

新規ホウ酸ベースの Eu 添加 BaF₂ ナノ結晶化ガラスの創製と 蛍光及びシンチレーション特性

Synthesis and Scintillation of Novel Borate Based Eu-doped BaF₂ Nanocrystallized Glass

産総研¹, 奈良先端大², ○篠崎 健二¹, 岡田 豪², 河口 範明², 柳田 健之²

AIST¹, NAIST², °Kenji Shinozaki¹, Go Okada², Noriaki Kawaguchi², Takayuki Yanagida²

E-mail: k-shinozaki@aist.go.jp

ガラス中にフッ化物ナノ結晶を析出させた透明ナノ結晶化ガラスは、ガラスのような透明性で高い成形性を持ち、フッ化物ナノ結晶に由来する低フォノンエネルギーに由来して優れた蛍光特性を示すことから、照明、レーザーなどの各種光学用途や、大面積やファイバー形状のシンチレータにも期待される。従来、このような材料は PbF₂ 系、CdF₃ 系を除いてはアルミノ珪酸塩系が検討されてきたが、発光中心である希土類イオンの添加により分相するため高い透明性が得にくいなどの課題があった[1]。本研究では、シンチレータ材料としてもよく知られている BaF₂ 結晶に注目した。希土類イオンを添加しても高い透明性を示すホウ酸ベースの BaF₂ 結晶化ガラスの創製に初めて成功したので、この蛍光特性とシンチレーション特性を報告する。

20BaF₂-40ZnO-40B₂O₃ (mol%) と Eu₂O₃ を添加した組成を検討した。原料をカーボンるつぼ中で 3%H₂/Ar ガス雰囲気下にて 950°C で 30 min 溶解し、プレス急冷することでガラスを得た。ガラス片を 3%H₂/Ar ガス雰囲気下にて 530°C (結晶化温度近傍) で 3 h の熱処理を行い結晶化ガラスを得た。得られた試料を X 線回折、透過電子顕微鏡観察、蛍光測定、X 線励起発光測定等により評価した。

得られた 0.5Eu₂O₃-19BaF₂-40ZnO-40B₂O₃ 結晶化ガラスの TEM 像を Fig. 1 に示す。XRD から析出結晶相は立方晶 BaF₂ と同定した。TEM 像に示すように、粒径 20 nm 以下のナノ結晶が析出しており、高い透明性を示した。X 線励起発光スペクトルを Fig. 2 に示す。Eu²⁺ の 5d-4f 遷移に由来する発光と、Eu³⁺ の f-f 遷移に由来する発光が観察された。結晶化により Eu²⁺ の f-d 遷移に由来する発光は結晶化により発光強度が増大した。Eu²⁺ が優れた発光ホストである BaF₂ 結晶に固溶したことを示唆する。いずれの試料も Eu³⁺ 由来の発光が強く観察されることから、今回の実験条件

では原料の Eu³⁺ が Eu²⁺ に還元されずに残っている事が示唆される。今後、還元条件の検討により特性の向上が期待される。中性子の吸収断面積の大きいホウ素がマトリックスであることから、中性子検出用途への展開も期待される。

[1] K. Shinozaki et al. J. Ceram. Soc. Jpn. 121, 457 (2013).

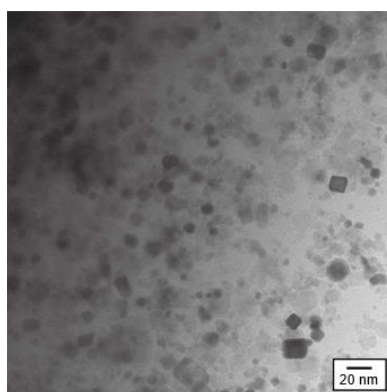


Fig. 1. TEM image and appearance of a heat-treated glass

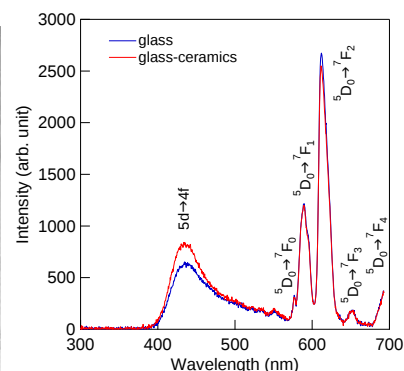


Fig. 2. X-ray induced radioluminescence of glass and glass-ceramic samples.