

氏 名 UY Mayrene Allam

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2447 号

学位授与の日付 2023 年 9 月 28 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Local structures and 5d→4f luminescence of Ce-doped
fluoride crystals for optoelectronic applications

論文審査委員 主 査 熊井 玲児
物質構造科学コース 教授
木村 正雄
物質構造科学コース 教授
丹羽 尉博
物質構造科学コース 助教
阿部 仁
物質構造科学コース 准教授
猿倉 信彦
大阪大学 レーザー科学研究所 教授
田淵 雅夫
名古屋大学 シンクロトン光研究センター 教授

Summary of Doctoral Thesis

Name in Full : UY Mayrene Allam

Title : Local structures and 5d→4f luminescence of Ce-doped fluoride crystals for optoelectronic applications

Cerium-doped fluoride crystals are by far the leading host material for tunable solid-state UV lasers as well as scintillators for the detection of fast events such as neutrons, alpha-rays, and X-rays owing to their wide transparency in the ultraviolet (UV) region and fast emission decay times. The specificity and tunability of the luminescence of Ce-doped fluoride crystals in the UV region were ascribed to the interconfigurational 4f→5d (5d→4f) transitions of the Ce ion. These transitions were observed to be strongly influenced by the size and shape of the first anion coordination polyhedron of the Ce ion in its host environment. However, complete understanding of the relationship between the local structure and the crystal field splitting has not been reached yet. The necessity for charge compensation in doping often complicates the interpretation of the redshift of compounds where the lanthanide ion such as Ce³⁺ ion occupies a divalent or a monovalent cation site. In this aspect, we employed XAS spectroscopy in order to investigate the changes in oxidation state of the Ce ions and the local structures surrounding it, and the extent of restructuring on the host's lattice when the ions are doped in a cubic and trigonal host crystals at relatively low doping concentrations.

The samples used were 0.01mol% Ce-doped CaF₂ crystal which belongs to the cubic fluorite family of fluoride compounds, and 1.0mol% Ce-doped LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ crystals which belong to the trigonal colquiriite group of crystals. The Ce-doped CaF₂ crystal under investigation exhibits multiple VUV absorption bands centered around 185, 195, 204, 244, and 304 nm, and double emission bands centered around 320 and 340 nm. On the other hand, both the absorption and emission spectra of Ce-doped LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ crystals exhibit polarization dependence with respect to the incident and emitted beam. There is about 4-5 nm blue shift in the 266-nm absorption band of both crystals when the incident beam is polarized parallel to their c-axis. Anisotropy is also observed in the double-peak emission bands of the crystals, centered at ~290 and ~310 nm, when the emitted beam is polarized parallel to the c-axis of the crystals. This anisotropy is more pronounced in Ce-doped LiSrAlF₆ crystals than in Ce-doped LiCaAlF₆. A blue shift of about 7 nm in the 290-nm emission band is observed in Ce-doped LiSrAlF₆ coupled with an increase in its emission intensity. This blue shift is only about 2 nm in Ce-doped LiCaAlF₆ and the increase in its emission intensity is

also rather weak.

Our XAS *K*-edge XANES and EXAFS analyses confirmed that the 4f→5d and 5d→4f transitions of Ce-doped CaF₂ crystal were from a dominant Ce³⁺ center with an undistorted cubic (O_h) symmetry. Unfortunately, it was not possible to resolve the C_{3v} symmetry from the XAS spectra despite the presence of its 244-nm band in the absorption spectra. For Ce-doped LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ crystals, our combined XAS *K*-edge analyses (XANES and EXAFS) and XAS *L*₃-edge analysis (XANES) confirmed that the transitions were from a trigonal Ce³⁺ center with slightly stretched Ce-F bond lengths and slightly extended F-Ce-Fⁱⁱ angles. Further, we also established that the anisotropy in the optical and lasing properties can be attributed to the covalent interaction between the Ce³⁺ ion and its neighbors, F⁻ and Al³⁺ ions. This covalent interaction is also stronger in Ce³⁺-doped LiSrAlF₆ than in Ce³⁺-doped LiCaAlF₆ thus, it suffers from more pronounced optical anisotropy and greater ESA. Charge transfer between Ce³⁺ ion and its ligand ions is due to the hybridization of Ce³⁺ ion's 4f and 5d levels with F⁻ ion's 2p and Al³⁺ ion's 3s, 3p levels. These effects are not only manifested in the optical spectra but also on their respective XAS *L*₃-edge spectra as well.

Our XAS analyses gave valuable insights on the extent of restructuring within the vicinity of the Ce³⁺ in moderately-doped fluorite and colquiriite-type fluoride crystals. It identified directly the dominant Ce center responsible for most of the observed absorption bands in Ce³⁺-doped CaF₂ crystal. It also elucidated the source of anisotropy in the optical properties of Ce³⁺-doped LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆ crystals and the ambiguity in the mechanism of ESA which hinders the attainment of efficient UV lasing in most fluorides and oxide crystals. New and direct structural insights from structural techniques such as the one exemplified in this study using XAS spectroscopy can lead not only to the better understanding of the fundamental physical phenomena and underlying mechanisms involving wide band gap fluoride crystals but also to the development of new high-performance lasers and scintillators, and other optoelectronic devices.

