2$  電子を失って 3 価のイオンとなり、次のような電子配置をとることが多い。

$\text{RE}^{3+}$  ( $Z=57-71$ )



$\text{La}^{3+}$  ( $Z=57$ ) は 4f 軌道に電子を持たず ( $n=0$ )、 $Z=57$  以降では原子番号が大きくなるにつれて、4f 軌道の電子数が増加する。そして  $\text{Lu}^{3+}$  ( $Z=71$ ) の 4f 軌道では 14 個の電子で満たされ閉殻となる。4f 軌道に電子を持たない  $\text{La}^{3+}$  と、4f 軌道が閉殻となっている  $\text{Lu}^{3+}$  は、近紫外から近赤外の範囲で発光に関するエネルギー準位を持たない。一方、 $\text{Ce}^{3+}$  から  $\text{Yb}^{3+}$  までの各イオンは、電子遷移により発光に関するエネルギー準位を持つ。つまり希土類元素の発光は、不完全な 4f 軌道の電子遷移に起因している。

4f 電子のエネルギー準位は  $5s^25p^6$  電子に遮蔽されているため、結晶場の影響は弱い。そのため、母材によって発光スペクトルが大きく異なることはない。図 1.16 に 3 価希土類イオン ( $\text{RE}^{3+}$ ) の 4f 電子エネルギー準位を示す。[43]。この図には、母材に  $\text{LaCl}_3$  を用いた場合の 3 価希土類イオンの 4f 電子エネルギー準位が示されているが、先述のように 4f 電子のエネルギー準位は  $5s^25p^6$  電子に遮蔽されているため、結晶場の影響は弱く、母材によって発光スペクトルが大きく異なることはない。言い換えれば、Dieke ダイアグラムに示されるエネルギー準位はどの物質でもほぼ同じである。そのため、新規蛍光体の研究開発プロセスで Dieke ダイアグラムが材料設計によく用いられる。一方で Dieke ダイアグラムにおいては、あくまで物質の吸収および発光波長に直接関係する電子遷移のみが示されているのであり、その発光効率を予測することは不可能である。したがって、高効率の蛍光体を得たいのであれば、実際に合成して測定するしかない。

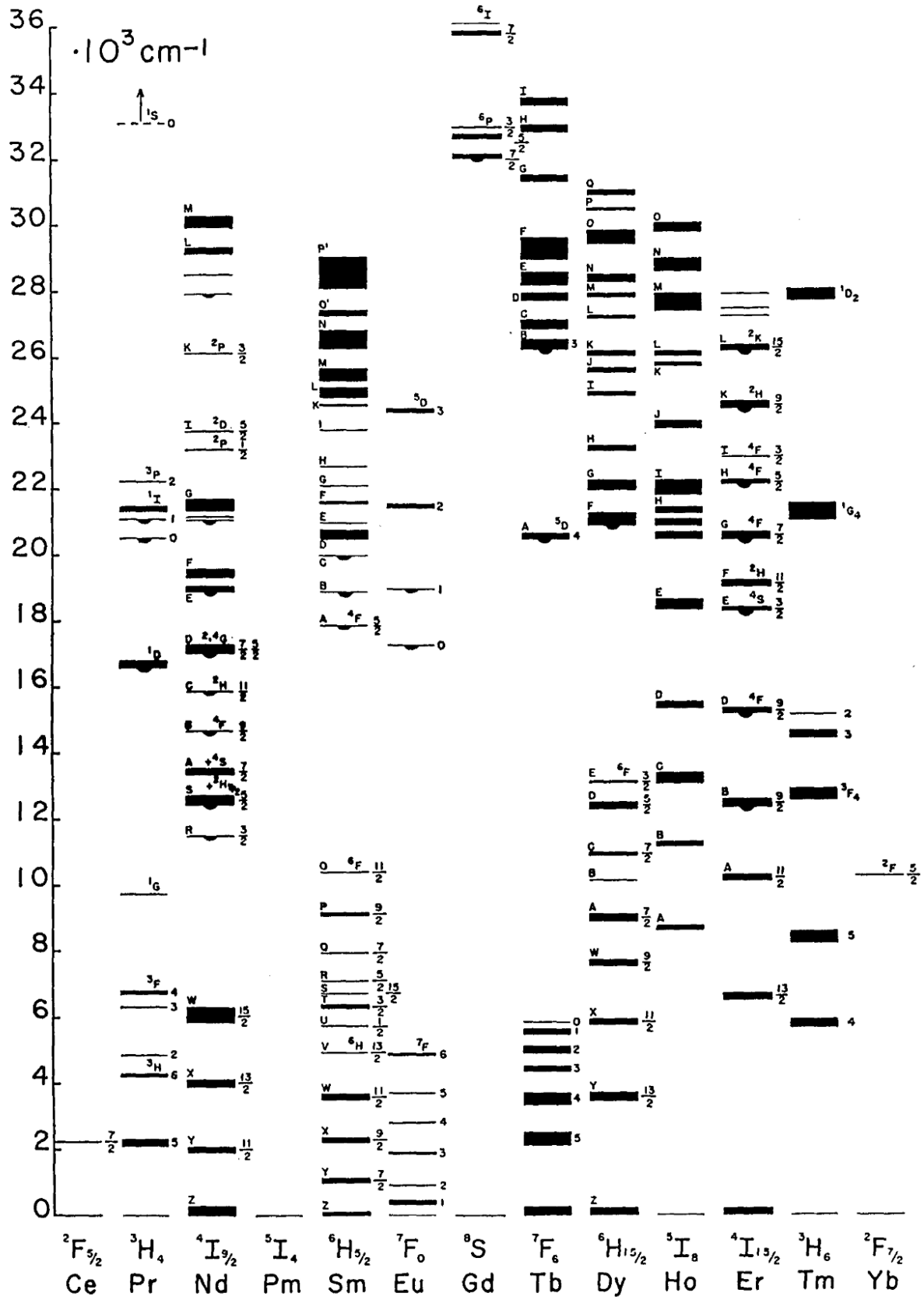


図 1.16 LaCl<sub>3</sub> 結晶中の 3 価希土類イオン (RE<sup>3+</sup>) の 4f 電子エネルギー準位[43]。

### 1.4.2. $\text{Ce}^{3+}$ の蛍光特性

希土類元素の中には、4f-4f 遷移による発光の他に、5d-4f 遷移による発光を示すものがある。5d 電子は 4f 電子のように電氣的に遮蔽されていないため、結晶場の影響を強く受ける。そのため、母材によって吸収および発光波長が異なる。また 4f-4f 遷移の発光スペクトルとは異なり、5d-4f 遷移の発光スペクトルは、配位座標モデルにおける放物線の軸位置がずれるため、発光スペクトルはブロードになる。4f-4f 遷移による発光はスピンおよびパリティ禁制遷移であるものが多い。一方で 5d-4f 遷移による発光はスピンおよびパリティ許容遷移のものが多いため、4f-4f 遷移のものと比較して、効率がよく、また減衰時定数も非常に短い。これらの特性は、多くのシンチレーション検出器にとって好ましいものである。

一般的に 5d-4f 遷移による発光を示す希土類元素として、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ が挙げられる。これらの中で特にシンチレータの発光中心としては、 $\text{Eu}^{2+}$ と  $\text{Ce}^{3+}$ が広く一般的に用いられている。 $\text{Eu}^{2+}$ を発光中心に用いた代表的なシンチレータとして  $\text{LiI}$ [44]、 $\text{SrI}_2$ [45]、 $\text{CaF}_2$ [46]などが挙げられる。これらシンチレータは高発光量を示すが、 $\text{Eu}^{2+}$ の 5d-4f 遷移は部分的にスピン禁制を含むため、他の 5d-4f 遷移による発光と比較して減衰時定数が長い。そのため、カウントレートの大きな測定環境におけるフォトンカウンティング型検出器用のシンチレータには適していない。一方で  $\text{Ce}^{3+}$ の 5d-4f 遷移による発光は、 $\text{Eu}^{2+}$ のようにスピン禁制を含まず、スピンおよびパリティ許容なので減衰時定数が短く、一般的に 100 ns 以下である[47]。そのため、 $\text{Ce}^{3+}$ を発光中心に用いたシンチレータは PET などのフォトンカウンティング型の検出器を用いたアプリケーションに多く使用されている[8]。 $\text{Ce}^{3+}$ を発光中心に用いた代表的なシンチレータとして  $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ [48]、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ [49]、 $\text{LaBr}_3$  [50]、 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ [51]、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [52]、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [53]などが挙げられる。

図 1.17 に  $\text{Ce}^{3+}$ の 4f および 5d 電子のエネルギー準位の模式図を示す[22,54]。4f<sup>1</sup> 基底状態は遮蔽されているため、結晶場の影響はほとんど受けず、スピン・軌道相互作用により  $^2\text{F}_{7/2}$ と  $^2\text{F}_{5/2}$ に分岐する。その結果、発光スペクトルは一般に  $2000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ だけ異なる 2 つのピークを持つ。5d<sup>1</sup> 状態は結晶場がスピン・軌道相互作用より大きい場合が多く、まず結晶場により  $^2\text{T}_2$ と  $^2\text{E}$ に分岐する。その結果、励起スペクトルは一般的に基底状態から  $^2\text{T}_2$ と  $^2\text{E}$ への励起に対応して 2 つのピークを示す。 $^2\text{T}_2$ と  $^2\text{E}$ はスピン・軌道相互作用によりさらに分岐し、典型的な立方体対称性を持つ結晶で 8 配位の場合、3 つの準位に縮退が解ける。対称性が小さい場合、例えば 4 配位では 5 準位に分岐する。加えて、結晶場は 5d<sup>1</sup> 準位の縮退を解くことに加え、5d<sup>1</sup> の中心と 4f<sup>1</sup> のエネルギー差  $\Delta E(5d\text{-}4f)$  を  $\text{Ce}^{3+}$ の自由イオンと比べて小さくするので、結晶場により発光ピークは長波長側へシフト（レッドシフト）する。 $\Delta E(5d\text{-}4f)$ が小さくなるのは、陰イオン配位子の電子による斥力によって、図 1.17 に示す 5d<sup>1</sup> 電子が  $\text{Ce}^{3+}$ の中心へと押し戻されて f<sup>1</sup> 軌道に近づくためである。

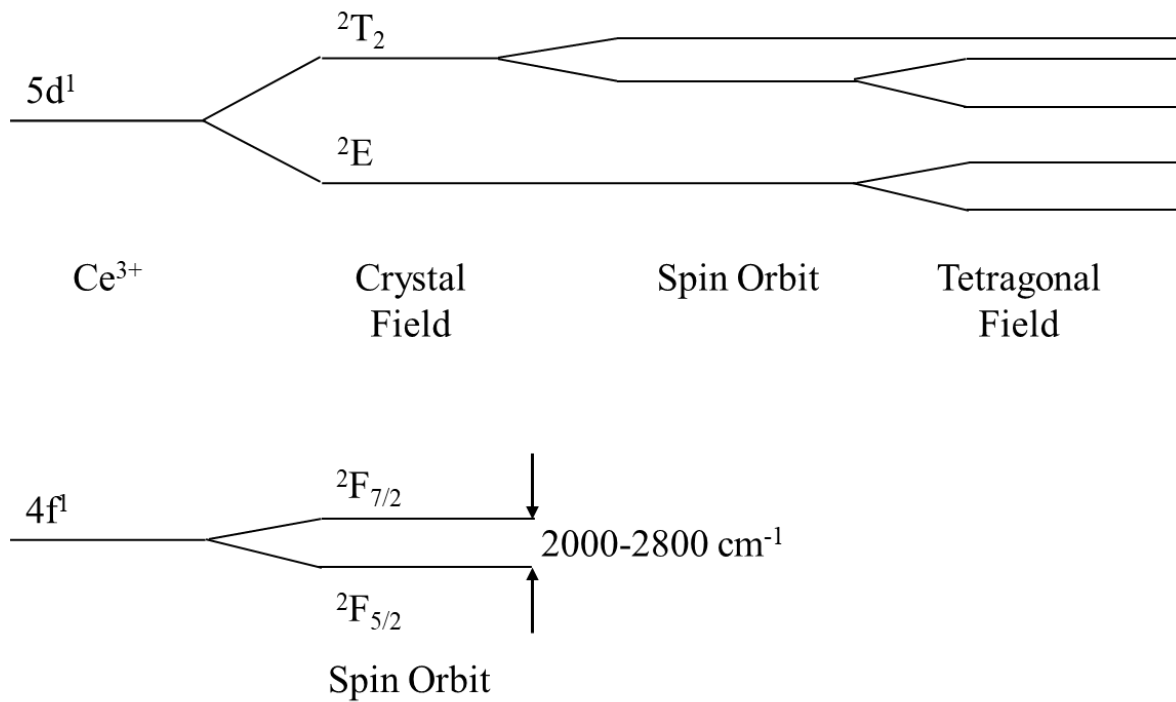


図 1.17 Ce<sup>3+</sup>の 4f および 5d 電子のエネルギー準位の模式図。Spin Orbit および Tetragonal Field はそれぞれスピン・軌道相互作用および 4 面体配位子との相互作用による分岐を示す[22,54]。

### 1.5. A-(Al, Si)-O (A = Ca, Sr, Ba) 系材料の放射線誘起蛍光特性

表 1.6 に代表的な無機シンチレータの特性を示す[55]。これまでのシンチレータの研究において、優れたシンチレーション特性を示す材料はヨウ化物等のハロゲン化物が多かったが、それらは激しい潮解性を示すなど化学的安定性に欠点があった。一方で酸化物は化学的安定性が高いものが多いが、発光量が小さいなどシンチレーション特性に欠点があった。しかし近年では Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce をはじめとする酸化物においても、ハロゲン化物に匹敵する高発光量を持つシンチレータが発見されつつある[56]。そのため 1980 年代以降、化学的安定性の高い酸化物を用いたシンチレータの研究開発が盛んに行われているが、これまでに開発された化学的に安定かつ優れたシンチレーション特性を示す酸化物は、母材に希土類元素を含んでいるものがほとんどで、一般的に高価である。



表 1.6 代表的な無機シンチレータの特性[55]。

	発光量 [ph/MeV]	減衰時定数 [ns]	実効原子番号 [ $Z_{\text{eff}}$ ]	潮解性
NaI:Tl	40,000	230	50.9	大
SrI <sub>2</sub> :Eu	80,000	800	50.2	大
Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	8,000	300	75.2	無
Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce	10,000	40	59.5	無
Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce	27,000	40	66.4	無
Gd <sub>3</sub> (Al, Ga) <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :Ce	46,000	88	~54	無

これらの理由から、母材に希土類元素を含んでおらず、かつ化学的安定性の高い A-(Al, Si)-O (A = Ca, Sr, Ba) 系材料がシンチレータの母材として注目されている。これまで A-(Al, Si)-O 系材料は、希土類を添加すると高効率の発光を示すものが多く、また一般的に安価な原料粉末を使用できることから、ディスプレイや照明用の蛍光体として注目を集めてきた[57,58]。シンチレーション特性に関しても、近年 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu や Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu のようなハロゲン化物に匹敵する高発光量を持つものが発見されたことから研究が盛んに行われている [59,60]。加えて、ドシメータ特性に関しても Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Ce などが高い生体等価性に併せて高感度の TSL を示すことから[61]、個人被ばく線量計用のドシメータ材料として注目を集め、研究が進められている。

## 1.6. 本論文の目的

1.5 で述べたように、母材に希土類元素を含んでおらず、かつ化学的安定性の高い A-(Al, Si)-O 系材料がシンチレータおよびドシメータ材料として注目を集めている。表 1.7 に A-(Al, Si)-O 系材料の放射線誘起蛍光特性に関する先行研究のまとめを示す。なお本表に示す先行研究は、5d-4f 遷移による発光を示したものに限定している。本表に示すように、A-(Al, Si)-O 系材料の放射線誘起蛍光特性、特にシンチレーション特性に関する研究は盛んに行われており、先述したようにハロゲン化物に匹敵する高発光量を持つシンチレータも見つかっている。その一方で、これらシンチレータは Eu を発光中心に用いていることから、減衰時定数が大きく、PET のような高カウンティングレートの応用には不向きである点が改善点として残る。高計数率の応用においては、フォトンカウンティング型検出器が用いられ、特にシンチレータには、100 ns 以下程度の減衰時定数が求められることから、Ce が発光中心に用いられることが多い。これまでの状況をまとめると、表 1.7 に示したよう、Eu 添加と比較して、Ce 添加 A-(Al, Si)-O 系材料のシンチレーション特性に関する先行研究は数少ないのが実情である。主な理由として、A-(Al, Si)-O 系材料の研究はディスプレイや照明用途が多く、その場合は Eu を用いる事が一般的であったためと推察される。またそもそも研究例の少ない Ce 系であるが、Ce 添加 A-Si-O 系材料のシンチレーション特性に関しては、

研究例が未だなく、未開拓である。この理由から、A-(Al, Si)-O 系材料の中でも Ce 添加 A-Si-O 系材料に着目した。加えて Ce 添加 A-Si-O 系材料は、シンチレーション以外の放射線誘起蛍光特性の報告も数少なく、報告されているのは  $\text{CaSiO}_3\text{:Ce}$  粉末の TSL 特性のみである。当該分野におけるこれまでの研究から、合成が比較的容易な粉末サンプルと、実応用に供されるバルク単結晶では特性が異なる場合が多いため、バルク単結晶での評価が必須となっており、そういった意味では、応用特性は未開拓である。また 1.3.6 で述べたように、物質の放射線誘起蛍光特性を包括的に理解するために、シンチレーション特性とドシメータ特性の両方を評価する事は重要である。そのため Ce 添加 A-Si-O 系材料におけるドシメータ特性もまた本論文で明らかにすべき特性と言える。なお、 $\text{CaSiO}_3\text{:Ce}$  では酸素空隙を主とした母材欠陥に由来する TSL が確認されており[85]、 $\text{CaSiO}_3$  と同様の結晶構造を持つ  $\text{SrSiO}_3\text{:Ce}$ 、 $\text{BaSiO}_3\text{:Ce}$  でも上記母材欠陥による TSL が見られる可能性が高い。

以上の理由から、本論文では、「 $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  の放射線誘起蛍光特性を明らかにする」ことを目的として、 $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  単結晶を作製し、それら単結晶サンプルのシンチレーションおよびドシメータ特性を系統的に調査した。特に実効原子番号の観点から応用を想定し、 $\text{BaSiO}_3$  は X 線および  $\gamma$  線用シンチレータ、 $\text{SrSiO}_3$  は低エネルギー X 線および  $\alpha$  線用シンチレータ、 $\text{CaSiO}_3$  は  $\alpha$  線用シンチレータおよびドシメータ材料としての評価も行った。これまで  $\text{ASiO}_3$  の放射線誘起蛍光特性に関する研究例は少ないながらも、 $\text{CaSiO}_3\text{:Pr}$  単結晶は優れた TSL 特性[62]、 $\text{BaSiO}_3\text{:Eu}$  単結晶は優れたシンチレーション特性[63]を示すことが報告されている。一方で先述したように、 $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  の放射線誘起蛍光特性の報告は  $\text{CaSiO}_3\text{:Ce}$  粉末の TSL 特性のみである。加えて、 $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  単結晶の作製に関する報告も未だ無い。このことから、 $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  単結晶の放射線誘起蛍光特性を系統的に調査することで、材料的に未開拓な部分の理解が進むと思われる。

表 1.7 A-(Al, Si)-O (A=Ca, Sr, Ba) 系材料の放射線誘起蛍光特性に関する先行研究。

材料系	組成	A	RE	材料形態	報告内容
A-Al-O	$\text{AAI}_2\text{O}_4$	Ca	Ce	セラミックス	TSL[64]
			Eu	バルク単結晶	シンチレーション[65]
			Eu	粉末	TSL[66]
		Sr	Ce	バルク単結晶	シンチレーション, TSL, OS�[67]
			Pr	バルク単結晶	シンチレーション, TSL[68]
			Eu	バルク単結晶	シンチレーション, TSL, OS�[59]
			Ba	Ce	粉末
		Ba	Ce	セラミックス	TSL[70]
			Eu	バルク単結晶	シンチレーション[71]
			Eu	セラミックス	TSL[72]

	AA14O7	Ca	Ce	単結晶繊維	TSL[73]
		Sr	Eu	バルク単結晶	シンチレーション[74]
			Eu	粉末	TSL[75]
		Ba	Eu	セラミックス	シンチレーション, TSL[76]
	AA12O19	Ca	Eu	粉末	TSL[77]
		Sr	Eu	バルク単結晶	シンチレーション[74]
		Ba	Eu	粉末	シンチレーション[78]
	A4Al14O25	Sr	Ce	粉末	TSL[79]
			Eu	バルク単結晶	シンチレーション[74]
			Eu	粉末	TSL[80]
A-(Al,Si)-O	A2Al2SiO7	Ca	Ce	バルク単結晶	シンチレーション, TSL[61]
			Pr	バルク単結晶	シンチレーション, TSL[81]
			Eu	粉末	TSL[82]
		Sr	Ce	バルク単結晶	シンチレーション, TSL[83]
			Eu	粉末	TSL[84]
A-Si-O	ASiO3	Ca	Ce	粉末	TSL[85]
			Pr	バルク単結晶	シンチレーション, TSL[62]
			Eu	粉末	TSL[86]
		Ba	Eu	バルク単結晶	シンチレーション, TSL[63]
			Eu	粉末	TSL[86]
本博士論文		<b>Ca</b>	<b>Ce</b>	バルク単結晶	本研究
		<b>Sr</b>	<b>Ce</b>	バルク単結晶	本研究
		<b>Ba</b>	<b>Ce</b>	バルク単結晶	本研究
	ASi2O5	Ba	Eu	ガラスセラミックス	シンチレーション, TSL[87]
			Eu	粉末	TSL[88]
	A2SiO4	Ca	Eu	セラミックス	RPL[89]
		Sr	Eu	粉末	TSL[90]
			Pr	粉末	TSL[91]
		Ba	Eu	セラミックス	シンチレーション[60]
			Eu	粉末	TSL[92]
	A2Si3O8	Ba	Eu	粉末	シンチレーション[93]
	A5Si8O21	Ba	Eu	粉末	シンチレーション[93]
			Eu	セラミックス	TSL[94]

低温で合成した ASiO<sub>3</sub> はそれぞれ異なる結晶構造を示すが、高温で合成したものは相転移により全て pseudowollastonite 型の単斜晶となる[95–97]。単結晶作製の際は高温で熔融させるため、結晶構造は後者となり、その際の A<sup>2+</sup>イオンの配位数は 8 であ

る。図 1.18 に代表例として pseudowollastonite 型の  $\text{CaSiO}_3$  の結晶構造を示す。 $\text{Ca}$  の八面体の層の間に存在する  $(\text{SiO}_3)_3$  の三員環が上下の層を接合させた四層構造を持つ。1.4 章でも述べたように、 $\text{Ce}^{3+}$  の発光は  $5d-4f$  遷移によるものなので、結晶場の影響を強く受ける。例えば  $\text{Ce}^{3+}$  ( $1.14 \text{ \AA}$ ) が  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1.42 \text{ \AA}$ ) サイトに置換した場合、小さいイオンがより大きなイオンを置換したことで、陰イオン配位子からの距離が大きくなり結晶場は緩和されるが、同時に、イオン半径差が大きいサイトを置換したことで格子歪みが生じ、ポテンシャルが急峻となった結果、結晶場が強くなることも考えられる。そのため結晶場が強くなるか弱くなるかは予見が困難であり、実際に不純物元素の発光波長などを計測して確認する必要がある。

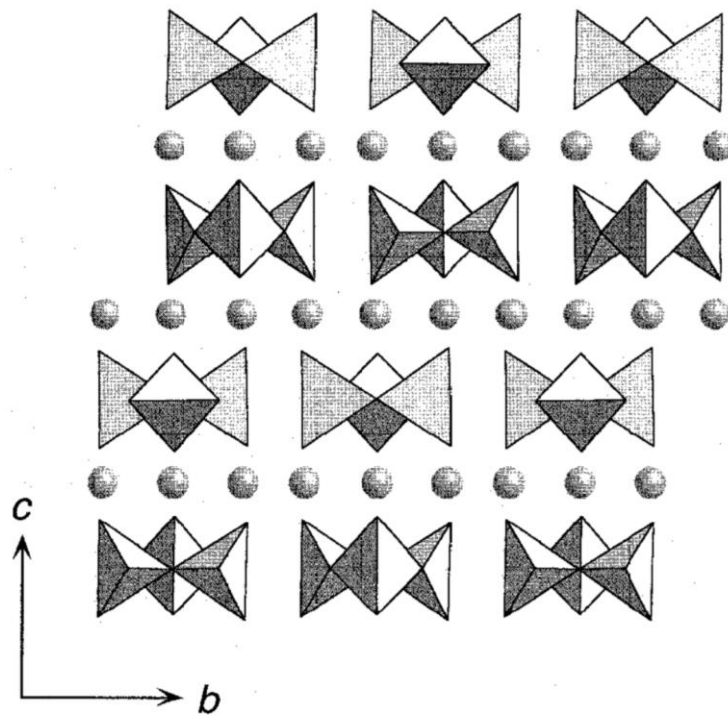


図 1.18  $\text{Ca}$  原子(球)と  $(\text{SiO}_3)_3$  の三員環が  $c$  軸に沿って層状に並ぶ pseudowollastonite 型の  $\text{CaSiO}_3$  の結晶構造[98]。

## 参考文献

- [1] A. Stanton, Wilhelm Conrad Röntgen on a new kind of rays: translation of a paper read before the Würzburg Physical and Medical Society, 1895, *Nature*. 53 (1896) 274–276. <https://doi.org/10.1038/053274b0>.
- [2] H. Becquerel, Recherches sur une propriété nouvelle de la matière: activité radiante spontanée ou radioactivité de la matière, L’Institut de France, 1903.
- [3] M. Curie, G. Lippmann (M.), Rayons émis par les composés de l’uranium et du thorium, Gauthier-Villars, 1898.
- [4] E. Rutherford, VIII. Uranium radiation and the electrical conduction produced by it, London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 47 (1899) 109–163.
- [5] M.J. Weber, Inorganic scintillators: Today and tomorrow, *J. Lumin.* 100 (2002) 35–45. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00423-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00423-4).
- [6] R. Hofstadter, Alkali halide scintillation counters, *Phys. Rev.* 74 (1948) 100.
- [7] M.J. Weber, R.R. Monchamp, Luminescence of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : Spectral and decay properties, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5495–5499. <https://doi.org/10.1063/1.1662183>.
- [8] C.L. Melcher, Scintillation crystals for PET, *J. Nucl. Med.* 41 (2000) 1051–1055.
- [9] T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, K. Kamada, Y. Usuki, S. Yamamoto, M. Miyake, M. Baba, K. Kumagai, K. Sasaki, M. Ito, N. Abe, Y. Fujimoto, S. Maeo, Y. Furuya, H. Tanaka, A. Fukabori, T.R. Dos Santos, M. Takeda, N. Ohuchi, Development of Pr:LuAG scintillator array and assembly for positron emission mammography, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 57 (2010) 1492–1495. <https://doi.org/10.1109/TNS.2009.2032265>.
- [10] D. Totsuka, T. Yanagida, K. Fukuda, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, J. Pejchal, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Performance test of Si PIN photodiode line scanner for thermal neutron detection, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 659 (2011) 399–402. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.08.014>.
- [11] C.L. Melcher, Scintillators for well logging applications, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 40 (1989) 1214–1218. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90622-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90622-8).
- [12] T. Yanagida, Y. Fujimoto, S. Kurosawa, K. Kamada, H. Takahashi, Y. Fukazawa, M. Nikl, V. Chani, Temperature Dependence of Scintillation Properties of Bright Oxide Scintillators for Well-Logging, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 76401. <https://doi.org/10.7567/jjap.52.076401>.
- [13] T. Takahashi, K. Abe, M. Endo, Y. Endo, Y. Ezoe, Y. Fukazawa, M. Hamaya, S. Hirakuri, S. Hong, M. Horii, others, Hard X-ray detector (HXD) on board Suzaku, *Publ. Astron. Soc. Japan.* 59 (2007) S35--S51.
- [14] R. Chen, S.W.S. McKeever, Theory of thermoluminescence and related phenomena, World Scientific, 1997.
- [15] S.W.S. McKeever, Optically stimulated luminescence: A brief overview, *Radiat. Meas.*

