

2022 年度 博士論文

高速化学気相析出法を用いて合成した  
 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系厚膜蛍光体のシンチレーション特性

**Study on scintillation properties of  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  thick film phosphors prepared  
by high-speed chemical vapor deposition method**

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

松本 昭源

Shogen Matsumoto

2023 年 3 月



<b>第 1 章</b>	<b>序論</b> .....	<b>1-1</b>
1.1	はじめに .....	1-1
1.2	放射線イメージング .....	1-2
1.3	CVD 法を利用した厚膜シンチレータの合成 .....	1-20
1.4	本研究論文の目的と構成 .....	1-22
1.5	参考文献 .....	1-25
<b>第 2 章</b>	<b>合成方法および評価方法</b> .....	<b>2-1</b>
2.1	化学気相析出を利用した材料合成 .....	2-1
2.2	結晶相同定および配向性評価 .....	2-3
2.3	微細構造観察および組成分析 .....	2-3
2.4	各種原料の気化量と膜組成制御 .....	2-4
2.5	基礎光学特性 .....	2-6
2.6	シンチレーション特性 .....	2-6
2.7	X 線イメージング試験と残光特性評価 .....	2-9
2.8	モンテカルロ計算コード PHITS を用いた放射線挙動のシミュレーション .....	2-10
2.9	放射光施設 (UVSOR) を用いたバンド構造評価 .....	2-11
2.10	参考文献 .....	2-12
<b>第 3 章</b>	<b>化学気相析出を利用した <math>\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3</math> 擬二成分系厚膜の合成とその基礎光</b>	
	<b>学特性評価</b> .....	<b>3-1</b>
3.1	緒言 .....	3-1
3.2	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ 膜の合成 .....	3-10
3.3	$\text{LuAlO}_3$ 膜の合成 .....	3-18
3.4	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)膜の合成 .....	3-21
3.5	$\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$ 膜の合成 .....	3-27
3.6	小括 .....	3-36
3.7	参考文献 .....	3-37
<b>第 4 章</b>	<b><math>\text{Ce}^{3+}</math> 添加 LuAG 系厚膜の粒子線を励起源として測定したシンチレーション</b>	
	<b>特性</b> .....	<b>4-1</b>
4.1	緒言 .....	4-1
4.2	$\alpha$ 線を励起源としたシンチレーション特性評価 .....	4-5
4.3	小括 .....	4-16
4.4	参考文献 .....	4-17

## 第 5 章 Ce<sup>3+</sup>添加 LuAG 厚膜の電磁波を励起源として測定したバンド構造およびシ

### ンチレーション特性 ..... 5-1

5.1 緒言 .....5-1

5.2 放射光を用いたバンド特性評価 .....5-1

5.3 X 線を励起源としたシンチレーション特性評価 .....5-7

5.4 小括 .....5-12

5.5 参考文献 .....5-13

## 第 6 章 総括 ..... 6-1

### 研究業績 6-4

論文発表 .....6-4

対外発表 .....6-6

特許 .....6-10

研究助成 .....6-10

受賞 .....6-11

補足 (PHITS のシミュレーションコード) .....6-12

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

1895年、ドイツの Röntgen は、気体放電の実験中に X 線を発見した [1]。発見は、真空放電管の高電圧実験中のことであり、黒紙で包まれた放電管の近くに、偶然放置された白金シアン化バリウム蛍光板がまばゆく光ったことがきっかけと報告される。その後、いくつかの試行の中で彼は放電管と蛍光板の間に手を差し込んだ。蛍光板に映し出されたのは、自分の手と骨の影であった。この発見が、X 線イメージングの発見に加えて、放射線誘起蛍光体と呼ばれるシンチレータの歴史の始まりである。また、手の他に白金、鉛、亜鉛およびアルミニウムといった金属を様々な厚みで挿入し、蛍光板の発光量が挿入物の厚みや密度により変化することを明らかにしている。

その後、X 線イメージングは 1970 年ごろ開発された電荷結合素子 (CCD: charge-coupled devise) イメージセンサの開発をきっかけとして、高分解能化に関する研究が精力的に進められた [2]。X 線の発見当初は、金属とそれ以外とを区別する程度の分解能だったが、1976 年にはサブ mm 程度である骨のひび割れ [3]、1982 年には数十  $\mu\text{m}$  の貝殻 [4]、2000 年初頭には数  $\mu\text{m}$  の電池セル内部の電解質分布 [5]、2019 年には集積回路中における 200 nm の回路 [6] の非破壊イメージングが報告されている。

これらマイクロスケールやナノスケールの分解能を有する X 線イメージングは、産業においては製品の研究開発から異物混入といった品質管理まで利用され、医学においても早期の病症診断に有効であり、当該分野では不可欠となっている [7-10]。imarc による市場拡大状況に関する直近の報告では、X 線による非破壊検査装置の市場は 2021 年度で 6.6 億ドルであり、2027 年には 10.2 億ドルまで成長すると見込まれる [11]。さらに、放射線検出向けシンチレータも、2021 年に 5.1 億ドルで、2027 年に 6.9 億ドルまで成長する見込みと、需要と成長が著しい産業分野である [12]。

## 1.2 放射線イメージング

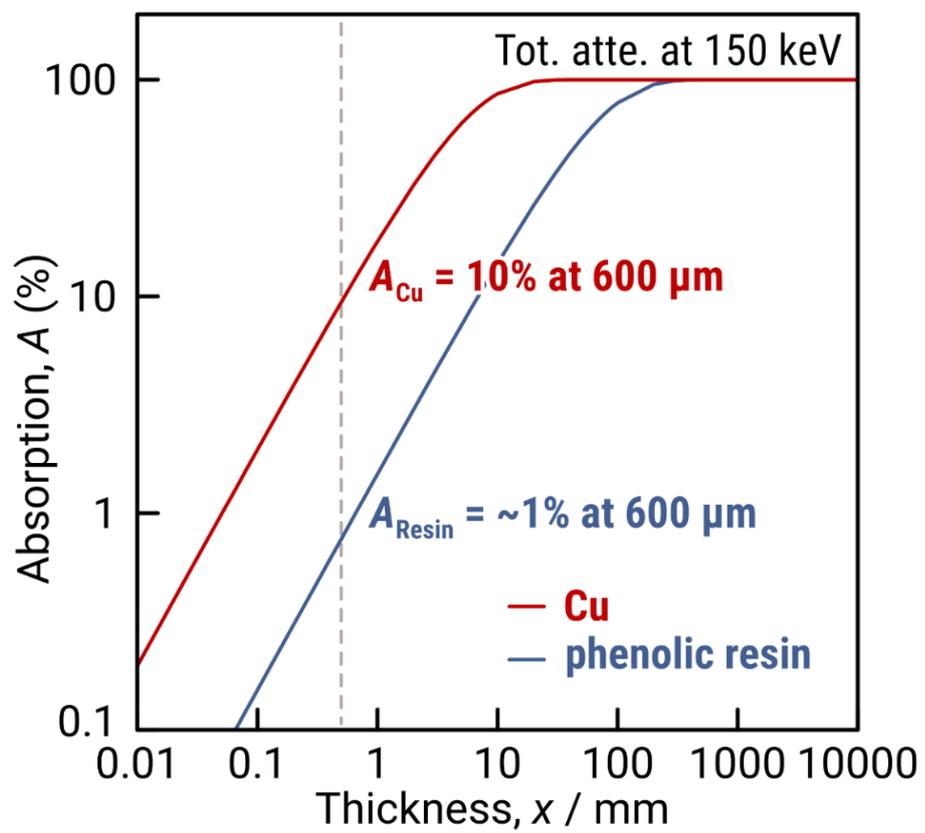
### 1.2.1 放射線イメージングの原理

Röntgen が、X 線の発見に関する最初の報告 [1] で発表した通り、放射線に対する吸収係数は物質に対して固有の値を取り、構成元素と密度に依存する。ある物質の厚み  $x$  に対する光子の吸収率は、Lambert の法則から以下の式 (1-1) で示せる [13]。

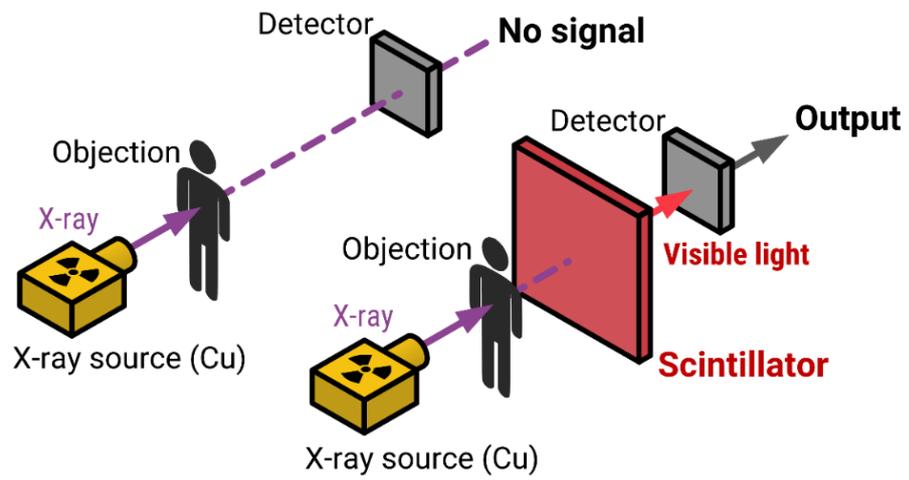
$$A = 1 - e^{-\mu\sigma x} \quad (1-1)$$

ここで  $\mu$  および  $\sigma$  はそれぞれ、物質の質量減衰係数および密度である。質量減衰係数は物質の有効原子番号 ( $Z_{\text{eff}}$ ) に比例する値であるが、着目する光子との相互作用および原子固有の線状吸収である特性 X 線の効果も考慮に入れる必要があることから、単純な計算によって算出することが困難である。アメリカの NIST が公開している、オンラインソフトウェアの XCOM は、これら複雑な計算を一元したデータベースによって行うことができ、構成される元素や混合物の分率を入力することにより、簡単に線吸収係数を算出することができる [14,15]。Fig. 1-1 に、XCOM を用いて算出した線吸収係数で求めた、150 keV-X 線に対する銅線およびフェノール樹脂における吸収スペクトルを示す。物質の厚みがいずれも 600  $\mu\text{m}$  の時、銅線の X 線吸収率は 10% に対して、フェノール樹脂は 1% 未満であることがわかり、それぞれ 10 倍の吸収コントラストが得られる。放射線イメージングにおいては、この物質ごとの吸収コントラストを利用することで、非破壊で物体のイメージングを行っている。ここで、X 線は不可視であるうえ透過性が高いことから、Si-フォトダイオード (PD) や CCD などの光検出器で直接検出することは難しい。そのため、X 線の吸収コントラストを画像として得るためには、光検出器の前段にシンチレータを導入し、放射線を可視光の光子へと変換する必要がある (Fig. 1-2)。一般に、これら光検出器とシンチレータを組み合わせた検出器はシンチレーション検出器と呼ばれ、放射線検出に広く用いられ

る。



**Fig. 1-1** Calculation results of the effect of thickness on 150 keV-X-ray absorption of Cu and phenolic resin, respectively.



**Fig. 1-2** A schematic representation of X-ray imaging with or without scintillators.

## 1.2.2 放射線の種類とその飛程

放射線とは、原子に対して電離作用するような能力を持つ素粒子や原子核を指し、これらを電離放射線と呼ぶ。電離放射線は、以下の3種類に分けられる [16];

- ① 荷電粒子線: 陽子線や原子核線 ( $\alpha$  線)、陽電子や電子といった直接電離放射線
- ② X 線や  $\gamma$  線といった光電効果による直接電離性質に加えて、二次的に発生する電子などを通じて間接電離性質を併せ持つ放射線
- ③ 中性子のように元素との相互作用によって発生する、 $\alpha$  線といった荷電粒子からなる直接電離放射線で電離作用を及ぼす間接的な電離放射線

これら種々の放射線では、その核種およびエネルギーによって飛程が異なるため、イメージング検出器の開発には、適切な厚みのシンチレータを選択する必要がある。たとえば、(1) における  $\alpha$  線は紙 1 枚程度、 $\beta$  線はアルミ箔 1 枚、(2) における X 線や  $\gamma$  線は鉛の数 mm 板で、(3) の中性子線は数 cm のコンクリート板で遮蔽することができる。放射線イメージングにおいては、その飛程の長さや安全性から X 線や  $\gamma$  線が用いられる。一方で、原子力発電所の除染作業に際する保安作業の観点から、炉心のデブリより発生する  $\alpha$  線ダストモニターの要求が高まっている。これら背景から、除染現場向け  $\alpha$  線イメージング向け検出器の需要も高まっている。

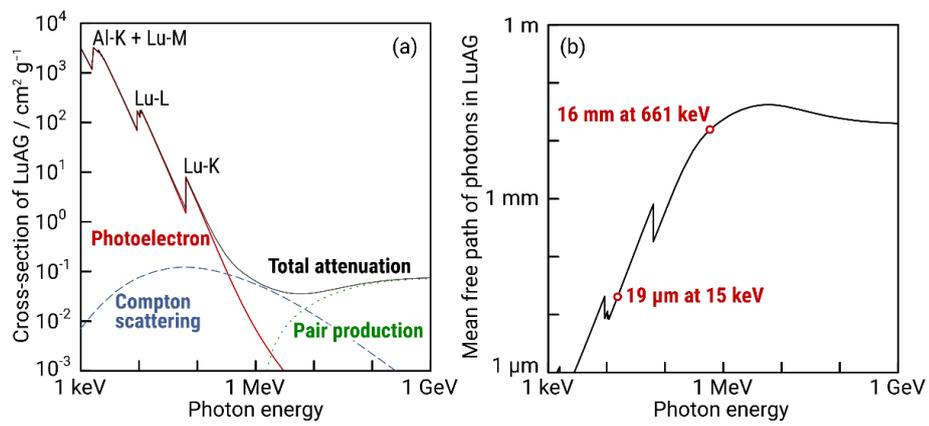
Fig. 1-3 (a) に、種々のエネルギーを有する光子に対して、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LuAG) における光電吸収、コンプトン散乱および対消滅における吸収断面積を併せて示した。100 keV 以下のエネルギー領域では光電吸収が律速である一方で、500 keV–1000 KeV (1 MeV) 領域ではコンプトン散乱が、1 MeV 以上では対消滅反応が顕著となっている。Fig. 1-3 (b)には、これらエネルギーを有した光子を  $1/e$  まで減衰させるために必要な LuAG の厚み (平均自由行程) をまとめた。15 keV の軟 X では 19  $\mu\text{m}$ 、150 keV の硬 X 線領域では 1.6 mm、661 keV の  $\gamma$  線領域では 16 mm の LuAG 厚みが、効率的な光子検出には必要となることがわかる。

より具体的な X 線照射系として、Cu ターゲットに 40 keV の電子線に入射して生じさせた X 線を、各種厚みの LuAG シンチレータに X 線を入射させた際の線量変化を PHITS の線量タリーで求め、Fig. 1-4 にまとめた。この系では、CuK $\alpha$  に由来した 8 keV の特性 X 線に加えて、40 keV 以下の制動 X 線が含まれている。Fig. 1-4 の通り、LuAG の厚みは 30  $\mu\text{m}$  程度で飽和することがわかり、高効率な X 線検出には 30  $\mu\text{m}$  程度に調整されたシンチレータ層が好適であることがわかる。

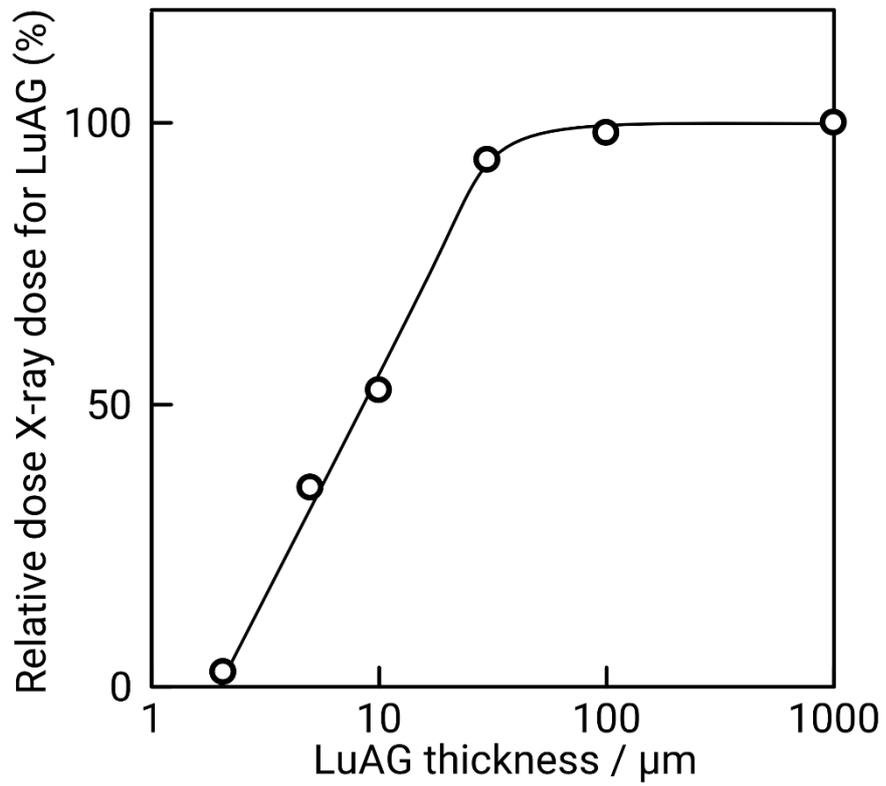
Fig. 1-5 に、2 体衝突モンテカルロシミュレーションソフトの SRIM を用いて得た、5.5 MeV の  $\alpha$  線 ( $^4\text{He}$  原子核) が LuAG に入射した際のブラッグ損失カーブを示す [17]。 $\alpha$  線は正に帯電した荷電粒子線であり、物質の入射に伴ってすぐに電離作用を起こし始める。そのため、入射直後からエネルギーを物質に与え続けながら減速し、その運動エネルギーが 0 に近づくにつれて、単位浸透距離当たりの電離損失が増大し、ピークを取る。このピークをブラッグピーク (Bragg peak) と呼ぶ。LuAG のブラッグ損失カーブは 15  $\mu\text{m}$  で電離値が 0 になることから、LuAG に対する 5.5 MeV- $\alpha$  線の飛程は 15  $\mu\text{m}$  である。Bragg-Kleeman 則による半経験式によれば、化合物 A および化合物 B に対する荷電粒子の飛程は以下の式 (1-2) で表せる [16,18]。

$$\frac{R_B}{R_A} = \frac{\rho_B}{\rho_A} \sqrt{\frac{Z_A}{Z_B}} \quad (1-2)$$

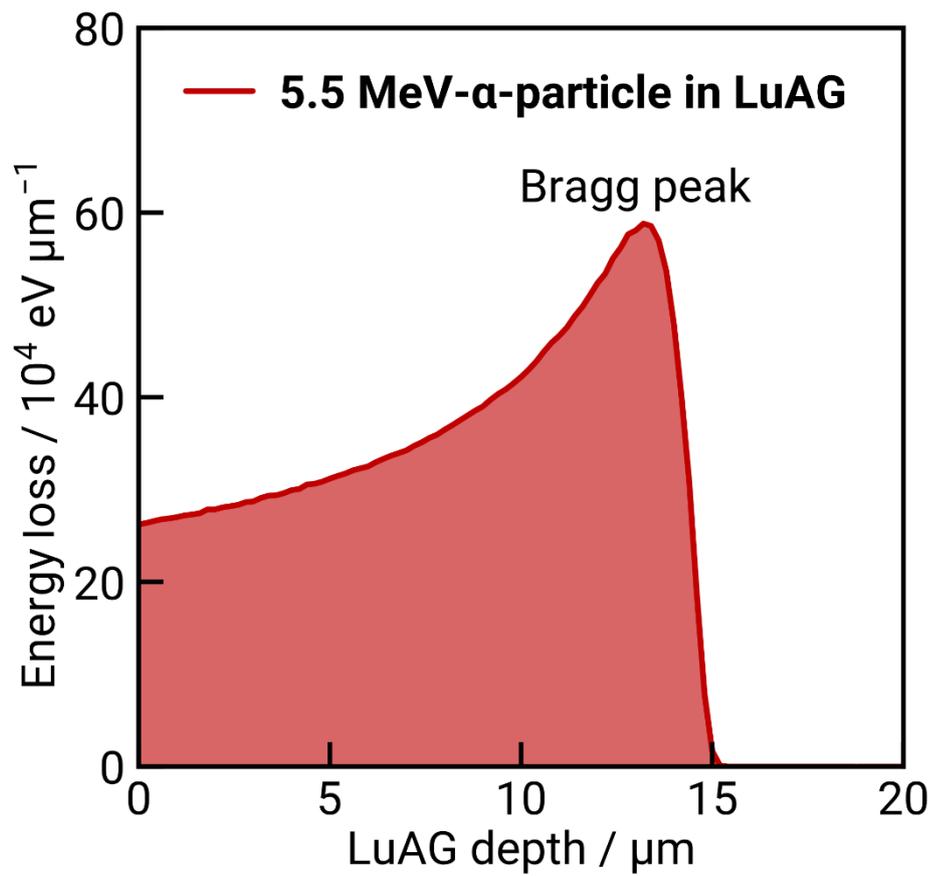
ここで、 $R$  は粒子の飛程、 $\rho$  は密度、 $Z$  は有効原子番号である。一般的に、結晶を構成する原子の原子番号が大きいほど密度が大きくなる傾向にあるため、式 (1-2) から、気体と固体のように極めて密度差が発生する比較を除き、同一の物理状態で比較した場合の荷電粒子飛程はさほど変化しない。実際に、無機固体物質に対する 5.5 MeV- $\alpha$  線の飛程はおおむね 10–30  $\mu\text{m}$  となることが多い [19]。



**Fig. 1-3** (a) Mass attenuation coefficient in LuAG as a function of incident photon energy calculated using XCOM and Lambert's law. Red solid line, blue dashed line, and green dot line indicate the cross-section of photoelectron, and Compton scattering, and pair production effects, respectively. (b) Mean free path of photons with various energy in LuAG.



**Fig. 1-4** Effect of LuAG thickness on X-ray dose for LuAG calculated by Monte Carlo simulation code using PHITS.



**Fig. 1-5** SRIM simulation of the energy loss spectrum of 5.5 MeV  $\alpha$ -particle traveled into LuAG.

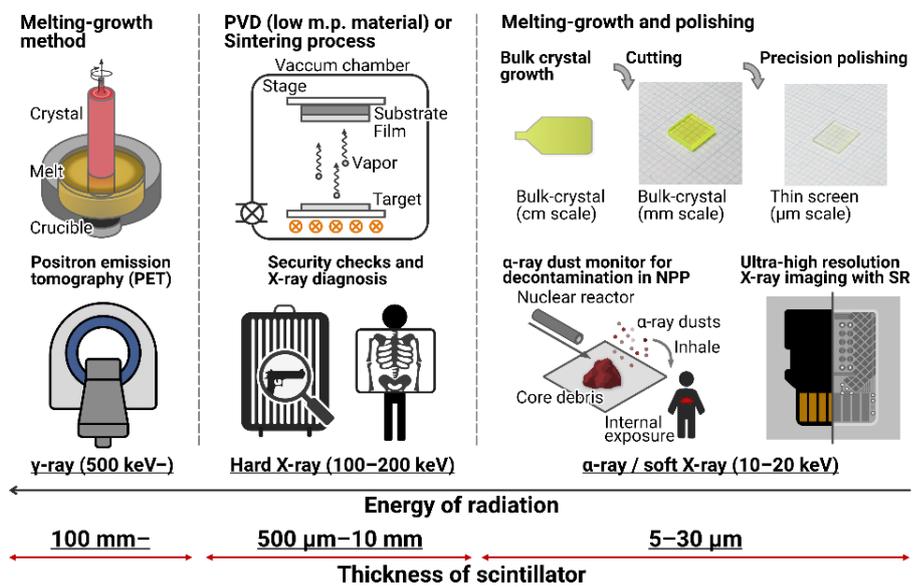
### 1.2.3 イメージングに用いられるシンチレータの形態と合成法

Fig. 1-6 に、種々の X 線、 $\gamma$  線および  $\alpha$  線を検出対象としたイメージング装置における、各種用途と、イメージングに要求されるシンチレータの厚み、それらシンチレータの製造方法についてまとめて示す。

- ① 陽電子断層撮影 (positron emission tomography) は、PET 診断として広くがん診断に用いられる。診断に先立ち、陽電子放出の放射性同位体を含んだグルコースを体内に投与する。投与された陽電子源は体内の細胞における電子と対消滅反応を起こし、2本の 511 keV- $\gamma$  線が互いに反対方向へ放出される。悪性腫瘍が通常の細胞に比べて数倍のグルコースを取り込むという性質から、放出された1対の  $\gamma$  線を検出することで体内のがん細胞位置を正確に断層撮影することができる。511 keV の光子を時間分解能・感度よく検出するため、また被ばく量をできるだけ少なくするために、一般的には 100 mm (10 cm) 厚み以上のシンチレータが用いられる。これら大きさを有するシンチレータの作製には、溶融凝固法と呼ばれる融液成長法が用いられる。溶融凝固法の中でもチョクラルスキー (Cz) 法や垂直ブリッジマン (VB) 法といった、数インチ径以上の大口径バルク単結晶が育成可能な手法を用い、得られたバルク結晶を切り出し加工することにより大型なシンチレータを作製する。材料系としては、価格や放射線阻止能、発光量、応答特性の観点から、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO)、 $\text{Ce}^{3+}:(\text{Lu}, \text{Y})_2\text{SiO}_5$  が用いられる。
- ② 空港での荷物検査や輸出入の非破壊検査、医学用 X 線検査には、透過性が高く線源としての扱いが簡便であることから、150–300 keV 領域の硬 X 線源が用いられる。これらを効率よく検出するためには、500  $\mu\text{m}$ –10 mm 程度の厚みを有するシンチレータが必要となる。これら X 線検査向けシンチレータには、人体を測定できる・大型な貨物にも対応するために大面積であることが求められ、シート状のシンチレータが要求される。この形状は融液成長法では育成が困難で

ある。そのため、物理気相蒸着 (PVD) 法により育成された CsI や Gd<sub>2</sub>OS 粉末蛍光体を焼き固めたシート状蛍光体が用いられている。

- ③ 次世代の放射線源、例えば放射光や卓上シンクロトロンを用いた X 線は、輝度と指向性に優れる。近年では、シンクロトロンの指向性を利用した、高分解能な放射線イメージングが報告されている [6]。回折格子とそれにより得られる放射光強度の関係から、放射光イメージングで最も利用されるエネルギー領域は 10–20 keV である。これらを効率よく検出するためには 30 μm 以上の膜厚があれば良いが、膜厚の増大に伴って結晶中の光散乱が起これ、空間分解能の低下が問題となる。これら阻止能と空間分解能のトレードオフの関係から、高分解能イメージングには、5–30 μm の厚みを有したシンチレータが必要とされる。また、α 線ダストモニター向け検出器においても、α 線の無機固体物質に対する飛程が前項で述べた通り 10–30 μm であることから、同程度の厚みに調整した厚膜形状のシンチレータが必要となる。チェコの Crytur 社は、Ce<sup>3+</sup>:LuAG 単結晶の育成と研磨技術を活かして、大型インゴットから厚膜形状のシンチレータを切り出し加工して販売している [20]。また、Crytur 社と Zorenko らは、液相エピタキシー (LPE) 法による厚膜シンチレータの合成に取り組んでおり、これまでに Ce<sup>3+</sup>や Pr<sup>3+</sup>、Sc<sup>3+</sup>を添加したガーネット系シンチレータ厚膜合成に成功している。[21–25]日本国内では、近年に神島化学社と高輝度光科学研究センター (JASRI) の共同研究により、焼結プロセスと精密な研磨技術を組み合わせることで 5–20 μm 厚さの多結晶 Ce<sup>3+</sup>:LuAG や Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) の作製が報告され、市販されている [26]。一方、ZnS は、α 線に対する発光量が比較的大きいことから、ZnS 粉末をスプレーコーティング法によって製膜した厚膜シンチレータが α 線検出用途に限り利用されている [27]。



**Fig. 1-6** Imaging devices for detecting  $\alpha$ -ray, soft X-rays, hard X-ray, and  $\gamma$ -rays, their respective applications, the thickness of the scintillator required for imaging, and the method of manufacturing these scintillators.

## 1.2.4 従来の厚膜シンチレータ製造法における課題の抽出

まず、「厚膜」の定義について述べる。研究分野によっては、厚膜と薄膜の定義がさまざまに異なっているが、本研究においては、軟 X 線や  $\alpha$  線イメージングに好適である、「5–30  $\mu\text{m}$  の厚みを有する膜」のことを厚膜と定義する。従来の厚膜シンチレータ製造法においては、前項で述べた通り ① 融液成長または焼結プロセスで得た大型バルク体の研磨加工と ② 化学液相法 (LPE) による溶液成長の 2 つに限られている。それぞれの手法における課題を述べる。

- ① バルク結晶育成に際する熔融凝固法や焼結プロセスは、融点付近かそれ以上のプロセス温度を必要とし、合成に多量のエネルギーを必要とする。育成時間が数日–数週間程度と極めて長く、育成後の切削や研磨といった加工過程では、薄膜へ加工するために数週間–数カ月という膨大な時間を有する。また、加工過程におけるカーブロスによりコストが高いことも課題となっている。
- ② 化学液相法では、熔融法よりも比較的低温で結晶育成できる一方で、膜の形態を制御することや膜厚の制御が困難である。また、BaO や PbO といった溶液のフラックス成分からの遷移金属混入が起これ、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  等のシンチレータ化合物の発光量を顕著に低下させることが知られており、感度に課題がある [24]。
- ③ ZnS 粉末シートに代表される、蛍光体粉末を基板へ噴霧コーティングする手法では、安価で大面積な厚膜シンチレータが合成できる。その一方、粉末シートは粒界の光散乱により透明性が低く、分解能が悪い [28]。また、除染作業現場といった高湿度かつ高温な条件下では、 $\alpha$  線ダストとの接触によって粉末シートは用意に剝離することも課題となっている [29]。

## 1.2.5 CVD 法の原理、成膜過程と律速段階を中心に

CVD 法は、金属化合物 (有機金属化合物、ハロゲン化物や硝酸化物) を気化して原料ガスとし、成膜炉内へ導入したのち、原料ガスの励起や分解反応を通じて、原料ガス中または基板表面における化学反応により、被膜を形成する手法である[30]。特に、基板表面での化学反応を用いる CVD 法においては、原料ガスの表面拡散寄与により、複雑形状の基板であっても段差被覆性が良い。また、化学反応を用いて合成するために、高融点材料であっても、比較的低いプロセス温度で材料合成が可能である。

Fig. 1-7(a) に、CVD 法における膜形成過程の模式図を示す [31]。気化した原料ガスは、(1) Ar といったキャリアガスとともに基板周辺へ搬送されたのち、(2) 基板周辺に生じた原料ガス拡散層 (境界層や境膜ともいう) を通じて、(3) 一部が基板へ吸着される。(4) 基板表面へ吸着した原料ガスは、表面拡散を経たのち、表面反応による不均一核生成を起こす。反応に伴う副生成物質や基板に吸着した一部の原料ガスは、(5) 基板からの脱離や外方拡散を通じ、脱気される。ここで、成膜温度が高すぎると、(6) 原料ガス中での均一核生成を生じ、成膜速度低下や被膜の不均一化を引き起こす。

また、基板に付着した原料ガスが基板面内で表面拡散を起こし、そこで核生成すると、原料ガスの自由エネルギーは核付近で低下するため、一次核を基にして結晶成長が起きる。以上より、膜の反応段階は核生成および結晶成長の 2 つに分けられる。

CVD 法において、成膜温度の逆数に対して成膜速度の対数をプロット、つまりアレニウスプロットを作成すると、成膜の律速段階を知ることができる。Fig. 1-7 (b) に、化学気相析出法における典型的なアレニウスプロットを示す。成膜の律速段階は、主に 3 つの領域が認められる。最も低温の (i) 領域は、基板表面での反応過程が律速であり、反応律速段階と呼ぶ。この領域では、成膜速度は成膜温度に対して指数関数的に増大し、その活性化エネルギー ( $E_a$ ) は数十-数百  $\text{kJ mol}^{-1}$  である。一般的に、熱による化学反応過程では、反応速度定数 ( $k$ ) と絶対温度 ( $T$ ) の相関は、アレニウス

の式で以下の式 (1-3) のように表せる。

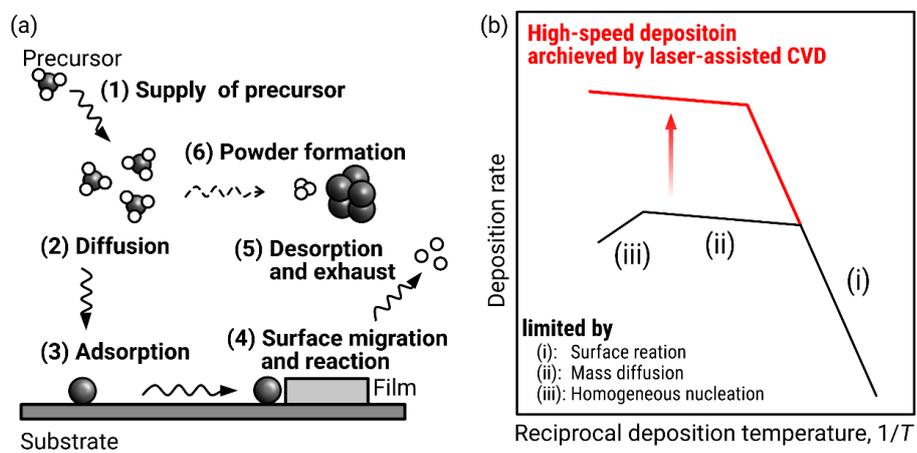
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-3)$$

ここで、 $A$  および  $R$  は、それぞれ衝突頻度因子および気体定数である。よって、化学反応律速段階においては、アレニウスプロットは直線関係を示すことがわかる。反応律速段階からさらに温度を上昇させると、活性化エネルギーが低くなり、アレニウスプロットの傾きが小さくなる (ii) の領域が現れる。この領域は、原料ガスの気体拡散律速段階として知られ、 $E_a = 0$ –十数  $\text{kJ mol}^{-1}$  である。一般的に、気体拡散層中における、気体の拡散係数 ( $D$ ) は、フィックの第二法則により次の式 (1-4) で表せる。

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} \quad (1-4)$$

ここで、 $\lambda$  および  $\bar{c}$  は気体の平均自由行程および気体の平均速度である。 $\lambda$  と  $\bar{c}$  はそれぞれ、 $T$  と  $T^{0.5}$  に比例するため、 $D$  は  $T^{1.5}$  に比例する。そのため、拡散律速段階では、理想的には、アレニウスプロットは下に凸の曲線となる。拡散律速段階において、さらに成膜温度をさらに上昇させると、 $E_a$  が負の領域、(iii) 領域が現れる。この領域は原料ガスの供給律速と呼び、導入している原料が気相中での均一核生成を起しはじめ、基板へ到達する原料総量が減少する。生成した核は、粗粒となって膜へ取り込まれるか、成膜炉壁やステージへ付着するか、ポンプで排気される。

成膜温度の他に、原料ガス濃度または炉内圧力を上昇させると、アレニウスプロットの曲線は図の右上 (低温化・高速化) 方向に平行移動する。これは、濃度または圧力の上昇に伴い反応が活性化されるためである。しかし、過剰な原料濃度、原料分圧または高温雰囲気では、先に述べた原料ガスの供給律速が、反応段階を律速してしまうため、成膜条件は慎重に考慮する必要がある。



**Fig. 1-7** (a) A Schematic of elementary process via chemical vapor deposition and (b) Relationship between deposition temperature and deposition rate.

