

研究課題名

希土類イオンで活性化された無機蛍光体結晶 における光誘起欠陥の起源解明

[1] 組織

代表者：北浦 守

(山形大学理学部)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：小笠原一禎, 渡邊真太 (関西学院大学)

黒澤俊介 (東北大学金属材料研究所)

大西彰正, 石井 忍, 佐藤亜都紗,

沼田裕之 (山形大学),

原 和彦, 小南裕子 (静岡大学)

[2] 研究経過

シンチレーションやアップコンバージョンは不可視領域の光を可視領域の光に転換する現象である。その基礎過程は古くから調べられており、現在、その成果を様々な分野のイメージングに適用させるべく応用研究が展開されている。その物質開発の進展には目覚ましいものがある一方で、既存の物質固有の物理的性質には今なお不明な点が多く、光励起エネルギーを失活させる非輻射過程の全容解明も克服すべき課題の一つとして位置づけられている。結晶中で起こる代表的な非輻射過程の一つとして、格子欠陥による光励起キャリアの捕獲が挙げられる。これは、光励起で作られたキャリアが発光中心に移動しようとするのを阻害するため、著しく発光効率を低下させてしまう。光検出デバイスの性能は波長転換の役割を担う光学結晶の性能に左右されるため、これを極限まで高めようとする場合には光励起時に生じる格子欠陥（光誘起欠陥）の正体を明らかにして結晶育成時に抑制するよう努めなければならない。しかし、過渡的に生ずる光誘起欠陥の寿命は短く、定常的な測定を通じて調べることは困難である。従って、光誘起欠陥が生成し消滅にいたる一連の素過程を詳しく追跡しないかぎり、光学結晶が持つ本来の性能を引き出すことはできない。そこで、このプロジェクトでは、①短パルスレーザー光を用いた時間分解分光実験と②密度汎関数法を用いた電子状態

計算、を平行して展開し、代表的な可視光転換光学結晶の光誘起欠陥の正体を突き止めることを目標とした。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

(1) 現在注目されているx線やガンマ線用シンチレーターCe:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (Ce:GAGG)において発光の時間分解分光によって燐光成分のみを切り出し、現象論的なモデルに従って励起電子のダイナミクスを解析した。その結果を図1に示す。その結果、欠陥準位がGAGGホストの伝導帯の下部 0.26eVに存在することを見出した。また、この欠陥準位からの熱支援トンネリング再結合が燐光の原因であることを明らかにした。さらに、欠陥準位に捕えられた電子が熱的イオン化され無輻射的に消滅する経路が存在することを指摘した。

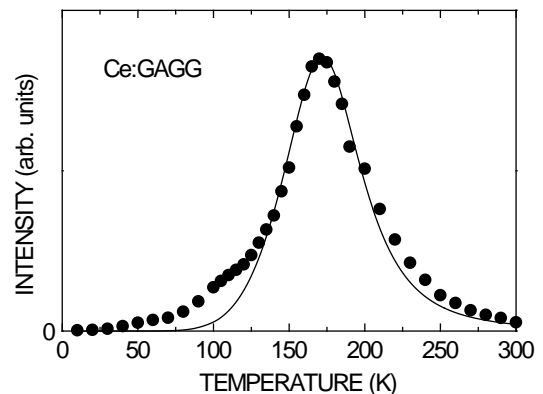


Fig. 1: Ce:GAGG における燐光強度の温度依存性。

(2) Ce:GAGGをGd³⁺ 4f-4f遷移による吸収で光励起すると、Ce³⁺ 5d-4f発光の発光減衰曲線に数十ナノ秒の立ち上がり成分が現れることを見出した。図2に

その結果を示す。Gd³⁺イオンからCe³⁺イオンへのエネルギー伝達が起こる場合、Gd³⁺ 4f-4f遷移による発光が電気双極子禁制およびスピン禁制な遷移であるため、Ce³⁺イオンの5d-4f遷移による発光にはマイクロ秒からミリ秒にわたって減衰する発光成分が現れる。今回見出した結果は、光励起エネルギーが従来知られていない経路を通してGd³⁺イオンからCe³⁺イオンへのエネルギー伝達が起こっていることを示唆する全く新しい結果である。

