

CsI:Na 結晶における 2 光子励起条件での Na 発光センターへのエネルギー移動過程

牛尾 紳之介、中山 正昭
大阪市立大学大学院工学研究科電子情報系専攻

Energy-transfer dynamics related to the Na-center luminescence by two-photon excitation in a CsI:Na crystal

Shinnosuke Ushio and Masaaki Nakayama
Department of Applied Physics, Osaka City University

We have investigated the energy-transfer dynamics related to the Na-related luminescence using two-photon excitation in a bulk CsI:Na crystal. Note that the Na-related luminescence is the dominant scintillation in CsI:Na. It is found that the decay time of the self-trapped-exciton (STE) luminescence of the host CsI becomes remarkably shorter at ~ 100 K, which correlates with an drastic decrease of the STE-luminescence intensity and a complementary increase of the Na-related-luminescence intensity. This indicates that the thermally-activated hopping motion causes the energy transfer from the host of CsI to the Na-luminescence center. Furthermore, an initial rise process of the decay profile of the Na-related luminescence is clearly observed. The rise time corresponds to the decay time of the STE luminescence in the temperature region above ~ 100 K. On the basis of the above results, we discuss the mechanism of the Na-related luminescence.

1. はじめに

本研究で対象とした CsI:Na は、CsI を母体として微量の NaI をドーピングした結晶である。CsI : Na は、(1)発光効率が非常に高い、(2)放射線に対する吸収係数が高い、(3)放射線損傷に強い等、シンチレータ材料として多くの優位点を備えており、すでに実用化されている。

CsI:Na の主発光バンドである Na 関連発光（以下、Na 発光と記述する）の発光機構については、Cs イオンサイトに置換した Na イオンに束縛された自己束縛励起子 (STE) による発光であるという、いわゆる、perturbed-STE モデルが提案されていた[1]。CsI:Na では、Na 発光強度が温度上昇に伴って増大することが知られている。一方、この perturbed-STE モデルでは、一般的に Na イオンと STE の結合エネルギーが小さいため、温度上昇によって STE と Na イオンが解離してしまい、発光強度は温度上昇に伴い減少するとい

う結果が予想される。具体例として、KI に NaI をドーピングした KI:Na の実験結果では、perturbed-STE の解離過程を反映して、100K 付近で発光強度が著しく低下する [2]。以上のことから、CsI:Na の Na 発光機構に関して、perturbed-STE モデルは妥当ではないと言える。

上記のことを前提として、我々は、Na 発光の発光機構について、CsI:Na 薄膜を対象とした研究によって、下記のモデルを提案した。図 1 に、CsI:Na 薄膜の室温における熱処理前と熱処理後のシンチレーションスペクトルを示す。破線が熱処理前、実線が熱処理後のスペクトルである。Na 発光が、熱処理によって顕著に活性化されていることが明らかである。図 2 に、これらの CsI:Na 薄膜の AFM 像を示す。熱処理前は平坦な薄膜であるのに対し、熱処理を施すことにより薄膜表面にナノ粒子が形成されていることが分かる。また、CsI-NaI 系の平衡相図より議論する

