

Nd 添加 CaF₂ 単結晶の作製とシンチレーション特性の評価

田中秀彦^{A,B}、古谷優貴^B、河口範明^{B,C}、阿部直人^B、鎌田圭^B、横田有為^B、柳田健之^B、
Martin Nikl^D、吉川彰^{B,E}、川添良幸^A

東北大学金属材料研究所^A、東北大学多元物質科学研究所^B、トクヤマ研究開発部門仙台開発
センター^C、チェコ物理研究所^D、東北大学未来科学技術共同センター^E

Crystal growth and Scintillation Properties of Nd doped CaF₂ single crystal

Hidehiko Tanaka^{A,B}, Yuki Furuya^B, Noriaki Kawaguchi^{B,C}, Naoto Abe^B, Kei Kamada^B, Yuui Yokota^B,
Takayuki Yanagida^B, Martin Nikl^D, Akira Yoshikawa^{B,E}, Yoshiyuki Kawazoe^A

Institute for Materials Research, Tohoku University^A

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University^B

Tokuyama Corporation^C

Institute of Physics, the Academy of Sciences of the Czech Republic^D

New Industry Creation Hatchery Center (NICHe)^E

Nd³⁺ doped CaF₂ single crystal scintillator has been investigated. 1, 5, 10, 20, 30 and 40% Nd-doped CaF₂ are compared in terms of their X-ray excited radio luminescence spectra, transmittance, decay time and light yield. All sample irradiated by X-ray produce luminescence at VUV region. Transmittances of them are more than 70~90 % at wavelength longer than 185 nm. The fast components of Nd doped CaF₂ are distributed in 8~40 nsec and they are related to the Nd³⁺ 5d-4f VUV emission. The light yield of Nd doped CaF₂ decrease with increasing of amount of doping Nd.

1. はじめに

シンチレーター結晶は光電子増倍管やフォトダイオードと併用され、さまざまな分野で広く用いられている。例えば医療分野においては X 線 CT の X 線の検出器等に用いられている。しかし、現在の X 線 CT の X 線検出器の抱える問題として、その応答速度の低さやそれに伴う被ばく量が多いこと、分解能が同様の画像装置として挙げられる MRI に比べて一桁劣ることなどが挙げられる。これらは現在の X 線 CT の X 線検出器の多くがセラミックスシンチレータとフォトダイオードアレイにより構成されていることに起因する。フォトダイオードアレイの分解能が 0.5mm²/pixel であり、なおかつ信号増幅機能を持たないことから、併用するセラミックスシンチレーターには高い発光量(40000ph/MeV)が求められ、結果、応答速度は低いものになって

しまう。応答速度が低いことは測定時間、すなわち患者の被ばく量を増大させ、現在では被爆量が 10 mSV 以上といわれている。これは現在の癌原因の 2% に上るという報告もある。また、フォトダイオードアレイが信号増幅機能を持たないことは、ノイズの増加を起こすことにもつながる。これら問題の解決方法としてマイクロピクセルガスカウンターと VUV 領域での発光を持つシンチレーターを用いた X 線 CT センサー部の開発が考えられている [1,2]。ここで、マイクロピクセルカウンターとは電離性ガス (TEA/TMA) を高エネルギーの光 (VUV) により電離し、放出された電子を電気信号として検出するもので、特徴としてはガスのなだれ増幅により 3000 倍までの信号増幅が可能であることや、プリント基板を使用することでフォトダイオードアレイに比べてコストを 1/10 にまで抑え

ることができることなどが挙げられる。ただし、電離性ガスの電離には現状の最新鋭の物を用いた場合でもアルファ線換算で 100 photon/5.5MeV- α の発光量が必要である[3]。

本研究室では以前に VUV 発光を目的として Nd 添加の LaF₃ を共同研究、作製したがこれにより得られたイメージング像の解像度が低く問題点が残った。そこで、優れた透過率を持つ CaF₂[4]に 5d-4f 遷移の高エネルギーVUV 発光が期待できるNd[5]を添加することで次世代 X 線検出器に用いられるシンチレーター材料を作製し評価するのが本実験の目的となる。

2. 実験方法

2.1. サンプル作製

単結晶は第一機電社製のアニール炉を使用し作製した。サンプルは各種比較のために Nd の添加量を 1、5、10、20、30、40% と変化させ作製した。チャンバーは真空度を 10^{-3} Pa にし、350°C に加熱した後、約 5 時間保持して材料中の水分や装置内壁に付着している残留酸素を除去した。この間、チャンバーはさらに真空度を高くし、最終的には 5×10^{-5} Pa とした。ここで、チャンバー内はアルゴンガス(99.999%)と CF₄(99.999%)を 9:1 の割合で大気圧と同様まで充満させた。この後、材料は 1400°C まで加熱され、融液となった後にその温度で 10 分間保持し、その後、5°C/分 の速度で冷却し結晶化した。作製した試料は評価のために図 1 に示す様に $5 \times 2 \times 1$ mm のサイズにカット、光学研磨した。