## 1.2.6 レーザー加熱を援用した CVD 法によるエピタキシャル成長

CVD 法における、膜成長の駆動力には、主として熱的エネルギーが用いられる。加えて、レーザーやマイクロ波といった外場を用いることでも、反応を活性化することができる。特に、レーザー (laser: light amplification by stimulated emission radiation) 光とは、波長と位相が揃った光であり、指向性が高いことから、高いエネルギーを効率的に運用できる。ここで、レーザーを援用またはレーザーを利用して成膜する CVD 法は、レーザーCVD 法と呼ばれ、駆動力として着目するレーザーと物質の相互作用により、光反応型と熱反応型のレーザーCVD 法に大別される [32]。

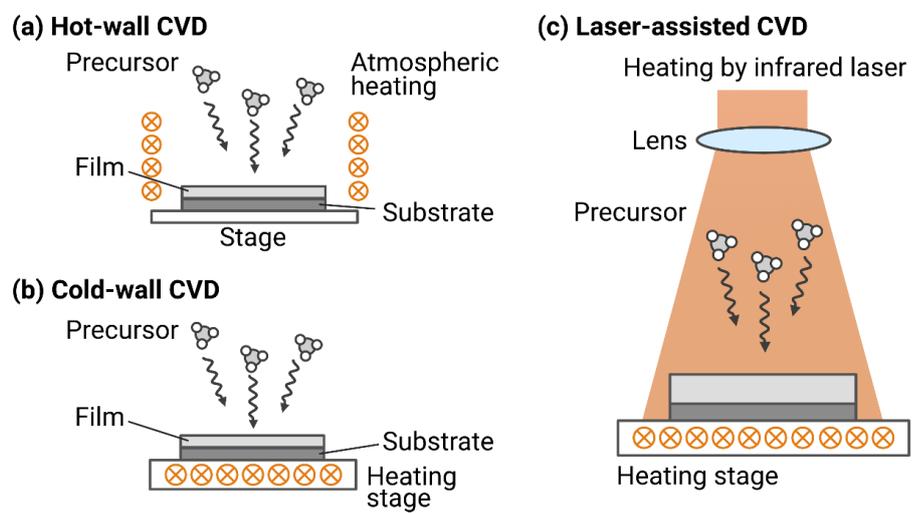
光反応型のレーザーCVD 法は、紫外-近紫外域の光を励起源とし、室温または室温に近い、比較的低温の領域において、薄膜を合成する手法である。しかし、一般に得られる膜は非晶質である上に、成膜速度が遅い。

熱反応型のレーザーCVD 法は、近赤外-赤外域の光を熱源として基板を加熱、熱的誘起によって化学反応を起こすことで、膜を合成する手法である。従来、熱反応型のレーザーCVD は、集光した赤外領域のレーザーが用いられ、成長基板上に、三次元積層や二次元パターンニング形状の材料を合成するために用いられてきた。一方、伊藤らは、レーザー光をレンズで拡げて基板へ照射し、比較的大面積を効率的に加熱することでセラミックス厚膜を高速堆積できることを報告している[33-41]。ここで、CVD 法で高速合成を達成する指針として、高濃度原料雰囲気および成膜温度の高温化が挙げられる。しかし、従来のヒーターを用いた熱 CVD 法では、成長基板へ直接熱を伝播することは不可能であるため、基板の横方向または基板の下方向 (Fig. 1-8 (a,b)) から加熱せざるを得なかった。一方で、赤外域レーザー光を用いた LCVD 法では、気相中での粉体生成を抑えながら、基板を効率よく加熱することができるため、高速にセラミックス厚膜を合成することが可能である (Fig. 1-8 (c))。また、赤外域レーザーを熱源に用いることで、従来の熱 CVD と比べ、アレニウスプロットにおける、

拡散律速段階の温度範囲を低温側まで広げる作用があり、高温側では成膜速度が従来の数倍になったことも報告されている [42]。これら高速化の要因については明らかではないが、連続的なレーザー加熱により安定かつ効率的に熱伝播できたためであると推察される。

気相法や液相法によって結晶方位を揃えたセラミックス材料を得る手法のひとつに、エピタキシャル成長がある。エピタキシャル成長は、特定の結晶面を持つ下地基板；一般には単結晶基板を用いて、目的とするセラミックス材料の結晶方位を揃えて成長させることである。エピタキシャル成長は、適切な基板を選択することで、気相から高品質な単結晶様の膜を合成することが可能である。しかし、一般的なエピタキシャル成長では、物理気相蒸着 (PVD 法などが用いられ、その成膜速度は非常に遅く ( $0.1 \mu\text{m h}^{-1}$  以下) 得られる膜は結果的としてサブミクロン以下の薄膜であることから、半導体産業をはじめとした、小型の電気素子や光学素子に応用先が限定されてきた。

我々の研究グループでは、先に述べたレーザー加熱を援用した CVD 法を用いて、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Eu}^{3+}:\text{HfO}_2$  膜を単結晶基板上へ合成、比較的高速 ( $0.4\text{--}20 \mu\text{m h}^{-1}$ ) での、透明エピタキシャル膜合成に成功している [43–45]。特に、高解像度 (HR)-透過電子顕微鏡観察 (TEM) から、 $\text{CeO}_2$  エピタキシャル膜には粒界は全くなく、膜は原子レベルで整合していることを明らかにしている。エピタキシャル膜は、粒界を有している多結晶膜と比べ光散乱能が小さいため、光透過性に優れている。そのため、これら透明エピタキシャル膜は、放射線イメージング向け厚膜シンチレータへの応用が期待できる。



**Fig. 1-8** Schematics of CVD process with various heating method; (a) horizontally equipped heater, (b) vertically equipped heater, and (c) laser-assisted.

## 1.3 CVD 法を利用した厚膜シンチレータの合成

CVD 法で厚膜シンチレータを合成できれば、所望の膜厚や形状にシンチレータ化合物を合成できることから、従来のバルク結晶育成プロセスに対してプロセス時間を数カ月から数十分へと大幅に低減できる。また、プロセス温度は融点の半分程度であるため、消費エネルギーの低減も期待できる。さらに、LPE 法といった化学液相法において重大な課題となっている遷移金属の混入の防止が期待できる。ここで、Table 1-1 に、種々の合成プロセスによる厚膜シンチレータ合成の利点と欠点をまとめた。

これまでに CVD 法を用いてシンチレータ結晶を合成した例はほとんどなく、Topping らによる CVD 法を用いた  $\text{Eu}^{3+}$  添加  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  厚膜合成の報告のみである [46]。この報告では、CVD 法によって  $1 \mu\text{m h}^{-1}$  程度の成膜速度で  $10 \mu\text{m}$  厚さの  $\text{Eu}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  厚膜を合成し、フォトルミネッセンス特性やカソードルミネッセンス特性を評価している。一方で、CVD 法で合成した厚膜シンチレータの膜厚や賦活元素濃度、微細構造がシンチレーション特性に及ぼす影響や、溶融凝固法で育成された単結晶体との比較は全くなされていない。そのため、当手法を駆使して厚膜シンチレータを合成する指針が全くない。さらには、 $\text{Ce}^{3+}$  イオンといった高速応答な賦活元素を利用したシンチレータについては全く検討されていない。

**Table 1-1** Summary of preparation of HfO<sub>2</sub> films using chemical vapor deposition in the literature.

Method	Melt-solidification	Sintering	PVD	LPE	Laser-assisted CVD (In this study)
Process Temp.	Extremely high (above m.p.)	High (80% of m.p.)	Half of m.p.	Half of m.p.	Half of m.p.
Processing Time	Days	Days	Hours–days	Hours	Minutes
Issues	Huge energy consumption	Require precise process	Low growth rate	Contamination from flux	Expensive precursors
For thick film scint.	Require careful and long polishing	Require careful and long polishing	Time consuming	Feasible	Feasible
Supplier	Crytur Co. Ltd.	Konoshima Chemical Co. Ltd.	-	Crytur Co. Ltd.	-

## 1.4 本研究論文の目的と構成

本研究の目的は、レーザー加熱を援用した高速化学気相析出 (CVD) 法を駆使して厚膜形状のシンチレータを合成すること、並びにそのシンチレーション特性を明らかにすることである。厚膜シンチレータの膜厚や添加元素濃度、微細構造がシンチレーション特性に及ぼす影響を、実験とシミュレーションを併せて行うことで明らかにする。また、CVD 法および熔融凝固法で育成されたシンチレータの特性を比較するため、放射光施設を利用して熱ルミネッセンス特性評価を行いバンド構造の観点から考察する。続いて、合成した厚膜シンチレータを用いて放射線イメージングへの適用検証を行う。最後に、得られた結果を総括しまとめる。本研究論文は、研究目的を達成するために、全 6 章で構成されている。以下に、各章の概要を述べる。

### 第 1 章「序論」

放射線イメージングの歴史や原理について説明し、放射線の種類によって、求められるシンチレータの形状が異なっている理由について整理した。さらに、近年の高分解能イメージングや  $\alpha$  線ダストモニターについての需要の高まりについて述べ、これら用途に必要な 5–30  $\mu\text{m}$  厚さを有するシンチレータの製造法は、現状では大型バルク結晶の加工というトップ-ダウン式の手法が主流となっており、多量のエネルギーや多大なる時間とコストを消費することが工業的な課題となっていることを抽出した。また、それらの解決として開発された化学液相法で育成された厚膜シンチレータは、フラックスからの遷移金属混入により満足な感度が得られていないという工業的な課題も抽出した。また、これら課題を解決しうる化学気相析出法は、シンチレータの合成方法としてほとんど適用されておらず、当手法を用いて合成したシンチレータの特性は全くわかっていないという学術的な課題を抽出した。これらの課題を受けて本論文では、バルク育成法や溶液法を経ない、レーザー加熱を援

用した高速エピタキシャル成膜法による厚膜シンチレータの合成法確立を目的とした。さらに、気相合成した厚膜シンチレータの性能を従来法で育成された結晶と比較、相違点を明らかにすることも研究目的とした。

## 第 2 章「合成方法および評価方法」

レーザー加熱を援用した熱反応型の CVD 法を用いて、透明セラミックス厚膜を合成する方法について述べた。また、合成した厚膜シンチレータに対しての相同定、微細構造、基礎光学特性、シンチレーション特性評価法を説明した。

## 第 3 章「化学気相析出法を用いた $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擬二元系厚膜の合成とその基礎光学特性評価」

CVD 法を用いて  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  および LuAG 厚膜の合成を行い、X 線回折による結晶相同定に加えて、フォトルミネッセンス特性評価を通じて  $\text{Eu}^{3+}$  イオン由来の発光に対する対称性比を算出し、添加元素が置換されている結晶相の相同定を行う。また、微細構造観察を通じて膜厚の測定を行うことで、成膜速度の算出を行う。

## 第 4 章「 $\text{Ce}^{3+}$ 添加 LuAG 系厚膜の粒子線を励起源として測定したシンチレーション特性」

合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  に対して、X 線および  $\alpha$  線を用いたシンチレーション特性評価を行う。得られたシンチレーション特性について、モンテカルロシミュレーションコードを用いた線量算出を併せて行い、発光量増減に対する要因を調査する。また、従来法で育成されたバルク結晶体との比較については、放射光施設での極端紫外光実験を通じたバンド構造評価を行い、その相違点について明らかにする。

## **第 5 章「Ce<sup>3+</sup>添加 LuAG 厚膜における電磁波を励起源として測定したバンド構造およびシンチレーション特」**

### **およびシンチレーション特性評価」**

Ce<sup>3+</sup>:LuAG 厚膜を用いた X 線イメージング試験を行う。撮像対象として市販の記憶媒体や微小金属線を用いた。また、X 線励起後の残光特性評価を行う。これら特性を従来法で育成されたバルク単結晶およびそれらを研磨して作成された厚膜シンチレータと比較し、その撮像特性について明らかにする。

## **第 6 章「総括」**

本論文を総括し、各章で得られた結論および今後の展望を述べた。

## 1.5 参考文献

- [1] W.C. Röntgen, On a new kind of rays, Ueber Eine Art Von Strahlen Sitzungsber Phys-Med Ges Wuerzburg. (1895). <https://doi.org/10.1111/j.1740-8261.1995.tb00278.x>.
- [2] W.S. Boyle, G.E. Smith, Charge Coupled Semiconductor Devices, Bell Syst. Tech. J. 49 (1970) 587–593. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1970.tb01790.x>.
- [3] E. Kellogg, P. Henry, S. Murray, L. Van Speybroeck, P. Bjorkholm, High-resolution imaging x-ray detector, Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 282–290. <https://doi.org/10.1063/1.1134632>.
- [4] J.C. Elliott, S.D. Dover, X-ray microtomography, J. Microsc. 126 (1982) 211–213. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1982.tb00376.x>.
- [5] L. Steinbock, C.-H. Dustmann, Investigation of the Inner Structures of ZEBRA Cells with a Microtomograph, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A132. <https://doi.org/10.1149/1.1341240>.
- [6] T. Kameshima, A. Takeuchi, K. Uesugi, T. Kudo, Y. Kohmura, K. Tamasaku, K. Muramatsu, T. Yanagitani, M. Yabashi, T. Hatsui, Development of an X-ray imaging detector to resolve 200 nm line-and-space patterns by using transparent ceramics layers bonded by solid-state diffusion, Opt. Lett. 44 (2019) 1403–1406. <https://doi.org/10.1364/OL.44.001403>.
- [7] J. Scharf, M. Chouchane, D.P. Finegan, B. Lu, C. Redquest, M. Kim, W. Yao, A.A. Franco, D. Gostovic, Z. Liu, M. Riccio, F. Zelenka, J.-M. Doux, Y.S. Meng, Bridging nano- and microscale X-ray tomography for battery research by leveraging artificial intelligence, Nat. Nanotechnol. 17 (2022) 446–459. <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01081-9>.
- [8] A. Sakdinawat, D. Attwood, Nanoscale X-ray imaging, Nat. Photonics. 4 (2010) 840–848. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.267>.
- [9] W.A. Kalender, X-ray computed tomography, Phys. Med. Biol. 51 (2006) R29. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/51/13/R03>.
- [10] P. Afshar, S. Heidarian, F. Naderkhani, A. Oikonomou, K.N. Plataniotis, A. Mohammadi, COVID-CAPS: A capsule network-based framework for identification of COVID-19 cases from X-ray images, Pattern Recognit. Lett. 138 (2020) 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.patrec.2020.09.010>.
- [11] Industrial X-ray Inspection Equipment and Imaging Software Market Size 2022-2027, (2021). <https://www.imarcgroup.com/industrial-x-ray-inspection-equipment-imaging-software-market> (accessed October 12, 2022).

- [12] Scintillator Market Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2022-2027, (2021). <https://www.imarcgroup.com/scintillator-market> (accessed October 12, 2022).
- [13] J.H. Lambert, I. H. Lambert ... *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Augustae Vindelicorum : sumptibus viduae Eberhardi Klett typis Chistophori Petri Detleffsen, 1760, 1760.* [http://archive.org/details/TO0E039861\\_TO0324\\_PNI-2733\\_000000](http://archive.org/details/TO0E039861_TO0324_PNI-2733_000000) (accessed October 13, 2022).
- [14] S. Seltzer, XCOM-Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8, (1987). <https://doi.org/10.18434/T48G6X>.
- [15] L. Gerward, N. Guilbert, K. Bjørn Jensen, H. Levring, X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM, *Radiat. Phys. Chem.* 60 (2001) 23–24. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(00\)00324-8](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(00)00324-8).
- [16] 小林正明, シンチレータを用いる放射線計測, *グイーツーソリューション*, 2014.
- [17] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 268 (2010) 1818–1823. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>.
- [18] G.F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley & Sons, 2010.
- [19] A. Ito, S. Matsumoto, Chemically vapor deposited oxide-based thick film scintillators, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62 (2022) 010612. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/aca249>.
- [20] Crytur Ltd., Scintillation screens | Crytur.cz, (2022). <http://www.crytur.com/products/scintillation-screens/> (accessed November 15, 2022).
- [21] Z. Yuriy, G. Vitaliy, V. Taaras, M. Thierry, D. Paul-Antoine, M. Jiri A., N. Martin, LuAG:Pr, LuAG:La, and LuAP:Ce thin film scintillators for visualisation of x-ray images, *Proc. Vol. 7310 Non-Intrusive Insp. Technol. II.* (2009) 1–8. <https://doi.org/10.1117/12.818125>.
- [22] P.-A. Douissard, T. Martin, F. Riva, Y. Zorenko, T. Zorenko, K. Paprocki, A. Fedorov, P. Bilski, A. Twardak, Epitaxial Growth of LuAG:Ce and LuAG:Ce,Pr Films and Their Scintillation Properties, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 63 (2016) 1726–1732. <https://doi.org/10.1109/TNS.2016.2565731>.
- [23] J.A. Mares, S. Witkiewicz-Lukaszek, V. Gorbenko, T. Zorenko, R. Kucerkova, A. Beitlerova, C. D'Ambrosio, J. Dlouhy, M. Nikl, Y. Zorenko, Alpha and gamma spectroscopy of composite scintillators based on the LuAG:Pr crystals and single crystalline films of LuAG:Ce and (Lu,Gd,Tb)AG:Ce garnets, *Opt. Mater.* 96 (2019) 109268. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109268>.

- [24] S. Witkiewicz-Lukaszek, V. Gorbenko, T. Zorenko, O. Sidletskiy, P. Arhipov, A. Fedorov, J.A. Mares, R. Kucerkova, M. Nikl, Y. Zorenko, Liquid phase epitaxy growth of high-performance composite scintillators based on single crystalline films and crystals of LuAG, *CrystEngComm*. 22 (2020) 3713–3724. <https://doi.org/10.1039/D0CE00266F>.
- [25] T. Zorenko, V. Gorbenko, T. Vozniak, S. Heinrich, G. Huber, Yu. Zorenko, Comparison of the luminescent properties of LuAG:Ce films grown by pulse laser deposition and liquid phase epitaxy methods using synchrotron radiation excitation, *Opt. Mater.* 105 (2020) 109751. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109751>.
- [26] T. Kameshima, T. Sato, T. Kudo, S. Ono, K. Ozaki, T. Katayama, T. Hatsui, M. Yabashi, A scintillator fabricated by solid-state diffusion bonding for high spatial resolution x-ray imaging, *AIP Conf. Proc.* 1741 (2016) 040033. <https://doi.org/10.1063/1.4952905>.
- [27] T. Bäck, L. Jacobsson, The  $\alpha$ -Camera: A Quantitative Digital Autoradiography Technique Using a Charge-Coupled Device for Ex Vivo High-Resolution Bioimaging of  $\alpha$ -Particles, *J. Nucl. Med.* 51 (2010) 1616–1623. <https://doi.org/10.2967/jnumed.110.077578>.
- [28] Y. Morishita, S. Yamamoto, K. Izaki, J.H. Kaneko, K. Toui, Y. Tsubota, M. Higuchi, Performance comparison of scintillators for alpha particle detectors, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 764 (2014) 383–386. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.07.046>.
- [29] Y. Tsubota, F. Honda, S. Tokonami, Y. Tamakuma, T. Nakagawa, A. Ikeda-Ohno, Development of an in-situ continuous air monitor for the measurement of highly radioactive alpha-emitting particulates ( $\alpha$ -aerosols) under high humidity environment, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 1030 (2022) 166475. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166475>.
- [30] A. Erbil, K. Zhang, B.S. Kwak, E.P. Boyd, A Review of Metalorganic Chemical Vapor Deposition of High-Temperature, in: *Process. Films High Tc Supercond. Electron.*, International Society for Optics and Photonics, 1990: pp. 104–114. <https://doi.org/10.1117/12.965153>.
- [31] Sekiguchi A., Fundamentals of Chemical Vapor Deposition Technologies, *J. Vac. Soc. Jpn.* 59 (2016) 171–183. <https://doi.org/10.3131/jvsj2.59.171>.
- [32] C. Duty, D. Jean, W.J. Lackey, Laser chemical vapour deposition: materials, modelling, and process control, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 271–287. <https://doi.org/10.1179/095066001771048727>.
- [33] A. Ito, H. Kadokura, T. Kimura, T. Goto, Texture and orientation characteristics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser, *J.*

- Alloys Compd. 489 (2010) 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.088>.
- [34] J. Endo, A. Ito, T. Kimura, T. Goto, High-speed deposition of dense, dendritic and porous SiO<sub>2</sub> films by Nd: YAG laser chemical vapor deposition, Mater. Sci. Eng. B. 166 (2010) 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.12.047>.
- [35] H. Kadokura, A. Ito, T. Kimura, T. Goto, Moderate temperature and high-speed synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2302–2306. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.12.029>.
- [36] J. Chen, A. Ito, T. Goto, High-speed deposition of highly (001)-oriented SrCO<sub>3</sub> films prepared using laser chemical vapor deposition, Ceram. Int. 41 (2015) 11810–11814. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.149>.
- [37] L.F. Xu, A. Ito, T. Goto, High-speed deposition of tetragonal-ZrO<sub>2</sub>-dispersed SiO<sub>2</sub> nanocomposite films by laser chemical vapor deposition, Mater. Lett. 154 (2015) 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.065>.
- [38] J. Chen, A. Ito, T. Goto, High-speed epitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub> films on MgO substrates by laser chemical vapor deposition, Ceram. Int. 42 (2016) 9981–9987. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.100>.
- [39] A.M. Huerta-Flores, J. Chen, A. Ito, L.M. Torres-Martinez, E. Moctezuma, T. Goto, High-speed deposition of oriented orthorhombic NaTaO<sub>3</sub> films using laser chemical vapor deposition, Mater. Lett. 184 (2016) 257–260. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.083>.
- [40] J. Chen, A. Ito, T. Goto, High-speed Epitaxial Growth of (110) SrTiO<sub>3</sub> Films on (110) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Substrates using Laser Chemical Vapour Deposition, Mater. Today Proc. 4 (2017) 11461–11464. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.029>.
- [41] S. Matsumoto, Y. Kaneda, A. Ito, Highly self-oriented growth of (020) and (002) monoclinic HfO<sub>2</sub> thick films using laser chemical vapor deposition, Ceram. Int. 46 (2020) 1810–1815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.156>.
- [42] 後藤孝, レーザーCVDによる高速熱遮蔽コーティング, まてりあ. 43 (2004) 585–591. <https://doi.org/10.2320/materia.43.585>.
- [43] P. Zhao, A. Ito, T. Goto, Laser chemical vapor deposition of single-crystalline transparent CeO<sub>2</sub> films, Surf. Coat. Technol. 235 (2013) 273–276. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.048>.
- [44] A. Ito, T. Sato, T. Goto, Transparent anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films grown by laser chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 551 (2014) 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.089>.

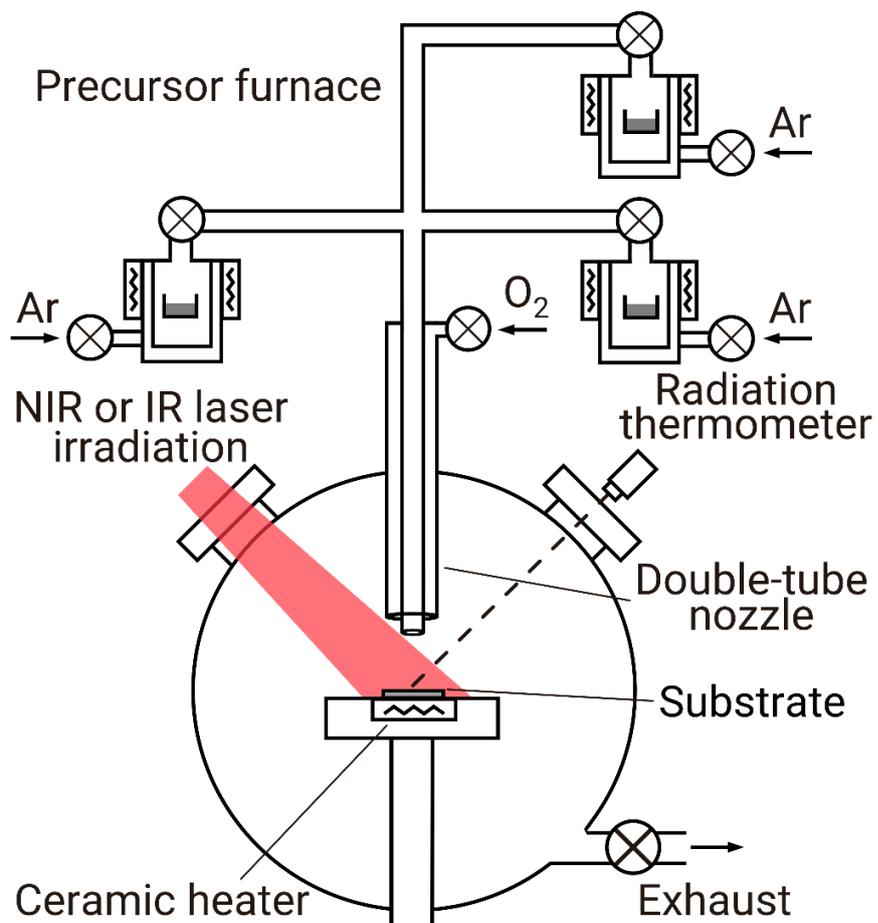
- [45] S. Matsumoto, A. Ito, Chemical vapor deposition route to transparent thick films of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{HfO}_2$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  for luminescent phosphors, *Opt. Mater. Express*. 10 (2020) 899–906. <https://doi.org/10.1364/OME.386425>.
- [46] S.G. Topping, V.K. Sarin, CVD  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  coatings for advanced scintillators, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 498–501. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.08.005>.

## 第2章 合成方法および評価方法

### 2.1 化学気相析出を利用した材料合成

Fig. 2-1 に、実験装置の写真と模式図を併せて示す [1]。本研究で用いた CVD 装置は、コールドウォール型のチャンバーであり、合成真空炉 (基本真空度 20 Pa)、ロータリーポンプ、原料加熱炉、Ar キャリアガスおよび O<sub>2</sub> ガス導入装置、ノズル、成膜ステージ (カンタル線による予熱機能付き)、真空計 (キャノンアネルバ) 放射温度計 (チノー)、加熱用の連続発振レーザー (CO<sub>2</sub> レーザー,  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ , 最大出力 60 W, SPT laser Technol.) および光学系用のレンズ (放射温度計: 石英ガラス; CO<sub>2</sub> レーザー: ZnSe) から成る。原料炉は、ノズルを通じて成膜炉と接続されており、原料炉は、原料炉内部に組み込まれた電熱ヒーターにより、原料炉-成膜炉間は、リボンヒーターにより、ノズル部は、電熱ヒーターによりそれぞれ加熱した。また、各加熱部分の温度は、熱電対を用いてモニターし制御した。

合成実験の手順を示す。原料炉、原料炉-成膜炉間、およびノズルを各種原料気化温度、523 K、523 K および 563 K へとそれぞれ加熱した。Ar キャリアガスを原料炉内へ導入したのち、原料ホルダへ原料粉末 0.5 g (賦活元素の場合は 0.01–0.02 g) を秤量し、それを原料炉へ入れ、10 分間加熱した。成膜ステージへ基板をセットしたのち、ヒーターによって所定の予熱温度 ( $T_{\text{pre}}$ ) まで加熱した。原料加熱が終了するまでに、成膜炉を基本真空度までロータリーポンプにより真空にしたのち、O<sub>2</sub> ガスを導入後、レーザーにより基板を成膜温度 ( $T_{\text{dep}}$ ) まで加熱した。原料ガスを Ar キャリアガスとともに炉内へ導入したのち、ロータリーポンプの調整により炉内圧力を所定の成膜圧力 ( $P_{\text{tot}}$ ) とした。Al(acac)<sub>3</sub> (acac: acetylacetonate Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.)、Lu(dpm)<sub>3</sub> (dpm: dipivaloyl methane)、Ce(dpm)<sub>4</sub> および Eu(dpm)<sub>3</sub> (Toshima Manufacturing) を CVD 原料として用いた。



**Fig. 2-1** A schematic of CVD apparatus in the present study.

## 2.2 結晶相同定および配向性評価

合成した膜の結晶相同定には、X線回折法 ( $\theta$ - $2\theta$  XRD, Bruker, D2 PHASER, CuK $\alpha$ , 加速電圧 30 kV, 管電流 10 mA, Ni フィルター使用) を用いた。得られた回折ピークを、ICSD より得たリファレンスの格子定数と比較することによって、格子定数を求めた。

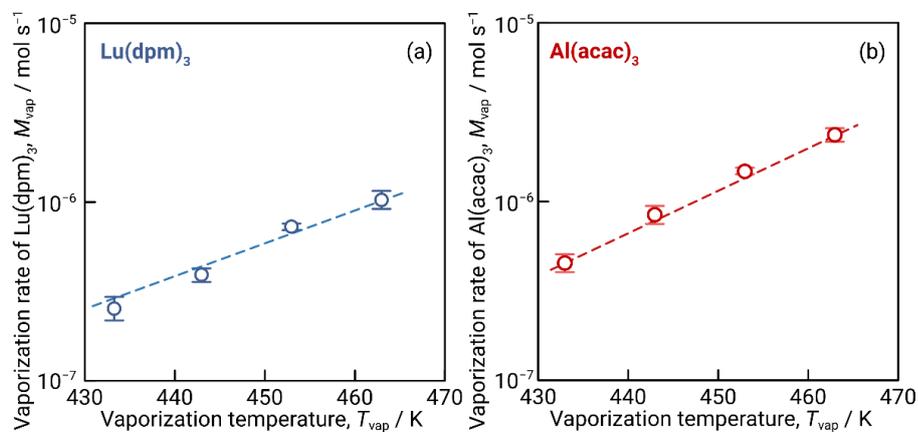
## 2.3 微細構造観察および組成分析

膜の微細構造評価には、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM; JEOL, JCM-6000, 加速電圧 15 kV または field-emission-SEM: FE-SEM 像; HITACHI, SU-8010, 加速電圧 1–15 kV) を用いた。また、断面構造におけるナノ構造観察には、透過型電子顕微鏡 (transmittance electron microscope: TEM; FEI Titan 80-300 Image Corrector; JEOL, JEM-2100F) も併せて用いた。また、TEM 観察用試料 (ラメラ試料) の作製には、集束イオンビーム加工装置 (focused ion beam-SEM: FIB-SEM; FEI Versa 3D Dual Beam™; JEOL, JIB-4501) を用いた。結晶方位関係については、後方散乱電子回折装置 (electron back scatter diffraction: EBSD, JEOL, JSM-7800F PRIME) を用いた。

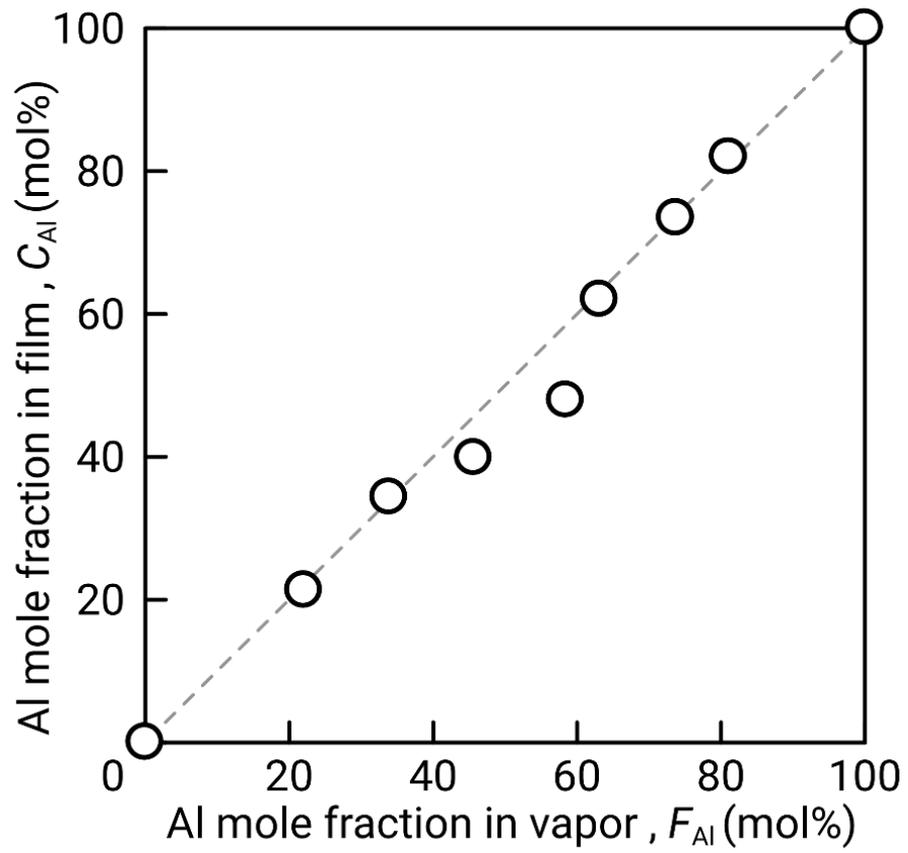
膜の組成については、以下に示すように、原料ガスの仕込み組成および元素分析による膜組成それぞれについて求めた。CVD 法における前駆体原料それぞれの、成膜前後における重量差より、原料の平均気化流量 ( $\text{mol s}^{-1}$ ) を求め、そこから原料ガス中の仕込み組成を求めた。SEM に付随したエネルギー分光型特性 X 線分析 (energy dispersive X-ray; JEOL, JSM-6510LA) より、膜の特性 X 線スペクトルを取得し、膜中の原子組成を算出した。

## 2.4 各種原料の気化量と膜組成制御

$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  擬二元系材料の合成に先立ち、 $\text{Lu}(\text{dpm})_3$  および  $\text{Al}(\text{acac})_3$  気化量を調査した。Fig. 2-2 に、原料気化温度 ( $T_{\text{dep}}$ ) に対する原料気化量 ( $M_{\text{vap}}$ ) の影響を  $\text{Lu}(\text{dpm})_3$  および  $\text{Al}(\text{acac})_3$  についてそれぞれまとめた。いずれの原料も、気化温度の増大に伴って気化量が指数関数的に増大することがわかった。これら相関をもとに、 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  擬二元系膜の合成において組成の制御を試みた。Fig. 2-3 に、原料ガス組成 ( $F_{\text{Al}} = 0\text{-}100 \text{ mol\%Al}$ ) の範囲にて合成した  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  擬二元系膜における、 $F_{\text{Al}}$  および EDX を利用して測定した膜中の Al 組成 ( $C_{\text{Al}}$ ) の相関をまとめた。 $C_{\text{Al}}$  は、 $F_{\text{Al}}$  の制御によっておおむね制御できることがわかった。



**Fig. 2-2** Effect of the vaporization temperature ( $T_{\text{vap}}$ ) on the vaporization rate of (a)  $\text{Lu}(\text{dpm})_3$  and  $\text{Al}(\text{acac})_3$ .



