

無機結晶シンチレータ開発の近況

KEK 素粒子原子核研究所

小林 正明

masaaki.kobayashi@kek.jp

2002年7月4日

1. はじめに

高エネルギー実験の世界では、加速器のエネルギーやビーム強度が上がるに伴って、それに対応する高精度カロリメータを作るために、それまで以上の性能を持つ（すなわち、より重く、応答が速く、放射線損傷が小さい）結晶シンチレータの開発が精力的になされて来た感がある（典型的なシンチレータについては表1参照）。この十年間はCMS実験のためのPWOがそういう位置を占めてきた。当初BaF₂の改良、CeF₃の開発が追求されたが、目標に至らず1992年に日本、ロシアから同時に提案されたPWOが色々の開発研究の後に2000～2001年によく目標を達して確立した。その後PWOより重い次世代シンチレータの開発はまだ始まったばかりの段階である。歴史を区切るようなシンチレータはNaI:TI(1948)、BGO(1973)、GSO:Ce

(1983)、そしてPWO(1992)と続くので、次のシンチレータの発見（再発見も含めて）が近い将来かそれとも更に10年単位の後なのか、気になるところである。PWOより重いシンチレータの探索については最後（第6章）に簡単に触れる。

このような状況の中でPWOは中（低）エネルギー実験での利用や次世代PETに向けての開発努力がなされている。又中（低）エネルギー実験や最高性能のPETに向けた大光量の高精度シンチレータの開発、JHFなどで予定される大強度中性子ビームを用いての中性子解析を目標にした速い応答の中性子検出用シンチレータの探索、などを含めて広い範囲で開発がなされている。ここではそれらの内のいくつかを紹介したい。これらのほとんどの分野で日本の貢献は少ない。

表1 本稿に関係する主なシンチレータ

物理量	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (BGO)	PbWO ₄ (PWO)	Gd ₂ SiO ₅ :Ce (GSO:Ce)	Lu ₂ SiO ₅ :Ce (LSO:Ce)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Yb15% (YAG:Yb15%)	Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu (LBO:Cu)	NaI:TI	BaF ₂	CeF ₃
密度 (g/cm ³)	7.13	8.2	6.71	7.4	4.57	2.42	3.67	4.89	6.16
輻射長 X ₀ (cm)	1.12	0.92	1.38	1.14	3.5		2.59	2.03	1.66
減衰時定数 (ns)	300	~3/<40	30-60	40	<3(~40*)	<3	2.30	0.6/620	30
発光波長 (nm)	480	430	440	420	330 500	36.5	415	220/310	340-375
光量 NaI:TI=100	7-10	0.26/0.0 4	20	75	~2(~20*)	0.3	100	5/16	4-5
励起波長 (nm)	280	325	310, 350	375	260	240	290	---	295
屈折率 n	2.15	2.2	1.85	1.82	1.82		1.85	1.56	1.68
融点 (°C)	1050	930	1900	~2050		917	650	1350	1440
放射線耐性 (gray)	10 ²⁻³	>10 ⁴⁻⁵	10 ⁶	>10 ⁵			10	10 ³⁻⁴	10 ³⁻⁴

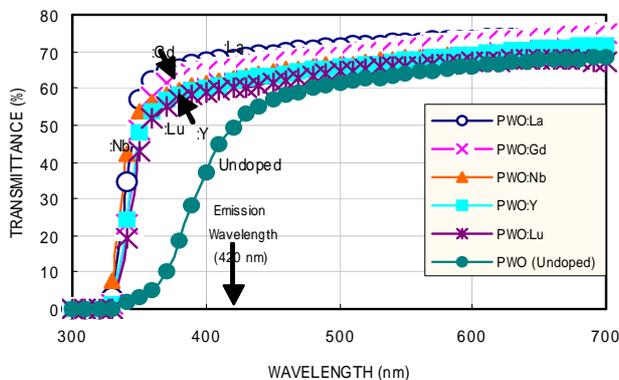
*) ~110K

2. タングステン酸鉛 ($PbWO_4$)

2.1 高エネルギー用の PWO

$PbWO_4$ (PWO) は種々のタングステン酸塩の一つとして古くから知られていたが $CdWO_4$ (CWO) とは対照的に室温では発光はほとんど ($NaI : Tl$ の 0.5% 程度の光量に) クエンチしているため、実用化の観点からは注目されなかった。しかし重いこと、応答が速いことから 1992 年頃に高エネルギー用に再発見され、日本、ロシア、中国などで精力的に開発が進められた。融点は $930^\circ C$ 程度で原材料も比較的安価であり当初はもっと早く確立するのではと期待されたが、薄黄色の着色やそれと結びついた放射線耐性の低さ、(透過率が良くないために長い結晶での) 光量の減少、非常に遅い減衰 (10ms オーダー) の存在といった困難が数年にわたって続いた。遅い減衰は Mo などの不純物の存在によるので、日本の高純度原材料ではほとんど見られなくなったが着色は残った。CMS でも不安を隠しきれない雰囲気だったが 3 年ほど前に日本での研究から稀土類の 3 価イオン ($RE^{3+} = La^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}$ など) を ~ 100 atomic ppm (at. ppm) 程度の少量添加することで上記の困難が劇的に除かれることが発見され [1] 急速に PWO は確立した (図 1 参照)。

改良の機構として考えられている一説は次のようである。 PWO の結晶生成途中で蒸気圧の関係から融点が高い PbO や Pb が蒸発しやすく Pb 欠陥 (V_{Pb}) が生じる (O は雰囲気から補給され得る)。結晶全体の電荷バランスを回復するために Pb^{3+} や O^- が生じて、これらが着色の原因になる。 Pb^{2+} サイトに La^{3+} が入ると二つの効果が考えられる。第一には電荷補償が働くので Pb^{3+} や O^- の生成が減ると期待できる。第二に La^{3+} は (本来結晶内を自由に動き回って悪影響をもたらす可能性がある) V_{Pb} をその周りに電気的に引きつけて動けないようにする、これが改良をもた



らすと考えられる。 RE^{3+} 以外にも 4 価イオン (Th^{4+}) が同じ様な改良を与えること、5 価イオン (Nb^{5+}) もまた W^{6+} サイトに入って類似の改良を与えることが分かってきた。

大型結晶の製法は日本とロシアで確立しているが、CMS カロリメータ用の PWO 結晶の量産は (価格の点で) ロシアで始まっていて Y^{3+} と Nb^{5+} の二重添加を選んでいる。ロシアと日本は回転引き上げ法 (チョクラルスキ法) で結晶を生成している。中国 (上海珪酸塩研究所) は歴史的な理由からつば引き下げ法 (ブリッジマン法) をとっているが、現在まだ問題が残っているように見える。

