

総合報告

半導体ナノ材料単結晶を利用した
超高速シンチレータ開発

越水正典*・澁谷憲悟**・浅井圭介*

希土類発光中心を利用するシンチレータ材料探索アプローチに代わるものとして、半導体ナノ材料をベースにしたシンチレータ材料開発を概説する。半導体ナノ材料の発光特性に関する研究報告は数多く存在するものの、シンチレータ材料への適用は我々のグループが初めて行った。半導体ナノ材料では、量子サイズ効果により、高速かつ高効率の発光が得られうることが明らかとなっている。本稿では、半導体ナノ材料をシンチレータへと応用する利点についての物理的背景と、ナノ材料を構成・設計する際の材料選択上の条件について述べる。さらに、これまでに我々のグループが実現した系として、量子井戸構造を有する物質と、半導体超微粒子を分散させた結晶についてのシンチレーション特性を紹介する。

1. はじめに

ナノメートルサイズの半導体（半導体ナノ材料）が示す特異的な電子・光学特性が予見されて以来、膨大な種類の半導体ナノ材料が創出され、ナノメートルサイズでのみ出現する多様な物性が明らかとなった。現在、この分野における興味は基礎的な物性探索からは離れつつあり、種々の用途への応用可能性の検討と、各用途における性能の向上とに焦点が移りつつある。

当初、「ナノテクノロジー」という言葉は、上記の研究に代表されるように、量子サイズ効果に起因する特異な電子物性を工学的に取り扱うという意味を持っていた。この場合、半導体材料の少なくとも1方向のサイズが、電子のフェルミ波長や励起子ボア半径など、電子・光学特性を記述する特徴的な長さとは比べ、同程度かより小さい場合に、量子サイズ効果が出現する。典型的には、半導体材料のサイズが10 nm以下になると、バルク半導体とは全く異なる電子・光学特性が観測されてきた。

その後、米国のクリントン大統領の2000年における一般教書演説で取り上げられた前後から、「ナノテクノロジー」が人口に膾炙するとともに爆発的にその範疇を拡大した。その結果、今日では、触媒開発やプロセス工学におけるナノメートルオーダーの粒子サイズ制御技術や、生体分子の利用までも含めて「ナノテクノロジー」の対象範囲となり、今日、科学技術分野の一大潮流を形成するに至っている。

本稿で取り扱う内容は、このうち「狭義の」ナノテクノロジーに含まれるものであり、量子サイズ効果により出現した特異な発光特性を、シンチレータと呼ばれる放射線

検出材料に関する研究の成果である。シンチレータは発光材料の一種であり、放射線照射によって生成される電子励起状態のエネルギーを利用して発光する。この発光を、光電子増倍管(PMT)やフォトダイオード(PD)などの光センサーで電流に変換することにより、入射放射線の検出信号を得る。この検出信号からは、放射線入射タイミングや位置、あるいは入射放射線の種類やエネルギーなど、多様な情報を引き出すことが可能であり、基礎研究分野から工業応用、核医学診断装置に至る極めて幅広い用途を有する。

ここで、得られる検出信号の側面から、シンチレータ材料に求められる発光特性について概説する¹⁾。平均的な検出信号(波形)は、シンチレータからの発光強度の時間プロファイルを、PMTなどの光センサーの応答関数で畳み込んだものとなる。そのため、高速な応答性を有する光センサーを利用した場合、得られる検出信号はシンチレータの発光特性によりほぼ決定される。また、検出信号の大きさは、シンチレータ材料からの発光量と、その発光波長における光センサーの感度によって決定される。図1に、シンチレーション検出器から得られる検出信号を模式的に示し、放射線検出信号の特性を評価する上で重要な点を併せて示す。

入射放射線のエネルギーを精密に決定する能力として定義されるエネルギー分解能は、放射線入射によって生じる発光の総光子数と、その発光波長における光センサーの感度によって決定される。同一エネルギーの放射線が入射した場合には、より発光量の大きなシンチレータ材料を用いた場合に統計的な揺らぎが減少することで、よりエネルギー分解能が高くなる。また、光センサーの感度は、

