

解説

ハロゲン化物単結晶が育成可能なマイクロ引き下げ法の開発

横田有為^{1,*}, 山路晃広², 庄子育宏^{2,3}, 黒澤俊介^{1,4}, 大橋雄二¹,
鎌田 圭^{1,2}, 吉川 彰^{1,2,3}

¹東北大学未来科学技術共同研究センター, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-10

²東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

³株式会社 C&A, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-40

⁴山形大学理学部物理学科, 990-8560 山形県山形市小白川町 1 丁目 4-12

Development of Micro-Pulling-Down Method for Halide Single Crystals

Yuui YOKOTA^{1,*}, Akihiro YAMAJI², Yasuhiro SHOJI^{2,3}, Shunsuke KUROSAWA^{1,4}, Yuji OHASHI¹,
Kei KAMADA^{1,2}, Akira YOSHIKAWA^{1,2,3}

¹New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, 6-6-10 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

²C&A Corporation, 6-6-40 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

³Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

⁴Department of Physics, Yamagata University, 1-4-12, Kojirakawa-machi, Yamagata 990-8560

Received April 11, 2017; E-mail: yokota@imr.tohoku.ac.jp

We developed a halide-micro-pulling-down (H- μ -PD) method for growth of halide single crystals with strong hygroscopicity. The H- μ -PD method can grow halide single crystals using a removable chamber without exposing inside of the chamber to outside atmosphere. Various chloride, bromide and iodide scintillator single crystals could be grown by the H- μ -PD method under suitable growth condition. In addition, we have developed novel halide scintillator single crystals and improved the scintillation properties by control of suitable concentrations of dopant and co-doping.

Key Words: Scintillator, Halide, Micro-Pulling-Down Method

1. はじめに

放射線を光に変換することが可能なシンチレータ結晶は、医療機器、環境測定、物理学などの様々な分野で利用されてきた。シンチレータ結晶への要求特性として主に挙げられるのが、発光量、エネルギー分解能、蛍光寿命、発光波長、有効原子番号、密度等である。これまでに、各種デバイスで要求される性能を満たすシンチレータの開発が数多く行われてきており、例えば、広く環境測定等に用いられている Tl 添加 CsI や Tl 添加 NaI[1,2]、陽電子断層撮影法(PET)に搭載されている Ce 添加 Lu₂SiO₅(Ce:LSO)や Ce 添加(Lu_{1-x}Y_x)₂SiO₅(Ce:LYSO)[3,4]、宇宙物理等で利用されている Bi₄Ge₃O₁₂(BGO)[5]等が代表的な無機シンチレータ結晶材料として挙げられる。さらに、近年では発光量やエネルギー分解能に優れた酸化物シンチレータとしてコンプトンカメラ等への応用が期待されている Ce 添加 Gd₃(Ga_{1-x}Al_x)₅O₁₂(Ce:GGAG)[6]や高温でも高い発光量を維持する Ce 添加(Gd_{1-x}La_x)₂Si₂O₇(Ce:La-GPS)[7]などの開発も盛んである。

そのような中、近年、次世代のシンチレータ結晶材料として注目を集めているのが塩化物、臭化物、ヨウ化物からなるハロゲン化物シンチレータ結晶である。シンチレータ結晶の発光量は、バンドギャップに反比例することが報告されており[8]、実際にバンドギャップが小さいハロゲン化物シンチレータの多くで高い発光量を示すことが確認されている

[Fig.1 (a)]。さらに、その高い発光量に起因する優れた(小さい値の)エネルギー分解能を示すことから[Fig.1 (b)]、ハロゲン化物シンチレータ結晶の多くが高発光量と高エネルギー分解能を有する。しかし、多くのハロゲン化物は強い吸湿性を有し、大気中での取り扱いが困難であることから、一般的な単結晶育成法を用いることができず、材料探索があまり進んでこなかった。最近では、不活性雰囲気中で石英アンブルに原料を封入し、ブリッジマン法により単結晶育成を行う手法が主に用いられており、複数の研究機関でハロゲン化物シンチレータ単結晶の材料開発が行われている[9-11]。

一方、これまで我々はマイクロ引き下げ(μ -PD)法を用いた機能性単結晶材料の開発を行ってきた。 μ -PD 法は下部に穴(キャピラリー)を有する坩堝を用いて、坩堝内の熔融原料を温度勾配下で引き下げることで単結晶を作製する手法であり、急峻な温度勾配を利用した高速の単結晶育成が可能である。そのため、半日~1 日で 1 組成の単結晶を作製することが可能であり、主に単結晶材料の材料探索手法として利用されてきた[12,13]。しかし、 μ -PD 法はフッ化物単結晶作製用としてチャンバー型が開発されたものの[14,15]、大気中での取り扱いが困難なハロゲン化物材料の単結晶育成はこれまでに実現できておらず、その材料探索のほとんどが酸化物やフッ化物、金属材料に留まっていた。

