

Ti を添加した $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 単結晶の光学特性と放射線応答

藤本 裕^A, 横田 有為^{A,B}, 柳田 健之^{A,B}, 阿部 直人^A, 鎌田 圭^C, 前尾 修司^{A,D}, 吉川 彰^{A,B}

^A 東北大学 多元物質科学研究所

^B 東北大学 未来科学技術共同研究センター (NICHe)

^C 古河機械金属株式会社

^D 財団法人 医療機器センター

Optical properties and radiation response of Ti doped $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals

Y. Fujimoto^A, Y. Yokota^{A,B}, T. Yanagida^{A,B}, N. Abe^A, K. Kamada^C, S. Maeo^{A,D} and A. Yoshikawa^{A,B}

^AIMRAM, Tohoku University, ^BNICHe, Tohoku University, ^CFURUKAWA CO., LTD, ^DJAAME

Ti-doped $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals are grown by the micro-pulling-down (μ -PD) method with an radio frequency heating system in nitrogen atmosphere. We have investigated the optical properties which are transmittance and photoluminescence (PL) characteristic, and radiation response of these crystals. The blue emission peaking around 400 nm is observed under 290 nm excitation in Ti: $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals. The light yield of 1.0 and 3.0 % Ti-doped samples were calculated to be 950 and 1000 ph/5.5 MeV- α , respectively.

1. はじめに

近年、シンチレータを中心とした放射線検出器やイメージング技術が進み、様々な分野において応用が進んでいる。特に中性子検出用シンチレータにおいては、セキュリティ分野を始め、ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) など医療への応用が期待されている。しかしながら、既存の中性子シンチレータでは未だ性能として問題点が多々あり、新しい高性能なシンチレータの開発が求められている。本研究では今後、期待される中性子応用技術の発展を見据え、新しい中性子シンチレータの開発を先行して行う。中性子シンチレータに要求される特性は主に三つで、一つは中性子吸収断面積の大きいリチウムもしくはボロン元素の高い含有率、二つ目はガンマ線に低感度であるため

に軽元素で構成されていること、そして三つ目として高発光量が挙げられる。これらの条件を踏まえた上で、今回、本研究にて着目したのが、主に圧電結晶[1-3]や非線形光学結晶[4-6]として研究が成されていたイットリウム・カルシウム・オキシボレート ($\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, YCOB) であり、この結晶に発光中心として遷移金属イオンのチタンを添加したものを作製し、その光学特性および放射線応答評価を行った。

2. 単結晶作製

単結晶サンプルの作製は、本研究室独自の技術であるマイクロ引き下げ (μ -PD) 法 (TDK 社製) で行った。 μ -PD 法は、従来技術であるブリッジマン法やチョクラルスキ

一法などよりも短時間での融液成長が可能
なため、単結晶を用いた新物質のスクリー
ニングに最適である [7]。図 1 に酸化物用
 μ -PD 法の概略図を示す。単結晶サンプルの
作製は、出発原料として Y_2O_3 (4N)、 CaO
(4N)、 B_2O_3 (4N)、 TiO_2 (3N) 粉末を用い、こ
れらを化学量論比組成にて評量し、混合し
たものをイリジウム坩堝に装填し高周波誘
導加熱型の μ -PD 法にて行った。無添加の
YCOB 結晶を種結晶として、窒素雰囲気中
にて、育成速度 0.05 -0.1 mm/min で 作製し
た。作製したサンプルを加工研磨した後に、
各評価を行った。図 2 には加工研磨された
後の 1.0 %, 3.0 % Ti を添加した YCOB 単結
晶サンプルをそれぞれ示す。

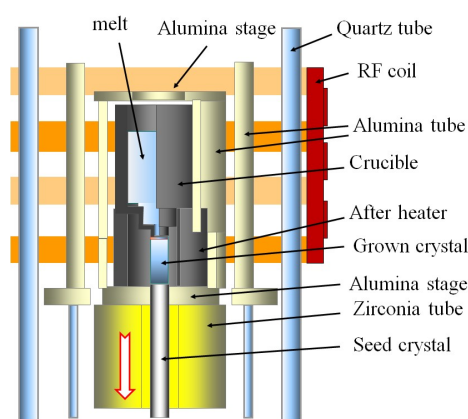


図 1. 酸化物用 μ -PD 法の概略図。

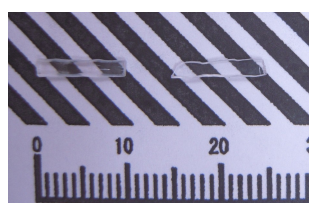


図 2. 加工研磨された Ti:YCOB 単結晶。

3. 評価方法

光学特性評価として、透過率測定は
UV/VIS 分光光度計 (日本分光 V550) を用

い、190~900 nm の波長領域における透過
率を測定した。励起/蛍光スペクトル測定に
は、Xe ランプを光源とした分光蛍光計
(Edinburgh Instrument F900) を使用した。
放射線応答評価においては、密封 α 線源
(^{241}Am) を励起源として、分光蛍光計
(Edinburgh Instrument F900) を用いたラジ
オルミネッセンス (RL) 測定を行った。ま
た、発光量を求めるために、密封 α 線源
(^{241}Am) と光電子増倍管 (Hamamatu R7600)
を用い、 α 線励起時の波高分布測定を行っ
た。

