

# 超短パルスガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光法による ガーネットシンチレータ結晶の空孔型欠陥複合体の可視化

北浦 守

山形大学理学部 〒990-8560 山形県山形市小白川 1 丁目 4-12

平 義隆

分子科学研究所極端紫外光研究施設 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38

藤本将輝

分子科学研究所極端紫外光研究施設 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38

加藤政博

広島大学放射光科学研究センター 〒739-0046 広島県東広島市鏡山 2 丁目 313

全 炳俊

京都大学エネルギー理工学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

## 要旨

超短パルスガンマ線を用いた陽電子消滅寿命分光 (Gamma-ray-induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; GiPALS) はバルク内部に含まれる極微量の空孔型欠陥を正確に捉えることができる優れた手法である。この方法を用いて、ガーネットシンチレータである  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (GAGG:Ce) 結晶中に空孔型欠陥が存在することを明らかにした。空孔型欠陥はシンチレータに不要な燐光を生じさせる原因と考えられており、この発見は GAGG:Ce 結晶のシンチレータ特性を改善するための重要な手がかりとなる。

## 1. はじめに

物質科学の研究において良質の結晶を入手できるかどうかは、その後の研究の行く末を左右する生命線である。結晶には多かれ少なかれ不純物や欠陥が含まれるのが自然であり、不純物や欠陥のない理想的な完全結晶を得るのは不可能である。こうした不純物や欠陥は極微量であっても母体の物理的性質や化学的性質に影響を及ぼすことが多々あるため、できるだけ排除しなければならない場合もある一方、積極的に取り込んで機能性を発現させたり活性化させたりしようとする場合もある。不純物や欠陥の定性的かつ定量的な分析・評価は物質科学の研究には決して欠かすことはできず、その手法の開拓や高度化が現在に至るまで継続して行われている。

結晶中に含まれる不純物や欠陥の様子を詳しく知る場合、それらの周辺に局在した電子を直接プローブしてその状態を明らかにしようとする。その際には非接触分析を可能にする広い意味での光を利用するのが都合良く、電子が分布さえしていれば観察することができる。一方、物質中には実効的に負に帯電する格子位置が存在し、例えばカチオンの原子空孔がこれにあたる。その位置では広がった電子分布が十分に期待できないため、当然、電子をプローブしてもその様子を直接探ることが困難である。このよう

な場合には、電子の反粒子である陽電子が正電荷を持つので、これを利用すれば負に帯電する格子位置に関する豊富な情報を得ることができる。陽電子を用いた分光法は陽電子消滅分光法と呼ばれ、金属や半導体、ガラス中における原子空孔等の格子欠陥の可視化に威力を発揮する<sup>1,2)</sup>。この方法では、陽電子がトラップされた格子欠陥の環境場に依存してその消滅に至る間の運動量や寿命が変化することを利用して、サブナノメートルサイズの単原子空孔からナノメートルサイズの比較的大きな空孔クラスターまで非破壊かつ高感度で調べることができる。その結果から欠陥の格子位置を解き明かしたり、その濃度を見積もったりすることもできる。陽電子消滅分光の実験では  $^{22}\text{Na}$  などの放射性同位元素や加速器により生成された陽電子ビームが用いられている。一方、我々はこの数年来、分子科学研究所極端紫外光研究施設 UVSOR-III のビームライン 1U において、超短パルスガンマ線を物質に照射して陽電子消滅寿命スペクトルを得るガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光法 (Gamma-induced Positron Lifetime Spectroscopy; GiPALS)<sup>3)</sup>を開発してきた。この方法では、超短パルスレーザーと電子ビームを垂直90度衝突させて逆トムソン散乱によって発生した超短パルスガンマ線を用いる。指向性が高くバックグラウンドの低いガンマ線を用いて試料内部に陽電子を生成するため、極微量な原子空孔由来の弱い

信号を高精度で調べることができる。

この記事では、ガーネットシンチレータである  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (GAGG:Ce) 結晶に含まれる空孔型欠陥を GiPALS 実験で調べた結果を報告する<sup>4)</sup>。まず、GAGG:Ce 結晶で GiPALS 実験を行った研究の背景を述べる。次に、GiPALS システムの概要を説明する。GiPALS 実験の測定結果と解析結果を示し、先行研究との比較を通じて GAGG:Ce 結晶における空孔型欠陥を考察する。シンチレータ特性を改善するために様々な元素の共賦活が検討されており、GAGG:Ce 結晶では Mg の共賦活が有効であった。その原因を GiPALS 実験の結果から探り空孔型欠陥との相関を明らかにする。最後に、この記事を振り返って内容を要約するとともに、新たなガンマ線誘起陽電子消滅分光の研究開発について簡単にふれる。

## 2. 研究の背景

GAGG:Ce 結晶で行った GiPALS 実験の測定結果を示す前に、GiPALS 実験を行うに至った研究の背景をここで述べる。シンチレータは目に見えない放射線を目に見える可視光に転換する物質の総称である<sup>5)</sup>。GAGG:Ce は近年開発されたシンチレータ結晶の中でも特に発光量が高いことで知られる優れた物質である<sup>6)</sup>。シンチレータ結晶には短い寿命の蛍光を持つものが好まれる。しかし、母体結晶には必然的に格子欠陥が含まれるため、光で作られた伝導電子や価電子正孔がその格子欠陥に捕獲 (トラップ) され発光に至るまでに時間を要し、その結果として寿命の長い燐光が現れる。この燐光を抑制することが特性改善への鍵であり、低温育成<sup>7)</sup>、雰囲気制御<sup>8)</sup>や共賦活<sup>9)</sup>など様々な方法が検討されている。一方、トラップとして働く格子欠陥の正体を解き明かすことも有効な抑制方法を検討する上では有用である。GAGG:Ce 結晶の場合、励起電子が母体の格子欠陥によって捕獲されることが燐光を引き起こす要因であり、このトラップの正体をめぐって国内外の研究者が研究を行ってきた<sup>10-18)</sup>。