そこで、本研究では μ -PD 法の特徴を活かしたハロゲン化

物シンチレータ単結晶の材料探索を実現するべく、ハロゲン化物 μ -PD (Halide- μ -PD, H- μ -PD) 法の開発を行った[16]。さらに、その H- μ -PD 法を用いて、様々なハロゲン化物シンチレータ材料の単結晶育成を行ってきており、その一部を紹介する。

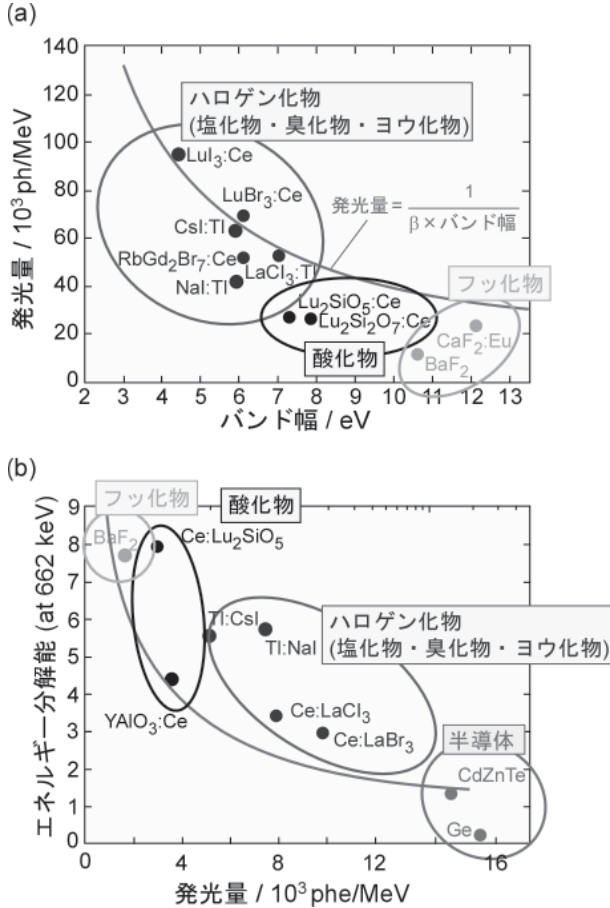


Fig.1 (a) Relationship between light yield and band-gap for various scintillator crystals. (b) Relationship between energy resolution and light yield.

2. ハロゲン化物マイクロ引き下げ法の開発

我々はハロゲン化物材料の強い吸湿性に対応するため、フッ化物単結晶育成用のチャンバー型 μ -PD 法を基に、それからさらに改良した脱着式のチャンバーを有する H- μ -PD 法を開発した。その模式図と実際に開発した H- μ -PD 装置の外観を Fig.2 に示す。開発した H- μ -PD 装置は、単結晶育成を行う脱着式のチャンバー部、坩堝の加熱を行う高周波電源と高周波誘導コイル、チャンバー内部の真空引きを行う真空系(ターボ分子ポンプとロータリーポンプ)、結晶育成中の固液界面近傍を観察する CCD カメラとモニターなどで構成されている。

チャンバー内部は、ゲートバルブを閉じた状態で石英の蓋をすることで、完全に外部雰囲気から遮断することが可能となる。さらに、チャンバー部を全長 36 mm まで小さくすることで、内径 38 mm のバスボックス(試料出し入れ口)を有する特注のグローブボックス内(酸素濃度と水分濃度を 1 ppm 以下に制御した Ar 雰囲気)への出し入れを可能とし、坩堝や断熱材等のセッティングや結晶育成後の単結晶の取り出しをグローブボックス内で行うことができるようになった。

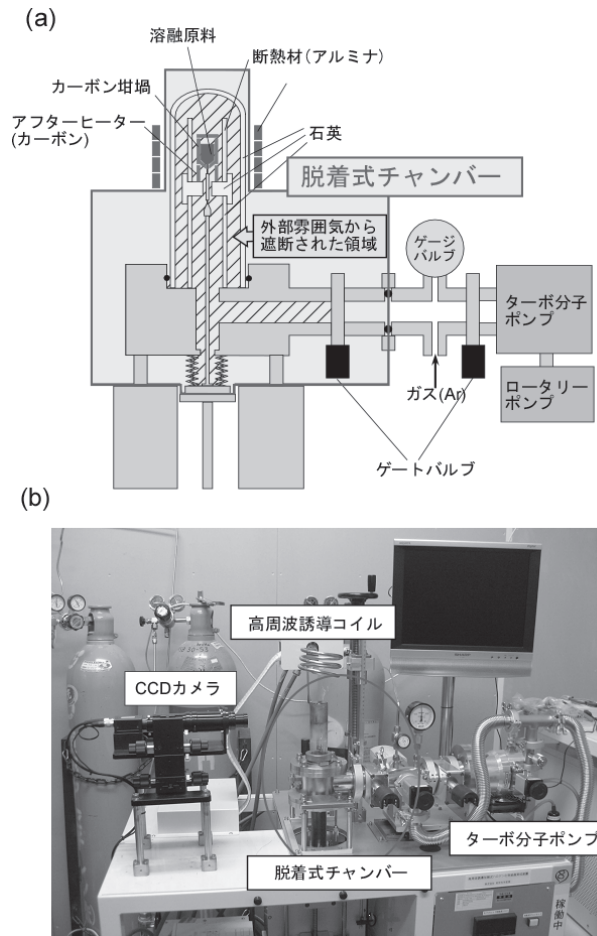


Fig.2 (a) Schematic diagram of H- μ -PD method and (b) developed H- μ -PD furnace.