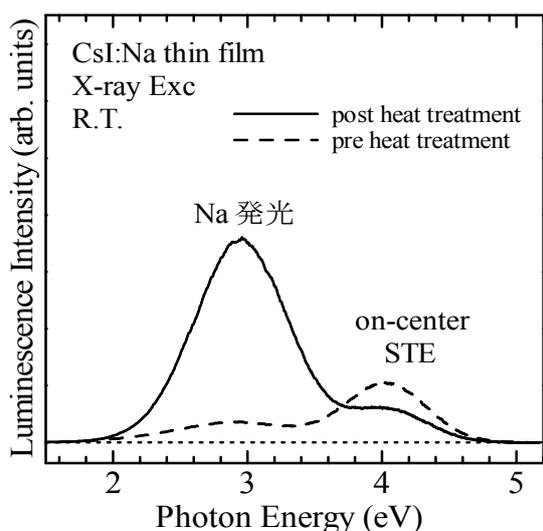


図1 CsI:Na 薄膜の Na 発光の熱処理効果

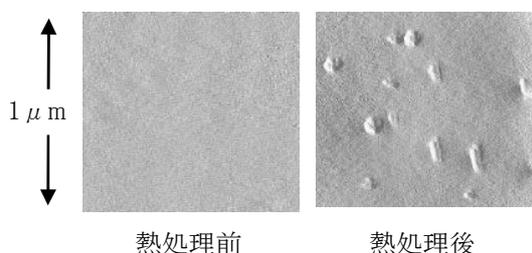


図2 CsI:Na薄膜の熱処理前後のAFM像

と、CsI と NaI は典型的な単純共晶系で、どのような比率で混ぜても混晶とならない[3]。以上より、CsI:Na では不純物である NaI が析出し、熱処理を施すことで凝集して NaI ナノ粒子が形成されると考えられる。このように、NaI ナノ粒子が形成されることで Na 発光が活性化されることから、CsI:Na の Na 発光は、この NaI ナノ粒子が発光の起源であり、CsI 母体中に生成された STE が NaI ナノ粒子 (Na 発光センター) に捕らえられて発光するという、NaI ナノ粒子発光モデルを提案した[4,5]。

本研究では、この NaI ナノ粒子モデルをベースとして、CsI:Na 結晶における Na 発光センターへの STE のエネルギー移動過程を明らかにすることを目的とした。バルク結晶を対象に、結晶表面の欠陥や不純物を無視でき、結晶内部の情報を得ることができる 2 光子励起法によって、

発光スペクトルと発光減衰プロファイルの温度依存性の測定を行った。

2. 試料と実験方法

測定試料は、NaI 仕込み濃度 0.5mol% の CsI:Na バルク結晶を用いた。2 光子励起発光測定については、励起光源にパルス YAG レーザーの第 3 高調波を用い、発光スペクトルはマルチチャンネル CCD で測定し、発光減衰プロファイルは時間相関単一光子計数法によって測定した。

3. 実験結果と考察

まず、室温において、シンチレーションスペクトルと 2 光子励起発光スペクトルを測定し比較した結果、この 2 つのスペクトルの Na 発光のスペクトル形状が一致した(図 3)。よって、X 線励起発光と 2 光子励起発光の Na 発光が同じ発光機構であるといえる。

図 4(a)は、2 光子励起発光スペクトルの温度依存性を示している。低温領域では、3.6eV 付近の off-center 型 STE に起因する発光が支配的であるが[6]、温度上昇に伴い、off-center 型 STE 発光強度は急激に弱くなり、相補的に、Na 発光強度が強くなっている。図 4(b)は、2 光子励起発光スペクトルにおける off-center 型 STE 発光バンドと、Na 発光バンドの積分発光強度の温度依存性であり、● が Na 発光、○ が off-center 型 STE 発光の積分発光強度を示している。80K を超えると、off-center 型 STE 発光の発光強度と、Na 発光の発光強

