

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390101

研究課題名(和文)原子間電子遷移過程の再構築に基づく超高効率・超高速放射線検出素子の開発

研究課題名(英文)Development of Ultra High Efficiency and Ultrafast Radiation Detector based on Reconstruction of Interatomic Electron Transition Process

研究代表者

大西 彰正 (AKIMASA, OHNISHI)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：90261677

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高速かつ高発光効率な放射線検出素子の開発を目的に、シンチレータ材の A_2ZnCl_4 ($A=Rb, K$) 結晶を中心に新規オージェ・フリー発光の探索とそれらの基礎物性評価を行った。素子開発の特性評価として重要な発光寿命評価を、分子科学研究所極端紫外光施設においてシングルバンチ運転下の真空紫外光パルスと時間相関単一光子計数法を用いて行った。 A_2ZnCl_4 においてp-d原子間遷移による新規AFLの存在を明らかにし、その発光寿命解析を行った。本研究の実験結果に基づいて、オージェ・フリー発光の物理的側面と応用的側面について考察を行った。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a scintillator with fast decay and high emission intensity, we have investigated new Auger-free luminescence (AFL) mainly for A_2ZnCl_4 ($A=Rb, K$) crystal as a novel scintillator material, and evaluated their basic physical properties. Luminescence lifetime evaluation, which is important as characteristic evaluation of device development, was carried out by using vacuum ultraviolet light pulses under single bunch operation and time correlated single photon counting method in the Institute for Molecular Science. In this study, we found a new type of AFLs due to interatomic p-d transitions, and analyzed their decay curves. From our experimental results, both sides of fundamental and applied physics of AFL are considered.

研究分野：光物性

キーワード：放射線検出素子

1. 研究開始当初の背景

α 線、 β 線、 γ 線等の放射線を可視・紫外光に変換するシンチレータは放射線検出専用の素子である。シンチレータは核医学、資源探査、素粒子物理、セキュリティ、物流計測など広汎な応用範囲を持つが、それら放射線科学と産業の発展には、それぞれの用途に適したシンチレータの更なる開発と性能向上が必要不可欠である。その中で、各種放射線の高時間分解能・高計数率測定を実現する放射線高速検出技術の開発は非常に重要であり、放射線に対して極めて速い応答を示すシンチレータの開発が求められている。

オージェ・フリー発光とは、価電子帯と浅い内殻準位が関与する特殊な発光のことをいう。この発光は比較的早い発光寿命を持つことから高速シンチレータの発光機構として着目されてきた。しかしながら、これまで発見されてきたオージェ・フリー発光は、すべて原子間 p-p 遷移によるものであった。そこで、本研究では、放射線照射に対して高速かつ高発光効率のシンチレータの開発を目的に、この原子間遷移を再構築することで、より高性能なオージェ・フリー発光の発生を目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、放射線照射に対して極めて高速に応答する高発光効率のシンチレータを開発することである。そこで、p-d 原子間遷移過程等による新規なオージェ・フリー発光が期待できる秩序混晶のアルカリ遷移金属ハライドを作製し、軌道放射光を用いた分光研究により、そのようなオージェ・フリー発光の存在確認と応答特性の評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

本研究では、主に A_2ZnCl_4 ($A=Rb, K$) において実験を行った。結晶は水溶液蒸発法により作製した。化学量論比で秤量した試薬を純水中に溶かし、環境温度をコントロールして水を蒸発させることで結晶を得た。得られた結晶は、X線構造解析を通して目的の結晶であることを確認した。本研究では、ブリッジマン法による試料作製も行ったが、この報告では水溶液蒸発法で作製した結晶での実験結果をまとめた。

(2) 光学測定

X線光電子分光測定

X線光電子分光スペクトル測定は室温で行った。励起源としてアルミニウム $K\alpha$ 線を分光結晶で単色化して用いた。X線光電子分光測定では X線照射による帯電を防ぐため中和銃を用いた。

反射・発光・励起スペクトルの測定
分子科学研究所極端紫外光施設 UVSOR

のビームライン BL-7B において真空紫外光を用いて反射・発光・励起スペクトルの測定を行った。シンクロトロン放射光は 3 m の直入射分光器により単色化された後、試料に照射された。反射スペクトルは、入射光の波長を変化させながら試料からの反射光強度を光電子増倍管で測定した。発光スペクトル測定では、励起光の波長を固定して試料に照射し、発光強度の波長分布を液体窒素冷却型 CCD 検出器で検出した。励起スペクトル測定は、受光側の波長を固定し、励起波長を変化させながら発光強度を測定した。発光強度は光電子増倍管で測定した。分光による高次光を取り除くために適宜カットオフフィルターを用いた。

