

Ce ドープ $Gd_2Si_2O_7$ のシンチレーション特性及び 単結晶成長に関する研究

学位論文内容の要旨

シンチレータは放射線検出に用いられる蛍光体で、核医学診断装置における放射線計測などに広く用いられている。

近年、Single Photon Emission Computed Tomography (SPECT) や Positron Emission Tomography (PET) などの核医学診断装置の普及に伴い、位置分解能や診断精度の向上に対する要求や、装置価格の低下のために安価で高性能な γ 線検出用のシンチレータの開発が盛んに行なわれている。

このような分野で用いられるシンチレータにおいては、エネルギー分解能向上のためにシンチレータが放射線との相互作用の結果放出する可視光の強度が大きいこと、放射線の計数率を上げるために発光の減衰時間が短いこと、計数効率を上げるために高密度であること、バックグラウンド低減のためにシンチレータを構成する物質に放射性同位元素が含まれないことのほか、品質の均一なシンチレータが安価で製造できることなど、多くの条件が求められる。

私は、中性子散乱実験で使用するシンチレータ開発の試みの中で、上のような核医学診断で要求される性能を満たす可能性がある物質、 $Ce : Gd_2Si_2O_7$ (Ce:GPS) に注目し Ce:GPS のシンチレーション特性の評価から、実際に大型単結晶が成長可能かなど、幅広い視点から Ce:GPS の研究を行った。

第1章では、序論として本研究の目的について述べる。

第2章では Ce:GPS 粉末について、Ce 濃度と結晶構造の関連性を研究し Ce:GPS の結晶構造が蛍光特性にどのような影響を与えるのか検証した。さらに、核医学診断装置で広く用いられている $Ce : Gd_2SiO_5$ (Ce:GSO) 単結晶と Ce:GPS 粉末を用いて ^{241}Am からの α 線に対する発光量の比較を行ない、Ce:GPS は粉末状態であっても Ce:GSO の 1.2 倍の発光量を持つ高輝度のシンチレータであることを明らかにした。

第3章では Floating Zone Method (FZ 法) を用い、これまで単結晶成長が難しいと考えられてきた Ce:GPS の単結晶成長を試みた。育成した単結晶について ^{137}Cs からの γ 線及

びに ^{241}Am からの α 線に対する発光量と発光減衰時間を Ce:GSO 単結晶と比較した結果、蛍光波長測定結果について述べる。実験結果から、Ce10%:GPS 単結晶は Ce:GSO 単結晶の 2.5 倍の発光量と 46ns の短い発光減衰時間を持つことを明らかにした。

第 4 章ではシンチレータとしての Ce 濃度の最適化の基礎データとして、第 2 章と同じく、FZ 法を用いて様々な Ce 濃度で Ce:GPS 単結晶成長を行い、Ce 濃度と Ce:GPS の結晶構造、 ^{137}Cs からの γ 線に対するシンチレーション特性の変化、単結晶成長時の融液の安定性などを観察した結果について述べる。実験の結果、Ce2.5% の GPS では、Ce:GSO の約 3 倍、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 単結晶の約 6 倍の発光量、33ns の短い蛍光減衰時間、5.5% の優れたエネルギー分解能が測定された。また、FZ 法においては Ce 濃度の増加に伴って光の吸収が増加し、結晶成長中の融液が安定することがわかった。

第 5 章では Ce:GPS の大型単結晶成長の可能性を検証するため、Slow Cooling Floating Zone Method (SCFZ 法) によって、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 系相図における GPS 周辺の融液挙動を研究した結果について述べる。

Ce:GPS 単結晶が FZ 法によって育成できたことから、以下の二つのいずれかがこの事実を説明できる現象であると考えられる。1) FZ 法で結晶を育成している間に、融液の組成が自発的に GPS 相と共存可能な SiO_2 リッチな組成になり、結果的に the traveling solvent floating zone (TSFZ) が生じた。2) そもそもパイロシリケート相が Ce の大量添加によって一致溶解している。実験の結果、前者の仮説が正しいことが明らかとなった。また同実験から大型単結晶成長に適する引上げ法などの方法で Ce:GPS 単結晶成長を行なった場合、包晶点組成が GPS 組成に非常に近いこと、仕込んだ原料の約 70% を Ce:GPS 単結晶として成長可能であることを明らかにした。

第 6 章では、これまでの研究をもとに Top Seeded Solution Growth Method(TSSG 法) による Ce:GPS 大型単結晶成長実験について詳細に記述し、今後の研究によって解決すべき技術的な課題を明らかにする。実験の結果、多結晶体であるものの無色透明の Ce:GPS を育成できた。単結晶部分から 10mm 角の単結晶を用いて ^{137}Cs からの γ 線のスペクトルを測定した結果、BGO 単結晶の約 7.7 倍の発光量と 52ns の短い発光減衰時定数、エネルギー分解能 5.0% の優れた性能を示した。

