

高線量場計測を想定した
近赤外発光シンチレータ材料の開発

博士学位論文

赤塚 雅紀

奈良先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 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1月7日提出

目次

第一章 序論	5
1.1 放射線の基礎	5
1.1.1 放射線の発見	5
1.1.2 放射線の種類と相互作用	5
1.1.3 放射線の単位	11
1.2 放射線の被曝と防護	12
1.2.1 放射線の人体への影響と線量限度	12
1.2.2 身の回りの放射線による被ばく量	14
1.2.3 放射線利用における放射線被ばく事故とその影響	14
1.3 シンチレータ	16
1.3.1 シンチレーション検出器	16
1.3.2 光検出器	18
1.3.3 シンチレータの要求特性と材料形態	21
1.3.4 無機シンチレータの種類	24
1.3.5 近赤外発光シンチレータについて	25
1.3.6 近赤外発光シンチレータの先行研究	30
1.3.7 近赤外発光が期待できる発光中心元素	32
1.4 単結晶育成	33
1.5 論文の目的と構成	37
1.5.1 研究目的	37
1.5.2 論文の構成	38
参考文献	40
第二章 実験内容	43
2.1 サンプルの作製方法	43
2.2 結晶相の同定方法	45
2.3 光学特性の評価	46
2.3.1 拡散透過スペクトルの測定方法	46
2.3.2 絶対量子収率および PL 励起/蛍光マップの測定方法	47
2.3.3 PL 減衰時定数の測定方法	48
2.4 シンチレーション特性の評価	49
2.4.1 シンチレーションスペクトルの評価方法	49

2.4.2 シンチレーション減衰時定数の測定方法.....	50
2.4.3 線量率応答特性の評価方法.....	51
参考文献.....	54
第三章 希土類添加 MAIO ₃ (M = Y, Gd) 単結晶のシンチレーション特性.....	55
3.1 緒言.....	55
3.2 希土類添加 YAIO ₃ 単結晶サンプルの作製.....	56
3.3 希土類添加 YAIO ₃ 単結晶の光学特性.....	58
3.4 希土類添加 YAIO ₃ 単結晶のシンチレーション特性.....	63
3.5 希土類添加 GdAIO ₃ 単結晶サンプルの作製.....	68
3.6 希土類添加 GdAIO ₃ 単結晶の光学特性.....	70
3.7 希土類添加 GdAIO ₃ 単結晶のシンチレーション特性.....	75
3.8 小括.....	79
参考文献.....	80
第四章 Nd 添加希土類バナデート (Nd:MVO ₄) 単結晶 (M=La, Gd, Lu) のシンチレーション特性.....	83
4.1 緒言.....	83
4.2 Nd 添加 LaVO ₄ 単結晶サンプルの作製.....	84
4.3 Nd 添加 LaVO ₄ 単結晶の光学特性.....	85
4.4 Nd 添加 LaVO ₄ 単結晶のシンチレーション特性.....	88
4.5 Nd 添加 GdVO ₄ 単結晶サンプルの作製.....	91
4.6 Nd 添加 GdVO ₄ 単結晶の光学特性.....	93
4.7 Nd 添加 GdVO ₄ 単結晶のシンチレーション特性.....	95
4.8 Nd 添加 LuVO ₄ 単結晶サンプルの作製.....	97
4.9 Nd 添加 LuVO ₄ 単結晶の光学特性.....	99
4.10 Nd 添加 LuVO ₄ 単結晶のシンチレーション特性.....	102
4.11 小括.....	105
参考文献.....	106
第5章 結言.....	109
5.1 本研究の総括.....	109
5.2 今後の展望.....	111
参考文献.....	113
業績一覧.....	114
謝辞.....	128

第一章 序論

1.1 放射線の基礎

1.1.1 放射線の発見

1895 年、ドイツの物理学者レントゲンは、真空放電の実験をしていた際に、陰極線管内で生じる蛍光が外部へもれないように遮蔽しているにも関わらず、蛍光板が発光する現象を発見した。また、蛍光板を遠ざけても発光が確認できたことから、空気中では数 cm しか移動できない陰極線とは別の透過性を持つ放射線が原因だと判断した。正体は未解明であることから、レントゲンはこの放射線を「未知の線」という意味で X 線と名づけた[1]。その翌年、フランスの物理学者ベクレルはウラン化合物から X 線に似た放射線が出ていることを発見し[2]、研究を引き継いだキュリー夫人によってウラン化合物からポロニウムとラジウムという新たな放射性物質が発見された[3]。1898 年にはイギリスの物理学者ラザフォードがウランからは X 線とは異なる二種類の放射線が出ていることを発見し、1900 年にはフランスの物理学者ヴィラールも新たな放射線を発見した。これらはラザフォードにより磁場による影響を受けにくいもの、大きく受けるもの、全く受けないものに分類され、それぞれを α 線、 β 線、 γ 線と名付けた[4]。1932 年にはイギリスのチャドウィックにより、陽子とほぼ同じ質量の電荷を持たない粒子である中性子が発見され[5]、原子核の本質的な性質が確立した。

1.1.2 放射線の種類と相互作用

一般的に放射線とよばれるものは α 線 (ヘリウムの原子核)、 β 線 (電子)、陽子線、中性子線のような高エネルギーの粒子線と X 線や γ 線などの短い波長を持つ電磁波を総称したもので、物質を透過する際の相互作用により物質を直接的または間接的に電離する作用を有している。放射線と物質との相互作用は、放射線の種類によって変化する。図 1.1.1 に示すように α 線は電磁氣的相互作用によって、単位長さ当りで比較した場合の電離する量が極めて大きいので薄い紙一枚程度で吸収される。 β 線は空気中を数 m 程度移動することが可能であり、薄い紙程度は透過するが、薄いプラスチックやアルミニウム板で吸収する事が可能である。これらに比べ γ 、X 線は透過力が高く、鉛などの重元素と相互作用を起こして減衰し、相互作用の確率は吸収物質の密度や原子番号に依存する。中性子は重元素と相互作用をほとんど起こさないが、自身とほぼ同じ質量の陽子と衝突した際に最も効果的に相互作用を起こし、運動エネルギーを失うことから、水素の原子核を多く含む水やコンクリートなどで減衰しやすい。このように放射線の種類によって、どういった物質と相互作用を起こしやすいかが異なるため、放射線の遮蔽や計測には、目的とする放射線種毎に別々の材

料が用いられる。放射線には原子核の壊変に伴って放出されるものと、原子核の外にある軌道電子上で発生し放出されるものに分けられる。以下に各々の放射線の発生過程を示す。

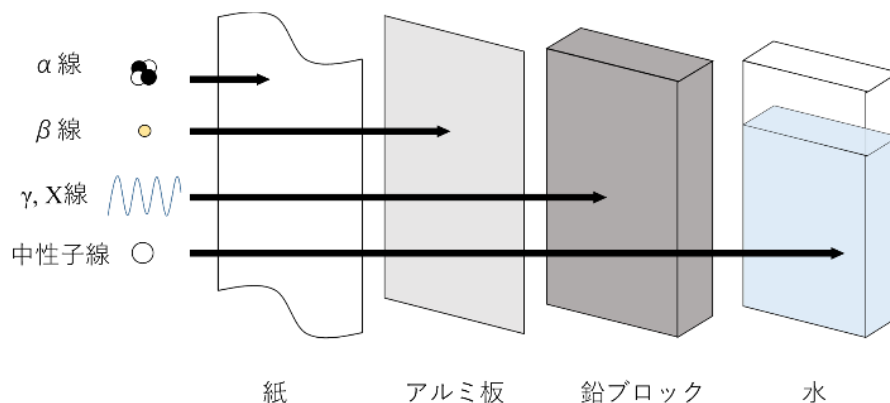


図 1.1.1 各放射線の物質との相互作用。

● α崩壊 ${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z-2}Y + {}^4_2\alpha$

ここで A は質量数、Z は原子番号、X および Y はそれぞれ崩壊前と崩壊後の核種を表している。α線は陽子と中性子が2つずつからなる粒子でヘリウムの原子核と同じ構成をしており、 ${}^{238}\text{U}$ や ${}^{241}\text{Am}$ などの α 崩壊する放射線核種の自然崩壊によって発生する。原子番号の大きい元素の原子核はエネルギー的に不安定であり、α 崩壊によって α 線を放出する確率が高い。図 1.1.2 に ${}^{241}\text{Am}$ の崩壊図式を示す[6]。 ${}^{241}\text{Am}$ は α 壊変して ${}^{237}\text{Np}$ となり、その際 5.4 MeV の α 線を放出し、その後 0.06 MeV の γ 線を放出する。γ 線のエネルギーは非常に低いため、 ${}^{241}\text{Am}$ は優れた α 線源として厚さ計、煙感知器、Am-Be 中性子線源、水分計などに用いられる。

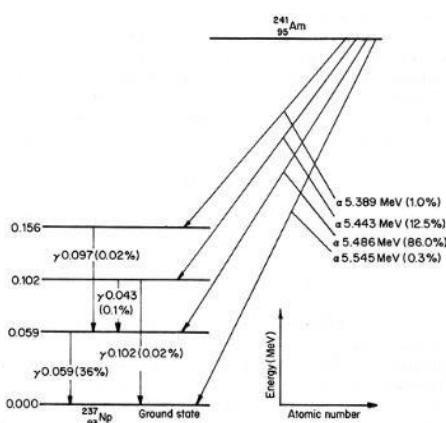


図 1.1.2 ${}^{241}\text{Am}$ の崩壊図式[6]。

- β^- 崩壊 (β^- 壊変) ${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z+1}Y + \beta^- + \bar{\nu}$

ここで $\bar{\nu}$ は反中性微子 (反ニュートリノ) である。 β^- 線は一つの電子からなる粒子線で、 ${}^{14}\text{C}$ や ${}^{42}\text{Ar}$ など β^- 崩壊する放射線核種によって発生する。反中性微子は物質と極端に小さい相互作用確率しかないため、直接に検出することは困難である。また反跳核の Y が持つ反跳エネルギーは物質を電離するしきい値よりも小さく普通の方法では検出できない。そのため β^- 崩壊で生成する物質の中で唯一重要なのは高速電子である β^- 線そのものである。

安定な物質に中性子照射することによって生成されるほとんどすべての放射性核種は β^- 放射性であり、原子炉の中性子を用いて様々な β^- 放出体を作ることができる。大半の β^- 崩壊では生成核は励起準位に入るので、生成核はこの励起準位から遷移して γ 線を放出する。図 1.1.3 に生成核の基底状態に直接崩壊して、純粋な β^- 放出体となる核種の例として ${}^{36}\text{Cl}$ の崩壊図式とエネルギースペクトルを示す[7]。それぞれの β^- 崩壊の遷移は、一定の崩壊エネルギーによって定められ、そのエネルギー値を Q 値と呼ぶ。反跳核のエネルギーは事実上ゼロなので崩壊エネルギーは β^- 線と検出できない中性微子に分与される。そのため、 β^- 粒子の持つエネルギーは崩壊毎に異なり、エネルギースペクトルは連続的な値を取る。数種の異なった初期原子核準位あるいは最終原子核準位が崩壊中に含まれている場合、 β^- 線はそれぞれの準位間の遷移に対応したいくつかの成分を持つエネルギースペクトルを示すことになる。通常の実験等で用いられる代表的な線源は、 ${}^{90}\text{Sr}$ 等である。

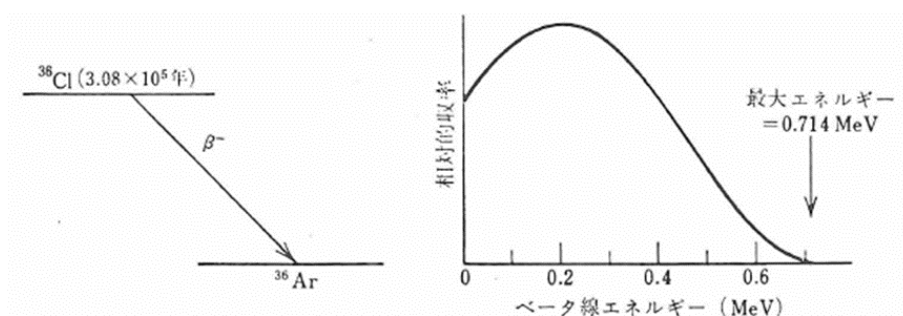


図 1.1.3 ${}^{36}\text{Cl}$ の崩壊図式と発生する β^- 線のエネルギー分布[7]。

- 中性子放出 ${}^A_ZX \rightarrow {}^{A-1}_ZY + n +$

中性子の結合エネルギーより大きな励起エネルギーを持った原子核が生成すると、中性子放出により崩壊するのが可能となるが、通常の放射線崩壊過程では中性子放出が可能となるほど高い励起状態は得られない。そのため、中性子の発生には自発核分裂で生成する同位元素の他に α 線や γ 線などによる核反応に基づくものが使用される。核分裂過程では高速中性子の他に、核分裂片や β^- 線、 γ 線なども放出されるため、中性子線源として使用する場合、同位元素を十分厚い容器内に封入し、高速中性子と γ 線だけが線源から出てくるようにする。図 1.1.4 に最もよく使われる ${}^{252}\text{Cf}$ 中性子線源の崩壊図式を示す。この崩壊では

自発核分裂より α 崩壊の割合が数十倍と高いが、他の放射性同位元素中性子線源と比較して、放射性物質の量のはるかに少なく済むため、小さな容器に封入できる利点がある。

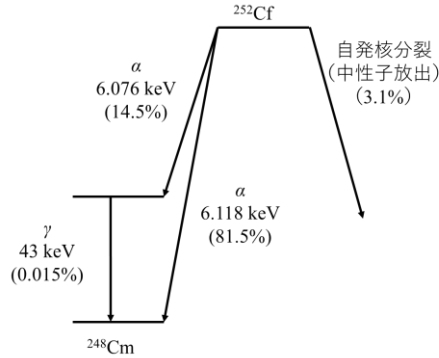


図 1.1.4 ^{252}Cf の崩壊図式。

● γ 崩壊 ${}^A_Z X^* \rightarrow {}^A_Z Y + \gamma$

ここで X^* は原子核の励起状態である。 γ 線は励起した原子核が低いエネルギー準位に遷移する際に放出される。実験室で用いられるほとんど全ての γ 線源は親の放射性核種の崩壊で作られた励起状態にある原子核である。原子核の準位は決まった固有のエネルギーを持っているので、ある準位から別の準位への遷移によって放出される γ 線のエネルギーもまた固有の値を示す。図 1.1.5 に γ 線源として広く利用されている ^{137}Cs 線源の崩壊図式を示す[7]。 ^{137}Cs は β 崩壊によって、 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (m は準安定の励起状態を示す) となる。 $^{137\text{m}}\text{Ba}$ の半減期は 2.55 分と短く、662 keV の γ 線を放出して安定な ^{137}Ba となる。

^{137}Cs は核分裂生成物の主成分の一つで、安価にかつ大量に得られるため、 γ 線源として工業や医療など広く用いられる。 γ 線源は一般的に通常プラスチックの円盤または棒の中に封入した約 10^5 Bq の放射性同位元素試料の組み合わせから成る。このとき封入するケースの厚さは親核の崩壊で出る全ての粒子放射線を遮蔽するに足るものでよく、そうすることで表面から放出される 1 次放射線は娘核からの γ 線のみとなる。

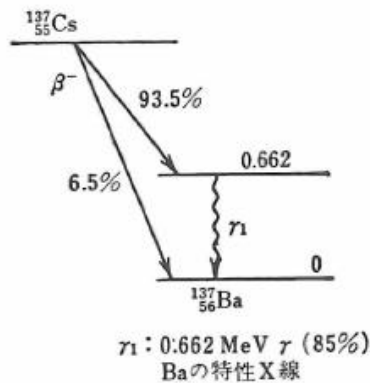


図 1.1.5 ^{137}Cs の崩壊図式[7]。

- 制動 X 線と特性 X 線

図 1.1.6 に X 線発生装置 (X 線管) の概略図を示す[8]。陰極で発生した熱電子は陽極との電位差で加速され、高速の電子線となってターゲットに入射する。入射した電子エネルギーの大部分はターゲット原子を電離したり、励起したりすることで消費され、最終的には熱エネルギーとなり、ターゲットの温度を高める。一方で、入射した電子エネルギーの一部は制動を受けて消費され、そのエネルギーが X 線として放出される。この X 線を制動 X 線といい、図 1.1.7 に発生原理を示す。高速電子が原子核のクーロン力によって曲げられることでエネルギーの一部は制動 X 線と呼ばれる電磁放射線に変換される。電磁放射線と原子核の距離によって高速電子が受けるクーロン力は変化するため、制動 X 線は連続的なスペクトルを持つ。また制動 X 線に変換される電子エネルギーの割合は、電子エネルギー増加に伴って増加し、吸収物質の原子番号が大きいほどその値は大きくなる。そのため X 線発生装置において、制動 X 線の発生確率は陽極と陰極の間の電位差 (管電圧) が高いほど、また、ターゲットの原子番号が大きいほど高くなる。

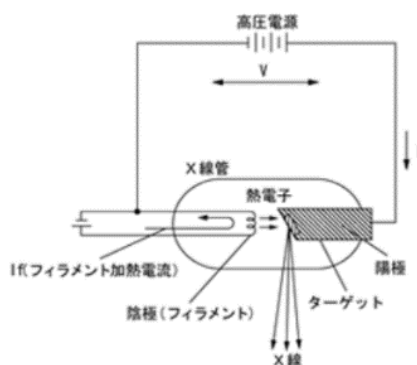


図 1.1.6 X 線発生装置の概略図[8]。

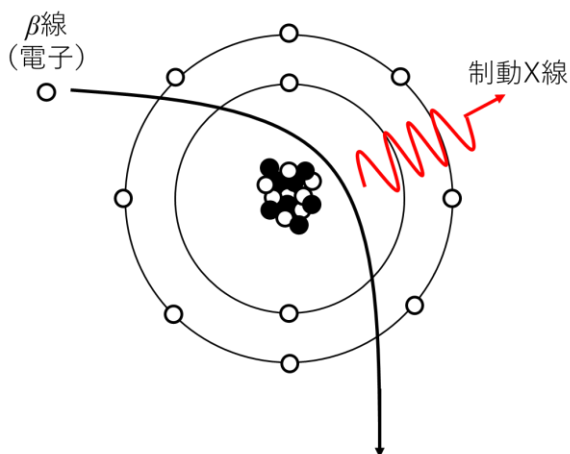


図 1.1.7 制動 X 線の発生原理。

タングステンをターゲットとする X 線管のエネルギースペクトルを図 1.1.8 に示す。制動 X 線の山型の連続スペクトルに重なった鋭い線スペクトルは特性 X 線と呼ばれ、図 1.1.9 に特性 X 線の発生原理を示す。特性 X 線は電子線がターゲットの軌道電子にエネルギーを与え、機動電子をその軌道から追い出した空所に、よりエネルギー準位の高い軌道から電子が落ちてきてその軌道を埋めるときに発生する X 線である。特性 X 線のエネルギーは励起状態と基底状態の差になるため、ターゲット元素に特有のもので、管電圧に依存しない。特性 X 線の競合過程に軌道電子が飛び出してくる現象があり、その飛び出した電子をオージェ電子という。このように X 線管からは、連続スペクトルの制動 X 線と線スペクトルの特性 X 線の双方が発せられ、比較的簡便なシステムであるため、X 線回折などの研究用途などに広く用いられている。

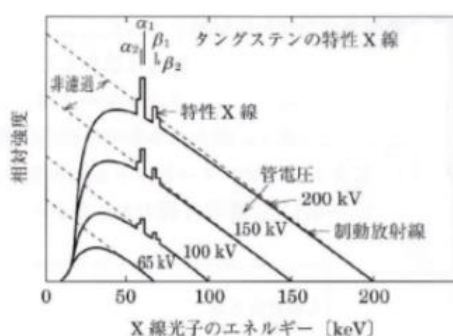


図 1.1.8 タングステンをターゲットとする X 線管のエネルギースペクトル[9]。

γ 線と X 線はともに高エネルギー光子であり、その区別は各分野の慣習による部分も大きい。原子核における離散的な準位間のエネルギー遷移に起因するものを γ 線、それ以外を X 線とする場合がある一方で、ともに高エネルギー光子である事から単にエネルギーで区別し、おおよそ 1 MeV 以上を γ 線、それ以下を X 線とする場合もある。

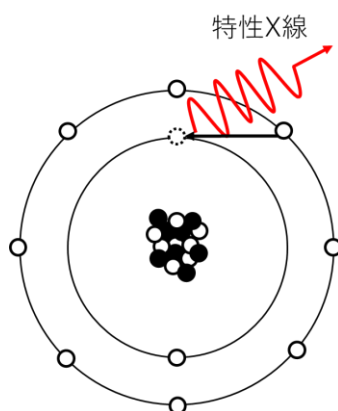


図 1.1.9 特性 X 線の発生原理。

1.1.3 放射線の単位

線源を取り扱う者及び放射線発生施設に従事する者の防護や放射線の医学利用のためには、人体が放射線に被曝した量を計測する必要があり、吸収線量と放射線照射量の概念が重要となってくる。放射線防護に関する明確な定義は国際放射線単位・測定委員会 (ICRU) 及び国際放射線防護委員会 (ICRP) などによって定められている。以下では一般的に用いられる放射線量の単位について説明する。

- 吸収線量

任意の電離放射線の照射により単位質量あたりの物質に付与されたエネルギーを図るための物理量であり、単位は J/kg であるが、特別名称単位として Gy が用いられる。また単位時間あたりの吸収線量を表すものとして吸収線量率があり、単位は Gy/s (J/(kg・s)) が用いられる。本研究でもこの表記に従う。

- 照射線量

間接電離放射線のうち X 線及び γ 線の照射により、単位質量の空气中に発生した全ての電子-イオンの対が空气中で完全に停止するまでにつくる、イオンの正または負のどちらか一方の全電荷の絶対値と定義される。単位は C/kg で表される。

- 等価線量

個々の臓器がある放射線の被ばくを受けたとき、臓器の被ばく量にその放射線の種類とエネルギーごとに定められた放射線荷重係数を乗じたもので、単位は J/kg だが、特別名称単位として Sv が用いられる。表 1.1.1 に ICRP 勧告が示す放射線荷重係数の値を示す。

吸収線量が同じであっても、放射線の種類やエネルギーの違いによって組織・臓器への放射線影響の程度は異なる。例えばある組織に 1 Gy の吸収線量に相当する被ばくがあった場合、その被ばくが X 線や γ 線によるものなら等価線量は 1 Sv であるが、 α 線によるものなら等価線量は 20 Sv となる。

表 1.1.1 2007 年の ICRP 勧告が示す放射線荷重係数： $W_R[10]$ 。

放射線の種類	エネルギー範囲	放射線荷重係数
光子 (X 線、 γ 線)	全てのエネルギー	1
電子及び μ 粒子	全てのエネルギー	1
陽子及び荷電 π 粒子	全てのエネルギー	2
中性子	$E_n \leq 10 \text{ keV}, 1000 \text{ MeV} \leq E_n$	2.5
中性子	$10 \text{ keV} < E_n < 1000 \text{ MeV}$	2.5–20
α 粒子、核分裂片、重原子核	全てのエネルギー	20

- 実効線量

人体への放射線の照射が被ばくの均一性や放射線の種類に関わらず、値が同じなら同じ確率的影響が現れる線量をいい、全身の被ばく量の評価に使う。人体の各組織・臓器が受けた等価線量に、各組織・臓器の相対的な放射線感受性を示す組織荷重係数を乗じ、それをすべての組織・臓器について合計したものであり、単位は Sv が用いられる。表に組織荷重係数の値を示す。

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

$$\text{実効線量} = \text{吸収線量} \times \text{放射線荷重係数} \times \text{組織荷重係数}$$

また、何種類かの放射線による多種類の組織・臓器への被ばくがあった場合、個々の被ばくについて上記の式で求められる値を算出し、それらを合計することで実効線量が得られる。このように幾つかの単位が存在するが、工学系の分野では自然な物理量である Gy や Gy/s 等の単位が用いられ、医学・生物分野では対象とするのが各種臓器であることが多い事から Sv 等の単位が好んで用いられている。

表 1.1.2 2007 年の ICRP 勧告が示す組織荷重係数： W_T [10]。

組織・臓器	組織荷重係数
骨髄、大腸、肺、胃、乳房、残りの組織	0.12
生殖腺	0.08
膀胱、食道、肝、甲状腺	0.04
骨表面、脳、唾液腺、皮膚	0.01

1.2 放射線の被曝と防護

1.2.1 放射線の人体への影響と線量限度

放射線が人体に与える影響には確定的影響と確率的影響がある。確定的影響は、影響が生じる最小線量（しきい線量）があり、それ以上被ばくすると線量の増加に伴い発生確率と症状の重篤度が増加する。疾患の例として、白内障、不妊、脱毛、皮膚損傷、造血器官障害などがある。しきい線量を超えると線量の増加に伴い影響の発生率も S 字型で増加し、障害の重篤度も増すが、しきい線量以下の被ばくでは、被ばく組織内に発生した損傷は組織の機能を失わせることなく修復される。そのため被ばく線量をしきい線量以下に制限することで確定的影響の発生は防止することができる。

確率的影響は、一定の放射線量を被曝しても、必ずしも影響が現れるわけではなく、放射線を受ける量が多くなるほど影響が現れる確率が高まる放射線障害である。ほとんど障害が発生しない線量は存在するが、障害発生の確率がゼロとなるしきい線量が存在せず、照

放射線量が低くても突然変異が誘発される細胞は発生し、1個の細胞でも増殖することで発がんや遺伝的影響が発現する可能性はある。被ばく線量の増加に伴い突然変異を誘発される細胞は確率的に増加する。疾患の例として悪性腫瘍（がん、白血病）や遺伝性疾患があり、発病までに長い時間がかかる。確率的影響は、被ばく線量を合理的に達成できる限り低く制限することで、その発生確率を容認できるレベルまで制限することになる。

放射線防護の第一目標は、被ばく線量をしきい値以下に抑えて、確定的影響の発生を完全に防止することである。確率的影響については、現在のところ、しきい値が存在するかどうか不明のため「しきい値は存在しない」と仮定して防護対策を取ることにしている。放射線の第二の目標は、被ばく線量をできるだけ少なくして、確率的影響の発生確率を抑えることである。

ICRPによる線量限度は、個人の被ばく線量を制限するために設定され、医療被ばく、自然放射線からの被ばくを除いた、全ての被ばく源からの線量の割合を制限するものであり、個々の線源からの被ばくの制限には適用されない。各個人が個々の線源から受ける被ばく線量の制限値は、線量拘束値と呼ばれ、放射線防護の最適化のために放射線防護・管理を設計する際に必要となるものであり、線量限度の一部を個々の線源に当てるものであるから、線量限度より小さい値となる。ICRP勧告における線量限度を表1.2.1に示す。水晶体、皮膚、手足、それ以外に対する線量限度は、確定的影響を防止する目的で定められている、放射線作業従事者に対する線量限度は、任意の5年間の平均で年あたり20 mSv、つまり100 mSv/5年であるが、5年のうちどの一年をとっても50 mSvを超えてはいけないという条件が設定されている。

表 1.2.1 ICRP 勧告の線量限度[10]。

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

一般公衆に対する線量限度は、低線量障害被ばくによる年齢別死亡リスクの推定結果、並びにラドン被ばくを除く自然放射線による年間の被ばく線量1 mSvを考慮し、実効線量1 mSv/年を線量限度として勧告している。ただし、補助的な限度として、勧告を適用する時点から、過去5年間にわたって平均した被ばく線量が1 mSv/年を超えていなければ、その年において実効線量が1 mSvを超えても許されるとしている。また、一般公衆に対する水晶体等価線量、皮膚等価線量それぞれに対する限度は、作業従事者に対する線量限度の1/10

となっている。その理由は、作業従事者と比較して被ばく期間が長い可能性があり、集団の中に各組織の放射線感受性が特別に高い小集団が含まれている場合があるためである。

1.2.2 身の回りの放射線による被ばく量

地球上には宇宙線起源と天然放射性核種起源の自然放射線が発生しており、我々人間はその自然放射線を受けながら生活している。宇宙線起源の放射線は宇宙から地球大気に突入する高いエネルギーの陽子などが大気上空の窒素や酸素と衝突してできた中性子、陽子などを言う。一方、天然放射線核起源の放射線には⁴⁰K、ウランおよびトリウム系列核種があり、これらの核種は岩石、土壌、空気、水、食物などに含まれている。人間はこれらの自然放射線を外部被ばくしたり呼吸や飲食で放射線核種を取り込んで内部被ばくしたりする。またその他にも病院などで放射線を使った検査や治療、原子力発電などで放射線を受けることがあり、その際の放射線は人工放射線と呼ばれる。これらの放射線からもたらされる被ばく線量を図 1.2.1 に示す。

自然放射線による年間被ばく線量は 2.1 mSv であり、人工放射線による年間被ばく線量は約 2.3 mSv である。そのため日本人の平均的な被ばく線量は、一人あたり年平均 5 mSv 前後で推移している。

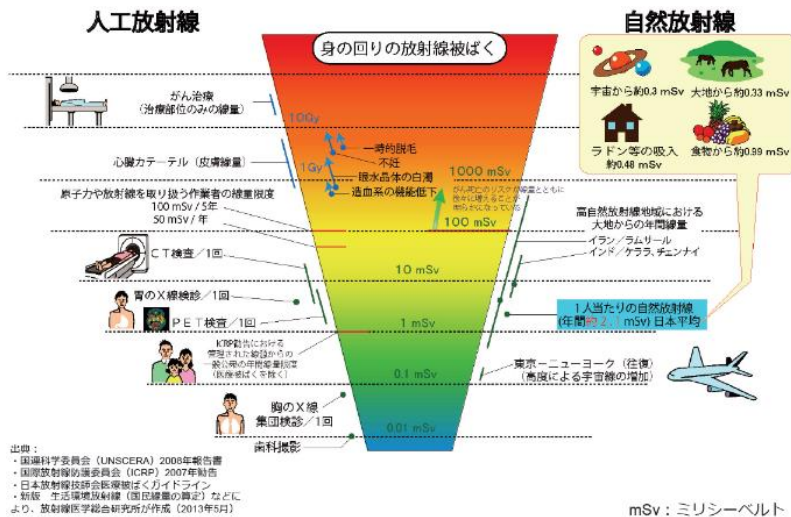


図 1.2.1 身の回りの放射線による被ばく量[11]。

1.2.3 放射線利用における放射線被ばく事故とその影響

放射線は、時代の要請と技術の進歩により、その性質を生かして医療や工業、農業など広い分野において利用されている。それらの中には煙感知器や蛍光灯の点灯管など日常生活にとって身近なものもある。しかし、放射線利用が適切に行われなかった場合、放射線被

ばくの事故発生に至ることがある。放射線が発見された初期は、放射線の危険性が十分に認識されておらず、認識不足による放射線被ばくが多発した。その状況を鑑みて、1928年に放射線作業従事者を放射線の障害から防ぐために国際X線ラジウム防護委員会(ICRPの前身組織)が設立され、放射線防護の基本的な枠組みと防護基準が勧告され、放射性物質の取り扱い設備・機器の不良による事故は激減した。

放射線事故は、原子炉等の臨界事故、放射線装置による事故、放射性同位元素による事故に分けられる。この中で事故が起こった際に被害が大きいとされるのは原子炉等の臨界事故である。1992年には国際原子力機関(IAEA)と経済協力開発機構原子力機関(OECD/NEA)が表1.2.2示す国際原子力事象評価尺度(INES)と呼ばれる原子力事故・故障の尺度を定めたものを勧告した[11]。これまでにレベル7となった原子炉等の臨界事故は2件だけあり、2011年に日本で起こった東日本大震災に起因する福島第一原子力発電所事故もその一つに含まれる(もう一つはチェルノブイリ事故)。10年が経過した現在では除染作業も進み、原発構内のほとんどの場所は防護服なしで移動できるが、原子炉内部の除染作業は困難であり、また実際のところ原子炉をいわゆるエンジニアリングとして廃棄する経験を我が国は有しておらず、R&Dを行いながら進める事となるため、作業完遂に数十年はかかると考えられている。

表 1.2.2 INES による原子力事故・故障の段階分けと影響[11]。

レベル	影響の内容
7 (深刻な事故)	広範囲におよぶ健康と環境への影響を伴った放射性物質の深刻な放出
6 (重大な事故)	計画的な封鎖が必要となる相当量の放射性物質の放出
5 (広範囲への影響を伴う事故)	計画的な封鎖が必要な限られた量の放射性物質の放出
4 (局地的な影響を伴う事故)	地域の食品制限以外には計画的封鎖等を必要としない軽微な放射性物質の放出
3 (重大な異常事象)	従事者が年間許容量の10倍を被ばく/放射線からの非致死性の確定的影響
2 (異常事象)	10 mSv を超える公衆の被ばく/放射線作業従事者の被ばく限度超過
1 (逸脱)	年間許容量の超過に伴う被ばく

1.3 シンチレータ

1.3.1 シンチレーション検出器

これまで述べてきた各種放射線は、コストとベネフィットを比較しつつ、様々な場面で利用されている。ベネフィットを最大化して利用するには、適切な管理・使用が成されねばならず、そのためには正確な計測による放射線量やエネルギーの把握が必要である。こういった計測の多くでは、シンチレーション検出器と呼ばれる放射線センサーが用いられている。シンチレーション検出器はシンチレータ、光検出器、反射材、光学接着剤、などから構成される放射線検出器である。シンチレータは単一の高エネルギーの電離放射線を複数の低エネルギーの光子（紫外光から赤外光）に即時に変換して発光する機能性材料で、変換した光子を光電子増倍管（PMT）やフォトダイオード（PD）等の光検出器によって電気信号に変換することで放射線を計測する。この発生した低エネルギー光子をシンチレーション光と呼び、光を発生するまでの過程をシンチレーション過程等と呼ぶ。後者は光物性物理などの分野では、広義の量子分割として取り扱われることもある。シンチレーション検出器は図 1.3.1 に示すように PET や X 線 CT などの医療分野や、空港の手荷物検査機などのセキュリティ分野、原子炉モニタリングや宇宙物理など幅広く応用されている [12–16]。

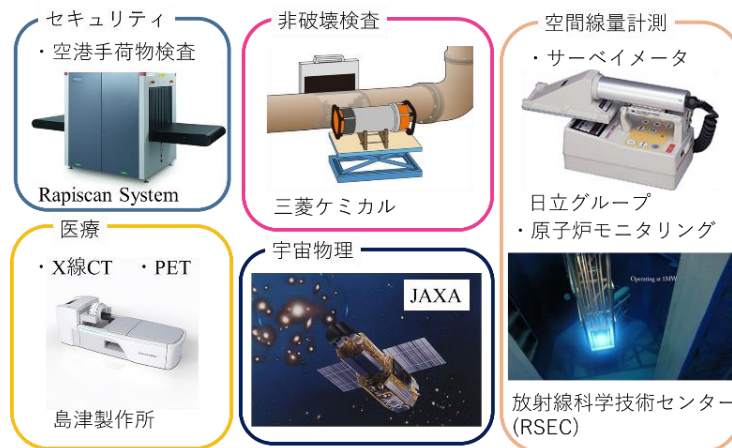


図 1.3.1 シンチレーション検出器の応用例[12–16]。

シンチレーション検出器を利用した放射線計測は主にフォトンカウンティング型と積分型の 2 種類に分けられる。フォトンカウンティング型検出器はパルス波高分布からエネルギー分布とその線量を測定し、PET などの線源のエネルギー情報を必要とする γ 線計測に用いられる。

積分型検出器はシンチレータから発生した光を検出器で電気信号に変換し、一定時間の電気信号を積算して計測する。一定時間の電気信号を積算する測定方法なので、積分型検

出器では基本的に放射線のエネルギー分布が測定出来ない。そのため X 線 CT や空港の手荷物検査など、放射線のエネルギー分布を測定する必要がない装置で利用されている。

検出器全体として見た場合、性能はかなりの部分が、放射線から光にエネルギー変換を行う初段のシンチレータ部に依存する。シンチレータの性能は発光機構と密接に関係し、また材料にも依存するが、ここでは現在のシンチレータの主流である母体材料に発光中心の元素が添加されている蛍光体を前提として説明する。図 1.3.2 に示す下方のバンドは価電子によって完全に満たされているエネルギー帯で、価電子帯と呼ばれている。上方のバンドは電子が結晶格子内を自由に移動するために十分なエネルギーを有している状態のエネルギー帯で伝導帯と呼ばれる。この2つのバンド間には禁制帯 (バンドギャップ) と呼ばれるエネルギーギャップが存在しており、純粋な結晶格子内では電子はこの中には存在できない。発光中心元素が添加されているシンチレータでは、この禁制帯の中に発光の役割を担うエネルギー準位が人工的に形成されている。このようなシンチレータの発光機構は主に励起過程、エネルギー輸送過程、発光過程の3つの過程から成り立つ。励起過程では放射線照射によって母体材料内の電子 (一次電子) が励起され、その励起された電子が周囲の電子にエネルギーを寄与し多数の励起された電子 (二次電子) を発生させる。この励起過程の殆どは発光中心ではなく、母体材料中で生じる。この過程は半導体分野でいう衝突電離の状態に近く、違いは材料に電場が加えられているかないかである。エネルギー輸送過程では励起された電子及び正孔が材料中を移動して発光中心へと到達する。発光過程では発光中心に移動してきた電子正孔対が輻射再結合して光子を発する。

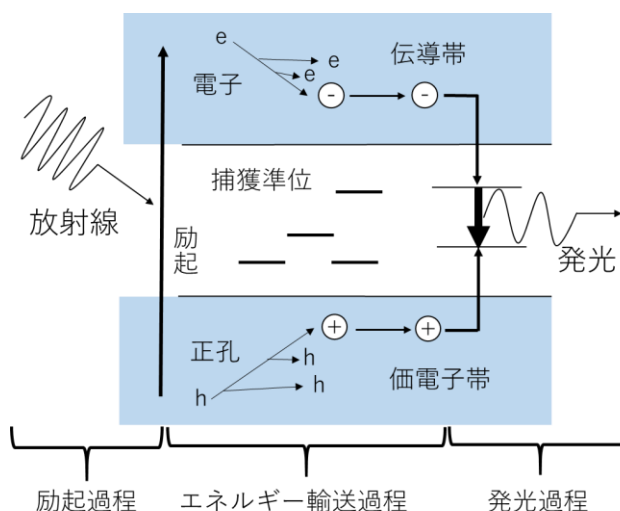


図 1.3.2 放射線照射に伴う発光のメカニズム。

このシンチレーション過程のモデルに従って B を変換効率、 S をエネルギー輸送効率、 Q を発光中心における発光量子収率 (QY , Quantum Yield) とすると、シンチレーション効率 η は次のような理論式によって表される[18]。

$$\eta = BSQ \quad (1.3.1)$$

ここで変換効率 B は

$$B = \frac{N_{e-h}}{\frac{E_\gamma}{\beta E_g}} \quad (1.3.2)$$

で表される。ここで N_{e-h} は 1 つの入射放射線により生成した電子正孔対の数、 E_γ は入射放射線により母体材料に付与されたエネルギー、 E_g はバンドギャップエネルギーである。 β は物質依存のパラメータであり、Robbins による自由電子モデルに準拠した理論値は 2.3 とされており [19]、NaI などの高いシンチレーション効率を示す材料で 2.5 程度である。ここで例えば Si の場合、一電子正孔対を作るのに必要なエネルギーは約 3.6 eV と知られているが、Si のバンドギャップ (約 1.2 eV) とこの β (約 2.5) を掛け合わせると、3 eV となり、 βE_g がおよそ一電子正孔対を生成するエネルギーに対応すると理解される。生成した電子正孔対の数に着目すると、1 つの入射放射線により放出されたシンチレーション光子数 N_{ph} は

$$N_{ph} = N_{e-h}SQ \quad (1.3.3)$$

で与えられ、式 (1.3.2) を適用すると、

$$N_{ph} = \frac{E_\gamma}{\beta E_g} BSQ \quad (1.3.4)$$

で表される。一般的に用いられるシンチレーション発光量 LY は定量値として 1 MeV の入射放射線によって放出されたシンチレーション光子数で定義されるため、

$$LY = \frac{N_{ph}}{E_\gamma} = \frac{10^6 BSQ}{\beta E_g} \quad (1.3.5)$$

と表される。なおこれらの関係式は、あくまで発生したシンチレーション光の量を説明するためのものであり、シンチレーション光量の理論予測を与えるものではない。

1.3.2 光検出器

シンチレータの発光は極めて微弱であり、そのままでは利用しにくい。シンチレーションパルスの光信号を対応する電気信号に変換する光検出器 (太陽電池などの分野では光電変換素子と呼ばれる) が使われるようになり、シンチレーション計数法が始めて放射線の検出とスペクトル測定に応用されるようになった。シンチレーション検出器においてよく利用される光検出器は光電子増倍管や半導体ダイオードなどであり、それらについて以下に述べる。

- 光電子増倍管 (photomultiplier tube、PMT)

一般的な PMT の構造の概要を図 1.3.3 に示す。入射光子は光電面で光電効果を起こすことで一つの光電子に変換させる。その際、光電面から放出される光電子の数を入射光子の

数で割った値を量子効率 (QE , Quantum Efficiency) と呼び、光電面の材料や入射光子の波長によって変化する。代表的なシンチレータである $Tl:NaI$ (以降、母材+発光中心型のシンチレータは、発光中心:母材のように表記する) の発光波長は $400\text{--}500\text{ nm}$ で、広く普及している一般的なバイアルカリ光電面の光電子増倍管の量子効率の高い波長域とよく一致する。感度波長域や効率は光電面の材料に依存するため、近年では様々な光電面を持つ PMT が開発されている。変換された光電子は 8–19 段のダイノード電極で二次電子放出を繰り返し、最終的に 10^6 程度の電子増倍を経て陽極に流れ込んで電気信号となる。そのため PMT は微弱なシンチレーション光も検出しやすい利点がある。一方で、磁場の影響を受けやすく、地磁気程度でも電子の軌道が変化し、ダイノードに達する効率が下がるため、安定な動作を行うためには磁気を遮蔽する必要がある。

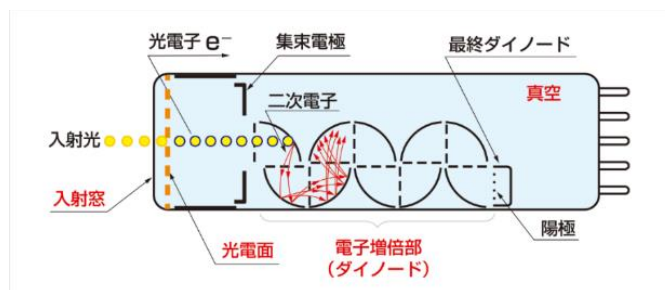


図 1.3.3 光電子増倍管の動作原理[20]。

- フォトダイオード (Photodiode, PD)

PD の動作原理を図 1.3.4 に示す。半導体の光電効果で光を電子正孔対に変換して電流を測定する。PD にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光子が入射すると、その光エネルギーによって電子正孔対が生成する。この入射光子に対して発生した電子正孔対の割合が QE と定義される。

広く用いられているのは Si の $p\text{-}i\text{-}n$ (PIN) 型 PD で、空乏層の厚みを制御しやすくして高周波特性を改善するために、PN 接合の間に不純物をほとんど含まない真性半導体 i 層がある。入射光はこの空乏層で電子正孔対を作り、 n 側に正、 p 側に負の逆バイアス電圧が印加され、電子と正孔は逆方向にドリフトして電極に到達して電気信号を生じる。

