

論文審査報告書

氏名	エン ランエイ 袁 兰英
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博知第16号
学位授与日	令和4年12月15日
論文題目	Studies on Scintillation Properties and Defect Mechanism of Large-size Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ Single Crystals (大型 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ 単結晶のシンチレーション特性と欠陥機構に関する研究)
論文審査委員	(主査) 富山県立大学 准教授 唐木 智明 教授 福原 忠 教授 神谷 和秀 東北大学 教授 吉川 彰

内容の要旨

第1章は序論であり、研究の背景や目的、論文の構成などを述べている。シンチレーションは、X線、γ線、荷電粒子および中性子などの電離放射線を紫外線や可視光線に変換することであり、シンチレータがその現象を起こす物質である。シンチレータおよびその応用に関する研究は100年以上の歴史を持ち、核医学、高エネルギー物理学、安全管理、国土安全保障、宇宙物理学、原子力探査などの分野でシンチレータが広く応用されている。宇宙における暗黒物質の探索に使用される Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) シンチレーション結晶もその1つである。BGO結晶は高密度、高有効原子数、高光出力という優れた総合特性を有し、暗黒物質粒子探査機 (DAMPE) の主要な観測機器であるカロリメーターの検出材料として選定された。DAMPEプロジェクトでは、高い光学品質と光応答均一性を持つ 25×25×600mm³ の BGO 結晶を数百本が必要である。本研究の目的は、欠陥機構を踏まえた、高いシンチレーション特性を有する大型 Bi₄Ge₃O₁₂ 単結晶作製法の確立である。

本研究の以前には、長さ 600mm の BGO 結晶育成に関する報告はなかった。結晶サイズが大きくなるにつれ、熱損失の影響を受けて固体・液体界面の温度が変動しやすくなるため、BGO 結晶の品質、シンチレーション特性、光応答均一性などが低下することが報告されている。したがって、従来のチョクラルスキー法やブリッジマン法などの技術では長さ 600mm の高品質な BGO 結晶の育成が困難である。本研究では、結晶育成中に発生する様々なマクロ欠陥の形成原因を分析し、そのメカニズムや低減方法を理解した上、炉内の温度分布を制御できる多温度ゾーンに改良したブリッジマン (MVB) 法の単結晶育成装置を開発した。

第2章では、BGO 結晶のシンチレーション特性評価と欠陥解析のための実験方法を述べている。特に、長さ 600mm の BGO 結晶の光応答均一性を測定するため、新しい大型評価装置を開発した。

第3章では、本研究で開発した MVB 単結晶育成装置の温度勾配や育成引き下げ速度の調整により、

固体・液体界面をフラットに制御し、最適なパラメータで結晶育成を行った。結晶育成中に散乱欠陥と不純物コアの2つのマクロ欠陥が現れた。散乱欠陥は全波長領域の光透過率を5%程度低下させた。不純物コアは光透過率を20%低下させた同時に、450nm付近に可視吸収帯を直接引き起こした。両方欠陥とも検出用途のシンチレーション特性を劣化してしまう。本研究では、まず育成の中期に形成した散乱欠陥やバブルの発生原因を分析し、不安定な凸形状の固体・液体界面が欠陥生成の原因であると判明した。育成界面付近の温度勾配を40K/cm以上に、結晶育成の引き下げ速度を1mm/h以下に調整することにより、フラットな固体・液体界面が形成でき、散乱欠陥やバブルをクリアした。また、育成の後期に生成した不純物コアについても、温度勾配の調整により解決できた。MVB法を用いて、最適な結晶育成条件でDAMPEに適用できる25x25x600mmの高品質なBGO単結晶を数百本作製することに成功した。

第4章では、量産した大型BGO単結晶に現れたミクロン欠陥である赤色について調べた。赤色BGO結晶は紫外線から可視光(300nmから500nm波長)領域に大きな光吸収があり、放射線検出用途のシンチレーション特性を大幅に低下させてしまう。XPS、EPR、ラマンスペクトル、TEMなどを用いて分析した結果、赤色BGO結晶中に赤色カラーセンターが存在し、酸素イオン欠陥とビスマスイオン欠陥がその起因であることを判明した。ポスト窒素アニーリング処理では上記の欠陥がさらに増加し、ポスト酸素アニーリング処理では欠陥が減少する。1050°Cで酸素アニーリング処理した試料には、酸素欠陥が検出されていない。