2.2 中 (低) エネルギー実験およびポジトロン CT (PET) 用の PWO の開発

高エネルギーとの違いは出来るだけ大光量が要求されること、これと引き替えに時間的応答はある程度ゆるめることも可能ということだろう。個々の利用での要求は異なるだろうが典型的には PET に向けた以下のような要求に代表されるのではないか。

- (1) 光量を現在の 2 倍以上 (出来れば 3 ~ 4 倍)。
- (2) 減衰は高エネルギー用と同じく速い成分 (時定数 2 ~ 3 ns が中心だが 50 ~ 200 ns 成分の共存も許容)。

PET の性能を決める要素は二つある。

- (a) 診断部位に入れた $^{11}C, ^{13}N, ^{15}O, ^{18}F$ などから出る陽電子の消滅 $e^+e^- \rightarrow \gamma\gamma$ をバックグラウンドから区別する能力: ガンマ線エネルギー (511 keV) と同時性 (コインシデンス) によって区別するが、前者の分解能は光量によって、後者の分解能は主にシンチレーションの速さによって決まる。
- (b) シンチレータの空間分解能 (重い程よい)。

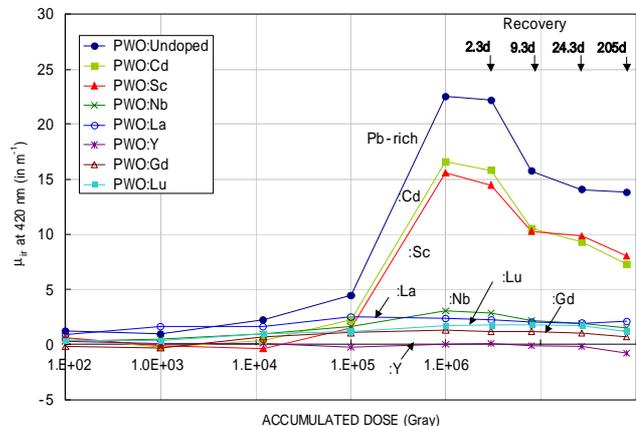


図 1 PWO の透過率 (上) 放射線耐性 (下) の 3 + イオン添加による改良

放射線損傷は照射に起因する試料 (厚さ d) の透過率 (T) の照射前の値 T_0 からの劣化を induced absorption coefficient $\mu_{ir} = (1/d) \ln(T_0/T)$ で与えている。

PET の重要性から次世代 PET の開発努力が世界的に展開されているが開発には二つの方向がある。一つの方向は最高精度の PET を目指すもので $GSO:Ce$, $LSO:Ce$ などの高精度シンチレータを使う[2]。現在の商用 PET は BGO を用いていて典型的には 104 個程度の小結晶 ($\sim 5 \times 5 \times 30 \text{ mm}^3$) を円筒内面に一段に並べて PMT に直結している。次世代 PET の試験機が米国 ($GSO:Ce$ を用いる通称 GPET) や欧州 ($LSO:Ce$ を用いる HRRT) と並んで日本では放医研を中心に開発されつつある[2]。この試験機は $GSO:Ce$ を用い、空間分解能を上げるために深さ方向の位置 (DOI, Depth of Interaction) の測定を特徴とする。結晶の最小単位は $2.9 \times 2.9 \times 7.5 \text{ mm}^3$ で深さ方向に四段つないで 30 mm の長さにして、DOI (四段の内の何段目か) を判定する (図 2)。このためには $GSO:Ce$ の減衰時定数が Ce 濃度に依存することを利用して、一、三段目の Ce は 0.5 at.% ($\sim 60 \text{ ns}$)、二、四段目は 1.5 at.% ($\sim 35 \text{ ns}$) として、減衰の速さを zero-crossing discriminator など で判定する。高価なため設置できる医療機関は限られるだろう。

もう一つは広範な医療機関に設置出来る PET を目指すもので、現在の商用 PET (BGO を用いる) より安価で性

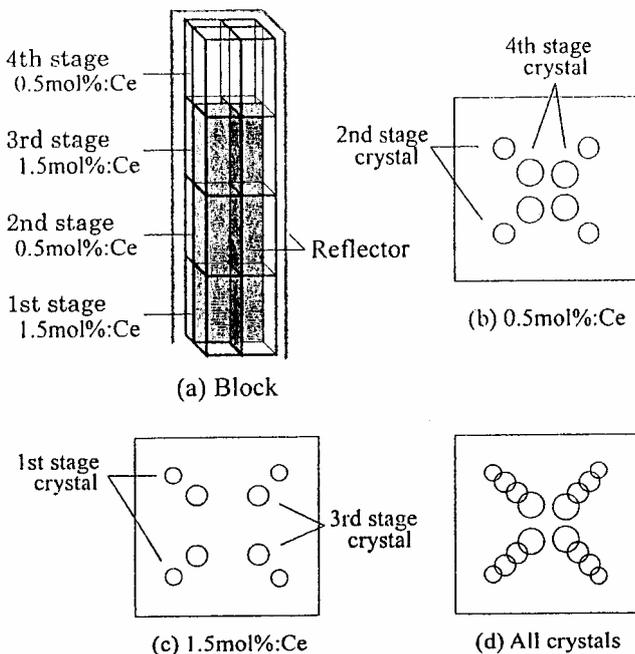


図 2 次世代 PET 試験機 (放医研) で採用されようとしている DOI 測定法

二行二列四段に並べた $GSO:Ce$ 結晶 (全長 30 mm) が PSPMT での読み出しの最小単位になっている。一、三段目と二、四段目を波形の減衰速さの違いで分離し、同じ速さの一段目と三段目などは結晶間のグリースや反射材の配置によって PMT 上の位置の違いに変えて区別する。これにより深さを 7.5 mm の精度で測定する。

能はそれを凌ぐことを目指している。PWO は、もし上記の要求 (1), (2) が満たされるならば、このような PET に使えると期待されている。日本ではこの方向の研究を二、三年前から精力的に行っている (古河、KEK など)。最近この要求を満たす二つの候補 (Mo, Cd, Sb の三種のイオンの少量添加、および無添加でアニーリングを最適化) が見い出された。図 3 にゲート幅を横軸にプロットした光量を示す。両者ともに放射線にも強い (105 gray , $1 \text{ gray} = 100 \text{ rad}$)。できれば、さらに光量を増やしたいところである。