2.2. 光学及び放射線応答特性の評価

図 2 には透過率と X 線励起蛍光スペクトル

の測定系を示す。また、図 3 に示した測定系によりアルファ線励起による発光量、及び蛍光寿命の測定を行った。ここでアルファ線源には²⁴¹Am を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1. X 線励起蛍光スペクトル

図 4 に示すように X 線励起蛍光スペクトルは 190nm 付近で Nd³⁺ の 5d-4f 遷移の発光がどのサンプルにおいても見られた。発光強度は添加量 20% までは添加量増加とともに増え、30%、40% の試料に関しては添加量増大とともに減少した。Nd の添加量が過剰で Nd 自体による吸収が原因と考えられる。また、1% 添加試料に見られる自己束縛励起子由来の発光が、Nd の添加に伴い急激に減少していることがわかった。このことから、エネルギー遷移が効率化し、Nd の発光に寄与していることがわかった。

3.2. 透過率

図 5 には透過率の結果を示した。どの試料も 180nm 付近に Nd の 5d-4f 遷移による大きな吸収が観測できた。また、Nd による吸収も観察され、その吸収量は Nd の添加量を増やすにつれて増大した。

3.3. 蛍光寿命

測定結果は図 6 に示したようになった。この結果を以下の式(1)を使い解析した。

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2) \cdots \text{式 (1)}$$

これにより、作製したすべての試料が二成分の蛍光寿命を示していることがわかった。しかし、1% 添加の試料以外は長い蛍光寿命を持つ光の割合が小さく、無視できるほどで、1% 添加

の試料に関しても、その割合は 30%程度であった。この光は CaF_2 の自己束縛励起子由来の長波長の光である。一方、短い蛍光寿命の結果は添加する Nd の量が増えるとともに減少した。この結果は図 7 に示す。

3.4. 波高分布

図 8 は波高分布の測定結果を示したものである。図 9 に示したように発光量は Nd の添加量増加に伴い減少した。ここで、Nd の添加量が 30、40%の試料に関してはその発光量が MPGC のガス電離に要する値を十分に満たしていないことがわかった。

4. まとめ

本研究により既存の X 線 CT における X 線検出器を改善しうる新材料の開発の可能性を見いだせた。しかし、30%及び 40%添加の CaF_2 では MPGC のガス電離に必要な発光量を持たないことがわかった。

参考文献

- [1] D. Wisniewskia et al., NIM- A 486 (2002) 239–243
- [2] V.N. Makhov et al., NIM-A 486 (2002) 437-442
- [3] H. Sekiya et al., NIM-A submitted (2009).
- [4] A. Molchanov et al., J.Cryst. Growth 273 (2005) 629-637.
- [5] K.V. Ivanovskikh et al., NIM-A 543 (2005) 229-233.