その結果、出発原料を秤量・混合するところから育成した単結晶の取り出しまで、全ての工程で全く外部雰囲気の影響を受けない単結晶育成が可能となった。

H- μ -PD 法による単結晶育成の手順の模式図を Fig.3 に、それぞれの手順の内容は下記に示した。

- ① グローブボックス内でチャンバー部に、秤量・混合した原料を入れたカーボン坩堝や断熱材、シードをセッティングし石英の蓋を取り付ける。ゲートバルブを閉めることで内部を密封した後、グローブボックス内からチャンバー部を取り出し、真空系に接続する。
- ② ゲートバルブを開け、チャンバー内部をターボ分子ポンプで真空引きしながら 100~300 °C 程度に加熱することで、チャンバーの内壁や坩堝、断熱材、石英部品の表面に付着している水分や酸素を除去する(ベーキング)。ベーキングは 10⁻⁴ Pa 程度に真空度が到達するまで行う。
- ③ チャンバー内部に高純度 Ar ガスを導入して大気圧に戻し、坩堝を高周波誘導コイルにより原料の融点以上に加熱する。坩堝内の原料が完全に熔融した後、坩堝直下に設置したシードを坩堝底部の穴から出てきた原料融液に接触させる。その状態でシードを引き下げることで単結晶を育成する。
- ④ 単結晶を育成した後は、室温まで冷却した後、ゲートバルブと閉じてチャンバー部を真空系から切り離す。チャンバー部を再びグローブボックス内に入れ、育成した単結晶を取り出す。

この H- μ -PD 法を用いて実際に開発した様々なハロゲン化物シンチレータ単結晶の結晶成長とその発光特性やシンチレーション特性に関して以下で紹介する。

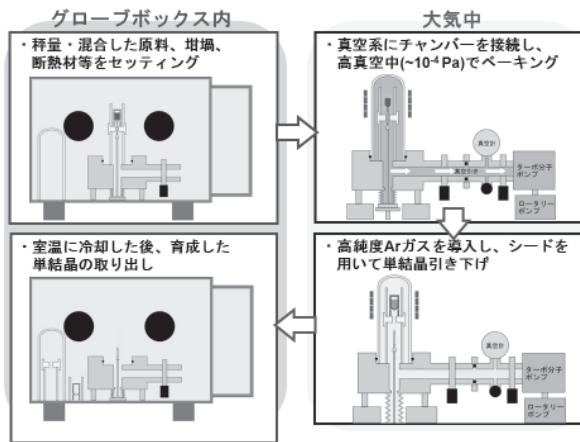


Fig.3 Flow diagram of H- μ -PD method.

3. H- μ -PD 法を用いたシンチレータ単結晶材料探索

3.1 塩化物シンチレータ結晶の開発

まずは、H- μ -PD 炉を用いて、比較的吸湿性の弱い塩化物シンチレータの単結晶育成から開発を行うこととした。大気中での取り扱いが可能な NaCl に対して、吸湿性を有する CeCl₃ および PrCl₃ の原料を使用して Ce や Pr を添加した Ce 添加 NaCl_{1+d}(Ce:NaCl) および Pr:NaCl_{1+d}(Pr:NaCl) の単結晶育成を行った[17]。さらに、吸湿性を有する CeCl₃ の単結晶育成も試みた[18]。

NaCl は、坩堝材であるカーボンに対して比較的悪い濡れ性を示したため、下部に ϕ 2 mm の穴(キャピラリー)が開いた坩堝形状を用いた。坩堝材に対して悪い濡れ性を示す原料融液は、キャピラリー内で固液界面を形成し、穴径と同じ径のファイバー状単結晶が育成される。NaCl 単結晶成長中の固液界面近傍を CCD カメラで撮影した様子を Fig.4(a) に示した。坩堝の下部の穴から ϕ 2 mm に直径制御されたファイバー状の NaCl 単結晶が作製され、最終的に、直径 ϕ 2 mm で長さが約 5 cm の無添加 NaCl 単結晶、および Ce:NaCl, Pr:NaCl 単結晶を育成することに成功した[Fig.4(b), (c)]。一方、CeCl₃ 単結晶育成に関しては、CeCl₃ 原料融液がカーボンに対して NaCl よりも良い濡れ性を示したことから、NaCl 単結晶の育成と同形状の坩堝を用いた場合、融液が坩堝壁面を登ってしまい、安定して単結晶の引き下げを行うことができなかった。そこで、坩堝材と原料融液の濡れが良い場合に使用される下部にダイを有する坩堝形状での結晶育成を試みた[Fig.4(d)]。 ϕ 3 mm のダイの中央には ϕ 1 mm の穴(キャピラリー)が開いており、坩堝内の原料融液はこの穴からダイの底面に出てきた後、底面全体に濡れ広がる。ダイ付きカーボン坩堝を用いて CeCl₃ の単結晶育成を行っている際の固液界面近傍の様子を Fig.4(e) に示した。高周波誘導加熱により坩堝内の原料を熔融すると、その原料融液がキャピラリーを通過してダイの底面まで到達し、ダイ底面に濡れ広がった。そのダイ底面の原料融液(メニスカス)に白金ワイヤーを接触させ、引き下げることでファイバー状の CeCl₃ 単結晶を作製することに成功した[Fig.4(f)]。

