

## 半導体ナノ材料を利用した高速シンチレータ開発の現状と今後の課題

越水正典, \*澁谷憲悟, 浅井圭介  
東北大院工, \*東大院総合文化

Present status and future prospect of fast scintillators based on semiconductor nanostructures

Masanori Koshimizu, \*Kengo Shibuya, and Keisuke Asai

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University*

*\*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*

e-mail: koshi@qpc.che.tohoku.ac.jp

Novel scintillation materials have been successfully developed using two kinds of nanostructures, namely, a quantum well (two-dimensional) structures and semiconductor nanocrystals (zero-dimensional structures). The quantum well structure was formed by self-organization in organic-inorganic layered perovskite-type compounds. Semiconductor nanocrystals were formed in CsCl:Pb crystals after appropriate thermal treatment. Fast scintillation components due to exciton emission were observed in both the systems.

### 1. はじめに

本稿では、半導体ナノ材料を含有するシンチレータ材料の開発成果と、今後の新たな材料開発における展望を概観する。この新たなカテゴリのシンチレータ材料は、従来のシンチレータ開発手法とは全く異なる、我々独自のアプローチによって生まれたものである。高性能シンチレータ材料開発において、ナノ材料を利用する方法には、その発光過程における優位性が存在する。実際、これまでに、ナノ材料を利用した多くの発光材料が開発されてきた。しかし、実用的なシンチレータ材料開発を念頭におくと、候補となるナノ材料発光体は非常に限定的である。本研究では、シンチレータとして応用可能な二つの物質系を構築し、そのシンチレーション特性を評価した。

ここで論じるナノ材料とは、ナノメートルスケールの半導体領域が、より大きなバンドギャップエネルギーをもつマトリクスに埋もれた構造を有するものである。中でも、「量子閉じ込め効果」という、半導体ナノ構造の大きさに依存した電子・光学特性が発現する材料を対象とした。ナノ材料では、その発光機構および材料設計概念が、従来のシンチレータ材料のものとは決定的に異なる。そのため、これらの差異を明確に論じた後に、具体的な成果や実用化への道筋について述べる。

ナノ材料と対比して論じるべき、既往のシンチレータ材料の発光機構は、次の3つに大別される。

(1) 不純物発光中心におけるイオン内電子遷移

NaI:Tl や GSO:Ce, LuAG:Pr などで行われているスキームであり、主に希土類元素が発光中心として利用される。この場合、発光量は主に発光中心へのエネルギー移動効率によって決定される。発光寿命は、希土類元素の種類によっておおよそ決まり、発光中心における結晶場の影響も受ける。

(2) 有機分子における $\pi$ 電子遷移

有機結晶やプラスチックシンチレータにおける発光機構である。概して、通常利用される希土類発光中心よりもその発光寿命は短い。

(3) 内殻一価電子発光

内殻正孔と価電子との再結合による発光である。例えば、BaF<sub>2</sub>の高速成分はこの発光過程に帰属される。この発光過程の有無は、最も束縛エネルギーの低い内殻準位、価電子帯、および伝導帯のエネルギー構造によって決定される。

ナノ材料半導体における主要な発光機構は、これらのいずれにも当てはまらない。上記のうち、シンチレータ材料開発で用いられることの多い(1)の過程と、半導体ナノ材料での発光過程とを対比させて議論を行う。図1に両者の過程の模式的に示す。半導体における発光に参与するのは、伝導電子と価電子正孔との対(電子-正孔対)であり、それらの水素原子状束縛状態である「励起子」である。励起子の輻射遷移確率は、自由な(束縛されていない)電子-正孔対のものよりも大きいため、半導体シンチレータでは励起子発光を得ることが第一の目標となる。ここでは、励起子の発光に至るまでの過程を、希土類元素発光中心の場合と対比させて、以下の3つの側面で論じる。

