

Nd 添加 CaF₂ 単結晶の結晶性と VUV 領域における シンチレーション特性及び光学特性との相関

田中秀彦^{A,B}、古谷優貴^B、杉山誠^B、藤本裕^B、河口範明^{B,C}、
横田有為^B、柳田健之^B、吉川彰^{B,D}、川添良幸^A
東北大学金属材料研究所^A、東北大学多元物質科学研究所^B、
トクヤマ研究開発部門仙台開発センター^C、東北大学未来科学技術共同センター^D

Crystal growth and Scintillation Properties of Nd doped CaF₂ single crystal

Hidehiko Tanaka^{A,B}, Yuki Furuya^B, Makoto Sugiyama^B, Yutaka Fujimoto^B, Noriaki Kawaguchi^{B,C},
Yuui Yokota^B, Takayuki Yanagida^B, Akira Yoshikawa^{B,D}, Yoshiyuki Kawazoe^A
Institute for Materials Research, Tohoku University^A
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University^B
Tokuyama Corporation^C
New Industry Creation Hatchery Center (NICHe)^D

Nd10%:CaF₂ single crystals were grown by Czochralski method and compared with Nd10%:CaF₂ single crystal grown by micro-pulling down method. We investigated the relationships between scintillation properties and crystallinity of these materials.

1. はじめに

シンチレーター結晶は光電子増倍管やフォトダイオードと併用され、さまざまな分野で広く用いられている。例えば医療分野においては X 線 CT の X 線検出器部に用いられている。しかし、現在の X 線 CT の抱える問題として、その応答速度が低く患者の被ばく量が大きいこと、分解能が X 線 CT 同様に医療用画像装置として知られている MRI に比べて一桁劣ることなどが挙げられる。これらは現在の X 線 CT の X 線検出器の多くがセラミックスシンチレータとフォトダイオードアレイにより構成されていることに起因する。フォトダイオードアレイの分解能は 0.5mm²/pixel 程度であり、信号増幅機能を持っていないことから、併用するセラミックスシンチレータには長波長の光で高い発光量(40000ph/MeV)が求められ、その結果、応答速度は低いものになってしまう。応答速度が低いことは測定時間、すなわち患者の被ばく量を増大させ、現状の装置では被爆量が 10 mSV 以上といわれており、現在の癌原因の 2% にも上るとい報告がある。また、フォトダイオードアレイが信号増幅機能を持たないことは、ノイズの増加にもつながる。これら問題の解決方法としてマイクロピクセルガスカウンター(MPGC)と VUV 領域での発光を持つシンチレーターを用いた X 線 CT センサー部の開発が進んでいる [1,2]。ここで、MPGC とは電離性ガス(TEA/TMA)を高エネルギーの光 (VUV) により電離し、放出された電子を電気信号として検出するもので、特徴としてはガスのなだれ増幅により 3000 倍までの信号増幅

が可能である点が挙げられる。また、プリント基板を使用することでフォトダイオードアレイに比べてコストを 1/10 にまで抑えることができる。ただし、電離性ガスの電離には現状の最新鋭の物を用いた場合においても α 線換算で 100 photon/5.5MeV 以上の発光量が必要である [3]。

本研究室では MPG C と併用し放射線検出器として機能させた際の解像度改善を目指し、VUV シンチレーター用材料の探索を行っている。我々はこれまでにマイクロ引き下げ法(以下 mPD 法)を用いて Nd 添加濃度を 1, 5, 10, 20, 30, 40%と変えた Nd:CaF₂ を作製し評価した[4]。これは、可視から真空紫外領域まで高い透過率を持っている CaF₂ に、Nd³⁺ を添加することで CaF₂ の自己束縛励起子(STE)に由来する長波長、低速応答の発光を抑制し、エネルギー輸送を効率化すると同時に Nd³⁺ の 5d-4f 遷移に伴う VUV 領域での発光を得ようというねらいがある[5] [6]。この結果を受け、次なる課題として MPG C との併用を目指し、結晶の大口径化が必要となるが、チョクラルスキー法(以下 Cz 法)を用いて大口径化した際の影響が結晶性に大きく現れる。この結晶性とシンチレーション特性の相関を明らかにするのが本研究の目的である。

