

# Sr 共添加 Ce:LiCaAlF<sub>6</sub> 単結晶の結晶育成とその光学特性

横田有為<sup>A</sup>、柳田健之<sup>B</sup>、山路晃広<sup>A</sup>、河口範明<sup>A,C</sup>、福田健太郎<sup>A,C</sup>、吉川彰<sup>A,B</sup>  
東北大学 金属材料研究所<sup>A</sup>  
東北大学 未来科学技術共同研究センター<sup>B</sup>  
(株)トクヤマ<sup>C</sup>

## Crystal growth and optical properties of Sr co-doped Ce:LiCaAlF<sub>6</sub> single crystals.

Yuui Yokota<sup>A</sup>, Takayuki Yanagida<sup>B</sup>, Yamaji Akihiro<sup>A</sup>, Noriaki Kawaguchi<sup>A,C</sup>, Kentaro Fukuda<sup>A,C</sup>,  
Akira Yoshikawa<sup>A,B</sup>  
*Institute for Materials Research, Tohoku University<sup>A</sup>*  
*New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University<sup>B</sup>*  
*Tokuyama Corporation<sup>C</sup>*

We grew Sr co-doped Ce:LiCaAlF<sub>6</sub> [Ce:LiCAF] single crystals with various Sr concentrations grown by a micro-pulling-down ( $\mu$ -PD) method and investigated the effect of the ionic radius control at Ca site by Sr co-doping on their crystal growth and optical properties. Sr2%Ce2% and Sr5%Ce%:LiCAF crystals were indicated high transparency and however Sr10%Ce2% and Sr20%Ce2%:LiCAF crystals had some milky parts in the crystals. The lattice parameters systematically increased with an increase of Sr concentrations and it suggests that the ionic radius at Ca site was increased by the substitution of Sr with larger ionic radius than Ca ion. In photoluminescence spectra, the emission peak around 365 nm which wasn't observed in Ce:LiCAF crystal was indicated in Sr co-doped Ce:LiCAF crystals.

### 1. はじめに

LiCaAlF<sub>6</sub>[LiCAF]結晶は、これまでレーザーやシンチレータ、レンズ等への応用を期待して開発が行われてきており、発光素子への応用では発光中心として Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>等の希土類元素が用いられてきた[1,2]。特に発光素子等への応用には、添加した希土類元素の結晶内濃度がその発光特性に大きく影響するために、結晶材料が有する物性を最大限に利用するには添加濃度の最適化が必要となる。しかし、融液から単結晶育成を行う場合、仕込組成における発光中

心の添加濃度と実際に得られる単結晶内の添加濃度が大きく異なる場合がある。これは、融液成長において一般的に生じる偏析現象の影響であり、例えば仕込組成におけるCe発光中心の添加量が2%であっても、母材に対する偏析係数が0.01程度であれば、実際に結晶内に取り込まれるCe添加量は0.02%程度となる。特に、LiCAF結晶に対する希土類元素の偏析係数は小さく、およそ0.01~0.02であることが分かっている。これは、LiCAF結晶内に希土類元素が非常に取り込まれにくいことを意味しており、その

理由としては添加希土類元素のイオン半径と置換サイト(Ca<sup>2+</sup>サイト)のイオン半径が大きく異なることやそれらの価数が異なることなどが考えられる。その結果、希土類元素添加 LiCAF 結晶は、シンチレータ材料において比較的良好なシンチレーション特性を示すものの、発光中心濃度が最適添加濃度よりも非常に小さいことが示唆されるため、発光量が他のシンチレータ結晶と比べて低い。