- 46 (2011) 1336–1341. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.02.016>.
- [16] R. Yokota, H. Imagawa, Radiophotoluminescent Centers in Silver-Activated Phosphate Glass, *J. Phys. Soc. Japan.* (1967) 1038–1048. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.23.1038>.
- [17] J.H. Schulman, R.J. Ginther, C.C. Klick, R.S. Alger, R.A. Levy, Dosimetry of x-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 1479–1487.
- [18] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, 1988.
- [19] 塩谷繁雄, 輝尽発光 (Photostimulated Luminescence) の機構について, *Radioluminography.* 1 (1992) 1–9.
- [20] 長瀬ランダウア社HPより, <https://www.nagase-landauer.co.jp/luminess/>. (accessed December 21, 2021).
- [21] G. Eidgenoessisches, others, *Protection against ionizing radiation from external sources used in medicine*, (1987).
- [22] 小林正明, シンチレータを用いる放射線計測, *ブイツーソリューション*, 2014.
- [23] 日本獣医師会HPより, <http://www.020329.com/x-ray/bougo/contents/chapter3/3-3-ref02.html>. (accessed December 21, 2021).
- [24] G.F. Knoll, *Radiation detection and measurement*, John Wiley & Sons, 2010.
- [25] T. Yanagida, Inorganic scintillating materials and scintillation detectors, *Proc. Japan Acad. Ser. B.* 94 (2018) 75–97. <https://doi.org/10.2183/pjab.94.007>.
- [26] D.J. Robbins, On Predicting the Maximum Efficiency of Phosphor Systems Excited by Ionizing Radiation, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2694–2702. <https://doi.org/10.1149/1.2129574>.
- [27] A. Lempicki, A.J. Wojtowicz, E. Berman, Fundamental limits of scintillator performance, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 333 (1993) 304–311. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(93\)91170-R](https://doi.org/10.1016/0168-9002(93)91170-R).
- [28] P. Dorenbos, Light output and energy resolution of Ce<sup>3+</sup>-doped scintillators, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 486 (2002) 208–213.
- [29] T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yamaji, N. Kawaguchi, K. Kamada, D. Totsuka, K. Fukuda, K. Yamanoi, R. Nishi, S. Kurosawa, T. Shimizu, N. Sarukura, Study of the correlation of scintillation decay and emission wavelength, *Radiat. Meas.* 55 (2013) 99–102. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.05.014>.
- [30] N. Nariyama, S. Tanaka, Y. Nakane, Y. Asano, H. Hirayama, S. Ban, H. Nakashima, Y. Namito, Responses and glow curves of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Cu, BeO and CaSO<sub>4</sub>: Tm TLDs to 10–40 keV monoenergetic photons from synchrotron radiation, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 74 (1997) 155–161.
- [31] G. Okada, S. Vahedi, B. Morrell, C. Koughia, G. Belev, T. Wysokinski, D. Chapman, C. Varoy, A. Edgar, S. Kasap, Examination of the dynamic range of Sm-doped glasses for

- high-dose and high-resolution dosimetric applications in microbeam radiation therapy at the Canadian synchrotron, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1976–1980. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.049>.
- [32] H. Nanto, T. Araki, M. Daimon, E. Kusano, A. Kinbara, K. Kawabata, Y. Nakano, Optically stimulated luminescence in an imaging plate using BaFI: Eu, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 100 (2002) 385–388.
- [33] M. Takebe, K. Abe, A novel particle identification with an imaging plate, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 345 (1994) 606–608.
- [34] H. Nanto, A. Nishimura, M. Kuroda, Y. Takei, Y. Nakano, T. Shoji, T. Yanagita, S. Kasai, X-ray imaging plate using CsBr: Eu phosphors for computed radiography, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 580 (2007) 278–281.
- [35] C.A. Jayachandran, Calculated effective atomic number and Kerma values for tissue-equivalent and dosimetry materials, *Phys. Med. Biol.* 16 (1971) 617–623. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/16/4/005>.
- [36] 熊谷孝三, 放射線治療における高エネルギー電子線の吸収線量測定マニュアル, 日本放射線技師会出版会, 2007.
- [37] K. Kase, *The dosimetry of ionizing radiation*, Elsevier, 2012.
- [38] T. Yanagida, Ionizing radiation induced emission: Scintillation and storage-type luminescence, *J. Lumin.* 169 (2016) 544–548. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.006>.
- [39] T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Watanabe, K. Fukuda, N. Kawaguchi, Y. Miyamoto, H. Nanto, Scintillation and optical stimulated luminescence of Ce-doped CaF<sub>2</sub>, *Radiat. Meas.* 71 (2014) 162–165. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.03.020>.
- [40] 浜松ホトニクス社HPより, [https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/optical-sensors/pmt/about\\_pmts/index.html](https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/optical-sensors/pmt/about_pmts/index.html) (accessed December 21, 2021).
- [41] 浜松ホトニクス株式会社編集委員会, 光電子増倍管 -その基礎と応用-, 第4版, 浜松ホトニクス株式会社, 2017.
- [42] 浜松ホトニクス社HPより, [https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/si\\_pd\\_kspd0001j.pdf](https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/si_pd_kspd0001j.pdf) (accessed December 21, 2021).
- [43] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, B. Dunn, Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *J. Opt. Soc. Am.* 51 (1961) 820–827. <https://doi.org/10.1364/josa.51.000820>.
- [44] A. Syntfeld, M. Moszynski, R. Arlt, M. Balcerzyk, M. Kapusta, M. Majorov, R. Marcinkowski, P. Schotanus, M. Swoboda, D. Wolski, 6LiI(Eu) in Neutron and  $\gamma$ -ray Spectrometry – a High Sensitive Thermal Neutron Detector, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 52

- (2005) 3151–3156.
- [45] E. V van Loef, C.M. Wilson, N.J. Cherepy, G. Hull, S.A. Payne, W.-S. Choong, W.W. Moses, K.S. Shah, Crystal growth and scintillation properties of strontium iodide scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 56 (2009) 869–872.
- [46] I. Holl, E. Lorenz, G. Mageras, A measurement of the light yield of common inorganic scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 35 (1988) 105–109.
- [47] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser, Ce<sup>3+</sup> doped inorganic scintillators, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 348 (1994) 546–550. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90798-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90798-6).
- [48] Q. Wang, X. Tuo, C. Deng, L. Liu, Y. Cheng, C. Zhang, Y. Yang, Characterization of a Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>: Ce<sup>3+</sup> scintillator coupled with two silicon photomultiplier arrays of different sizes, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 942 (2019) 162339. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162339>.
- [49] M. Tyagi, A. Khan, P.Q. Vuong, H.J. Kim, Comprehending the role of trap centers and host energy transfers in excitation density dependent kinetics of Ce doped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub> scintillator; an unresolved scintillation characteristic, *J. Lumin.* 219 (2020) 116815. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116815>.
- [50] E. V.D. Van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, K. Krämer, H.U. Güdel, High-energy-resolution scintillator: Ce<sup>3+</sup> activated LaBr<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1573–1575. <https://doi.org/10.1063/1.1385342>.
- [51] C.L. Melcher, J.S. Schweitzer, Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 39 (1992) 502–505. <https://doi.org/10.1109/23.159655>.
- [52] W. Ma, B. Jiang, S. Chen, X. Feng, Q. Zhu, L. Zhang, K. Sreebunpeng, A fast lutetium aluminum garnet scintillation ceramic with Ce<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> co-dopants, *J. Lumin.* 216 (2019) 116728. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116728>.
- [53] M. Moszyński, T. Ludziejewski, D. Wolski, W. Klamra, L. Norlin, Properties of the YAG:Ce scintillator, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 345 (1994) 461–467. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90500-2](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90500-2).
- [54] T. Hoshina, S. Kuboniwa, 4f-5d Transition of Tb<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> in MPO<sub>4</sub>(M=Sc, Y and Lu), *J. Phys. Soc. Japan.* 31 (1971) 828–840. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.31.828>.
- [55] S. Shionoya, W.M. Yen, H. Yamamoto, *Phosphor handbook*, CRC press, 2018.
- [56] 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. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.002>.
- [57] T. Sathaporn, S. Niyomwas, Synthesis and characterization of MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Ba, Ca, Sr) phosphor by self-propagating high temperature synthesis, *Energy Procedia.* 9 (2011)



410–417.

- [58] J.S. Kim, Y.H. Park, S.M. Kim, J.C. Choi, H.L. Park, Temperature-dependent emission spectra of  $M_2SiO_4: Eu^{2+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) phosphors for green and greenish white LEDs, *Solid State Commun.* 133 (2005) 445–448.
- [59] D. Nakauchi, G. Okada, M. Koshimizu, T. Yanagida, Storage luminescence and scintillation properties of Eu-doped  $SrAl_2O_4$  crystals, *J. Lumin.* 176 (2016) 342–346. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.008>.
- [60] D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Characterization of Eu-doped  $Ba_2SiO_4$ , a high light yield scintillator, *Appl. Phys. Express.* 13 (2020) 122001.
- [61] T. Ogawa, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation and thermoluminescence properties of Ce-doped  $Ca_2Al_2SiO_7$  single crystals, *J. Lumin.* 196 (2018) 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.009>.
- [62] K. Madhukumar, K.R. Babu, K.C.A. Prasad, J. James, T.S. Elias, V. Padmanabhan, C.M.K. Nair, Thermoluminescence dosimetry of rare earth doped calcium aluminate phosphors, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 119–122.
- [63] D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Luminescence and scintillation properties of Eu-doped  $CaAl_2O_4$  bulk crystals, *Sensors Mater.* 31 (2019) 1249–1255. <https://doi.org/10.18494/SAM.2019.2184>.
- [64] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, Thermoluminescence study of persistent luminescence materials:  $Eu^{2+}$ - and  $R^{3+}$ -doped calcium aluminates,  $CaAl_2O_4: Eu^{2+}, R^{3+}$ , *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 4589–4598. <https://doi.org/10.1021/jp057185m>.
- [65] D. Nakauchi, G. Okada, M. Koshimizu, T. Yanagida, Evaluation of  $Ce: SrAl_2O_4$  crystalline scintillators, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 377 (2016) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.017>.
- [66] D. Nakauchi, G. Okada, M. Koshimizu, T. Yanagida, Scintillation and thermally-stimulated luminescence properties of Pr-doped  $SrAl_2O_4$  single crystals, *Radiat. Meas.* 106 (2017) 170–174. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.021>.
- [67] M.V.D.S. Rezende, P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, X-ray excited optical luminescence of Ce-doped  $BaAl_2O_4$ , *J. Lumin.* 132 (2012) 1106–1111. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.064>.
- [68] D. Jia, X.J. Wang, E. Van Der Kolk, W.M. Yen, Site dependent thermoluminescence of long persistent phosphorescence of  $BaAl_2O_4: Ce^{3+}$ , *Opt. Commun.* 204 (2002) 247–251. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)01300-7](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)01300-7).
- [69] D. Nakauchi, G. Okada, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Crystal growth and scintillation properties of  $Eu: BaAl_2O_4$  crystals, *Radiat. Meas.* 135 (2020) 106365. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106365>.
- [70] L.C.V. Rodrigues, R. Stefani, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, J. Hls, M. Lastusaari, T.

- Laamanen, M. Malkamki, Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2365–2371. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.07.044>.
- [71] D. Jia, R.S. Meltzer, W.M. Yen, W. Jia, X. Wang, Green phosphorescence of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$  through persistence energy transfer, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1535–1537. <https://doi.org/10.1063/1.1456955>.
- [72] D. Nakauchi, G. Okada, K. Masanori, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Photoluminescence and scintillation properties of Eu-doped strontium aluminate crystals, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 435 (2018) 273–277. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.01.007>.
- [73] A.N. Yerpude, S.J. Dhoble, Combustion synthesis of rare earth activated and co-activated  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  green long lasting phosphors, *Optik (Stuttg.)* 127 (2016) 4217–4221. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.01.040>.
- [74] G. Patton, F. Moretti, A. Belsky, K. Al Saghir, S. Chenu, G. Matzen, M. Allix, C. Dujardin, Light yield sensitization by X-ray irradiation of the  $\text{BaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  ceramic scintillator obtained by full crystallization of glass, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 24824–24829.
- [75] V. Singh, T.K. Gundu Rao, J.J. Zhu, Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and electron spin resonance investigations of  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$  phosphor, *J. Lumin.* 126 (2007) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.04.003>.
- [76] S. Derenzo, G. Bizarri, R. Borade, E. Bourret-Courchesne, R. Boutchko, A. Canning, A. Chaudhry, Y. Eagleman, G. Gundiah, S. Hanrahan, M. Janecek, M. Weber, New scintillators discovered by high-throughput screening, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 652 (2011) 247–250. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.09.156>.
- [77] G.N. Nikhare, S.C. Gedam, S.J. Dhoble, Luminescence in  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}^{3+}$  aluminate phosphor, *Luminescence.* 30 (2015) 163–167.
- [78] F.M. Emen, V.E. Kafadar, N. Kulcu, A.N. Yazici, Thermoluminescence studies and detailed kinetic analysis of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  phosphor, *J. Lumin.* 144 (2013) 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.008>.
- [79] T. Ogawa, D. Nakauchi, M. Koshimizu, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Characterizations of  $\text{Pr}:\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  single crystal scintillator for  $\alpha$ -ray detection, *Opt. Mater.* 100 (2020) 109565. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109565>.
- [80] H. Wu, Y. Hu, G. Ju, L. Chen, X. Wang, Z. Yang, Photoluminescence and thermoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  matrix, *J. Lumin.* 131 (2011) 2441–2445. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.06.024>.
- [81] T. Ogawa, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Photoluminescence and scintillation properties of Ce-doped  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  crystals, *J. Lumin.* 202 (2018) 409–413.

- <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.011>.
- [82] W. Zhou, X. Ma, M. Zhang, Y. Luo, Z. Xia, Effect of different RE dopants on phosphorescence properties of  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  phosphors, *J. Rare Earths*. 33 (2015) 700–705. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60473-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60473-7).
- [83] R.A. Barve, B.S. Panigrahi, N. Suriyamurthy, B. Venkatraman, Luminescent properties of  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+}$ : A preliminary study, *Phys. B Condens. Matter*. 612 (2021) 412925. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2021.412925>.
- [84] D. Nakauchi, G. Okada, M. Koshimizu, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Radioluminescence and thermally-stimulated luminescence properties of  $\text{Pr}:\text{CaSiO}_3$  crystals, *Phys. B Condens. Matter*. 530 (2018) 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.010>.
- [85] S. Katyayan, S. Agrawal, Thermoluminescent behavior of UV and  $\gamma$  rays irradiated  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  doped silicate phosphors, *Mater. Chem. Phys.* 225 (2019) 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.096>.
- [86] D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of  $\text{BaSiO}_3:\text{Eu}$  single crystals prepared by the floating zone method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 6972–6976. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5752-2>.
- [87] D. Nakauchi, K. Shinozaki, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Photo-, radio- and thermoluminescence properties of Eu-doped  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  glass-ceramics, *Optik (Stuttg)*. 185 (2019) 812–818. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.130>.
- [88] X. Meng, H. Li, Z. Wang, Y. Li, H. Lin, S. Liu, Y. He, Developing of thermal stability of  $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$  phosphor with different trap levels, *Mater. Lett.* 297 (2021) 129928. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129928>.
- [89] S. Asada, G. Okada, T. Kato, F. Nakamura, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Eu-doped  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  as a new radio-photoluminescence phosphor, *Chem. Lett.* 47 (2018) 59–61. <https://doi.org/10.1246/cl.170940>.
- [90] N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju, Luminescence and afterglow in  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$  [RE = Ce, Nd, Sm and Dy] phosphors-Role of co-dopants in search for afterglow, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2946–2953. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.12.005>.
- [91] L. Zhang, X. Zhou, H. Zeng, H. Chen, X. Dong, White-light long-lasting phosphor  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ , *Mater. Lett.* 62 (2008) 2539–2541. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.043>.
- [92] Y. Wang, P.P. Zhang, L. Luo, X.T. Chen, R. Guo, J.Y. Xu, Underlying photoluminescence enhancing mechanism for  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor by co-doping  $\text{Lu}^{3+}$  ion, *J. Lumin.* 239 (2021) 118317. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118317>.
- [93] Y. Eagleman, E. Bourret-Courchesne, S.E. Derenzo, Investigation of  $\text{Eu}^{2+}$  doped Barium silicates as scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (2012) 479–486. <https://doi.org/10.1109/TNS.2011.2179559>.

- [94] Z. Dong, Y. Qin, Y. Yang, D. Zhou, X. Xu, J. Qiu, Effect of RE<sup>3+</sup> electronegativities on luminescence property of Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>:Eu<sup>2+</sup> persistent phosphor, *J. Rare Earths*. 34 (2016) 453–457. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60048-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60048-0).
- [95] T. Yamanaka, H. Mori, The structure and polytypes of  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> (pseudowollastonite), *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 37 (1981) 1010–1017.
- [96] I.P. Sahu, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, K.V.R. Murthy, M. Mohapatra, Luminescence studies on the europium doped strontium metasilicate phosphor prepared by solid state reaction method, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 2 (2017) 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.01.001>.
- [97] C. Guo, Y. Xu, Z. Ren, J. Bai, Blue-White-Yellow Tunable Emission from Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> Co-Doped BaSiO<sub>3</sub> Phosphors, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) J373. <https://doi.org/10.1149/2.004112jes>
- [98] H. Yang, C.T. Prewitt, On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO<sub>3</sub>), *Am. Mineral.* 84 (1999) 929–932. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-628>.

## 第2章 実験方法

### 2.1. サンプル

#### 2.1.1. 単結晶育成

純度 4N 以上の  $\text{ACO}_3$  ( $A=\text{Ba, Sr, Ca}$ )、 $\text{SiO}_2$ 、および  $\text{CeO}_2$  粉末を乳鉢で 1:1:0.01x ( $x=0.5, 1.0, 2.0$ ) の比率で混合した。混合粉をペンシル型風船に充填し、静水圧を用いて棒状に成形し、それを  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  で 8 時間焼結することで焼結棒を得た。単結晶育成には Floating Zone 法 (FZ 法) を用いた。図 2.1 に本研究で用いたキャノンマシナリー社製 FZ 炉 (FZD0192) 内部の模式図を示す。ハロゲンランプの光を楕円型の鏡の中で集光し、焼結棒の一部を溶融させる。融液部を表面張力によって支えながら全体を引き下げて徐冷することで結晶育成を行う。本研究では単結晶育成時の引き下げ速度を  $5\text{ mm/h}$  とした。

なお FZ 法は貴金属坩堝などの容器を必要としないため不純物の混入が少なく、純度の高い単結晶が得られる。加えて、FZ 法は特性評価に十分なサイズの単結晶を短時間 (1 日 1-2 組成) で得ることが可能で、チョクラスキー法等のその他単結晶育成法と比較して時間効率の面で優れており、基礎研究における材料探索に適した単結晶育成法であるとともに、大型の結晶を必要としない宝飾用途等の産業用の単結晶育成に利用されている。

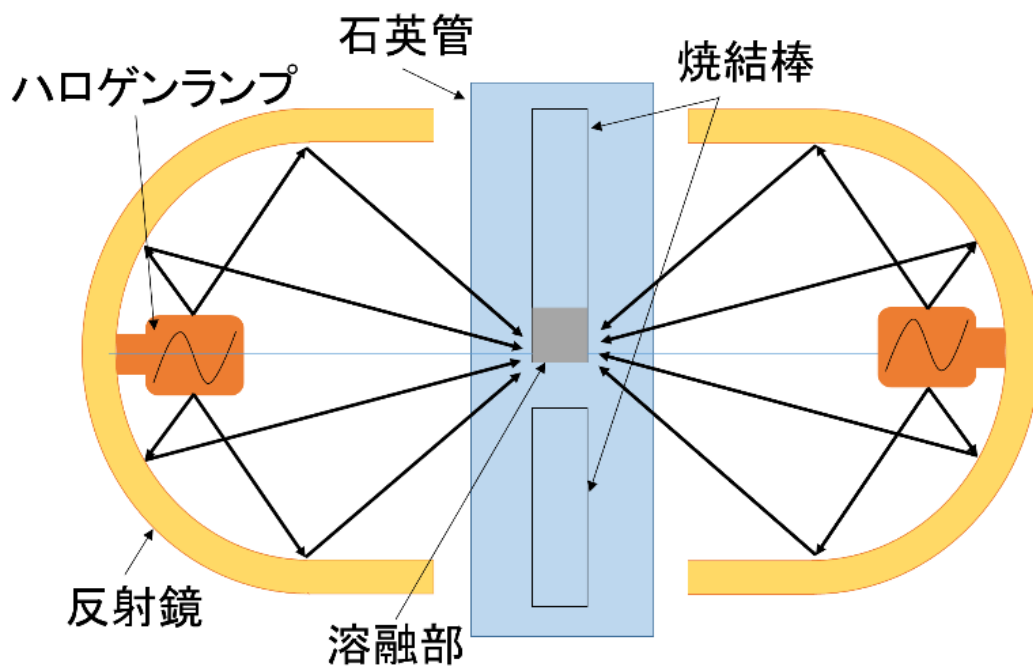


図 2.1 FZ 装置内部の模式図。

## 2.1.2. 相の同定方法

バルク単結晶が得られた後は、その一部を破碎し、粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction, XRD) 測定により、作製した単結晶サンプルの相を同定した。XRD 測定では、粉末サンプルに X 線を照射し、回折された X 線の強度を測定することで格子定数、結晶構造等の情報を得ることが出来る。X 線が物質に入射すると、原子の周りの電子と衝突し散乱する。散乱した X 線は相互干渉し、特定の方向で強め合う。この条件はブラッグの条件と呼ばれ、式 (2.1) で表される。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

図 2.2 にブラッグの条件の模式図を示す。距離  $d$  の間隔で平行に配列している格子面に X 線が入射すると、隣り合う面から反射する波の行路差は  $2d\sin\theta$  である。この行路差が入射 X 線の波長の整数倍  $n\lambda$  のとき、X 線は干渉して強め合うため、 $n\lambda=2d\sin\theta$  を満たす方向でのみ X 線が検出される。この検出されたパターンを既知物質のパターンと比較することで、測定した物質を同定することが出来る。

本研究では XRD 測定にリガク社製粉末 X 線回折装置 (MiniFlex600) を用いた。検出器は Si 半導体検出器型とシンチレーション検出器型が存在するが、ここでは後者を用いた。XRD 測定には、単結晶サンプルの一部を乳鉢で粉碎し得た粉末サンプルを使用した。X 線源に Cu の特定 X 線を使用し、管電圧および管電流はそれぞれ 40 kV と 15 mA とした。また測定範囲 20-60°、ステップ角度 0.02°、走査速度 10 %/min の条件で測定を行った。

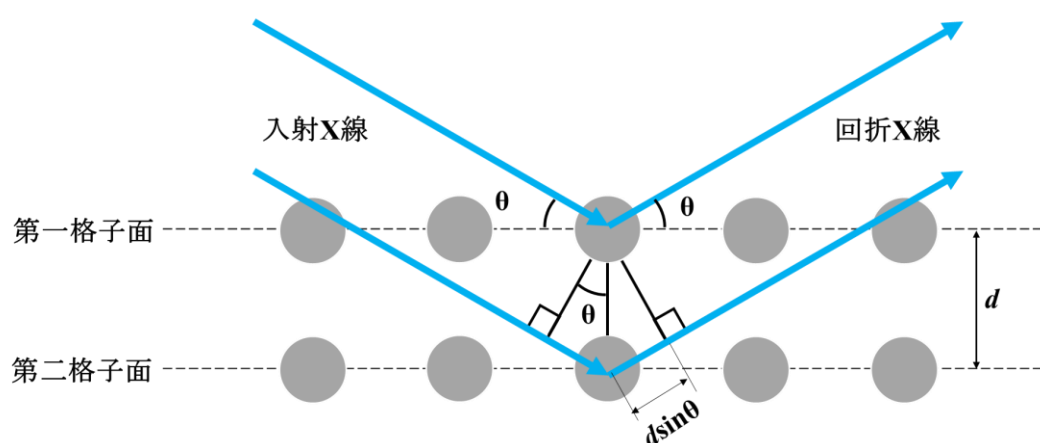


図 2.2 X 線回折の模式図。

### 2.1.3. 吸収スペクトル

島津製作所製分光光度計 (SolidSpec-3700) を用いて吸収スペクトルを測定した。図 2.3 に吸収スペクトル測定装置の模式図を示す[1]。サンプルを通過した光を積分球により集光することで測定した。なお本研究においては、サンプルを厚みや表面粗さを均一にすることが困難なことから、吸収強度を規格化した。

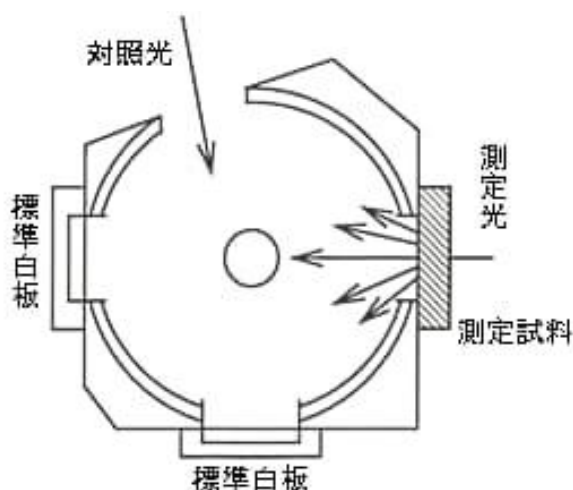


図 2.3 吸収スペクトル測定装置の模式図[1]。

## 2.2. PL 特性評価

### 2.2.1. PL エミッションマップ及び絶対量子収率の測定方法

PL エミッションマップ及び絶対量子収率は浜松ホトニクス社製 Quantaaurus-QY (C11347) を用いて測定した。図 2.4 に装置の模式図を示す。光源には Xe ランプ、検出器には CCD 分光器が用いられている。またサンプル室には積分球を用いているため、全光束測定が可能である。絶対量子収率は式 (2.2) を用いて算出した。図 2.5 に示すように、リファレンス励起光とサンプル励起光の強度差によりサンプルに吸収された光子数を算出した。

$$\text{絶対量子収率} = \frac{\text{蛍光の光子数}}{\text{サンプルに吸収された光子数}} \quad (2.2)$$

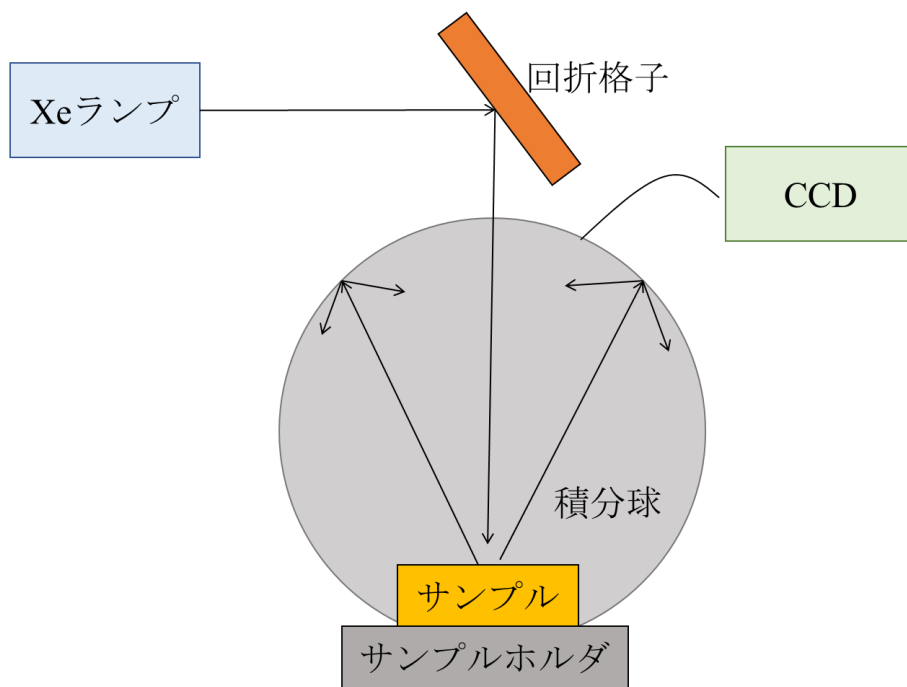


図 2.4 PL エミッションマップ及び絶対量子収率測定装置の模式図。

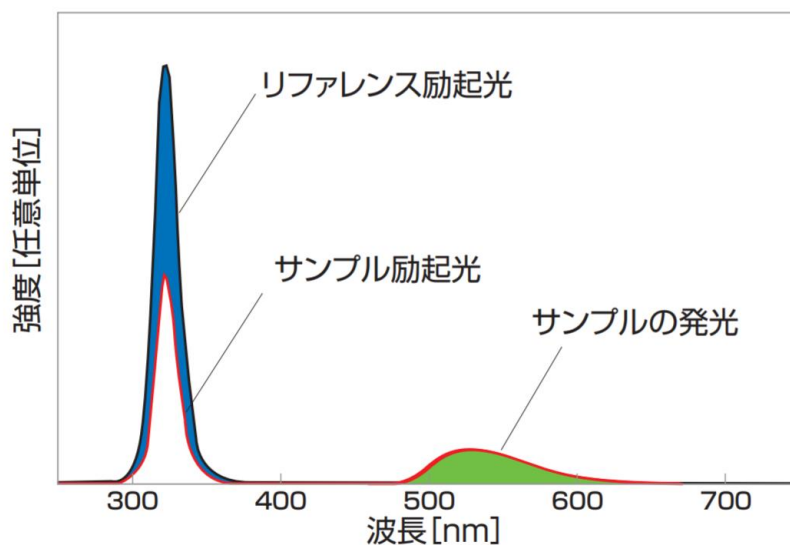


図 2.5 絶対量子収率の測定原理[2]。

### 2.2.2. PL 減衰曲線の測定方法

浜松ホトニクス社製の Quantaaurum- $\tau$  (C11367) を用いて PL 減衰曲線を測定した。図 2.6 に PL 減衰曲線測定装置の模式図を示す。光源にはパルス LED、検出器には PMT を使用した。パルス LED からの光により、任意の波長でサンプルを励起する。またサンプルからの蛍光は分光器を通すことにより、任意の波長で測定することが出来る。本測定では、時間相関単一光子計数法を用いて PL 減衰曲線を測定した。時間電圧変