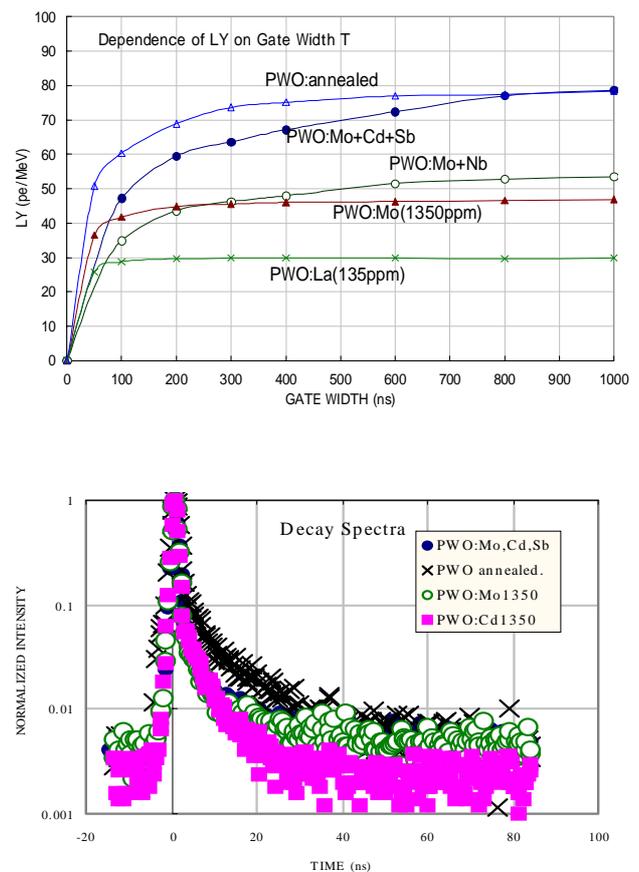


図 3 PET 用に開発中の PWO の光量 (上) と decay (下)

2.3 PWO チェレンコフ放射体

PWO シンチレータ開発研究の中から、 $RE^{3+} = La^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}$ などの稀土類 3 価イオンを多量 ($1 \sim 10 \text{ mol\%}$ 程度) 添加すると、シンチレーションはほとんど完全にクエンチして高性能 (重く、透明で、放射線に強い) チェレンコフ放射体ができることを発見した。添加量による光量の変化を図 4 に示す。添加量を調節するとシンチレーションとチェレンコフの光量比を 0 ~ 10 の間の任意の値に決めることもできる。

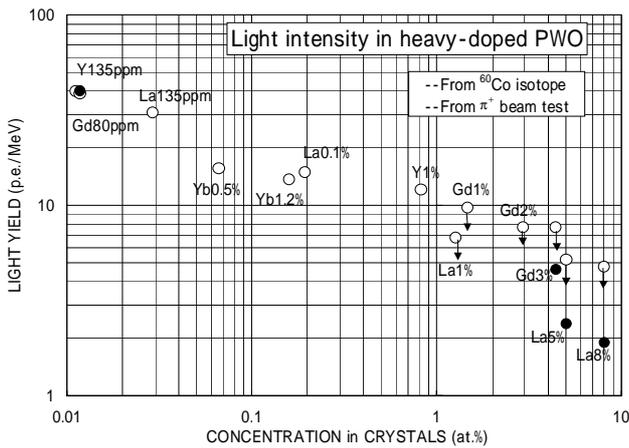


図4 PWO チェレンコフ放射体の光量

3. 高精度シンチレータ ($GSO:Ce$, $LSO:Ce$, $LYSO:Ce$ など)

高精度の中(低)エネルギー原子核実験、高精度 PET や XCT などを目指す広い分野で、大光量、速い応答、重い、放射線損傷が小さいといったすべての点で優れたシンチレータがいつも求められて来た。 $NaI:TI$ 、次いで BGO がその典型であったが、その後に発見されたのが $GSO:Ce$ ($Gd_2SO_3:Ce$) といえる。重さ (6.71g/cm^3 , $1X_0 = 1.38\text{cm}$)、光量 ($NaI:TI$ の 20%)、応答速度 ($30 \sim 60\text{ns}$)、放射線耐性 ($> 10^5\text{gray}$) とともにバランスのとれた高性能シンチレータだが、やや遅い立ち上がり ($10 \sim 20\text{ns}$)、放射線に対する positive-hysteresis (照射によって光量が増加する性質)、強い劈開性といった問題 [3] がある (図 5)。

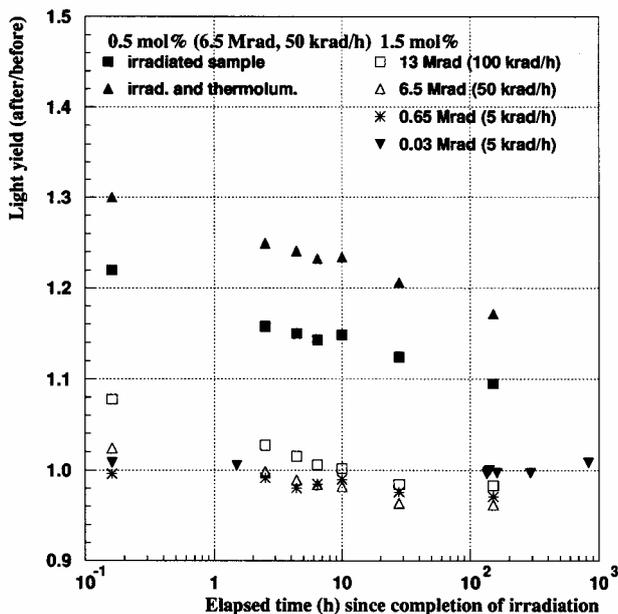


図5 $GSO:Ce$ の立ち上がりと positive-hysteresis [3]

これらの問題点の解決とともに、数年来 GSO と同様に Ce^{3+} イオンからの速いシンチレーションを与える別の酸化シンチレータの開発が精力的になされて来た。 $GSO:Ce$ 自体の改良については、残念ながら結晶生成を担当した会社にこれまで種々の試料を作る余力がなかったが、昨年からやっと改良の鍵を探る目的で Mg^{2+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} イオンの添加がもたらす変化の研究が始まっている (日立化成、放医研、KEK など)。最近のテストではこれらの添加による影響は小さく、逆に $GSO:Ce$ の発光特性の安定性を示す結果になっている。 GSO 近辺では主に $LSO:Ce$ 、 $LuAP:Ce$ が開発されて来た。

