

(様式第5号)

XAFS解析によるガドリニウムガーネット混晶における ガリウム優先占有サイトの検討 Elucidation of gallium preferential site in gadolinium garnet mixed crystals by XAFS analysis

小山千慧，北浦 守，大西彰正，山形大学理学部
Chisato Oyama, Mamoru Kitaura, Akimasa Ohnishi
Faculty of Science, Yamagata University

東 純平，佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター
Junpei Azuma
Synchrotron Light Application Center, Saga University

1. 概要

三価セリウムイオンを添加したガドリニウムガーネット混晶 $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=2,3,4,5$)においてガドリニウムイオンの優先占有サイトを決定するために，ガドリニウム L_{III} 端において X 線吸収スペクトルを透過法で測定した。そのスペクトルから広域 X 線吸収端微細構造(EXAFS)振動を抽出しフーリエ変換してガドリニウムイオンまわりの動径構造関数を得た。動径構造関数には3つのピークが明確に現れる。ガドリニウムイオンから近い順に，酸素イオン，C サイトカチオン，B サイトカチオンに対応する。ここで，B サイトと C サイトはアルミニウムイオンとガリウムイオンが占める6配位と4配位のサイトを指す。 $x=2$ と 3 では C サイトピークが B サイトピークよりも強く， $x=4$ と 5 では B サイトピークが C サイトピークよりも強くなる。B サイトピークと C サイトピークの強度交替は，ガリウムイオンが C サイトを優先的に占めることを示す結果であり，これはガーネット酸化物に共通の特徴であると考えられる。

X-ray absorption spectra near the L_{III} -edge of Gd^{3+} ions was measured for $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=2,3,4,5$) by the transmission method, to clarify the preferential site of Ga^{3+} ions in these materials. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) oscillation was extracted from the X-ray absorption spectra measured. The radial structure functions around Gd^{3+} ions were obtained for all the samples through the procedure of Fourier transform. The radial structure functions thus obtained exhibit three prominent peaks. These peaks are assigned to oxygen, C-site cation, and B-site cation, in short distance order from the Gd^{3+} ion, where aluminum and gallium ions can occupy B and C sites surrounded by four and six oxygens, respectively. For $x=2$ and 3 samples, the C site peak is stronger than the B site peak, and for $x=4$ and 5 , the B site peak is larger than the C site peak. The present study reveals that the Ga^{3+} ions prefer the C site to the B site. The site preference of Ga^{3+} ions at the C site is considered to be the common feature in garnet oxides.

2. 背景と目的

三価セリウムイオンをドーブしたガーネット酸化物は白色 LED やシンチレータなど発光物質として利用されている。発光・吸収波長，発光強度，発光寿命等の光学特性を向上させるためにアルミニウムとガリウムを混晶化して電子状態を制御することが検討されている。図 1 に示すように，ガーネットは一般に化学式 $A_3B_2C_3O_{12}$ で表現され，3つのカチオンサイト A，B，C を有する[1]。アルミネートガーネットでは，アルミニウムイオンが B サイトと C サイトを占める。アルミニウムイオンをガリウムイオンで置換する時，ガリウムイオンは B サイトあるいは C サイトを占めると考えられる。しかし，これらのサイトのうちどちらを優先的に占めるのか，この問題は結晶学及び鉱物学の分野において古くから議論されているが今もなおはっきりしない [2-4]。B サイトと C サイトの優先占有サイトの問題は，ガーネット蛍光体の発光特性とも密接に関わっており，産業応用上でも重要である。

本研究では， $Ce:Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}(x=2,3,4,5)$ の4つの試料についてガドリニウム L_{III} 吸収端の広域 X 線吸収端微細構造(EXAFS)を測定した。測定結果から EXAFS 振動を抽出してフーリエ変換しガドリニウムイオン周りの動径構造関数を得た。この結果に基づいてガドリニウムイオンまわりの B サイトおよび C サイトを占有するガリウムイオンとアルミニウムイオンの割合を比較した。この結果に基づいて，ガーネット酸化物におけるガリウムイオンの優先占有サイトに関する知見を得た。

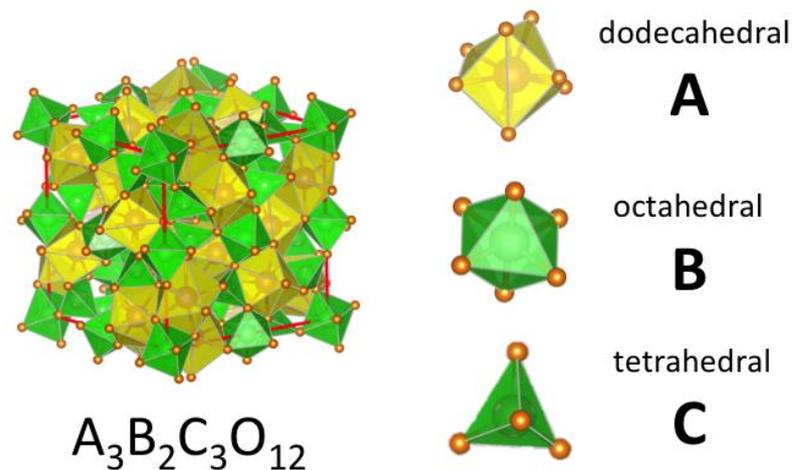


図 1: ガーネット構造の模式図。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究ではマイクロ引き下げ法で育成した $Ce:Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}(x=2,3,4,5)$ 結晶片を遊星ボールミルで粉砕し窒化ホウ素粉末で希釈したものをペレット化して測定試料として用いた。試料の量は SPring8 で提供されている XAFS 試料調製ガイドプログラムを使って決定した。ガドリニウム L_{III} 端の XAFS スペクトルはビームライン BL15 にて測定した。測定は透過法で室温にて行った。入射 X 線と透過 X 線の強度はそれぞれ試料前と後に設置されたイオンチェンバーで計数した。