母体の GAGG 結晶はガーネット (石榴石) の一種であり、様々な光学物質に利用される重要な物質群の一つである。ガーネットは空間群  $Ia-3d$  の立方晶系に属する。その模式図を Fig. 1 に示す。ワイコフ位置  $24c$ ,  $24d$ ,  $16a$  に 3 つのカチオン位置が存在し、それぞれ 8 個、4 個、6 個の酸素原子によって配位される。分光実験や理論計算によって、 $24c$  サイトを占める原子と  $16a$  サイトを占める原子が置き換わったアンチサイト原子が最も安定な欠陥であることが明らかにされており<sup>19-21)</sup>、こうしたアンチサイト欠陥は非化学量論組成においてより多く導入される。ガーネットシンチレータの燐光を生じさせる格子欠陥として、アンチサイト欠陥は最も有力な候補であり、このアンチサイト欠陥が励起電子を捕獲する電子捕獲中心であると考えられている<sup>22)</sup>。

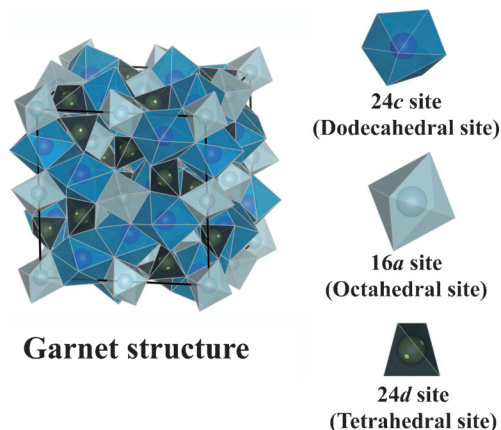
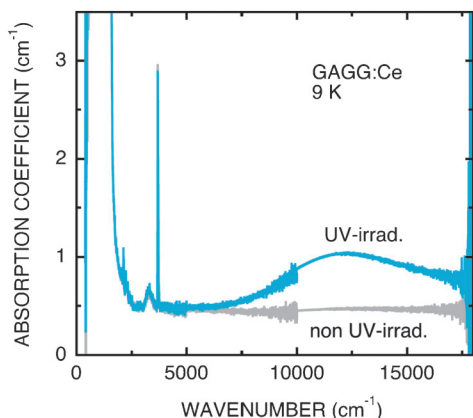


Fig. 1 (Color online) Schematic diagram of garnet crystal structure, and local structures of cations at Wyckoff positions of  $24c$ ,  $24d$ , and  $16a$ .

蛍光と燐光は互いに出現する時間領域が異なるため、発光を時間分解して調べることで蛍光と燐光の素過程を区別して知ることができる。燐光を時間分解して抽出し温度依存性についてトラップを介した発光の現象論モデルに従って解析したところ、燐光に関与する電子捕獲中心のトラップ深さが約  $0.25\text{ eV}$  であることが判明した<sup>10,11)</sup>。見積もられたトラップ深さがトラップ準位から伝導帯への熱励起によるとすれば、中赤外域の光子を用いて励起すれば捕獲電子をトラップ準位から放出することが可能である。この吸収は電荷移動遷移によって起こるため、比較的光子密度の高い中赤外光源が必要であり、この目的には中赤外域の自由電子レーザーが合致する。自由電子レーザーを用いたポンププローブ分光によってトラップ準位から上準位へと遷移する捕獲電子の吸収過程を輝尽発光をモニタして調べたところ、約  $0.31\text{ eV}$  から吸収が起こることを見出した<sup>18)</sup>。2 つの実験結果はよく一致しており、GAGG:Ce 結晶では伝導帯直下に浅い電子捕獲中心のトラップ準位が存在することが明らかとなった。

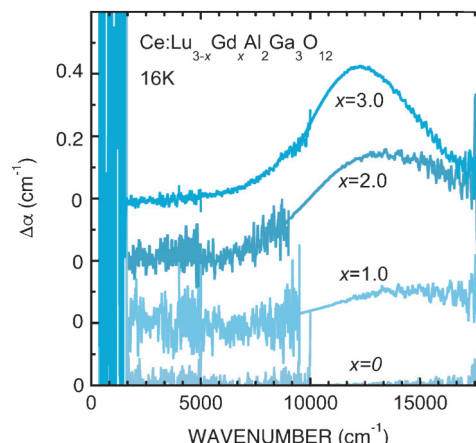
既に述べたように、ガーネットの浅い電子捕獲中心にはアンチサイト欠陥が関与すると考えられている。GAGG:Ce 結晶の場合、アンチサイト欠陥は  $16a$  サイトを占める Gd である。GAGG の伝導帯底部には Gd の  $5d$  軌道が存在し、この  $5d$  軌道が結晶場やスピン軌道相互作用の影響を受けて副準位に分裂しそのうちのひとつがトラップ準位を形成すると予想される。 $5d$  軌道内遷移は禁制遷移であり弱い吸収帯が赤外領域に観測されると期待される。そこで、紫外光で Ce の  $4f$  電子をイオン化して伝導電子を作り、その伝導電子がトラップ準位に捕獲される際に観測される吸収スペクトルの変化を低温において測定した<sup>16)</sup>。Fig. 2 には GAGG:Ce 結晶における紫外光未照射/照射時における吸収帯の変化を示す。実験データは試料温度  $9\text{ K}$  で得られた。紫外光照射によって約  $12000\text{ cm}^{-1}$  に幅広い吸収帯が現れる。なお、 $3650\text{ cm}^{-1}$  に現れる鋭い吸収線は