$LSO:Ce$ ($Lu_2SiO_5:Ce$) は重さ (7.4g/cm^3 , $1X_0 = 1.14\text{cm}$)、光量 ($NaI:TI$ の 70%)、応答速度 (40ns)、放射線耐性 ($> 10^5\text{gray}$) において $GSO:Ce$ より数値的には優れている。しかし、まだ理由は解明できていないが、均一性が不十分である。そのためエネルギー分解能が悪い (663keV の γ 線に対して FWHM は $GSO:Ce$ で 8.3%、 $LSO:Ce$ では 11% 程度)。他にも Lu が高価なこと、 ^{176}Lu (natural abundance = 2.61%) の β 崩壊 ($LSO1\text{g}$ 当たり 78Bq) による自然放射能の存在といった事情があり、個々の利用形態によっては問題になるかも知れない。

$YAP:Ce$ ($YAlO_3:Ce$) は重さ (5.35g/cm^3 , $1X_0 = 2.76\text{cm}$) がやや小さいが、光量は $NaI:TI$ の 40% と大きく、応答速度 (28ns) も速く、放射線耐性 ($> 10^3\text{gray}$) も悪くなく、機械的にも取り扱いやすく、素材として確立している。やや軽いこと他に、大きい結晶は得難い (成長時に軸がゆがむ) が利用対象をうまく考えると優れたシンチレータといえる。 Ce^{3+} の発光波長が多くの場合 $420 \sim 460\text{nm}$ 辺りなのと比較して、 $YAP:Ce$ では UV (300nm 近く、pure CsI と同じ辺り) であり、たとえば波長変換を伴うプラスチックシンチレータ (ファイバー) 読み出しに適するなどの特徴も持っている。

$LuAP:Ce$ ($LuAlO_3:Ce$) は重さ (8.34g/cm^3 , $1X_0 = 1.08\text{cm}$)、光量 ($NaI:TI$ の 20%)、応答速度 ($\sim 20\text{ns}$) と BGO よりも重く、 GSO 、 LSO よりも数値的には優れていて、数年前に提案された時は期待が大きかった。しかし性能が報告ごとにばらついていて、製法が確立していない。遅い成分 ($\sim \text{ms}$) が共存しているとの報告もあり、まだ実用品を安定に供する段階には至っていない。

こうした状況の中で LSO や $LuAP$ の持つ優位さと、 GSO 、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $YAP:Ce$ といった (性能が最高ではないが安定して得られる) 既存のシンチレータの混晶が試みられている。 $LGSO:Ce$ ($LSO:Ce$ と $GSO:Ce$ の混晶)、 $LYSO:Ce$ ($LSO:Ce$ と $Y_2SiO_5:Ce$ の混晶)、 $LuAP:Ce$ と $YAP:Ce$ の混晶などである。しかし、たとえば $LGSO$ ($LSO:GSO \sim 9:1$) では GSO の持つ遅い立ち上がりが解

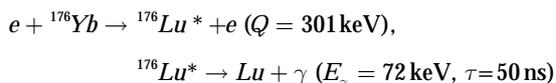
決され光量も GSO より大きい、エネルギー分解能は $GSO:Ce$ に及ばないなど画期的な改善には至っていない。

上述のように、この分野は広く開発や改良の努力がなされて来た。 Ce^{3+} の発光を得るのに silicates 以外の色々のホストの可能性も研究されてきた[4]。しかし、borates (結晶生成が容易でない)、tantalates(重い光量が小さい)、fluorides (光量がそれ程大きくない)、sulfides、chlorides や bromides(共に軽い、潮解性がある)などの難点があり、これという著しい成果はまだである。中(低)エネルギー実験で実用化の観点(性能以外に結晶の大きさ、量、価格など)からは、確立しているのは $GSO:Ce$ であり、このシンチレータの改良(最初に述べた問題点:遅い立ち上がり、劈開性、positive-hysteresis など)が、新しいシンチレータの開発と並んで重要である。

4. (ニュートリノ検出用の) Yb を含むシンチレータ

太陽ニュートリノのフラックス強度が予言値より有意に小さいこと、およびそれを説明するニュートリノ振動仮説は現在の高エネルギー物理学のトピックスの一つである[5]。SK や SNO で測定されて来たのは主に 8B ニュートリノの連続スペクトルだが、エネルギー分解能がよい結晶シンチレータでの測定が可能になれば、 pp や 8B の連続スペクトル以外に 7Be や pep の単色ニュートリノスペクトルも測定できる。標的と測定器を兼ねる場合の一例として、inverse beta decay の断面積が大きく、かつ終状態の原子核(励起状態)が低い状態への遷移時に放出するガンマ線との coincidence を利用してバックグラウンドを減らせる原子核(${}^{176}Yb$, ${}^{160}Gd$, ${}^{82}Se$ など)を多量に含むシンチレータがある。原理や問題点などについては R. S. Raghavan の提案[6]や中畑、鈴木氏の解説[5]を参照して頂きたい。

中畑氏達によって研究されて来た $GSO:Ce$ は、 ${}^{160}Gd$ を多量に含むのでシンチレータ中の放射性元素不純物によるバックグラウンドが最大の問題である。バックグラウンドの影響はガンマ遷移のエネルギーや速さ、シンチレータの光量などに依存するので、 ${}^{160}Gd$ や ${}^{176}Yb$ などを多量に含む高性能(大光量、速い減衰)のシンチレータが求められてきた。 Yb の場合を例に取ると



の $e(Q = 301 \text{ keV})$, $\gamma(E_\gamma = 72 \text{ keV}, \tau = 50 \text{ ns})$ を coincidence で測定する。状況は Gd の場合とあまり変わらない。 $pp(< 300 \text{ keV})$, ${}^7Be(600 \sim 800 \text{ keV})$ 起源のニュートリノを $\sim 100 \text{ events/year}$ 程度観測出来るためには Yb (${}^{176}Yb$ を 12.6% 含有)を $\sim 10 \text{ tons}$ 必要とする。