発光寿命測定

発光寿命測定は、UVSOR の単バンチ運転下において時間相関単一光子係数法を用いて測定した。発光はマイクロチャンネルプレートで検出した。測定系で測定した光源のパルス幅は約 550 ピコ秒であった。

スペクトルの感度補正

測定で得られた全ての発光スペクトルは分光器、クライオスタットの窓、光電子増倍管(または CCD 検出器)、レンズなどの測定系の分光感度に対して補正を行った。また得られた反射・励起スペクトルは励起光の光源分布に対して補正を行った。

4. 研究成果

(1) 光反射スペクトル

図 1 に代表例として K_2ZnCl_4 結晶の反射スペクトルを示す。データは 10 K で測定された。 E_1 で示される最も低エネルギー側の鋭いピークは $n=1$ 励起子ピークである。 $n=1$ 励起子による反射ピークは、 A_2ZnCl_4 ($A=K, Rb$) の 2 つの結晶でほぼ同じ位置に現れる。このことは、基礎吸収端近傍の電子遷移が主として塩素 3p 軌道価電子帯から亜鉛 4s 軌道伝導帯への電子遷移に起因することを示す。 $n=1$ 励起子ピークの高エネルギー側に現れる弱いピーク E_1 は $n=2$ 励起子ピークと考えら

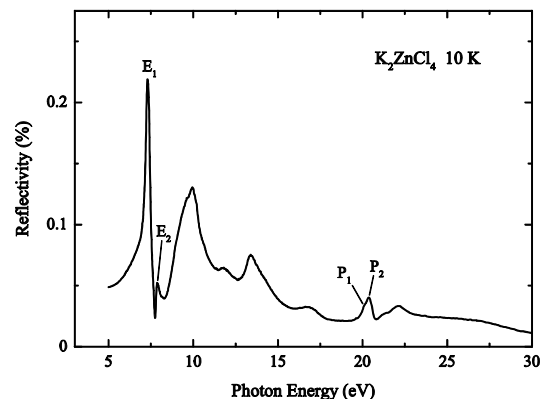


図 1 K_2ZnCl_4 の反射スペクトル

れる。このことから、バンドギャップエネルギー E_g の値を見積もると、約 8.0 eV であった。約 20 eV のエネルギー位置に P_1 、 P_2 で示す反射ピークが観測される。これらのピークは、カリウムの 3p 内殻軌道から伝導帯への遷移に対応する。一方、亜鉛 3d 軌道も浅い内殻準位を形成すると期待されるが、これを始状態とする特徴的なピークは反射スペクトルに見られない。これは、前述したように、伝導帯底部が主として亜鉛 4s 軌道から構成されるため、亜鉛 3d 内殻準位を始状態とする電子遷移は許容でないためと考えられる。

(2) X 線光電子分光スペクトル

図 2 に代表例として K_2ZnCl_4 で測定した X 線光電子分光スペクトルを示す。測定温度は室温であった。0 eV から 6 eV の範囲に現れる価電子帯の構造は、 A_2ZnCl_4 ($A=K, Rb$) の 2 つの結晶ではほぼ同じであった。これは価電子帯の主構成軌道が塩素 3p 軌道からなっていることを反映していると考えられる。価電子帯は主バンドと高エネルギー側の弱いサブバンドからなる。価電子帯幅は、約 2.2 eV であった。価電子帯の高エネルギー側には最外内殻準位によるピークが観測され、そのバンド幅は約 8.9 eV であった。最外内殻ピークの結合エネルギーの値を、文献をもとに考察すると、この内殻ピークは亜鉛 3d 内殻準位であると考えられた。亜鉛 3d 準位の下には、塩素 3s 準位、カリウム 3p 準位があることが分かった。

