

研究課題名

遠・中赤外域過渡吸収分光による 無機蛍光体結晶中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 (関西学院大学理工学部)

渡邊 真太 (関西学院大学理工学部)

黒澤 俊輔 (東北大学金属材料研究所)

小南 裕子 (静岡大学大学院工学研究科)

光野 徹也 (静岡大学大学院工学研究科)

[2] 研究経過

(2-1) 概要

本研究では、中性子線やガンマ線に対して高い吸収断面積を持つ Ce^{3+} 添加 $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Ce:GAGG)や Ce^{3+} 添加 $(La,Gd)_2Si_2O_7$ (Ce:La-GPS)等のガドリニウム含有新規結晶シンチレーターにおいて浅い電子捕獲中心の起源を探り、その抑制法を検討し特性改善を図る。遠赤外・中赤外域過渡吸収分光と相対論第一原理多重項計算法を組み合わせた電子状態解析法は、我々がターゲットとする物質系において捕獲電子の動的挙動を追跡できる唯一の手法であり、その抑制検討を短期間で効率よく行うにはマイクロ引き下げ結晶育成法が必要不可欠である。他にはない特徴的な手法により、発光量の低下や発光の時間遅延(燐光の出現)などシンチレーターが抱える問題を解決し、物質系が本来持つ極限性能を引き出そうとするのが本研究の目的である。

(2-2) 着想・目標

シンチレーター結晶の開発において、そのシンチレーション発光に観測される燐光成分は時間分解能および計数率などの特性低下を引き起こす。これは、一般に、結晶中に存在する格子欠陥が励起キャリアを捕獲して時間遅延を生じさせるためと考えられている。良質のシンチレーター結晶を得るには、電子捕獲中心の

起源を解明し、これを結晶育成時に取り除くよう工夫しなければならない。しかし、格子欠陥による励起キャリアの捕獲は短時間で起こる過渡現象で定常的な化学分析に頼る手法で明らかにすることは困難であること、Ce:GAGGやCe:La-GPSには高濃度のガドリニウムが含まれ電子捕獲中心の起源を明らかにする常套手段である電子スピン共鳴測定が困難であること、といった問題があり、電子捕獲中心の正体は不明であった。

申請代表者の北浦は、現象論的なモデルを用いた燐光特性の解析から、Ce:GAGGにおいて励起電子の捕獲状態が伝導帯の直下に存在することを見出し、その深さが0.26 eV (=4.7 μ m) であると推定してきた。励起されたCe:GAGG結晶では、電子捕獲中心による過渡吸収が中赤外から遠赤外の波長領域に観測されると期待され、その特徴を理論計算を通して的確に再現すれば、その起源を明らかにでき、これを手がかりとして燐光の出現と発光出力の低下を限りなく抑制した高品質なCe:GAGGやCe:La-GPSなどの結晶を育成できるのではないかと、という着想を得た。

(2-3) 実験

本研究では、研究分担者である黒澤の研究室で育成したCe:GAGGを用いた。先行研究から、Ce:GAGG結晶では電子捕獲中心による吸収帯が遠赤外から中赤外の波長領域に観測されると予想される。そこで、履歴の異なる2種類の結晶(酸素アニール、水素還元)を実験に用いて、測定結果を比較し電子捕獲中心の存在を検証した。実験では、375 nmの紫外光を照射して2~8 μ mの遠赤外・中赤外領域においてCe:GAGG結晶の光誘起赤外吸収スペクトル変化を様々な温度で測定した。その紫外光の波長は Ce^{3+} イオンの4f-5d₂遷移による吸収帯に対応する。紫外光照射の下で観測される吸収帯が燐光現象と密接に関係する浅い電子捕獲状態に起因する場合、その温度変化は熱発光グロー曲線と反相関の関係にあると予想されるので、これを確かめるために二つのデータを比較した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本研究で得られた成果を以下に列挙する。

紫外光を照射しない場合、酸素アニールした Ce:GAGG では赤外領域に吸収帯は観測されない。一方、水素還元した Ce:GAGG では 6000cm^{-1} から高波数側に幅広吸収帯が観測された。水素還元によって酸素が容易に脱離することは知られている。酸素空格子が結晶中に導入されると、実効的に正に帯電するため、電子を捕獲して電荷補償すると考えられる。この事実に基づいて、赤外域に観測された吸収帯はおそらく電子を捕獲した酸素空格子によるものであると考えられる。

