

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750168
 研究課題名（和文） プラセオジムの 5d 4f 遷移による発光を利用した新規シンチレータ結晶材料の探索
 研究課題名（英文） Development of new scintillator materials based on 5d 4f luminescence of Pr³⁺
 研究代表者
 荻野 拓（OGINO HIRAKU）
 東京大学・大学院工学系研究科・助教
 研究者番号 70359545

研究成果の概要：

ガンマ線等の高エネルギー粒子検出用には主に単結晶シンチレータが用いられているが、様々な材料系において、酸素欠損やアンチサイト欠陥など、結晶に内在する点欠陥が欠陥準位を形成し、発光量の減少、蛍光寿命の長寿命化などシンチレーション特性に悪影響を与えていることが報告されている。Lu₃Al₅O₁₂（LuAG）系シンチレータでは、単結晶を融液成長法で作製した場合 Al サイトの一部が RE で置換されるアンチサイト欠陥が形成され、これが原因となって LuAG 系シンチレータでは、数 10ns の寿命を持つ主成分の発光とは別に、μs～ms オーダーの長寿命発光がかなりの割合で生じることが報告されている。微量元素の添加による欠陥密度低減などの試みは行われているものの、これら結晶中に存在する点欠陥とそれに影響された物性は、その材料系本来の特性と考えられて来た。本研究では、融液成長で作製されたガーネット系単結晶において、固有の問題と考えられてきたアンチサイト欠陥と発光の長寿命成分について、ホストの化学組成を変化させることにより制御を試みた。LuAG 結晶の Al サイトを Ga で置換した試料を作製・評価した。10%程度の Ga 置換によりホスト発光の消失、蛍光寿命の短寿命化・バックグラウンド成分の低減が見られた。この変化は欠陥準位中の電子の輻射再結合に由来する長寿命成分の低下を示しているが、Pr:LuAG の熱励起ルミネッセンス測定結果などから、これは Ga 置換により欠陥準位が浅くなり、室温領域における欠陥準位の寄与が低下したためと考えられる。今後 Ga 置換量の最適化や結晶作製条件の改良などによりさらに高い特性も期待できる。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000円	0円	1,500,000円
2008年度	1,000,000円	300,000円	1,300,000円
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000円	300,000円	2,800,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：シンチレータ、融液成長、点欠陥、単結晶

1. 研究開始当初の背景

結晶シンチレータの応用分野は医療、高エネルギー物理学、農業等多岐に渡り、国内のシンチレータ結晶だけで 400~600 億円という大きな市場規模を有する。特に医療用途では、陽電子断層撮影(PET)装置による癌診断が米国・日本で保険適用となったことなどを契機として市場が急拡大している。その装置の 3~4 割のコストを占め、装置の性能を決定する最重要要因がシンチレータ結晶である。現在シンチレータ結晶市場は、 $(\text{Lu,Ce})_2\text{SiO}_5(\text{Ce:LSO})$ 、 $(\text{Lu,Ce})_2\text{SiO}_5(\text{Ce:GSO})$ といった、 Ce^{3+} の 5d-4f 遷移による発光を利用した蛍光寿命の短い(40~60ns)シンチレータが、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{BGO})$ などの従来材料(300ns~)を置き換えつつあるという過渡期に当たっている。

Ce:GSO ・ Ce:LSO は優れた特性を持つ一方、結晶作製が難しく高価である、米国企業に特許を抑えられているといった短所も挙げられ、これらの欠点を有しない、あるいは更に高い特性を求めて、 Ce:LaCl_3 、 Ce:Lu_3 といった Ce 系を中心として新規シンチレータ材料の研究も活発に行われている。

Ce 系シンチレータは、P. Derenbos, C. Eijk ら多くの研究者により、ホスト結晶とシンチレーション特性との関係の解明が進められてきた。様々なホスト中での Ce^{3+} の $4f^{n-1}5d^1$ 準位の理論計算、酸化物を始めフッ化物・臭化物や硫化物に至るまでの材料系に対しての $4f^{n-1}5d^1$ 準位の解析など、理論・実験両面の様々な角度から研究が行われている。その結果、結晶構造やアニオンの種類による $4f^{n-1}5d^1$ 準位の位置及びバンドの広がり(図 1)やホスト結晶と発光波長、ホスト結晶と発光量といった、ホスト結晶とシンチレーション特性に関する様々な関連性が明らかにされており、材料設計にも生かされている。近年開発されている Ce 系新規材料も、このような背景の下に生み出されたものである。