PD 型の光検出器には様々な材料が扱われており、図 1.3.5 に示すように素子の材料や入射光子の波長によって量子効率は変化する[20–24]。

これら様々な半導体型光検出器のうち、近年用いられるようになってきた $InGaAs$ -PD は $(InAs)_{1-x}(GaAs)_x$ の混晶で、バンドギャップ E_g は室温で 0.3 ($x=0$) から 1.45 ($x=1$) の間で制作でき、最大で 2500 nm までの波長が検出可能となる[25]。情報通信や赤外線カメラなど、計測対象物からの光量 (信号強度) が十分に大きな用途には使われているが、シンチレーション光計測のような微弱光計測用途には用いられていない。主な理由としては、 E_g が小さ

いため、バックグラウンドの熱電子ノイズの影響が大きく、放射線計測のような信号強度が弱い応用では正確な計測が困難なためである。

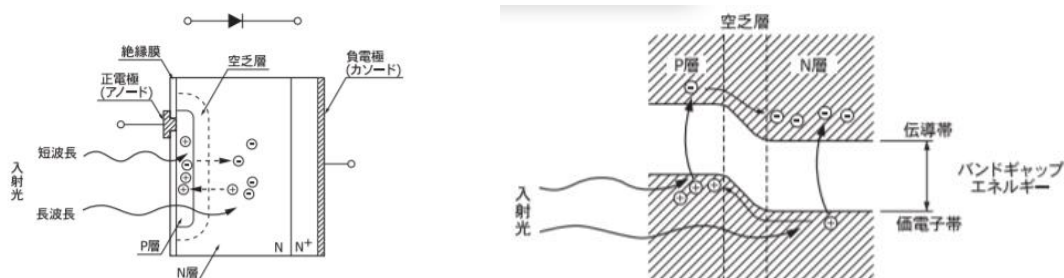


図 1.3.4 PD の動作原理[20]。

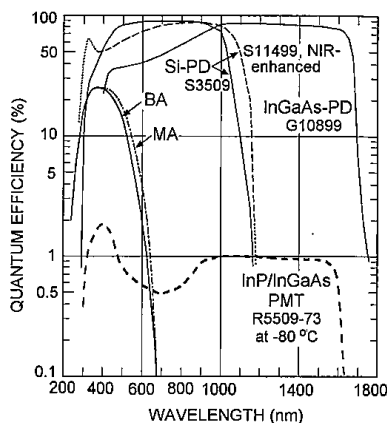


図 1.3.5 光検出器の量子効率[20]。

こういった PD のうち、素子内部に信号の増幅機能を有しているものをアバランシェフォトダイオード (APD) と呼ぶ。光電流の発生機構は通常の PD と同じであるが、逆バイアス電圧を印加することで光電流が度重なる衝突電離によって増幅されるため、通常の PIN-PD と比べ高い S/N (信号対雑音) 比が得られるという特徴がある。一方で増倍率は印加電圧と温度に非常に敏感なため APD を安定して運用するには調整された高電圧電源や温度制御環境が必要となってくる。図 1.3.6 に APD の動作原理を示す。PN 接合に逆電圧を印加すると、空乏層内部で発生した電子正孔対のうち電子は n 側、正孔は p 側にそれぞれ電界によって移動する。その後電子が高い電界が存在する増幅領域に入ると、電子正孔対が付加的に生成され、電子は引き続き同じ方向へと向かうが、正孔は反対方向へと引き寄せられる。結果として得られる信号は大きくなり、増幅率は 200–1000 程度である。以下に PMT と比較した際の PD の特徴を挙げる。

- ・ 量子効率が最高 80–90% と非常に高い。
- ・ 受光面の大きさ、厚さが小さくコンパクトである。
- ・ 磁場の影響をほとんど受けない。

- ・ 消費電力が少ない。
- ・ 真空管型 (PMT など) に比べ、機械的ストレスに強い。

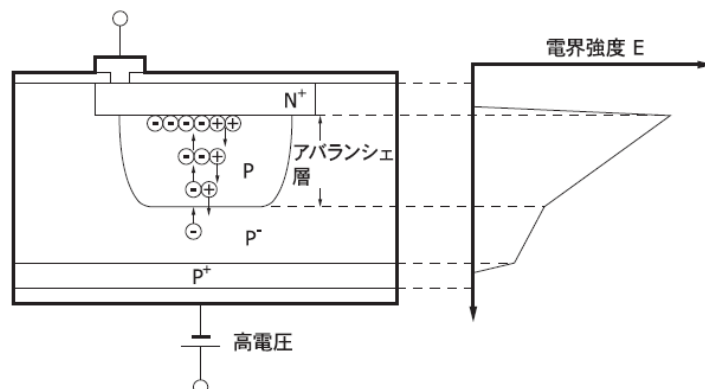


図 1.3.6 APD の動作原理[22]。

実際の応用においては、フォトンカウンティングが必要な場合は、シンチレータ+PMT 型の検出器が、積分型の場合は、シンチレータ+PD 型の検出器が用いられることが多い。2000 年代前半まではほぼこの分類で理解できたが、それ以降、PD のノイズ制御技術が向上した事により、現在では一部のフォトンカウンティング型の応用でも、シンチレータ+PD 型の応用が散見される。

1.3.3 シンチレータの要求特性と材料形態

シンチレータに必要な特性として様々な項目があるが、全てを満たす材料は発見されていないので、目的に応じてシンチレータを使い分ける必要がある。以下に主な要求特性を挙げる。

- 実効原子番号、密度

実効原子番号は化合物や混合物の構成元素を平均的に見たときに相当する原子番号であり、シンチレータにおいては以下の式で与えられる。

$$Z_{eff}^4 = \sum_i w_i Z_i^4 \quad (1.3.6)$$

最も用途が広い γ 線検出器では光電吸収確率は、おおむね実効原子番号の 4 乗に比例するため、実効原子番号が大きく相互作用確率の高い材料が求められる。また密度が高いと放射線の飛程距離が短くなり、吸収係数が高いため好まれる。一方で他の線種の場合、例えば中性子検出器では、バックグラウンド γ 線への感度を減らすために実効原子番号が小さく、(n, α) 反応断面積が大きい ${}^6\text{Li}$ や ${}^{10}\text{B}$ などを含んでいる必要がある等、計測対象の線種やエネルギーによって要求は変化する。ここで光電吸収確率に着目するのは、大半の応用

では光電吸収を起こした事象を計測し、データ解析するためである。そのため高エネルギー光子計測においては、光電吸収確率が大きい実効原子番号の大きな材料が好まれる。

- 透過率

シンチレータの発光波長において透過率が低い場合、光検出器に到達する光子数が大きく変動するため、観測される光量 (\propto 光検出器からの出力) やエネルギー分解能が劣化する。そのため大半の応用では、透明材料が利用されている。

- バンドギャップ

式 (1.3.5) から示されるように、母体材料のバンドギャップエネルギーが小さいとシンチレーション発光量が高くなる。一方で小さくなりすぎると、シンチレーション光が発生・透過しなくなるため、応用に応じた適度な大きさが求められる。現状で用いられているものは、大きなものではフッ化物 (8–10 eV)、小さなものでは硫化物やヨウ化物 (2–3 eV) である。

- 発光波長

シンチレータは光検出器と組み合わせて用いられるため、光検出器の量子効率が高い波長域の発光波長を有するシンチレータが望ましい。シンチレータは一般的に PMT とともに使われてきたため、紫外・可視域で発光するシンチレータの研究がこれまで盛んに行われてきた。

- シンチレーション発光量

シンチレーション発光量は放射線エネルギー1 MeV あたりに放出される光子数で定義されており、単位は photons/MeV (ph/MeV) である。シンチレーション発光量が高いほど、放射線検出器としての S/N 比が良い。代表的なシンチレータである Tl:NaI は 40000 ph/MeV の発光量を持ち、シンチレータ開発の初期に発見され、多くの検出器ではこの性能に合わせた電子回路の最適化が行われてきたため、今でも利用されることが多い[24]。また前述した発光波長における透過率の問題と関連してサンプル発光量はサンプルの厚さにも大きく依存する。例えば高密度のシンチレータとして知られる $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ は薄いサンプル (<2 mm 厚) で 8000 ph/MeV であるが、約 1 cm 厚になると 6000 ph/MeV と大きく減少する[25]。

- エネルギー分解能

放射線のエネルギー分布の測定が目的である場合、放射線の単一エネルギーに対する応答を観測する必要があり、異なるエネルギーを分別することが可能なエネルギー分解能が必要となる。シンチレータのエネルギー分解能は直接放射線を電気信号に変換して検出する半導体検出器と比較して悪く、 ^{137}Cs 線源の 662 keV の γ 線に対し、CdTe や CdZnTe と

いった、近年利用されている比較的高実効原子番号かつ常温型の半導体検出器は1%程度の分解能を持つが、シンチレータにおける分解能の最高値は2%台である[26]。

- 減衰時定数

フォトンカウンティング型の放射線検出器の場合、放射線の粒子や光子を一つずつカウントするため、高頻度の放射線を精度良く検出するためには、発光の減衰時定数が速いことが重要である。有機シンチレータは無機シンチレータと比較して速いが、発光量は小さい[27,28]。また無機シンチレータの場合、発光中心によって大きく減衰時定数は異なる。この減衰時定数は、量子力学的には発光に関与する励起・基底エネルギー準位間の遷移確率の逆数であり、遷移確率の大きな電子遷移を用いれば、原理的に検出器としての応答速度を高速化する事が可能である。

- 放射線耐性

高線量下で放射線を検出する場合、放射線損傷による影響が小さいことが求められる。高線量の γ 線や β 線に対して、無機シンチレータでは着色による透過率の減少、有機シンチレータでは発光効率の減少が起こる。また中性子や α 線の場合はシンチレータが放射化し、崩壊などによるバックグラウンドノイズの上昇が起こるようになる。

- 化学的安定性

光検出器に接着したり、多数のシンチレータを一つの装置に組み合わせたたりして、低温・高温環境下で使用する場合、熱による膨張や収縮が大きいと破損の原因となり得る。また潮解性を有する材料を用いる場合、測定環境の湿度を下げるか密封容器に入れて潮解を防ぐ必要があり、高コスト化の原因となるため潮解性がないほうが望ましい。代表的なシンチレータである Tl:NaI シンチレータは潮解性を有するが、シンチレータ開発の黎明期に発見され、比較的高水準な性能を有していたことから、スタンダード化されたという経緯があり、現在でも多くのシンチレーション検出器において、Tl:NaI が使用されている。一方で、接着部分などの劣化に伴う潮解、この潮解に伴う発光量やエネルギー分解能の劣化は絶えず問題となっており、これを搭載したサーベイメータ等では改善が求められている。

- 加工性

単結晶は切削や研磨の際に転移やマイクロクラックなどの欠陥が生じる可能性があり、性能低下の原因となる。一方でガラスのように結晶性を持たない材料の場合、切削や研磨が単結晶に比べ容易であるといったメリットが有る。

- 製造コスト

シンチレータを工業的に製造する際は原料が安価であるかどうかということに加え、製造時にかかるコストも重要である。高純度の酸化物や希土類は高価ではあるが、高性能なシンチレータの原料であるためよく用いられる。基礎研究ではあまり問題とならないが、産業応用を目指した場合は、コストは重要なパラメータとなる。

1.3.4 無機シンチレータの種類

シンチレータには気体、液体、固体と種類があるが、その要求特性に応じて多種多様なシンチレータが用いられている。本項ではシンチレータの中でも高密度、大きい実効原子番号、高いシンチレーション発光量を示すものが多い無機シンチレータについて述べる。

- 単結晶シンチレータ

単結晶は任意の結晶軸の向きが同一という特徴を持っており、多結晶と比較して発光波長に対する高い透過性を示すことに加え、密度や均質性に優れている。現在用いられている単結晶シンチレータはハロゲン化物単結晶シンチレータと酸化物単結晶シンチレータの2つに大きく分けられる。

ハロゲン化物シンチレータは前述した Tl:NaI の他に Eu:LiI や CeBr₃ などが存在する[29, 30]。バンドギャップエネルギーはヨウ化物、臭化物、塩化物、フッ化物の順に小さい。これらは高い発光量を示すものの、潮解性を有するため真空もしくは不活性ガスを充填させたケースに封入して利用する必要があり、取り扱いが困難である。これらのうちフッ化物は潮解性がない材料が多いため、Eu:CaF₂、BaF₂、CeF₃、Eu:LiCaAlF₆などは封入なしで市販されている。

酸化物単結晶シンチレータは、希土類や Pb、Bi、W 等の重元素で構成されている材料が多く、実効原子番号が非常に大きいため、 γ 線や X線計測用途に使用されることが多い。ハロゲン化物シンチレータと比較すると、バンドギャップが大きいため発光量が低い傾向にあるが、潮解性がなく取り扱いが容易であるという利点がある。また近年になって、Ce や Pr を発光中心として微量添加し、希土類元素を母材としたシンチレータの検討が盛んに行われており、Tl:NaI と同程度もしくはそれ以上のシンチレーション発光量を示す材料もいくつか報告されている[31,32]。

これら以外としては、2014年の青色LEDのノーベル賞の対象となった GaN 等の窒化物系の検討も開始されてはいるが、現状、ほとんどが薄膜の検討に留まっており、今後の研究の進展が期待される状況である。また太陽電池用で研究が盛んな、有機無機ペロブスカイトはバルク単結晶を得ることが可能であることから、近年ではシンチレータとしての研究が盛んである。

- セラミックスシンチレータ

Ag:ZnS は γ 線に対して感度が低く、 α 線に対して 38000 ph/MeV という高い発光量を示すため、1 世紀以上に渡って利用されている[33]。この化合物は単結晶育成が困難なため、多結晶の状態で行われており、白色粉末もしくは白色の板状のものが市販されている。また近年では、発光波長に対して高い透過性を持つ透光性セラミックスシンチレータの開発も盛んに行われている。

- ガラスシンチレータ

ガラスは単結晶と比較して、加工性に優れており、安価に作製できるという利点がある。一方で結晶のように電場の長距離の規則性がなくバンドギャップエネルギーが広がり、フォノン散乱が増えることで発光量が低くなる傾向にある。現在実用化されているサンゴバソンの GS-20 は実効原子番号が比較的小さく γ 、X 線との相互作用確率が低い一方で、中性子と反応する ${}^6\text{Li}$ を含むため優れた中性子線検出用シンチレータとして利用されている[34]。

1.3.5 近赤外発光シンチレータについて

現在実用化されているシンチレータは紫外光や可視光を発するものに限られている。これは前述したとおり、シンチレーション検出器で最も一般的に用いられている PMT の波長感度域がこの近傍であるためである。一方で近年では、近赤外光を発するシンチレータにも注目が集まっている。近赤外光は紫外光や可視光にはない性質を持っていることから、紫外可視発光シンチレータとは異なる応用先が期待できることが理由として挙げられる。以下にその応用例を示す。

- 生体透過性を利用した医療用途

近赤外光子は紫外光子や可視光子に比べ生体透過性に優れている。図 1.3.7 に生体内の組織における波長の透過率を示したものを示す[35]。700–1200 nm の波長を持つ光子は生体組織における光学窓とも呼ばれることがあり、細胞の光吸収の抑制や光散乱の減少に優れている。そのため近赤外光を用いた非侵襲性生体診断や治療の研究開発が進んでいる[36–39]。

放射線治療用に人体埋植型のシンチレータを照射部位に対するリアルタイム線量計として利用する研究が 2007 年頃から行われてきた[40]。その際は紫外可視発光や波長 700 nm 前後の赤・近赤外の境界領域で発光するシンチレータが用いられていたが、近赤外発光シンチレータを用いることでシンチレーション光の検出が容易になり、より正確に線量が検出可能なリアルタイム線量計の実現が期待できる。

非侵襲性生体診断としてバイオイメージングなどへの応用が期待できる。この技術を用いて、薬剤にシンチレータをつけて投与することで、実際に患部に薬剤が届いているか

どうかを確認する方法などが挙げられる。これまでにマウスの体内に近赤外光を発する化合物の粉末を注入し、外部から X 線を照射することでイメージングに成功した例などがある[41]。

そのほかにもがんの治療には現在手術、薬剤投与、放射線治療、それらを組み合わせた集学的治療がこれまで用いられてきたが、近年新たに近赤外光免疫療法というものが開発され、診療に使われ始めている[42]。近赤外光免疫療法の治療イメージを図 1.3.8 に示す。がん細胞だけに特異的に結合する抗体を利用し、その抗体に近赤外線によって化学反応を起こす物質 (IR700) を付け、静脈注射で体内に入れる。抗体は血流をめぐって 1、2 日でがん細胞に届いて結合するので、そこに近赤外線の光を照射することで IR700 が化学反応を起こして、がん細胞の膜にある抗体の結合したタンパク質を変性させて、細胞膜の機能を失わせることでがん細胞を破壊する。この治療法を放射線治療と組み合わせる場合、近赤外光を発するシンチレータを抗体につけることで、身体の内側から直接近赤外線によって化学反応を起こす物質に近赤外光が照射されることとなり、またリアルタイムで患部に照射されている放射線量をモニタリングすることが可能となる。

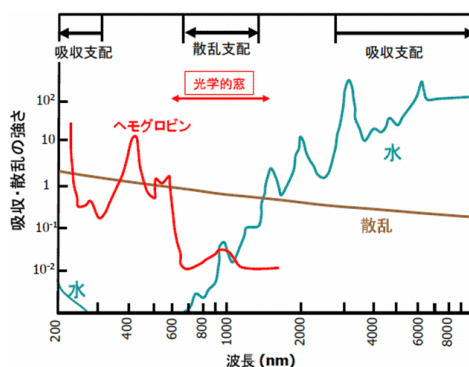


図 1.3.7 生体組織中の主な物質の吸収スペクトル[35]。

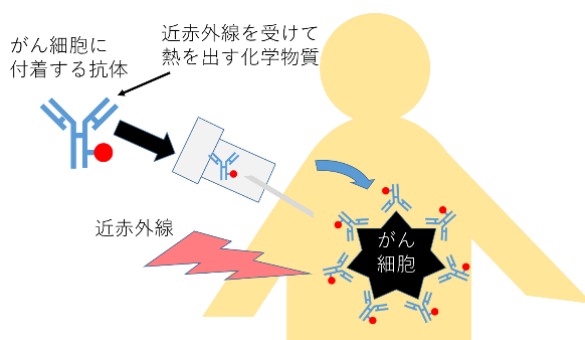


図 1.3.8 近赤外光免疫療法のイメージ。

- 高線量場計測用途

前項で述べたように原子炉等の事故は重大な被害が出やすく、廃炉内には極めて高い放射線量があることが予想される。図 1.3.9 に福島原発の廃炉の概略図を示す[43]。

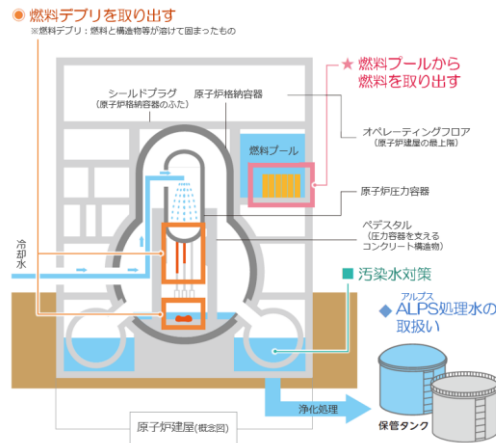


図 1.3.9 福島原発炉内の概略図[36]。

廃炉内の主な作業は「燃料の取り出し」「燃料デブリの取り出し」「汚染水対策」の3つに分けられる。原子炉内の状況が分からないため手探りで除染作業を行っていく必要があり、高い放射線量を正確に計測する必要がある。このような高線量場で放射線量を計測する場合、近赤外発光シンチレータは良好に機能すると考えられている。その理由として、放射線損傷やチェレンコフ光の影響を受けにくいことが挙げられる。高線量場における放射線量を測定する場合、放射線の影響を防ぐため光検出器を高線量場から離れたところに設置し、シンチレータのみをロボット利用などの何らかの形で計測したい場所へ送り込み、そこからのシンチレーション光を耐放射線光ファイバーで光検出器に伝達する手法が取られる。図 1.3.10 には一般的な石英系光ファイバーの損失要因を示す[44]。光ファイバーの損失要因は、吸収損失、散乱損失及び放射損失に分類することができ、それらの損失を起こす原因をまとめたものを表 1.3.1 に示す。また損失を波長の関数として表すと

$$\alpha = A\lambda^{-4} + B + C(\lambda) + \alpha_{IR}(\lambda) + \alpha_{UV}(\lambda) \quad (1.3.6)$$

A:レイリー散乱計数

B:構造不均一性に起因する損失

C(λ): 不純物の吸収による損失

$\alpha_{IR}(\lambda)$: 赤外吸収による損失

$\alpha_{UV}(\lambda)$: 紫外吸収による損失

のように表せる。

ここで材料固有の損失である紫外吸収と赤外吸収はシンチレータの発光波長と密接に関わってくるため重要となってくる。紫外吸収は光ファイバーの主成分である SiO₂ の電子エネルギーバンド間の遷移による紫外線領域における吸収のことである。一方、SiO₂ の分子振動による吸収は赤外領域にあるため赤外吸収と呼ばれる。これらは微量添加元素の組成が変わると若干変動するものの、材料固有の損失なので取り除くことは出来ない。そのためシンチレータの発光波長を制御することで損失を減らす方法が考えられる。図 1.3.10 から

1250 nm および 1500 nm 付近の波長が最も伝送損失が少ないことが分かるので、その発光波長を持つシンチレータが良好に機能すると考えられる。

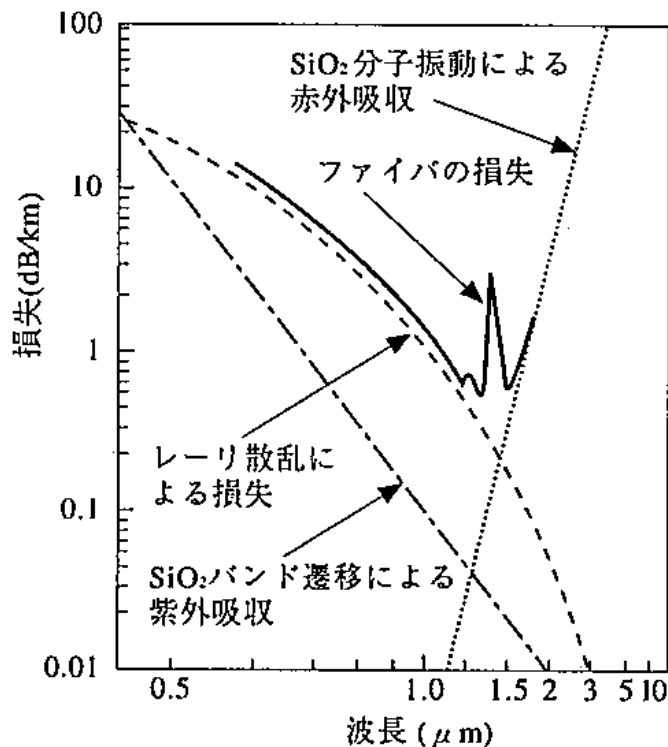


図 1.3.10 石英系光ファイバーによる一般的な損失[45]。

表 1.3.1 光ファイバーの伝送損失要因。

損失の種類		損失要因
吸収損失	材料固有の吸収	紫外吸収 (電子遷移吸収) 赤外吸収 (分子振動吸収)
	不純物による吸収	遷移金属イオン OH 基
散乱損失	材料固有の散乱	レイリー散乱
	構造不均一による散乱	構造の不均一性による散乱
放射損失		曲率の大きな曲がり

また放射線を照射すると、たとえ耐放射線性とはいえども、石英系光ファイバーは損傷を起こし、カラーセンターが生成される。純粋石英コア光ファイバーに γ 線を照射した際の白色光の透過スペクトルを図 1.3.11 に示す[46]。紫外から可視域の伝送損失が増加するがこれはカラーセンターが生成されたことによるもので、主なカラーセンターを表 1.3.2 に表す

[45]。この図から明らかなように、近赤外から赤外域では信号の伝搬損失の増加を抑えることができる。

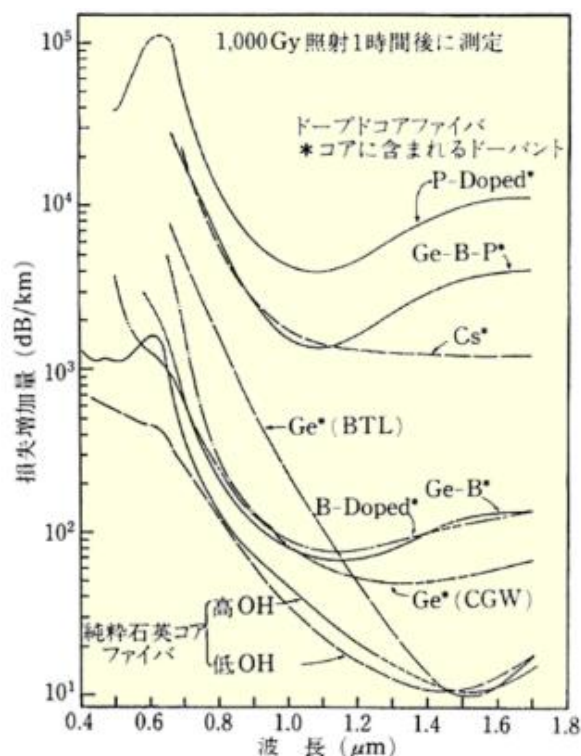


図 1.3.11 純粋石英コア光ファイバーに γ 線を照射した際の透過スペクトルの変化[46]。

表 1.3.2 純粋石英コア光ファイバー中で重要なカラーセンターの例[45]。

カラーセンターの波長域	考えられている原因
紫外域からの吸収テール (約 600 nm)	E'センター、塩素不純物
610–630 nm 程度の吸収	非架橋酸素センター
670、770 nm の弱い吸収	-
赤外域からの吸収テール	SiO ₂ の格子振動による吸収

更に高線量場では高エネルギーの X 線や γ 線が高密度に飛び交っているため、しばしば光ファイバーにおいてチェレンコフ光が発生する。図 1.3.12 にチェレンコフ光の典型的なスペクトルを示す。チェレンコフ光は紫外から可視域の波長を持つ光のため、紫外光や可視光を発するシンチレータを用いた場合、シンチレーション光とチェレンコフ光が重なり、これらは同一物質中における単位吸収エネルギーあたりの発光効率が大きく異なるため、正確な放射線量を検出することが困難になる。この点は実応用でも改善が求められているが、現状の光ファイバーに使用できる材料で、チェレンコフ光の発生を抑える事は原理的に困難であるため、解決は難しい。一方で仮にシンチレータからの発光が近赤外光となるなら

ば、チェレンコフ光とは波長が重ならないため、光検出器とファイバーの間に光学フィルターを置くなどの簡便な措置で、チェレンコフ光による放射線量の補正を考える必要性がなくなる。

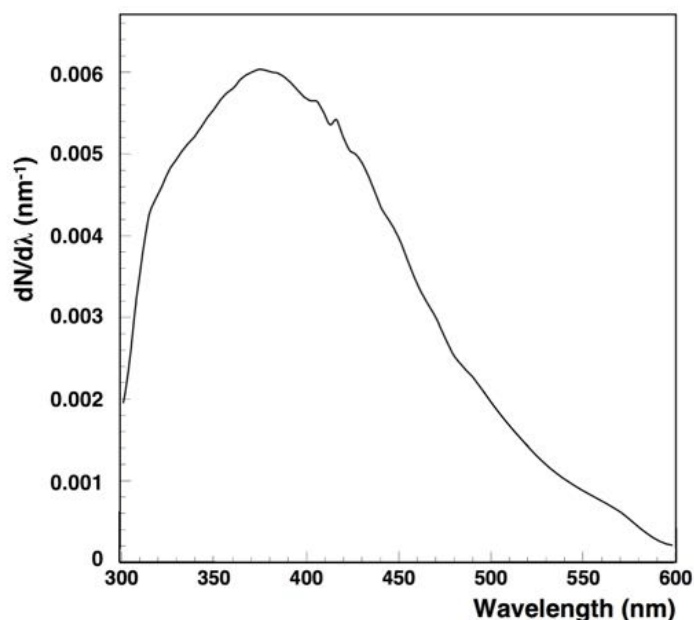


図 1.3.12 チェレンコフ光のスペクトル[47]。

以上のことから近赤外発光シンチレータは高線量場計測用途において、紫外可視発光シンチレータと比較して有効に働くと考えられ、20世紀末から基礎研究が行われている。

1.3.6 近赤外発光シンチレータの先行研究

表 1.3.3 にこれまで行われてきた近赤外発光シンチレータの例をまとめる。近赤外発光シンチレータの研究は 1998 年、米国の Moses らによるものが、恐らく最初に論文という万人がアクセス可能な形で世に示された成果であり、多くの当時市販されていた材料の近赤外シンチレーションに関して調査している[48]。ただしこの研究で扱ったサンプルは一般的なシンチレーション検出器で用いるようなバルク単結晶やセラミックスではなく粉末であり、また観測する波長域も、Si 光検出器を用いた事から 600–900 nm に限定され、前項で述べた近赤外光を用いる利点は少なかった。

一方で同時期、米国とは独立に現富山高専・高田英治教授の博士学位論文にて Pr:Gd₂O₂S セラミックスの発光ピークと γ 線量率の関係について調査されており、0.8 Gy/h–7.2 Gy/h の線量率範囲で良好な線量率応答特性が報告されている[49]。Pr:Gd₂O₂S セラミックスは、現在でも X 線 CT 用の標準的なシンチレータであり、市販されている。上記の Moses らの研究では、線量率応答特性などの検出器特性の評価までには至っておらず、放射線を照射した

際の発光スペクトルの提示といった物性研究に留まったため、高田教授の研究こそが、既述の高線量場における近赤外シンチレーション利用の先駆的な研究と位置付けられる。この研究では、特に 880–910 nm の近赤外シンチレーション光を利用して最終的な結果を出しており、Si 光検出器の波長感度に迫りつつ、また近赤外シンチレーション光の有用性を示した。

2000 年には可視発光シンチレータ材料として有名な Tl:CsI や、その他の有名材料における近赤外域におけるシンチレーション特性が報告され、2002 年にはレーザー用結晶として有名な Yb:YAG の近赤外シンチレーションが報告された[50,51]。しかしながらその後しばらくは、様々な事情により、近赤外シンチレータに関する研究は、我々の研究グループを除き、途絶えていた。一つ目の理由は、当該分野において利用可能な長波長感度を有する光検出器は Si に限られ、長波長側の計測限界が 約 900 nm であったため、近赤外シンチレーション光の検出そのものが技術的に難しかったことである。またバイオイメージング等の有力な応用が提案されていなかった事も、精力的に研究が行われなかった理由の一つである。

このような状況のもと、近年、我々の研究グループではバイオイメージングや高線量場計測などへの応用を念頭に置いて、改めて近赤外発光シンチレータの研究に着手しており、これまでに酸化ガリウムやセスキオキサイド、フッ化物結晶などにおける近赤外シンチレーションを報告している[52–54]。着想自体は 2010–2011 年頃であるが、本格的に実験や論文発表という形で成果を示し始めたのは、2014–2015 年頃にかけてである。

新たな応用が生まれてきたことに触発され、近年、近赤外発光シンチレータに着目する研究者が増えてきている。2019 年にオランダ・デルフト工科大の Dorenbos 教授らにより Eu, Sm:CsBa₂I₅ による近赤外シンチレーション特性が報告され、800 nm の波長で発光し、45000 ph/MeV、662 keV の γ 線においてエネルギー分解能が 2.3 % (662 keV) と良好な特性を示している[55]。さらに国内でも 2019–2020 年頃より、我々のグループの何人かが一時期在籍し、技術的な知見が一部残っている東北大などにより、高線量場計測用に Cs₂HfI₆ などのハライドシンチレータが検討され始めた[56]。表 1.3.3 に示すように、基礎物性に加えて線量率応答といった検出器特性も報告されているが、1998 年の富山高専・高田教授の成果に及んでいない。なおこれらの研究は、800 nm 前後と Si 光検出器で計測可能な波長域で発光するシンチレータと Si APD を用いた検出器によるものであり、Si の波長感度律速によって 1 μ m を超えるような近赤外域の検討は行われていない。海外においては、特に欧州においてバイオイメージング系の研究が盛んになってきたことが研究の再立ち上げの要因であり、国内では福島第一原発事故に伴う、廃炉処理という喫緊の応用課題が生まれた事によるものと思われる。

表 1.3.3 これまでに報告されている近赤外発光シンチレータ。

	密度	E_g (eV)	発光波長 (nm)	寿命	線量応答特性	文献	発表 年数
Eu:LuPO ₄	6.53	8.7	620, 700	1 ms	-	[48]	1998
Hg ₂ Cl ₂	7.15	3.5	770	13 μ s	-	[48]	1998
Tb:GdTaO ₄	8.81	5.3	550	1 ms	-	[48]	1998
Pr:Gd ₂ O ₂ S	7.34	3.4	670, 770	-	0.8–7.2 Gy/h	[49]	1998
Tl:CsI	4.53	6.3	1600	60 μ s	-	[50]	2000
Yb:Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4.55	7.0	1030	1.9 ms	-	[51]	2002
Ce, Nd:Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	6.73	4.9	1060	6 μ s	0.01–1 Gy	[52]	2016
Nd:YLiF	3.99	6.8	1060	15 μ s	-	[53]	2015
Yb:Lu ₂ O ₃	9.42	5.2	990, 1030	-	-	[54]	2014
Eu, Sm:CsBa ₂ I ₅	-	5.3	850	2.1 μ s	-	[55]	2019
Cs ₂ HfI ₆	-	-	500–900	-	0.4–1 kGy/h	[56]	2020
Nd:YVO ₄	4.22	3.7	1060	-	0.001–60 Gy	[57]	2016
Nd:GdVO ₄	5.47	3.8	1060	-	0.006–60 Gy/h	[58]	2021

1.3.7 近赤外発光が期待できる発光中心元素

紫外可視光を発する無機バルクシンチレータの発光中心元素として、Ce³⁺が選択されることが多いが、その理由として励起 5d 準位から基底 4f 準位への遷移が許容遷移であるため、発光量が大きく蛍光寿命が短く、前項で述べたシンチレータに求められる要求特性を満たしやすいことが挙げられる。一方近赤外から赤外の発光が期待できる発光中心元素は一般的には 4f-4f 輻射遷移による発光で、パリティ禁制のため減衰時定数が遅い（ミリ秒オーダー）。そのため紫外可視発光シンチレータでの中心である、フォトンカウンティング型計測は行えず、基本的には積分型検出器で、応答特性は検出可能な線量もしくは線量率表記となる。表に近赤外発光が期待できる発光中心元素として以下のものが挙げる。

表 1.3.4 近赤外発光が期待できるランタノイド 3 価イオンの電子配置と基底状態と励起 4f 準位から基底 4f 準位への輻射遷移の近赤外域における主な発光波長。

希土類イオン	電子配置	基底状態量子数			近赤外域における特に強い発光 波長 (nm)
		S	L	J	
Pr ³⁺	(Xe)4f ²	1	5	4	850, 1000
Nd ³⁺	(Xe)4f ³	3/2	6	9/2	900, 1060
Sm ³⁺	(Xe)4f ⁵	5/2	5	5/2	900
Dy ³⁺	(Xe)4f ⁹	5/2	5	15/2	1000
Ho ³⁺	(Xe)4f ¹⁰	2	6	8	1000, 1450
Er ³⁺	(Xe)4f ¹¹	3/2	6	15/2	1550
Tm ³⁺	(Xe)4f ¹²	1	5	6	800, 1440, 1500
Yb ³⁺	(Xe)4f ¹³	1/2	3	7/2	970, 1030

1.4 単結晶育成

先述したように、多くのシンチレーション検出器では、透明で大型なサンプルが得られる単結晶シンチレータが用いられており、ここではその作製法を述べる。結晶育成は、気体、液体、固体のどの相から結晶成長させるかで大別できる。多彩な結晶育成の方法があるが、多くの実用材料で利用されている液相からのバルク結晶育成については、目的とする化合物が単一相で溶融するか、適した容器があるか、効率良く溶かす溶剤があるかなどで結晶育成法を選定する。

一般的なシンチレータ用単結晶の育成には、単一成分や状態図上で単一の融点を持つ液相から大型結晶を育成することが可能となる融液からの結晶育成法が用いられることが多い。ここでは実用結晶に用いられる融液成長について述べる。

● チョクラルスキー (Cz) 法

図 1.4.1 に一般的な Cz 法の概略図を示す。原料を坩堝内で加熱溶融し、種結晶を先端につけた回転棒の先端を融液に接触させ、回転しつつ引き上げ、種結晶の下部から円柱状の単結晶を成長させる。回転棒を通じた冷却、輻射による冷却及びヒーターでの加熱に合わせて、結晶と融液の境界面で融点近くになり結晶成長が進むように制御する。単結晶の直径を制御しやすく、坩堝とは接触していない空間で結晶が作られるため高品質かつ大口径の結晶が作製しやすい。そのため、Si や III-IV 族化合物半導体を始め、Y₃Al₅O₁₂ やサファイアなどのレーザー用光学結晶や半導体基盤用結晶を製造する技術として最も代表的な単結晶育成方法である。作製する結晶の融点によって最適な坩堝を選択する必要があり、高融点材料を原料に用いる場合、Pt や Rh、Ir などの貴金属坩堝が用いられるが非常に高価である。また高融点では金属坩堝が酸化して揮発するのを防ぐために、不活性雰囲気下で結晶育成を

行うため、酸素欠陥が生じやすいという欠点がある。そのため場合によっては、育成後に酸素を含む雰囲気下でのアニール処理を行う必要がある。

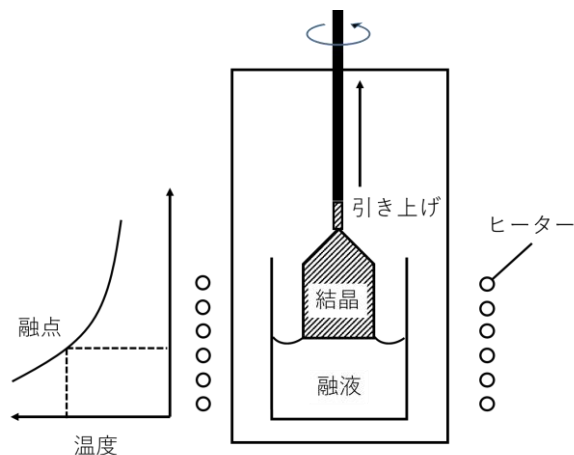


図 1.4.1 Cz 法の概略図。

- ブリッジマン法

図 1.4.2 に垂直ブリッジマン法の概略図を示す。るつぼ容器内の融液を一端から徐々に冷却し結晶化させる方法である。温度勾配をつけた炉内の坩堝本体中で原料を溶融させ、徐々に坩堝を下げることで結晶育成を行う。垂直ブリッジマン法では温度勾配は縦型だが、温度勾配が横型で坩堝を水平に動かす水平ブリッジマン法も存在し、この二種類にブリッジマン法は大別される。この手法では、坩堝内の融液から複数の核が発生するが、一個の核結晶が大きく成長することが理想的なため、坩堝の先端部の形状を検討することで核発生を制御することが重要となってくる。

また Cz 法と異なり、坩堝内で結晶化が進むため、坩堝と単結晶の熱膨張係数差によって結晶に歪みが生じやすく、高品質の単結晶を作製するためには様々な工夫が必要となる。その一方で、一度育成条件が確立すれば、自動で育成ができるため、量産に適した手法である。

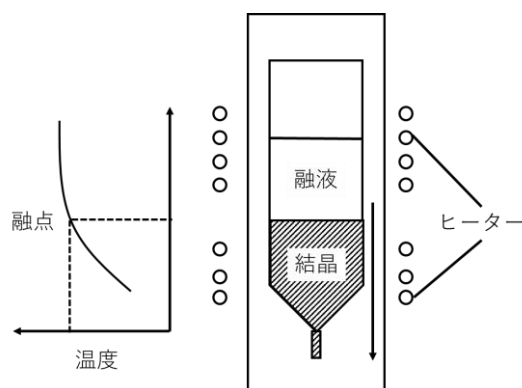


図 1.4.2 垂直ブリッジマン法の概略図。

- フローティングゾーン法

ゾーンメルティング法の一つで、焼結した原料棒を用いる。融液が何らかの壁面に接触せずに上部の原料棒と下部の結晶の間に表面張力で支えられている。全体を一定の速度で引き下げ、もしくは引き上げることで、加熱溶融した部分が移動し徐々に冷却され、単結晶が成長する。溶融部の生成には高周波加熱、ハロゲンランプやキセノンランプを用いた集光加熱、レーザー加熱などが用いられる。本研究では図 1.4.3 に示すような集光加熱によるフローティングゾーン法を用いて単結晶を作製している。

集光加熱では楕円状の鏡となっている内側にランプを置き、焦点に原料を置いて、そこに集光させる事で溶融させる。ランプの出力を調整したり、鏡面を双楕円や四楕円構成に変更することで焦点部分を 3000 度付近まで加熱したり、温度勾配を制御することができる。そのため ZrO_2 や HfO_2 などの高融点材料の単結晶育成法として着目されている。また坩堝を用いないため酸素雰囲気化での育成が可能で、不純物が混入しにくいいため、高純度の Si 単結晶の量産が可能となった。その一方で揮発しやすい材料や光源の光を吸収しにくい材料の場合、作製が困難になる。また溶融部の保持は融液の表面張力に強く依存しているため、溶融部を広げると融液が垂れやすくなり、大口径の結晶育成は困難であるが、例えば装飾用の人口宝石など、少量多品種型の産業においてはよく利用されている。

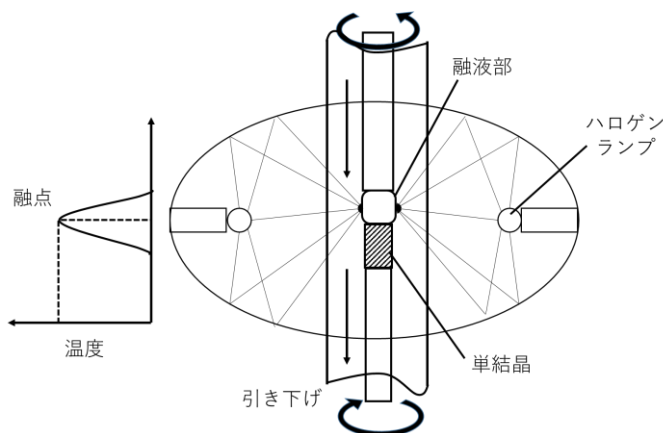


図 1.4.3 ランプ集光式 FZ 法の概略図。

- ベルヌーイ法

ベルヌーイ法の概略図を図 1.4.4 に示す。FZ 法と同様にゾーンメルティング法の一つで、初めて人工宝石の工業的製造に成功した手法である。微細な原料粉末を酸水素ガスで溶融させ、液滴を種子結晶上に滴下させ結晶成長させる。粉末は火炎溶融によってすぐ溶けて、流動性があり連続的に落ちやすいことが条件に挙げられる。結晶頭部の溶融部では常に帯域純化が行われており、不純物は頭部か外周部に偏析する傾向がある。ここで偏析とは、発光中心等のような微量な添加元素が、育成した結晶内で均一に分布していない状況を示す。産業応用においては、偏析を制御した量産工程の開発が重要となる。