そこで、本研究ではカウンターイオンとして Ca<sup>2+</sup>サイトへの Sr<sup>2+</sup>イオンの置換を行うことで結晶内における希土類元素濃度の増加を試みた。Ca<sup>2+</sup>イオンは 6 配位においてイオン半径が約 1.00 Å であり、添加する Ce<sup>2+</sup>イオンのイオン半径が 1.034 Å であることを考えると、母材における置換サイトのイオン半径が小さい。従って、母材に Ca<sup>2+</sup>イオンのイオン半径よりも大きい Sr<sup>2+</sup>イオン(1.16 Å)を添加することによって、母材の置換サイトの平均イオン半径をより大きくする(Ce<sup>3+</sup>イオンのイオン半径に近づける)ことを試みた。これにより、Ca サイトのイオン半径が大きくなれば、より発光中心である Ce<sup>3+</sup>イオン結晶内濃度が増加し、発光量の改善が期待できる。

## 2. 実験方法

出発原料である LiF, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> 粉末(純度 3N 以上)を仕込組成である Li(Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>AlF<sub>6+δ</sub> (x = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2)で秤量・粉混ぜを行い、マイクロ引き下げ法により単結晶育成を行った。結晶育成に用いたマイクロ引き下げ装置の模式図を図 1 に示した。本装置の特徴として従来法と比較して数倍から数十倍もの単結晶育成速度を有するため、材料合成に長時間

を要する単結晶材料の探索に非常に適しており、1 日に 1 組成の単結晶が育成可能である。単結晶育成は、カーボン坩堝内に充填した混合粉末原料を高周波誘導加熱により熔融し、坩堝底に開いたφ2 mm の穴から Pt ワイヤを用いて融液を下方へ引き下げることで行った。育成速度は 0.1 mm/min であり、育成雰囲気には高純度 Ar/CF<sub>4</sub> (Ar:CF<sub>4</sub> = 1:1)混合ガスを用いた。

育成した単結晶は、粉末 X 線回折(XRD)測定により相の同定を行い、X 線ロックンブカーブ(XRC)測定により結晶性の評価を行った。得られた粉末 XRD パターンからは最小二乗法により格子定数を求めた。さらに、切断・研磨を行った板状結晶を用いて透過率およびフォトルミネッセンス測定を行った。

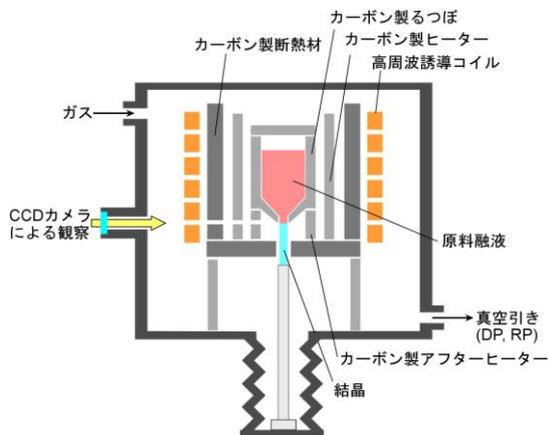


図 1. フッ化物単結晶育成用マイクロ引き下げ装置の模式図。

## 3. 結果および考察

育成した Sr 共添加 Ce:LiCAF 結晶を図 2 に示した。全ての単結晶が直径約 2 mm、長さ 3~8 cm を有しており、Sr2%Ce2%, Sr5%Ce2%添加 LiCAF 結晶は高い透明度を示したが、一方、Sr10%Ce2%, Sr20%Ce2%:LiCAF 結晶は非常に白濁した結晶となった。

育成した単結晶の相同定を行うために、粉末 XRD 測定を行った。得られた XRD パターンを図 3 に示した。全ての単結晶で主相が LiCAF 相であることが分かったが、結晶内に見られた白濁に起因する不純物は確認されなかった。

