

KLiYF₅, KLiLuF₅ および Nd 添加 KLiLuF₅ の作製と真空紫外領域におけるシンチレーション特性評価

古谷優貴^A、田中秀彦^A、河口範明^{A,B}、福田健太郎^{A,B}、横田有為^A、柳田健之^A、
杉山 和正^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

東北大学金属材料研究所^C

東北大学未来科学技術共同研究センター^D

Crystal growth and scintillation properties of KLiYF₅, KLiLuF₅, and Nd doped KLiLuF₅ single crystals in VUV wavelength region

Yuki Furuya^A, Hidehiko Tanaka^A, Noriaki Kawaguchi^{A,B}, Kentaro Fukuda^{A,B}, Yuui Yokota^A,
Takayuki Yanagida^A, Kazumasa Sugiyama^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 for Material Research, Tohoku University^C

New Industry Creation Hatchery Center (NICHe)^D

KLiYF₅, KLiLuF₅, and Nd doped KLiLuF₅ single crystals were grown from the melt by the precise atmosphere control type micro-pulling-down (μ -PD) method to examine their potential as scintillators which emit VUV light. The grown crystals had a single phase confirmed by XRD. They demonstrated low transmittance in VUV region. Core-valence luminescence was observed in KLiYF₅ and KLiLuF₅, and Nd³⁺ 5d-4f luminescence was observed in Nd doped KLiLuF₅ which confirmed by their fast decay times. The light yields were estimated to be 2-3 times of Nd doped LaF₃ 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。その中で、位置分解能、コストがともに優れた新しいタイプの放射線検出器であるマイクロピクセルガスカウンター (MPGC) を実用化するために真空紫外領域 (~200 nm) で強い発光を示すシンチレータが求められている [1]。MPGC は電子増幅の手段としてガスを用いるため、ガスの励起に十分な高いエネルギーの光が必要とされるため、放射線を受けて真空紫外で発光するシンチレータが必要となる。本研究

はこの真空紫外発光シンチレータ探索の一環として行われた。候補物質を検討にあたって、①真空紫外領域で透明であること、②真空紫外領域で強い発光を示すこと、が最低限求められるため、我々は広いバンドギャップを有するフッ化物を母結晶とし、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 Nd³⁺ を賦活剤としたものを中心に物質設計を行った。

本研究では KLiLuF₅ に着目した。KLiLuF₅ と同様の構造を持つ KLiYF₅ は Nd を添加した際に低閾値のレーザー材料としてかつて検討されており [2]、経験的にレーザー材料などとして強い発光を示すものはシンチレータとしても強い発光を示す可能性が高く、優れた特性が期待できる。さらに、K を含むフッ化物であるため、これらの物質では core-valence 発光も真空紫外領域

で見られ、この発光も真空紫外発光として期待できる[3]。ただし、KLiYF₅ はシンチレータとしては密度と有効原子番号が低く、放射線を十分に吸収できないため、Y を Lu で置き換えた KLiLuF₅ を真空紫外発光シンチレータとして検討した。

本研究では雰囲気制御を行った μ -PD 法[4, 5] で KLiYF₅、KLiLuF₅、Nd 添加 KLiLuF₅ 単結晶を育成し、その構造と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 LiF, KF, LuF₃, NdF₃, YF₃ 粉末を用い、LiF : KF : REE₃ = 1.1 : 1.1 : 1 となるように混合して底に小さな穴の開いたカーボン坩堝に充填し、図 1 のように、 μ -PD 法によりそれぞれの単結晶を育成した。前処理として 10⁻²Pa 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 CF₄ を 9 : 1 の割合で混合した気体で満たし、約 800°C に加熱、熔融した。徐々に温度を下げていき、下から挿入した Pt ワイヤを引き下げた際に結晶が付いてきたところから 0.06-0.1 mm/min の結晶成長速度で融液からの結晶育成を行った。

