

(様式第5号)

アルカリ土類イオンを共賦活したガーネットシンチレーター
のセリウム L_{III} 端 XANES 解析
Ce L_{III} edge XANES analysis of garnet type scintillators
codoped with alkaline earth ions

早坂潤平、北浦 守、大西彰正、東純平
Mamoru Kitaura, Junpei Hayasaka, Akimasa Ohnishi, Junpei Azuma

山形大学理学部、佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター
Faculty of Science, Yamagata University,
Synchrotron light application center, Saga University

1. 概要

シンチレーターである Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (Ce:GAGG) 結晶に二価金属イオンを共ドーピングするとシンチレーション特性が改善される。その物理的機構として、四価セリウムイオンが発光イオンとして振舞う“四価セリウムイオン発光モデル”が提唱されている。本研究では、このモデルの妥当性を検証するために、セリウム L_{III} 端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを測定し、Ce:GAGG、Ce,Mg:GAGG、Ce,Ca:GAGG 中セリウムイオンの価数評価を行った。Ce,Mg:GAGG の XANES スペクトルは Ce:GAGG のそれとよく一致した。標準試料との比較から、セリウムイオンの大部分が三価の状態であることを明らかにした。一方、Ce,Ca:GAGG の XANES スペクトルは Ce:GAGG および Ce,Mg:GAGG のそれらとは異なり、四価の状態が安定であることを明らかにした。これらの結果に基づいて、Ce,Mg:GAGG では四価セリウムイオン発光モデルが適切でないと結論した。

Recently, it has been reported that the scintillation response of Ce:GAGG scintillators is improved by codoping of divalent cations. The tetravalent cerium emission model has been proposed to explain the physical mechanism for such improvement. We have measured cerium L_{III} X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of Ce:GAGG, Ce,Mg:GAGG, and Ce,Ca:GAGG, in order to clarify the valence change of cerium ions by codoping of magnesium and calcium ions. The XANES spectra of Ce,Mg:GAGG and Ce:GAGG are almost agreement with that of the standard samples with CeF₃. The valence of most cerium ions in Ce:GAGG and Ce,Mg:GAGG is considered +3. On the other hand, the XANES spectrum of Ce,Ca:GAGG is similar to that of the standard sample with CeO₂, and is different from those of Ce,Mg:GAGG and Ce:GAGG. The tetravalent cerium ions are larger in Ce,Ca:GAGG, compared to Ce:GAGG and Ce,Mg:GAGG. Based on the present experimental results, we conclude that the tetravalent cerium emission model proposed is not adequate in describing the effect of magnesium codoping on scintillation response of Ce,Mg:GAGG.

2. 背景と目的

核医学、資源地雷探索、物流セキュリティなど広範囲にわたって放射線の需要が高まる中、これを検出する固体デバイスの高性能化が求められている。特に、放射線検出器の心臓部であるシンチレーターの特性改善に対する要求は強い。最近開発された高性能シンチレーターであるCe³⁺イオンを添加したGd₃Al₂Ga₃O₁₂ (Ce:GAGG) などのガーネット結晶は高い発光出力や高いエネルギー分解能を兼ね揃えた性能を持ち、ガンマ線や中性子線の検出に対して有用である[1]。Ce:GAGGのシンチレーション発光は三価セリウムイオンの(4f)⁰(5d)¹励起電子配置から生じる。最近、アルカリ土類イオンを共賦活すると、シンチレーション発光の発光出力が増し発光寿命も短くなることが報告され[2]、その特性改善の物理的機構に注目が集まっている。これまでに、紫外域の吸収変化から、アルカリ土類イオンを共賦活するとセリウムイオンの価数変化を引き起こすのではないかと提案されているが、この問題はいまなお未解明であり、シンチレーターの特性改善を図るには早急に解明しなければならない。