第 7 章では総括として研究結果をまとめ、今後の研究での課題を述べる。

学位論文審査の要旨

主 査 准教授 金子 純 一
副 査 教 授 古 坂 道 弘
副 査 教 授 鬼 柳 善 明
副 査 准教授 樋 口 幹 雄

学位論文題名

Ce ドープ $Gd_2Si_2O_7$ のシンチレーション特性及び 単結晶成長に関する研究

シンチレータは放射線検出に用いられる蛍光体であり、放射線との相互作用の結果、可視光を放出する。一般に光電子増倍管や光ダイオード等の光検出器と組み合わせて使用され、核医学診断装置、非破壊測定装置、原子力分野、高エネルギー物理学用装置などで広く用いられている。

シンチレータ中で放射線のエネルギー情報は光子数に焼きなおされるため、エネルギー分解能を高めるためには発光量の大きなシンチレータが必要となる。 γ 線を測定する場合、光電効果の反応断面積は原子番号の4~5乗に比例するため、大きな原子番号を持ち密度の高いシンチレータが望ましい。一般の蛍光体と異なり、高計数率が要求されるアプリケーションが多いため、高速な減衰時間を持ちかつ遅発成分の少ない発光特性が必要となる。また実用的にはハンドリングの観点から潮解性を持たない物質であることが望ましい。さらに工業的には原料が安価であり、大型結晶の合成が容易である事が望ましい。

本論文の研究対象である Ce ドープ $Gd_2Si_2O_7$ シンチレータは Gd が物質中最大の熱中性子捕獲断面積を持つ事に着目し、北海道大学と日立化成工業が共同して行った中性子用シンチレータの探索研究の過程で見出された。中性子計測用途では粉体シンチレータで要求を満たせるが、S/N 比確保上、大発光量シンチレータが必要とされた。GPS は粉体であるにもかかわらず陽電子消滅断層撮影装置等で使用される GSO シンチレータ単結晶以上の発光量を持ち、中性子用シンチレータとしての要求を満たした。

当初 GPS は相図上、分解溶解するため大型単結晶の育成は不可能と考えられた。しかし、試みとして Floating Zone Method(FZ 法)によって結晶合成を行ったところ 5mm 角程度の GPS 単結晶が得られ、GSO シンチレータの2倍を超える発光量を持つ事が明らかとなった。

本論文は、これまでシンチレータとして研究された例がほとんど無い Ce:GPS について、シンチレータとしての有用性を明らかにした。さらに、Traveling Solvent Floating Zone 法により詳細な相図の研究を行い Top Seeded Solution Growth(TSSG 法)による大型単結晶育成の可能性を明らかにした。この方法に基づき、多結晶体ではあるが直径1インチ程度まで大型化が可能であることを実証した。これにより今後の大型単結晶合成への筋道をつけることに成功した。

本論文は全6章で構成されている。

第1章では、Ce:GPSを研究するきっかけとなった中性子用シンチレータの開発経緯ならびに本研究の目的について述べている。

第2章では、FZ法によってCe:GPSの結晶成長を行い、合成したCe:GPS単結晶の γ 線及び α 線に対する発光特性測定を行い、 ^{137}Cs からの662keV γ 線に対してBGO単結晶の約5倍の発光量、46nsの発光減衰時間、6.0パーセントのエネルギー分解能をもつ優れたシンチレータであることを明らかにした。

第3章ではCe:GPS単結晶の大型化を狙い、大型化に適した結晶成長法を明らかにするため、Ce:GPSの溶融挙動について述べている。Ce:GPSは $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相図上で分解溶融することを明らかにし、Ce:GPS単結晶の大型化には SiO_2 のセルフフラックスによるTop Seeded Solution Growth(TSSG法)が適していることを明らかにしている。

第4章では、第3章の結果をもとにTSSG法によってCe:GPS単結晶の大型化を試み、多結晶体ではあるが直径1インチの結晶成長に成功している。最大の $20 \times 10 \times 10\text{mm}^3$ の単結晶を切り出し、662keV γ 線に対してBGO単結晶の7.5倍の発光量と5パーセントのエネルギー分解能を得ている。

第5章ではCe:GPS単結晶のCeドーパ量の最適化のための研究について述べている。Ceドーパ量とシンチレーション特性の大まかな相関を把握するため、FZ法で溶融可能かつ無色透明の結晶が育成可能な、Ceドーパ量2.5~30molパーセントのCe:GPS単結晶を育成し、それぞれのシンチレーション特性について述べている。Ceドーパ量の減少に伴う発光量の増加傾向が見られ、FZ法では最大でBGOの約6倍の発光量が得られた事を述べている。

第6章は総括として研究全体の結論ならびに今後の課題について述べている。

これを要するに著者は、新規シンチレータ物質であるガドリニウムパイロシリケート(Ce:GPS)単結晶の合成と発光特性評価をすすめ、その過程で一般に困難な希土類酸化物の精密な相図情報を取得し、その結果を大型単結晶合成につなげた。本研究で得られた知見は結晶工学ならびに放射線計測学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。