

Yb²⁺添加ハロゲン化物結晶におけるスピン許容及び禁制遷移発光挙動に及ぼす 対称性及び配位子の影響

溝井航平^A, 藤本裕^A, 中内大介^B, 越水正典^A, 柳田健之^B, 浅井圭介^A

東北大学大学院工学研究科^A, 奈良先端科学技術大学院大学^B

K. Mizoi^A, Y. Fujimoto^A, D. Nakauchi^B, M. Koshimizu^A, T. Yanagida^B, K. Asai^A

Graduate school of Engineering, Tohoku University^A

Nara Institute of Science and Technology^B

We investigated the photoluminescence (PL) and scintillation properties of Yb²⁺-doped MBrI (M = Sr and Ba) and SrCl_{2-x}Br_x (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, and 2.0) crystals. Both spin-allowed and spin-forbidden Yb²⁺ 5d–4f transitions were observed for MBrI:Yb²⁺ (M = Sr and Ba) with local D_{2h} symmetry, for SrCl₂:Yb²⁺ with local O_h symmetry, and for SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺ and SrBr₂:Yb²⁺ with local C_{4v} symmetry, whereas only spin-forbidden transitions were observed for SrCl_{1.7}Br_{0.3}:Yb²⁺ and SrCl_{0.6}Br_{1.4}:Yb²⁺ with local D_{2h} symmetry. This suggests that iodine-containing halide crystals exhibit spin-allowed transition despite their low crystal symmetry. Light yields of MBrI (M = Sr and Ba) and SrCl_{2-x}Br_x (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, and 2.0) were 21000–71000 photons/MeV. Among them, SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺ showed a light yield of 71000 photons/MeV, higher than those of previously reported Yb²⁺-doped scintillators, e.g. SrI₂:Yb²⁺ (56000 photons/MeV) and CsBa₂I₅:Yb²⁺ (54000 photons/MeV).

1. はじめに シンチレータとは、放射線照射を受けて発光する物質であり、シンチレータを利用した放射線検出器は、医療イメージングシステムやセキュリティ検査装置等に広く応用されている。その実用にあたり、高い発光量や短い蛍光寿命、および高いエネルギー分解能等の性能具備が求められる。この要求に応える有効な方途の一つとして、ハロゲン化物を母材とした、5d–4f遷移発光を呈する希土類元素蛍光中心の添加がある。すでに Ce³⁺ や Eu²⁺ のような 3 価または 2 価のランタノイドが、この種の発光中心として頻りに利用されており、SrI₂:Eu²⁺[1] や LaBr₃:Ce³⁺[2] はいずれも高発光量を示すことが報告されている。

これら同様に有用であるものと期待される Yb²⁺ は、基底状態において 4f¹⁴ 閉殻構造をとり、紫外から可視域の間で 4f¹³5d 励起状態からの 5d–4f 遷移発光を示すことが報告されている。Yb²⁺ のシンチレーション特性については、SrCl₂ [3] や SrI₂ [4] を母材料に用いた事例

での研究結果が報告されており、何れも高い発光量を示すことが明らかになっている。特に、SrCl₂ 母材では Eu²⁺ 添加結晶よりも Yb²⁺ 添加結晶が大きな発光量を示していることから、Yb²⁺ には Eu²⁺ を凌駕する性能を示す可能性が秘められている。

Yb²⁺ は、5d–4f 遷移によるスピン許容発光および禁制発光の二つの発光を示すことが知られている。励起状態から基底状態への遷移において、スピン反転を伴わない前者に対し、後者では項間交差を経たスピン反転が生じる。これまで、スピン禁制遷移発光は様々な母材において観測されており、減衰時定数は 20–550 μs [5–10] と報告されている。一方、いくつかの Yb²⁺ 添加ハロゲン化物結晶はスピン許容遷移発光を示し、減衰時定数は 0.5–1.1 μs [3, 4, 10, 11] と報告されている。パルス計数用シンチレータへの応用という観点では、シンチレーションにおいて短寿命のスピン許容遷移発光が観測されることが望まれる。既報には、

スピン許容遷移発光は重配位あるいは高対称性を有する母材において観測されやすいと記されているものの [13, 14], 両者の影響の大小については未解明である。

本研究では, 新たな高発光量 Yb^{2+} シンチレータの開発とスピン許容及び禁制発光挙動に及ぼす対称性及び配位子の影響の解明を企図し, 組成により結晶構造が変化することが報告されている $\text{SrCl}_{2-x}\text{Br}_x$ [12], また重配位子 I を含む MBrI ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) の 2 種類の複合ハロゲン化物を母材として選択し, Yb^{2+} 添加結晶を作製して, 光学およびシンチレーション特性を解析した。