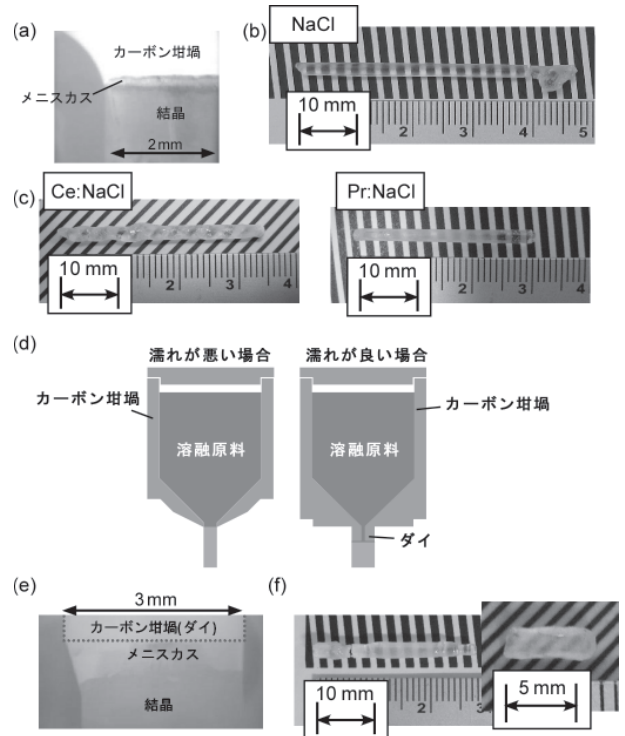


Fig.4 (a) Liquid-solid interface during growth of NaCl single crystal. (b,c) NaCl, Ce:NaCl and Pr:NaCl single crystals grown by H- μ -PD method. (d) Schematic diagram of carbon crucible with and without a die. (e) Liquid-solid interface during growth of CeCl₃ single crystal. (f) CeCl₃ single crystal grown by H- μ -PD method.

作製した NaCl 単結晶の光学特性評価を行った結果、Ce:NaCl 単結晶のフォトルミネッセンス測定において、Ce³⁺ イオンの 5d-4f 遷移に起因した発光が 365 nm 近傍に現れた(励起波長: 312 nm)[Fig.5(a)]。さらに、その蛍光寿命は約

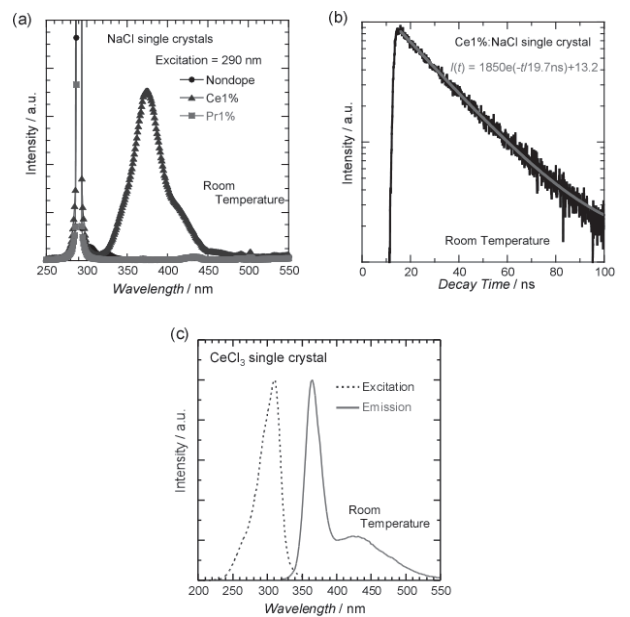


Fig.5 (a) Emission spectra of NaCl, Ce:NaCl and Pr:NaCl single crystals. (b) Decay curve of Ce:NaCl single crystal. (c) Emission and excitation spectra of CeCl₃ single crystal.