* 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

** 放射線医学総合研究所 分子イメージングセンター 〒263-8555 千葉県千葉市稲毛区穴川 4-9-1

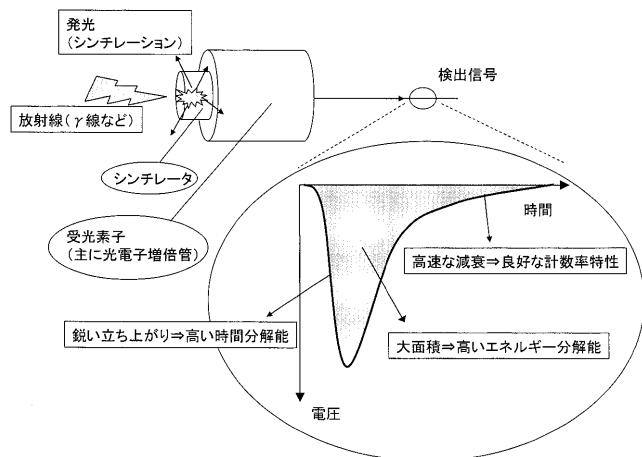
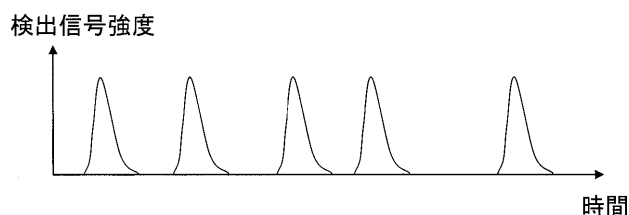


図1 シンチレーション検出器からの検出信号の模式図

PMTの場合には400 nm前後、PDの場合にはより長波長で最も感度が高いため、適合する発光波長であることが望ましい。次に、放射線入射のタイミングを精密に決定する能力として定義される時間分解能は、検出信号の立ち上がりの鋭さにより決定される。即ち、放射線の入射直後に多数の光子を放出する材料ほど、時間分解能の高い検出器を構成可能である。さらに、図2に示すように、高い頻度で放射線が入射した場合には、それぞれの放射線に対する検出信号の弁別能も、実用上非常に重要である。これは、検出器の性能指標としては、単位時間当たりの放射線検出イベント数(計数)として与えられる。シンチレータ材料に長寿命の発光成分が存在する場合には、別々の放射線に対する検出信号に重なりが生じることとなる。即ち、発光寿命の短いシンチレータ材料ほど、高い計数率においても動作可能となる。これらを総合すると、放射線入射後の単位時間に多数の光子を放出する材料が望ましいこととなり、指標としては大きな発光量と短い発光寿命が、高品質の検出信号を得るための要件となる。

より高性能なシンチレータ材料の探索は、専ら、希土類イオンの発光中心を利用することにより行われてきた。特に、シンチレータ材料の性能を劇的に向上させたのは、 Ce^{3+} における許容遷移の利用である¹⁾。これにより、数十ナノ秒程度の比較的短い発光寿命と、放射線によって付与される単位エネルギー(1 MeV)あたり数万光子という効率的な発光量とが同時に達成された。また最近、東北大多元研のグループによる Pr^{3+} を利用したシンチレータ材料開発により、紫外領域ではより短い発光寿命も達成されている^{2,3)}。しかしながら、可視領域における発光中心として利用可能な希土類元素は既に探索し尽くされたと言える状況であり、これ以上の高性能化に向けては発光中心を用いる手法そのものの限界も指摘されつつある^{4,5)}。そのため、性能向上においては、マトリクスとなる材料の選定と結晶成長技術の向上が鍵を握ることとなる。実際、

発光寿命が短い⇒個々の検出信号の弁別が可能



発光寿命が長い⇒検出信号の重なりにより弁別が不可能

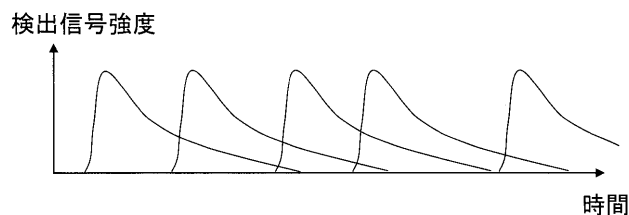


図2 計数率特性に対する発光寿命の影響の模式図

Ce^{3+} を添加した $LaBr_3$ 結晶⁶⁾など、マトリクスの選択によって、より高い性能が実現されてはいるものの、これ以上の劇的な性能向上は非常に困難であろう。

そこで我々のグループでは、半導体ナノ材料の発光を利用する手法を考案し、半導体量子井戸構造、あるいは超微粒子を利用する二つのアプローチにより開発を進めてきた。これは、希土類発光中心を利用した従来のシンチレータ材料開発とは異なるアプローチにより、従来材料の限界を突破しようと試みる研究展開である。我々の研究展開において非常に特徴的な課題は、半導体ナノ材料を含有した大型結晶が必要な点である。

本稿では、半導体ナノ材料をシンチレータへと応用する利点に関する物理的背景や、ナノ材料を含む大型結晶の必要性を述べる。また、このような研究展開の一端として、半導体量子井戸構造を有する結晶と、半導体超微粒子を含有した結晶とに焦点を当て、それらの特性について紹介するとともに、今後の材料開発の可能性についても概説する。