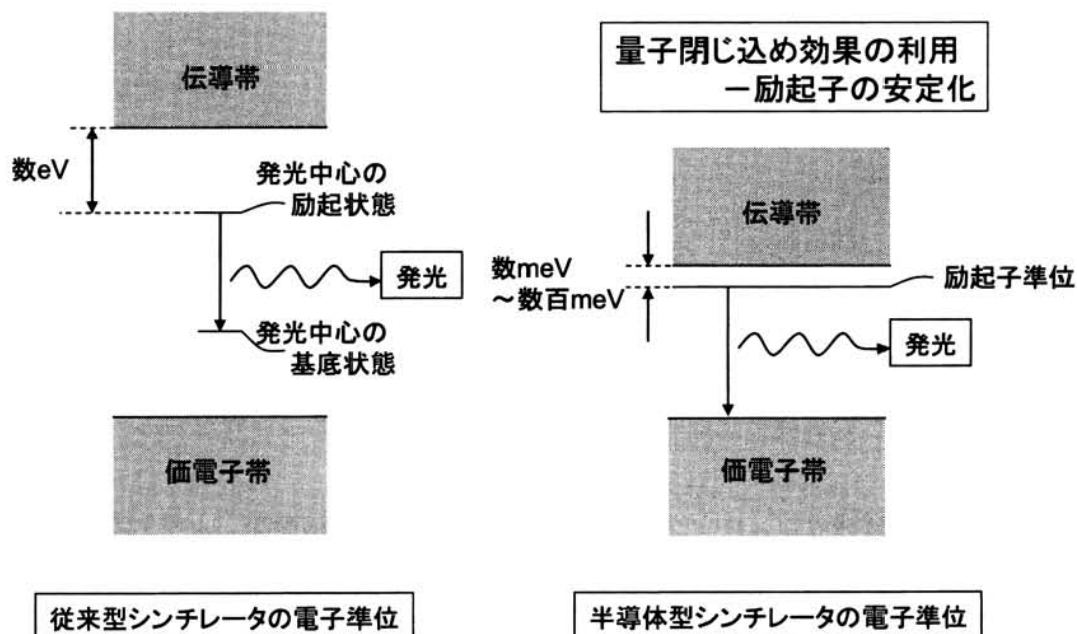


図1 希土類発光中心を用いた従来型シンチレータと、ナノ材料をはじめとする半導体型シンチレータの発光機構の模式図

① 発光過程への熱的影響

不純物発光中心における電子励起状態は、一般に最低励起状態にのみ分布し、温度上昇に伴ってより高い励起状態に分布することはまれである。また、脱励起過程において輻射過程と競合する熱活性な無輻射過程（発光せずに基底状態に戻る過程）の寄与も非常に小さい。そのため、発光中心における発光過程はほぼ温度に依存しない。一方、励起子から電子 - 正孔対への解離に要するエネルギーは励起子束縛エネルギーと呼ばれ、バルクの半導体では一般に数 meV～数十 meV となっている。そのため、室温においても励起子の解離は無視し得ない過程である。

ナノ材料では、この励起子束縛エネルギーが大きくなる。例えば、理想的な二次元半導体では、励起子束縛エネルギーはバルクの場合の4倍となることが予見されてきた<sup>1)</sup>。また、より誘電率の低い層にて挟まれた場合には、さらなる束縛エネルギーの増大も予見されている<sup>2,3)</sup>。このように、ナノ材料の構築は、室温において高効率の励起子発光を得る上で非常に有力な手段となる。

## ② 励起状態の空間挙動

発光中心の励起状態は、当然のことながら、発光中心となる元素に局在化している。一方、励起子は結晶中に非局在化しており、なおかつ結晶中を伝播する。そのため、発光に至るまでに、結晶中の多くの欠陥・不純物サイトにトラップされることが多い。これは、高効率な励起子発光を得る上での大きな障害の一つとなる。

ナノ材料の構築は、この障害の有力な克服手法の一つとなる。ナノ材料における励起子の非局在化や伝播は、その閉じ込め領域に限定される。そのため、遭遇しうる欠陥サイトが減少するため、トラップされる確率が低下する。