換機により励起光源がパルスを発した点を開始時刻とし、一定速度でコンデンサに電荷を蓄え始め、そして検出器によって最初の1個の蛍光光子が検出された点を終了時刻とし、コンデンサへの電荷蓄積を停止する。このコンデンサに蓄積された電荷電圧を出力し、それを時間チャンネルに変換する。これら一連の流れを繰り返すことで、PL 減衰曲線を得る。

得られた PL 減衰曲線を式 (2.3) で近似することで、PL 減衰時定数を求めた。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、 $\tau_i$  は減衰時定数である。このようなフィッティング解析では、成分 (パラメータ) の数と比例してデータの再現性が良くなるため、物理的な仮定をおいた上でフィッティングを行うことが重要である。本研究では、添加物 (Ce)、ホスト、装置応答の引き残り (ある種のバックグラウンド) の三成分を主に仮定した。

$$I(t) = \sum_i A_i \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right] \quad (2.3)$$

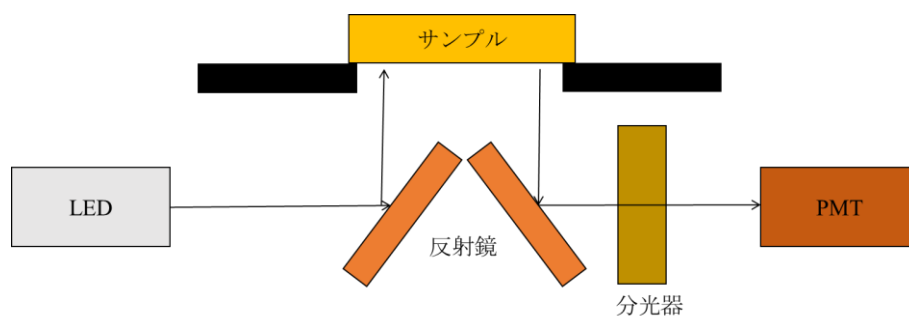


図 2.6 PL 減衰曲線測定装置の模式図。

## 2.3. シンチレーション特性の評価

### 2.3.1. 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、本研究室独自のセットアップを用いて測定した[3]。図 2.7 にシンチレーションスペクトル測定装置の模式図を示す。励起源として Spellman 社製の X 線発生装置 (XR80P&N200X4550) を、管電圧 60 kV、管電流 1.2 mA の条件で使用した。X 線に照射されサンプルから発生したシンチレーション光子は光ファイバーによって ANDOR 社製 CCD 分光器 (DU920-BU2NC) に伝達され、シンチレーションスペクトルが取得される。なお CCD 分光器は熱ノイズを抑制するため、ペルチェモジュールにより 193 K まで冷却されている。またシンチレーション光子を効率的に計測するため、反射材としてテフロンテープでサンプルを覆った状態で測定を行った。反射材による集光は、実際の検出器でもほぼ確実に用いられている手法であり、応用局面を模擬した形となっている。

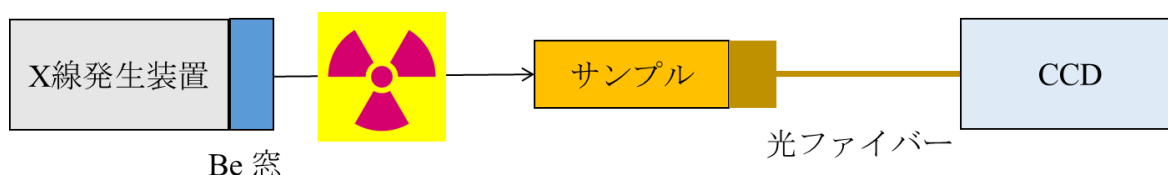


図 2.7 シンチレーションスペクトル測定装置の模式図。

### 2.3.2. 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は、本研究室独自のセットアップを用いて測定した[4]。励起源として波長  $405 \pm 10$  nm、パルス幅 70 ps の浜松ホトニクス社製レーザーダイオード (PLP-10) を使用した。レーザーダイオードからのパルス光を浜松ホトニクス社製 X 線管 (N5048) の光電面に照射することで、パルス電子を発生させる。このパルス電子を 30 kV の電圧により加速し、W ターゲットとの制動放射によってパルス X 線を発生させる。パルス X 線は Be 窓を通過し、サンプルに照射される。サンプルから発生した光子は、浜松ホトニクス社製 PMT (R7400P-06) によって検出される。以上の測定系を用いて、2.2.2 で述べた時間相関単一光子計数法によりシンチレーション減衰曲線を得た。減衰時定数は得られたシンチレーション減衰曲線を式 (2.3) で近似することで求めた。本測定では PL 減衰曲線とは異なり、励起源の強度が弱く、波長分解するとシグナルの検出が困難なため、サンプルから発生する光子の波長分解は行っていない。実際の応用においても、シンチレーション光は波長分解せず、波長的に光検出器の感度域全てにわたって積算する 경우가一般的なため、応用を模擬した形となっている。

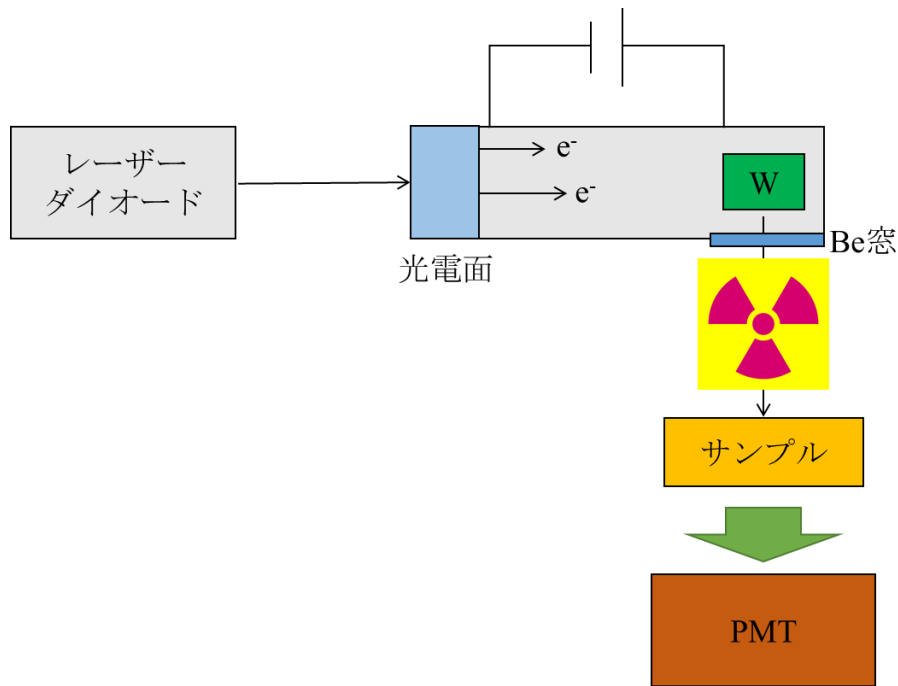


図 2.8 シンチレーション減衰曲線測定装置の模式図。

### 2.3.3. パルス波高スペクトルの測定方法

図 2.9 にパルス波高スペクトル測定系の模式図を示す。励起源には表 2.1 に示す密封線源、光検出器には浜松ホトニクス社製 PMT (R7600U-200) を用いた。光の屈折を軽減させるため、PMT 受光面に東芝シリコン社製オプティカルグリス (OKEN66262A) を塗布し、その上にサンプルを設置した。さらにサンプル上面および側面は反射材としてテフロンテープで覆った。なお  $\alpha$  線使用時には、遮蔽されてしまうことを防ぐため、照射位置のみテフロンテープを除去した。PMT には ORTEC 社製電源装置 (556) により 600 V の電圧を印加した。

例えば  $^{241}\text{Am}$  からの 5.5 MeV  $\alpha$  線が一つ、シンチレータに吸収されたとすると、その吸収エネルギーに相応する複数のシンチレーション光子が発生する。その光子は PMT によって光電子に変換され、出力される。PMT から出力された信号は、ORTEC 社製プリアンプ (113) により増幅され、ORTEC 社製波形整形増幅器 (572) により 500 ns (本研究の場合、 $\text{Ce}^{3+}$  の蛍光寿命より十分に長い時間) ごとに切り取られる。その信号を Amptek 社製マルチチャンネルアナライザー (Pocket MCA 8000A) により対応するチャンネルに振り分けることで、パルス波高スペクトルが得られる。パルス波高スペクトルの横軸は信号強度、縦軸はその発生頻度に比例した値となる。そのため横軸の値は、一つの  $\alpha$  線の入射時にいくつの光電子 ( $\propto$  シンチレーション光子) が出力されたかを表し、縦軸はその光子数が出力されたイベントの頻度 ( $\alpha$  線の入射した数) に対応する。そのためエネルギー既知の線源を用い、複数のシンチレータで子の測定を行えば、シンチレーション発光量を比較することが可能であるし、発光量既知のシン

チレータで未知の放射線源を測定し、増幅率などを補正すれば、そのエネルギーを同定することが可能となる。

発光量の算出は、発光量が既知の標準サンプルと本研究で測定したサンプルの比較により行った。標準サンプルには、Si-APD を用いて  $^{55}\text{Fe}$ -X 線 (5.9 keV) 照射による発光量が 20,000 ph/MeV と定量されている市販の  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  透明セラミックス (神島化学工業製) を用いた[5]。標準サンプルに  $^{137}\text{Cs}$ - $\gamma$  線を照射し、得られた光電吸収ピークのチャンネル位置を光子数の基準として用いた。具体的には、上記ピーク位置の光子数は、20,000 ph/MeV に 662 keV を掛けた約 13,000 ph に対応する。加えて、PMT の量子収率は波長に依存するため、標準サンプルと測定サンプルのシンチレーション発光波長により感度補正を行った。

発光量の算出においては、 $\gamma$  線源として  $^{137}\text{Cs}$  (662 keV) を用いるのが一般的であるが、サンプルは実効原子番号が小さいと、コンプトン散乱によるなだらかなスペクトル形状が支配的となり、定量評価が可能なピーク構造を示さない場合がある。そのようなサンプルには、密封線源として  $^{241}\text{Am}$ - $\gamma$  線 (59.5 keV) または  $^{241}\text{Am}$ - $\alpha$  線 (5.5 MeV) を用いた。なお、 $\gamma$  線のような高エネルギー光子と  $\alpha$  線のような荷電粒子を照射した場合とでは、励起密度の違いにより、二次電子の相互作用におけるエネルギーロスが大幅に異なる。それらを区別するため、 $^{241}\text{Am}$ - $\alpha$  線 (5.5 MeV) を用いた場合は発光量の単位として ph/5.5MeV- $\alpha$  を使用した。個々人の好みにもよるが、 $\gamma$  線照射時の発光量は ph/MeV、 $\alpha$  線照射時の発光量は ph/5.5MeV- $\alpha$  の単位で表すことが一般的である。

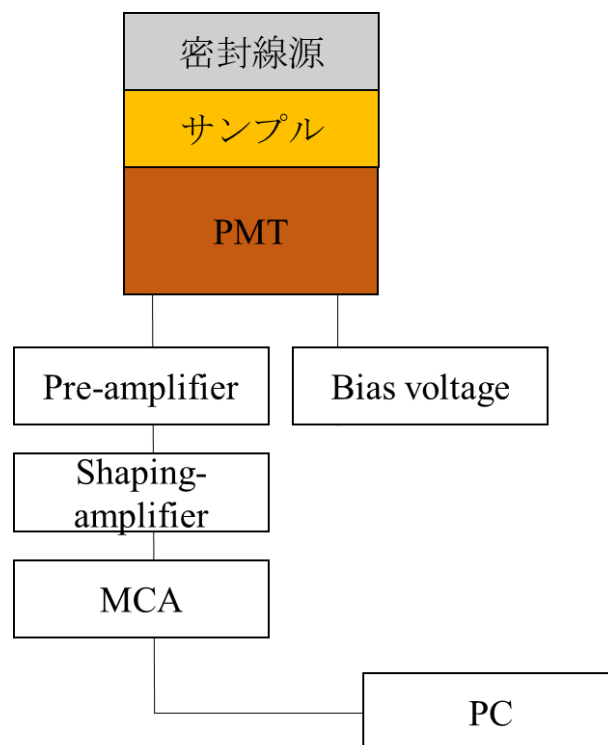


図 2.9 パルス波高スペクトル測定系の模式図。

表 2.1 パルス波高スペクトル測定に使用した密封線源。

サンプル	$\gamma$ 線源	$\alpha$ 線源
BaSiO <sub>3</sub> :Ce	<sup>137</sup> Cs, 662 keV	-
SrSiO <sub>3</sub> :Ce	<sup>241</sup> Am, 59.5 keV	<sup>241</sup> Am, 5.5 MeV
CaSiO <sub>3</sub> :Ce	-	<sup>241</sup> Am, 5.5 MeV

## 2.4. TSL 特性の評価

### 2.4.1. TSL グローカーブの測定方法

TSL グローカーブはナノグレイ社製熱蛍光測定装置 (TL-2000) を用いて測定した [6]。図 2.10 に装置の模式図を示す。2.3.1 で述べた X 線発生装置を用いて、サンプルに一定線量の X 線を照射した。なお、本測定で用いた X 線発生装置の、所定の出力、サンプル位置における線量は、事前に PTW 社製電離箱 (30013) を用いて校正している。以後、本研究における X 線照射線量は、上記電離箱を用いて測定した空気吸収線量によって表す。X 線を一定量照射したサンプルを、50~490 °C まで昇温速度 1 °C/sec で加熱し、その時の発光を本装置内蔵の PMT で検出した。PMT の感度波長は 300~650 nm、サンプルと PMT 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。なお光学フィルタは、加熱時に発生する黒体放射によるノイズを除去するために設置してある。



図 2.10 TSL グローカーブ測定装置の模式図。

### 2.4.2. TSL グローカーブの解析方法

2.4.1 で測定した TSL グローカーブをより詳細に評価するため、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、TSL グローカーブのフィッティング解析を行った[7,8]。詳細を以下に示す。

反応次数が 1 のときの TSL 強度  $I$  は式 (2.4) により表される[9]。ここで、 $E$  はトラップされたキャリアを開放するのに必要な活性化エネルギー、 $s$  は振動数因子、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $T_0$  は初期温度、 $n_0$  はトラップされたキャリアの初期濃度、 $\beta$  は昇温速度を表す。

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (2.4)$$

なお反応次数が 1 よりも大きい場合、式 (2.4) は式 (2.5) となる。ここで  $b$  は任意次数である。

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + (b-1) \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (2.5)$$

通常、 $E \gg kT$  であり、 $T_0 = 0$  とおけるので、

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \cong \frac{kT^2}{E} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \quad (2.6)$$

とすることができる。そして、式 (2.6) を式 (2.4) に代入すると、以下の式 (2.7) が得られる。

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right)\right] \quad (2.7)$$

グローカーブにおける強度が最大となる温度では、数学的な意味での変曲点にあたり、強度  $I$  の時間微分係数はゼロとなる筈である。そこで式 (2.4) を微分して 0 と置き、 $T = T_m$  を代入すると、式 (2.8) および式 (2.9) が得られる。

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (2.8)$$

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (2.9)$$

式 (2.9) を式 (2.7) に代入すると、式 (2.10) となる。ここで $\Delta=2kT/E$ である。

$$I(T) = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp \left[ \frac{E}{kT} \left( \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \times \exp \left\{ -\frac{T^2}{T_m^2} \exp \left[ \frac{E}{kT} \left( \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] (1 - \Delta) \right\} \quad (2.10)$$

式 (2.8) を式 (2.7) に代入すると、式 (2.11) に示すグローピークの最大発光強度  $I_m$  および式 (2.12) が得られる[10]。ここで $\Delta_m=2kT_m/E$ である。

$$I_m = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp[-(1 - \Delta_m)] \quad (2.11)$$

$$n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} = I_m \exp[-(1 - \Delta_m)] \quad (2.12)$$

式 (2.12) を式 (2.10) に代入すると、式 (2.13) が得られる。なお式 (2.13) は反応次数が 1 ( $b = 1$ ) のときのグローカーブ解析関数である。

$$I(T) = I_m \exp \left[ 1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \times \exp \left[ \frac{E}{kT_m} \left( \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (2.13)$$

次に、反応次数が 2 のとき ( $b = 2$ ) のグローカーブ解析関数について述べる。反応次数が 2 のとき、式 (2.5) は式 (2.14) となる。

$$I(T) = sn_0 \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \left[ \frac{s}{\beta} \frac{kT^2}{E} \exp \left( \frac{E}{kT} \right) (1 - \Delta) + 1 \right]^{-2} \quad (2.14)$$

$I(T)$ が最大値のとき、式 (2.8) の導出の際と同様に考えれば、式 (2.15) および式 (2.16) となる。

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \exp \left( \frac{E}{kT_m} \right) \quad (2.15)$$

$$s \exp \left( \frac{E}{kT_m} \right) = \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \quad (2.16)$$

式 (2.15) を式 (2.14) に代入すると、式 (2.17) が得られる。

$$I(T) = n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} \exp \left[ \frac{E}{kT_m} \left( \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \times \left\{ \frac{T^2}{T_m^2} \frac{1 - \Delta}{1 + \Delta_m} \exp \left[ \frac{E}{kT_m} \left( \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] + 1 \right\}^{-2} \quad (2.17)$$

グローピークの最大発光強度  $I_m$  において、式 (2.14) は式 (2.18) となる[10]。

$$I_m = sn_0 \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \left[ \frac{s}{\beta} \frac{kT^2}{E} \exp \left( \frac{E}{kT_m} \right) (1 - \Delta) + 1 \right]^{-2} \quad (2.18)$$

式 (2.16) を式 (2.18) に代入すると、式 (2.19) が得られる。

$$n_0 \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{1 + \Delta_m} = I_m \left( \frac{2}{1 + \Delta_m} \right)^2 \quad (2.19)$$

式 (2.19) を式 (2.17) に代入および式変形すると、式 (2.20) の二次の速度式が得られる。

$$I(T) = 4 I_m \exp \left[ \frac{E}{kT_m} \left( \frac{T - T_m}{T_m} \right) \right] \times \left[ \frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) + 1 + \Delta_m \right]^{-2} \quad (2.20)$$

本研究では式 (2.20) を用いて測定した TSL グローカーブの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) の三つである。ピークが複数存在する場合、 $E$  の値が高温側ほど大きくなるように制約条件を設けてフィッティングした。

#### 2.4.3. TSL 線量応答特性の評価方法

CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルはドシメータ材料としての応用が期待されるため、デバイス特性として線量応答特性を調査した。線量応答特性評価のため、横軸に照射線量、縦軸に各線量における TSL 強度をプロットしたグラフを作成した。TSL 強度は TSL グローカーブの 50~250 °C の積算値とした。



## 参考文献

- [1] 島津製作所 HP より, <https://www.an.shimadzu.co.jp/uv/support/faq/op/solid04.html>.  
ccessed December 21, 2021).
- [2] 浜松ホトニクス社, Quantaurs-QY 製品カタログより
- [3] 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. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.002>.
- [4] T. Yanagida, Y. Fujimoto, T. Ito, K. Uchiyama, K. Mori, Development of X-ray-induced afterglow characterization system, *Appl. Phys. Express.* 7 (2014) 062401. <https://doi.org/10.7567/APEX.7.062401>.
- [5] T. Yanagida, T. Itoh, H. Takahashi, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, M. Sato, T. Enoto, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigetad, T. Ito, Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to  $(\text{YGd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce})$  for gamma-ray detectors, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 579 (2007) 23–26. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.173>.
- [6] T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, S. Yanagida, Dosimeter properties of AlN, *J. Ceram. Soc. Japan.* 121 (2013) 988–991. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.988>.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] R. Chen, Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1521–1541.
- [10] R. Chen, S.A.A. Winer, Effects of various heating rates on glow curves, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 5227–5232.

## 第3章 Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 単結晶の放射線誘起蛍光特性

### 3.1. 緒言

BaSiO<sub>3</sub> は原料粉末が安価であり、また高効率の PL を示すことから、白色 LED 用の蛍光材料として注目を集めてきた[1–6]。加えて、Eu、Nd、Tm 共添加 BaSiO<sub>3</sub> は長残光を示すことから、蓄光材料としての研究もされている[7]。放射線検出用材料としては、大きい実効原子番号 ( $Z_{\text{eff}}=52.1$ ) を持つことから、X 線および  $\gamma$  線検出用シンチレータの母材に適している。これまで BaSiO<sub>3</sub> のシンチレーション特性に関しては、Nd 添加と Eu 添加 BaSiO<sub>3</sub> 単結晶の報告があり[8,9]、特に Eu 添加 BaSiO<sub>3</sub> 単結晶に関しては、高い発光量 (8,100 ph/MeV) を示すことが報告されている[9]。しかしながら、Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> のシンチレーション特性に関する報告は未だ無い。Eu<sup>2+</sup> の 5d-4f 遷移による発光と比較して、Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移による発光の減衰時定数は著しく小さい。そのため、フォトンカウンティング型の検出器を用いる場合、減衰時定数が小さく、信号の重複 (パイルアップ) を防ぐことができることから、Ce を発光中心に用いたシンチレータがより好まれる。またシンチレーション特性だけでなく、Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> の蛍光特性に関する研究例が少なく、PL の励起および発光波長が報告されているのみである[4,10]。加えて、これら先行研究ではセラミックス粉末を用いており、Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 単結晶を用いた研究は報告されていない。本章では、FZ 法にて作製した Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 単結晶の PL、シンチレーションおよび TSL 特性について述べる。

### 3.2. サンプル

図 3.1 (a) に FZ 法により作製した BaSiO<sub>3</sub>:Ce 結晶棒の一例を示す。結晶棒のサイズは約  $\phi 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  であり、図 3.1 (a) に示す通り、多くの微小なクラックが確認された。この結晶棒のうち、比較的クラックの少ない部分を評価に充てることとして加工した。評価用に結晶棒を切断および研磨し、得たサンプルの外観写真を図 3.1 (b) に示す。評価用サンプルは目視で透明であることが確認された。サンプルは図に示すよう、不定形ではあるが、おおよそ面積を数  $\text{mm}^2$  となるようにし、厚みは研磨によって 1–2 mm となるよう調整した。この程度の差であれば、本研究における評価では、厚み依存性はほぼないと考えられる。さらに残った結晶棒の一部を粉碎して粉末化し、粉末 XRD 評価に用いた。

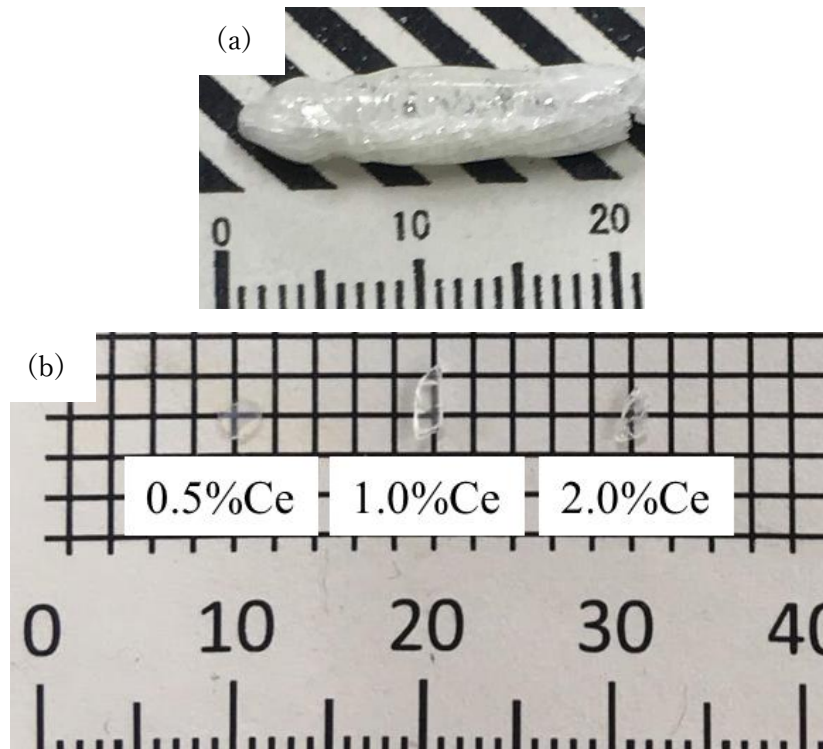


図 3.1 (a) FZ 法により作製した  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  結晶棒の外観写真。(b) 評価用サンプルの外観写真。

図 3.2 に  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの粉末 XRD パターンを示す。なお、参照用として  $\text{BaSiO}_3$  の既知データ (JCPDS#26-1402) も同様に示す。 $52^\circ$  の非常に小さなピークを除いて、サンプルの XRD パターンは既知のデータと一致した。 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  が  $52^\circ$  にピークを示すことから、 $52^\circ$  のピークは微量の  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  によるものと考えられる。この異相が存在する事が、育成した結晶棒に小クラックが多かった要因の可能性がある。一方で評価に用いた部分は、図 3.1 (b) に示すよう、クラックフリーな部分であることから、大部分が単相であると思われる。またサンプルのパターンは既知のデータと比較して、わずかに大角度側へとシフトしていた。これは、イオン半径の小さい  $\text{Ce}^{3+}$  ( $1.14 \text{ \AA}$ ) が  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1.42 \text{ \AA}$ ) を置換することで発生する格子ひずみに起因すると考えられる。

図 3.3 に  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの吸収スペクトルを示す。370 nm 以下に  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d 遷移に起因すると考えられる吸収が確認された。また  $\text{BaSiO}_3$  のバンドギャップは 4.3 eV ( $\sim 290 \text{ nm}$ ) であるため[11]、それに起因する吸収も同時に確認され、図中の 370 nm 以下の吸収体は、これら二つの要因が重ね合わさったものであると理解される。

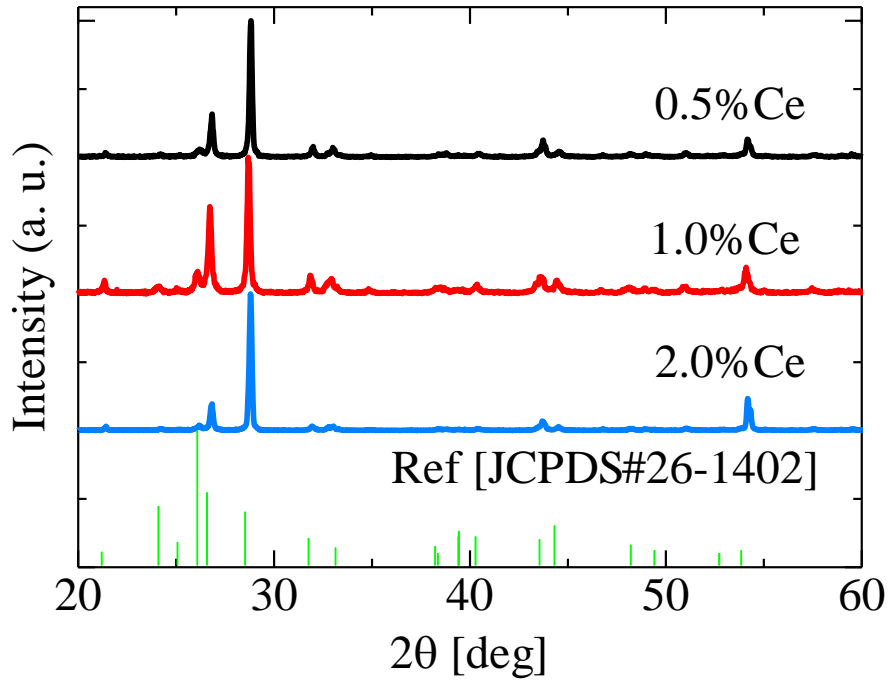


図 3.2 BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの粉末 XRD パターンおよび BaSiO<sub>3</sub> の参照粉末 XRD パターン。