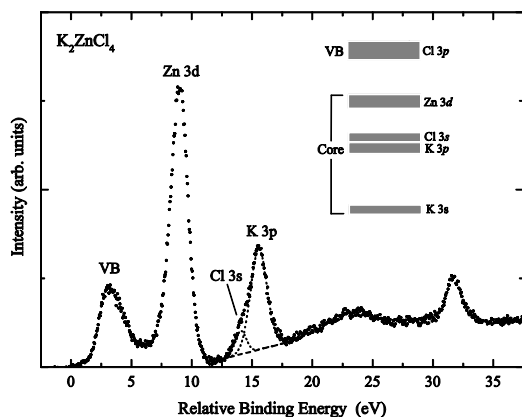


図 2 K_2ZnCl_4 の X 線光電子分光スペクトル

(3) バンド構造の決定とオージェ・フリー発光の発現条件

以上の結果から決定されたバンド構造を、図 2 の挿入図に示す。反射スペクトルの結果から得られた E_g の値と、X 線光電子分光の結果から得られた価電子帯最上部と最外内殻準位最上部とのエネルギー差 E_{VC} の値を比較したところ、 $E_g > E_{VC}$ であった。このことは、オージェ・フリー発光が生じる条件を満たす。 K_2ZnCl_4 では亜鉛 3d 軌道が最外内殻準位であることから、この結晶では亜鉛 3d 内殻準位と塩素 3p 価電子帯の間での原子間

p-d 遷移によりオージェ・フリー発光が発生することが示唆される。

(4) 発光スペクトル

光子エネルギーが $h\nu = E_g + E_{VC}$ を超える 21.4 eV 光で励起したときの K_2ZnCl_4 結晶の発光スペクトルを図 3 に示す。測定温度は 10 K であった。発光スペクトルは、5.9 eV、4.4 eV、2.8 eV にピークをもつ 3 本の発光帯と、1.9 eV にピークをもつ発光帯からなる。この特徴は、 Rb_2ZnCl_4 も同様に 2 つの結晶の発光スペクトルはとてよく似ていた。この結果は、発光を生じさせる電子遷移が K_2ZnCl_4 と Rb_2ZnCl_4 で同じであることを示唆する。

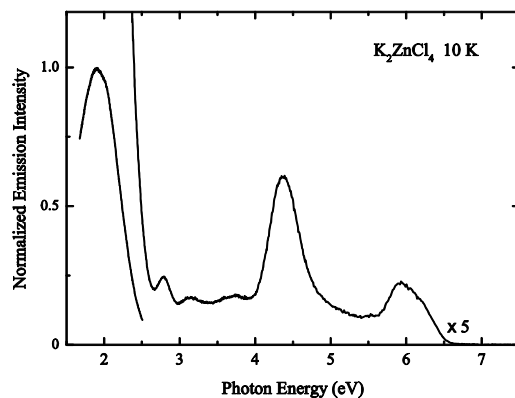


図 3 K_2ZnCl_4 の発光スペクトル

(5) 励起スペクトル

観測された発光帯の起源を確かめるため、 K_2ZnCl_4 の 4.4 eV 発光帯および 1.9 eV 発光帯に対する励起スペクトルを測定した。その結果を図 4 にそれぞれ実線と点線で示す。測定温度は 10 K であった。5.9 eV および 2.8 eV 発光帯の励起スペクトルは実線のスペクトルとほぼ同じであった。これらのスペクトルは、 Rb_2ZnCl_4 で測定した各発光帯に対する励起スペクトルとよく似ていた。4.4 eV 発光帯に対する励起スペクトルは約 14.4 eV から立ち上がる。この励起のしきい値は、この結晶での $h\nu = E_g + E_{VC}$ の光子エネルギーにほぼ等しい。以上の結果から、内殻準位を励起

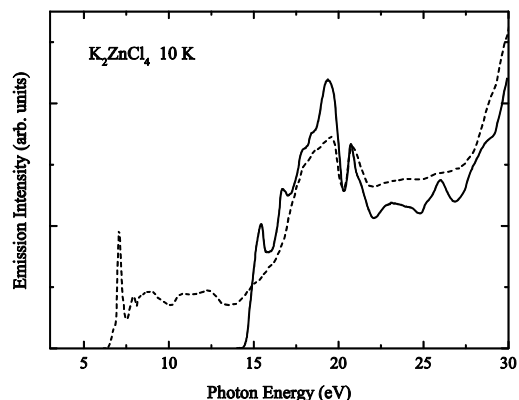


図 4 K_2ZnCl_4 の励起スペクトル

して観測される3本の発光帯はオージェ・フリー発光であると考えられる。すなわち、 Rb_2ZnCl_4 と K_2ZnCl_4 で観測されたオージェ・フリー発光は原子間 p-d 遷移によって生じていることが明らかである。一方、1.9 eV 発光帯に対する励起スペクトルは、 $n=1$ 励起子吸収端近傍から立ち上がる。このことから、1.9 eV 発光帯は自己束縛励起子による発光と考えられる。