## ③ 輻射寿命

希土類発光中心では、輻射寿命は発光寿命とほぼ等しく、数十ナノ秒以上となる。一方、直接遷移型半導体の場合、励起子の輻射寿命はおおよそ10ナノ秒以下である。さらに、ナノ材料中の励起子では、振動子強度の増大による輻射寿命の更なる短縮が期待される。

以上の議論で明らかなように、ナノ材料の構築は、半導体シンチレータ材料の実用化において非常に有力な手段である。本稿では、我々のグループで開発した、半導体の二次元構造（量子井戸構造）およびゼロ次元構造（超微粒子）の発光を利用したシンチレータ材料の特性について概観し、それらの構造的な特徴から有力な用途までを述べる。さらに、対象としうる他の物質系にも言及しながら将来展望を記す。

## 2. 量子井戸構造を有する物質：有機無機ペロブスカイト型化合物のシンチレーション特性<sup>4-7)</sup>

我々のグループでは、自己組織的に多重量子井戸構造を形成する、有機無機ペロブスカイト型化合物を対象とした。この物質を利用した主な理由は、多重量子井戸構造を結晶構造中に内在的に有しているため、ある程度の厚さの結晶を得ることによってシンチレータ材料への応用が可能な点である。これに対し、光学材料として一般に利用される量子井戸構造は、分子線エピタキシーなどの薄膜形成手法によって作製されることが多い。この場合には、薄膜の厚さは1 $\mu\text{m}$ 程度に留まるため、シンチレータとしての応用可能性は極めて限定的である。

この化合物の構造の模式図を図2に示す。有機層はアミンにて構成され、無機層はハロゲン化鉛八面体のネットワーク構造となっている。本研究で用いた化合物では、有機層は絶縁体として機能し、無機層が半導体量子井戸となっている。この化合物の一般式は $(R-NH_3)_2PbX_4$  (R: 炭化水素基, X: ハロゲン) で表され、有機層を構成するアミンの組成と無機層のハロゲンの選択における自由度がある。本稿では有機層に直鎖アミン、ハロゲンとして臭素 (Br) とヨウ素 (I) を選択した試料のシンチレーション特性を述べる。当該化合物は、原料を水溶液や有機溶剤中で混合することによって反応させ、有機溶剤の除去によりその粉末を得た。また、有機溶剤中での溶解度制御によってその単結晶を得た。

