

Ce, Na 共添加 LiCaAlF₆ シンチレータ結晶における 光学特性と放射線応答

横田有為^A、阿部直人^A、柳田健之^A、河口範明^{A,B}、福田健太郎^{A,B}、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

Optical properties and radiation responses for Ce, Na co-doped LiCaAlF₆ scintillator crystals.
Yuui Yokota^A, Naoto Abe^A, Takayuki Yanagida^A, Noriaki Kawaguchi^{A,B}, Kentaro Fukuda^{A,B} and
Akira Yoshikawa^{A,C}

*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University^A
Tokuyama Corporation^B
New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University^C*

Ce³⁺ doped LiCaAlF₆ [Ce:LiCAF] single crystal has suitable properties to neutron scintillator for an application of homeland security which has become a subject of intense study in recent years. However, Ce³⁺ ion activator in Ce:LiCAF crystal is considered to substitute to Ca²⁺ site and it is difficult to increase the Ce³⁺ concentration due to the difference between valences of Ce³⁺ and Ca²⁺ ions. Therefore, we investigated effects of charge compensation by Na⁺ co-doping to Ca site of Ce:LiCAF in order to increase the Ce concentration and improve the scintillation properties by increasing activator concentration. Na 2, 10, 20% co-doped Ce 2%:LiCAF and Na 5% co-doped Ce 5%:LiCAF crystals were grown by micro-pulling-down method. These emission peaks originated from 5d-4f transition of Ce³⁺ ion were observed around 285 and 310 nm and relative intensity of emission peak around 310 nm increased by Na⁺ co-doping and these peaks became broad as compared with Ce:LiCAF. These results suggest that Na⁺ co-doping occurred the changing of crystal field on Ca²⁺ site. In α -ray (²⁴¹Am) excited spectra of Na⁺ co-doped Ce:LiCAF crystals, the light yield became smaller with an increase of Na⁺ concentration.

1. はじめに

シンチレータ結晶は、 α 線、 γ 線、中性子等の放射線を照射することで、光子を発生する材料であり、光電子増倍管等の受光素子と組み合わせることで放射線検出器として利用されている。この中でも現在注目を集めているのが、中性子を検出する中性子シンチレータであり、手荷物検査等のセキ

ュリティ機器への応用が期待されている。

その中性子シンチレータ結晶の母材には、中性子に対する質量減衰定数の大きな元素を含有する必要がある、中性子が⁶Liや¹⁰B、¹⁵⁵Gd、¹⁵⁷Gd等の元素と反応することで発生する α 線により、母材に添加した希土類イオン等の発光中心が励起されて発光が生じる。ただし、中性子と共に発生する γ 線に対する

阻止能が大きい場合、中性子との判別が付かなくなるため、有効原子番号が小さい元素で母材が構成される必要がある。これら2つの条件を併せ持つLiもしくはBを含む化合物において、これまで中性子シンチレータ材料の探索が行われてきた。

それら中性子シンチレータ材料の中でも、Ce³⁺添加 LiCaAlF₆ [Ce:LiCAF]結晶は、フッ化物の広いバンド幅に起因する短い蛍光寿命と軽元素で構成された母材により大きな注目を集めてきた^[1]。しかし、シンチレータ結晶としてもう1つの重要な因子である発光量は、他のシンチレータ材料であるLiガラスやEu添加LiI^[2]等と比べて小さく、撮像装置における最終的な画像の解像度が悪くなってしまふことから、発光量の改善が必要とされてきた。

Ce:LiCAF結晶において、賦活材であるCe³⁺イオンは近いイオン半径を有するCaサイトを置換していると考えられる。しかし、2価のCa²⁺イオンと3価のCe³⁺イオンの価数の違いから、融液成長により作製したCe:LiCAF結晶中の実際に添加されたCe濃度は非常に小さくなってしまふことが分かっており、それがCe:LiCAF結晶の低い発光量の要因となっていることが考えられる。

以上の背景を基に、我々は1価のNa⁺イオンをCe:LiCAF結晶のCa²⁺サイトに共添加することによって、Ce³⁺イオンを置換した際の電荷補償をNa⁺イオンによって行い、結晶中のCe濃度の増加による発光量の改善を試みた。

2. 実験方法

仕込み組成がLi(Ca_{1-x-y}Ce_xNa_y)AlF₆ ($x = 0.02, y = 0.02, 0.1, 0.2$ および $x = 0.05, y = 0.05$)であるCe, Na共添加LiCAF結晶をマイ

