

Ce 添加 LiYF₄ シンチレータ結晶の結晶作製と光物性

横田有為^A、柳田健之^A、河口範明^{A,B}、阿部直人^A、藤本裕^A、吉川彰^{A,C}

東北大学 多元物質科学研究所^A (株)トクヤマ^B

東北大学未来科学技術共同研究センター^C

Crystal Growth and optical properties of Ce doped LiYF₄ scintillator crystals.

Yuui Yokota^A, Takayuki Yanagida^A, Noriaki Kawaguchi^{A,B}, Naoto Abe^A, Yutaka Fujimoto^A and Akira Yoshikawa^{A,C}

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University^A

Tokuyama Corporation^B, NICHe, Tohoku University^C

We have grown Ce doped LiYF₄ single crystals with various Ce substitution levels by micro-pulling down method and investigated the optical properties as a scintillator. Transparent crystals of Li(Y_{1-x}Ce_x)F₄ in the range of $x = 0 \sim 0.01$ could be grown under little oxygen source atmosphere. Ce doped LiYF₄ single crystals indicated two emission peaks originated from 5d-4f transition of Ce³⁺ ion and the emission intensity increased with substitution level x .

1. はじめに

α 線や γ 線、中性子等の放射線の照射により光子を発生するシンチレータ結晶は、光電子増倍管等の受光素子と組み合わせることで、陽電子撮像装置等の医療用機器やセキュリティ機器などの放射線検出器として利用されており、世界中で精力的に研究が行われている。放射線検出器には小型化や高精度化が求められており、現行のシンチレータ材料に比べて、より高速応答で高発光量のシンチレータが求められてきた。

シンチレータ結晶の中でも、中性子の透過性の高さを利用したセキュリティ機器などへの応用が期待されている中性子シンチレータには、これまで Li-glass^[1]や Ce 添加 Gd₂SiO₅^[2]等が開発されてきた。中性子シンチレータに必要なとされる特性として、第一に挙げられるのが熱中性子に対する質量減衰定数が大きいことである。Li, B, Gd 等の中性子に対する質量減衰定数が大きい元素

元素に中性子が反応することで α 線が発生され、その α 線により賦活剤もしくは母材が励起されて発光を生じる。ただし、中性子が発生する際は同時に γ 線が発生するため、中性子と γ 線を同時に検出してしまつては両者の判別が付かなくなる。したがって、中性子シンチレータの母材は、 γ 線を透過し、中性子に反応する元素、つまり有効原子番号が小さく、中性子に対する質量減衰定数が大きい⁶Liや¹⁰B等の元素で構成されることが重要になる。

シンチレータ材料の中でもフッ化物材料は広いバンド幅を有し、蛍光寿命が短いことが特徴であり、これまで BaF₂^[3], KMgF₃^[4]等のシンチレータ結晶が研究されてきた。しかし、フッ化物材料は吸湿性が大きく、不純物の少ない結晶作製が困難であるなどの理由から、これまで系統的な研究が進んでおらず、特に中性子シンチレータ材料に関する報告は非常に少ない。

そのフッ化物材料の中で、我々は LiYF_4 に着目した。本系は Scheelite 構造を有し、Y サイトに希土類イオンが置換可能であるため、これまで Ce、Nd 等を添加した試料がレーザー応用に関して調べられてきた。一方、シンチレータ結晶としての評価はほとんどないため、本研究では中性子シンチレータ材料として LiYF_4 に着目し、発光中心には蛍光寿命の短い Ce を選択した。

2. 実験方法

仕込み組成が $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{F}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) である Ce 添加 $\text{LiYF}_4[\text{Ce}:\text{LiYF}_4]$ 単結晶をマイクロ引き下げ (μ -PD) 法によって育成した。まず、秤量、混合した原料をカーボン製のつぼに入れ、図 1 のようにヒーター、断熱材等をセッティングした後、 10^{-3} Torr 以下の高真空状態のチャンバー内で数時間ベーキングを行うことで装置内および試料表面に付着した水分を取り除いた。その後、高純度 Ar/CF_4 混合ガスを導入し、 $5 \sim 10$ mm/min の速度で引き下げることにより結晶育成を行った。作製した結晶は、粉末 XRD により相の同定を行い、透過率測定、光学測定を行った。