一方申請者らは、新規シンチレータ材料の開発に当たり、革新的なシンチレータを生み出すべく、Ce 以外の賦活剤に着目して新規材料の開発を行ってきた。Yb³⁺の電荷移動遷移、BGO で用いられている Bi³⁺やワイドバンドギャップ半導体のエキシトン発光といった様々な発光中心を検討した結果、特定のホスト結晶と組み合わせた場合、プラセオジウム(Pr^{3+})が強い発光と極めて短い蛍光寿命を示すことを発見した。 Pr^{3+} は f-f 遷移による長寿命発光が蛍光体などに用いられているが、結晶によっては Ce と同様の 5d-4f 遷移による発光が観測される。申請者らは、

$(\text{Lu,Pr})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Pr:LuAG})$ において BGO の三倍近い発光量・高い密度・30ns 以下の蛍光寿命などの優れた特性を見出し、Pr 系材料が Ce 系と同等以上のシンチレータとして利用し得ることを示した。

これまで Pr^{3+} の 5d-4f 遷移を利用した材料は、全般として Ce^{3+} よりも特性が低いことが多く、それほど探索が進められていなかった。最も大きな原因として、4f 準位が Ce^{3+} よりも圧倒的に多く(図 2)、材料設計が難しいことが挙げられる。例えば $^1\text{S}_0$ 準位よりも高い位置に $4f^{n-1}5d^1$ 準位の下端が存在するホスト結晶の場合は、励起エネルギーは $^1\text{S}_0$ 準位に遷移し、蛍光寿命の長い f-f 遷移となるのが顕著な例であるが、5d-4f 遷移が観測される結晶同士であっても、わずかな違いにより発光特性が大きく異なることが分かって来た。申請者らは、Pr:LuAG 開発の過程で $(\text{Y,Pr})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Pr:YAG})$ の特性を評価したが、液体窒素温度においては 5d-4f 遷移に基づく発光は同等の発光量を持つものの、温度安定性が大きく異なり、結果として室温では Pr:LuAG の方が二倍程度発光量が高いことが分かった⁴⁾。これは YAG と LuAG ホストのわずかなバンドギャップと結晶場の違いによって、YAG の場合は $4f^{n-1}5d^1$ 準位に励起されたエネルギーが 4f 準位に非輻射で遷移しやすくなるためと考えられる。このように、 Pr^{3+} を発光中心として用いた場合には、バンドギャップと $4f^{n-1}5d^1$ 準位との関係、 $4f^{n-1}5d^1$ 準位と 4f 準位の関係及びそれが発光特性に与える影響といった事柄が整理されておらず、未だ材料設計指針が確立されていない。

2. 研究の目的

Pr^{3+} の 5d-4f 遷移を利用した発光は原理的に Ce^{3+} の発光より短い蛍光寿命が得られるほか、 Ce^{3+} よりもイオン半径が大きく三価が安定であり、Ce 系シンチレータで問題となっている結晶成長方向に濃度が変動する偏析問題や、一部のイオンが四価となる価数変動がより制御しやすいといった特徴がある。さらに未だ詳細は分かっているものの、一部のホスト結晶では Ce を賦活剤とした際に見られる蛍光寿命の遅い成分が顕著に少なく、特に Ce:LuAG に対する Pr:LuAG はその好例である。そのため系統的な研究による材料設計指針が確立されれば、指針に基づいた材料探索により、短い蛍光寿命と優れた特性を併せ持つ新規シンチレータ材料が見出すことも可能である。そこで、特に実験的な面からホスト結晶とシンチレーション特性との関連性を見出し、Pr:LuAG の高特性化を図ること、

及び新たに優れた Pr 系シンチレータ材料を提案することが本研究の目標である。

3. 研究の方法

本研究では、結晶ホスト中での Pr^{3+} の 5d-4f 遷移に影響を与える $4f^{n-1}5d^1$ 準位の位置や広がり・4f 準位との関係、発光特性に影響を与える電子トラップ、消光効果といった、 Pr^{3+} のシンチレーション特性に影響を与える様々な要因について、実験的な側面から明らかにし、 Pr^{3+} の 5d-4f 遷移による発光を利用したシンチレータ材料の設計指針を構築し、新たな実用シンチレータ材料を見出すことを目指した。具体的な実験方法としては、原料粉末を仕込み組成の比に混合し、1,400 °C で仮焼したのち、浮遊帯域溶融法、マイクロ引き下げ法およびチョクラルスキー法等により単結晶の作製を行った。作製した単結晶は切断機により切断した後、研磨を行って測定用試料を得た。作製した結晶のドーパントの組成分布を EPMA により分析した。更に UV 励起・X 線励起による発光・励起スペクトル測定、蛍光寿命測定などの光学測定、及びガンマ線励起の発光量測定・蛍光寿命測定などを行い、シンチレータ材料としてのポテンシャルを評価した。