(6) 発光寿命曲線

図5に、分子科学研究所 UVSOR 施設において単バンチ運転時に測定した K_2ZnCl_4 結晶のオージェ・フリー発光の発光減衰曲線を示す。測定温度は、10 Kであった。 Rb_2ZnCl_4 結晶において観測されたオージェ・フリー発光の減衰曲線は K_2ZnCl_4 結晶のそれとほぼ同じであった。 K_2ZnCl_4 結晶のオージェ・フリー発光の発光減衰曲線は、片対数で表示された図において直線的に減少しており単一指数減衰関数でよく再現できることを示している。寿命解析の結果得られた減衰時定数は約8ナノ秒であった。この結果を、 Cs_2ZnCl_4 のオージェ・フリー発光の減衰時定数と比較すると、発光減衰時定数が比較的長い。この理由として、亜鉛の3d軌道が価電子帯に僅かながら混合しており、オージェ・フリー発光の電子遷移が、原子内 d-d 遷移の性質を帯びることが考えられる。結晶で現れる3つのオージェ・フリー発光帯において減衰時定数を比較したところ、ほぼ同じであった。これは、オージェ・フリー発光の発光減衰時定数が最外内殻準位に作られた内殻正孔の寿命によって支配されることを示す。

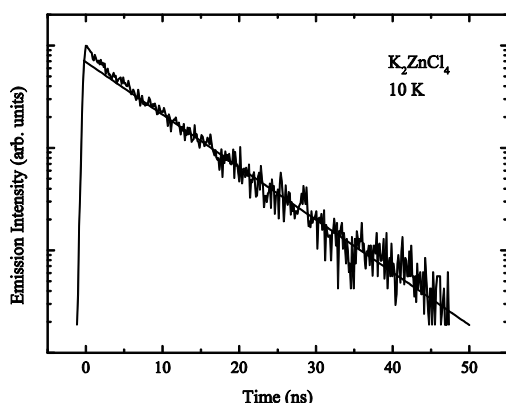


図5 K_2ZnCl_4 の発光減衰曲線

(7) 内殻正孔の格子緩和過程

オージェ・フリー発光の減衰時定数がナノ秒程度であるという実験事実は、最外内殻準位に作られた内殻正孔はフォノンと相互作用する十分な時間を持つということを意味する。すなわち、内殻正孔はフォノンとの相互作用を通して格子歪みを誘起し格子緩和できる。本研究で明らかになったエネルギーバンドを使って、オージェ・フリー発光が現れる光子エネルギー範囲を考察する。簡単な

ために、剛体モデルを採用し、内殻正孔の格子緩和は無視できるほど小さいと仮定する。このモデルに従う場合、オージェ・フリー発光は $E_{VC} - E_V \leq h\nu \leq E_{VC}$ (E_V : 価電子帯幅) の範囲内に現れると考えられる。この関係に従ってオージェ・フリー発光が現れる光子エネルギー範囲を求めると、 Rb_2ZnCl_4 と K_2ZnCl_4 では $2.0 \text{ eV} \leq h\nu \leq 6.4 \text{ eV}$ であった。図3の発光スペクトルを見ると、 K_2ZnCl_4 結晶のオージェ・フリー発光帯が剛体モデルから期待される光子エネルギーの範囲内に分布しており、剛体モデルが第一近似としてよく成り立つことを示す。

剛体モデルが成り立つ場合、オージェ・フリー発光のスペクトル形状は価電子帯の状態密度を反映すると考えられる。X線光電子分光スペクトルの形状は、ほぼ状態密度を反映する。そこで、オージェ・フリー発光スペクトルの形状と価電子帯近傍のX線光電子分光スペクトルの形状を比較すると、両スペクトル形状の一致は必ずしも良くはない。一方、この点を考察のために行ったクラスター計算から求めた Rb_2ZnCl_4 のオージェ・フリー発光スペクトルには価電子帯の状態密度を反映した3つのピークが観測されており、実験結果との定性的な一致を示した。このことは、オージェ・フリー発光に参与する状態が比較的局在していることを示唆している。

