

蛍光 X 線ホログラフィーによる Ce:GAGG 結晶の局所構造解析

[1] 組織

代表者：大西 彰正

(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：

北浦 守 (山形大学理学部)

小山 千慧 (山形大学大学院理工学研究科)

[2] 研究経過

放射線を利用する先進医療において固体放射線素子であるシンチレータは欠かすことができない。これまで申請者らは国産シンチレータである三価セリウムイオンを添加した $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG) 結晶の特性改善を目指して分光学的研究を行ってきた。その過程では、カチオン空格子を抑えることが特性改善への最善の方策であることを提案してきた。一方、ラウエ法や粉末 X 線回折で結晶構造解析を行い、異なる結晶育成法では発光量や発光寿命に試料依存性が見られることに気づいた。これはマイクロ引き下げ法とチョクラルスキー法では結晶に取り込まれる三価セリウムイオン量が異なるためであるが、何故固溶濃度が異なるのか、その原因はいまなお不明である。本研究では、GAGG 結晶および $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 結晶において三価ガドリニウムイオンサイト周りの格子構造を蛍光 X 線ホログラフィー法で調べた。得られた結果をフーリエ変換して格子構造を解析し各サイトでの格子変位および格子変位のサイト揺らぎなどを明らかにした。実験にはマイクロ引き下げ法とチョクラルスキー法で育成した $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG) 結晶と $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 結晶を用いた。結晶の方位はラウエ斑点を見て確認した。実験は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーのビームライン BL6C で行った。単色化した X 線を試料にあてて、試料からのガドリニウム $L\alpha$ 線をグラファイト分光器で分光してアバランシェフォトダイオードで検知した。X 線の入射角度を 0 度から 75 度までを 1 度ずつ、試料面内を 0 度から 360 度まで 0.25 度ずつ回転させてホログラムを得た。ホログラムは 7.5keV から 11keV まで 0.5keV ずつ測定した。得られたホログラムにはバックグラウンドが含まれるので、それらを除

去した。得られたホログラムをバートンアルゴリズムを従ってフーリエ変換して三次元格子像を再生した。測定は室温で行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

マイクロ引き下げ法で育成した GAGG 結晶と GGG 結晶ではラウエ斑点は見られるものの、ホログラム振動をととも弱くはっきりと見られなかった。一方、チョクラルスキー法で育成した GAGG 結晶と GGG 結晶では明確なホログラム振動がはっきりと見られた。測定範囲が限られるために全方位でホログラムを得ることができない。そこで、ガドリニウム周囲の局所構造を考慮して全方位にわたって完球作業を行い、ホログラムを得た。こうして得られた GGG 結晶のホログラムを図 1(a) に示す。比較のためにシミュレーションで得た GGG 結晶のホログラムを図 1(b) に示す。実験とシミュレーションはよく似ており、実験が適切に行われたことを示す。実験ホログラムには多数の X 線定在波線が見られ、GAGG 結晶の結晶性が高いことを示す。

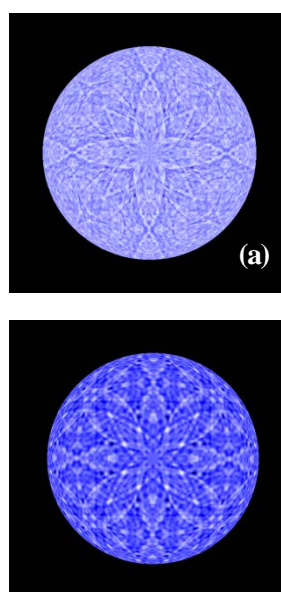


図1: GGG 結晶に 7.5keV の単色 X 線をあててガドリニウム $L\alpha$ 線を検出して得たホログラム。実験結果 (a) とシミュレーション結果 (b)。測定は室温で行った。

<100>方向を z 軸としこの軸に垂直なエミッタ原子(ガドリニウム)を含む面を $z=0$ とする。 $z=0$ 面上に分布する二次元格子像を再生した。その結果を図 2(a)に示す。比較のために図 2(b)にはシミュレーションから得られた $z=0$ の二次元格子像を示す。緑色の丸で示した位置が単結晶 X 線回折で得られた原子位置である。青色で示した像が再生格子像である。濃淡は電子密度を反映するため、一見すると濃い位置では電子数の大きい重い原子が存在するように見える。格子像 GGG 結晶を<100>方向から見ると 11 種類のガドリニウム位置が存在するので、蛍光 X 線ホログラフィーで得られる格子像はこれらを重ね合わせたクラスタの原子配列を反映する。そのため、一つの格子位置に複数の原子が存在することになり、その数が濃淡として現れる。図 2(a)では、確かに格子位置に再生像が現れる。格子位置以外でも再生像が現れるように見えるが、これらはフーリエ変換によって現れるゴーストイメージであり、物理的に何ら意味を持たない。陽イオン位置では再生像が見られるが、陰イオン位置を示す再生像が全く見えない。これは陰イオンである酸素イオンがガリウムやガドリニウムに比べて電子数が小さいためである。実験とシミュレーションを比較すると、中心のガドリニウム近傍では実験の像強度がシミュレーションのそれよりも明らかに弱い。シミュレーションでは考慮されていない原子の位置ゆらぎが実験では現れるので、実験での像強度の低下は原子の位置ゆらぎによると考えられる。GAGG 結晶も含めた詳しい解析はこれからである。

(a)とシミュレーション(b)。中心にはエミッタ原子であるガドリニウムが位置する。緑丸は単結晶 X 線回折から決定された原子位置を示す。

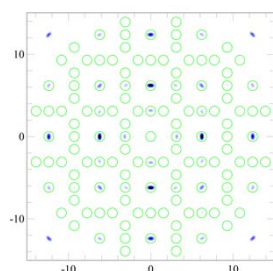
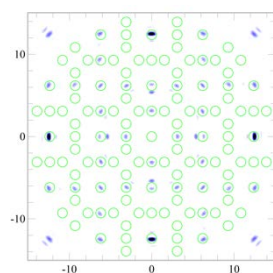
(3-2) 波及効果と発展性など

蛍光 X 線ホログラフィーは結晶中の特定原子の局所構造を三次元でとらえることができる優れた特徴を持つ。この方法では、X 線回折では得られないドーパントの局所構造をとらえることができる。また、X 線吸収微細構造(XAFS)ではとらえることが困難な遠方の原子を見ることができる。この手法を用いれば、蛍光体にドーパされた遷移金属や希土類イオンなど真の局所構造を知ることができる。格子緩和による電子間相互作用や配位子場強度などの物理量の変化を知ることができれば、多くの蛍光体で未解明問題である、例えば混晶化に伴う吸収・発光スペクトルの変化や発光の量子収量の変化などの原因を明らかにできると期待される。

[4] 成果資料

(1) M. Kitaura, J. Azuma, M. Ishizaki, K. Kamada, S. Kurosawa, S. Watanabe, A. Ohnishi, K. Hara: Appl. Phys. Lett. 110, 251101 (2017).

(2) M. Kitaura, H. Zen, K. Kamada, S. Kurosawa, S. Watanabe, A. Ohnishi, K. Hara: Appl. Phys. Lett. 1112, 031112 (2018).



(a)

(b)

図 2: GGG 結晶の二次元再生原子像イメージ。実験