申請代表者はこれまでシンチレーターを含む蛍光体結晶中の光励起キャリアを捕獲する結晶欠陥の素性を分光学的手法により調べてきた。紫外光照射下で中赤外吸収を測定してドナー様欠陥の存在を見出し、これがマグネシウムイオンの共ドーブによって消失することを明らかにした[3]。ドナー様欠陥は酸素空格子と関係すると考えられ、マグネシウムイオンの共ドーブは酸素空格子を抑制する働きがあると理解できる。また、我々が観測した中赤外吸収スペクトルには、ドナー様欠陥の吸収に加え、三価セリウムイオンの4f-4f遷移による吸収が観測される。その吸収強度を見る限りでは、価数変化による三価セリウムの減少分はわずか1%にすぎない。これは、三価から四価への価数変化がほとんど無視できる事を示唆する。二価金属イオンの共ドーブによる特性改善の機構に関して、先行研究では四価セリウムイオンが発光イオンとして振舞う“四価セリウムイオン発光モデル”が提唱されている[4]。しかし、申請者が見出してきた結果は、提案されたモデルで説明できないことから、共賦活による影響を価数変化に帰するのは妥当ではないと考えられる。

二価金属イオンの共ドーブ効果を解明するには、セリウムイオンの価数変化が起こるかどうか、を明らかにするのが重要なポイントとなる。三価と四価の割合を定量的に評価する方法として、X線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルの測定がよく知られている[5]。そこで、今回の申請課題では、Ce:GAGG, Ce,Mg:GAGG, Ce,Ca:GAGG 中のセリウム L_{III} 端 XANE スペクトルを測定し、共ドーブによる価数変化を調べた。セリウムの価数変化に関して X線分光と赤外分光の結果は相補的な情報を与えるので、XANES スペクトルを測定して丁寧に解析を行えば、特にマグネシウムイオンの共ドーブ効果を明らかにすることができると期待される。

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:GAGG、Ce,Mg:GAG、Ce,Ca:GAGGの結晶片を粉砕し、窒化硼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。セリウムイオンの三価状態と四価状態を調べる標準試料としてそれぞれCeF₃とCeO₂を窒化硼素で希釈してペレット化したものを用いた。XANESスペクトルの測定はビームラインBL15にて行った。測定は室温で行った。結晶中に含まれるセリウムイオンの量が極微量であるため透過法による測定は困難であり、セリウムイオンからの蛍光X線をシリコンドリフト検出器で検出しエネルギー弁別して計数した。入射X線の強度は試料前に設置したイオンチェンバーで計数した。測定は、5.6 keVから6.3 keVのエネルギー範囲で行った。

4. 実験結果と考察

図2(a)には、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンを共ドーブした Ce:GAGG の Ce L_{III} XANES スペクトルを示す。比較のために、二価金属イオンを共ドーブしない Ce:GAGG の測定結果も示した。標準試料の結果もまた図 1(b)に示した。Ce:GAGG と Ce,Mg:GAGG の XANES スペクトルは互いによく一致する。これらの XANES スペクトルは CeF₃ を含む標準試料のそれとよく似ている。これらの結果は、Ce:GAGG および Ce,Mg:GAGG 中の多くのセリウムイオンは三価の状態を取ることを示唆する。Ce:GAGG 中のセリウムイオンの価数はマグネシウムイオンの共ドーブによる影響を受けないのは明らかである。一方、Ce,Ca:GAGG の XANES スペクトルは、他の試料のそれとは一致せず、CeO₂ を含む標準試料のそれとよく似ている。これらの結果から、Ce,Ca:GAGG 中のセリウムイオンの多くは四価の状態を取ると考えられる。カルシウムイオンを共ドーブすることでセリウムイオンが何らかの影響を受けると考えられる。

本研究の結果は、マグネシウムイオンを共ドーブしても四価セリウムイオンの相対濃度が変化しないことを示す。従って、マグネシウムイオン共ドーブによる特性改善の機構のモデルとして、先行研究で提唱された Ce⁴⁺イオン発光モデルは適切ではないと結論できる。