Yb を大量に含む速い応答のシンチレータは当初難しいと考えられていた。というのは、速い ($< 50 \text{ ns}$) 応答を得るには Ce^{3+} の発光が最適であり、大光量を得るには経験的に酸化物シンチレータが適している。ところが酸化物結晶中での Yb^{3+} (多くの場合 Yb は 3+ 状態で存在する)は Ce^{3+} の発光をクエンチしてしまうことが知られている。 Yb は 2+, 3+ 状態が可能のために、 Yb^{3+} が Yb^{2+} に還元されるとともに Ce^{3+} が Ce^{4+} に酸化されて速い発光がなくなる ($Ce^{3+} + Yb^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + Yb^{2+}$)。しかし最近 Yb^{3+} の charge transfer luminescence (CTL) が再発見されて注目された[7,8]。Luminescence には $NaI:Tl$, BGO , $GSO:Ce$ などで最もよく知られている単純な exciton luminescence、 BaF_2 などの応答が速く UV 波長のシンチレーションで知られている core-valence luminescence の他に、三番目として charge transfer luminescence がある。これは今の場合 Yb^{3+} (結晶の中で普段存在する)からの励起やイオン化によって上のエネルギー準位に上がった電子が、 Yb^{2+} の励起準位が適当な位置にあるためにそこに行き、そこから Yb^{3+} の基底状態に遷移するときに出す発光であり、exciton luminescence の一種である(図6参照)。

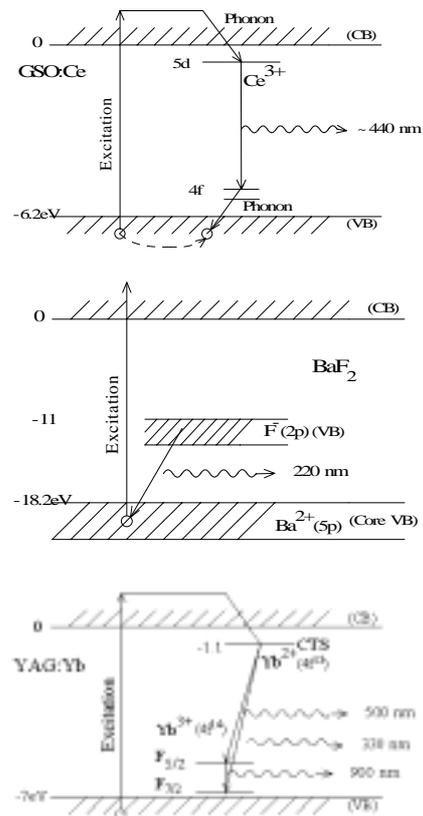


図6 Luminescence の種類

- 上: Exciton luminescence (例 $GSO:Ce^{3+}$)
- 中: Core-valence luminescence (例 BaF_2)
- 下: Charge transfer luminescence (例 $YAG:Yb^{3+}$)

この発光は応答が速く、発光波長は 330 nm と 500 nm 辺りにある (図 7)。表 2 に示すようないくつかのシンチレータが調べられて来たが、典型的な酸化物 $YAG:Yb$ では $Yb \sim 15\%$ 辺りで光量は最大になる。しかし室温での光量は $NaI:TI$ の $\sim 0.5\%$ ($\sim PWO$ 並み) とクエンチしていて減衰時定数は $\sim 1ns$ と速い。温度を下げると光量は増えて $\sim 100K$ で最大になり (約 50 倍) 減衰時定数は増加するがそれでも 40 ns に留まっていて有望である (図 8)。

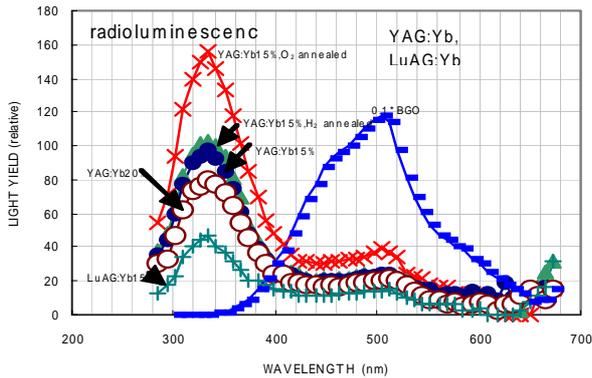


図 7 $YAG:Yb$ の radioluminescence スペクトル

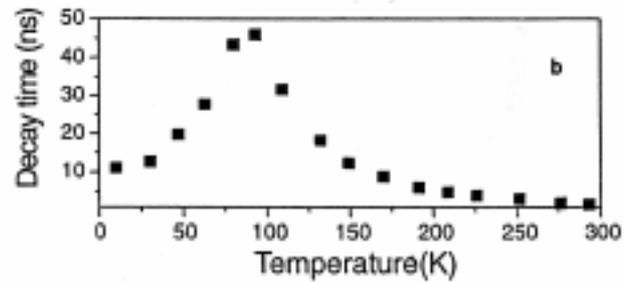
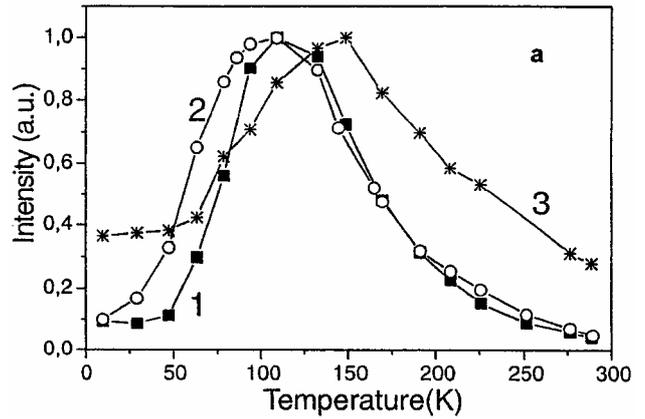


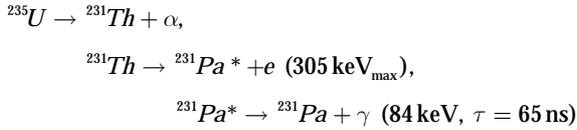
図 8 $YAG:Yb$ の光量の (a: 上) 温度依存性と (b: 下) decay の温度依存性 [8]

表 2 Yb を含むいくつかのシンチレータの室温での性質: Yb 量は atomic% 単位

([10]や KEK などでの測定結果から)

		密度 (g/cm^3)	輻射距離 X_0 (cm)	光量 ($BGO = 100$)	減衰時定数 τ (ns)
$YAG:Yb(15\%)$	$Y_3Al_5O_{12}:Yb$	4.86	2.57	5	6.7
$YAG:Yb(50\%)$		5.57	2.12	5.4	4.8
$YbAG$		6.62	1.5	4.4	5.8
$LuAG:Yb(15\%)$				2.5	
$YGG:Yb(2\%)$	$Y_3Ga_5O_{12}:Yb$			24.8	28.5
$YGG:Yb(15\%)$				4.5	34.8
$YbGG$	$Yb_3Ga_5O_{12}$	7.74	1.27	5.5	28.8
$YAP:Yb(8\%)$	$YAlO_3:Yb$	5.78	2.27	7.3	
$YbAP$	$YbAlO_3$	8.24	1.11		
$YbGP$	$YbGaO_3$	8.99	1.02		
$LaYbO_3$		8.16	1.02	1.6	6.4