**Fig. 2-3** Relationships between the Al mole fraction in vapor ( $F_{Al}$ ) and in film ( $C_{Al}$ ).

## 2.5 基礎光学特性

合成した膜の透過率は、紫外可視分光光度計 (UV-vis; JASCO, V-650) を用いて 190–900 nm の波長域で測定した。蛍光スペクトル、励起スペクトルおよび蛍光寿命は、蛍光分光光度計 (fluorescence spectrophotometer; JASCO, FP-8300; FP-8500) により測定した。

## 2.6 シンチレーション特性

### 2.6.1 シンチレーションスペクトルの測定方法

シンチレーションスペクトル測定においては、 $\alpha$  線と X 線を励起源とした。 $\alpha$  線源として、密封  $^{241}\text{Am}$  線源 (日本アイソトープ協会, AM163CE, 3 MBq) を用いた。試料と線源とをカプトンテープによって固定し、分光光度計 (FP-8300) により  $\alpha$  線誘起シンチレーションスペクトルを測定した。X 線源としては、X 線照射装置 (Rigaku, RINT-Ultima IV) を用いた。X 線管球のターゲットは Cu であり、管電圧 40 kV および管電流 40 mA にてサンプルに照射した。X 線シンチレーションスペクトルは、卓上マルチチャンネル分光器 (StellarNet, SLIVER-Nova) を用いて測定した。

### 2.6.2 シンチレーション減衰曲線の測定方法

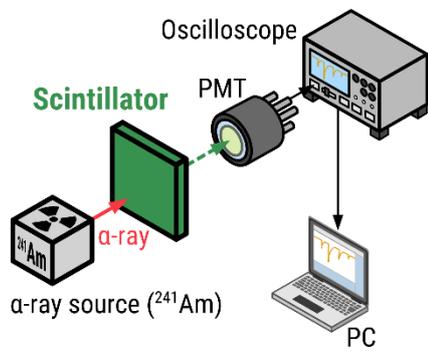
シンチレーション減衰曲線の測定システムの概要図を Fig. 2-4 (a)に示す。減衰プロファイルの測定においては、 $\alpha$  線を励起源とした。 $\alpha$  線源として、密封  $^{241}\text{Am}$  線源 (日本アイソトープ協会, AM162, 8 kBq) を用いた。シンチレーション発光の計測には光電子増倍管 (photo multiplier tube: PMT, 浜松ホトニクス, R7600U-200) を用いた。PMT への電源供給には、高電圧バイアス電源 (CAEN, DT5471P) を用い、印加電圧は

700 V (負) とした。サンプルと PMT は、光散乱を防ぐためにシリコングリス (応用光研, TSK5353) にて接合、マウントした。減衰プロファイルの記録には、オシロスコープ (岩津電機工業, DS-5622A) を用いた。

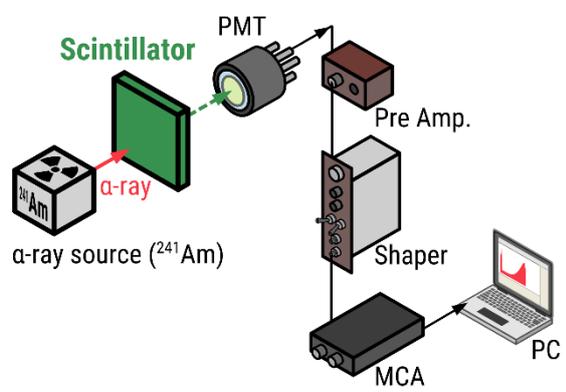
### 2.6.3 波高分布スペクトル測定による発光量評価

発光量評価には、Fig. 2-4 (b) に示すような波高分布スペクトル測定システムを用いた。シンチレーション減衰曲線の測定にて得られる信号を、前置増幅器 (ORTEC, 113, 静電容量 1000 pF) にてノイズ除去および積分することで電位変化の信号へと変換したのち、増幅器 (ORTEC 572A, 成形時間 2  $\mu$ s) によってパルス状の信号へと変換する。これらパルス状信号をマルチチャンネル計測器 (MCA, AMPTEK) にて集計、ヒストグラムを作成することで波高分布スペクトルを得た。得られた波高分布スペクトルは、横軸がチャンネル値 (= 波高) であり、強い発光であればあるほど、高いチャンネル値にカウントが得られる。しかし、このチャンネル値は測定システムの動作環境、増幅器のゲインレートやサンプルの発光波長などによって大きく左右されることから、直接的な意味は成さない。本研究では、リファレンスの結晶として  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶 (5 mm 角, 1 mm 厚, 0.2mol%Ce, 25000 ph  $\text{MeV}^{-1}$ , Epic Crystal) を用い、サンプルと全く同じ測定システムにて  $^{241}\text{Am}$  線源からの 60 keV- $\gamma$  線に対する信号を測定し、チャンネルと発光量 (photons) の補正を行った。また、PMT に対する波長感度は、シンチレーションスペクトル測定にて得られた発光スペクトルと PMT の応答関数にて補正を行った [2]。

(a) Decay profile



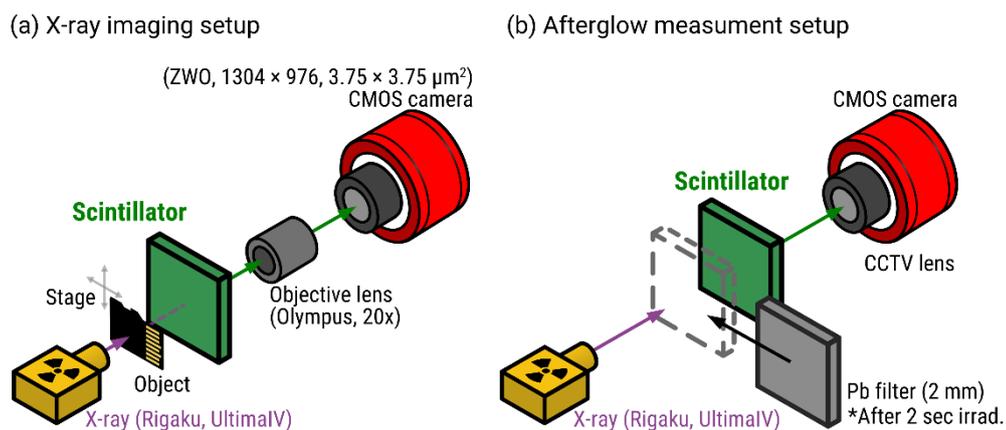
(b) MCA spectra



**Fig. 2-4** Schematic diagrams of the (a) scintillation decay profile and (b) MCA measurement system.

## 2.7 X線イメージング試験と残光特性評価

X線イメージングおよび残光特性評価装置のセットアップ概要を Fig. 2-5 に併せて示す。X線源は、X線励起シンチレーションスペクトル測定と同じ、Cu ターゲットの X線管球を用いた。イメージングの対象物としては、市販の microSD<sup>®</sup> および Au 製の TEM メッシュ (バー幅 5  $\mu\text{m}$ , ピッチ 35  $\mu\text{m}$ ) を用いた。イメージング画像の取得には CCD カメラ (ピクセル数 1304  $\times$  976, ピクセルサイズ 3.75  $\mu\text{m}$  角, ZWO, ASI224MC) および対物レンズ (10 倍, オリンパス, MPLFLN10X) を用いた。



**Fig. 2-5** Schematic diagrams of the (a) X-ray imaging and (b) afterglow measurement setup.

## 2.8 モンテカルロ計算コード PHITS を用いた放射線挙動のシミュレーション

### 2.8.1 PHITS について

PHITS は、物質中での様々な放射線挙動を核反応モデルや核データなどを用いて模擬するモンテカルロ計算コードで、日本原子力機構を中心として開発されている [3]。主には、放射線施設の設計や医学物理計算、放射線防護研究、宇宙線・地球惑星科学といった光学・医学・理学の分野で用いられている。

本研究では、以下の事象についてシミュレーションを行うために PHITS を用いた。

- ①  $\alpha$  線に対する飛程と線量シミュレーション: 本研究では、薄膜-厚膜-バルクといった様々な形態のサンプルを取り扱うため、 $\alpha$  線の物質中での最大浸透深さ (飛程) を把握することが肝要となる。そこで、PHITS における飛跡タリー (統計モード) および線量タリーを用いて算出した。
- ② X 線に対する線量シミュレーション: X 線は、電磁波であるため  $\alpha$  線と異なり飛程という概念はない。物質を進むにつれて指数関数的に強度が弱くなっていくが、その際の線減衰係数は光子のエネルギーによって異なる。これは、電磁波と物質との相互作用が光電効果・コンプトン効果・対消滅と大きく3つの現象があり、それぞれの度合いは光子のエネルギーによって異なるためである。本研究では、薄膜-厚膜-バルクといった異なる形態の材料において、X 線管球から照射された X 線がどの程度吸収されるかを線量タリーにて算出した。

なお、本研究論文の巻末における補足にて、本研究で用いたシミュレーションのソースコードを記載する。

## 2.9 放射光施設 (UVSOR) を用いたバンド構造評価

### 2.9.1 UVSOR について

UVSOR は、大学共同利用機関法人 自然科学研究機構の分子科学研究所により運営される極端紫外光研究施設である。約 50 m の電子蓄積リング (750 MeV) から放射される放射光が 17 台のビームラインに供給されている。本研究では、真空紫外分光ビームライン (BL3B, 1.7 eV–31 eV) を用いて紫外領域の放射光照射実験を行った。

### 2.9.2 バンドギャップ測定

LuAG 系シンチレータのバンドギャップ測定のため、UVSOR にて 120–220 nm (5.6–10.3 eV) 領域における透過スペクトル測定を行った。サンプルは銅板に銀ペーストを用いて接合した。He ガス雰囲気中で銅板を通して間接冷却を行い、測定時のサンプル温度は 22 K であった。透過光の測定には、真空炉中のフォトダイオードを用いた。

### 2.9.3 残光特性および熱刺激ルミネッセンススペクトル測定

LuAG 系シンチレータにおけるバンドギャップ中の捕獲準位同定のため、UVSOR にて熱刺激ルミネッセンス (TSL) 測定を行った。サンプルを He ガスにて低温 (20 K) へと冷却した後、放射光をサンプルへ 10 分照射した。照射中–照射後 120 分の間、マルチチャンネル分光器 (Teledyne Princeton Instruments, PyLoN) にて残光スペクトルの測定を行った。その後、60–180 分間で 300 K に到達するように昇温しながら、マルチチャンネル分光器にて各温度の TSL スペクトル測定を行った。得られた発光スペクトルにおける 450–650 nm の領域の積分強度を求めることで TSL グローブを取得、捕獲準位の深さを求めた。

## 2.10 参考文献

- [1] S. Matsumoto, Y. Kaneda, A. Ito, Highly self-oriented growth of (020) and (002) monoclinic HfO<sub>2</sub> thick films using laser chemical vapor deposition, *Ceram. Int.* 46 (2020) 1810–1815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.156>.
- [2] 光電子増倍管 R7600U | 浜松ホトニクス, (2019). [https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/optical-sensors/pmt/pmt\\_tube-alone/metal-package-type/R7600U.html](https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/optical-sensors/pmt/pmt_tube-alone/metal-package-type/R7600U.html) (accessed May 9, 2022).
- [3] T. Sato, Y. Iwamoto, S. Hashimoto, T. Ogawa, T. Furuta, S. Abe, T. Kai, P.-E. Tsai, N. Matsuda, H. Iwase, N. Shigyo, L. Sihver, K. Niita, Features of Particle and Heavy Ion Transport code System (PHITS) version 3.02, *J. Nucl. Sci. Technol.* 55 (2018) 684–690. <https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1419890>.

## 第3章 化学気相析出を利用した $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擬二成分系厚膜の合成とその基礎光学特性評価

### 3.1 緒言

#### 3.1.1 本章の目的

本章では、 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  擬二元系材料について、レーザー加熱を用いた化学気相析出法による合成を行い、その結晶相や微細構造を明らかにした上で、紫外線を励起源とした発光特性評価を行う。具体的には、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、LuAP、LuAG、 $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  材料系について、種々の単結晶基板を用いてエピタキシャル成長技術を確立したうえで、 $\text{Eu}^{3+}$ と  $\text{Ce}^{3+}$ をそれぞれ添加した厚膜を合成する。各材料については、従来気相法での合成報告例のまとめも併せて示す。

#### 3.1.2 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 擬二成分系の状態図

Fig. 3-1 に、 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  擬二成分系材料の二成分系平衡状態図を示す[1]。 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  状態図には、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (LuAM)、 $\text{LuAlO}_3$  (LuAP)、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  および  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  がある。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LuAG}$  および  $\text{LuAG-Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (LuAM 相) の間には共晶点あり、共晶点温度はそれぞれ 2237 K および 2134 K、共晶組成はそれぞれ 77mol% $\text{Al}_2\text{O}_3$  および 50mol% $\text{Al}_2\text{O}_3$  である。

#### 3.1.3 各種結晶相の特性と現行の結晶育成法における課題について

$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系材料の中で、LuAG (Lutetium aluminum garnet; ICSD No. 182354; 空間群:  $Ia\bar{3}d$ ; 格子定数:  $a = 1.193$  nm) は、優れた透明性と高い密度 ( $6.72$  g  $\text{cm}^{-3}$ )、実行原

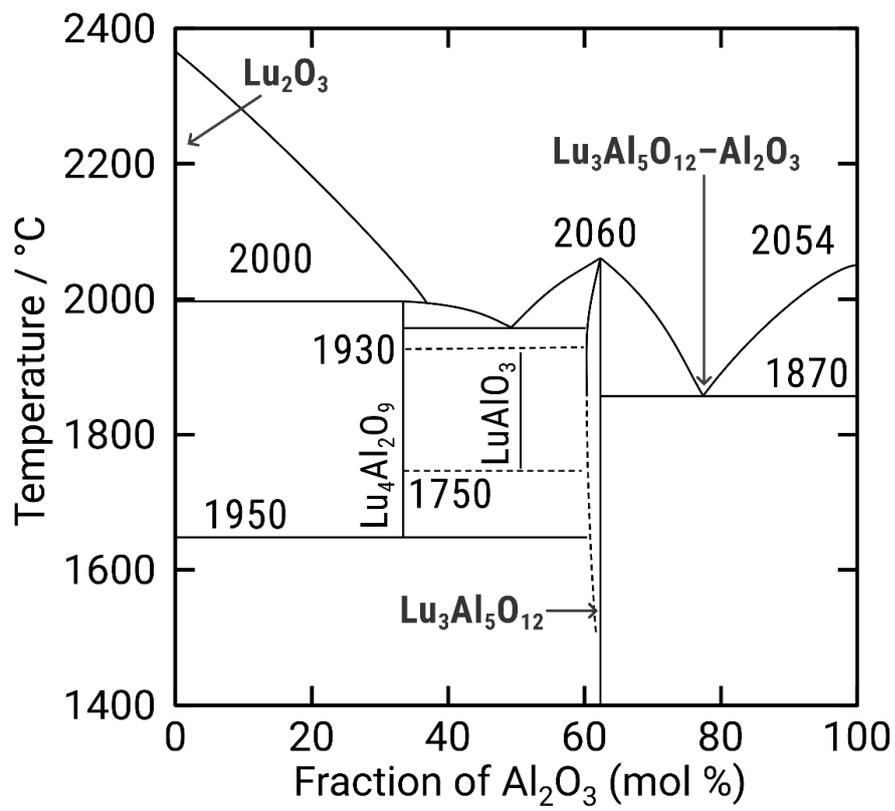
子番号 (60) を有し、固体レーザー媒質やシンチレータ材料へ着目されている [2,3]。

Table 3-1 に、各種シンチレータ材料の特性をまとめた [4]。1960 年代より、チョクラスキー法による単結晶育成が報告され、その特性が精力的に調査されてきた [3]。

LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は共晶点を有し、熔融凝固法による育成で、共晶組織の形成が報告されている [5,6]。共晶組織とは、共晶点を有した多元系化合物の育成においてみられ、複数相が同時に成長することで見られる複合組織である。例えば、Ce<sup>3+</sup>:YAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の共晶体は、青色 LED を励起源とすることで、発光相である Ce<sup>3+</sup>:YAG からの黄色発光、透光相である  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からの青色成分を組み合わせることで白色成分を創り出す事ができ、白色 LED 向けの蛍光材料として着目されている [7]。同様に、Ce<sup>3+</sup>:LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も白色 LED 向け蛍光体材料やシンチレータ材料としての応用が着目されている。一方で、方位関係や発光特性に関する評価がほとんどないこと、熔融凝固法は多量のエネルギー消費が必要となることが課題となっている。

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、C 型希土類構造を持ち、晶系は立方晶である (ICSD No. 257224; 空間群:  $Ia\bar{3}$ ; 格子定数;  $a = 1.039$  nm)。Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、高い熱伝導率 ( $12.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )、優れた透光性 (5.4 eV) および高い放射線阻止能を示す [8,9]。これら優れた特性を持つことから、X 線検出向けシンチレーション材料やレーザー発振媒質への応用が期待される。一方、融点が 2700 K 以上と極めて高いことから、熔融凝固法や焼結プロセスによるバルク結晶育成が困難である。近年、るつぼを利用しない熔融凝固法として、浮遊帯熔融法やコア・ヒーティング法による Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶育成が報告されているが、合成体の透過率が低い、合成できる結晶寸法が 1 mm 程度と小さいという課題がある [10,11]。

LuAP (Lutetium aluminum perovskite; material project No. 755574 [12]; 晶系; 斜方晶系, 空間群:  $Pnma$ ; 格子定数:  $a = 0.5334$  nm,  $b = 0.7305$  nm および  $c = 0.5106$  nm) も、優れた透光性や高い熱伝導率を示す上、Lu の含有量が多く特に放射線素子能が高いことから、シンチレーション材料やレーザー発振媒質への応用が期待されている。[13,14]。しかし、LuAP は固溶幅が極めて小さいことから単結晶法による育成が比較的難しい。



**Fig. 3-1** Phase diagram of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system.

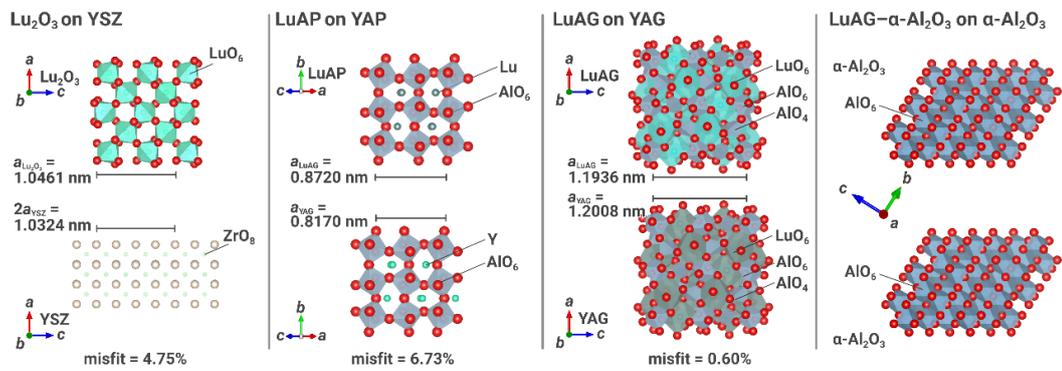
### 3.1.4 各相を厚膜合成するための単結晶育成基板の選定

1 章で述べた通り、気相法で透明なセラミックス厚膜を得るためには、所望の結晶相に対して好適な単結晶基板をそれぞれ選定する必要がある。厚膜シンチレータの合成に向けた単結晶基板の選定に際して重要な項目としては、① 紫外-可視光域 (特に、シンチレーション発光領域) において透明であること、② 所望する結晶相に対しての格子整合性が良好であること、が挙げられる。②の格子整合性は、以下の式 (3-1) によってミスフィット率  $f$  として算出することができる [15]。

$$f = \frac{a_{sub} - a_{film}}{a_{sub}} \times 100 \quad (3-1)$$

ここで、 $a_{sub}$  と  $a_{film}$  はそれぞれ単結晶基板と膜の格子定数である。

上記の項目より、本研究では  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、LuAP、LuAG および  $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  膜の単結晶基板としてそれぞれイットリア安定化ジルコニア (YSZ)、 $\text{YAlO}_3$  (YAP)、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) およびサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 単結晶を用いて合成を行った。Fig. 3-2 に、 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系材料の各種結晶相における結晶構造モデルと、単結晶基板の格子整合性について描画した。結晶構造モデルは、3 次元結晶構造モデル描画ソフトの VESTA を用いて描画した [16]。

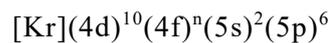


**Fig. 3-2** Schematics of the crystal structures and misfit values of various crystalline phases of  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system.

### 3.1.5 賦活元素の選択

無機固体材料中に発光中心として、ある種の原子 (イオン) を加えることで、それらイオン中におけるエネルギー準位間の電子遷移を利用して、発光材料として利用することができる。これら添加元を賦活元素と呼び、 $\text{Mn}^{2+}$ や $\text{Cr}^{3+}$ といった遷移金属元素や、 $\text{Eu}^{3+}$ や $\text{Ce}^{3+}$ といった希土類金属元素 (La ( $Z = 57$ )-Yb ( $Z = 70$ )) が用いられる [17]。Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系材料への賦活元素においては、Lu に対するイオン半径が近いことから、希土類元素を賦活して用いることが多い。賦活元素に用いられる希土類元素について、それらが関与する軌道に基づいた分類を行い、Table 3-2 にまとめた。

4f-4f 軌道遷移について紹介する。希土類元素の電子配置は次のようになっている。



4f-4f 軌道遷移の発光は、 $(4f)^n$  の不完全殻内で起こる電子遷移により生じる。4f-4f 遷移による発光スペクトルの特徴は、スペクトルが線状であることやその波長領域が、種々の異なる結晶およびサイトに置換されている場合でも、結晶場の影響が小さく、遊離イオンの場合と大きく変わらないことである。これは、 $(5s)^2(5p)^6$  の計 8 個の電子の内側に $(4f)^n$  が存在しており、結晶場からのクーロン相互作用を遮断していることによる。しかし、後に述べるパリティと空間の反転対称性に関する影響から、4f-4f 軌道間遷移による発光では、波長領域 (= エネルギー準位) は結晶場の影響を受けない一方、遷移確率 (= スペクトル中の発光強度や蛍光寿命) は影響を受ける。

結晶場が発光スペクトルの遷移確率へ与える影響として、しばし  $\text{Eu}^{3+}$  を賦活材とした発光材料が例に挙げられる [18]。Eu<sup>3+</sup>における発光で支配的な遷移である  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (590 nm 付近) と  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (610 nm 付近) は、それぞれ  $\Delta J = 1$  と  $\Delta J = 2$  と、特異的な合成スピン角運動量の変化を取り、磁気双極子遷移と電気双極子遷移が部分的な許容を受けるものの、ほとんど禁制遷移の度合いが強く、蛍光寿命は数 ms オーダーであり、 $\alpha$  線や  $\gamma$  線の計測等のカウンティング用途向けシンチレータには不適である。

ここで、電子がある a 状態から b 状態へと遷移する確率 ( $P_{mn}$ ) を波動関数  $\psi$  の積分で表すと、以下の式 (3-2) のように表せる [19]。

$$P_{ab} \propto \psi_a |H| \psi_b = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_a e x \psi_b dx \quad (3-2)$$

式 (3-2) における被積分関数の要素である  $\psi_a e x \psi_b$  は、それぞれ遷移前の電子状態の波動関数、遷移に関連するオペレータ、遷移後の電子状態の波動関数である。積分領域を考慮すると、被積分関数が奇関数の時、積分値は  $P_{ab} = 0$  になり、禁制遷移となる。偶関数の時、 $P_{ab}$  は 0 にはならず、許容遷移となる。

ここで、 $\text{Eu}^{3+}$  が反転対称操作 ( $\bar{1}$ ) に対して対称中心を持つ場合と持たない場合を考える。反転対称中心を持つ場合、結晶場から与える偶奇のパリティ混入は制限され、結果として 4f 電子は変わらず奇のパリティを持つ。それぞれのオペレータの偶奇性を考慮すれば、磁気双極子遷移では式 (3-2) の被積分関数が奇  $\times$  偶  $\times$  奇となり全体が偶関数となることから許容遷移となる。一方で、電気双極子遷移では被積分関数が、奇  $\times$  奇  $\times$  奇となり全体が奇関数となることから禁制遷移となる。一方、反転対称中心を持たない場合、 $(4f)^n$  と逆のパリティを持つ  $(4f)^{n-1}(5d)^1$  や  $(4f)^{n-1}(5g)^1$  が  $(4f)^n$  に混入することがある。これにより、電気双極子遷移では被積分関数が (奇+偶)  $\times$  奇  $\times$  奇となり、部分的に許容の成分が発生する。一方で、磁気双極子遷移では、オペレータの偶奇性が逆転することから、(奇+偶)  $\times$  偶  $\times$  奇となり、部分的に禁制となる成分が生じる。このことから、ある結晶場に  $\text{Eu}^{3+}$  が置換され、その結晶場が反転対称中心を持たないほど磁気双極子遷移は弱まり、電気双極子遷移は強まるとわかる。ここで、以下の式 (3-3) で、対称性比  $R$  (asymmetry ratio; R value) が定義される。

$$R = \frac{I(ED)}{I(MD)} \quad (3-3)$$

ここで、 $I(ED)$  と  $I(MD)$  はそれぞれ  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (電気双極子遷移) と  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (磁気双極子遷移) の強度であり、これら対称性比を算出することで、 $\text{Eu}^{3+}$  が置換されたサイト

を推定することができるため様々な無機固体結晶に対して算出されている [20–39]。本研究では、 $\text{Eu}^{3+}$ を賦活材として用い、これら対称性比によって置換されたサイトを分光学的な測定によっても確認する。文献値における、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LuAP}$ 、 $\text{LuAG}$  および  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中に置換された  $\text{Eu}^{3+}$ からの発光より得た対称性比は、それぞれ 3.8–4.6、2.0、0.4–0.5 および 4.0 である [40–43]。

一般に、3 価の希土類イオンの発光は、 $\text{Eu}^{3+}$ に代表されるように 4f–4f 軌道間において生じる。これらは前項で述べたように、蛍光寿命が長く、放射線のカウンティング用途には向かない。一方で、 $\text{Ce}^{3+}$ イオンは、4f–5d 遷移のみの発光を生じる [44]。これは、4f 殻に電子が 1 個であることから、励起エネルギー準位がただ 1 つとなる上、 $(4f)^{n-1}(5d)^1$  励起状態のエネルギー準位が最も小さいためである。他にも、 $\text{Pr}^{3+}$ や、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ は、 $\text{Ce}^{3+}$ よりは  $(4f)^{n-1}(5d)^1$  のエネルギー準位が大きいが、ガーネット結晶といった比較的結晶場の影響が大きな、レッドシフトを及ぼす宿主材料においては 4f–5d 遷移による発光を生じることが知られている [45,46]。4f–4f 遷移では見られなかったが、5d 軌道が最外殻に存在しており結晶場の影響を強く受けることから、発光波長領域も宿主材料によって大きく変化する。また、これら 5d–4f 遷移の発光については、パリティの偶奇性が遷移の前後で変化することから電気双極子遷移に対して許容遷移となる。このため、強い吸収と発光、そして短い発光寿命が観測され、その蛍光寿命は 100 ns 程度となる。この短い蛍光寿命は、放射線計測向けシンチレータとして好適であるため、現在実用化されている無機固体材料のシンチレータは、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  や  $\text{Ce}^{3+}:\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{AO}_{12}$  (GAGG)、 $\text{Ce}^{3+}:(\text{Lu},\text{Y})_2\text{SiO}_5$  など、その多くが  $\text{Ce}^{3+}$ を賦活材として用いたシンチレータである [47–52]。

本章では、 $\text{Eu}^{3+}$ に加えて、 $\text{Ce}^{3+}$ を添加した  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$  系材料についても合成を行い、その基礎発光特性を調査した。次章以降で、 $\text{Ce}^{3+}$ を添加した厚膜シンチレータに対して、 $\alpha$ 線および X線を励起源としたシンチレーション特性評価を行う。

**Table 3-1** Scintillation properties of various scintillator materials [4]

	BGO	Pr <sup>3+</sup> :Gd <sub>2</sub> OS	Ce <sup>3+</sup> :Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	CdWO <sub>4</sub>	Ce <sup>3+</sup> :LuAG
Density / g cm <sup>-3</sup>	7.13	7.34	6.71	7.90	6.72
Z <sub>eff</sub> (n = 4)	75.2	61.1	59.4	64.2	62.9
Primary decay / ns	300	3000	40	5000	50
Light yield (BGO = 100)	100	450	150	250	300

**Table 3-2** Types of luminescence based on classification of electronic transitions from rare-earth elements [17].

Orbitals	Rare-earth	Decay time	Effects of substitution sites
4f-4f (Prohibited)	Eu <sup>3+</sup> Tb <sup>3+</sup> Dy <sup>3+</sup>	Several msec (Prohibited)	Intensity ratios in the spectrum change (w/wo center of inversion symmetry)
5d-4f (Allowed)	Ce <sup>3+</sup> Pr <sup>3+</sup> Eu <sup>2+</sup>	Less than 1 μsec (Allowed)	Emission wavelength change (5d orbitals are affected by the crystal field)

## 3.2 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の合成

### 3.2.1 気相法による Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜シンチレータの合成例

Table 3-3 に、気相法による Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の合成報告例についてまとめた [53–64]。2001 年に、Wiktorczyk らによって電子ビーム物理蒸着 (EB-PVD) 法による無添加の Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜の合成が報告されており、これが最も古い気相法による Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜の合成報告例である。その後、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法や高周波マグネトロンスパッタリング (RF スパッタ) 法、熱 CVD 法による、Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜合成が報告されている。しかし、いずれも成膜速度が数  $\mu\text{m h}^{-1}$  程度と遅く、10  $\mu\text{m}$  程度の厚さを得るために数時間以上の成膜時間を必要とすることから、厚膜シンチレータへの合成法としては不適である。近年、Feng らのグループは、レーザー加熱を援用した CVD 法を利用することで、YSZ 基板や Sapphire 基板上へエピタキシャル成長した Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の厚膜を合成し、その紫外線や X 線による発光スペクトル、放射光施設での硬 X 線を用いたイメージング試験結果を報告している。レーザーCVD で報告されている成膜速度は 18  $\mu\text{m h}^{-1}$  であり、厚膜シンチレータの合成法としては及第点であるが、さらなる成膜速度の向上が求められる。また、エピタキシャル成長した膜における面内配向関係や、Eu<sup>3+</sup>中心による膜の発光スペクトルにおける対称性比の議論はなされていない。

**Table 3-3** Summary of preparation of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films using vapor deposition technique in the literature [53–57,59–62].