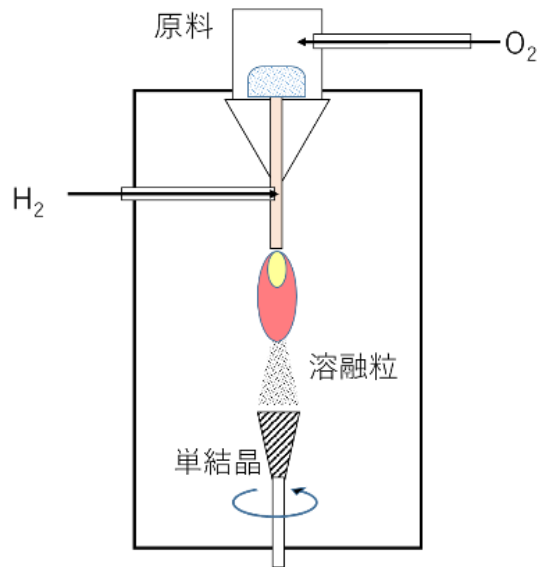


図 1.4.4 ベルヌーイ法の概略図。

● マイクロ引き下げ (μ -PD) 法

μ -PD 法の概略図を図 1.4.5 に示す。原料を坩堝内部で溶融させた後、坩堝下部のマイクロノズルに種結晶を接触させ、徐々に引き下げることで、大気中にて結晶を成長させる。育成する結晶の直径は典型的に数百 μm – mm 、長さは 10–100 mm オーダーである。名前の通り、大口径の結晶は作製出来ないが、簡便なため、広く開発、試作に利用される。また結晶サイズが小さいため、転移や少粒界が生じにくく高品質の単結晶を育成しやすい。そのため、小型の単結晶で済む応用先であれば、製造コストの大幅な削減が期待できる。実際のところは、小型で低コストという点では上記のフローティングゾーン法に軍配が上がるため、本手法は坩堝の形状を工夫する事で、ファイバー結晶の育成などで産業利用に供されている。

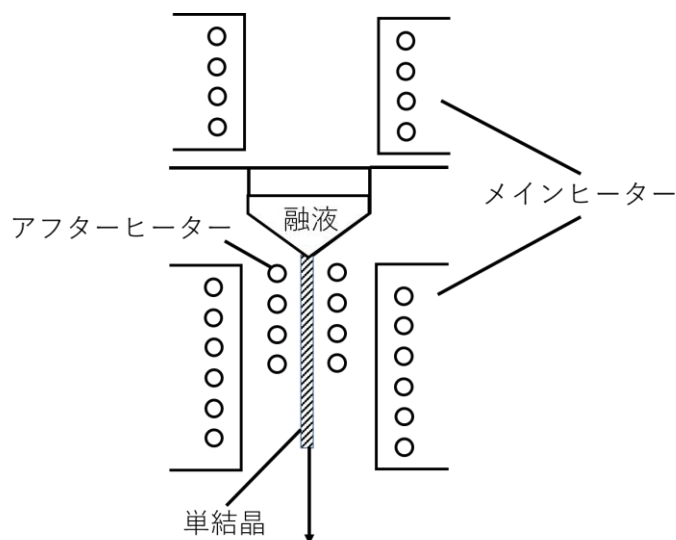


図 1.4.5 μ -PD 法の概略図。

1.5 論文の目的と構成

1.5.1 研究目的

これまでの近赤外発光シンチレータの研究は、既述のように 10 年強の断絶期間を挟み、散発的に行われており、系統的な研究は未だに行われていない。そのため材料にもならず、計測法も含めて紫外可視発光シンチレータに比べて研究の余地が広い。

例えば高線量場計測を想定した場合、求められる放射線量率応答特性は 1 mGy/h – 1 kGy/h という 10^6 のダイナミックレンジであり[59]、既報の近赤外発光シンチレータではこれを満たしていないため、より高特性な材料の開発が求められている。

本研究では応用として高線量場計測を想定した近赤外発光シンチレータの開発を主目的とする。そのために紫外可視発光シンチレータとして研究されている化合物やレーザー用単結晶として検討されている化合物を複数選択してホスト材料とし、近赤外域で発光が期待できる希土類を添加した単結晶を作製して、近赤外シンチレータとしての特性を調査した。近赤外シンチレーション光の特性は、InGaAs 光検出器を用いることで従来の Si-PD では検出できなかった 1000 nm を超える発光波長も測定を行った。既述の通り、InGaAs を用いた $>1 \mu\text{m}$ の近赤外シンチレーション光の計測は、現状、技術的に我々のグループしか成しえていないため、世界中のどのグループよりも広い範囲での材料探索を可能にしている。

はじめに着目したホスト材料はペロブスカイト構造を有する化合物である。ペロブスカイト構造は組成式 ABO_3 で表され、結晶構造は理想的には立方晶系であるが、O 原子と B サイトからなる八面体は A サイトとの相互作用により歪み、対称性の低い斜方晶になりやすい。図 1.5.1 にペロブスカイトの結晶構造を示す。A サイトは 12 配位、B サイトは 6 配位を取る。A サイトに Y、Gd などの希土類イオン、B サイトに Al や Ga を導入した単結晶は光学材料用途において盛んに研究が行われている。またペロブスカイト構造を有する単結晶は密度が高い傾向にあるので、放射線との相互作用確率が高くなることが期待できる。これまでに報告されてきたペロブスカイト型単結晶シンチレータの例として、紫外可視発光を示す Ce:YAlO₃[60] や Ce:LuAlO₃[61] などが存在する。また近赤外発光が期待できる発光中心元素として、本研究では Nd、Yb、Pr、Ho、Tm、Er を検討した。これらの希土類は近赤外発光が期待できる希土類の中でも強い発光を示し、蛍光体分野などでも盛んに研究が行われている[62–65]。本研究の第一段階として、ペロブスカイト型単結晶に近赤外域で発光が期待できる希土類を添加しどの元素が最も良好なシンチレーション特性を示すかスクリーニングを行い、良好なシンチレーション特性を示した元素については添加濃度を変化させて比較検討を行った。

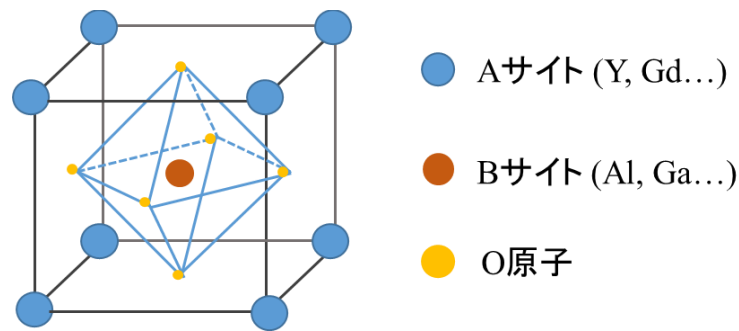


図 1.5.1 ペロブスカイトの結晶構造。12 配位の A サイト、6 配位の B サイトが存在する。

続いてバナデート単結晶に着目した。バナデート単結晶はバナジウム酸塩を含む単結晶で、 YVO_4 や GdVO_4 などレーザー用単結晶としても用いられている。空間群は一般的に $D4h-14/\text{atom}$ でジルコン正方晶の結晶構造を取る。

バンドギャップが低い傾向にあり、式 1.3.5 からシンチレーション発光量が高くなることが期待できる。これは光子のエネルギーが小さく、放射線のエネルギー損失あたりの光子数が大きい傾向にある近赤外光子のシンチレーションではより大きく影響すると考えられる。バナデート単結晶を用いたシンチレータの報告は何件かあり、その中に Nd:YVO_4 の近赤外発光シンチレータに関するものもあり、良好な近赤外シンチレーション特性を示している。しかしながら、バナデート構造を持つ近赤外シンチレーション特性の研究についても報告はその一件のみで、研究の余地は大きい。第一段階でペロブスカイト型単結晶に様々な希土類元素を添加し、スクリーニングを行っているため、その知見も活用して特に良好な近赤外シンチレーション特性が期待できる元素について、添加濃度を変化させて比較検討を行った。

酸化物ペロブスカイト系、バナデート系単結晶を作製し、近赤外シンチレーション特性を評価する事、さらにはより高感度な計測を実現するために、従来行われてきた分光型 (発光スペクトルの計測) 以外の新たな計測法の開発が、本研究の目的である。

1.5.2 論文の構成

本論文は全 5 章から構成される。第 1 章では研究背景及び研究目的としてシンチレータと単結晶について言及し、近赤外発光シンチレータを開発することの意義について述べた。第 2 章では実験方法について述べる。具体的には本論文で使用した単結晶サンプルの結晶育成方法について説明した後、基礎的な光学特性、シンチレーション特性の評価方法について紹介し、新たに開発した近赤外シンチレーションの計測法についても述べる。第 3、4 章では、作製したサンプルの実験結果を述べ、近赤外発光シンチレータとして最適な組成に

ついでに検討を行っている。最後に第 5 章では得られた結果について要約するとともに研究成果の展開について言及する。

参考文献

- [1] W.C. Rontgen, *Science* 3 (1896) 227. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.3.59.227>
- [2] H. Becquerel. *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* 122 (1896) 420.
- [3] M. Curie, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* 126 (1898) 1101.
- [4] E. Rutherford, *Philos. Mag.* 47 (1899) 141. <https://doi.org/10.1080/14786449908621245>
- [5] J. Chadwick, *Nature* 129 (1932) 312. <https://doi.org/10.1038/129312a0>
- [6] Physics OpenLab, <https://physicsopenlab.org/2016/11/05/some-alpha-spectra/>
- [7] Glenn F. Knoll, 放射線計測ハンドブック (第3版)
- [8] 日本獣医師会, <http://www.020329.com/x-ray/bougo/contents/chapter3/3-2-ref01-page2.html>
- [9] 西臺, 武弘放射線医学物理学, 文光堂, 2011.
- [10] ICRP, *ICRP Publ.* 103 「国際放射線防護委員会の2007年勧告」, *Icrp.* (2007).
- [11] 環境省 HP, <https://www.env.go.jp/chemi/rhm/h28kisoshiryo/h28kiso-02-05-12.html>
- [12] 島津製作所 HP, <https://www.shimadzu.co.jp/news/press/-6lhekaqq6-n0hp.html>
- [13] 日立製作所 HP, <https://www.hitachi.co.jp/>
- [14] 宇宙開発研究機構(JAXA)HP, <https://www.jaxa.jp/>
- [15] 三菱ケミカル HP, <https://www.m-chemical.co.jp/index.html>
- [16] 放射線化学技術センター(RSEC)HP, <https://www.rsec.psu.edu/>
- [17] 全日空商事 HP, <https://www.anac.com/security/>
- [18] A. Lempicki, J. Glodo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 416 (1998) 333.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)00689-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00689-5)
- [19] D. J. Robbins, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2694. <https://doi.org/10.1149/1.2129574>
- [20] 浜松ホトニクス HP, <https://www.hamamatsu.com/jp/ja/index.html>
- [21] 浜松ホトニクス, High energy particle/X-ray detector, 2003.
- [22] 浜松ホトニクス, Si-APD の特性と使い方, SD-28, 2004.
- [23] 浜松ホトニクス, 光電子増倍管, その基礎と応用, Ver3, 2005.
- [24] R. Hofstadter, *Phys. Rev.* 74 (1948) 100. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.100>
- [25] M. Moszynski, M. Kapusta, M. Mayhugh, D. Wolski, S. O. Flyckt, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 44 (1997) 1052. <https://doi.org/10.1109/23.603803>
- [26] E.V.D van Loef, P. Dorenbos, C. W. van Ejik, K. Krämer, H. Güdel, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 486 (2002) 254. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00712-X](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00712-X)
- [27] R.C. Sangster, J. W. Irvine, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 670. <https://doi.org/10.1063/1.1742595>
- [28] 三浦攻, 菅浩一, 俣野恒夫, 放射線計測, 裳華房, 1960.
- [29] A. Synfeld, M. Moszynski, R. Arlt, M. Balcerzyk, M. Kapusta, M. Majorov, R. Marcinkowski, P. Schotanus, M. Swoboda, D. Wolski, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 52 (2005) 3151.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2005.860193>

- [30] K.S. Shah, J. Glodo, W. Hihhins, E. V. D. van Loef, W. W. Moses, S. E. Dorenzo, M. J. Weber, IEEE, Trans. Nucl. Sci. 52 (2005) 3157. <https://doi.org/10.1109/TNS.2005.860155>
- [31] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, K. Kamada, T. Fukuda, J. Cryst. Growth 292 (2006) 239. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.021>
- [32] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Opt. Mater. 35 (2013) 2480. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.002>
- [33] Y. Morishita, S. Yamamoto, K. Izaki, J. H. Kaneko, K. Toui, Y. Tsubota, M. Higuchi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 746 (2014) 383. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.07.046>
- [34] C.W.E van Eijk, A. Bessière, P. Dorenbos, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 529 (2004) 260. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.04.163>
- [35] 文部科学省 HP, <https://www.mext.go.jp/index.htm>
- [36] J.L. Boulnois, Lasers Med. Sci. 1 (1986) 47. <https://doi.org/10.1007/BF02030737>
- [37] R. Weissleder, Nat. Biotechnol. 19 (2001)316. <https://doi.org/10.1038/86684>
- [38] K. Soga, T. Tsuji, F. Tashiro, J. Chiba, M. Oishi, K. Yoshimoto, Y. Nagasaki, K. Kitano, and S. Hamaguchi, J. Phys. Conf. Ser. 106 (2008) 012023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/106/1/012023>
- [39] H. Kobayashi, A. Furusawa, A. Rosenberg, P. L. Choyke, Int. Immunol. 33 (2020) 7. <https://doi.org/10.1093/intimm/dxaa037>
- [40] 仲田栄子, 大石幹雄, 四竈樹男, 神崎壽夫, 永田晋二, 細貝良行, 渡邊暁, 岸和馬, 白鳥和敏, 中村大介, 水谷康朗, 佐々木博信, 三津谷正俊, 小川芳弘, 有賀久哲, 山田章吾, 放射線治療事故防止のための体内埋め込み型リアルタイム式無線マイクロ線量計の開発, 日本医学物理学会大会, 9/28-29, 新潟, (2007).
- [41] IBM HP, <https://www.ibm.com/jp-ja?lnk=m>
- [42] L. Sudheendra, G. K. Das, C. Li, D. Stark, J. Cena, S. Cherry, and I. M. Kennedy, Chem. Mater. 26 (2014) 1881. <https://doi.org/10.1021/cm404044n>
- [43] 経済産業省 資源エネルギー庁 HP, <https://www.enecho.meti.go.jp/>
- [44] H. Osanai, T. Shioda, T. Moriyama, S. Araki, M. Horiguchi, T. Izawa and H. Takata, Electron. Lett. 12 (1976) 549. <https://doi.org/10.1049/el:19760418>
- [45] E. J. Friebele, M. E. Gingerich, J. Non-Cryst. Solids 38 & 39, (1980) 245. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90426-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90426-3)
- [46] D. L. Griscom, J. Appl. Phys. 80 (1996) 2142. <https://doi.org/10.1063/1.363107>
- [47] P. Fernandez, Neutrino Physics in Present and Future Kamioka Water-Cherenkov Detectors with Neutron Tagging, Springer, 2018.
- [48] W.W. Moses, M.J. Weber, S.E. Dorenzo, D. Perry, P. Berdahl, and L. A. Boatner, IEEE Trans. Nucl. Sci. 45 (1998) 462. <https://doi.org/10.1109/23.682427>

- [49] 高田英治, 光ファイバー分布センシングの放射線環境への適用, 東京大学 博士学位論文 (1998).
- [50] S. Belogurov, G. Bressi, G. Carugno, E. Conti, D. Iannuzzi, A.T. Meneguzzo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 449 (2000) 254. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)01419-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)01419-9)
- [51] P. Antonini, S. Belogurov, G. Bressi, G. Carugno, P. Santilli, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 486 (2002) 220. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00706-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00706-4)
- [52] T. Oya, G. Okada, T. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 536.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.15235>
- [53] T. Yanagida, Y. Fujimoto, S. Ishizu, K. Fukuda, *Opt. Mater.* 41 (2015) 36.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.043>
- [54] T. Yanagida, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, *Opt. Mater.* 36 (2014) 1044.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.01.022>
- [55] W. Wolszczak, K. W. Krämer, P. Dorenbos, *Phys. Status Solidi RRL* 13 (2019).
<https://doi.org/10.1002/pssr.201900158>
- [56] S. Kodama, S. Kurosawa, Y. Morishita, H. Usami, T. Torii, M. Hayashi, M. Sasano, T. Azuma, H. Tanaka, V. Kochurikhin, J. Pejchal, R. Krél, M. Yoshino, A. Yamaji, S. Toyoda, H. Sato, Y. Ohashi, Y. Yokota, K. Kamada, M. Nikl, and A. Yoshikawa, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 67 (2020) 1055. <https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2976695>
- [57] Y. Fujimoto, T. Yanagida, T. Kojima, M. Koshimizu, H. Tanaka, and K. Asai, *Sens. Mater.* 28 (2016) 857. <https://doi.org/10.18494/SAM.2016.1352>
- [58] M. Akatsuka, H. Kimura, D. Onoda, D. Shiratori, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, *Sens. Mater.* 33(2021), 2243. <https://doi.org/10.18494/SAM.2021.3319>
- [59] 東京電力 HP, <https://www.tepco.co.jp/index-j.html>
- [60] C. Pedrini, D. Bouttet, C. Dujardin, B. Moine, I. Dafinei, P. Lecoq, M. Koselja, K. Blazek, *Opt. mater.* 3 (1994) 81. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90010-8)
- [61] A. Lempicki, C. Brecher, D. Wisniewski, E. Zych, A. J. Wojtowicz, *IEEE* 43 (1996) 1316.
<https://doi.org/10.1109/23.507057>
- [62] J.W. Stouwdam, F.C.J.M. van Veggel, *Nano, Letters* 7 (2002) 733.
<https://doi.org/10.1021/nl025562q>
- [63] A. Brenier, G. Boulon, *J. Alloy. Compd.* 323,324 (2001) 210. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01112-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01112-4)
- [64] B. Peng, T. Izumitani, *Opt. Mater.* 4 (1995) 797. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(95\)00032-1](https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00032-1)
- [65] M. Zhou, Y. Zhou, Y. Zhu, X. Su, J. Li, H. Shao, *J. Lumin.* 203 (2018) 689.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.021>

第二章 実験内容

2.1 サンプルの作製方法

- 焼結体作製

各章で後述する焼結体の組成に従って原料粉末の秤量を行い、よく洗浄した乳鉢（メノウ及びアルミ）と乳棒を用いて、粉末が均一になるまで混合した。混合粉末は専用のバルーン内に充填し、図 2.1.1(左) に示す油圧プレス（手動ポンプ：P-1B、プレス台：CD-10M、理研精機[1]）で構成される静水圧プレスユニット（IZU-PUTY、和泉テック）を用いて約 20 MPa の圧力を約 5 分間かけ、棒状に圧粉成形した。この圧粉体は焼結用のアルミナボートに乗せて、図 2.1.1(右) に示すマッフル炉（HPM-1G、アズワン）を用いて大気雰囲気下で焼結した[3]。焼結温度や時間は原料粉末の融点に応じて変化させており、各章で後述する。



図 2.1.1 静水圧プレスユニットの外観 (左) [1]と MoSi ヒーター炉の外観 (右) [2]。

- 単結晶育成

作製した焼結体は図 2.1.2(左) に示す双楯円型ランプ集光式 FZ 単結晶育成炉（FZD019、キャノンマシナリー[3]）を用いて単結晶育成した。育成中の様子の写真を図 2.1.2(右) に示す。使用した FZ 炉は熱源としてハロゲンランプ（650 W）を 2 つ対向方向に搭載しており、双楯円反射鏡により中心部に集光させることで最高約 2150°C まで炉内温度を上昇させることができる。結晶育成は全てのサンプルにおいて引き下げ法で行っており、引き下げ速度は 5 mm/h、回転速度は約 20 rpm 程度に設定した。

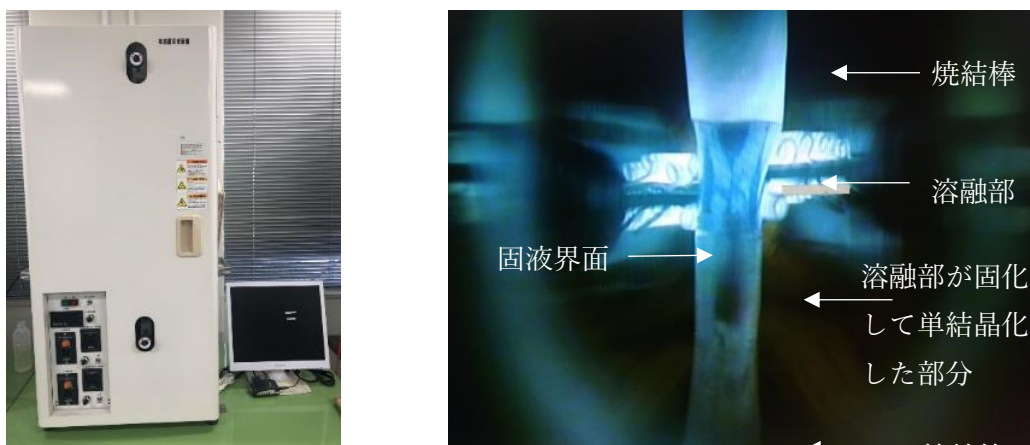


図 2.1.2 使用した FZ 結晶育成炉の外観写真[3] (左) および育成中の写真 (右)。

● サンプル加工

育成した単結晶はおよそ直径約 4 mm、長さ約 3 cm の棒状になっており、未加工の状態では特性評価することは計測装置のアタッチメントの面で困難である。したがって、単結晶は適当な形状に加工しなければならない。本研究ではクラックの少ない単結晶サンプルに関しては切断加工を行い、クラックが多いことや劈開性が強い等の理由で切断加工が困難な単結晶サンプルに関しては鈍器による破碎加工を行った。切断加工は図 2.1.3 に示す低速精密切断機 (IsoMetLS、BUEHLER) を用いて約 20–30 rpm でダイヤモンドブレードを回転させることで切断を行った[4]。この際、切断により発生した摩擦熱の冷却及び切粉の排出のために水を循環させている。またいずれのサンプルについても表面が損傷を受けて変質層が生じるため、これを除去するために紙やすりや図 2.1.4 に示す研磨機 (Metaserv-250、BUEHLER) を用いて光学研磨を行った[4]。研磨機を用いる際は、はじめに粒度が 35 μm の耐水性粗研磨用ダイヤモンドディスクを用いて、表面を粗く平坦にした。その後、粒径 9 μm および 3 μm のダイヤモンドが分散している研磨剤と、それらに対応する研磨クロスを用いて研磨を行った。最後に粒径 0.05 μm の酸化アルミニウム非凝集粒子が微細分散した研磨剤とそれに対応した研磨クロスを使用して光学研磨を行った。



図 2.1.3 使用した低速精密切断機の外観[4]。

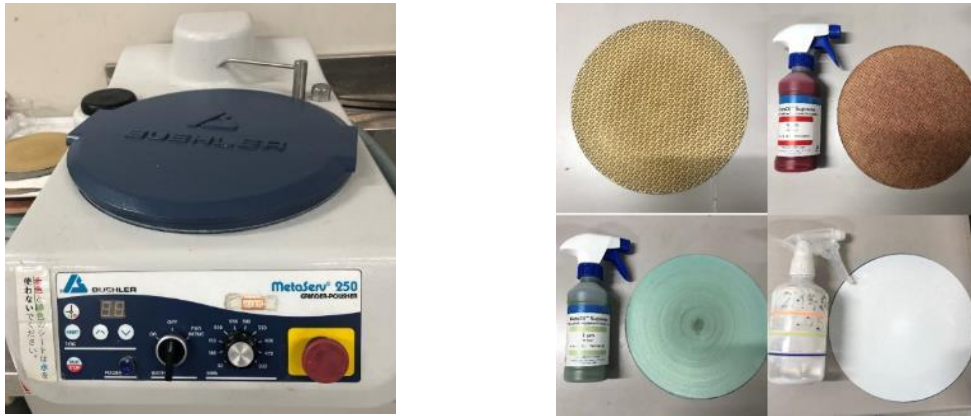


図 2.1.4 使用した研磨機の外観 (左) と使用した研磨剤および研磨クロス (右) [4]。

2.2 結晶相の同定方法

作製したサンプル結晶相を同定するために粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。図 2.2.1 に結晶による X 線回折の模式図を示す。XRD では粉末試料に X 線を照射し、回折された X 線の強度を測定することにより格子定数や結晶構造などの情報を得ることが可能である。物質に原子の間隔と同程度の波長の X 線が入射すると各原子の電子により X 線が散乱し、それぞれ互いに干渉しあい、特定の方向で強めあう。この条件はブラッグの条件と呼ばれ

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

で定義される。 d は 2 つの面間隔、 θ は X 線と平面のなす角、 λ は X 線の波長、 n は任意の定数である。

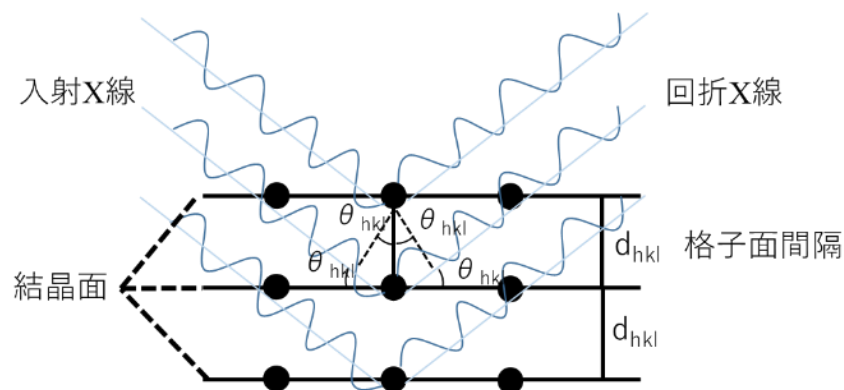


図 2.2.1 ブラッグの法則に基づく、結晶による X 線回折の模式図。

本研究では、測定に図 2.2.2 に示した Rigaku の MiniFlex600 を用いて、 $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ の範囲で測定を行った[5]。装置の光学系に関するおおよその構成を図 2.2.3 に示す。DS、SS、RS はそれぞれ拡散スリット、散乱スリット、受光スリットを示し、S がサンプルである。入射側と受光側のソーラスリットは縦方向への回折線の拡がりを制限して、ピーク分解能の低下を防ぐ効果がある。X 線源は一般的に X 線管が用いられ、検出器は Si 半導体検出器も

しくはシンチレーション検出器 (図中で SC) が用いられる。これらは使用者が分解能を重視するか、検出効率を重視するかによって選択される。



図 2.2.2 粉末 XRD 装置の外観写真[5]。

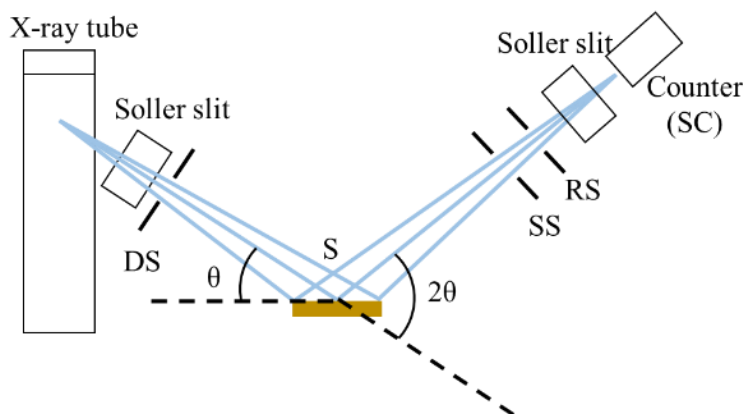


図 2.2.3 X 線回折装置の模式図。

2.3 光学特性の評価

2.3.1 拡散透過スペクトルの測定方法

作製したサンプルの発光波長域における光の透過率に加えて、添加物による吸収波長の情報を得るために、紫外可視分光光度計 (Solidspace-3700、島津製作所) を使用して拡散透過スペクトルを測定した。図 2.3.1 には装置の内部模式図を示す。光源にはハロゲンランプおよび重水素ランプが使用されており、励起光には光源から光をグレーティングによって分光することで得られる。サンプルを透過した光子はグレーティングにより分光され、受光する検出器まで伝送される。検出器には PMT (R-928 相当品、浜松ホトニクス製) が用い

られている。多くの関連研究では、評価が簡単な直線透過率を用いている事が多いが、実際のシンチレーション検出器においては、シンチレータの発光面以外を反射材で覆う形式が取られるため、拡散反射型の透過特性が実際の応用時の特性を反映する評価となる。

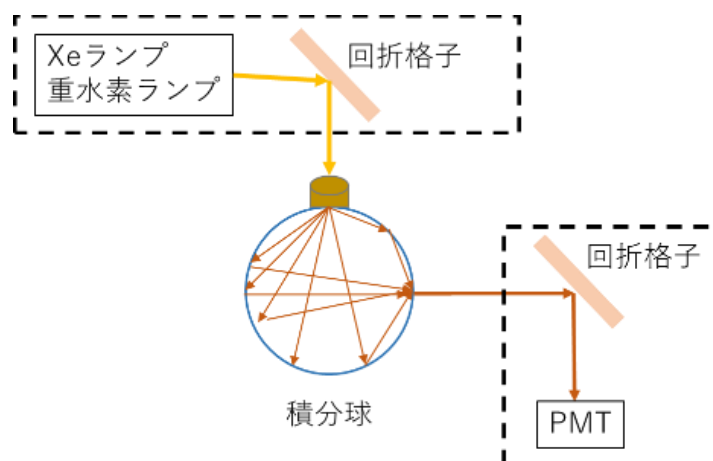


図 2.3.1 紫外可視分光光度計 (Solidspec-3700) における光学系の模式図。

2.3.2 絶対量子収率および PL 励起/蛍光マップの測定方法

絶対量子収率及び PL 励起/蛍光マップは浜松ホトニクス社製の Quantaaurus-QYplus (13534) を用いて測定を行った[6]。装置の概略図は図 2.3.2 に示す。積分球の内部にはポリテトラフルオロエチレンを原料とする多孔質拡散反射剤が塗布されている。サンプルに吸収されなかった励起光およびサンプルから放出された蛍光が積分球の内壁で拡散と反射を繰り返し光が均一化することで、定量的な評価が可能となる。励起光源には Xe ランプを用いており、励起波長は 250 nm から 850 nm まで選択することができ、受光側では裏面入射型 CCD リニアイメージセンサと InGaAs リニアイメージセンサの 2 種類を用いることで、300 nm から 1600 nm の範囲に感度を持ち、光を検出している。

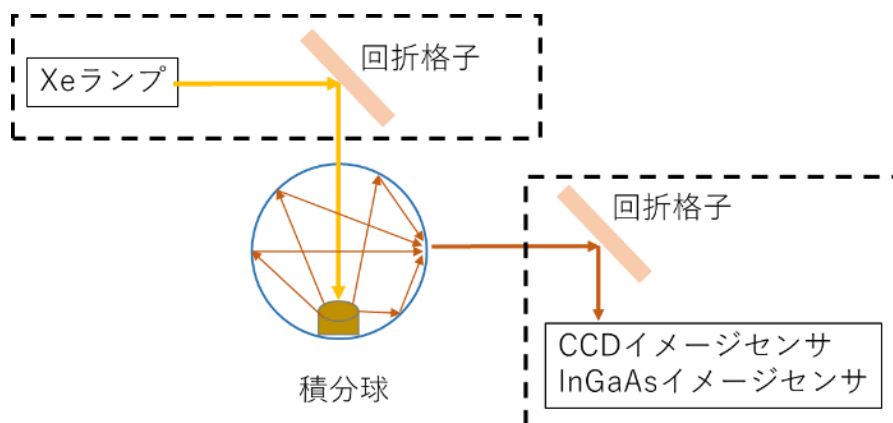


図 2.3.2 絶対量子収率および PL 励起/蛍光マップの測定系模式図。

また絶対量子収率は以下の式を用いて算出した。サンプルがない状態におけるリファレンスの測定、サンプルがある状態で測定を行い、図に示すようにサンプル励起光とリファレンス励起光の強度の差を取ることで試料に吸収される光子数を算出した。当該測定装置に置いて、測定下限は $QY > 0.1\%$ 程度であるため、それよりも発光量子収率の低いサンプルは評価することは不可能である。

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

2.3.3 PL 減衰時定数の測定方法

PL 減衰曲線は図 2.3.3 に光学系を示す浜松ホトニクス社製の Quantaaurus- τ (C11367) を用いて測定した[6]。本装置は、時間相関単一光子計数法により PL 減衰曲線を得ている。原理としてはまず、励起パルス光による信号を時間波高変換器 (TAC) で取り込むことで電圧勾配を発生させる (スタート時間)。発生した電圧勾配はサンプルからの蛍光光子が PMT により検出されることで停止する (ストップ時間)。この電圧勾配が発生している時間差 (ストップ時間 - スタート時間) に応じた電圧パルスが TAC から出力され、マルチチャンネルアナライザに取り込まれることで電圧を時間チャンネルに変換する。この動作を繰り返し積算することで PL 減衰曲線を構築する。本装置では励起光源に白色 Xe パルス光源を使用しており、白色光に近いブロードな発光をバンドパスフィルター (BPF) を使用し、波長を制限することで任意の励起波長を選択出来る。受光側には 380 nm から 920 nm の範囲に感度を有する光電子増倍管 (H7422P-50、浜松ホトニクス) が搭載されている。またサンプルの発光波長のみを光電子増倍管に伝達させるためにショートカットフィルター (SCF) を使用して、発光波長より短い波長は取り除いた。得られた PL 減衰曲線は測定装置付属の解析ソフトウェアを用いて、下記の式で近似することでサンプルの発光の減衰時定数を求めた。

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

ここで、 $I(t)$ は蛍光強度の時間変化、 A_i は $t = 0$ における蛍光強度、 τ_i は減衰時定数を表している。このようなフィッティング解析において、成分を増やすだけ再現性の高いフィッティング効果が得られるため、フィッティングを行う前に成分に対する物理的な仮定をある程度おこななければならない。一般的な蛍光体では添加物による発光や母材由来の発光が観測される。また実際に本装置を使用してサンプルを設置していない状態で PL 減衰曲線を測定してみると装置起因のバックグラウンドによる減衰曲線が現れた。本研究では、減衰曲線に対して装置起因のバックグラウンド (IRF 成分)、添加物、母材の最大でも 3 成分を仮定してフィッティング解析を行った。

なお本研究で取り扱う発光波長はおおむね $1\ \mu\text{m}$ より長い近赤外波長である。この波長域においては、PL 発光スペクトルの計測装置が市販され始めたのがここ数年（それ以前は特注型のみ）であり、市販の PL 減衰時定数評価装置は、レーザーによる励起波長固定型しか存在しない。原理的には、ここで計測に用いた装置の光検出器部分を、InGaAs 光電面型の PMT 等に置き換えれば計測可能な筈であるが、現状、ノイズが高すぎるために研究室の R&D レベルでも計測が難しい状況である。そのため本研究では、同一の発光遷移（4f-4f 遷移等）での $700\text{--}900\ \text{nm}$ 程度の短波長の値で計測を代替する。

同一の発光遷移という条件を置いた場合、PL、後述するシンチレーションとともに発光波長 λ と減衰時定数 τ はおおむね $\tau \propto \lambda^2$ という関係が実験的に示されている[7]（理論上は 2 乗から 3 乗の間とモデルに応じて予測されており、それを実験的に確認すると 2.2 乗程度であった）。そのため例えば、 $900\ \text{nm}$ で $200\ \mu\text{s}$ の減衰時定数であった場合、 $1100\ \text{nm}$ では約 $300\ \mu\text{s}$ の減衰時定数になると推測される。先述の通り、本研究で想定される応用上は、一パケット分のデータ計測時間が、秒オーダーの積分型検出器の形態となるため、この程度の減衰時定数の差異は問題にならないと考えられる。

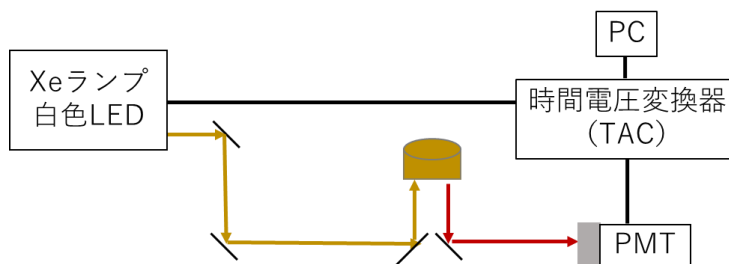


図 2.3.3 PL 減衰曲線の模式図。

2.4 シンチレーション特性の評価

2.4.1 シンチレーションスペクトルの評価方法

シンチレーションスペクトルは図 2.4.1 に示すような研究室独自にセットアップした測定装置を用いて行った[8]。励起源に Spellman 社製の X 線発生装置(XRB80P&N200X4550)を使用した。陰極フィラメントから放出された電子を真空管内で加速させ、タングステン(W)ターゲットに衝突させることで、X 線を発生させる。発生した装置内の X 線は、原子番号が低く透過率の高い Be の窓を通して装置の外に放出される。本測定では管電圧は $60\ \text{kV}$ 、管電流は $1.2\ \text{mA}$ とした。装置外に放出された X 線はサンプルに衝突することで、シンチレーション光が発生し、光ファイバーを経由して CCD カメラへと伝達され、シンチレーションスペクトルが取得される。使用した CCD カメラの測定波長範囲は ANDOR 社製の DU-420-BU2(ANDOR)が $190\text{--}700\ \text{nm}$ 、ANDOR 社製の DU-492A が $700\text{--}1650\ \text{nm}$ である。シンチ

レーシオン光が効率的に CCD にて検出出来るようにテフロンテープを反射材としてサンプルに被せている。X 線源から漏れ込んだ X 線を CCD にて直接検出することを防ぐため、検出器の周囲を鉛板で囲み、CCD 検出器を X 線発生装置と垂直になるように設置した。また CCD に入射する宇宙線による影響は装置付属のプログラムにて補正を行った。

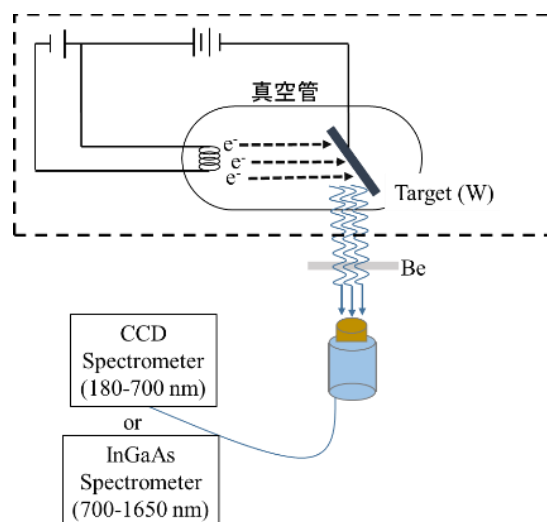


図 2.4.1 シンチレーションスペクトル測定装置の模式図[6]。

2.4.2 シンチレーション減衰時定数の測定方法

シンチレーション減衰曲線の測定には我々が所有する独自の装置を使用した[8]。本装置の模式図を図 2.4.2 に示す。この装置は励起源として短い測定レンジでは 405 ± 10 nm の波長、数十 ps のパルス幅を持つレーザーダイオード(PLP-10、浜松ホトニクス)を、長い測定レンジでは 470 ± 10 nm の波長、数百 ns から数 ms のパルス幅を持つ LED を搭載している。励起源から発生したパルス光が X 線管(N5048、浜松ホトニクス)の光電面に照射され、電子が放出される。この電子は 40 kV の高電圧で加速されて W ターゲットに衝突することで X 線が発生する。このとき発生する X 線は励起源のパルス光に応じたパルス幅を持っている。発生したパルス X 線は $20 \text{ mm} \phi \times 5 \text{ mm}$ の Be 窓ガラスを通過してサンプルに照射される。パルス X 線の照射によるサンプルの発光は、光電子増倍管 (R7400P-06、浜松ホトニクス) によって検出される。光電子増倍管の波長感度は R7400P-06 が 160–650 nm、R7400U-02 が 400–900 nm である。最後に、PC の中に組み込まれている浜松ホトニクス社製の時間相関単一光子カウンティングボードを用いて減衰曲線が取得される。得られた減衰曲線は測定装置付属の解析ソフトウェアを用いて PL 減衰曲線を解析した際と同様の式を用いて近似され、減衰定数が得られた。

この計測においても、状況は PL 減衰時定数の場合と同様であり、現状、 $1 \mu\text{m}$ より長波長 (InGaAs 系を使わざるを得ない波長域) でのシンチレーション減衰時定数の計測実績は

なく、我々の知る限り、700–900 nm の波長域における成果も、我々が唯一である。計測した波長域と実際に応用で想定する波長域に関する見積もりは同様 (PL に対しては $\tau \propto \lambda^{-2.2}$ 、シンチレーションに対しては $\tau \propto \lambda^{-2.1}$ [7]) である。

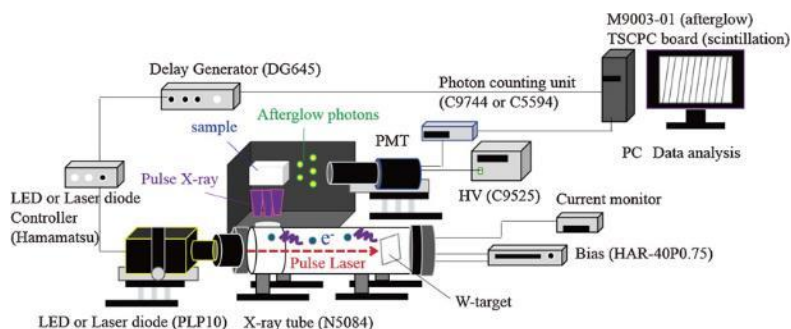


図 2.4.2 シンチレーション減衰曲線の測定装置の模式図[9]。

2.4.3 線量率応答特性の評価方法

高線量場での応用を想定した装置を独自に開発し、X 線の吸収線量率に対するシンチレーション光強度の関係を評価した。その装置の概略を図 2.4.3 に示す。X 線発生装置はシンチレーションスペクトルを測定した際に用いたものと同じ構成のものを利用して、サンプルに一定の線量を照射した。本測定に用いた X 線発生装置の、所定の出力、サンプル位置における X 線の空気吸収線量は、事前に電離箱 (PTW30013) を用いて校正している。またサンプルに照射された X 線の吸収線量率は吸収線量を単位時間あたりで割ったものであり、サンプルに照射された X 線の空気吸収線量と照射した時間から求めた。表 2.1 に測定条件と吸収線量率を示す。以後、本研究における X 線の照射線量率は電離箱により測定された空気吸収線量率によって表す。なお、本測定の X 線源は出力を落とし過ぎると電流電圧値が不安定になる。電流電圧値が安定な出力下限における吸収線量率は 0.006 Gy/h になる。

サンプルを所定の位置に固定し、X 線を照射することで発生したシンチレーション光は全長 5 m の光ファイバー (FP600ERT、Thorlabs) を経由して、PIN フォトダイオード (G12180-250A、浜松ホトニクス) にて電気信号に変換して 10^{-12} A オーダーの電流値を測定できるピコアンメータ (B2985A、キーサイト) で検出した。使用した PIN フォトダイオードは InGaAs であり、測定可能範囲は 900 nm から 1700 nm である。また検出感度を向上させるために PIN フォトダイオードに放熱器 (A3179、浜松ホトニクス) を装着し、ペルチェ素子を用いた冷却器 (C1103、浜松ホトニクス) を利用して -20°C まで冷却し、更に -10°C の恒温槽の中に入れて測定を行った。

