

氏名	とつか だいすけ 戸塚大輔
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成24年9月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料システム工学専攻
学位論文題目	Development of Scintillation Properties in CsI:Tl (CsI:Tlのシンチレーション特性の向上)
指導教員	東北大学教授 吉川 彰
論文審査委員	主査 東北大学教授 吉川 彰 東北大学教授 山根 久典 東北大学教授 後藤 孝

論文内容要旨

シンチレーターを用いた放射線検出器は、PET、CT等の医療分野あるいは手荷物検査等の保安分野において広く用いられている。この中でCTと手荷物検査装置は放射線源としてX線を用い、対象物もしくは検出器を移動させながら信号を収集した後、画像を構成することで産業利用されている。本用途に用いられるシンチレーターの特性として・阻止能・高発光量・低残光が求められている。CsI:Tlは現状でも・性能・コスト共に秀逸なシンチレーター材料として有名であるが、高残光のためX線CT等の高サンプリングレートな装置では使用することが出来ていない。本研究は、CsI:Tlの有する・高発光量・低コストを維持しつつ低残光化を目指したもので、CsI:Tlが発見されてから約60年間研究され続けられているテーマであるが、成功した報告は未だなされていないものである。

従来の研究では、CsI:Tlの高残光は励起エネルギーにより $V_k(I_2^2+h) - Tl^0$ の結合状態が生成されてしまい、この電子と正孔が移動の後、再結合発光するための現象であると考えられており、CsI:Tlの低残光化は困難であると結論づけられている。近年、シンチレーター材料の特性向上の方法として異なる添加物を同時に用いた共添加法が用いられており、本方法では詳細なメカニズムは分かっていないものの、材料の欠陥量を減らす効果が有ることが分かってきている。本研究ではこの共添加法を用い高発光量を保ちつつCsI:Tlの残光特性の改善を試みた。

結晶育成はBridgman法を用い、先端2mmφ直胴8mmφの石英アンプルに原料を封入したものを炉内で溶解し、3.6mm/min.の速度で引き下げ結晶サンプルを作製した。CsI:Tlは作製方法によりシンチレーション特性が異なることが報告されているため、最初に添加物のTl濃度(mol%)として・0.05%・0.1%・0.5%・1.0%の4つのサンプルを作製し、基本的な結晶性と放射線応答特性を調べた。得られた結晶はすべて透明でクラックフリーであり、インゴットの上部中央が盛り上がっていることから育成中に形成される固液界面形状が上に凸であったことを示している。育成方向でのTl濃度分布をEPMAで測定しScheil-Pfannの式でフィッティングをかけることにより、実効偏析係数(K_{eff})=0.34が求められた。また、結晶径方向のTl濃度分布を測定した結果、結晶中央部の濃度が高いことがわかり、育成中の固液界面形状と一致した。粉末XRD測定から得られた結晶は単相であることがわかり、その回折パターンから格子定数を求めると、参照用に作製した無添加CsI結晶では理想的なCsI結晶よりも小さいが、Tlを添加することにより増加することが示された。これはTl⁺イオンが格子間に侵入しているためだと考えられる。バルク体をXRD測定したところ複数の結晶方位からの回折ピークを示したため、多結晶体であること

が判明した。CsI:Tl を 2 社から入手し、同様にバルク体を XRD 測定したところ 1 社は単一の結晶方位からの回折ピークを示したため、背面ラウエ測定で確認したところ強配向した多結晶体であり、もう 1 社はバルク体の XRD 測定から多結晶体であることがわかった。この 2 つの CsI:Tl の残光特性をフォトダイオードを用いて測定したところ、X 線照射後の 100ms 経過した時の照射中に対する出力が共に 0.3% であり、文献値と良く一致した。また、この結果は多結晶体の配向性と残光特性に相関がないことを示している。本研究の 4 つの Tl 濃度の CsI では、0.5% 添加したサンプルで良い放射線特性を示したため、共添加試験時の標準 Tl 濃度条件とした。

