



Title	TSSG法によるGd ₂ Si ₂ O ₇ 系単結晶シンチレータの開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	坪田, 陽一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11451号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55623
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Tsubota_Youichi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 坪田 陽一

学 位 論 文 題 名

TSSG 法による $Gd_2Si_2O_7$ 系単結晶シンチレータの開発

(Development of $Gd_2Si_2O_7$ and related single crystal scintillator by a TSSG method)

シンチレータは蛍光体の一種であり、電離放射線との相互作用により紫外光や可視光を放出する。光電子増倍管や光ダイオードと組み合わせることにより、医療診断、石油探索、非破壊検査等の分野において γ 線・X 線計測用途を中心に広く用いられている。

核医学診断でもちいられる Positron emission tomography (PET) や Single photon emission computed tomography (SPECT) 用シンチレータでは、検出効率、発光量、カウントレート等への性能向上要請から Ce 活性化希土類酸化物やハライド系シンチレータの開発が進められた。主に心臓病を中心とした循環器診断で用いられる SPECT はアンガー方式により発光点を重心計算から求めるため、空間分解能の向上には高い発光量をもつシンチレータが必要となる。また SPECT では同時計数法を使用出来ないため、PET で標準的に使われる $Lu_2SiO_5 : Ce$ や高エネルギー分解能を誇る $LaBr_3 : Ce$ 等は ^{176}Lu や ^{138}La 由来の自己放射能のため使用が困難であり、発光量が大きく安価な NaI:Tl シンチレータの寡占状態が現在も続いている。

石油・天然ガス探査の分野では地層の構成元素分析や密度分析のため線源とシンチレータを組み合わせた放射線検層が行われている。地下の高温環境下で使用可能なシンチレータとして $Gd_2SiO_5 : Ce$ (GSO) が実用化されているが、175 °C で室温の半分程度まで発光量が減少する事から、探査深度の大深度化に対応するシンチレータが必要とされている。

北海道大学では日立化成工業株式会社と共同して新奇希土類酸化物シンチレータである $Gd_2Si_2O_7 : Ce$ (GPS) を開発してきた。固相反応法により合成した GPS 粉末は α 線照射に対して GSO 単結晶を超える発光量を示した。Floating zone 法で合成した GPS は最大で NaI:Tl 比 0.5 倍程度の発光量を達成したが、合成法の制限から数ミリ角以上の結晶合成は困難であった。検出効率の指標である ρZ_{eff}^4 も NaI:Tl 比 2 倍弱であり、自己放射能や潮解性を持たないことから、発光量の増加と大型化に成功すれば、将来的に NaI:Tl の代替シンチレータとなる可能性を秘めている。Ce 濃度 10% の GPS に対する相図検証の結果、 SiO_2 をセルフフラックスとして用いる Top seeded solution growth (TSSG) 法による大型単結晶合成の可能性が先行研究により明らかにされた。GPS は希土類の平均イオン半径により結晶構造が変化し、発光特性も変化する。固相反応法により系統的に Ce 濃度を変化させた先行研究では、斜方晶構造では Ce 濃度 1-2.5%、三斜晶構造では Ce 濃度 10-15% でそれぞれ発光量が極大となることが示されていた

TSSG 法は合成時に発生する熱ひずみが小さいため、結晶性の改善による発光量の増大が期待される。本論文では TSSG 法による直径 1-1.5 インチ程度の GPS 単結晶シンチレータ合成法を検討した後、斜方晶、三斜晶構造のそれぞれで発光量の最大化を図るためアニール処理や活性化物質濃

度制御等を試み、既存のシンチレータとの性能比較を行った。また高温でのシンチレーション特性の変化や中性子応答特性測定を行い、石油探査や中性子検出用途等への応用可能性を検証した。

本論文は全 7 章で構成されている。

第 1 章では、シンチレーション検出器の応用と要求性能を述べた後、GPS 系シンチレータの開発目的について述べる。

第 2 章では、TSSG 法による GPS シンチレータ単結晶の合成条件の検討について述べる。同結晶は SiO_2 リッチ溶液からの合成が可能であるが、実際の引き上げ炉を用いた合成において原料の適切な SiO_2 濃度を実験により求めた。また合成結晶で問題となった組成的過冷却による結晶の白濁とその抑制方法と検討し、強制対流優位の条件で白濁抑制に成功した。

第 3 章では合成した斜方晶 GPS に見られた Ce^{4+} 由来と思われる淡黄色の着色を除去し、発光量を増大させる目的で窒素雰囲気アニールを行った結果について述べる。アニール後の斜方晶 GPS(Ce=2.5%) は市販の NaI:Tl シンチレータ比約 1.4 倍という酸化物シンチレータとして類を見ない発光量を示し、エネルギー分解能は 4.6% を達成した。

第 4 章では三斜晶 GPS (Ce=10%) で問題となった Ce^{3+} イオンによる濃度消光を抑制する目的で GPS の希土類サイトの一部を La で置換することにより三斜晶構造を保ったまま Ce 濃度を低減した La-置換三斜晶 GPS を合成した結果について述べる。La-置換三斜晶 GPS(Ce=2.5%) は三斜晶 GPS(Ce=10%) と比べて発光量が 4 割増大し、NaI:Tl 比 1.2 倍を達成した。

第 5 章では、石油探査への応用を念頭に、合成した GPS シンチレータに対する高温での発光特性変化について述べる。斜方晶 GPS(Ce=2.5%) は室温から 250 °C までは発光量変化がごくわずかであり、300 °C でも室温の 74% の発光量を示し、今後の石油・天然ガス探索の大深度化への貢献が期待される。

第 6 章では GPS 系シンチレータの低エネルギー光子と中性子に対する応答を測定した結果について述べる。斜方晶 GPS(Ce=2.5%) は ^{241}Am からの 15.9keV の光子をノイズから明確に分離して測定可能であった。また中性子に対しても 30keV 付近の内部転換電子を測定可能あることを示した。

第 7 章は総括として研究全体の結論を述べ、今後の研究の課題を述べる。