

# CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及び LiAlO<sub>2</sub> 結晶中の格子欠陥に起因する放射線励起発光

藤本 裕<sup>1</sup>, 柳田 健之<sup>2</sup>, 若原 慎吾<sup>1</sup>, 鈴木 彬<sup>1</sup>, 関 真冬<sup>1</sup>, 黒澤 俊介<sup>1</sup>, 吉川 彰<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大学 金属材料研究所, <sup>2</sup>九州工業大学

## Radio-excited luminescence due to the lattice defects in CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiAlO<sub>2</sub> crystals

Y. Fujimoto<sup>1</sup>, T. Yanagida<sup>2</sup>, S. Wakahara<sup>1</sup>, A. Suzuki<sup>1</sup>, M. Seki<sup>1</sup>, S. Kurosawa<sup>1</sup> and A. Yoshikawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMR, Tohoku University, <sup>2</sup>Kyushu Institute of Technology

Calcium metaborate CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and lithium aluminate LiAlO<sub>2</sub> crystals were grown by the Czochralski (CZ) method with the radio-frequency heating system. The crystals had a more than 80 % transparency, and no absorption bands were detected in the 190-900 nm wavelength range. The <sup>241</sup>Am 5.5 MeV  $\alpha$ -ray-excited radioluminescence spectra of the crystals demonstrated a broad intrinsic luminescence peak at 300-400 nm wavelength regions, which originated from the lattice defects or an exciton-based emission. According to the pulse height spectra, when irradiated by neutrons from a <sup>252</sup>Cf source, the scintillation light yielded approximately 3200 (for CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and 6000 (for LiAlO<sub>2</sub>) photons per neutron, respectively.

### 1. はじめに

近年、石油などの資源探査やセキュリティ技術に用いられる3ヘリウムガスの枯渇化とそれに伴う需要過多が深刻な問題となっており、代替となる中性子検出器の開発が急務となっている<sup>[1-2]</sup>。3ヘリウム以外で中性子の検出が可能なものとしては6リチウムあるいは10ボロンを高含有した中性子捕獲断面積の大きいシンチレータ材料が有望である。しかしながら、これまで報告されてきたリチウム及びボロン系シンチレータは、発光量が小さいことなど実用レベルには至っていない。

このような現状に対して、私たちの研究室では、3ヘリウムの代替となる熱中性子用のリチウム及びボロン系シンチレータ材料の探索を行っている。特に、今回、本研究では着目したのがリチウムアルミネート

(LiAlO<sub>2</sub>) 及びカルシウムメタボレート (CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 結晶である。これらの材料は中性子捕獲断面積の大きいリチウムやボロンを含有するとともに、密度や有効原子番号が小さいことから、バックグラウンドノイズ源となるガンマ線に低感度であるといった特徴を持っている。また、潮解性がなく、融点が比較的低いため、実用化においても期待は大きい。本研究では、チョクラルスキー法で作製した無添加LiAlO<sub>2</sub>及びCaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶の光学特性と放射線応答について詳細に評価を行った。

### 2. 実験内容と結果

#### 2.1 粉末X線回折(XRD)評価

作製された結晶の相の同定のため、XRD測定を行った。実験はすべて室温で行い、粉碎した粉末サンプルからの回折ピークから作製した結晶の相の解析を行った。測定

の結果、二つの結晶はともに不純物相のない単相であることが確認された(図1)。

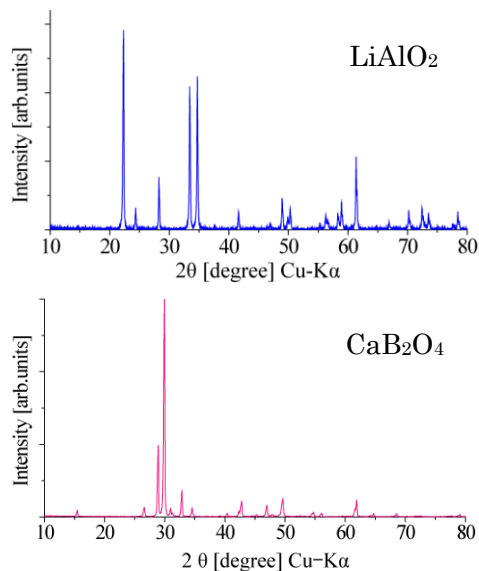


図1. LiAlO<sub>2</sub>及びCaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶の粉末X線回折評価。

## 2.2 透過率測定

作製した結晶を加工研磨し、透過率測定を行った。実験には、UV/VIS 分光光度計(V530, Jasco)を用い、190~900 nm の波長範囲においてそれぞれ測定した。図 2 に透過率スペクトルの結果を示す。両者の結晶はともに、300 nm より長波長領域において 70 % 以上の高い透明性を示しており、また、その吸収端は真空紫外領域(200 nm~)であることが確認された。