共添加物として、陰イオンサイトへの影響があるものとして・酸素・CsOH を試験した。陽イオンサイトへ影響があるものとして、CsI:Tl に近いイオン半径であり様々な価数の観点から・Ba・La・W・Ag・Pb・Bi を調べた。原料は W が塩化物であり、それ以外は全てヨウ化物を用いた。この結果 Bi0.1% 共添加 CsI:Tl 結晶でのみ残光特性の改善が見られたため、周期表で同列である Sb0.1% を試験したが残光特性の改善は見られなかった。次に Bi 濃度として・0.1%・0.01%・0.001% の共添加 CsI:Tl を作製し残光特性を測定したところ、Bi0.01% で最も残光特性が改善し 100ms 後の残光として、0.4% (CsI:Tl) → 0.04% (CsI:Tl, Bi) が得られた (図 1)。この CsI:Tl0.5%, Bi0.01% の結晶性と放射線応答特性の観点から測定を行い、考察を行なった。

得られた結晶は CsI:Tl 結晶と同様に透明でクラックフリーであり、インゴットの上部中央が盛り上がっていることから育成中に形成される固液界面形状が上に凸であったことを示している。しかしながら、CsI:Tl との相違点として、インゴット上部の表面に赤い析出物が生成されていた。この赤い析出物は粉末 XRD 測定からその組成を特定することができず、EPMA 分析から・Cs・Bi・I・Tl が検出され、状態図から Cs₃Bi₂I₉:Tl の可能性が高いことが分かった。

この Cs₃Bi₂I₉:Tl 結晶を作製したところ、光の吸収が大きく CsI:Tl のシンチレーション特性に悪影響があることが判明した。Tl と Bi の含有濃度を ICP-AES で測定したところ、それぞれ 0.17mol% と 5ppm となり、Bi の低偏析係数であることが確認された。格子定数と密度の測定結果 (図 2) から、欠陥・空孔状態について考察を行なった所、無添加 CsI では①0.9mol% の Cs の空孔②0.5mol% の CsI の空孔③1.0mol% の I の空孔が想定されるが、電荷と不定比で考えると 0.5 ± 0.3mol% の CsI の空孔が出来ていると考えることができる。この CsI に Tl を 0.5mol% 添加したときには①