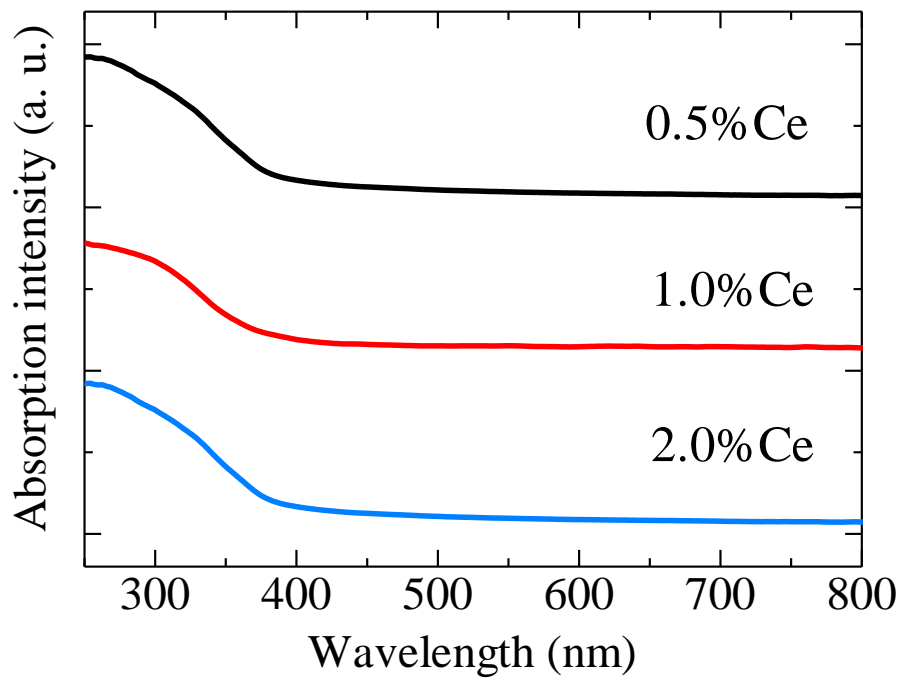


図 3.3 BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの吸収スペクトル。

### 3.3. PL 特性評価

図 3.4 に BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの PL エミッションマップを示す。全てのサンプルにおいて、340 nm 付近の励起下で、400 nm 付近にピークを持つブロードな発光が確認され、励起および蛍光のピーク波長は先行研究と一致した[4]。これらの励起帯は、前頁で示した吸収スペクトルにおける吸収帯とおおよそ一致していた。なお、先行研究では不透明ないわゆる一般的なセラミックス粉末を評価し、この発光を Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因するとしている。励起波長 340 nm、発光波長の積算域 350-600 nm における絶対量子収率を表 3.1 に示す。0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルの絶対量子収率はそれぞれ 11、28、19%であった。1.0%から 2.0%で絶対量子収率が低下した。これは Ce 添加濃度を大きくすると、発光中心の数と共に発光確率は増加するが、一方で発光中心間での無輻射遷移が発生し、濃度消光してしまったためと考えられる。

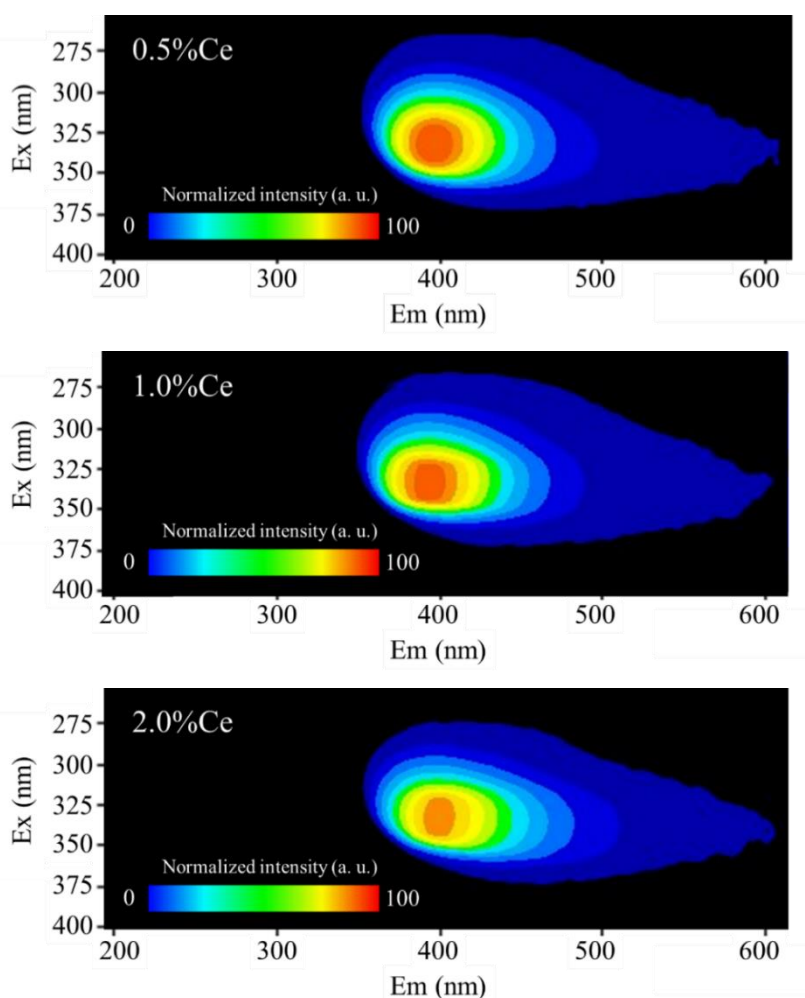


図 3.4 BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの PL エミッションマップ。横軸は蛍光波長、縦軸は励起波長を示す。

表 3.1 励起波長 340 nm、発光波長の積算域 350-600 nm における BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの絶対量子収率。

サンプル	絶対量子収率 [%]
BaSiO <sub>3</sub> :0.5% Ce	11
BaSiO <sub>3</sub> :1.0% Ce	28
BaSiO <sub>3</sub> :2.0% Ce	19

先行研究では、励起および発光波長が典型的な Ce<sup>3+</sup>の発光遷移によるものに類似しているという理由のみで、Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移が発光起源であると帰属しているが、一般に発光メカニズムの帰属には、スペクトルに加えて蛍光寿命の評価も必要である。そのため先述した PL エミッションマップに基づき、励起波長 340nm、観測波長 400 nm における BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの PL 減衰曲線を測定した。その結果を図 3.5 に示す。全ての減衰曲線は一成分の指数関数で近似できた。そのときの 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルの減衰時定数はそれぞれ 34、34、35 ns であり、Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致した[12]。この結果から、サンプルが示した PL は Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移に起因すると考えられる。

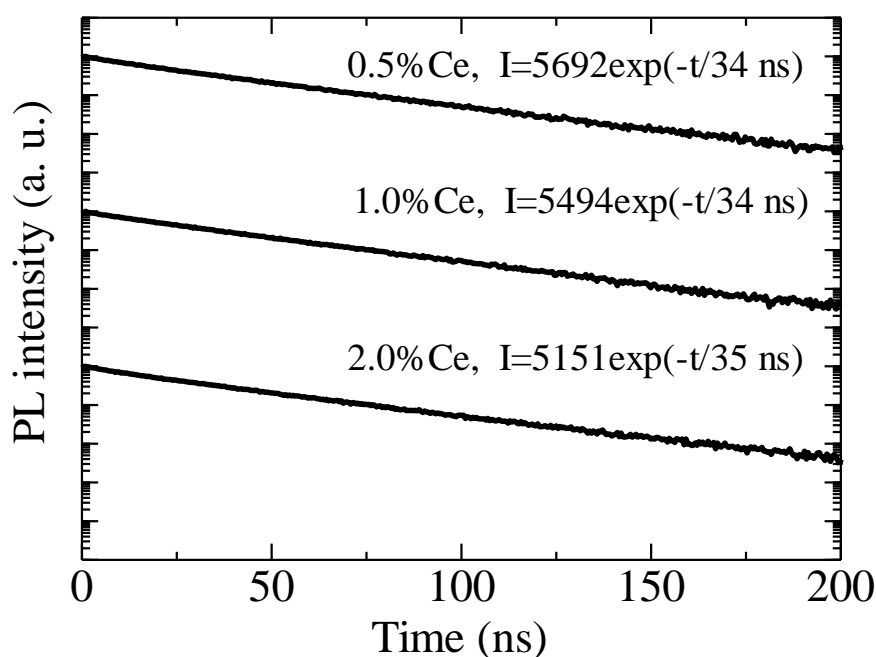


図 3.5 励起波長 340 nm、観測波長 400 nm における BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの PL 減衰曲線。

### 3.4. シンチレーション特性評価

図 3.6 に X 線照射時における BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのシンチレーションスペクトルを示す。全てのサンプルにおいて PL と同様に、400 nm 付近にピークを持つブロードな発光が確認された。Ce 添加濃度が増すごとにピークは長波長側にシフトした。これは Ce<sup>3+</sup>の吸収波長 (図 3.3 参照) がシンチレーションの発光波長と重なっていることから、Ce<sup>3+</sup>の自己吸収に起因すると考えられる。2 章に記したよう、本評価ではサンプル透過型のジオメトリで計測を行っているため、自己吸収の影響が観測されやすくなっている。なおここでは強度を規格化しているが、それは X 線照射時のシンチレーションスペクトルにおける縦軸 (強度) は、定性的な指標であるからである。本計測においては、おおむね X 線の吸収量×正味の発光量といった値が縦軸となる。X 線の吸収量はサンプルの体積に比例し、また実効原子番号や密度にも比例するが、単色 X 線源を用いるならまだしも、市販の白色 X 線源の場合は、これらを正確に補正することはできない。さらに仮にサンプルが強い残光 (室温程度の刺激による熱蛍光) を示す場合、その発光も上乘せされる。そういった理由により、発光量の定量値は後述するパルス波高値スペクトルを用いて算出する。

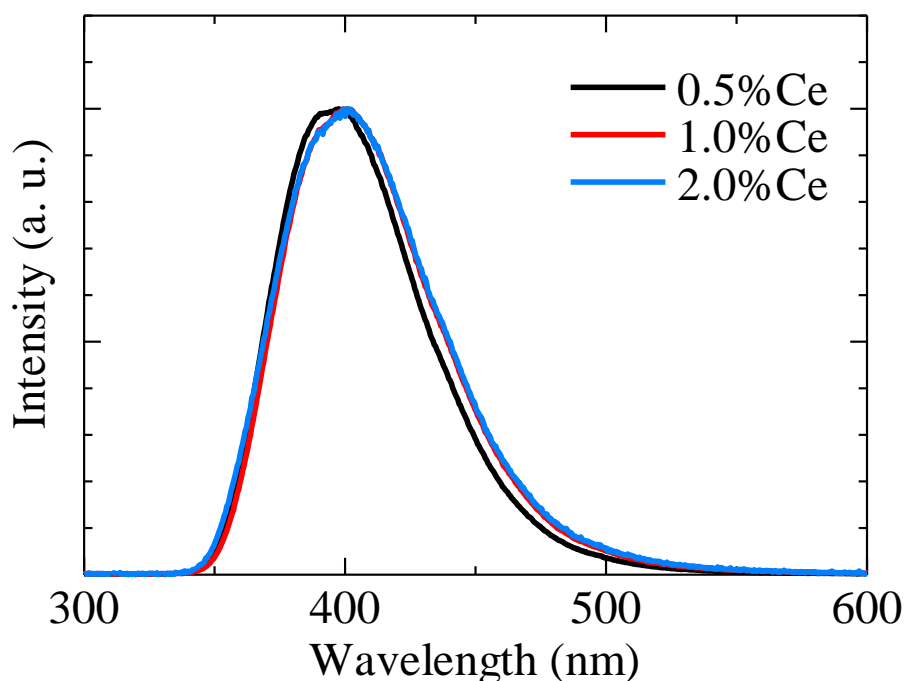


図 3.6 X 線照射時における BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのシンチレーションスペクトル。

図 3.7 に BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのシンチレーション減衰曲線を示す。全てのサンプルの減衰曲線は二成分の指数関数で近似できた。なお、短い方の 7-11 ns の成分はサンプルではなく測定装置に起因する。装置起因の成分には幾つかの要因が考えられ、例えば X 線による受光素子 (光電子増倍管) の光電面の直接励起や、サンプルホルダー

などの部材による発光等である。遅い方の成分は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 43、44、47 ns であり、 $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致した[12]。これらの結果から、サンプルが示したシンチレーションは PL と同様に  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移に起因すると考えられる。また起源が同じにもかかわらず、シンチレーションの減衰時定数は PL のものよりも遅かった。これは PL とシンチレーションのエネルギー輸送過程の違いに起因すると考えられる。PL では半導体を除いて、励起および緩和がバンドギャップ内でのみで観測されるので、キャリア輸送は発生しない。一方でシンチレーションにおいては、発光中心での電子遷移に加えて、キャリアの輸送過程が発生する。この追加の過程によって、シンチレーションの減衰は PL よりも一般的に遅くなる。

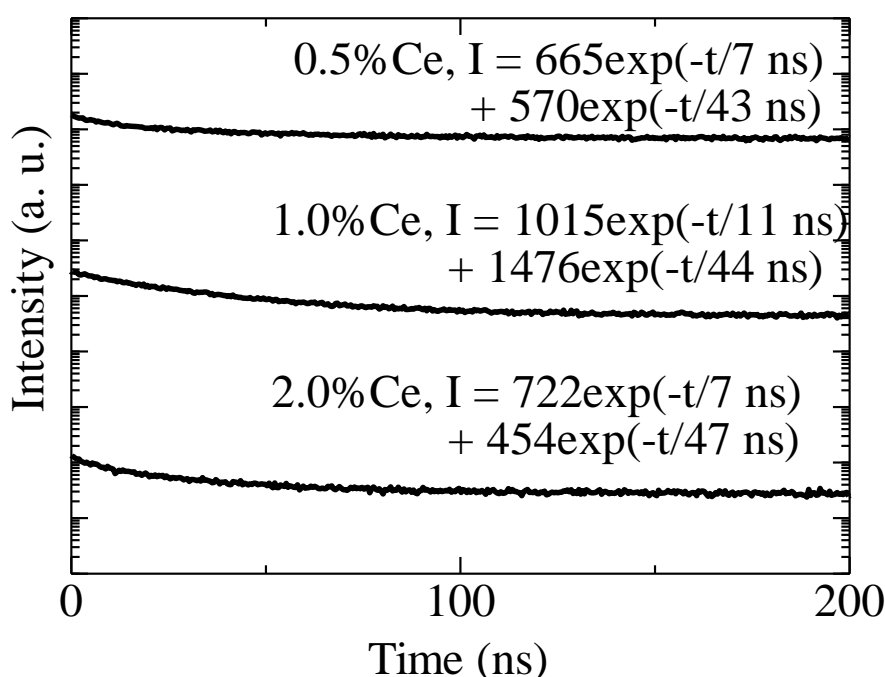


図 3.7 BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのシンチレーション減衰曲線。

図 3.8 に  $^{137}\text{Cs}$ - $\gamma$  線 (662 keV) 照射時におけるサンプルのパルス波高スペクトルを示す。0.5%Ce 添加サンプルは、評価が可能な構造を示さなかった。一方で 1.0%および 2.0%Ce の添加サンプルでコンプトンエッジが確認された。また、1.0%Ce 添加サンプルのみが光電吸収ピークを示した。この結果から、1.0%Ce 添加サンプルはフォトンカウンティング型の  $\gamma$  線検出器に利用可能であることが分かった。1.0%Ce 添加サンプルは光電吸収ピーク、2.0%Ce 添加サンプルはコンプトンエッジの位置から発光量を算出した。その結果を表 3.2 に示す。発光量は 1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 1,500 および 1,100 ph/MeV であった。加えて、光子一個のエネルギーはその波長から 3.1 eV であるため、入射放射線に対する量子収率は、最大発光量を示した 1.0%Ce 添加サンプルで、 $1,500 \times 3.1 \div 10^6 \times 100 = 0.47\%$  であった。



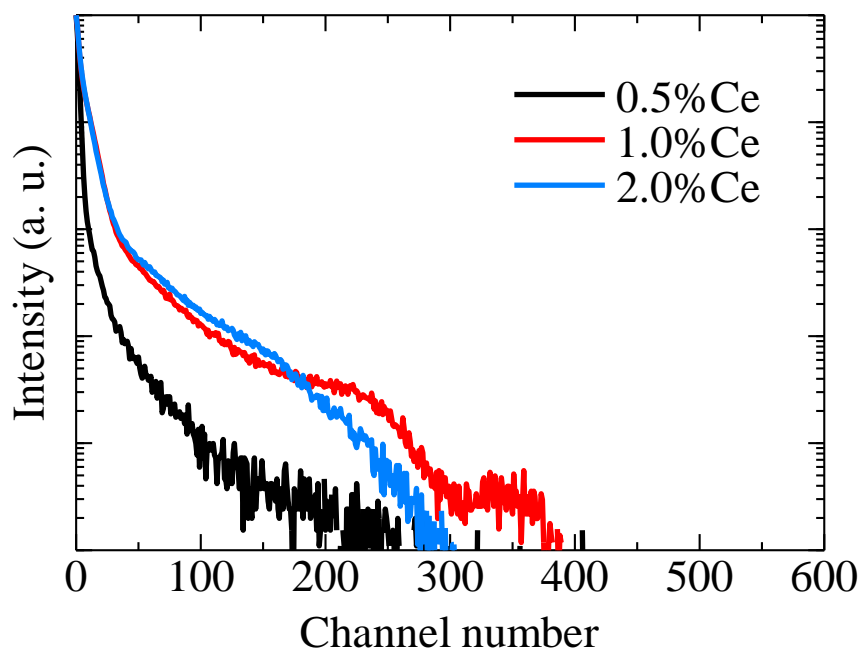


図 3.8  $^{137}\text{Cs}$ - $\gamma$  線 (662 keV) 照射時における  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのパルス波高スペクトル。

表 3.2  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの発光量。

サンプル	発光量 [ph/MeV]
$\text{BaSiO}_3:0.5\% \text{ Ce}$	評価不可
$\text{BaSiO}_3:1.0\% \text{ Ce}$	$1,500 \pm 10\%$
$\text{BaSiO}_3:2.0\% \text{ Ce}$	$1,100 \pm 10\%$

### 3.5. TSL 特性評価

図 3.9 に X 線 0.1 Gy 照射後に測定した  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの TSL グローカーブを示す。TSL 強度は、各サンプルの大きさが異なるため、重量で規格化した。全てのサンプルにおいて、50、150-230、250-330、380-400 °C 付近にピークが確認された。50、150-230、380-400 °C 付近のピークは、Ce 以外の希土類添加  $\text{BaSiO}_3$  を用いた先行研究でも確認されているため[13]、母材欠陥に起因すると考えられる。250-330 °C 付近のピークは、先行研究で確認されていなかった。これらピークは、 $\text{Ce}^{3+}$  が  $\text{Ba}^{2+}$  を置換することで発生する電荷不均衡によって形成された欠陥に起因すると考えられる。以上の結果および考察から、Ce 濃度と捕獲準位形成の関係は以下のように理解される。 $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルにおいて、低 Ce 濃度では捕獲準位の大部分が母材欠陥に関連しており、Ce 濃度を増加させると上記捕獲準位によるトラップが抑制される。それと同時に  $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{Ba}^{2+}$  の電荷不均衡で新たな捕獲準位が形成され、これが 250-330 °C のピ

ークの起源となる。また、0.5%Ce 添加サンプルの TSL 強度は他のサンプルと比べて著しく高かった。さらに図 3.8 に示すように、0.5% Ce 添加サンプルの発光量は、サンプル中で最も低かった。これらの結果は、BaSiO<sub>3</sub>:Ce において、発光量と TSL 強度の反相関性が確認されたことを示している。

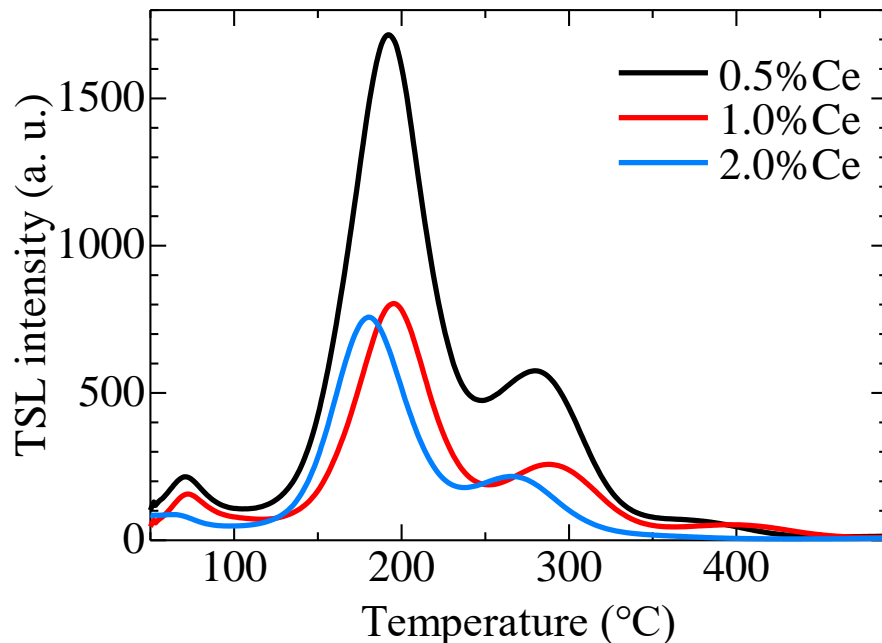


図 3.9 X 線 0.1 Gy 照射後の BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの TSL グローカーブ。

より詳細に分析するため、それぞれの TSL グローカーブに対して二次の速度式を用いてフィッティング解析を行った。図 3.10 にフィッティング解析を行った TSL グローカーブを示す。このときの 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルのフィッティングパラメータをそれぞれ表 3.3、表 3.4、表 3.5 に示す。全てのサンプルにおいて 5 つのピークが得られた。またこの 5 つのピークの  $T_m$ 、 $E$  が、それぞれのサンプルにおいて大きな違いが見られないことから、サンプル間で欠陥の種類に違いはないと考えられる。なお既述のグルーカーブの定性的な解析においては、他グループによる既報と対照させるために、50、150-230、250-330、380-400 °C 付近と大まかに四種に分類して比較したが、150-230、250-330 の形状は、二種ではなく三種の成分を仮定しないとうまく解析できなかったため、フィッティング解析では五種として解析した。

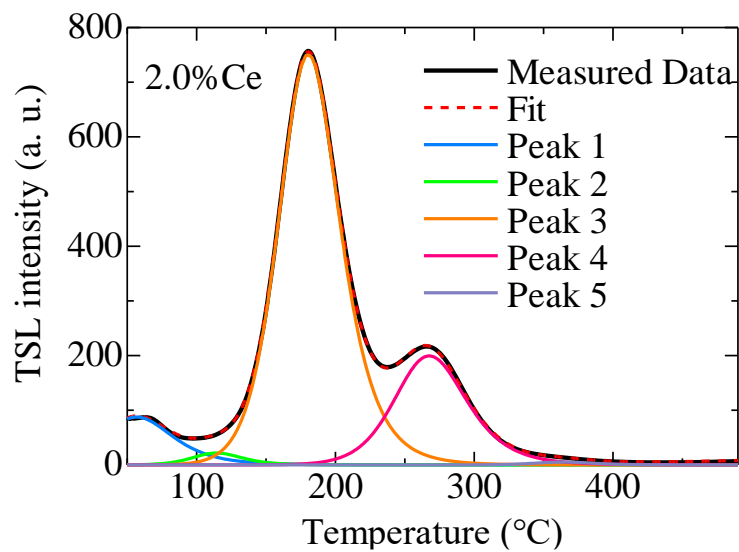
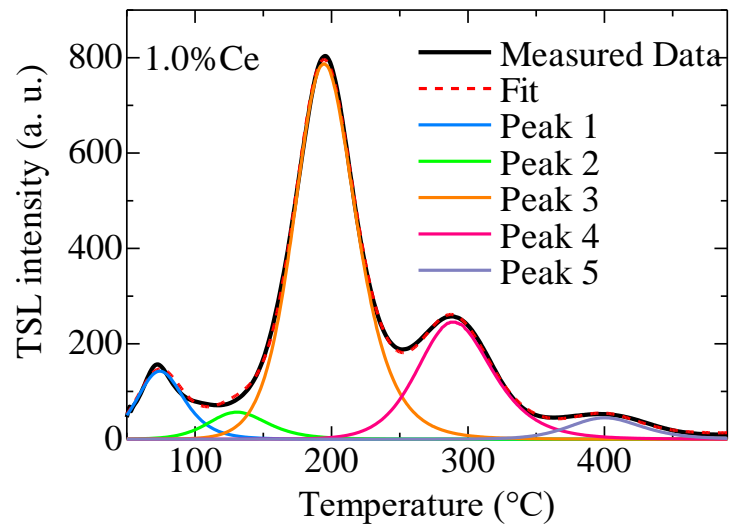
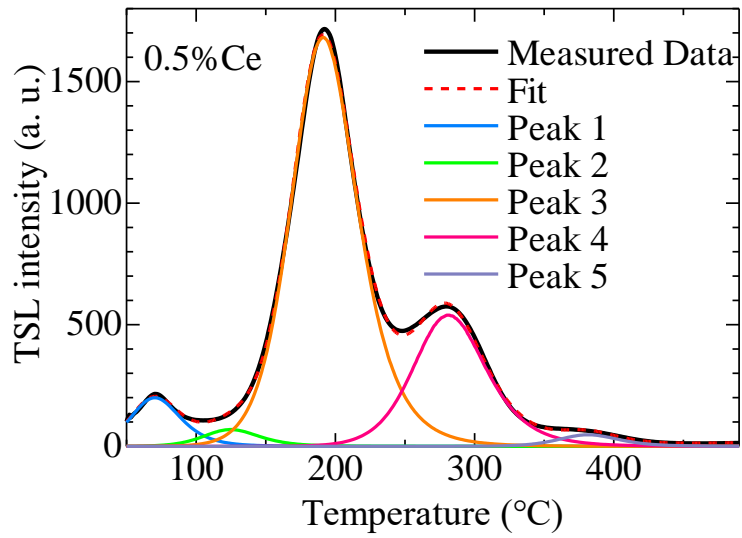


図 3.10 X線 0.1 Gy 照射後の  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのフィッティング解析を行った TSL グローカーブ。

表 3.3 0.5%Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 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]	70	125	191	281	381
$I_m$ [a. u.]	200	69	1682	539	47
$E$ [eV]	0.80	0.96	1.10	1.42	2.47

表 3.4 1.0%Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 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]	74	130	194	289	400
$I_m$ [a. u.]	143	57	788	245	45
$E$ [eV]	0.85	0.90	1.17	1.40	2.11

表 3.5 2.0%Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 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]	56	114	180	267	364
$I_m$ [a. u.]	87	22	750	199	5
$E$ [eV]	0.51	1.01	1.13	1.36	2.40

### 3.6. 小括

FZ 法にて BaSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶を作製し、それらサンプルの PL、シンチレーション、および TSL 特性を評価した。全てのサンプルが、340 nm 付近の励起下で、400 nm 付近にピークを持つブロードな発光を示した。また減衰時定数が Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致したことから、この発光の起源が Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移に起因することを確認した。絶対量子収率は 1.0%Ce 添加サンプルがサンプル内で最も高く、その値は 28%であった。また X 線照射下においても、全てのサンプルが PL と同様に Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移に起因する発光を示した。<sup>137</sup>Cs- $\gamma$  線照射下のパルス波高スペクトル測定において、1.0%Ce 添加サンプルのみが光電吸収ピークを示し、発光量は 1,500 ph/MeV であった。この結果から、1.0%Ce 添加サンプルはフォトンカウンティング型の  $\gamma$  線検出器に利用可能であることが分かった。加えて、0.5% Ce 添加サンプルの TSL 強度が他のサンプルと比べて著しく高く、また発光量が最も低かったことから、BaSiO<sub>3</sub>:Ce において発光量と TSL 強度は反相関性を持つことが示された。Ce の添加濃度に関しては、1.0%より濃度を大きくすると濃度消光によって絶対量子収率が落ち、その結果シンチレーション発光量が低下するため、1.0%が最適であった。

## 参考文献

- [1] Z. Cui, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, H. Ma, S. Xu, Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing  $\text{MSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors for white LED, *J. Lumin.* 132 (2012) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.009>.
- [2] J. Kuang, Y. Liu, J. Zhang, White-light-emitting long-lasting phosphorescence in  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{SrSiO}_3$ , *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 266–269. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.025>.
- [3] J. Xu, Y. Zhao, J. Chen, Z. Mao, Y. Yang, D. Wang, Insights into the discrepant luminescence for  $\text{BaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$  phosphors prepared by solid-state reaction and precipitation reaction methods, *Luminescence.* 32 (2017) 957–963. <https://doi.org/10.1002/bio.3277>.
- [4] C. Guo, Y. Xu, Z. Ren, J. Bai, Blue-White-Yellow Tunable Emission from  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  Co-Doped  $\text{BaSiO}_3$  Phosphors, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) J373. <https://doi.org/10.1149/2.004112jes>.
- [5] L. Yang, D. chuan Zhu, S. Liu, J. shan Wang, C. Zhao, Y. Pu, Photoluminescence properties and crystal structure of  $\text{BaSiO}_3 :x\text{Eu}^{3+}, y\text{Bi}^{3+}$  red phosphor synthesized by co-precipitation method, *Phys. B Condens. Matter.* 556 (2019) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.022>.
- [6] Z. Yang, L. Yang, Y. Pu, D. chuan Zhu, The effect and mechanism of different charge compensation on the luminescent properties of Eu-doped  $\text{BaSiO}_3$  phosphor calcined in air with self-reduction, *Opt. Mater.* 114 (2021) 110981. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110981>.
- [7] Y. Jia, W. Sun, R. Pang, T. Ma, D. Li, H. Li, S. Zhang, J. Fu, L. Jiang, C. Li, Sunlight activated new long persistent luminescence phosphor  $\text{BaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ : Optical properties and mechanism, *Mater. Des.* 90 (2016) 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.130>.
- [8] M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped  $\text{MSiO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) single crystals, *Radiat. Meas.* 133 (2020) 106298. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106298>.
- [9] D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of  $\text{BaSiO}_3:\text{Eu}$  single crystals prepared by the floating zone method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 6972–6976. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5752-2>.
- [10] P.V. Kelsey, J.J. Brown, J.E. Soc,  $\text{Ce}^{3+}$ -Activated Photoluminescence in the  $\text{BaO-SrO-SiO}$  System, 123 (1976) 1384–1388. <https://doi.org/10.1149/1.2133081>.
- [11] L. Yang, D.C. Zhu, S. Liu, J.S. Wang, C. Zhao, Y. Pu, Photoluminescence properties and crystal structure of  $\text{BaSiO}_3:x\text{Eu}^{3+}, y\text{Bi}^{3+}$  red phosphor synthesized by co-

- precipitation method, *Phys. B Condens. Matter.* 556 (2019) 6–11.
- [12] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser, Ce<sup>3+</sup> doped inorganic scintillators, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 348 (1994) 546–550. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90798-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90798-6).
- [13] S. Katyayan, S. Agrawal, CaSiO<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Er<sup>3+</sup>, BaSiO<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Er<sup>3+</sup> and SrSiO<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Er<sup>3+</sup> phosphors: molten salt synthesis, optical and thermal studies, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 8472–8480. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03382-y>.