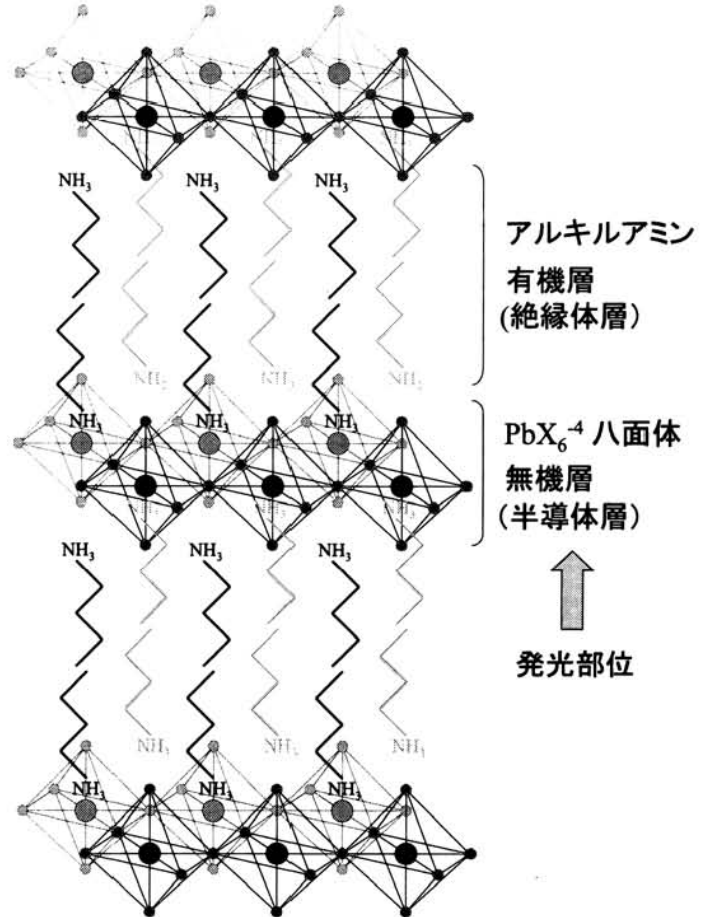


図2 有機無機ペロブスカイト型化合物の模式的な構造

表1に、パルス電子線照射下において観測された、 $(C_3H_7NH_2)_2PbBr_4$  (臭素系) と  $(C_6H_{13}NH_2)_2PbI_4$  (ヨウ素系) のシンチレーション減衰挙動をまとめた。

臭素系では、主成分が数ナノ秒であり、100 ナノ秒以上の長寿命成分も観測された。一方、ヨウ素系では、サブナノ秒の高速成分が観測され、最長の寿命成分についても、Ce や Pr をドーブした結晶の主要減衰成分以下の寿命であった。また、2.0 MeV のプロトン照射下における発光量の比較によると、NaI:Tl の発光量を 100 とした場合に、臭素系で 6.5, ヨウ素系では 11 と求められた。ただし、このデータは比較的高い LET で求められており、X 線入射での発光量では臭素系がより高い傾向であった。

表1 有機無機ペロブスカイト型化合物のシンチレーション減衰挙動

		第1成分	第2成分	第3成分
$(C_3H_7NH_2)_2PbBr_4$	減衰時定数	2.8 ns	18 ns	130 ns
	相対強度	38%	39%	23%
	減衰時定数	0.39 ns	3.8 ns	16 ns
$(C_6H_{13}NH_2)_2PbI_4$	減衰時定数	0.39 ns	3.8 ns	16 ns
	相対強度	28%	29%	43%
	相対強度			

この結果は、室温において低次元系の励起子発光によるシンチレーションを観測した世界で初めての結果である。即ち、量子閉じ込め効果により、室温でも安定な励起子の形成に成功し、励

起子からの比較的高速な発光の観測に成功した。当該化合物では、薄片状の単結晶が得られるため、用途としては高エネルギーX線検出が有力であると考えている。現在、高エネルギー加速器研究機構の岸本俊二准教授との共同研究により、X線検出特性の評価を進めている。

一方、当該化合物のシンチレーション特性の向上にむけ、いくつかの課題が残されている。一つは、シンチレーション減衰成分の帰属である。最短寿命成分が自由励起子によるものであり、その他の長寿命成分は、何らかの欠陥や不純物に束縛された励起子によると考えている。より詳細な分光学的測定により、この帰属の確認が必要である。また、この帰属が正しい場合、結晶成長条件の最適化により、欠陥濃度の低下などが今後の課題となる。さらに、異なる種類の有機層の試料で、大幅に異なるシンチレーション特性も観測されている。そのため、有機層の果たす役割を解明し、その上でシンチレーション特性を向上させる必要がある。

### 3. 半導体ナノ粒子を含有する結晶：CsPbCl<sub>3</sub>超微粒子を含有したCsCl結晶<sup>6,9)</sup>

発光機能を有する半導体ナノ粒子の合成例は非常に膨大である。多くの合成例では、水や有機溶媒中での反応を利用している。また、ガラスやポリマーマトリクス中に担持させた複合材料開発も精力的に進められている。しかし、溶液中やガラス、あるいはポリマー中のナノ粒子では、高い原子番号の元素を含むことは困難であり、あるいは発光するナノ粒子へのエネルギー移動効率が十分でないため、シンチレータ材料としての用途が非常に限定的となりうる。そこで、本研究では、結晶マトリクス中にナノ粒子が析出する系を対象としてシンチレータ開発を試みた。