これまで $1\ \mu\text{m}$ より長波長におけるシンチレーションの計測実績は、既述の発光スペクトルの形式で我々しか示しておらず、同波長域を利用した線量応答特性も我々の結果が世界唯一であった。しかしながらこの計測法では、分光を行う際に、多くの光子を捨てる事に

なるため、計測感度が世界最高ではあったが、線量率ではなく積算線量で 1 mGy (実験条件から線量率に換算して 約 600 mGy/h) が限界であった[10,11]。本研究では、さらなる高感度化をおこなうため、分光型 CCD 部分を、分光を行わない波長積算型の単素子 InGaAs PD で代替した。これは従来の Si PD 型シンチレーション検出器 (シンチレータ+Si PD) の光検出器部分を InGaAs PD に代替した形であり、我々の知る限り、当該分野において初の検出器形態である。図 2.4.4 に使用した InGaAs PD の分光感度特性を示す。本研究の骨子は、様々な新規近赤外発光シンチレータの開発であるが、検出器としての性能を向上させるために、このように新たな計測方法自体の開発・検証も行った。

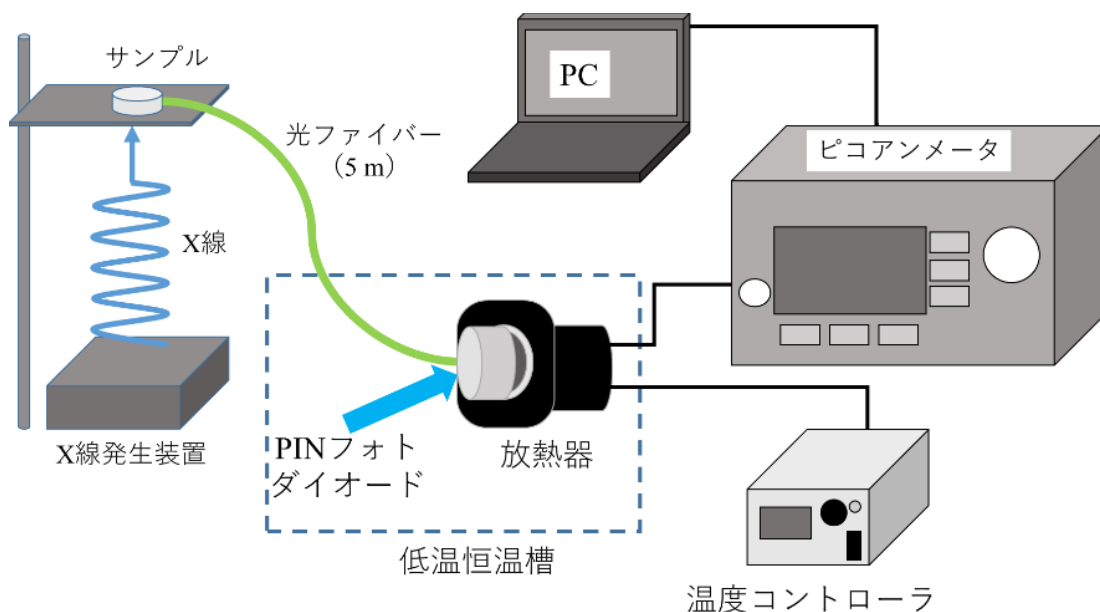


図 2.4.3 線量率応答特性を測定する装置の模式図。

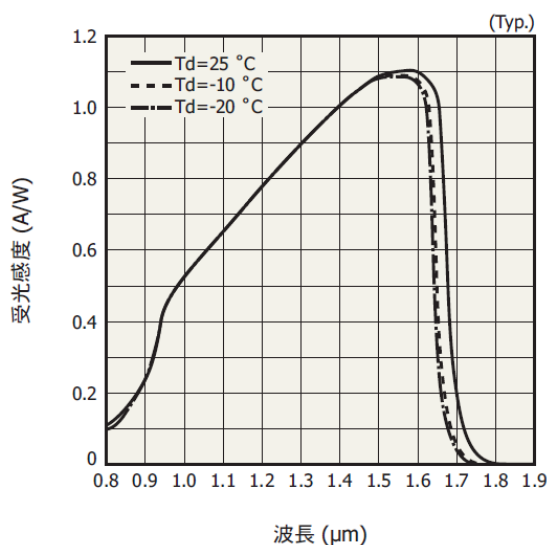


図 2.4.4 使用した InGaAs PD の分光感度特性[12]。

表 2.1 X 線発生装置の照射条件と吸収線量率の関係。

吸収線量率 (Gy/h)	管電圧 (kV)	管電流 (mA)	サンプルと X 線発生装置の距離 (cm)	照射時間 (s)
60	40	5.2	0	10
15	40	1.3	0	10
6	40	0.52	0	10
1.5	40	0.13	0	10
0.6	40	0.052	0	10
0.15	40	1.3	82	10
0.06	40	0.52	82	10
0.015	40	0.13	82	10
0.006	40	0.052	82	10

参考文献

- [1] 理研機器 HP, <https://www.rikenkiki.co.jp/>
- [2] アズワン社 HP, <https://axel.as-1.co.jp/asone/d/1-5925-12/?q=HPM-1G>
- [3] キヤノンマシナリー社 HP, <https://machinery.canon/ja/>
- [4] BUEHLER 社 HP, <https://www.buehler.jp/index.php>
- [5] Rigaku 社 HP, <https://japan.rigaku.com/ja>
- [6] 浜松ホトニクス社 HP, <https://www.hamamatsu.com/jp/ja/index.html>
- [7] T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yamaji, N. Kawaguchi, K. Kamada, D. Totsuka, K. Fukuda, K. Yamanoi, R. Nishi, S. Kurosawa, T. Shimizu, N. Sarukura: Rad. Meas. 55 (2013) 99.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.05.014>
- [8] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi, and T. Yanagitani, Opt. Mater. 7 (2013) 2480.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.002>
- [9] T. Yanagida, Y. Fujimoto, T. Ito, K. Uchiyama, and K. Mori, Appl. Phys. Express 7 (2014) 062401.
<https://doi.org/10.7567/APEX.7.062401>
- [10] T. Oya, G. Okada, T. Yanagida, J. Ceram. Soc. Jpn. 123 (2016) 536.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.15235>
- [11] M. Akatsuka, N. Kawaguchi, T. Yanagida: J. Ceram. Proc. Res. 20 (2019) 280.
<https://doi.org/10.36410/jcpr.2019.20.3.280>
- [12] 浜松ホトニクス社 HP, https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/g12180_series_kird1121j.pdf

第三章 希土類添加 MAIO_3 ($M = \text{Y, Gd}$) 単結晶のシンチレーション特性

3.1 緒言

組成式 MAIO_3 で表されるペロブスカイト化合物は斜方晶系の結晶構造を持ち、シンチレータ材料として見た場合、密度が高い傾向にあり、X線や γ 線といった高エネルギー光子の放射線との相互作用確率が高くなることが期待できる。実際にこれまで、高性能な紫外・可視発光シンチレータとして $\text{Pr}:\text{YAlO}_3$ や $\text{Ce}:\text{GdAlO}_3$ などが報告されている[1,2]。このような背景により、本研究でははじめに、ホスト材料としてペロブスカイト構造を有する化合物に着目した。ホスト材料の候補となるペロブスカイト組成について考えた場合、MサイトにはY及びランタノイド元素が候補としてあがる。この中でも電子遷移による発光が存在しないY、La、LuがMサイトの元素として適していると考えられる。また Gd^{3+} は4f-4f遷移の発光が存在するが、 $\text{Ce}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ や $\text{Ce}:\text{GAGG}$ ($\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) など発光中心の発光を阻害しない場合が多く、 Y^{3+} や Lu^{3+} と共に母体結晶として利用されることが多いため、本研究でもホスト材料として採用した。以上をまとめると、本研究ではホストとして、 YAlO_3 、 LaAlO_3 、 GdAlO_3 、 LuAlO_3 に着目し、検討を行った。

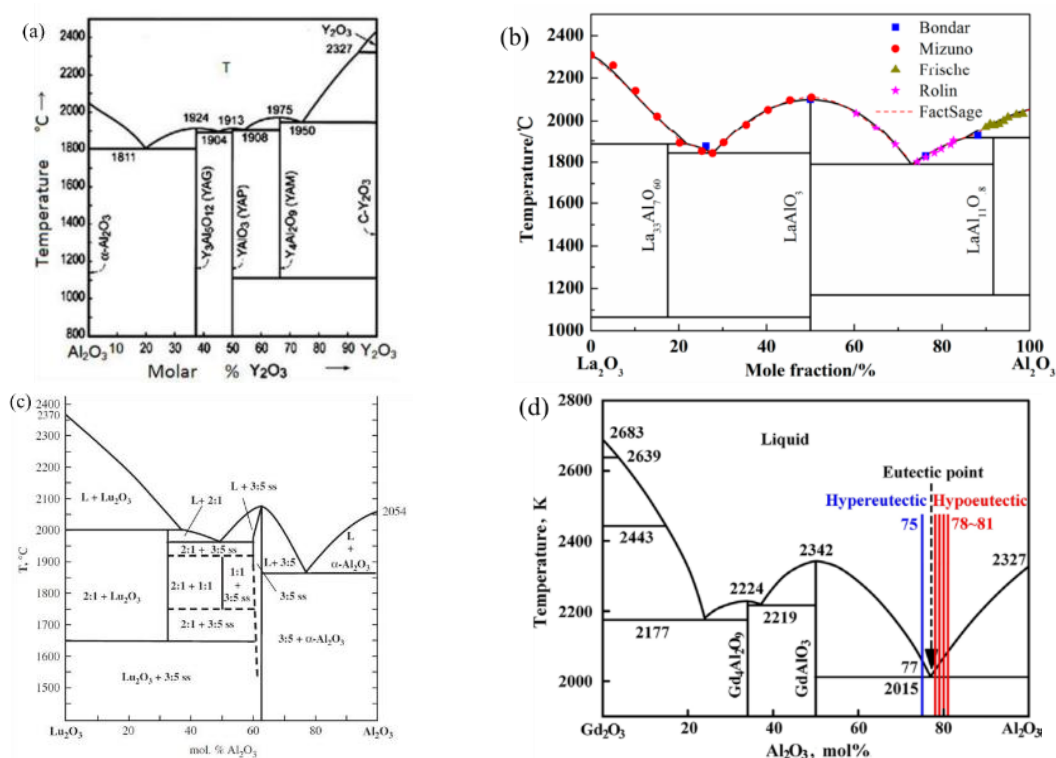


図 3.1 (a) Y_2O_3 - Al_2O_3 、(b) La_2O_3 - Al_2O_3 、(c) Lu_2O_3 - Al_2O_3 、(d) Gd_2O_3 - Al_2O_3 の相図[3-5]。

上述したように、手始めに発光や電子遷移的な観点からホスト材料の検討を行ったが、これらの材料が現実的に合成できるか否かは定かではない。そのためこれらの系の相図を調べ、融液法で単結晶の合成が可能かどうかの検討を行った。図 3.1 に $Y_2O_3-Al_2O_3$ 、 $La_2O_3-Al_2O_3$ 、 $Gd_2O_3-Al_2O_3$ 、 $Lu_2O_3-AlO_3$ 系の相図を示す。 $LuAlO_3$ は融液法で結晶育成をする際、相図上で安定な相として記載されていないため、通常の融液法では育成ができないと予想される。実際、結晶成長を行って見たところ、白色不透明なセラミックス体が合成され、これを XRD で調べたところ、ペロブスカイト相とガーネット相の混合物となっていた。そのため実際に合成する候補から外す事とした。また $LaAlO_3$ は相図が存在するため作製してみたが、潮解性がとても強く、いったんバルク単結晶状のサンプルが育成できたとしても、数日で粉末状に戻ってしまうため、シンチレーション特性の測定ができなかった。そのため最終的に、ホスト材料として $GdAlO_3$ と $YAlO_3$ の二種類を選択した。これらのホスト材料に近赤外発光が期待できる希土類として Nd、Yb、Pr、Ho、Tm、Er を添加した $YAlO_3$ 単結晶及び $GdAlO_3$ 単結晶を作製し、近赤外シンチレーション特性を評価した。これらの発光中心元素は、レーザーや通信分野等で実績があるが、果たしてシンチレーションを示すのか、またその強度がどの程度なのかというのは未知である。近赤外発光シンチレータはこれまで系統的な評価例がないため、本章では、ペロブスカイトホストにこれら近赤外発光が期待できる発光中心元素を添加する事で、どの元素が、最も強い近赤外シンチレーションを示すかを定める事も目的の一つである。

3.2 希土類添加 $YAlO_3$ 単結晶サンプルの作製

表 3.1 に作製した希土類添加 $YAlO_3$ サンプルの呼称、目的組成および焼結体組成を示す。原料粉末として Y_2O_3 (99.99%, Furuuchi Chemical)、 Al_2O_3 (99.99%, High Purity Chemicals)、 Nd_2O_3 (99.99%, Rare Metallic)、 Yb_2O_3 (99.99%, Nippon Yttrium)、 Er_2O_3 (99.99%, Furuuchi Chemical)、 Pr_6O_{11} (99.99%, Mitsuwa's Pure Chemicals)、 Ho_2O_3 (99.99%, Furuuchi Chemical)、 Tm_2O_3 (99.99%, Furuuchi Chemical)を使用した。表に示す焼結体組成比で混合した後、電気炉で焼結を行うことでセラミックス棒を得た。このセラミックス棒を用いてランプ集光式 FZ 法による単結晶育成を行った。本組成では希土類は Y サイトを一部置換すると期待されるため、希土類発光中心の濃度は、Y に対して仕込み組成で 1 mol%とした。

希土類添加 $YAlO_3$ 単結晶の合成直後の平均的な大きさは、 $\varnothing 3-4$ mm \times 15-20 mm であった。作製したサンプルはクラックが多かったため切断加工を行わず、図 3.1 に示すように砕いて小さくした後、機械研磨によって鏡面研磨を施した。Non-dope $YAlO_3$ 、Yb: $YAlO_3$ 、Er: $YAlO_3$ および Tm: $YAlO_3$ 単結晶サンプルは無色透明であり、Pr: $YAlO_3$ および Ho: $YAlO_3$ 単結晶サンプルは褐色透明、Nd: $YAlO_3$ 単結晶サンプルは薄い紫色でクラックが多く、図中の背景の様子が確認できなかった。一般的にクラックは透光性や発光強度の減少を引き起

こす、放射線治療や廃炉措置など高線量場での応用を想定した際はシンチレータのシグナル強度が飽和することを防ぐために 1 mm 程度以下の大きさのシンチレータを用いるなど、近赤外シンチレータの応用においては主に微細な結晶が利用されると考えられる。クラックが発生しやすい組成でも微細な結晶を切り出すことは可能であり、実用化に影響はないと考えられる。

図 3.2 は合成した希土類添加 $YAlO_3$ 単結晶サンプルの粉末 XRD パターンを示している。すべてのサンプルにおいて、斜方晶系 $Pnma$ 空間群に属するペロブスカイトの回折ピークが支配的であり、当該 XRD 測定における検出限界内で、目的物の単相であることが確認できた。

表 3.1 合成した希土類添加 $YAlO_3$ 単結晶サンプルの組成。

呼称	目的組成	焼結体組成	焼結温度	焼結時間
Non-dope $YAlO_3$	$YAlO_3$	$Y_2O_3 : Al_2O_3$ =100 : 100	1050°C	8
Nd: $YAlO_3$	$(Nd_{0.01}Y_{0.99})AlO_3$	$Nd_2O_3 : Y_2O_3 : Al_2O_3$ =1 : 99 : 100	1050°C	8
Yb: $YAlO_3$	$(Yb_{0.01}Y_{0.99})AlO_3$	$Yb_2O_3 : Y_2O_3 : Al_2O_3$ =1 : 99 : 100	1050°C	8
Er: $YAlO_3$	$(Er_{0.01}Y_{0.99})AlO_3$	$Er_2O_3 : Y_2O_3 : Al_2O_3$ =1 : 99 : 100	1050°C	8
Pr: $YAlO_3$	$(Pr_{0.01}Y_{0.99})AlO_3$	$Pr_6O_{11} : Y_2O_3 : Al_2O_3$ =1 : 297 : 300	1050°C	8
Ho: $YAlO_3$	$(Ho_{0.01}Y_{0.99})AlO_3$	$Ho_2O_3 : Y_2O_3 : Al_2O_3$ =1 : 99 : 100	1050°C	8
Tm: $YAlO_3$	$(Tm_{0.01}Y_{0.99})AlO_3$	$Tm_2O_3 : Y_2O_3 : Al_2O_3$ =1 : 99 : 100	1050°C	8

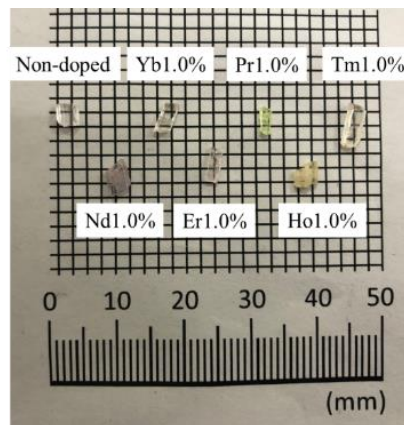


図 3.2 作製した YAlO_3 サンプルの外観 (切断、研磨後)。

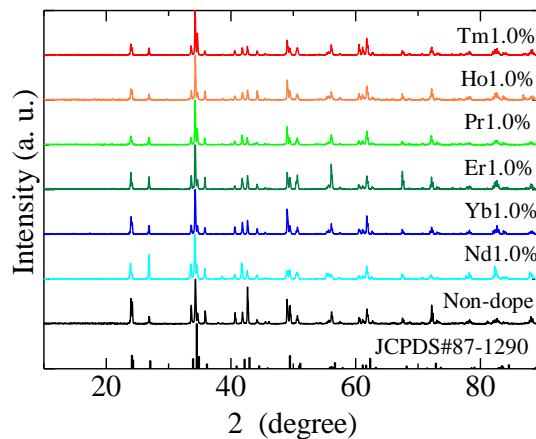


図 3.3 作製した希土類添加 YAlO_3 サンプルの粉末 XRD パターン。リファレンスとして YAlO_3 の回折ピーク [6] を示す。

3.3 希土類添加 YAlO_3 単結晶の光学特性

図 3.3 に 250 nm から 850 nm までの拡散透過率スペクトルを示す。サンプルごとに透過率に差は見られ、紫外可視領域において 20–80% 程度の透過率を示した。透過率に差が見られる原因としてクラックに起因した光の反射や吸収が考えられ、誘電率や透磁率等の物性値の差ではない。いずれのサンプルも 300 nm 付近で透過率が急激に減少している。既報によれば YAlO_3 のバンドギャップは約 5.5 eV [7] であるため、妥当な結果が得られていると思われる。サンプルによって多少の差はあるが、250–300 nm 前後のブロードな吸収帯は、恐らく酸素欠損によるものと考えられる [8]。また Yb を除く希土類を添加したサンプルにはそれぞれ添加した希土類イオンの 4f-4f 遷移による特徴的なライン状の吸収帯が観測された [9–13]。Yb を添加したサンプルに関しては吸収帯を確認できなかったが、これは Yb^{3+} による吸収が 190–250 nm にあるため、母材のバンドギャップエネルギーと重複してしまったためであると考えられる。

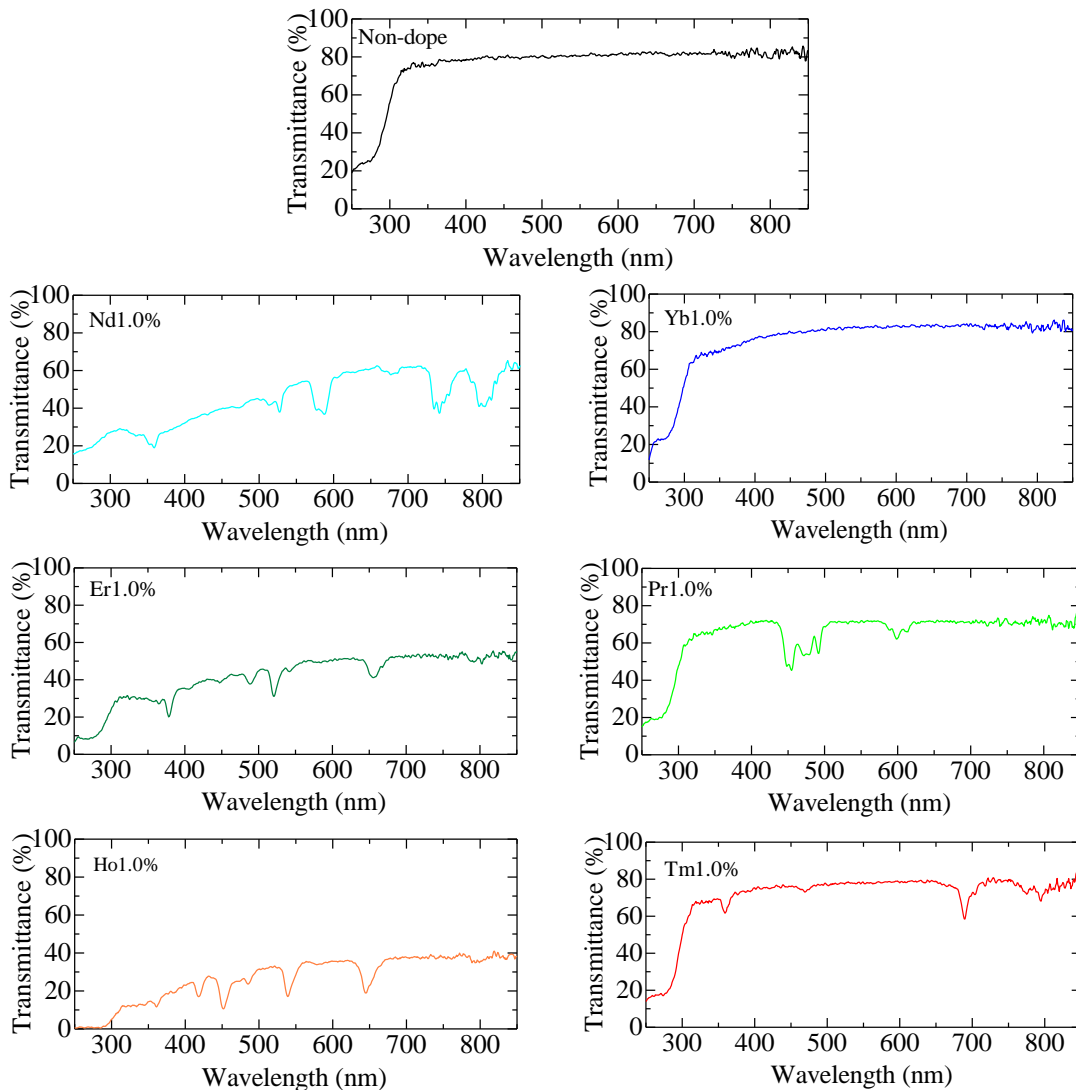


図 3.4 作製した希土類添加 YAlO₃ サンプルの拡散透過率。

図 3.4 に各サンプルの PL 励起/蛍光マップを示す。Nd、Er、Pr、Ho、Tm を添加した YAlO₃ 単結晶サンプルは、近赤外領域において発光を確認することが出来た。1.3.1 で述べたように、シンチレーション発光強度は大まかに、ホストから発光中心へのエネルギー輸送効率と発光中心での効率の積に比例する。そのため少なくとも発光中心の励起準位に励起電子がある状況からの発光（フォトルミネッセンスの励起・緩和過程で近似できる）が強くなければ、シンチレーションの発光強度もあまり大きくはならないと予想される。また先述したように、フォトルミネッセンス量子収率は、正にこの発光中心での効率そのものである。以下、評価した各発光スペクトルの特徴に関して述べる。

Nd:YAlO₃ は 350–800 nm の広い範囲において多数の励起ピークが存在し、850–900、1050–1100、1320 nm 付近に Nd³⁺ の 4f-4f 遷移 ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 、 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 、 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) に

由来する発光が観測された[14,15]。このうち特に 1064 nm 前後の波長は、レーザー用として有名であり、Nd:YAG レーザー等で利用される発光である[16]。

Yb:YAlO₃ はマップ上には蛍光ピークが確認できなかった。その原因として、PL 励起/蛍光マップでは励起光の範囲が装置の仕様上 250–850 nm であるのに対し、Yb³⁺の励起波長は 980 nm 付近にあり、Yb:YAlO₃ サンプルに適切な励起光を照射することが出来なかったことが挙げられる[17]。

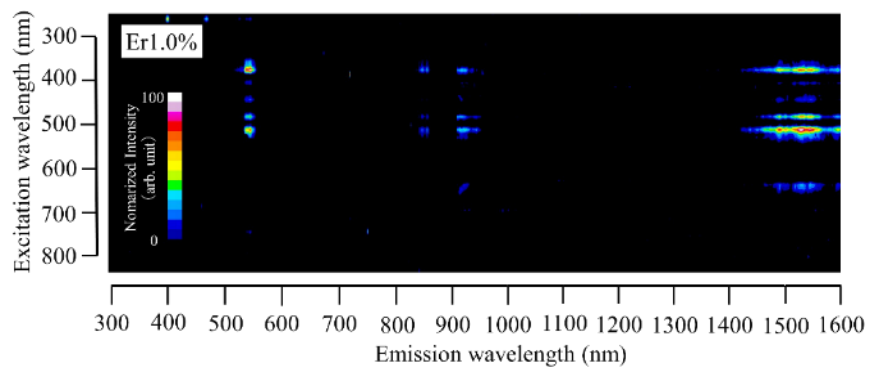
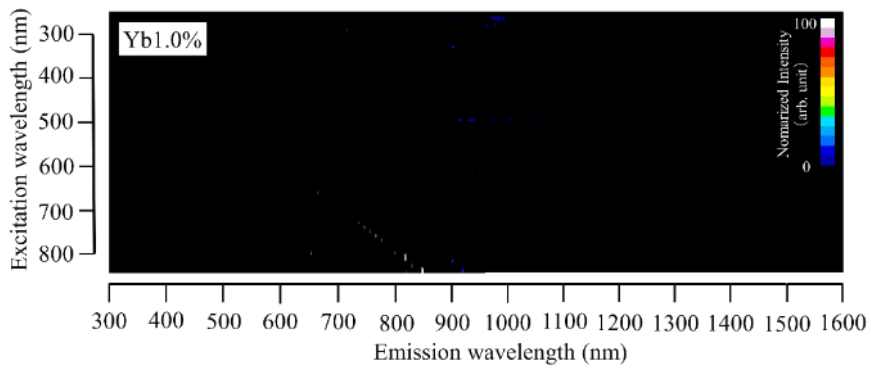
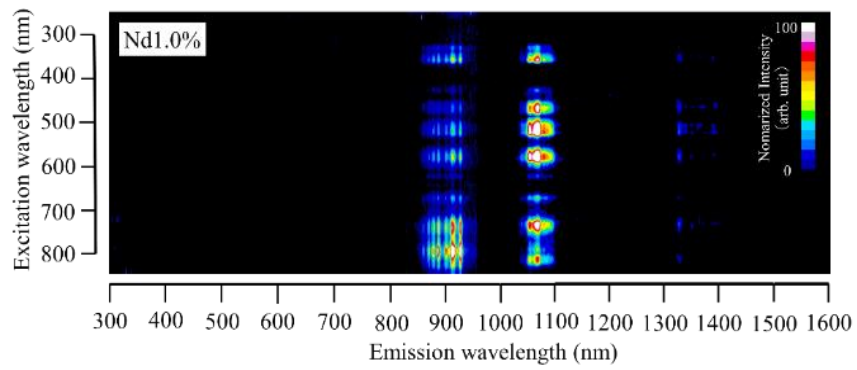
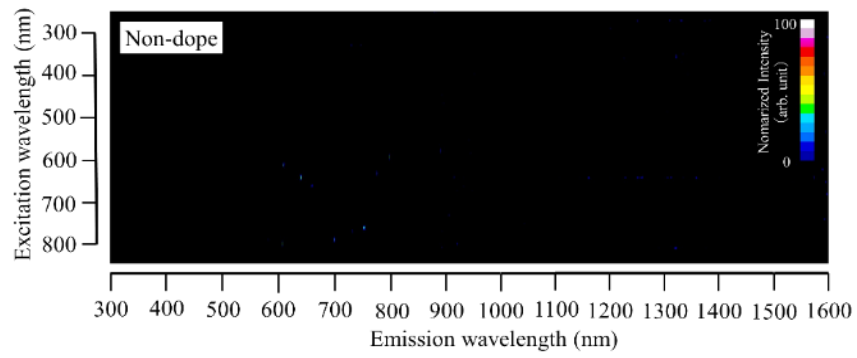
Er:YAlO₃ は 350、490、510 nm 付近の励起波長において 850、920、1450–1600 nm に Er³⁺の 4f-4f 遷移 (⁴S_{3/2}→⁴I_{13/2}、⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2}、⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}) に由来する発光を確認できた[18–20]。Er³⁺の発光においては、特に 1550 nm 近傍のものが通信用途においてよく用いられている[21]。

Pr:YAlO₃ は 450 nm 付近の励起波長において 750 nm に Pr³⁺の 4f-4f 遷移 (³P₀→³F₄) 由来の発光を示した[22,23]。Pr:YAlO₃ の発光は、近赤外域 (λ>650 nm) ではあるが、ほぼ赤色域に近いため、本研究で想定するような応用に用いるのは難しい可能性がある。

Ho:YAlO₃ は 420、460 nm 付近の励起波長において 1100–1200 nm に Ho³⁺の 4f-4f 遷移 (⁵F₆→⁵I₈)由来の発光を示した[24,25]。Ho³⁺の発光は、アイセーフレーザー用の 2 μm 近傍のものが有名であるが、本計測では計測限界波長を超えており、観測できなかった[26]。

Tm:YAlO₃ は 700、790 nm 付近に励起ピークが存在し、Tm³⁺の 4f-4f 遷移 (³H₄→³H₆) に由来する発光を 800 nm 付近に観測された[27]。Tm³⁺の発光も、Er³⁺と同様に、1.4–1.6 μm 帯の通信用への応用が期待されていたが、観測されなかった[28]。

これらの中で、近赤外領域において発光が確認出来た 5 種のサンプル (Nd、Er、Pr、Ho、Tm) に関しては、800–1700 nm の範囲で量子収率を測定した。その結果を表 3.2 に示す。結果として Nd を添加したサンプルが 94.5%と最も高い量子収率を示していた。



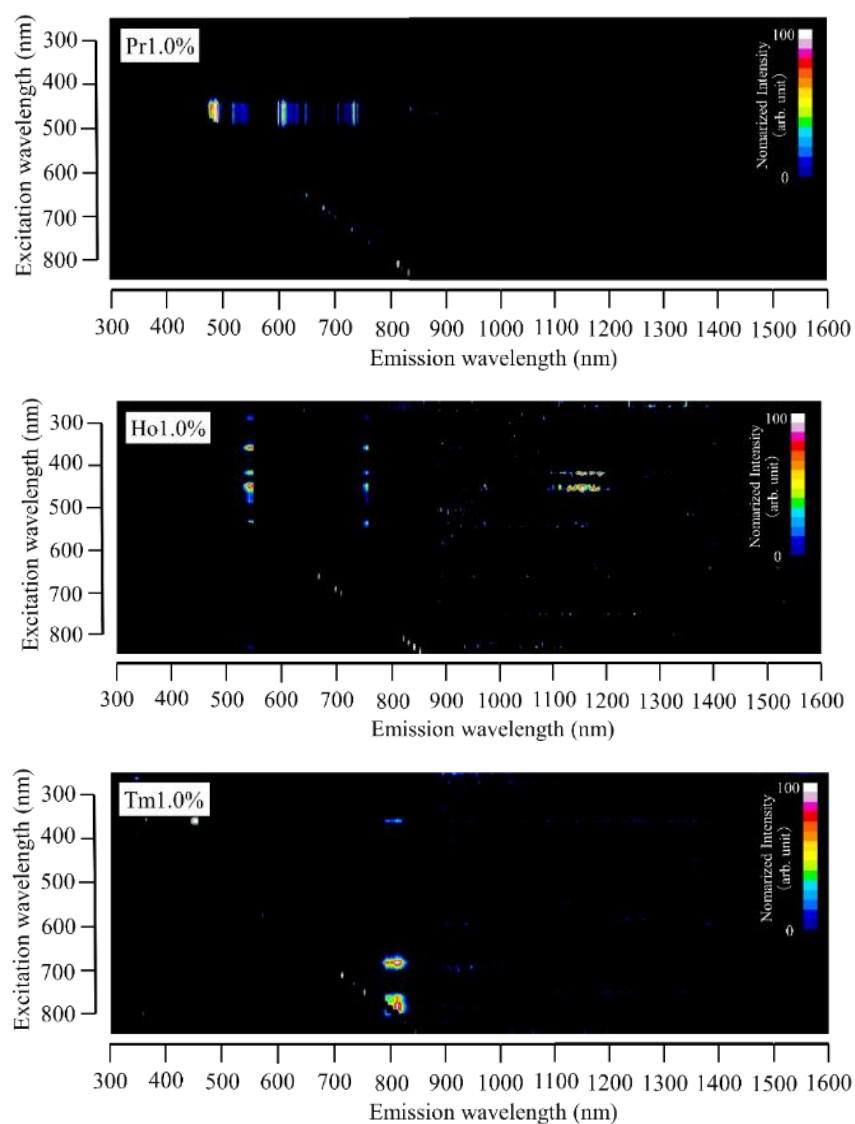


図 3.5 作製した YAlO₃ サンプルの PL 励起/蛍光マップ。縦軸は励起波長、横軸は発光波長、色は強度を示す。

表 3.2 希土類添加 YAlO₃ 単結晶サンプルの近赤外域における発光量子収率。

呼称	量子収率 (%)
YAlO ₃	-
Nd:YAlO ₃	94.5
Yb:YAlO ₃	-
Er:YAlO ₃	87.9
Pr:YAlO ₃	40.5
Ho:YAlO ₃	25.9
Tm:YAlO ₃	56.9

図 3.5 には近赤外域で発光が確認できた Nd、Er、Pr、Ho、Tm を添加した YAlO₃ 単結晶サンプルの PL 減衰曲線を示している。励起波長およびモニタリング波長は PL 励起/蛍光マップの結果から適切な光学フィルターを用いて選択しており、図中に示してある。いずれのサンプルの PL 減衰曲線も 1 つの指数関数で近似することができ、図中に示す結果となった。1 つの指数関数を仮定してよく再現できたことと、過去に報告されている希土類イオンの 4f-4f 遷移に由来する発光の減衰時定数と似た値を示していたことから、添加した希土類イオンの 4f-4f 遷移による発光だと考えられる [23,29-32]。

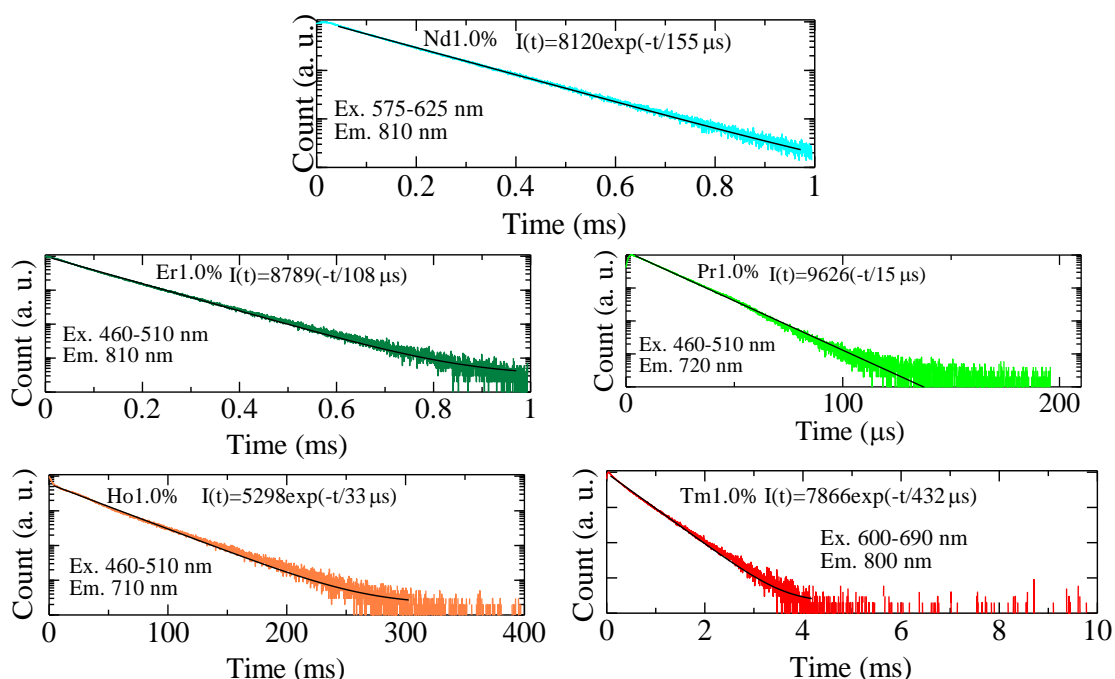


図 3.6 作製した YAlO₃ サンプルの PL 減衰曲線。Ex はバンドパスフィルターを用いた励起波長、Em は観測波長を示し、単一の指数関数で近似した際の結果を式で示した。

3.4 希土類添加 YAlO₃ 単結晶のシンチレーション特性

前セクションでは、フォトルミネッセンスの結果を示したが、これはシンチレーションとはスペクトル的に異なっている場合もある。そこで実際の応用を考慮し、シンチレーション発光スペクトルを調べた。図 3.6 に希土類添加 YAlO₃ 単結晶に X 線を照射した際の紫外から近赤外域におけるシンチレーションスペクトルを示す。

Non-dope YAlO₃ 単結晶サンプルにおいて 300 nm 付近と 700 nm 付近にブロードな発光が観察され、これら二つの発光は既報により異なる格子欠陥種による発光だと考えられる [33,34]。

Nd : YAlO₃ 単結晶サンプルは紫外から可視の範囲で様々な発光スペクトルが確認できたが、いずれも既報より Nd³⁺ イオンの 4f-4f 遷移に起因するものだと考えられる [35,36]。

放射線励起時のシンチレーションにおいても、レーザーで有名な 1064 nm 近傍の輝線の発光強度が最も高かった。

Yb:YAlO₃ は 300–450 nm 付近と 1000 nm 付近に発光が確認できた。300–450 nm 付近のブロードな発光は既報より電荷移動状態の Yb²⁺ から Yb³⁺ の基底状態への荷移動遷移の発光によるものである [37]。また 1000 nm 付近確認できる発光ピークはレーザー分野などで用いられている Yb³⁺ の 4f-4f 遷移に起因する発光だと考えられる [38]。

Er:YAlO₃、Pr:YAlO₃、Ho:YAlO₃ および Tm:YAlO₃ も Nd:YAlO₃ と同様に紫外から近赤外域の広い範囲において発光ピークが確認でき、いずれも添加した希土類イオンの 4f-4f 遷移におけるものだと考えられる [23,27,39–43]。また発光波長はおおむねフォトルミネッセンスの結果と一致していた。Pr:YAlO₃ に関しては 1250 nm 付近に同定できないピークを確認したが、これは Pr³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する 620 nm の発光が回折されて表れたものと思われる。

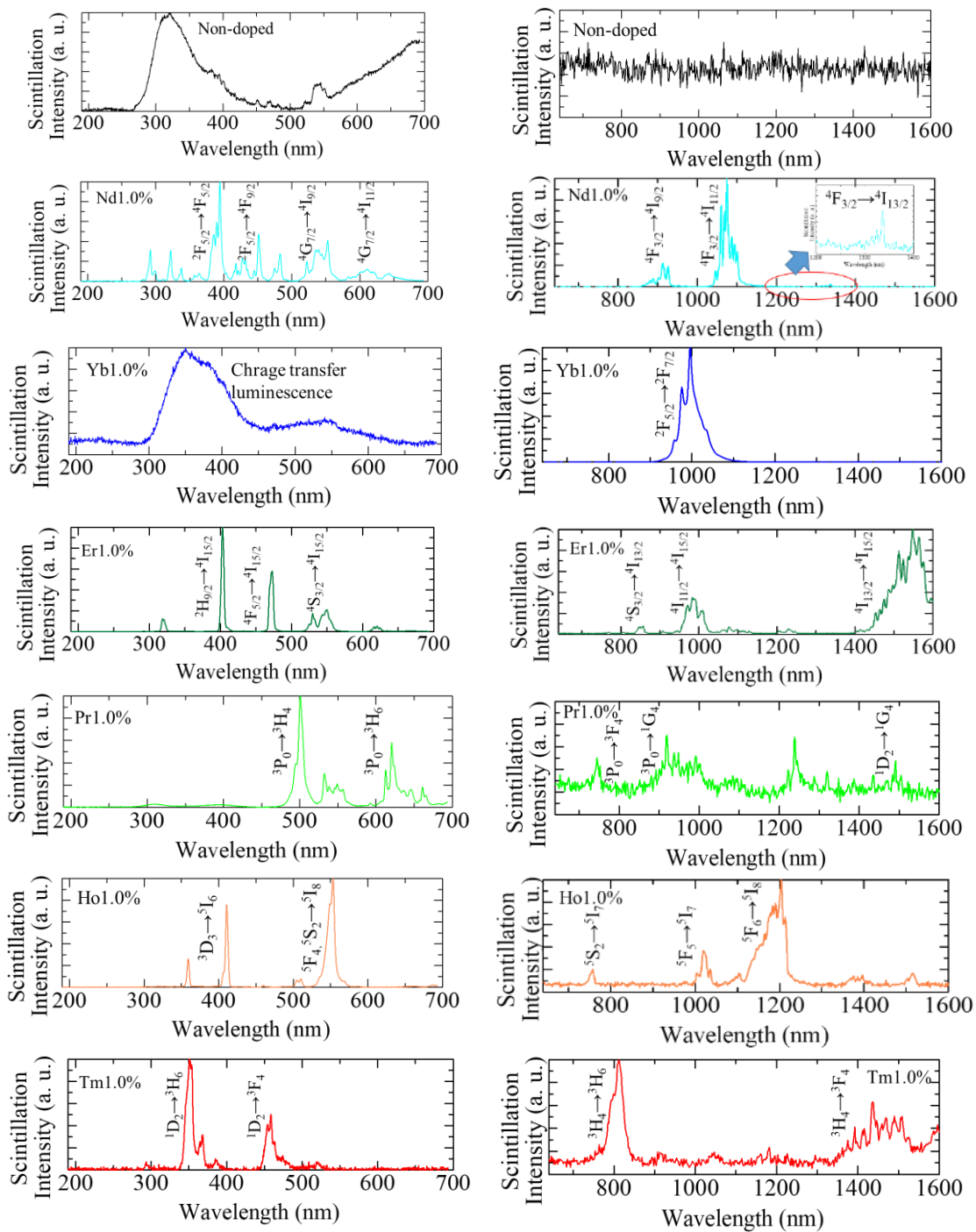


図 3.7 X 線照射時の希土類添加 YAlO₃ 単結晶サンプルのシンチレーションスペクトル。上から順に Non-doped、Nd、Yb、Er、Pr、Ho、Tm 添加 YAlO₃ であり、それぞれ左に紫外可視 (200–700 nm)、右に近赤外 (650–1600 nm) のスペクトルである。