## 第4章 Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> 単結晶の放射線誘起蛍光特性

### 4.1. 緒言

SrSiO<sub>3</sub> は BaSiO<sub>3</sub> と同様に、原料粉末が安価であり、また高効率の PL を示すことから、白色 LED 用の蛍光材料として注目を集めてきた[1–6]。加えて、Dy 添加 SrSiO<sub>3</sub> は長残光を示すことから、蓄光材料としての研究もされている[7]。蛍光分野以外でも、Na 添加 SrSiO<sub>3</sub> は高いイオン伝導性を示すことから、イオン伝導体としても注目を集めている[8–11]。放射線検出用材料としては、中程度の実効原子番号 ( $Z_{\text{eff}}=32.6$ ) を持ち、また <sup>10</sup>Li や <sup>6</sup>B のような中性子と相互作用を起こす元素を含まないことから、低エネルギーの X 線や  $\alpha$  線、 $\beta$  線のような荷電粒子検出用シンチレータの母材に適している。これまで SrSiO<sub>3</sub> のシンチレーション特性に関する先行研究は数少なく、Nd 添加 SrSiO<sub>3</sub> 単結晶に関するものが一つ報告されているのみであり[12]、Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> のシンチレーション特性に関する報告は未だ無い。またシンチレーション特性だけでなく、Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> の蛍光特性に関しても研究例が少なく、PL の励起および発光波長が報告されているのみである[13]。加えて、これら先行研究ではセラミックス粉末を用いており、Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> 単結晶を用いた研究は報告されていない。本章では、FZ 法にて作製した Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> 単結晶の PL、シンチレーションおよび TSL 特性について述べる。

### 4.2. サンプル

図 4.1 (a)に FZ 法により作製した SrSiO<sub>3</sub>:Ce 結晶棒の一例を示す。結晶棒のサイズは約  $\phi 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  であり、図 4.1 (a)に示す通り、多くの微小なクラックが確認された。この結晶棒のうち、比較的クラックの少ない部分を評価に充てることとして加工した。評価用に結晶棒を切断および研磨し得たサンプルの外観写真を図 4.1 (b)に示す。評価用サンプルは目視で透明であることが確認された。サンプルは図に示すよう、不定形ではあるが、おおよそ面積を数  $\text{mm}^2$  となるようにし、厚みは研磨によって 1-2  $\text{mm}$  となるよう調整した。この程度の差であれば、本研究における評価では、厚み依存性はほぼないと考えられる。さらに残った結晶棒の一部を粉碎して粉末化し、粉末 XRD 評価に用いた。

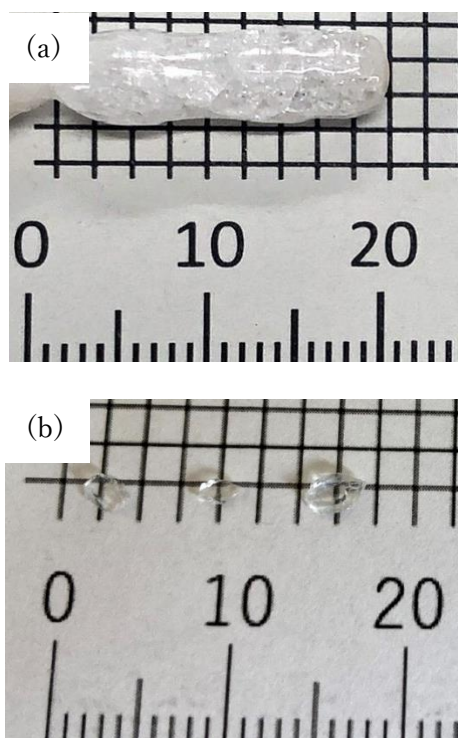


図 4.1 (a) FZ 法により作製した  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  結晶棒の外観写真。(b) 評価用サンプルの外観写真。

図 4.2 に  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの粉末 XRD パターンを示す。なお、参照用として  $\text{SrSiO}_3$  の既知データ (COD2006166) も同様に示す。サンプルの XRD パターンは全て既知のデータと一致し、異相は確認されなかった。また、 $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルで見られた大角度側へのシフトは確認されなかった。これは  $\text{Ce}^{3+}$  (1.14 Å) とのイオン半径の差が、 $\text{Ba}^{2+}$  (1.42 Å) よりも  $\text{Sr}^{2+}$  (1.18 Å) の方が小さいため、 $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルで見られたような  $\text{Ce}^{3+}$  の置換による格子ひずみが発生しなかったと考えられる。図 4.3 に  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの吸収スペクトルを示す。270、320 nm 付近に  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d 遷移に起因すると考えられるピークが確認された。 $\text{SrSiO}_3$  のバンドギャップは約 5 eV (~248 nm) とされているが[14]、単結晶を使った計測例がなく、本計測結果からはもう少し短波長側にある可能性が示唆される。



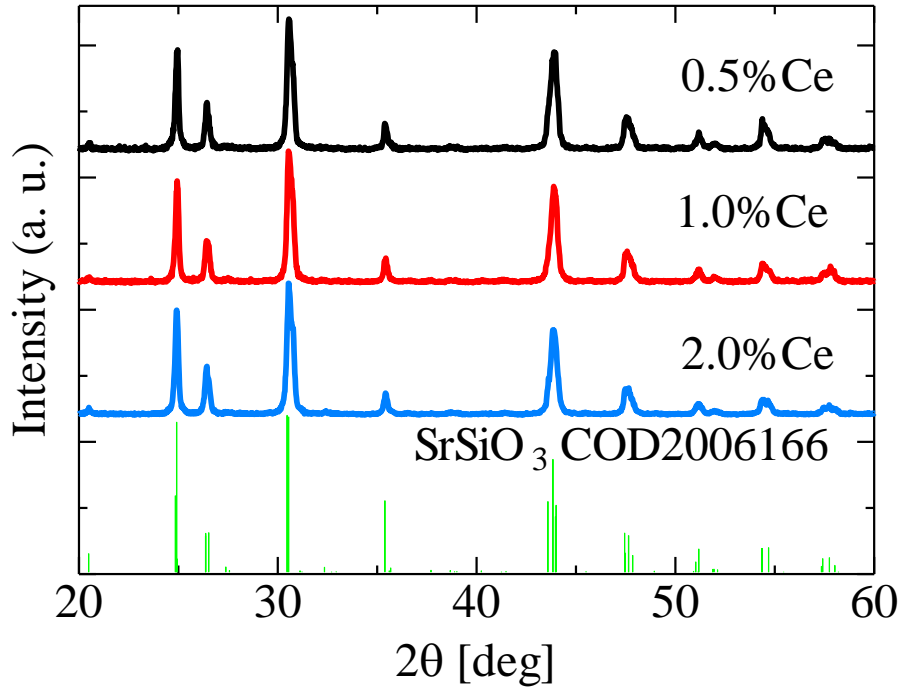


図 4.2 SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの粉末 XRD パターンおよび SrSiO<sub>3</sub> の参照粉末 XRD パターン。

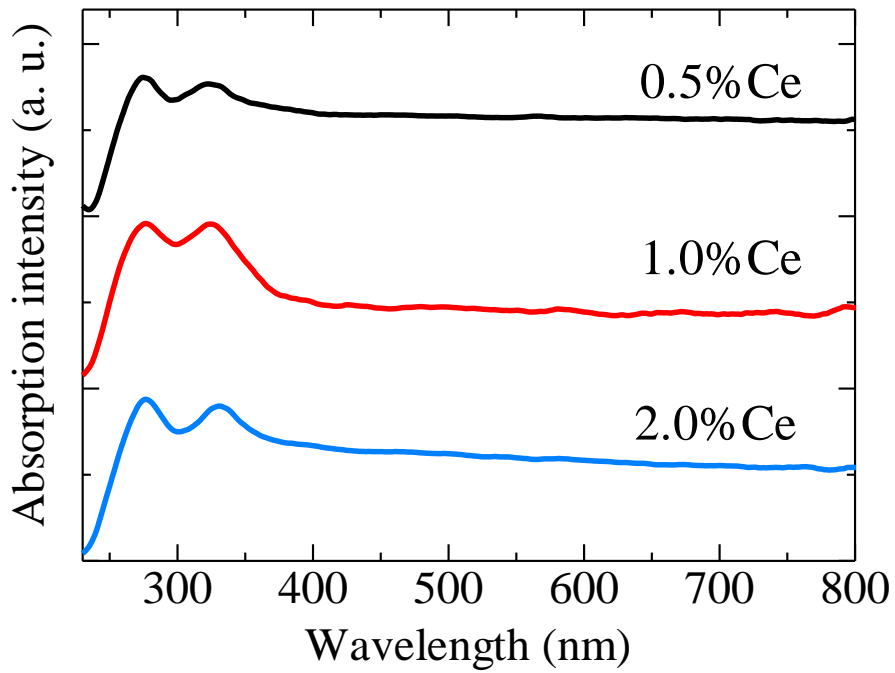


図 4.3 SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの吸収スペクトル。

### 4.3. PL 特性評価

図 4.4 に SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの PL エミッションマップを示す。全てのサンプルにおいて、320 nm 付近の励起下で、360 nm 付近にピークを持つブロードな発光が確認され、励起および蛍光のピーク波長は先行研究と一致した[13]。なお、先行研究では不透明ないわゆる一般的なセラミックス粉末を評価し、この発光を Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因するとしている。また図 4.3 では 270 nm に吸収ピークが見られているが、励起波長 270 nm における発光は、励起波長 320 nm における発光と比較して強度が著しく低いため、エミッションマップには現れなかった。全く励起帯が存在していない訳ではない事に注意されたい。

励起波長 320 nm、発光波長の積算域 330-600 nm における絶対量子収率を表 4.1 に示す。0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルの絶対量子収率はそれぞれ 42、76、75%であった。BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルと比較すると、絶対量子収率が著しく向上した。これは 4.2 で述べたように、Ce<sup>3+</sup> (1.14 Å) とのイオン半径の差が、Ba<sup>2+</sup> (1.42 Å) よりも Sr<sup>2+</sup> (1.18 Å) の方が小さいため、BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルと比較して格子欠陥が抑制されたことに起因すると考えられる。また発光波長は BaSiO<sub>3</sub>:Ce に比べて短波長化しており、これは BaSiO<sub>3</sub> の方が結晶場の影響が大きい事を示唆している。

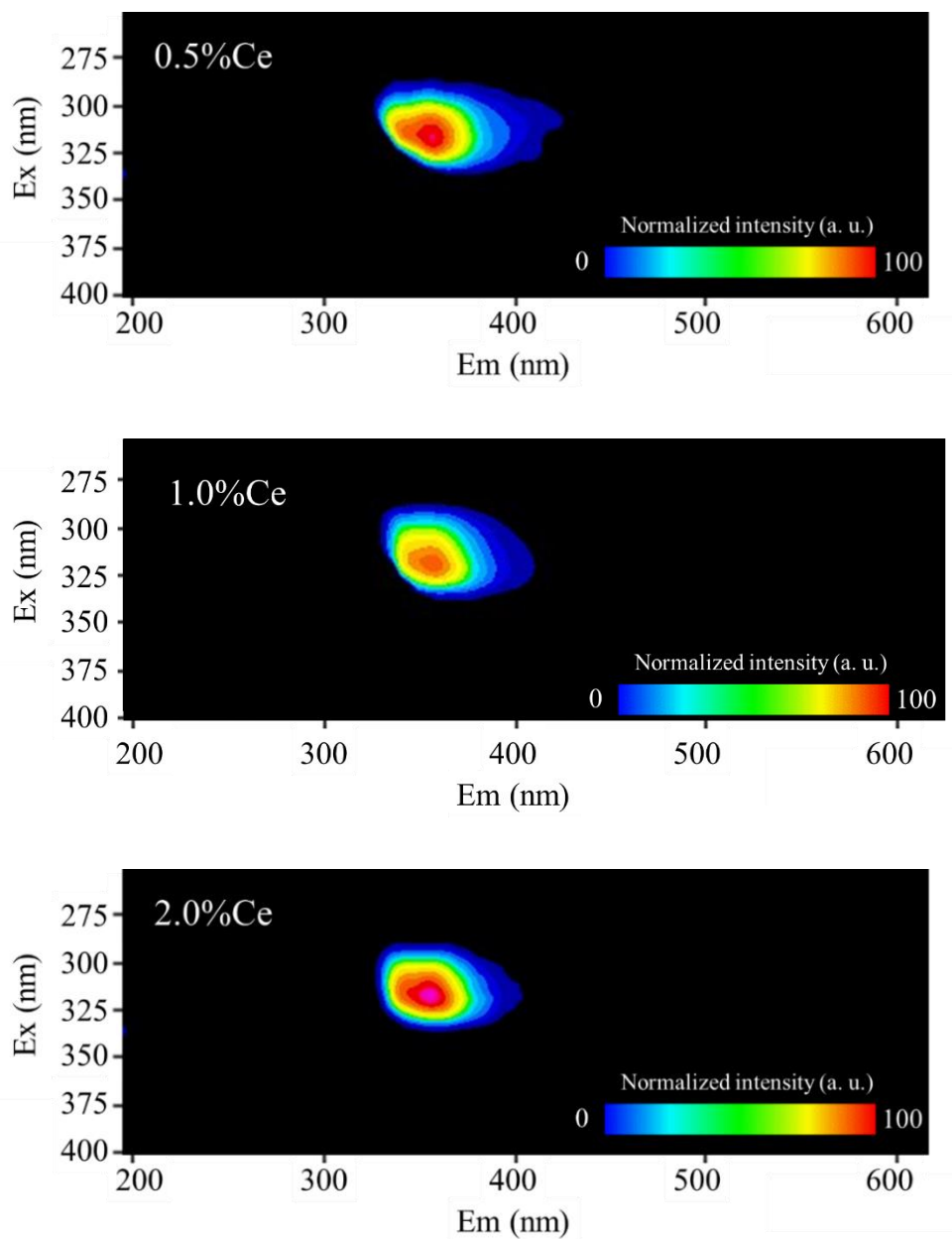


図 4.4 SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの PL エミッションマップ。横軸は蛍光波長、縦軸は励起波長を示す。

表 4.1 励起波長 320 nm、発光波長の積算域 330-600 nm における SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの絶対量子収率

サンプル	絶対量子収率 [%]
SrSiO <sub>3</sub> :0.5% Ce	42
SrSiO <sub>3</sub> :1.0% Ce	76
SrSiO <sub>3</sub> :2.0% Ce	75

先行研究では、励起および発光波長が典型的な  $\text{Ce}^{3+}$  の発光遷移によるものに類似しているという理由のみで、 $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移が発光起源であると帰属しているが、一般に発光メカニズムの帰属には、スペクトルに加えて蛍光寿命の評価も必要である。そのため先述した PL エミッションマップに基づき、励起波長 340 nm、観測波長 360 nm における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの PL 減衰曲線を測定した。その結果を図 4.5 に示す。全ての減衰曲線は一成分の指数関数で近似できた。そのときの 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルの減衰時定数はそれぞれ 29、30、30 ns であり、 $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致した[15]。これらの結果から、サンプルが示した PL は  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移に起因すると考えられる。一般に同じ発光メカニズムであるならば、発光波長が短波長であるほど蛍光寿命が高速化する関係が知られているが、 $\text{BaSiO}_3$  および  $\text{SrSiO}_3$  の結果はそれと一致する傾向を示した。

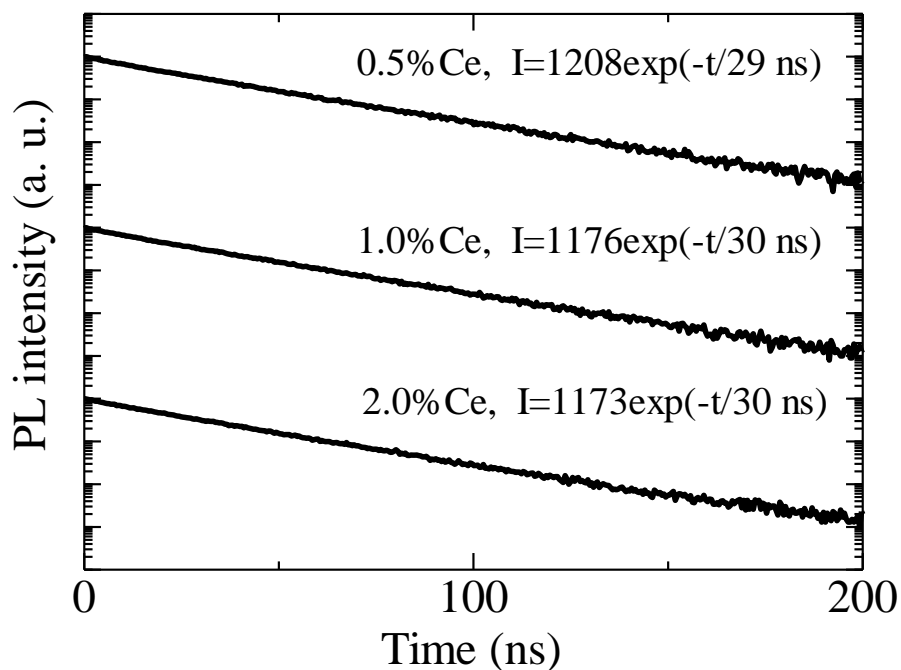


図 4.5 励起波長 340 nm、観測波長 360 nm における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの PL 減衰曲線。

#### 4.4. シンチレーション特性評価

図 4.6 に X 線照射時における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのシンチレーションスペクトルを示す。なおここでは強度を規格化しているが、それは X 線照射時のシンチレーションスペクトルにおける縦軸 (強度) は、定性的な指標であるからである。そのため、発光量の定量値は後述するパルス波高値スペクトルを用いて算出する。結果として全てのサンプルにおいて PL と同様に、360 nm 付近にピークを持つブロードな発光が確認された。Ce 添加濃度が増すごとにピークは長波長側にシフトした。これは  $\text{Ce}^{3+}$  の吸

収波長（図 4.3 参照）がシンチレーションの発光波長と重なっていることから、 $\text{Ce}^{3+}$  の自己吸収に起因すると考えられる。これは既述の通り、透過型の測定というジオメトリの影響が大きいためであると思われる。

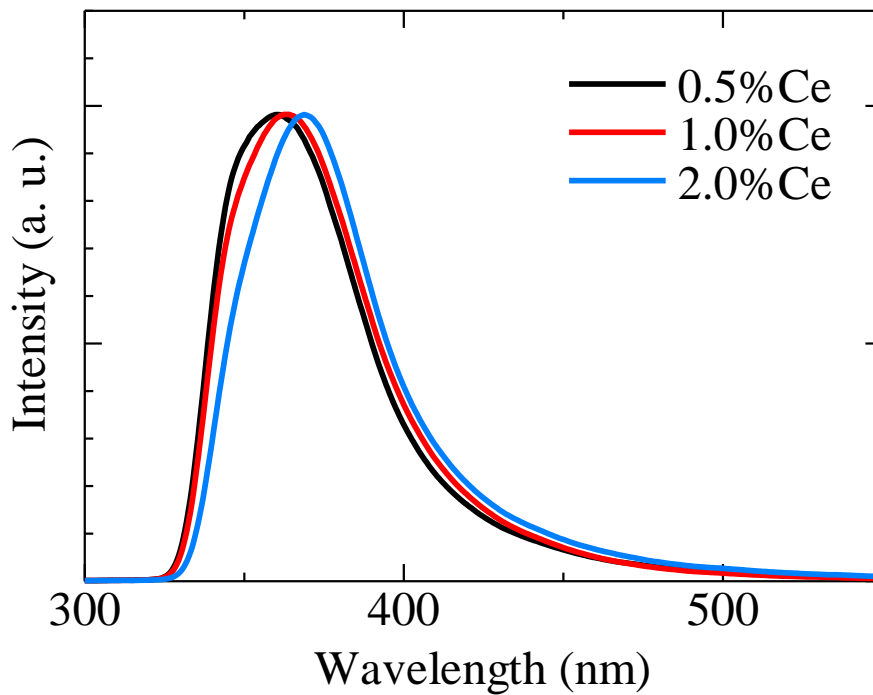


図 4.6 X 線照射時における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのシンチレーションスペクトル。

図 4.7 に  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのシンチレーション減衰曲線を示す。全てのサンプルの減衰曲線は二成分の指数関数で近似できた。なお、短い方の 9-10 ns の成分はサンプルではなく測定装置に起因する。装置起因の成分には幾つかの要因が考えられ、例えば X 線による受光素子 (光電子増倍管) の光電面の直接励起や、サンプルホルダーなどの部材による発光等である。遅い方の成分は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 34、33、34 ns であり、 $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致した[15]。これらの結果から、サンプルが示したシンチレーションは PL と同様に  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移に起因すると考えられる。また起源が同じにもかかわらず、シンチレーションの減衰時定数は PL よりも遅かった。これは PL とシンチレーションのエネルギー輸送過程の違いに起因すると考えられる。PL では Valence Band – Conduction Band 間を直接的に励起する半導体の場合を除いて、励起および緩和がバンドギャップ内でのみで観測されるので、キャリア輸送は発生しない。一方でシンチレーションにおいては、発光中心での電子遷移に加えて、キャリアの輸送過程が発生する。この追加の過程によって、シンチレーションの減衰は PL よりも一般的に遅くなる。

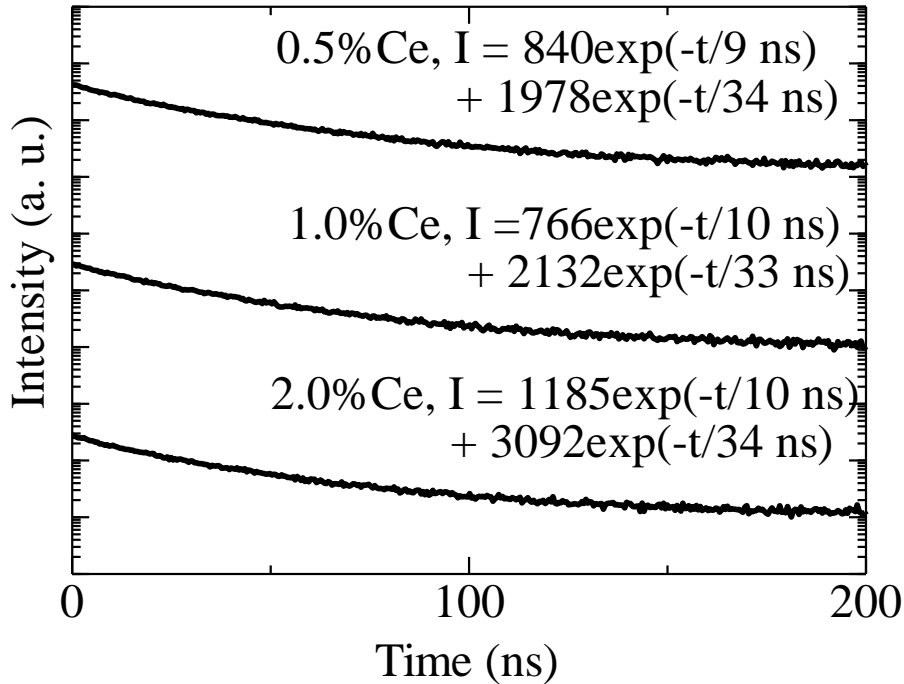


図 4.7 SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのシンチレーション減衰曲線。

図 4.8 に <sup>241</sup>Am- $\gamma$  線 (59.5 keV) 照射時における SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのパルス波高スペクトルを示す。当該評価においては、 $\gamma$  線源として <sup>137</sup>Cs (662 keV) を用いるのが一般的であるが、SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルは実効原子番号が小さいため、コンプトン散乱によるなだらかなスペクトル形状が支配的となり、評価が可能な構造を示さなかった。そのため、本測定では  $\gamma$  線源として低エネルギーの <sup>241</sup>Am (59.5 keV) を用いた。0.5%Ce 添加サンプルは評価が可能な構造を示さなかった。一方で 1.0%および 2.0%Ce 添加サンプルが光電吸収ピークを示した。光電吸収ピークの位置から発光量を算出した。その結果を表 4.2 に示す。発光量は 1.0%、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 1,200 および 1,400 ph/MeV であった。加えて、光子一個のエネルギーはその波長から 3.4 eV であるため、入射放射線に対する量子収率は、最大発光量を示した 2.0%Ce 添加サンプルで、 $1,400 \times 3.4 \div 10^6 \times 100 = 0.48\%$  であった。BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルと比較して、SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルはフォトルミネッセンスの絶対量子収率が著しく大きいにも関わらず、発光量および入射放射線に対する量子収率に大きな違いは無かった。この結果から、SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのエネルギー輸送効率は BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのものよりも低いと考えられる。

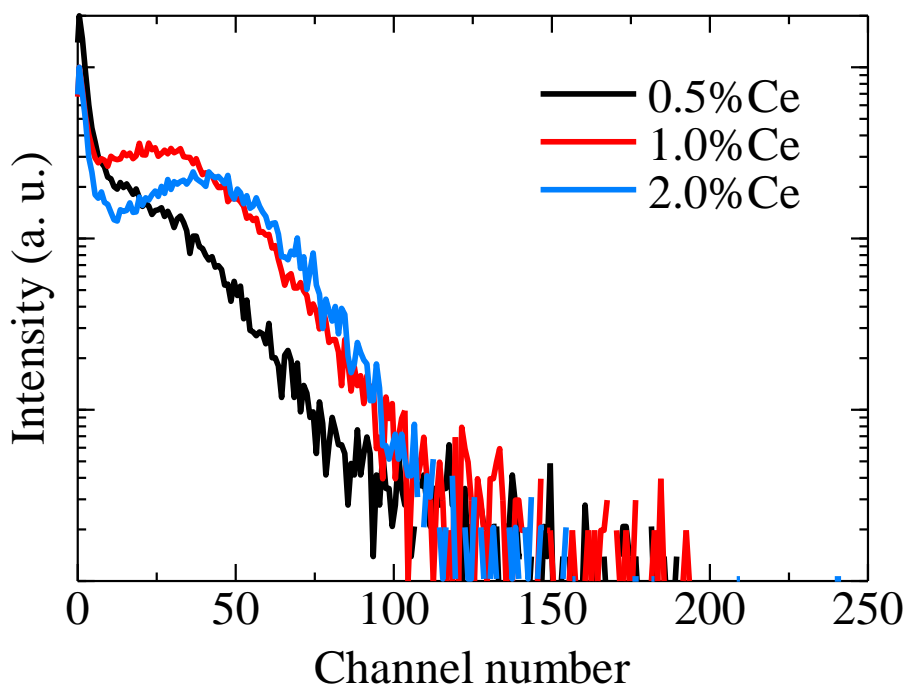


図 4.8  $^{241}\text{Am}$ - $\gamma$  線 (59.5 keV) 照射時における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのパルス波高スペクトル。

表 4.2  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの発光量。

サンプル	発光量 [ph/MeV]
$\text{SrSiO}_3:0.5\% \text{ Ce}$	評価不可
$\text{SrSiO}_3:1.0\% \text{ Ce}$	$1,200 \pm 10\%$
$\text{SrSiO}_3:2.0\% \text{ Ce}$	$1,400 \pm 10\%$

本サンプルは荷電粒子検出への応用を目的としているため、 $\alpha$  線照射時の評価も併せて行った。図 4.9 に  $^{241}\text{Am}$ - $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射時における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのパルス波高スペクトルを示す。全てのサンプルが全吸収ピークを示した。全吸収ピーク的位置から発光量を算出した。その結果を表 4.3 に示す。なお、 $\gamma$  線のような高エネルギー光子と  $\alpha$  線のような荷電粒子を照射した場合とでは、励起密度の違いにより、二次電子の相互作用におけるエネルギーロスが大幅に異なる。それらを区別するため、ここでは発光量の単位として  $\text{ph}/5.5\text{MeV}\text{-}\alpha$  を使用している。発光量は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 590、710、1300  $\text{ph}/5.5\text{MeV}\text{-}\alpha$  であった。これらの結果から、 $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  単結晶は  $\alpha$  線検出器に利用可能であることが分かった。前項の  $\gamma$  線照射時の結果と合わせ、 $\alpha/\gamma$  ( $\beta$ ) ratio を計算したところ、1.0、2.0%Ce 添加サンプルで 0.11、0.17 であった。これらは酸化物シンチレータとして、典型的な値である。

