

近赤外発光を示す希土類添加Bi₄Ge₃O₁₂単結晶のX線誘起蛍光特性

X-ray-induced luminescence properties of rare-earth-doped Bi₄Ge₃O₁₂ single crystals emitting near-infrared photons

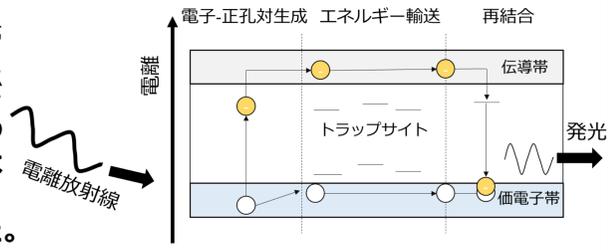
○岡崎 魁, 中内 大介, 福嶋 宏之, 加藤 匠, 河口 範明, 柳田 健之

奈良先端科学技術大学院大学



研究背景・目的

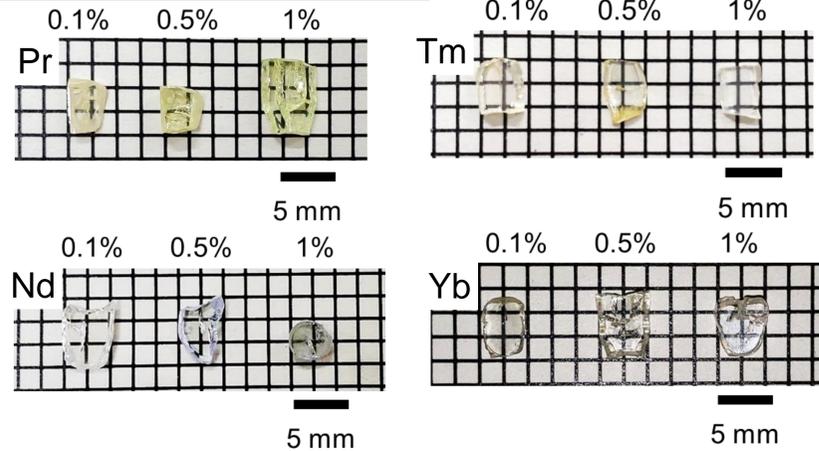
シンチレータはX・γ線など電離放射線のエネルギーを吸収し、即発的に多数の低エネルギー光子を放出する蛍光体であり、医療やセキュリティなど多岐に渡る分野で利用されている。シンチレータは光検出器と組み合わせて利用されるため、主に光検出器の波長感度に適した可視領域で発光するシンチレータが開発されてきた。一方で近年、近赤外光の高線量場モニタリング等への優位性から、Pr、Nd、Er、Tm、Yb等の一部の希土類の4f-4f禁制遷移を利用した近赤外発光シンチレータの開発が注目を集め始めている。本研究では高い密度と大きい実効原子番号を有し電離放射線との相互作用断面積が大きいBi₄Ge₃O₁₂ (BGO) を母結晶とし、近赤外発光中心となる希土類を賦活してそのフォトルミネッセンス (PL) およびシンチレーション特性を評価した。



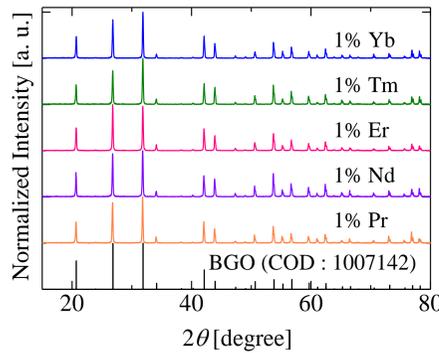
サンプル

サンプル作製手順及び外観

- 原料粉末を混合し、棒状に成形して800℃で8時間焼結。
- Floating Zone 法により、引き下げ速度 5 mm/h、回転速度 14 rpm で合成



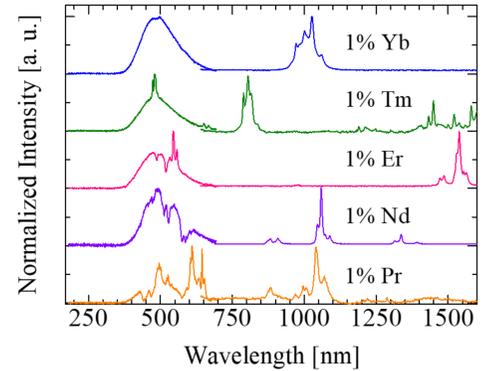
粉末X線回折パターン



- 添加濃度の違いによるピークの変化は観測されなかったため、代表して1%希土類添加BGOの回折パターンを示す。
- 全てのサンプルの回折パターンはBGOのリファレンスパターン (COD:1007142) と一致し、異相は確認されなかった。