4. 実験結果と考察

$Ce:Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}(x=2,3,4,5)$ において観測したガドリニウム L_{III} 端の EXAFS 振動を解析して動径構造関数を得た。その結果を図 2 に示す。ガドリニウムイオンまわりの局所構造を反映して幾つかのピ

ークが観測される。ガドリニウムイオンまわりの原子配列を考慮すると、ピーク 1 はガドリニウムと隣接した酸素イオンに、ピーク 2 と 3 はそれぞれ C サイトと B サイトを占めるガリウムイオンとアルミニウムイオンによると考えられる。x が大きくなると 3 つのピークは図の右側へと僅かに移動し、原子間距離が大きくなることを示す。この結果は結晶構造データから見積もられる原子間距離の変化と定性的には一致する。

x の増加とともにピーク 2 と 3 が強められる。これはガリウムイオンとアルミニウムイオンの間の散乱強度の違いとして理解される。x=2 と 3 ではピーク 2 の方がピーク 3 よりも大きく、x=4 と 5 ではピーク 3 の方がピーク 2 よりも大きい。x の増加によってピーク 2 と 3 は強度交替を引き起こす。もしガリウムイオンが B サイトと C サイトを同じ割合で占めるなら、ピーク 2 と 3 の強度交替は観測されないはずである。にもかかわらず強度交替が観測されたのは、ガリウムイオンが B サイトと C サイトのどちらかを優先的に占めるためである。x=2 においてピーク 2 がピーク 3 よりも大きいことを考えると、添加したガリウムイオンは 4 配位サイトである C サイトを優先的に占めると考えられる。この結果は Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ のリートベルト解析の結果[5]とよく一致する。ガリウムイオンによる C サイトの優先占有は Ce:Y₃Al₂Ga₃O₁₂[6]や Ce:Lu₃Al₂Ga₃O₁₂[7]でも見出されており、ガーネット酸化物に共通した特徴であると考えられる。

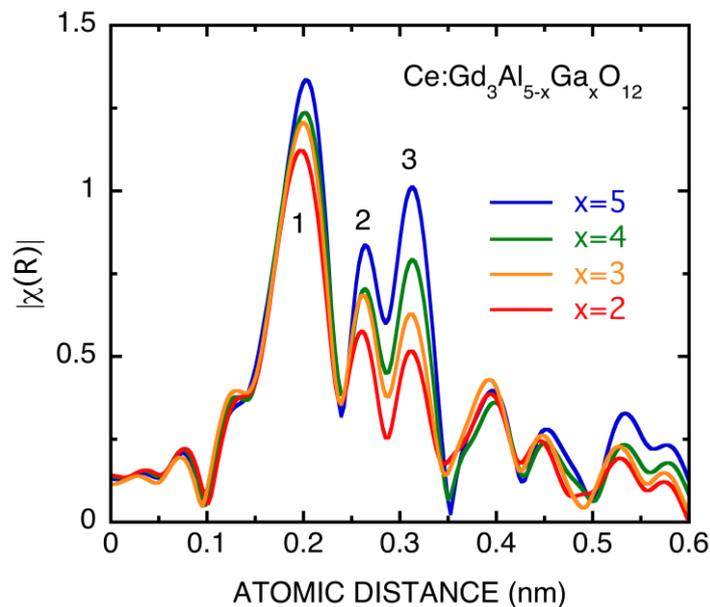


図 2: Ce:Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ (x=2, 3, 4, 5)の動径構造関数。

5. 今後の課題

Ce:Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂(x=2,3,4,5)においてガリウムイオンが C サイトを優先的に占めることを概ね明らかにできた。もちろん、より詳しい定量的な解析が必要不可欠であるのは言うまでもない。現在はモデルフィッティングを行って主要な EXAFS パラメータを決定している最中である。得られたパラメータを活用して定量的な取扱ができれば、優先占有サイトの問題を詳細に解明するだけでなく、結晶欠陥が格子揺らぎに果たす役割なども明らかにできる。本研究で取り扱った Ce:Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ は放射線検出用シンチレータとして代表的な物質であり、今回得られた情報からはシンチレーション特性を向上させる手がかりが得られると期待される。

6. 参考文献

- [1] J. Dong, K. Lu, Phys. Rev. B **43**, (1991) 8808.
- [2] F. N. Hooge, J. Chem. Phys. **45**, (1966) 4504.
- [3] T. Y. Tien, *et al.*, J. Electrochem. Soc. **120**, (1973) 278.
- [4] A. Nakatsuka, *et al.*, Acta Cryst. **B55**, 266 (1999).
- [5] T. Kanai *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 91, 456 (2008).
- [6] J. Ueda *et al.*, J. Mater. Chem. C 3, 562 (2015).
- [7] V. Laguta *et al.*, J. Phys. Chem. C 120, 24400 (2016).

7. 論文発表・特許

- (1) M. Kitaura, *et al.*, Appl. Phys. Express 9, 072602 (2016).
- (2) M. Kitaura, *et al.*, J. Lumin. 172, 243 (2016).
- (3) M. Kitaura, *et al.*, J. Lumin. 158, 226 (2015).
- (4) M. Kitaura, *et al.*, Opt. Mater. 41, 45 (2015).
- (5) M. Kitaura, *et al.*, J. Appl. Phys. 115 83517 (2014).
- (6) A. Satoh, M. Kitaura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (2014).

8. キーワード

シンチレータ, EXAFS, Ce:Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂

9. 研究成果公開について

- ① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期：2019年3月）