

# Ce<sup>3+</sup>および Pr<sup>3+</sup>添加 YLiF<sub>4</sub>、BaLiF<sub>3</sub>、LiCaAlF<sub>6</sub> 結晶

## の放射線励起時における発光特性評価

柳田健之<sup>A</sup>、河口範明<sup>A,B</sup>、横田有為<sup>B</sup>、石津澄人<sup>B</sup>、福田健太郎<sup>A,B</sup>、藤本裕<sup>A</sup>、  
阿部直人<sup>A</sup>、吉川彰<sup>A</sup>

東北大学多元物質科学研究所<sup>A</sup>

トクヤマ研究開発部門仙台開発センター<sup>B</sup>

### Luminescence properties of Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped YLiF<sub>4</sub>, BaLiF<sub>3</sub>, and LiCaAlF<sub>6</sub> crystals

T. Yanagida<sup>A</sup>, N. Kiawaguchi<sup>A,B</sup>, Y. Yokota<sup>B</sup>, S. Ishizu<sup>B</sup>, K. Fukuda<sup>B</sup>, Y. Fujimoto<sup>A</sup>,

N. Abe<sup>A</sup> and A. Yoshikawa<sup>A</sup>

IMRAM, Tohoku University<sup>A</sup>

Research Lab.(Sendai), Research & Development Div., Tokuyama., Co. Ltd.<sup>B</sup>

We have investigated the radio-luminescence (RL) properties of Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> doped fluoride crystals, including YLiF<sub>4</sub> (YLF), BaLiF<sub>3</sub> (BLF), and LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF). These crystals were grown by micro-pulling down method in diameter of 2 mm  $\phi$  and ~10 cm length for the radiation measurement applications. The dopant concentration of them was set to be 0.5mol% to the cation. After the growing process, they were cut and polished to have physical dimension of 1  $\times$  2  $\times$  7 mm<sup>3</sup>. They all showed 80% transparency in near UV and visible wavelength. In order to study the luminescence property when radiation is irradiated, 1 GBq <sup>137</sup>Cs 662 keV gamma-ray was irradiated to them. As a result, Ce:YLF, Ce:BLF, and Ce:LiCAF showed a luminescence due to Ce<sup>3+</sup> 5d-4f (F<sub>7/2</sub>, F<sub>5/2</sub>) transition around 300 nm. On the other hand, Pr<sup>3+</sup> doped samples showed an intense line around 260 nm due to 5d-4f transition, and a lot of line between 400 and 600 nm due to 4f-4f transition.

### 1. はじめに

シンチレータ結晶は核医学(PET、X線CT)、資源探査、空港の手荷物検査機などのセキュリティ分野、原子力発電所におけるモニタ、宇宙・素粒子といった基礎物理など、広汎な分野で利用されている放射線検出器のメインデバイスである。シンチレータは一般に放射線を光電吸収などにより電子に変換するホスト物質と、その電子のエネルギーを発

光に変換する発光中心元素から成る。近年では発光中心としてCe<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>などの5d-4f遷移を用いるシンチレータが主流であり、特に酸化物ホストに関して幅広く研究が行われている。

これに対し、我々は次世代シンチレータデバイスとして、フッ化物単結晶の開発に着手している。フッ化物材料の利点としては、真空紫外から可視域にかける広い透明帯

の存在が挙げられ、発光材料としては極めて魅力的な特性を有している。

本研究では、Ce:YLF、Pr:YLF、Ce:BLF、Pr:BLF、Ce:LiCAF、Pr:LiCAF の6種類のシンチレータ材料を研究室独自の結晶育成法である $\mu$ -PD法で育成し、放射線励起時における分光測定を行うことでその発光特性の評価を行った。幾つかの論文において光励起(PL)と放射線励起時の発光波長に差があるという事実が報告されており(e.g., [1])、応用を見据えたうえで、放射線励起による蛍光特性の比較が重要である。

