

平成 30 年 5 月 2 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26420673

研究課題名(和文)電子状態解析に基づくガドリニウム含有新規結晶シンチレーターの特性改善

研究課題名(英文)Improvement of scintillation properties of new type scintillator crystals with gadolinium ions based on electronic structure analysis

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では三価セリウムイオンを含む $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Ce:GAGG)結晶のシンチレーション特性改善を目指して、浅い電子捕獲中心の起源を分光学的手法を用いて調べた。浅い電子捕獲中心は酸素空格子を伴った Gd^{2+} イオンであることが判明した。 Gd^{2+} イオンはガーネットのBサイトを占めるアンチサイト欠陥であり、Bサイトのカチオン欠損によって生じることを第一原理計算により明らかにした。Ce:GAGG結晶のシンチレーション特性の改善にはカチオン欠損を減らさなければならず、そのためには二価マグネシウムイオンの共添加が有効であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the origin of shallow electron traps in Ce:GAGG crystals by using various spectroscopy techniques, in order to improve scintillation properties of this material. It turned out that shallow electron traps are composed of Gd^{2+} ions adjacent to oxygen vacancies. The Gd^{2+} ions are antisite defects occupying B sites in the garnet lattice. The first-principles calculations revealed antisite Gd^{2+} ions are introduced due to cation deficiency at the B sites. The reduction of cation deficiency is the best way to improve scintillation properties of Ce:GAGG crystals. To do so, it was found that Mg^{2+} codoping is useful.

研究分野：光物性物理学

キーワード：シンチレーター 分光学 結晶欠陥

1. 研究開始当初の背景

核医学、資源探索、物流セキュリティ、原子炉モニタリングポストなど広範囲にわたって放射線の需要が高まる中、これを検出する固体デバイスの高性能化が求められている。中でも、放射線を可視光や近紫外光に転換する光学結晶(シンチレーター)の特性改善に対する要求は強い。最近開発された Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (Ce:GAGG) は高い発光出力、高いエネルギー分解能、短い発光寿命を兼ねそろえた優れた性能を持ち、ガンマ線や中性子栓の検出に対して有用であると期待されている。

三価セリウムイオンの発光は許容遷移であるが、実際には長寿命の燐光成分もまた存在する。これは、結晶中に存在する格子欠陥が励起キャリアを捕獲して発光に時間遅延を生じさせるためと考えられる。放射線検出器の特性低下を引き起こすため、結晶欠陥による光励起キャリアの捕獲現象を解き明かし結晶育成時に取り除くように工夫しなければならない。

先行研究において、Ce:GAGG 結晶では伝導帯の約 0.26 eV 下に電子捕獲中心のエネルギー準位が存在することを見出していたが、その実態を解明するには至っていなかった。電子捕獲中心による吸収帯が赤外領域に現れると期待されるので、その吸収帯を観測できれば電子捕獲中心の起源を解き明かすことができ、これを手がかりとして特性低下を限りなく抑制した高品質な Ce:GAGG 結晶を育成できるのではないかと、という着想を得た。

2. 研究の目的

本研究では、赤外吸収分光と第一原理計算を併用した電子状態解析手法により性能低下を引き起こす原因である電子捕獲中心を特定し、その結果に基づいて Ce:GAGG 結晶の特性改善を図り、その極限性能を追求することを目的とした。電子捕獲中心の生成機構を詳細に検討すれば、共賦活剤の添加などで抑制でき、特性改善の効果が十分に期待できる。

3. 研究の方法

(1) 実験に用いた Ce:GAGG と GAGG などの単結晶はマイクロ引き下げ法によって育成した。明確にラウエ斑点が観測されることから良質の結晶であることを確認した。

(2) 電子捕獲中心は過渡的に現れるので、定常的な方法では観測できない。そこで、紫外光照射下での赤外吸収分光によって電子捕獲中心による吸収帯を観測する。その温度依存性を測定して、熱発光グローブ曲線と比較すれば電子捕獲中心による吸収かどうかを明らかにできる。また、電子捕獲中心の起源を明らかにするために、赤外吸収がアニール雰囲気から受ける影響や混晶化から受ける影響を調べた。

(3) 二価金属イオンを共添加すると発光収量

をほぼ保ったまま発光寿命が短くなると報告された。この現象が電子捕獲中心の抑制効果と関係するかどうかを紫外光照射下でも赤外分光によって調べる。また、二価金属イオンの役割を放射光と固体レーザーを組合せた表面光起電力効果の実験や自由電子レーザーと固体レーザーを組合せた輝尽発光の実験から明らかにする。また、予備的な実験ではあるが、陽電子消滅寿命スペクトルの実験も行い、二価金属イオンの共添加にともないカチオン空孔に現れる変化を明らかにする。