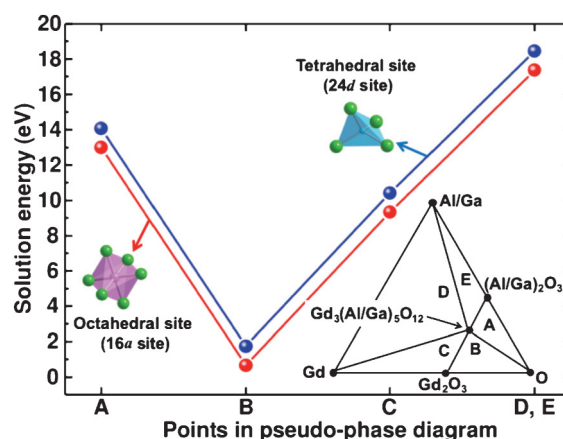
**Fig. 2** Absorption spectra of a GAGG : Ce crystal measured at 9 K under UV irradiation and non-UV irradiation. (Reproduced with permission from Appl. Phys. Express **9**, 072602 (2016). Copyright (2016) The Japan Society of Applied Physics.)

Ce の  $4f$  軌道内遷移に対応し、 $2500\text{ cm}^{-1}$  よりも低波数側に現れる強い吸収帯は GAGG 結晶のレストストラーレン反射である。 $12000\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯の消失は熱発光の出現とよく対応しており、この吸収帯が浅い電子捕獲中心に起因することを示す。 $12000\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯の振動子強度をスマクラの式<sup>23)</sup>を用いて見積もった結果、その値は  $1 \times 10^{-4}$  であった。これは遷移金属イオン等の  $d$  軌道内遷移の振動子強度とほぼ等しく、捕獲電子が Gd の  $5d$  軌道に存在することを示唆する。つまり、電子捕獲中心が Gd からなることを裏付ける。より確かな証拠を得るために  $\text{Lu}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$  混晶を育成して紫外光未照射/照射時における吸収スペクトルの変化を調べた<sup>24)</sup>。その結果を **Fig. 3** に示す。 $x=0$  において吸収帯は観測されないが、 $x$  が大きくなるにつれて  $12000\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯が次第に強くなる。この事実から Gd が浅い電子捕獲中心の構成要素であることは明らかである。

$12000\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯は還元雰囲気での高温アニールによって強められた。一般に酸化物結晶を還元雰囲気での高温アニールすると酸素空孔が導入されるので、酸素空孔もまた浅い電子捕獲中心を安定化させる構成要素と考えられる。励起電子を捕獲した酸素空孔は深い電子捕獲中心を形成するので、 $12000\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯のような浅い電子捕獲中心を形成しない。この事実から判断すると、GAGG : Ce 結晶における酸素空孔の一部は励起電子を捕獲することなく実効的に二価に帯電する。では、何故二価に帯電した酸素空孔が導入されるのだろうか？  $16a$  サイトを占める Gd アンチサイト欠陥の安定性を調べるために密度汎関数理論に基づく電子状態計算を行い、 $16a$  サイトおよび  $24d$  サイトを占めた Gd アンチサイト欠陥の固溶エネルギーを複数の組成条件 A-E に分けて見積もった<sup>24)</sup>。その結果を **Fig. 4** に示す。図中には Gd-Al/Ga-O 系化合物の相図を挿入し複数の組成条件を領域 A-E で示した。 $\text{Gd}_3(\text{Al}/\text{Ga})_5\text{O}_{12}$



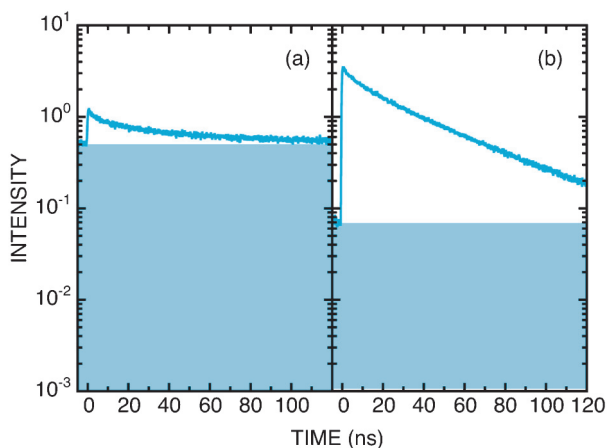
**Fig. 3** UV-induced absorption spectra of  $\text{Lu}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  crystals at 16 K. The data were obtained by subtracting unirradiated spectra from UV-irradiated spectra. The photon energy of the UV-light was  $3.31\text{ eV}$ . (Reproduced from Appl. Phys. Lett. **113**, 041906 (2018), with the permission of AIP publishing.)



**Fig. 4** (Color online) Solution energies for Gd solved for  $16a$  and  $24d$  Wyckoff positions in GAGG crystal. The inset shows a schematic phase diagram of the Gd-Al/Ga-O system. The solution energies were calculated under thermodynamic conditions of A-E in the phase diagram. (Reproduced from Appl. Phys. Lett. **113**, 041906 (2018), with the permission of AIP publishing.)