2. 半導体ナノ材料シンチレータの物理的背景

半導体ナノ材料特有の発光特性を活用した発光材料の開発は、主に半導体量子井戸構造と半導体超微粒子とを対象として展開されてきた。半導体量子井戸構造とは、図3に示すように、二次元の半導体シートが、よりバンドギャップの大きい半導体や絶縁体によって挟まれている構造である。二次元半導体(量子井戸)において、光や放射線の入射によって生じる電子や正孔は、二次元方向にのみ運動が可能であり、半導体シートに垂直な方向(閉じ込め方向)の運動は抑制される。一方、半導体超微粒子とは、

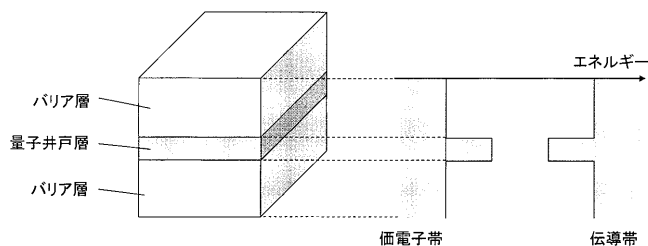


図3 半導体量子井戸構造の模式図

表1 主な半導体の励起子束縛エネルギー¹¹⁾

Si	Ge	GaAs	InP	CdS	ZnO
14.7 meV	4.15 meV	4.21 meV	5.12 meV	28 meV	59 meV

直径数ナノメートルの半導体が、よりバンドギャップの大きい半導体や絶縁体中に埋め込まれるか、あるいは溶媒中に分散したものである。超微粒子には三つの閉じ込め方向が存在するため、実質的に電子や正孔の並進運動は制限される。

半導体ナノ材料を含む多くの半導体において、発光に関与する励起状態は「励起子」と呼ばれるものである。これは、電子と正孔が水素原子状の束縛状態を形成したものであり、その存在は吸収スペクトル中に明瞭に現れる。希土類などの発光中心と比較して、励起子発光を用いる利点は、その輻射寿命が非常に短くなりうる点である。これは、励起子のもつ大きな振動子強度のためである。このような動機から、半導体材料をシンチレータへと応用する試みは、近年、海外のグループでも進められている⁷⁻¹⁰⁾。しかしながら、それらは低温でのみ動作可能であるか、あるいは不純物準位を導入する必要があるもののみである。これは主に、室温における効率的な励起子発光が困難であることが原因であり、励起子の熱的安定性に関する視点を欠いている。表1に、主な半導体の励起子束縛エネルギーを示す¹¹⁾。ほとんどの半導体において、励起子束縛エネルギーは室温のエネルギー(26 meV)と同程度かそれ以下であり、室温で励起子を安定化し、その発光を得るための物理的な手段が必要である。

そこで適役となるのが、半導体ナノ材料である。半導体ナノ材料を発光材料に利用する上で有益な量子サイズ効果の一つに、励起子束縛エネルギーの増大が挙げられる。理論的には、理想的な二次元半導体の場合、当該量子井戸中において励起子束縛エネルギーは4倍に増大する¹²⁾。また、超微粒子では更なる向上も見込まれる。さらに、半導体よりも低い誘電率をもつマトリクス中の半導体ナノ材料では、静電的な効果によって励起子束縛エネルギーの更なる増大も予言され¹³⁾、後に紹介する有機無機ペロブスカイト型化合物において初めて定量的に実証された¹⁴⁾。即ち、ナノ材料の作製は、温度条件に制約されずに半導体か

らの高効率な励起子発光を得るための手段として、非常に有効である。

また、併せて重要になるのが、ナノ材料中の励起子の巨大な振動子強度である。半導体ナノ材料中では、バルク中と比較して、電子と正孔の波動関数の重なりが増大し、励起子の振動子強度が非常に大きくなる¹⁵⁾。振動子強度が大きいほど、励起子の輻射寿命は短くなるため、発光量の増大と、発光寿命の短縮との両方の効果が得られる。

さらに、ナノ材料を利用する利点として、半導体材料中に不可避に存在する不純物や各種格子欠陥の影響を低減する効果が挙げられる。半導体中の欠陥は多くが無輻射中心として働き、欠陥の一部や不純物にはドナーやアクセプタとして機能するものも存在する。これらが存在した場合、半導体中の励起子発光の効率が減少するか、あるいは長寿命のドナー・アクセプタ発光が生じる。これらは双方ともに、シンチレータ材料を高性能化する上での阻害因子である。バルク半導体の場合、ppm オーダーの不純物や欠陥の存在により、その発光特性が著しく変化する。励起子や電子・正孔対は、結晶中を運動・拡散するときに欠陥や不純物サイトと出会い、トラップされる。しかし、半導体量子井戸構造の場合には、励起子や電子・正孔対の運動は二次元平面上に限定される。さらに、半導体超微粒子の場合には、並進運動はほぼ不可能である。その場合、欠陥や不純物サイトに出会い、トラップされる確率も低くなるため、欠陥や不純物による影響を受けにくい。

