

NdF₃ 単結晶の光学特性及び放射線応答の評価

古谷優貴^A、田中秀彦^A、河口範明^{A,B}、阿部直人^A、横田有為^A、柳田健之^A、

鎌田圭^A、Martin Nikl^C、吉川彰^{A,D}

東北大学多元物質科学研究所^A

トクヤマ研究開発部門仙台開発センター^B

Institute of Physics, the Academy of Sciences of the Czech Republic^C

東北大学未来科学技術共同研究センター^D

Optical properties and radiation responses of NdF₃ single crystal

Yuki Furuya^A, Hidehiko Tanaka^A, Noriaki Kawaguchi^{A,B}, Naoto Abe^A, Yuui Yokota^A, Takayuki

Yanagida^A, Kei Kamada^A, Martin Nikl^C and Akira Yoshikawa^{A,D}.

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

Research Lab.(Sendai), Research & Development Div., Tokuyama., Co. Ltd.^B

Institute of Physics, the Academy of Sciences of the Czech Republic^C,

⁴New Industry Creation Hatchery Center (NICHe)^D

NdF₃ single crystal was efficiently grown from the melt by the micro-pulling-down (μ -PD) method. The grown crystal had a single phase confirmed by XRD. Then Optical properties and α -ray excited scintillation properties in Vacuum Ultraviolet (VUV) wavelength region were investigated. It showed 60-80 % transmittance down to 170 nm, and broad luminescence centered at 175 nm. The light yield and decay time of it were also evaluated under 5.5 MeV α -ray excitation (²⁴¹Am). The light yield was evacuated to be 60 ± 6 [Ph / 5.5 MeV- α], and the decay time was also evacuated to be 6.9 ns under 5.5 MeV α -ray excitation.

1. はじめに

シンチレータ結晶は α 線、 γ 線、X 線などの放射線を光に変換する材料であり、光電子増倍管やフォトダイオードなどの光検出器と組み合わせることで放射線検出器として機能するため、X 線 CT や陽電子撮像装置 (PET) などの医療用機器や、空港の手荷物検査などのセキュリティ分野、素粒子・宇宙物理など、様々な分野に亘って広く応用されている。しかし、求められる全ての条件を十分に満たすシンチレータ結晶はまだ開発されておらず、さらなる特性の向上が求められている。

シンチレータ結晶は、放射線を止めて光電効果などによって電子・ホールを作り出すホスト結晶と、その電子・ホールのエネルギー

を変換する発光中心元素からなるため、それらの適切な選択がより良い特性のシンチレータ結晶を開発するにあたっての鍵となる。

その中で我々は、Nd³⁺ の 5d-4f 遷移に起因する発光がスピン許容・パリティ許容であり、真空紫外領域で数 ns の極めて短い蛍光寿命の発光を示すことに着目した。この真空紫外領域での速い発光は、ワイドバンドギャップ半導体や新型のガスカウンターである MPGIC など、それぞれ高分解能、低コストが期待できる光検出器との組み合わせが期待できる[1]。ただし、真空紫外領域で発光するため、YAG 等の一般的な酸化物ホスト結晶では発光が見られず、よりバンドギャップの広いホスト材料が要求される。

そこで、我々の研究室では、バンドギャップが広く、真空紫外領域まで透明であるフッ化物をホストとする材料探索を行っている。本研究ではその中でも特に NdF_3 に着目した。これはホスト結晶と発光中心元素が同一のものとなっており、近いものとして、 CeF_3 が挙げられる。 CeF_3 は高発光量を示すシンチレータ結晶として実用化されており、 NdF_3 も同様に良い特性が期待できると考えられるが、真空紫外領域での詳細な情報が未だ明らかになっていない。そこで、本研究では我々の研究室独自の結晶成長法である μ -PD 法[2, 3] で NdF_3 単結晶を育成し、その真空紫外領域での光学特性、放射線応答の評価を行った。