クロ引き下げ(μ -PD)法によって育成した。この μ -PD法は、従来の結晶作製法と比べて高速結晶成長が可能であり、近年単結晶材料探索手法として広く用いられている^[3]。仕込組成に合わせて秤量した出発原料LiF, NaF, CaF₂, AlF₃, CeF₃粉末(> 3N)をメノウ乳鉢中で均一に混合した後、カーボン坩堝に入れ、出発原料や装置表面に吸着した水分等の酸素源を除去するため、高真空状態下($\sim 10^{-4}$ Pa)で加熱してベーキングを行った。その後、高純度のスカベンジャーガス(CF₄/Ar混合ガス, CF₄:Ar = 1:1)で結晶育成を行うチャンバー内を充填した。原料の溶解は高周波誘導加熱方式で坩堝を加熱することで行い、溶解した原料を坩堝下部に位置した直径2 mmの穴から下方向に6 mm/minの速さで引き下げることで結晶作製を行った。

育成した結晶棒から物性測定用に試料を切り出し、光学測定に用いる両面を7×2×1⁴ mm³のサイズになるように光学研磨した。研磨した結晶は、透過率測定およびフォトルミネッセンス測定にて光学特性評価を行い、²⁴¹Am線源からの α 線を試料に照射し、発光を光電子増倍管で読み出すことで放射線応答特性を調べた。

3. 結果および考察

μ -PD法により作製したNa, Ce共添加LiCAF結晶棒を図1に示した。Ce 2%, Na 2%:LiCAFの試料は結晶育成の最後まで透明な結晶が得られたが(図1(a))、他の組成では結晶成長が進むにつれ、結晶の白濁化が生じた(図1(b)~(d))。これは、 μ -PD法やチョクルスキー法などの結晶作製法で観測される偏析現象^[4]に起因するものと考えられ、結晶成長が進むにつれて過剰なCeおよび

Na が偏析していることが示唆される。光学測定を行うための試料は最も透明な部分を切り出して研磨した(図 2)。光学研磨した試料においても試料の中央部分が白濁していることが分かる。これは、径方向に関しても偏析現象が生じていることを意味しており、中央部分に過剰の Ce, Na が偏析していると考えられる。

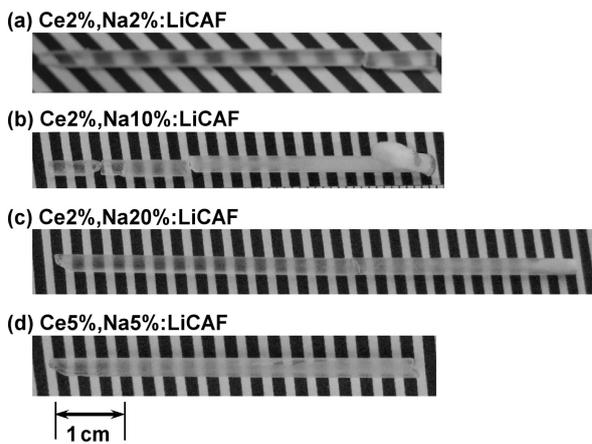


図 1

μ -PD 法で作製した $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Na}_y)\text{AlF}_6$ 結晶棒。(a) $x = 0.02, y = 0.02$, (b) $x = 0.02, y = 0.1$ (c) $x = 0.02, y = 0.2$ (d) $x = 0.05, y = 0.05$ 。写真右方向が結晶成長方向。

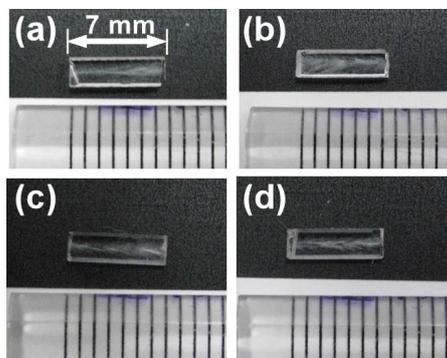


図 2

光学研磨した $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Na}_y)\text{AlF}_6$ 結晶。(a) $x = 0.02, y = 0.02$, (b) $x = 0.02, y = 0.1$ (c) $x = 0.02, y = 0.2$ (d) $x = 0.05, y = 0.05$ 。

Na,Ce 共添加 LiCAF 結晶の透過率測定では Na 無添加の Ce:LiCAF 結晶と比較して全ての結晶で低い透過率を示しており、白濁化の影響が大きく現れている(図 3)。また、全ての結晶で 260 nm 近傍で明確な吸収が見られており、これは Ce^{3+} イオンに起因する吸収であると考えられる。

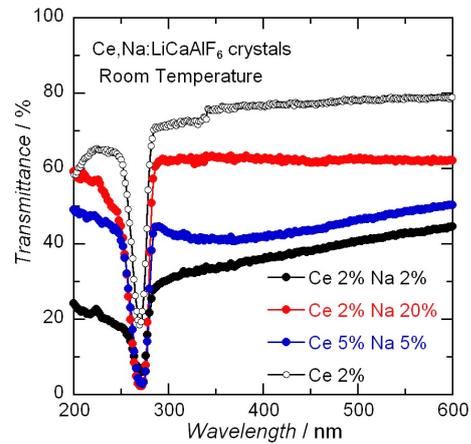


図 3 $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Na}_y)\text{AlF}_6$ [$x = 0.02, y = 0.02, 0.1, 0.2$ 及び $x = 0.05, y = 0.05$] 結晶の透過率。