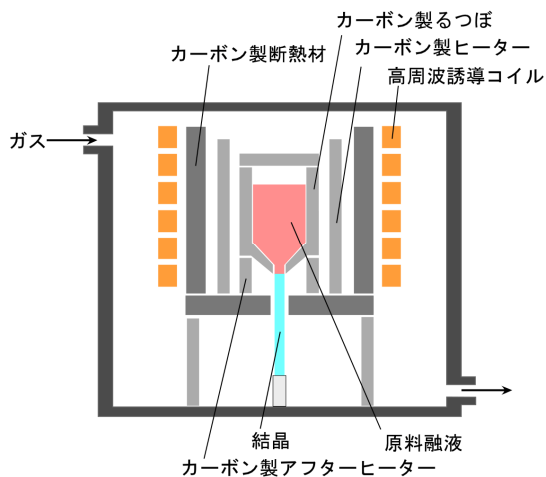


図 1 μ -PD 法による結晶育成の模式図。

3. 結果および考察

μ -PD 法により作製した $\text{Ce}:\text{LiYF}_4$ 単結晶棒、および切断・研磨した板状の単結晶の写真を図 1 に示した。全ての組成で白濁した結晶棒が得られ、切断・研磨後の試料も多少の透明性を示したものの白濁しており、特に Ce 置換量が多いほど透明性が悪いことが分かった。

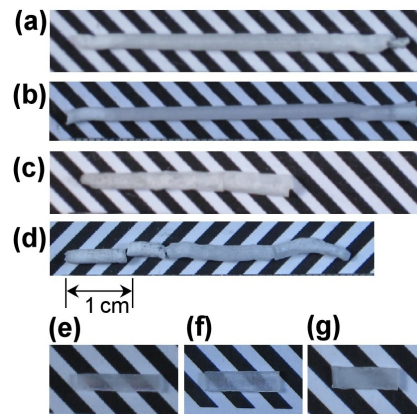


図 2 μ -PD 法で作製した $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{F}_4$ 単結晶棒と切断・研磨した結晶。(a) $x = 0$, (b) $x = 0.001$, (c) $x = 0.005$, (d) $x = 0.05$, (e) $x = 0$, (f) $x = 0.001$, (g) $x = 0.05$ 。

これらの結晶の透過率測定では 600 nm 以下の波長域で、全ての組成で 10% 以下の透過率を示しており、白濁の影響が大きく現れている(図 2)。

この白濁の原因を特定するため、各試料の粉末 XRD 測定を行ったところ、主相は LiYF_4 が生成していることが確認できたが、全ての組成で YOF が生成していることが明らかとなった。これは、 YF_3 原料粉に含まれていた YOF や育成中にわずかに混入した水分の影響により、結晶育成中に酸素が結晶内に取り込まれてしまったことが原因だと考えられる。主層の LiYF_4 の格子定数は、Ce 濃度が増加するにつれて a 軸長、 c 軸長ともに単調に減少する傾向を示した。

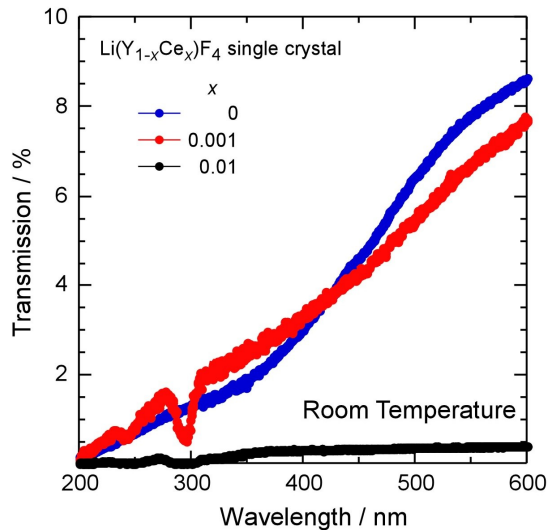


図3 白濁した $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{F}_4$ ($x = 0, 0.001, 0.01$) 単結晶の透過率。

X線励起スペクトルでは、図4に示すように300~600 nmにおいて非常にブロードな発光が見られた。これは酸素の混入によりオキシフロライドが生成され、Fイオンと O^{2-} イオンによる様々な結晶場を持つYサイトが生じることで、 Ce^{3+} イオンからの発光スペクトルがブロードになったためであると考えられる。

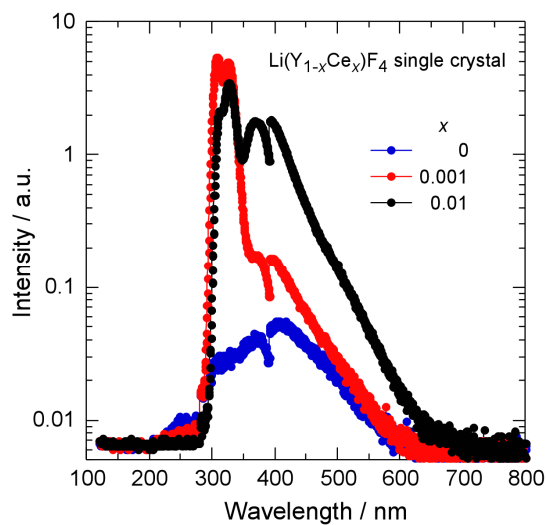


図4 白濁した $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{F}_4$ ($x = 0, 0.001, 0.01$) 単結晶のX線励起スペクトル。

