

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：2017～2021

課題番号：17K06785

研究課題名(和文)フラットな最外内殻準位と反転分布状態を利用したシンチレーション光の高速・高強度化

研究課題名(英文) Study on Ultra High Efficiency and Ultrafast Scintillation Radiation using Flat Outermost-core Level and Population Inversion State

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：シンチレーション光の高速かつ高強度化を目的に、価電子帯と最外内殻準位が関与するオージェ・フリー発光を、価電子帯とバンド分散のないフラットな最外内殻準位との間で発生させ、加えて反転分布状態を利用するというアイデアで主にACl:Zn (A=Rb,K) 結晶をシンチレータとして基礎物性評価に関する研究に取り組んだ。特性評価として重要な光学実験を、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。原子間遷移による新規オージェ・フリー発光の存在確認や、その発光寿命解析等に基づいて、本研究提案によるオージェ・フリー発光について考察を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によりACl:Znでは不純物内殻d準位からs伝導帯への電子遷移に伴う吸収が、A<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>の場合とは異なり電子遷移の部分禁制が解かれないために、いくらオージェ・フリー発光遷移が許容化しても高強度化に必要な内殻正孔が十分に生成できないことと、すなわち、原子間輻射遷移の許容化は最外内殻電子励起の許容化とトレードオフの関係にあり、オージェ・フリー発光を高効率に発生させるにはより深い内殻準位を励起し、生成した内殻正孔が不純物内殻準位に移動する過程を構築するか、最外内殻電子遷移を許容化する新たな物理機構を構築しなければ、それを実現することはできないことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to generate a scintillation light with fast decay and high emission intensity, we have investigated new Auger-free luminescence (AFL) mainly for ACl:Zn (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. We have considered a new type of AFL, its physics and so on from our experimental results.

研究分野：光物性

キーワード：高速・高強度シンチレータ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

放射線検出専用の素子であるシンチレータは基礎・応用の広汎な利用範囲を持つ。それらの発展には、用途に適したシンチレータの開発と性能向上が必要不可欠である。中でも放射線の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。

価電子帯と浅い内殻準位(最外内殻準位)が関与する原子間輻射遷移のオージェ・フリー発光(AFL)は高速シンチレーション光として着目されてきた。シンチレーション光としてのAFLを更に高速化させることを目的に、本研究の先行研究において $A_2ZnCl_4$ ( $A=Rb, K$ )を合成し、 $Cl\ 3p$  価電子帯と $Zn\ 3d$  最外内殻準位の間で、原子間遷移による許容型AFLの発生を実現した。しかし、最外内殻準位のバンド性を反映した内殻正孔の格子緩和がAFLの発光強度の増大を妨げることが考察された。

本研究では、こうした状況を回避できるアイデアとして、分散性のないフラットな最外内殻準位を構築し、その準位と価電子帯間でのAFLの発生を目指した。つまり、アルカリハライド $ACl$ ( $A=Rb, K$ )に不純物 $Zn$ イオンをドーブすることで、 $Zn\ 3d$  軌道を構築し、 $Cl\ 3p$  価電子帯との間でAFLを発生させる。さらに、価電子帯と最外内殻準位の間での反転分布状態の形成による強度増幅にも着眼した。

### 2. 研究の目的

本研究では、遷移金属不純物をドーブしたアルカリハライドにおいて、フラットな $d$ 軌道最外内殻準位を構築するとともに、価電子帯 - 最外内殻準位間で形成する反転分布状態を利用することで放射線照射に対して極めて高速に応答する高発光強度のAFLを発生させることおよびその実用性の検討を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料の作製

本研究では、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た水溶液蒸発法により実験試料を作製した。本研究では、同様に秤量した試薬を用いてブリッジマン法による試料作製も行った。

#### (2) 光学測定

##### 反射・発光・励起等のスペクトル測定

分子科学研究所極端紫外光施設 UVSOR のビームライン BL-3B において、真空紫外光を用いた反射・発光・励起等のスペクトル測定を行った。シンクロトロン放射光は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。