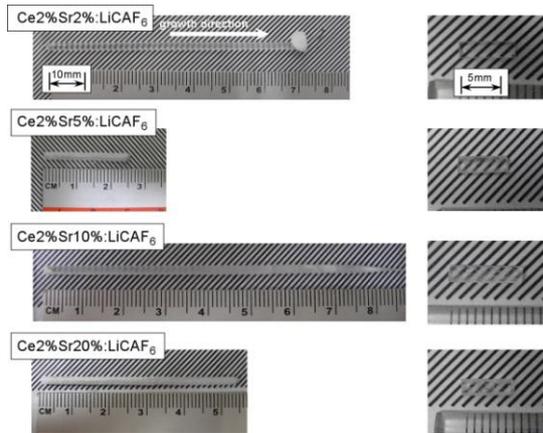


図 2. 育成した Sr 共添加 Ce:LiCAF 結晶。

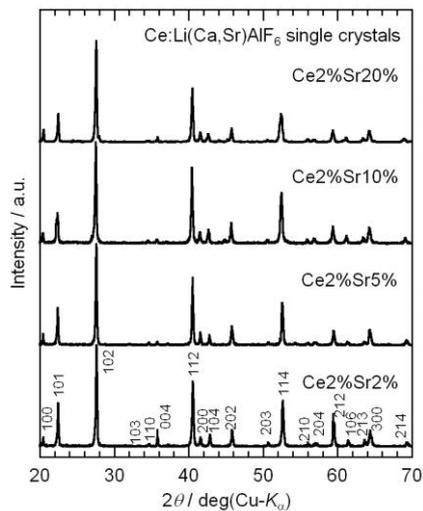


図 3 育成した Sr 共添加 Ce:LiCAF 結晶の粉末 XRD パターン。

粉末 XRD パターンを用いて求めた格子定数の Sr 濃度依存性を図 4 に示した。 $a$  軸長及び  $c$  軸長のどちらも Sr 濃度が増加するに従って系統的に増加した。これは、Sr イオンが実際に結晶内に添加されており、それによって Ca サイトの平均イオン半径が増加したことを示唆している。

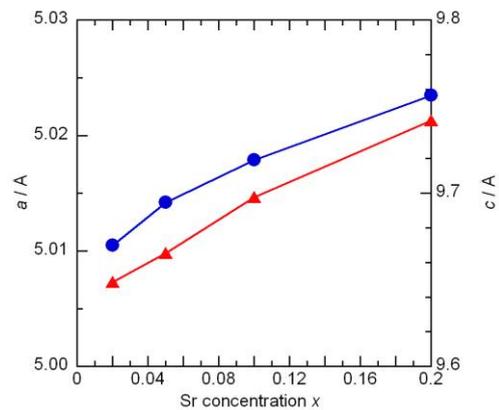


図 4. 育成した Sr 共添加 Ce:LiCAF 結晶の格子定数の Sr 濃度依存性。

次に、育成した結晶の結晶性を評価するために(114)ピークの $\omega$ スキャンを行うことで XRC 測定を行った。Ce2%Sr2%:LiCAF 試料の XRC 測定結果を図 5 に示した。1本のシャープなピークが観測されたが、僅かに左右対称性が崩れていることが分かった。これは、結晶内にモザイク構造に代表される構造歪みが生じていることを示しており、Sr 共添加によって結晶内に局所的な歪みが生じたことが示唆された。また、その半値幅(FWHM)は 248 arcsec となり、マイクロ引き下げ法で作製した他の単結晶と比べて比較的悪い値を示した[2]。これも Sr 共添加の影響だと考えられる。