近赤外領域でシンチレーション発光が確認できたサンプルに対して、X 線を照射した際のシンチレーション減衰時間を測定し、得られた減衰曲線を図 3.7 に示す。Non-doped YAlO₃ 単結晶サンプルから得られた減衰曲線は 3 つの指数関数の和で近似することができ

た。1成分目はIRF成分だと考えられ、2成分目、3成分目が格子欠陥の発光によるものだと考えられる。IRF成分に関しては、様々な要因による微弱な発光が混ざり合ったものだと考えられている。パルス X 線による光電子増倍管の光電面の直接励起、偶発的にタイミングウィンドウ内に入った熱電子ノイズ、サンプル設置場所近傍の治具による微弱な発光などが考えられ、典型的にはスパイク状の高速な成分として観測される。IRFは主となる信号強度が十分に強ければ埋もれて観測できないが、Non-dope YAlO₃のように、主となる信号が弱い場合は、明瞭に観測される。

希土類添加サンプルの減衰曲線に関して、Ho:YAlO₃サンプルは1つの指数関数、他のサンプルは2つの指数関数の和で近似できた。Nd:YAlO₃、Er:YAlO₃、Tm:YAlO₃サンプルは1成分目がIRF成分、2成分目がそれぞれのPL減衰時定数と値が近いこと Nd³⁺、Er³⁺、Tm³⁺の4f-4f遷移に起因するものだと考えられる。Pr:YAlO₃単結晶サンプルは1成分目の値がPL減衰時定数と似ているため、Pr³⁺の4f-4f遷移に由来するもの、2成分目が格子欠陥による発光だと考えられる。Ho:YAlO₃の減衰曲線は1成分で近似でき、またPL減衰時定数と似ているため、Ho³⁺の4f-4f遷移によるものだと考えられる。

実際の線量応答特性に用いる発光は、より長波長の成分も含むため、減衰時定数はより遅くなると予想される。しかしながら第二章で述べたよう、検出器の感度限界により、その波長域の減衰時定数を計測する事はできない。そこで発光メカニズムが同じ場合（本研究では全て4f-4f遷移）、シンチレーション発光波長 λ とシンチレーション減衰時定数 τ には、実験的には概ね $\tau \propto \lambda^{2.2}$ の関係がある事から、どの程度の値になるかを見積もった。そこで計測波長域の中心値（800 nm）の値が、観測された減衰時定数の値に対応すると仮定して、各サンプルの最も発光強度が高い波長での減衰時定数を見積もった。なお Pr、Tm に関しては、最大の発光強度を示す波長域が、ここで用いた光電子増倍管の感度波長内であるため、ここで実測された値が、そのまま実応用上の値であると思われる。また Yb に関しては、減衰時定数自体が観測出来なかったため見積もりは行わず、残りの Nd (1064 nm)、Er (1550 nm)、Ho (1200 nm) に対して、予想される値は 188 μ s、445 μ s、90 μ s であった。線量応答特性における計測時間が、実応用でも数十秒から数分であり、また本研究でも十秒の積算である事から、観測された減衰時定数との差は、概ね無視できると考えられる。

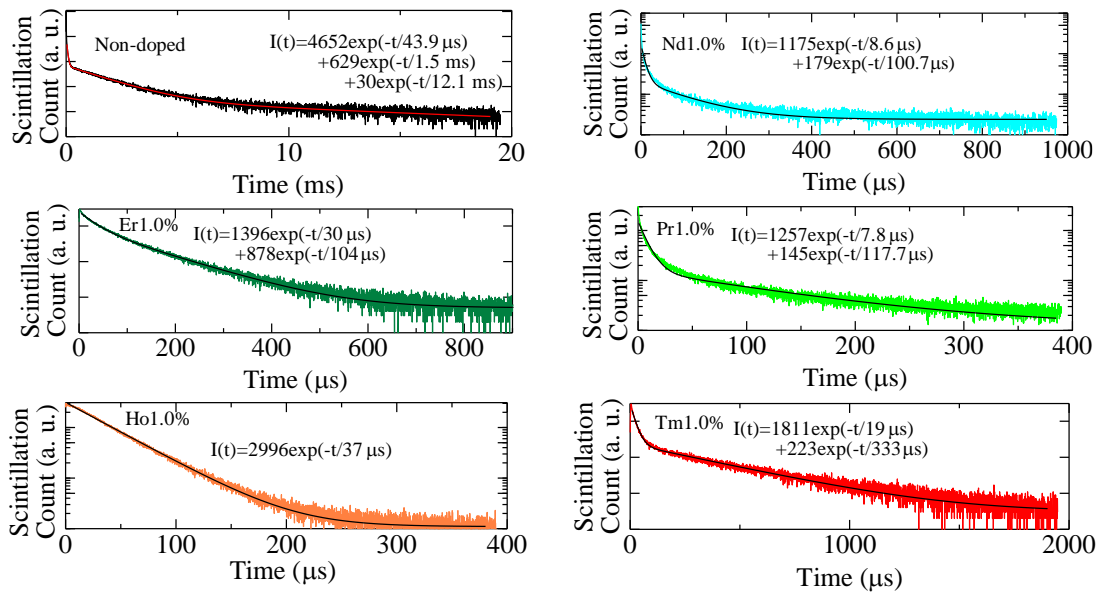


図 3.8 X 線照射時の希土類添加 YAlO₃ 単結晶サンプルのシンチレーション減衰曲線。実線はフィッティング関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

検出器の特性として、合成した各 YAlO₃ 単結晶に X 線を照射した際の線量率応答特性を測定した。本測定では X 線照射時の電流値の平均から、その前後 10 秒の電流値の平均をバックグラウンドとして引いた値を信号強度とし、さらにサンプルをつけずに同様に測定して得られた値を装置起因の定常ノイズとすることで、信号強度と装置起因の定常ノイズの差を計算し、最終的なシンチレーション信号強度として用いた。このような計算を行った理由としては、InGaAs 素子の暗電流ノイズの揺らぎが経時的に変化するため、測定直前/直後の値をバックグラウンドとして用いる方が、正確性が高いためである。なおバックグラウンドは、測定を行うような数十秒程度の間では、大きく変化しないが、数分から数十分では桁で変化する場合がある。なおこういった経時的なノイズ変化は InGaAs 素子を用いた全検出器で観測されており、特に InGaAs 素子を用いた実験系で減衰時定数をうまく観測できない主因である。さらにシステム全体として、読み出し系等のノイズも加わり、これらは定常的であるため、この値を定常ノイズとして差し引く必要がある。また X 線発生装置の出力の関係で下限は 0.006 Gy/h、上限は 60 Gy/h となっている。

測定した結果を図 3.8 に示す。結果として Nd:YAlO₃、Yb:YAlO₃、Er:YAlO₃ および Tm:YAlO₃ に関しては 0.006 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示し、次点で Pr:YAlO₃、Ho:YAlO₃ が 0.015 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示した。また Non-dope YAlO₃ についても 0.06 Gy/h–60 Gy/h の範囲で線量率応答特性を示しており、シンチレーションスペクトルでは確認できなかった発光を InGaAs PD が検出したことが考えられる。本装置はシンチレーションスペクトル検出器と異なり、分光を行っていないためサンプルの近赤外シンチレーション光に対する感度が高く、このような現象は起こりえる。これまで報告されている近赤外発光シンチレータのチャンピオンデータは、Pr 添加 Gd₂O₃S

の 0.8–7.2 Gy/h という結果であり、本計測ではこの下限を二桁程度超える感度を有していた[44]。

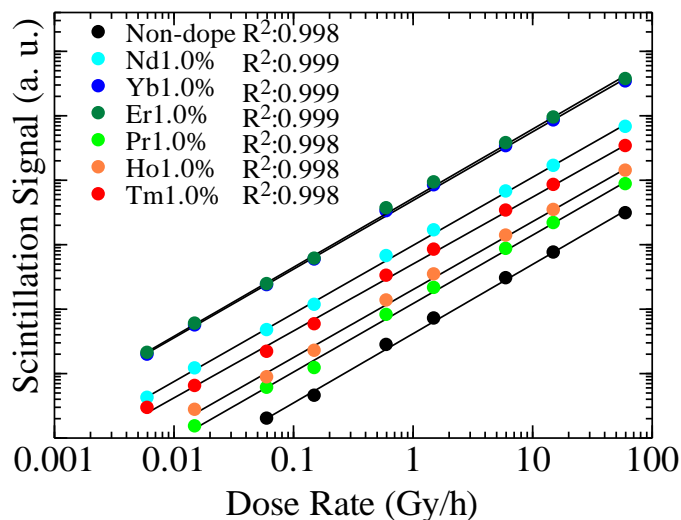


図 3.9 X 線照射時の希土類添加 YAlO₃ 単結晶サンプルの線量率応答特性。

3.5 希土類添加 GdAlO₃ 単結晶サンプルの作製

表 3.3 に作製した希土類添加 GdAlO₃ サンプルの呼称、目的組成および焼結体組成を示す。原料粉末として Gd₂O₃(99.99%, Furuuchi Chemical)、Al₂O₃(99.99%, High Purity Chemicals)、Nd₂O₃(99.99%, Rare Metallic)、Yb₂O₃(99.99%, Nippon Yttrium)、Er₂O₃(99.99%, Furuuchi Chemical)、Pr₆O₁₁(99.99%, Mitsuwa's Pure Chemicals)、Ho₂O₃(99.99%, Furuuchi Chemical)、Tm₂O₃(99.99%, Furuuchi Chemical)を使用した。表に示す焼結体組成比で混合した後、電気炉で焼結を行うことでセラミックス棒を得た。このセラミックス棒を用いてランプ集光式 FZ 法による単結晶育成を行った。本組成では希土類は Gd サイトを一部置換すると期待されるため、希土類の濃度は Gd に対して仕込み組成で 1 mol%とした。

希土類添加 GdAlO₃ 単結晶の合成直後の平均的な大きさは、Ø3–4 mm×15–20 mm であった。作製したサンプルは図 3.9 に示すように Ø3 mm×1.5 mm の大きさを有する小片に加工した後、上下平面部を機械研磨によって鏡面研磨を施した。

Non-dope GdAlO₃ は加工の際にクラックが多く発生してしまい、不透明である。Yb:GdAlO₃、Tm:GdAlO₃ 単結晶サンプルは無色透明、Er:GdAlO₃、Ho:GdAlO₃ は褐色透明、Nd:GdAlO₃ は薄い赤色透明である。

図 3.10 は合成した希土類添加 GdAlO₃ 単結晶サンプルの粉末 XRD パターンを示している。すべてのサンプルにおいて、斜方晶系 *Pnma* 空間群に属するペロブスカイトの単一の回折ピークが支配的であり、目的物の単相であることが確認できた。

表 3.3 合成した希土類添加 GdAlO₃ 単結晶サンプルの組成。

呼称	目的組成	焼結体組成	焼結温度	焼結時間
Non-dope GdAlO ₃	GdAlO ₃	Gd ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ =100 : 100	1000°C	8
Nd:GdAlO ₃	(Nd _{0.01} Gd _{0.99})AlO ₃	Nd ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ =1 : 99 : 100	1000°C	8
Yb:GdAlO ₃	(Yb _{0.01} Gd _{0.99})AlO ₃	Yb ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ =1 : 99 : 100	1000°C	8
Er:GdAlO ₃	(Er _{0.01} Gd _{0.99})AlO ₃	Er ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ =1 : 99 : 100	1000°C	8
Pr:GdAlO ₃	(Pr _{0.01} Gd _{0.99})AlO ₃	Pr ₆ O ₁₁ : Gd ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ =1 : 297 : 300	1000°C	8
Ho:GdAlO ₃	(Ho _{0.01} Gd _{0.99})AlO ₃	Ho ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ =1 : 99 : 100	1000°C	8
Tm:GdAlO ₃	(Tm _{0.01} Gd _{0.99})AlO ₃	Tm ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : Al ₂ O ₃ =1 : 99 : 100	1000°C	8

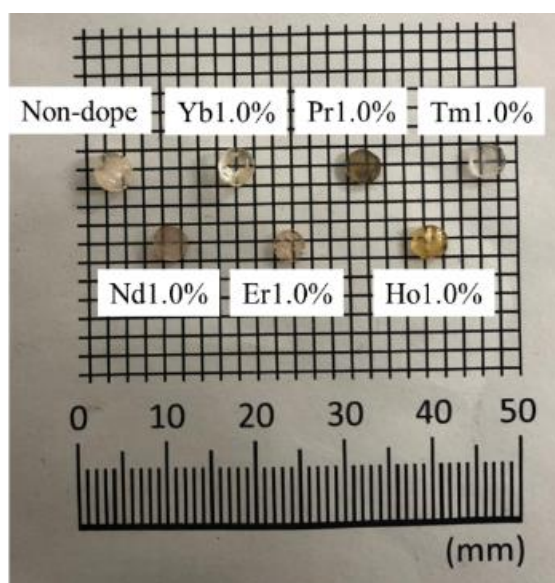


図 3.10 作製した GdAlO₃ サンプルの外観図 (切断、研磨後)。

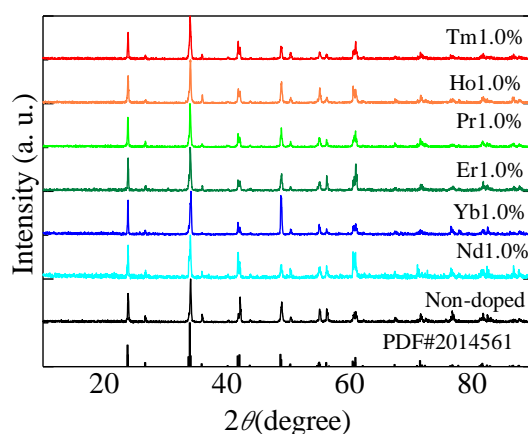


図 3.11 作製した希土類添加 GdAlO₃ サンプルの粉末 XRD パターン。リファレンスとして GdAlO₃ の回折ピーク [45] を示す。

3.6 希土類添加 GdAlO₃ 単結晶の光学特性

図 3.3 に 250 nm から 850 nm までの拡散透過率スペクトルを示す。サンプルごとに透過率に差は見られ、紫外可視領域において 20–80% 程度の透過率を示しており、希土類添加 YAlO₃ 単結晶と同様に希土類イオンの 4f-4f 遷移による吸収が確認できた [9–13]。透過率に差が見られる原因としてクラックに起因した光の反射や吸収が考えられ、誘電率や透磁率等の物性値の差ではない。いずれの GdAlO₃ 単結晶サンプルも YAlO₃ 単結晶サンプルと同様に 300 nm 付近で透過率が急激に減少している。既報によれば GdAlO₃ のバンドギャップは約 5.7 eV [46] であり、Non-dope GdAlO₃ サンプルで透過率がほぼ 0% に達するのが約 250 nm であることから、妥当な結果が得られていると思われる。250–300 nm にかけて透過率が低くなっている原因は、YAlO₃ の場合と同様に、酸素欠損による可能性が考えられる。加えて、Gd³⁺ の 4f-4f 遷移に起因する吸収は、約 270 nm に現れる事が知られており、幾つかのサンプルにおいてはこの吸収線を確認する事が出来る [47]。

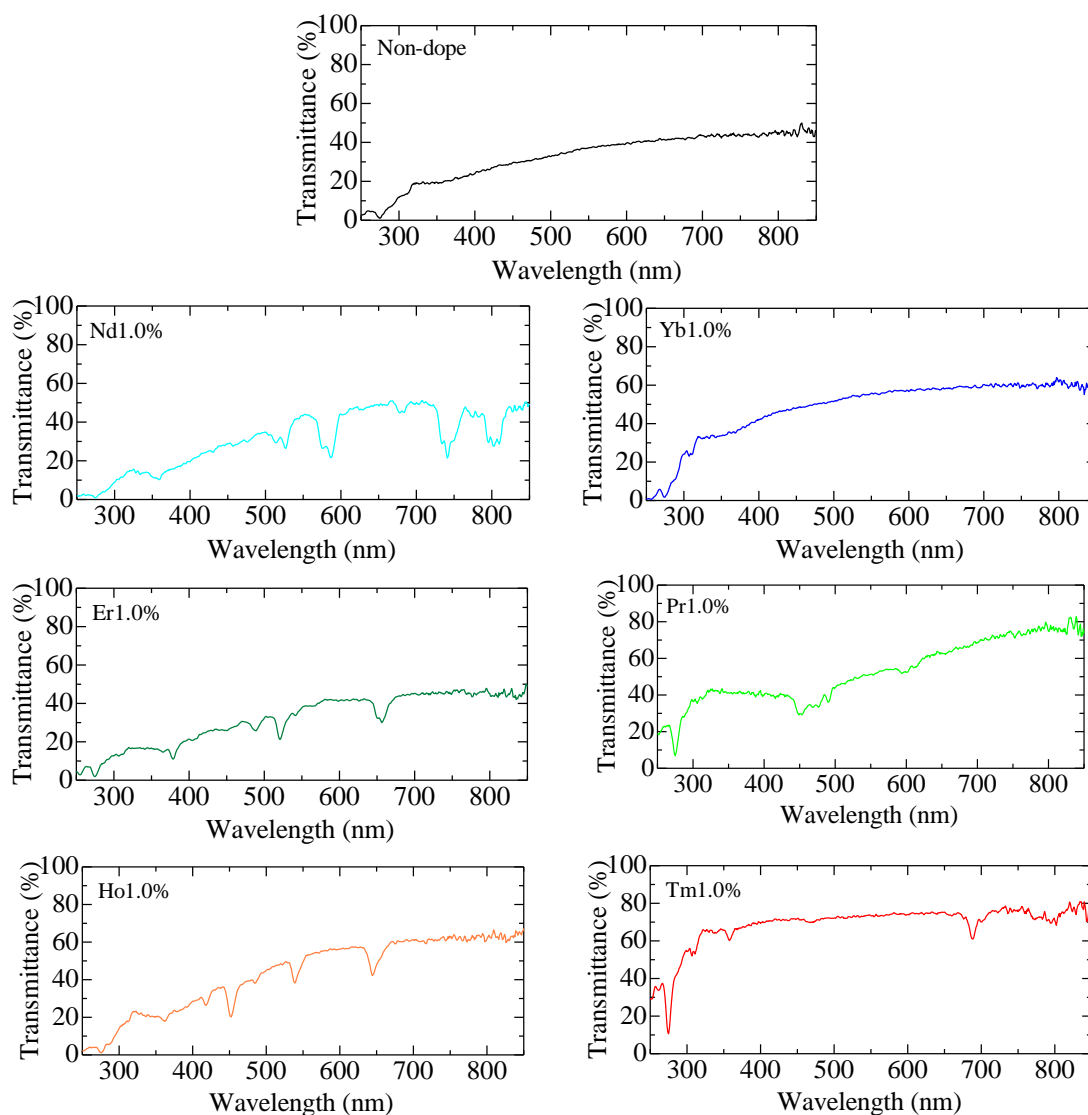


図 3.12 作製した希土類添加 GdAlO₃ サンプルの拡散透過率スペクトル。

図 3.4 に希土類添加 GdAlO₃ 単結晶サンプルの PL 励起/蛍光マップを示す。Nd、Er、Ho、Tm を添加したサンプルは 700–1600 nm の近赤外領域において発光を確認することが出来た。

Nd:GdAlO₃ は 350–800 nm の広い範囲において励起ピークが存在し、850–900、1050–1100 nm 付近に Nd³⁺ の 4f-4f 遷移 ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 、 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) に由来する発光が観測され [14,15]、このうち特に 1064 nm 前後の波長は、レーザー用として有名であり、Nd:YAG レーザー等で利用される発光である [16]。

Yb:GdAlO₃ は Yb:YAlO₃ と同様にマップ上には蛍光ピークが確認できなかった。これは Yb³⁺ の強い励起帯は約 970 nm であるため、測定装置の感度範囲外であるためである。

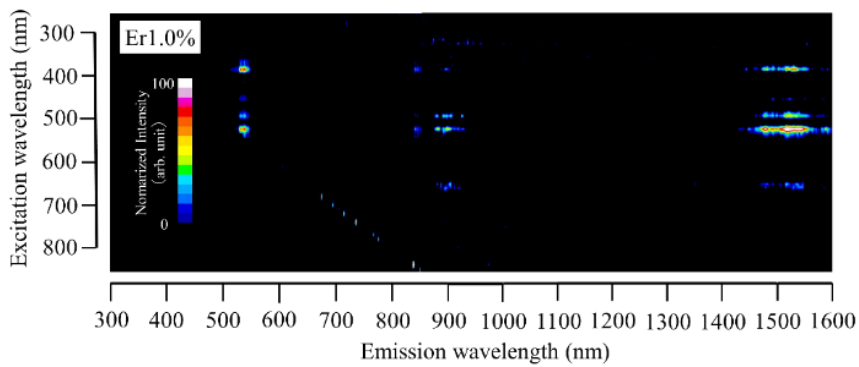
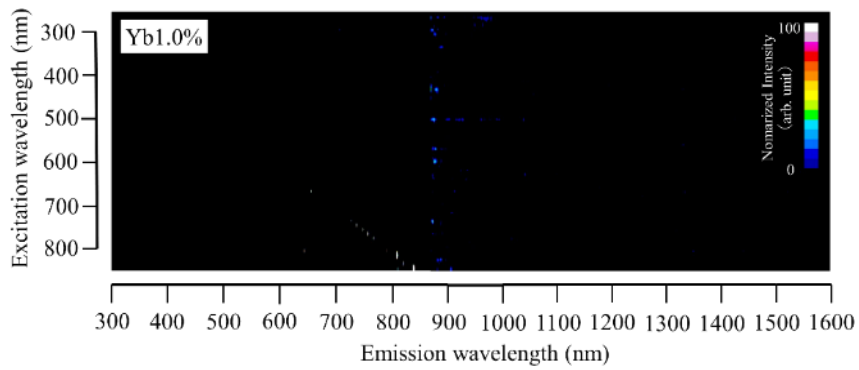
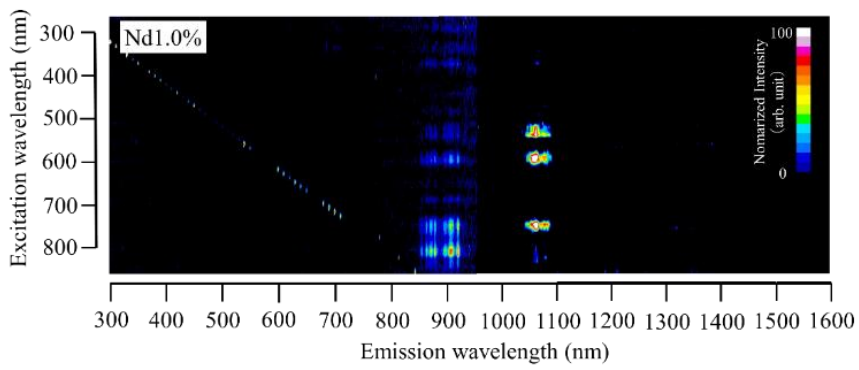
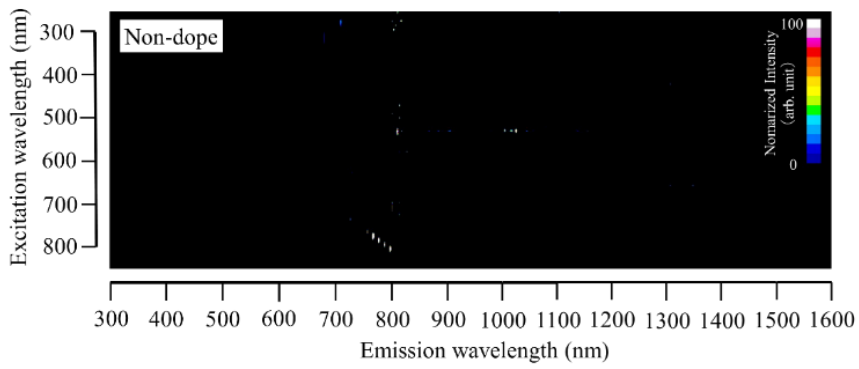
Er:GdAlO₃ は 380、490、510 nm 付近の励起波長において 850、920、1450–1600 nm に Er³⁺ の 4f-4f 遷移 (⁴S_{3/2}→⁴I_{13/2}、⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2}、⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}) に由来する発光を確認できた [18–20]。このなかでも 1550 nm 付近の波長は通信用途においてよく用いられている [21]。

Pr:GdAlO₃ は Pr:YAlO₃ と異なりマップ上に蛍光ピークが確認できなかった。原因として発光中心元素がホスト材料中に置換固溶しなかったことや、ホスト材料から発光中心へのエネルギー輸送効率が悪かった影響などで輻射遷移がほとんど起こらなかったことが考えられる。

Ho:GdAlO₃ は 460、510 nm 付近の励起波長において 1100–1200 nm に Ho³⁺ の 4f-4f 遷移 (⁵F₆→⁵I₈) 由来の発光を示した [24,25]。本計測では観測できない波長ではあるが、Ho³⁺ の発光は、アイセーフレーザ用の 2 μm 近傍のものが有名である。

Tm:GdAlO₃ は 700、790 nm 付近に励起ピークが存在し、Tm³⁺ の 4f-4f 遷移 (³H₄→³H₆) に由来する発光を 800 nm 付近に観測された [27]。この計測では観測できなかったが、Tm³⁺ の発光も Er³⁺ と同様に 1.4–1.6 μm 付近の発光が通信用への応用が期待されている [28]。

近赤外領域において発光が確認出来た 4 種のサンプルについて 700–1700 nm の範囲で量子収率を測定した。その結果を表 3.2 に示す。結果として Nd を添加したサンプルが 88.2% と最も高い量子収率を示していた。YAlO₃ と比べた場合、全般に量子収率が漸減した。これは冒頭に記したよう、多くの場合では、発光に関連する準位を持つホストは、発光中心の発光効率を低減させる場合が多いため、その傾向が表れたためと考えられる。



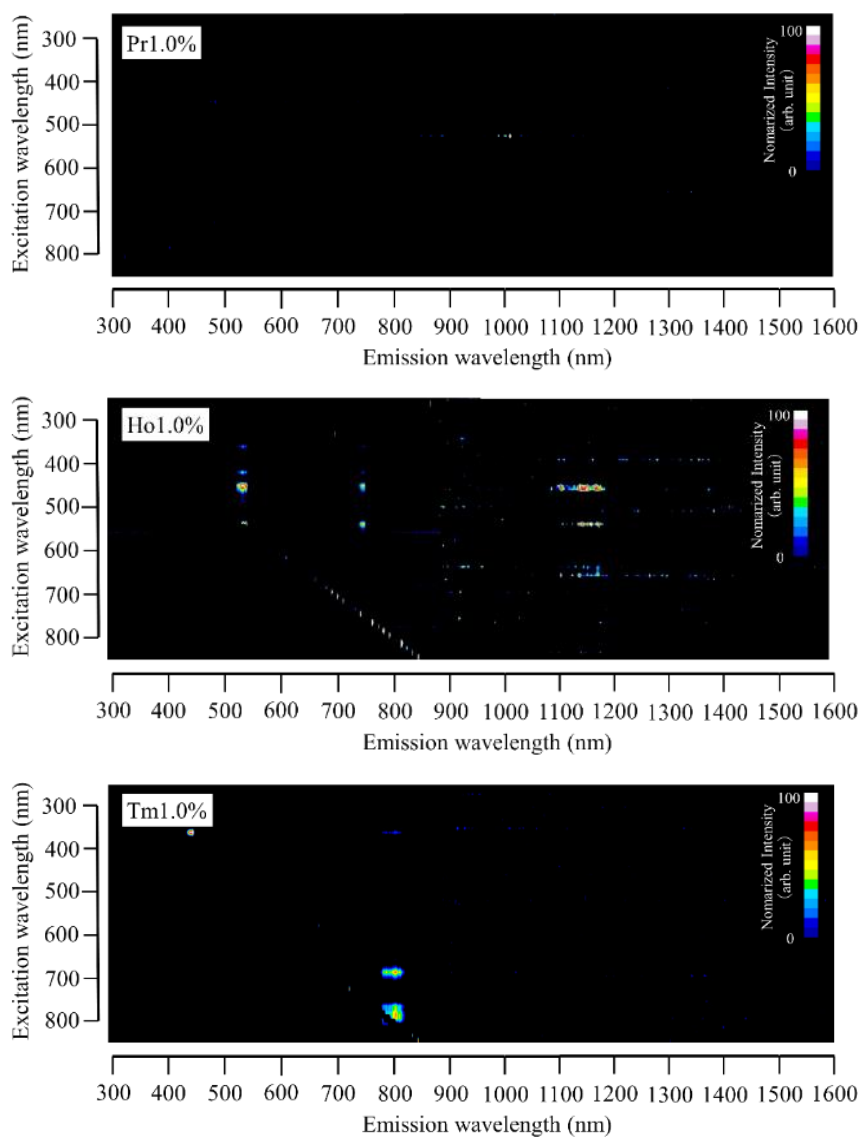


図 3.13 作製した GdAlO_3 サンプルの PL 励起/蛍光マップ。縦軸は励起波長、横軸は蛍光波長、色は強度を示す。

表 3.4 希土類添加 GdAlO_3 単結晶サンプルの近赤外域における発光量子収率。

呼称	量子収率 (%)
GdAlO_3	-
$\text{Nd}:\text{GdAlO}_3$	88.2
$\text{Yb}:\text{GdAlO}_3$	-
$\text{Er}:\text{GdAlO}_3$	76.9
$\text{Pr}:\text{GdAlO}_3$	-
$\text{Ho}:\text{GdAlO}_3$	21.6
$\text{Tm}:\text{GdAlO}_3$	27.8

図 3.5 には近赤外域で発光が確認できた Nd、Er、Ho、Tm を添加した GdAlO₃ 単結晶サンプルの PL 減衰曲線を示している。励起波長およびモニタリング波長は PL 励起/蛍光マップの結果から適切な光学フィルターを用いて選択しており、図中に示してある。いずれのサンプルの PL 減衰曲線も 1つの指数関数で近似することができ、図中に示す結果となった。得られた指数関数が 1つであったことから添加した希土類イオンの 4f-4f 遷移による発光だと考えられる [23,29-32]。YAlO₃ の場合と比較し、おおむね同じ発光中心においては同程度の減衰時定数が観測された。

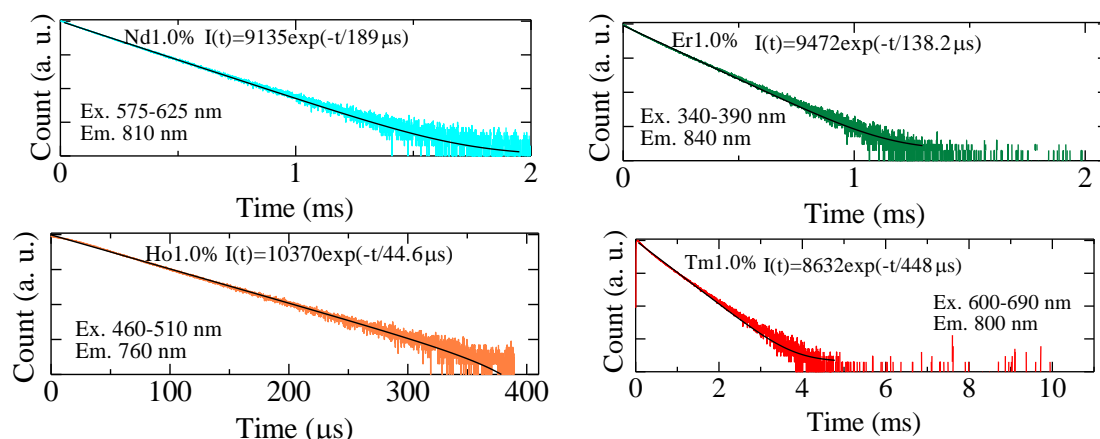


図 3.14 作製した GdAlO₃ サンプルの PL 減衰曲線。Ex はバンドパスフィルターを用いた励起波長、Em は観測波長を示し、単一の指数関数で近似した際の結果を式で示した。

3.7 希土類添加 GdAlO₃ 単結晶のシンチレーション特性

YAlO₃ の場合と同様に、フォトルミネッセンスは必ずしも応用上の特性を反映しないため、放射線による励起時のシンチレーションスペクトルを調査した。図 3.6 に希土類添加 GdAlO₃ 単結晶に X 線を照射した際の紫外から近赤外域におけるシンチレーションスペクトルを示す。

Non-dope GdAlO₃ 単結晶サンプルは 600 nm 付近と 700 nm 付近に発光ピークが観察され、これら二つの発光はそれぞれ Gd³⁺ の 4f-4f 遷移に由来するもの [48] と Al₂O₃ 粉末に混入していた Cr³⁺ の 3d-3d 遷移によるものと考えられる [49]。同じ Al₂O₃ 粉末を用いながら、YAlO₃ の場合に観測されなかった理由としては、Cr³⁺ の励起帯が 600 nm 近傍にある事が多いため、Gd³⁺ の 4f-4f 遷移による発光が、Cr³⁺ を励起した可能性が考えられる。他のサンプルにおいても、同様のメカニズムによって、Cr³⁺ の発光が観測されたと考えられる。

Nd : GdAlO₃ 単結晶サンプルでは紫外から可視の範囲で 400、420 nm 付近に Nd³⁺ の 4f-4f 遷移による発光、700 nm 付近に Cr³⁺ の 3d-3d 遷移による発光を確認した [49]。また近赤外域において 900、1060、1320 nm 付近に Nd³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する発光を確認で

きた[35,36]。YAlO₃と比較した場合、統計揺らぎの大きさより明らかなように、相対的に紫外可視域での発光が弱かった。

Yb:GdAlO₃は紫外から可視域の400 nm付近にYb³⁺を含むCT発光[37]、600 nm付近にGd³⁺の4f-4f遷移に由来する発光[48]、700 nm付近にCr³⁺の3d-3d遷移による発光[49]を確認し、近赤外域では1000 nm付近にYb³⁺の4f-4f遷移に由来する発光が確認できた[38]。Gd³⁺やCr³⁺の発光が存在する以外は、おおむねYAlO₃と同様の結果であった。

Er:GdAlO₃単結晶サンプルでは紫外から可視の範囲で400、470、550 nm付近にEr³⁺の4f-4f遷移による発光を確認した。また近赤外域において1000、1550 nm付近にEr³⁺の4f-4f遷移に由来する発光を確認できた[40-42]。Er³⁺に起因する輝線の強度が高いため、相対的にGd³⁺やCr³⁺の発光が目立たなかった。

Pr:GdAlO₃は紫外から可視域の500、620 nm付近にPr³⁺の4f-4f遷移に由来する発光を確認したが、近赤外域では発光が確認できなかった[39]。また統計揺らぎの大きさから明らかなように、発光強度が他に比べてひととき弱かった。

Ho:GdAlO₃単結晶サンプルでは紫外から可視の範囲で550 nm付近にHo³⁺の4f-4f遷移による発光を確認した。また近赤外域において1200 nm付近にHo³⁺の4f-4f遷移に由来する発光を確認できた[27]。Erの場合と同様に、Ho³⁺に起因する輝線の強度が高いため、相対的にGd³⁺やCr³⁺の発光が目立たなかった。

Tm:GdAlO₃単結晶サンプルでは紫外・可視域で360、450 nm付近にTm³⁺の4f-4f遷移による発光を確認した。また近赤外域において800、1450 nm付近にTm³⁺の4f-4f遷移に由来する発光を確認できた。Gd³⁺やCr³⁺の発光が存在する以外は、おおむねYAlO₃と同様の結果であった。

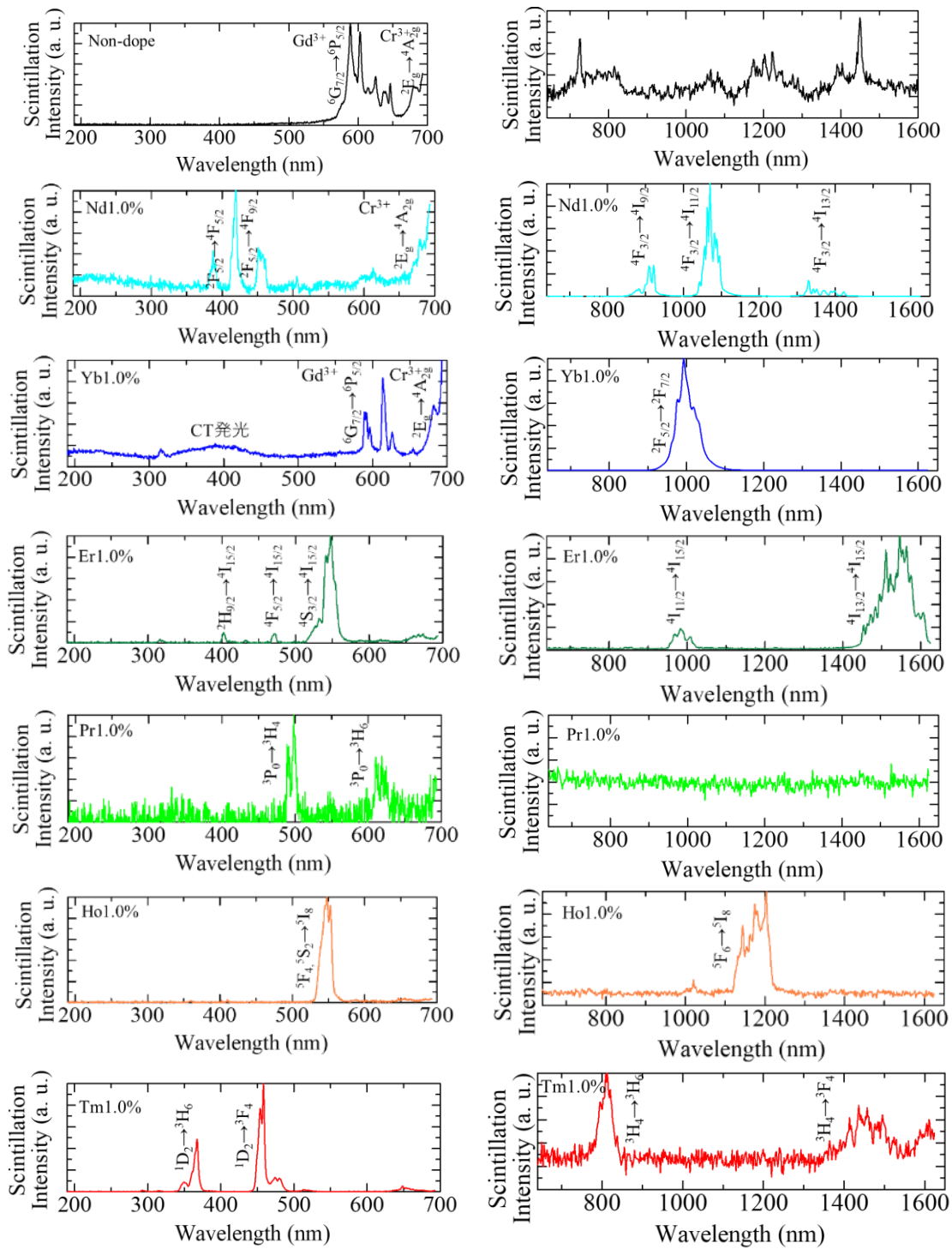


図 3.15 X 線照射時の希土類添加 GdAlO₃ 単結晶サンプルのシンチレーションスペクトル。上から順に Non-doped、Nd、Yb、Er、Pr、Ho、Tm 添加 YAlO₃ であり、それぞれ左に紫外から可視 (200–700 nm)、右に近赤外 (650–1600 nm) のスペクトルである。

近赤外領域でシンチレーション発光が確認できたサンプルに対して、X 線を照射した際のシンチレーション減衰時間を測定し、得られた減衰曲線を図 3.15 に示す。いずれのサ

サンプルも2つの指数関数の和で近似できた。Non-dope GdAlO₃ サンプルは1成分目が IRF 成分、2成分目は Cr³⁺の ²E_g→⁴A_{2g} に起因するものだと考えられる [36]。また希土類を添加したサンプルに関しては、いずれも1成分目が IRF 成分、2成分目がそれぞれの希土類イオンの 4f-4f 遷移に起因するものだと考えられる。

希土類添加 YAlO₃ サンプルと同様に希土類添加 GdAlO₃ サンプルに対しても、計測波長域の中心値 (800 nm) の値が、観測された減衰時定数の値に対応すると仮定して、Nd、Er、Ho を添加したサンプルに対して、最も発光強度が高い波長での減衰時定数を見積もった。予想される値は 361 μs、600 μs、100 μs であり、いずれも希土類添加 YAlO₃ サンプルと比較して少し長い時定数という結果にはなったものの、線量応答特性における実応用や本研究における測定条件においては、概ね無視できると考えられる。

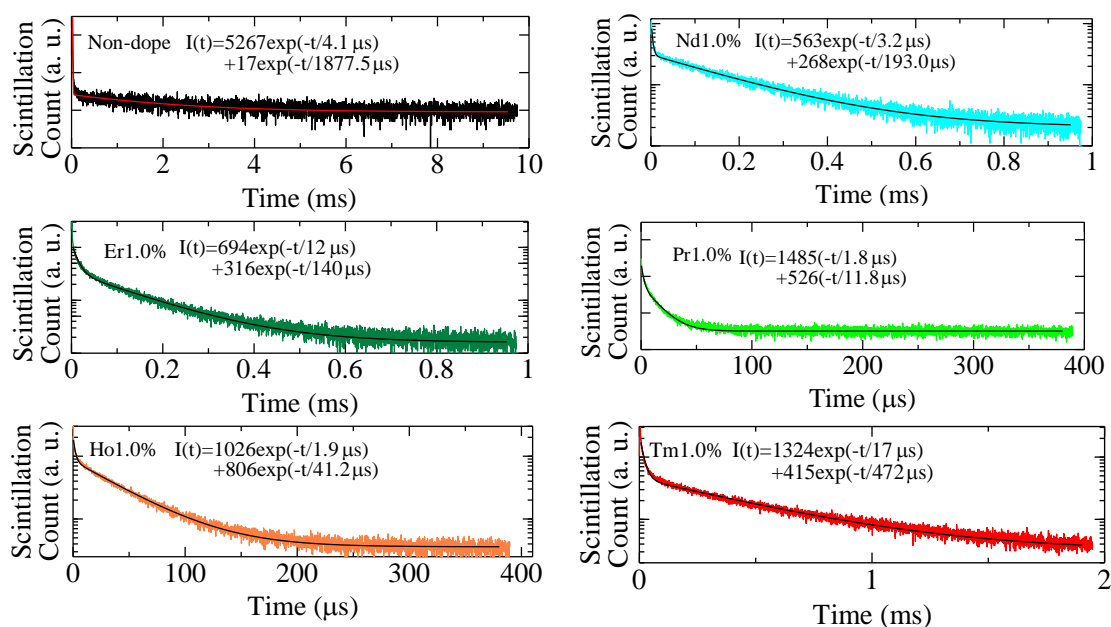


図 3.16 X 線照射時の希土類添加 GdAlO₃ 単結晶サンプルのシンチレーション時間プロファイル。実線はフィッティング関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

検出器特性として、合成した GdAlO₃ 単結晶に X 線を照射した際の線量率応答特性を測定した。測定方法は YAlO₃ 単結晶の線量率応答特性を測定した際と同様である。測定した結果を図 3.8 に示す。結果として Nd:GdAlO₃、Yb:GdAlO₃、Er:GdAlO₃ に関しては 0.006 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示し、Nd:YAlO₃、Yb:YAlO₃、Er:YAlO₃、Tm:YAlO₃ と同等の感度を有していた。これらは全て、これまでの同種の研究におけるチャンピオンデータを約二桁上回る感度である。

次点で Tm:GdAlO₃、Ho:GdAlO₃ が 0.06 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示しており、Non-dope GdAlO₃ と Pr:GdAlO₃ に関しては 0.6 Gy/h–60 Gy/h の範囲で線量率応答特性を示していた。

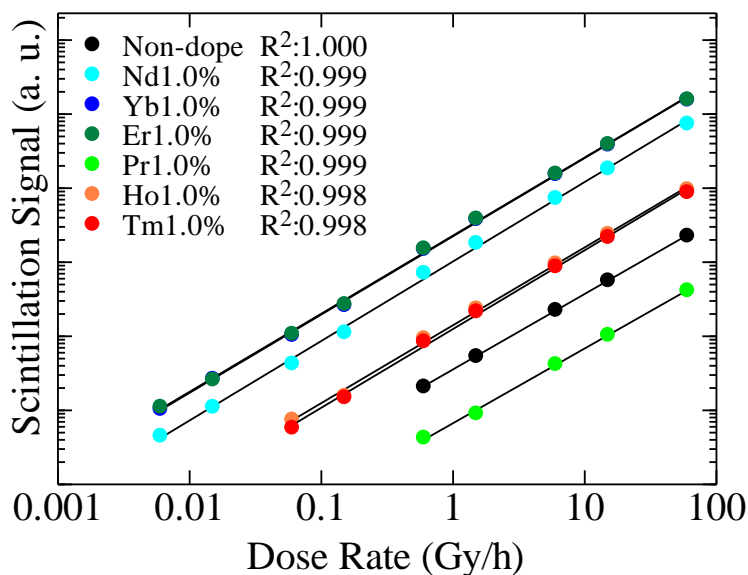


図 3.17 X 線照射時の希土類添加 GdAlO₃ 単結晶サンプルの線量率応答特性。

3.8 小括

本章では近赤外域で発光が期待できる希土類を添加した YAlO₃、GdAlO₃ 単結晶の合成を行い、そのシンチレーション特性について調査した。Pr:GdAlO₃ サンプル以外の希土類添加 YAlO₃ および希土類添加 GdAlO₃ サンプルは X 線照射により目的とする希土類イオンの 4f-4f 遷移に由来する発光を近赤外域で観測することができた。また Non-dope YAlO₃ サンプルに関して 700 nm と可視光に近い領域で格子欠陥に由来する発光が確認できた。全サンプルにおいて線量率応答特性を測定したところ、Nd:YAlO₃、Yb:YAlO₃、Er:YAlO₃、Tm:YAlO₃、Nd:GdAlO₃、Yb:GdAlO₃ および Er:GdAlO₃ サンプルにおいて 0.006 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な感度を示しており、これまでの近赤外発光シンチレータのチャンピオンデータである Pr 添加 Gd₂O₂S の 0.8 Gy/h–7.2 Gy/h という結果と比較すると、測定下限を二桁程度超える感度を有していた。その中でも Nd の近赤外域での発光波長は 900, 1060, 1320 nm と 1 章で説明した近赤外シンチレータの応用先として期待できる医療用途や高線量場計測用途に利用しやすく、YAlO₃ と GdAlO₃ では密度が高い GdAlO₃ が母材として適していると考えたため Nd:GdAlO₃ の近赤外シンチレーション特性が最も良好であると結論づけた。

参考文献

- [1] C. Pedrini, D. Bouttet, C. Dujardin, B. Moine, I. Dafinei, P. Lecoq, M. Koselja, and K. Blazek, *Opt. Mater.* 3 (1994) 81. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90010-8).
- [2] P. Dorenbos, E. Bougrine, J.T.M. De Haas, C.W.E. Van Eijk, and M. V Korzhik, *Radiat. Eff. Defects Solids.* 135 (1995) 321. <https://doi.org/10.1080/10420159508229859>.
- [3] W. Ma, H. Su, J. Zhang, Q. Ren, H. Liu, E. Wang, J. Ren, Z. Lu, L. Liu, and H. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 3337. <https://doi.org/10.1111/jace.15507>.
- [4] A.G. Petrosyan, V.F. Popova, V.V. Gusarov, G.O. Shirinyan, C. Pedrini, and P. Lecoq, *J. Cryst. Growth.* 293 (2006) 74. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.017>.
- [5] M. Mrdak, Č. Lačnjevac, M. Rakin, Đ. Janačković, D. Veljić, and D. Bajić, *Zast. Mater.* 62 (2021) 34. <https://doi.org/10.5937/zasmat2101034M>.
- [6] S. Geller, and V.B. Bala, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 1019. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56002965>.
- [7] H.B. Premkumar, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, J.L. Rao, and R.P.S. Chakradhar, *J. Lumin.* 135 (2013) 105. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.09.004>.
- [8] J. Chen, G. Zhao, D. Cao, H. Li, and S. Zhou, *Comput. Mater. Sci.* 46 (2009) 225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.02.029>.
- [9] H. Xia, J. Feng, Y. Wang, J. Li, Z. Jia, and C. Tu, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13988. <https://doi.org/10.1038/srep13988>.
- [10] Y.C. Ratnakaram, S. Babu, L.K. Bharat, and C. Nayak, *J. Lumin.* 175 (2016) 57. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.009>.
- [11] E. synthesis and characterization Cavalli, L. Esposito, M. Bettinelli, A. Speghini, K. V Ivanovskikh, R.B. Hughes-Currie, and M. de Jong, *Mater. Res. Express.* 1 (2014) 045903. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/045903>.
- [12] S. Balaji, K. Biswas, A.D. Sontakke, G. Gupta, and K. Annapurna, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 147 (2014) 112. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.05.025>.
- [13] M. Cai, B. Zhou, F. Wang, Y. Tian, J. Zhou, S. Xu, and J. Zhang, *Opt. Mater. Express.* 5 (2015) 1431. <https://doi.org/10.1364/OME.5.001431>.
- [14] E.O. Serqueira, A.F.G. Monte, N.O. Dantas, and P.C. Morais, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 036105. <https://doi.org/10.1063/1.2170411>.
- [15] C. Liu, S. Zhao, G. Li, K. Yang, D. Li, T. Li, W. Qiao, T. Feng, X. Chen, X. Xu, L. Zheng, and J. Xu, *J. Opt. Soc. Am. B.* 32 (2015) 1001. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.32.001001>.
- [16] H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, K. Ueda, and A.A. Kaminskii, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1258. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.01.033>.