得られた単結晶を 1×2×10 mm³ に光学研磨し、粉末 XRD で相の同定を行った後、透過率測定、X 線励起蛍光測定を行った。 α 線励起では観測されないことで知られている core-valence 発光が期待される KLiYF₅、KLiLuF₅ に関しては密封 γ 線源 (¹³⁷Cs, 662 keV)、3%Nd 添加 KLiLuF₅ では密封 α 線源 (²⁴¹Am, 5.5 MeV) と真空紫外領域対応の光電子増倍管 (R8778, Hamamatu) を用いて波高分布測定、蛍光寿命測定を行った。光電子増倍管 (R8778, Hamamatu) には 1300V の電圧を印加して測定を行い、得られた電気信号をプリアンプ、シェイピングアンプ、ADC で処理したものを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。また、core-valence 発光は蛍光寿命が極めて短く、オシロスコープでは時間分解能が不十分であることから、KLiYF₅、KLiLuF₅ に関してはパルス X 線ストリークカメラ[6]を用いて蛍光寿命の測定を行った。

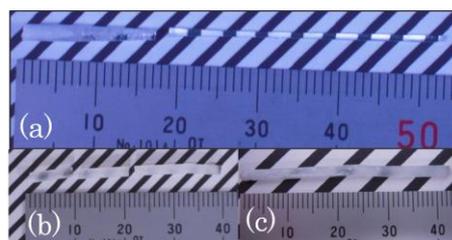


図 1. 育成された単結晶 (a) KLiYF₅ (b) KLiLuF₅ (c) 3%Nd 添加 KLiLuF₅。

3. 実験結果および考察

図 1 のように、それぞれの単結晶が得られた。粉末 X 線回折から構造同定を行ったところ、図 2 のように過去に報告された回折パターン[7]とは異なる回折パターンが得られ、A.V. Goryunov らによって報告されていた一般的に知られている KLiYF₅、KLiLuF₅ の構造 (図 2a) とは異なる構造をとっていた[8]。過去の H. Weidner らによって報告されている文献[9]によると、水熱合成法 (HT) とチヨクラルスキー法 (Cz) による作製で構造が違い、今回作成したものは Cz によって作製したものと粉末 X 線回折パターンが一致していた。4 軸単結晶構造解析により構造の決定を行ったところ、(図 2b) に見られるように、水熱合成のものが空間群 P2₁/c、格子定数 a = 6.37 Å, b = 23.89 Å, c = 6.43 Å, β = 113.6° であるのに対し、空間群 P2₁/c、格子定数 a = 6.37 Å, b = 23.89 Å, c = 6.43 Å, β = 113.6° と、より複雑な構造をとっており、それぞれのカチオンあたり 2 つのサイトが存在した。得られた座標データから RIETAN-FP [10] を用いて回折パターンを計算したところ、図 3 に示したようによく一致した。

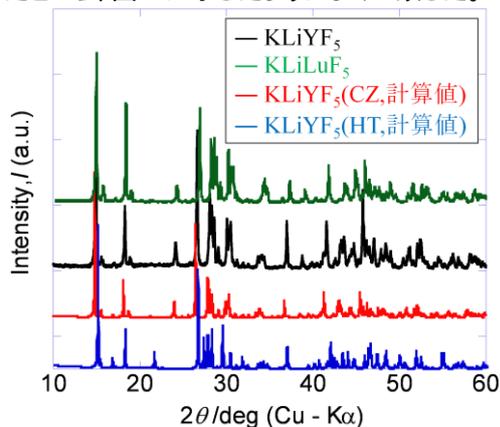


図 2. 育成された結晶の粉末 X 線回折パターンおよび座標等に基づくシミュレーションによる回折パターンの計算値 (RIETAN-FP)。

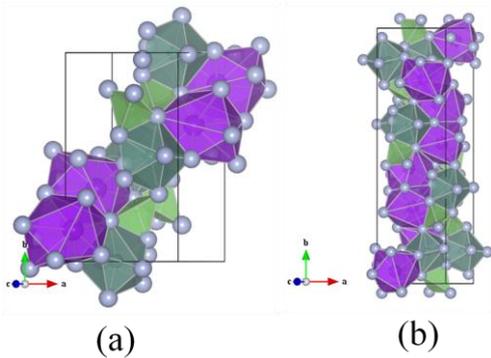


図 3. KLiYF₅(KLiLuF₅) の結晶構造。(a) 水熱合成(HT)による構造 (b) チョクラルスキー法 (Cz)による構造。

KLiYF₅, KLiLuF₅ ともに目的の物質が単層できていると確認されたため、次に光学測定を行った。図4にそれぞれの120-300 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、KLiYF₅ が150 nm 程度、KLiLuF₅ が120 nm 程度の吸収端を示した。全てのサンプルで透過率が低く、また、過去に報告されたデータから予測されるものより KLiYF₅ の吸収端が長波長側にあるため、結晶の品質が十分ではないことがわかる。これは微細な他相が混じっているため、もしくは K を含むために潮解性がでていることが原因の一つとして考えられ、時間の経過とともに表面がわずかに白濁した。Nd を添加したものに関しては Nd³⁺ の 4f³-4f²5d 遷移による吸収のため、180 nm 以上の波長域で透明であった。