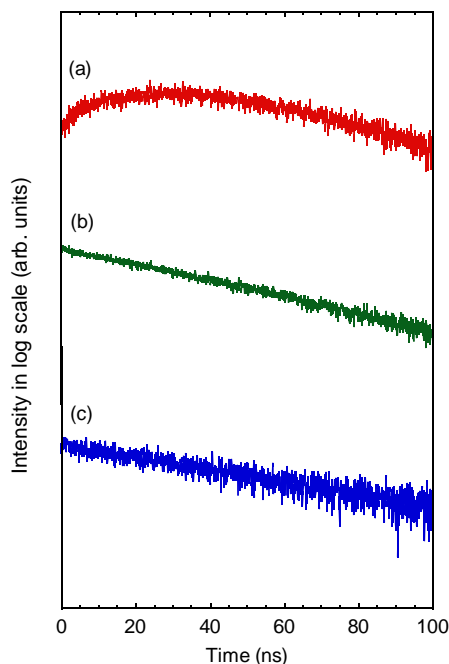


図2: Ce:GAGGにおけるCe³⁺ 5d-4f発光の発光減衰曲線。測定データは、上から順に(a) 4.5eV, (b) 3eV, (c) 6.5eVの光励起の下で測定された。

(3-2) 波及効果と発展性など

このプロジェクトで得られた結果は、Ce:GAGGの欠陥制御において重要な指針を与えるものである。すなわち、欠陥準位の抑制によって時間応答のみならず発光出力がより向上する可能性がある。見出された光誘起欠陥のイオン化は約0.26eVの赤外光によって誘起されるので、中遠赤外分光によって誘起される信号を検出できれば、その正体が明らかになると予想される。現在、その赤外分光過渡吸収測定の準備を進めるとともに第一計算原理計算によってアンチサイト欠陥が関与した電子捕獲中心の可能性を探っている。

希土類イオンがドーパされた蛍光体の主要な利用分野は、照明、シンチレータ、レーザーである。

独自に発展をなしとげていたこれらの分野を広くカバーする物質や技術が開拓されている。その物質系や技術のトレンドを積極的に導入することはプロジェクトを推進したり、今後の発展にもつながる可能性がある。このような視点から先端研究を展開する数名の研究者に講演を依頼して研究会を行った。論文や学会等では公表されないコアな技術を知る機会になったとともに、個々の得意とする分野で協力できるような研究共同体の形成に向けて、とても有意義であった。

[4] 成果資料

- (1) M. Kitaura, S. Watanabe, K. Ogasawara, A. Ohnishi, M. Sasaki: "Comparative study of Auger-free luminescence of Rb₂ZnCl₄ crystals between experiment and calculation", Phys. Status Solidi C10, 993 (2013) (4 page).
- (2) M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki: "Phosphorescence of Ce-Doped Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals studied using luminescence spectroscopy", J. Appl. Phys. 115, 083517 (2014) (8page).
- (3) A. Satoh, M. Kitaura, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara: "Time-resolved photoluminescence spectroscopy of Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ crystals", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (2014) (5page)

出張報告（特別教育研究経費を使用した場合）

氏名：北浦守
所属：山形大学
期間：2014年2月28日～3月1日
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる研究会及び打合せ
主たる対応者：原 和彦

氏名：黒澤俊介
所属：東北大学
期間：2014年2月28日～3月1日
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる研究会及び打合せ
主たる対応者：原 和彦

氏名：石垣雅
所属：いわき明星大学
期間：2014年2月28日～3月1日
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる研究会及び打合せ
主たる対応者：原 和彦

氏名：佐藤庸一
所属：分子科学研究所
期間：2014年2月28日
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる研究会及び打合せ
主たる対応者：原 和彦

氏名：長谷川和男
所属：(株)豊田中央研究所
期間：2014年2月28日
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究プロジェクトによる研究会及び打合せ
主たる対応者：原 和彦