20 nsを示し、 Ce^{3+} イオンに由来する早い発光であることが分かった[Fig.5(b)]。CeCl₃単結晶に関しても同様にその発光特性を調べた結果、312 nmの励起波長において365 nm近傍に Ce^{3+} イオンの5d-4f遷移に起因した発光が見られており[Fig.5(c)]、H- μ -PD法で作製したCeCl₃単結晶は、既存の報告[19]とほぼ同様の発光特性を示した。一方、400 nmから500 nmにかけてブロードな発光も同時に確認されたが、これは当時測定の際に使用していた合成油からの発光に起因すると考えられる。

3.2 臭化物シンチレータ結晶の開発

次に、吸湿性が比較的強い臭化物シンチレータであるCe添加LaBr₃(Ce:LaBr₃)およびCeBr₃の単結晶作製を行った[18,20]。Ce:LaBr₃およびCeBr₃単結晶は、高い発光量と優れたエネルギー分解能、早い蛍光寿命を有するシンチレータとして知られており、次世代のガンマ線用シンチレータとして注目されている[21,22]。そこで、H- μ -PD法でそれらの単結晶育成を行うとともに、CeBr₃においては更なる特性改善を目的として添加剤の検討も行った[23]。

Ce:LaBr₃およびCeBr₃の原料融液はカーボンに対して比較的良い濡れ性を示したことから、CeCl₃単結晶育成の時と同様にダイ付きのカーボン坩堝を用いた。Fig.6(a)にCe:LaBr₃の単結晶育成中の固液界面近傍の様子を示した。融液がダイ底面に均一に広がり、それを引き下げることで安定して単結晶育成を行うことに成功した。さらに、CeBr₃単結晶育成では坩堝直下に設置したアフターヒーターの形状を変えることで、固液界面近傍の温度勾配を制御した結果、最も温度勾配が大きくなる条件において安定した単結晶育成を実現した[20]。その結果、LaBr₃およびCe:LaBr₃、CeBr₃単結晶の育成に成功し、さらに有効原子番号の増加を目的としたLu添加CeBr₃(Lu:CeBr₃)単結晶の育成も行った[Fig.6(b), (c)][23]。得られたLaBr₃、Ce:LaBr₃、CeBr₃単結晶は、単結晶内部にクラックは確認されず、無色透明であった。一方、Lu:CeBr₃に関しては、Lu1%:CeBr₃は無色透明な単結晶であったが、Lu添加濃度が5%以上では結晶内に不純物が発生し、結晶が白濁した。ただし、これまでの塩化物やLaBr₃とは異なり、

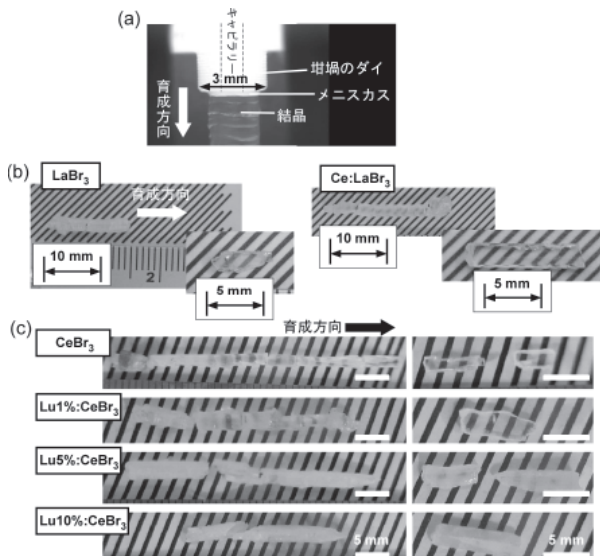


Fig.6 (a) Liquid-solid interface during growth of LaBr₃ single crystal. (b) As-grown LaBr₃ and Ce:LaBr₃ single crystals and polished specimens. (c) As-grown CeBr₃ and Lu:CeBr₃ single crystals and polished specimens.

CeBr₃やLu:CeBr₃に関しては結晶育成中の原料蒸発の影響が大きかったため、単結晶育成に必要な原料の約1.5倍の量をあらかじめ坩堝内に仕込むことで原料蒸発の問題を解決した。一方、原料蒸発によるチャンパー内面の汚染に関しては特に見られず、蒸発した原料は坩堝の側面や断熱材の内側に付着していた。

Ce:LaBr₃単結晶は、フォトルミネッセンス測定において、360 nmと380 nm近傍で2つの発光ピークが確認でき(励起波長: 295 nm)、これらはそれぞれ Ce^{3+} イオンの5d-4f²F_{5/2}と5d-4f²F_{7/2}の遷移に起因すると考えられる[Fig.7(a)]。¹³⁷Cs線源を用いたガンマ線照射下の波高値スペクトル測定では、明瞭な光電吸収ピークが確認でき、そこから計算した発光量は74,000 photons/MeVとなった。一方、ガンマ線照射下の蛍光寿命測定では、 Ce^{3+} イオンの発光に起因する23 nsの高速成分と自己束縛励起子の発光に起因する435 nsの低速成分を有することが分かった[Fig.7(b)]。CeBr₃単結晶のガンマ線照射下の放射線応答評価においても、 Ce^{3+} イオンの発光に起因する68,000 photons/MeVの発光量と19 nsの蛍光寿命を示して