2. 実験方法

2.1. サンプル作製

結晶作製は Cz 法を用いた。Cz 法は mPD 法に比べ、大口径の結晶性の高い結晶育成が可能と

されている。単結晶試料は条件を変え二本作製した。装置は図 1 に示した様な構成の日新技研社製のチャンバー式 Cz 炉を使用した。まず、化学量論比で Nd^{3+} を 10% として NdF_3 と CaF_2 をカーボン坩堝に充填し、チャンバー内にセットした。チャンバーは真空度を 10^{-3}Pa にし、 250°C に加熱した後、約 1 時間保持して材料中の水分や装置内壁に付着している残留酸素を除去した。この間、チャンバー真空度をさらに高くし、最終的には 10^{-5}Pa 程度にした。ここで、チャンバー内にアルゴンガス(99.999%)と CF_4 (99.999%)を 9:1 の割合で大気圧と同様になるまで充填した。この後、材料を十分に熔融するまで加熱し、種結晶に CaF_2 単結晶を用いて 3mm/h 及び 1mm/h の速度で引き上げた。作製結晶を $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ に切断、加工し表面を光学研磨した。

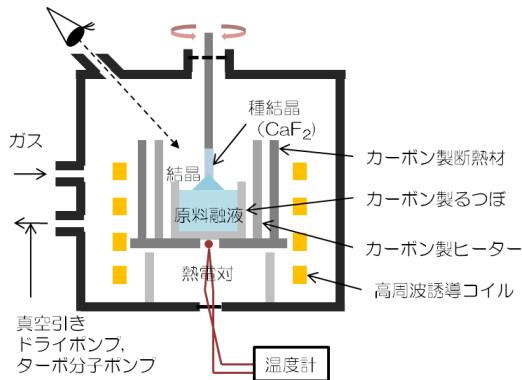


図 1 結晶成長装置(Cz 法)概要

2.2. 結晶構造、結晶性

結晶構造、結晶性についてそれぞれ X-ray diffract meter (RIGAKU RINT2000), Advanced Thin Film X-ray system (RIGAKU)を用い評価し、シンチレーション特性との相関を調べた。

2.3. 光学特性、放射線応答特性評価

図 2 には透過率と X 線励起蛍光スペクトルの測定系を示す。また、図 3 に示した測定系により α 線励起による発光量、及び蛍光寿命の測定を行った。ここで α 線源には ^{241}Am を用いた。どちらの測定に関しても比較のため mPD 法で作製した $\text{Nd}^{3+}10\%:\text{CaF}_2$ の結果との比較を行った。

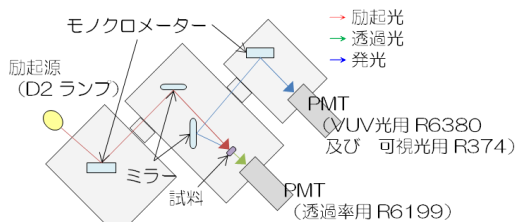


図 2 光学特性測定評価装置概要

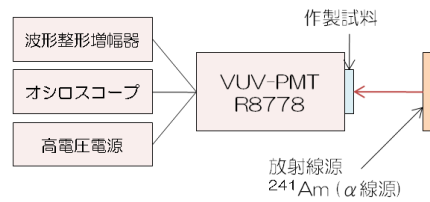


図 3 放射線応答特性評価装置概要

2.4. 作製結晶

作製した結晶は図 4 の様になった。引き上げ速度 3mm/h で作製した試料①においては結晶上部に視認できる程のクラックが多数みられた。この結果を基に結晶性を改善すべく試料②については引き上げ速度 1mm/h で作製している。試料②については①にみられたクラックの除去と共に、ひずみ検査機を用いた結果からも結晶性が改善されていることがわかる。

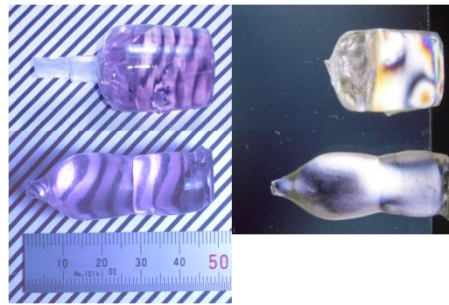


図 4 作製結晶(右)及びひずみ検査写真(左)
(上)試料①、(下)試料②

2.5. 結晶構造、結晶性

結晶構造評価からは蛍石構造単相であることがわかった。また、結晶性の評価結果は表 1 の様になった。半値幅は試料②が試料①よりも狭まり高い結晶性を有していることがわかる。一方、mPD 法で作製した試料が最も高い結晶性を持っていることがわかる。これは作製結晶径が小さいためクラックが発生しにくいものと考えられる。