紫外光を照射した場合、酸素アニールした Ce:GAGG において 6000cm^{-1} から高波数側に幅広吸収帯が観測された。この吸収帯は、水素還元した Ce:GAGG で観測された吸収帯と同じ形状を持つ。この事実は、酸素アニールした Ce:GAGG では元来、偶然導入された結晶欠陥に対する電荷補償帯として酸素空格子が導入されていることを示す。紫外光は Ce^{3+} イオンの 4f 電子を $5d_2$ 準位に励起する。Dorenbos によれば、GAGG 中 Ce^{3+} イオンの $5d_2$ 準位は伝導帯底部よりも高いエネルギーに持つ。 $5d_2$ 準位に励起された電子は直ちに伝導帯を経て結晶中を移動し、酸素空格子に捉えられる機会を得る。故に、紫外光励起下において過渡的に観測されると考えられる。同様な結果は育成直後の Ce:GAGG においても見られた。

赤外域に現れた吸収帯は温度上昇に伴って弱められ 130 K 付近でほぼ消失する。一方、 Ce^{3+} イオンの $5d_1$ -4f 遷移による発光をモニタして測定した熱発光グローカーブは低温から立ち上がり約 80K でピークを示し 130K 付近でほぼ消失する。赤外吸収の温度変化は明らかに熱発光グローカーブと反相関の関係にある。酸素空格子に捉えられた電子が熱エネルギーを得て解放される時、これに起因する赤外吸収帯は消失する。解放された電子は Ce^{4+} イオンと結びついて Ce^{3+} イオンの励起状態が形成され、熱発光が生じる。故に、赤外吸収の温度変化と熱発光グローカーブの間に反相関が見られるのは妥当であると言える。

酸素空格子がなぜ生ずるのか？これはおそらく原料である酸化ガリウムが蒸発しやすいことと関係すると思われる。もしそうなら、育成直後および酸素アニールした Ce:GAGG ではガリウム空格子以外にも酸素空格子が導入されセリウムイオンの価数もまた 3 価から 4 価へと変化することで電荷補償が行われるであろう。水素還元した Ce:GAGG では、付加的に生じた酸素空格子が電子を捕獲するとともにセ

リウムイオンが 4 価から 3 価に転換されて電荷補償が行われると思われる。ここで述べたシナリオは、水素還元した Ce:GAGG において定常的に赤外吸収帯が観測される実験事実、育成直後および酸素アニールした Ce:GAGG において過渡的に赤外吸収が現れる実験事実をよく説明する。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトで得た知見を活用すれば、現存するシンチレーターの性能を極限まで高めることができるので、短寿命でかつ高い発光出力を実現する Ce:GAGG シンチレーター結晶を育成できる。例えば、アルカリ金属イオンやアルカリ土壌金属イオンを共賦活して酸素空格子および 4 価セリウムイオンの形成を抑制することが考えられ、この方向ですでに高品質 Ce:GAGG 結晶の育成が進められている。また、Ce:LuAG など現存する他のシンチレーター結晶の性能向上の可能性も検討している。

このプロジェクトで用いた赤外過渡吸収分光測定は Ce:GAGG のみならず他の光学結晶の特性改善・抑制にも利用できる有用な方法である。現在、より広範囲にわたる物質系への適用を目指して、時間分解測定系の構築を進めており、より多くの研究者との共同研究を進める要素技術として期待できる。

[4] 成果資料

学術論文

(1) 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", *Opt. Mater.* 41, 45 (2015).

学会発表等

(1) 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: $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ crystals", The 5th international conference on photoluminescence in rare-earths: Photonic materials and devices, (13-16 May, Sansebastian) P-56.

(2) 佐藤, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 佐々木, 原: "Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ 結晶における Gd³⁺ 欠陥からの極狭線幅発光", 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (9/17-9/20, 北海道大学) 20pA26-2.

(3) 稲葉, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 佐々木, 原: "Ce³⁺:GAGG 結晶における光誘起欠陥の赤外分光", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (3/11-3/14, 東海大学湘南キャンパス) 12a-A25-7.