半導体ナノ材料をシンチレータとして利用した場合、上記の利点によって、大きな発光量と短い発光寿命とが同時に達成されると期待される。一方、一般的な発光材料とは異なり、シンチレータではナノ材料の発光機能以外の点で、材料に対する厳しい要求が存在するため、このような利点を実用化することは容易ではない。次項では、シンチレータに応用する上での特有の困難について述べる。

3. 既往のナノ材料発光体のシンチレータ材料への適用上の困難

既往の研究により、膨大な種類のナノ材料発光体が開発されてきており、発光ダイオードやレーザーへの研究展開がなされてきた。しかしながら、既存のナノ材料発光体のほとんどは、シンチレータ材料としての利用には適さない形態である。これは、ナノ材料を利用したシンチレータ材料開発における最大のハードルである。既往のほとんどの発光体がシンチレータ材料として不適である理由を以下で詳細に述べる。

まず、半導体量子井戸構造を取り上げる。ほとんどの場合、量子井戸構造の作製には、MBEやMOCVDなどの薄膜成長プロセスが利用される。この場合、多重に形成された量子井戸構造の積層方向のトータルでの厚みは、高々数 μm 程度となる。この程度の厚みでは、入射した放射線のほとんどは、多重量子井戸構造の部分にエネルギーを付

与することなく、透過してしまう。結果的には、非常に低い検出効率ということになり、例えば大きな発光量と短い発光寿命を有していたとしても、センサーとしての実用性は極めて低い。

次に半導体超微粒子材料について述べる。半導体超微粒子の場合も、薄膜成長プロセスを利用した後の熱処理により超微粒子を形成する材料も報告されているが、これは上記と同じ理由によりシンチレータ材料の候補物質とはなりえない。また、これとは別の重要なプロセスとして、液相反応が挙げられる。超微粒子作製研究の初期では水溶液が対象とされていたが、その後、多様な溶媒の利用と、微粒子表面状態の制御法の確立により、数十%以上の発光量子収率をもつ多様な種類の半導体超微粒子が開発されてきた¹⁶⁾。溶液中で作製された微粒子を、ガラスやポリマーなどの透明マトリクス中に含有させる技術も次々に開発されてきている。しかしながら、これらの材料もシンチレータとしての利用には適さない。その主な理由は、溶液やポリマーを構成する元素が軽元素のみであるためである。シンチレータの重要な用途として挙げられる、ガンマ線や高エネルギーX線の検出においては、重元素の高い阻止能を利用して検出効率を向上させる必要がある。その点において、重元素を高い濃度で含有することが困難な溶液やポリマーでは、その用途は極めて限定的とならざるを得ない。一方、ガラスマトリクスを利用した場合には、検出効率の問題は生じないと考えられるものの、ガラスマトリクス中に多数存在する無輻射欠陥が問題となる。シンチレータの発光過程では、マトリクスから発光サイトへのエネルギー移動が重要な過程となる。これは、ナノ材料のみが関与する光吸収・発光の場合とは全く異なる過程である。このエネルギー移動過程において、ガラスマトリクス中の多数の無輻射欠陥の存在により、ガラス中の励起状態が超微粒子へと効率的に移動しない。これは、発光量を減少させる因子となるため、ガラスマトリクス中の半導体超微粒子についても、シンチレータ材料として理想的な形態であるとは言えない。

上記の考察より、ナノ材料発光体をシンチレータ材料として利用するためには、

- ・薄膜ではなく、厚みのある材料が作製可能である。
- ・重元素の導入が可能である。
- ・超微粒子の場合には、(欠陥を多量に含まない)結晶性のマトリクスが形成可能である。

という手法が必要となる。これらの条件は、材料作製上非常に大きな制約となるが、この困難を克服するため、我々のグループでは自己組織化によるナノ材料形成を選択した。即ち、薄膜の積み上げなどによって人工的にナノ構造形成を行うのではなく、結晶構造中に半導体ナノ構造を有する材料や、熱処理などによって結晶中に自発的に超微粒子を形成する材料などを対象とすることにより、シンチレータ材料へと応用可能な材料開発が可能となった。

本稿では、具体例として、量子井戸構造を有する物質と、半導体超微粒子を含有した結晶のシンチレーション特性について紹介する。量子井戸構造を有する物質としては、有機無機ペロブスカイト型化合物を用いた。この物質では、有機物によって形成される絶縁体層と、ハロゲン化鉛によって構成される半導体層が交互に積層し、その結晶構造自身が多重量子井戸構造(二次元半導体材料)を形成している。一方、超微粒子を含有する結晶としては、CsX:Pb結晶中(X:ハロゲン)に形成されるCsPbX₃凝集体を利用した。結晶中に不純物として含有されるPb原子は、適切な熱処理によって結晶中に単離・分散させたり、あるいは半導体超微粒子として凝集させたりすることが可能である。この性質を利用し、半導体超微粒子がCsX単結晶中に含有されている構造(ゼロ次元半導体材料)を作製し、シンチレータ材料へと応用した。以下では、それぞれの材料の作製方法と、それらの光・放射線励起下での発光特性を示し、シンチレータ材料としての性能を示す。