実験試料は液体 He フロー型クライアントの試料ホルダーに取り付け、 $10^{-6}$  Pa 程度の真空下におき、温度コントローラーで 10 - 300 K の範囲で温度を変化させた(以下同様)。

##### 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 ps であった。

##### スペクトルの感度補正

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。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わなかった。

### 4. 研究成果

#### (1) 電子構造とオージェ・フリー発光の発現条件

$A_2ZnCl_4$  との比較研究から最外内殻準位のエネルギー位置として想定される 15 eV 付近を中心に 10 - 20 eV の反射スペクトルを測定した。一例として  $RbCl:Zn$  では 16.5 - 17.5 eV に  $Rb$  の  $4p$  準位のスピン軌道分裂による  $j=3/2$ 、 $j=1/2$  の内殻励起子吸収が観測された。一方、 $Zn$  の  $3d$  軌道による内殻準位を始状態とする特徴的な反射ピークはスペクトルに観測されなかった。これは、伝導帯底部が主としてアルカリの  $s$  軌道から構成されるため、 $Zn\ 3d$  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。

オージェ・フリー発光(AFL)の発現条件を考察するために、 $Rb_2ZnCl_4$  および  $ZnCl_2$  の X 線光

電子分光スペクトルを参照したところ、Zn 3d 軌道は価電子帯最上部から 8.5 eV 付近に光電子ピークが観測されること、最外内殻準位のバンド幅 (~4 eV) と RbCl と KCl のバンドギャップがそれぞれ 8.5 eV と 8.7 eV であることを考慮すると、AFL の発現条件 (バンドギャップエネルギー  $E_g$  が価電子帯上部と最も浅い内殻準位 (最外内殻準位) 上部とのエネルギー差  $EVC$  よりも大きなこと:  $E_g > EVC$ ) が成立する可能性が示唆された。したがって、AFL に励起の閾値は  $E_g + EVC \sim 15$  eV と推定された。

## (2) 各種測定結果

想定される励起の閾値を超える 21.4 eV の光子エネルギーで励起した結果、紫外から可視域に発光が観測された。電子帯構造の考察から AFL は紫外域に発生すると考えられたことから、その励起スペクトルを丹念に測定したが、可視域の強い不純物発光の影響で紫外発光に関して明瞭な励起の閾値を見出すことはできなかった。

AFL は短寿命発光であることから時間分解実験による励起スペクトル測定を行うことが有用と考えられた。寿命測定を行ったところ短寿命成分が見出されたが、不純物発光による長寿命成分のパイルアップが強く、時間分解励起スペクトル等による AFL の存在確認は今後の課題となった。

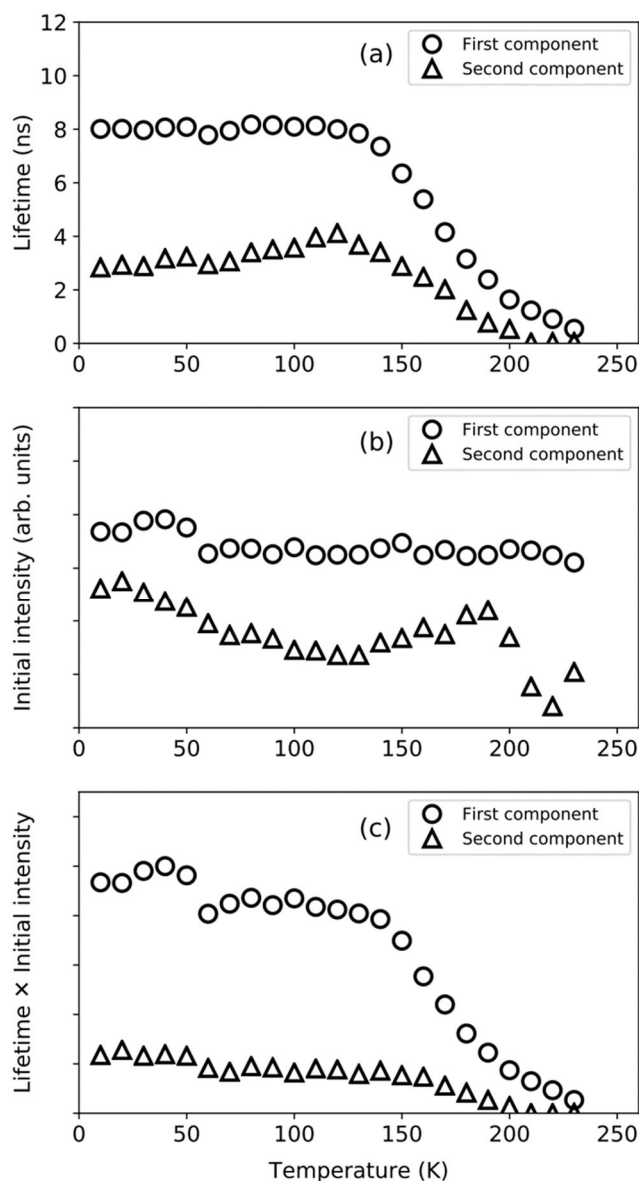
本研究は p-d 原子間遷移による許容型 AFL の高速・高強度化を目的としているが、その参照試料の光学特性の解明は比較研究として重要である。先行研究においてそれら結晶において生じる p-d 原子間遷移による AFL は紫外および可視域に観測され、14.5 eV 付近に励起の閾値をもつこと、また発光寿命は低温で約 8 ns であることが分かっていた。しかし、今回の研究でコンポリューション解析を行ったところ約 3 ns の寿命成分を持つことが明らかになった。またその温度特性は不明であったが、今回低温から室温までの温度特性を得ることができた。