で示した点が GAGG の化学量論組成に対応する。GAGG において Gd や Al/Ga が不足する場合、それらの非化学量論組成はそれぞれ領域 A と領域 B に対応する。計算方法の詳細をここでは述べないが、固溶エネルギーを比較すると Gd アンチサイト欠陥には二つの特徴がある。一つは  $24d$  サイトよりも  $16a$  サイトを好むということである。もう一つは Al/Ga が不足した場合に最も安定であるということである。これらの計算結果から、浅い電子捕獲中心が形成されるのは Al/Ga が不足したためであると考えられ、Al/Ga の原子空孔を可能な限り減らすことで GAGG : Ce 結晶の特性改善への道が開かれると期待される。そのため





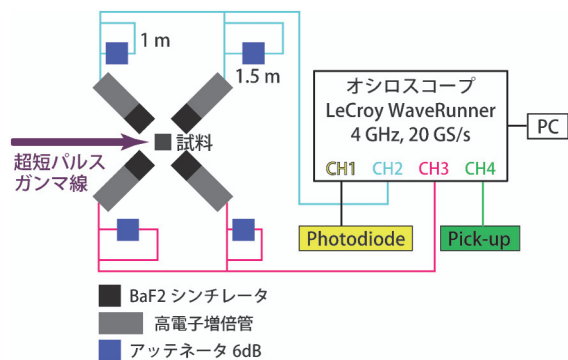
**Fig. 5** Decay curves of Ce 5d-4f luminescence for (a) GAGG:Ce and (b) GAGG:Ce, Mg crystals, measured at 300 K under pulsed excitation with 175 nm photons. The shading indicates the pile-up component, which is caused by the accumulation of phosphorescence persisting over the 177.6 ns pulse interval. (Reproduced with permission from Appl. Phys. Express 13, 085505 (2020). Copyright (2020) The Japan Society of Applied Physics.)

には、GAGG:Ce結晶においてAl/Gaの原子空孔が存在するかどうかを確かめなければならない。

発光中心であるCeをドーブするには還元雰囲気が必要である一方、還元雰囲気では原料のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分解溶解する。そのため、融液成長を採用する限り良質の結晶を育成することは容易ではない。一方、アルカリ土類金属等のカチオンの共賦活が浅い電子捕獲中心の形成を抑えることが明らかにされた<sup>9)</sup>。Fig. 5にはGAGG:Ce結晶とGAGG:Ce, Mg結晶におけるCe発光の発光減衰曲線<sup>4)</sup>を示す。Mgを共賦活すると、燐光に起因するいわゆるパイルアップ成分が減少する。何故Mgを共賦活すると浅い電子捕獲中心の形成が抑制されるのか、この問いに対する答えを導き出せば、GAGG結晶の性能を極限まで高めるための有効な方策を見出すことができる。

### 3. GiPALS システムの概要

GiPALS 実験システムはUVSOR-IIIのビームライン1Uにおいて開発した。実験に用いた超短パルスガンマ線は、750 MeV電子ビームと800 nmレーザーの90度衝突逆トムソン散乱によって発生させた<sup>3)</sup>。レーザーの平均パワーは1.5 W、繰返し1 kHz、パルス幅1.8 ps (FWHM)であった。ガンマ線の最大エネルギーは6.6 MeV、パルス幅は計算値で5 ps (FWHM)、光子数は $\sim 10^4$  photons/secであった。そのガンマ線が試料に入射すると対生成と呼ばれる現象によって電子と陽電子が発生する。発生した陽電子は、試料内部で熱化して直ちに電子と対消滅したり、欠陥にトラップされた後に電子と対消滅したりする。この際、2本の消滅ガンマ線を180度方向に放出する。陽



**Fig. 6** (Color online) Schematic illustration of GiPALS experiment.

電子が消滅するまでの時間は周囲の電子密度に依存するため、電子密度の低い欠陥にトラップされると陽電子の寿命は長くなる。したがって、陽電子の寿命を測定することで、欠陥の種類、大きさや濃度を非破壊で分析できる。試料からは消滅ガンマ線だけでなく、コンプトン散乱ガンマ線も発生する。シグナルノイズ比を高くするために、試料を挟んで対向する位置に2本の検出器を配置して消滅ガンマ線のコインシデンス測定を行った。

Fig. 6にGiPALSシステムの概要を示す。陽電子の寿命スペクトルを測定するためには、基準信号と消滅ガンマ線発生時間差を測定する必要がある。そのために、基準信号は電子ビームとの衝突点近傍に設置したフォトダイオードの出力とし、消滅ガンマ線の信号は高速時間応答のBaF<sub>2</sub>と光電子増倍管を組み合わせた検出器の出力とした。検出器出力の測定とデータ解析はデジタルオシロスコープとパソコンを用いて行った。フォトダイオードをCH1、光電子増倍管をCH2とCH3に接続し、また、電子ビームとレーザーのタイミング調整のために電子蓄積リングの一部に取り付けてあるピックアップ電極の出力をCH4に接続した。超短パルスガンマ線によって発生する消滅ガンマ線のコインシデンス測定を行うには、CH1~3の3チャンネル同時に出力があったイベントだけをトリガーする。そのために、オシロスコープのトリガー機能の一つであるQualifiedトリガーを使用し、AトリガーをCH1、BトリガーをパターンとしてCH2と3の信号が同時に出力されたときにトリガーをかけてCH1からCH3の波形データを保存した。Fig. 6に示すように、消滅ガンマ線の計数率を上げるために2組計4本のBaF<sub>2</sub>検出器を使用している。2本のBaF<sub>2</sub>検出器の出力が同一のチャンネルに接続されているため、そのまま接続しただけではどちらの検出器からの出力なのかを判別することはできない。そこで、光電子増倍管の出力端子にループケーブルとアッテネータを取り付け、ループの長さ(1 mまたは1.5 m)によって生じる遅延時間の違いから検出器を識別している<sup>25)</sup>。陽電子消滅寿命スペクトルを計算する際には、