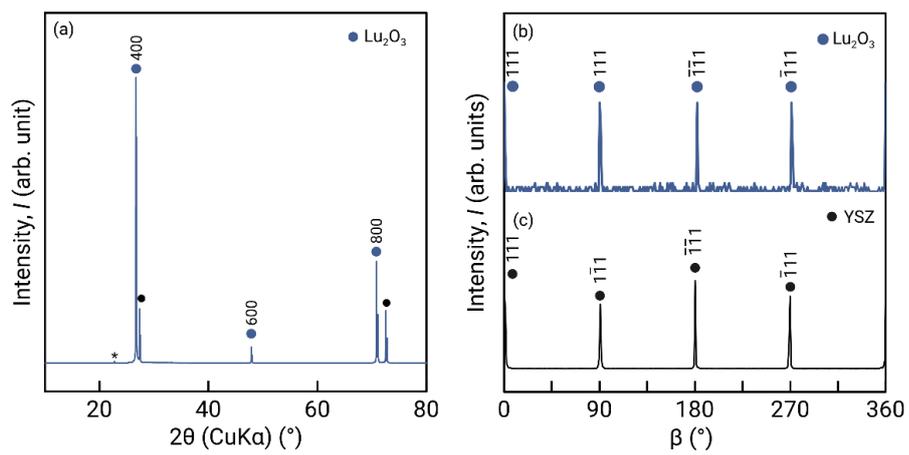
Method*	substrate	Phase	Dopant	$R_{\text{dep}}$ / $\mu\text{m h}^{-1}$	Reference
PVD (EB)	Quartz	-	Undoped	0.9	[53]
PVD (PLD)	Fused-SiO <sub>2</sub>	c+m	Eu <sup>3+</sup>	0.6	[54]
PVD (RF)	Graphite	c	Eu <sup>3+</sup>	0.9	[55]
Thermal CVD	Amor-SiO <sub>2</sub>	c	Eu <sup>3+</sup>	3.2	[56]
PVD (RF)	YSZ	c	Eu <sup>3+</sup>	1.2	[57]
PVD (EB)	Fused-SiO <sub>2</sub> Sapphire (c)	c	Eu <sup>3+</sup>	-	[58,59]
PVD (RF)	SiO <sub>2</sub> glass	c	Eu <sup>3+</sup>	0.3	[60]
PVD (PLD)	Fused-SiO <sub>2</sub>	c	Eu <sup>3+</sup>	-	[61]
Laser CVD	YSZ(100)	c	Eu <sup>3+</sup>	18	[62,63,63,64]

\*EB: Electron-beam, PLD: Pulsed laser deposition, RF: Radio-frequency sputtering

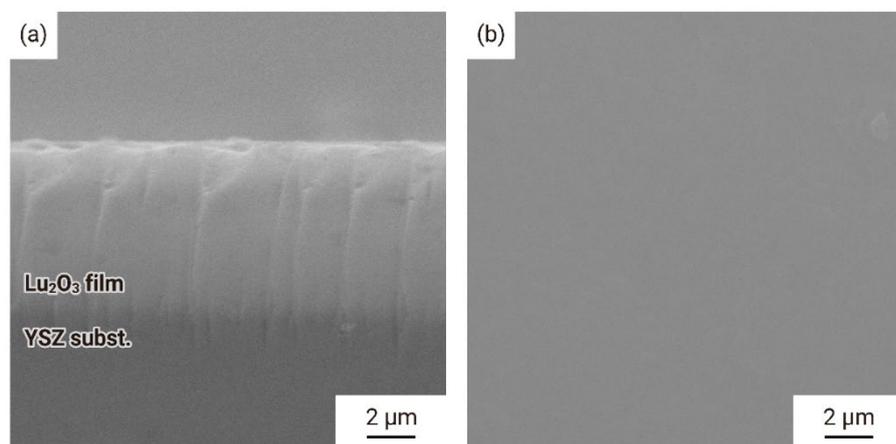
### 3.2.2 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜の結晶相、面内配向性および微細構造

レーザー加熱を援用した CVD 法により単結晶 YSZ 基板上へ Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜を合成した。Fig. 3-3 (a) に、成膜温度 1253 K で YSZ 単結晶基板上へ合成した Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の  $\theta$ - $2\theta$  スキャンの XRD パターンを示す。XRD パターンは、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の (100) 面由来の回折および YSZ 単結晶由来の回折に指数付けられ、面外方向のエピタキシャル成長が示唆された。面内方向のエピタキシャル成長を確認するため、 $\Phi$  スキャン方向の XRD 測定を Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と YSZ の {111} 面について行い、Fig. 3-3 (b) に併せて示した。Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と YSZ の  $\Phi$  スキャンからはいずれも同じ  $\beta$  角度において 4 回対称の回折ピークが見られたことから、合成した Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は面内配向を伴ってエピタキシャル成長していることが確認できた。これら  $\theta$ - $2\theta$  および  $\Phi$  方向の XRD 測定より、面外と面内の結晶配向関係はそれぞれ Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) || YSZ (100) と Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) || YSZ (010) と求められた。Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と YSZ の格子定数は 1.039 nm および 0.514 nm であり、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と YSZ の 2 倍周期より式 (3-1) を用いて算出したミスフィット率は 1.1% であり、これら小さなミスフィット率が、上記の cube-on-cube 様式でのエピタキシャル成長を可能にしたと推察される。

Fig. 3-4 には、断面および表面の SEM 像を示す。断面は緻密状の構造を呈しており、膜厚は 8  $\mu\text{m}$  だった。膜厚より求めた成膜速度は 48  $\mu\text{m h}^{-1}$  であり、従来気相法の 15 倍高速である上、既報のレーザー加熱を援用した CVD 法と比較しても 2.7 倍高速な成膜を達成することができた。本手法では、炭酸ガスレーザー (波長 10.6  $\mu\text{m}$ ) を用いている一方で、既報のレーザー CVD 法では、波長 976 nm の半導体レーザーを熱源として用いている。YSZ の波長 1060 nm と 10.6  $\mu\text{m}$  における吸収率は、0.1-0.2 と 0.85-0.98 であり [65]、比較的効率的に熱的エネルギーが基板に吸収され、成膜が活性化されたことによって、レーザー CVD 法の中でも高速に成膜できたと推察される。



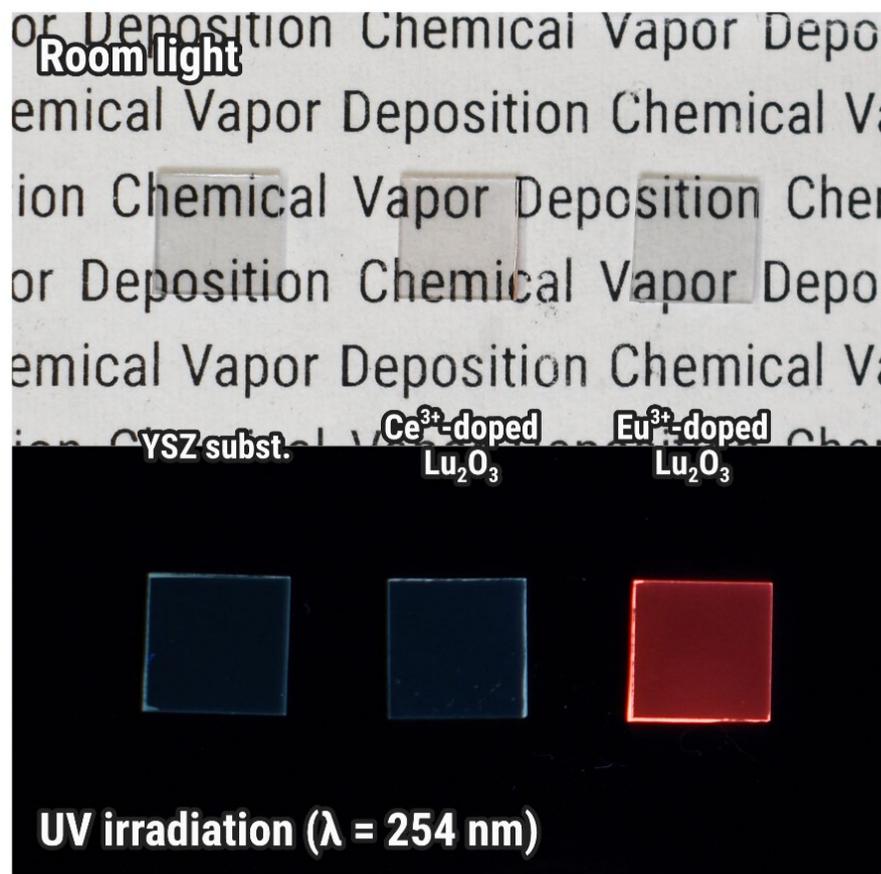
**Fig. 3-3** (a)  $\theta$ - $2\theta$  scan XRD patterns of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  film prepared on (100) YSZ substrates. (b,c)  $\Phi$ -scan XRD patterns of (c)  $\{111\}$   $\text{Lu}_2\text{O}_3$  plane of the  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  film and (111) YSZ plane of the YSZ substrate.



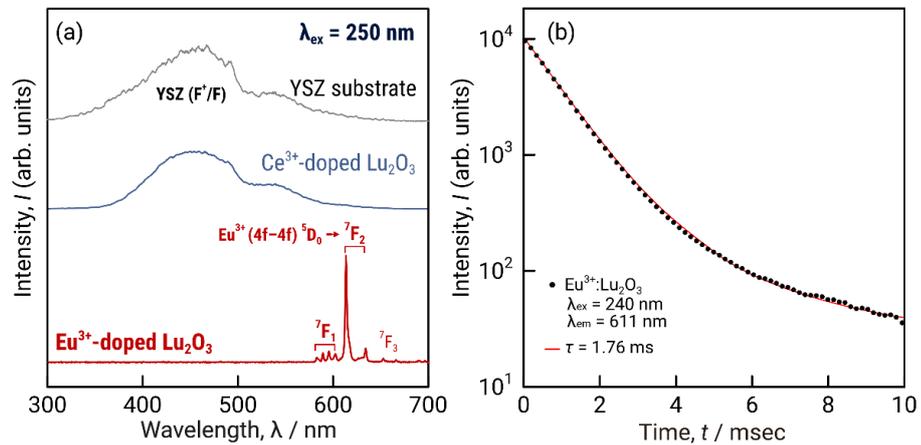
**Fig. 3-4** (a) Cross-sectional and (b) surface SEM images of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared on (100) YSZ substrates.

### 3.2.1 希土類元素を賦活した Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜の発光特性評価

続いて、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル膜の合成条件において、4–5 mol%の分率で Ce<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>を添加した厚膜を合成した。Fig. 3-5 に、YSZ 基板、Ce<sup>3+</sup>添加および Eu<sup>3+</sup>添加 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル厚膜の室内灯下および水銀ランプからの紫外線照射下での外観写真を示す。いずれの膜も高い透明性を示していた。YSZ 基板と Ce<sup>3+</sup>添加 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜は、紫外線照射下において弱い青白色の発光を示していた。一方で、Eu<sup>3+</sup>添加膜は、赤色の蛍光発光を示した。分光光度計を用いて計測した、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系厚膜のフォトルミネッセンス (PL) 特性を Fig. 3-6 にまとめる。Ce<sup>3+</sup>添加 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜および YSZ 基板は、紫外線励起下により波長 350–600 nm の領域にブロードな発光が見られた。これは、YSZ において典型的な F<sup>+</sup>や F 中心由来の STE 発光であると推察される [66]。一方、Eu<sup>3+</sup>添加膜においては、波長 580–650 nm における線状の発光スペクトルが観察され、これは、Eu<sup>3+</sup>の 4f–4f 軌道間遷移由来の発光である。Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の PL スペクトルより、対称性比を算出すると 4.2 と求められ、これは既報の Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のにおける対称性比とよく一致していたことから、Eu イオンの置換されたサイトは、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であると再確認することができた。また、波長 240 nm 励起下で波長 611 nm の減衰プロファイルを測定したところ、減衰時定数は 1.75 ms の単一指数項でフィッティングすることができた。これは、焼結プロセス [67] や気相法 [63,64] により合成された Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で報告されている値 (1.1–1.8 ms) とよく一致していた。



**Fig. 3-5** Photograph under (upper) room light and (lower) UV irradiation of as-received YSZ substrate,  $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  film, and  $\text{Eu}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  film



**Fig. 3-6** (a) Photoluminescence spectra of as-received YSZ substrate,  $\text{Ce}^{3+}$ : $\text{Lu}_2\text{O}_3$  film, and  $\text{Eu}^{3+}$ : $\text{Lu}_2\text{O}_3$  film. (d) Photoluminescence decay profile of  $\text{Eu}^{3+}$ : $\text{Lu}_2\text{O}_3$  film measured at 611 nm under 240 nm irradiation.

## 3.3 LuAlO<sub>3</sub> 膜の合成

### 3.3.1 気相法による LuAlO<sub>3</sub> (LuAP) 厚膜シンチレータの合成例

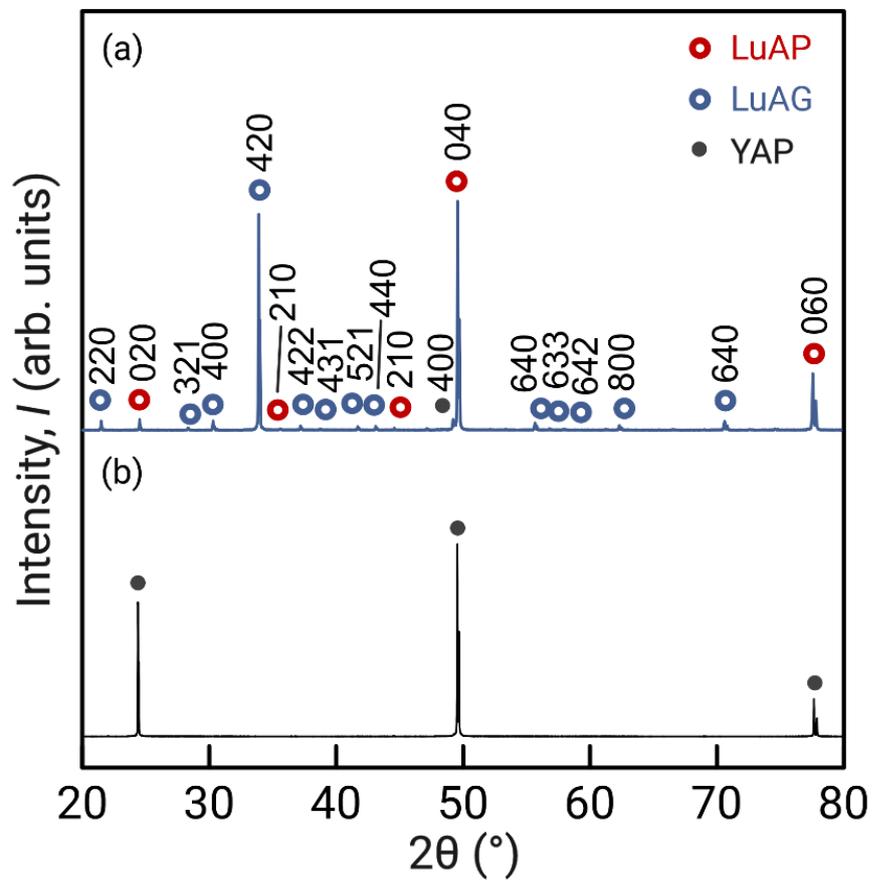
気相法を用いた LuAlO<sub>3</sub>(LuAP) 膜の合成例は、これまでに全く報告されていない。結晶構造が同一のペロブスカイト構造であり、物性も類似している YAlO<sub>3</sub>(YAP) まで既報の検索範囲を広げると、CVD 法によって YAlO<sub>3</sub> 膜 [68,69] および Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> 膜 [70] による合成の報告例がある。しかし、これら従来の CVD 法における YAP 合成での成膜速度は 0.6–1.0 μm h<sup>-1</sup> と小さいことから、厚膜シンチレータ合成法としては適していない。

### 3.3.2 LuAP 厚膜の結晶相、外観写真および発光特性

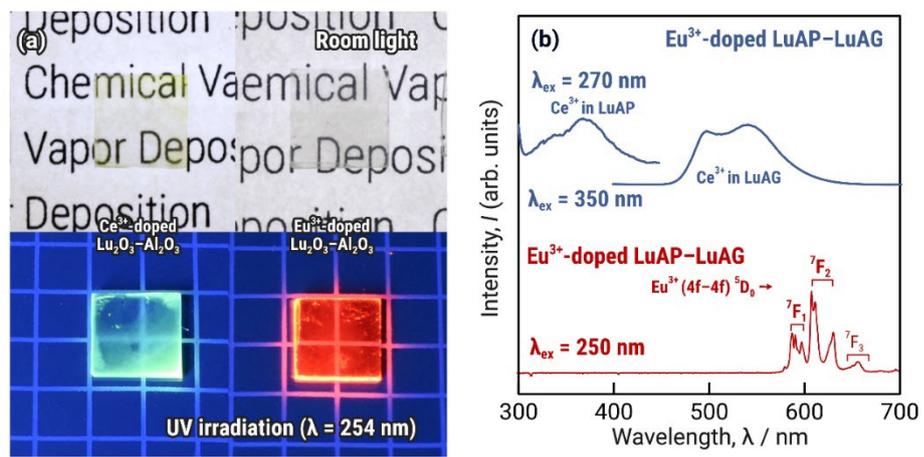
レーザー加熱を援用した CVD 法により、単結晶 YAP 基板上へ Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系膜を合成した。Fig. 3-7 に、成膜温度 1053 K で YAP 単結晶基板上へ原料中の Al 分率 ( $F_{Al}$ ) 53 mol%で合成した LuAP 膜における  $\theta$ – $2\theta$  スキャン XRD パターンを示す。XRD パターンは、所望の LuAP 相に加えて LuAG 相の生成が確認され、原料仕込み組成を変えても LuAP 単相は得られなかった。

Fig. 3-8 に、Ce<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>を添加して合成した Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系膜の外観写真と PL スペクトルを併せて示す。外観写真より、Ce<sup>3+</sup>を添加して合成した膜は黄緑色の着色と緑色の発光を示し、Eu<sup>3+</sup>を添加して合成した膜は赤色の強い発光を示した。また、Ce<sup>3+</sup>添加膜の PL スペクトルには、励起波長 270 nm および 350 nm 照射下で 300–400 nm および 450–650 nm のブロードな発光が見られた。前者の紫外域における発光は、LuAP 中へ置換された Ce<sup>3+</sup>由来の発光に典型的な発光波長であり [13,14]、後者の可視光域での発光は LuAG 中での Ce<sup>3+</sup>発光によるものと推察される [2,3]。さらに、Eu<sup>3+</sup>添加膜の PL スペクトルには、励起波長 250 nm において 580–620 nm の線状発光が見られ、これより求めた対称性比は 1.1 と

求められた。この値は、LuAP (2.0) や LuAG (0.4-0.5) の中間程度の値であった。以上より、分光学的にも合成した膜は LuAP-LuAG の混相膜であることが示された。シンチレータにおいて発光成分が 2 種類以上存在すると、エネルギースペクトルの重畳により分解能が大幅に低下する。また、イメージング用途でも画像のノイズ要因となることから好ましくない。



**Fig. 3-7**  $\theta$ - $2\theta$  scan XRD patterns of (a) as-received YAP substrate and (b)  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  film prepared on (100) YAP substrate at  $F_{\text{Al}} = 53$  mol%Al.



**Fig. 3-8** (a) Photograph under (upper) room light and (lower) UV irradiation and photoluminescence of Ce<sup>3+</sup>: Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and Eu<sup>3+</sup>: Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film grown on YAP substrate

## 3.4 Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LuAG)膜の合成

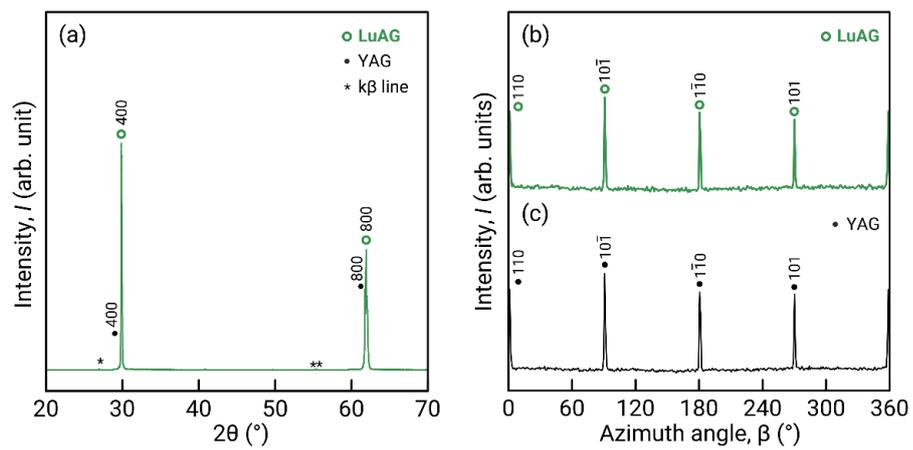
### 3.4.1 気相法による LuAG 厚膜シンチレータの合成例

気相法により LuAG 結晶を育成した報告例は、極端に少ない。具体的には、類似した結晶である Ce<sup>3+</sup>:YAG のミス CVD 法による合成 [71] や、パルスレーザーアブレーションによる Ce<sup>3+</sup>:LuAG 合成 [72] の 2 報のみであり、いずれも膜厚が 2 μm 以下、成膜速度は 1 μm h<sup>-1</sup> 以下であることから、厚膜シンチレータとしての応用には適していない。よって、厚膜形状の LuAG 膜についての合成例はなく、その光学特性やシンチレーション特性も全く明らかになっていない。

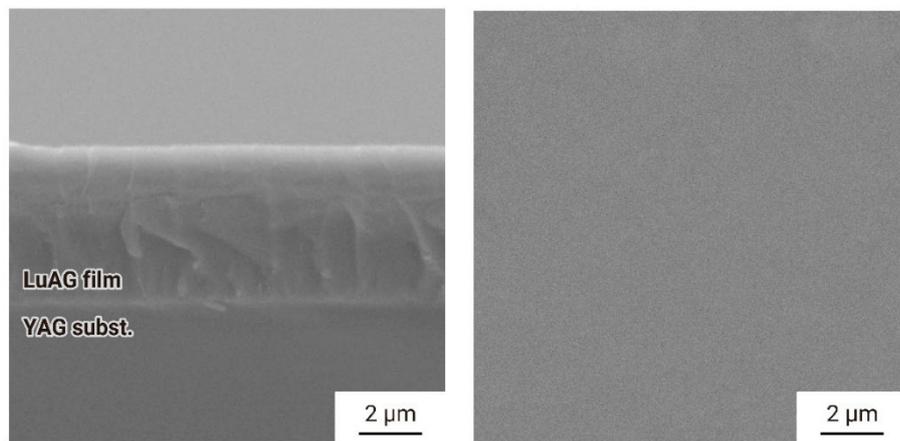
### 3.4.2 LuAG 厚膜の結晶相、面内配向性および微細構造

レーザー加熱を援用した CVD 法により、単結晶 YAG 基板上へ LuAG 厚膜を合成した。Fig. 3-9 に、成膜温度 1053 K で (100) YAG 基板上に  $F_{Al} = 64 \text{ mol\%Al}$  で合成した LuAG 膜の  $\theta$ - $2\theta$  スキャンの XRD パターンを示した。 $\theta$ - $2\theta$  XRD パターンは、LuAG および YAG の (100) 由来の回折に指数付けられ、面外方向へのエピタキシャル成長が示唆された。Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜の合成と同様に、LuAG 膜の面内方向におけるエピタキシャル関係を同定するため、 $\Phi$  スキャン方向の XRD 測定を LuAG の {110} 面について行い、Fig. 3-9 に併せて示した。LuAG および YAG の  $\Phi$  スキャンからは、いずれも同じ  $\beta$  角度において、4 回対称の回折ピークが見られ、合成した LuAG 膜は面内配向を伴い、cube-on-cube 様式によりエピタキシャル成長していることが確認できた。

Fig. 3-10 には、断面および表面の SEM 像を示す。断面は緻密状の構造を呈しており、膜厚は 4.8 μm であり、膜厚より求めた成膜速度は 58 μm h<sup>-1</sup> だった。ミス CVD 法による Ce<sup>3+</sup>:YAG 厚膜合成における成膜速度 (1 μm h<sup>-1</sup>) に対して 58 倍高速な成膜を実証することができた。



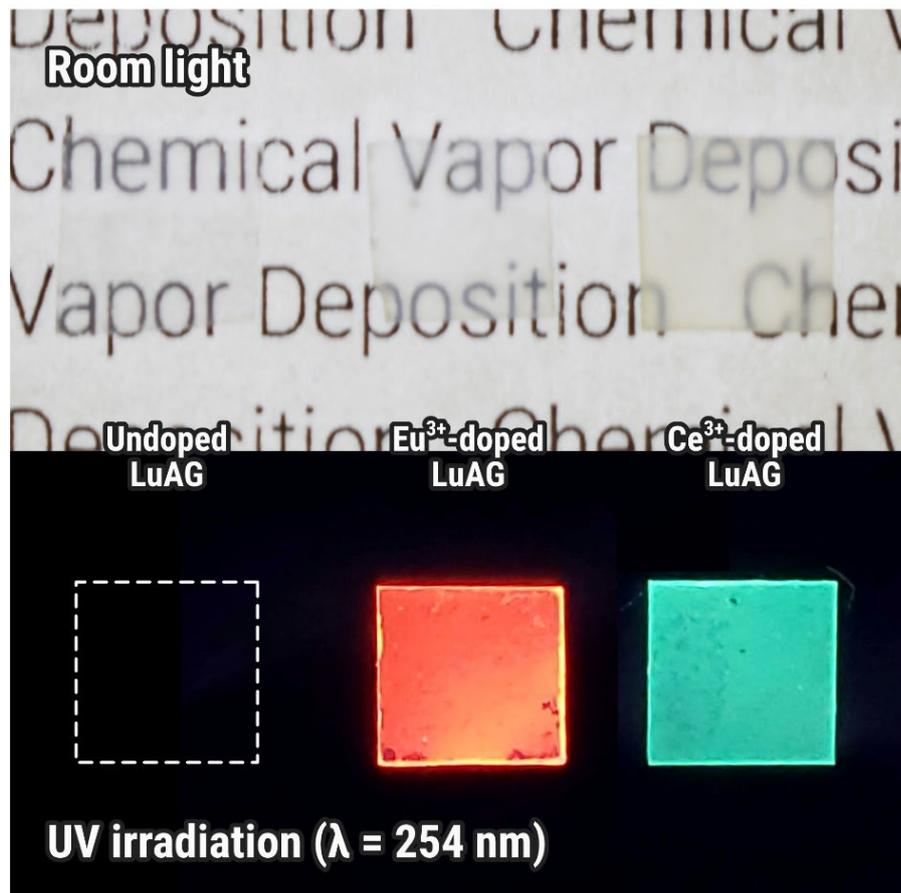
**Fig. 3-9** (a)  $\theta$ - $2\theta$  scan XRD patterns of LuAG film prepared on (100) YAG substrates. (b,c)  $\Phi$ -scan XRD patterns of (c) {110} LuAG plane of the LuAG film and (110) YAG plane of the YAG substrate.



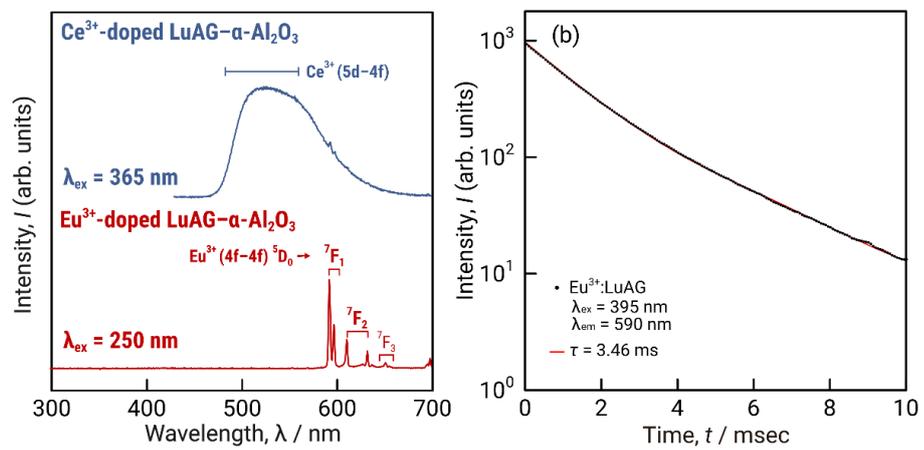
**Fig. 3-10** (a) Cross-sectional and (b) surface SEM images of LuAG films prepared on (100) YAG substrates.

### 3.4.3 希土類元素を賦活した LuAG 厚膜の発光特性評価

続いて、LuAG エピタキシャル膜の合成条件において、4–5 mol%の分率で  $\text{Eu}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  を添加した厚膜を合成した。Fig. 3-11 に、無添加、 $\text{Ce}^{3+}$  添加および  $\text{Eu}^{3+}$  添加 LuAG エピタキシャル厚膜の室内灯下および水銀ランプからの紫外線照射下での外観写真を示す。いずれの膜も高い透明性を示しており、 $\text{Eu}^{3+}$  添加 LuAG 厚膜および  $\text{Ce}^{3+}$  添加 LuAG 厚膜は、紫外線照射下においてそれぞれ赤橙色および黄緑色の発光を示していた。分光光度計を用いて計測した、LuAG 系厚膜のフォトルミネッセンス (PL) 特性を Fig. 3-12 にまとめる。 $\text{Eu}^{3+}$  添加 LuAG 厚膜および  $\text{Ce}^{3+}$  添加 LuAG 厚膜は、紫外線励起によってそれぞれ波長 580–610 nm におけるシャープな発光スペクトルおよび波長 450–650 nm におけるブロードな発光スペクトルが観察された。これは、それぞれ  $\text{Eu}^{3+}$  中心における 4f–4f 軌道間遷移および  $\text{Ce}^{3+}$  中心における 5d–4f 軌道間遷移によるものと推察される。 $\text{Eu}^{3+}$ :LuAG 膜の PL スペクトルより、対称性比を算出すると 0.47 と求められ、これは既報の  $\text{Eu}^{3+}$ :LuAG ナノ粒子 [42] における対称性比とよく一致していたことから、Eu イオンの置換されたサイトは、LuAG であると再確認することができた。また、波長 395 nm 励起下で波長 590 nm の減衰プロファイルを測定したところ、減衰時定数は 3.46 ms の単一指数項でフィッティングすることができた。これは、マイクロ引き下げ法によって合成された単結晶 [73] により合成された  $\text{Eu}^{3+}$ :LuAG で報告されている値 (3.8 ms) とよく一致していた。



**Fig. 3-11** Photograph under (upper) room light and (lower) UV irradiation of undoped LuAG film, Ce<sup>3+</sup>:LuAG film, and Eu<sup>3+</sup>:LuAG film.



**Fig. 3-12** (a) Photoluminescence spectra of Ce<sup>3+</sup>:LuAG film and Eu<sup>3+</sup>:LuAG film. (d) Photoluminescence decay profile of Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film measured at 590 nm under 395 nm irradiation.

## 3.5 LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の合成

### 3.5.1 従来法による LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜シンチレータの合成例

溶融凝固法による LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の合成報告は、マイクロ引き下げ法による報告 [5] と浮遊帯溶融法による報告 [6] に限られている。一方で、熱的なエネルギーを駆動力とする気相法においては、熱力学的に最も安定な相が優先的に析出する。そのため、合成系に複数の安定な相が存在している条件下であっても、一般には主相が優先成長し、他の相はマクロに分散した組織となる。そのため、LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はおろか他の系であっても、気相法による多相の同時成長を報告する例は全くない。近年、筆者らの研究グループが、レーザー加熱援用した CVD 法による HfO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> での多相の同時成長を報告している [74]。これは、気相–固相界面へと効率的にエネルギーを投入できていること、および高温の領域でも基板を選択的に加熱できるため気相中 (原料ガスの道中) で過飽和条件とならず、高活性な反応場を創り出すことができたためと推察される。

### 3.5.2 LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜の結晶相、面内配向関係および微細構造

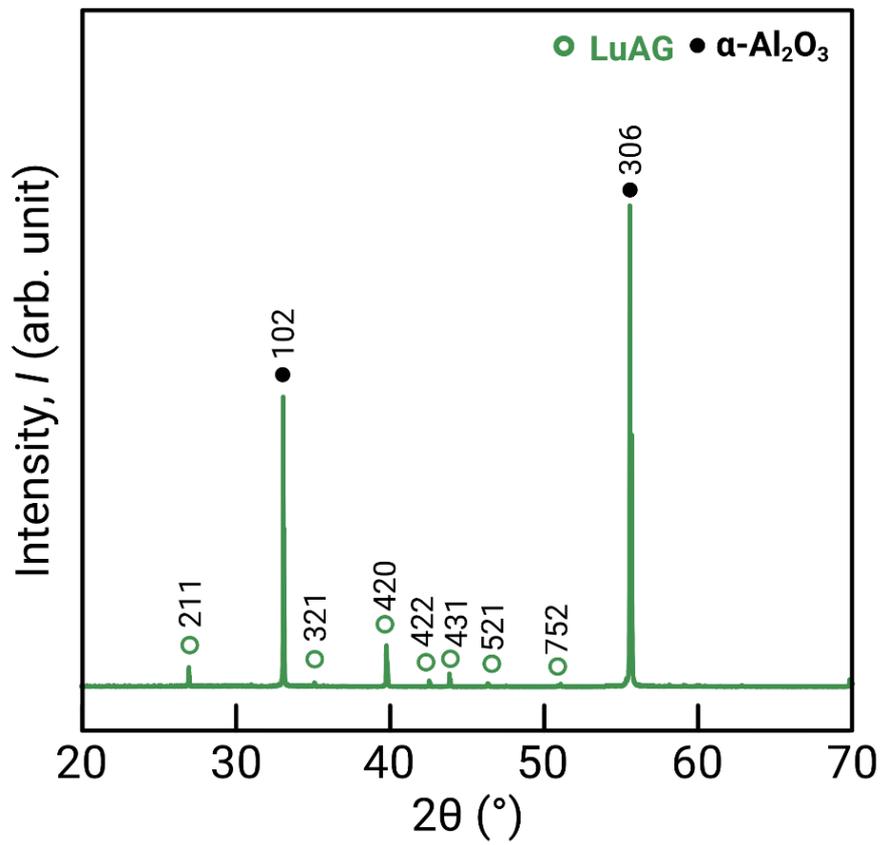
レーザー加熱を援用した CVD 法により、単結晶サファイア基板上へ LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜を合成した。Fig. 3-13 に、成膜温度 1153 K で r 面 サファイア基板上に  $F_{Al} = 68$  mol%Al で合成した LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の  $\theta$ – $2\theta$  スキャンの XRD パターンを示した。 $\theta$ – $2\theta$  XRD パターンは、LuAG 相および r 面のサファイア由来の回折に指数付けられた。このことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相はホモエピタキシャル成長していることが示唆された。

Fig. 3-14 には、断面および表面の SEM 像を示す。断面には明暗のコントラストから成る複合組織が観察された。SEM 像観察においては、明暗のコントラストは材料組成の差異を反映して、明るい部分が重原子番号、暗い部分が軽原子番号に対応する。

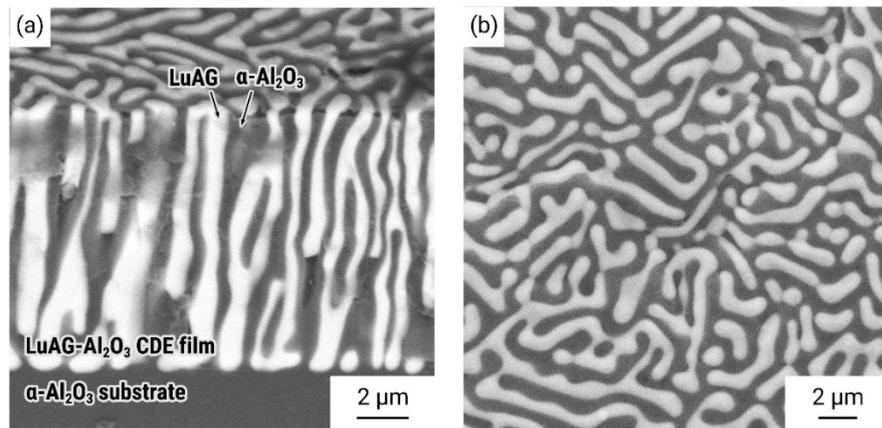
このことから、SEM 中の暗部は LuAG 相、暗部は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相であると推察される。断面より求めた膜厚は 13 μm であり、成膜速度は 79 μm h<sup>-1</sup> であった。表面の SEM 像からも、明暗のコントラストから成るラメラ上の組織が観察された。続いて、これら LuAG と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の結晶方位関係を同定するために、SEM に付随の EBSD 装置を用いて逆極点マッピング測定を行った。

Fig. 3-15 に、EBSD 測定結果をまとめる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の逆極点マッピング (IPF) 測定結果は、すべて法線 (ND) 方向が (1 $\bar{1}$ 02) : r 面へと配向しており、エピタキシャル成長していることが確認できた (Fig. 3-15 (a))。一方で、LuAG 相は (110)、(320) および (210) の方向へ分布を持って配向成長していることが示唆された (Fig. 3-15 (b))。面内への方位関係を知るため、圧延法線 (TD) 方向の逆極点マップを読み取ると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) || LuAG (211) の方位関係があり、これは浮遊帯熔融法で合成された共晶体で報告されている結晶方位関係とよく一致していた [6]。LuAG 相と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相、それぞれの界面状態を詳細に観察するため、TEM による観察を行った。

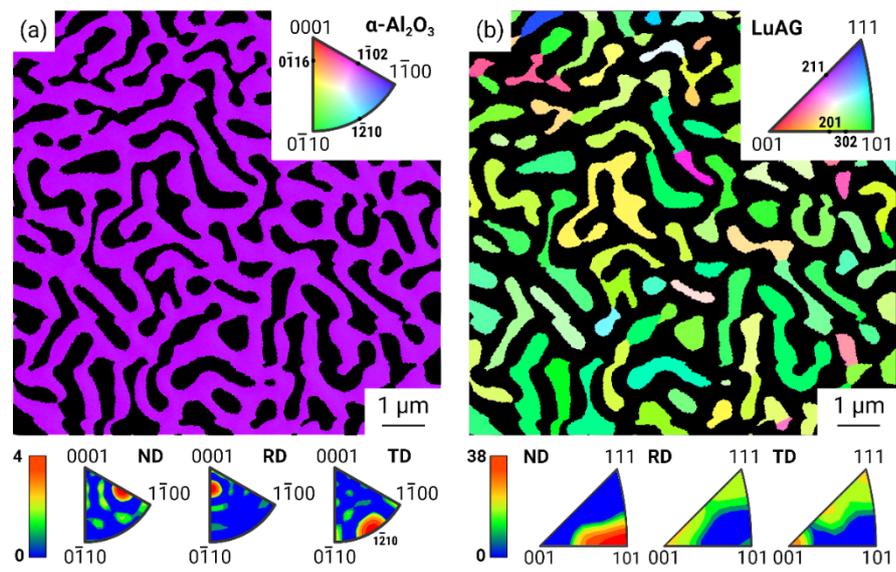
Fig. 3-16 に、TEM 観察の結果をまとめる。明視野 TEM 像の観察より、明暗のコントラストから成るラメラ構造が確認でき、そのラメラ相は、基板から一方向に伸びているものと、うねりながらつながっているものがあつた (Fig. 3-16 (a))。また、STEM-EDX 分析によって Al-K $\alpha$  線と Lu-M $\beta$  線を検出すると、明視野の暗い箇所から Lu 由来の信号が得られ、明視野の明るい箇所から Al 由来の信号が得られた (Fig. 3-16 (b))。明視野 TEM 像観察では、明暗のコントラスト差異が SEM 像観察と逆になる。以上のことから、SEM 像観察で見られた明部は LuAG であり、暗部は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることを確認することができた。LuAG および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との界面から得られた制限視野電子回折 (SAED) パターンは、LuAG [ $\bar{4}$ 6 $\bar{5}$ ] と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ] の晶体軸で指数付けることができ、面内配向関係は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) || LuAG (211) の方位にあることが示され、成長方向においては LuAG が (320) へ優先配向成長していることがわかり、EBSD の結果ともよく一致していた (Fig. 3-16 (a) inset)。



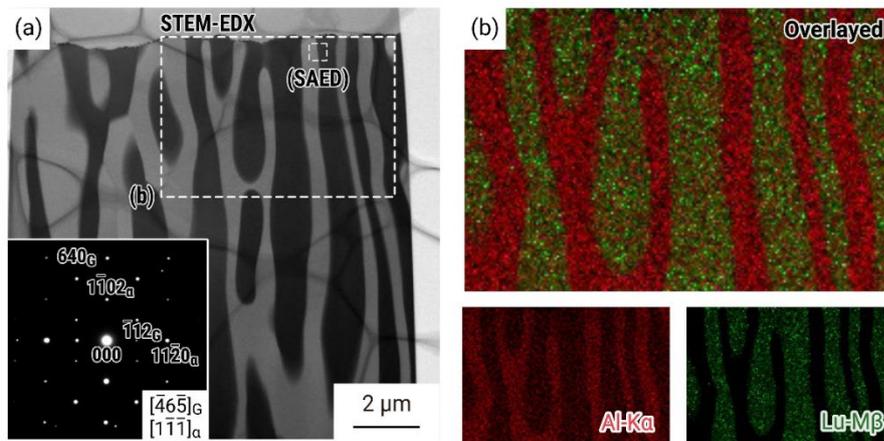
**Fig. 3-13** (a)  $\theta$ - $2\theta$  scan XRD patterns of LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite film prepared on r-plane sapphire substrates.