測定条件: Ge(220)4結晶モノクロメーター、111回折ピーク使用	
試料	半値幅 / arcsec
10% Nd:CaF ₂ (mPD)	36.7
10% Nd:CaF ₂ (試料①)	59.9
10% Nd:CaF ₂ (試料②)	48.6

表 1 結晶性評価結果

2.6. X 線励起発光スペクトル

図 5 に示すように X 線励起蛍光スペクトルは 190nm 付近で Nd^{3+} の 5d-4f 遷移の発光が見られた。発光強度は Cz 製のサンプル 2 種、mPD 製のサンプル共に同程度得られた。また、mPD 製

のNd1%:CaF₂にみられるSTE由来の発光がそれ以外の試料において減少していることから効率的なエネルギー輸送に成功したと言える。

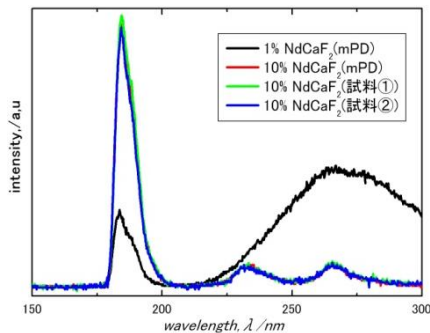


図5 X線励起発光スペクトル測定結果

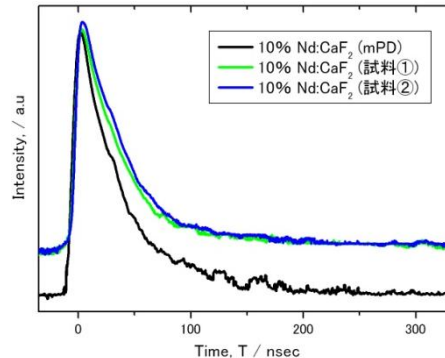


図7 蛍光寿命測定結果

2.7. 透過率

図6には透過率の結果を示した。全ての試料において180nm付近にNd³⁺の5d-4f遷移による大きな吸収が観測できた。また、長波長域においてはNd³⁺の4f-4f遷移による吸収が確認できた。透過率はmPD製の試料が85%程度を示したのに対し、Cz製の試料は両方共にさらに高い値、90%を示した。

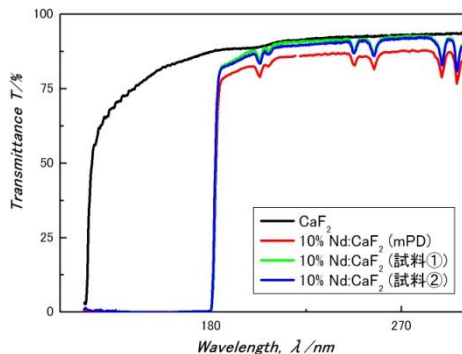


図6 透過率測定結果

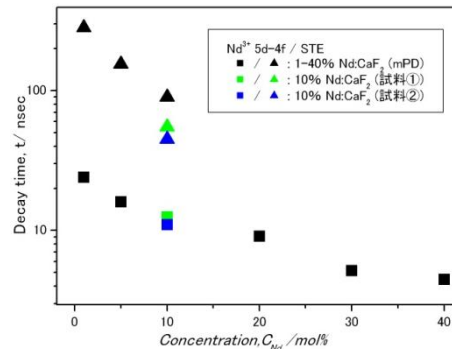


図8 Nd添加濃度と蛍光寿命の関係

2.9. 波高分布

図9は波高分布の測定結果を示し、図10には算出した発光量を示した。本研究でCz法を用いて作製した試料についてはいずれもMPGCの動作条件を満たし、加えて、mPD法で作製した試料に比べ発光量が増加した。また、試料①よりも試料②の方が発光量が増加していた。