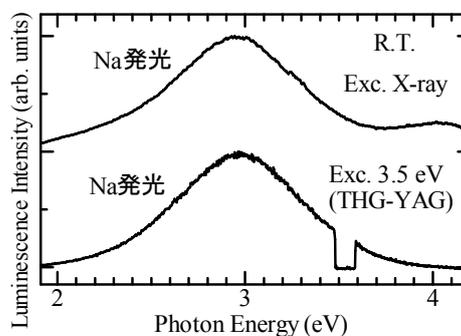


図3 シンチレーションスペクトルと 2 光子励起発光スペクトルの比較

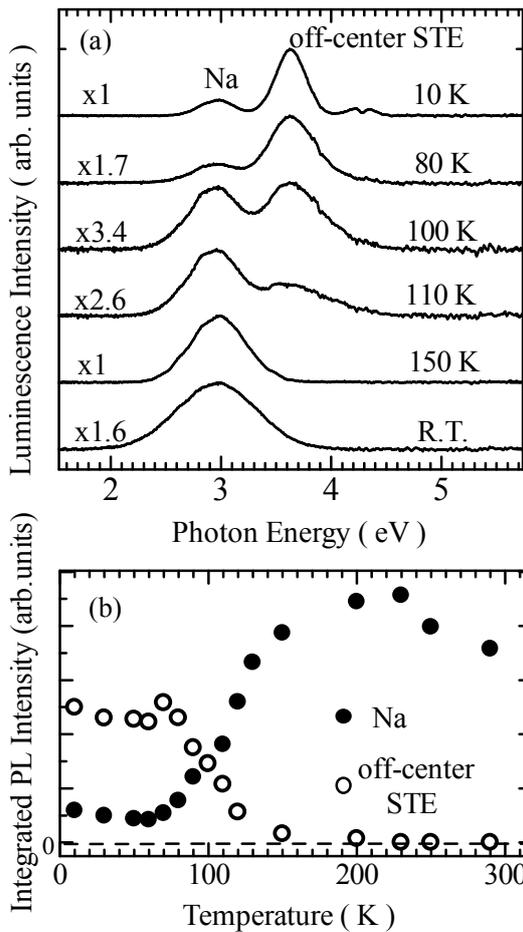


図 4 (a) 2 光子励起発光スペクトルの温度依存性の測定結果
(b) 2 光子励起発光スペクトルの Na 発光と off-center 型 STE 発光の積分発光強度の温度依存性

度が、相補的に変化している。この結果は、off-center 型 STE から Na 発光センターにエネルギー移動が生じていることを意味している。

次に、off-center 型 STE 発光の発光減衰プロファイルの観点から、Na 発光センターへのエネルギー移動過程を議論する。図 5 (a),(b) は、それぞれ off-center 型 STE 発光の発光減衰プロファイルと発光寿命の温度依存性を示している。80K 以上の温度領域において、温度上昇に伴い発光寿命が急激に速くなっていることが明らかである。これは、80 K 以上の温度領域で STE のホッピング運動が熱的に活性化

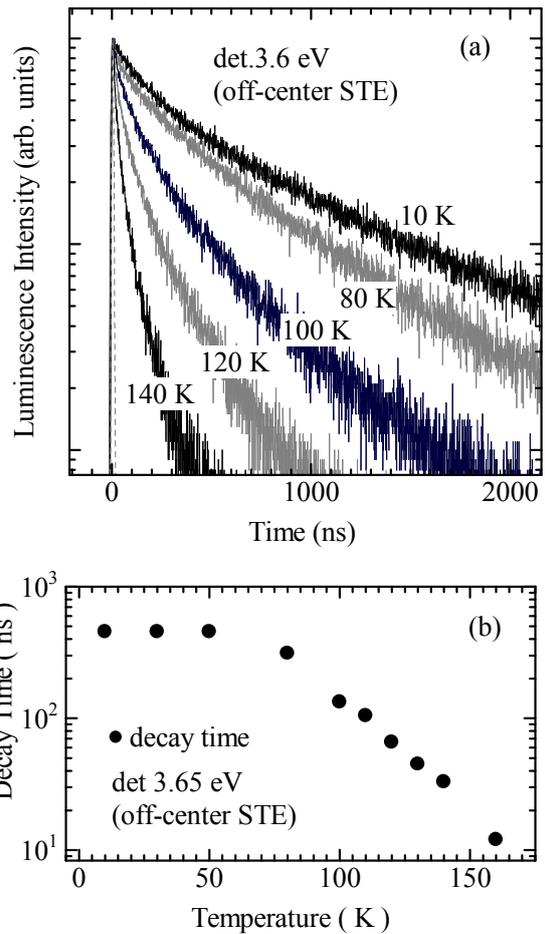


図 5 (a) off-center STE 発光の発光減衰プロファイルの温度依存性の測定結果
(b) off-center STE 発光の発光寿命

していることを意味している。

図 4 (b) で示した積分発光強度の温度プロットと図 5 (b) で示した off-center 型 STE の decay time を対比すると、off-center 型 STE と Na 発光の発光強度が相補的に入れ替わり始める温度領域と、CsI 母体中の STE のホッピング運動が活性化する温度領域が一致している。この結果は CsI 母体中の STE のホッピング運動によるエネルギー移動が Na 発光を支配していることを示すものである。