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 AFL の

発光寿命、初期強度、積分強度の温度依存性を図に示す。AFL の発光減衰曲線は 2 成分の指数減衰関数でよく再現され、~140 K まではほぼ一定の寿命を取るが、140 ~ 230 K において寿命が短くなる。一方、初期強度は解析に伴う不確定さがあるものの、ほぼ室温まで一定である。積分強度は初期強度が一定であることを反映して、寿命の温度依存性と同様の振る舞いを示す。

## (3) 考察とまとめ

本申請研究の革新的アイデアは、p 軌道から成る価電子帯と d 軌道から成る最外内殻準位間で発現する許容型原子間輻射遷移のオージェ・フリー発光 (AFL) を高強度化するための、不純物イオンによる d 軌道内殻準位の構築と、その d 軌道内殻準位への内殻正孔の集中による p 価電子帯と不純物イオン d 軌道内殻準位間での効率の高い AFL の発現にあった。この目的を実現するため、AX:B (A = Rb, K, B = Zn, X = Cl) を中心に結晶を作製し、その特性を A2BX4 と比較しながらシンクロトロン放射光等を用いた実験研究を実施してきた。実験データの解析から得た電子帯構造や光学特性 (発光・励起・寿命等) 等の考察を通じて明らかになったことは、AX:B において AFL が観測できない理由として、AX:B では不純物内殻 d 準位から s 伝導帯への電子遷移に伴う吸収が、A2BX4 の場合とは異なり電子遷移の部分禁制が解かれないために、いくら AFL 遷移が許容化しても高強度化に必要な内殻正孔が十分に生成できないことであった。すなわち、原子間輻射遷移の許容化は最外内殻電子励起の許容化とトレードオフの関係にあり、AX:B において AFL を高効率に発生させるにはより深い内殻準位を励起し、生成した内殻正孔が不純物内殻



準位に移動する過程を構築するか、最外内殻電子遷移を許容化する新たな物理機構を構築しなければ、それを実現することはできないことが考察された。実用性については、それを考察できる結果が得られなかった。更なる研究の進展が望まれる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0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 ~ 085505
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 A. Ohnishi and M. Kitaura	4. 巻 45
2. 論文標題 Auger-Free Luminescence in K2ZnCl4 Crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 UVSOR ACTIVITY REPORT 2017	6. 最初と最後の頁 99
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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 相澤拓海、八木橋亨、北浦守、大西彰正
2. 発表標題 分子性イオン結晶における オージェ・フリー発光の温度特性
3. 学会等名 UVSORシンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	北浦 守  (Kitaura Mamoru)  (60300571)	山形大学・理学部・教授    (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