また、図5に示した X 線励起蛍光スペクトルから、KLiYF₅, KLiLuF₅ ではそれぞれに 140-250 nm で core-valence 発光と思われる発光ピークが見られた[3]。過去の文献ではこれらの発光ピークの形状はほぼ同様であったが、本研究でのサンプルの透過率が低いために異なった形状をとっていた。3% Nd 添加 KLiLuF₅ では core-valence 発光が見られず、187, 239, 275 nm にそれぞれ Nd³⁺ の 4f²5d-4f³ 遷移に基づく発光ピークがあることが確認され、285 nm では通常あまり見られない 4f³-4f³ 遷移に基づく発光ピークがみられた[11]。core-valence 発光は core-valence 間のエネルギー差が conduction-valence 間のエネルギー差よりも小さい際に起こるため、より準位間のエネルギー

差が小さい Nd³⁺ の 4f²5d-4f³ 遷移にエネルギーが流れて行ってしまったために Nd を添加したサンプルでは core-valence 発光が見られなかったと思われる。以上より、真空紫外領域における想定されていた発光が確認できたため、次に放射線応答評価を行った。

発光量評価のために行った波高分布測定では、全てのサンプルでシグナルは出るものの明確なピークは見られなかった。3%Nd 添加 KLiLuF₅ に関しては発光量自体は代表的な真空紫外シンチレータである Nd 添加 LaF₃ [12]と比較して2-3 倍程度の強い発光を示しており、結晶自体の不均一性のために経路によって発光量に差が出ることでピークが観測されない理由ではないかと思われる。