4. 研究成果

Pr:LuAG は高い発光量・短い蛍光寿命を持つが、密度の点では BGO (~7.13g/cm³)、Lu₂SiO₅ (~7.39g/cm³) などと比較して劣っている。そこで Pr:LuAG の Al サイトを Ga で置換することで高密度化を試みた。Ga 置換量を Lu₃(Al_{1-x}Ga_x)₃O₁₂ の式で 0~1 まで変化させて単結晶を育成した結果、図 1 に示すように、0 から 1 まで系統的に密度が上昇し、x=1 では 7.7g/cm³ に達した。

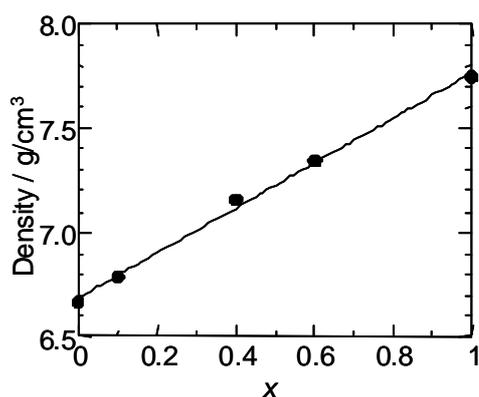


図1 Pr:LuGAGの密度

しかしながら、Ga 置換量に依存して図 2 のように X 線励起発光スペクトル強度が低下し、これに伴ってシンチレーション発光強度も低下する傾向が見られた。これは、Ga 置換によりバンドギャップが狭窄化することに伴い、5d-4f 遷移の温度消光が低温側へとシ

フトしたことにより、室温での発光強度が低下したものと考えられる。

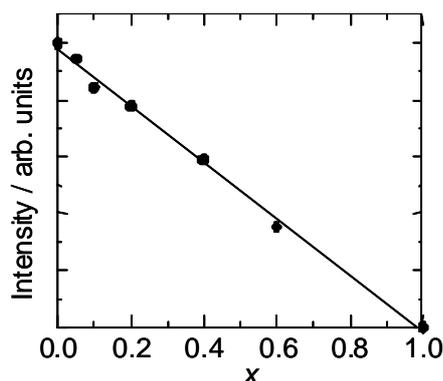


図2 Pr:LuGAGの X線励起発光スペクトル強度

一方で、蛍光寿命の面では予期しなかった結果が現れた。図 3 に Ga 置換量 x が 0 の試料及び 0.4 の試料の γ 線励起蛍光寿命を示すが、

Ga 置換により蛍光寿命自体が短寿命化することと、バックグラウンド成分が大幅に低減されるという二つの効果が現れた。バックグラウンド成分は、この測定系においては数十 ms 以上の非常に長い発光成分の存在を示しており、この成分の低減は前述のように欠陥準位に捕らえられた電子の輻射再結合が抑制されたことを表している。応用においてもバックグラウンド成分はノイズやパイルアップなどの問題を引き起こし、回路系が複雑化することから極力低減することが望ましい。また、蛍光寿命の短寿命化に関しては、発光強度の低下と同様に温度消光によるものと考えられることができるが、バックグラウンド成分の低減については説明がつかない。

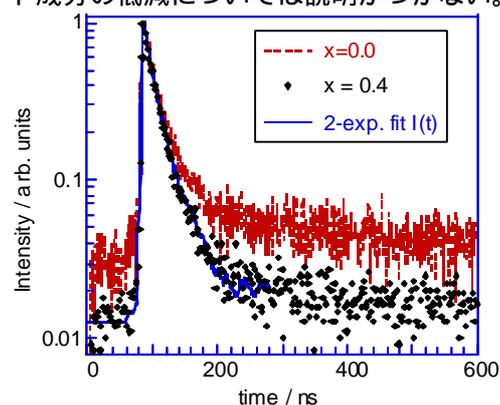


図3 Pr:LuGAGの γ 線励起蛍光寿命

そこで、X 線励起発光スペクトルに再度着目すると、図 4 のように波長 250nm 付近のホスト発光が、Ga 置換により大きく減少していることが分かった。この発光は通常の Pr:LuAG でも見られる、ホストの点欠陥に由来するとされている発光であるが、比較的低置換量 (~5%) の Ga 置換でも大きく抑制されることが分かった。各発光成分の 77K まで

の温度依存性を測定した結果、Ga 置換試料でも低温ではホスト発光成分が存在するものの、Ga 置換によって消光温度が低下するため、室温ではこの成分が消失することが分かった。

このような Ga 置換による特性変化の原因を探るため、欠陥準位の変化を系統的に評価できる熱励起ルミネッセンス測定を行った。

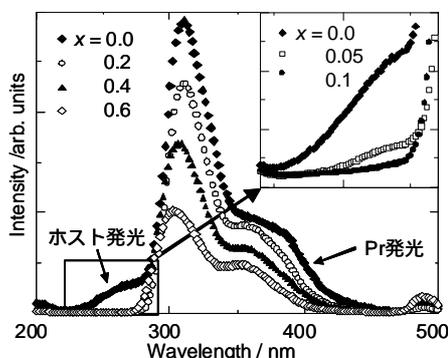


図4 Pr:LuGAG単結晶のX線励起発光スペクトル(室温)