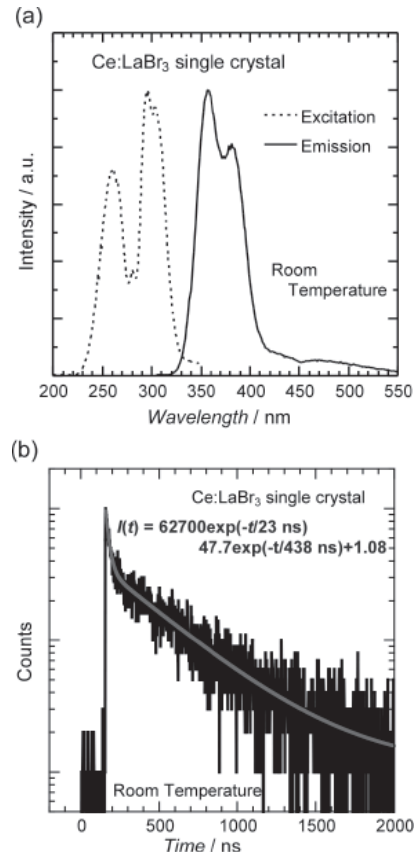


Fig.7 (a) Emission and excitation spectra, and (b) decay curve of Ce:LaBr₃ single crystal.

Table 1 Scintillation properties of Lu:CeBr₃ single crystal.

x in (Ce _{1-x} Lu _x)Br ₃ [仕込組成]	結晶内のLu濃度 [%]	Z _{eff}	発光波長 [nm]	発光量 [photons/MeV]	蛍光寿命 [ns]
0	検出下限以下	45.8	365	65,500	20.6
0.01	検出下限以下	45.8	380	64,500	22.1
0.05	1.70	46.1	390	55,500	34.1
0.20	17.5	47.9	400	42,000	42.8

おり、H- μ -PD 法で作製した Ce:LaBr₃ と CeBr₃ 単結晶は、既存の報告[9]と同等のシンチレーション特性を示すことが明らかとなった。また、Lu:CeBr₃ 単結晶では、Lu を置換することで発光量の減少が見られたものの、有効原子番号を増加させることに成功した[Table 1]。

3.3 ヨウ化物シンチレータ結晶の開発

ヨウ化物シンチレータに関しては、次世代の環境測定用シンチレータとして期待されている Eu 添加 SrI₂(Eu:SrI₂)[11]の単結晶育成を行った。H- μ -PD 法の高速結晶育成の特徴を活かして最適な Eu 濃度を探索するとともに[24,25]、特性改善を目的とした新たな共添加元素の探索についても検討を行った[26,27]。

Eu:SrI₂ の原料融液はカーボンに対して悪い濡れ性を示したことから、坩堝には NaCl と同様に下部に ϕ 2 mm の穴を有する形状を用いた。結晶育成中の固液界面近傍の様子を Fig.8(a) に示した。固液界面が ϕ 2 mm の穴の内部に形成されるよう結晶育成条件(温度勾配, 引き下げ速度, 坩堝形状等)を最適化することで、直径 ϕ 2 mm のファイバー状 Eu:SrI₂ 単結晶の作製に成功した。H- μ -PD 法で育成した様々な Eu 濃度の Eu:SrI₂ 単結晶および様々な共添加を行った Eu:SrI₂ 単結晶

を Fig.8(b), (c), (d) に示した。高濃度に K もしくは Na の共添加を行った試料を除いて、光学研磨した Eu:SrI₂ 単結晶は高い透明度を示し、粉末 X 線回折測定において SrI₂ の単相を示した。また、Eu:SrI₂ および共添加 Eu:SrI₂ に関しては結晶育成中の原料蒸発の影響は見られなかった。

様々な Eu 濃度を有する Eu:SrI₂ 単結晶のガンマ線照射下におけるシンチレーション特性を調べることで、その Eu 濃度依存性を評価した。Eu 7.5 % までは、Eu 濃度の増加と共に系統的に発光量が増大し、エネルギー分解能の値が小さくなった[Fig.9(a), (b)]。一方、Eu 7.5 % 以上の濃度では、濃度消光による発光量の低下とエネルギー分解能の値の増加が見られた。さらに、Eu 5 % までの領域では、その蛍光寿命は Eu 濃度の増加とともに系統的に遅くなることが分かった[Fig.9(c)]。

また、La を共添加した Eu:SrI₂ 単結晶では、La 置換に伴って発光量が低減することが分かったが、これは La 置換による欠陥順位の生成に起因したものと思われる。一方、K や Na を共添加した Eu:SrI₂ では、低エネルギー領域でのノンプロポーショナルリティの改善が見られた[Fig.9(d)]。