4. 実験結果と考察

図 3 に、透過スペクトルを示す。Ti を添加
することにより、200-350 nm 付近にかけて
吸収が現れていることが確認された。この
ような吸収は Ti:MgAl₂O₄ 単結晶においても
確認されており、価電子帯からチタンの 3d
軌道への電荷移動遷移によるものであると
考えられている [8-9]。

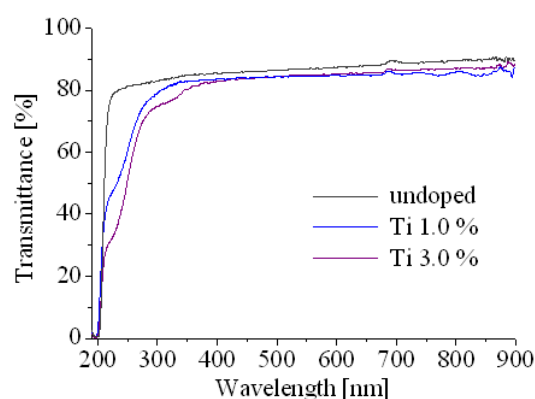


図 3. 透過スペクトル。

実験において観測された発光スペクトル
及び励起スペクトルをそれぞれ図 4、図 5
に示す。発光スペクトル測定においては、
290 nm にて励起した結果、400 nm 付近にビ

ークを持つブロードな発光が確認された。この発光は、結晶場の影響により、ピーク波長に違いはあるが、Ti:MgAl₂O₄ 同様に、Ti³⁺-Ti⁴⁺ の電荷移動遷移によるものであると考えられる [8-9]。また、励起スペクトル測定においては、250-350 nm 付近にブロードな吸収が見られ、透過率測定での吸収の波長ともほぼ一致した。

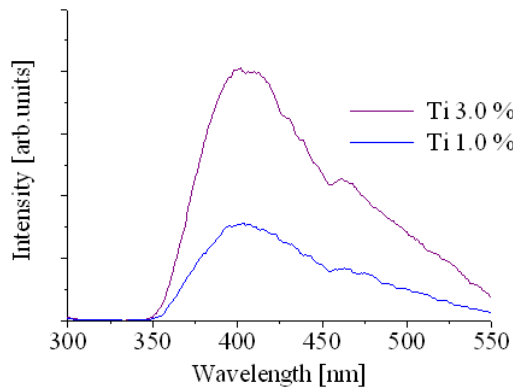


図 4. 発光スペクトル (励起波長:290 nm)。

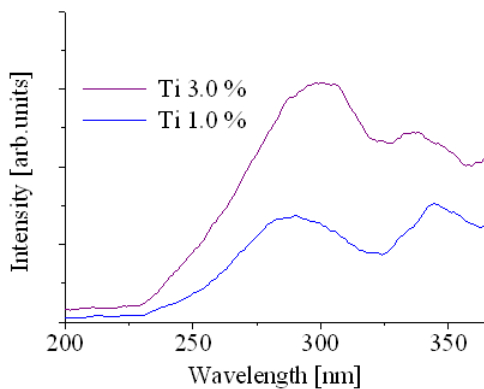


図 5. 励起スペクトル (発光波長: 405 nm)。

図 6 に α 線励起による RL 測定の結果を示す。図から明らかなように、フォトルミネッセンス (PL) 測定において観測された Ti の電荷移動遷移による発光が 400 nm 付近に確認され、また、一方で、580 nm 付近に Ti の 3d 軌道の $^2E-^2T_{2g}$ 遷移による発光が確認された [10]。PL と RL では、励起による

エネルギー輸送の経路が異なり、一般に、放射線励起においては、ホスト結晶を励起した後に、発光中心へエネルギーが輸送される。 $^2E-^2T_{2g}$ 遷移による発光は、Ti の添加濃度の増加により、ホスト結晶内の欠陥等へのエネルギー輸送が抑制され、観測されたとと思われる。

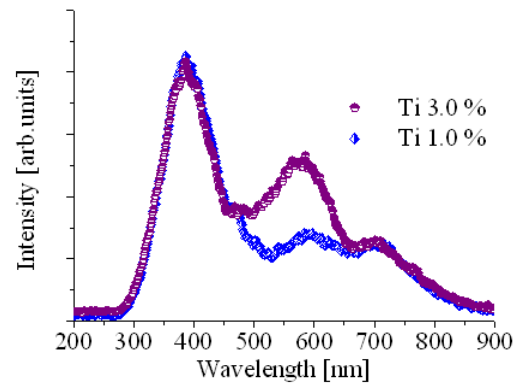


図 6. α 線励起発光スペクトル。

図 7 に α 線励起による波高分布測定の結果を示す。比較サンプルとして、シンチレータ用途で有名な BGO 結晶を選択した。各サンプルの光電、全吸収ピークの位置を導出し、BGO の発光量 [11] から 1.0 %、3.0 % Ti:YCOB の発光量を計算した。発光量はそれぞれ 950、1000 ph/5.5 MeV- α となった。