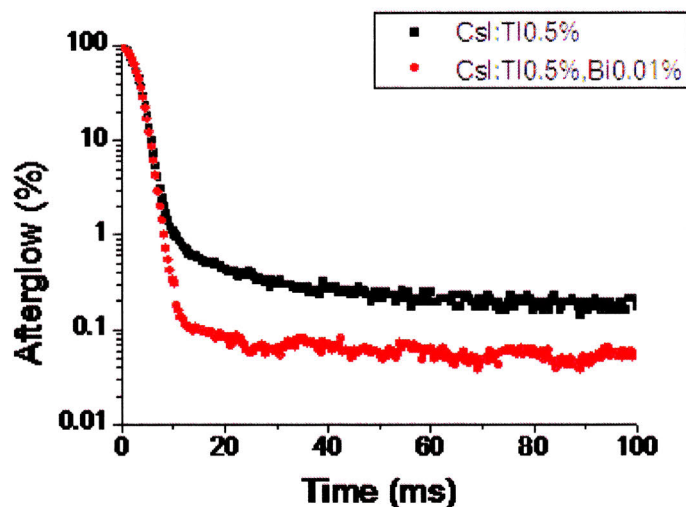


図1. CsI:Tl0.5%とCsI:Tl0.5%,Bi0.01%の残光スペクトル

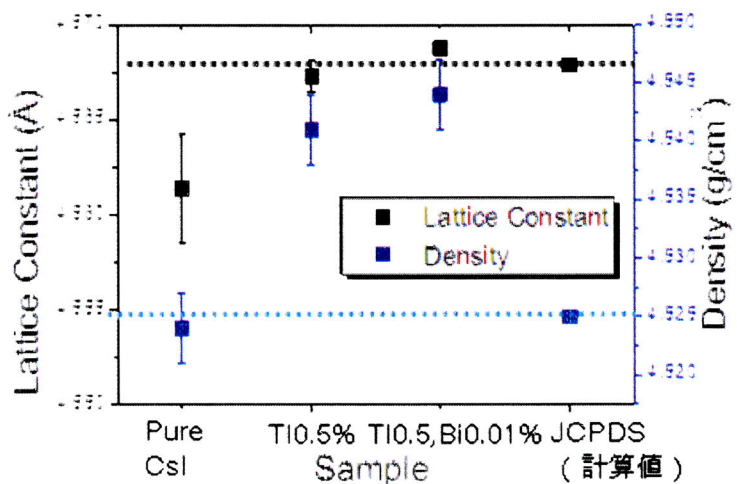


図2. CsI:Tl, Bi の格子定数と密度変化

1.0±0.03mol%の置換型固溶②0.6±0.3%の侵入型固溶が想定されるが、誤差を考えると②は1.4倍でTlの含有濃度である0.17mol%になるために、侵入型固溶し易いといえる。更にBi0.01mol%を共添加することにより15ppmの要素の空孔が充填されることができると考えられ、この空孔の充填が低残光化を引き起こしたと考えられる。このBiのCsI:Tl結晶への入り方であるが、BiがCsサイトを置換した場合、Biは3価であると考えられるため、Biイオン1つ置換することにより陽イオンサイトの空孔が2つ増えることになり、陰イオンサイトの空孔への影響はないものとなる。CsIの(110)とBiI₃の(113)の格子不整合が約2%であるため、BiI₃がクラスター状で存在している可能性が高いと考えられるが、解明には更なる調査が必要である。

加速電圧200kVのTEMを照射してミクロな結晶性を観察しようとしたところ、CsI:Tlはすぐに融解・気化してしましたが、CsI:Tl, Biは安定的に観察を行うことができ制限視野600nmφの回折像からは単結晶であることが確認された。CsI:TlとCsI:Tl, BiをH₂O+C₂H₅OH+FeCl₃の溶液を用いて15分間エッチングを行い、偏光顕微鏡を用いて結晶粒観察を行なった所、ともに直径数μmの粒子によって構成されていることがわかったが、CsI:Tl, BiはCsI:Tlよりも粒界を溶かしづらい様子も観察された。これらの電子・光学顕微鏡で観察された現象は、Biによって空孔が充填された効果であると考えられ、放射線耐性が向上している可能性が高いことを示唆している。シンチレーション現象では放射線を材料内で電子に変換した後に発光現象に至るが、TEMでは直接電子を照射しており発光として消費されなかったエネルギーは熱に変換されるためである。

CsI:TlとCsI:Tl, Biの放射線応答として、X線励起発光スペクトルとシンチレーション減衰時間を測定したが差異は確認されなかった。¹³⁷Cs(662keV)からのγ線と半導体検出器であるAPD(アバランシェフォトダイオード)を用い絶対発光量を求めた結果、CsI:Tlは56000photons/MeV、CsI:Tl, Biは50000photons/MeVとBiの共添加により約10%の発光量の現象が見られた。これはBiイオンによる光学吸収のためであると考えられる。結晶中の欠陥準位と量を求めるためにTSL(Thermally Stimulated Luminescence)測定を行なった。無添加CsIは70°C付近の単一のピークを示したが、CsI:Tlは47°C、70°C、107°Cに顕著なピークを持っていた。CsI:Tl, BiのTSLの結果をCsI:Tlと比較するとピークの形は似ているが強度が約ひと桁弱い事が確認され、X線照射後の残光プロファイル結果と良い一致を示した。また同時に、この結果は欠陥の量が約ひと桁少ないことも示している。このピークを解析すると緩和時間は、それぞれ10²s、10⁴s、10⁶s程度となり、そのエネルギー準位は1.10eV(47°C)、1.23eV(70°C)である。TSLの発光スペクトルを測定したところ、無添加のCsIからは不純物起因の発光ピークが約520nmに現れ、CsI:Tlからは約550nmにシンチレーションの主発光である局在excitonの発光が見られた。CsI:Tl, Biでの主発光もこの局在excitonであったが、温度を上昇したときに長波長側に発光がシフトしていくことが見られたが、これは温度の上昇による摂動が変化したためと考えられる。