自作のプログラムを用いてフォトダイオードと BaF<sub>2</sub> 検出器の出力の最大値に対して30%の電圧値と交差する時間差分布を計算した。

#### 4. GiPALS 実験の結果

GAGG:Ce 結晶において解決すべき問いは、(i) Al/Ga の原子空孔が存在するかどうか、(ii) Mg の共賦活が Al/Ga の原子空孔を抑制するかどうか、であった。ここでは、2つの問いに答えるべく行ってきた GiPALS 実験の測定結果と解析結果を示す。GiPALS 実験に用いた GAGG 結晶、GAGG:Ce 結晶および GAGG:Ce, Mg 結晶の写真を Fig. 7 に示す。密度とサイズの大きい試料ほど対生成による陽電子の生成確率が上がるため、GiPALS 実験に用いる試料は密度とサイズが共に大きい条件を満たすものが望ましい。そのため、結晶サイズが10×10×10 mm<sup>3</sup>のものを使用した。結晶に含まれる Ce 濃度は0.3 at%であり、Mg 濃度は0.05 at%であった。Fig. 8 には GAGG 結晶、GAGG:Ce 結晶および GAGG:Ce, Mg 結晶の GiPALS スペクトルを示す。測定は室温で行った。ここで示す GiPALS スペクトルは5時間にわたって対消滅ガンマ線の信号を蓄積して得られた。図中の青丸が測定データである。一般に陽電子消滅寿命分光スペクトル  $N(t)$  は次のように指数減衰関数の和で表される<sup>1)</sup>。

$$N(t) = \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

ここで、 $I_i$  と  $\tau_i$  はそれぞれ  $i$  番目成分の強度と消滅寿命を示す。破線で示すように3つの結晶の GiPALS スペクトル

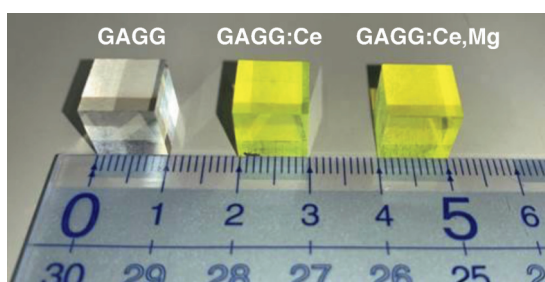


Fig. 7 (Color online) Photographs of GAGG, GAGG:Ce, and GAGG:Ce, Mg crystals.

は2つの指数減衰成分からなる。実線で示すように、その和は測定データとよく一致する。解析して得られた  $I_i$  と  $\tau_i$  の値を Table 1 に示す。ここで、 $I_i$  は全強度で規格化した相対強度比に換算して示した。第一成分と第二成分は異なる寿命を持ち、異なる状態での陽電子消滅成分に対応づけられる。トラップのない結晶中では陽電子はバルク状態でのみ消滅する。2つの成分の出現は結晶中に負に帯電した欠陥状態が存在することを示す。負に帯電した欠陥状態は陽電子に対しては引力的である一方、電子に対しては斥力的である。その位置での陽電子消滅確率はバルク状態でのそれに比べて低くなるので、その逆数で与えられる陽電子消滅寿命はバルク状態よりも欠陥状態において長くなる。上記の考察から、第一成分と第二成分はそれぞれバルク状態と欠陥状態での陽電子消滅に起因すると考えられる。

バルク状態での陽電子消滅は欠陥状態での陽電子の捕獲

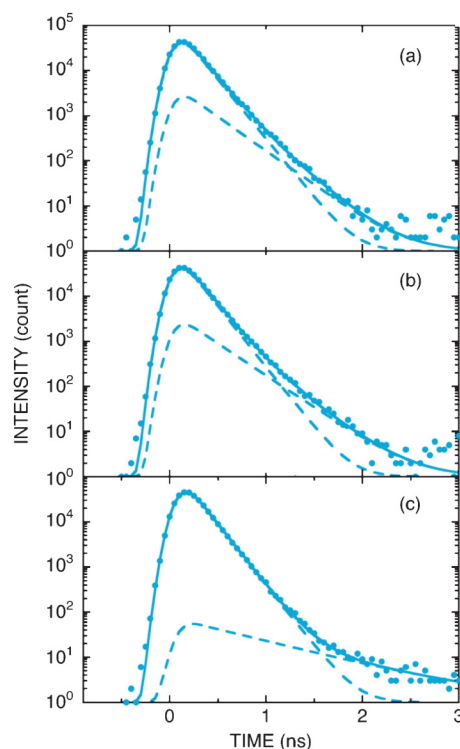


Fig. 8 (Color online) GiPALS spectra at 300 K of (a) GAGG, (b) GAGG:Ce, and (c) GAGG:Ce, Mg crystals, acquired with ultrashort gamma-ray pulses. (Reproduced with permission from Appl. Phys. Express 13, 085505 (2020). Copyright (2020) The Japan Society of Applied Physics.)

Table 1 Lifetimes  $\tau_i$ , relative intensities  $I_i$ , bulk lifetimes  $\tau_B$ , and positron trapping rate  $\kappa$  for GiAPLS spectra of GAGG, GAGG:Ce, and GAGG:Ce,Mg crystals.