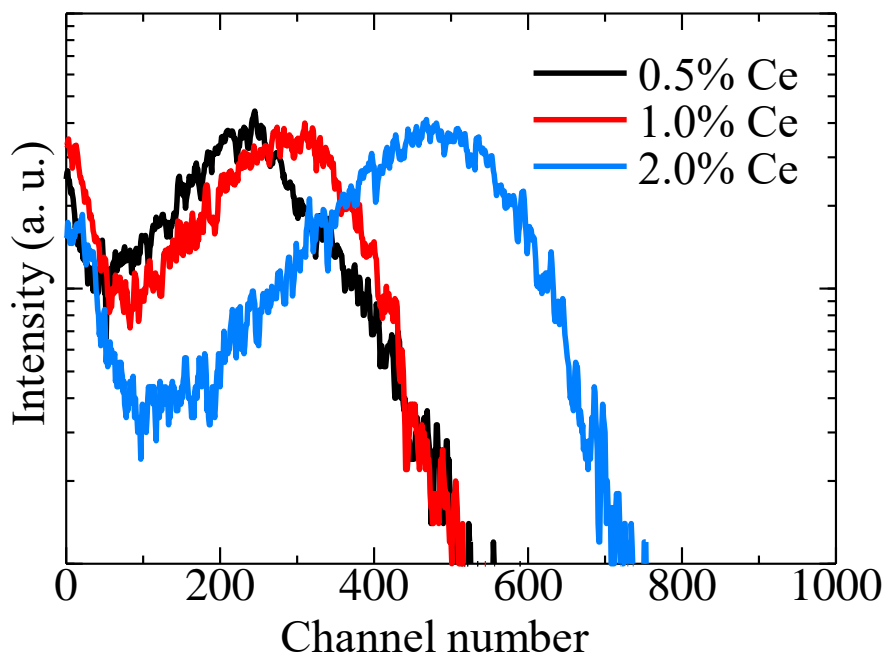


図 4.9  $^{241}\text{Am}$ - $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射時における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのパルス波高スペクトル。

表 4.3  $^{241}\text{Am}$ - $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射時における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの発光量。

サンプル	発光量 [ph/5.5MeV- $\alpha$ ]
$\text{SrSiO}_3:0.5\% \text{ Ce}$	$590 \pm 10\%$
$\text{SrSiO}_3:1.0\% \text{ Ce}$	$710 \pm 10\%$
$\text{SrSiO}_3:2.0\% \text{ Ce}$	$1,300 \pm 10\%$

#### 4.5. TSL 特性評価

図 4.10 に X 線 1.0 Gy 照射後に測定した  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの TSL グローカーブを示す。TSL 強度は、各サンプルの大きさが異なるため、重量で規格化した。80、150、220、300 °C 付近にピークが確認された。また形状特徴は類似していたが、2.0%Ce 添加サンプルのみ TSL グローカーブが高温側にシフトしていた。これは測定中のサンプルの熱伝導が異なることに起因すると考えられる。これまでの光学特性関連の評価では、サンプルが不定形であることの影響はあまりなかったが、熱伝導はサンプルの大きさや表面の研磨状態、ヒーターとの接触面積などにより異なるため、こういった差異が生じたと考えられる。全てのピークは、無添加  $\text{SrSiO}_3$  を用いた先行研究でも確認されているため[16]、母材欠陥に起因すると考えられる。また、シンチレーションにおいては、Ce 添加濃度と発光量は表 4.2 および表 4.3 に示すように比例した。一方で、Ce 添加濃度と TSL 強度は反比例した。これらの結果は、 $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  と同様に  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  においても、発光量と TSL 強度の反相関性が確認されたことを示している。



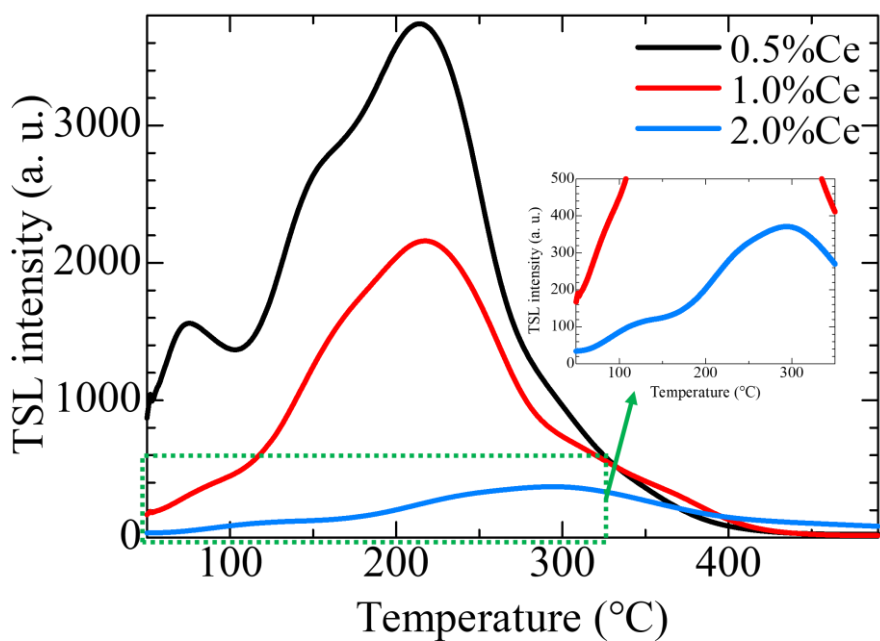


図 4.10 X線 1.0 Gy 照射後の SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの TSL グローカーブ。

より詳細に分析するため、それぞれの TSL グローカーブに対して二次の速度式を用いてフィッティング解析を行った。図 4.11 にフィッティング解析を行った TSL グローカーブを示す。このときの 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルのフィッティングパラメータをそれぞれ表 4.4、表 4.5、表 4.6 に示す。全てのサンプルにおいて 4 つのピークが得られた。加えて 4 つのピークの  $T_m$ 、 $E$  が、それぞれのサンプルにおいて大きな違いが見られないことから、サンプル間で欠陥の種類に違いはないと考えられる。

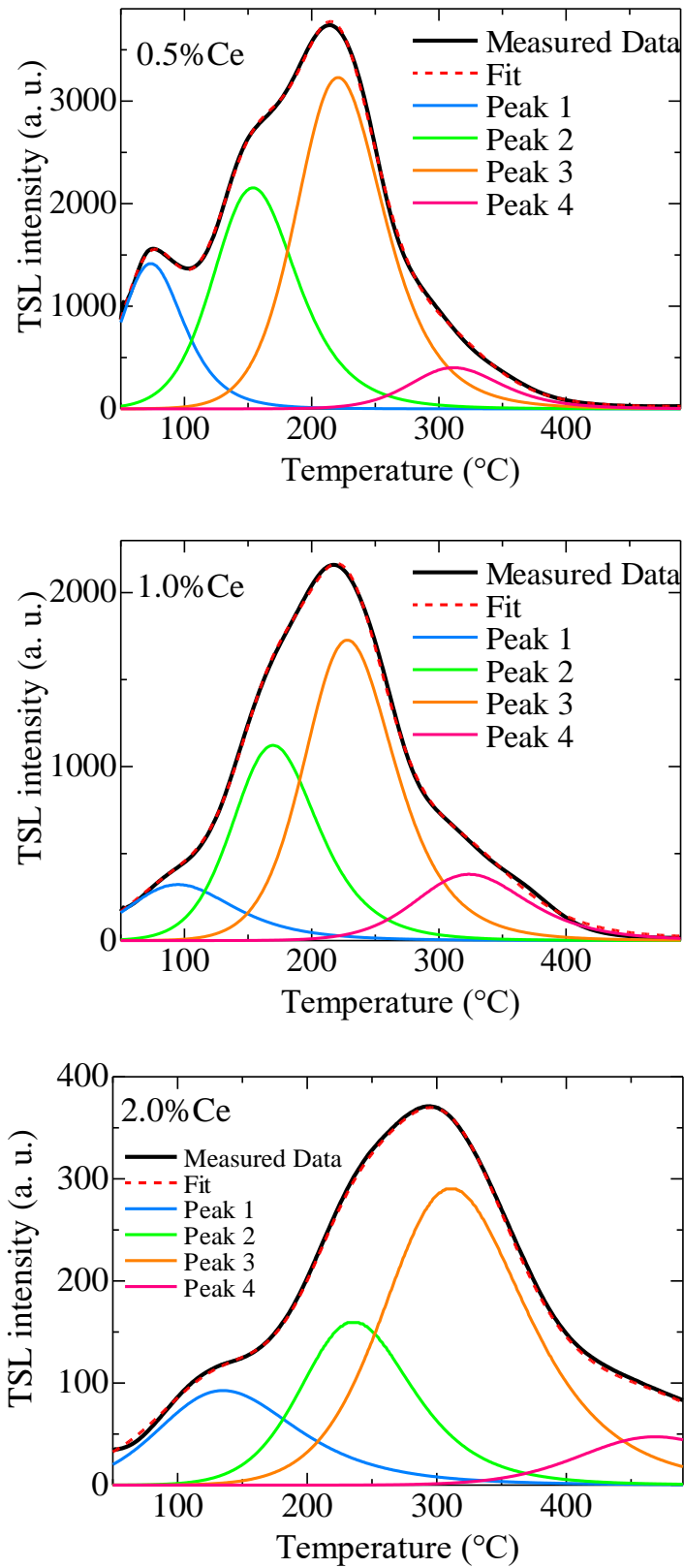


図 4.11 X 線 1.0 Gy 照射後の SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのフィッティング解析を行った TSL グローカーブ。

表 4.4 0.5%Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
$T_m$ [°C]	73	153	220	331
$I_m$ [a. u.]	1416	2154	3229	401
$E$ [eV]	0.57	0.64	0.83	1.13

表 4.5 1.0%Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
$T_m$ [°C]	93	169	228	323
$I_m$ [a. u.]	322	1122	1727	381
$E$ [eV]	0.36	0.68	0.83	0.95

表 4.6 2.0%Ce 添加 SrSiO<sub>3</sub> サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
$T_m$ [°C]	132	235	309	467
$I_m$ [a. u.]	92	160	290	47
$E$ [eV]	0.34	0.69	0.71	1.02

#### 4.6. 小括

FZ 法にて SrSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶を作製し、それらサンプルの PL、シンチレーション、および TSL 特性を評価した。全てのサンプルが、320 nm 付近の励起下で、360 nm 付近にピークを持つブロードな発光を示した。また減衰時定数が Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致したことから、この発光の起源が Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移に起因することを確認した。絶対量子収率は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 42、76、75%であり、BaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルと比較すると著しく向上した。また X 線照射下においても、全てのサンプルが PL と同様に Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移に起因する発光を示した。<sup>241</sup>Am- $\gamma$  線 (59.5 keV) 照射下のパルス波高スペクトル測定において、1.0%および 2.0%Ce 添加サンプルが光電吸収ピークを示し、発光量はそれぞれ 1,200 および 1,400 ph/MeV であった。<sup>241</sup>Am- $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射下のパルス波高スペクトル測定においては、全てのサンプルが全吸収ピークを示し、発光量は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 590、710、1300 ph/5.5MeV- $\alpha$  であった。これら結果から、SrSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶は低エネルギー X 線や  $\alpha$  線検出器に利用可能であることが分かった。加えて、SrSiO<sub>3</sub>:Ce においても BaSiO<sub>3</sub>:Ce と同様に、シンチレーション発光量と TSL 強度の反相関性が示された。Ce の最適添加濃度に関しては、添加濃度を大きくすると欠陥が抑制され、シンチレーション発光量が向上するため、2.0%が最適であった。

## 参考文献

- [1] Z. Cui, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, H. Ma, S. Xu, Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing  $\text{MSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors for white LED, *J. Lumin.* 132 (2012) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.009>.
- [2] Z. Cui, R. Ye, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, G. Jia, C. Li, S. Xu,  $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  ions co-doped white light luminescence  $\text{SrSiO}_3$  glass-ceramics phosphor for White LED, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3553–3558. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.058>.
- [3] Z. Lu, L. Weng, S. Song, P. Zhang, X. Luo, Hydrothermal synthesis, morphology and photoluminescence of hexagonal  $\text{SrSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$  micro-octahedrons and prism-like hollow microstructures, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 800–807. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.015>.
- [4] C.-W. Lai, C.-W. Wang, C.-H. Lin, Y.-S. Ding, J.-S. Huang, C.-L. Chen, Application the Yellow Phosphor and Luminescence Characteristics of  $\text{SrSiO}_3: x\text{Eu}^{2+}$  Synthesized by Hydrothermal Synthesis Process, in: 2007 IEEE Conf. Electron Devices Solid-State Circuits, 2007: pp. 685–688. <https://doi.org/10.1109/EDSSC.2007.4450218>.
- [5] S. Katyayan, S. Agrawal,  $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{BaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Er}^{3+}$  and  $\text{SrSiO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Er}^{3+}$  phosphors: molten salt synthesis, optical and thermal studies, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 8472–8480. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03382-y>.
- [6] I.P. Sahu, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, K.V.R. Murthy, M. Mohapatra, Luminescence studies on the europium doped strontium metasilicate phosphor prepared by solid state reaction method, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 2 (2017) 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.01.001>.
- [7] J. Kuang, Y. Liu, J. Zhang, White-light-emitting long-lasting phosphorescence in  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{SrSiO}_3$ , *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 266–269. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.025>.
- [8] P.H. Chien, Y. Jee, C. Huang, R. Dervişoğlu, I. Hung, Z. Gan, K. Huang, Y.Y. Hu, On the origin of high ionic conductivity in Na-doped  $\text{SrSiO}_3$ , *Chem. Sci.* 7 (2016) 3667–3675. <https://doi.org/10.1039/c5sc04270d>.
- [9] Y. Jee, X. Zhao, X. Lei, K. Huang, Phase Relationship and Ionic Conductivity in Na-- $\text{SrSiO}_3$  Ionic Conductor, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 324–331. <https://doi.org/10.1111/jace.13925>.
- [10] Y. Jee, X. Zhao, K. Huang, On the cause of conductivity degradation in sodium strontium silicate ionic conductor, *Chem. Commun.* 51 (2015) 9640–9642. <https://doi.org/10.1039/C5CC02638E>.
- [11] M. Viviani, A. Barbucci, M.P. Carpanese, R. Botter, D. Clematis, S. Presto, Ionic Conductivity of Na-doped  $\text{SrSiO}_3$ , *Welcome Lett. by Chairs EIA11.* (2018) 55.

- [12] M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped  $\text{MSiO}_3$  (M = Ca, Sr, Ba) single crystals, *Radiat. Meas.* 133 (2020) 106298. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106298>.
- [13] P.V. Kelsey, J.J. Brown, J.E. Soc,  $\text{Ce}^{3+}$ -Activated Photoluminescence in the BaO-SrO-SiO System, 123 (1976) 1384–1388. <https://doi.org/10.1149/1.2133081>.
- [14] TopoMat Database, <https://discover.materialscloud.org/topomat/materials/6427/> (accessed December 21, 2021).
- [15] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser,  $\text{Ce}^{3+}$  doped inorganic scintillators, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 348 (1994) 546–550. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90798-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90798-6).
- [16] S. Katyayan, S. Agrawal, Thermoluminescent behavior of UV and  $\gamma$  rays irradiated  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  doped silicate phosphors, *Mater. Chem. Phys.* 225 (2019) 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.096>.

## 第5章 Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> 単結晶の放射線誘起蛍光特性

### 5.1. 緒言

CaSiO<sub>3</sub> は BaSiO<sub>3</sub>、SrSiO<sub>3</sub> と同様に、原料粉末が安価であり、また高効率の PL を示すことが知られていることから、白色 LED 用の蛍光材料として注目を集めている[1–6]。また蛍光分野以外にも、高温で CO<sub>2</sub> を吸着できることから、CO<sub>2</sub> 吸収材としても研究が行われている[7,8]。放射線検出用材料としては、実効原子番号が小さく ( $Z_{\text{eff}}=15.3$ )、生体等価性が高いことからドシメータ材料や  $\alpha$  線などの荷電粒子計測用のシンチレータへの応用が期待される。

CaSiO<sub>3</sub> は既にドシメータ材料として注目されており、そのドシメータ特性に関する研究は数多く報告されている[9–12]。また Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> のドシメータ特性に関して二件報告されている[13,14]。しかしながら、それら先行研究はセラミック粉末を用いており、Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> 単結晶を用いた報告は未だ無い。一般的に単結晶は透明であるため、サンプル内部からの発光も検出可能である。そのため単結晶を用いた場合、セラミックス粉末を用いたサンプルと比較して、より良好なドシメータ特性が期待できる。また CaSiO<sub>3</sub> は実効原子番号が小さいことから、X 線や  $\gamma$  線のような高エネルギー光子の検出には不向きであるが、既述のように  $\alpha$  線のような荷電粒子検出用シンチレータの母材には応用が期待できる。しかしながら、CaSiO<sub>3</sub> はシンチレータとして注目されておらず、Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> のシンチレーション特性に関する報告は単結晶のみならず、それ以外の形態でも見つからなかった。本章では、FZ 法にて作製した Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> 単結晶の PL、シンチレーションおよび TSL 特性について述べる。

### 5.2. サンプル

図 5.1 (a)に FZ 法により作製した CaSiO<sub>3</sub>:Ce 結晶棒の一例を示す。結晶棒のサイズは約  $\phi 3 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  であり、図 5.1 (a)に示す通り、多くの微小なクラックが確認された。この結晶棒のうち、比較的クラックの少ない部分を評価に充てることとして加工した。評価用に結晶棒を切断および研磨し得たサンプルの外観写真を図 5.1 (b)に示す。評価用サンプルは目視で透明であることが確認された。サンプルは図に示すよう、不定形ではあるが、おおよそ面積を数  $\text{mm}^2$  となるようにし、厚みは研磨によって 1-2 mm となるよう調整した。この程度の差であれば、本研究における評価では、厚み依存性はほぼないと考えられる。さらに残った結晶棒の一部を粉碎して粉末化し、粉末 XRD 評価に用いた。

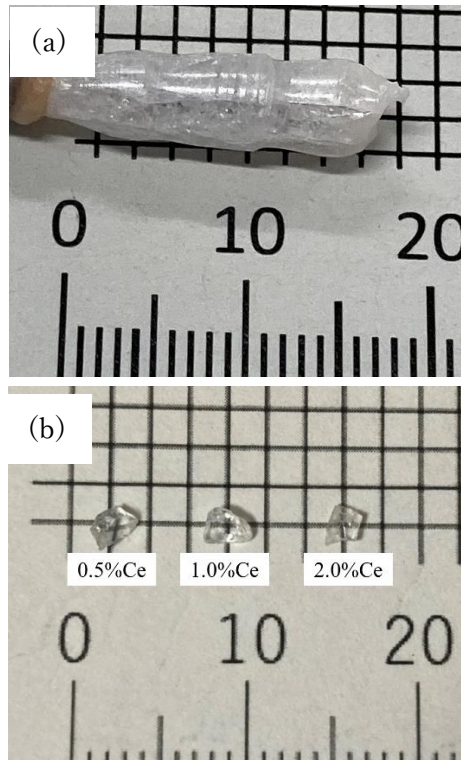


図 5.1 (a)FZ 法により作製した  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  結晶棒の外観写真。(b) 評価用サンプルの外観写真。

図 5.2 に  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの粉末 XRD パターンを示す。なお、参照用として  $\text{CaSiO}_3$  の既知データ (COD9002179) も同様に示す。サンプルの XRD パターンは全て既知のデータと一致し、異相は確認されなかった。また、 $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルで見られた大角度側へのシフトは確認されなかった。これは  $\text{Ce}^{3+}$  (1.14 Å) とのイオン半径の差が、 $\text{Ba}^{2+}$  (1.42 Å) よりも  $\text{Ca}^{2+}$  (1.00 Å) の方が小さいため、 $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルで見られたような  $\text{Ce}^{3+}$  の置換による格子ひずみが発生しなかったと考えられる。

図 5.4 に  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの吸収スペクトルを示す。260、330 nm 付近に  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d 遷移に起因すると考えられるピークが確認された。また 260 nm のピークに対する 330 nm のピークの強度比は、Ce 濃度の増加とともに減少した。これは低準位のバンド (330 nm のピークに相当) への遷移が飽和したことに起因すると考えられる。 $\text{CaSiO}_3$  のバンドギャップに関しては、計算値はあまりあっておらず、実測例も多くはないが、不透明粉末セラミックスを用いた既報からは、おおむね 200 nm 前後の値と推測される[15]。

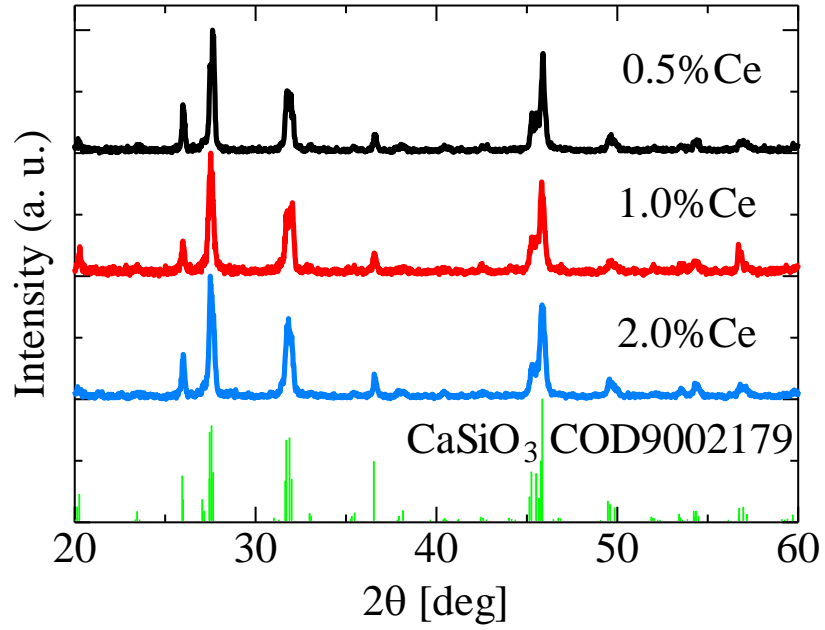


図 5.2 CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの粉末 XRD パターンおよび CaSiO<sub>3</sub> の参照粉末 XRD パターン。

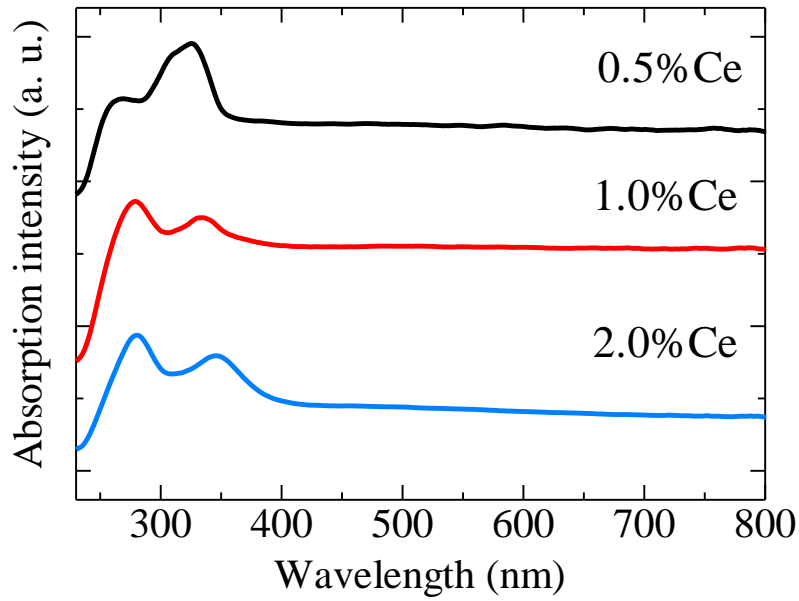


図 5.3 CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの吸収スペクトル。



### 5.3. PL 特性評価

図 5.4 に  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの PL エミッションマップを示す。全てのサンプルにおいて、260 nm および 330 nm 付近の励起下で、380 nm 付近にピークを持つブロードな発光が確認され、励起および蛍光のピーク波長は先行研究と一致した[14]。なお、先行研究では不透明ないわゆる一般的なセラミックス粉末を評価し、蛍光寿命からこの発光を  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移に起因するとしている。励起波長 330 nm、発光波長の積算域 340-550 nm における絶対量子収率を表 5.1 に示す。0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルの絶対量子収率はそれぞれ 61、66、52%であった。

本論文で作製した  $\text{ASiO}_3:\text{Ce}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) サンプルの絶対量子収率の最大値は  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce} > \text{CaSiO}_3:\text{Ce} > \text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  となり、各サンプルの  $\text{A}^{2+}$  のイオン半径 ( $\text{Ba}^{2+}:1.42 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sr}^{2+}:1.18 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ca}^{2+}:1.00 \text{ \AA}$ ) と  $\text{Ce}^{3+}$  ( $1.14 \text{ \AA}$ ) のイオン半径の差が小さいほど、絶対量子収率は高くなる傾向を示した。これはイオン半径の差が小さいことにより、 $\text{Ce}^{3+}$  が  $\text{A}^{2+}$  を置換することで生じる格子欠陥が抑制されたためと考えられる。格子欠陥は、蓄積蛍光における捕獲サイト量を増加させる場合もあるが、多くの場合は光に変換されない無輻射失活につながるため、このような結果となったと解釈される。また発光波長に関しては、PL も同様の傾向であるが、 $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  より短波長、 $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  より少し長波長となった。そのため結晶場の大きさに関しては、 $\text{BaSiO}_3 > \text{CaSiO}_3 > \text{SrSiO}_3$  となり、これも絶対量子収率と同様に、イオン半径の差と同じ関係となった。直観的には格子歪が大きいほど、ポテンシャルの変化が急峻となり、結晶場の影響が大きくなると理解される。

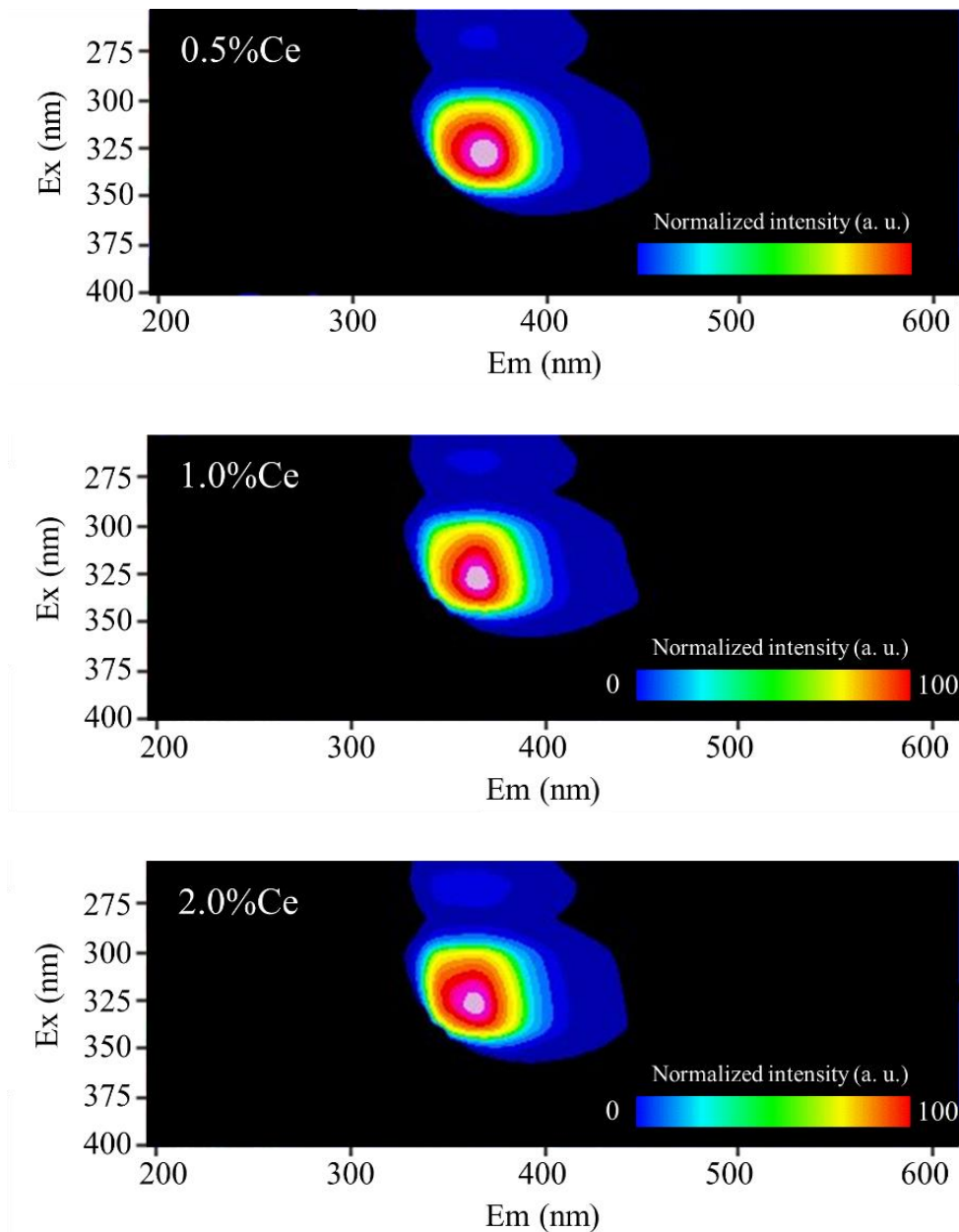


図 5.4 CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの PL エミッションマップ。横軸は蛍光波長、縦軸は励起波長を示す。