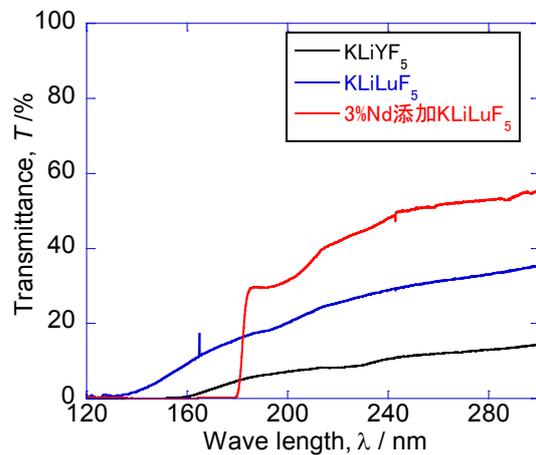


図 4. 作製された単結晶の透過率スペクトル。

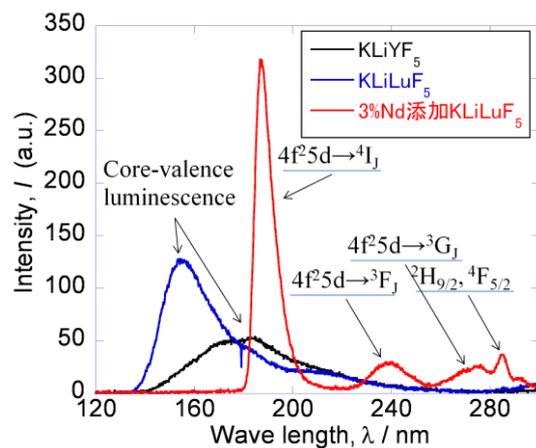


図 5. 作製された単結晶の X 線励起発光スペクトル。

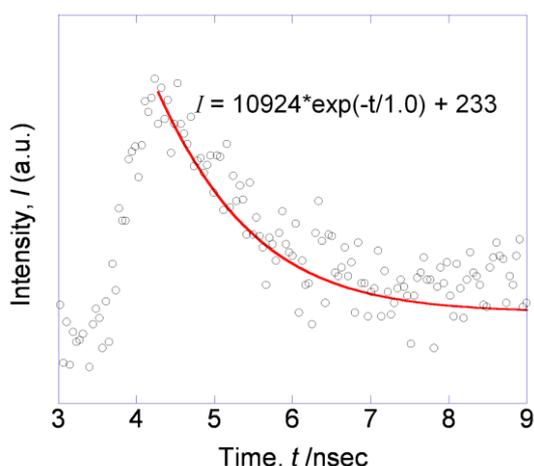


図 6. KLiLuF₅ 単結晶の発光の減衰曲線(赤線：フィッティングカーブ)。

また、蛍光寿命は、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。それぞれ 1 つの指数関数でフィットすることができ、フィッティングの結果、3%Nd 添加 KLiLuF₅ では 5.2 ns という、Nd³⁺ の 5d-4f 遷移としては一般的な短い蛍光寿命が得られた。一方、KLiYF₅ 及び KLiLuF₅ においては、図 7 に示したように、1.0 ns、1.1 ns 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。これは core-valence 発光としては一般的な値であるが、この結果によって KLiYF₅ 及び KLiLuF₅ の真空紫外発光が core-valence 発光であるということが初めて明確に示された。

4. まとめ

μ-PD 法により KLiYF₅、KLiLuF₅、Nd 添加 KLiLuF₅ 単結晶を育成し、その構造、光学特性、放射線応答を評価した。育成された結晶は粉末 X 線回折パターンより、Cz 法で作製される KLiYF₅ と同様の構造であるということが明らかとなった。真空紫外領域における透過率は低く、改善の余地は多々あるものの、X 線励起蛍光スペクトルからは KLiYF₅、KLiLuF₅ で真空紫外領域において core-valence 発光と思われる発光が確認され、Nd 添加 KLiLuF₅ では core-valence 発光が消えて 187nm 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、それぞれの蛍光寿命測定から発光の由来がそれぞれ予想されたものであったことを確認し、特にこれらの物質の真空紫外発光が core-valence 発光で

あることを初めて明確にした。また、発光の定量的な評価を行い、結晶の不均一性のために明確なピークは得られなかったものの、Nd 添加 LaF₃ の 2-3 倍程度の発光量をもつと思われることがわかった。本研究の結果から、結晶性等の改善次第でこれらの物質が Nd 添加 KLiLuF₅ が真空紫外発光シンチレータとして期待できる優れた特性を示すことが明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] Ochi, T. Nagayoshi, S. Koishi, T. Tanimori, T. Nagae, M. Nakamura, Nucl. Instr. and Meth. A 471 (2001) 264–267.
- [2] A. A. Kaminskii and N. M. Khaidukov, Phys. Status Solidi A 129 K65 (1992)
- [3] N.Yu. Kirikova, V. E. Klimenko, V. A. Kozlov, V. N. Makhov, N. M. Khaadukov, T. V. Uvarova, Instr. and Meth. A 359 (1995) 351-353.
- [4] A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, J. Cryst. Growth 270 (2004)427-432.
- [5] A. Yoshikawa, M. Nikl, G. Boulon, T. Fukuda, Opt. Mat. 30 (2007) 6-10.
- [6] T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yoshikawa, Y. Yokota, K. Kamada, J. Pejchal, V. Chani, N. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Uchiyama, K. Mori, K. Kitano, M. Nikl, Appl. Phys. Express, 3 (2010) 056202.
- [7] Fedrov, P et al., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) 38 (1993) 405.
- [8] A. V. Goryunov, A. I. Popov, N. M. Khajdukov, P. P. Fedrov, Mat. Res. Bull. 27 (1992) 213-220.
- [9] H. Weidner, W.A. McClintic, M. McKaig, B.H.T. Chai, R.E. Peale, J.F.H. Nicholls, K.M. Beck and N.M. Khaidukov. In: OSA Proc. Adv. Solid State Lasers 24 (1995) 545.
- [10] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom. 130 (2007) 15-20.
- [11] V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, N. Yu. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, T. V. Ouvarova, G. Zimmerer, Nucl. Instr. and Meth. A 470 (2001) 290–294.
- [12] H. Sekiya, 34th ICHEP, Philadelphia (2008) arXiv:0809.3319v2