しかし太陽ニュートリノ検出器として実用化するには解決すべき問題が小さくない。主なバックグラウンドは time correlated background、



だろうが、それを減らすために結晶中の U (${}^{235}\text{U}$ を 0.72% 含む) を 10^{-15} gU/g に減らすことが必要で、この要求は $GSO:Ce$ の場合と定量的にも似ている。普通結晶生成での不純物は ppb (10^{-9}) 程度に減らせるので原材料中の U が含む ${}^{235}\text{U}$ を 10^{-6} 倍あらかじめ減らせればよい。目下検討されている方法は多段階での希釈 (multistage dilution) で、結晶材料中の U を ppb 程度に純化しては ${}^{238}\text{U}$ (10^{-6} 程度に純化したものを使う) を加えて再度 ppb 程度まで純化するという工程を何度も繰り返す。最初は natural abundance $\eta_0 = 0.72\%$ あるとして毎回残留 U の量の 10 倍の量の (10^{-6} に) 純化した U を加えることを繰り返すと 5 回で目標に達する。世界では Yb を溶かした液体シンチレータを用いる LENS 計画 [9] があるが、この場合も 10^{-15} gU/g を multistage dilution で実現することを考えている。

Yb の CTL に基づくシンチレータはニュートリノ検出器用に再発見された形だが、ニュートリノ検出器の成否によらず、今後速いシンチレータの一つの可能性として開発が継続するのではないと思われる。

5. その他のいくつかのシンチレータ

5.1 熱中性子検出用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}^+$ ($\text{LBO}:\text{Cu}^+$)

X 線解析では得られない情報が得られる中性子線解析への期待が増加してきている。大強度中性子ビームが JHF 計画などで利用できる予定なのと、DNA などバイオ分野で精密な構造解析が重要なことなどが一つの契機になっているのだろう。中性子検出器には高い検出効率、 γ 線への感度が小さいこと、高い位置分解能、高い時間分解能が必要である。しかし現在利用出来る熱中性子検出器では性能、特に時間分解能 (速い応答) は不十分である。代表的な検出器の一つであるガスカウンター (BF_3 , ${}^3\text{He}$ など) は計数率に限界がある。他の一つは $\text{ZnS}:\text{Ag} + \text{LiF}$ シンチレータだが、光量は大きい ($> \text{NaI}:\text{Tl}$) が応答速度は遅い ($\sim 10 \mu\text{s}$)、大きい単結晶を作れないといった問題がある。

速い応答をする熱中性子検出用シンチレータとして Cu^+ 添加 lithium tetraborate $\text{LBO}:\text{Cu}$ の開発が二年程前から日本で始まっている (湘南工大、KEK、理研、第一機電などで)。LBO は中性子の検出効率が高く (B , Li を含む、

$\sigma({}^6\text{Li} + n \rightarrow \alpha + {}^3\text{H}) \sim 770\text{b}$,
 $\sigma({}^{10}\text{B} + n \rightarrow \alpha + {}^7\text{Li}) \sim 3700\text{b}$)、ガンマ線の検出効率が低い (Z が小さい) ので成功すれば理想的である。図 9 に示すように発光波長は 360 nm (Cu^+ の発光) にピークがあり、室温では thermal quenching の結果、光量は小さい ($\sim \text{PWO}$ 程度) が応答は早い ($2 \sim 3 \text{ ns}$ 程度)。無添加の LBO は表面弾性波素子や TLD 素子に広く使われていて、大きい単結晶を作る技術が存在する。現在 Cu^+ 添加量の最適化、光量を増やす可能性、読み出し方法などが研究されている。 Cu^+ の代わりに Ce^{3+} を添加しても速い発光が得られない。UV 光励起で直接 Ce^{3+} を励起すると強い Ce^{3+} 発光が見られるので、中性子やガンマ線ではホストのイオン (Li^+ , B^+ など) から Ce^{3+} への energy transfer がほとんど起きていないだろう。

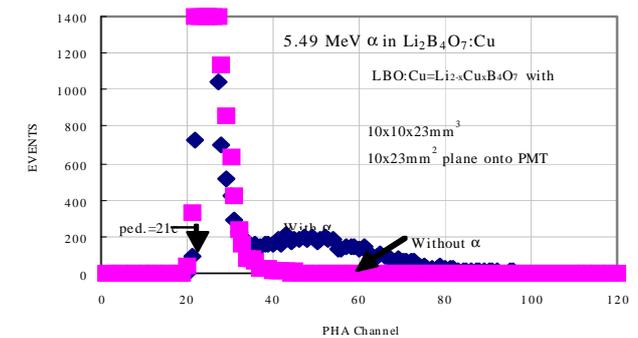
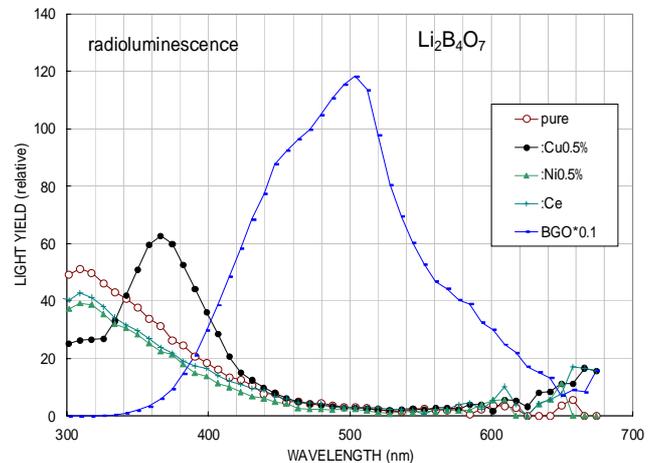


図 9 LBO の (上) radioluminescence と (下) アルファ線スペクトル

5.2 放射線に強い石英ガラスシンチファイバー

シンチファイバーにはほとんどプラスチックシンチレータが使われてきたが、 $\sim 10^4 \text{ gray}$ で信号が大きく減衰する。しかし放射線に強いシンチファイバーが現れれば、加速器、原子炉など放射線の強い場所での計測や長期モニターに力を発揮することが期待できる。KEK の加速器でも、リング

