

改良型マイクロ引き下げ法による CeCl_3 , Ce:LaBr_3 単結晶の結晶育成とその光物性

横田有為^A、吉川彰^{A,B}、柳田健之^A、山路晃広^A、河口範明^{A,C}、福田健太郎^{A,C}
東北大学 多元物質科学研究所^A
東北大学 未来科学技術共同研究センター^B
(株)トクヤマ^C

Crystal growth and optical properties of CeCl_3 and Ce:LaBr_3 single crystal by modified micro-pulling-down method.

Yuui Yokota^A, Akira Yoshikawa^{A,B}, Takayuki Yanagida^A, Yamji Akihiro^A, Noriaki Kawaguchi^{A,C},
Kentaro Fukuda^{A,C}

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

We developed a modified micro-pulling-down (μ -PD) method for crystal growth of halide material with high hygroscopic nature. A removable chamber system of the modified μ -PD method and a globe box enable to set up the starting materials, crucible, insulator and quartz tubes and grow a crystal of halide material and take out the grown crystal without exposing outside atmosphere. CeCl_3 and Ce 1% doped $\text{LaBr}_3[\text{Ce:LaBr}_3]$ crystals with high transparency could be grown by the modified μ -PD method. Grown CeCl_3 and Ce:LaBr_3 crystals indicated the emission peaks originated from Ce^{3+} 5d-4f transition in photoluminescence spectra.

1. はじめに

シンチレータ結晶は、アルファ線、ガンマ線、中性子等の放射線を照射することで、複数の光子を発生する結晶であり、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。この放射線検出機の応用としては、陽電子撮像措置等の医療用機器やセキュリティ機器、電子部品の非破壊検査など多岐にわたっており、これまで全世界で精力的に研究が行われてきた。放射線がシンチレータ結晶に照射されると、母材であるホスト材料の価電子帯の電子が伝導帯に励起されることで

多数の電子-ホール対が生成され、さらに、その電子ホール対がホストに添加された発光中心にエネルギー輸送され、そこで再結合することで発光を示す。シンチレータの応用分野においては、撮像機器等のさらなる小型化や高精度化が求められており、そのためにはシンチレータと受光素子の性能向上が必要となる。シンチレータ材料に求められる特性として挙げられるのが、高い発光量、高いエネルギー分解能、短い蛍光寿命、そしてX線、ガンマ線検出器用では高密度、中性子検出器用では低密度である。これらの物性は、最終的な機器の空間分解

能、ノイズ・デッドタイムの低減、高検出効率などに影響する。

シンチレータ結晶の材料探索にこれまで用いられてきた手法として、マイクロ引き下げ法がある[1]。この結晶育成法の最大の特徴とは、高速の単結晶作製であり、従来の結晶作製法であるチョクラスキー法やブリッジマン法と比較して数倍から数十倍の育成速度にすることが可能であり、1日1組成の単結晶が得られることから大規模な単結晶の材料探索を可能にしてきた。高周波誘導加熱方式では、IrやPt等の金属るつぼを用いて加熱し、熔融した原料をるつぼ下部に空いた穴から下方向へと引き下げることで、数ミリの径を有する棒状の単結晶が作製可能である(図1)。

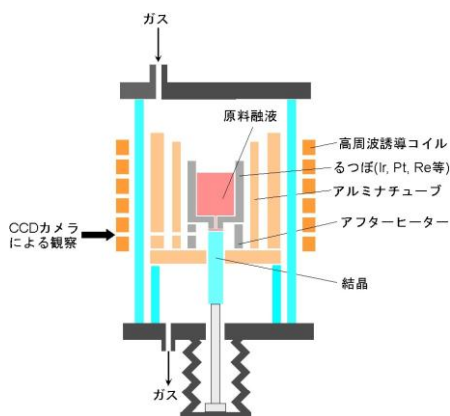


図1
酸化物用マイクロ引き下げ装置の概念図。

現在最も注目を集めているシンチレータ材料としてフッ化物以外のハロゲン化物、つまり塩化物、臭化物、ヨウ化物シンチレータ結晶が挙げられる。ハロゲン化物シンチレータは、その狭いバンドギャップに起因して高い発光量および高いエネルギー分解能を示す。しかし、それほどの高いポテンシャルを有するにも関わらずこれまでハロゲン化物シンチレータの材料探索はあま

り進んでこなかった。その理由として、多くのハロゲン化物材料が非常に高い吸湿性を有することが挙げられる。つまり、空気中のセッティングを基本とするチョクラスキー法、Fz法、従来のマイクロ引き下げ法などの結晶作製法では育成できない。