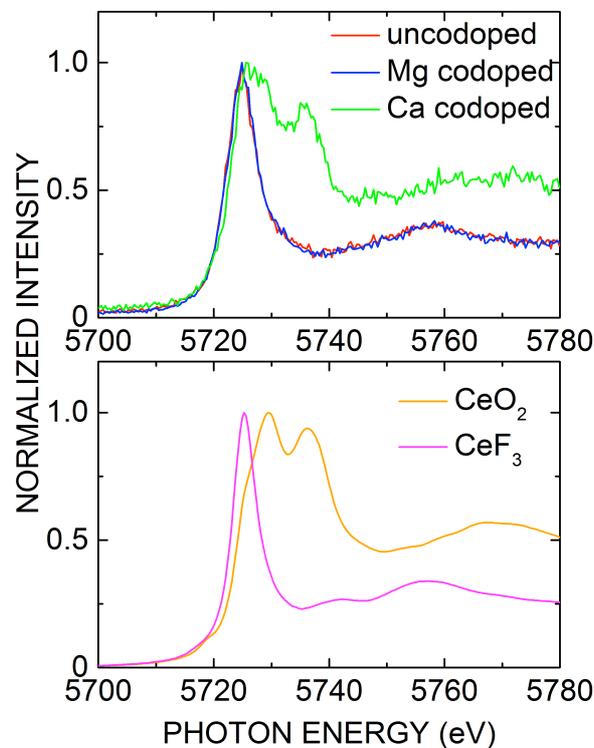


図 2: (a) マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンを共ドーブした Ce:GAGG のセリウム L_{III} 端 XANES スペクトル。比較のために、二価金属イオンを共添加しない Ce:GAGG のセリウム L_{III} 端 XANES スペクトルも示した。(b) 窒化ホウ素で希釈した酸化セリウムおよび弗化セリウム標準試料のセリウム L_{III} 端 XANES スペクトル。

カルシウムイオンとマグネシウムイオンの果たす役割は何故異なるのか、その問いに答える鍵はおそらくイオン半径の違いにあると思われる。シャノンのイオン半径[6]によれば、マグネシウムイオンのイオン半径は比較的アルミニウムイオンやガリウムイオンのそれらと近く、カルシウムイオンはガドリニウムイオンのそれと近い。GAGG の融液成長では、ガリウム欠損になりやすく、その電荷補償体として酸素空格子が導入されると考えられる。共ドーブされたマグネシウムイオンは、おそらくガリウム欠損を補うように導入されるため、セリウムイオンの価数には影響を及ぼさないと考えら

れる。一方、大きなイオン半径を持つカルシウムイオンはガドリニウムサイトを占めるためにガリウム欠損を補うことができない。結晶の電気的中性を保つためにセリウムイオンの価数を三価から四価へと変えれば、一応の理解はできる。

5. 今後の課題

マグネシウムイオンの共ドーブによる Ce:GAGG のシンチレーション特性改善の機構の一端を明らかにすることができた。しかし、カルシウムイオンの共ドーブによるシンチレーション特性の改善は未だ明らかではなく、Ce⁴⁺発光イオンモデルも Ce,Ca:GAGG における特性改善の機構として適切かどうかは現時点では不明である。今後は、光電子分光などの手法も駆使して、Ce:GAGG の電子構造、特に伝導帯近傍の変化も注視したい。

6. 参考文献

- [1] K. Kamada *et al.*: Cryst. Growth Des. 11, 4484 (2011).
- [2] K. Kamada *et al.* Opt. Mater. 41, 63 (2015).
- [3] M. Kitaura *et al.*: Appl. Phys. Express (in press).
- [4] M. Nikl *et al.*: Cryst. Growth Des. 14, 4827 (2014).
- [5] “X 線吸収分光法-XAFS とその応用-”, 太田俊明編, アイピーシー, 東京, 2002.
- [6] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. Sect. B 25, 925 (1969).

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, S.Tanaka, M.Itoh, A.Ohnishi, H.kominami, K.Hara, J. Lumin. 172, 243 (2016).
- (2) M.Kitaura, S.Tanaka, M.Itoh, J. Lumin. 158, 226 (2015).
- (3) M.Kitaura, A.Sato, K.Kamada, S.Kurosawa, A.Ohnishi, M.Sasaki, K.Hara, Opt. Mater. 41, 45 (2015).
- (4) M.Kitaura, A.Sato, K.Kamada, A.Ohnishi, M.Sasaki: J. Appl. Phys. 115 83517 (2014).
- (5) A.Sato, M.Kitaura, K.Kamada, A.Ohnishi, M.Sasaki, K.Hara, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FK01 (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)

シンチレーター、XANES、Ce:GAGG

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(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります)。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: 2017年12月)