Na,Ce 共添加 LiCAF 結晶のフォトルミネッセンス測定を行った結果を図 4 に示した。250 nm で励起した際の発光スペクトルでは、全ての組成で Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光ピークが 285 および 310 nm 近傍で見られた。ただし、Na を添加した試料では、Na 無添加の Ce:LiCAF 結晶と比べて 310 nm におけるピークがブロードになる傾向が見られた。さらに、これら 2 本の発光ピークの相対強度を見ると、310 nm の発光ピークは Na の濃度が増加するにつれて、上昇していることが分かった。これらの結果は、 Na^+ の Ca^{2+} サイトへの添加によって、その周囲の結晶場が変化した結果であると考えている。

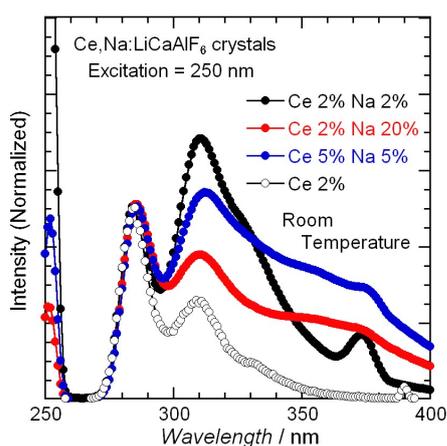


図4 $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Na}_y)\text{AlF}_6$ [$x = 0.02, y = 0.02, 0.1, 0.2$ および $x = 0.05, y = 0.05$] 結晶の発光スペクトル。励起波長は 250 nm。

次に、Na,Ce 共添加 LiCAF 結晶に ^{241}Am 線源からの α 線を照射した際の発光量の評価を行った。中性子シンチレータの評価では中性子線源による発光量測定は管理区域内でしか行うことができないため、予察的な研究として ^{241}Am 密封線源を用いた α 線励起による発光量評価が用いられる。図 5 に α 線を照射した際の波高分布を示した。フォトピークが現れる位置の channel 数が大きいほど高発光量であることを意味してい

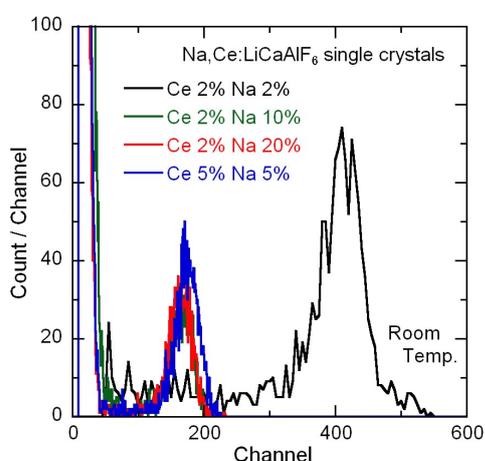


図5 $\text{Li}(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Na}_y)\text{AlF}_6$ [$x = 0.02, y = 0.02, 0.1, 0.2$ および $x = 0.05, y = 0.05$] 結晶の波高分布。

るが、Na 添加濃度の増加にしたがってフォトピークが左側へと移動しており、発光量が低下したことが分かった。Na 添加による発光量の低下が生じたことの原因としては、添加物の偏析現象に伴った結晶の白濁化が原因であると考えている。

4. まとめ

Ce, Na 共添加 LiCAF 結晶を μ -PD 法により作製し、その光学特性および放射線応答の評価を行った。発光スペクトルでは、 Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因する発光ピークが Na 添加によりブロードになり、相対強度も変化した。また、偏析現象に伴う過剰な Ce, Na の析出により、透過率の減少および発光量の低下が生じた。今後は、Ce および Na の添加量を最適化して白濁化の生じない結晶を作製し、その光学特性、発光量の評価を行う。

参考文献

- [1] A. Yoshikawa, T. Yanagida, K. J. Kim, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, M. Nikl, M. Miyake and M. Baba, *conference record of IEEE NSS MIC 2008*, N2-395 (2008).
- [2] C. W. E. van Eijk, A. Bessiere, and P. Dorenbos, "Inorganic thermal-neutron scintillators" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **529** 260-267 (2004).
- [3] A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, M. Nikl, N. Solovieva, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **270** 427-432 (2004).
- [4] K. J. Kim, A. Jouini, A. Yoshikawa, R. Simura, G. Boulon and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth Volume* **299** 171-177 (2007).