CsI:Tl, Biの発光中心を同定するために、15Kの温度で時間分解発光スペクトル測定を行なった。励起光としてYAG:Ndレーザーの第四高調波(266nm)を利用した。その結果5つ発光中心が見られ、すべてCsI:Tlの発光中心から以下のように同定された。①400nm: triplet to its ground state of Tl⁺ ②488nm: Tl⁺ weak- perturbed exciton ③520nm: triplet to its ground state of Tl⁺-Tl⁺ dimer ④550nm: Tl⁺ strong- perturbed exciton ⑤593nm: Tl(II)⁺ perturbed exciton。

最後にCsI:Tl, Bi結晶の大型化を行い、X線を用いた手荷物検査装置と同じ画像構築装置に搭載し実機性能評価を行なった。1インチのCsI:TlとCsI:Tl, Biの結晶を育成しその残光特性(X線照射100ms後)を評価したところ、CsI:Tl結晶はインゴット下部から上部にいくに伴い悪化し約0.4→1.2%の変化となったが、CsI:Tl, Bi結晶では安定的に0.1%を切り、ばらつきが少ない事を示した。実機性能評価は多チャンネルのPIN型フォトダイオードに搭載したCsI:TlとCsI:Tl, BiへのX線照射中～照射後の出力変化をコントラスト像(白黒)にすることにより行なった。アナログ積分を416.6μs、デジタ

ル積分を 1.67ms に設定した。この結果、X 線照射後の 3 画素目(約 5.01ms 後)で CsI:Tl は出力が確認されたが、CsI:Tl,Bi では肉眼で確認することができなかった。この結果は、実機性能評価でも残光特性が改善されていることを示した。

論文審査結果の要旨

シンチレーターを用いた放射線検出器は、PET、CT等の医療分野あるいは手荷物検査等の保安分野等において広く用いられている。この中でCTと手荷物検査装置は放射線源としてX線を用い、対象物もしくは検出器を移動させながら信号を収集した後、画像を構成することで産業利用されている。本用途に用いられるシンチレーターの特性として・阻止能・高発光量・低残光が求められている。CsI:Tlは現状でも・性能・コスト共に秀逸なシンチレーター材料として有名であるが、高残光のためX線CT等の高サンプリングレートな装置では使用することが出来ていない。本研究は、CsI:Tlの有する・高発光量・低コストを維持しつつ低残光化を目指したもので、全7章からなる。このテーマはCsI:Tlが発見されてから約60年間研究され続けられているが、成功した報告は未だなされていない。

第1章は、序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、実験方法を述べている。本研究では、結晶を迅速かつ簡易に融液から作製することが可能なBridgman法を活用した。最初の段階に育成プログラムを固定し、固化時の温度プロファイルを測定したことにより結晶育成の再現性を高いものにした。

第3章では、CsI:TlのTl濃度変化時の一般的な結晶性・放射線応答変化を確認し、Tlの最適仕込み濃度を見出し固定濃度条件とした。また、市販されているCsI:Tlを評価し、本研究で作製されたCsI:Tlが・結晶性・放射線応答で遜色ないものであることを確認した。

第4章では、低残光化を達成するために共添加法を用いBiが残光を約一桁改善する高い効果と、高発光量を表すことを見出した。

第5章では、Biを共添加したCsI:Tlを・結晶学・スペクトル学の観点から評価し今日添加の効果の考察を行なった。陰イオンの空孔が補填され、その結果発光効率が向上するが新たに形成される吸収帯の為にシンチレーション光の透過長が長くなるほど取り出せる光量が少なくなるモデルが提唱された。

第6章では、有望な組成条件の結晶について1インチの大口径化を行い、手荷物検査装置と同じ仕組みの実機に搭載してX線照射試験を行った。本実機は高サンプリングレートではないのにも関わらず残光特性の向上が見られ、高サンプリングレートな実機での試験が待たれる段階であることが確認できた。

第7章は、総括であり、本研究で得られた成果を要約している。

以上、要するに本論文は、CsI:Tlの高発光量を維持しつつ低残光化を達成したもので、結晶の大型化や実機試験でも良好な結果が示され、将来的なX線CT等の高サンプリングレートの装置での利用可能性を示したものであり、低コストで作製可能であることから世界的な規模での市民社会への貢献が期待される。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。