そこで、我々は酸素の混入のない透明な結晶を作製するため、YOFをほとんど含有しない YF_3 原料粉末を使用し、さらに結晶育成時にも極力酸素源を取り除いた雰囲気下での育成を行った。その結果、 $0 \leq x \leq 0.1$ の組成域で図5に示すような透明な結晶が得られ、透過率も310 nmよりも長波長域で70%以上を示すことが分かった。 Ce 添加試料では205, 245 および 295 nm 近傍で Ce^{3+} イオンによる明確な吸収が見られた。一方、 $x = 0.05, 0.1$ の試料では再び白濁した結晶となり、 LiYF_4 に対する Ce の固溶限界を超えている可能性が考えられる。

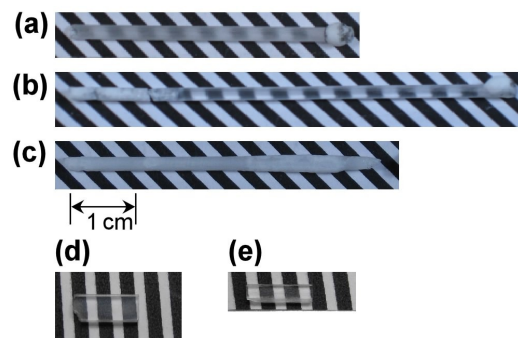


図5 酸素源の少ない雰囲気下で育成した $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{F}_4$ 単結晶棒と切断・研磨した結晶。(a) $x = 0$, (b) $x = 0.01$, (c) $x = 0.1$, (d) $x = 0$, (e) $x = 0.001$ 。

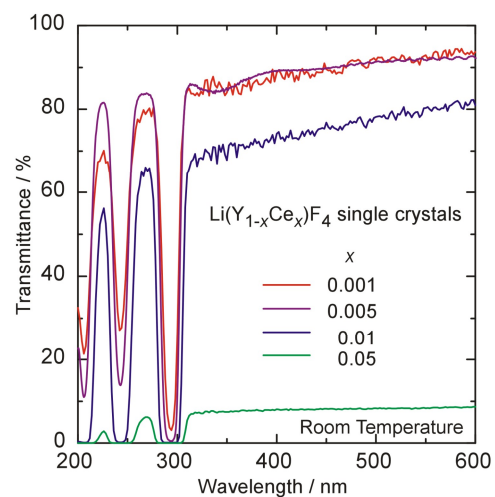


図6 $\text{Li}(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{F}_4$ ($x = 0.001, 0.005, 0.01, 0.05$) 単結晶の透過率。

Li(Y_{1-x}Ce_x)F₄ (x = 0.001, 0.01, 0.05)単結晶の発光スペクトルを調べたところ、白濁した結晶の場合とは異なり、310, 325 nm 近傍で Ce³⁺イオンによる明確な鋭い2本の発光ピークが見られ、さらに Ce 添加量に従って発光強度が強くなる傾向が見られた。これらの発光は Ce³⁺イオンにおける 5d-4f 遷移に起因する発光だと考えられる。

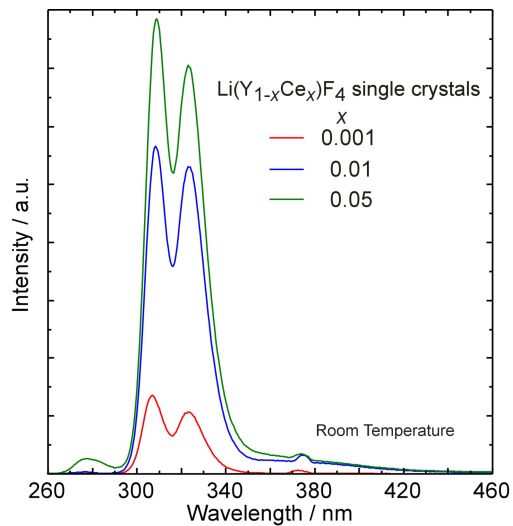


図6 Li(Y_{1-x}Ce_x)F₄ (x = 0.001, 0.01, 0.05)単結晶の発光スペクトル。

4. まとめ

μ-PD法により Ce:LiYF₄単結晶を作製し、その光学特性を評価した。結晶育成中に混入したわずかな酸素の導入によっても、結晶内でオキシフロライドが生成し、白濁した結晶が作製されてしまうことが明らかとなり、極力酸素源を排除した結晶育成を行うことで透明な単結晶を作製することに成功した。透明な結晶のフォトルミネッセンス測定では Ce³⁺イオンの 5d-4f 遷移に起因する明確な発光が確認できた。今後は、育成条件を最適化することで Ce 添加量の増加を試みる。

参考文献

- [1] C.W.E. van Eijk, A. Bessiere and P. Dorenbos, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **A529** (2004) 260.
- [2] K. Takagi and T. Fukuzawa, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 43.
- [3] M. Lavel, M. Moszynki, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru and J Vacher, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.* **206** (1983) 169.
- [4] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, *et al.* *Heavy scintillator for scientific and industrial applications* (1993).