## 2. サンプル作製

$\mu$ -PD法は研究室独自の結晶育成方法であり、従来のCz法などに比べて100倍程度の高速な結晶育成速度がその特徴である [2]。図1にフッ化物 $\mu$ -PDの概略を示す。

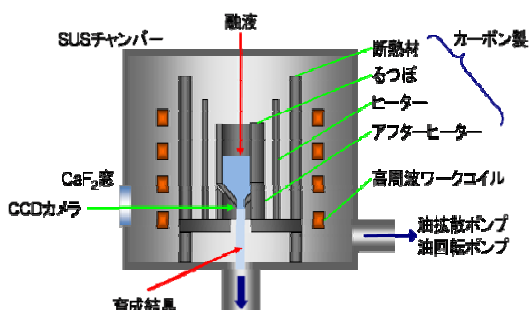


図 1  $\mu$ -PD 装置の概略。

出発原料はステラケミファ社製の純度99.99%以上の $\text{YF}_3$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{PrF}_3$  粉末を用い、それらを混合後、カーボン坩堝に充填し、酸素や水分の混入を防ぐため、 $10^{-4}$ Torrの真空状態において、 $300^\circ\text{C}$ 数時間の加熱を行った。加熱の後、純度99.999%のArおよび $\text{CF}_4$ ガスを9:1の割合で充填し、約 $800^\circ\text{C}$ において結晶成

長を行った。引き下げ速度は $0.1\text{mm}/\text{min}$ で行った。図2はその際に得られたCe:LiCAF結晶の外観である。



図 2  $\mu$ -PD法により作製したCe:BLF。

本結晶作製法においては、このように各種特性評価が可能な大きさである、5-10 cmの長さを持つ単結晶を5-12時間で育成することが可能であるため、物質探索研究には極めて適している。得られた結晶は、 $1 \times 2 \times 7 \text{ mm}^3$ の大きさに切断研磨した後に、各種特性評価を行った。

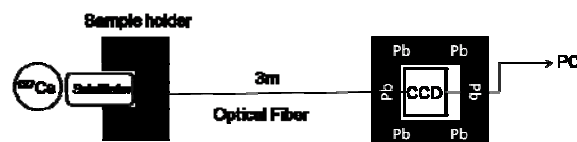


図 3 ガンマ線励起蛍光スペクトル測定系の概略。

## 3. 実験方法

図 3 にはガンマ線励起による蛍光スペクトルの測定系を示す。ガンマ線源としては、 $1 \text{ GBq}$  の $^{137}\text{Cs}$ を線源として用いた。 $662 \text{ keV}$ のガンマ線が結晶を励起すると、そこからのシンチレーション光は光ファイバーを通じて CCD に導かれ、蛍光スペクトルを得ることができる。ガンマ線が CCD を直接励起し、電子正孔対を生成してノイズ源となるのを防ぐため、CCD の周囲は  $5 \text{ cm}$  厚の鉛ブロックでパッシブに

シールドした。シンチレータ自体の温度は室温だが、CCD は  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  に冷却して用いており熱電子ノイズを低減させている。各測定における積分時間は各々 30 秒である。また、透過率の測定には、JASCO V550 を用いた。

#### 4. 実験結果と考察

図4-9 に、得られた蛍光スペクトル、およびサンプルの透過率を示す。全サンプルにおいて 70-80% の透過率が得られた。Ce:YLF、Pr:YLF、Ce:BLF、Ce:LiCAF、Pr:LiCAF はガンマ線励起スペクトルであるが、Pr:BLF に関しては、確保した放射線管理区域での実験時間に間に合わなかったため、PL の結果で代替している。各結果におけるスパイク状の信号および連続成分は、放射線が分光器を直接に励起したノイズである。