光励起で生じた電子や正孔の格子緩和の様子は温度上昇によるスペクトル広がりを通して知ることができる。このことを確かめるために、 Rb_2ZnCl_4 のオージェ・フリー発光において発光スペクトルの温度変化を測定した。図6にその結果を示す。ここで示した発光スペクトルは、最も強いオージェ・フリー発光帯の最大強度で規格化した。 Rb_2ZnCl_4 では、温度が上昇すると、6.4 eV帯と2.8 eV帯のバンド幅が広がるが、4.5 eV帯のそれはほぼ一定である。前述したように、オージェ

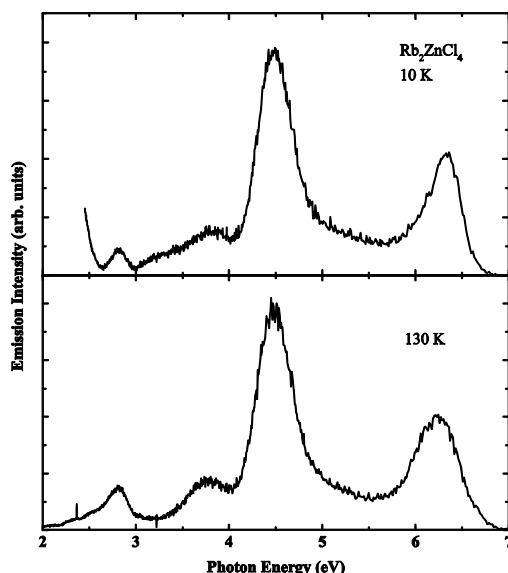


図6 Rb_2ZnCl_4 の発光スペクトルの温度依存性

エ・フリー発光の減衰時定数は発光帯によらず一定であることから、遷移の始状態を同じとみなすのが妥当である。したがって、温度上昇によるスペクトルの広がり有無は内殻正孔が遷移する終状態に少なくとも二種類の状態が存在することを示唆する。温度上昇によるスペクトル広がり有無は塩化セシウムのおージェ・フリー発光においても見られ、その物理的機構が理論計算により調べられている。その結果によれば、最外内殻準位に作られた内殻正孔は緩く自己束縛された状態にあり、この内殻正孔によって誘起される格子歪みが価電子帯の正孔に対しては引力的に作用することが明らかにされている。したがって、自己束縛内殻正孔が遷移する終状態では価電子帯に正孔の局在状態が現れると期待される。局在状態への遷移によって生ずる発光帯は格子振動と強く相互作用するので、温度上昇とともにスペクトル広がり示す。こうした状況との類推から、 Rb_2ZnCl_4 の6.5 eV発光帯と2.8 eV発光帯は価電子帯の局在状態への自己束縛内殻正孔の遷移に対応づけられる。また、価電子帯には正孔の広がった状態も存在すると考えられ、 Rb_2ZnCl_4 の4.5 eV発光帯はこうした終状態への自己束縛内殻正孔の遷移に対応付けられる。

(8) シンチレータへの応用

発光寿命の短い発光を示す物質は、放射線や粒子線の照射下において高いカウントレートでの放射線計測を可能にする。こうした特徴は放射線検出器に利用されるシンチレータへの応用において特に重要であり、ナノ秒オーダーの減衰時定数を持つおージェ・フリー発光は有用な発光現象である。今回の研究により、 A_2ZnCl_4 においてp-d原子間遷移による新規おージェ・フリー発光を見出すとともに、それらが約8 nsの比較的短い寿命を有していることを明らかにした。この事実は、 A_2ZnCl_4 が高い検出効率や優れた時間分解能を有するシンチレータ材として期待できることを示唆したが、その発光効率は代表的なシンチレータに比べて未だ十分でない。その実用化にはこの点を解決する必要がある、今後、発光効率を向上させる研究の進展が望まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

北浦守、大西彰正、分子性イオン結晶における新型おージェ・フリー発光の発見、査読有、45巻5号、2016、175-180.

M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, Photoluminescence studies on energy transfer processes in Cerium-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ crystals, 査読有, Opt. Mater. Vol.41, 2015, 45-48.

T. Ishinaga, T. Iguchi, H. Kominami, K. Hara,

M. Kitaura, A. Ohnishi, Luminescence Property and mechanism of ZnAl_2O_4 ultraviolet emitting phosphor, 査読有, Phys. Status Solidi (c), Vol.12, 2015, 797-800.