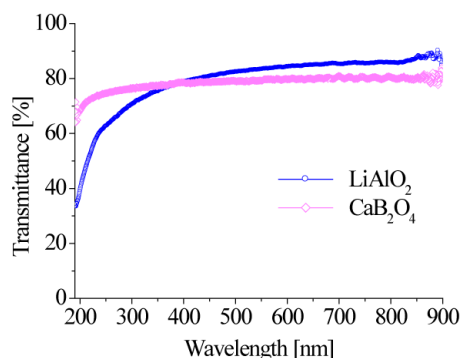


図2. LiAlO<sub>2</sub> 及び CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶の透過率測定。

## 2.3 アルファ線励起発光スペクトル

放射線応答評価として、アルファ線励起発光スペクトル測定を行った。アルファ線源には <sup>241</sup>Am 密封線源を用い、また、検出器には分光蛍光計(Edinburgh Instrument F900)を使用した。測定の結果、二つの結晶は 280-450 nm の広帯域に発光帯が確認され、これらは格子欠陥に伴う電子と正孔の再結合による発光であることが予想される。具体的な格子欠陥の種類は同定は未だ出来ていないが、酸素添加雰囲気下で結晶を作製していることから、酸素欠損ではなく、主に陽イオンの欠陥に束縛された電子や正孔の再結合によるものであると思われる。

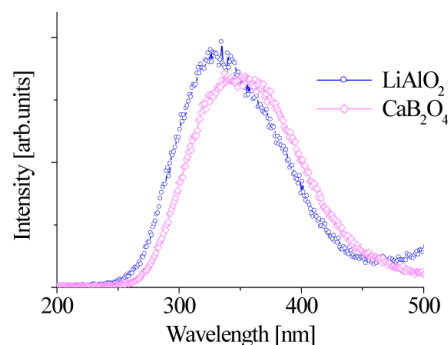


図3. LiAlO<sub>2</sub> 及び CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶のアルファ線励起発光スペクトル測定。

## 2.4 アルファ線励起波高値スペクトル

上記の発光スペクトル測定のような積分型の計測方法と同様に、放射線応答評価の一つでもあるフォトンカウンティング型の測定法として、波高値スペクトル測定を行った。測定には、光電子増倍管(R7600U, Hamamatsu)を用い、<sup>241</sup>Am 線源によるアルファ線を照射した際の結晶からの発光を検出した。検出した光子は電気信号に変換され、さらにプリアンプにより増幅及び波形整形処理を経て、多重波高分析器により

1024 ch のデジタル信号に変換され、最終的に波高値スペクトルとして出力される。参照用サンプルとして、サンゴバン社製のリチウムガラスシンチレータ(GS20)を同様に評価した。Shaping time はそれぞれ 30  $\mu\text{s}$  ( $\text{LiAlO}_2$ )、10  $\mu\text{s}$  ( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ )、0.5  $\mu\text{s}$  (GS20)を最適値として選択した。図 4 に結果を示しており、二つの結晶からのアルファ線ピークを検出することに成功した。特に、 $\text{LiAlO}_2$  結晶においては参照用サンプルの GS20 よりも高い発光量を示しており、実用面においても興味深い結果となった。

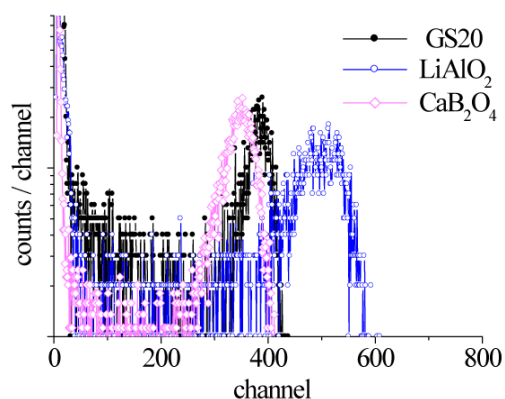


図 4.  $\text{LiAlO}_2$  及び  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  結晶のアルファ線励起波高値スペクトル測定。

## 2.5 アルファ線励起蛍光減衰曲線

波高値スペクトル測定で使用した  $^{241}\text{Am}$  線源、光電子増倍管、そして、オシロスコープ(TDS3034B, TEKTRONIX)を用いて、アルファ線励起蛍光減衰曲線の評価を行った。測定の結果、それぞれの蛍光減衰定数は、 $\text{LiAlO}_2$  の場合、およそ 10  $\mu\text{s}$ 、また、 $\text{CaB}_2\text{O}_4$  では 0.13  $\mu\text{s}$  (35%) + 3.54  $\mu\text{s}$  (65%)であった(図 5)。このことから、二つの結晶の格子欠陥に伴う発光は厳密には異なる過程を伴っているか、もしくは欠陥自体の量が異なることが予想される。同様にこのような違い