4. 研究成果

(1) Ce:GAGG 結晶に 365nm の紫外光パルスを繰り返し照射して吸収スペクトルを約 10K で測定すると、12000cm⁻¹ 付近に吸収帯が現れる。この吸収帯は GAGG 結晶でも観測されるので、母体 GAGG の固有欠陥であると考えられる。その温度変化を測定すると、約 60 K 付近から消失する。Ce:GAGG では熱発光グローブピークが約 60 K から現れ、この温度は紫外光で誘起される吸収帯が消失する温度とよく一致する。その熱発光グローブピークは電子捕獲中心に起因するので、紫外光で誘起される吸収帯もまた電子捕獲中心において生ずると考えられる。

電子捕獲中心に起因する吸収帯を水素雰囲気アニールすると吸収強度が増加する。還元雰囲気でのアニールでは酸素が強制的に抜けて酸素空孔が形成されるので、電子捕獲中心は酸素空孔に関係すると考えられる。しかし、孤立した酸素空孔が電子を捕獲する場合には、紫外領域に吸収が現れることが既明らかにされている。この研究で観測された吸収の起源である電子捕獲中心は、酸素空孔に関連した複合欠陥において生じていると考えられる。

複合欠陥の真の構造を明らかにするために、Ce:(Lu,Gd)₃Al₂Ga₃O₁₂ 混晶を作製して、紫外光照射したで吸収スペクトルを測定した。ガドリニウムイオンをルテチウムイオンで置き換えると Ce:GAGG や GAGG で観測された 1200cm⁻¹ 付近の吸収帯が次第に弱くなり、Ce:Lu₃Al₂Ga₃O₁₂(Ce:LuAGG) では完全に消失した。この結果を説明するには、電子捕獲中心が消失した可能性と電子捕獲中心が伝導帯の低下によって電子捕獲の能力を失った可能性が考えられる。そこで、Ce:(Lu,Gd)₃Al₂Ga₃O₁₂ 混晶において輝尽発光の生成スペクトルを測定し、伝導帯底部の変化を調べた。その結果、ガドリニウムイオンをルテチウムイオンで置き換えても伝導帯底部のエネルギー位置にはほとんど変化は見られなかった。この結果から、Ce:LuAGG において紫外光で誘起される吸収が消失したのは電子捕獲中心が消失したためと考えられる。従って、紫外光照射によって誘起される 12000cm⁻¹ 付近の吸収帯は、酸素空孔を伴った Gd²⁺ イオンにおいて生じていると考え

られる。

GAGG 結晶中でガドリニウムイオンが取りうるカチオン位置には A, B, C で表される 3 つの位置が存在する。通常は A サイトを占めるが、高温融液から育成した場合には B サイトや C サイトを占める。後者はアンチサイト欠陥と呼ばれるガーネットの固有欠陥である。A サイトを占める場合、酸素空孔を伴ったとしても、これは紫外域の吸収として現れる深い電子捕獲中心を形成する。従って、B サイト C サイトのどちらを占めるかを明らかにすれば、電子捕獲中心の起源にせまることができる。この点を踏まえて第一原理計算を行って B サイトと C サイトでの固溶エネルギーを計算し、アンチサイト欠陥の安定性を比較した。その結果、ガドリニウムイオンは B サイトを占める方が安定であることが判明した。従って、Ce:GAGG 結晶で観測された吸収帯の起源は、B サイトを占める Gd^{2+} が酸素空孔を伴って形成した電子捕獲中心であると結論できる。

(2) 二価マグネシウムイオンを共添加した Ce:GAGG 結晶において、紫外光を照射して観測した吸収スペクトルには、 12000cm^{-1} 付近に吸収帯が観測されなかった。75K 付近の熱発光グローブピークも観測されなかったので、この結果に間違いはない。また、自由電子レーザーを使ったポンププローブ分光で輝尽発光を測定したところ、二価マグネシウムイオンを共賦活すると輝尽発光が消失することを確認した。二価マグネシウムイオンには電子捕獲中心を消失させる働きがあることを見出すことに成功した。

何故二価マグネシウムイオンを共に賦活すると電子捕獲中心が消失するのか？この問いに答えるために、放射光とレーザーを用いたポンププローブ分光によって表面光起電力効果を測定した。この測定には Ce:GAGG ナノ粒子を使って成膜した Ce:GAGG 膜を試料として用いた。測定前にはネオンスパッターと通電加熱によるアニーリングを施して表面の有機物などを取り除いた。セリウム 4f 電子を伝導帯にイオン化すると、ガドリニウムの 4f ピークの運動エネルギーが高エネルギー側にシフトする。表面におけるバンドベンディングを考慮すると、この振る舞いは Ce:GAGG の極性が p 型であることを示す。ガーネット型酸化物ではカチオン空孔が導入された時に価電子帯直上にアクセプタ準位が形成される。Ce:GAGG が p 型になるということはカチオン空孔が含まれることを示す。第一原理計算によれば、B サイトや C サイトにアルミイオンやガリウムイオンのカチオン空孔が導入される時、ガドリニウムアンチサイト欠陥が最も生じやすい。また、酸素空孔もまた電荷補償体として導入される。従って、B サイトや C サイトにおけるアルミイオンやガリウムイオンの欠損こそが電子捕獲中心を形成するトリガーであると考えられ、二価マグネシウムイオンを共に添