- [17] A. Brenier, and G. Boulon, *J. Alloys Compd.* 323–324 (2001) 210. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01112-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01112-4).
- [18] L. Li, Y. Zhou, F. Qin, Y. Zheng, and Z. Zhang, *Opt. Express.* 28 (2020) 3995. <https://doi.org/10.1364/OE.386792>.
- [19] L.A.D. Torres, P. Salas, J. Oliva, E.D. la Rosa, C.A. Chavez, and V.M. Castaño, *Int. J. Nanotechnol.* 10 (2013) 1055. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2013.058564>.
- [20] F. Qin, Y. Zheng, Y. Yu, Z. Cheng, P.S. Tayebi, W. Cao, and Z. Zhang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.188>.
- [21] M. Nakazawa, Y. Kimura, and K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 295. <https://doi.org/10.1063/1.101448>.
- [22] S. Mitra, and S. Jana, *J. Phys. Chem. Solids.* 85 (2015) 245. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.05.007>.
- [23] G. Özen, O. Forte, B. Di Bartolo, and J.M. Collins, *J. Lumin.* 125 (2007) 223. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.08.033>.
- [24] L. Guo, Y. Wang, J. Zhang, Y. Wang, and P. Dong, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 636. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-636>.
- [25] D. Himics, L. Strizik, J. Oswald, J. Holubova, L. Benes, S. Slang, B. Frumarova, and T. Wagner, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9826-1>.
- [26] N.A. Safronova, R.P. Yavetskiy, O.S. Kryzhanovska, M.V. Dobrotvorska, A.E. Balabanov, I.O. Vorona, A.V. Tolmachev, V.N. Baumer, I. Matolínová, D.Y. Kosyanov, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, S. Hau, and C. Gheorghe, *Ceram. Int.* 47 (2021) 1399. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.263>.
- [27] N. Kawano, D. Nakauchi, K. Fukuda, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 102401. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.102401>.
- [28] X. Wang, Q. Nie, T. Xu, X. Shen, S. Dai, and N. Gai, *J. Rare Earths.* 26 (2008) 907. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60031-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60031-4).
- [29] S.M. Reda, C.R. Varney, and F. Selim, *Results Phys.* 2 (2012) 123. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2012.09.007>.
- [30] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A.A. Kaminskii, H. Yagi, and T. Yanagitani, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 71 (2000) 469. <https://doi.org/10.1007/s003400000394>.
- [31] P.Y. Poma, K.U. Kumar, M. V.D. Vermelho, K. Serivalsatit, S.A. Roberts, C.J. Kucera, J. Ballato, L.G. Jacobsohn, and C. Jacinto, *J. Lumin.* 161 (2015) 306. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.003>.
- [32] F. Qin, Y. Zheng, Y. Yu, Z. Cheng, P.S. Tayebi, W. Cao, and Z. Zhang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.188>.

- [33] V. Mürk, A. Kuznetsov, B. Namozov, and K. Ismailov, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 91 (1994) 327. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96240-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96240-5).
- [34] M. Akatsuka, Y. Usui, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, *Opt. Mater.* 79 (2018) 428. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.013>.
- [35] T. Oya, G. Okada, and T. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 536. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15235>.
- [36] M. Akatsuka, Y. Usui, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, *Sens. Mater.* 30 (2018) 1525. <https://doi.org/10.18494/SAM.2018.1922>.
- [37] Y. Fujimoto, T. Yanagida, S. Wakahara, H. Yagi, T. Yanagidani, S. Kurosawa, and A. Yoshikawa, *Opt. Mater.* 35 (2013) 778. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.008>.
- [38] P. Antonini, S. Belogurov, G. Bressi, G. Carugno, and P. Santilli, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A.* 486 (2002) 220. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00706-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00706-4).
- [39] X. Zhou, G. Wang, K. Zhou, and Q. Li, *Opt. Mater.* 35 (2013) 600. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.012>.
- [40] A.C.S. de Mello, A.B. Andrade, G.H.G. Nakamura, S.L. Baldochi, and M.E.G. Valerio, *J. Lumin.* 138 (2013) 19. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.001>.
- [41] L. Sun, X. Ge, J. Liu, Y. Qiu, Z. Wei, B. Tian, and L. Shi, *Nanoscale.* 6 (2014) 13242. <https://doi.org/10.1039/C4NR04258A>.
- [42] C. Quan, D. Sun, J. Luo, H. Zhang, Z. Fang, X. Zhao, L. Hu, M. Cheng, Q. Zhang, and S. Yin, *Opt. Mater.* 84 (2018) 59. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.049>.
- [43] G. Gupta, S. Balaji, K. Biswas, and K. Annapurna, *AIP Adv.* 9 (2019) 045201. <https://doi.org/10.1063/1.5054190>.
- [44] 高田英治, 光ファイバー分布センシングの放射線環境への適用, 東京大学 博士学位論文 (1998).
- [45] V.K. Malahalli, T. Ishikawa, J. Okada, and Y. Watanabe, *Trans. JAPAN Soc. Aeronaut. Sp. Sci. Aerosp. Technol. JAPAN.* 12 (2014) Ph_25. https://doi.org/10.2322/tastj.12.Ph_25.
- [46] G.R. Remya, S. Solomon, J.K. Thomas, and A. John, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 1012. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.06.027>.
- [47] M. Kobayashi, and M. Ishii, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 82 (1993) 85. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95086-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95086-K).
- [48] R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, and J. Hölsä, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 13841. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13841>.
- [49] H.B. Premkumar, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, J.L. Rao, K. Gupta, and R.P.S. Chakradhar, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 96 (2012) 154. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.028>.

第四章 Nd 添加希土類バナデート (Nd:MVO₄)単結晶(M=La, Gd, Lu)のシンチレーション特性

4.1 緒言

3章では YAlO₃ と GdAlO₃ に近赤外発光が期待できる希土類を添加した単結晶を作製し、シンチレーション特性を評価した。その結果、Nd、Yb、Er、Tm を添加したサンプルの近赤外シンチレーション特性が良好であるという知見を得た。その中でも Nd の近赤外域での発光波長は 900、1060、1320 nm と 1章で述べた近赤外シンチレータの応用先として期待できる医療用途や高線量場計測用途に利用しやすい。そこで第3章以降では、発光中心を Nd に固定し、他のホスト材料に対して添加濃度を変化させた際のシンチレーション特性の変化を調査する。

ホスト材料には、より良好な近赤外シンチレーション特性を期待し、組成式 MVO₄ (M = La, Gd, Lu) で表されるバナデート化合物に着目した。Nd 添加 YVO₄ や Nd 添加 GdVO₄ は近赤外レーザー分野で利用されており、少なくとも PL においては優れた近赤外発光特性が期待できる。またバナデート化合物のバンドギャップは YAlO₃ や GdAlO₃ などのペロブスカイト化合物と比較して低い傾向にあり、1章の式 1.3.5 からシンチレーション発光量が増加することが期待できる。加えて 2016 年には、東北大と当研究グループの共同研究により、市販のレーザー用 Nd 添加 YVO₄ 単結晶の近赤外シンチレーション特性を評価し、当時の測定系の感度限界内における最大の近赤外発光強度を明らかにしている [1]。しかしながらバナデート系の検討は、この市販単結晶を用いた試行に留まっており、検討の余地が大きく残る。

ホスト材料の候補となるバナデート組成について考えた場合、M サイトには Y およびランタノイド元素が候補としてあがる。この中でも 3章と同様の理由で Y、La、Gd、Lu が M サイトの元素として適していると考えられる。Nd 添加 YVO₄ に関しては先述した先行研究があるため、その他の LaVO₄、GdVO₄、LuVO₄ に着目し、検討を行った。まず合成可能か否かを調査するため、これらの系の相図を調べてみたところ、相図の存在が確認できなかった。そのため実際に合成を試行した例がないか調査したところ、これらのホスト材料の単結晶は、一致溶解組成においてチョクラルスキー法のように融液法での結晶育成の報告例が存在していた [2-4]。そこで実際に無添加の LaVO₄、GdVO₄、LuVO₄ を作製してみたところ結晶育成が可能であったため、本研究では LaVO₄、GdVO₄、LuVO₄ をホスト材料として選択した。また発光中心を添加するシンチレータや他の光学材料の場合、発光中心の添加濃度を増加しすぎると、置換サイトとのイオン半径の差によりクラックの増加や、発光中心同士の物理的な距離が近くなりすぎると消光が発生することが多いため、添加する Nd の濃度は 0.1、0.3、1.0、3.0、10% と設定してシンチレーション特性の濃度依存性を調査した。

4.2 Nd 添加 LaVO₄ 単結晶サンプルの作製

表 4.1 に作製した Nd 添加 LaVO₄ サンプルの呼称、目的組成および焼結体組成を示す。原料粉末として La₂O₃(99.99%, Rare Metallic)、V₂O₅(99.99%, High Purity Chemicals)、Nd₂O₃(99.99%, Rare Metallic)を使用した。表に示す焼結体組成比で混合した後、電気炉で焼結を行うことでセラミックス棒を得た。このセラミックス棒を用いてランプ集光式 FZ 法による単結晶育成を行った。本組成では Nd は La サイトを一部置換すると期待されるため、Nd の濃度は、La に対して仕込み組成で 0.1、0.3、1.0、3.0、10%とした。

Nd 添加 LaVO₄ 単結晶の合成直後の平均的な大きさは、 $\varnothing 3\text{--}4\text{ mm} \times 15\text{--}20\text{ mm}$ であった。作製したサンプルは劈開性が強くダイヤモンドカッターで切断することが困難だったため切断加工を行わず、図 4.1 に示すように砕いて小さくした後、面積の大きな面に対し、機械研磨によって鏡面研磨を施した。Non-dope LaVO₄ 単結晶サンプルは無色透明であり、Nd 添加 LaVO₄ は紫色の透明で、Nd の濃度が増加するにつれて紫色が濃くなっていった。またいずれのサンプルもクラックがほとんどなく背景が確認できた。

図 4.2 は合成した Nd 添加 LaVO₄ 単結晶サンプルの粉末 XRD パターンを示している。すべてのサンプルにおいて、単斜晶系 $P2_1/n$ 空間群に属するモナザイト構造の単一の回折ピークが支配的であり、目的物の単相であることが確認できた。後述するが GdVO₄ や LuVO₄ の XRD パターンは LaVO₄ の構造と異なりスピネル構造を示している。一般的に希土類バナデート化合物はスピネル構造を示すが、La は希土類の中でイオン半径が最も大きく 9 配位という配位環境を取ることが原因として挙げられる [5]。

表 4.1 合成した Nd 添加 LaVO₄ 単結晶サンプルの組成。

呼称	目的組成	焼結体組成	焼結温度	焼結時間
Non-dope	LaVO ₄	La ₂ O ₃ :V ₂ O ₅ =100:100	1000°C	8
Nd:0.1%	(Nd _{0.001} , La _{0.999})VO ₄	Nd ₂ O ₃ :La ₂ O ₃ :V ₂ O ₅ =0.1:99.9:100	1000°C	8
Nd:0.3%	(Nd _{0.003} , La _{0.997})VO ₄	Nd ₂ O ₃ :La ₂ O ₃ :V ₂ O ₅ =0.3:99.7:100	1000°C	8
Nd:1.0%	(Nd _{0.01} , La _{0.99})VO ₄	Nd ₂ O ₃ :La ₂ O ₃ :V ₂ O ₅ =1:99:100	1000°C	8
Nd:3.0%	(Nd _{0.03} , La _{0.97})VO ₄	Nd ₂ O ₃ :La ₂ O ₃ :V ₂ O ₅ =3:97:100	1000°C	8
Nd:10%	(Nd _{0.1} , La _{0.9})VO ₄	Nd ₂ O ₃ :La ₂ O ₃ :V ₂ O ₅ =10:90:100	1000°C	8

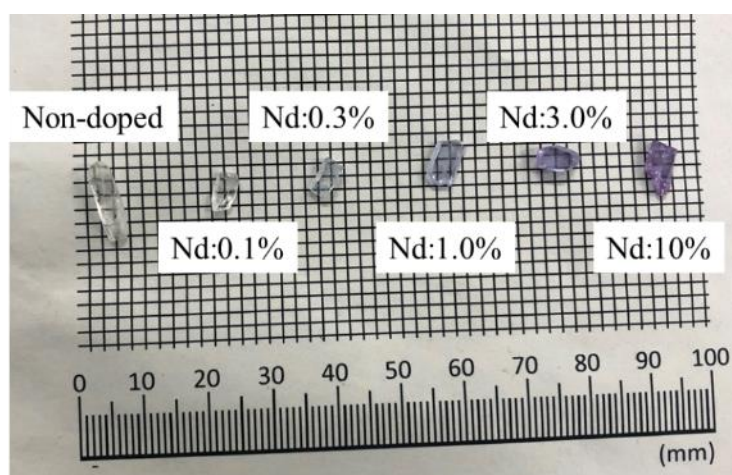


図 4.1 作製した LaVO_4 サンプルの外観（破碎、研磨後）。

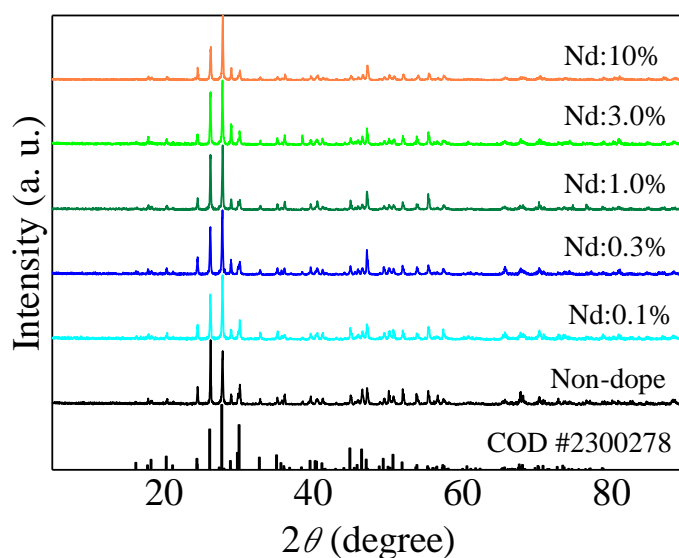


図 4.2 作製した Nd 添加 LaVO_4 サンプルの粉末 XRD パターン。リファレンスとして LaVO_4 の回折ピークを示す[6]。

4.3 Nd 添加 LaVO_4 単結晶の光学特性

図 4.3 に 200 nm から 850 nm までの拡散透過スペクトルを示す。全サンプルの拡散透過率は 60–70% の範囲に収まっており、370 nm 付近でいずれのサンプルも透過率が急激に減少している。既報によれば LaVO_4 のバンドギャップは約 3.5 eV なのでこの結果は概ね一致している[7,8]。サンプルごとの透過率に差はほとんどなかった。また Nd の濃度が増加するにつれて Nd^{3+} の 4f-4f 遷移による特徴的なライン状の吸収帯の強度が増加した。吸収帯の多くは、480–600 nm に存在するため、これらの光が吸収され、補色として紫色に見える図 4.1 の外観と一致する結果であった。

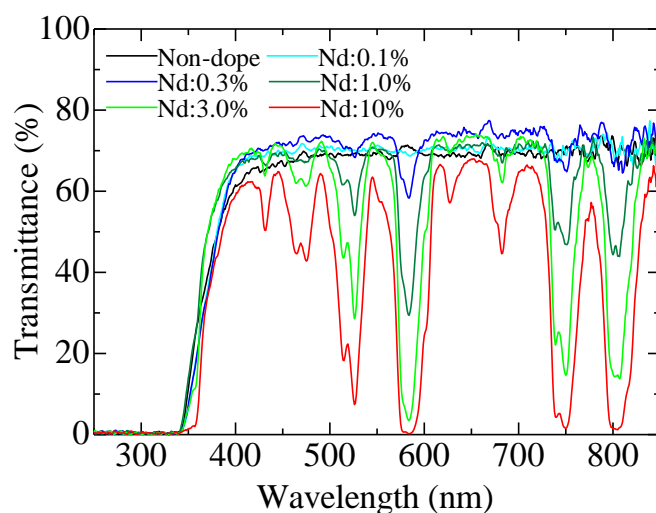


図 4.3 作製した Nd 添加 LaVO₄ サンプルの拡散透過率。

図 4.4 に Non-dope LaVO₄ サンプルと Nd 添加 LaVO₄ サンプルの代表として Nd:0.1% LaVO₄ サンプルの PL 励起/蛍光マップを示す。Non-dope LaVO₄ サンプルは紫外から近赤外の広い範囲において発光を確認することが出来なかった。一方で、Nd:0.1% LaVO₄ サンプルは 570、750、800 nm の励起波長において、850–900、1050–1100 nm 付近に Nd³⁺ の 4f-4f 遷移 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) に由来する発光が観測された。このうち特に 1064 nm 前後の波長は、レーザー用として有名であり、Nd:YVO₄ レーザー等で利用される発光である [9]。他の Nd 添加サンプルにおいても、強度の差こそあれ、観測される励起および発光波長帯は同様であった。

Nd を添加した 5 種のサンプルについて、800–1700 nm の範囲で量子収率を測定した。その結果を表 4.2 に示す。結果として Nd:0.3% LaVO₄ サンプルが 98.9% と最も高く、100% に近い量子収率を示していた。またそれ以上の濃度の Nd を添加したサンプルの量子収率は減少し、Nd:10% LaVO₄ サンプルの量子収率は 14.8% と急激に低下する結果となった。原因として、サンプル内の Nd³⁺ の濃度が過剰に高くなり、発光中心間距離が短くなることで励起エネルギーが結晶格子内を広く移動してしまい、最終的に格子欠陥などの発光に寄与しないサイトに捕獲されて、無輻射遷移を生じさせたことが考えられる。この現象は、いわゆる濃度消光として理解されている。

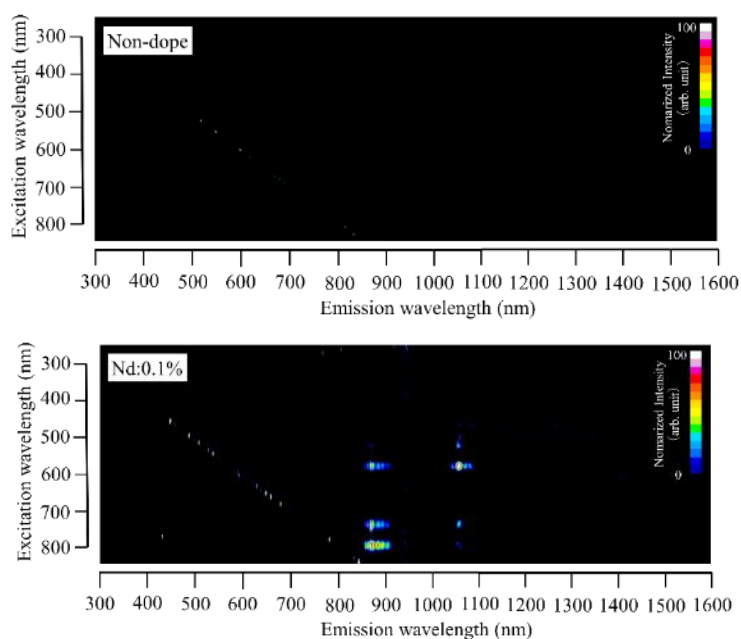


図 4.4 作製した LaVO_4 サンプルの PL 励起/蛍光マップ。縦軸は励起波長、横軸は発光波長、色は強度を示す。Nd を添加したサンプルは 0.1% 添加したサンプルを代表として記載する。

表 4.2 Nd 添加 LaVO_4 単結晶サンプルの近赤外域における発光量子収率。

呼称	量子収率 (%)
Non-dope	-
Nd:0.1%	90.6
Nd:0.3%	98.9
Nd:1.0%	89.5
Nd:3.0%	73.6
Nd:10%	14.8

図 4.5 には近赤外域に発光が確認できた Nd 添加サンプルの PL 減衰曲線を示している。励起波長およびモニタリング波長は PL 励起/蛍光マップの結果から適切な光学フィルターを選択しており、今回はいずれのサンプルにおいても励起波長 575–625 nm、観測波長 900 nm に設定した。Nd:0.1% LaVO_4 サンプルの PL 減衰曲線は 2 つの指数関数の和で近似することができ、その他のサンプルは 1 つの指数関数で近似することが出来た。Nd:0.3%–Nd:10% LaVO_4 サンプルは得られた指数関数が 1 つであったことから Nd^{3+} イオンの 4f-4f 遷移に起因するものだと考えられる [10]。また Nd:0.1% LaVO_4 サンプルに関して 1 成分目は IRF 成分、2 成分目が Nd^{3+} イオンの 4f-4f 遷移に起因するものだと考えられる。Nd:10% サンプルは減衰時定数が他のサンプルと比較して極端に短くなっているが、その理由としては、 Nd^{3+} の濃度が高く濃度消光が起きたことが考えられ、この結果は PL 励起/蛍光マッ

プの結果と一致していた。濃度消光が起きている Nd:10% LaVO₄ サンプルでは 34 μs であったが、他のサンプルでは 126–155 μs と、一般に知られている Nd³⁺ の 4f-4f 遷移による減衰時定数としては典型的な値であった。ここで単位時間当たりの輻射遷移確率を P_r 、無輻射遷移確率を P_{nr} 、衰時定数を τ と置いて、関係式を書くと以下のようなになる。

$$\tau = (P_r + P_{nr})^{-1} \quad (4.1)$$

濃度消光が起こっている状況を考えると P_{nr} の数値が増加しているため、左辺の減衰時定数 τ の値が減少する。描像としては、Nd³⁺ イオンの濃度(密度)が高くなると、近接する Nd³⁺ イオン同士でエネルギーをやり取りする機会が増え、その一機会ごとに発光 (P_r) と熱失活 (P_{nr}) の競合となるため、最終的に熱失活する割合が増える、もしくは早めに輻射再結合に至るもの以外は発光できなくなるといった捉え方となる。

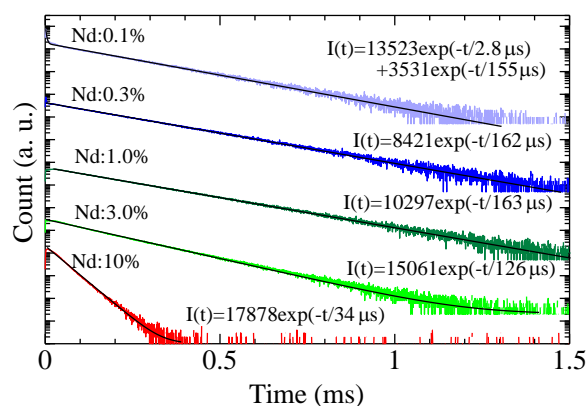


図 4.5 作製した Nd 添加 LaVO₄ サンプルの PL 減衰曲線。励起波長はバンドパスフィルターを用いて 575–625 nm に設定し、観測波長は 900 nm とした。実線はフィッティング関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

4.4 Nd 添加 LaVO₄ 単結晶のシンチレーション特性

3 章と同様に、PL 特性のみで応用上の特性を評価することは困難なため、放射線による励起時のシンチレーションスペクトルを調査した。図 4.6 に作製した Nd 添加 LaVO₄ サンプルに X 線を照射した際の紫外から近赤外域におけるシンチレーションスペクトルを示す。Non-dope LaVO₄ サンプルは PL と同様に紫外から近赤外の範囲で発光が観測されなかった。Nd を添加した LaVO₄ サンプルは 3 章で述べた Nd 添加ペロブスカイト単結晶サンプルとは異なり、紫外から可視の範囲で発光ピークが観測されず、900、1060、1320 nm 付近と近赤外域のみに Nd³⁺ の 4f-4f 遷移 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) に由来する発光が確認できた[11]。

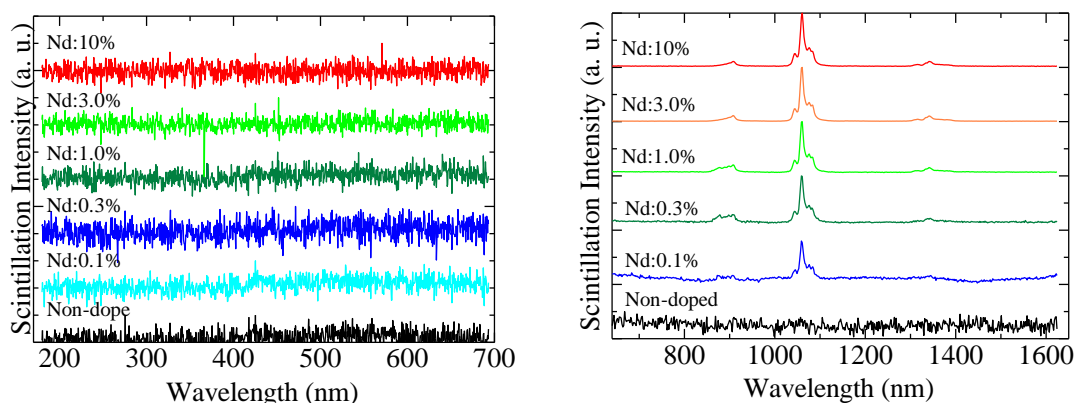


図 4.6 X 線照射時の Nd 添加 LaVO₄ 単結晶サンプルのシンチレーションスペクトル。それぞれ左に紫外可視 (200–700 nm)、右に近赤外 (650–1600 nm) のスペクトルである。

近赤外域にシンチレーション光が確認できた Nd 添加 LaVO₄ サンプルに対して、X 線を照射した際のシンチレーション減衰時間を測定し、得られた減衰曲線を図 4.7 に示す。いずれのサンプルも 2 つの指数関数の和で近似できた。いずれのサンプルも 1 成分目が IRF 成分、2 成分目は Nd³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する発光だと考えられる [12,13]。Nd:10% サンプルの減衰時定数は PL 減衰時定数と同様に消光による極端な減少が確認できた。またいずれの Nd 添加サンプルの減衰時定数も PL 減衰時定数と比較して短くなっていた。シンチレーションの発光過程は PL の過程と比較して複雑なため、一般的にはシンチレーション減衰時間は PL 減衰時間より長くなるが、今回のようにシンチレーション減衰時間の方が短くなる場合も他の材料系のシンチレータで報告されている [14,15]。これは放射線励起によって発生した多数の励起二次電子同士の相互作用によってエネルギーロスが起き、結果として消光する励起状態間相互作用の結果と理解されている。シンチレーションにおいては、励起二次電子が結晶内を移動して再結合する確率とこのように二次電子同士の相互作用などによってエネルギーを失う確率のある種の競合状況になっているため、一部の材料では、前者が強い状況が起こりうる。

3 章では近赤外域でシンチレーション発光が確認できたサンプルに対して計測波長域の中心値 (800 nm) の値が、観測された減衰時定数の値に対応すると仮定して、各サンプルの最も発光強度が高い波長での減衰時定数を見積もった。本章でも同様に計測波長域の中心値 (800 nm) の値が、観測された減衰時定数の値に対応すると仮定して、Nd 添加 LaVO₄ サンプルに対して、最も発光強度が高い波長 (1064 nm) での減衰時定数を見積もった。予想される値は 46–271 μs であり、線量応答特性における実応用や本研究における測定条件においては、概ね無視できると考えられる。

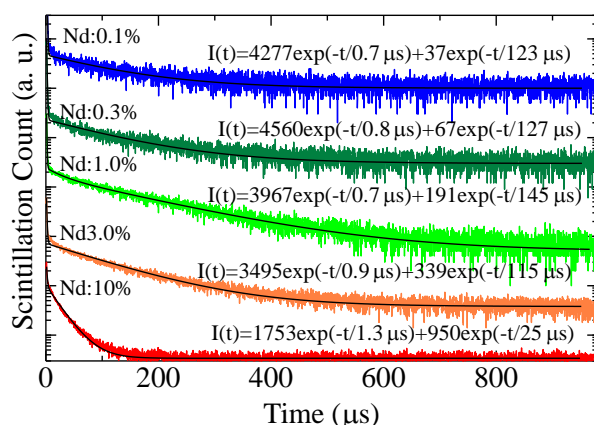


図 4.7 X 線照射時の Nd 添加 LaVO₄ 単結晶サンプルのシンチレーション減衰曲線。実線はフィッティング関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

検出器特性として、合成した Nd 添加 LaVO₄ 単結晶に X 線を照射した際の線量率応答特性を測定した。測定方法は 3 章で各種ペロブスカイト単結晶の線量率応答特性を測定した際と同様である。測定した結果を図 4.8 に示す。結果として Nd:1.0%、Nd:3.0%、Nd:10% LaVO₄ サンプルに関しては 0.015 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性、次点で Nd:0.3% LaVO₄ サンプルが 0.06 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示し、Nd:0.1% LaVO₄ サンプルは 0.15 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示した。いずれのサンプルも Nd:YAlO₃、Nd:GdAlO₃ サンプルと比較して線量率応答特性が低かった。シンチレーション発光量は発光中心元素がホスト材料に置換固溶されるかどうかや、エネルギー輸送効率の大小に影響を受けるため、今回作製した LaVO₄ と Nd の組み合わせは YAlO₃ や GdAlO₃ と比較して良くなかったことが窺える。また PL 量子収率が最も高かった Nd:0.3% LaVO₄ サンプルより Nd の濃度が高いサンプルの方が線量率応答特性の結果は良好であった。濃度消光を起こしている Nd:10% サンプルにおいても Nd:0.3% サンプルより良好な線量率応答特性を示していたため、この系では、Nd の濃度増加による消光の影響より、Nd の濃度増加による発光中心の生成された数の影響がより支配的であると考えられる。

この理由として恐らくではあるが、La₂O₃ などの酸化物ランタン系の材料は、化学的な安定性に乏しく、セラミックス棒や単結晶の育成過程で格子欠陥が入りやすいと考えられる。そういった格子欠陥は、放射線照射によって発生した二次電子が発光中心にたどり着き、再結合する前にトラップしてしまうため、今回作製した LaVO₄ 系結晶は、第一章で述べたホスト-発光中心間のエネルギー輸送効率が低いと推察される。実際、バナデート系の単結晶においては、無添加であっても強い VO₄³⁻ 原子団に起因する発光が観測されることが一般的であるが、LaVO₄ ではこのようなホスト起因の発光も観測されないため、ホストそのものにおける捕獲サイトの量が多いと考えられる。Nd が大量に添加されている場合、二次電子が捕獲される前に発光中心にたどり着ける割合が高まるため、濃度消光によって発光が減少する分を差し引いても、結果的にシンチレーション発光強度が高くなったと考えら

れる。このように格子欠陥が入りやすい結晶では、敢えて発光中心濃度を高めることで、全体としての発光効率を維持する手法は、市販のハロゲン化物単結晶（Ce 添加 LaBr_3 、Eu 添加 SrI_2 ）などでよく用いられており、「(格子)欠陥を添加物で埋める」などと表現されている。

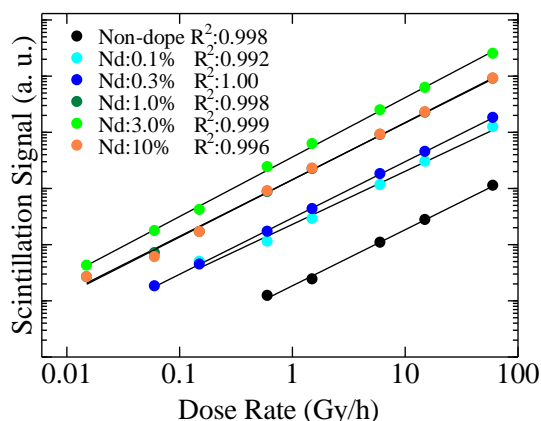


図 4.8 X 線照射時の Nd 添加 LaVO_4 単結晶サンプルの線量率応答特性。

4.5 Nd 添加 GdVO_4 単結晶サンプルの作製

表 4.3 に作製した Nd 添加 GdVO_4 サンプルの呼称、目的組成および焼結体組成を示す。原料粉末として Gd_2O_3 (99.99%, Furuuchi Chemical)、 V_2O_5 (99.99%, High Purity Chemical)、 Nd_2O_3 (99.99%, Rare Metallic) を使用した。表に示す焼結体組成比で混合した後、電気炉で焼結を行うことでセラミックス棒を得た。このセラミックス棒を用いてランプ集光式 FZ 法による単結晶育成を行った。本組成では Nd は Gd サイトを一部置換すると期待されるため、Nd の濃度は Gd に対して仕込み組成で 0.1、0.3、1.0、3.0、10 mol% とした。

Nd 添加 GdVO_4 単結晶の合成直後の平均的な大きさは、 $\text{O}3\text{-}4 \text{ mm} \times 15\text{-}20 \text{ mm}$ であった。作製したサンプルは LaVO_4 と同様に劈開性が強くダイヤモンドカッターで切断することが困難だったため切断加工を行わず、図 4.9 に示すように砕いて小さくした後、面積の大きな面に対し、機械研磨によって鏡面研磨を施した。各種サンプルの色は LaVO_4 と似たようなものとなっており、Non-dope GdVO_4 サンプルは無色透明、Nd 添加 GdVO_4 サンプルは紫色の透明で、Nd の濃度が増加するにつれて紫色が濃くなっていった。またいずれのサンプルもクラックがほとんどなく目視で背景が確認できた。

図 4.10 は合成した Nd 添加 GdVO_4 単結晶サンプルの粉末 XRD パターンを示している。すべてのサンプルにおいて、正方晶系 $I4_1/amd$ 空間群に属するスピネル構造の単一の回折ピークが支配的であり、XRD 装置の検出感度範囲内では目的物の単相であることが確認できた。

表 4.3 合成した Nd 添加 GdVO₄ 単結晶サンプルの組成。

呼称	目的組成	焼結体組成	焼結温度	焼結時間
Non-dope	GdVO ₄	Gd ₂ O ₃ : V ₂ O ₅ =100 : 100	1100°C	8
Nd:0.1%	(Nd _{0.001} , Gd _{0.999})VO ₄	Nd ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : V ₂ O ₅ =0.1 : 99.9 : 100	1100°C	8
Nd:0.3%	(Nd _{0.003} , Gd _{0.997})VO ₄	Nd ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : V ₂ O ₅ =0.3 : 99.7 : 100	1100°C	8
Nd:1.0%	(Nd _{0.01} , Gd _{0.99})VO ₄	Nd ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : V ₂ O ₅ =1 : 99 : 100	1100°C	8
Nd:3.0%	(Nd _{0.03} , Gd _{0.97})VO ₄	Nd ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : V ₂ O ₅ =3 : 97 : 100	1100°C	8
Nd:10%	(Nd _{0.1} , Gd _{0.9})VO ₄	Nd ₂ O ₃ : Gd ₂ O ₃ : V ₂ O ₅ =10 : 90 : 100	1100°C	8

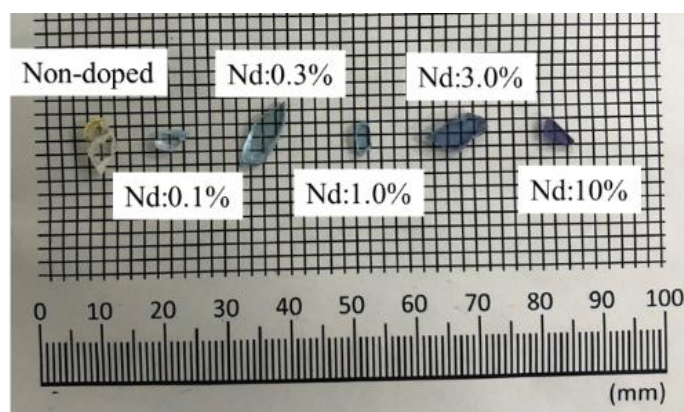


図 4.9 作製した GdVO₄ サンプルの外観 (破碎、研磨後)。

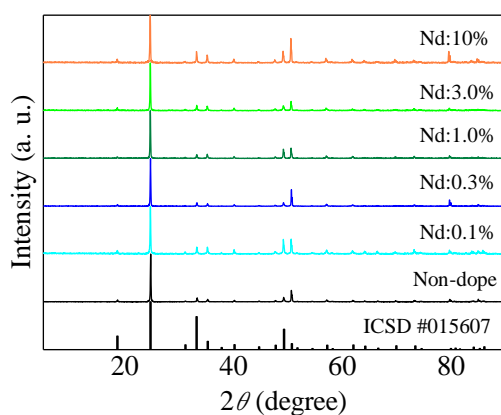


図 4.10 作製した Nd 添加 GdVO₄ サンプルの粉末 XRD パターン。リファレンスとして GdVO₄ の回折ピークを示す[16]。

4.6 Nd 添加 GdVO₄ 単結晶の光学特性

図 4.11 に作製した Nd 添加 GdVO₄ の 200 nm から 850 nm までの拡散透過率スペクトルを示す。全サンプルの拡散透過率は 60–80% の範囲に収まっており、サンプルごとの透過率に差はほとんどなかった。すべてのサンプルにおいて透過率は 370 nm 付近で急激に減少しており、既報によれば GdVO₄ のバンドギャップは約 3.8 eV なのでこの結果は概ね一致している [17,18]。また Nd の濃度が増加するにつれて Nd³⁺ の 4f-4f 遷移による特徴的なライン状の吸収帯の強度が増加した。前章と同様に、450–600 nm に吸収帯が多いことから、可視的な青色から紫色の外観と一致する結果となっている。