2. 実験 試料作製では, 各金属ハロゲン化物に 3 価 Yb ハロゲン化物を 0.5 mol% で添加し, 真空中 350°C で 24 h 脱水したのち, 石英アンブル管中に封入して, 単純固化法で結晶育成を行った。得られた結晶に切断・研磨を施したものを試料とし, フォトルミネッセンス (PL) スペクトル, PL 減衰時間プロファイル, X 線ラジオリミネッセンス (XRL) スペクトル, シンチレーション減衰時間プロファイル, 及び γ 線照射波高スペクトルを測定した。

3. 結果と考察 図 1 に, $\text{MBrI}:\text{Yb}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 及び $\text{SrCl}_{2-x}\text{Br}_x:\text{Yb}^{2+}$ ($x=0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0$) の PL 発光及び励起スペクトルを示す。各結晶において, 200–400 nm に分裂した励起ピークを観測した。 Yb^{2+} 添加ハロゲン化物結晶の励起ピークはいくつかに分裂することが報告されている [5, 6, 7]。これらの分裂の主な原因は, スピン起動相互作用と結晶場分裂である。図 2 に Yb^{2+} のエネルギー準位図を示す。結晶場分裂では, 5d 準位は t_{2g} 及び e_g 準位に分裂する。加えて, t_{2g} 及び e_g 準位は, スピン軌道相互作用の影響で ${}^2F_{5/2}$ 及び ${}^2F_{7/2}$ 準位に分裂する [15]。図 1 が示すように, 各試料の励起ピークは 3 及び 4 つのグループに分類された。表 1 に, 各グループのエネルギー差を示す。既報の t_{2g} 及び e_g 準位間のエネルギー差 (約 0.8 eV [3, 4, 14]), ${}^2F_{5/2}$ 及び ${}^2F_{7/2}$ 準位間のエネルギー差 (約 1.2 eV [3, 4, 14]) との比較により, グ

ループ (A) (B) (C) (D) の励起ピークはそれぞれ ${}^2F_{5/2}$ (t_{2g}), ${}^2F_{5/2}$ (e_g), ${}^2F_{7/2}$ (t_{2g}), ${}^2F_{7/2}$ (e_g) 準位に割り当てられた。上述 4 ピークのうち, $\text{SrBrI}:\text{Yb}^{2+}$ では, 3 つのみ励起ピークが観測された。この主な原因は励起ピークの重複であると考えられる。また, $\text{SrCl}_2:\text{Yb}^{2+}$ におけるグループ (B) 及び (D) などに見られるように, 1 つのグループ内に 2 つの励起ピークを生ずるものが見られた。この分裂の主な原因は, 励起 5d 準位におけるヤーンテラー効果による結晶場の対称性の低下と考えられる。

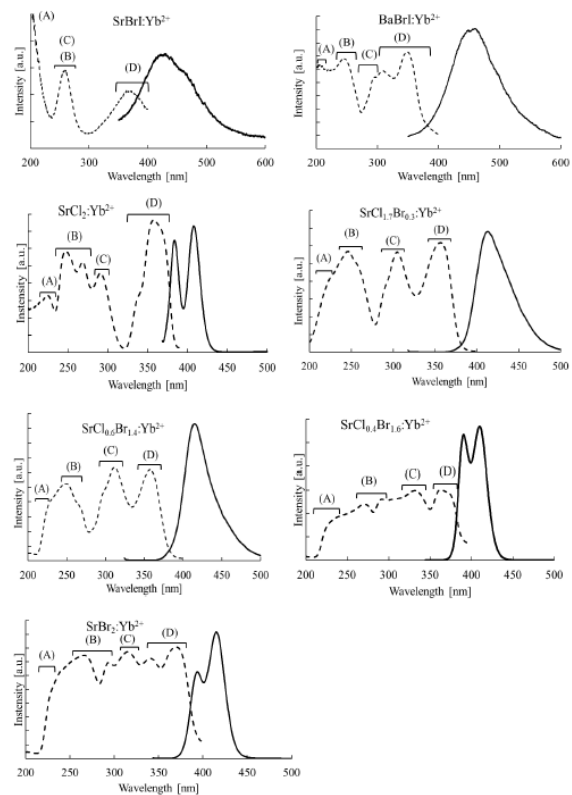


図 1 $\text{MBrI}:\text{Yb}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 及び $\text{SrCl}_{2-x}\text{Br}_x:\text{Yb}^{2+}$ ($x=0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0$) 結晶の PL 発光 (実線) 及び PL 励起 (点線) スペクトル。

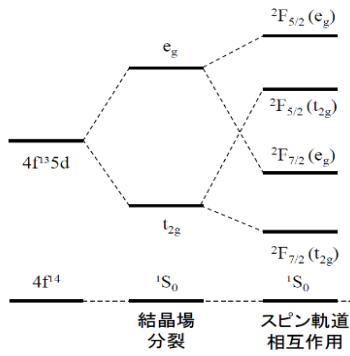


図 2 Yb²⁺のエネルギー準位図.

