

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04997

研究課題名(和文)陽電子消滅で探るCe:GAGG結晶の長寿命遅延発光とカチオン原子空孔の相関関係

研究課題名(英文)Relation between cation vacancy and persistent phosphorescence in Ce:GAGG crystals studied by positron annihilation spectroscopy

研究代表者

北浦 守 (Kitaura, Mamoru)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：60300571

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超短パルスガンマ線を使った陽電子消滅寿命分光によってCe:GAGGシンチレータの特性低下の原因であるカチオン原子空孔と酸素空孔の欠陥対が存在することを見出した。カチオン原子空孔の電荷補償体としてアンチサイト欠陥と原子空孔からなる複合欠陥が導入され、シンチレータに無用な長寿命発光を生じさせることを明らかにした。複合欠陥を抑制するためには共賦活の手法が有効であり、実際にマグネシウムを共賦活するとカチオン原子空孔は著しく減らされ、長寿命発光や電子捕獲中心も抑制された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、放射線の有効かつ安全安心な利用が求められており、そのためには放射線検出器の心臓部であるシンチレータの開発が必要不可欠である。本研究の成果は、(1) 広く利用されているCe:GAGGシンチレータの高性能化を実現するには結晶育成時に導入される原子空孔を抑制する必要があること、(2) そのためには不純物の共賦活が有効であることを発見したことである。超短パルスガンマ線を用いた陽電子消滅寿命分光(GiPALS)によって初めて達成できた成果であり、GiPALSは良質のシンチレータを得るために最良の分析評価方法となりうる。

研究成果の概要(英文)：In the present study, positron annihilation lifetime spectroscopy using ultrashort gamma-ray pulses (GiPALS) has revealed the existence of defect pairs of cationic vacancies and oxygen vacancies, which are responsible for the degradation of Ce:GAGG scintillators. It was found that defect complexes of antisite defects and oxygen vacancies are introduced as charge compensators for the cationic vacancy charges, causing useless long-lived emission in the scintillator. The codoping method was effective in suppressing the defect complexes. Practically, when magnesium was cooped, the cationic vacancies disappeared. The long-lived luminescence and electron trapping centres were also significantly suppressed by magnesium codoping.

研究分野：物性物理学

キーワード：シンチレータ 陽電子消滅分光 原子空孔 長寿命発光 格子欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

不可視な放射線を可視光に転換する物質はシンチレータと呼ばれている。この物質は、高エネルギー物理学や宇宙物理学だけでなく、医療診断やセキュリティチェックなど我々の安全安心な暮らしを支える重要な役割を果たしており、最近では資源探索など高温高圧環境といった極限条件下における放射線計測においても利用されてようになっている。こうしたシンチレータでは寿命の長い遅延発光成分が出現し、これを抑えることが高機能化を図り応用分野を開拓する上で克服すべき最重要課題となっていた。遅延発光成分は結晶育成時に導入される結晶欠陥によって生じることがわかっている。一方、その結晶欠陥は個々の物質によって異なり、それを抑制するためのアプローチもまた異なる。そのため、結晶欠陥の起源を解き明かすことで抑制するための方策を明らかにすることができる。応募者は先行研究からガーネットシンチレータである  $Gd_3Al_2Ga_5O_{12}:Ce$  (GAGG:Ce) において遅延発光成分を生じさせる結晶欠陥の起源を調べてきた。その研究過程はアンチサイト欠陥と酸素空孔の複合欠陥対が遅延発光を生じさせる原因であることを明らかにした。一方、この結晶欠陥を抑制するにはどうすればいいか、その点が先行研究では未解明問題として残されていた。