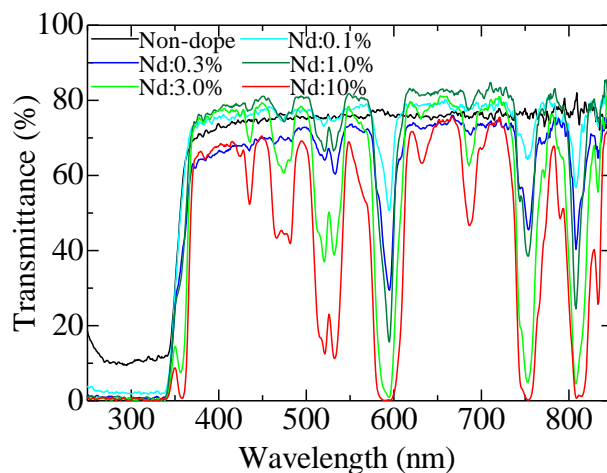


図 4.11 作製した Nd 添加 GdVO₄ サンプルの拡散透過率。

図 4.12 に Non-dope GdVO₄ サンプルと Nd 添加サンプルの代表として Nd:0.1% サンプルの PL 励起/蛍光マップを示す。Non-dope サンプル、Nd:0.1% サンプル共に 250–350 nm 励起波長において 400–550 nm 付近に発光を確認することができた。この発光は既報より 3 重項状態の VO₄³⁻ の遷移に由来するものであり [19]、原子団発光などと呼ばれている。この発光強度は Nd の濃度が増加するにつれて減少した。この理由としては、Nd³⁺ のいくつかの吸収帯が原子団の発光帯と重なっていることによる吸収によるものと考えられる。一方で Nd を添加したサンプルは 250–800 nm の広い範囲において多数の励起ピークが存在し、850–900、1050–1100、1320 nm 付近に Nd³⁺ の 4f-4f 遷移 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 、 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) に由来する発光が観測された [20]。拡散透過率測定の結果から 250–350 nm の範囲には Nd³⁺ の 4f-4f 遷移による吸収帯が存在していないにも関わらず Nd³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する発光が観測できた。既報によると GdVO₄ は VO₄³⁻ から Nd³⁺ にエネルギー移動が生じることが知られており、上記の Nd³⁺ の吸収帯が原子団の発光帯の観測結果からも裏付けられている [21]。

Nd を添加した 5 種のサンプルについて、800–1700 nm の範囲で量子収率を測定した。その結果を表 4.4 に示す。結果として Nd:0.3%サンプルが 92.1%と最も高い量子収率を示していた。またそれ以上の濃度の Nd を添加したサンプルの量子収率は減少し、Nd:10%サンプルの量子収率は 5.4%と急激に低下する結果となった。原因としては LaVO₄ サンプルと同様に、サンプル内の Nd³⁺の濃度が過剰に高くなり濃度消光が生じたことが考えられる。また Nd 添加 LaVO₄ サンプルと Nd の濃度が同一のサンプルごとで比較した場合、Nd 添加 GdVO₄ サンプルの量子収率の方が低下していた。また他の Nd 添加サンプルにおいても、強度の差こそあれ、同様の励起および発光波長であり、スペクトル形状としては同様であった。

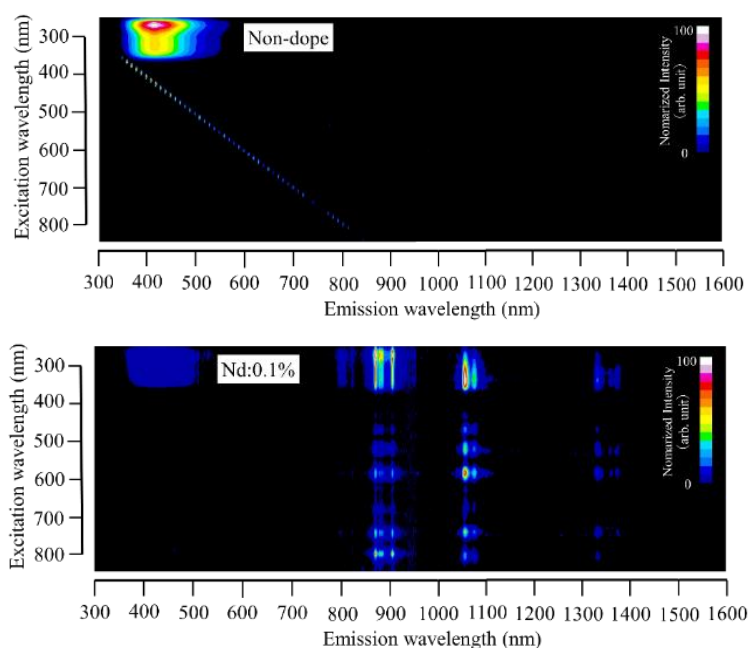


図 4.12 作製した GdVO₄ サンプルの PL 励起/蛍光マップ。縦軸は励起波長、横軸は発光波長、色は強度を示す。Nd を添加したサンプルは 0.1%添加したサンプルを代表として記載する。

表 4.4 Nd 添加 GdVO₄ 単結晶サンプルの近赤外域における発光量子収率。

呼称	量子収率 (%)
Non-dope	-
Nd:0.1%	85.7
Nd:0.3%	92.1
Nd:1.0%	74.0
Nd:3.0%	42.4
Nd:10%	5.4

図 4.13 には近赤外域に発光が確認できた Nd 添加 GdVO₄ 添加サンプルの PL 減衰曲線を示している。励起波長およびモニタリング波長は PL 励起/蛍光マップの結果から適切な光学フィルターを選択しており、今回はいずれのサンプルにおいても励起波長 575–625 nm、観測波長 900 nm に設定した。いずれのサンプルも 1 つの指数関数で近似することが出来たことから、Nd³⁺ イオンの 4f-4f 遷移に起因するものだと考えられる [22,23]。Nd:10% サンプルは減衰時定数が他のサンプルと比較して極端に短くなっているが、その理由として Nd³⁺ の濃度が高く濃度消光が発生したことが考えられ、この結果は PL 励起/蛍光マップの結果と一致していた。他のサンプルでは 57–102 μs と、LaVO₄ 系よりも若干短いものの、Nd³⁺ の 4f-4f 遷移起因の減衰時定数としては、典型的な値であった。

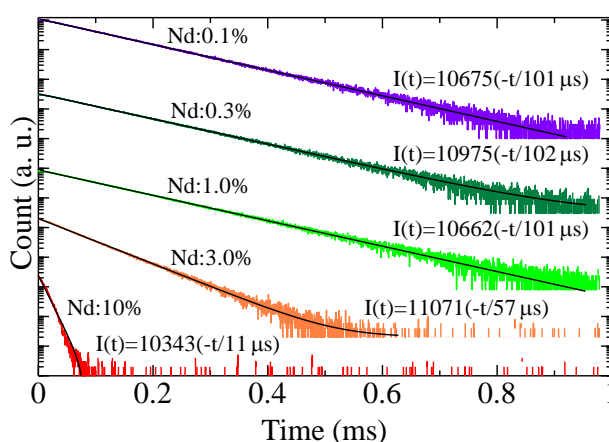


図 4.13 作製した Nd 添加 GdVO₄ サンプルの PL 減衰曲線。励起波長はバンドパスフィルターを用いて 575–625 nm に設定し、観測波長は 900 nm とした。実線はフィッティング関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

4.7 Nd 添加 GdVO₄ 単結晶のシンチレーション特性

図 4.14 に作製した Nd 添加 GdVO₄ サンプルに X 線を照射した際の紫外から近赤外域におけるシンチレーションスペクトルを示す。紫外可視域において Non-dope GdVO₄ サンプルは 400–550 nm の範囲で発光が観測された。この発光は PL と同様に VO₄³⁻ の 3 重項状態の遷移による発光だと考えられる [24]。また Nd:0.1%–Nd:3.0% のサンプルにおいても同様の発光が確認できた。Nd の濃度が増加するにつれて Nd の 4f-4f 遷移による吸収が増加し、統計ゆらぎの大きさから明らかなように相対的な発光強度の減少が観測された。このことからシンチレーションにおいても VO₄³⁻ から Nd³⁺ にエネルギー移動が生じていることが窺える。加えて Nd:0.3%–3.0% サンプルでは、VO₄³⁻ の原子団発光にいくつかの凹みが観測されるが、これは Nd³⁺ の吸収によるものである。また Nd を添加した GdVO₄ サンプルは 900、1060、1320 nm 付近と近赤外域に Nd³⁺ の 4f-4f 遷移 (⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}、⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}、⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2}) に由来する発光が確認できた [1]。

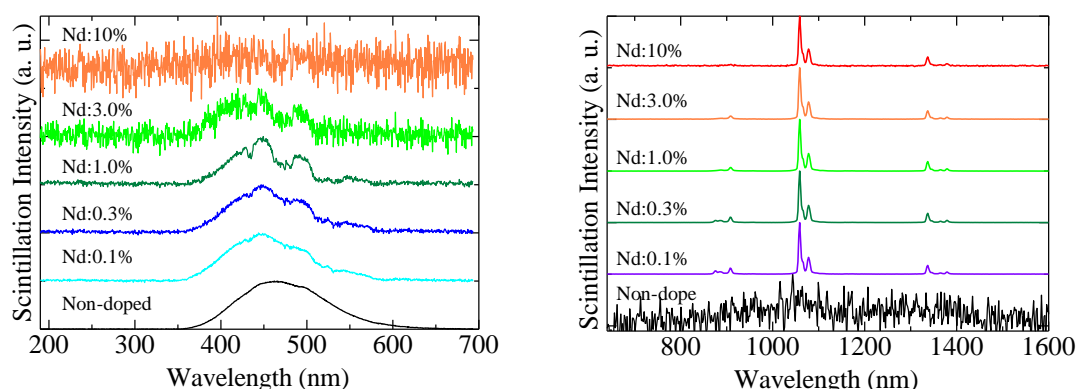


図 4.14 X 線照射時の Nd 添加 GdVO₄ 単結晶サンプルのシンチレーションスペクトル。それぞれ左に紫外可視 (200–700 nm)、右に近赤外 (650–1600 nm) のスペクトルである。

近赤外域にシンチレーション光を確認した Nd 添加 GdVO₄ サンプルに対して、X 線を照射した際のシンチレーション減衰時間を測定し、得られた減衰曲線を図 4.15 に示す。いずれのサンプルも 2 つの指数関数の和で近似できた。いずれのサンプルも 1 成分目が IRF 成分、2 成分目は Nd³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する発光だと考えられる [12,13]。Nd:10% 添加 GdVO₄ サンプルの減衰時定数は PL 減衰時定数と同様に消光による極端な減少が確認できた。

いずれの Nd 添加サンプルのシンチレーション減衰時定数も PL 減衰時定数と比較すると、Nd 添加 LaVO₄ サンプルと同様にほとんど同じかもしくは短くなっていた。また Nd 添加 LaVO₄ サンプルのシンチレーション減衰時定数と比較して僅かに短くなっていた。

Nd 添加 GdVO₄ サンプルに対しても、計測波長域の中心値 (800 nm) の値が、観測された減衰時定数の値に対応すると仮定して、各サンプルの最も発光強度が高い波長 (1064 nm) での減衰時定数を見積もった。予想される値は 12–190 μs であり、線量応答特性における実応用や本研究における測定条件においては、概ね無視できると考えられる。

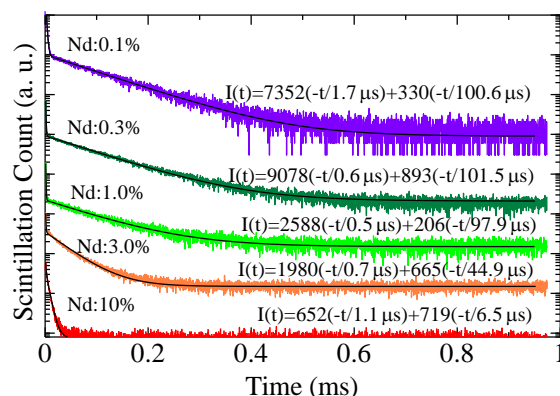


図 4.15 X 線照射時の Nd 添加 GdVO₄ 単結晶サンプルのシンチレーション減衰曲線。実線はフィッティング関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

検出器特性として、合成した Nd 添加 GdVO₄ 単結晶に X 線を照射した際の線量率応答特性を測定した。測定方法は 3 章で各種ペロブスカイト単結晶の線量率応答特性を測定した際と同様である。測定した結果を図 4.16 に示す。結果として Nd を添加したいずれのサンプルに関しても 0.006 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示しており、Nd 添加 LaVO₄ サンプルと比較して検出器特性は向上していた。PL 量子収率を比較した際、Nd 添加 GdVO₄ サンプルは Nd 添加 LaVO₄ サンプルより低い値であったにもかかわらずこのような結果となった原因として、VO₄³⁻ から Nd³⁺ へのエネルギー移動が発生したことでシンチレーション発光強度が増加したことが考えられる。さらにこれに加えて、この種の積分型の放射線検出器特性においては、観測されるシグナル強度はおおむね、放射線の吸収量×発光強度であるため、La に比して Gd の方が X 線との相互作用確率が大きいこともあげられる。

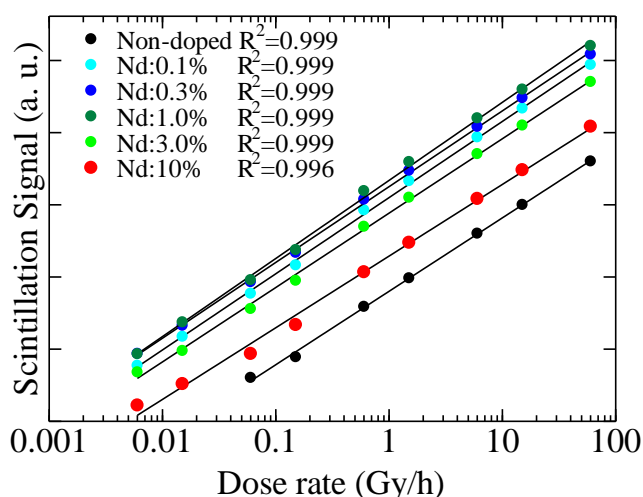


図 4.16 X 線照射時の Nd 添加 GdVO₄ 単結晶サンプルの線量率応答特性。

4.8 Nd 添加 LuVO₄ 単結晶サンプルの作製

表 4.5 に作製した Nd 添加 LuVO₄ サンプルの呼称、目的組成および焼結体組成を示す。原料粉末として Lu₂O₃(99.999%, Nippon Yttrium)、V₂O₅(99.99%, High Purity Chemical)、Nd₂O₃(99.99%, Rare Metallic)を使用した。表に示す焼結体組成比で混合した後、電気炉で焼結を行うことでセラミックス棒を得た。このセラミックス棒を用いてランプ集光式 FZ 法による単結晶育成を行った。本組成では Nd は Gd サイトを一部置換すると期待されるため、Nd の濃度は Lu に対して仕込み組成で 0.1、0.3、1.0、3.0、10 mol%とした。

Nd 添加 LuVO₄ 単結晶の合成直後の平均的な大きさは、Ø3–4 mm×15–20 mm であった。作製したサンプルは LaVO₄ や GdVO₄ と同様に劈開性が強くダイヤモンドカッターで切断することが困難だったため切断加工を行わず、図 4.17 に示すように砕いて小さくした後、面積の大きな面に対し、機械研磨によって鏡面研磨を施した。Non-dope の LuVO₄ サ

サンプルは LaVO_4 や GdVO_4 と異なり黄色に着色していた。La を除いて希土類バナデート化合物はスピネル構造を持つが Lu は希土類元素の中で最もイオン半径が小さいため、結晶に歪みや欠陥が生じやすいことが原因として考えられ、また酸素欠損も多いと思われる。さらに Nd の濃度を増加した際のクラックや着色の増加が大きく、Nd:10%添加したサンプルは背景を確認することが出来なかった。イオン半径の小さな Lu^{3+} に対し、10%もの Nd^{3+} 置換は多すぎたためと考えられる。

図 4.18 は合成した Nd 添加 LuVO_4 単結晶サンプルの粉末 XRD パターンを示している。すべてのサンプルにおいて、正方晶系 $I4_1/amd$ 空間群に属するスピネル構造の単一の回折ピークが支配的であり、XRD の検出感度の範囲内で、目的物の単相であることが確認できた。

表 4.5 合成した Nd 添加 LuVO_4 単結晶サンプルの組成。

呼称	目的組成	焼結体組成	焼結温度	焼結時間
Non-dope	LuVO_4	$\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ =100 : 100	1100°C	8
Nd:0.1%	$(\text{Nd}_{0.001}, \text{Lu}_{0.999})\text{VO}_4$	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ =0.1 : 99.9 : 100	1100°C	8
Nd:0.3%	$(\text{Nd}_{0.003}, \text{Lu}_{0.997})\text{VO}_4$	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ =0.3 : 99.7 : 100	1100°C	8
Nd:1.0%	$(\text{Nd}_{0.01}, \text{Lu}_{0.99})\text{VO}_4$	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ =1 : 99 : 100	1100°C	8
Nd:3.0%	$(\text{Nd}_{0.03}, \text{Lu}_{0.97})\text{VO}_4$	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ =3 : 97 : 100	1100°C	8
Nd:10%	$(\text{Nd}_{0.1}, \text{Lu}_{0.9})\text{VO}_4$	$\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$ =10 : 90 : 100	1100°C	8

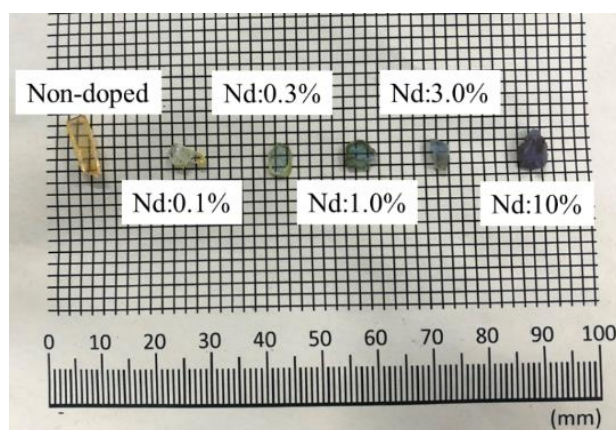


図 4.17 作製した LuVO_4 サンプルの外観 (破碎、研磨後)。

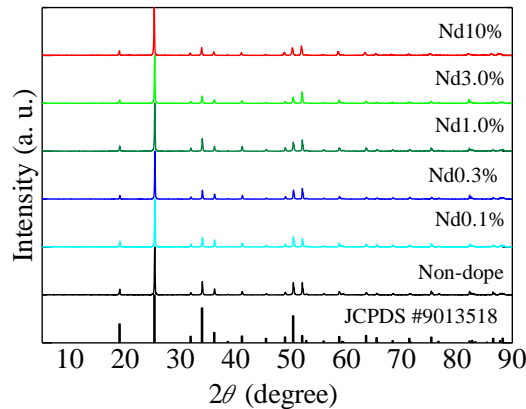


図 4.18 作製した Nd 添加 LuVO₄ サンプルの粉末 XRD パターン。リファレンスとして LuVO₄ の回折ピークを示す[25]。

4.9 Nd 添加 LuVO₄ 単結晶の光学特性

図 4.19 に作製した Nd 添加 GdVO₄ の 200 nm から 850 nm までの拡散透過率スペクトルを示す。Nd を添加した LuVO₄ は Nd³⁺ の 4f-4f 遷移による特徴的なライン状の吸収帯を確認した。Non-dope サンプルに関して 600 nm より短い波長域で透過率の減少が見られる。この原因として VO⁴⁺ や酸素欠損による光吸収が考えられ、可視的な黄色の外観と一致する結果となっている[26,27]。また Nd の濃度を増加した際の透過率の低下が Nd 添加 LaVO₄ や Nd 添加 GdVO₄ と比較して顕著に現れていた。Nd の添加濃度が高いほどクラックが生じていたことが透過率の減少を起こしたと考えられ、これは Lu³⁺ と Nd³⁺ のイオン半径差が大きいため、置換が困難であり、結晶性が低下したためと思われる。いずれのサンプルも 370 nm 付近で透過率が急激に減少している。既報によれば LuVO₄ のバンドギャップは約 3.8 eV なのでこの結果は概ね一致している[4,17]。他の系と同様に、450–600 nm に多くの吸収帯が存在することから、外観の青色や紫色が理解できる。

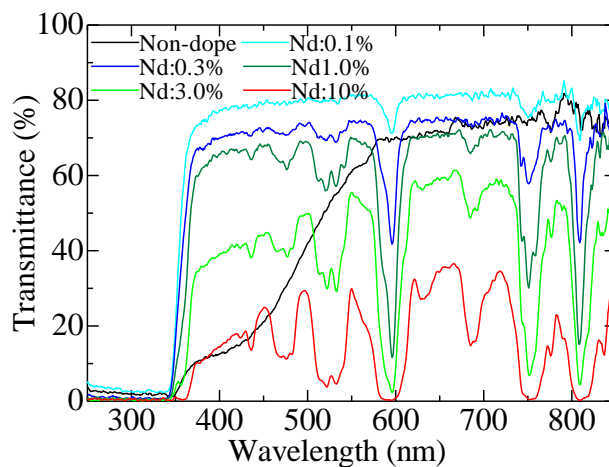


図 4.19 作製した Nd 添加 LuVO₄ サンプルの拡散透過率。

図 4.20 に Non-dope サンプルと Nd 添加サンプルの代表として Nd:0.1% サンプルの PL 励起/蛍光マップを示す。Non-dope サンプルは 250–350 nm 励起波長において 400–550 nm 付近に発光を確認することができた。この発光は既報より 3 重項状態の VO_4^{3-} の遷移に由来するものだと考えられる [28,29]。Nd を添加したサンプルは 250–800 nm の広い範囲において多数の励起ピークが存在し、850–900、1050–1100、1320 nm 付近に Nd^{3+} の 4f-4f 遷移 (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) に由来する発光が観測された [30]。また Nd 添加 GdVO_4 サンプルとは異なり、 LuVO_4 系においては、Nd 添加した際に 3 重項状態の VO_4^{3-} の遷移に由来する発光は確認できなかったが、250–350 nm の励起波長の範囲で Nd^{3+} の 4f-4f 遷移に由来する発光が確認出来ており、この発光は GdVO_4 サンプルと同様に VO_4^{3-} から Nd^{3+} にエネルギー移動が生じて発生し、さらにその吸収効率が高かったものと考えられる。このような VO_4^{3-} から発光中心イオンへのエネルギー移動は希土類バナデート化合物ではよく観測される [31,32]。

Nd を添加した 5 種のサンプルについて、800–1700 nm の範囲で量子収率を測定した。その結果を表 4.6 に示す。結果として Nd:1.0% サンプルが 87% と最も高い量子収率を示していた。Nd:10% LuVO_4 サンプルの量子収率は他の濃度の Nd 添加 LuVO_4 サンプルと比較した場合は極端に低いものの、Nd 添加 LaVO_4 や Nd 添加 GdVO_4 と比較すると量子収率の減少は緩やかになっている。そのため、Nd:10% LuVO_4 サンプルの量子収率は 20.5% と Nd:10% LaVO_4 サンプルや Nd:10% GdVO_4 サンプルより高い値を示しており、発光中心の濃度増加による消光の影響が低いことが窺える。

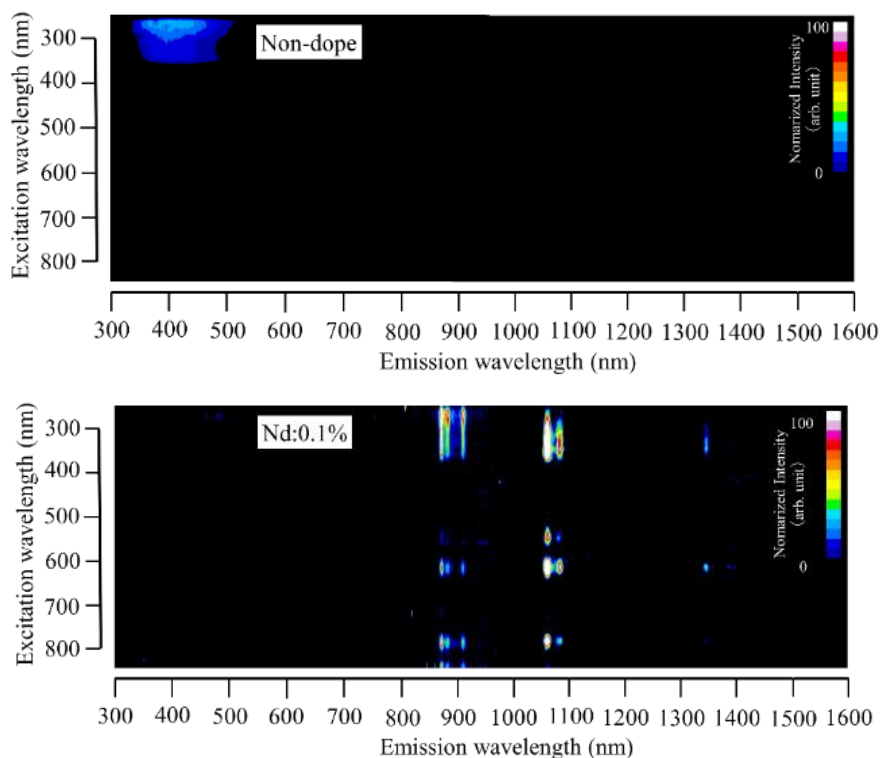


図 4.20 作製した LuVO₄ サンプルの PL 励起/蛍光マップ。縦軸は励起波長、横軸は発光波長、色は強度を示す。Nd を添加したサンプルは 0.1% 添加したサンプルを代表として記載する。

表 4.6. Nd 添加 LuVO₄ 単結晶サンプルの近赤外域における発光量子収率。

呼称	量子収率(%)
Non-dope	-
Nd:0.1%	80.3
Nd:0.3%	86.3
Nd:1.0%	87.0
Nd:3.0%	53.1
Nd:10%	20.5

図 4.21 には近赤外域に発光が確認できた Nd 添加 GdVO₄ 添加サンプルの PL 減衰曲線を示している。励起波長およびモニタリング波長は PL 励起/蛍光マップの結果から適切な光学フィルターを選択しており、今回はいずれのサンプルにおいても励起波長 575–625 nm、観測波長 900 nm に設定した。いずれのサンプルも 1 つの指数関数で近似することが出来たから Nd³⁺ イオンの 4f-4f 遷移に起因するものだと考えられる [33]。Nd 添加 LaVO₄ や Nd:GdVO₄ と比較して減衰時定数の値は低くなっており、濃度消光しているものを除けば、44.9–87.7 μs であった。これらも Nd³⁺ の 4f-4f 遷移に起因する発光としては、典型的な値

の範囲である。Nd:10%サンプルは減衰時定数が他のサンプルと比較して極端に短くなって
いるが、その理由としてNd³⁺の濃度が高く消光が発生したことが考えられ、この結果はPL
励起/蛍光マップの結果と一致していた。

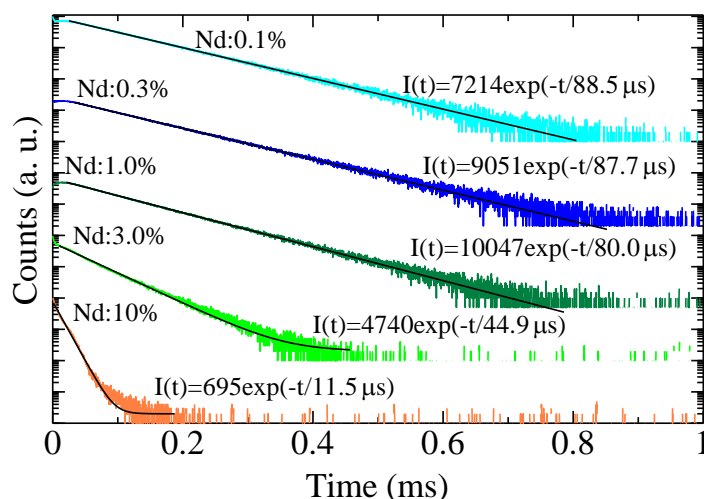


図 4.21 作製した Nd 添加 LuVO₄ サンプルの PL 減衰曲線。励起波長はバンドパスフィル
ターを用いて 575–625 nm に設定し、観測波長は 900 nm とした。実線はフィッティング
関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

4.10 Nd 添加 LuVO₄ 単結晶のシンチレーション特性

図 4.22 に作製した Nd 添加 LuVO₄ サンプルに X 線を照射した際の紫外から近赤外域
におけるシンチレーションスペクトルを示す。紫外可視域において Non-dope サンプルは
400–550 nm の範囲で発光が観測された。この発光は PL と同様に VO₄³⁻ の 3 重項状態の遷
移による発光だと考えられる [24]。また Nd:0.1%, Nd:3.0% のサンプルにおいても同様の発
光が確認できた。Nd の濃度が増加するにつれて Nd の 4f-4f 遷移による吸収が増加し、統
計ゆらぎの大きさから明らかなように相対的な発光強度の減少が観測された。Nd:0.1%、
Nd:0.3% サンプルの VO₄³⁻ の原子団発光に起因するブロードな発光ピークに、いくつかの凹
みが存在し、それが Nd³⁺ の吸収帯に一致することから、原子団発光のエネルギーが Nd³⁺ に
吸収されていることがわかる。

また Nd 添加 LuVO₄ サンプルは 900、1060、1320 nm 付近と近赤外域に Nd³⁺ の 4f-4f
遷移 (⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}、⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}、⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2}) に由来する発光が確認できた [1]。Nd の濃度
が増加するにつれて 900 nm 付近の発光強度は相対的に減少していた。

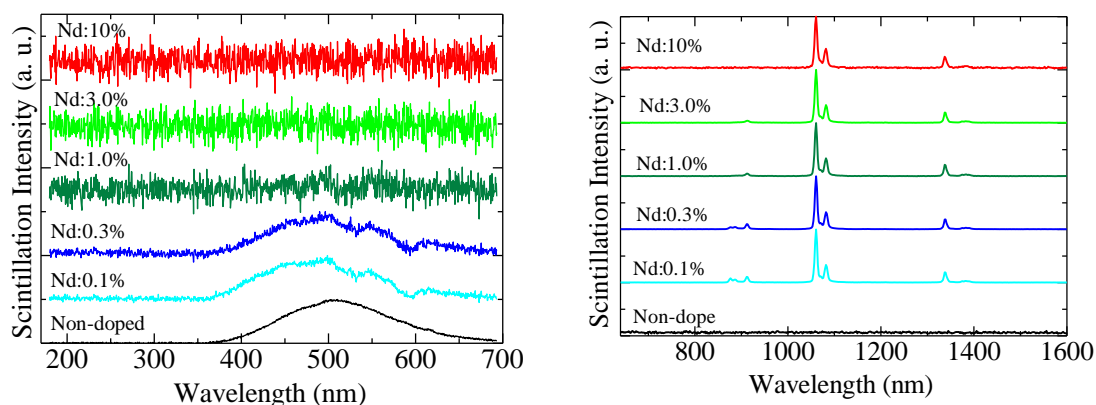


図 4.22 X 線照射時の Nd 添加 LuVO₄ 単結晶サンプルのシンチレーションスペクトル。それぞれ左に紫外可視 (200–700 nm)、右に近赤外 (650–1600 nm) のスペクトルである。

Nd を添加した LuVO₄ サンプルに対して、X 線を照射した際のシンチレーション減衰時間を測定し、得られた減衰曲線を図 4.23 に示す。いずれのサンプルも 2 つの指数関数の和で近似できた。1 成分目の減衰時定数が Nd 添加 LaVO₄ や Nd 添加 GdVO₄ と比較して長くなっており、また 3 重項状態の VO₄³⁻ に起因するシンチレーションの減衰時定数と類似しているため [24]、IRF が 3 重項状態の VO₄³⁻ に起因する発光由来の 2 つが起源の可能性としてあげられる。ここでシンチレーションスペクトルでは VO₄³⁻ 由来の発光が確認できなかった Nd:1.0%–Nd:10% 添加した LuVO₄ サンプルにおいても、1 成分目の時定数が確認できることから IRF であると考えられる。2 成分目は Nd³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する発光だと考えられる [12,13]。Nd:10% サンプルの減衰時定数は PL 減衰時定数と同様に消光による極端な減少が確認できた。

Nd:3.0% 添加サンプルを除いて、他のサンプルは Nd 添加 LaVO₄ や Nd 添加 GdVO₄ と同様に PL 減衰時定数と比較して短くなっていた。また Nd 添加 LaVO₄ や Nd 添加 GdVO₄ のシンチレーション減衰時間と比較した場合、Nd 添加 LuVO₄ のシンチレーション減衰時間が他の二種類と比較して短い傾向にあった。

Nd 添加 LuVO₄ サンプルに対しても、計測波長域の中心値 (800 nm) の値が、観測された減衰時定数の値に対応すると仮定して、各サンプルの最も発光強度が高い波長 (1064 nm) での減衰時定数を見積もった。予想される値は 17–148 μs であり、線量応答特性における実応用や本研究における測定条件においては、概ね無視できると考えられる。

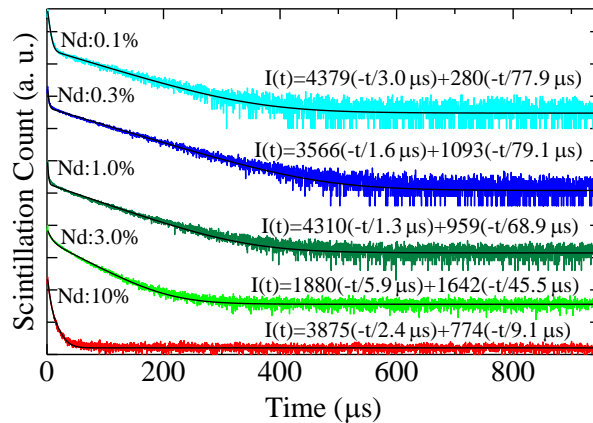


図 4.24 X 線照射時の Nd 添加 LuVO₄ 単結晶サンプルのシンチレーション減衰曲線。実線はフィッティング関数を示し、フィッティング結果は式として図中に示した。

検出器特性として、合成した Nd 添加 LuVO₄ 単結晶に X 線を照射した際の線量率応答特性を測定した。測定方法は 3 章で各種ペロブスカイト単結晶の線量率応答特性を測定した際と同様である。測定した結果を図 4.24 に示す。結果として Nd を添加したいずれのサンプルに関しても Nd 添加 GdVO₄ サンプルと同様に 0.006 Gy/h–60 Gy/h の範囲で良好な線量率応答特性を示しており、Nd 添加 LaVO₄ サンプルと比較して検出器特性は向上していた。原因として、VO₄³⁻ から Nd³⁺ へのエネルギー移動が発生したことでシンチレーション発光強度が増加したことが考えられる。また GdVO₄ 系と同様に、Lu の X 線との相互作用確率の高さも影響していると考えられる。

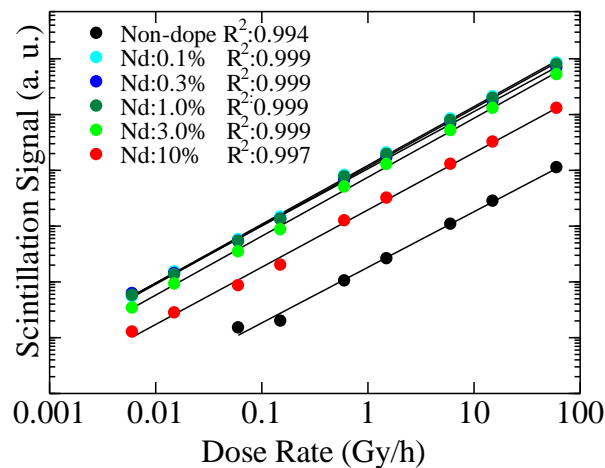


図 4.25 X 線照射時の Nd 添加 LuVO₄ 単結晶サンプルの線量率応答特性。

4.11 小括

本章では近赤外域で発光が期待できる Nd を 0.1、0.3、1.0、3.0、10%の濃度で添加した LaVO_4 、 GdVO_4 、 LuVO_4 単結晶の合成を行い、そのシンチレーション特性について調査した。Nd を添加したいずれのサンプルも X 線照射により目的とする Nd^{3+} の 4f-4f 遷移に由来する発光を近赤外域で観測することができた。また Non-dope GdVO_4 、Non-dope LuVO_4 サンプルに関して 400–550 nm の領域で 3 重項状態の VO_4^{3-} に由来する発光が確認でき、Nd の濃度が増加するにつれて、 VO_4^{3-} から Nd^{3+} へのエネルギー移動を確認することが出来た。シンチレーション減衰定数に関しては Nd 添加 LaVO_4 、Nd 添加 GdVO_4 、Nd 添加 LuVO_4 、ともに Nd10%のサンプルにおいて急激な時定数の減少が見られ、また実効原子番号が大きいサンプルほど短い傾向にあった。全サンプルにおいて線量率応答特性を測定したところ、 GdVO_4 と LuVO_4 に関しては Nd を添加したすべてのサンプルにおいて 0.006 Gy/h–60Gy/h の範囲で良好な感度を示しており、Nd 添加 YAlO_3 や Nd 添加 GdAlO_3 と同等の感度を有していた。

参考文献

- [1] Y. Fujimoto, T. Yanagida, T. Kojima, M. Koshimizu, H. Tanaka, and K. Asai, *Sens. Mater.* 28 (2016) 857. <https://doi.org/10.18494/SAM.2016.1352>.
- [2] L. Zhang, Z. Hu, Z. Lin, and G. Wang, *J. Cryst. Growth.* 260 (2004) 460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2003.08.067>.
- [3] V. V Kochurikhin, K. Shimamura, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth.* 151 (1995) 393. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00087-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00087-9).
- [4] Y. Terada, K. Shimamura, V. V Kochurikhin, L. V Barashov, M.A. Ivanov, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth.* 167 (1996) 369. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00407-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00407-1).
- [5] C.-J. Jia, L.-D. Sun, L.-P. You, X.-C. Jiang, F. Luo, Y.-C. Pang, and C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 3284. <https://doi.org/10.1021/jp045967u>.
- [6] H. Cong, H. Zhang, S. Sun, Y. Yu, W. Yu, H. Yu, J. Zhang, J. Wang, and R.I. Boughton, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 308. <https://doi.org/10.1107/S0021889809052339>.
- [7] L. Sun, X. Zhao, Y. Li, P. Li, H. Sun, X. Cheng, and W. Fan, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 93519. <https://doi.org/10.1063/1.3499308>.
- [8] Y. Xu, J. Liu, M. Xie, L. Jing, H. Xu, X. She, H. Li, and J. Xie, *Chem. Eng. J.* 357 (2019) 487. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.098>.
- [9] S. Sun, H. Yu, Y. Wang, H. Zhang, and J. Wang, *Opt. Express.* 21 (2013) 31119. <https://doi.org/10.1364/OE.21.031119>.
- [10] S. Yomogida, M. Higuchi, T. Ogawa, S. Wada, and J. Takahashi, *J. Cryst. Growth.* 359 (2012) 20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2012.08.021>.
- [11] S. Sun, H. Zhang, H. Yu, H. Xu, H. Cong, and J. Wang, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 2528. [https://doi.org/DOI: 10.1557/jmr.2012.290](https://doi.org/DOI:10.1557/jmr.2012.290).
- [12] M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, *Radiat. Meas.* 133 (2020) 106298. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106298>.
- [13] T. Oya, G. Okada, and T. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 536. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15235>.
- [14] T. Yanagida, and G. Okada, *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 564. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15237>.
- [15] D. Nakauchi, G. Okada, M. Koshimizu, and T. Yanagida, *J. Lumin.* 176 (2016) 342. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.008>.
- [16] W.O. Milligan, and L.W. Vernon, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 145. <https://doi.org/10.1021/j150493a028>.

- [17] A. Krasnikov, V. Tsiumra, L. Vasylechko, S. Zazubovich, and Y. Zhydachevskyy, *J. Lumin.* 212 (2019) 52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.019>.
- [18] J. Su, Q.-L. Zhang, S.-T. Yin, and C.-X. Guo, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 3002. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.03.002>.
- [19] M. Anitha, P. Ramakrishnan, A. Chatterjee, G. Alexander, and H. Singh, *Appl. Phys. A.* 74 (2002) 153. <https://doi.org/10.1007/s003390100981>.
- [20] H. Zhang, J. Liu, J. Wang, C. Wang, L. Zhu, Z. Shao, X. Meng, X. Hu, M. Jiang, and Y.T. Chow, *J. Opt. Soc. Am. B.* 19 (2002) 18. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.000018>.
- [21] T. Samanta, A.E. Praveen, and V. Mahalingam, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 4878. <https://doi.org/10.1039/C8TC00841H>.
- [22] T. Jensen, V.G. Ostroumov, J.-P. Meyn, G. Huber, A.I. Zagumennyi, and I.A. Shcherbakov, *Appl. Phys. B.* 58 (1994) 373. <https://doi.org/10.1007/BF01081876>.
- [23] B. Nimmegeers, E. Cosaert, T. Carbonati, D. Meroni, and D. Poelman, *Materials* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13163564>.
- [24] Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Yokota, V. Chani, V. V Kochurikhin, and A. Yoshikawa, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A.* 635 (2011) 53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.01.044>.
- [25] S.J. Patwe, S.N. Achary, and A.K. Tyagi, *Am. Mineral.* 94 (2009) 98. <https://doi.org/10.2138/am.2009.2899>.
- [26] Y. Wang, Y. Song, Y. Li, T. Cui, X. Zhou, Y. Sheng, K. Zheng, H. You, and H. Zou, *New J. Chem.* 41 (2017) 709. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03042D>.
- [27] N.Y. Garces, K.T. Stevens, G.K. Foundos, and L.E. Halliburton, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 7095. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/39/040>.
- [28] Y. Bai, C. Bai, G. Mo, Y. Guo, M. Jia, and X. Huo, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 3189. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8253-z>.
- [29] K. Oka, H. Unoki, H. Shibata, and H. Eisaki, *J. Cryst. Growth.* 286 (2006) 288. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.08.058>.
- [30] N.O. Nuñez, F. Cussó, E. Cantelar, B. Martin-Gracia, J.M. de la Fuente, A. Corral, M. Balcerzyk, and M. Ocaña, *Nanomaterials* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10010149>.
- [31] Y. Zhang, H. He, W. Zhu, and A. Zheng, *CrystEngComm.* 13 (2011) 6471. <https://doi.org/10.1039/C1CE05518F>.
- [32] K. Riwotzki, and M. Haase, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10129. <https://doi.org/10.1021/jp982293c>.

- [33] F.Q. Liu, H.R. Xia, W.L. Gao, D.G. Ran, S.Q. Sun, Z.C. Ling, P. Zhao, H.J. Zhang, S.R. Zhao, and J.Y. Wang, *Cryst. Res. Technol.* 42 (2007) 260.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/crat.200610810>.