**Fig. 3-14** (a) Cross-sectional and (b) surface SEM images of LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films prepared on r-plane sapphire substrates.



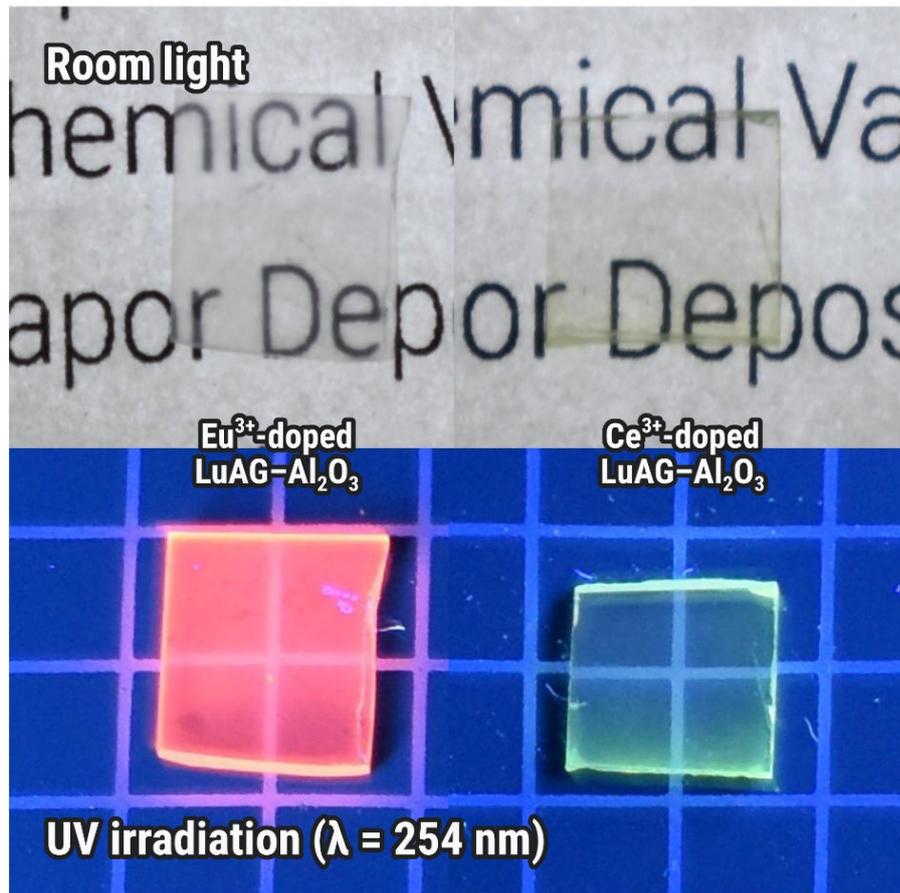
**Fig. 3-15** (a) EBSD-IPF maps of (a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and (b) LuAG phases for the surface of the LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  CDE film.



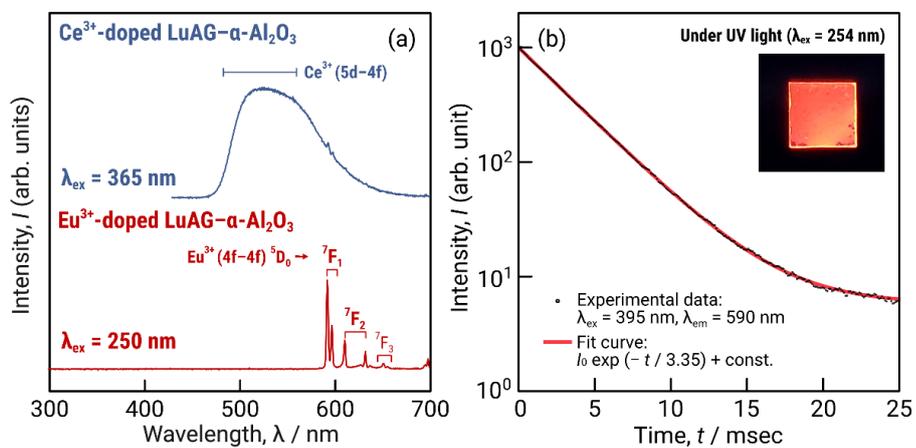
**Fig. 3-16** (c) Cross-sectional TEM-BF image of the LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CDE film. Inset shows SAED pattern indexed with LuAG  $[\bar{4}6\bar{5}]$  and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $[1\bar{1}\bar{1}]$  zone axes. (d) STEM-EDX elemental mapping with Al-K $\alpha$  and Lu-M $\beta$  lines

### 3.5.3 希土類元素を賦活した LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜の発光特性評価

続いて、LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合厚膜の合成条件において、4–5 mol%の分率で Eu<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>を添加した厚膜を合成した。FIG に、無添加、Eu<sup>3+</sup>添加および Ce<sup>3+</sup>添加 LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合厚膜の室内灯下および水銀ランプからの紫外線照射下での外観写真を示す。いずれの膜も優れた透明性を示し、Eu<sup>3+</sup>添加 LuAG 厚膜および Ce<sup>3+</sup>添加 LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合厚膜は、紫外線照射下においてそれぞれ赤橙色および黄緑色の発光を示していた。分光光度計を用いて計測した、LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合厚膜のフォトルミネッセンス (PL) 特性を FIG にまとめる。Eu<sup>3+</sup>添加 LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合厚膜および Ce<sup>3+</sup>添加 LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合厚膜は、紫外線励起によってそれぞれ波長 580–610 nm におけるシャープな発光スペクトルおよび波長 450–650 nm におけるブロードな発光スペクトルが観察された。これは、それぞれ Eu<sup>3+</sup>中心における 4f–4f 軌道間遷移および Ce<sup>3+</sup>中心における 5d–4f 軌道間遷移によるものと推察され、LuAG エピタキシャル厚膜の結果ともよく一致していた。Eu<sup>3+</sup>: LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合厚膜の PL スペクトルより、対称性比を算出すると 0.44 と求められ、これは既報の Eu<sup>3+</sup>:LuAG ナノ粒子 [42] における対称性比 (0.4–0.5) とよく一致していた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の対称性比は、4.0 と比較的大きい値である [43] ことから、Eu イオンの置換されたサイトは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではなく LuAG であると推察できる。Al<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup>および Eu<sup>3+</sup>のイオン半径比はそれぞれ 0.0535 nm、0.0977 nm および 0.1250 nm であり [75]、Al のサイトは比較的希土類元素に対して小さいことから、Lu のサイトへ選択的に希土類元素が置換されたのであると推察される。また、波長 395 nm 励起下で波長 590 nm の減衰プロファイルを測定したところ、減衰時定数は 3.35 ms の単一指数項でフィッティングすることができた。これは、マイクロ引き下げ法によって合成された単結晶 [73] により合成された Eu<sup>3+</sup>:LuAG で報告されている値 (3.8 ms) とよく一致していた。



**Fig. 3-17** Photograph under (upper) room light and (lower) UV irradiation of Eu<sup>3+</sup>:LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and Ce<sup>3+</sup>:LuAG film.



**Fig. 3-18** (a) Photoluminescence spectra of Ce<sup>3+</sup>:LuAG film and Eu<sup>3+</sup>:LuAG film. (d) Photoluminescence decay profile of Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film measured at 590 nm under 395 nm irradiation.

### 3.6 小括

本章では、レーザー加熱を援用した化学気相析出法を用いて  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、LuAP、LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  および LuAG 厚膜の合成に取り組み、X 線回折法による結晶相同定や電子顕微鏡による組織観察を行った。さらに、 $\text{Eu}^{3+}$  添加した厚膜の合成を行い、その発光スペクトルから結晶相のどのサイトに希土類元素が置換されているか同定した。成膜速度は、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、LuAG、LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  がそれぞれ  $48 \mu\text{m h}^{-1}$ 、 $58 \mu\text{m h}^{-1}$ 、 $78 \mu\text{m h}^{-1}$  であり、当手法を用いることによって PVD 法といった従来の気相法に比べて高速に厚膜蛍光体を合成できることを明らかにした。Table 3-4 に、本章で合成に取り組んだ各種相の成長基板、得られた結晶相・配向、成膜速度と  $\text{Ce}^{3+}$  による発光の有無をまとめた。

**Table 3-4** Summary of preparation results for  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , LuAP, LuAG, and LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  thick film phosphor using laser-assisted chemical vapor deposition process.

Material	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	LuAP	LuAG	LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$
Substrate	(100) YSZ	(010) YAP	(100) YAG	(012) $\text{Al}_2\text{O}_3$
Phase and Orientation	(100) $\text{Lu}_2\text{O}_3$	(210) LuAG + (010) LuAP	(100) LuAG	(110) LuAG- (012) $\text{Al}_2\text{O}_3$
Deposition rate / $\mu\text{m h}^{-1}$	48	62	58	78
Emission from $\text{Ce}^{3+}$ centers	×	△ (LuAG)	○	○

### 3.7 参考文献

- [1] A.G. Petrosyan, V.F. Popova, V.V. Gusarov, G.O. Shirinyan, C. Pedrini, P. Lecoq, The  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system: Relationships for equilibrium-phase and supercooled states, *J. Cryst. Growth*. 293 (2006) 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.017>.
- [2] T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Ishikawa, H. Fujimura, H. Shimizu, H. Yagi, T. Yanagitani, Scintillation properties of LuAG (Ce) ceramic and single crystalline scintillator, in: *IEEE Nucl. Sci. Symp. Med. Imaging Conf.*, 2010: pp. 1612–1614. <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2010.5874048>.
- [3] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C.R. Stanek, J.A. Mares, K. Blazek, Development of LuAG-based scintillator crystals – A review, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 59 (2013) 47–72. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2013.02.001>.
- [4] 小林正明, シンチレータを用いる放射線計測, *ブイツーソリューション*, 2014.
- [5] Z. Zou, G. Peng, J. Hu, J. Liao, H. Wen, F. Liu, J. Zhong, Microstructure and luminescence properties of a  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$  eutectic grown by the micropulling down method, *J. Alloys Compd.* 794 (2019) 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.178>.
- [6] H. Sun, C. Zhou, T. Du, Z. Wu, Q. Xian, L. Sun, J. Liu, J. Wang, Preparation, microstructures, and mechanical properties of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 19 (2022) 695–702. <https://doi.org/10.1111/ijac.13936>.
- [7] Y. Liu, M. Zhang, Y. Nie, J. Zhang, J. Wang, Growth of  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}\text{-Al}_2\text{O}_3$  eutectic ceramic by HDS method and its application for white LEDs, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 4931–4937. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.014>.
- [8] U. Griebner, V. Petrov, K. Petermann, V. Peters, Passively mode-locked  $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  laser, *Opt. Express*. 12 (2004) 3125–3130. <https://doi.org/10.1364/OPEX.12.003125>.
- [9] V.V. Afanas'ev, S. Shamuilia, M. Badylevich, A. Stesmans, L.F. Edge, W. Tian, D.G. Schlom, J.M.J. Lopes, M. Roeckerath, J. Schubert, Electronic structure of silicon interfaces with amorphous and epitaxial insulating oxides:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaLuO}_3$ , *Microelectron. Eng.* 84 (2007) 2278–2281. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.04.113>.
- [10] J. Zheng, C. Liu, H. Yu, L. Chen, M. Yang, H. Zhao, B. Lu, F. Yang, H. Feng, Single Crystal Preparation and Luminescent Properties of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  Scintillator by Vertical Bridgman Method, *Cryst. Res. Technol.* n/a (2021) 2100120. <https://doi.org/10.1002/crat.202100120>.

- [11] K.J. Kim, K. Kamada, R. Murakami, T. Horiai, S. Ishikawa, V.V. Kochurikhin, M. Yoshino, A. Yamaji, Y. Shoji, S. Kurosawa, S. Toyoda, H. Sato, Y. Yokota, Y. Ohashi, A. Yoshikawa, Growth of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> Based High Melting Temperature Single Crystals by Indirect Heating Method Using Arc Plasma, *Crystals*. 10 (2020) 619. <https://doi.org/10.3390/cryst10070619>.
- [12] K. Persson, Materials Data on LuAlO<sub>3</sub> (SG:62) by Materials Project, (2014). <https://doi.org/10.17188/1290091>.
- [13] M. Balcerzyk, M. Moszynski, M. Kapusta, M. Szawlowski, Timing properties of LuAP:Ce studied with large-area avalanche photodiodes, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 48 (2001) 2344–2347. <https://doi.org/10.1109/23.983265>.
- [14] W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz, T. Łukasiewicz, J. Kisielewski, Scintillation properties of LuAP and LuYAP crystals activated with Cerium and Molybdenum, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 562 (2006) 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.01.127>.
- [15] 西永頌, 宮沢信太郎, 佐藤清隆, エピタキシャル成長のメカニズム—シリーズ 結晶成長のダイナミクス 〈3巻〉, 共立出版, 2002.
- [16] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [17] 小林洋志, 発光の物理, 朝倉書店, 2000.
- [18] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [19] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 配位子場理論とその応用, 裳華房, 1969.
- [20] S.J. Park, C.K. Rhee, Y. Sohn, Photoluminescence imaging of europium (III)-doped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofiber structures, *Luminescence*. 0 (n.d.). <https://doi.org/10.1002/bio.3680>.
- [21] A.E. Esparza-García, M. García-Hipólito, M.A. Aguilar-Frutis, C. Falcony, Cathodoluminescent and Photoluminescent Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders Doped with Eu, *Phys. Status Solidi A*. 193 (2002) 117–124. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200209\)193:1<117::AID-PSSA117>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200209)193:1<117::AID-PSSA117>3.0.CO;2-T).
- [22] E. Zych, D. Hreniak, W. Streck, Spectroscopic Properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Eu<sup>3+</sup> Nanocrystalline Powders and Sintered Ceramics, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 3805–3812. <https://doi.org/10.1021/jp012468+>.
- [23] Q. Chen, Y. Shi, J. Chen, J. Shi, Photoluminescence of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphors Obtained by Glycine-nitrate Combustion Synthesis, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 1409–

1414. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0183>.

- [24] S. Fujihara, K. Tokumo, Multiband Orange-Red Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  Ions Based on the Pyrochlore-Structured Host Crystal, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5587–5593. <https://doi.org/10.1021/cm0513785>.
- [25] G. Hirata, N. Perea, M. Tejada, J.A. Gonzalez-Ortega, J. McKittrick, Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1311–1315. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.029>.
- [26] Q. Chen, Y. Shi, L. An, J. Chen, J. Shi, Fabrication and Photoluminescence Characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Transparent Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2038–2042. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01016.x>.
- [27] X.-J. Liu, H.-L. Li, R.-J. Xie, N. Hirosaki, X. Xu, L.-P. Huang, Synthesis, characterization, and luminescent properties of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphors, *J. Lumin.* 127 (2007) 469–473. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.02.058>.
- [28] X. Li, M. Yu, Z. Hou, W. Wang, G. Li, Z. Cheng, R. Chai, J. Lin, Preparation and luminescence properties of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanofibers by sol–gel/electrospinning process, *J. Colloid Interface Sci.* 349 (2010) 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.053>.
- [29] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski, Europium doped zirconia luminescence, *Opt. Mater.* 32 (2010) 827–831. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.03.002>.
- [30] S.Y. Jung, K.J. Kim, Thin-film structure and fluorescence properties of sol–gel-synthesized  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  phosphors, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 119 (2011) 616–619. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.616>.
- [31] M.L.C. Jota, M.G. Hernández, A.G. Murillo, F. de J.C. Romo, E.R. Becerril, A. de J.M. Ramírez, H.D. Enríquez, E. de la R. Cruz, Synthesis of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Luminescent Ceramic Powder Embedded in  $\text{SiO}_2$  Matrix, *Mater. Trans.* 55 (2014) 1867–1871. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014247>.
- [32] V. Čuba, T. Pavelková, J. Bárta, V. Jarý, M. Nikl, I. Jakubec, Photo- and radiation-induced preparation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}(\text{Eu})$  nanocrystals, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 794. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0794-8>.
- [33] A. Vondrášková, A. Beitlerová, J. Bárta, V. Čuba, E. Mihóková, M. Nikl, Nanocrystalline Eu-doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  phosphor prepared by radiation method, *Opt. Mater.* 40 (2015) 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.12.002>.
- [34] J. Papan, D.J. Jovanović, K. Vuković, K. Smits, V. Đorđević, M. Dramićanin, Europium(III)-doped  $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (A = Y, Gd, Lu) nanoparticles: Influence of annealing

temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties, *Opt. Mater.* 61 (2016) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.007>.

- [35] E.V. Vilejshikova, A.A. Khort, K.B. Podbolotov, P.A. Loiko, V.I. Shimanski, S.N. Shashkov, K.V. Yumashev, Luminescence of Eu:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Eu:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, and Eu:GdAlO<sub>3</sub> Nanocrystals Synthesized by Solution Combustion, *J. Appl. Spectrosc.* 84 (2017) 866–874. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0557-5>.
- [36] W. Xie, J. Wang, M. Cao, Z. Hu, Y. Feng, X. Chen, N. Jiang, J. Dai, Y. Shi, V. Babin, E. Mihóková, M. Nikl, J. Li, Fabrication and properties of Eu:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics for X-ray radiation detectors, *Opt. Mater.* 80 (2018) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.029>.
- [37] J. Kaszewski, J. Rosowska, B.S. Witkowski, Ł. Wachnicki, K. Wenelska, E. Mijowska, L.-I. Bulyk, D. Włodarczyk, A. Suchocki, B. Kozankiewicz, M. Godlewski, Shape control over microwave hydrothermally grown Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu by europium concentration adjustment, *J. Rare Earths.* 37 (2019) 1206–1212. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.011>.
- [38] J. Kaszewski, J. Olszewski, J. Rosowska, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, K. Wenelska, E. Mijowska, Z. Gajewski, M. Godlewski, M.M. Godlewski, HfO<sub>2</sub>:Eu nanoparticles excited by X-rays and UV-visible radiation used in biological imaging, *J. Rare Earths.* 37 (2019) 1176–1182. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.003>.
- [39] H. Yu, C. Liu, Z. Zhang, S. Huang, Y. Yang, R. Mao, H. Feng, J. Zhao, Single crystal growth and luminescent properties of YSH:Eu scintillator by optical floating zone method, *Chem. Phys. Lett.* 738 (2020) 136916. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136916>.
- [40] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, Variation of Fluorescence Lifetimes and Judd-Ofelt Parameters between Eu<sup>3+</sup> Doped Bulk and Nanocrystalline Cubic Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20137–20143. <https://doi.org/10.1021/jp0480504>.
- [41] V. Gorbenko, T. Zorenko, K. Paprocki, F. Riva, P.A. Douissard, T. Martin, Y. Zhydachevskii, A. Suchocki, A. Fedorov, Y. Zorenko, Epitaxial growth of single crystalline film scintillating screens based on Eu<sup>3+</sup> doped RAlO<sub>3</sub> (R = Y, Lu, Gd, Tb) perovskites, *CrystEngComm.* 20 (2018) 937–945. <https://doi.org/10.1039/C7CE02074K>.
- [42] A. Aghay Kharieky, K. Rezaee Ebrahim Saraee, Photo and radio-luminescence properties of LuAG:Eu<sup>3+</sup> nano crystalline powder, *Solid State Sci.* 108 (2020) 106335. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106335>.
- [43] N. Rakov, G.S. Maciel, Photoluminescence analysis of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders doped with Eu<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> ions, *J. Lumin.* 127 (2007) 703–706.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.04.001>.

- [44] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- [45] M. Nikl, H. Ogino, A. Krasnikov, A. Beitlerova, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Photo- and radioluminescence of Pr-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal, *Phys. Status Solidi A*. 202 (2005) R4–R6. <https://doi.org/10.1002/pssa.200409079>.
- [46] T. Yanagida, N. Kawaguchi, K. Fukuda, S. Kurosawa, Y. Fujimoto, Y. Futami, Y. Yokota, K. Taniue, H. Sekiya, H. Kubo, A. Yoshikawa, T. Tanimori, Scintillation properties of Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, and Er<sup>3+</sup> doped LuF<sub>3</sub> scintillators in the vacuum ultra violet region, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 659 (2011) 258–261. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.08.056>.
- [47] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos, R. Visser, Ce<sup>3+</sup> doped inorganic scintillators, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 348 (1994) 546–550. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90798-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90798-6).
- [48] A.G. Petrosyan, G.O. Shirinyan, C. Pedrini, C. Durjardin, K.L. Ovanesyan, R.G. Manucharyan, T.I. Butaeva, M.V. Derzyan, Bridgman Growth and Characterization of LuAlO<sub>3</sub>-Ce<sup>3+</sup> Scintillator Crystals, *Cryst. Res. Technol.* 33 (1998) 241–248. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(1998\)33:2<241::AID-CRAT241>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(1998)33:2<241::AID-CRAT241>3.0.CO;2-N).
- [49] A.J. Wojtowicz, J. Glodo, W. Drozdowski, K.R. Przegietka, Electron traps and scintillation mechanism in YAlO<sub>3</sub>:Ce and LuAlO<sub>3</sub>:Ce scintillators, *J. Lumin.* 79 (1998) 275–291. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00039-8).
- [50] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl, Composition Engineering in Cerium-Doped (Lu,Gd)<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Single-Crystal Scintillators, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4484–4490. <https://doi.org/10.1021/cg200694a>.
- [51] M. Nikl, A. Yoshikawa, A. Vedda, T. Fukuda, Development of novel scintillator crystals, *J. Cryst. Growth.* 292 (2006) 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.048>.
- [52] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Comparative study of ceramic and single crystal Ce:GAGG scintillator, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2480–2485. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.07.002>.
- [53] T. Wiktorczyk, Optical properties of electron beam deposited lutetium oxide thin films, *Opt. Appl.* 31 (2001) 83–92.
- [54] C. Martinet, A. Pillonnet, J. Lancok, C. Garapon, Optical, structural and fluorescence properties of nanocrystalline cubic or monoclinic Eu : Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by pulsed

- laser deposition, *J. Lumin.* 126 (2007) 807–816.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.032>.
- [55] S.G. Topping, C.H. Park, S.K. Rangan, V.K. Sarin, Lutetium Oxide Coatings by PVD, *MRS Online Proc. Libr.* 1038 (2008) 804. <https://doi.org/10.1557/PROC-1038-O08-04>.
- [56] S.G. Topping, V.K. Sarin, CVD Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu coatings for advanced scintillators, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 498–501.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.08.005>.
- [57] S. Roy, S. Topping, V. Sarin, Growth and Characterization of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Thin Films on Single-Crystal Yttria-Doped Zirconia, *JOM.* 65 (2013) 557–561.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0552-0>.
- [58] Z. Marton, H.B. Bhandari, C. Brecher, S.R. Miller, B. Singh, V.V. Nagarkar, High efficiency microcolumnar Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu scintillator thin film for hard X-ray microtomography, *J. Phys. Conf. Ser.* 425 (2013) 062016.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/425/6/062016>.
- [59] Z. Marton, S.R. Miller, C. Brecher, P. Kenesei, M.D. Moore, R. Woods, J.D. Almer, A. Miceli, V.V. Nagarkar, Efficient high-resolution hard x-ray imaging with transparent Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu scintillator thin films, in: H.B. Barber, L.R. Furenlid, H.N. Roehrig (Eds.), *Med. Appl. Radiat. Detect. V, Spie-Int Soc Optical Engineering*, Bellingham, 2015: p. 95940E. <https://doi.org/10.1117/12.2195580>.
- [60] K.V. Ezirmik, Concentration quenching of photoluminescence in optically transparent Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu thin films deposited to be used as scintillators, *Mater. Res. Express.* 8 (2021) 016407. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abda64>.
- [61] P. Pokorný, M. Novotný, P. Fitl, S. Chertopalov, J. Remsa, S. Irimiciuc, J. Lančok, Surface processes on lutetium oxide thin films doped with europium at different concentrations, *Opt. Mater.* 123 (2022) 111940.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111940>.
- [62] J. Hu, H. Guo, W. Du, F. Yang, Q. Yang, H. Feng, Luminescent properties and X-ray imaging result of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu structured scintillation film on YSZ single crystal substrate by LCVD method, *Ceram. Int.* (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.007>.
- [63] J. Chang, Y. Qi, Y. Yang, R. Yuan, Z. Xu, Q. Li, L. Dai, B. Lu, H. Feng, J. Zhao, Morphology and Photoluminescence Properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Films Prepared by LCVD Method, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) 026006.  
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab7222>.
- [64] L. Chen, J. Chang, D. Ding, H. Feng, Preparation, luminescent properties and X-ray imaging result of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu structured scintillation film on sapphire substrate by

LCVD method, *Mater. Lett.* 282 (2021) 128689.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128689>.

- [65] H. Rao, R.P. Oleksak, K. Favara, A. Harooni, B. Dutta, D. Maurice, Behavior of yttria-stabilized zirconia (YSZ) during laser direct energy deposition of an Inconel 625-YSZ cermet, *Addit. Manuf.* 31 (2020) 100932.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100932>.
- [66] D. Nakauchi, G. Okada, T. Yanagida, Scintillation, OSL and TSL properties of yttria stabilized zirconia crystal, *J. Lumin.* 172 (2016) 61–64.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.11.028>.
- [67] A. Ito, L. An, T. Goto, Laser oscillation and luminescence of Nd<sup>3+</sup>- and Eu<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics fabricated by spark plasma sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 313–320. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15302>.
- [68] G. Malandrino, G. Grigoli, I.L. Fragalà, Heteroepitaxial YAlO<sub>3</sub> Films on (100) SrTiO<sub>3</sub> Substrates: The Use of Pole Figures as a Non-invasive Tool to Assess the Direction of Growth, *Chem. Vap. Depos.* 14 (2008) 46–50. <https://doi.org/10.1002/cvde.200706664>.
- [69] B. Han, D.A. Neumayer, D.L. Schulz, B.J. Hinds, T.J. Marks, In situ growth of epitaxial YAlO<sub>3</sub> thin films by metal-organic chemical vapor deposition, *Chem. Mater. U. S.* 5:1 (1993). <https://doi.org/10.1021/cm00025a006>.
- [70] R.G. Toro, G. Malandrino, I.L. Fragalà, W. Keshu, A. Leto, G. Pezzotti, Cathodoluminescence Investigation of Residual Stress in Er<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> Thin Films Grown on (110) SrTiO<sub>3</sub> Substrate by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 23977–23981. <https://doi.org/10.1021/jp064396y>.
- [71] S. Murai, T. Sato, S. Yao, R. Kamakura, K. Fujita, K. Tanaka, Fabrication of cerium-doped yttrium aluminum garnet thin films by a mist CVD method, *J. Lumin.* 170 (2016) 808–811. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.10.048>.
- [72] T. Zorenko, V. Gorbenko, T. Vozniak, S. Heinrich, G. Huber, Yu. Zorenko, Comparison of the luminescent properties of LuAG:Ce films grown by pulse laser deposition and liquid phase epitaxy methods using synchrotron radiation excitation, *Opt. Mater.* 105 (2020) 109751. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109751>.
- [73] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, R. Kucerkova, J. Shimoyama, K. Kishio, Suppression of defect related host luminescence in LuAG single crystals, *Phys. Procedia.* 2 (2009) 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.07.011>.
- [74] S. Matsumoto, A. Ito, Preparation of HfO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films using chemical vapor deposition, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 129 (2021) 1–6.  
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.20156>.

- [75] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. B.* 25 (1969) 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>.

## 第4章 Ce<sup>3+</sup>添加 LuAG 系厚膜の粒子線を励起源として測定したシンチレーション特性

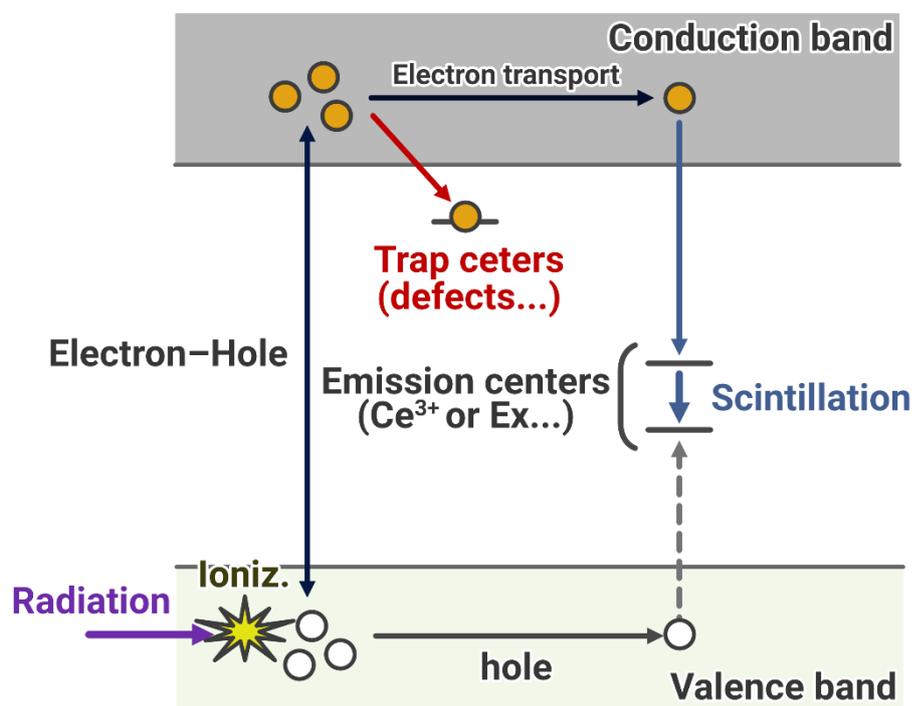
### 4.1 緒言

#### 4.1.1 本章の目的

本章では、第3章にて合成を行った Ce<sup>3+</sup>:LuAG 厚膜および Ce<sup>3+</sup>:LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚膜について、荷電粒子線を用いたシンチレーション特性評価を行う。得られたシンチレーション特性については、従来法で育成された単結晶 Ce<sup>3+</sup>:LuAG と比較を行い、その相違点を明らかにする。

#### 4.1.2 シンチレーションについて

シンチレーションは、ラテン語の *scintilla* に由来し、火花のように光を発する意味である。物理的な現象としては、蛍光物質に放射線が照射された際の発光を指す。1.2.2 で述べた通り、放射線にはいくつかの種類があるが、当項目では、直接電離放射線を考える。Fig. 4-1 に、シンチレーション発光のメカニズム概要を示した [1,2]。直接電離放射線が蛍光体に入射すると、電子-正孔対生成が起こり、伝導帯には電子が、価電子帯には正孔が生成する。生成した電子は電子輸送によって伝導帯を通り、発光をつかさどる元素での電子遷移（例えば Ce<sup>3+</sup>の 5d–4f 準位）や励起子遷移を生じる発光サイト（発光中心）に空間的に到達した際に、発光が生じる。この電子輸送過程においては、結晶中の欠陥といった捕獲準位に捕獲されてしまう場合や、電離された際の電子のエネルギーが小さく発光中心まで到達できずに失活する場合もあり、これら失活する経路の寄与が大きいと、シンチレーション効率（発光量）が低下する。



**Fig. 4-1** A schematic of scintillation mechanism of typical inorganic scintillators.

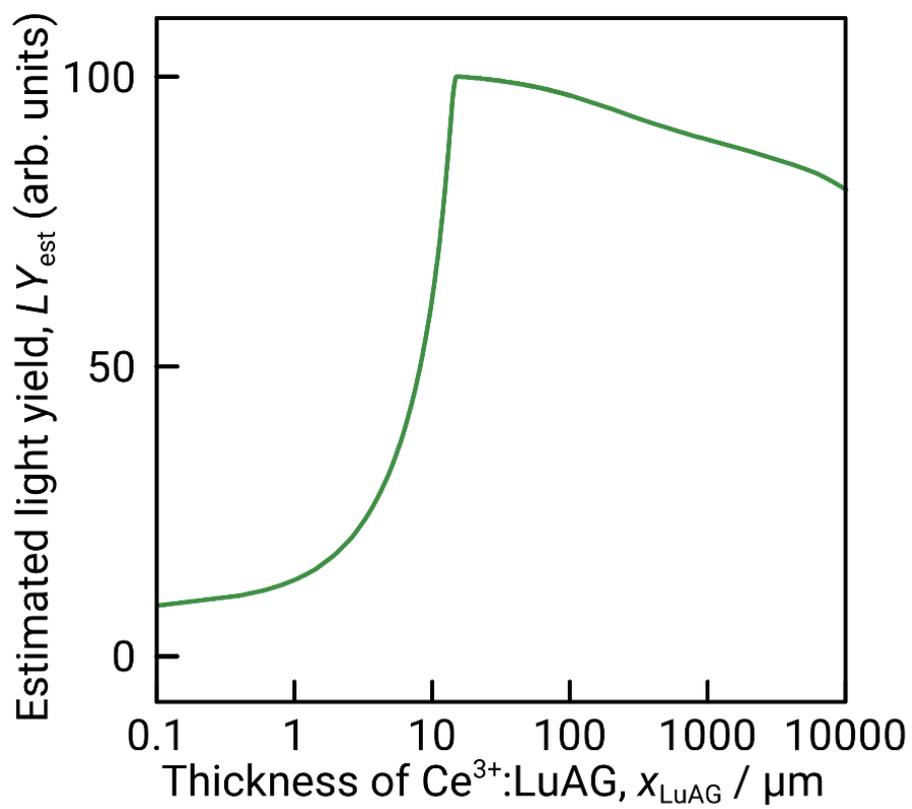
### 4.1.3 膜厚に対する $\alpha$ 線シンチレーション発光量変化の推定

ここで、膜厚 ( $x_{\text{LuAG}}$ ) の増大に伴う線量増大による発光量の増加および吸収能増大による発光量の減少を見積もるため、SRIM によるエネルギー損失曲線の積分値を  $E_{\text{loss}}(x_{\text{LuAG}})$  とした上で、Lambert-Beer 則 [3] により自己吸収量 ( $I_e(x_{\text{LuAG}})$ ) および推定相対発光量 ( $LY_{\text{est}}$ ) を以下の式 (4-1) および (4-2) によりそれぞれ見積もった。

$$I_e(x_{\text{LuAG}}) = \sum e^{-\alpha(\lambda) x_{\text{LuAG}}} I(\lambda) \quad (4-1)$$

$$LY_{\text{est}} = \frac{I_e(x_{\text{LuAG}})}{I_0} E_{\text{LuAG}}(x_{\text{LuAG}}) \quad (4-2)$$

ここで、 $\alpha(\lambda)$ 、 $I(\lambda)$  および  $I_0$  はそれぞれ、波長  $\lambda$  における  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  のモル吸収係数、波長  $\lambda$  における  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  の規格化した発光強度および相対光強度である。Fig. 4-2 に、 $x_{\text{LuAG}}$  と  $LY_{\text{est}}$  の相関を示した。なお、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜の発光量データは、膜由来のシンチレーション発光成分と基板由来の発光成分とを区別するために、 $\alpha$  線全体のエネルギーに対する LuAG 厚膜への線量分率を乗している。Fig. 4-2 の通り、 $LY_{\text{est}}$  は膜厚の増大に伴って 0–15  $\mu\text{m}$  の区間は単調に増大し、特にブラッグピークを迎える 10–15  $\mu\text{m}$  の領域で顕著に増大する。その後、30  $\mu\text{m}$  よりも  $x_{\text{LuAG}}$  が増大すると、自己吸収の影響が支配的になり、 $LY_{\text{est}}$  は減少に転じていく。



**Fig. 4-2** The effect of thickness of Ce<sup>3+</sup>:LuAG ( $x_{\text{LuAG}}$ ) on estimated light yield ( $LY_{\text{est}}$ ) for 5.5 MeV- $\alpha$ -ray calculated using Lambert–Beer law and Bragg curve obtained by SRIM.