表 1 MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) 及び SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) 結晶の励起グループ間のエネルギー差.

sample	Energy difference (eV)			
	(A) and (B)	(C) and (D)	(A) and (C)	(B) and (D)
SrBrI:Yb ²⁺	1.6	1.4	1.6	1.4
BaBrI:Yb ²⁺	1.0	0.60	1.6	1.4
SrCl ₂ :Yb ²⁺	0.72	0.70	1.3	1.3
SrCl _{1.7} Br _{0.3} :Yb ²⁺	0.72	0.72	1.3	1.4
SrCl _{0.6} Br _{1.4} :Yb ²⁺	0.72	0.72	1.4	1.3
SrCl _{0.4} Br _{1.6} :Yb ²⁺	0.68	0.45	1.5	1.1
SrBr ₂ :Yb ²⁺	0.66	0.47	1.3	1.1

PL 発光スペクトルでは, SrBrI:Yb²⁺で発光ピーク及びショルダーが, BaBrI:Yb²⁺で1つの発光ピークが観測された. また, SrCl₂:Yb²⁺, SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺, 及び SrBr₂:Yb²⁺で2つの発光ピークが, SrCl_{1.7}Br_{0.3}:Yb²⁺ 及び SrCl_{0.6}Br_{1.4}:Yb²⁺で1つの発光ピークが観測された. 表 1 に, 推算された PL 減衰時間定数を示す. MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba), SrCl₂:Yb²⁺, SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺, 及び SrBr₂:Yb²⁺で短寿命及び長寿命成分の双方が観測された一方, SrCl_{1.7}Br_{0.3}:Yb²⁺及び SrCl_{0.6}Br_{1.4}:Yb²⁺では長寿命成分のみが観測された. Yb²⁺ 5d-4f スピン許容遷移発光の減衰時定数は 0.5-1.1 μs [3, 4, 10, 11]と報告されており, MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba), SrCl₂:Yb²⁺, SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺, 及び SrBr₂:Yb²⁺の短寿命成分のそれ (0.30-1.5 μs) は, これらの値と類似した. よって, SrBrI:Yb²⁺ 及び BaBrI:Yb²⁺における 430-450 nm,

SrCl₂:Yb²⁺, SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺, 及び SrBr₂:Yb²⁺における 385-395 nm 付近の発光ピークはスピン許容遷移発光由来と考えられる. 一方, Yb²⁺ 5d-4f スピン禁制遷移発光の減衰時定数は 20-550 μs [5-10]と報告されている. MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) 及び SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) の長寿命成分のそれ (40-580 μs) は, これらの値と類似した. よって SrBrI:Yb²⁺における 460 nm 付近の発光ショルダー及び BaBrI:Yb²⁺における 450 nm, SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) における 408-420 nm 付近の発光ピークはスピン禁制遷移発光由来と考えられる. BaBrI:Yb²⁺の幅広い発光帯は, スピン許容及び禁制遷移発光の双方に由来するものと考えられる.

SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) において, 対称性 O_h の SrCl₂:Yb²⁺, 対称性 C_{4v} の SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺及び SrBr₂:Yb²⁺ではスピン許容及びスピン禁制遷移発光が共に観測された一方, 対称性 D_{2h} の SrCl_{1.7}Br_{0.3}:Yb²⁺及び SrCl_{0.6}Br_{1.4}:Yb²⁺ではスピン禁制遷移発光のみが観測された. スピン許容遷移発光は, 重配位子または高対称性の母材において多々観測されることが報告されている[13, 14]. 本研究における SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺では, 配位子を異にする SrCl₂:Yb²⁺及び SrBr₂:Yb²⁺の双方でスピン許容遷移発光が観測された一方, 低対称性 (D_{2h}) の SrCl_{1.7}Br_{0.3}:Yb²⁺及び SrCl_{0.6}Br_{1.4}:Yb²⁺ではスピン許容遷移発光は観測されなかった. 以上の結果を踏まえると, スピン許容遷移発光の起こりやすさは, 一見, 配位子の種類より寧ろ対称性の高さに関係づけられるようである. しかし, 同じ D_{2h}をもつ MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) ではスピン許容遷移発光が観測されることと, 上述の SrCl_{1.7}Br_{0.3}:Yb²⁺ 及び SrCl_{0.6}Br_{1.4}:Yb²⁺での結果を考え合わせると, 当該関係付けは適切とは言えない. ここでは, ヨウ素の役割に注目せざるを得ない. 即ち,