S. Ishii, S. Tanaka, A. Yamaji, S. Tanaka, S. Kurosawa, S. Watanabe, M. Kitaura, A. Ohnishi, M. Sasaki, Electronic Structures and Reflectance Spectra of AZnF_3 (A=Na,K,Rb) Single Crystals, 査読無, UVSOR ACTIVITY REPORT 2014, 2015, 100.

H. Numata, M. Kitaura, S. Watanabe, S. Kurosawa, K. Yubuta, A. Ohnishi, Optical Properties of SrCeO_3 Crystals, 査読無, UVSOR ACTIVITY REPORT 2014, 2015, 69.

S. Tanaka, M. Kitaura, A. Ohnishi and M. Sasaki, VUV Absorption Spectra of Alanine Single Crystals, 査読無, UVSOR ACTIVITY REPORT 2014, 2015, 70.

S. Watanabe, M. Nakaya, J. Onoe, M. Kitaura, K. Kamada, A. Ohnishi, Temperature Dependence of Absorption Spectra for Ce^{3+} -Doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Single Crystals, 査読無, UVSOR ACTIVITY REPORT 2014, 2015, 71.

R. Inaba, M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, K. Hara, Infrared Spectroscopy of Photo-Induced Defects in Ce^{3+} :GAGG Crystals, 査読無, UVSOR ACTIVITY REPORT 2014, 2015, 83.

A. Satoh, M. Kitaura, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy of $\text{Ga:Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ Crystals, Jpn., 査読有, J. Appl. Phys., Vol.53, 2014, (05FK01-1)-(05FK01-5).

M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, Phosphorescence of Ce-doped $\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ crystals studied using luminescence spectroscopy, 査読有, J. Appl. Phys., Vol.115, 2014, (083517-1)-(083517-8).

〔学会発表〕(計9件)

R. Inaba, M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, K. Hara, Origin of UV-Induced Infrared Absorption Band in Ce:GAGG Crystals, 7-12 June, SCINT2015, Hotel Shattuck Plaza, Berkley, USA).

早坂、北浦、大西、沖村、福井、原、二酸化バナジウムスパッタ膜における光誘起電子相転移の過渡光学応答、日本物理学会2015年秋季大会(9/16-19、関西大学千里山キャンパス)。

北浦、稲葉、大西、鎌田、黒澤、原、Ce:GAGG結晶における紫外光誘起欠陥の吸収分光、第359回蛍光体同学会講演会(8/21、化学会館ホール)。

稲葉、北浦、鎌田、黒澤、大西、原、Ce:GAGG結晶中 Ce^{3+} イオンの占有サイトと4f-4f遷移吸収スペクトル、第28回DV-Xa研究会(8/5-8/7、山形大学小白川キャンパス)。

村上、黒澤、北浦、Jary、庄司、山ノ井、有田、横田、Pejchal、大橋、鎌田、猿倉、Niki、大西、吉川、Ce,Mg共添加(La,Gd) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 単

結晶における発光特性の温度依存性、第 62 回応用物理学会秋季学術講演会 (3/11-3/14, 東海大学湘南キャンパス).

山路、黒澤、北浦、村上、Pejchal、大橋、鎌田、横田、大西、吉川、放射線治療時のリアルタイム線量モニタ実現に向けた近赤外発光 Ti 添加ガーネット酸化物シンチレータ結晶の開発、第 62 回応用物理学会秋季学術講演会 (3/11-3/14, 東海大学湘南キャンパス).

稲葉、北浦、鎌田、黒澤、大西、佐々木、原、 Ce^{3+} :GAGG 結晶における光誘起欠陥の赤外分光、第 62 回応用物理学会秋季学術講演会 (3/11-3/14, 東海大学湘南キャンパス).

T. Ishinaga, T. Iguchi, H. Kominami, K. Hara, M. Kitaura, A. Ohnishi, Luminescent Property and Mechanism of $ZnAl_2O_4$ Ultra Violet Emitting Phosphor", The 19th international conference on ternary and multinary compounds, 2014, 1-5 September, Niigata.

M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, Anomalous energy transfer route from Gd^{3+} to Ce^{3+} ions in $Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals, The 5th international conference on photoluminescence in rare-earths: Photonic materials and devices, 2014, 13-16 May, Sansebastian.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大西 彰正 (OHNISHI AKIMASA)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：90261677