	$\tau_1$ (ps)	$I_1$ (%)	$\tau_2$ (ps)	$I_2$ (%)	$\tau_B$ (ps)	$\kappa$ (s <sup>-1</sup> )
GAGG	165.1 ± 1.9	92.0 ± 4.3	286 ± 20	8.0 ± 4.3	171 ± 9	(2.0 ± 1.2) × 10 <sup>8</sup>
GAGG:Ce	161.1 ± 1.5	92.4 ± 3.7	304 ± 19	7.6 ± 3.7	167 ± 7	(2.2 ± 1.1) × 10 <sup>8</sup>
GAGG:Ce,Mg	161.0 ± 0.3	99.7 ± 0.2	806 ± 32	0.3 ± 0.2	161 ± 3	(1.5 ± 1.5) × 10 <sup>7</sup>

と競合するため、第一成分の消滅寿命は欠陥での捕獲のないバルク状態での消滅寿命  $\tau_B$  とは異なる。 $\tau_B$  と欠陥状態での陽電子捕獲確率  $k$  は次の式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$\tau_B = \left( \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1}$$
$$\kappa = \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{1}{\tau_B} - \frac{1}{\tau_2} \right)$$

$\tau_B$  と  $\kappa$  の値は **Table 1** に示した。 $\tau_B$  の値は 3 つの結晶において不確かさの範囲内で一致しており、測定と解析の結果が正しいことを裏付ける。GAGG 結晶と GAGG : Ce 結晶では  $\kappa$  の値がほぼ一致し、Ce の賦活が陽電子を捕獲する欠陥を生成しないことを示す。Ce が四価として結晶中の三価の Gd あるいは Al/Ga 位置を占めるなら、電荷補償のために陽電子を捕獲するような負に帯電した欠陥が結晶中に導入される。 $\kappa$  の値を比べる限り、この可能性は小さい。四価の状態を取る Ce は無視できると考えられ、このことは GAGG : Ce 結晶の XANES 実験の測定結果とよく一致する<sup>15)</sup>。従って、GiPALS 実験で観測された GAGG 結晶と GAGG:Ce 結晶の欠陥状態は元来 GAGG 結晶に存在する欠陥であると考えられる。

GAGG 結晶と同じガーネットである  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) 結晶では、密度汎関数理論に基づく理論計算によって陽電子消滅寿命が見積もられている<sup>26)</sup>。その結果と本研究の結果を比較することは主要な空孔型欠陥を知る上で意味がある。ここでは陽電子消滅寿命の比較に基づいて GAGG 結晶における欠陥状態の起源を考察する。YAG 結晶において Al 空孔と Al-O 空孔対での陽電子消滅寿命はそれぞれ約 277 ps と約 288 ps であると計算された。GAGG 結晶と GAGG : Ce 結晶の第二成分は Al-O 空孔対での陽電子消滅寿命に近く、これらの結晶では Al/Ga-O 空孔対が主な陽電子消滅サイトであることを示す。前節で述べた我々の予想を裏付ける結果であり、Al/Ga-O 空孔対の導入が浅い電子捕獲中心を形成する引き金となっていることを示す重要な証拠である。現在は、より正確な裏付けを取るために、GAGG 結晶のバルク状態と欠陥状態での陽電子消滅寿命の理論計算を進めている。暫定的ではあるが、バルク状態での陽電子消滅寿命の値として 167 ps が得られており三つの結晶でのバルク寿命の解析値とよく一致する。

本研究の目的の一つであった Al/Ga 空孔の存在を明らかにできたので、もう一つの目的である Mg の共賦活効果を解き明かそう。**Table 1** を見ると、GAGG : Ce 結晶と比べて GAGG : Ce, Mg 結晶では第二成分の相対強度比が小さい。GAGG 結晶の第二成分は Al/Ga-O 空孔対に由来するので、Mg の共賦活には Al/Ga-O 空孔対を減らす働きがあるのは明らかである。このために、浅い電子捕獲中心を抑制でき、燐光成分を弱めることができると考えられる。ここで述べた結果は最も単純な不純物の共賦活によ

って結晶全体の特性改善を実現できた事例であり、極微量欠陥の分析に威力を発揮する GiPALS 実験が重要な役割を果たした研究成果である。一方、Mg が GAGG 結晶中のどこに潜むのか、この点に関する明確な解は未だ得られていない。Mg は軽元素であり極微量な不純物であるため、その状態分析は非常に困難である。Mg の占有位置を解く鍵は陽電子消滅寿命にある。**Table 1** を見ると GAGG : Ce 結晶と比べて GAGG : Ce, Mg 結晶では第二成分の陽電子消滅寿命が長い。陽電子消滅寿命は空孔サイズに依存し、空孔サイズが大きくなると消滅寿命も長くなることが知られている<sup>1)</sup>。Mg が Al/Ga 空孔を占める場合、電荷補償体として導入される酸素空孔は減らされて浅い電子捕獲中心も減らされると予想される。一方、寿命の変化はより大きな空孔クラスターの形成を示唆しており、単純なモデルでは説明できない。Mg を賦活した GaN で見いだされているような Mg 凝集体が取り囲む空孔クラスターが形成されている可能性がある<sup>27-29)</sup>。このような大きなサイズの空孔型欠陥が実際に存在するかどうか、原子分解能を有する透過型電子顕微鏡で観察して確かめる必要がある。

## 5. まとめ

GiPALS 実験によって調べた GAGG : Ce 結晶の空孔型欠陥に関する研究成果を報告した。GAGG : Ce 結晶のシンチレーション特性の低下は結晶育成時に導入される Al/Ga-O 空孔対に起因した。また、Mg の共賦活によって Al/Ga-O 空孔対が抑えられることを明らかにし、シンチレータの特性改善に有効な手段であることを見出した。