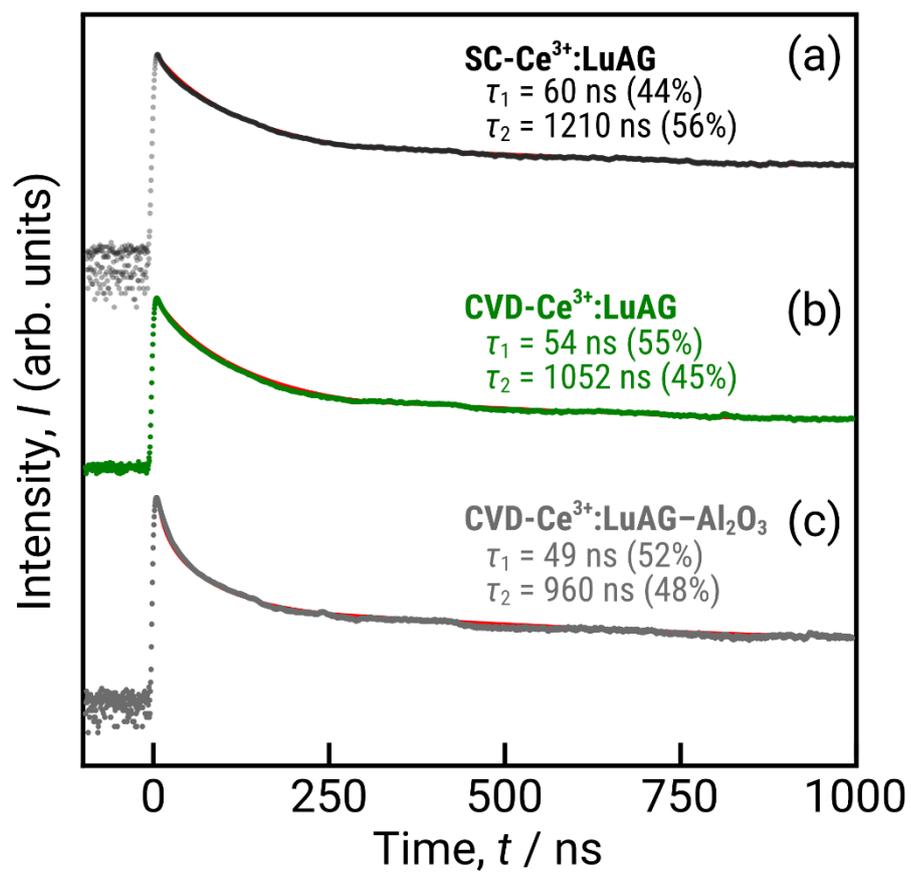
## 4.2 $\alpha$ 線を励起源としたシンチレーション特性評価

### 4.2.1 減衰時定数の評価

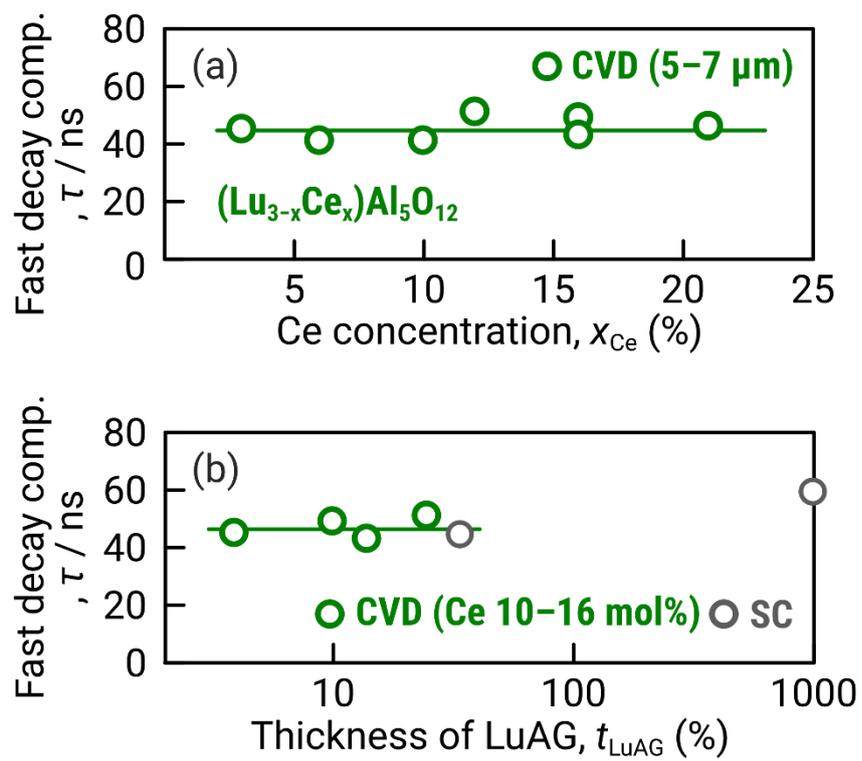
$^{241}\text{Am}$  放射性同位体からの 5.5 MeV- $\alpha$  線を用い、PMT 検出器とオシロスコープを用いてシンチレーション減衰プロファイルの測定を行った。Fig. 4-3 に、15  $\mu\text{m}$  厚および Ce 濃度 10mol%にて合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜、加えて溶融凝固法にて育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体 (30  $\mu\text{m}$  厚) の減衰時定数プロファイルを示す。CVD 法、溶融凝固法で合成したいずれのシンチレータにおいても、2つの指数項でフィッティングすることができ、49–60 ns の高速成分は  $\text{Ce}^{3+}$  の 5d–4f 遷移の報告値とよく一致しており、960–1210 ns の低速成分は LuAG 中における Al サイトを Lu が置換したアンチサイト欠陥 ( $\text{Lu}_{\text{Al}}$ ) 由来の報告値とよく一致していた [4]。続いて、 $\text{Ce}^{3+}$  の添加濃度 ( $x_{\text{Ce}}$ ) および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜の膜厚 ( $t_{\text{LuAG}}$ ) が膜の減衰時定数に及ぼす影響を Fig. 4-4 にまとめた。 $x_{\text{Ce}}$  および  $t_{\text{LuAG}}$  に依らず、膜の減衰時定数は一定の値となっていることがわかった。

### 4.2.2 $\alpha$ 線シンチレーションスペクトル

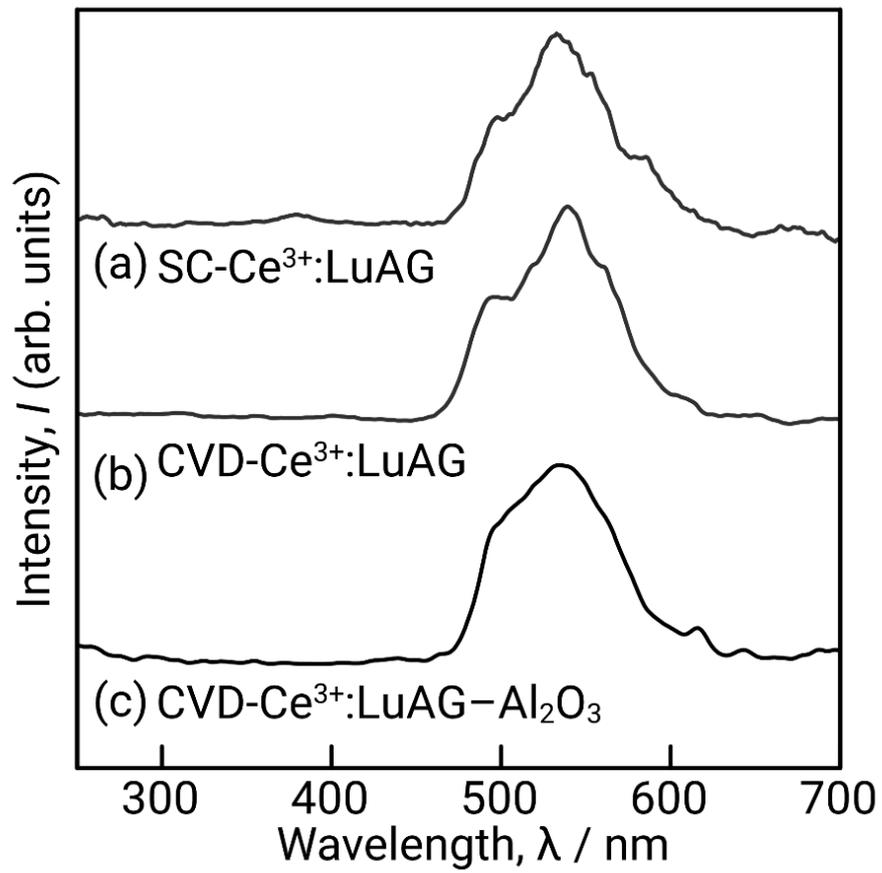
$^{241}\text{Am}$  放射性同位体からの 5.5 MeV- $\alpha$  線を励起源として、分光光度計システムにより  $\alpha$  線シンチレーションスペクトルの測定を行った。Fig. 4-5 に、15  $\mu\text{m}$  厚および Ce 濃度 10mol%にて合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜、加えて溶融凝固法にて育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体 (1 mm 厚) の  $\alpha$  線励起シンチレーションスペクトルを示す。CVD 法や溶融凝固法といった手法に依らず、全てのシンチレータにおいて、3 章で述べたフォトルミネッセンスと同様に、 $\text{Ce}^{3+}$  由来の発光であると推察される、波長 450–650 nm のブロードな形状の発光スペクトルが得られた。



**Fig. 4-3**  $\alpha$ -ray induced scintillation decay profile of Ce<sup>3+</sup>:LuAG scintillators of (a) single crystal and (b) CVD-grown film and Ce<sup>3+</sup>:LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scintillators.



**Fig. 4-4** Effect of (a) the Ce concentration ( $x_{\text{Ce}}$ ) and (b) the film thickness ( $t_{\text{LuAG}}$ ) on the decay time constants of  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG film.

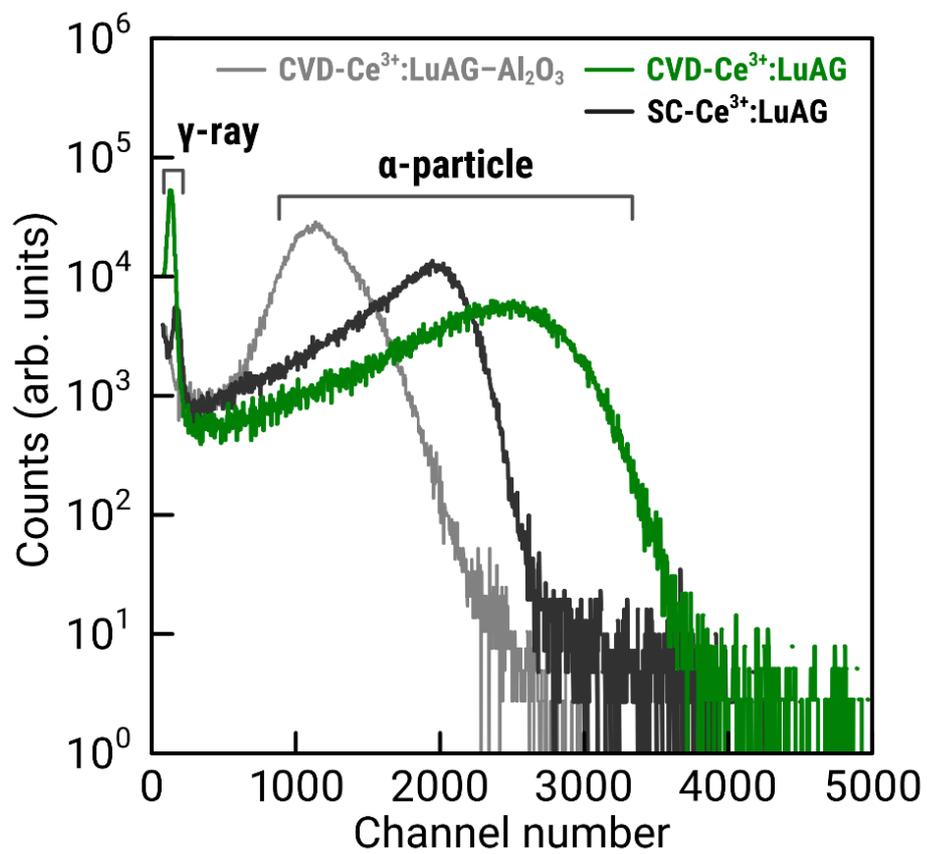


**Fig. 4-5**  $\alpha$ -ray induced scintillation spectra of Ce<sup>3+</sup>:LuAG scintillators grown by (a) melting growth method and (b) CVD and (c) Ce<sup>3+</sup>:LuAG-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scintillators.

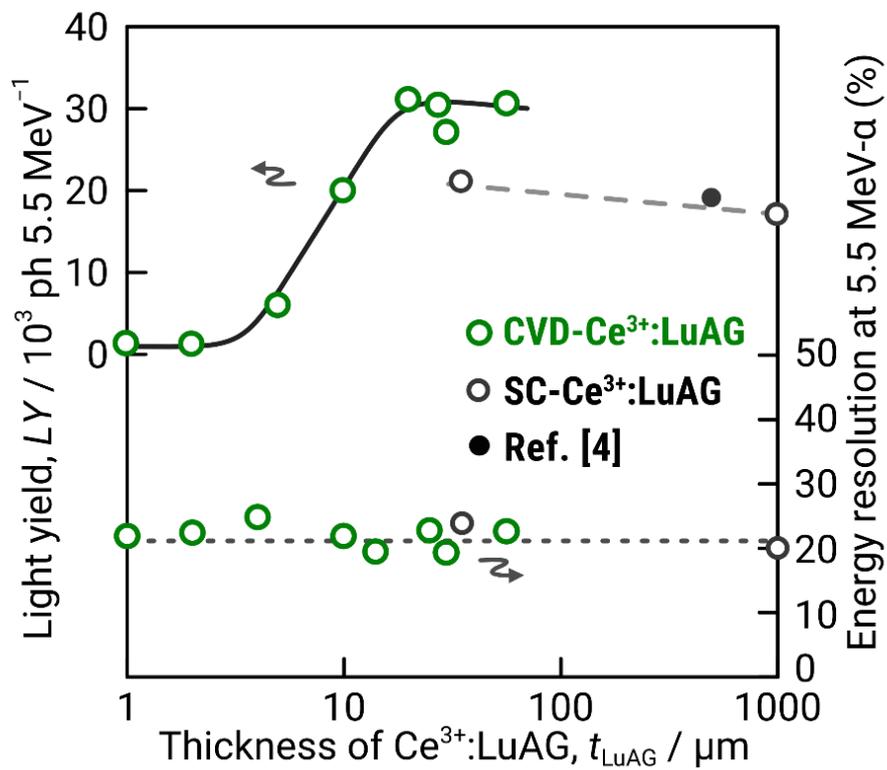
### 4.2.3 パルス波高分布 (PHD) スペクトルによる発光量評価

減衰プロファイル測定と同様のセットアップで、 $^{241}\text{Am}$  放射性同位体からの 5.5 MeV- $\alpha$  線を用いてパルス波高分布 (PHD) スペクトルの測定を行った。

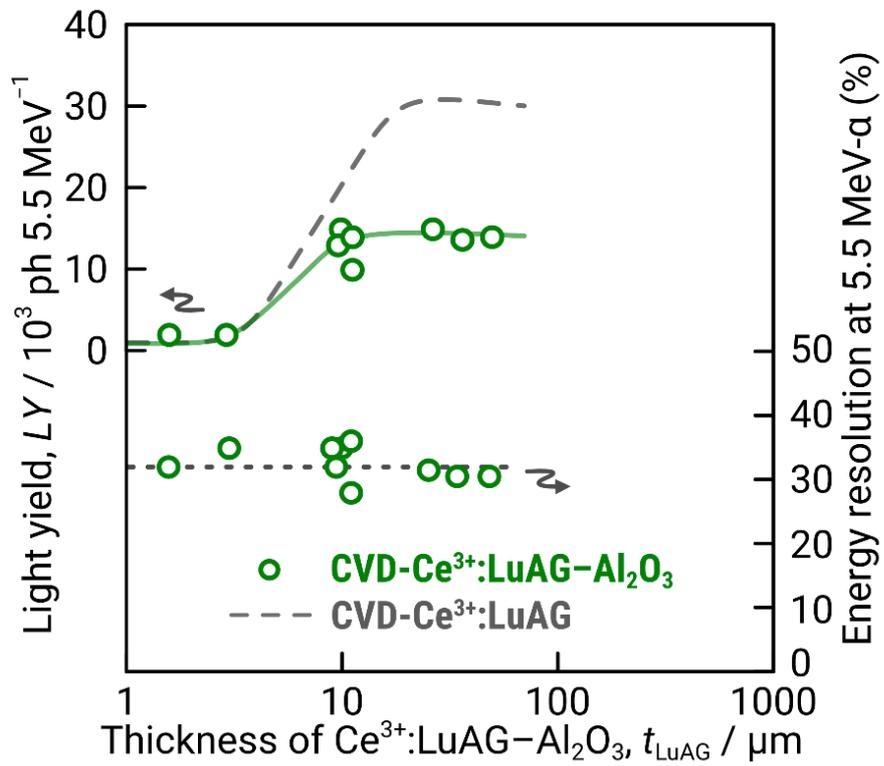
Fig. 4-6 に、15  $\mu\text{m}$  厚および Ce 濃度 10 mol%にて合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜、加えて熔融凝固法にて育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体 (30  $\mu\text{m}$  厚) の PHD スペクトルを示した。ここで、PHD スペクトルにおいては、信号が高チャンネル側にあるほど高い発光応答があることを示す。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜の  $\alpha$  線由来のピークは、2680 chに見られ、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体のピークチャンネル値 (1600 ch) に比べて高チャンネル側にあった。また、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜のピークチャンネルは、1150 ch であり、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜の 42%の位置にあった。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体の PHD スペクトルにおける  $^{241}\text{Am}$  放射性同位体からの 60 keV の  $\gamma$  線を用いてチャンネル値と発光量の校正を行い、単位  $\alpha$  線あたりの発光量を求めた。その結果、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体の発光量はそれぞれ 31000 photons per 5.5 MeV、13000 photons per 5.5 MeV および 17000 photons per 5.5 MeV と求められ、CVD 法で育成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  は、従来法にて育成された単結晶体に比べて高い発光量を示した。Fig. 4-7 に、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体における、シンチレータ厚み ( $t_{\text{LuAG}}$ ) が発光量およびエネルギー分解能に及ぼす影響をまとめた。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体については、文献で報告されている厚み 500  $\mu\text{m}$  の単結晶体の値についても併記した [5]。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜は、膜厚の増大に伴い発光量が増大し、15  $\mu\text{m}$  の時最大の 310000 photons per 5.5 MeV となった。続いて、Fig. 4-8 に、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜の  $t_{\text{LuAG}}$  が発光量とエネルギー分解能に及ぼす影響をまとめた。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜も同様に、膜厚の増大に伴って発光量が増大、15  $\mu\text{m}$  以上の時 13000 photons per 5.5 MeV に達した。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜のエネルギー分解能はそれぞれ 18–23%および 24–36%であった。



**Fig. 4-6**  $\alpha$ -ray induced pulse height distribution (PHD) spectra of SC-Ce<sup>3+</sup>:LuAG, CVD-Ce<sup>3+</sup>:LuAG film, and CVD-Ce<sup>3+</sup>:LuAG–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film.



**Fig. 4-7** Effect of the Ce<sup>3+</sup>:LuAG thickness ( $t_{LuAG}$ ) on the light yield and energy resolutions against 5.5 MeV- $\alpha$ -ray.

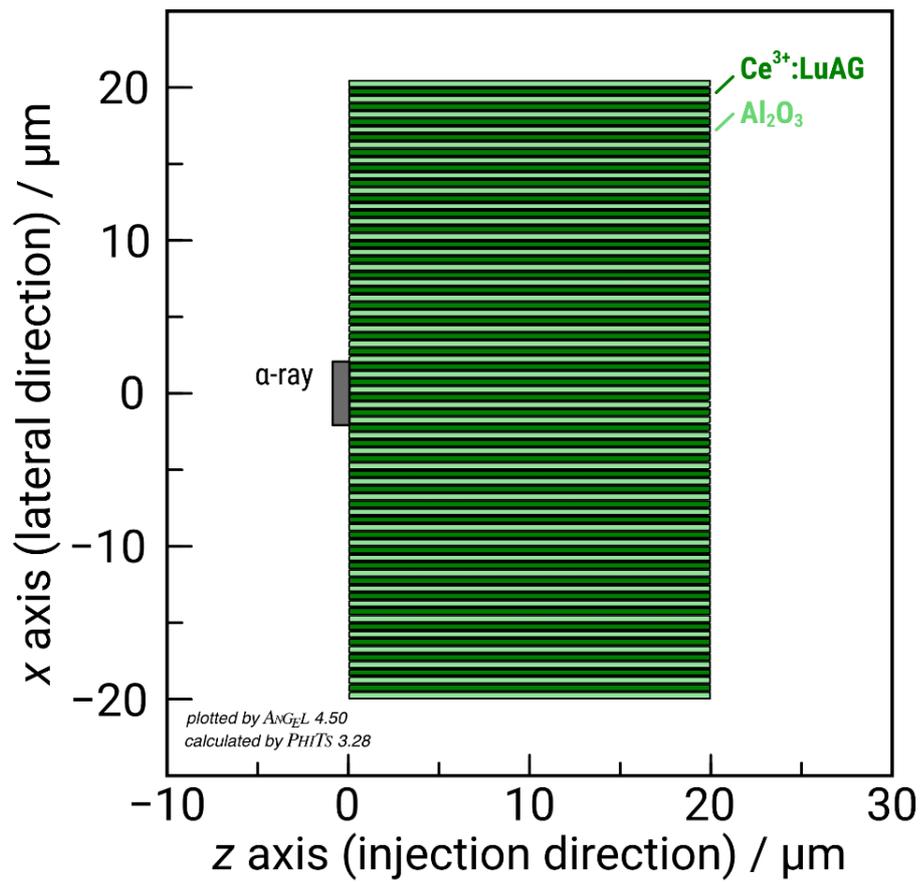


**Fig. 4-8** Effect of the  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  thickness ( $t_{\text{LuAG}}$ ) on the light yield and energy resolutions against 5.5 MeV- $\alpha$ -ray.

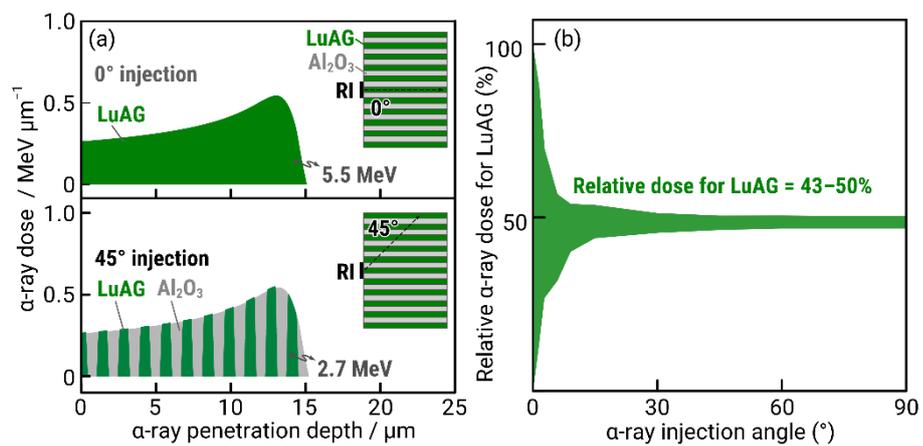
#### 4.2.4 結果と考察

$\text{Ce}^{3+}$ :LuAG 厚膜 (Fig. 4-7) および  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜 (Fig. 4-8) のいずれにおいても、膜厚の増大に伴い、発光量の単調な増大が見られた。これは、Fig. 4-2 にて述べた、Lambert-Beer 則と SRIM によるシミュレーション結果より推定した、膜厚と発光量の関係の通り、5.5 MeV- $\alpha$  線に対する LuAG の最大飛程は 15  $\mu\text{m}$  であることから、膜厚の増大に伴って  $\alpha$  線が  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG シンチレータ層に与える線量が増大し、それ以降の増大では、 $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG 単結晶において顕著にみられるように、膜厚の増大に伴って  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG の自己吸収が顕著となり、発光量が減少した。

Fig. 4-8 では、 $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜の発光量における最大値が、 $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG 厚膜に対して 43%程度であることがわかった。ここで、 $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜中における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、シンチレーション発光を生じない一方で、 $\alpha$  線の入射による線量付与は発生する。つまり、 $\alpha$  線のエネルギーの一部が非発光相に利用されることで、発光量が低減したのであると推察される。ここで、幅 0.5  $\mu\text{m}$   $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ 、厚み 20  $\mu\text{m}$  の直方体を  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG 相と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相それぞれ 30 成分繰り返した体系について、厚み方向へ 5.5 MeV- $\alpha$  線を入射させた際の線量タリーを PHITS により計測した (Fig. 4-9)。Fig. 4-10 に、入射角度が 0°および 45°で  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG 相へ入射した際の線量タリーおよび入射角度が  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG 相の線量に及ぼす影響をまとめた。Fig. 4-10 (a) より、0°入射;  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG- $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜のラメラ方向に平行入射した際には、 $\alpha$  線のエネルギーは全て  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG に付与される。一方で、45°入射; ラメラに対して斜めの方向へ入射した際には、 $\alpha$  線は  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を交互に通り抜けるため、おおむね半分程度の  $\alpha$  線におけるエネルギーが  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に分配付与される。 $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG 線量と  $\alpha$  線の入射角度の相関をまとめると、入射角度に依らず、 $\alpha$  線の全エネルギーに対して 43-50%の線量であることがわかった。なお、0°付近で誤差が大きいのは、 $\alpha$  線の初期入射相が  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG か  $\text{Al}_2\text{O}_3$  なのかにより大きく線量の変動してしまったためである。



**Fig. 4-9** System of  $\alpha$ -ray irradiation simulation for  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG– $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite films (drawn using ANGEL ver 4.50)



**Fig. 4-10** (a) Dose profile for  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG– $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite film with  $\alpha$ -ray injections angle of  $0^\circ$  and  $45^\circ$ . (b) Effect of  $\alpha$ -ray injection angles on total  $\alpha$ -ray dose of  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG phase.

## 4.3 小括

本章では、CVD 法により合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜における  $\alpha$  線シンチレーション特性評価を行い、以下の知見を得た。

- 減衰時定数については、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜のいずれも  $\text{Ce}^{3+}$ 由来である 49–60 ns の高速成分と  $\text{Lu}_{\text{Al}}$ 由来である 574–614 ns の低速成分から成っており、既報の  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体の値とよく一致していた。また、 $\alpha$  線シンチレーションスペクトルでも、 $\text{Ce}^{3+}$ 由来である波長 450–650 nm のブロードな発光スペクトルを呈した。
- PHD スペクトルより発光量と膜厚の相関を調べたところ、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜と  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜は、ブラッグピークを迎える 15  $\mu\text{m}$  までの領域において、シンチレータ膜厚の増大に伴って、 $\alpha$  線に対するシンチレーション発光量は増大した。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜の最大発光量はそれぞれ 31000 photons per 5.5 MeV、13000 photons per 5.5 MeV および 21000 photons per 5.5 MeV と求められた。このことから、CVD 法で育成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜は、単結晶よりも高い発光量を示すことがわかった。
- $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜の発光量が  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜に比べて小さくなった原因を PHITS によるシミュレーションによって調査したところ、 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜へ入射した  $\alpha$  線の部分的なエネルギーが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に付与され、結果的にシンチレーション相である  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  の線量が減少したため、シンチレーション効率が低下したことが明らかになった。

## 4.4 参考文献

- [1] G. Blasse, Scintillator materials, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1465–1475.  
<https://doi.org/10.1021/cm00045a002>.
- [2] T. Yanagida, Inorganic scintillating materials and scintillation detectors, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B.* 94 (2018) 75–97. <https://doi.org/10.2183/pjab.94.007>.
- [3] J.H. Lambert, I. H. Lambert ... *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Augustae Vindelicorum : sumptibus viduae Eberhardi Klett typis Chistophori Petri Detleffsen, 1760, 1760.*  
[http://archive.org/details/TO0E039861\\_TO0324\\_PNI-2733\\_000000](http://archive.org/details/TO0E039861_TO0324_PNI-2733_000000) (accessed October 13, 2022).
- [4] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C.R. Stanek, J.A. Mares, K. Blazek, Development of LuAG-based scintillator crystals – A review, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 59 (2013) 47–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2013.02.001>.
- [5] S. Witkiewicz-Lukaszek, V. Gorbenko, T. Zorenko, O. Sidletskiy, I. Gerasymov, A. Fedorov, A. Yoshikawa, J.A. Mares, M. Nikl, Yu. Zorenko, Development of Composite Scintillators Based on Single Crystalline Films and Crystals of Ce<sup>3+</sup>-Doped (Lu,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Mixed Garnet Compounds, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 1834–1842. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01695>.

## 第5章 Ce<sup>3+</sup>添加 LuAG 厚膜の電磁波を励起源として測定したバンド構造およびシンチレーション特性

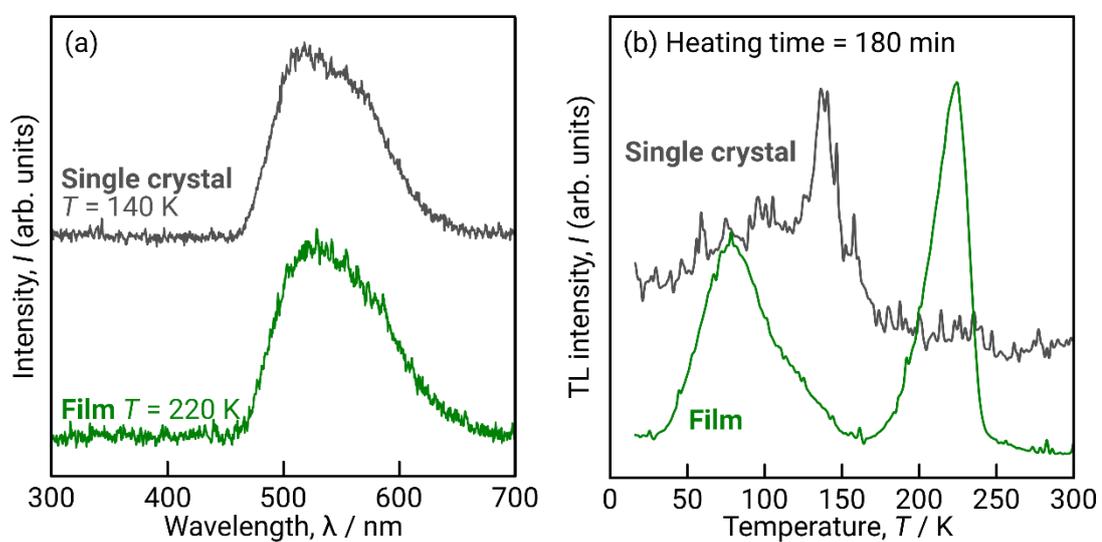
### 5.1 緒言

本章では、第3章にて合成を行った Ce<sup>3+</sup>:LuAG 厚膜について、電磁波を用いたバンド構造評価およびシンチレーション特性評価を行う。具体的には、放射光施設 (UVSOR) における極端紫外線を利用してバンドギャップおよびバンド中の捕獲準位に関する評価を行った上で、X線を利用したシンチレーションスペクトルおよびX線イメージング性能の評価を行った。

### 5.2 放射光を用いたバンド特性評価

#### 5.2.1 熱ルミネッセンススペクトルおよびグローカーブの測定

Fig. 5-1 に、CVD 法で作製した Ce<sup>3+</sup>:LuAG 厚膜および熔融凝固法で育成された Ce<sup>3+</sup>:LuAG 単結晶の熱ルミネッセンススペクトルおよびグローカーブを併せて示す。220 K および 140 K でそれぞれ測定した厚膜試料および単結晶の TL スペクトルには、フォトルミネッセンススペクトルやシンチレーションスペクトルとよく一致した波長 450–650 nm のブロードな発光スペクトルが観察された。このことから、捕獲された電子が熱刺激によって再励起されたのち、発光中心として機能しているのは Ce<sup>3+</sup>イオンであることが確認できた (Fig. 5-1(a))。また、昇温時間 180 min で測定した TL グローカーブの測定からは、単結晶は低温–室温に欠けて絶えず連続的に発光している一方で、厚膜試料は 40–140 K と 150–250 K にかけての発光ピークが見られ、室温付近では TL 発光を示さないことがわかった (Fig. 5-1 (b))。



**Fig. 5-1** (a) TL luminescence spectra and (b) TL glow curve of  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG thick film grown by CVD method and single crystal grown by melt-solidification method. TL glow curve was measured at a heating time by 180 min.