PbCl<sub>2</sub>を不純物として含有したCsCl結晶は、熱処理によってCsPbCl<sub>3</sub>状の超微粒子を形成することが報告されている<sup>10)</sup>。形成過程を模式的に図3に示す。不純物として導入されたPb<sup>2+</sup>イオンは、電荷補償のため形成されるCs空孔と隣接し、Csサイトに入ると考えられる。このとき、Pb<sup>2+</sup>イオンは単離して存在し、系は固溶体を形成する。一方、Pb<sup>2+</sup>イオンが凝集した場合、僅かな格子不整合を伴い、CsPbCl<sub>3</sub>結晶の超微粒子が形成する。CsPbCl<sub>3</sub>超微粒子の形成は一種の相分離過

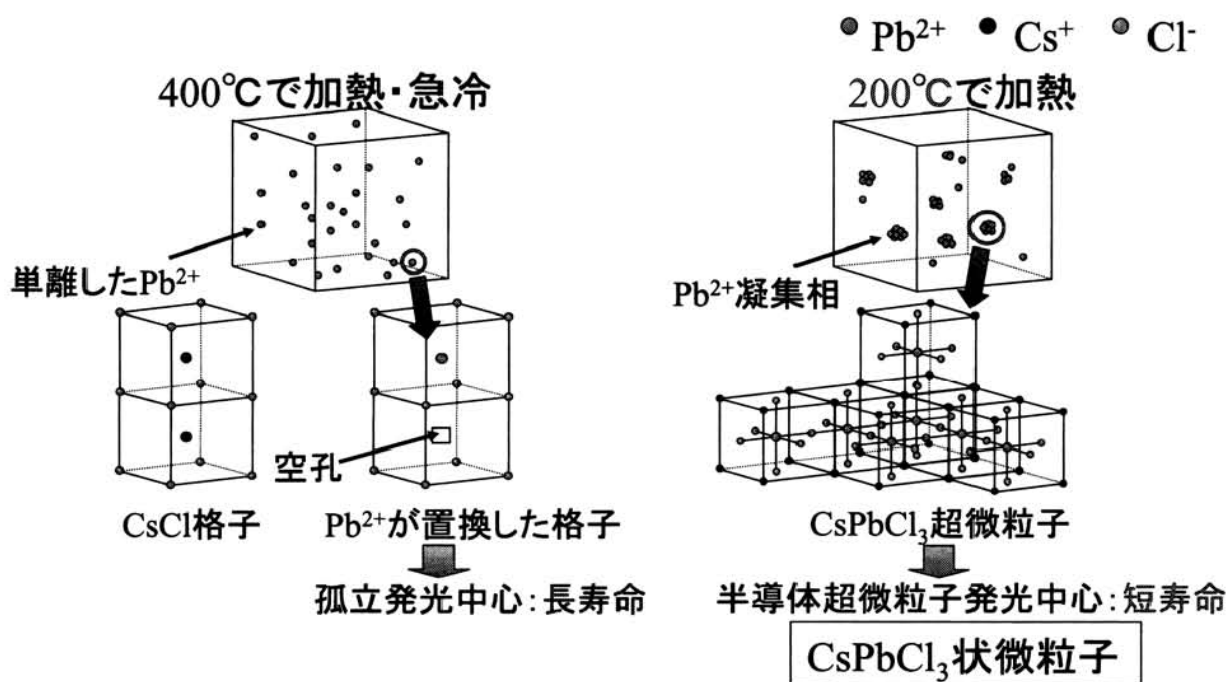


図3 CsCl:Pb結晶中におけるCsPbCl<sub>3</sub>状微粒子形成過程の模式図

程であるため、固溶体の溶解度制御によって微粒子の析出挙動を制御可能である。具体的には、400°C付近ではほぼ全ての  $Pb^{2+}$  イオンが単離するため、室温までの急冷により固溶状態を維持できる。一方、200°C付近では溶解度が低下するため、この温度での熱処理によって超微粒子が析出する。室温ではなく 200°C 付近での熱処理が必要なのは、析出における原子移動が熱活性過程であるため、室温付近では析出に要する時間が非常に長時間となるためである。