4. 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

ハロゲン化鉛ベースの有機無機ペロブスカイト型化合物の一般式は、直鎖アルキルアミンを有機層に用いた場合、 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}Pb_mX_{3m+1}$ (X:ハロゲン)である。ここで、mは、半導体として機能する無機層の厚さを制御する因子であり、m=1では、PbX₆²⁻で構成される八面体1つ分の厚さを持つ、ほぼ理想的な二次元半導体が形成される。一方、m=∞の極限では、一般式はCH₃NH₃PbX₃となり、PbX₆²⁻八面体が三次元的なネットワークを形成する材料が構成される。このように、この一連の化合物群では、構造を形成する有機物と無機物の比率を変化させることにより、半導体の次元性の制御が可能であるという特徴を持つ。一方、nは無機層間の距離を制御する因子となり、構造相転移などの熱的特性に影響を与える¹⁷⁾。

ここでは、理想的な二次元半導体として、m=1の化合物を取り上げる。図4に、この物質の模式的構造を示す。ハロゲンとしては臭素とヨウ素を対象とし、その単結晶のシンチレーション特性を評価した。具体的な化学式はそれぞれ、 $(C_3H_7NH_3)_2PbBr_4$ と $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ である。臭素系試料の作製¹⁷⁾においては、初めに化学量論比のC₃H₇NH₃とHBrを水溶液中で反応させ、得られた溶液の溶媒を蒸発させることにより、C₃H₇NH₃Brの粉末を得た。次の、この化合物の乾燥粉末とPbBr₂とを、化学量論比でDMF中において反応させ、目的化合物粉末を得た。この化合物粉末を原料とし、DMFを良溶媒、アセトンを貧溶媒として利用し、溶媒拡散法により単結晶を得た。一方、ヨウ素系試料においては、初めに化学量論比のC₆H₁₃NH₃とHIを水溶液中で反応させ、得られた溶液の溶媒を蒸発させることにより、C₆H₁₃NH₃Iの粉末を得た。次の、この

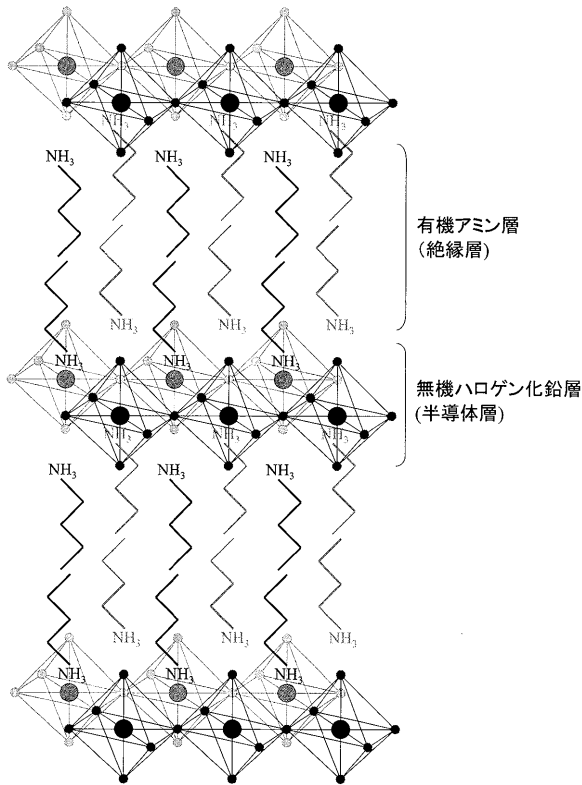


図4 量子井戸構造を有する物質：有機無機ペロブスカイト型化合物の模式図

化合物の乾燥粉末と PbI_2 とを、化学量論比でアセトン中において反応させ、目的化合物粉末を得た。この化合物粉末を原料とし、アセトンを良溶媒、ニトロベンゼンを貧溶媒として利用し、溶媒蒸発法により単結晶を得た。

シンチレーション強度は、2.0 MeV の H^+ ビーム照射下でのシンチレーションスペクトル測定により見積った¹⁸⁾。参照試料としては BGO を利用した。測定したスペクトルを図5に示す。それぞれの試料に対するスペクトルの面積を比較することにより、代表的なシンチレータ材料である NaI:TI での強度を 100 とした場合、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ および $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ のシンチレーション強度はそれぞれ 6.5, 11 と求められた¹⁹⁾。これらは、希土類元素を発光中心として利用した一般的な無機シンチレータ材料と比較すると低いものの、室温において励起子発光型シンチレータが動作した初めての結果であると言える。さらに、次に示すように、発光寿命が非常に短いために、放射線入射直後の単位時間当たりに放出される光子数としては多いこととなる。