が、前述の波高値スペクトル測定における発光量へも影響を与えている。

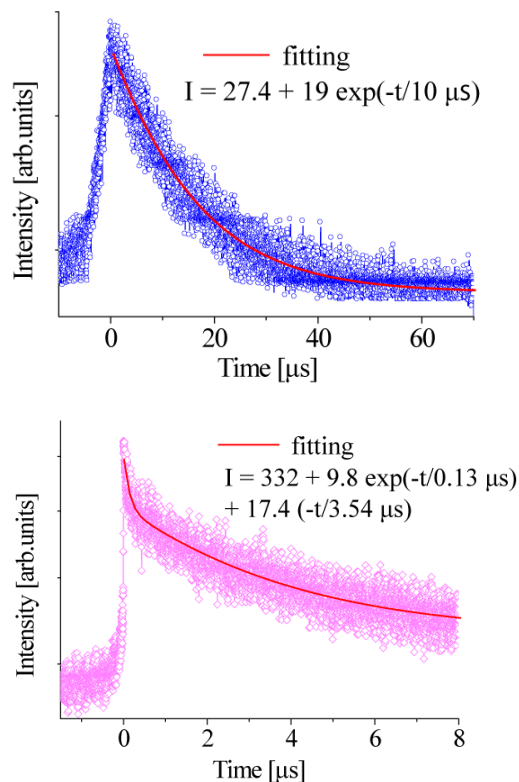


図 5.  $\text{LiAlO}_2$ (上図)及び  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ (下図)結晶のアルファ線励起蛍光減衰曲線評価。

## 2.6 熱中性子応答評価

これまでの結果を踏まえて、最後に熱中性子応答評価を行い、発光量の同定を行った。実験はアルファ線励起波高値スペクトル測定と同様に、光電子増倍管を用いて、結晶からの発光を検出する。中性子線源には  $^{252}\text{Cf}$  密封線源を使用し、減速材としてポリスチレンブロック、バックグラウンドノイズ源となるガンマ線の遮蔽用に鉛ブロックを用いた。減速材によりエネルギーを落とした熱中性子を結晶に照射し、アルファ線励起時と同様の測定系により、結晶からの発光を波高値スペクトルとして出力した。図 6 にその結果を示す。二つの結晶からの

熱中性子ピークを検出することに成功し、その発光量を、GS20の発光量(~6000 ph/n)<sup>[2]</sup>と各サンプルの波高値のピークチャンネル及び光電子増倍管の量子効率を補正することで計算した。計算の結果、LiAlO<sub>2</sub>及びCaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶の発光量はそれぞれ7200±720、3200±320 ph/nであった。

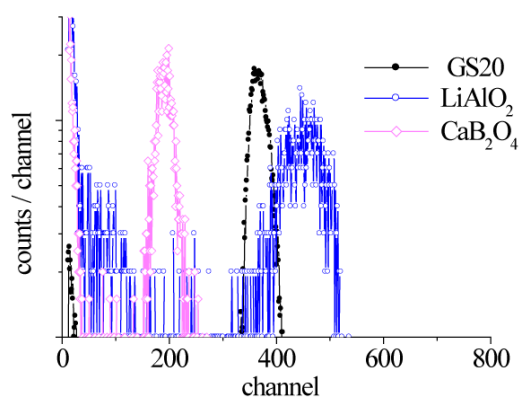


図6. LiAlO<sub>2</sub>及びCaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶の熱中性子照射波高値スペクトル測定。

### 3. まとめと今後の課題

チョクラルスキー法で作製した無添加LiAlO<sub>2</sub>及びCaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶の光学特性と放射線応答について評価を行った。作製された結晶はともに発光波長域に対して70%以上の高い透過率を示していた。アルファ線励起によりその発光を確認したところ、280-450 nmの広帯域において格子欠陥に伴う発光ピークが検出された。その蛍光減衰定数も同様に評価した結果、LiAlO<sub>2</sub>の場合、およそ10 μs、また、CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では0.13 μs (35%) + 3.54 μs (65%)であった。最後に、熱中性子照射時の波高値スペクトル測定を行うことで、発光量の同定を行ったところ、それぞれ7200±720 (LiAlO<sub>2</sub>)、3200±320 (CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ph/nであった。

今後の課題としては、格子欠陥の種類と量

を明確にしていくために、高エネルギー側(60-180 nm)の励起スペクトル測定や結晶作製条件を制御することで欠陥量の変化と特性への影響を検討していきたいと考えている。

### 参考文献

- [1] R. T. Kouzes, J. H. Ely, L. E. Erikson, W. J. Kernan, A. T. Lintereur, E. R. Siciliano, D. L. Stephens, D. C. Stromswold, R. M. V. Ginhoven, and M. L. Woodring, Nucl. Instrum. Meth-A 623 (2010) 1035-1045.
- [2] R.T.Kouzes, in: The <sup>3</sup>He supply problem, Technical Rpt. PNNL-18388, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, 2009.
- [3] W. H. Zachariasen, Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 17(11) (1931) 617-619.