ヨウ素含有 Yb²⁺添加ハロゲン化物結晶は、対称性に関わらずスピン許容遷移発光を示すことが示唆される。

表 2 に、推算された MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) 及び SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) の発光量を示す。MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) 及び SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) の発光量は 21000–44000 photons/MeV と推算された。これらのうち、BaBrI:Yb²⁺, SrCl₂:Yb²⁺, SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺, 及び SrBr₂:Yb²⁺ の発光量は市販品の NaI:Tl での値 (40000 photons/MeV) より大きく、特に SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺ での値 (71000 photons/MeV) はこれまでに報告されている Yb²⁺シンチレータの中で最大であった。

表 2 MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) 及び SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) 結晶の PL 減衰時定数及び対称性。

試料	PL減衰時定数 [μs]		発光量 [photons/MeV]	対称性
	スピン許容	スピン禁制		
SrBrI:Yb ²⁺	0.90	76	20000	D _{2h}
BaBrI:Yb ²⁺	1.5	40	44000	D _{2h}
SrCl ₂ :Yb ²⁺	0.47	580	49000	O _h
SrCl _{1.7} Br _{0.3} :Yb ²⁺	-	65	21000	D _{2h}
SrCl _{0.6} Br _{1.4} :Yb ²⁺	-	72	23000	D _{2h}
SrCl _{0.4} Br _{1.6} :Yb ²⁺	0.46	61	71000	C _{4v}
SrBr ₂ :Yb ²⁺	0.30	71	53000	C _{4v}

4. まとめ 本研究では、MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) 及び SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) を作製し、光学及びシンチレーション特性を評価した。MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba), 対称性 O_h の SrCl₂:Yb²⁺, 対称性 C_{4v} の SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺ 及び SrBr₂:Yb²⁺, 及び対称性 D_{2h} の MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) でスピン許容遷移発光が観測された。D_{2h} の SrCl_{1.7}Br_{0.3}:Yb²⁺ 及び SrCl_{0.6}Br_{1.4}:Yb²⁺ でスピン許容遷移発光は観測されなかったことを勘案すると、この結果は、ヨウ素を含む Yb²⁺添加ハロゲン化物結晶における、対称性に関わらないスピン許容遷移発光性を示唆するものと考えられる。また、

MBrI:Yb²⁺ (M = Sr, Ba) 及び SrCl_{2-x}Br_x:Yb²⁺ (x = 0, 0.3, 1.4, 1.6, 2.0) の発光量は 21000–44000 photons/MeV と推算され、これらのうち SrCl_{0.4}Br_{1.6}:Yb²⁺ での値 (71000 photons/MeV) は、これまでに報告されている Yb²⁺シンチレータの中で最大であった。

参考文献

- [1] N. J. Cherepy, et al., Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 083508.
- [2] E. V. D. Van Loef, et al., Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 1573.
- [3] D. Sekine, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **59** (2020) 012005.
- [4] Mikhali S. Alekhin, et al., Opt. Mater., **37** (2014) 382.
- [5] S. Lizzo, et al., J. Lumin., **63** (1995) 223.
- [6] S. Lizzo, et al., J. Phys. Chem. Solid., **56** (1995) 959.
- [7] G. Blasse, et al., Chem. Phys. Lett., **167** (1990) 41.
- [8] W.J. Schipper, et al., J. Solid State Chem., **94** (1991) 418.
- [9] F.C. Palilla, et al., J. Electrochem. Soc., **117** (1970) 8.
- [10] M. Suta, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **19** (2017) 7188.
- [11] D. Ruström, et al., Opt. Mat., **110** (2020) 110536.
- [12] S. A. Hodorowicz, et al., J. Solid State Chem., **43** (1982) 271.
- [13] M. Suta, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **18** (2016) 13196.
- [14] M Suta, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **19** (2017) 7188.
- [15] T.S. Piper, et al., J. Chem. Phys., **46** (1967) 1353.