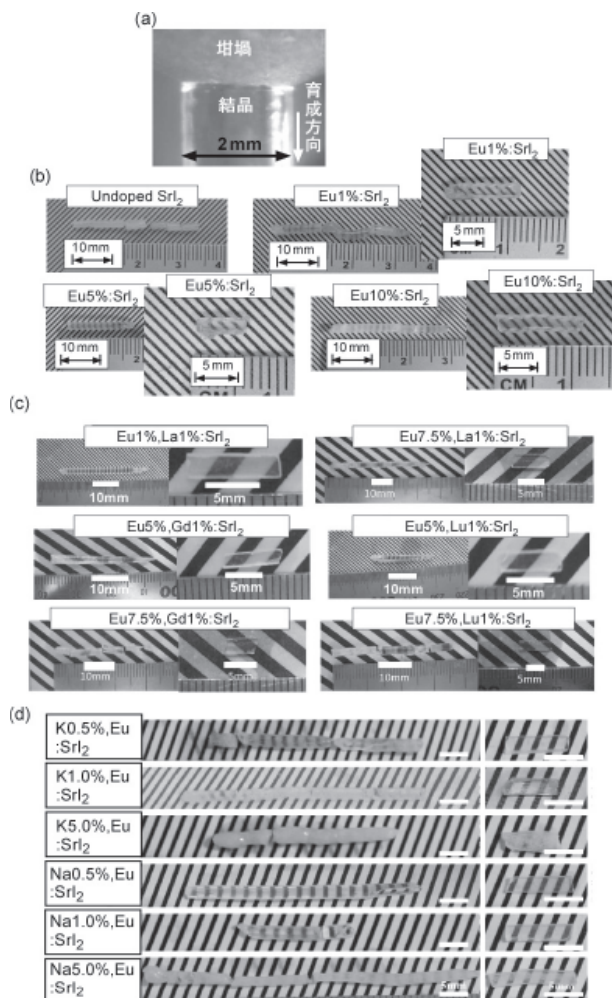


Fig.8 (a) Liquid-solid interface of growth of SrI₂ single crystal. (b) As-grown Eu:SrI₂ single crystals with various Eu concentrations and polished specimens. (c) As-grown La, Ga and Lu co-doped Eu:SrI₂ single crystals and polished specimens. (d) K and Na co-doped Eu:SrI₂ single crystals and polished specimens.

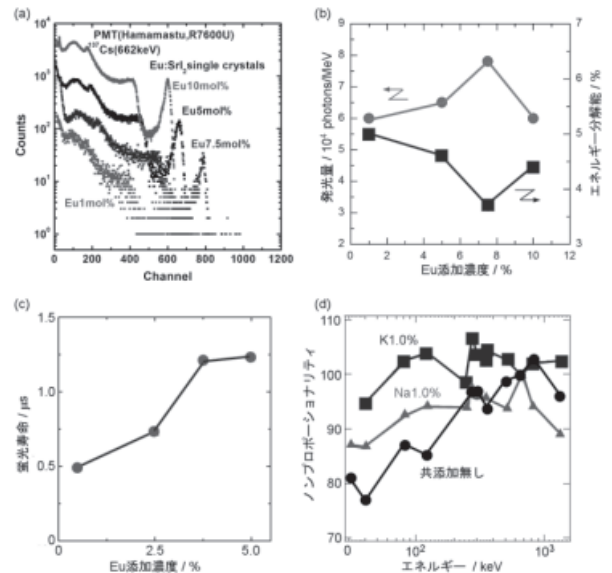


Fig.9 (a) Pulse-height spectra of Eu:SrI₂ single crystals under γ -ray irradiation. Eu concentration dependence of (b) light yield, energy resolution and (c) decay time of Eu:SrI₂ single crystals. (d) Nonproportionality of undoped, K and Na co-doped Eu:SrI₂ single crystals.

4. まとめ

本稿では、強い吸湿性を有するハロゲン化物材料の単結晶育成を可能とする H- μ -PD 法の開発を行い、さらにその H- μ -PD 法を用いたハロゲン化物シンチレータ単結晶材料の開発に関して紹介した。H- μ -PD 法により、実際に強い吸湿性を有する塩化物・臭化物・ヨウ化物を外気の影響なく単結晶育成することに成功し、さらに作製したそれらの単結晶は、既存の手法で作製した単結晶とほぼ同等のシンチレーション特性を示すことが明らかとなった。これによって、H- μ -PD 法を用いた半日~1 日で 1 組成(既存のブリッジマン法と比べて数倍~数十倍)のハロゲン化物シンチレータ単結晶の材料開発が可能となった。

既に我々は H- μ -PD 法を用いたハロゲン化物シンチレータ単結晶の新規材料探索や特性改善を行ってきており、今後さらに H- μ -PD 法を用いた研究開発が進んでいくと考えている。最近では、H- μ -PD 炉を基にしたハロゲン化物ブリッジマン (Halide-VB, H-VB) 法を開発し[16,28-30]、ヨウ化物シンチレータである Eu:SrI₂ 単結晶に関して、2 インチ径の大型化技術を確立した。当該結晶は、次世代の食品検査装置や環境用スペクトロメータに搭載されている。この H- μ -PD 法の特徴を活かした材料開発が、今後のハロゲン化物単結晶材料を搭載した次世代の放射線検出器やデバイス等の実現に貢献していくことを期待している。