次に、シンチレーション強度の時間プロファイルの測定結果を図6および図7に示す²⁰⁾。測定においては、パルス電子線（パルス幅：10 ピコ秒程度）を励起源として利用し、MCP内蔵型の光電子増倍管によって検出した信号を、デジタルオシロスコープによって記録した。また、ピ

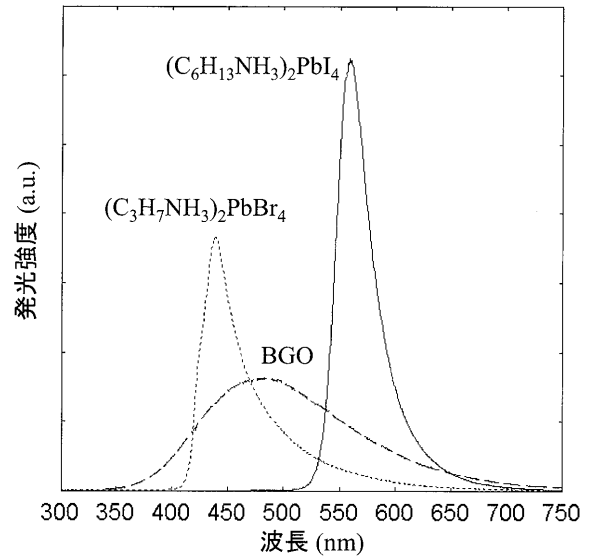


図5 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ および $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 単結晶の、2.0 MeV H^+ 照射下でのシンチレーションスペクトル

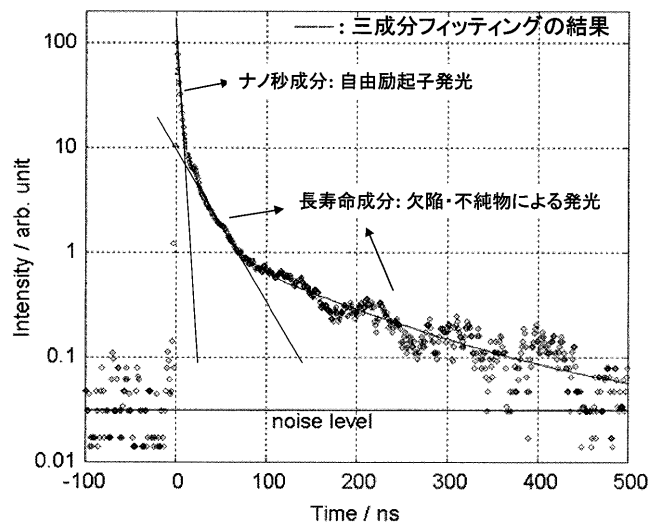


図6 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 単結晶のシンチレーション強度の時間プロファイル

コ秒オーダーでのより高速な減衰挙動は、ストリークカメラを用いて測定した¹⁸⁾。計測された時間プロファイルは、三つの指数関数減衰成分の和として記述された。それらの減衰時定数と相対強度を表2に示す。 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ では 20 ns 以内の成分の相対強度が 8 割近くを占める。さらに、 $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ では、最も長寿命の成分ですらその減衰時定数は 16 ns であり、最も高速な成分については、ストリークカメラを利用することにより、390 ps と同定された。これらは一般の無機シンチレータと比較すると非常に高速であり、高いタイミング特性が必要な場合や、高計数率での測定に非常に適していると考えられる。