図 5 に結果を示すように、Ce:LuAG・Pr:LuAGとも150K付近に強いピークが見られているが、Ga置換量の増大により系統的に発光強度が低下すると共に発光ピークが低温側にシフトする傾向が見られた。熱励起ルミネッセンスでは欠陥準位に対応した温度で発光が起こることからこれはGa置換により欠陥準位が浅くなっていることを示す。Ce:LuAGでは0.3~0.4eV程度の深さを持つ欠陥準位が確認されており1、一方Pr:LuAGは室温より高温領域で発光量が増大することが報告されている2。これらの実験事実からLuAG結晶ホストにおいては、室温領域で活性な欠陥準位の存在によりシンチレーション特性が制約を受けていることが示唆されている。Ga置換は室温付近で欠陥準位を不活性化する働きをしていると考えられる。

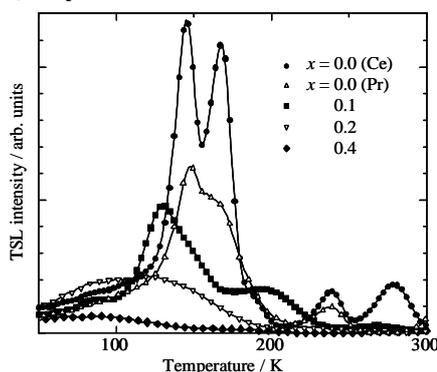


図5 Ce:LuAG及びPr:LuGAGの熱励起ルミネッセンス測定結果

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 7件)

1. H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. Pejchal and T. Fukuda, "Growth and Luminescence Properties of Pr-doped $\text{Lu}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ Single Crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007)3514-3517
2. A. Novoselov, H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. Pejchal, A. Beitlerova and T. Fukuda, "Crystal growth, optical and luminescence properties of Pr-doped Y_2SiO_5 single crystals", *Opt. Mat.* **29** (2007) 1381-1384
3. H. Ogino, K. Kamada, A. Yoshikawa, F. Saito, J. Pejchal, J.A. Mares, M. Nikl, A. Vedda, J. Shimoyama and K. Kishio, "Suppression of host luminescence in the Pr:LuAG scintillator", *IEEE: Trans. Nucl. Sci.* **55** (2008) 1197-1200
4. A. Yoshikawa, K. Kamada, F. Saito, H. Ogino, M. Itoh, T. Katagiri, D. Iri and M. Fujita, "Energy transfer to Pr^{3+} ions in Pr: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) single crystals", *IEEE: Trans. Nucl. Sci.* **55** (2008) 1372.
5. K. Kamada, K. Tsutsumi, Y. Usuki, H. Ogino, T. Yanagida, and A. Yoshikawa, "Crystal Growth and Scintillation Properties of 2-Inch-Diameter Pr: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Pr:LuAG) Single Crystal", *IEEE: Trans. Nucl. Sci.* **55** (2008) 1488.
6. M. Zhuravleva, M. Nikl, J. Pejchal, H. Ogino, A. Yoshikawa, "Crystal growth and scintillation properties of YAlO_3 :Pr co-doped with trivalent ions", *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 537-540
7. H. Ogino, A. Yoshikawa, J.A. Mares, M. Nikl, J. Shimoyama and K. Kishio, "Growth and optical properties of $\text{Lu}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ single crystals for scintillator application", *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 908-911

[学会発表](計 5件)

1. H. Ogino, K. Kamada, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl, A. Vedda, J. Shimoyama, K. Kishio "Suppression of host luminescence in Pr:LuAG scintillator" 9th International Conference on Scintillators and Their Applications 2007/6/4 in USA
2. 荻野拓, 吉川彰, M. Nikl, 下山淳一, 岸尾光二, "シンチレータ用ガーネット単結晶のホスト発光の抑制" 第68回 応用物理学会学術講演会, 2007/9/7 札幌

3. H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. Shimoyama, K. Kishio “Growth and optical properties of $\text{Lu}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ single crystals for scintillator application”, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2008/5/22 仙台

4. H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, A. Vedda, J. Shimoyama, K. Kishio ”Suppression of defect related host luminescence in LuAG single crystals”, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2008/7/8 in France

5. 荻野拓, 横田有為, 吉川彰, M. Nikl, 下山淳一, 岸尾光二 “元素置換によるシンチレータ用ガーネット単結晶の高特性化” 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008/9/4 春日井

6 . 研究組織

(1)研究代表者

荻野 拓

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：7035945