博士論文審査結果

^{Name in Full}
氏名 UY MAYRENE ALLAM

^{Title}
論文題目 Local structures and 5d→4f luminescence of Ce-doped fluoride crystals for optoelectronic applications

本論文は、主に X 線吸収微細構造(XAFS, X-ray Absorption Fine Structure)分光法を用いて、オプトエレクトロニクス特性を有する Ce 添加フッ化物結晶について、添加された Ce の価数および局所構造と 5d→4f 発光についての研究をまとめたものである。

レーザー媒質あるいはシンチレータ物質などのオプトエレクトロニクス材料は、目的とする光等に対する増幅特性、応答特性、短寿命性、などの特徴が求められている。これらの目的に合わせた物質開発が行われ、また実際に材料として使われているものも多いが、添加元素の価数や局所構造について基礎科学的に解明されていないものも少なくない。より良い特性を示す物質の開発のためには、特性の鍵である添加元素の価数や局所構造の詳細について正確に理解し、材料設計に活かすことが求められていた。

Mayrene Allam Uy 氏は、高エネルギー加速器科学研究科・物質構造科学専攻に所属し、3 年にわたって推進してきた、主に X 線吸収微細構造(XAFS, X-ray Absorption Fine Structure)分光法を利用した Ce 添加フッ化物結晶物質の局所構造と 5d→4f 発光の研究に基づいて博士論文の執筆を行い、博士論文審査に関する発表を行った。Uy 氏は、添加された Ce の価数と局所構造が 5d→4f 発光のメカニズムの鍵を握っていると考え、母物質の対称性も考慮し、これらの XAFS を利用した評価・解析に取り組んだ。また紫外領域の吸収および発光測定にも取り組んだ。これらの取り組みにより、以下の結果と結論を得た。

(1) 立方晶の対称性を持つ CaF_2 に対して 0.01mol% 当量というごく少量の CeF_3 を添加して作製された $\text{Ce}(0.01\text{mol}\%):\text{CaF}_2$ において、Ce *K*-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルから Ce が 3 価で存在し、歪みなく 2 価の Ca サイトを置換していることを明らかにした。Ce は、Ca と同じ 2 価あるいは CeO_2 などと同様に容易に取りやすい 4 価で存在する可能性も予想されていたが、この物質中では 3 価で存在することを明確に示した。

(2) $\text{Ce}(0.01\text{mol}\%):\text{CaF}_2$ について、紫外領域の吸収および発光スペクトルの測定を行った。Ce の価数と局所構造が明らかになったことから、測定したスペクトルの各ピークの帰属が可能となり、発光メカニズムの考察を行った。さらに、発光過程についての時間分解測定も行い、320 nm, 340 nm の発光の寿命がそれぞれ 40.26 ns, 38.38 ns であることを明らかにした。

(3) 三方晶の対称性を持つ LiCaAlF_6 および LiSrAlF_6 に対して 1.0mol% の CeF_3 を添加

した、Ce(1.0mol%): LiCaAlF₆ および Ce(1.0mol%): LiSrAlF₆ について、Ce *K*-edge XAFS 測定、Ce *L*₃-edge XANES 測定、さらに構造と状態密度の DFT 計算、FDMNES を用いた XANES スペクトルシミュレーションを行った。Ce *K*-edge XANES スペクトルからはここでも Ce が 3 価で存在することを明確に示した。Ce *K*-edge EXAFS スペクトルの解析から、局所構造の決定を目指したが、主に *S/N* 比の問題から確定的に構造を決定するには至らなかった。そこで Ce *L*₃-edge XANES 測定を行い、DFT 計算による構造と状態密度、FDMNES を用いた XANES スペクトルシミュレーション、これらと組み合わせで考察、解釈することで、局所構造と発光メカニズムについての理解を得ることに成功した。さらに、Ce(1.0mol%): LiCaAlF₆ と Ce(1.0mol%): LiSrAlF₆ の発光特性の違いについて、実測した Ce *L*₃-edge XANES スペクトルと、DFT 計算および FDMNES シミュレーションから、Ce 周囲の元素の軌道との混成の強さが鍵であることを示した。

(4) Ce(1.0mol%): LiCaAlF₆ および Ce(1.0mol%): LiSrAlF₆ について、いずれにも吸収および発光スペクトルに偏光依存性があることを観測した。その偏光依存性が Ce(1.0mol%): LiSrAlF₆ でより強く見られること、その起源が上記 Ce *L*₃-edge XANES スペクトル、DFT 計算、FDMNES シミュレーションの結果から説明できることを示した。

本研究の結果は、XAFS を用いた微量添加元素の価数および局所構造の評価が、レーザー媒質などのオプトエレクトロニクス物質の理解および開発に重要な知見を与えることを明らかにし、研究の新たなアプローチを提示するものである。価数や局所構造の未だ明らかにされていない物質も多い中で、今後の展開としての波及効果も大きいと認められる。

これらの研究成果は、筆頭著者査読付き英語論文 1 報が学術誌に採択となっている(さらに、共著査読付き英語論文が 1 報採択、筆頭著者査読付き英語論文 1 報が投稿準備中)。さらに、国際会議において筆頭発表者での口頭発表 2 件(いずれも招待講演)、国内会議での口頭発表 1 件の経験がある。博士課程修了までに、国際会議において筆頭発表者での口頭発表 1 件、ポスター発表 1 件を予定している。また本博士論文以外の内容で、共著査読付き英語論文が 1 報採択されている。

博士論文本審査では、博士論文予備審査において指摘された事項(本研究で Ce 添加フッ化物を研究対象とした理由と関連物質との相違点の明示、添加した Ce の局所構造の解析が期待できる計測・分析手法についての総括と各手法のメリット・デメリットについてのレビュー、等)に関して適切に対応したことが確認された。

以上のことから、本審査委員会では博士論文審査は合格であると判断した。