

(様式第5号)

EXAFS 実験によって解き明かす希土類元素含有酸化物結晶のシンチレーション特性に及ぼす軽金属元素の共添加効果 (I)
Effect of light metal elements on scintillation properties of rare-earth element doped multicomponent oxides crystals revealed by EXAFS experiment (I)

北浦 守、谷口 光、山形大学理学部
Mamoru Kitaura, Hikaru Taniguchi, Faculty of Science, Yamagata University

瀬戸山寛之、九州シンクロトロン光研究センター
Hiroyuki Setoyama, Kyushu Synchrotron Light Research Center

黒澤俊介、東北大学未来科学技術共同研究センター
Shunsuke Kurosawa, New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Ce をドーブした $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}(GAGG:Ce)$ シンチレータに軽金属を共添加するとシンチレーション特性が劇的に変化する。Ce は Gd サイトを占めるので、Ce と Gd の L_3 端 EXAFS を測定して、それらの局所構造に共添加した軽金属が及ぼす影響を調べた。GAGG:Ce と GAGG:Ce,Mg において Gd の動径構造関数はよく一致した。また、動径構造関数の温度依存性もほぼ同じであった。軽金属の共添加は母体 GAGG 中の Gd 原子には大きく影響しないことが判明した。

(English)

Recently, it was found that Scintillation properties of Ce-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}(GAGG:Ce)$ are drastically changed by light metal codoping. Since Ce atoms occupy the Gd atom site in GAGG, Gd and Ce L_3 edge EXAFS were investigated in temperature range of 10-300 K. Radial distribution functions (RDF) were obtained for Gd and Ce atoms through Fourier transform of EXAFS oscillations. The RDF of Gd atoms in GAGG:Ce, Mg was good agreement with that in GAGG:Ce. Furthermore, the temperature variation of the RDF of Gd atoms in GAGG:Ce, Mg was almost the same as that in GAGG:Ce. The present results revealed that Mg codoping does not strongly influence the local atomic structure of Gd atoms in GAGG.

2. 背景と目的

放射線検出器の性能は不可視な放射線を可視光に転換する固体素子(シンチレータ)によって左右されるといっても過言ではない。放射線検出器の高性能化を図るには高性能なシンチレータが必要不可欠である。数ある物質の中でも、セリウムをドーブした酸化物結晶はガンマ線や X 線を検出するためのシンチレータとして利用され放射線検出器に実装されている。シンチレータに必要な性能は主に高い放射線阻止能、高い発光出力、短い発光寿命、高い化学的安定性、可視紫外域に発光を示すこと、であり、これらをすべて同時に満たす物質は皆無であり、平均的に満足する物質が $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}(GAGG)$ に代表されるガーネット構造を有する多成分系酸化物である。この多成分系ガーネット酸化物結晶をはじめとする多くのシンチレータにおいて、軽金属元素を添加するとシンチレーション発光特性に特徴的な変化が現れる。例えば、セリウムとマグネシウムを共添加した

GAGG(GAGG:Ce,Mg)では発光強度を保ったまま発光寿命が劇的に短くなり[1]、セリウムとマグネシウムを共添加した $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG:Ce,Mg)では発光寿命を保ったまま発光強度が増大する[2]。似たような現象はカルシウムやリチウムを共添加する場合にも観測されている。添加量はわずか1%にも満たない量であり、不純物添加がなぜ特性改善につながるのか、その機構が国内外において注目されている。

ガーネット結晶では古くから光照射下においてアンチサイト欠陥が電子捕獲中心となり、長寿命の燐光を生じさせると考えられてきた。申請者はGAGG:Ce結晶において紫外線照射下で赤外分光を行い、酸素空孔に隣接したアンチサイトガドリニウムが電子捕獲中心の起源であることを解き明かしてきた[3]。また、マグネシウムを共添加すると、電子捕獲中心が抑制されることを見出してきた[主要論文4-6]。さらに、レーザー逆コンプトン散乱によって発生したガンマ線を用いて陽電子消滅寿命分光(GIPALS)を行い、マグネシウムを共添加するとカチオン空孔の生成が抑えられることを見出した[7]。

発光イオンであるCe近傍に電子トラップが存在する場合に燐光が生ずるので、カチオン空孔もまた発光イオンの近傍に存在すると予想される。Mgを共添加すると燐光が消失しカチオン空孔もまた消失するとすれば、Mgの有無によってCe周囲のカチオン分布には変化が現れると予想される。そこで、本研究では、GAGG:CeとGAGG:Ce,Mgにおいて、GdとCeのL3端EXAFSを測定し、その結果を解析して動径構造関数を得た。動径構造関数を比較することで、Ce近傍にカチオン空孔が存在するかどうかを明らかにして、Mgの共添加によって変化するかどうか、を調べた。この報告書では、Gdの局所構造を調べた結果を報告する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験に用いたGAGG:CeとGAGG:Ce,Mgはマイクロ引き下げ法で育成した単結晶を粉碎して得た。組成や結晶性については事前にXRD測定を行い単相であることを確認した。EXAFSの実験はビームラインBL11において行った。Gd L3端EXAFSは透過法で行った。予め計算した所定の量のGAGG:CeおよびGAGG:Ce,MgにBNを加えて30分ほど混合して、錠剤整形器によって整形した。その試料をクライオスタットに取り付けて真空引きしてから、試料を冷却して10K-300Kの間で温度制御した。得られたデータは汎用のソフトウェアAthenaを使って解析し、動径構造関数を得た。EXAFS振動をフーリエ変換して動径構造関数を得る際には、フーリエ変換の波数範囲を3-12 \AA^{-1} に設定した。EXAFS測定の際には標準資料として Gd_2O_3 を用いて吸収端を確認した。