2. 実験方法

出発原料として、ステラケミファ製の純度 99.99% 以上の NdF_3 粉末を用い、それを底に小さな穴の開いたカーボン坩堝に充填して図 1 のようにし、 μ -PD 法により NdF_3 単結晶を育成した。前処理として 10^{-2} Pa 以下、 300°C 以上の真空状態で水分と酸素を除去した後、チャンバーを Ar と CF_4 を 9 : 1 の割合で混合した気体で満たし、約 1400°C に加熱して、 0.09 - 0.13 mm/min の結晶成長速度で融液からの結晶育成を行った。

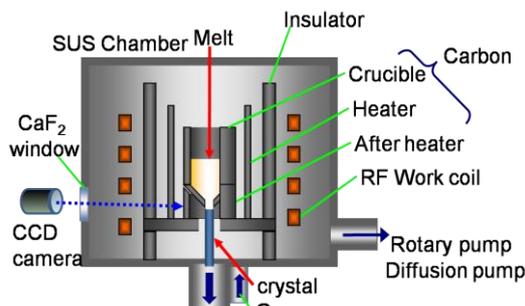


図1. フッ化物用 μ -PD 装置の模式図。

得られた NdF_3 単結晶(図 2)を $1 \times 2 \times 10$ mm^3 に光学研磨し、粉末 XRD、XRC で相の同定と結晶の質の確認を行った後、透過率測定、X 線励起蛍光測定を行い、密封 α 線源(^{241}Am) と真空紫外領域対応の光電子増倍管(R8778, Hamamatu)を用いて、図 3 のような測定系で波高分布測定、蛍光寿命測定を行った。



図 2. 育成された NdF_3 単結晶。

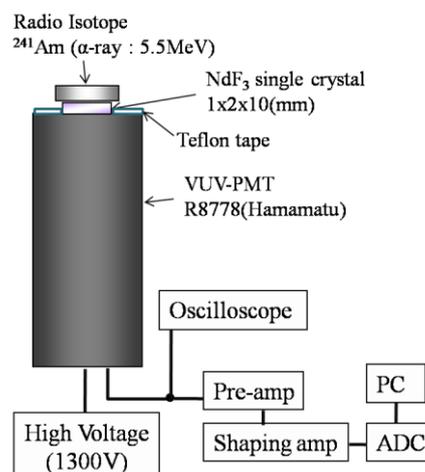


図 3. 放射線(α 線)応答測定系模式図。

3. 実験結果および考察

図 2 のように、 NdF_3 単結晶が得られた。粉末 XRD から LaF_3 型の構造($P6_3/mcm$, $Z = 6$)を持つ NdF_3 単層であることが確認され、得られたデータから格子定数を $a = 7.025$, $c = 7.199$ Å、密度を 6.508 g/cm^3 とそれぞれ見積もることができた[4]。また X 線ロックンガーブ(XRC)を取ったところ、半値幅 48.2 arcsec と良い結晶性を持っていることが確認された。

光学特性を評価するのに十分な高品質の結晶であることが確認されたため、次に光学測定を行った。図 4 に NdF_3 単結晶の 100 - 300 nm の波長範囲での透過率スペクトルと X 線励起蛍光スペクトルを示す。

透過率スペクトルから、 170 - 300 nm の波長領域で 60 - 80 % の透過率を示し、吸収端が 165 nm であること、また、 203 , 207 , 248 , 257 , 289 , 297 nm 付近に吸収ピークを持つということが明らかとなった。これらは一般的な Nd^{3+} の吸収ピークであると考えられる。

また、X 線励起蛍光スペクトルから、 175 , 220 , 250 nm にそれぞれ X 線励起による発光ピークがあることが確認された。これらの発光ピークは、dieke ダイアグラムと過去に測定されたデータ[5]-[7]から、 175 , 220 , 250 nm のピークはそれぞれ、 $4f_25d$ から