## 2. 研究の目的

第一原理計算の結果から GAGG:Ce 結晶ではアンチサイト欠陥と酸素空孔の複合欠陥対が形成される時に特定のカチオンサイトが欠損した状況にあると考えられた。つまり、カチオン空孔の導入が長寿命遅延発光の主要因であると考えられた。したがって、そのようなカチオン空孔が実際の GAGG:Ce において存在するかどうかを立証することが重要であり、そのための方法論の開拓が必要であった。また、カチオン空孔が存在していた場合、それをどのように抑制して長寿命遅延発光もまた抑えるのか、この問いに対する解を見出すこともシンチレーション特性を改善する上で重要であった。さらに、 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$  (LuAG:Ce) などのガーネットシンチレータ全体を俯瞰した場合、構成元素が変わっても GAGG:Ce と同じ機構によって結晶欠陥が生じその結果として長寿命遅延発光が生じているかどうかを明らかにする必要がある。そこで、本研究では、レーザーと電子ビームの垂直衝突によって発生した超短パルスガンマ線を用いた陽電子消滅寿命分光法を開発して上記した三つの課題を明らかにすべく研究に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

この研究課題で用いた GAGG:Ce と LuAG:Ce のシンチレータ結晶は東北大学金属材料研究所先端結晶工学部門吉川研究室においてチョクラルスキー法とマイクロ引き下げ法で育成された。マグネシウムやリチウムの共賦活効果も調べるために、これらを共賦活した GAGG:Ce や LuAG:Ce も育成した。育成した結晶の一部を使って X 線回折測定を行い、ガーネット相以外に存在しないことを確認した。

ガーネットシンチレータ結晶中に潜む空孔型欠陥の存在を明らかにするために分子科学研究所 UVSOR 施設の協力の下でレーザーと電子ビームの垂直衝突で発生する超短パルスガンマ線を使った陽電子消滅寿命分光を開発した。ここでは、以降、ガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光 (GiPALS) と呼ぶ。GiPALS では、結晶内部で対生成を引き起こし陽電子を発生させるため、表面状態の影響

響を受けずに物質内部の存在する空孔型欠陥を検出することができる。空孔型欠陥の起源を特定するには第一原理計算にて陽電子消滅寿命を計算し実験値と比較するのが有効であった。GiPALSの実験に用いたパルスガンマ線は最大エネルギー6.6MeV、パルス幅約1ピコ秒、繰り返し周波数1kHzであった。対消滅によって結晶から放出される対消滅ガンマ線をフッ化バリウム結晶と光電子増倍管からなる検出器4つで検知しオシロスコープ上に取り込んだ。試料から放出される対消滅ガンマ線は逆向きに生ずるのでコインシデンス条件を満たしたイベントの頻度をレーザーと電子ビームの衝突時間を基準としてプロットしヒストグラム(GiPALS スペクトル)を得た。このGiPALS スペクトルを指数関数の重ね合わせで近似して最小二乗法で再現するように陽電子消滅寿命と強度を決定した。これらの値からバルク状態と欠陥状態での陽電子消滅寿命(バルク寿命と欠陥寿命)を得た。

原子空孔と結晶欠陥との相関関係を調べるために、熱発光グローブ曲線と発光減衰曲線を調べた。熱発光グローブ曲線の測定では極低温でYAGレーザーシステムからの第四高調波を照射して残光が消光してから昇温レート5K/minで温度を上昇させて分光器と光電子増倍管およびCCD検出器からなる分光システムで熱発光強度を測定した。発光減衰曲線は真空紫外光パルスを試料に照射して、試料からの発光を分光器とMCP付光電子増倍管からなる分光システムで検出しTACシステムとマルチチャンネルアナライザーを使って測定した。

#### 4. 研究成果

GAGG:Ceの陽電子消滅寿命分光は先行の科研費研究にてアイソトープを使って予備的に測定した。しかし、その精度は決して十分ではなく、詳細な実験が必要であった。新たに行った実験の結果、GiPALS スペクトルは二つの指数関数の和で再現できることがわかった。第一成分の寿命と相対強度はそれぞれ161ピコ秒と92.4%であり、第二成分の寿命と相対強度はそれぞれ304ピコ秒と7.6%であった。第二成分の寿命はYAGで報告されているAl空孔と酸素空孔との欠陥対での陽電子消滅寿命と一致した。YAGとの類推から、GAGG:Ceには確かにGa/Al空孔が存在していることが明らかになった。GAGGとGAGG:Ceで比較したところ、第一成分と第二成分の寿命と相対強度に大きな違いは見られなかった。したがって、賦活されたCeは3価の状態をとり、電荷補償体として原子空孔の形成に関わることはないと考えられる。一方、GAGG:Ce,Mgでは著しく第二成分が弱められた。これはGa/Al原子空孔をMgが占めたためと思われる。Mgを共賦活すると原子空孔が減らされるので、長寿命遅延発光の原因となる結晶欠陥もまた減らされると考えられる。熱発光グローブ曲線や紫外光誘起赤外分光の測定からは新たな結晶欠陥が生成した痕跡も見られず、Mgの共賦活はGAGG:Ceの高品質化において有効であった。