シンチレーション特性

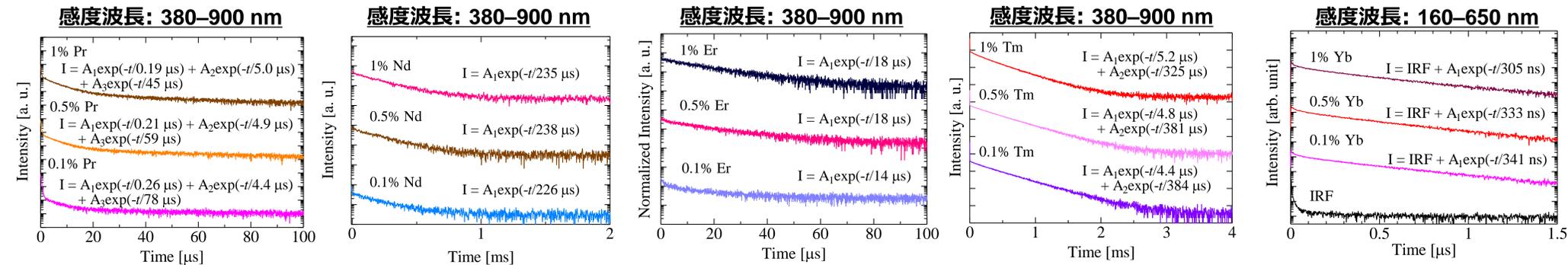
X線誘起シンチレーションスペクトル



- 添加濃度の違いでスペクトル形状は変化しなかったため、1%添加品のスペクトルを代表して掲載した。
- 300-700 nm付近に母材に由来するブロードな発光を観測した [1]。
- 加えて、添加した希土類イオンの4f-4f遷移に由来すると考えられる発光を観測した [2-5]。

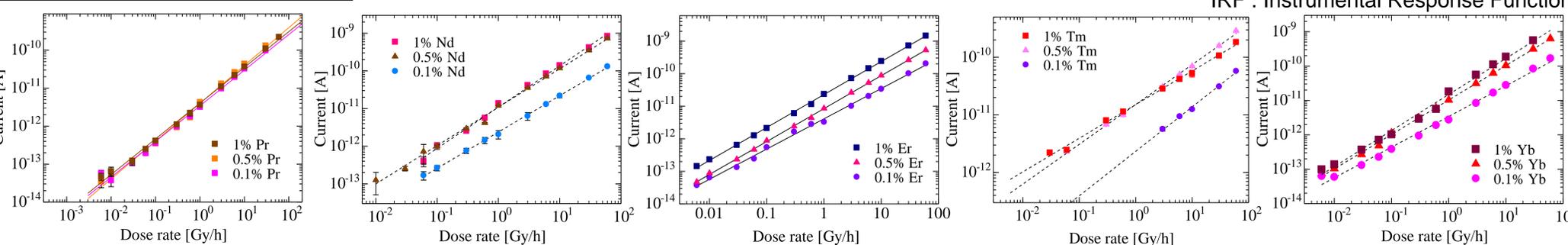
シンチレーション特性

X線誘起シンチレーション減衰曲線



- Bi³⁺ の 3P₁-1S₀ 遷移に妥当な時定数 (200-350 ns [6]) を持つ成分を得た。
- Pr³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する成分を得た [7]。
- 一成分の指数関数で近似され、Nd³⁺ の 4f-4f 遷移に妥当な時定数が得られた [8]。
- Er³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する時定数が得られた [4]。
- 一成分の指数関数で近似された。
- Er³⁺ の 4f-4f 遷移に由来する時定数が得られた [4]。
- 二成分の指数関数の和で近似された。
- 速い成分、遅い成分ともに Tm³⁺ の 4f-4f 遷移に由来すると考えられる [4]。
- 速い成分は装置由来の IRF に起因する。
- 遅い成分は Bi³⁺ の 遷移に由来すると考えられる [6]。
- Yb に由来する発光は、発光波長と検出器の感度の不一致から観測されなかった。

線量率応答特性



- 近赤外シンチレーション検出器特性として、X線照射線量率と信号強度の関係を評価した。
- Pr および Nd を添加した際は、0.5% 添加品が最も低線量率まで線形な応答を示し、その値はそれぞれ 0.006、0.01 Gy/h であった。
- Er を添加した際、全てのサンプルで 0.006 Gy/h まで線形な応答を示した。
- 既報で報告されているトップデータ [9] と同等の結果が得られた。
- Tm を添加した際、1% 添加品で最も低線量率まで応答を示し、その値は 0.03 Gy/h であった。
- Yb を添加した際、0.5、1% 添加品で最も低線量率まで応答を示し、その値は 0.006 Gy/h であった。

まとめ

- 可視および近赤外領域にて Bi³⁺ の遷移及び添加した希土類の 4f-4f 遷移に由来する発光を観測した。
- 母材発光および添加した希土類の発光に妥当な減衰時定数を観測した。
- X線照射線量率と信号強度の関係は良好な直線性を示し、Pr、Er、Yb を添加した際に最も低線量率まで線形な応答を観測し、その値は 0.006 Gy/h であった。

参考文献

[1] J. T. M. de Haas et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., 55 (2008) 1086.
 [2] M. Runowski et al., J. Lumin., 214 (2019) 116571.
 [3] S. Dickinson et al., Mater. Res. Bull., 7 (1972) 181.
 [4] M. Akatsuka et al., Sens. Mater., 32 (2020) 1373.
 [5] M. Ferhi et al., Radiat. Meas., 46 (2011) 1033.
 [6] J. Girounet et al., Nucl. Instrum. Phys. Res. A, 594 (2008) 358.
 [7] D. Nakauchi et al., Radiat. Phys. Chem., 182 (2021) 109390.
 [8] M. Akatsuka et al., Radiat. Meas., 133 (2020) 106298.
 [9] M. Akatsuka et al., Sens. Mater. 33 (2021) 2243.