

(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 (II)
Effect of light metal elements on scintillation properties of rare-earth element doped multicomponent oxides crystals revealed by EXAFS experiment (II)

北浦 守、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 原子をドーピングした $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}(GAGG:Ce)$ 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 原子は Gd サイトを占めるので、Ce 原子と Gd 原子の L_3 吸収端 EXAFS を測定して、それらの局所構造に共添加した軽金属や空孔型欠陥の影響を調べた。GAGG:Ce と GAGG:Ce,Mg において Gd 原子と Ce 原子の動径構造関数はほぼ一致した。共添加された Mg 原子や空孔型欠陥は Ce 原子の近傍にのみ存在することなく母体 GAGG の全体にわたって均一に分布すると考えられる。

(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. In GAGG:Ce and GAGG:Ce, Mg, the RDFs of Ce atoms were good agreement with those of Gd atoms. The present results revealed that Mg atoms and vacancy-type defects do not locate only near Ce atoms and that they distribute uniformly over the whole of 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、Ce 原子をドーピング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

Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(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、Ce 原子と Mg 原子を共添加した 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]、Ce 原子と Mg 原子を共添加した Lu₃Al₅O₁₂(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 Ca 原子や Li 原子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 Gd 原子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、Mg 原子を共添加すると、電子捕獲中心が抑制されることを見出してきた[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 原子と Ce 原子の L3 吸収端 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 原子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 原子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、Ce 原子の局所構造を調べた結果を報告する。既に報告した Gd 原子の局所構造と比較して Mg 原子やカチオン空孔が Ce 原子近傍のみに存在するかどうかを調べた。

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砕して得た。Ce 原子の濃度は 0.3 at% であり、Mg 原子の濃度は 0.05 at% であった。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 吸収端 EXAFS は透過法で測定し、Ce L3 吸収端 EXAFS は蛍光法で測定した。予め計算した所定の量の GAGG:Ce および GAGG:Ce,Mg に BN を加えて乳鉢と乳棒を使って 30 分ほど混合して、錠剤整形器を用いてペレット状に整形した。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 10K に冷却した。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 2.8-10.8 Å⁻¹ に設定した。

4. 実験結果と考察

GAGG:Ce と GAGG:Ce,Mg の Gd 原子と Ce 原子の動径構造関数を図 1 に示す。測定温度は 10 K 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。赤線と青線はそれぞれ Ce 原子と Gd 原子の動径構造関数である。GAGG:Ce と GAGG:Ce,Mg において Ce 原子と Gd 原子の動径構造関数はほぼ一致した。これは Ce 原子が Gd サイトを占めることを示す。もし、Ce 原子の周囲にのみ共添加された Mg 原子や空孔型欠陥が存在すれば、Gd 原子と Ce 原子の動径分布関数が一致しないはずである。このような特徴は図 1 において見られなかった。従って、共添加された Mg 原子や空孔型欠陥は Ce 原子の近傍のみに存在することなく母体 GAGG の全体にわたって均一に分布すると考えられる。

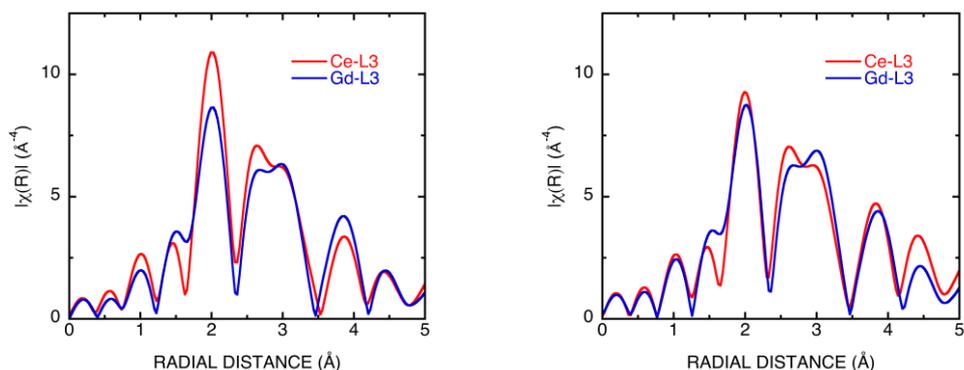


図 2: 10K で測定した Ce-L3 吸収端と Gd-L3 吸収端の EXAFS を解析して得られた GAGG:Ce(左)と GAGG:Ce,Mg(右)の Ce(赤線)と Gd(青線)の動径構造関数。測定温度は 10K であった。

5. まとめと今後の課題

GAGG:Ce と GAGG:Ce,Mg において Ce の動径構造関数を 10K で決定した。既に報告した Gd の動径構造関数とはほぼ一致した。従って、カチオン原子空孔や Mg 原子が Ce 原子の周囲にのみ存在するのではなく、GAGG 全体にわたって一様に分布することが判明した。一方、Mg 原子の占有位置を解き明かすのは困難であり。今後の課題としたい。

6. 参考文献

- [1] K. Kamada *et al.* Opt. Mater. 41, 63 (2015).
- [2] C. Hu *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] M. Kitaura *et al.* J. Alloys Compd. 867, 159055 (2021).
- [2] K. Fujimori *et al.* Appl. Phys. Express 13, 085505 (2020).
- [3] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 113, 041906 (2018).
- [4] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Lett. 110, 251101 (2017).
- [5] M. Kitaura *et al.* Appl. Phys. Express 9, 072602 (2016).
- [6] M. Kitaura *et al.* J. Appl. Phys. 115, 083517 (2014).

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: 2023 年 3 月)