謝辞

本稿の研究開発にあたり尽力頂いた西本けい氏、伊藤友樹氏に厚く感謝申し上げます。また、本稿の研究開発の一部は、厚生労働省「厚生労働科学研究費補助金(医療機器開発推進研究事業)」、経済産業省「震災復興技術イノベーション創出実証研究事業」、JST「研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラム」の支援を受けて実施致しました。

References

- 1) R. T. De Souza, N. Carlin, Y. D. Kim, J. Ottarson, L. Phair, D. R. Bowman, C. K. Gelbke, W. G. Gong, W. G. Lynch, R. A. Pelak, T. Peterson, G. Poggi, M. B. Tsang, H. M. Xu, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.*, **1990**, A295, 109.
- 2) R. Hofstadter, J. A. McIntyre, *Phys. Rev.*, **1950**, 80, 631.
- 3) C. L. Melcher, J. S. Schweitzer, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.*, **1992**, A314, 212.
- 4) D. W. Cooke, K. J. McClellan, B. L. Bennett, J. M. Whittaker, R. E. Muenchausen, R. C. Sze, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 88, 7360.
- 5) 石橋浩之, 日本結晶成長学会誌, **2008**, 35, 111.
- 6) K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 4484.
- 7) A. Suzuki, S. Kurosawa, T. Shishido, J. Pejchal, Y. Yokota, Y. Futami, A. Yoshikawa, *Appl. Phys. Express*, **2012**, 5, 102601.
- 8) P. Dorenbos, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.*, **2002**, A486, 208.
- 9) W. M. Higgins, A. Churilov, E. van Loef, J. Glodo, M. Squillante, K. Shah, *J. Cryst. Growth*, **2008**, 310, 2085.
- 10) M. Tyagi, M. Zhuravleva, C. L. Melcher, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 113, 203504.
- 11) N. J. Cherepy, G. Hull, A. D. Drobshoff, S. A. Payne, E. van Loef, C. M. Wilson, K. S. Shah, U. N. Roy, A. Burger, L. A. Boatner, W.-S. Choong, W. W. Moses, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 083508.
- 12) D. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, N. Ohnishi, *J. Cryst. Growth*, **1994**, 142, 339.
- 13) A. Yoshikawa, V. Chani, *MRS Bull.*, **2009**, 34, 266.
- 14) A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **2004**, 270, 427.
- 15) Y. Yokota, Y. Fujimoto, T. Yanagida, H. Takahashi, M. Yonetani, K. Hayashi, I. Park, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yamaji, Y. Fukazawa, M. Nikl, A. Yoshikawa, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 4775.
- 16) Y. Yokota, S. Kurosawa, Y. Shoji, Y. Ohashi, K. Kamada, A. Yoshikawa, *Opt. Mater.*, **2017**, 65, 46.
- 17) Y. Yokota, T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Nikl, A. Yoshikawa, *Rad. Meas.*, **2010**, 45, 472.
- 18) Y. Yokota, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, A. Yoshikawa, M. Nikl, *J. Cryst. Growth*, **2011**, 318, 908.
- 19) S. E. Derenzo, W. W. Moses, *Proc. "Crystal 2000"*, **1993**, 125.
- 20) T. Ito, Y. Yokota, S. Kurosawa, K. Kamada, Y. Ohashi, A. Yoshikawa, *Cryst. Res. Technol.*, **2017** (submitted).
- 21) E. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Kramer, H. U. Gudel, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.*, **2002**, A486, 254.
- 22) K. S. Shah, J. Glodo, W. Higgins, E. van Loef, W. W. Moses, S. E. Derenzo, M. J. Weber, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **2005**, 52, 3157.
- 23) T. Ito, Y. Yokota, S. Kurosawa, R. Kral, K. Kamada, J. Pejchal, Y. Ohashi, A. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth*, **2016**, 452, 65.
- 24) Y. Yokota, K. Nishimoto, S. Kurosawa, D. Totsuka, A. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth*, **2013**, 375, 49.
- 25) K. Nishimoto, Y. Yokota, S. Kurosawa, A. Yamaji, A. Yoshikawa, *Opt. Mater.*, **2014**, 36, 1946.
- 26) K. Nishimoto, Y. Yokota, S. Kurosawa, J. Pejchal, K. Kamada, V. Chani, A. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 401, 484.
- 27) T. Ito, Y. Yokota, S. Kurosawa, R. Kral, J. Pejchal, Y. Ohashi, K. Kamada, M. Nikl, A. Yoshikawa, *Rad. Meas.*, **2016**, 90, 157.
- 28) A. Yoshikawa, Y. Shoji, Y. Yokota, S. Kurosawa, S. Hayasaka, V. I. Chani, T. Ito, K. Kamada, Y. Ohashi, V. Kochurikhin, *J. Cryst. Growth*, **2016**, 452, 73.
- 29) Y. Yokota, T. Ito, Y. Shoji, S. Kurosawa, Y. Ohashi, K. Kamada, A. Yoshikawa, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **2016**, 63, 467.
- 30) Y. Yokota, S. Kurosawa, K. Nishimoto, K. Kamada, A. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 401, 343.