LuAG:CeのGiPALS スペクトルもまた二つの指数関数の和で再現できた。二つの成分の寿命と相対強度は育成方法によって異なっていた。チョラルスキー法で育成されたLuAG:Ceでは第一成分の寿命と相対強度はそれぞれ132ピコ秒と43%であり、第二成分の寿命と相対強度はそれぞれ252ピコ秒と57%であった。バルク寿命は不確かさの範囲ではほぼ一致したが、欠陥寿命はわずかに異なっていた。マイクロ引き下げ法で育成されたLuAG:Ceでは第一成分の寿命と相対強度はそれぞれ130ピコ秒と51%であり、第二成分の寿命と相対強度はそれぞれ226ピコ秒と49%であった。第一原理計算の結果との比較から、欠陥成分の起源がAl空孔であることを明らかにした。MgやLiを共賦活した影響もまたGiPALSで調べた。Mgを共賦活したところ第二成分が完全に消失し、熱発光グローブピークの完全に消失した。Al空孔を完全に消失させたので、GAGG:Ceよりも著しいMg共賦活効果を示した。Mgの共賦活はLuAG:Ceの高品質化に有効であった。Liの共賦活もまたAl空孔を減らしたが、その量は少なかった。一方、Liの共賦活は熱発光グローブピーク