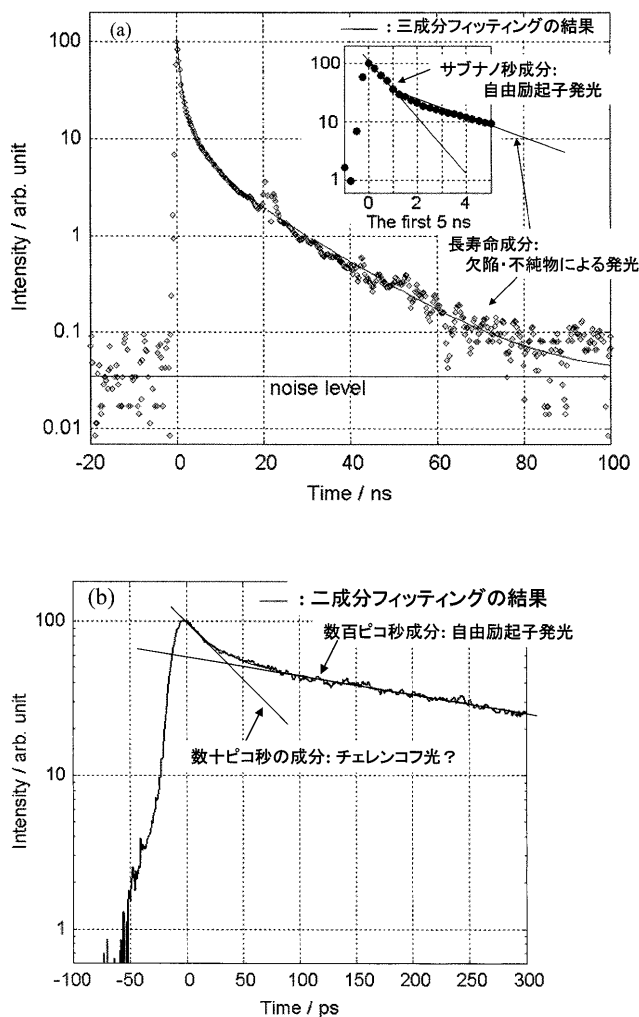


図7 (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄ 単結晶のシンチレーション強度の時間プロファイル
(a) MCP内蔵型光電子増倍管で計測した、ナノ秒での減衰挙動
(b) ストリークカメラを用いて計測した、ピコ秒での減衰挙動

表2 (C₃H₇NH₃)₂PbBr₄ および (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄ 単結晶のシンチレーションの減衰時定数とその相対強度

	第1成分	第2成分	第3成分	
(C ₃ H ₇ NH ₃) ₂ PbBr ₄	減衰時定数	2.8 ns	18 ns	130 ns
	相対強度	38 %	39 %	23 %
(C ₆ H ₁₃ NH ₃) ₂ PbI ₄	減衰時定数	0.39 ns	3.8 ns	16 ns
	相対強度	28 %	29 %	43 %

5. 半導体超微粒子を含有する結晶：CsX: Pb 単結晶²¹⁾

CsCl: Pb および CsBr: Pb 結晶は、CsX および PbX₂ 粉末を混合して垂直ブリッジマン法により作製した。このとき、CsCl: Pb 結晶については、PbX₂ 粉末の含有量（仕込

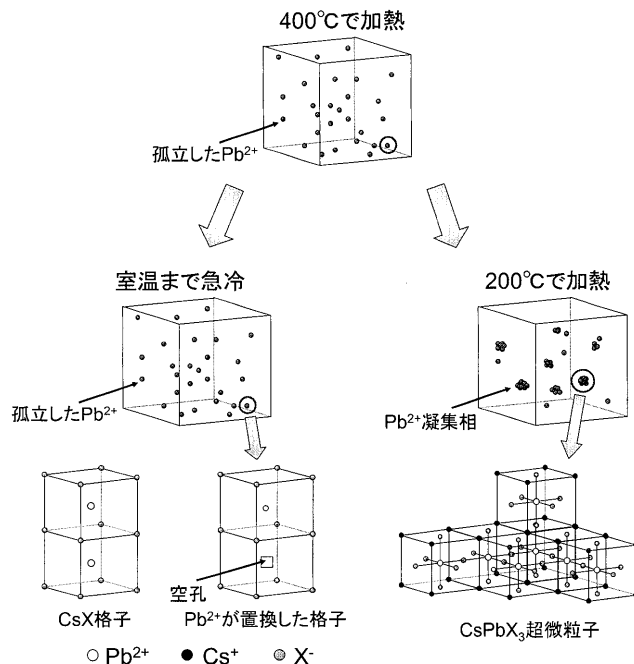


図8 熱処理による Pb イオンの単離と CsPbX₃ 凝集体の形成の模式図

み量) を 0.1 ~ 10 mol % の間で変化させた。このうち、X = Br の試料については、発光スペクトルの測定から超微粒子の含有は確認されたものの、発光強度が低く、シンチレータ材料への適用は困難であった。作製した結晶から試料片を切り出した後、熱処理を行った。ここでは、図8に模式的に示すように、200°Cでのアニールにより、CsX中にCsPbX₃状の半導体超微粒子を形成させた試料を作製した。また、比較対象として、400°Cでのアニールとその後の急冷により、Pbイオンが凝集することなく単離したままの試料も作製した。半導体材料をナノメートルスケールに加工することのメリットを示すため、比較対象としてCsPbCl₃結晶も作製した。

図9に、励起波長325 nmでの発光スペクトルを示す。半導体超微粒子の励起子による発光帯が明瞭に観測された。この発光帯の形状を、励起子閉じ込めモデルを利用して解析したところ²²⁾、超微粒子が二次元的形状を持ち、その厚さが高々10格子程度であることが分かった。また、図10に、励起波長325 nmでの、CsCl: Pb結晶（超微粒子を凝集）およびCsPbCl₃バルク結晶の発光強度の温度依存性を示す。低温ではバルク結晶の発光強度の方が大きいものの、室温に近づくにつれその強度は逆転し、室温付近では、超微粒子の方が大きな発光強度を示すことが分かった。これは室温で動作する半導体材料シンチレータの構築に当たって、ナノ材料を利用する有利性を如実に示す結果である。