第5章では、赤色BGO結晶のミクロン欠陥生成メカニズム、光学特性およびシンチレーション特性に及ぼすアニールの影響について調べた。赤色BGO結晶は332nm、389nmと506nm波長に光吸収が存在し、480nmでの光透過率が大幅に減少した。この結果から結晶育成時にBi₂O₃の蒸発により赤色カラーセンターと関連するごく微量な酸素イオン欠陥とビスマスイオン欠陥が生成したものと考えられる。酸素アニーリングにより、酸素イオン欠陥が補正されると同時に、正電荷が生成できる。3つの負電荷を持つビスマスイオン欠陥が正電荷と再結合して光学的に不活性なビスマス原子欠陥となり、色吸収が誘起されなくなる。酸素アニーリング前後のXPS、EPR、光透過率、光応答均一性、エネルギー分解能などの特性を比較して条件を最適化したところ、850°Cでの酸素アニーリング処理を行った結晶の光透過率は赤色フリーのBGO結晶と同様になり、高品質な光学特性に回復でき、DAMPEプロジェクトの要求を満たすに至った。

第6章では、結晶育成パラメータの最適化と酸素アニーリング処理を行った、長さ600mmのBGO結晶の光学品質とシンチレーション特性評価について報告した。育成されたフルサイズ25mm×25mm×600mmのBGO単結晶の光応答均一性が20.0%以下に達成した良品率は93%に上った。さらに光応答均一性を向上させるには、200°Cで4時間の熱処理、反射材と結晶表面処理が効果的である。光透過率はそれぞれ480nmの横モードが76.62%、縦モードが72.87%まで向上した。662keVのγ線源を用いて横モードでの平均18.8%のエネルギー分解能に達成し、縦モードでは結晶全体で19.68%のエネルギー分解能に達成した。また、BGO結晶のテールエンドから測定し、反射膜を巻き付けた場合の光応答均一性は2.2%を達成した。

第7章では、本論文の結論をまとめた。MVB結晶育成装置を開発し、最適な育成条件で長さ600mmの高品質なBGO結晶を数百本育成した。赤色BGO結晶の形成メカニズムを解明し、850°Cでの酸素アニーリング処理により高品質な光学特性を持つ結晶を得ることができた。シンチレーション特性、光透過

率と光応答均一性を評価し、1.0 TeV の放射能を検出できる DAMPE プロジェクトへ応用できた。さらに、関連研究の今後の課題を考察し、本研究で得られた成果より、1.4 TeV の放射能を検出できる次世代の DAMPE に応用する長さ 800~1000mm の高品質な BGO 結晶育成方法を提案することもできた。

審査の結果の要旨

第1章は序論であり、研究の背景や目的、論文の構成などを述べている。シンチレータは、X線、 γ 線、荷電粒子および中性子などの電離放射線を吸収し、即時に紫外線や可視光に変換する材料である。シンチレータは光電子増倍管と組み合わせ、放射線検出器として、X線CTなどの医療機器、資源探索、セキュリティ検査機などに幅広く応用されている。主にシンチレータに求められる特性として、大きな発光量、短い発光寿命、化学的安定性などが挙げられる。無機シンチレータは発光量が大きく、エネルギー分解能が良い。また、密度が大きく、実効原子番号が高いことから、放射線との相互作用確率が高くなる。 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) シンチレータ結晶は高密度、高実効原子数、高光出力という優れた総合特性を持つので、暗黒物質粒子探査機 (DAMPE) の観測機器「ゲルマニウム酸ビスマス・カロリメーター」の検出材料として選定された。DAMPE の観測機器には優れた光応答均一性を持つ数百本の $25 \times 25 \times 600 \text{mm}^3$ の高品質な BGO 結晶が必要なため、本研究の目的は、欠陥機構を踏まえた、高いシンチレーション特性を有する大型 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 単結晶作製法の確立である。

長さ 600mm の BGO 結晶を育成する際、マクロ及びミクロの欠陥が形成しやすい。それらの欠陥を消去するには、固体・液体界面の形状をフラットに制御することが有効である。本研究では、炉内の温度分布を自由に制御できる多温度ゾーンに改良したブリッジマン (MVB) 法の単結晶育成装置を開発した。

第2章では、BGO 結晶のシンチレーション特性評価と欠陥解析のための実験方法を述べている。特に、長さ 600mm の BGO 結晶の光応答均一性を測定するため、新しい大型評価装置を開発した。

第3章では、開発した MVB 単結晶育成装置を用いて、結晶育成を行った。結晶育成中に散乱欠陥と不純物コアの2つのマクロ欠陥が現れた。それらの欠陥は全波長領域の光透過率を低下させ、検出用途のシンチレーション特性を劣化してしまう。本研究では、まず育成の中期に形成した散乱欠陥やバブルの発生原因を分析し、不安定な凸形状の固体・液体界面がその原因であると判明した。育成界面付近の温度勾配を 40K/cm 以上に、また結晶育成の引き下げ速度を 1 mm/h 以下に調整することにより、フラットな固体・液体界面が形成でき、散乱欠陥やバブルをクリアした。さらに、育成の後期に形成した不純物コアについても、温度勾配の調整により解決できた。MVB 法を用いて、最適な結晶育成条件で DAMPE プロジェクトに適用できるラージサイズの高品質な BGO 単結晶を数百本作製することに成功した。