## 5.2.2 種々の昇温プロファイルにて測定した熱ルミネッセンスグローカーブによる捕獲準位評価

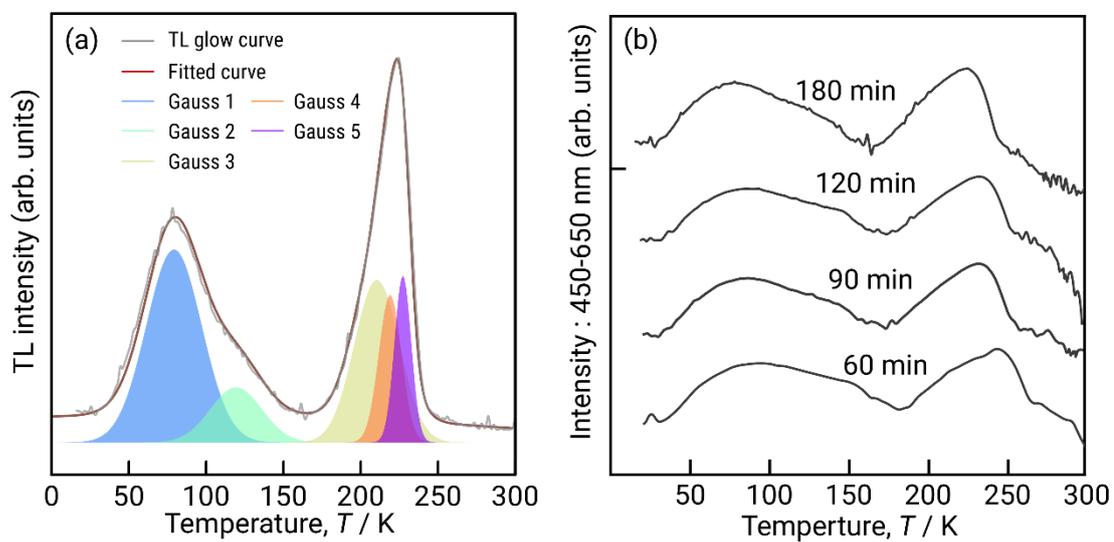
熱ルミネッセンス測定におけるグローカーブ測定時の異なる2つの昇温プロファイル ( $\beta_1$  と  $\beta_2$ ) について、ピークを与えるそれぞれの温度  $T_1$  と  $T_2$  が求めた時、次の式 (5-1) によりその捕獲準位の伝導帯からの深さ  $E_T$  が求まる [1,2]。

$$E_T = \frac{kT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\beta_1T_2^2}{\beta_2T_1^2} \quad (5-1)$$

さらに、この式を種々の異なる昇温レートで測定したグローカーブに展開すると、ピークの温度について、TL 強度 ( $I(T)$ ) の温度変化に対する微分 ( $\frac{dI(T)}{dT}$ ) は 0 であり、

$$\frac{\beta E_T}{kT_1^2} = s \exp\left(\frac{-E_T}{kT_1}\right) \quad (5-2)$$

を満たす。 $\ln \frac{T_1^2}{\beta}$  を y 軸に、 $\frac{1}{T_1}$  を x 軸としてプロットを作成すれば、傾きが  $\frac{E_T}{k}$ 、y 軸の切片が  $\ln \frac{E_T}{sk}$  となることから、捕獲準位の深さおよび遷移頻度 ( $s$ ) を求めることができる。Fig. 5-2 (a) に、昇温時間 180 分で測定した CVD-Ce<sup>3+</sup>:LuAG のグローカーブをガウス関数によって成分分離した結果を図示した。昇温プロファイルに依らず、CVD-Ce<sup>3+</sup>:LuAG の TL グローカーブは 5 つのガウス関数によって分離することができた。Fig. 5-2 (b) には、種々の昇温時間における TL グローカーブを示した。昇温時間が長くなるほど、昇温速度が低下してより深い捕獲準位の電子が再励起されるため、TL グロー曲線のピークは低温側にシフトする。式 (5-2) により、CVD-Ce<sup>3+</sup>:LuAG の捕獲準位は、0.04 eV、0.07 eV、0.21 eV、0.43 eV および 0.63 eV と求められた。低エネルギー側における 3 つの捕獲準位はアンチサイト欠陥からのトンネル効果によるもの、高エネルギー側の 2 つの準位はアンチサイト欠陥由来の捕獲準位とよく一致している [3,4]。熔融凝固法の試料で見られた 250 K 以上の深い捕獲準位に値するピークの存在は、アンチサイト欠陥密度 ( $C_{AD}$ ) が高いことを示唆している。



**Fig. 5-2** (a) Results of fitting TL glow curve with Gaussian function. (b) TL glow curves of  $Ce^{3+}$ :LuAG grown by CVD method at various heating times.

### 5.2.3 合成手法の差異による捕獲準位密度の違いとそれが及ぼすシンチレーション発光量の影響について

Zorenko らは LPE 法 (1200 K 以下) で育成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  について、熔融凝固法による単結晶体よりも  $C_{\text{AD}}$  が小さいことを TL 法で明らかにしている [5]。Hu らは、焼結プロセス (1800 K 以下) と熔融凝固法 (2200 K 以上) で育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  について、TL 法による測定でそれぞれ  $C_{\text{AD}}$  を比較しており、TL 測定から焼結プロセスの  $C_{\text{AD}}$  がより小さいことを明らかにしている [3]。ここで、熱平衡下での  $C_{\text{AD}}$  は以下の式で表せる [4,6]。

$$C_{\text{AD}} = N_{\text{site}}N_{\text{config}} \exp\left(-\frac{E_f^{\text{f}}[\text{AD}]}{kT}\right) \quad (5-3)$$

ここで、 $N_{\text{site}}$ 、 $N_{\text{config}}$  および  $E_f$  はそれぞれ単位ユニットセルのサイト数、欠陥が取り込まれ得る等価なサイト数および欠陥の生成エネルギーである。式 (5-3) および  $\text{LuAl}$  の最小生成エネルギーの計算値 (0.822 eV) を用い、2200 K、1800 K および 1200 K での  $C_{\text{AD}}$  を算出すると、それぞれ 1.5%、1.1%、0.95% と求められた。

熔融凝固法と焼結プロセスにより合成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  の発光量については、Niki らのグループによる比較検討により、熔融凝固法の発光量 (18000 photons per MeV) 焼結プロセスの方がより高い  $\gamma$  線シンチレーション発光量 (22000 photons per MeV) を示し、これは  $C_{\text{AD}}$  での考察とよく一致している [7]。一方で、LPE 法で育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  の発光量については、プロセス温度は 1200 K 程度であることから  $C_{\text{AD}}$  の密度が小さい発光量が大きくなると推察できるものの、熔融凝固法で育成された単結晶体 (21000 photons per 5.5 MeV) よりも小さい  $\alpha$  線シンチレーション発光量 (10000–14000 photons per 5.5 MeV) に留まっている [8,9]。これは、LPE 法における結晶育成過程において、フラックスからの Pb イオンや Ba イオンといった金属不純物が混入してしまうことによって、発光量が落ちているためと考察されている。

本研究の CVD 法による  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  結晶の育成は、熱平衡化での反応ではないため、式 (5-3) による欠陥密度の算出は適切ではないが、プロセス温度が低いため  $C_{\text{AD}}$  の密度を低減できたことで、他の手法と比べて最も高い発光量 (31000 photons per 5.5 MeV) を示したと推察される。Table 5-1 に、種々  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  シンチレータ合成法における、結晶性、プロセス温度、アンチサイト欠陥密度、不純物の有無、シンチレーション発光量についてまとめた。

**Table 5-1** Summary of preparation of  $\text{HfO}_2$  films using chemical vapor deposition in the literature.

Method	Melt-solidification	Sintering [7]	LPE [8,9]	Laser-assisted CVD (In this study)
Crystal phase	Single crystal	Polycrystal	Epitaxial film	Epitaxial film
Process Temperature	2200 K	1600–1800 K	1248 K	1200 K
Contamination	-	-	Pb of Ba ion from flux	-
$C_{\text{AD}}$	High	Slightly high	Low	Low
Scintillation light yields / ph 5.5 MeV <sup>-1</sup>	21000* (18000- $\gamma$ )	- (22000- $\gamma$ )	14000 -	31000* -

## 5.3 X線を励起源としたシンチレーション特性評価

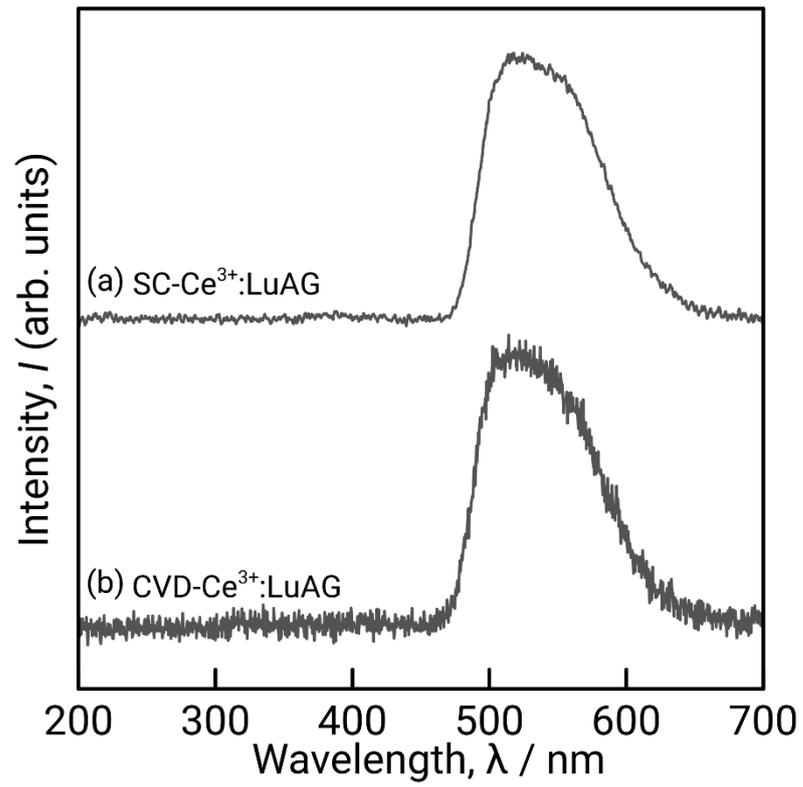
### 5.3.1 X線励起シンチレーションスペクトル

X線を励起源として、X線シンチレーションスペクトルの測定を行った。Fig. 4-3に、15  $\mu\text{m}$  厚かつ Ce 濃度 10mol%にて合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  厚膜、加えて熔融凝固法にて育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体 (1 mm 厚) の X線励起シンチレーションスペクトルを示す。 $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  は、その合成手法や厚さに依らず、 $\text{Ce}^{3+}$ 由来による波長 450–650 nm のブロードな形状の発光スペクトルを呈した。Fig. 5-4 に、X線励起シンチレーションスペクトルにおける波長 450–650 nm 領域の積分強度に対する膜厚の影響をまとめ、Fig. 1-4 のシミュレーション結果と併せて示した。膜厚の増大に伴って発光強度は増大し、25–30  $\mu\text{m}$  の厚み以上では、発光量は飽和していた。これは、1.2.2 での PHITS によるシミュレーション結果ともよく一致していた。また、熔融凝固法により育成されたシンチレータに対しては、最大で 5 倍以上の発光を示すことがわかった。

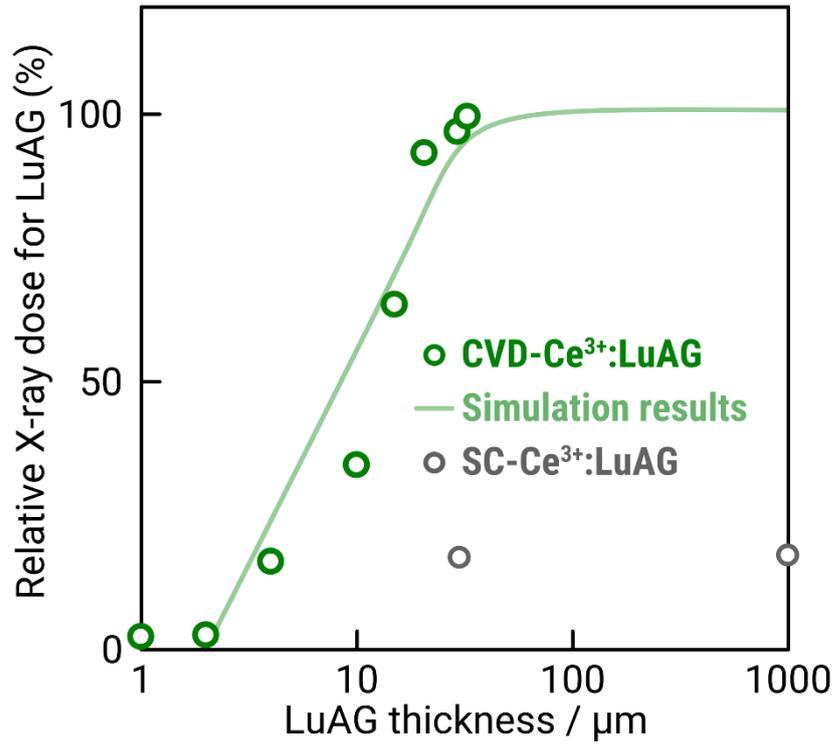
### 5.3.1 X線イメージングテストおよび残光プロファイル評価

Fig. 5-5 に、15  $\mu\text{m}$  厚の  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜を用いた X線イメージングテストにより得られた microSD と金属メッシュの撮像結果を示した。microSD 中の金属配線やスルーホールといった内部構造を非破壊で可視化することに成功した上、5  $\mu\text{m}$  幅の金属線といった微小な構造物であっても、明瞭にイメージングすることができた。

X線照射後の 15  $\mu\text{m}$  厚  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜の残光プロファイルは、発光量が高い一方で熔融凝固法により育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶体と同等な、低い残光特性を示していた (Fig. 5-6)。このことから、高フレームレートな撮像用途であっても残光の影響を受けずに非破壊検査が可能なシンチレータとして有望であることが分かった。

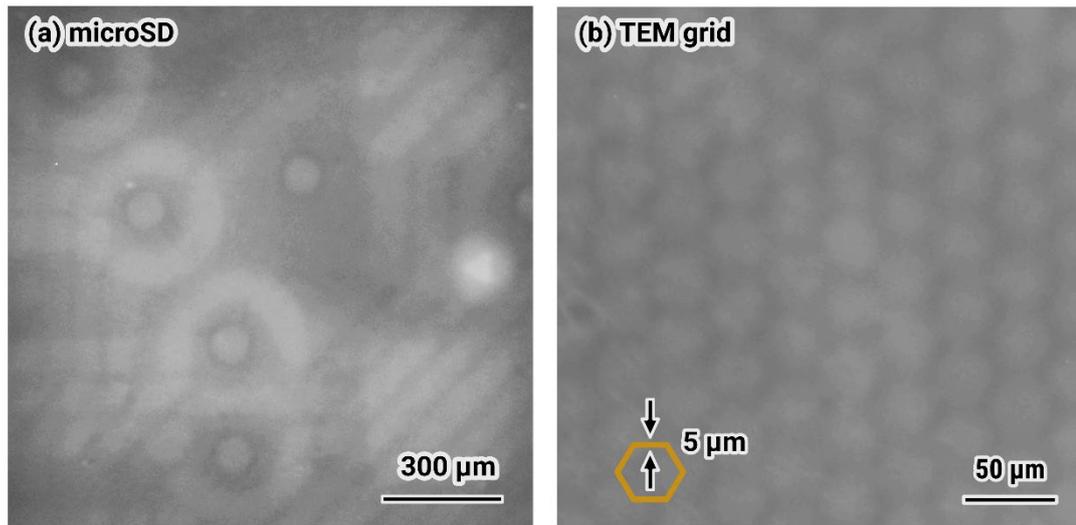


**Fig. 5-3** X-ray induced scintillation decay profile of Ce<sup>3+</sup>:LuAG scintillators of (a) single crystal grown by melt-solidification method and (b) epitaxial film grown by CVD method.

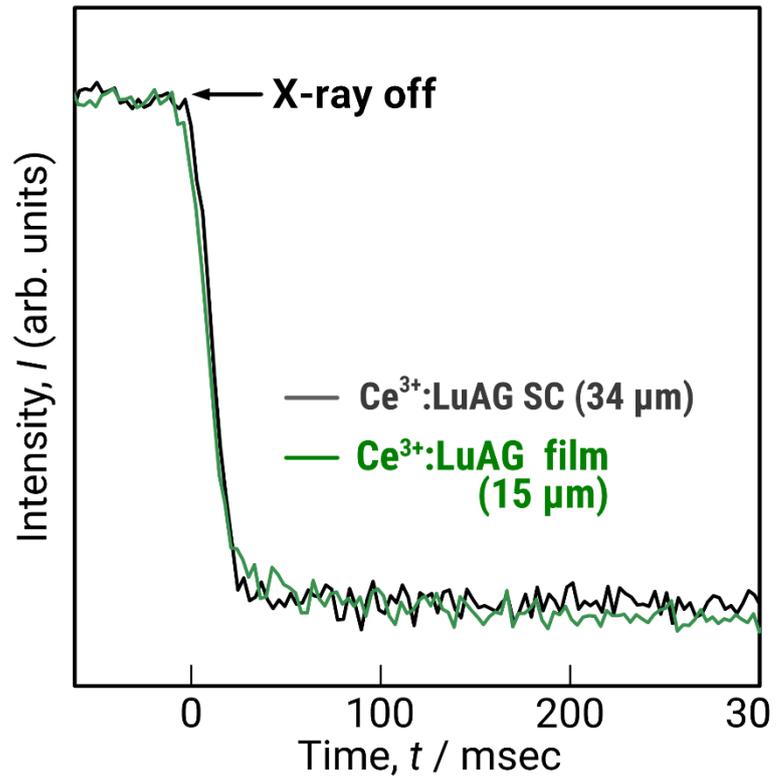


**Fig. 5-4** Effect of  $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG thickness on integrated intensity of X-ray induced luminescence.

The solid line indicates the simulation results of PHITS.



**Fig. 5-5** Radiograph of (a) microSD card and (b) 5 μm-width TEM mesh grid with 15 μm- $\text{Ce}^{3+}$ :LuAG thick film phosphor.



**Fig. 5-6** X-ray afterglow profile of 15 μm-Ce<sup>3+</sup>:LuAG film and 3 μm-Ce<sup>3+</sup>:LuAG single crystal.

## 5.4 小括

本章では、CVD 法により合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜における、極端紫外光を用いたバンド構造評価および X 線を用いたシンチレーション特性評価を行い、これらを通じて以下の知見を得た。

- TL 特性評価では、CVD 法や熔融凝固法で育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  のいずれも  $\text{Ce}^{3+}$  由来の発光が見られた。また、グローカーブ特性評価では、熔融凝固法で育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  は 30–300 K において継続的に TL を呈していた一方で、CVD 法で合成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  は、250 K 以降の室温領域では、TL を示さず、深い捕獲準位が比較的少ないことが分かった。
- CVD 法により育成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  は、比較的低温で結晶育成できるためアンチサイト欠陥の導入を抑制できるうえに、LPE のように Pb といった不純物金属の混入も防げることから、最も高い  $\alpha$  線シンチレーション効率を呈することができたと推察される。
- X 線を励起源としたシンチレーションスペクトル評価では、フォトルミネッセンスや  $\alpha$  線励起と同様に  $\text{Ce}^{3+}$  由来の波長 450–650 nm におけるブロードな発光を呈していた。膜厚に対する発光量の変化は、25–30  $\mu\text{m}$  付近で飽和し、これはシミュレーション結果ともよく一致していた。
- microSD カードや金属 TEM メッシュを撮像対象としたイメージングテストを行い、microSD カード内部の金属配線や、メッシュの 5  $\mu\text{m}$  幅の微小な金属部品を可視化できることが分かった。X 線照射後の残光プロファイル特性評価では、CVD 法で育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  は発光量が高いにもかかわらず低い残光性能を示すことが分かり、高フレームの撮像にも対応できることが示唆された。

## 5.5 参考文献

- [1] R. Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific Pub Co Inc, Singapore, 1997.
- [2] 小林正明, シンチレータを用いる放射線計測, *ブイツーソリューション*, 2014.
- [3] C. Hu, S.-P. Liu, M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, X.-Q. Feng, Y.-B. Pan, ESR and TSL study of hole and electron traps in LuAG:Ce,Mg ceramic scintillator, *Opt. Mater.* 45 (2015) 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.03.049>.
- [4] C. Hu, S. Liu, Y. Shi, H. Kou, J. Li, Y. Pan, X. Feng, Q. Liu, Antisite defects in nonstoichiometric Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce ceramic scintillators, *Phys. Status Solidi B.* 252 (2015) 1993–1999. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451762>.
- [5] P.-A. Douissard, T. Martin, F. Riva, Y. Zorenko, T. Zorenko, K. Paprocki, A. Fedorov, P. Bilski, A. Twardak, Epitaxial Growth of LuAG:Ce and LuAG:Ce,Pr Films and Their Scintillation Properties, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 63 (2016) 1726–1732. <https://doi.org/10.1109/TNS.2016.2565731>.
- [6] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer, First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3851–3879. <https://doi.org/10.1063/1.1682673>.
- [7] S. Liu, X. Feng, Z. Zhou, M. Nikl, Y. Shi, Y. Pan, Effect of Mg<sup>2+</sup> co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics, *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* 8 (2014) 105–109. <https://doi.org/10.1002/pssr.201308199>.
- [8] S. Witkiewicz-Lukaszek, V. Gorbenko, T. Zorenko, K. Paprocki, O. Sidletski, I. Gerasymov, J.A. Mares, R. Kucerkova, M. Nikl, Y. Zorenko, Composite scintillators based on the crystals and single crystalline films of LuAG garnet doped with Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> and Sc<sup>3+</sup> ions, *Opt. Mater.* 84 (2018) 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.066>.
- [9] S. Witkiewicz-Lukaszek, V. Gorbenko, T. Zorenko, O. Sidletskiy, P. Arhipov, A. Fedorov, J.A. Mares, R. Kucerkova, M. Nikl, Y. Zorenko, Liquid phase epitaxy growth of high-performance composite scintillators based on single crystalline films and crystals of LuAG, *CrystEngComm.* 22 (2020) 3713–3724. <https://doi.org/10.1039/D0CE00266F>.

## 第6章 総括

本研究論文は、CVD 法により合成した厚膜シンチレータのシンチレーション特性を明らかにするために、レーザー加熱を援用した CVD 法を駆使し、 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  擬二元系材料の合成およびその基礎光学特性やシンチレーション特性評価に関する研究をまとめたものである。第 1 章では、放射線を用いたイメージング技術の歴史的背景と、近年高まっている厚膜シンチレータの需要についてまとめた。第 2 章では合成条件や評価方法をまとめた。第 3 章では、各種結晶相のエピタキシャル厚膜合成と基礎光学特性評価を行った。第 4 章および第 5 章では、合成したエピタキシャル厚膜の粒子線および電磁波を用いたシンチレーション特性評価を行った。各章で得られた結論を以下にまとめる。

第 1 章「序論」では、Röntgen 博士による X 線の発見およびシンチレータの発見から始まった放射線イメージングにおける歴史とその市場規模、原理について概説した。近年では高分解能イメージング技術や  $\alpha$  線ダストモニター向けのシンチレータとして 5–20  $\mu\text{m}$  厚みの厚膜蛍光体に対する需要が高まっているという要求を抽出した。これに対して現状では、熔融凝固法で育成されたバルク単結晶の研磨加工が主要な作成手法である者の、これら手法では数か月といった長時間と多大な加工コストが必要になるという課題を抽出した。これに対して本研究では、厚膜シンチレータの直接合成方法を確立しうる、レーザー加熱を援用した CVD 法による  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  厚膜蛍光体の合成法の開発を研究目的に設定した。

第 2 章「合成方法および評価方法」では化学気相析出法による厚膜蛍光体の合成方法について説明したのち、合成した厚膜蛍光体の相同定、微細構造、基礎光学特性、シンチレーション特性の評価方法について説明した。

第 3 章「化学気相析出を利用した  $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  擬二成分系厚膜の合成とその基礎光学特性評価」では、化学気相析出法を用いて  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{LuAG}$  厚膜の合成を行い、X 線回折による結晶相同定に加えて、 $\text{Eu}^{3+}$ イオン由来の発光による対称性比を算出し、添加元素が置換されているサイトの同定を行った。成膜速度は、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$  膜、 $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  膜、および  $\text{LuAG}$  膜がそれぞれ  $48 \mu\text{m h}^{-1}$ 、 $78 \mu\text{m h}^{-1}$  および  $58 \mu\text{m h}^{-1}$  であり、当手法では PVD 法といった従来の気相法に比べて、数十倍以上高速に厚膜蛍光体が合成できることを明らかにした。

第 4 章「 $\text{Ce}^{3+}$ 添加  $\text{LuAG}$  系厚膜における粒子線を励起源として測定したシンチレーション特性」では、合成した  $\text{Ce}^{3+}$ 添加  $\text{LuAG}$  厚膜と  $\text{Ce}^{3+}$ 添加  $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  厚膜に対する  $\alpha$  線照射下でのシンチレーション特性評価を行い、その膜厚や微細構造がシンチレーション時定数や発光量に与える影響を明らかにした。CVD 法により合成した  $\text{LuAG}$  系厚膜は、膜厚の増大に伴ってシンチレーション発光量が増大し、膜厚が  $15 \mu\text{m}$  以上のとき  $\text{Ce}^{3+}$ 添加  $\text{LuAG}$  厚膜および  $\text{Ce}^{3+}$ 添加  $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  厚膜でそれぞれ 31000 photons per 5.5 MeV および 13000 photons per 5.5 MeV となった。ここで、 $\text{LuAG-Al}_2\text{O}_3$  厚膜の発光量が  $\text{LuAG}$  厚膜に比べて小さいのは、膜中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\alpha$  線のエネルギーを部分的に吸収していることを、モンテカルロシミュレーションを用いて明らかにした。

第 5 章「 $\text{Ce}^{3+}$ 添加  $\text{LuAG}$  厚膜における電磁波を励起源として測定したバンド構造評価およびシンチレーション特性」では、極端紫外線による捕獲準位の評価と X 線を用いた撮像特性評価を行った。バンド構造評価では、従来法で育成された  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  単結晶に比べて、CVD 法の方が、捕獲準位となるアンチサイト欠陥の密度が小さく、これが高効率な  $\alpha$  線シンチレーション効率に寄与したと推察される。また、X 線を利用したイメージングテストでは、microSD カード内部の金属配線を非破壊で可視化することができ、 $5 \mu\text{m}$  幅の TEM メッシュ金属線もイメージングすることができた。

以上の第3章、第4章、第5章での検討によって、CVD法によって合成した厚膜蛍光体のシンチレーション特性について明らかにし、その厚膜や微細構造がシンチレーション特性に及ぼす影響を明らかにした。その中で、気相法により合成したシンチレータは、従来の溶融凝固法や化学液相法で育成されたシンチレータを凌駕する、優れたシンチレーション特性を有することを実証した。また、従来の溶融凝固法で育成されたシンチレータと気相法で育成したシンチレータにおけるバンド構造評価を通じて相違点を明らかにし、その高いシンチレーション効率にはバンド構造中の捕獲準位密度によるものと推察できた。さらに、放射線イメージングとして十分な撮像分解能と応答特性を有していることも実証した。これら知見によって、現在の溶融凝固法といったシンチレータ製造法を代替し、より高性能なシンチレータ結晶を育成できる技術として、化学気相析出法は有用な合成手法であることが分かった。

今後、化学気相析出法による厚膜シンチレータを応用することで、超高分解能イメージングにおける研究サイクルの飛躍的な向上に寄与できる。さらには、対物レンズといった光学材料へ直接、シンチレータ材料を成膜して利用することでワーキングディスタンスを縮めることも可能であることから、他の手法では到達できない超高分解能イメージングの開発も期待できる。また、マイクロプロセッサといった半導体やEV車向けバッテリー向けのイン/アウトラインイメージングのシンチレータ材料を置き換えうる新奇シンチレータ合成法として期待できる。

また、シンチレータに限らず材料探索への応用も見込める。例えば、気相法の低温かつ高速な製造プロセスを駆使して、高融点化合物や不一致融点化合物を合成できることから、誘電体や磁性体、構造材料の材料探索やそれらの単結晶育成法として期待できる。さらに、これらプロセスの特性は、マテリアルズインフォマティクス (MI) とのシナジーも高いと推察している。当手法の高速材料合成とベイズ回帰によるパラメータ最適化を組み合わせることで、材料探索におけるラピットプロトタイピングを強烈に加速することも期待できる。

# 研究業績

## 論文発表

### 第 3 章

1. S. Matsumoto, T. Watanabe, A. Ito. Photo- and Radioluminescence Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Thick Film Phosphor Prepared via Chemical Vapor Deposition. *Sensors and Materials*. 2022;34(2):669. <https://doi.org/10.18494/SAM3698>
2. S. Matsumoto, A. Ito. Chemical vapor deposition route to transparent thick films of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{HfO}_2$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  for luminescent phosphors. *Optical Materials Express*. 2020;10(4):899–906. <https://doi.org/10.1364/OME.386425>

### 第 4 章

3. S. Matsumoto, A. Minamino, A. Ito. Photo- and Radioluminescence Properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Thick Film Grown by Chemical Vapor Deposition. *Sensors and Materials*. 2021;33(6):2209–2214. <https://doi.org/10.18494/SAM.2021.3325>
4. S. Matsumoto, S. Kurosawa, Y. Daisaku, T. Kimura, A. Ito. Growth and scintillation properties of  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  chemically deposited eutectics. Submitted.

### 第 5 章

5. S. Matsumoto, A. Ito. High-throughput production of LuAG-based highly luminescent thick film scintillators for radiation detection and imaging. *Scientific reports*. 2022;12(1): 19319. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23839-w>
6. S. Matsumoto, S. Kurosawa, A. Ito. Comparison of the luminescent and scintillation properties of  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  grown by chemical vapor deposition and melting-growth method. in preparation.

## その他投稿論文 (気相合成に関するもの)

7. S. Matsumoto, Y. Kaneda, A. Ito. Highly self-oriented growth of (020) and (002) monoclinic HfO<sub>2</sub> thick films using laser chemical vapor deposition. *Ceramics International*. 2020;46(2):1810–1815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.156>
8. S. Matsumoto, A. Ito. Preparation of HfO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films using chemical vapor deposition. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2021;129(1):1–6. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20156>
9. A. Ito, S. Matsumoto. Chemically vapor deposited oxide-based thick film scintillators. *Japanese Journal of Applied Physics*. 62 (2022) 010612. <http://iopscience.iop.org/article/10.35848/1347-4065/aca249>
10. Y. Mitsuhashi, S. Matsumoto, A. Ito. High-Speed Epitaxial Growth of Terbium- and Europium-Doped Yttrium Aluminum Perovskite Thick Film Phosphors Using Laser-Assisted Chemical Vapor Deposition., *Materials Transactions*, Accepted.
11. Y. Mitsuhashi, S. Matsumoto, A. Ito. Chemically deposited eutectics in YAG–alumina system. Submitted.

## 対外発表

### 2018 年度

#### 国内学会における発表

1. 松本昭源, 伊藤暁彦. “化学気相析出法を用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  共晶系複合セラミックスの合成”. 日本セラミックス協会 関東支部 第 8 回 若手研究発表交流会, 神奈川, 2018, (ポスター発表).
2. 松本昭源, 伊藤暁彦. “化学気相析出法による  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共晶セラミックス被膜の合成”. 第 13 回セラミックフェスタ, 神奈川, 2018, (ポスター発表, 最優秀賞).
3. 松本昭源, 伊藤暁彦. “気相からの  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共晶系ナノ複合膜の合成”. 日本セラミックス協会 エンジニアリングセラミックス部会 2018 年度 エンジニアリングセラミックス若手セミナー, 神奈川, 2018, (口頭発表).
4. 松本昭源, 伊藤暁彦. “MOCVD を用いた  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共晶系ナノ複合膜の合成”. 公益社団法人日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム, 名古屋, 2018, (口頭発表).
5. 松本昭源, 伊藤暁彦. “化学気相析出法を用いた  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共晶系ナノ複合膜の合成”. 日本セラミックス協会 関西支部第 21 回 若手フォーラム, 滋賀, 2018, (口頭発表, 招待講演).
6. 松本昭源, 伊藤暁彦. “MOCVD を用いた  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共晶系ナノ複合膜の合成における成膜温度が膜組織に及ぼす影響”. 第 34 回 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 群馬, 2018, (口頭発表, 優秀賞).

### 2019 年度

#### 国内学会における発表

1. 松本昭源, 伊藤暁彦. “化学気相析出法による  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共晶系ナノ複合膜の合成”. 公益社団法人日本セラミックス協会 2019 年年会, 東京, 公益社団法人日本セラミックス協会, 2019, (ポスター発表).
2. 松本昭源, 多々見純一, 伊藤暁彦. “ハフニア膜の高速配向成長およびマイクロカンチレバー法による機械的特性評価”. 第 14 回セラミックフェスタ. 神奈川. 神奈川, 2019, (ポスター発表, 最優秀賞).
3. 松本昭源, 多々見純一, 伊藤暁彦. ハフニア膜の気相合成とマイクロカンチレバ

一試験片を用いた機械的特性評価. 2019 年度 エンジニアリングセラミックス若手セミナー. 神奈川, 2019, (口頭発表).

