

ガドリニウム含有シンチレーター結晶における 光誘起欠陥の電子状態解析

[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：

黒澤俊介 (東北大学金属材料研究所)

[2] 研究経過

シンチレーター結晶の放射線応答に対するエネルギー分解能は、よく光るシンチレーター結晶ほど一般的には良いとされている。これを実現する上で物質系に求められる一つの因子は原子番号が大きいことであり、この線に沿って放射線検出向けのシンチレーター結晶の物質設計が行われる。実際に、 Ce^{3+} イオンを添加した $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ce}:\text{GAGG}$) など有力なシンチレーターは構成元素の一部に重金属イオンを含んでいる。しかし、構成元素を理想的な状況に最適化したとしても化学的特性や電子的特性によって必ずしも理想的なシンチレーターとはなり得ない。電子的特性を特徴付けるバンドギャップのようなパラメーターはある程度は予想できるが、化学的特性に基づいて導入される結晶欠陥の予測することが困難なためである。光励起キャリアである電子や正孔を捕まえる結晶欠陥 (以後、光誘起欠陥と呼ぶ) を結晶育成時に極限まで減らし発光出力の低下を抑えること、これこそがエネルギー分解能を高めるために必要不可欠であるが、光誘起欠陥のほとんどが過渡的に生じるために検出するのは中々困難であり、その実態すら不明な場合が多い。

昨年度に実施したプロジェクト研究では、近赤外域において光誘起欠陥による吸収バンドを見出すことに成功し、この吸収バンドが酸素空格子に関係することを明らかにした。その成果の一部は春の応用物理学会で発表し、国際会 SCINT2015 や Phosphor Safari 2015 においても発表してきた。熱発光グローブピークの測定結果は少なくとも3つのピークからな

っており3種類の光誘起欠陥の存在を示唆するが、測定域が限られていることから吸収バンドが熱発光グローブ曲線の結果を確かに追従するかどうか、不明である。従って、遠赤外域から紫外域にわたる広帯域で過渡吸収分光測定を行えば、熱発光グローブ曲線が示唆する三つの光誘起欠陥の存在を明らかにでき、第一原理計算でこれを再現するような計算結果を参照して光誘起欠陥の正体を明らかにできるのではないかと、という着想を得た。光誘起欠陥の正体がわかれば、これを抑制するよう結晶育成を行って、高品質な $\text{Ce}:\text{GAGG}$ の結晶を育成できれば、発光量の増大が見込まれ、惹いてはよりエネルギー分解能を高めることができると思われる。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

まず第1に、光誘起欠陥の存在を示す吸収バンドのピークが 1.5eV に存在することを明らかにし、このバンドが温度上昇にともなって 60K 付近で弱められることを見出した。吸収バンドの温度依存性は熱発光の出現とよく一致しており、吸収バンドが確かに $\text{Ce}:\text{GAGG}$ におけるシンチレーション特性を低下させる電子トラップと関係することを明らかにした。また、中赤外領域に観測される三価セリウムの $4f4f$ 吸収バンドは紫外光照射によって3%程度減少することから、電子トラップの濃度を見積もった結果、 10^{18}cm^{-3} 程度であることがわかった。真性半導体と比べると欠陥濃度が高いのは明らかであり、まだまだ改善の余地があるといえる。

第2に、二価金属イオンの共添加によりシンチレーション特性が著しく改善することが近年報告されていたので、その特性改善の機構解明を念頭において $\text{Ce,Mg}:\text{GAGG}$ において光誘起欠陥による吸収スペクトルの測定を行った。 $\text{Ce}:\text{GAGG}$ で観測された光誘起吸収バンドは、 $\text{Ce,Mg}:\text{GAGG}$ では観測されず、熱発光もまた観測されなかった。この事実から、 Mg イオン共賦活には電子トラップの形成を抑制す

る効果があることを明らかにした。電子トラップの抑制は燐光成分の抑制に繋がるので、今回のプロジェクトの成果はCe:GAGGシンチレーター高性能化への指導原理として価値がある。一方、燐光成分の抑制とは裏腹に、発光出力の低下が見出されている。その原因については現時点では定かでない。今後、この問題に対する物理的機構を明らかにしたい。

第3に、紫外域や赤外域に現れる4f-4f吸収を測定した結果、アルミニウムとガリウムの組成比が3:2の場合にこれらのイオンが特定のサイトを優先的に占めることを明らかにした。つまり、アルミニウムとガリウムがそれぞれ四配位位置と六配位位置を占めることを見出した。この組成比からずれると、アルミニウムとガリウムは2つのサイトを占め、その結果、吸収ピークのシフトや幅広がりを見出した。この問題はガーネットにおける未解明問題の一つであり、その解明に成功した。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトを通じて、唯一の国産シンチレーターの高性能化への目処がついたため、高品質のシンチレーターを市場に提供することができ、これにより新たな物理計測への道が開拓できると期待される。また、プロジェクトで実施してきた手法を他の物質系にも適用することで欠陥の起源や形成機構を明らかにでき、シンチレーターのみならず他の発光物質の高機能化も実現できると予想される。従来は別々の分野において開発されている蛍光体を「欠陥」をキーワードに総括的に見直せば、有用な物質系の再発見に繋がると期待される。

[4] 成果資料

学術論文

(1) M. Kitaura, S. Tanaka, M. Itoh, A. Ohnishi, H. Kominami, K. Hara; "Excitation process of Ce³⁺ and Eu²⁺ ions doped in SrGa₂S₄ crystals under the condition of multiplication of electronic excitations", J. Lumi. 172, 243 (2016).

学会発表等

(1) 稲葉, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 原; "紫外光照射下の吸収分光によるCe:GAGGシンチレーター結晶の特性改善に関する研究", 東北放射光ワークショップポスタ発表 (12/14-15, 東北大学金属材料研究所).

(2) 小山, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 原; "Gd₃Al_{5(1-x)}Ga_{5x}O₁₂結晶中三価セリウムイオン周囲に生ずる静的格子歪の光検出", 東北放射光ワークショップポスタ発表 (12/14-15, 東北大学金属材料研究所).

(3) 稲葉, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 原; "Ce:GAGG結晶における光誘起欠陥の吸収分光", UVSORシンポジウムポスタ発表 (11/6-11/7, 岡崎コンファレンスセンター).

(4) 北浦, 稲葉, 鎌田, 黒澤, 大西, 原; "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 (8/21, 東京) 依頼講演.

(5) 稲葉, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 原; "Ce:GAGG結晶中Ce³⁺イオンの占有サイトと4f-4f遷移吸収スペクトル", 第28回DV-Xa研究会 (8/5-8/7, 山形大学小白川キャンパス) 口頭発表.

(6) M. Kitaura; "UV-induced Near Infrared Absorption Band due to Electron Traps in Ce:GAGG Crystals", Internatioal Sympojium on Phosphor Materials (7/27-7/30, Niigata) Invited.

(7) R. Inaba, M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, K. Hara; "Origin of UV-Induced Infrared Absorption Band in Ce:GAGG Crystals", The 13th International Conference on Inorganic Scintillations and Their Applications (6/7-6/12, Berkley) Poster.

(8) 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359回 (3/11-3/14, 神奈川) 口頭発表.

出張報告

実績なし