第4章では、量産した大型 BGO 単結晶に現れたミクロン欠陥である赤色について調べた。赤色 BGO 結晶は紫外線から可視光 (300nm から 500nm 波長) 領域に大きな光吸収があり、放射線検出用途のシンチレーション特性を大幅に低下させてしまう。XPS、EPR、ラマンスペクトル、TEM などを用いて赤色試料を分析した結果、赤色 BGO 結晶中に赤色カラーセンターが存在し、その原因は酸素イオン欠陥とビスマスイオン欠陥であることを判明した。条件を変えて雰囲気のプロト熱処理を行った。その結果、窒素アニーリング処理では上記の欠陥がさらに増加したが、プロト酸素アニーリング処理では欠陥が減少することが分かった。1050°C で酸素アニーリング処理した試料では酸素イオン欠陥が検出されていない。

第5章では、赤色 BGO 結晶の形成メカニズム、光学特性およびシンチレーション特性に及ぼすアニールの影響について調べた。高温で BGO 結晶を育成する際、 Bi_2O_3 の蒸発によりごく微量な酸素イオン欠陥とビスマスイオン欠陥が生成したと考えられる。それらのイオン欠陥が赤色カラーセンターを形成し、332nm、389nm と 506nm 波長に光吸収を引き起こし、480nm での光透過率を大幅に低下させた。酸素アニーリング処理により、酸素イオン欠陥が補正される同時に、正電荷が生成する。負電荷を持つビ

スマスイオン欠陥がそれとと再結合して光学的に不活性なビスマス原子欠陥となり、赤色カラーセンターが消去され、色吸収が誘起されなくなる。酸素アニーリング前後の XPS、EPR、光透過率、光応答均一性、エネルギー分解能などの特性を比較した。850°Cでの酸素アニーリング処理を行った結晶の光透過率は赤色フリーの BGO 結晶と同様になり、DAMPE プロジェクトの要求を満たす高品質な光学特性に回復できた。

第 6 章では、マクロ及びミクロンの欠陥をクリアした長さ 600mm の BGO 結晶の光学品質とシンチレーション特性評価について調べた。最終的に加工したフルサイズ 25 mm×25 mm×600 mm の BGO 単結晶の光応答均一性が 20.0%以下に達成した良品率は 93%に上った。さらに光応答均一性を向上させるには、200°Cで 4 時間の熱処理、反射材と結晶表面処理が有効であることが分かった。これらの処理は非常に効果的で、光透過率はそれぞれ 480nm の横モードが 76.62%、縦モードが 72.87%まで向上した。662 keV の γ 線源を用いて横モードの平均エネルギー分解能が 18.8%に達成し、縦モードでは結晶全体で 19.68%に達成した。また、BGO 結晶のテールエンドから測定し、反射膜を巻き付けた場合の光応答均一性は 2.2%を達成した。

第 7 章では、本論文の結論をまとめた。MVB 結晶育成装置を開発し、最適な育成条件でマクロな欠陥を消去し、高品質な 5 mm×25 mm×600 mm の BGO 結晶を数百本育成した。また、ミクロンな欠陥をもつ赤色 BGO 結晶の欠陥形成メカニズムを解明し、850°Cでの酸素アニーリング処理により高品質な光学特性を持つ結晶に回復することができた。シンチレーション特性、光透過率と光応答均一性などを評価した結果、これらの BGO 結晶は 1.0 TeV の放射能を検出できる DAMPE プロジェクトへの応用に成功した。さらに、本研究で得られた成果より、1.4 TeV の放射能を検出できる次世代の DAMPE に応用する長さ 800~1000mm の高品質な BGO 結晶育成方法を提案した。

以上の通り、本研究の目的であった欠陥機構を踏まえた、高いシンチレーション特性を有する大型 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 単結晶作製法の確立に成功した。また、研究手法、得られた結果に独創性が認められ、成果は DAMPE プロジェクトへの応用に成功し、その分野における工学的な価値も認められた。新材料の研究開発と実用化に大きく貢献するものである。博士論文の研究方法論、得られた結果とその解釈が適切であり、的確な文章表現が与えられている。本論文に関する対外発表は、掲載済学術論文が 3 件（いずれも申請者が筆頭著者）、国際会議での口頭発表が 1 回ある。

令和 4 年 9 月 2 9 日に博士論文の審査及び最終試験を行った結果、申請者は学術研究にふさわしい討論ができており、該当分野に関して十分な全般的知識を有し、また独立して研究を遂行できる能力を持つと判断されることから、本論文は、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。