4. 松本昭源, 多々見純一, 伊藤暁彦. “単斜晶 HfO<sub>2</sub> 膜の化学気相析出とマイクロカンチレバー法による機械的特性評価”. 第 35 回 日本セラミックス協会関東支部 研究発表会, 茨城, 2019, (口頭発表, 最優秀賞).
5. 松本昭源, 多々見純一, 伊藤暁彦. “単斜晶 HfO<sub>2</sub> 厚膜の自己配向成長とマイクロカンチレバー試験片を用いた機械的特性評価”. 日本セラミックス協会 関西支部 第 22 回 若手フォーラム, 大阪, 2019, (口頭発表, 招待講演).
6. 伊藤暁彦, 松本昭源, 後藤健, 多々見純一, “化学気相析出法による耐環境性コーティングの合成とその機械特性評価” 第 35 回宇宙構造・材料シンポジウム, 神奈川, 2019, (口頭発表).

### 国際学会における発表

7. Shogen MATSUMOTO, Akihiko ITO, “Preparation of HfO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films using chemical vapor deposition and their nanostructures”. MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 (MRM), Yokohama, Japan, 2019, (Poster, refereed).
8. Shogen MATSUMOTO, Junichi TATAMI, Akihiko ITO, “Preparation of HfO<sub>2</sub> Thick Films Using Chemical Vapor Deposition and Their Mechanical Properties Measured with Microcantilever Beam”. The 13th pacific Rim Conference of Ceramics Societies (PACRIM13), Okinawa, Japan, 2019, (Oral, refereed).
9. Akihiko ITO, Shogen MATSUMOTO, “Optical and Mechanical Properties of HfO<sub>2</sub> Films Prepared Using Metal organic Chemical Vapor Deposition”. The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (JK-ceramics 36), Tottori, Japan, 2019, (Oral, refereed).

## 2020 年度

### 国内学会における発表

10. 松本昭源, 伊藤暁彦, 「Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 厚膜蛍光体の高速化学気相析出とその発光特性評価」日本セラミックス協会 2021 年年会, オンライン, 2021, (口頭)
11. 松本昭源, 伊藤暁彦, 「化学気相析出法を用いた HfO<sub>2</sub> 透明厚膜の高速エピタキシャル成長とその蛍光特性評価」MRM Forum 2020, オンライン, 2020, (ポスター, 優秀若手講演賞).
12. 伊藤暁彦, 松本昭源, 「化学気相析出法を用いた Hf 系および Lu 系蛍光体厚膜の気相合成」第 16 回次世代先端光科学研究会, 静岡, 2020, (口頭).
13. 松本昭源, 伊藤暁彦, 「化学気相析出法による HfO<sub>2</sub> 透明厚膜の合成とその発光特性評価」日本セラミックス協会関東支部研究発表会, オンライン, 2020, (口頭, 奨励賞).

## 国際学会における発表

14. Shogen Matsumoto, Akihiko Ito, 「High-speed epitaxial growth of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{HfO}_2$  transparent thick films via chemical vapor deposition and their luminescent properties」 Japan-India YNU symposium 2020, 2020, (Poster).

## 2021 年度

### 国内学会における発表

15. 松本昭源, 「高速気相成長法を駆使した厚膜蛍光体の合成に関する技術」 超異分野学会 東京大会 2022, 東京, 2022, (ポスター).
16. 松本昭源, 伊藤暁彦, 「高速化学気相析出法により合成した厚膜シンチレータ」 SEMICON JAPAN 2021, 東京, 2021, (展示会発表).
17. 松本昭源, 名古屋大学主催「企業と博士人材の交流会」, オンライン, 2021, (ポスターおよび動画, 優秀 PR 動画賞)
18. 松本昭源, 黒澤俊介, 吉川彰, 伊藤暁彦, 「化学気相析出法による  $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  厚膜蛍光体の合成と発光特性評価」 第 82 回 応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン, 2021, (ポスター).
19. 松本昭源, 黒澤俊介, 吉川彰, 伊藤暁彦, 「 $\text{Ce}^{3+}$  添加  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  厚膜蛍光体の高速化学気相析出とその発光特性評価」 日本セラミックス協会 第 34 回秋季シンポジウム, オンライン, 2021, (ポスター, 最優秀発表賞).

### 国際学会における発表

20. Shogen Matsumoto, Akihiko Ito, “Chemical vapor deposition of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  thick film phosphor and its luminescent properties” Materials Research Meeting (MRM) 2021, Kanagawa, 2021, (Poster).
21. Akihiko Ito, Shogen Matsumoto, “Ceramic Eutectic Nanocomposites Synthesized by Laser-assisted Chemical Vapor Deposition for Luminescent and Scintillation Materials” Materials Research Meeting (MRM) 2021, Kanagawa, 2021, (Oral, invited).
22. Shogen Matsumoto, Akihiko Ito, “Preparation of nanostructured  $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  coatings using chemical vapor deposition” 14th PACIFIC RIM CONFERENCE ON CERAMIC AND GLASS TECHNOLOGY (PACRIM 14), Online, 2021, (Oral, refereed).

## 2022 年度

### 国内学会における発表

23. 松本昭源, 黒澤俊介, 伊藤暁彦, 「化学気相析出法により合成した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$  厚膜蛍光体の膜厚がシンチレーション発光量に及ぼす影響」, 日本セラミックス協会 2023 年年会, 2023, 東京, (ポスター)
24. 松本昭源, 黒澤俊介, 伊藤暁彦, 「Ce 添加 LuAG エピタキシャル厚膜のシンチレーション特性および熱ルミネッセンス特性評価」, 第 70 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2023, 東京, (口頭)
25. 松本昭源, 伊藤暁彦, 「CVD 法により合成した  $\text{Ce}^{3+}$  添加  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_2\text{O}_3$  複合膜のシンチレーション特性評価」 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第 8 回研究会 (兼 第 24 回次世代先端光科学研究会) 2022 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ, 2022, オンライン, 口頭.
26. 松本昭源, 藤江清花, 大賀輝昌, 黒澤俊介, 伊藤暁彦, 「化学気相析出法を用いた  $\text{Ce}^{3+}$  添加  $\text{CaHfO}_3$  および  $\text{SrHfO}_3$  エピタキシャル膜の合成とそのシンチレーション特性評価」 日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム, 2022, 徳島, (ポスター).
27. 松本昭源, 黒澤俊介, 吉川彰, 伊藤暁彦, 「 $\text{Ce}^{3+}$  添加  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_2\text{O}_3$  複合膜の化学気相析出と発光特性評価」 日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム, 2022, 徳島, (口頭), 最優秀発表賞.
28. 伊藤暁彦, 三觜佑理, 松本昭源, 「 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_2\text{O}_3$  複合膜の化学気相析出における基板面方位と微細構造の関係」 日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム, 2022, 徳島, (口頭).
29. 松本昭源, 伊藤暁彦, 「相分離構造を有した  $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の化学気相析出とシンチレーション特性評価」 2022 年度エンジニアリングセラミックス若手セミナー 日本セラミックス協会主催, 2022, 大阪, (口頭).
30. 松本昭源, 伊藤暁彦, 「CVD 法により合成した  $\text{Ce}^{3+}$  添加  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  膜のシンチレーション特性」 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第 6 回研究会 (兼 第 22 回次世代先端光科学研究会), オンライン, 2022, (ポスター), 講演奨励賞

## 特許

31. 蛍光体とその製造方法, 伊藤暁彦, 松本昭源, 黒澤俊介, 吉川彰, 特願 2021-131653, 2021.
32. 蛍光体とその製造方法、および $\alpha$ 線検出器, 伊藤暁彦, 松本昭源, 黒澤俊介, 吉川彰, 特願 2021-069281, 2021.
33. セラミックス被膜とその製造方法, 伊藤暁彦, 松本昭源, 特願 2020-058685, 2020.
34. セラミックス蛍光体およびセラミックス蛍光体の製造方法, 伊藤暁彦, 松本昭源, 柳田健之, 河口範明, 特願 2020-048265, 2020.

## 研究助成

### 研究費の獲得実績 (全て研究代表者)

1. 2022年9月-2023年3月, 高速化学気相析出を駆使して合成した $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 系単結晶シンチレータによるガンマ線検出 横浜国立大学 環境情報学府: 共同研究推進プログラム 課題 C, 50万円.
2. 2022年4月-2023年3月, ルテチウム酸化物の高速化学気相析出による放射線イメージング向けシンチレータ厚膜の創製 株式会社リバナス: incu・be賞, 50万円.
3. 2021年4月-2023年3月, 高速化学気相析出とその場観察を用いた気相からの相分離成長プロセス確立 日本学術振興会: 科学研究費助成事業 特別研究員奨励費, 150万円.
4. 2021年9月-2022年3月, 高分解能X線イメージング装置の迅速製造サイクルを実現するVGC法を用いた厚膜シンチレータ合成とその実用化検証 JST 研究成果展開事業 大学発新産業創出プログラム (SCORE) 横浜プラットフォーム: GAPファンド, 550万円.
5. 2020年4月-2021年3月, Lu-Al-Oシンチレータの気相合成と蛍光特性評価 横浜国立大学大学院 環境情報研究院: 共同研究推進プログラム 課題 C, 40万円.
6. 2020年4月-2021年3月, 高速化学気相析出を利用した相分離構造を有する固体イオニクスの創製 公益財団法人 日本科学協会: 2020年度 笹川研究助成 学術研究部門 化学系, 60万円.

### 対外発表に対する助成金獲得実績 (全て研究代表者)

1. 2021年12月-2021年12月, 公益財団法人 吉田科学技術財団 国際研究集会派遣 吉田科学技術財団: MRM Forum 2021 参加に際する支援.
2. 2021年12月-2021年12月, 国際交流基金 国際学術交流奨励事業 横浜国立大学: PACRIM14 参加に際する支援.

## 受賞

1. 優秀発表賞, 日本セラミックス協会 第 35 回秋季シンポジウム特定セッション「クリスタルサイエンス」, 2022 年 6 月
2. 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ講演奨励賞, 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第 6 回研究会 (兼 第 22 回次世代先端光科学研究会), 2022 年 6 月
3. 優秀 PR 動画賞, 名古屋大学主催「企業と博士人材の交流会」, 2021 年 9 月
4. 最優秀発表賞, 日本セラミックス協会 第 34 回秋季シンポジウム「クリスタルサイエンス」特定セッション, 2021 年 9 月
5. 優秀若手発表賞, MRM Forum 2020, 2020 年 12 月
6. 奨励賞, 日本セラミックス協会関東支部, 2020 年 9 月
7. 最優秀賞, セラミックフェスタ in 神奈川 実行委員会, 日本セラミックス協会関東支部 (共催), 2019 年 12 月
8. 最優秀賞, 日本セラミックス協会 関東支部, 2019 年 9 月
9. 最優秀賞, 第 13 回 セラミックフェスタ in 神奈川, 2018 年 12 月
10. 優秀賞, 日本セラミックス協会 関東支部, 2018 年 9 月

## 補足 (PHITS のシミュレーションコード)

$\alpha$  線の飛程算出および相分離構造を有する膜における  $\alpha$  線の入射角度依存

### 性のシミュレーションコード

以下ソースコード：ファイル名 alpha-multi.inp

```
file=alpha-multi.inp
```

```
$OMP=0
```

```
[ Title ]
```

```
minimized input file for lecture
```

```
set: c1[-0.000025] #0.000025
```

```
[ Parameters ]
```

```
icntl      =          0      # (D=0) 3:ECH 5:NOR 6:SRC 7,8:GSH 11:DSH 12:DUMP
maxcas     =        10000     # (D=10) number of particles per one batch
maxbch     =           1     # (D=10) number of batches
negs       =           1     # (D=0) =1 EGS photon and electron
imsegs     =           1     # (D=0)
nucdata    =           0     # neutron simulation
nlost      =        10000     # except for number of lost particle
delt0      =    0.0000001    # (D=0.1) minimum mesh
emin(12)   =        1/1000
emin(13)   =        1/1000
emin(17)   =        1/1000
file(1)    = c:/phits        # (D=c:/phits) PHITS install folder name
file(6)    = phits.out      # (D=phits.out) general output file name
```

```
[ Source ]
```

```
s-type = 1                # mono-energetic axial source
proj = alpha
e0 = 5.486/4              # alpha = four particle /4 = MeV
r0 = 0.000005            # radius [cm]
x0 = c1                   # (D=0.0) center position of x-axis [cm]
y0 = 0.000025            # (D=0.0) center position of y-axis [cm]
z0 = +0.0000025          # minimum position of z-axis [cm]
z1 = +0.0000025          # maximum position of z-axis [cm]
dir = 1.00000            # z-direction of beam [cosine]
# dir に余弦で角度の値を指定することができる。
phi = 0
dom = 0
```

```
[ Material ]
```

```
mat[100] $ Air (1.20e-3 g/cm3)
          N 0.8
          O 0.2
mat[101] $SCINT
          Lu 3.0
          Al 5.0
          O 12.0
```

```

mat[102]  $SUBST
           Al 2.0
           O 3.0
mat[103]  $Be
           Be 1.0
mat[104]  $Cu
           Cu 1.0
mat[106]  $Pb
           Pb 1.0

```

```
infl: {eutectics_GC.pht}
```

```
[ T - T r a c k ] off $xz-track alpha
```

```

mesh = xyz          # mesh type is xyz scoring mesh
x-type = 2          # x-mesh is linear given by xmin, xmax and nx
  nx = 200          # number of x-mesh points
  xmin = -0.0025    # minimum value of x-mesh points
  xmax = 0.0025     # maximum value of x-mesh points

y-type = 1          # y-mesh is given by the below data
  ny = 1            # number of y-mesh points
  -0.000 0.00005
z-type = 2          # z-mesh is linear given by zmin, zmax and nz
  nz = 1000         # number of z-mesh points
  zmin = -0.001     # minimum value of z-mesh points
  zmax = 0.003      # maximum value of z-mesh points

t-type = 2          # t-mesh is linear given by tmin, tmax and nt
  nt = 2            # number of t-mesh points
  tmin = 0.0        # minimum value of t-mesh points
  tmax = 2.0 #5/1000 # maximum value of t-mesh points

part = alpha
e-type = 1          # e-mesh is given by the below data
  ne = 1            # number of e-mesh points
  0.0 100.0
material = 2
  101 102
unit = 2            # unit is [1/cm^2/MeV/source]s
axis = xz           # axis of output
file = track_xz_alpha.out # file name of output for the above axis
title = Track Detection using [T-track] tally
angel = cmum
2d-type = 3
  gshow = 1         # 0: no 1:bnd, 2:bnd+mat, 3:bnd+reg 4:bnd+lat
  epsout = 1        # (D=0) generate eps file by ANGEL

```

```
[ T - Deposit ] $xz-scintillator
```

```

mesh = xyz          # mesh type is xyz scoring mesh
x-type = 2          # x-mesh is linear given by xmin, xmax and nx
  nx = 1            # number of x-mesh points
  xmin = -0.00000   # minimum value of x-mesh points
  xmax = 0.00005    # maximum value of x-mesh points

```

```

y-type = 2          # y-mesh is given by the below data
  ny = 1            # number of y-mesh points
  ymin = 0.00000
  ymax = 0.000025
z-type = 2          # z-mesh is linear given by zmin, zmax and nz
  nz = 200         # number of z-mesh points
  zmin = 0.000     # minimum value of z-mesh points
  zmax = 0.002     # maximum value of z-mesh points
  part = alpha
material = 1
                                101 $ 102subst 101scint
volmat = 0
output = dose
unit = 2
axis = z              # axis of output
factor = (1E-2)/(1E-5)*2 # eV/um, binwidth = 1E-5 -> eV/cm
file = deposit_xz_scint_c1.out # file name of output for the above axis
title = deposit Detection using [T-deposit] tally
y-txt = Energy loss of alpha-ray, 10+4 eV/um
#x-txt = Depth, um
angel = ylog ymin(1E-1) ymax(1E+4) xmin(0) xmax(0.002) XTIC(1) YTIC(1) cmum
2d-type = 3
  gshow = 1          # 0: no 1:bnd, 2:bnd+mat, 3:bnd+reg 4:bnd+lat
  epsout = 1         # (D=0) generate eps file by ANGEL =1, errorbar =2

```

[ T - Deposit ] off \$scintillator xx-axis

```

mesh = xyz          # mesh type is xyz scoring mesh
z-type = 2          # x-mesh is linear given by xmin, xmax and nx
  nz = 1            # number of x-mesh points
  zmin = 0.000     # minimum value of x-mesh points
  zmax = 0.002     # maximum value of x-mesh points
y-type = 2          # y-mesh is given by the below data
  ny = 1            # number of y-mesh points
  ymin = 0.00000
  ymax = 0.000025
x-type = 2          # z-mesh is linear given by zmin, zmax and nz
  nx = 200         # number of z-mesh points
  xmin = 0.00000   # minimum value of z-mesh points
  xmax = 0.00250   # maximum value of z-mesh points
  part = alpha
material = 1
                                101 $ 102subst 101scint
factor = (1E-2)/(1E-5)*2 # eV/um, binwidth = 1E-5 -> eV/cm
volmat = 0
output = dose
unit = 2
axis = x              # axis of output
  file = deposit_xx_scint.out # file name of output for the above axis
  title = deposit Detection using [T-deposit] tally
y-txt = Energy loss of alpha-ray, 10+4 eV/um
#x-txt = Lateral, eV/um
angel = ylog ymin(1E-1) ymax(1E+4) xmin(0) xmax(0.002) XTIC(1) YTIC(1) cmum
2d-type = 3

```

```
gshow = 1 # 0: no 1:bnd, 2:bnd+mat, 3:bnd+reg 4:bnd+lat
epsout = 1 # (D=0) generate eps file by ANGEL =1, errorbar =2
```

```
$ magick -dispose background -delay 20 track_xz_alpha.eps -rotate 90 track_xz_alpha.gif
```

```
[ E n d ]
```

以下体系コード：ファイル名 eutectics\_GC.pht

```
[ C e 1 1 ]
```

```
$SCINT
```

```
00001 101 -6.71 -1
00002 101 -6.71 -3
00003 101 -6.71 -5
00004 101 -6.71 -7
00005 101 -6.71 -9
00006 101 -6.71 -11
00007 101 -6.71 -13
00008 101 -6.71 -15
00009 101 -6.71 -17
00010 101 -6.71 -19
00011 101 -6.71 -21
00012 101 -6.71 -23
00013 101 -6.71 -25
00014 101 -6.71 -27
00015 101 -6.71 -29
00016 101 -6.71 -31
00017 101 -6.71 -33
00018 101 -6.71 -35
00019 101 -6.71 -37
00020 101 -6.71 -39
00021 101 -6.71 -41
00022 101 -6.71 -43
00023 101 -6.71 -45
00024 101 -6.71 -47
00025 101 -6.71 -49
00026 101 -6.71 -51
00027 101 -6.71 -53
00028 101 -6.71 -55
00029 101 -6.71 -57
00030 101 -6.71 -59
00031 101 -6.71 -61
00032 101 -6.71 -63
00033 101 -6.71 -65
00034 101 -6.71 -67
00035 101 -6.71 -69
00036 101 -6.71 -71
00037 101 -6.71 -73
00038 101 -6.71 -75
00039 101 -6.71 -77
00040 101 -6.71 -79
00041 101 -6.71 -81
```

\$SUBST

00101	102	-3.95	-2
00102	102	-3.95	-4
00103	102	-3.95	-6
00104	102	-3.95	-8
00105	102	-3.95	-10
00106	102	-3.95	-12
00107	102	-3.95	-14
00108	102	-3.95	-16
00109	102	-3.95	-18
00110	102	-3.95	-20
00111	102	-3.95	-22
00112	102	-3.95	-24
00113	102	-3.95	-26
00114	102	-3.95	-28
00115	102	-3.95	-30
00116	102	-3.95	-32
00117	102	-3.95	-34
00118	102	-3.95	-36
00119	102	-3.95	-38
00120	102	-3.95	-40
00121	102	-3.95	-42
00122	102	-3.95	-44
00123	102	-3.95	-46
00124	102	-3.95	-48
00125	102	-3.95	-50
00126	102	-3.95	-52
00127	102	-3.95	-54
00128	102	-3.95	-56
00129	102	-3.95	-58
00130	102	-3.95	-60
00131	102	-3.95	-62
00132	102	-3.95	-64
00133	102	-3.95	-66
00134	102	-3.95	-68
00135	102	-3.95	-70
00136	102	-3.95	-72
00137	102	-3.95	-74
00138	102	-3.95	-76
00139	102	-3.95	-78
00140	102	-3.95	-80

\$ AIR

01000 100 -0.00012 -100 (+1 +3 +5 +7 +9 +11 +13 +15 +17 +19 +21 +23  
+25 +27 +29 +32 +34 +36 +38 +40 +42 +44 +46 +48  
+50 +52 +54 +56 +58 +60 +62 +64 +66 +68 +70 +72  
+74  
+76 +78 +80 +2 +4 +6 +8 +10 +12 +14 +16 +18 +20  
+22 +24 +26 +28 +30 +31 +33 +35 +37 +39 +41

+43 +45 +47 +49 +51 +53 +55 +57 +59 +61 +63 +65

+67 +69 +71 +73 +75 +77 +79 +81)

\$ Bhole

02000 -1 -200 +100

[ S u r f a c e ]

\$ AIR

100 SPH 0.00 0.00 0.00 1.00

\$ Bhole

200 SPH 0.00 0.00 0.00 1.001

1	BOX	0	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
2	BOX	0.000050	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
3	BOX	0.0001	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
4	BOX	0.000150	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
5	BOX	0.0002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
6	BOX	0.000250	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
7	BOX	0.0003	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
8	BOX	0.000350	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
9	BOX	0.0004	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
10	BOX	0.000450	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
11	BOX	0.0005	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
12	BOX	0.000550	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
13	BOX	0.0006	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
14	BOX	0.000650	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
15	BOX	0.0007	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
16	BOX	0.000750	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
17	BOX	0.0008	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
18	BOX	0.000850	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
19	BOX	0.0009	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
	0.002										
20	BOX	0.000950	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0	0
	0.002										
21	BOX	0.001	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0

22	0.002 BOX	0.001050	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
23	0.002 BOX	0.0011 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
24	0.002 BOX	0.001150	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
25	0.002 BOX	0.0012 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
26	0.002 BOX	0.001250	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
27	0.002 BOX	0.0013 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
28	0.002 BOX	0.001350	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
29	0.002 BOX	0.0014 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
30	0.002 BOX	0.001450	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
31	0.002 BOX	0.0015 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
32	0.002 BOX	0.001550	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
33	0.002 BOX	0.0016 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
34	0.002 BOX	0.001650	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
35	0.002 BOX	0.0017 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
36	0.002 BOX	0.001750	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
37	0.002 BOX	0.0018 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
38	0.002 BOX	0.001850	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
39	0.002 BOX	0.0019 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
40	0.002 BOX	0.001950	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
41	0.002 BOX	0.002 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
42	0.002 BOX	-0.00005 0	0	0 0.000050	0	0	0 0.001	0	0	0
43	0.002 BOX	-0.0001 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
44	0.002 BOX	-0.00015 0	0	0 0.000050	0	0	0 0.001	0	0	0
45	0.002 BOX	-0.0002 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
46	0.002 BOX	-0.00025 0	0	0 0.000050	0	0	0 0.001	0	0	0
47	0.002 BOX	-0.0003 0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0

48	BOX 0	-0.00035 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
49	BOX 0.002	-0.00040 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
50	BOX 0	-0.00045 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
51	BOX 0.002	-0.00050 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
52	BOX 0	-0.00055 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
53	BOX 0.002	-0.00060 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
54	BOX 0	-0.00065 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
55	BOX 0.002	-0.00070 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
56	BOX 0	-0.00075 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
57	BOX 0.002	-0.00080 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
58	BOX 0	-0.00085 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
59	BOX 0.002	-0.00090 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
60	BOX 0	-0.00095 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
61	BOX 0.002	-0.00100 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
62	BOX 0	-0.00105 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
63	BOX 0.002	-0.00110 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
64	BOX 0	-0.00115 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
65	BOX 0.002	-0.00120 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
66	BOX 0	-0.00125 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
67	BOX 0.002	-0.00130 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
68	BOX 0	-0.00135 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
69	BOX 0.002	-0.00140 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
70	BOX 0	-0.00145 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
71	BOX 0.002	-0.00150 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
72	BOX 0	-0.00155 0.002	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0
73	BOX 0.002	-0.00160 0.002	0	0.000050	0	0	0.001	0	0	0
74	BOX	-0.00165	0	0	0.000050	0	0	0.001	0	0

```

0      0.002
75    BOX -0.00170  0  0.000050  0  0  0.001  0  0  0
0.002
76    BOX -0.00175  0  0  0.000050  0  0  0  0.001  0  0
0  0.002
77    BOX -0.00180  0  0.000050  0  0  0.001  0  0  0
0.002
78    BOX -0.00185  0  0  0.000050  0  0  0  0.001  0  0
0  0.002
79    BOX -0.00190  0  0.000050  0  0  0.001  0  0  0
0.002
80    BOX -0.00195  0  0  0.000050  0  0  0  0.001  0  0
0  0.002
81    BOX -0.002  0  0  0.000050  0  0  0.001  0  0  0
0.002

```

### X線管球が各形態のシンチレータへ及ぼす線量のシミュレーションコード

以下ソースコード、ファイル名 0.inp

```
file=0.inp
```

```
$OMP=0
```

```
[ Title ]
```

```
set: c1[1]
```

```
#シンチ層の厚みを c1 変数に格納
```

```
[ Parameters ]
```

```
icntl = 0 # (D=0) 3:ECH 5:NOR 6:SRC 7,8:GSH 11:DSH 12:DUMP
maxcas = 1000 # (D=10) number of particles per one batch
maxbch = 1 # (D=10) number of batches
negs = 1 # (D=0)=1 EGS photon and electron
imsegs = 1 # (D=0)
nucdata = 0 # neutron simulation
nlost = 10000 # except for number of lost particle
delt0 = 0.0000001 # (D=0.1) minimum mesh
emin(12) = 1/1000
emin(13) = 1/1000
emin(17) = 1/1000
file(1) = c:/phits # (D=c:/phits) PHITS install folder name
file(6) = phits.out # (D=phits.out) general output file name

```

```
[ Source ]
```

```
s-type = 1 # mono-energetic axial source
proj = photon
e0 = 20/1000 #エネルギーの定義
r0 = 0.000005 # radius [cm]
x0 = 0 # (D=0.0) center position of x-axis [cm]
y0 = 0 # (D=0.0) center position of y-axis [cm]
z0 = +0.000 # minimum position of z-axis [cm]
z1 = +0.000 # maximum position of z-axis [cm]
dir = 1.00000 # z-direction of beam [cosine]#6

```

```
phi = 0
dom = 0
```

```
[ M a t e r i a l ]
```

```
mat[100] $ Air (1.20e-3 g/cm3)
```

```
    N 0.8
```

```
    O 0.2
```

```
mat[101] $SCINT
```

```
    Lu 3.0
```

```
    Al 5.0
```

```
    O 12.0
```

```
mat[102] $SUBST
```

```
    Y 3.0
```

```
    Al 5.0
```

```
    O 12.0
```

```
infl: {0GC.pht}
```

```
[ T - T r a c k ] $xz-track all
```

```
    mesh = xyz          # mesh type is xyz scoring mesh
    x-type = 2          # x-mesh is linear given by xmin, xmax and nx
    nx = 200           # number of x-mesh points
    xmin = -1          # minimum value of x-mesh points
    xmax = 1           # maximum value of x-mesh points

    y-type = 1          # y-mesh is given by the below data
    ny = 1             # number of y-mesh points
    -0.5 0.5

    z-type = 2          # z-mesh is linear given by zmin, zmax and nz
    nz = 100           # number of z-mesh points
    zmin = -0.5        # minimum value of z-mesh points
    zmax = 1.5         # maximum value of z-mesh points

    t-type = 2          # t-mesh is linear given by tmin, tmax and nt
    nt = 2             # number of t-mesh points
    tmin = 0.0         # minimum value of t-mesh points
    tmax = 2.0 #5/1000 # maximum value of t-mesh points

    part = all
    e-type = 1          # e-mesh is given by the below data
    ne = 1             # number of e-mesh points
    0.0 100.0
    material = 2
    101 100
    unit = 2           # unit is [1/cm^2/MeV/source]s
    axis = xz          # axis of output
    file = track_xz_all.out # file name of output for the above axis
    factor = 1000.0
    title = track_xz_all
```

```
2d-type = 3
```

```

gshow = 1          # 0: no 1:bnd, 2:bnd+mat, 3:bnd+reg 4:bnd+lat
epsout = 1        # (D=0) generate eps file by ANGEL

[ T - T r a c k ] $xz-track photon
  mesh = xyz      # mesh type is xyz scoring mesh
  x-type = 2      # x-mesh is linear given by xmin, xmax and nx
    nx = 200      # number of x-mesh points
    xmin = -1     # minimum value of x-mesh points
    xmax = 1      # maximum value of x-mesh points

  y-type = 1      # y-mesh is given by the below data
    ny = 1        # number of y-mesh points
    -0.5 0.5
  z-type = 2      # z-mesh is linear given by zmin, zmax and nz
    nz = 100      # number of z-mesh points
    zmin = -0.5   # minimum value of z-mesh points
    zmax = 1.5    # maximum value of z-mesh points

  t-type = 2      # t-mesh is linear given by tmin, tmax and nt
    nt = 2        # number of t-mesh points
    tmin = 0.0    # minimum value of t-mesh points
    tmax = 2.0    #5/1000 # maximum value of t-mesh points

  part = photon
  e-type = 1      # e-mesh is given by the below data
    ne = 1        # number of e-mesh points
    0.0 100.0
    material = 2
    101 100
    unit = 2      # unit is [1/cm^2/MeV/source]s
    axis = xz     # axis of output
    file = track_xz_photon.out # file name of output for the above axis
  factor = 1000.0
  title = track_xz_photon

2d-type = 3
  gshow = 1      # 0: no 1:bnd, 2:bnd+mat, 3:bnd+reg 4:bnd+lat
  epsout = 1     # (D=0) generate eps file by ANGEL

[ T - T r a c k ] $xz-track electron
  mesh = xyz      # mesh type is xyz scoring mesh
  x-type = 2      # x-mesh is linear given by xmin, xmax and nx
    nx = 200      # number of x-mesh points
    xmin = -1     # minimum value of x-mesh points
    xmax = 1      # maximum value of x-mesh points

  y-type = 1      # y-mesh is given by the below data
    ny = 1        # number of y-mesh points
    -0.5 0.5
  z-type = 2      # z-mesh is linear given by zmin, zmax and nz
    nz = 100      # number of z-mesh points
    zmin = -0.5   # minimum value of z-mesh points
    zmax = 1.5    # maximum value of z-mesh points

```

```

t-type = 2          # t-mesh is linear given by tmin, tmax and nt
      nt = 2          # number of t-mesh points
      tmin = 0.0      # minimum value of t-mesh points
      tmax = 2.0      #5/1000          # maximum value of t-mesh points

      part = electron
e-type = 1          # e-mesh is given by the below data
      ne = 1          # number of e-mesh points
          0.0 100.0
      material = 2
          101 100
      unit = 2        # unit is [1/cm^2/MeV/source]s
      axis = xz       # axis of output
      file = track_xz_electron.out # file name of output for the above axis
      factor = 1000.0
      title = track_xz_electron

2d-type = 3
      gshow = 1      # 0: no 1:bnd, 2:bnd+mat, 3:bnd+reg 4:bnd+lat
      epsout = 1     # (D=0) generate eps file by ANGEL

```

[ E n d ]

以下体系コード：ファイル名 0GC.pht

[ C e 1 1 ]

\$SCINT

00001 101 -6.71 -1

\$SUBST

00002 102 -4.56 -2

\$AIR

01000 100 -0.00012 -100 +1 +2

\$Bhole

02000 -1 -200 +100

[ S u r f a c e ]

\$AIR

100 SPH 0.00 0.00 0.00 10.00

\$Bhole

200 SPH 0.00 0.00 0.00 10.001

```

1   BOX -0.5 -0.5 0.0 1 0 0 0 1 0 0 0
   c1
2   BOX -0.5 -0.5 c1 1 0 0 0 1 0 0 0
   0.0020

```

## 謝辞

本研究遂行と博士論文の執筆にあたり、指導教員である伊藤暁彦准教授には、研究室の一期生として、多くのご指導および助言を頂きましたことを、深く感謝申し上げます。学会参加や論文執筆、装置立ち上げや組み上げなど、幅広くそして貴重な経験を積むことができ、私の人生において大変貴重で充実し、楽しい期間となりました。

多々見純一教授には、本論文の審査に加え、セミナーや日常でのディスカッション、共同研究でご指導とご助言を頂きましたことを深く感謝申し上げます。松本真哉教授には、本論文の審査に加えて進路相談などご指導を頂きましたことを深く感謝申し上げます。荒牧賢治教授および松宮正彦教授には、本論文審査の審査過程でご指導を頂きましたことを深く感謝申し上げます。東北大学 黒澤俊介准教授には、放射線計測システム立ち上げや UVSOR における分光測定を始めとして、多くのご助言とご指導を頂きましたことを深く感謝申し上げます。横国大 南野彰宏准教授には、光計測システムの立ち上げにて、ご助言とご指導いただきましたことを深く感謝申し上げます。

本研究遂行にあたり、日本学術振興会の科学研究費助成事業および同 SCORE 事業、吉田科学技術財団の国際研究会派遣助成や、日本科学協会の笹川研究助成、株式会社リバネスにご支援いただきましたことを深く御礼申し上げます。X 線回折装置、電解放出型電子顕微鏡、蛍光分光光度計、ラマン分光光度計、集束イオンビーム加工装置および透過型電子顕微鏡による評価や組織観察におきまして、横浜国立大学機器分析センター職員の吉原氏、石原氏、近藤氏、金田女氏からご指導いただきましたことを御礼申し上げます。後方散乱電子回折による方位解析について、ファインセラミックセンターの木村貞一博士および横江大作様に御礼申し上げます。

学部時より博士課程後期において、学生生活を経済的に援助いただきました、双葉電子記念財団、帝人久村奨学会、日本証券奨学財団、埼玉県森づくり課本多静六博士奨学金の各奨学金事業に深く御礼申し上げます。また、研究室での議論や生活を通じて、支えてくださいました、研究室の先輩方や同期のメンバー、並びに後輩達に深く感謝申し上げます。以上に述べました方々に加えまして、ご氏名を挙げることを略させていただきます方々にも、心より厚くお礼申し上げます。

最後に、大学進学から博士課程後期修了に至る 9 年という長い期間において、学生生活を援助して頂きました、父の松本忠義と母の銀、姉の美香、美恵、秀美に深く感謝申し上げます。

松本 昭源