$\text{Ce}^{3+}$  を添加したシンチレータにおいては、 $\text{Ce}^{3+}$  の  $5d-4f$  ( ${}^2F_{5/2}$ ) および  $5d-4f$  ( ${}^2F_{7/2}$ ) の二通りのピークが分離できている。Ce:BLF においては、無添加 BLF のSTEの波長が 300-400 nm に存在することが分かっていることから [3]、その成分と混在しているために分離できていないと考えられる。これは同様に Pr:BLF にも当てはまり、300-400 nm に跨るブロードなピークは STE に起因するであろう。これらは off-site 型 STE であり、シンチレータとして見た際にはその数マイクロ秒の蛍光減衰時定数成分はパイルアップなどの問題を引き起こし、その抑制策が盛んに研究されており、希土類イオンなどの不純物を添加すればするほどその発光を抑制できることが明らかになっている [4]。加えて、BLF は 220 nm にオージェ

フリー発光を持つことも知られているが、これも完全に抑制されている。

Ce 系シンチレータにおいて、特に長波長成分に着目して見た場合、BLF (360 nm)、YLF (340 nm)、LiCAF (320 nm) と順に短くなっていることにより、結晶場の強さは LiCAF > YLF > BLF であることが分かる。

Pr 系シンチレータにおいてはラインが多数存在するため判別しがたいが、YLF、BLF で最も顕著に見える 260 nm 近辺のラインが  $5d-4f$  ( ${}^3H_4$ ) に対応していると思われる。Ce 系と同様に、LiCAF が最も結晶場の影響が大きいために、このラインはより短波長側、210 nm 近辺にシフトしていると思われる。なお、当該 Pr:LiCAF シンチレータにおいては、別所においてより短波長のラインが存在しないことを確認している。よって、210、220、240、250、260、280 nm のラインは各々  ${}^3H_4$ 、 ${}^3H_5$ 、 ${}^3H_6$ 、 ${}^3F_3$ 、 ${}^3F_4$ 、 ${}^1G_4$  に対応すると考えられる。

#### 5. まとめと今後の課題

本研究では、 $\mu$ -PD法を用い、6種類の  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  添加シンチレータを開発し、そのガンマ線励起時における蛍光スペクトルの評価を行った。結果として結晶場の強さは LiCAF > YLF > BLF であることが分かった。

今後は、ガンマ線以外での発光特性評価を行うと共に、 ${}^{22}\text{Na}$  の電子陽電子対消滅線を用いた詳細な蛍光寿命の測定や温度依存性の測定を行いたいと考えている。

#### 参考文献

- [1] N. J. Cherepy et al., NIM-A 579 (2007) 38
- [2] A. Yoshikawa et al., J. Cryst. Growth 270 (2004) 427-432.

[3] A. Gektin et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 45 (1998) 505