本研究では、GiPALS によるシンチレータの測定結果を報告したが、金属材料や高分子材料、液体も GiPALS の測定対象となる。密度の大きい試料ほど短時間で測定が完了するが、密度の低い試料は測定時間が長くなるため、今後は測定時間を短くする技術開発に取り組む。具体的には、検出器の数を増やす事とガンマ線強度を上げる事である。検出器の数については現時点では合計 8 個の検出器を使用することで計数率は 4 個の検出器を使用する場合と比べて、約 1.4 倍向上している。また、ガンマ線の強度については、2021 年度初めに電子蓄積リングへのレーザー導入ポートを新しくすることで、10 倍以上のガンマ線強度向上が見込まれる。計数率が向上することで、1~2 時間で測定が完了するようになり、分析ツールとして本格的な運用が可能になるであろう。将来は 100 W 級の高出力ファイバーレーザーを導入することで、さらに短時間で測定が完了することも可能であると考えている。現在、共同利用課題を積極的に受け入れており、GiPALS 実験を希望される方は是非ご連絡いただきたい。

GiPALS 実験では消滅寿命に基づいて空孔型欠陥の様子を探ろうとするが、有効な情報を得るには他の実験や理論計算の手助けを必要とする。これに対して、ガンマ線誘起



陽電子寿命運動量相関 (Gamma-induced Age Momentum Correlation; GiAMOC) 実験は寿命と運動量に基づいて空孔型欠陥の様子を探ることが可能であり、陽電子消滅サイトに関する情報を直接引き出すことができる。サブナノメートルからナノメートルにわたるサイズ分布を持つ極微量の空孔型欠陥を探るのに GiAMOC 実験は他の追随を許さない画期的な実験方法である。現在 GiAMOC システムの実現に向けた要素技術開発を進めており、近い将来多くの研究者が利用可能となる。

本研究では、赤外線から真空紫外線、さらにガンマ線に至る幅広いエネルギー領域にわたる光ビームを利用して一定の研究成果をあげることができた。特筆すべきは、これらの成果の大部分が小型放射光リング UVSOR-III を使って通常のユーザー利用によって得られた点にある。幅広いエネルギー範囲の光を利用できるのは放射光の強みであるが、その放射光とガンマ線を相補的に利用した研究が一つの施設で可能になったことで、物質・材料の研究開発をよりいっそう推進できると期待される。

#### 謝辞

本研究では、東京工業大学科学技術創生研究院の渡邊真太博士、東北大学未来科学技術共同研究センターの鎌田圭准教授、山形大学の藤森公佑氏および大西彰正教授、日本原子力研究開発機構の平出哲也研究主幹、早稲田大学理工学術院総合研究所の小林慶規客員上級研究員との共同研究として行われた。実験は分子科学研究所 UVSOR-III で行った。GiPALS 実験を行うにあたって、東京学芸大学の佐藤公法教授、名古屋大学シンクロトロン光研究センターの保坂将人准教授、分子科学研究所メゾスコピック計測研究センターの岡野泰彬博士、分子科学研究所 UVSOR-III の山崎純一郎氏にはお世話になった。ここに深く御礼申しあげる。本研究は分子科学研究所共同利用研究 (18-207, 19-209) および科研費 (19K04997) の助成により行われた。なお、BL1U と付随するレーザーシステムは文部科学省量子ビーム基盤技術開発プログラムの補助を得て整備された。関係各位には謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner: *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies* (Springer, Berlin, 2010).
- 2) 兵頭俊夫: *放射光* **11**, 11 (1998).
- 3) Y. Taira, H. Toyokawa, R. Kuroda, N. Yamamoto, M. Adachi, S. Tanaka and M. Katoh: *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 053305 (2013).
- 4) K. Fujimori, M. Kitaura, Y. Taira, M. Fujimoto, H. Zen, S. Watanabe, K. Kamada, Y. Okano, M. Katoh, M. Hosaka, J. Yamazaki, T. Hirade, Y. Kobayashi and A. Ohnishi: *Appl. Phys. Express* **13**, 085505 (2020).
- 5) P. A. Rodnyi: *Physical Processes in Inorganic Scintillators* (CRC Press, New York, 1997).
- 6) K. Kamada, T. Yanagada, T. Endo, K. Tsutsumi, Y. Usuki, M. Nikl, Y. Fujimoto, A. Fukabori and A. Yoshikawa: *J. Cryst. Growth* **352**, 88 (2012).
- 7) Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, O. Sidletskiy, A. Fedorov, P. Bilski and A. Twardak: *Phys. Status Solidi RRL* **9**, 489 (2015).
- 8) A. Suzuki, S. Kurosawa, J. Pejchal, V. Babin, Y. Fujimoto, A. Yamaji, M. Seki, Y. Futami, Y. Yokota, K. Yubuta, T. Shishido, M. Kikuchi, M. Nikl and A. Yoshikawa: *Phys. Status Solidi (c)* **9**, 2251 (2012).
- 9) K. Kamada, M. Nikl, S. Kurosawa, A. Beitlerova, A. Nagura, Y. Shoji, J. Pejchal, Y. Ohashi, Y. Yokota and A. Yoshikawa: *Opt. Mater.* **41**, 63 (2015).
- 10) M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, A. Ohnishi and M. Sasaki: *J. Appl. Phys.* **115**, 083517 (2014).
- 11) A. Satoh, M. Kitaura, K. Kamada, A. Ohnishi, M. Sasaki and K. Hara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FK01 (2014).
- 12) K. Brylew, W. Drozdowski, A. J. Wojtowicz, K. Kamada and A. Yoshikawa: *J. Lumin.* **154**, 452 (2014).
- 13) W. Drozdowski, K. Brylew, M. E. Witkowski, A. J. Wojtowicz, P. Solarz, K. Kamada and A. Yoshikawa: *Opt. Mater.* **36**, 1665 (2014).
- 14) E. Mihokova, K. Vavru, K. Kamada, V. Babin, A. Yoshikawa and M. Nikl: *Rad. Meas.* **56**, 98 (2013).
- 15) M. Tyagi, F. Meng, M. Koschan, S. B. Donald, H. Routhfuss and C. L. Melcher: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 475302 (2013).
- 16) M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, J. Azuma, A. Ohnishi, A. Yamaji and K. Hara: *Appl. Phys. Express* **9**, 072602 (2016).
- 17) M. Kitaura, J. Azuma, M. Ishizaki, K. Kamada, S. Kurosawa, S. Watanabe, A. Ohnishi and K. Hara: *Appl. Phys. Lett.* **110**, 251101 (2017).
- 18) M. Kitaura, H. Zen, K. Kamada, S. Kurosawa, S. Watanabe, A. Ohnishi and K. Hara: *Appl. Phys. Lett.* **112**, 031112 (2018).
- 19) C. R. Stanek, K. J. McClellan, M. R. Levy and R. W. Grimes: *Phys. Status Solidi (b)* **243**, R75 (2006).
- 20) J. Dong and K. Lu: *Phys. Rev. B* **43**, 8808 (1991).
- 21) A. Lupei, V. Lupei, L. Lou and G. Boulon: *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, L35 (1993).
- 22) M. Nikl, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Vedda, Yu. Zorenko and K. Nejezchleb: *Phys. Status Solidi (b)* **242**, R119 (2005).
- 23) S. Balaji, A. K. Mandal and K. Annapurna: *Opt. Mater.* **34**, 1930 (2012).
- 24) M. Kitaura, S. Watanabe, K. Kamada, K. J. Kim, M. Yoshino, S. Kurosawa, T. Yagihashi, A. Ohnishi and K. Hara: *Appl. Phys. Lett.* **113**, 041906 (2018).
- 25) T. Hirade, H. Ando, K. Manabe and D. Ueda: *Nucl. Instrum. Method Phys. Res. A* **931**, 100 (2019).
- 26) A. G. Marinopoulos: *Eur. Phys. J. B* **92**, 242 (2019).
- 27) Z. Liiental-Weber, M. Benamara, J. Washburn, I. Grzegory and S. Porowski: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2370 (1999).
- 28) P. Vnnegues, M. Benaissa, B. Beaumont, E. Feltn, P. De Mierry, S. Daimasso, M. Leroux and P. Gibart: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 880 (2000).
- 29) F. Tuomisto, K. Saarinen, B. Lucznik, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, S. Porowski, P. R. Hageman and J. Likonen: *Appl. Phys. Lett.* **86**, 031915 (2005).