を増大させた。Li の共賦活は Al 空孔を占めるだけでなく Li 格子間原子もまた形成し、それが電子捕獲中心として働いたためである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujimori Kosuke, Kitaura Mamoru, Taira Yoshitaka, Fujimoto Masaki, Zen Heishun, Watanabe Shinta, Kamada Kei, Okano Yasuaki, Katoh Masahiro, Hosaka Masahito, Yamazaki Jun-ichiro, Hirade Tetsuya, Kobayashi Yoshinori, Ohnishi Akimasa	4. 巻 13
2. 論文標題 Visualizing cation vacancies in Ce:Gd3Al2Ga3O12 scintillators by gamma-ray-induced positron annihilation lifetime spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 085505(1-4)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/aba0dd	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 北浦 守, 平 義隆, 藤本将輝, 加藤政博, 全 炳俊	4. 巻 34
2. 論文標題 超短パルスガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光法によるガーネットシンチレータ結晶の空孔型欠陥複合体の可視化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本放射光学会誌	6. 最初と最後の頁 37-45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Fujimori, M. Kitaura, Y. Taira, M. Fujimoto, Y. Okano, H. Zen, M. Katoh, M. Hosaka, J. Yamazaki, K. Kamada and A. Ohnishi	4. 巻 -
2. 論文標題 Evidence for Suppression of Cation Vacancies in Ce:Gd3Al2Ga3O12 Scintillator by Mg Codoping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 UVSOR ACTIVITY REPORT 2019	6. 最初と最後の頁 47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitaura Mamoru, Taira Yoshitaka, Watanabe Shinta	4. 巻 14
2. 論文標題 Characterization of imperfections in scintillator crystals using gamma-ray induced positron annihilation lifetime spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials: X	6. 最初と最後の頁 100156 ~ 100156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.omx.2022.100156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 北浦 守
2. 発表標題 「ガーネット結晶で浅い電子トラップが何故つくられるか？」 - 赤外からガンマ線を使った分光実験を通してわかったこと -
3. 学会等名 第39回サイアロン研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mamoru Kitaura
2. 発表標題 Nature of Shallow Electron Traps in Gd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Crystals Studied by Spectroscopy Experiments
3. 学会等名 The 27th international display workshop（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mamoru Kitaura, Yoshitaka Taira, Kei Kamada
2. 発表標題 Codoping Effect on Vacancy-type Defects in Multicomponent Garnet Scintillators Studied by Gamma-induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北浦、藤森、平、藤本、全、平出、鎌田、渡邊、大西
2. 発表標題 ガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光によって解き明かすガーネット結晶の空孔型欠陥
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北浦、平、鎌田、渡邊、大西
2. 発表標題 超短パルスガンマ線を用いた陽電子消滅寿命分光で探るガーネット型多元系酸化物結晶の不純物共添加効果
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口、北浦、平、藤本、中西、松嶋、大西
2. 発表標題 ガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光によって調べた 長残光蛍光体の三価希土類イオンの共添加効果
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Kitaura, K. Fujimori, Y. Taira, M. Fujimoto, H. Zen, K. Kamada, T. Hirade, A. Ohnishi
2. 発表標題 Vacancy-type defects in Gd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub> :Ce crystals revealed by gamma-ray-induced positron annihilation lifetime spectroscopy
3. 学会等名 20th International Conference on Defects in Insulating Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤森 公佑、北浦 守、平 義隆、藤本 將輝、全 炳俊、岡野 泰彬、加藤 政博、保坂 将人、山崎 潤一郎、鎌田 圭、大西 彰正
2. 発表標題 LCSガンマ線を用いた陽電子消滅寿命スペクトル測定による多元系酸化物結晶中カチオン空孔型欠陥の可視化
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤森 公佑、北浦 守、平 義隆、藤本 將輝、全 炳俊、岡野 泰彬、加藤 政博、保坂 将人、山崎 潤一郎、鎌田 圭、大西 彰正
2. 発表標題 LCS ガンマ線を用いた陽電子消滅寿命測定によるシンチレータ結晶中カチオン空孔の可視化
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mamoru Kitaura, Heishun Zen
2. 発表標題 Visualizing defect complexes in multicomponent oxide scintillators using MIR-FEL and LCS $\gamma$ -ray pulses
3. 学会等名 The 10th International Symposium of Advanced Energy Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Fujimori, Mamoru Kitaura, Yoshitaka Taira, Masaki Fujimoto, heishun Zen, Yasuaki Okano, Masahiro Kato, Akihito Hosaka, Junichiro Yamazaki, Kei Kamada, Akimasa Ohnishi
2. 発表標題 Photon induced positron annihilation lifetime spectroscopy spectra of Ce:GAGG crystals measured using ultrashort laser-Compton-scattered gamma ray pulses
3. 学会等名 The 15th International Conference on Scintillating Materials and thier applications
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平 義隆、藤本 將輝、藤森 公佑、北浦 守、全 炳俊、岡野 泰彬、保坂 将人、山崎 潤一郎、加藤 政博、平出 哲也、小林 慶規
2. 発表標題 UVSOR におけるガンマ線誘起陽電子消滅寿命測定法の開発
3. 学会等名 第 26 回 FEL と High-Power Radiation 研究会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 北浦 守、藤森 公佑、平 義隆、藤本 將輝、全 炳俊、岡野 泰彬、加藤 政博、保坂 将人、山崎 潤一郎、鎌田 圭、大西 彰正
2. 発表標題 LCSガンマ線を用いた陽電子消滅寿命解析によるシンチレータ中カチオン原子空孔の可視化
3. 学会等名 第25回HiSOR研究会「小型放射光リングによる多彩な量子ビームの発生と応用」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mamoru Kitaura
2. 発表標題 Gamma-ray induced positron annihilation lifetime spectroscopy for characterization of imperfections in scintillator crystals
3. 学会等名 11th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光(GiPALS)法を開発しガーネットに潜む空孔型欠陥複合体の検出に成功 <a href="https://www.sci.yamagata-u.ac.jp/news/detail/482/">https://www.sci.yamagata-u.ac.jp/news/detail/482/</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鎌田 圭  (Kamada Kei)  (60639649)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授    (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	石崎 学  (Ishizaki Manabu)  (60610334)	山形大学・理学部・講師    (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関