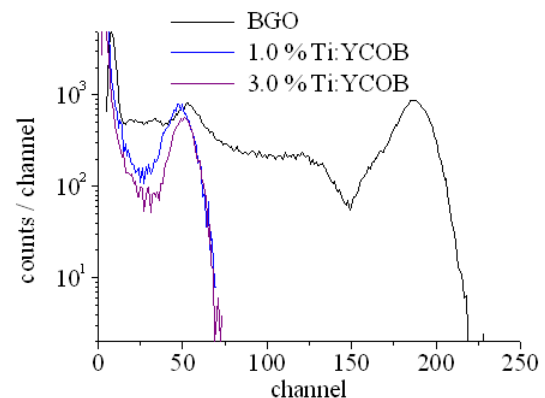


図 7. α 線励起による波高分布測定。

5. まとめと今後の課題

本研究では、 μ -PD 法により Ti:YCOB 単結晶の作製を行い、その光学特性および放射線応答を評価した。結果としては、透過スペクトルにおいて、200-350 nm 付近にかけて価電子帯から Ti への電荷移動遷移による吸収が確認された。また、発光スペクトルにおいては、400 nm 付近に Ti^{3+} - Ti^{4+} の電荷移動遷移に起因する発光が確認された。一方で、 α 線励起時には、この電荷移動遷移の他に、580 nm 付近に Ti の 3d 軌道間の ${}^2\text{E}$ - ${}^2\text{T}_{2g}$ 遷移による発光が確認された。以上の結果から、図 8 に Ti:YCOB の発光過程モデルを示す。

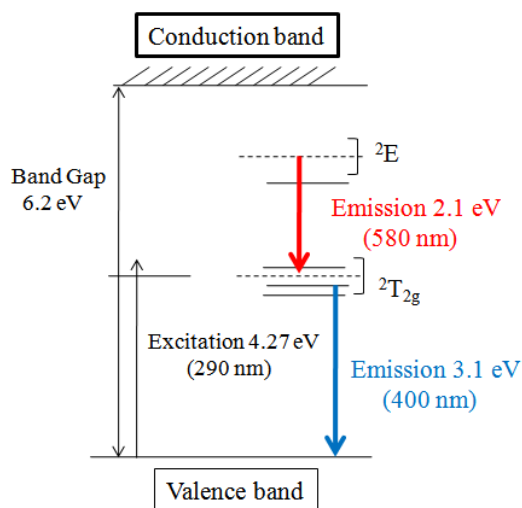


図 7 Ti:YCOB の発光過程。

今後の課題としては、Ti の添加濃度の最適化を行うとともに、中性子応答評価を試みたいと考えている。また、発光中心として Ti 以外の遷移金属元素や希土類元素の添加を予定している。

参考文献

- [1] H. Shimizu, T. Nishida, H. Takeda and T. Shiosaki, J. Crystal Growth **311** (2009) 916-920.
- [2] H. Takeda, H. Nakao, S. Izukawa, H. Shimizu, T. Nishida, S. Okamura, T. Shiosaki, J. Alloys and Compounds **408-412** (2006) 474-479.
- [3] Hiroshi Nakao, Masahiro Nishida, Takashi Shikida, Hiroyuki Shimizu, Hiroaki Takeda, Tadashi Shiosaki, J. Alloys and Compounds **408-412** (2006) 582-585.
- [4] R. Arun Kumar, R. Dhanasekaran, J. Crystal Growth **311** (2009) 541-543.
- [5] Yiting Fei, Bruce H.T. Chai, C.A. Ebbers, Z.M. Liao, K.I. Schaffers, P. Thelin, J. Crystal Growth **290** (2006) 301-306.
- [6] C. Du, Z. Wang, G. Xu, J. Liu, Xi. Xu, K. Fu, J. Wang, Z. Shao, Optics & Laser Technology **34** (2002) 695-698.
- [7] T. Fukuda, V. I. Chani, Springer, 2007 “Shaped Crystal: Growth by Micro-Pulling-Down Technique”
- [8] T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, E. Hanamura, J. Luminescence **114** (2005) 155-161.
- [9] K. Izumi, S. Miyazaki, S. Yoshida, T. Mizokawa, and E. Hanamura, PHYSICAL REVIEW B **76** (2007) 7.
- [10] T. Danger, K. Petermann, N. Schwentner, G. Sliwinski, W.C. Wang, J. Luminescence **72-74** (1997) 171-173.
- [11] I. Holl, E. Lorenz and G. Mageras, IEEE Transactions on Nuclear Science, **35** (1988) 105-109.