4f₃(⁴I_J, J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2) への遷移、4f₂5d から 4f₃(³F_J, J = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2) への遷移、4f₂5d から 4f₃(⁴G_J, J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2) への遷移に起因する発光であると同定し、予想されるエネルギー順位図を図5に示した。以上より、真空紫外領域で5d-4f遷移に起因する発光が確認できたため、次に放射線応答性の評価を行った。

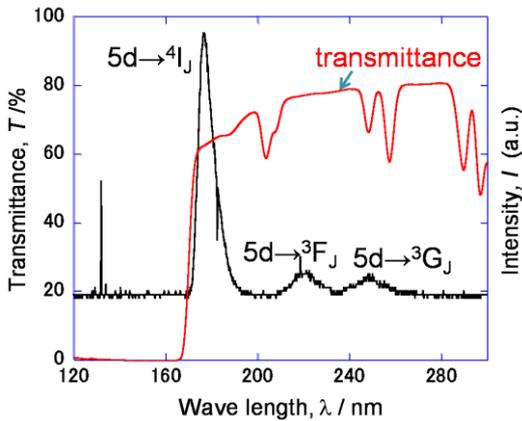


図 4. NdF₃ 単結晶の透過率スペクトルおよび X 線励起発光スペクトル。

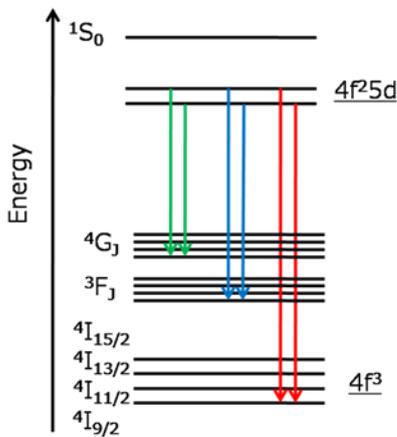


図 5. 予想される NdF₃ 中の Nd³⁺ のエネルギー順位図。

波高分布スペクトルと蛍光寿命の測定は、密封α線源(²⁴¹Am, 5.5MeV)を用いて、真空紫外領域対応の光電子増倍管(R8778, Hamamatu)に1300Vの電圧を印加して行われ、得られた電気信号をプリアンプ、シェイピングアンプ、ADCで処理したもから波高分布スペクトルを、また、オシロスコープで得られた波形を指数関数で近似すること

で蛍光寿命をそれぞれ求めた。

図6にそれぞれ同じ条件で測定したNdF₃単結晶および、比較用として用いた8%NdドープLaF₃単結晶の波高分布スペクトルを示す。波高分布スペクトルの横軸であるChannelは絶対発光量に、縦軸であるCounts/Channelは検出効率にそれぞれ対応している。NdF₃、8%NdドープLaF₃のピークChannelはそれぞれ41, 68であり、NdF₃単結晶は真空紫外領域で光る代表的なシンチレータ結晶である8%NdドープLaF₃の約60%の発光量を示すことが明らかになった。ここからNdF₃の絶対発光量を求めるには、すでに絶対発光量が既知のサンプルである、8%NdドープLaF₃との比較をすればよい。絶対発光量とchannelとの関係式を単純化すると、式(1)のように記述できるため、それぞれの測定条件が同じであれば単純な比較で絶対発光量を求めることができる[8]。

$$channel = k \times N_{ph}(E) \times E_r \times QE(\lambda) \quad (1)$$

ここで、 k は測定系による定数、絶対発光量 $N_{ph}(E)$ は単位エネルギー当たりの光子の数、 E_r は線源から出される放射線のエネルギー、 $QE(\lambda)$ は波長ごとの光子から光電子への量子変換効率をそれぞれ表している。

今回用いられた8%NdドープLaF₃の絶対発光量は100[photon/5.5MeV-α]であるため、今回作成されたNdF₃単結晶の絶対発光量は60±6[photon/5.5MeV-α]であることが明らかとなった[9]。