2.8. 蛍光寿命

測定結果は図7に示したようになった。この結果を以下の式(1)を使い解析したものが図8となる。

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2) \dots \text{式(1)}$$

これにより、本研究でCz法を用いて作製した試料、両方が発光成分を二成分有し、蛍光寿命に関してはCaF₂のSTE由来、及びNd³⁺の5d-4f遷移由来と思われる成分に分解できた[7][8]。両方のサンプルにおいてmPD法で作製した試料に比べ、わずかながらに蛍光寿命の減少がみられ、試料②が最も短い値を示した。STE成分の蛍光寿命については既に報告されている値よりも短い、Nd³⁺の発光によって抑制されたものと考えられる。

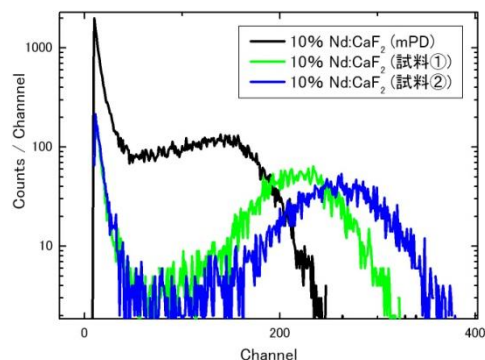


図9 波高分布測定結果

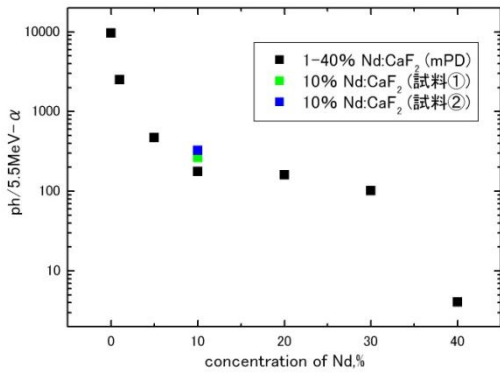


図 10 Nd 添加濃度と発光量の関係

3. まとめ

本研究では Nd10%:CaF₂ の作製に成功し、その光学特性、放射線応答特性についても mPD 法で作製した試料以上の性質を示した。試料①よりも試料②の方が結晶性は改善され、それに伴い蛍光寿命は短く、発光量は大きくなった。図11に示したが、結晶性とシンチレーション特性の相関に着目した場合、mPD 法で作製した試料が結晶性が高いにもかかわらず高いシンチレーション特性を示していないことがわかる。これは試料の透過率に原因があると考えられる。以上の結果を受けて Cz 法を用いて結晶を大口径化した際に問題となると考えられた結晶性のシンチレーション特性への影響は MPG C と併用した際には有利に働くと考えられる。それ故、結晶育成速度を極力下げることによって結晶性、シンチレーション特性がともに高い結晶育成が可能となるということがわかった。

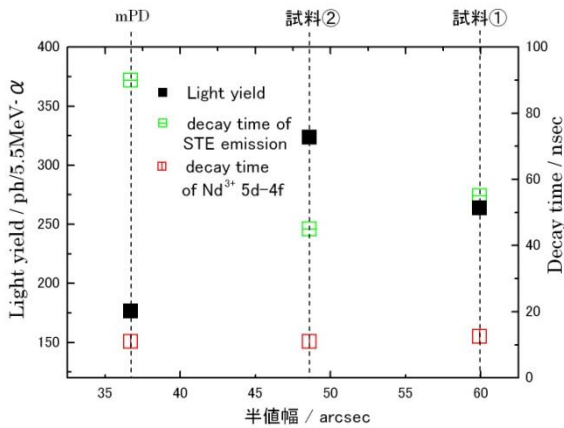


図 11 結晶性と発光量、蛍光寿命との相関

参考文献

- [1] D. Wisniewskia et al., NIM- A 486 (2002) 239–243
- [2] V.N. Makhov et al., NIM-A 486 (2002) 437-442
- [3] H. Sekiya et al., NIM-A submitted (2009).
- [4] 第20回光物性研究会”Nd添加CaF₂単結晶の作製とシンチレーション特性の評価”(P37-P40)
- [5] A. Molchanov et al., J.Cryst. Growth 273 (2005) 629–637.
- [6] K.V. Ivanovskikh et al., NIM-A 543 (2005) 229–233.
- [7] Y. Furuya et al., J. Opt material 32 (2010) 878–881.
- [8] V. B. Mikhailik et al., NIM-A 566 (2006) 52–525.