Yb²⁺添加 ACaCl₃(A = Cs, Rb)結晶シンチレータの研究 Study of Yb²⁺-doped ACaCl₃(A = Cs, Rb) crystalline scintillators 東北大院工¹,奈良先端大²,^{O(B)}溝井航平¹,荒井美紀¹,藤本裕¹,中内大介²,越水正典¹, 柳田健之²,浅井圭介¹

Tohoku Univ.¹, NAIST², °(B)Kohei Mizoi¹, Miki Arai¹, Yutaka Fujimoto¹, Daisuke Nakauchi²,

Masanori Koshimizu¹, Takayuki Yanagida², Keisuke Asai¹

E-mail: kohei.mizoi.p5@dc.tohoku.ac.jp

シンチレータには、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繁に利用され ている.Yb²⁺も同様に有用であるものと期待されるが、こ のシンチレーション特性に関する報告は未だ過少である. 本研究では、Yb²⁺の発光中心としての有用性を検証するた め、母材として Yb²⁺の添加が容易であると考えられる 3 元 系ハロゲン化物(CsCaCl₃、RbCaCl₃)を選択し、Yb²⁺添加結 晶を作製して、蛍光およびシンチレーション特性を解析し た.

試料作製には純度 99.9%以上の各種ハロゲン化物粉末を 用いた.原材料を量論比で混合し,真空中 300℃で 24 h 脱 水したのち,石英アンプル管中に封入して Bridgman 法で 結晶育成を行った.得られた結晶を切断・研磨した後,フ ォトルミネッセンス(PL)スペクトル、X線ラジオルミネッ センス(XRL)スペクトル,シンチレーション減衰プロファ イル,およびγ線照射波高スペクトルを測定した.

Fig. 1 に Yb²⁺微量添加した各種塩化物結晶の PL スペク トルを示す. CsCaCl₃: Yb²⁺, RbCaCl₃: Yb²⁺それぞれの励起 帯は 200-300 nm, 300-400 nm の 2 つに分けられる. Yb²⁺ の 4f¹³5d¹ 励起状態は、スピン軌道相互作用の影響で ²F_{5/2} と ²F_{7/2} の二つに分裂する. これらは, 先行研究で得られた CsMX3系(M = Ca, Sr, X = Cl, Br, I) での励起帯と波長域に おいてほぼ一致し,2 つのバンドのエネルギー差が約 10,000 cm⁻¹ であったことから,前者のピークを ²F_{5/2},後者 を²F_{7/2}と同定した[1][2]. これにより Yb²⁺の 5d-4f 遷移発 光との明確な対応付けが可能となる。加えて、CsCaCla: Yb²⁺ では447 nm, RbCaCl₃:Yb²⁺では443 nm にピークを有 する発光帯が観察された.減衰時定数がそれぞれ 7.26 µs, 5.86 µs であったことから、両者共にスピン禁制遷移発光 によるものであると考えられる. Fig.2 に XRL スペクトル を示す. CsCaCl₃: Yb²⁺ では 445 nm, RbCaCl₃: Yb²⁺では 442 nm にピークを有する発光帯が見られる.両発光帯は、PL



Fig. 1 Emission and excitation spectra of CsCaCl₃:Yb²⁺ and RbCaCl₃:Yb²⁺ crystals,

exc = 389 nm, em = 455 nm.



Fig. 2 XRL spectra of CsCaCl₃:Yb²⁺ and RbCaCl₃:Yb²⁺ crystals.



Fig. 3 ¹³⁷Cs-gamma-ray irradiated pulse-height spectra for GSO, CsCaCl₃:Yb²⁺ and RbCaCl₃:Yb²⁺ crystals.

スペクトルの発光ピークと一致する. Fig. 3 に¹³⁷Cs-γ線照射波高スペクトルを示す. 450, および 550 ch 付近に ¹³⁷Cs の 662 keV ガンマ線による光電吸収ピークが見られる. GSO との比較により 発光量を推算すると, CsCaCl₃:Yb²⁺では約 4,200 photons/MeV, RbCaCl₃:Yb²⁺では約 5,200 photons/MeV であった.

M. Suta et al. Phys. Chem. Chem. Phys., **18** 2016 13196-13208.
S.W. Bland et al. Solid State Phys., **18** 1985 1525.