4. 実験結果と考察

GAGG:Ce(青)とGAGG:Ce,Mg(赤)のGd原子の動径構造関数を図1に示す。測定温度は10Kであった。図1のデータには位相シフトは考慮されていない。動径構造関数には、1.95、3.07、3.7 \AA^{-1} に主要なピークが現れる。これら3つのピークは、それぞれ酸素原子、12cサイトを占めるAl/Ga原子と16aサイトを占めるAl/Ga、24dサイトを占めるGdと24cサイトを占めるAl/Gaに対応する。GAGG:CeとGAGG:Ce,Mgの動径構造関数を比較すると、両者の形状はよく一致する。

GAGG:CeとGAGG:Ce,Mgの動径構造関数の温度依存性をそれぞれ図2(a)と2(b)に示す。ここでは位相シフトは考慮されていない。GAGG:Ceでは、温度上昇に伴い、酸素原子のピークは僅かに弱められるが、高波数側に位置する24aサイトと16cサイトのAl/Ga原子によるピークと24dサイトのGd原子によるピークは著しく弱められる。GAGG:Ceで見られるGdの動径構造関数ピークの温度変化は、GAGG:Ce,Mgでもほぼ同じように見られる。以上の結果から、Mg原子の共添加は母体GAGG中のGd局所原子構造にはほとんど影響しない。Mgの添加量はCeの添加量と同様に1%にも満たないので、Gd局所原子構造に影響を及ぼさない。

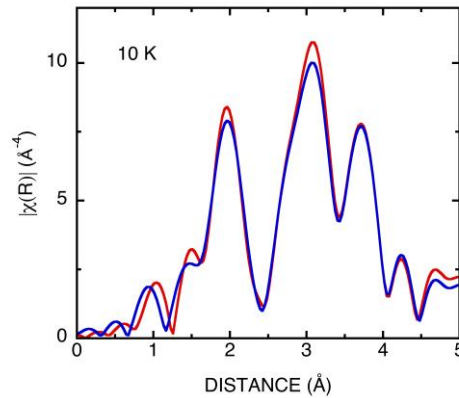


図 1: GAGG:Ce(青)と GAGG:Ce,Mg(赤)における Gd の動径構造関数。

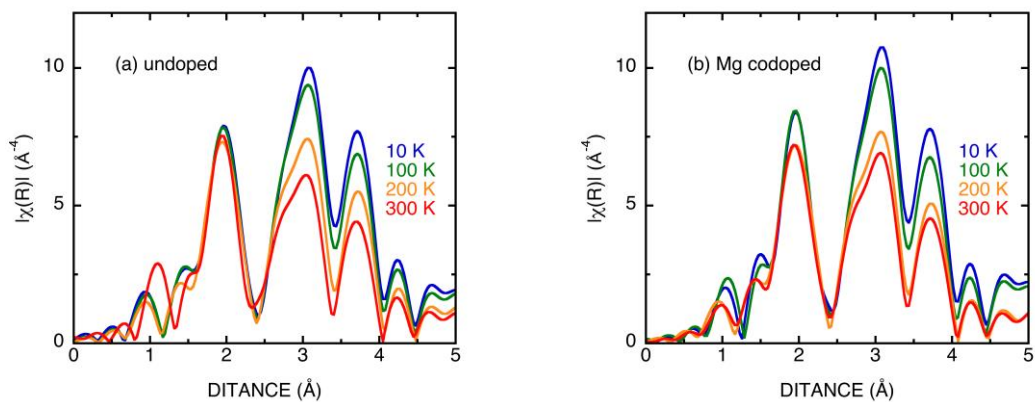


図 2: GAGG:Ce(a)と GAGG:Ce,Mg(b)における Gd の動径構造関数の温度変化。

5. 今後の課題

GAGG:Ce と GAGG:Ce,Mg において Gd の動径構造関数を 10-300K で決定した。今後は、Ce の動径構造関数を決定して Gd の動径構造関数と比較することで、Ce 近傍に原子空孔が潜むかどうかを調べる。また、 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (LuAG:Ce) において Mg や Li の共添加効果も調べる予定である。先行して行った GiPALS 実験の結果は、軽金属元素を共添加した GAGG:Ce や LuAG:Ce においてカチオン空孔がほぼ消失することを示しており、空孔の存在を EXAFS を通して捉えられるかを調べることは非化学量論組成によって局所的に生ずる蛍光体中の空孔型欠陥の生成機構を解き明かす上で意義がある。

6. 参考文献

- [1] Kamada *et al.* Opt. Mater. 41, 63 (2015).
- [2] Li *et al.* Phys. Stat. Solidi (RPL) 8, 105 (2014)
- [3] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 113, 041906 (2018).
- [4] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 112, 031112 (2018).
- [5] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 110, 251101 (2017).
- [6] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Express 9, 072602 (2016).
- [7] K. Fujimori *et al.* Appl. Phys. Express 13, 085505 (2020).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] K. Fujimori *et al.* Appl. Phys. Express 13, 085505 (2020).
- [2] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 113, 041906 (2018).
- [3] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 112, 031112 (2018).
- [4] S. Kurosawa *et al.* IEEE Trans. Nucl. Sci. 65, 2136 (2018).
- [5] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 110, 251101 (2017).
- [6] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Express 9, 072602 (2016).
- [7] M. Kitaura *et al.* Opt. Mater. 41, 45 (2015).
- [8] A. Satoh *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (2014).
- [9] M. Kitaura *et al.* J. Appl. Phys. 115, 083517 (2014).
- [10] K. Kamada *et al.* J. Cryst. Growth 352, 88 (2012).
- [11] K. Kamada *et al.*, J. Cryst. Growth 352, 35 (2012).

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)
Scintillator, GAGG:Ce, EXAFS

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | | |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： | 年 | 月) |