そこで我々は、本研究においてハロゲン化物単結晶が作製可能な改良型マイクロ引き下げ法を開発し、マイクロ引き下げ法の高速結晶育成を利用したハロゲン化物単結晶の材料探索を可能にすることを目的とした。その方針として、我々は原料調整・坩堝等のセッティングから育成した結晶の取り出しまで、一切外気にさらされることのないマイクロ引き下げ法を開発することを念頭に置き、チャンバー部を脱着可能にすることでグローブボックス内でのセッティング、結晶取り出しを可能となるチャンバー脱着型マイクロ引き下げ法を開発した。

2. 実験方法

結晶育成を行うハロゲン化物として、塩化物は $CeCl_3$ 、臭化物は $Ce1\%$ 添加 $LaBr_3$ を選択した。このどちらも高発光量を有するシンチレータとしてよく知られている化合物である。仕込組成に合わせて混合した出発原料をチャンバー着脱型マイクロ引き下げ法によって高真空状態でベーキングを行った後、高純度 Ar ガス中において結晶引き下げを行うことで、単結晶育成を行った。育成した結晶は、フォトルミネッセンス測定で発光特性を評価した。

3. 結果および考察

今回開発したチャンバー着脱型のマイクロ引き下げ法の模式図を図2に示した。まず、Ar 雰囲気酸素濃度および湿度を

1ppm 以下に制御されたグローブボックス内にチャンバー部を入れ、秤量・混合した原料、るつぼ、断熱材等をチャンバー部にセッティングし、密封した状態でグローブボックス内から取り出し、装置本体に接続した。そのまま、真空ポンプにより 10^{-4} Pa 程度の高真空のチャンバー内で原料粉末をベーキングすることで試料表面に付着した水分を取り除いた。さらに、高純度 Ar ガスを導入した後、0.1 mm/min で単結晶引き下げを行った。育成終了後は、チャンバー部が十分冷却されるまで待った後、再びチャンバー部を取り外してグローブボックス内で結晶を取り出した。

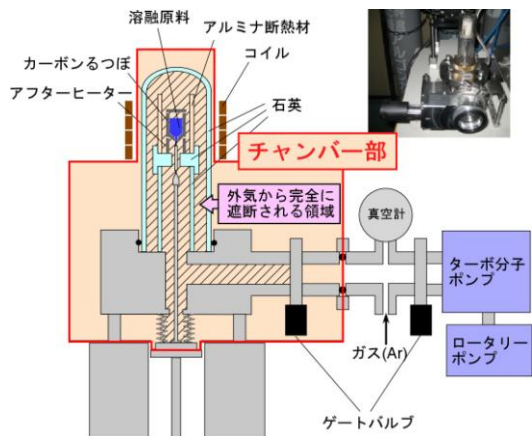


図 2

開発したチャンバー着脱型マイクロ引き下げ装置の概念図。

CeCl_3 結晶育成中の固液界面を CCD カメラで観察した結果が図 3(a)である。ダイ中央の穴から出てきたメルトが広がり径を安定して引き下げることに成功した。これにより、図 3(b)の単結晶棒を得ることに成功した。育成した結晶棒はグローブボックス内で切断・研磨し、フォトルミネッセンス測定を行った(図 4)。312nm の紫外励起により 365nm 近傍で Ce^{3+} の 5d-4f 遷移に起因する発光を確認した。これは、報告され