Spectroscopy and Related Phenomena, 79 (1996) 87

[4] C. Shi., et al., Journal of Electron

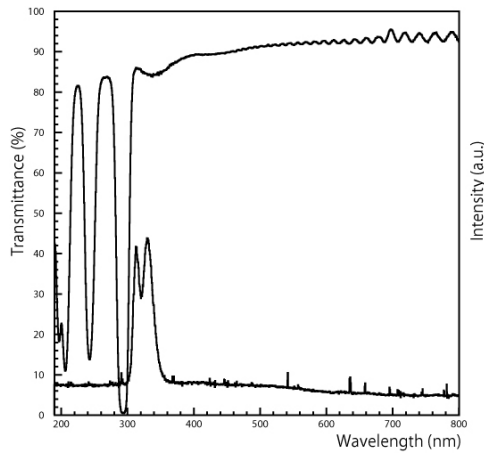


図 4 Ce:YLF の蛍光スペクトル。

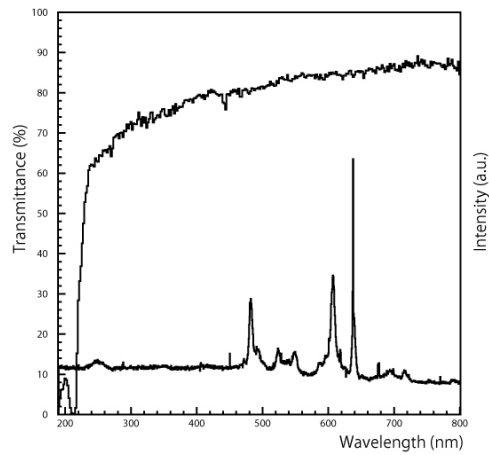


図 5 Pr:YLF の蛍光スペクトル。

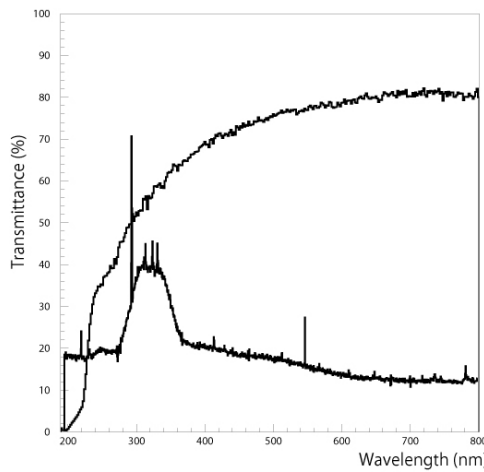


図 6 Ce:BLF の蛍光スペクトル。

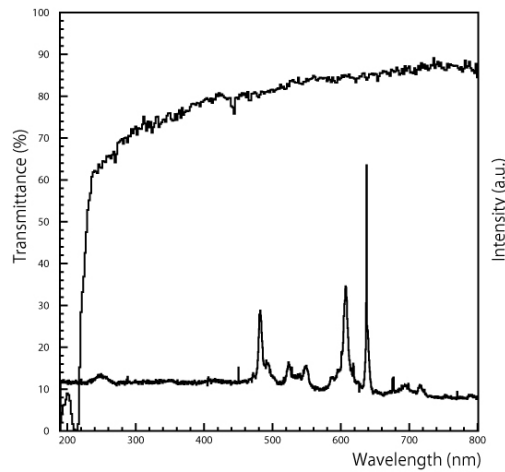


図 7 Pr:BLF の PL による蛍光スペクトル。

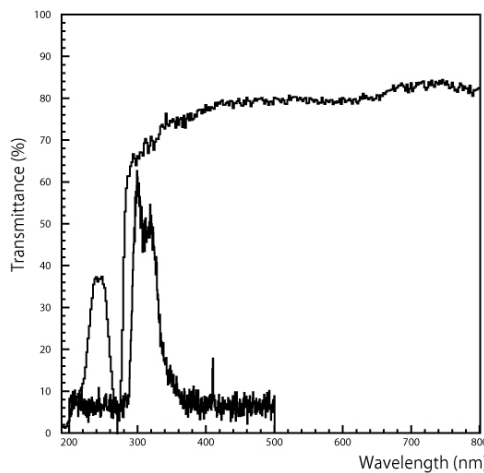


図 8 Ce:LiCAF の蛍光スペクトル。

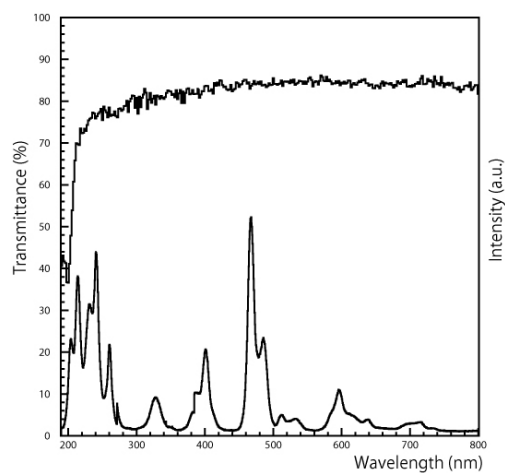


図 9 Pr:LiCAF の蛍光スペクトル。