表 2  $CsCl:Pb$  (結晶育成時の  $PbCl_2$  仕込み濃度 10 mol%) 結晶のシンチレーション減衰挙動

		第 1 成分	第 2 成分	第 3 成分
CsCl:Pb 単離	減衰時定数	N.A.	1.7 ns	17 ns
	相対強度		86%	14%
CsCl:Pb 単離 (359 nm)	減衰時定数	N.A.	1.5 ns	27.5 ns
	相対強度		66%	34%
CsCl:Pb 凝集	減衰時定数	0.42 ns	2.0 ns	18.3 ns
	相対強度	27%	62%	11%
CsCl:Pb 凝集 (413 nm)	減衰時定数	0.37 ns	2.1 ns	31.5 ns
	相対強度	50%	24%	26%

$Pb^{2+}$  イオンが単離した試料では、減衰時定数が 1.5 ns の成分と 27.5 ns の成分から構成される減衰挙動が観測された。1.5 ns の成分は、CsCl マトリックスの内殻 - 価電子発光を含んでいると考えられる。また、359 nm のバンドパスフィルターを用いて単離した  $Pb^{2+}$  の発光を選択的に

検出した場合においても、同様の 2 成分が観測されたため、単離した  $Pb^{2+}$  イオンの発光の減衰挙動は 2 成分で構成されていると考えられる。一方、 $Pb^{2+}$  イオンが凝集した試料では、サブナノ秒の成分が観測された。この両者の試料における差は、超微粒子形成の有無のみである。そのため、このサブナノ秒成分は、 $CsPbCl_3$  超微粒子からの発光に帰属される。さらに、413 nm のバンドパスフィルターで、この超微粒子の発光波長付近のみを選択的に検出した場合には、このサブナノ秒成分の強度が増大した。

この系におけるシンチレーション挙動を模式的に図 4 にまとめる。当該物質からのシンチレーションは、超微粒子からの発光、単離した  $Pb^{2+}$  イオンからの発光、および CsCl マトリックスからの内殻 - 価電子発光により構成されている。このような多様な発光成分の混在は、ナノ材料シンチレータを論じる上で不可避であると考えられる。また、これら複数の要素間でのエネルギー移動過程が、共鳴励起移動（無輻射過程）およびシンチレーシ

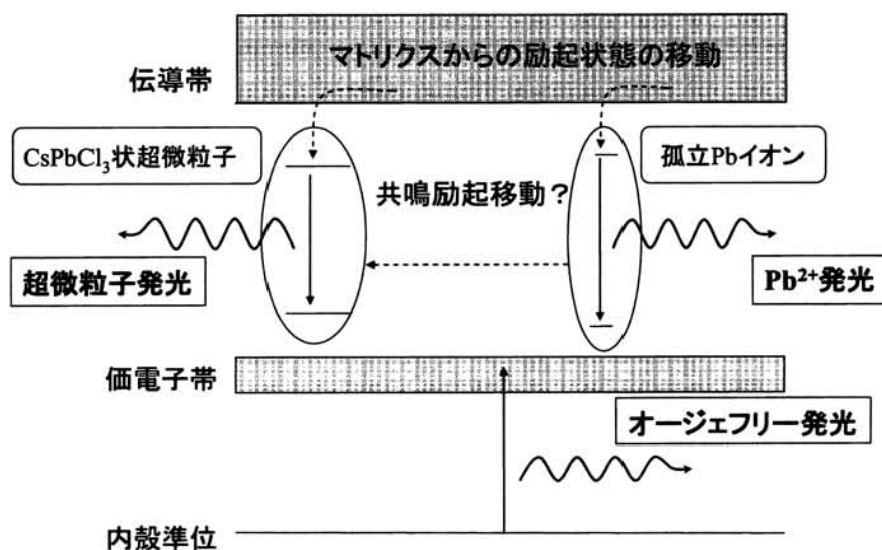


図 4  $CsPbCl_3$  超微粒子を含有した  $CsCl:Pb$  結晶におけるシンチレーション過程

光子の吸収・再発光過程（輻射過程）の両方で起こる可能性が大きく、シンチレーション挙動の解析をさらに複雑にする。この複雑な問題を解くには、微粒子濃度などを系統的に変化させた試料について、そのシンチレーション挙動を詳細に解析する必要がある。