に沿ってビームロスを種々の方式で常時モニターして、ビームロスの原因の究明や対策を講ずるのに役立っているが、それらの研究にも使える可能性がある[11]。石英ガラスが放射線に強く UV まで透明なことや、プラスチックシンチレータに比較して(二倍以上重いので)ガンマ線の検出効率が大きいことを利用する目的で Ce^{3+} を添加した石英ガラスファイバーが二、三年前から開発されてきた(日立化成、イタリア)。これは単結晶ではなく sol-gel 法による多結晶で $\sim 1050^\circ\text{C}$ で固化させる。未だ実用には至っていないが、分かって来たことは(1) Ce^{3+} 0.1 モル%程度で *PWO* 程度 ($NaI:TI$ の 0.1~1%) の大きな光量で、(2) 発光波長は 465 nm 辺りにピークがあり、(3) 応答の減衰時定数は $\sim 50\text{ns}$ であることなどである(図 10) [12]。

5.3 Fast near-band-edge scintillation from wide-bandgap semiconductors

Si や *Ge* に比べバンドギャップが大きく $2 \sim 4\text{eV}$ 程度の半導体が可視領域に(紫外、赤外も含めて) luminescence を与えることは以前から知られていたが、最近新たに注目を浴びている。室温での光量が大きくなくても減衰が速いシンチレータへの要求が強くなっているためだろう。多くの exciton luminescence では励起した電子は発光する添加物イオンの準位まで移動してから発光するが、今考えている半導体ではギャップエネルギーが可視領域の波長に近く、その過程を経ずに直接 exciton recombination が起こるために(許容遷移の場合には)速いと期待できる。SCINT2001 国際会議での Derenzo 達[13]の報告では、次のような結果が得られている(表 3 参照)。

- 1) 不純物濃度が低いので non-radiative transitions が抑制されている。
- 2) 速い(許容遷移の場合)。
- 3) 低温では光量が(室温での) *BGO* 程度ある。

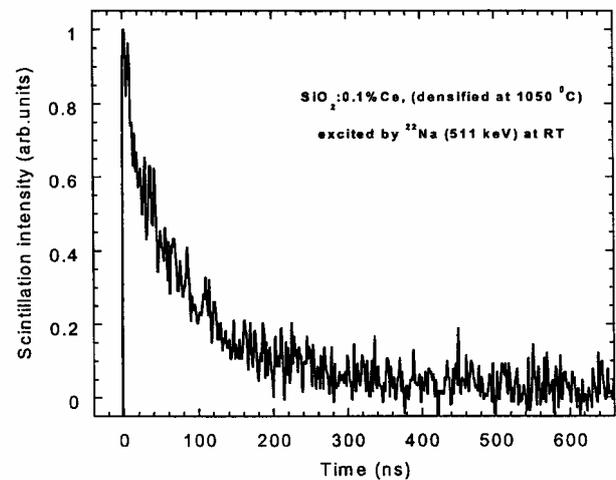
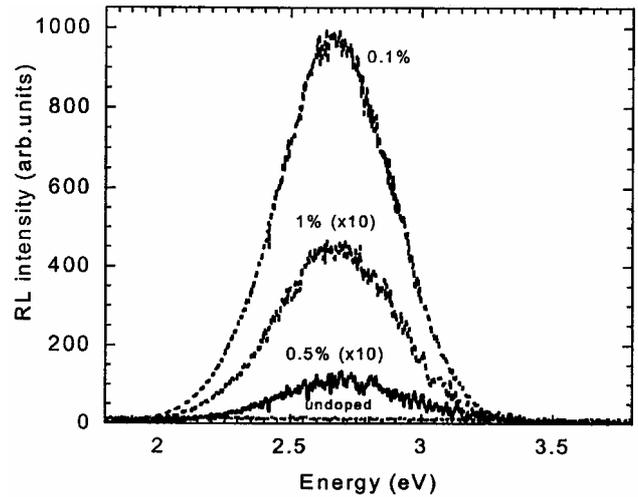


図 10 石英ガラスシンチファイバーの光量(上)と decay (下) [12]

- 4) 室温ではクエンチしているが、低温での改善が著しくはないので thermal quenching ではなく impurities によるのではないかとすれば改良出来る筈)。

しかし密度が *BGO* や *PWO* に比べてやや小さく、利用分野を選ぶ必要がある。

表 3 Fast near-band-edge scintillation from wide-bandgap semiconductors

	密度 (g/cm^3)	Bandgap (eV)	発光波長 (nm)	~ 12 K		~ 293 K	
				光量*	τ_d (ns)	光量*	τ_d (ns)
<i>CuI</i>	5.67	3.1	420	0.3	0.08	0.02	0.08
<i>HgI₂</i>	6.28	2.37	540	1.6	0.7	<0.03	<0.2
<i>PbI₂</i>	6.16	2.55	500	0.40	0.22	<0.015	<0.06
<i>ZnO:Ga</i>	5.61	3.44	360	2.0	0.17	0.15	0.09
<i>CdS:In</i>	4.83	2.58	520	0.13	0.08	0.001	0.07

* 光量は *BGO* (室温) = 1 の単位

6. さらに重いシンチレータの探索

ガンマ線や X 線の精密測定にはシンチレータが重いこと（輻射距離が小さいこと、実効原子番号が大きいこと）が重要で、このことは直接的には位置の精度を向上させ間接的にはエネルギー精度や検出効率を向上させ得る。高エネルギー実験用では *PWO*（密度 8.28 g/cm^3 ）、中（低）エネルギー実験や医療診断用では *GSO:Ce*（ 6.71 g/cm^3 ）、*LSO:Ce*（ 7.4 g/cm^3 ）が最も重いシンチレータとして確立ないし確立に近づいている。後者の目的では *LuAP:Ce*（ 8.34 g/cm^3 ）がより重いシンチレータとして確立を期待されている。

これらより更に重いシンチレータの開発はまだ大きい成果はないが重要であろう。重いホストとしては稀土類イオンのタンタル酸塩（tantalates）、酸化物（oxides）などが典型例だが、着色があるもの（ Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ など）、原材料の酸化物の融点に大差があって結晶が作り難いもの（ $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ など）を当面除いて、典型的な候補のいくつかを表 4 に示す。この数年の開発は主に *Lu* や *Gd* などの tantalates や oxides で X 線検出用の薄い単結晶、多結晶から始まっている。 Eu^{3+} イオンを添加して室温で $612 \sim 615 \text{ nm}$ の波長領域で *BGO* に匹敵する光量を得ることなどに成功している [14]。Tantalates には LuTaO_4 , BiTaO_4 , YbTaO_4 など高温相、低温相の間に相転移があるものも多く、これらで大きい単結晶を作るとは困難だろうが多結晶（セラミクス）は難しくない。XCT には既に $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr,Ce}$ （密度 7.34 g/cm^3 ）が実用化しているので、これらの分野ではセラミクスとして有望だろう。PET でも結晶素子の寸法は小さく、重くなると更に小さく出来るのでセラミクスでの実用も考えられる。高エネルギー実験用には長い結晶が必要なので単結晶が望ましく、候補は限られてくるが光量は小さくてもよいという点は有利である。酸化物には Yb_2O_3 , HfO_2 に見られるように融点が高いものが少なくなく、その場合は技術的に容易ではなさそうで