ている発光波長とほぼ同様であることが分かった[2]。

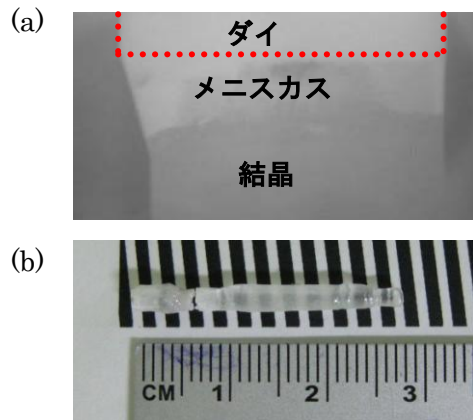


図 3. (a) CeCl_3 結晶育成中の固液界面。(b) 改良型 μ -PD 法で育成した CeCl_3 結晶

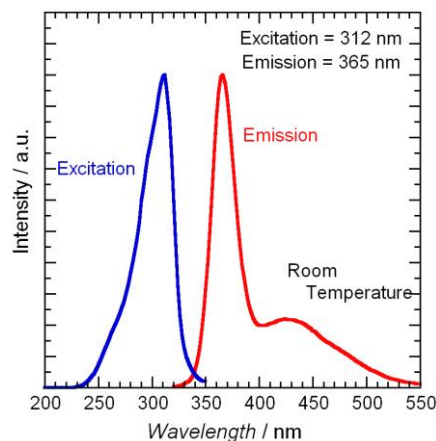


図 4. 育成した CeCl_3 結晶のフォトルミネッセンススペクトル。

次に、同様にダイ付き坩堝を用いて Ce:LaBr_3 の結晶育成を行った結果が図 5 である。 Ce:LaBr_3 も CeCl_3 と同様にカーボンに対して濡れが良く、ダイの底面にメニスカスが広がっている様子が見て取れる。これにより、約 2 ミリ径のクラックのない透明な単結晶の引き下げに成功した。この Ce:LaBr_3 においてフォトルミネッセンス測定を行ったところ(図 6)、文献とほぼ同様の 360 および 380nm の波長において Ce の

5d-4f遷移に起因する発光が確認できた[3]。

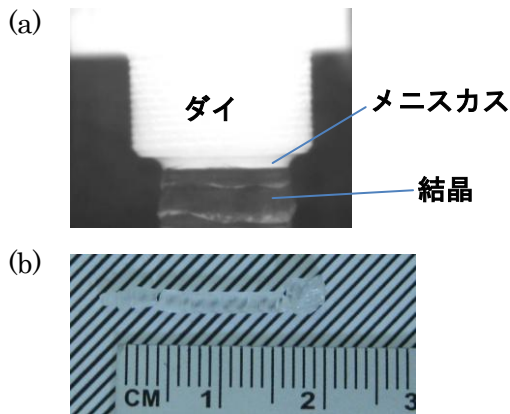


図 5. (a) Ce:LaBr₃ 結晶育成中の固液界面。
(b) 育成した Ce:LaBr₃ 結晶

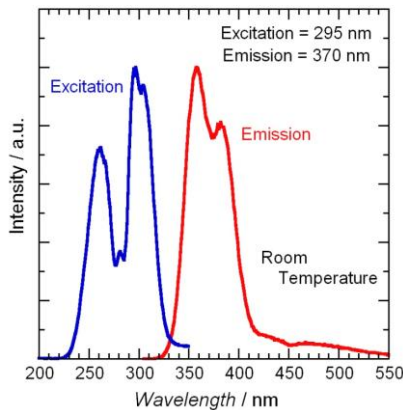


図 6. 育成した Ce:LaBr₃ 結晶のフォトルミネッセンススペクトル。

この発光の蛍光寿命測定を行った結果が図 7 である。Ce³⁺の発光に起因する 23 ns の高速の発光が見られており、図 6 の発光が Ce³⁺による発光であることが明らかとなった。さらに、440 ns の自己束縛励起子 (STE) による遅い発光成分も同時に見られており、これは報告されている結果[4]とほぼ同等の値を示した。これらの光学測定の結果によって、我々が新たに開発したチャンバー着脱型マイクロ引き下げ法によって吸湿性の高いハロゲン化物単結晶育成に成功したことが明らかとなった。

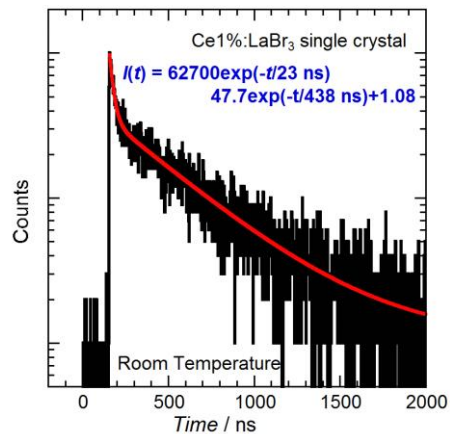


図 7. 育成した Ce:LaBr₃ 結晶の蛍光寿命。

4. まとめ

吸湿性の高いハロゲン化物単結晶を育成するため、チャンバー脱着型マイクロ引き下げ法を新たに開発し、CeCl₃ 及び Ce:LaBr₃ 結晶を作製、光学特性を評価した。安定した結晶引き下げに成功し、クラックや不純物のない透明な CeCl₃ および Ce:LaBr₃ 単結晶が得られた。フォトルミネッセンス測定では Ce³⁺イオンに起因する発光ピークが確認できた。

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] S. E. Derenzo and W. W. Moses, *Proc. Crystal 2000* (1993) 125.
- [3] W.M. Higgins, A. Churilov, E. van Loef, J. Glodo, M. Squillante and K. Shah, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 2085.
- [4] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Kramer, H. U. Gadel, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 486 (2002) 254.