第5章 結言

5.1 本研究の総括

シンチレータとは単一の高エネルギーを有する放射線を数千から数万の紫外・可視・近赤外域の光子に即発的に変換する機能性材料であり、このような機能を持つシンチレータは PET や X 線 CT などの医療分野や、空港の手荷物検査機などのセキュリティ分野、原子炉モニタリングや宇宙物理など幅広く応用されている。一般的にシンチレータは PMT や PD 等の光検出器と組み合わせることでシンチレーション検出器を構成し、放射線計測に用いられる。そのため PMT や PD の波長感度に合わせる形で、紫外から可視域の波長に発光を有するシンチレータの研究開発が盛んに行われてきた。これら従来の研究に加えて近年では、近赤外光検出器の性能向上に伴い、近赤外発光を示すシンチレータの研究が行われつつあり、バイオイメージングを中心とした生物分野での応用や高線量場計測での応用が期待されている。前者において、700–1200 nm の波長を持つ近赤外光は生体組織における光学窓とも呼ばれることがあり、生体透過性に優れている。そのため近赤外光を用いた非侵襲性生体診断や治療の研究開発が進んでいる。また後者に関し、原子炉管理や放射線治療などの高線量下の用途では近赤外発光シンチレータは良好に機能すると考えられている。高線量の暴露は、放射線損傷によって紫外光や可視光におけるシンチレータそのものや光学部材の光透過率を低下させ、結果として信号の出力が弱くなる。一方、近赤外光におけるシンチレータや光学部材の光透過率は紫外光や可視光に比べて低下しにくいいため、高線量下でも有用であると考えられる。このように幾つかの応用が検討されるようになってきた状況であるが、近赤外発光シンチレータの研究は、散発的にしか行われてきておらず、体系的な研究に関する余地が極めて大きい。そのため従来の紫外可視発光シンチレータに比して、材料のみならず、計測法も含めてほぼ未開拓である。本研究では高線量場を想定した近赤外発光シンチレータ材料の開発を目的とした。

第二章では、サンプルの作製法や基本的な光学およびシンチレーション特性の計測に加え、新たな近赤外シンチレーションの計測法を述べた。本研究では、InGaAs PD を受光素子として用い、波長分解せずに近赤外シンチレーション光を積算する方式を用いた。所属する研究グループでは従来、分光してスペクトル計測を行いつつ、線量応答特性を得ていたが、波長積算型とすることで大幅な感度向上を成した。また他グループでは、Si PD や CCD を用いての計測であり、これらに比しても大幅な感度向上を達成した。

第三章では手始めに希土類添加 MAIO_3 ($M=Y, \text{Gd}$) 単結晶の近赤外シンチレーション特性について評価を行った。粉末 XRD では作製した希土類添加 MAIO_3 単結晶がペロブスカイトの単相であることを示した。PL 量子収率では希土類添加 YAIO_3 、 GdAlO_3 のいずれのグループにおいても Nd を添加したサンプルが最も高い量子収率を示していた。X 線を照射した際のシンチレーションスペクトルは Pr: GdAlO_3 サンプルを除いた希土類添加 YAIO_3

および希土類添加 GdAlO₃ サンプルにおいて、目的とする希土類イオンの 4f-4f 遷移に由来する発光を近赤外域で観測することができた。また全サンプルにおいて線量率応答特性を測定したところ、Nd:YAlO₃、Yb:YAlO₃、Er:YAlO₃、Tm:YAlO₃、Nd:GdAlO₃、Yb:GdAlO₃ および Er:GdAlO₃ サンプルにおいて 0.006 Gy/h-60 Gy/h の範囲で良好な感度を示しており、これまでの近赤外発光シンチレータのチャンピオンデータである Pr 添加 Gd₂O₂S の 0.8 Gy/h-7.2 Gy/h という結果と比較すると、測定下限を二桁程度超える感度を有していた。その中でも Nd の近赤外域での発光波長は 900、1060、1320 nm と近赤外シンチレータの応用先として期待できる医療用途や高線量場計測用途に利用しやすく、YAlO₃ と GdAlO₃ では密度が高い GdAlO₃ が母材として適していると考えたため Nd:GdAlO₃ の近赤外シンチレーション特性が最も良好であると結論づけた。

第四章では第三章で得た知見を元に、発光中心を Nd に固定し、ペロブスカイト化合物よりバンドギャップが小さく、シンチレーション発光量の向上が期待できるバナデート化合物 MVO₄ (M=La, Gd, Lu) を作製し、近赤外シンチレーション特性を調査した。粉末 XRD では Nd 添加 LaVO₄ がモナザイト構造を示し、Nd 添加 GdVO₄、LuVO₄ はスピネル構造を示していた。PL 励起/蛍光マップでは無添加の GdVO₄、LuVO₄ において VO₄³⁻由来の発光が確認でき、Nd 添加 GdVO₄、Nd 添加 LuVO₄ では VO₄³⁻から Nd³⁺へのエネルギー移動を確認することが出来た。PL 量子収率では Nd 添加 LaVO₄ が Nd 添加 GdVO₄、Nd 添加 LuVO₄ と比較して、高い値を示していた。一方で、X 線を照射した際の線量率応答特性を測定したところ、Nd 添加 GdVO₄、Nd 添加 LuVO₄ が 0.006 Gy/h-60 Gy/h の範囲で良好な感度を示しており、Nd 添加 LaVO₄ と比較して検出器特性は向上しており、原因として VO₄³⁻から Nd³⁺へのエネルギー移動が発生したことでシンチレーション発光強度が増加したと La と比較して Gd や Lu の X 線との相互作用確率が大きいことが示唆される。

これまでに報告されている近赤外発光シンチレータの中で線量率応答特性等、何らかの検出器特性の評価まで至っているものと、今回の研究で作製したサンプルの中で近赤外シンチレーション特性が良好であったものを比較したものを表 5.1 にまとめる。以上の検討を通じてこれまでに報告されている近赤外発光シンチレータの感度を超える近赤外発光シンチレータ材料とその近赤外シンチレーション光の検出に適した測定系の開発に成功した。また近赤外域で発光が期待できる希土類元素を添加したペロブスカイト化合物の近赤外シンチレーション特性を系統的に評価し、Nd 添加 GdVO₄、Nd 添加 LuVO₄ においては VO₄³⁻から Nd³⁺へのエネルギー移動によりシンチレーション効率が高くなることを明らかにした。これら副次的に得られた結果は今後の近赤外発光シンチレータの材料設計にも影響を与えると考えられる。

表 5.1 既報の近赤外発光シンチレータと本研究で作製したサンプルの線量率応答特性と測定方法の比較。Ce, Nd:Lu₃Al₅O₁₂、Nd:YVO₄ は、[2,3]中では積算線量で値が示されているが、所属研究室の成果であるため、実験条件から線量率を計算した。

	発光波長 (nm)	受光素子	分光の 有無	検出方法	線量応答 特性 (Gy/h)	参考文献
Pr:Gd ₂ O ₂ S	670, 770	Si	無	積算	0.8–7.2	[1]
Ce, Nd:Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	1060	InGaAs	有	積算	6–60	[2]
Nd:YVO ₄	1060	InGaAs	有	積算	0.6–60	[3]
Cs ₂ HfI ₆	500–900	Si	有	積算	2–1000	[4]
Nd:GdAlO ₃	1060	InGaAs	無	積算	0.006–60	本研究
Nd:GdVO ₄	1060	InGaAs	無	積算	0.006–60	本研究
Nd:LuVO ₄	1060	InGaAs	無	積算	0.006–60	本研究

5.2 今後の展望

(1)線量率応答特性の評価方法の改善

本研究では高線量場での応用を想定した装置を独自に開発し、X線の吸収線量率に対するシンチレーション光強度の関係を評価した。その結果、作製した複数のサンプルにおいて0.006 Gy/h–60 Gy/hの範囲で良好な線量率応答特性を示すことを明らかにし、既報の近赤外発光シンチレータおよびそれを用いた検出器の開発研究より高特性な材料の開発に成功した。しかしながら、実際に高線量場計測への応用を想定する場合求められる放射線量率応答特性は0.001 Gy/h–1000 Gy/hという10⁶のダイナミックレンジである。この範囲での線量率応答特性を測定するためには、当研究室の放射線照射装置だけでは困難なため、大阪府立大学放射線研究センターのコバルト60ガンマ線照射施設(0.1 Gy/h–50 kGy/h)や京都大学放射線生物研究センターの低線量率照射施設(18 μGy/h–60 Gy/h)を利用する方法がある。低線量側に関しては、照射ジオメトリの改良などで達成できると考えられるが、高線量側は現実的に、放射線管理区域を有さない研究室レベルでの達成は困難と思われる。

(2)材料探索による高性能な近赤外発光シンチレータの発見

本研究で検討した材料は希土類添加ペロブスカイトとNd添加希土類バナデートのみであり、近赤外発光シンチレータの材料探索という観点では、未だに研究余地がひろい。シンチレーション発光量は発光中心元素のホスト材料への置換固溶の可否、格子欠陥の有無、エネルギー輸送効率の増減など様々な要素が重要であるため、幅広く材料探索を行うことでより高性能な近赤外発光シンチレータが発見できる可能性は高い。本研究ではペロブスカイト化合物においてはNd、Er、Ybが発光中心として比較的良好な性能を示していたこと、Nd添加希土類バナデートはVO₄³⁻からNd³⁺へのエネルギー移動が効率的に行われてい

たことを明らかにしたので、これらの結果を参考にして新たな近赤外発光シンチレータの材料探索を検討していきたい。

参考文献

- [1] 高田英治, 光ファイバー分布センシングの放射線環境への適用, 東京大学 博士学位論文 (1998).
- [2] T. Oya, G. Okada, T. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 536.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.15235>
- [3] Y. Fujimoto, T. Yanagida, T. Kojima, M. Koshimizu, H. Tanaka, and K. Asai, *Sens. Mater.* 28 (2016) 857. <https://doi.org/10.18494/SAM.2016.1352>
- [4] S. Kodama¹, S. Kurosawa, Maki Ohno, Y. Morishita, H. Usami, M. Hayashi, M. Sasano, T. Azuma, H. Tanaka, V. Kochurikhin, *Appl. Phys. Express* 13 (2020) 047002.
<https://orcid.org/0000-0001-5657-268X>

業績一覽

主著論文

1. **M. Akatsuka**, Y. Usui, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of YAlO_3 doped with Lu and Nd perovskite single crystals, *Opt. Mater.* 79 (2018) 428.
2. **赤塚雅紀**, 白井雄輝, 中内大介, 加藤匠, 河野直樹, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Lu 添加 YAlO_3 ペロブスカイト型赤外シンチレータの特性評価, *放射線* 44 (2018) 3.
3. **M. Akatsuka**, Y. Usui, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of $(\text{Lu,Y})\text{AlO}_3$ doped with Nd, *Sens. Mater.* 30 (2018) 1525.
4. **M. Akatsuka**, N. Kawano, T. Kato, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Development of scintillating 2D quantum confinement materials – $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Br}_4$, *Nucl. Instrum. Methods A* 954 (2020) 161372.
5. **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Yttrium-stabilized Zirconia Crystals Synthesized by the Floating-zone Method, *Sens. Mater.* 31 (2019) 1289.
6. **M. Akatsuka**, K. Shinozaki, D. Nakauchi, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillator and dosimeter properties of Ce^{3+} doped $\text{CaF}_2\text{-AlF}_2\text{-AlPO}_4$ glasses, *Opt. Mater.* 94 (2019) 86.
7. **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of GdAlO_3 single crystals doped with Nd, *J. Ceram. Proces. Resear.* 20 (2019) 280.
8. **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optical and Scintillation Properties of YAlO_3 Doped with Rare-Earths Emitting Near-infrared Photons, *Sens. Mater.* 32 (2020) 1373.
9. **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped MSiO_3 single crystals, *Radiat. Meas.* 133 (2020).
10. **M. Akatsuka**, G. Okada, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of GdAlO_3 crystals doped with different concentrations of Tm, *J. Lumin.* 228 (2020) 117610.
11. **M. Akatsuka**, H. Kimura, D. Onoda, D. Shiratori, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, X-ray-induced luminescence properties of Nd-doped GdVO_4 , *Sens. Mater.* 2613 (2021) 2243.
12. **M. Akatsuka**, H. Kimura, D. Onoda, D. Shiratori, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Characterization of Nd: LaVO_4 single crystal scintillator emitting near-infrared photons, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022) accepted.

共著論文

1. G. Okada, **M. Akatsuka**, H. Kimura, M. Mori, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Characterizations of Ce-doped YAM Crystals for Scintillator Applications, *Sens. and Mater.* 30 (2018) 1547.
2. N. Kawaguchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, G. Okada, N. Kawano, K. Fukuda, T. Yanagida, Scintillation Characteristics of Pr:CaF₂ Crystals for Charged-particle Detection, *Sens. and Mater.* 30 (2018) 1585.
3. N. Kawano, **M. Akatsuka**, H. Kimura, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation and TSL properties of Tb-doped NaPO₃-Al(PO₃)₃ glasses, *Radiat. Meas.* 117 (2018) 52.
4. T. Yanagida, **M. Akatsuka**, G. Okada, N. Kawaguchi, Optical and scintillation properties of Nd-doped YAlO₃ crystals, *Opt. Mater.* 90 (2019) 14.
5. N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, K. Takahashi, F. Kagaya, T. Yanagida, Photoluminescence and Scintillation and scintillation properties of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Mn_xBr₄, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (2019) 082004.
6. A. Horimoto, N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, T. Yanagida, Scintillation properties of organic-inorganic perovskite-type compounds with fluorophenethylamine, *Opt. Mater.* 101 (2020) 109686.
7. A. Horimoto, N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, T. Yanagida, Photoluminescence and Scintillation Properties of Organic-Inorganic perovskite-type compounds with Buromphenethylamine, *Sens. Mater.* 32 (2020) 1395.
8. A. Takaku, N. Kawano, H. Kimura, D. Nakauchi, **M. Akatsuka**, K. Shinozaki, T. Yanagida, Scintillation properties of Dy-doped TeO₂-Al₂O₃-BaO glasses, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 128 (2020) 1024.
9. H. Kimura, T. Kato, H. Kimura, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, TSL and OSL properties of SPS-derived CsBr transparent ceramics doped with various concentrations of Eu, *Radiat. Meas.* 135 (2020) 106367.
10. P. Kanptim, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation Characteristics of Pr-doped Gd₂Si₂O₇ Single Crystal, *Sens. Mater.* 32 (2020) 1357.
11. P. Kanptim, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optical and scintillation properties of Pr-doped Y₂Si₂O₇ single crystal, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 (2020) SCCB17.
12. P. Kantuptim, **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Pr-doped Lu₂Si₂O₇ single crystal, *Radiat. Meas.* 134 (2020) 106320.

13. P. Kantuptim, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Tm concentration dependence of scintillation characteristics on Tm-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ single crystal, *J. Alloys Compd.* 847 (2020) 156542.
14. D. Onoda, **M. Akatsuka**, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Photoluminescence and scintillation properties of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_4$ as a two-dimensional quantum-confined scintillator, *Springer Link.* 31 (2020) 20798.
15. H. Masai, H. Kimura, **M. Akatsuka**, T. Kato, T. Yanagida, Correlation between luminescence of cerium and chemical compositions in lithium silicate-based glasses, *Opt. Mater.* 121 (2021) 111631.
16. H. Masai, G. Okada, M. Akatsuka, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Radiation-induced luminescence of Ce-doped $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses, *Opt. Mater.* 115 (2021) 111601.
17. N. Kawaguchi, H. Masai, M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, T. Yanagida, Scintillation Properties of Non-doped and Pr-doped $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses and Glass-ceramics, *Sens. Mater.* 2610 (2021) 2215.
18. D. Onoda, **M. Akatsuka**, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_4$ crystals having two-dimensional quantum-well structures, *Opt. Mater.* 114 (2021) 111002.
19. D. Onoda, **M. Akatsuka**, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Development of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Br}_4$ crystal scintillators with two-dimensional quantum-well structures, *J. Lumin.* 237 (2021) 118157.
20. P. Kantuptim, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optical and Scintillation Properties of Nd-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Single Crystals, *J. Alloys Compd.* 860 (2021) 158538.
21. S. Koide, N. Kawano, **M. Akatsuka**, H. Kimura, D. Nakauchi, T. Yanagida, Photoluminescence, scintillation and thermoluminescent properties of Tb-doped BaCaBO_3F , *Radiat. Meas.* 143 (2021) 106563.
22. N. Kawano, H. Kimura, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, G. Okada, T. Yanagida, Scintillation and thermoluminescent properties of Dy-doped calcium borate chloride, *Opt. Mater.* 112 (2021) 110784.
23. H. Fukushima, **M. Akatsuka**, H. Kimura, D. Onoda, D. Shiratori, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, Optical and Scintillation Properties of Nd-doped Strontium Yttrate Single Crystals, *Sens. Mater.* 2612 (2021) 2635.
24. N. Kawano, **M. Akatsuka**, H. Kimura, D. Nakauchi, T. Kato, T. Yanagida, Scintillation properties of Mn-doped methylammonium lead chloride crystals, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 112 (2021) 110784.

25. N. Kawano, K. Shinozaki, **M. Akatsuka**, H. Kimura, D. Nakauchi, T. Yanagida, Optical and radiation response characteristics of Eu₂O₃-doped K₂O–Bi₂O₃–Ga₂O₃ glasses, *Ceram. Int.* 47 (2021) 11596.
26. N. Kawano, A. Horimoto, H. Kimura, D. Nakauchi, **M. Akatsuka**, T. Yanagida, Radiation response characteristics of organic–inorganic perovskite-type compounds with a chlorophenethylamine, *Mater. Res. Bull.* 142 (2021) 111409.
27. R. Nakamoria, N. Kawano, A. Takaku, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka** K. Shinozaki, T. Yanagida, Preparation and scintillation properties of the Eu³⁺-activated SrO–Al₂O₃–TeO₂ glasses, *Mater. Res. Bull.* 145 (2022) accepted.
28. N. Kawano, K. Shinozaki, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, T. Yanagida, Optical, scintillation and thermoluminescent properties of Eu₂O₃-doped K₂O–La₂O₃–Ga₂O₃ glasses, *Rad. Phys. Chem.* 190 (2022) accepted.
29. D. Onoda, **M. Akatsuka**, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Evaluation of scintillation properties of organic-inorganic perovskite compounds — (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Ni_xBr₄, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022) accepted.
30. H. Kimura, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, Optical and radioluminescence properties of Pr-doped BaTi₄O₉ crystals synthesized by the floating zone method, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022) accepted.
31. N. Kawano, D. Nakauchi, **M. Akatsuka**, H. Kimura, T. Yanagida, Photoluminescence and scintillation characteristics of organic–inorganic layered perovskite-type compounds with a methoxyphenethylamine, *J. Lumin.* 241(2022) 118467.
32. R. Nakamori, N. Kawano, A. Takaku, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, K. Shinozaki, T. Yanagida, Preparation and scintillation properties of the Eu³⁺-activated SrO–Al₂O₃–TeO₂ glasses, *Mater. Res. Bull.* 145 (2022) 111547.
33. N. Kawano, K. Shinozaki, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, T. Yanagida, Optical, scintillation and thermoluminescent properties of Eu₂O₃-doped K₂O–La₂O₃–Ga₂O₃ glasses, *Radiat. Phys. Chem.* 190 (2022) 109785.
34. R. Nagaoka, N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, **M. Akatsuka**, T. Yanagida, Photoluminescence and scintillation characteristics of (C₆H₅C_nH_{2n}NH₃)₂PbBr₄ (n = 2, 3, 4), *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022) accepted.
35. A. Takaku, N. Kawano, H. Kimura, D. Nakauchi, **M. Akatsuka**, K. Shinozaki, T. Yanagida, Scintillation characteristics of Nd³⁺-doped BaO–Al₂O₃–TeO₂ glasses, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022) accepted.
36. N. Kawano, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, H. Kimura, T. Yanagida, Scintillation properties of organic–inorganic layered perovskite-type compounds with a methylphenethylamine, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2022) accepted.

37. H. Masai, H. Kimura, **M. Akatsuka**, T. Kato, N. Kitamura, T. Yanagida, ^{252}Cf -induced luminescence of cerium-doped lithium silicate glasses, *J. Lumin.* 241 (2022) accepted.

学会妙録・紀要

1. **M. Akatsuka**, Y. Usui, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation Properties of Nd-Doped Lutetium Yttrium Aluminum Oxide Perovskite Single Crystals Doped with Different Nd Concentrations, *Proc. of 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17* (2017) 164.
2. **M. Akatsuka**, Y. Usui, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Lu-doped YAlO_3 single crystals, *The 13th International Workshop in Ionizing Radiation Monitoring Proceedings* (2017) 386.
3. **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation and dosimetric properties of Nd-doped $(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3$ single crystals, *The 14th International Workshop in Ionizing Radiation Monitoring Proceedings* (2018) 328.

国際学会発表

1. **M. Akatsuka**, G. Okada, T. Kojima, T. Hayashi, J. Ushizawa, T. Aoki, N. Kawano, M. Koshimizu, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Development of garnet crystals based imaging detectors, *The 2nd International Symposium on Biomedical Engineering*, 9–10, Nov., Tokyo (2017).
2. **M. Akatsuka**, Y. Usui, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Lu-doped YAlO_3 single crystals, *The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring*, 2–3, Dec., Oarai (2017).
3. **M. Akatsuka**, Y. Usui, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped lutetium yttrium aluminum oxide perovskite single crystals doped with different Nd concentrations, *ALC 2017*, 3–8, Dec., Hawaii (2017).
4. **M. Akatsuka**, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Development of scintillating 2D quantum confinement materials – $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Br}_4$, *SORMAXII*, 2018, 11–14, June, Michigan (2018).
5. **M. Akatsuka**, K. Shinozaki, T. Kato, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation and dosimeter properties of Ce-doped $\text{CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-AlPO}_4$ glasses, *ISNOG 2018*, 17–21, June, Quebec, Canada (2018).

6. **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of GdAlO₃ single crystal doped with Nd by Floating Zone method, Phosphor Safari 2018, 4–7, Nov. Seoul (2018).
7. **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation and dosimetric properties of Nd-doped (Gd,Y)AlO₃ single crystals, The 14th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 8–9, Dec., Oarai (2018).
8. **M. Akatsuka**, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Development of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Mg_xBr₄ as a two-dimensional quantum confinement scintillator, The 20th International Conference on Dynamical Process in Excited States of Solids, 26–30, Aug., New Zealand (2019).
9. **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, A NIR emitting scintillator material YAlO₃: Re³⁺ (Re= Er, Ho, Pr, Tm), The 8th International Workshop Photoluminescence in Rare Earth: Photonic Materials and Devices, 4–6, Sep., Nice, France (2019).
10. **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Tm-doped GdAlO₃ crystals doped with different Tm concentrations, The 8th International Workshop Photoluminescence in Rare Earth: Photonic Materials and Devices, 4–6, Sep., Nice, France (2019).
11. **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped MSiO₃ (M = Ca, Sr, Ba) single crystals, The 19th International Conference on Solid State Dosimetry, 15–20, Sep., Hiroshima (2019).
12. **M. Akatsuka**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped Gd(Ga_xAl_{1-x})O₃ crystals synthesized by the Floating Zone method, The 13th Pacific Rim Conference Societies, Oct. 27–Nov. 1, Okinawa (2019).
13. **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Development of Nd-doped Gd₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃ glass scintillator emitting near infrared photons, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).
14. **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation and optical properties of Ce-doped 40LiF-10Al₂O₃-50B₂O₃ glasses, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).
15. **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Radioluminescence properties of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂(Pb,Ca)Br₄ with self-organized two-dimensional quantum confinement structure, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).

16. H. Kimura, T. Kato, D. Nakauchi, M. Akatsuka, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Effect of Eu doping on storage luminescence properties of CsBr transparent ceramics, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).
17. A. Takaku, N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, M. Akatsuka, K. Shinozaki, T. Yanagida, Scintillation properties of Dy-doped TeO₂-Al₂O₃-BaO glasses, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).
18. A. Takaku, N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, M. Akatsuka, K. Shinozaki, T. Yanagida, Scintillation properties of Nd-doped TeO₂-Al₂O₃-BaO glasses, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).
19. P. Kantuptim, M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Photoluminescence and scintillation properties of Nd-doped Lu₂Si₂O₇ single crystal, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).
20. P. Kantuptim, M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation characteristics of Tm-doped Lu₂Si₂O₇ single crystal, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).
21. D. Onoda, M. Akatsuka, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation properties of (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Zn_xBr₄ with a two-dimensional quantum well structure, The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 16–21, Online (2021).

国内学会発表

1. 赤塚雅紀, 白井雄輝, 中内大介, 河野直樹, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 (Lu,Y)AlO₃ 単結晶のシンチレーション特性における Nd 濃度依存性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/5–8, 博多 (2017).
2. 赤塚雅紀, 白井雄輝, 河野直樹, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Floatig Zone 法で作製した Nd 添加 (Lu,Y)AlO₃ 単結晶シンチレータの特性, 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).
3. Development of Rare-earth-doped Garnet Scintillators Emitting NIR Light, G. Okada, M. Akatsuka, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, 第 56 回セラミックス基礎討論会, 1/11–12, つくば (2018).

4. 赤塚雅紀, 白井雄輝, 中内大介, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, FZ 法で育成した Y 添加 ZrO_2 単結晶のシンチレーション特性, セラミックス協会 2018 年年会, 3/15-17, 東北大 (2018).
5. 赤塚雅紀, 白井雄輝, 中内大介, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Y 添加安定化ジルコニア単結晶のシンチレーション特性, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 3/17-20, 早稲田大 (2018).
6. 赤塚雅紀, 白井雄輝, 中内大介, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 $GdAlO_3$ 単結晶シンチレータの Nd 濃度依存性, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 3/17-20, 早稲田大 (2018).
7. 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 二次元量子閉じ込め型シンチレータ $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Sr_xBr_4$ の開発, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 3/17-20, 早稲田大 (2018).
8. 赤塚雅紀, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 $GdAlO_3$ 単結晶のシンチレーション特性における Nd 濃度依存性, 次世代放射線シンポジウム, 8/6-8, グランパス inn 白浜 (2018).
9. 赤塚雅紀, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, FZ 法で作製した Nd 添加 $(Gd_{1-x}, Y_x)AlO_3$ 単結晶のシンチレーション特性, 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).
10. 赤塚雅紀, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 $(Gd, Y)AlO_3$ 単結晶のシンチレーション特性, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/18-21, 名古屋国際会議場 (2018).
11. 赤塚雅紀, 篠崎健二, 中内大介, 加藤匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Ce 添加 $CaF_2-AlF_3-AlPO_4$ ガラスのシンチレーション及びドシメータ特性, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/18-20, 名古屋国際会議場 (2018).
12. 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Sr_xBr_4$ 有機無機化合物のシンチレーション特性, 第 13 回次世代光科学研究会, 10/4, 静岡大 (2018).
13. 赤塚雅紀, 河口範明, 柳田健之, Yb 添加 $YAlO_3$ 単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 55 回日本電子材料技術協会秋季講演大会, 11/8, 東京 (2018).
14. 赤塚雅紀, 河口範明, 柳田健之, Floating Zone 法で作製した Yb 添加 $GdAlO_3$ 単結晶のシンチレーション特性, 第 57 回セラミックス基礎討論会, 1/16-17, 仙台 (2019).
15. 赤塚雅紀, 河口範明, 柳田健之, 越水正典, 青木徹, Nd 添加 $GdAlO_3$ 単結晶の近赤外シンチレーション特性における Nd 濃度依存性, H30 年度生体医師工学共同研究拠点成果報告会, 8/6-8, 東京医科歯科大 (2019).

16. 赤塚雅紀, 河野直樹, 河口範明, 柳田健之, 二次元量子閉じ込め型シンチレータ ($C_6H_5C_2H_4NH_3$)₂Pb_{1-x}Mg_xBr₄ の開発, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 3/9-12, 東工大 (2019).
17. 赤塚雅紀, 河口範明, 柳田健之, Ce 添加 Gd(Ga, Al)O₃ 単結晶のシンチレーション特性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 3/9-12, 東工大 (2019).
18. 赤塚雅紀, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 RESiO₃(RE=Ca, Sr, Ba)単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 3/9-12, 東工大 (2019).
19. 赤塚雅紀, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, Floating Zone 法で育成した Nd 添加 RESiO₃(RE=Ca, Sr, Ba)単結晶のシンチレーション特性, セラミックス協会, 2019 年年会, 3/24-26 工学院大学 (2019).
20. 柳田健之, 赤塚雅紀, 河口範明, YAP:Nd シンチレータの放射線応答特性, 第 14 回次世代先端光科学研究会, 8/21, 秋田 (2019).
21. 赤塚雅紀, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, Floating Zone 法で作製した Nd 添加 MSiO₃(M=Ca, Sr, Ba)単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 14 回次世代先端光科学研究会, 8/21, 秋田 (2019).
22. 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之, フルオロフェネチルアミンを導入した有機無機ペロブスカイト型化合物の γ 線応答性, 第 14 回次世代先端光科学研究会, 8/21, 秋田 (2019).
23. 赤塚雅紀, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 Gd(Ga, Al)AlO₃ 単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/18-21, 北海道大 (2019).
24. 赤塚雅紀, 木村大海, 加藤匠, 中内大介, 福嶋宏之, 河口範明, 柳田健之, Tb 添加 Al₂O₃ 透明セラミックスのドシメータ特性, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 9/18-21, 北海道大 (2019).
25. 赤塚雅紀, 河野直樹, 河口範明, 柳田健之, 二次元量子閉じ込め型シンチレータ ($C_6H_5C_2H_4NH_3$)₂Pb_{1-x}Ca_xBr₄ の開発, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/18-21, 北海道大 (2019).
26. 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之, フルオロフェネチルアミン含有有機無機ペロブスカイト型化合物を用いた高速応答シンチレータの作製, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/18-21, 北海道大 (2019).
27. 堀本篤史, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 柳田健之, プロモフェネチルアミン導入による有機無機ペロブスカイト型化合物の放射線検出特性への影響, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/18-21, 北海道大 (2019).
28. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Nd:MSiO₃ (M=Ca, Sr, Ba) 単結晶のシンチレーション特性, 第 15 回次世代先端光科学研究会, 11/8, 静岡 (2019)

29. 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之, クロロフェネチルアミンを導入した有機無機複合化合物のガンマ線応答特性, セラミックス協会 2020 年年会, 3/18-20, 明治大 (2020).
30. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Floating Zone 法により作成した Tm 添加 GdAlO₃ のシンチレーション特性, セラミックス協会 2020 年年会, 3/18-20, 明治大 (2020).
31. 赤塚雅紀, 篠崎健二, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Ce 添加 LiF-Al₂O₃-B₂O₃ ガラスの光学及びシンチレーション特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
32. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 希土類添加 YAlO₃ の近赤外シンチレーション特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
33. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Tm 添加 GdAlO₃ のシンチレーション特性における Tm 濃度依存性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
34. 高久暁人, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 篠崎健二, 柳田健之, Nd 添加 TeO₂-Al₂O₃-BaO ガラスの放射線検出特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
35. 堀本篤史, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 柳田健之, メトキシフェネチルアミン含有有機無機ペロブスカイト型化合物の放射線検出特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
36. 高久暁人, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 篠崎健二, 柳田健之, Dy 添加 TeO₂-Al₂O₃-BaO ガラスの放射線検出特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
37. 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之, クロロフェネチルアミン含有有機無機ペロブスカイト型化合物を用いた高速応答シンチレータ開発, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
38. 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 高橋光輔, 加賀谷史, 柳田健之, (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Mn_xBr₄ のガンマ線応答性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 3/12-15, 上智大 (2020).
39. 赤塚雅紀, K. Prom, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 Gd₂O₃-CaO-SiO₂-B₂O₃ ガラスの近赤外シンチレーション特性, 日本セラミックス協会 第 33 回秋季シンポジウム, 9/2-4, オンライン (2020).
40. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 二次元量子閉じ込め型(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Zn_xBr₄ のシンチレーション特性, 日本セラミックス協会 第 33 回秋季シンポジウム, 9/2-4, オンライン (2020).

41. 赤塚雅紀, K. Prom, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 近赤外光を発する Nd 添加 Gd_2O_3 -CaO-SiO₂-B₂O₃ ガラスシンチレータの開発, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2020).
42. P. Kantuptim, M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Tm Concentration Dependence of Scintillation Properties for Tm-doped Lu₂Si₂O₇ Single crystal, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2020).
43. 河野直樹, 木村大海, 赤塚雅紀, 中内大介, 岡田豪, 柳田健之, Dy 添加 Ca₂BO₃Cl の熱蛍光特性, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2020).
44. 高久暁人, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 篠崎健二, 柳田健之, Pr 添加 TeO₂-Al₂O₃-BaO ガラスの放射線検出特性, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2020).
45. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 有機無機ペロブスカイト型化合物(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Zn_xBr₄ のシンチレーション特性, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2020).
46. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 二次元量子閉じ込め型(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Zn_xBr₄ のシンチレーション特性, 日本セラミックス協会 第 33 回秋季シンポジウム, 9/2-4, オンライン (2020).
47. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 Gd_2O_3 -CaO-SiO₂-B₂O₃ の近赤外シンチレーション特性, 日本セラミックス協会 第 33 回秋季シンポジウム, 9/2-4, オンライン (2020).
48. 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 篠崎健二, 柳田健之, Eu₂O₃ 添加二酸化テールルガラスの放射線応答性, 第 16 回次世代先端光科学研究会, 11/30, 静岡 (2020).
49. 赤塚雅紀, K. Prom, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Nd を添加したケイ酸塩ガラスの放射線検出特性, 第 40 回電子材料研究討論会, 11/11-12, オンライン (2020).
50. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 LaVO₄ 単結晶のシンチレーション特性における Nd 濃度依存性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
51. 木村大海, 赤塚雅紀, 加藤匠, 中内大介, 河口範明, 柳田健之, Pr 添加 BaTi₄O₉ 単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
52. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 二次元量子井戸構造を有する(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Sn_xBr₄ のシンチレーション特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19 オンライン (2021).

53. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 量子閉じ込め型シンチレータ $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Cd_xBr_4$ の開発, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
54. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Floating Zone 法により作製した Nd 添加 $GdVO_4$ 単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
55. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Ce 添加 $Gd_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ ガラスの光学及びシンチレーション特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
56. 正井博和, 岡田豪, 赤塚雅紀, 河口範明, 柳田健之, Ce ドープ $SrO-B_2O_3$ ガラスにおける放射線励起発光特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
57. 河野直樹, 赤塚雅紀, 木村大海, 中内大介, 加藤匠, 柳田健之, Mn 添加 $(CH_3NH_3)PbCl_3$ の放射線応答性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
58. 長岡亮, 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之, $(C_6H_5C_nH_{2n}NH_3)_2PbBr_4$ ($n = 2, 3, 4$) のシンチレーション特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
59. 中森亮吾, 高久暁人, 河野直樹, 中内大介, 赤塚雅紀, 木村大海, 篠崎健二, 柳田健之, Eu 添加 $TeO_2-Al_2O_3-SrO$ ガラスの放射線応答性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
60. 高久暁人, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 篠崎健二, 柳田健之, Er 添加 TeO_2 ガラスのシンチレーション特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
61. 小出颯也, 河野直樹, 赤塚雅紀, 木村大海, 中内大介, 岡田豪, 柳田健之, Tb 添加 $BaCaBO_3F$ の熱刺激発光, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
62. P. Kantuptim, M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Scintillation characteristic of Pr doped $La_2Si_2O_7$ single crystal by FZ-method, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
63. P. Kantuptim, M. Akatsuka, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optical and scintillation properties of Ce doped $La_2Si_2O_7$ crystal, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 3/16-19, オンライン (2021).
64. 河野直樹, 篠崎健二, 赤塚雅紀, 木村大海, 中内大介, 柳田健之, Eu_2O_3 添加 $K_2O-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ ガラスの発光及びシンチレーション特性, セラミックス協会 2021 年年会, 3/23-25, オンライン (2021).

65. 河野直樹, 木村大海, 赤塚雅紀, 中内大介, 柳田健之, 有機無機ペロブスカイト型化合物におけるベンゼン環置換基の発光特性への影響, 第 17 回次世代先端光科学研究会, 4/20-21, 仙台 (2021).
66. 木村大海, 赤塚雅紀, 加藤匠, 中内大介, 河口範明, 柳田健之,, 希土類添加 BaTi₄O₉ 単結晶の放射線誘起蛍光特性, 第 17 回次世代先端光科学研究会, 4/20-21, 仙台 (2021).
67. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Cd_xBr₄ 単結晶の放射線応答特性評価, 第 17 回次世代先端光科学研究会, 4/20-21, 仙台 (2021).
68. 正井博和, 木村大海, 赤塚雅紀, 加藤匠, 北村直之, 柳田健之, リチウムケイ酸塩ガラスにおけるガラス組成と発光特性との相関, 第 18 回次世代先端光科学研究会, 7/16-17, 仙台 (2021).
69. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 Y(Al,Ga)O₃ シンチレータの Ga 濃度依存性,, 第 18 回次世代先端光科学研究会 7/16-17 仙台 (2021)
70. 河野直樹, 篠崎健二, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之, Eu 添加 K₂O-La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスのシンチレーション特性, 第 18 回次世代先端光科学研究会, 7/16-17, 仙台 (2021).
71. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Ni_xBr₄ 単結晶の放射線誘起蛍光特性, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2021).
72. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 希土類添加 LiNbO₃ 単結晶の放射線誘起蛍光特性, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2021).
73. 正井博和, 木村大海, 赤塚雅紀, 加藤匠, 北村直之, 柳田健之, Ce ドープリチウムケイ酸塩ガラスにおける発光, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2021).
74. 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Fe 添加 (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄ 単結晶のシンチレーション特性, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2021).
75. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Nd を添加した Y(Al_{1-x}, Ga_x)O₃ 単結晶のシンチレーション特性, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2021).
76. 赤塚雅紀, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Floating Zone 法により作製した Nd 添加 LuVO₄ 単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8-11, オンライン (2021).

77. P. Kantuptim, **M. Akatsuka**, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optical and scintillation properties of Nd-doped $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ crystal, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/8–11, オンライン (2021).
78. 河野直樹, 篠崎 健二, 中内大介, 木村大海, **赤塚雅紀**, 柳田健之, Eu 添加 $\text{K}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ガラスの放射線応答性, 第 34 回秋季シンポジウム, 9/1–3, オンライン (2020).
79. 小出颯也, 河野直樹, 木村大海, **赤塚雅紀**, 中内大介, 岡田豪, 柳田健之, Tb^{3+} 添加 BaCaBO_3F のドシメータ特性, 第 19 回次世代先端光科学研究会, 10/8, オンライン (2021).
80. 小野田大地, **赤塚雅紀**, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, Cu 添加 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ の光学およびシンチレーション特性評価, 第 19 回次世代先端光科学研究会, 10/8, オンライン (2021).
81. **赤塚雅紀**, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 高線量場計測を想定した LuVO_4 近赤外発光シンチレータの開発, 第 19 回次世代先端光科学研究会, 10/8, オンライン (2021).
82. 河野直樹, 木村大海, **赤塚雅紀**, 中内大介, 岡田豪, 柳田健之, Dy_2O_3 添加 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ の放射線応答性, 第 20 回次世代先端光科学研究会, 11/1–2, 大分 (2021).
83. 小野田大地, **赤塚雅紀**, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{Pb,Fe})\text{Br}_4$ 単結晶シンチレータの合成および評価, 第 20 回次世代先端光科学研究会, 11/1–2, 大分 (2021).
84. **赤塚雅紀**, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 希土類を添加したペロブスカイト型酸化物単結晶の近赤外シンチレーション特性, 第 20 回次世代先端光科学研究会, 11/1–2, 大分 (2021).

受賞

1. **赤塚雅紀**, 白井雄輝, 中内大介, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, Nd 添加 GdAlO_3 単結晶シンチレータの Nd 濃度依存性, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 放射線分科会ポスター賞 (2018).
2. **赤塚雅紀**, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Br}_4$ 有機無機化合物のシンチレーション特性, 第 13 回次世代光科学研究会 若手奨励賞 (2018).
3. **赤塚雅紀**, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之, 二次元量子閉じ込め型シンチレータ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Br}_4$ の開発, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 Poster Award 受賞 (2019).

謝辞

本研究を行う上で、多くの方々にご支援いただいたことをこの場を借りて心より御礼申し上げます。

指導教官の柳田先生には研究方針の決定、他大学や外部施設での実験、国内外での学会発表や論文執筆など貴重な経験をさせていただき、懇切丁寧にご指導いただきました。また直接研究活動に関わるだけでなく、研究に対する姿勢や社会人としての心構えなどもご教示くださりました。これらの経験は指導教官が柳田先生であったからこそ得ることが出来たものであり、非常に充実した博士課程の5年間を過ごすことが出来ました。柳田先生にはご迷惑をかけることも多々ありましたが、常に課題や目標を与えてくださり、温かく見守っていただいたことを深く感謝いたします。

いつも研究室で明るく接して下さった准教授の河口先生は、その研究に対する柔軟な発想に驚くことも多く、学会発表に対しても熱心に指導して下さったおかげで受賞することも出来ました。また、私が企業就職を目指した際は、企業で仕事をしている経験を活かして、就職活動の心構えや企業に入ってから立ち振る舞いなど様々なお助言をいただきましたことを、ここに厚くお礼申し上げます。

現在ご栄転された金沢工大の岡田先生、論文の添削や英作文指導、研究に対する心構えなどを教えて頂き、現在でも学会などで出会った際は研究に対する鋭い指摘やご助言を下さり、誠にありがとうございました。同じくご栄転された秋田大の河野先生にはそのストイックな研究姿勢に学ぶことが多くありました。また、後輩のテーマを決める際に様々なお助言をくださり、大変お世話になりました。

私が博士後期課程1年のときに助教に着任された加藤先生は、学生と社会人の違いを行動で示して下さり、これから社会人となる私にとって非常に勉強になりました。中内先生は特任助教になってからも、様々な研究テーマに熱心に注力している姿勢から、仕事を趣味としてこなすことの重要性を学びました。

また、お忙しい中で本論文の審査過程におきまして貴重なご指導、ご指摘をいただきました分子複合系科学研究室の上久保裕生教授、感覚機能素子科学研究室の北村圭司教授、ならびに学生生活において数々のご支援を受け賜りました物質事務の皆様をはじめとする奈良先端大職員の方々に深く感謝申し上げます。

秘書の柳田聡子さんには学会や出張のたびに申請書類を作成して頂いただけでなく、社会における対人関係の築き方やコミュニケーションの重要性についてもご教示いただきました。秘書さんに言われたことを意識しながらコミュニケーションをとることで、社会で働いていくうえで必要な対人関係能力が成長したと感じております。

共同研究及び学会において大変有用なアドバイスを下さった東北大の越水先生と藤本先生、九州大の渡辺先生、産総研の正井先生と篠崎先生に厚く御礼申し上げます。

約五年間、量子物理工学研究室の学生として過ごす中で、先輩の白井さん、中村さん、平野さん、井頭さん、Athirahさん、熊本さんには、私が研究室に配属された当初から研究の進め方や実験装置の使い方を丁寧にご教示してくださり誠に感謝申し上げます。二年間同じ研究室の一員として研究活動を行い、また研究活動外でも共に過ごした、浅田君、磯川君、小川君、佐溝君、吉田君に深く感謝いたします。後輩の小野田君、白鳥君、福嶋君、Prom君、井頭君、高橋君、橋本君、松尾君、伊藤君、小野田君、岡崎君、市場君、國方君に心から感謝いたします。特に同期の木村君には博士前期課程から後期課程まで同期として、色々とお世話になりました。木村君がいることで、五年間有意義な研究活動をして過ごすことが出来たと思います。大変感謝申し上げます。

最後に博士後期課程への進学を許してくださり、研究を主体とする学生生活を五年間支えてくださった家族と親族一同に深く感謝いたします。

以上に述べました方々及び、ご氏名を挙げることを略させていただきました方々に心より厚くお礼申し上げますこれを謝辞とさせていただきます。