## 著者紹介



### 北浦 守

山形大学学術研究院（理学部主担当）教授

E-mail: kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

専門：光物性物理学，材料科学

#### 【略歴】

1997年福井大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。1997年福井工業高等専門学校講師，准教授，2009年山形大学理学部准教授，2015年より現職。



### 平 義隆

分子科学研究所 准教授

E-mail: yostaira@ims.ac.jp

専門：ビーム物理，放射線計測

#### 【略歴】

2013年名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻博士課程後期課程修了。博士（工学）。2013年産業技術総合研究所研究員，主任研究員，日本学術振興会海外特別研究員を経て，2020年より現職。



### 藤本将輝

分子科学研究所 助教

E-mail: mfmoto@ims.ac.jp

専門：放射光物理，自由電子レーザー

#### 【略歴】

2016年大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了。博士（理学）。2015年大阪大学産業科学研究所特任助教，2016年4月より現職。



### 加藤政博

広島大学放射光科学研究センター 教授  
自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設 特任教授

E-mail: mkatoh@hiroshima-u.ac.jp

専門：加速器科学，ビーム物理学，量子ビーム科学

#### 【略歴】

1986年東京大学大学院理学系研究科物理学専門課程中退。理学博士。1986年高エネルギー物理学研究所助手。2000年分子科学研究所助教授。2004年同教授。2019年より現職。2020年現在，名古屋大学シンクロトロン光研究センター客員教授，高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設客員教授。



### 全 炳俊

京都大学エネルギー理工学研究所 助教

E-mail: zen@iae.kyoto-u.ac.jp

専門：加速器科学，ビーム物理学，量子ビーム科学

#### 【略歴】

2009年京都大学エネルギー科学研究科エネルギー変換科学専攻博士課程修了。博士（エネルギー科学）。2009年自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設助教。2011年より現職。

# Visualization of vacancy-type defect complexes in garnet scintillator crystals by ultrashort gamma-ray induced positron annihilation lifetime spectroscopy

**Mamoru KITAURA**

Faculty of Science, Yamagata University, Yamagata 990-8560

**Yoshitaka TAIRA**

UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585

**Masaki FUJIMOTO**

UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585

**Masahiro KATOH**

Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-0046

**Heishun ZEN**

Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji 611-0011

**Abstract** Positron annihilation lifetime spectroscopy using ultra-short pulsed gamma-rays (Gamma-ray-induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; GiPALS) is an excellent method for accurately detecting very small amounts of vacancy-type defects in bulk crystals. We have revealed the presence of vacancy-type defects in a  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  (GAGG:Ce) scintillator crystal with garnet structure by GiPALS. Because such vacancy-type defects have been considered to be the origin of the occurrence of phosphorescence unnecessary for scintillators, this finding is an important clue to improve the scintillator properties of GAGG:Ce crystals.