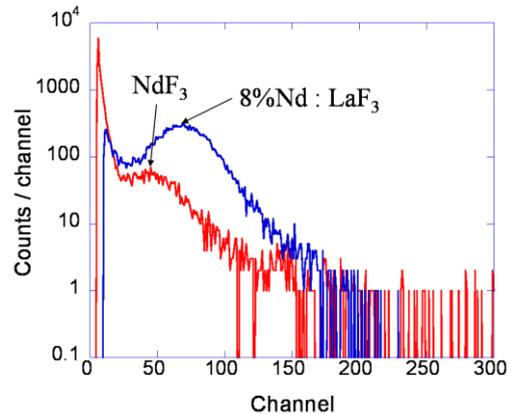


図 6. NdF₃ 単結晶および 8%Nd ドープ LaF₃ 単結晶の波高分布スペクトル。

また、蛍光寿命に関しては、図7に示すような減衰曲線を指数関数でフィッティングすることで求められた。1つの指数関数でフィッティングができ、フィッティングの結果、6.9ns という、極めて短い蛍光寿命をもつことが明らかになった。

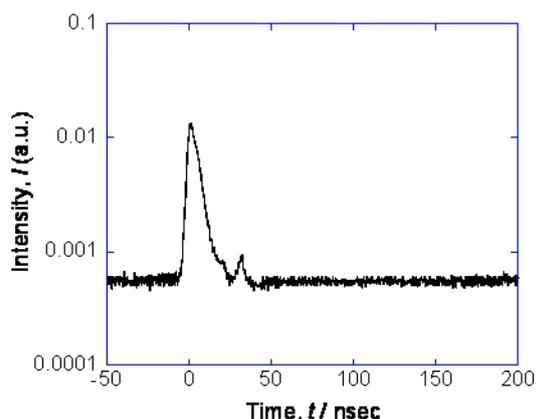


図7. NdF₃単結晶の蛍光寿命。

4. まとめ

μ -PD法によりNdF₃単結晶を育成し、その光学特性、放射線応答を評価した。育成された結晶は粉末XRD、XRCより高品質のNdF₃単結晶であることが確認され、光学研磨後に透過率、X線励起蛍光スペクトルが測定された。170 - 300 nmにかけて60 - 80%の透過率を持つことが確認され、X線励起蛍光スペクトルからは真空紫外領域である175nmに、Nd³⁺の5d-4f遷移由来の発光を確認することができた。また、その発光の定量的な評価を行い、波高分布測定からNdF₃単結晶が60±6[photon/5.5MeV-α]の絶対発光量を示すことを明らかにし、その蛍光寿命は6.9 nsであった。

今回の実験結果から、ノンドープの結晶であるNdF₃単結晶からもCeF₃と同様にある程度には高い発光量が得られることを確認することができたが、代表的な真空紫外用シンチレータ結晶として知られる8%NdドープLaF₃と比較して60%程度の発光量であったため、十分な発光量ではなかった。今後は γ 線照射による放射線応答評価や、ノンドープ結晶における発光特性の違いなどに関して評価をしていきたいと考えている。

5. 参考文献

- [1] A. Ochi, T. Nagayoshi, S. Koishi, T. Tanimori, T. Nagae, M. Nakamura, Nucl. Instr. and Meth. A 471 (2001) 264-267.
- [2] A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, J. Cryst. Growth 270 (2004) 427-432.
- [3] A. Yoshikawa, M. Nikl, G. Boulon, T. Fukuda, Opt. Mat. 30 (2007) 6-10
- [4] M. L. Afanasiev, S. P. Habuda, A. G. Lundin, Acta Cryst. B28 (1972) 2903-2905.
- [5] G.H Dieke, Wiley Interscience, New York (1968).
- [6] P. Dorenbos, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci. vol.37, No.2 (1990).
- [7] D. Lo, V.N. Makhov, N.M. Khaidukov, J.C. Krupa, J.Y. Gesland, J. Lumin. 106 (2004) 15-20.
- [8] J.A. Mares, et al., Nucl. Instr. and Meth. A 498 (2003) 312-327.
- [9] H. Sekiya, 34th ICHEP, Philadelphia (2008).