加すると B サイトや C サイトを占めることになり、アンチサイトガドリニウム欠陥や酸素空孔の形成が抑えられると思われる。

ここで述べたシナリオが実際に Ce:GAGG において起こりうるのか？これを確かめるために陽電子消滅寿命スペクトルを測定した。陽電子消滅寿命スペクトルは指数関数で減衰する二種類の成分で再現される。第一成分は 168ps の寿命を持ち約 63% の強度を占め、第二成分は 224ps の寿命を持ち約 37% の強度を占める。カチオン空孔は実効的に負に帯電するため、カチオン空孔が存在する場合には陽電子はカチオン空孔に捕獲される。一方、電子はカチオン空孔には分布しないため、陽電子の消滅確率は低くなり、消滅寿命が長くなると予想される。このことから、第二成分がカチオン空孔に関する情報を持つと考えられる。陽電子消滅寿命スペクトルの様子は二価マグネシウムイオンを共添加すると変化する。第一成分は 179ps の寿命を持ち約 93% の強度を占め、第二成分は 215ps の寿命を持ち約 7% の強度を占める。明らかに、第二成分の強度比が劇的に低下しており、二価マグネシウムイオンにはカチオン空孔を減らす働きがあるといえる。より詳しい議論を行うにはより精密な実験を行う必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

M. Kitaura, Z. Heishun, K. Kamada, S. Kurosawa, S. Watanabe, A. Ohnishi, “Visualizing hidden electron trap levels in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ crystals using a mid-infrared free-electron laser”, Applied Physics Letters 112, 031112 (2018). 査読有, <https://doi.org/10.1063/1.5008632>.

M. Kitaura, J. Azuma, M. Ishizaki, K. Kamada, S. Kurosawa, S. Watanabe, A. Ohnishi, K. Hara, “Energy location of Ce^{3+} 4f level and majority carrier type in $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ crystals studied by surface photovoltage spectroscopy”, Applied Physics Letters 110, 251101/1-4 (2017). 査読有, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4987141>.

M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, J. Azuma, A. Ohnishi, A. Yamaji, K. Hara, “Probing shallow electron traps in cerium-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillators by UV-induced absorption spectroscopy”, Applied Physics Express 9, 072602/1-4 (2016). 査読有, <http://doi.org/10.7567/APEX.9.072602>.

M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, “Photoluminescence studies on energy transfer process in cerium-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals”, Optical Materials

41, 45-48 (2015). 査読有,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.12.040>.

〔学会発表〕(計 39 件)

北浦 守, “蛍光体材料における結晶欠陥を赤外光で探る”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月日, 早稲田大学西早稲田キャンパス(招待講演).

北浦 守, “シンチレータの分光学的研究からわかること”, 日本学術振興会第 186 委員会第 26 回研究会, 2018 年 1 月 11 日, 東北大学片平キャンパス(招待講演).

北浦 守, “赤外光を使ってシンチレーター結晶に潜む電子捕獲中心を見る”, 第 31 回放射光学会・放射光科学合同シンポジウム, 2018 年 1 月日, エポカルつくば(招待講演).

北浦 守, “Ce:GAGG 結晶における隠れた電荷移動遷移のしきい値エネルギーの決定”, 第 369 回蛍光体同学会講演会, 2017 年 8 月 25 日, 東京理科大学神楽坂キャンパス(招待講演).

北浦 守, “ガーネットシンチレーター～未解明問題への実験的アプローチ～”, 東海若手セラミスト懇話会 2016 年秋季講演会, 2016 年 11 月 11 日, 新東工業株式会社豊川製作所(招待講演).

M. Kitaura, “Absorption Spectroscopy of shallow electron traps in SrAl₂O₄:Eu crystals induced by ultraviolet light irradiation”, The 2nd International Workshop on Luminescent Materials 2015, 2015 年 12 月 13 日, 京都大学吉田キャンパス(invited lecture).

M. Kitaura, “UV-induced near infrared absorption band due to electron traps in Ce:GAGG crystals”, International Symposium on Phosphor Materials 2015, 2015 年 7 月 29 日, メディアセンター新潟(invited lecture).

北浦 守, “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, 2015 年 8 月 21 日, 化学会館(招待講演).

〔図書〕(計 1 件)

M.Kitaura, S. Watanabe, K. Ogasawara, A. Ohnishi, M. Sasaki, “Comparative study on optical properties of YPO₄:Mn, Zr phosphors by experiment and calculation”, The DV-Xa Molecular-orbital Calculation Method, (Springer, 2014), Chap. 8

〔その他〕

ホームページ等

<http://sci.kj.yamagata-u.ac.jp/~kitaura/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

北浦 守 (Mamoru Kitaura)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：60300571

(2)研究分担者

小笠原一禎 (Kazuyoshi Ogasawa)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：10283631

黒澤俊介 (Shunsuke Kurosawa)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：60300571