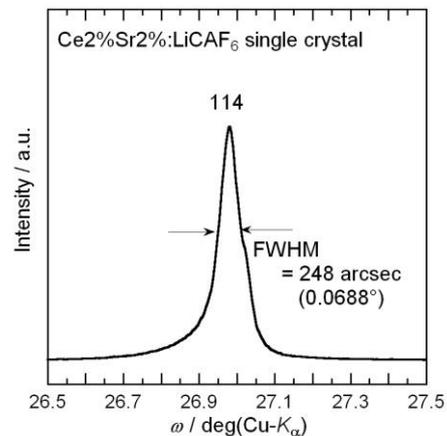


図 5. Sr2%Ce2%:LiCAF 結晶の XRC 測定。

図 6 に Sr 共添加 Ce:LiCAF 結晶の透過スペクトルを示した。Sr2%Ce2%, Sr5%Ce2% 共添加 LiCAF 結晶では 300 nm 以上で 80% 以上の高い透過率を示したが、Sr10%Ce2%, Sr20%Ce2% 共添加試料では 50% 程度まで透過率が減少した。この透過率の低下は単結晶内部に見られた白濁の影響であると考えられる。また、270 nm 近傍で  $Ce^{3+}$  イオンの 5d-4f 遷移に起因する吸収が見られた。

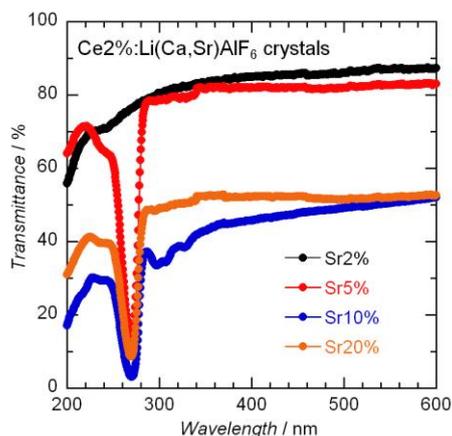


図 6. Sr 共添加 Ce:LiCAF 単結晶の透過スペクトル。

図 7 に Sr 共添加 Ce:LiCAF 単結晶のフォトルミネッセンススペクトルを示した。285, 310 nm 近傍で  $Ce^{3+}$  イオンに起因する発光が見られた。さらに、365 nm 近傍で Ce:LiCAF

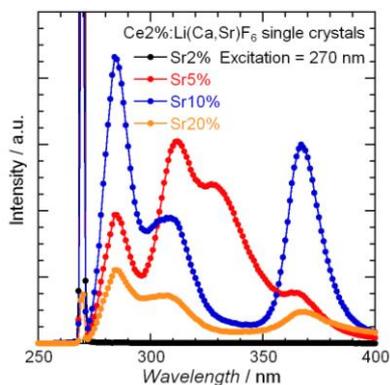


図 7. Sr 共添加 Ce:LiCAF 単結晶のフォトルミネッセンススペクトル。

結晶では見られない発光ピークが見られており、Sr 共添加の効果であると示唆される。

#### 4. まとめ

Sr 共添加 Ce:LiCAF 結晶をマイクロ引き下げ法で育成し、その結晶構造及び発光特性を調べた。Sr2%Ce2%, Sr5%Ce2% 添加 LiCAF においては高い透過率を示す単結晶の育成に成功したが、Sr10%Ce2%, Sr20%Ce2%:LiCAF においては結晶中に白濁部が見られた。粉末 XRD 測定では、 $a$  軸長及び  $c$  軸長のどちらも Sr 濃度が増加するに従って系統的に増加しており、Sr 共添加により Ca サイトの平均イオン半径が増加したことを示唆した。さらに、フォトルミネッセンス測定では、365 nm 近傍で Sr 無添加 Ce:LiCAF 結晶では見られない発光ピークが現れた。

#### 参考文献

- [1] A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama, K. J. Kim, J. Pejchal, M. Nikl, K. Watanabe, M. Miyake, M. Baba, K. Kamada, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009, 56, 3796-3799.
- [2] M. Nikl, N. Solovieva, E. Mihokova, M. Dusek, A. Vedda, M. Martini, K. Shimamura, T. Fukuda, *Phys. Status Solidi A*, 2001, 187, R1-R3.
- [3] Growth and crystallinity of shaped and multiple sapphire crystals by a micro-pulling-down method  
Y. Yokota, V. Chani, M. Sato, K. Tota, K. Onodera, T. Yanagida, A. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 983-986.