ある。実用の見通しは先のことなので、開発研究のための試作を引き受けてくれる会社が我が国には少なく、開発の上での困難になっている。

7. まとめ

1) 高エネルギー用の *PWO* シンチレータの開発は目標を達して一応終了した。 ^{3+}RE （ La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} ）や $4+$ イオン（ Th^{4+} ）の少量（ 100 at.ppm 程度）の添加が成功した。添加量を $1 \sim 10$ モル%程度まで増やすとシンチレーションはほとんど完全にクエンチして、重く放射線に強いチェレンコフ放射体が得られる。

2) 安価で全国に設置出来る PET 用に *PWO* の光量の増加が追求されている。二、三の有望な処方箋が見つまっている。

3) 高精度 PET、XCT や中高エネルギー実験用のシンチレータとして *GSO:Ce*, *LSO:Ce*, *LGSO:Ce*, *YLSO:Ce*, *LuAP:Ce*, *YAP:Ce* などの改良の努力が続いている。

4) 太陽ニュートリノ検出用に Yb^{3+} の charge transfer luminescence に基づくシンチレータが注目を浴びている。*YAG:Yb* では発光波長 $\sim 330 \text{ nm}$ 、光量は $\text{Yb} \sim 15 \text{ at.}\%$ 辺りで最大になる。光量は室温で *NaI:Tl* の $\sim 0.5\%$ （ $\sim \text{PWO}$ ）にクエンチしていて、減衰は速い（ $\tau \sim 1 \text{ ns}$ ）。 $\sim 100 \text{ K}$ で光量は最大（ ~ 50 倍）になり減衰も $\tau \sim 40 \text{ ns}$ と速い。

5) 熱中性子検出用に *LBO:Cu⁺* の開発がされて来た。光量は *PWO* 程度で小さく、波長は $\sim 360 \text{ nm}$ （ Cu^+ の発光）にピークがあり、応答は速い（thermal quenching の結果）。光量を増やせるとよい。

表 4 Superheavy scintillators 開発のためのホストの典型例 [14-16]

	密度 (g/cm^3)	融点 MP ($^{\circ}\text{C}$)	光量 (<i>BGO</i> = 100)	発光波長 (nm)	減衰時定数 (ns)	備考
<i>LuTaO₄</i>	9.81	~ 1300				低温相
<i>Lu₃TaO₇</i>	9.49					
<i>YbTaO₄</i>	9.45					低温相
<i>BiTaO₄</i>	9.1	~ 995				高温相
<i>GdTaO₄</i>	8.42	2050				
<i>Lu₂O₃</i>	9.42	2490	1.8		<50	
<i>Lu₂O₂S</i>	8.9					
<i>HfO₂</i>	9.68	2774	11			
<i>Yb₂O₃</i>	9.2	2435	~ 0.6	350	<1	

6) Ce^{3+} を添加した石英ガラスファイバーの開発が日本、イタリアでなされている。Sol-gel 法を用い $\sim 1050^{\circ}C$ で固化させる。 Ce^{3+} 0.1 モル%程度で光量が大きく、発光波長 $\sim 465\text{ nm}$ で減衰は $\tau \sim 50\text{ ns}$ と速い。

7) Fast near-band-edge scintillation from wide-bandgap semiconductors (CuI, HgI_2, PbI_2 など) が新しい速いシンチレータ群の可能性として研究されている。室温では光量がクエンチしているが、thermal quenching ではなく impurities によるのではないかとすれば、改良できる筈である。

8) PWO (密度 8.2 g/cm^3) や $LSO:Ce$ (7.4 g/cm^3) より重い次世代シンチレータの開発はまだ始まりの段階だが、密度 $8 \sim 10\text{ g/cm}^3$ を持つ稀土類の tantalates や oxides がホスト結晶として研究されている。

参考文献

- [1] M. Kobayashi *et al.*, Nucl. Instr. Meth. **A434**(1999)412.
- [2] 次世代 PET 装置開発班会議プロシーディング 2002/2/5, KEK.
- [3] M. Tanaka *et al.*, Nucl. Instr. Meth. **A404**(1998)283.
- [4] C. Pedrini, *Ce-based and Ce-doped fluorescent and scintillating materials*, Proc. SCINT99, Moscow, 1999, p.89.
- [5] 中畑雅行、鈴木洋一郎：太陽ニュートリノ観測の新時代 高エネルギーニューズ **20**(2001)53.
- [6] R. S. Raghavan, Phys. Rev. Letters **78**(97)3618.
- [7] L. van Pieterse *et al.*, J. Lum. **91**(2000)177.
- [8] N. Guerassimova *et al.*, Chem. Phys. Lett. **339**(2001)197.
- [9] M. Cribier, Nucl. Phys. **B87**(2000)195.
- [10] N. Guerassimova *et al.*, *Charge transfer luminescence and spectroscopic properties of Yb^{3+} in Al and Ga -garnets*, Proc. SCINT2001, Chamonix, 2001, in press in Nucl. Inst. Meth.
- [11] 川久保忠通氏 (KEK) private communications.
- [12] A. Vedda, *et al.*, *Optical properties of Ce^{3+} -doped sol gel silica glasses*, Proc. SCINT2001, Chamonix, 2001, in press.
- [13] S. E. Derenzo *et al.*, *Temperature dependence of the fast, near-band-edge scintillation from $CuI, HgI_2, PbI_2, ZnO:Ga$ and $CdS:In$* , Proc. SCINT2001, Chamonix, 2001, in press in Nucl. Instr. Meth.
- [14] C. Dujardin *et al.* *Synthesis and scintillation properties of some dense X-ray phosphors*, Proc. SCINT99, Moscow, 1999, p.527.
- [15] S. E. Derenzo *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-37** (1990)203.
- [16] M. J. Weber, *Dense Ce^{3+} -activated scintillator materials*, Proc. SCINT95, Delft, 1995, p.325.