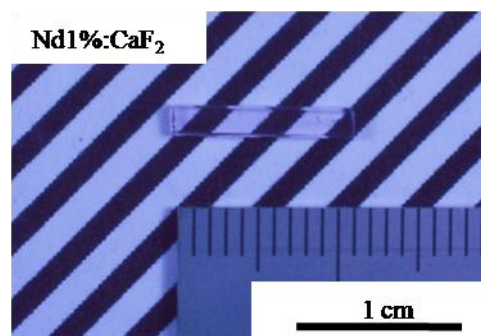


図 1. 切断、光学研磨された試料 Nd1%:CaF₂。

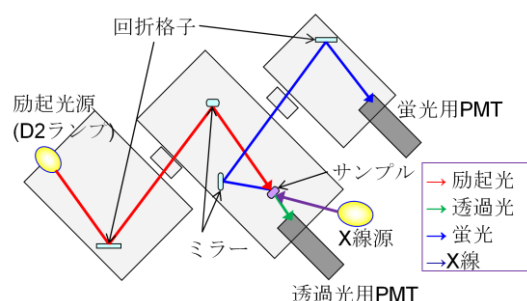


図 2. 透過率及び X 線励起蛍光スペクトルの測定系。

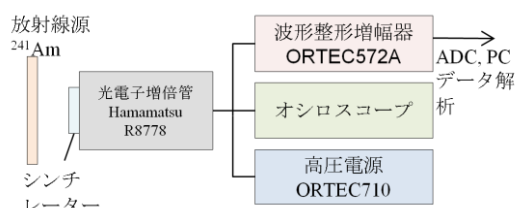


図 3. 発行量及び蛍光寿命の測定系。

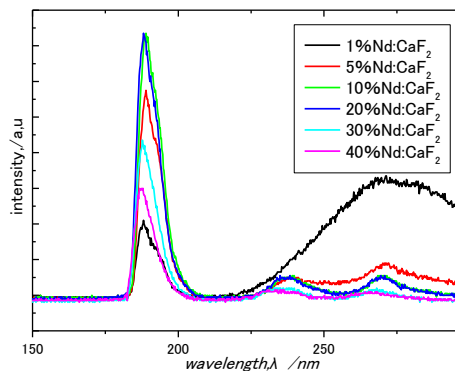


図 4. Nd:CaF₂ の X 線励起蛍光スペクトル。

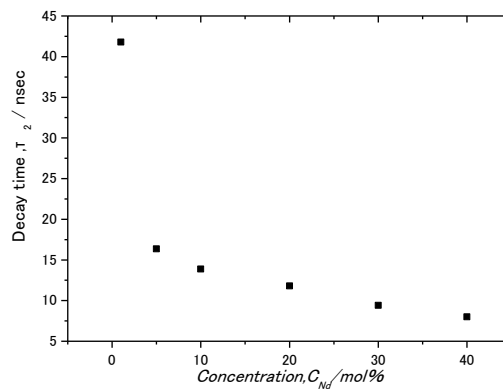


図 7. Nd の添加濃度と蛍光寿命の関係。

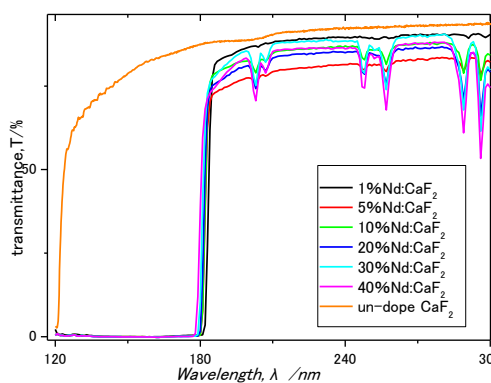


図 5. Nd:CaF₂ の透過率。

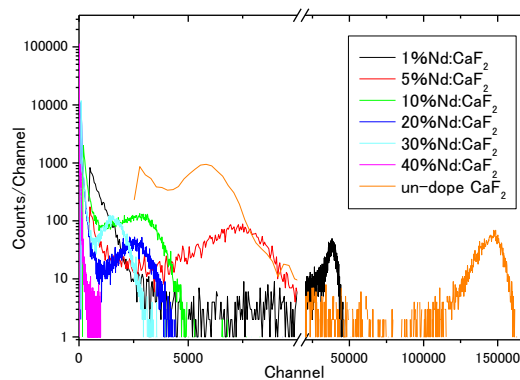


図 8. Nd:CaF₂ の波高値スペクトル

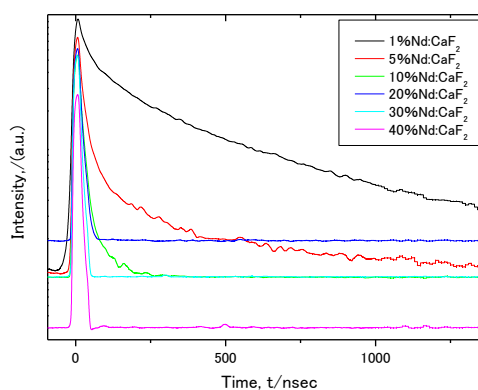


図 6. Nd:CaF₂ の蛍光寿命測定結果。

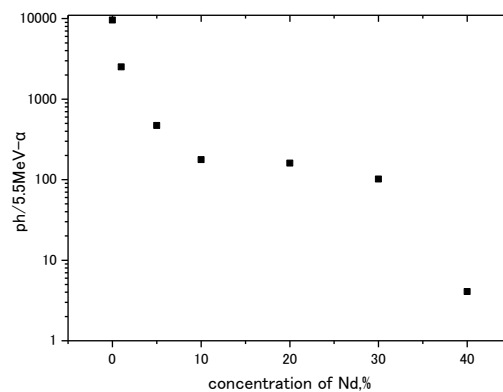


図 9. Nd の添加濃度と発光量の関係。