ここで、我々が前提とした NaI ナノ粒子モデルが正しいとすれば、STE のホッピング運動により生じるエネルギー移動過程が Na 発光の発光減衰プロファイルに現れるはずである。そこで最後に、Na 発光の発光減衰プロファイルから、エネ

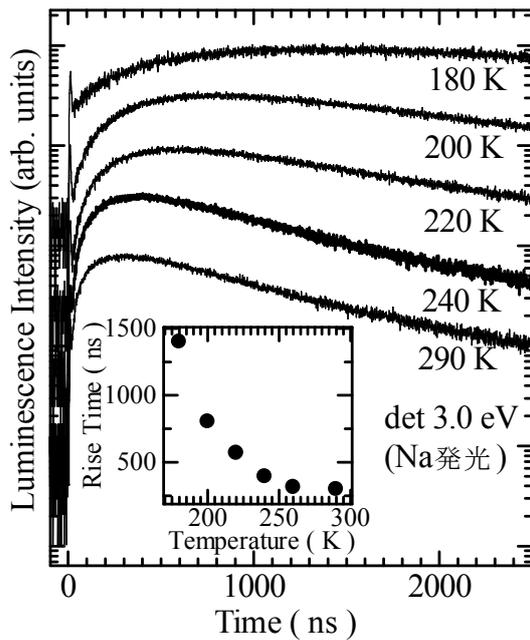


図 6 Na 発光に関する発光減衰プロファイルの温度依存性 挿入図は Na 発光の Rise Time の温度依存性

ルギー移動について議論する。

図 6 は Na 発光に関する発光減衰プロファイルの温度依存性を示している。off-center 型 STE の発光減衰プロファイルと異なり、発光の立ち上がりに明確な遅れが観測されている。このことは、Na 発光が光励起直後に生じるのではなく、母体からのエネルギー移動時間を反映していることを示唆している。このモデルに基づいて、次式にしたがって発光減衰プロファイルを解析する。

$$I(t) \propto -\exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{rise}}}\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (1)$$

ここで、 τ_{rise} は発光の立ち上がり時間、 τ_d は発光寿命を表している。図 6 の挿入図は、(1)式の基づく解析から求めた τ_{rise} の温度依存性を示している。図から、 τ_{rise} が温度上昇に伴って短くなっていることが分かる。この結果は、温度上昇に伴って、熱エネルギーによる STE のホッピング運動速度が速くなるため、Na 発光

センターへのエネルギー移動時間が短くなることを明示するものである。

4. まとめ

CsI:Na バルク結晶における Na 発光センターへのエネルギー移動過程を明らかにすることを目的に、結晶表面の効果が無視できる 2 光子励起発光特性に関する研究を行った。CsI:Na における発光スペクトルの温度依存性の測定から、off-center 型 STE 発光と Na 発光の発光強度が、約 80K を境として相補的に変化するという結果が得られた。尚、低温領域では STE 発光が、高温領域では Na 発光が支配的である。また、off-center 型 STE の発光減衰プロファイルの温度依存性から、上記の STE 発光と Na 発光の強度交代温度領域において、STE のホッピング運動が活性化することが明らかとなった。さらに、高温領域での Na 発光の発光減衰プロファイルには、立ち上がり時間が明確に存在し、STE のホッピング運動との相関が観測された。以上の一連の結果から、Na 発光の動的機構は、CsI 母体中に生成された STE がホッピング運動により Na 発光センター (NaI ナノ粒子) にエネルギー移動するというモデルで説明できる。

参考文献

- [1] A.K. Kayal, Y. Mori & J. Rossel: *phys. stat. sol. (b)* **110** (1982) 115
- [2] M. Ito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 1191
- [3] Sangster & Pelton, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 509 (1987)
- [4] M. Nakayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L263.
- [5] M. Nakayama *et al.*, *J. Lumin.* **112** (2005) 156.
- [6] H. Nishimura, M. Sakata, T. Tsujimoto, M. Nakayama: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 2167.