なお、当該材料の発光量は、 $\text{BaF}_2$ の数分の1以下に留まる。従って、発光量の増大が今後の最重要課題となる。そのためには、 $\text{CsPbCl}_3$ 超微粒子の添加量を増大させるような、最適な結晶成長・熱処理条件の探索が現実的な手段となる。さらに、他の物質系における不純物半導体相の析出挙動の有無を検討し、シンチレータ材料として最適な系を探索することを予定している。

#### 4. まとめと今後の展望

本稿では、これまでに我々のグループで開発に成功したナノ材料シンチレータを紹介した。量子井戸構造・半導体超微粒子とも、結晶中に低次元構造が「埋め込まれた」材料を対象としており、これはシンチレータ材料として応用する上で不可欠である。しかしながら、対象となる系はこれら2つに留まらず、二次元・ゼロ次元双方で、いくつかの種類の材料系がシンチレータの候補物質となりうると考えている。例えば、二次元系では、絶縁体層を高い原子番号の元素を含む無機物で構成することが可能となれば、実効的な原子番号がより大きくなりうる。また、ゼロ次元系では、本稿で示したような析出挙動を示す、他の3元・4元系結晶の探索が有力な手法となりうる。特に、ナノ材料シンチレータでは、絶縁体・半導体を構成する物質の自由度が非常に大きいため、材料開発手法としてのポテンシャルは大きい。今後は、本稿で紹介した系の高度化に加え、さらに新たな系におけるナノ材料シンチレータ開発を進め、その実用化を目指す。

#### 5. 謝辞

本研究は、科学技術振興機構のCREST、成果育成プログラムA（権利化試験）、大学発ベンチャー創出推進事業、および先端計測分析技術・機器開発事業の助成を受けて行われました。また、科学研究費の助成も頂きました。深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) M. Shinada and S. Sugano: J. Phys. Soc. Jpn., **21** (1966) 1936.
- 2) E. Hanamura, N. Nagaosa, M. Kumagai, and T. Takagahara: Mater. Sci. Eng. B, **1** (1988) 255.
- 3) K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, T. Umebayashi, K. Asai, and K. Ema, Phys. Rev. B, **71** (2005) 045312.
- 4) K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, and K. Asai, Nucl. Instrum. Methods B, **194** (2002) 207-212.
- 5) K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, and H. Shibata, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4370-4372.
- 6) Kengo Shibuya, Masanori Koshimizu, Hidetoshi Murakami, Yusa Muroya, Yosuke Katsumura, and Keisuke Asai, Jpn. J. Appl. Phys. Part2 (Express Letter) **43** (2004) L1333-6.
- 7) 越水正典, 澁谷憲悟, 浅井圭介, 日本結晶成長学会誌, **35** (2008) 24-31.
- 8) 越水正典, 渡邊翔太郎, 澁谷憲悟, 浅井圭介, 応用物理, **77** (2008) 681-685.
- 9) M. Koshimizu, S. Watanabe, K. Shibuya, Y. Muroya, and K. Asai, Radiat. Phys. Chem., **78** (2009)

1026-1030.

10) M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, E. Mihokova, S. Zazubovich, G.P. Pazzi, P. Fabeni, L. Salvini, R. Aceves, M. Barbosa-Flores, R.P. Salas, M. Gurioli, and A. Scacco, *J. Lumin.* **72-74**, (1997) 377.