表 5.1 励起波長 330 nm、発光波長の積算域 340-550 nm における SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの絶対量子収率

サンプル	絶対量子収率 [%]
CaSiO <sub>3</sub> :0.5% Ce	61
CaSiO <sub>3</sub> :1.0% Ce	66
CaSiO <sub>3</sub> :2.0% Ce	52

セラミックス粉末を用いた先行研究においては、蛍光寿命から  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移が発光起源であると帰属している[14]。しかし本研究とはサンプルの形態が異なるため、励起および蛍光のピーク波長が同じでも、発光起源が異なる可能性がある。例えばセラミックス粉末の場合、表面欠陥の量はバルク単結晶と比較して多くなるため、そういった欠陥起源の発光が観測されやすい。そのため本研究においても、発光起源の同定のために蛍光寿命を評価した。先述した PL エミッションマップに基づき、PL 励起波長 340 nm、観測波長 380 nm における  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの PL 減衰曲線を測定した。その結果を図 5.5 に示す。全ての減衰曲線は一成分の指数関数で近似できた。そのときの 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルの減衰時定数はそれぞれ 31、31、32 ns であり、 $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致した[16]。これらの結果から、サンプルが示した PL は  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移に起因すると考えられる。蛍光寿命に関しては、 $\text{SrSiO}_3 > \text{CaSiO}_3 > \text{BaSiO}_3$  の順番で早くなっており、これは同じ発光メカニズムの場合は、発光波長と蛍光寿命が比例するという基礎法則によって説明できる。

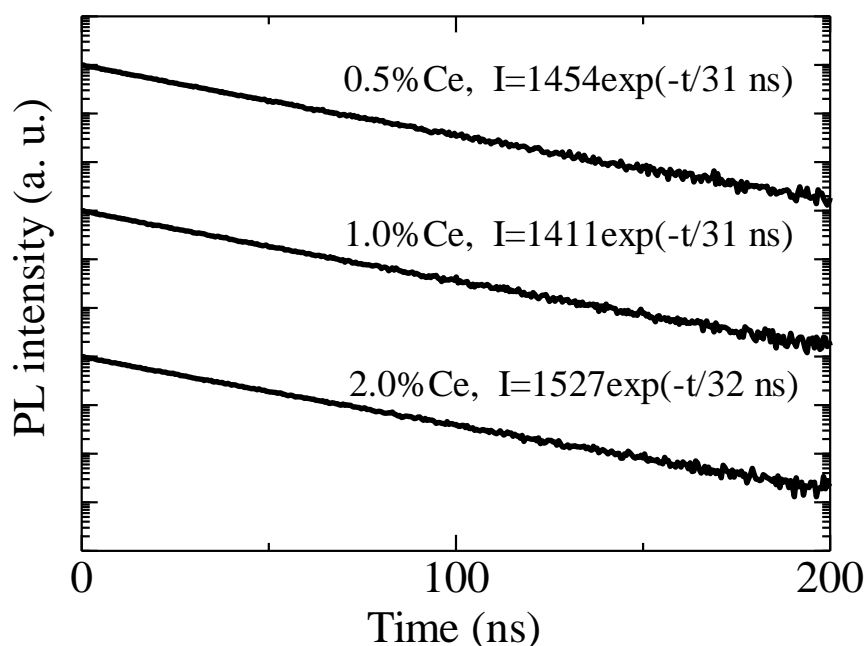


図 5.5 励起波長 340 nm、観測波長 380 nm における  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの PL 減衰曲線。

#### 5.4. シンチレーション特性評価

図 5.6 に X 線照射時における  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのシンチレーションスペクトルを示す。なおここでは強度を規格化しているが、X 線照射時のシンチレーションスペクトルにおける縦軸 (強度) は、定性的な指標であるからである。そのため、発光量の定量値は後述するパルス波高値スペクトルを用いて算出する。全てのサンプルにおいて 380 nm 付近にメインのピークと 360 nm 付近にショルダーピークを持つ発光が確認された。この二つのピークのエネルギー差は  $2300 \text{ cm}^{-1}$  であり、 $\text{Ce}^{3+}$  の  ${}^2\text{F}_{7/2}$  と  ${}^2\text{F}_{5/2}$  の典型的なエネルギー差 ( $2000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ [17]) と一致した。この結果から、 $\text{Ce}^{3+}$  は一つのサイトに存在すると考えられる。また  $\text{Ce}^{3+}$  の自己吸収によるピーク位置のシフトは  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$  や  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルとは異なり、Ce 濃度に依存しなかった。これは図 5.3 に示したように、330 nm の吸収強度が Ce 濃度と共に単調増加しないためと考えられる。

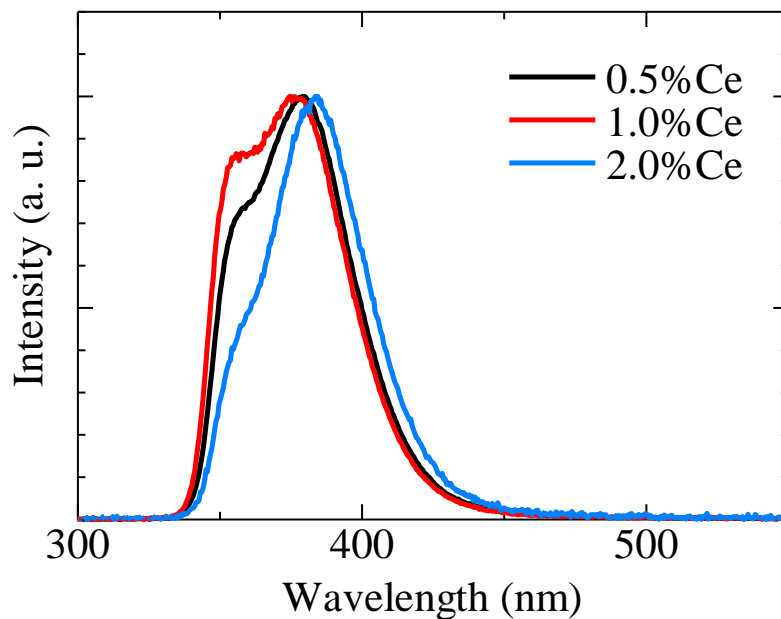


図 5.6 X 線照射時における  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのシンチレーションスペクトル。

図 5.7 にサンプルのシンチレーション減衰曲線を示す。全てのサンプルの減衰曲線は二成分の指数関数で近似できた。なお、短い方の 6-10 ns の成分はサンプルではなく測定装置に起因する。装置起因の成分には幾つかの要因が考えられ、例えば X 線による受光素子 (光電子増倍管) の光電面の直接励起や、サンプルホルダーなどの部材による発光等である。遅い方の成分は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 41、39、36 ns であり、 $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致した[16]。これらの結果から、サンプルが示したシンチレーションは PL と同様に  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d-4f 遷移に起因すると考えられる。また  $\text{BaSiO}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルと同様に、起源が同じにもかか

わらず、シンチレーションの減衰時定数は PL よりも遅かった。これは PL とシンチレーションのエネルギー輸送過程の違いに起因すると考えられる。PL では半導体を除いて、励起および緩和がバンドギャップ内でのみで観測されるので、キャリア輸送は発生しない。一方でシンチレーションにおいては、発光中心での電子遷移に加えて、キャリアの輸送過程が発生する。この追加の過程によって、シンチレーションの減衰は PL よりも一般的に遅くなる。

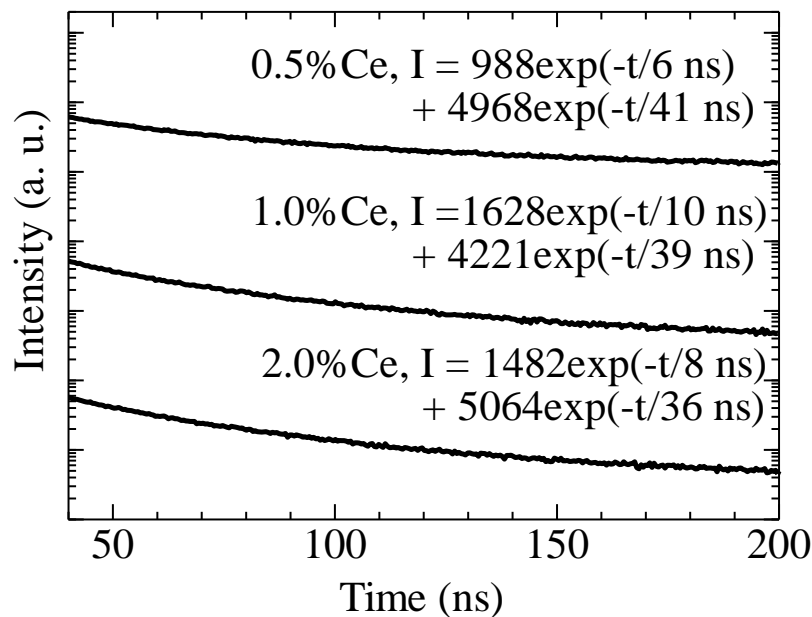


図 5.7 CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのシンチレーション減衰曲線。

図 5.8 に <sup>241</sup>Am- $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射時における CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルのパルス波高スペクトルを示す。なお、発光量を評価する場合、<sup>137</sup>Cs  $\gamma$  線源を用いるのが一般的であるが、CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルは実効原子番号が小さいため、コンプトン散乱に起因するなだらかなスペクトル形状が支配的となり、評価が可能な構造を示さなかった。<sup>241</sup>Am- $\alpha$  線照射下で全てのサンプルが全吸収ピークを示した。全吸収ピーク的位置から発光量を算出し、その結果を表 5.2 に示す。なお、 $\gamma$  線のような高エネルギー光子と  $\alpha$  線のような荷電粒子を照射した場合とでは、励起密度の違いにより、二次電子の相互作用におけるエネルギーロスが大幅に異なる。それらを区別するため、ここでは発光量の単位として ph/5.5MeV- $\alpha$  を使用している。発光量は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 540、970、1,040 ph/5.5MeV- $\alpha$  であった。これらの結果から、CaSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶は  $\alpha$  線検出器に利用可能であることが分かった。

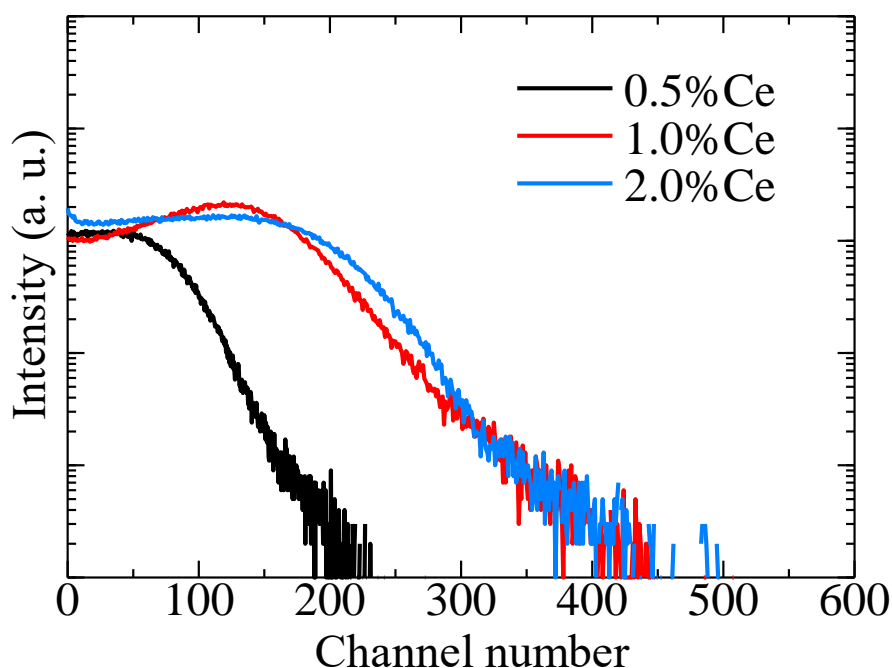


図 5.8  $^{241}\text{Am}$ - $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射時における  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのパルス波高スペクトル。

表 5.2  $^{241}\text{Am}$ - $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射時における  $\text{SrSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの発光量。

サンプル	発光量 [ph/5.5MeV- $\alpha$ ]
$\text{CaSiO}_3:0.5\% \text{ Ce}$	$540 \pm 10\%$
$\text{CaSiO}_3:1.0\% \text{ Ce}$	$970 \pm 10\%$
$\text{CaSiO}_3:2.0\% \text{ Ce}$	$1,040 \pm 10\%$

### 5.5. TSL 特性評価

図 5.9 に X 線 1.0 Gy 照射後に測定した  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルの TSL グローカーブを示す。TSL 強度は、各サンプルの大きさが異なるため、重量で規格化した。すべてのサンプルで、60-90 °C と 120-160 °C に支配的なピークが見られた。各サンプルの TSL グローカーブの形状特徴は類似していたが、ピーク位置はシフトしており、そのシフトは Ce 濃度に依存していなかった。これは  $\text{SrSiO}_3$  の章で述べたように、測定中のサンプルの熱伝導が異なることに起因すると考えられる。熱伝導はサンプルの大きさや表面の研磨状態、ヒーターとの接触面積などにより異なる。また 0.5%Ce 添加サンプルにのみ 400 °C 付近にピークが観測され、このピークは Ce 濃度の増加とともに消失した。これは添加物により、400 °C 付近のピークの原因となる捕獲サイトが減少したためと思われる。全てのピークは無添加  $\text{CaSiO}_3$  を用いた先行研究にも確認されているため[10,18]、酸素欠陥のような母材欠陥に起因すると考えられる。また他サンプルと比較して、0.5%Ce 添加サンプルの TSL 強度は著しく大きく、発光量は小さかった。

これらの結果は、Ce 濃度が増加すると、キャリアが発光中心に到達する確率が高くなり、トラップ確率が低くなることを示唆している。これは BaSiO<sub>3</sub>:Ce、SrSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルと同様に、CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルにおいても、シンチレーション発光量と TSL 強度の反相関性が確認されたことを示している。

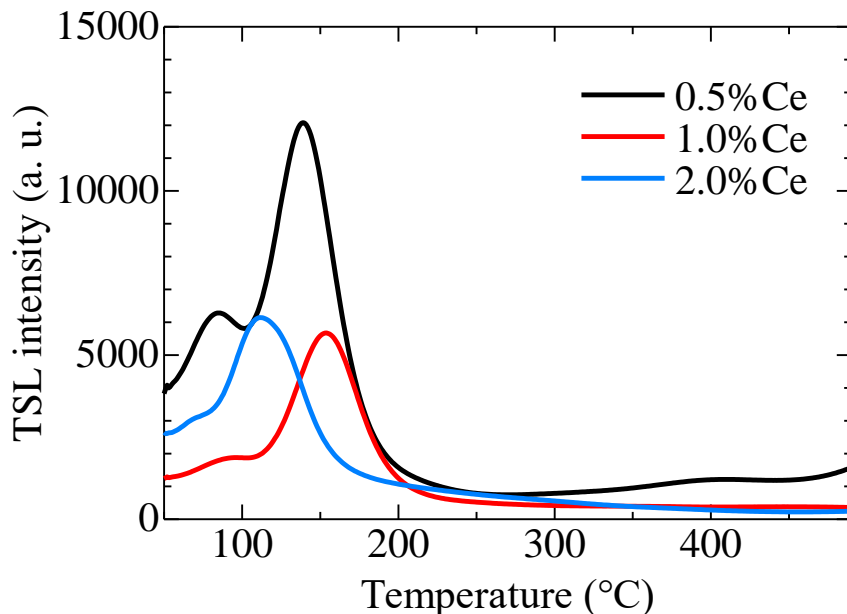


図 5.9 X 線 1.0 Gy 照射後の CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの TSL グローカーブ。

より詳細に分析するため、それぞれの TSL グローカーブに対して二次の速度式を用いてフィッティング解析を行った。図 5.10 にフィッティング解析を行った TSL グローカーブを示す。このときの 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルのフィッティングパラメータをそれぞれ表 5.3、表 5.4、表 5.5 に示す。全てのサンプルにおいて確認された Peak1~3 において  $T_m$ 、 $E$  が、それぞれのサンプルにおいて大きな違いが見られないことから、Peak1~3 ではサンプル間で欠陥の種類に違いはないと考えられる。

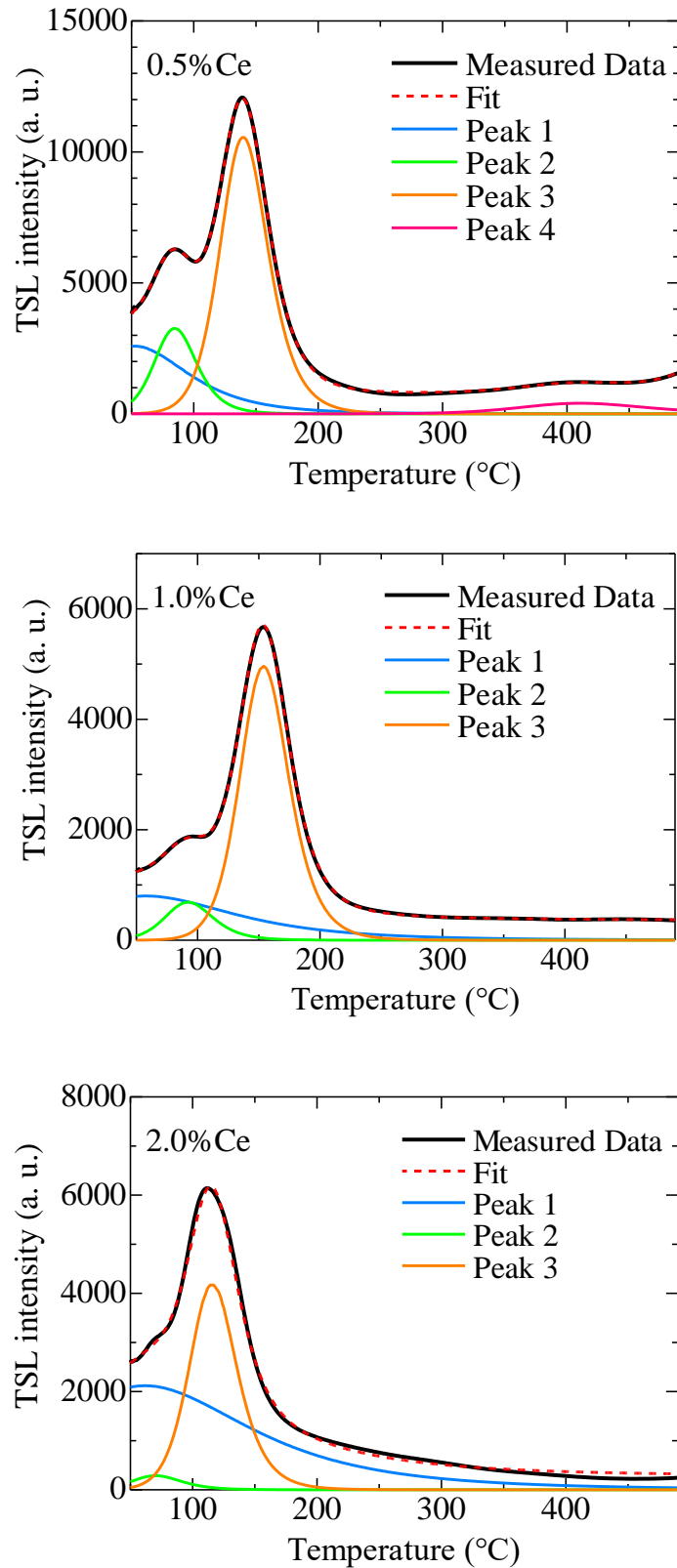


図 5.10 X線 1.0 Gy 照射後の  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  サンプルのフィッティング解析を行った TSL グローカーブ。



表 5.3 0.5%Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
$T_m$ [°C]	50	85	140	410
$I_m$ [a. u.]	2588	3262	10558	405
$E$ [eV]	0.28	0.91	1.05	1.06

表 5.4 1.0%Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
$T_m$ [°C]	50	92	154	-
$I_m$ [a. u.]	794	687	4954	-
$E$ [eV]	0.16	0.81	1.10	-

表 5.5 2.0%Ce 添加 CaSiO<sub>3</sub> サンプルのフィッティングパラメータ。

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
$T_m$ [°C]	50	70	116	-
$I_m$ [a. u.]	2089	288	4177	-
$E$ [eV]	0.14	0.70	0.95	-

図 5.11 に CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの線量応答特性を示す。横軸は照射線量、縦軸は 50-250 °C の TSL グローカーブ積分値を表し、ドシメータ応用においては、線量のダイナミックレンジが大きなことが求められる。すべてのサンプルにおいて、0.1-1000 mGy の範囲で良好な線形性が確認された。検出下限が市販の個人用線量計（千代田テクノル製ガラスバッジ[19]）と同等であることから、CaSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶は良好なドシメータ特性を示すことが分かった。また検出下限は CaSiO<sub>3</sub>:Ce 粉末を用いた先行研究（20 mGy または 100 mGy [13,14]）よりもはるかに低かった。これは本サンプルが透明であり、サンプル内部からの発光も検出可能（体積効果）であるためと考えられる。

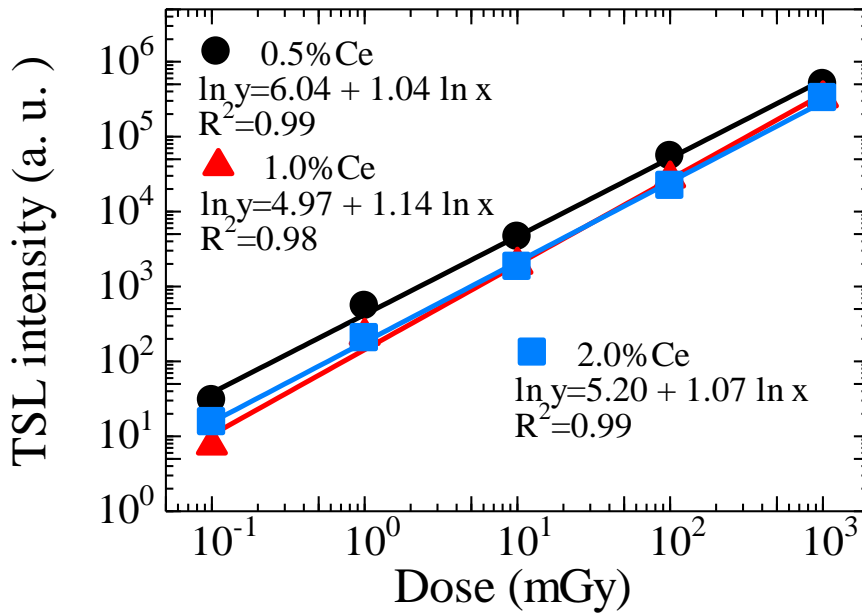


図 5.11 CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの線量応答特性。横軸は照射線量、縦軸は 50-250 °C の TSL グローカーブ積分値。

## 5.6. 小括

FZ 法にて CaSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶を作製し、それらサンプルの PL、シンチレーション、および TSL 特性を評価した。全てのサンプルが、260 nm および 330 nm 付近の励起下で、380 nm 付近にピークを持つブロードな発光を示した。また減衰時定数が Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致したことから、この発光の起源が Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因することを確認した。絶対量子収率は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 61、66、52%であった。また X 線照射下においても、全てのサンプルが PL と同様に Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因する発光を示した。<sup>241</sup>Am- $\alpha$  線照射下のパルス波高スペクトル測定においては、全てのサンプルが全吸収ピークを示し、発光量は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 540、970、1040 ph/5.5MeV- $\alpha$  であった。この結果から、CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルは  $\alpha$  線検出器に利用可能であることが分かった。CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルはドシメータ特性においても非常に良好な結果を示し、X 線に対する検出下限は 0.1 mGy と市販の個人用線量計と同等の値を示した。また CaSiO<sub>3</sub>:Ce においても SrSiO<sub>3</sub>:Ce、BaSiO<sub>3</sub>:Ce と同様に、シンチレーション発光量と TSL 強度の反相関性が示された。Ce の最適添加濃度に関して、ドシメータ材料としては TSL 強度が最も高い 0.5% が最適で、シンチレータとしては添加濃度を大きくすると、欠陥が抑制されるため、2.0% が最適であった。

## 参考文献

- [1] Z. Cui, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, H. Ma, S. Xu, Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing  $\text{MSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors for white LED, *J. Lumin.* 132 (2012) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.009>.
- [2] D.T. Khan, N.T. Dang, S.H. Jabarov, T.G. Naghiyev, R.M. Rzayev, T.Q. Nguyen, H. V Tuyen, N.T. Thanh, L.V.T. Son, Study on luminescent properties of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  co-doped  $\text{CaSiO}_3$  phosphors for white light emitting diodes, *Mater. Res. Express.* 7 (2019) 16507.
- [3] D. R., D. Prakashbabu, B. P., M. Madesh Kumar, S. Ponkumar, R. Hari Krishna, K. Mani Rahulan, Photoluminescence of mixed phase  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+}$  nanophosphors, *Optik (Stuttg.)*. 218 (2020) 165139. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165139>.
- [4] M. Krishnam Raju, R. Prasada Rao, N. Vijayan, P. Abdul Azeem, A novel orange-red  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{CaSiO}_3$  nanostructured phosphor derived from agro food waste materials for white light applications, *Ceram. Int.* 47 (2021) 26704–26711. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.077>.
- [5] R.B. Basavaraj, G.P. Darshan, B. Daruka Prasad, S.C. Sharma, H. Nagabhushana, Rapid visualization of latent fingerprints using novel  $\text{CaSiO}_3:\text{Sm}^{3+}$  nanophosphors fabricated via ultrasound route, *J. Rare Earths.* 37 (2019) 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.04.019>.
- [6] R.B. Basavaraj, H. Nagabhushana, B.D. Prasad, S.C. Sharma, K.N. Venkatachalaiah, Mimosa pudica mediated praseodymium substituted calcium silicate nanostructures for white LED application, *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 730–740. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.064>.
- [7] M. Wang, C.-G. Lee, Absorption of  $\text{CO}_2$  on  $\text{CaSiO}_3$  at high temperatures, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 636–638. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.10.006>.
- [8] M. Kakizawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa, A new  $\text{CO}_2$  disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid, *Energy.* 26 (2001) 341–354. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(01\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(01)00005-6).
- [9] J.C. Mittani, M. Prokić, E.G. Yukihara, Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicates and aluminates, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 323–326. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.004>.
- [10] R.P.S. Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, H. Nagabhushana, K.P. Ramesh, J.L. Rao, Synthesis, characterization and tl studies of porous  $\text{CaSiO}_3$  ceramic powders, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 64 (2005) 157–162. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2005.11012206>.
- [11] D. Nakauchi, G. Okada, M. Koshimizu, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Radioluminescence

- and thermally-stimulated luminescence properties of Pr:CaSiO<sub>3</sub> crystals, *Phys. B Condens. Matter.* 530 (2018) 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.010>.
- [12] M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped MSiO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba) single crystals, *Radiat. Meas.* 133 (2020) 106298. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106298>.
- [13] C.B. Palan, K.A. Koparkar, N.S. Bajaj, S.K. Omanwar, Synthesis and TL/OSL properties of CaSiO<sub>3</sub>:Ce biomaterial, *Mater. Lett.* 175 (2016) 288–290. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.006>.
- [14] R.A. Barve, B.S. Panigrahi, N. Suriyamurthy, B. Venkatraman, Luminescent properties of CaSiO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>: A preliminary study, *Phys. B Condens. Matter.* 612 (2021) 412925. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2021.412925>.
- [15] H. Nagabhushana, B.M. Nagabhushana, M. Madesh Kumar, Chikkahanumantharayappa, K.V.R. Murthy, C. Shivakumara, R.P.S. Chakradhar, Synthesis, characterization and photoluminescence properties of CaSiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red phosphor, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2011) 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.08.063>.
- [16] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser, Ce<sup>3+</sup> doped inorganic scintillators, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 348 (1994) 546–550. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90798-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90798-6).
- [17] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, B. Dunn, Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *J. Opt. Soc. Am.* 51 (1961) 820–827. <https://doi.org/10.1364/josa.51.000820>.
- [18] C.D. Gonzales-Lorenzo, T.K.G. Rao, N.F. Cano, B.N. Silva-Carrera, R.R. Rocca, E.E. Cuevas-Arizaca, J.S. Ayala-Arenas, S. Watanabe, Thermoluminescence and defect centers in β-CaSiO<sub>3</sub> polycrystal, *J. Lumin.* 217 (2020) 116783. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116783>.
- [19] From the homepage of Chiyoda Technol Corp. [https://www.ctechnol.co.jp/eng/e-p\\_monitoring](https://www.ctechnol.co.jp/eng/e-p_monitoring). (accessed December 21, 2021).

## 第6章 総括と今後の展望

### 6.1. 総括

これまでのシンチレータの研究において、優れたシンチレーション特性を示す材料は、ヨウ化物等のハロゲン化物が多かったが、それらは激しい潮解性を示すなど化学的安定性に欠点があった。一方で酸化物は化学的安定性が高いものが多いが、発光量が小さいなどシンチレーション特性に欠点があった。しかし近年では  $\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  をはじめとする酸化物においても、ハロゲン化物に匹敵する高発光量を持つシンチレータが発見されつつある。そのため 1980 年代以降、化学的安定性の高い酸化物を用いたシンチレータの研究開発が盛んに行われている。しかしながら、これまでに開発された化学的に安定かつ優れたシンチレーション特性を示す酸化物は、母材に希土類元素を含んでいるものがほとんどで、一般的に高価である。

これらの理由から、母材に希土類元素を含んでおらず、かつ化学的安定性の高い A-(Al, Si)-O (A = Ca, Sr, Ba) 系材料がシンチレータの母材として注目されている。表 1.7 に示した A-(Al, Si)-O 系材料の放射線誘起蛍光特性に関する先行研究のまとめのように、A-(Al, Si)-O 系材料のシンチレーション特性に関する研究は盛んに行われており、これまでに  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  および  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  のような、ハロゲン化物に匹敵する高発光量を持つシンチレータが発見されている。一方で、これらシンチレータは Eu を発光中心に用いていることから、減衰時定数が大きく、PET のような高カウンティングレートの応用には不向きである点が改善点として残る。高計数率の応用においては、フォトンカウンティング型検出器が用いられ、特にシンチレータには、100 ns 以下程度の減衰時定数が求められることから、Ce が発光中心に用いられることが多い。これまでの状況をまとめると、表 6.1 に示したよう、Eu 添加と比較して、Ce 添加 A-(Al, Si)-O 系材料のシンチレーション特性に関する先行研究は数少ないのが実情である。主な理由としては、蛍光体材料の研究はディスプレイや照明用途が多く、その場合は、Eu を用いる事が一般的であったためと推察される。またそもそも研究例の少ない Ce 系であるが、Ce 添加 A-Si-O 系材料のシンチレーション特性に関しては、研究例が未だなく、未開拓である。

加えて Ce 添加 A-Si-O 系材料は、シンチレーション以外の放射線誘起蛍光特性の報告も数少なく、報告されているのは  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  粉末の TSL 特性のみである。これまでいくつかの材料系で、TSL のようなドシメータ特性はシンチレーション特性と反相関性を持つ事が発見されている。したがって、その物質の放射線誘起蛍光特性を包括的に理解するために、シンチレーション特性とドシメータ特性の両方を評価する事の重要性は、当該分野において近年、特に増している。先述したように、Ce 添加 A-Si-O 系材料の放射線誘起特性の報告は  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  粉末の TSL 特性のみである。当該分野におけるこれまでの研究から、合成が比較的容易な粉末サンプルと、実応用に供されるバルク単結晶では特性が異なる場合が多く、バルク単結晶での評価が必須となって

おり、そういった意味では、応用特性は未開拓である。また Ce 添加 A-Si-O 系材料におけるドシメータ特性もまた本論文で明らかにすべき特性と言える。

本論文では、「ASiO<sub>3</sub>:Ce の放射線誘起蛍光特性を明らかにする」ことを目的として、ASiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶を作製し、それら単結晶サンプルのシンチレーションおよびドシメータ特性を系統的に調査した。特に実効原子番号の観点から応用を想定し、BaSiO<sub>3</sub> は X 線および  $\gamma$  線用シンチレータ、SrSiO<sub>3</sub> は低エネルギー X 線および  $\alpha$  線用シンチレータ、CaSiO<sub>3</sub> は  $\alpha$  線用シンチレータおよびドシメータ材料としての評価も行った。これまで ASiO<sub>3</sub> の放射線誘起蛍光特性に関する研究例は少ないながらも、CaSiO<sub>3</sub>:Pr 単結晶は優れた TSL 特性、BaSiO<sub>3</sub>:Eu 単結晶は優れたシンチレーション特性を示すことが報告されている。しかしながら、先述したように、ASiO<sub>3</sub>:Ce の放射線誘起蛍光特性の報告は CaSiO<sub>3</sub>:Ce 粉末の TSL 特性のみである。加えて、ASiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶の作製に関する報告も未だ無い。このことから、ASiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶の放射線誘起蛍光特性を系統的に調査することで、材料的に未開拓な部分の理解が進むと思われる。

第 3 章では、FZ 法にて BaSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶を作製し、それらサンプルの PL、シンチレーション、および TSL 特性を評価した。全てのサンプルが、340 nm 付近の励起下で、400 nm 付近にピークを持つブロードな発光を示した。また減衰時定数が Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致したことから、この発光の起源が Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因することを確認した。絶対量子収率は 1.0%Ce 添加サンプルがサンプル内で最も高く、その値は 28%であった。X 線照射した際には、全てのサンプルが PL と同様に Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因する発光を示した。<sup>137</sup>Cs- $\gamma$  線照射下のパルス波高スペクトル測定において、1.0%Ce 添加サンプルのみが光電吸収ピークを示し、発光量は 1,500 ph/MeV であった。この結果から、1.0%Ce 添加サンプルはフォトンカウンティング型の  $\gamma$  線検出器に利用可能であることが分かった。加えて、0.5%Ce 添加サンプルの TSL 強度が他のサンプルと比べて著しく高く、またシンチレーション発光量が最も低かったことから、BaSiO<sub>3</sub>:Ce においてシンチレーション発光量と TSL 強度は反相関性を持つことが示された。

第 4 章では、FZ 法にて SrSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶を作製し、それらサンプルの PL、シンチレーション、および TSL 特性を評価した。全てのサンプルが、320 nm 付近の励起下で、360 nm 付近にピークを持つブロードな発光を示した。また減衰時定数が Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致したことから、この発光の起源が Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因することを確認した。絶対量子収率は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 42、76、75%であった。X 線を照射したところ、全てのサンプルが PL と同様に Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に起因する発光を示した。<sup>241</sup>Am- $\gamma$  線 (59.5 keV) 照射下のパルス波高スペクトル測定において、1.0%および 2.0%Ce 添加サンプルが光電吸収ピークを示し、発光量はそれぞれ 1,200 および 1,400 ph/MeV であった。<sup>241</sup>Am- $\alpha$  線 (5.5 MeV) 照射下のパルス波高スペクトル測定においては、全てのサンプルが全吸収ピークを示し、発光量は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 590、710、1300 ph/5.5MeV- $\alpha$  であった。これら結果から、SrSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶は低エネルギー X 線や  $\alpha$  線検出器に利用可

能であることが分かった。加えて、SrSiO<sub>3</sub>:Ce においてシンチレーション発光量と TSL 強度の反相関性が示された。

第 5 章では、FZ 法にて CaSiO<sub>3</sub>:Ce 単結晶を作製し、それらサンプルの PL、シンチレーション、および TSL ドシメータ特性を評価した。全てのサンプルが、260 nm および 330 nm 付近の励起下で、380 nm 付近にピークを持つブロードな発光を示した。また減衰時定数が Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移による典型的な値と一致したことから、この発光の起源が Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移に起因することを確認した。絶対量子収率は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 61、66、52%であった。X 線を照射した際、全てのサンプルが PL と同様に Ce<sup>3+</sup>の 5d-4f 遷移に起因する発光を示した。<sup>241</sup>Am- $\alpha$  線照射下のパルス波高スペクトル測定においては、全てのサンプルが全吸収ピークを示し、発光量は 0.5、1.0、2.0%Ce 添加サンプルでそれぞれ 540、970、1,040 ph/5.5MeV- $\alpha$  であった。この結果から、CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルは  $\alpha$  線検出器に利用可能であることが分かった。CaSiO<sub>3</sub>:Ce サンプルはドシメータ特性においても非常に良好な結果を示し、X 線に対する検出下限は 0.1 mGy と市販の個人用線量計と同等の値を示した。なお粉末サンプルを用いた先行研究の検出下限は 20 mGy であり、単結晶を用いた本サンプルでは検出下限が著しく向上している。加えて、CaSiO<sub>3</sub>:Ce においてシンチレーション発光量と TSL 強度の反相関性が示された。

BaSiO<sub>3</sub>:Ce、SrSiO<sub>3</sub>:Ce、CaSiO<sub>3</sub>:Ce 各サンプルの評価に加えて、ASiO<sub>3</sub>:Ce サンプル全体の系統的な評価も行った。本論文で作製したサンプルの代表的物性値を表 6.2 に示す。ASiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの絶対量子収率の最大値は SrSiO<sub>3</sub>:Ce > CaSiO<sub>3</sub>:Ce > BaSiO<sub>3</sub>:Ce となり、各サンプルの A<sup>2+</sup>のイオン半径 (Ba<sup>2+</sup>:1.42 Å, Sr<sup>2+</sup>:1.18 Å, Ca<sup>2+</sup>:1.00 Å) と Ce<sup>3+</sup> (1.14 Å) のイオン半径の差が小さいほど、絶対量子収率は高くなる傾向を示した。これはイオン半径の差が小さいことにより、Ce<sup>3+</sup>が A<sup>2+</sup>を置換することで生じる格子欠陥が抑制されたためと考えられる。ASiO<sub>3</sub>:Ce サンプルの発光波長は、BaSiO<sub>3</sub> > CaSiO<sub>3</sub> > SrSiO<sub>3</sub> となった。そのため結晶場の大きさに関しては、BaSiO<sub>3</sub> > CaSiO<sub>3</sub> > SrSiO<sub>3</sub> となり、これも絶対量子収率と同様に、イオン半径の差と同じ関係となった。直観的には格子歪が大きいほど、ポテンシャルの変化が急峻となり、結晶場の影響が大きくなると理解される。減衰時定数は、BaSiO<sub>3</sub> > CaSiO<sub>3</sub> > SrSiO<sub>3</sub> となった。これは同じ発光メカニズムの場合は、発光波長と蛍光寿命が比例するという基礎法則によって説明できる。シンチレーション発光量および入射放射線に対する量子収率に関して、BaSiO<sub>3</sub>:Ce は SrSiO<sub>3</sub>:Ce ほぼ同等であった。絶対量子収率は SrSiO<sub>3</sub>:Ce > BaSiO<sub>3</sub>:Ce であることから、エネルギー輸送効率は BaSiO<sub>3</sub> > SrSiO<sub>3</sub> であると考えられる。また BaSiO<sub>3</sub>:Ce、SrSiO<sub>3</sub>:Ce、CaSiO<sub>3</sub>:Ce 全てのサンプルにおいて、シンチレーション発光量と TSL 強度は反相関性を持つことが明らかとなった。

先述したように、BaSiO<sub>3</sub>:Ce、SrSiO<sub>3</sub>:Ce、CaSiO<sub>3</sub>:Ce 各サンプルの評価に加えて、ASiO<sub>3</sub>:Ce サンプル全体のシンチレーションおよびドシメータ特性を系統的に調査することで、その放射線誘起蛍光特性を評価した。そして BaSiO<sub>3</sub> は X 線および  $\gamma$  線用シンチレータ、SrSiO<sub>3</sub> は低エネルギー X 線および  $\alpha$  線用シンチレータ、CaSiO<sub>3</sub> は  $\alpha$  線

用シンチレータおよびドシメータ材料として利用可能であることも明らかにした。これらの結果から、本論文の目的である「 $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  の放射線誘起蛍光特性を明らかにする」ことは達成されたと考えられる。

表 6.2  $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  サンプルの代表的特性。

サンプル	最大絶対量子収率 [%]	発光波長 [nm]	シンチレーション減衰時定数 [ns]	最大シンチレーション発光量 [ph/MeV] [ph/5.5MeV- $\alpha$ ]		反相関性の有無	線量検出下限 [mGy]
$\text{BaSiO}_3\text{:Ce}$	28	400	43-47	1,500	-	有	-
$\text{SrSiO}_3\text{:Ce}$	76	360	33-34	1,400	1,300	有	-
$\text{CaSiO}_3\text{:Ce}$	66	380	41-36	-	1,040	有	0.1

## 6.2. 今後の展望

従来の酸化物シンチレータと比較して、本論文で作製したサンプルは、母材に希土類元素を含んでいないという長所を持つが、一方でシンチレーション発光量は低かった。シンチレーション発光量を向上するには、 $\text{Li}^+$ や $\text{Na}^+$ のようなアルカリ金属元素を添加し、 $\text{Ce}^{3+}$ の  $\text{A}^{2+}$  サイト置換により発生する電荷不均衡を抑制することが挙げられる。電荷不均衡を抑制すると、それにより形成される欠陥も抑制され、結果として日輻射遷移に変換されるエネルギーの割合が減る可能性が高い。本論文で作製した全てのサンプルにおいて、シンチレーション発光量と TSL 強度の反相関性が示されていることから、 $\text{Li}^+$ や $\text{Na}^+$ のようなアルカリ金属元素の添加は有効であると考えられる。それに加えて、還元雰囲気中で単結晶作製を行い、 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  の反応を促進するのも有効と考えられる。中でも  $\text{BaSiO}_3\text{:Ce}$  は絶対量子収率が 28% と低いため、絶対量子収率の向上が期待される上記の方法は、特に有効であると考えられる。今後は以上のような方法を用いて、 $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  の発光量向上が望まれる。一方でドシメータ特性に着目した場合、 $\text{CaSiO}_3$  は化学組成的に、個人被ばく線量計用途への展開が期待される。しかしながらグローブピーク温度が低温側に位置するため、何らかの共添加等により、より高温側 (150~250°C) にピークを形成する事が求められる。また  $\text{ASiO}_3\text{:Ce}$  単結晶を実際に製品化することを想定すると、結晶育成時のクラックの発生が懸念されるため、育成条件の最適化が必要と考えられる。具体的にはチョクラルスキーを用いてミクロな欠陥およびマクロなクラックを抑制することが挙げられる。

A-Si-O 系材料に関して、表 1.7 に示したように、A:Si の比率違いの材料系が多く存在する。本論文で開発および評価した  $\text{ASiO}_3$  はバルク単結晶の作製が可能であったが、A-Si-O 系材料の中には、原料粉末に  $\text{SiO}_2$  を含むことからガラス化し易いため、バルク単結晶の作製が困難な系も存在する。そのため、先行研究のほとんどは不透明なセラミックスまたは粉末を用いている。しかし近年では、加圧焼結技術の進歩により、



透明セラミックスの作製が比較的容易になっており、材料を溶融させずとも透明なサンプルを得ることができる。このことから、今後は透明セラミックスを用いた A-Si-O 系シンチレータおよびドシメータ材料の開発にも期待したい。

## 研究業績

### 査読あり論文

1. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramic Doped with Eu<sup>2+</sup>, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *Ceram. International*, 43 604-609 (2017).
2. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF<sub>2</sub> 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).
3. Scintillation, TSL and RPL properties of MgF<sub>2</sub> transparent ceramic and single crystal, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Ceram. International*, 43 7211-7215 (2017).
4. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Doped with Nd<sup>3+</sup> Produced by SPS, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 4914-4924 (2017).
5. Scintillation and storage luminescence properties of MgF<sub>2</sub> transparent ceramics doped with Ce<sup>3+</sup>, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *Opt. Mater.*, 72 470-475 (2017).
6. Non-doped Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ceramics as a new radio-photoluminescence (RPL) material, *Chem. Lett.*, 46 1383-1385 (2017).
7. Scintillation and TSL Properties of MgF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Doped with Eu<sup>2+</sup> 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).
8. Eu-doped Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 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).
9. Radio-photoluminescence in non-doped K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ceramics, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Mater. Lett.*, 211 100-102 (2018).
10. 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).
11. 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).
12. Radiation-induced luminescence centres in Sm:MgF<sub>2</sub> Ceramics, G. Okada, **F. Nakamura**, N. Kawano, N. Kawaguchi, S. Kasap, T. Yanagida, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 435 268-272 (2018).

13. 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).
14. 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).
15. Scintillation, dosimeter and optical properties of MgF<sub>2</sub> transparent ceramics doped with Gd<sup>3+</sup>, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, *Mater. Res. Bull.*, 98 83-88 (2018)
16. Non-doped Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ceramics as a new radio-photoluminescence, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Mater. Lett.*, 221 51-53 (2018).
17. Comparative study of radiation-induced luminescence properties in Eu:SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> translucent ceramic and single crystal, D. Nakauchi, **F. Nakamura**, H. Kimura, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Rad. Meas.*, 126 106127 (2019).
18. Scintillation and dosimetric properties of Dy-doped CaF<sub>2</sub> translucent ceramic and single crystal, N. Kawano, D. Nakauchi, **F. Nakamura**, K. Fukuda, T. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 128 [2] 57-61 (2020).
19. Evaluation of dosimetric properties of Tb-doped MgF<sub>2</sub> transparent ceramics, T. Matsuo, T. Kato, H. Kimura, **F. Nakamura**, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Optik*, 203 163965 (2020).
20. Scintillation and dosimetric properties of Tb-doped CaF<sub>2</sub> translucent ceramics synthesized by the spark plasma sintering method, N. Kawano, D. Nakauchi, **F. Nakamura**, T. Yanagida, *J. Asia. Ceram. Soc.*, 8:2, 484-491 (2020).
21. Evaluation of dosimetric properties of Li-codoped MgF<sub>2</sub>:Tb ceramics, T. Matsuo, T. Kato, H. Kimura, **F. Nakamura**, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *J. Mater. Sci., Mater. in Electron*, 31, 12427–12433 (2020).
22. Scintillation properties of BaSiO<sub>3</sub>:Ce crystals by the floating zone method, **F. Nakamura**, P. Kantuptim, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Mater. Res. Bull.*, 131 110961 (2020).
23. Photoluminescence, Scintillation, and Dosimetric Properties of Ce-codoped MgF<sub>2</sub>:Tb ceramics, T. Matsuo, T. Kato, H. Kimura, **F. Nakamura**, K. Hashimoto, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *J. Lumin.*, 231 117803 (2020).
24. Investigation of SrSiO<sub>3</sub>:Ce crystals for scintillator application, **F. Nakamura**, P. Kantuptim, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 60 062005 (2021).
25. Characterization of CaSiO<sub>3</sub>:Ce crystals for  $\alpha$ - and X-ray detection, **F. Nakamura**, P. Kantuptim, D. Nakauchi, T. Kato, N. kawaguchi, T. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, accepted (2021).

#### 査読なし論文

1. Dosimeter Properties of MgF<sub>2</sub> Transparent Ceramic Doped with Eu<sup>2+</sup>, **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).
2. 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).
3. Radio-photoluminescence properties of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: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).
4. RPL based on Intra-valence Changes of Eu Ion (Eu<sup>3+</sup>→Eu<sup>2+</sup>) in Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 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).
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. X-ray induced storage luminescence properties of Eu-doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal and translucent ceramic, D. Nakauchi, **F. Nakamura**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 14th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 286-287 (2019).

#### 国際学会

1. Dosimeter Properties of MgF<sub>2</sub>:Eu Transparent Ceramic, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IWIRM 12, 3-5 Dec. Japan (2016).
2. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF<sub>2</sub> Transparent Ceramic Doped with Eu<sup>2+</sup>, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, 10th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-10), 5-7 Taiwan (2016)
3. Dosimeter Properties of MgF<sub>2</sub> Transparent Ceramics Produced by Spark Plasma Sintering, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, AMN8, 12-17 Feb. New Zealand (2016).
4. Radio-photoluminescence observed in MgF<sub>2</sub>:Sm ceramics, G. Okada, **F. Nakamura**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, The 19th International Conference on Radiation Effects in Insulators 2-7 July, Versailles, France (2017).
5. Photoluminescence, scintillation and TSL properties of CaF<sub>2</sub> transparent ceramics doped with Nd<sup>3+</sup> produced by SPS, **F. Nakamura**, T. Kato, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, PRE2017, 30 Nov. - 2.Dec., Rome (2017).
6. Radio-Photoluminescence (RPL) Observed in Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu, S. Asada, G. Okada, T. Kato, **F.**

- Nakamura**, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, STAC-10, Aug. 1-3, Yokohama (2017).
7. 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).
  8. RPL based on Intra-valence Changes of Eu Ion ( $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ) in  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , 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).
  9. 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).
  10. Comparative study of Eu-doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  crystal and translucent ceramic for X- and gamma- ray measurements, D. Nakauchi, **F. Nakamura**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, SORMA XII, Michigan, 10-14 June (2018).
  11. Evaluation of Eu: $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  crystal and translucent ceramic scintillators, D. Nakauchi, **F. Nakamura**, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, IEEE NSS MIC, 10-17 Nov., Sydney (2018).
  12. X-ray induced storage luminescence properties of Eu-doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  crystal and translucent ceramic, D. Nakauchi, **F. Nakamura**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring (14 th IWIRM), Oarai, Dec. 8-9 (2018).
  13. Evaluation of dosimetric properties of Tb-doped  $\text{MgF}_2$  transparent ceramics, T. Matsuo, T. Kato, H. Kimura, **F. Nakamura**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Pacrim 2019, Okinawa, 10/26-11/1 (2019).
  14. Radiation response properties of Dy-doped  $\text{CaF}_2$  translucent ceramics, N. Kawano, D. Nakauchi, F. Nakamura, T. Yanagida, Pacificchem 2021, 12/17-21 online (2021).
  15. ZnO scintillators for neutron detections, H. Nanto, Y. Takei, K. Hirasawa, Y. Miyamoto, T. Nakamura, T. Yanagida, Pacificchem 2021, 12/17-21 online (2021).

#### 国内学会

1. SPS 法によって作製した透明セラミックス  $\text{CaF}_2$  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第29回秋季シンポジウム 広島大 9.7-9 (2016)
2. 透明セラミックス  $\text{CaF}_2$  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.
3. 線量イメージング用新規蛍光体材料  $\text{CsCaCl}_3$  の発光特性, 野田沙矢佳, 藤本裕, 越水正典, 岡田豪, **中村文耶**, 柳田健之, 浅井圭介, 第55回セラミックス基礎科学

討論会 岡山コンベンションセンター 2016.1.12-13

4. 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
5. 透明セラミックス MgF<sub>2</sub> 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
6. Nd 添加透明セラミックス CaF<sub>2</sub> 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, 2017.3.1
7. SPS 法によって作製した透明セラミックス MgF<sub>2</sub> 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
8. 無添加セラミックス Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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).
9. Ce 添加透明セラミックス MgF<sub>2</sub> 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).
10. Eu 添加透明セラミックス CaF<sub>2</sub> 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).
11. 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).
12. ラジオフォトルミネッセンス特性を有する Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: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).
13. 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)
14. Eu 添加 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> のラジオフォトルミネッセンス, 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)
15. 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)
16. 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)
17. 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)
  18. 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).
  19. 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).
  20. 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).
  21. 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).
  22. 無添加  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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).
  23. 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).
  24. Eu 添加透明セラミックス  $\text{MgF}_2$  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).
  25. 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).
  26. 無添加セラミックス  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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).
  27. 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).
  28. Eu 添加  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  透光性セラミックおよび単結晶の放射線誘起発光特性, 中内大介, 中村文耶, 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 名工大 (2018)

29. Eu 添加 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶および透光性多結晶における放射線誘起発光特性の比較, 中内大介、中村文耶、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).
30. Tb 添加 MgF<sub>2</sub> 透明セラミックスのドシメータ特性の評価, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 河口範明, 柳田健之, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21 北海道大学 (2019).
31. Tb-Ce 共添加 MgF<sub>2</sub> セラミックスのドシメータ特性の評価, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 3/12-15 上智大 (2020).
32. Mn 添加 MgF<sub>2</sub> 透明セラミックスのドシメータ特性の評価, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 3/12-15 上智大 (2020).
33. SPS 法により作製した Dy 添加 CaF<sub>2</sub> 透明セラミックスのドシメータ特性, 河野直樹, 中内大介, 中村文耶, 柳田健之, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 3/12-15 上智大 (2020).
34. Tb-Li 共添加 MgF<sub>2</sub> セラミックスのドシメータ特性の評価, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会 3/12-15 上智大 (2020).
35. Tb-Li 共添加 MgF<sub>2</sub> セラミックスのドシメータ特性の評価, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之 セラミックス協会 2020 年年会 3/18-20, 明治大学 (2020).
36. Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 単結晶のシンチレーション特性 中村文耶, Prom Kantuptim, 中内大介, 加藤匠 河口範明, 柳田健之 セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム 9/2-4 online (2020).
37. Tb-Ce 共添加 MgF<sub>2</sub> セラミックスのドシメータ特性の評価 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之 セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム 9/2-4 online (2020).
38. MgF<sub>2</sub> 透明セラミックスのドシメータ特性における Mn 濃度依存性 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之 セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム 9/2-4 online (2020).
39. Li 添加および Tb-Li 共添加 MgF<sub>2</sub> セラミックスの熱刺激蛍光特性 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之 セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム 9/2-4 online (2020).
40. Li 添加および Tb-Li 共添加 MgF<sub>2</sub> セラミックスの熱刺激蛍光特性 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之 2020 年 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 9/8-11 online (2020).
41. SPS 法により作製した Li 共添加 MgF<sub>2</sub>:Tb セラミックスの放射線応答特性 松尾竜也、加藤匠、木村大海、中村文耶、中内大介、河口範明、柳田健之, 日本電子材



- 料技術協会 第 57 回秋期講演大会, 12/4 online (2020).
42. Ce 添加 BaSiO<sub>3</sub> 単結晶の放射線誘起蛍光特性, 中村文耶, Kantuption Prom, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 3/16-19 online (2021).
  43. Li および Ce を共添加した MgF<sub>2</sub>:Tb セラミックスの TSL 特性比較, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 3/16-19 online (2021).
  44. Na 共添加:MgF<sub>2</sub>:Tbセラミックスの TSL 特性の評価, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 3/16-19 online (2021).
  45. Dy, Mn, Tm, Tb を添加した MgF<sub>2</sub>セラミックスの放射線誘起発光特性評価, 松尾竜也, 加藤匠, 木村大海, 中村文耶, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 3/16-19 online (2021).
  46. Eu, Dy 添加 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単結晶および透光性多結晶における放射線誘起発光特性比較, 中内大介, 中村文耶, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第 2 回研究会 7/16-17 仙台 (2021).
  47. Tb 添加 CaF<sub>2</sub> 透明セラミックスの放射線応答性, 河野直樹, 中内大介, 中村文耶, 柳田健之, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 9/10-13, 21-23, online (2021).
  48. 透光性セラミックおよび単結晶 Eu,Dy 共添加 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のシンチレーションおよび残光特性比較, 中内大介, 中村文耶, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 9/10-13, 21-23, online (2021).

#### 特許

1. 特願 2018-133994 (2018/7/17) 柳田健之, 河口範明, 岡田豪, 中村文耶 (NAIST 側発明者)

## 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。

### 柳田健之教授

本研究を遂行し学術論文、博士論文をまとめるに当たり、多くのご指導、ご鞭撻を賜りましたことに深く感謝申し上げます。また、社会人ドクターという非常に貴重な機会を与えて下さったこと、深甚なる謝意を表します。量子物理工学研究室で経験したことや、柳田先生からご指導頂いたことは、研究だけでなく、会社での仕事など私の人生において非常に大きな財産になっております。特に会社で研究開発をする際は、それらが大きく自分の糧になっていると感じます。今後もさらに成長し自分の普通感を上げていく所存です。

### 浦岡行治教授

副指導教官として、非常に貴重なご助言を頂きましたことを心より感謝申し上げます。また本論文をご精読頂いたこと、重ねてお礼申し上げます。

### 柳久雄教授

副指導教官として、厚いご指導と貴重なご意見を頂きました。深く感謝申し上げます。また本論文をご精読頂いたこと、重ねてお礼申し上げます。

### 河口範明准教授

河口先生には研究を遂行する上で、多くのご助言を頂きました。また河口先生が会社で研究員をされていた頃のお話は、今の自分に通ずるところが多く、仕事をする上で糧となっております。心から感謝申し上げます。

### 中内特任准教授

中内先生には特に論文執筆の際に厚いご指導を頂きました。またご活躍される中内先生の姿は自分のモチベーションにもなりました。心より感謝申し上げます。

### 加藤匠助教

加藤先生には、修士の頃は師匠として、博士では助教として、様々な厚いご指導を頂きましたこと、深く感謝申し上げます。

### 柳田聡子様

事務手続きや研究室の運営など研究生活を送るために多くのサポートをしていただきました。またこの3年間は私が社会人ドクターであることとコロナの状況から、ご多忙の中、多くのサポートを頂きました。心より感謝申し上げます。

量子物理工学研究室の皆様

仕事の都合やコロナの状況により、なかなか直接お会いできる機会が少ないながら、様々な面で多くの支えを頂きました。心より感謝申し上げます。また特に Prom 君には実験面で多くの助力を頂きましたこと、深く感謝申し上げます。

NTN 株式会社の皆様

仕事と学業の両立という面で、特に先端技術研究所 第4研究室の大平主査と早川担当課長には、様々なサポートを頂きました。心より感謝申し上げます。

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。