図11に、CsCl: 10% Pb結晶（超微粒子を凝集）の、シンチレーション強度の時間プロファイルを示す。比較対

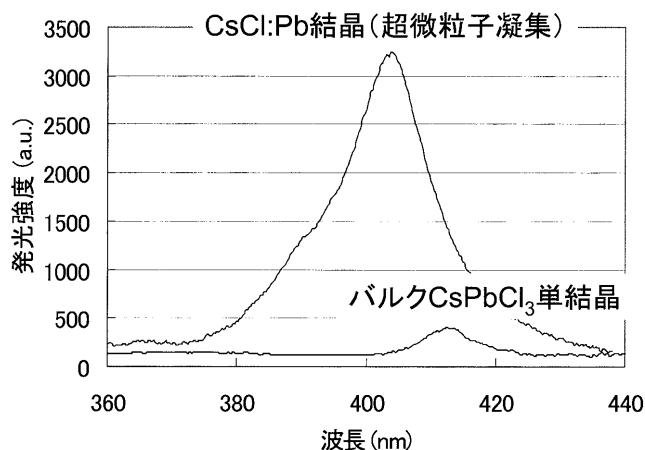


図9 CsCl:Pb結晶(超微粒子を凝集)の発光スペクトル(励起波長: 325 nm)

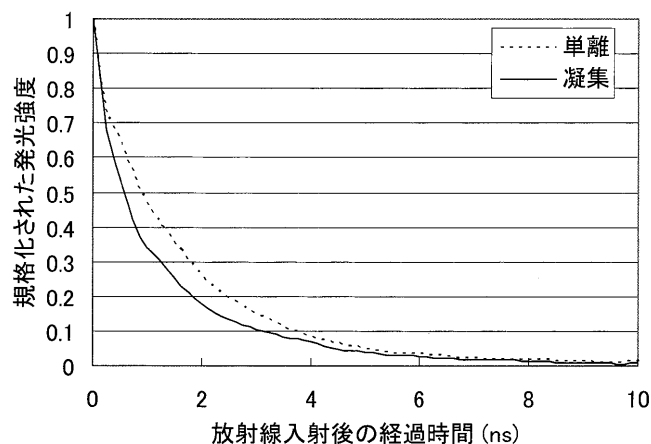


図11 CsCl:Pb結晶(超微粒子を凝集)のシンチレーション強度の時間プロファイル

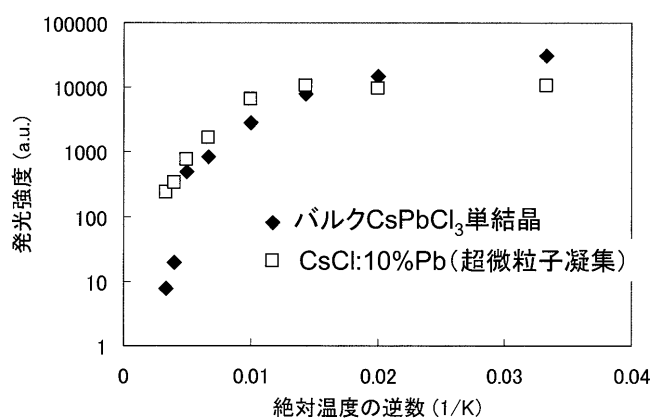


図10 CsCl:Pb結晶(超微粒子を凝集)およびCsPbCl₃バルク結晶の発光強度の温度依存性(励起波長: 325 nm)

象として、Pbイオンが単離した試料についての結果も示す。超微粒子の凝集によって、サブナノ秒の高速成分が明瞭に観測された。この高速成分の帰属を明らかにするために、測定時に413 nm付近のバンドパスフィルターを用い、超微粒子による発光のみを選択的に検出した。その結果も併せ、各試料のシンチレーション強度の時間プロファイルの各減衰成分の減衰時定数と相対強度を表3に示す。413 nm付近のバンドパスフィルターを用いて測定した結果から明らかなように、最も高速な成分は超微粒子によるものであり、数ナノ秒から数十ナノ秒の成分は、単離したPbイオンによるものであると考えられる。この結果は、結晶中の半導体超微粒子が、発光中心として機能することを示した初めての実験結果である。また、現段階の熱処理ではPbイオンによる影響を除去しきれていないため、熱処理条件の最適化が今後の課題となる。現在のところ、このシンチレータ材料を用いて得られる信号の波高は、既存の高速シンチレータであるBaF₂結晶の数分の1程度に留まっている。超微粒子の濃度の増大に比して高速成分強度

表3 CsCl:Pb結晶(超微粒子を凝集, Pbイオンを単離)のシンチレーションの減衰時定数とその相対強度

	第1成分	第2成分	第3成分	
CsCl: 10 % Pb (超微粒子を凝集)	減衰時定数	0.42 ns	2.0 ns	18.3 ns
	相対強度	27 %	62 %	11 %
CsCl: 10 % Pb (超微粒子を凝集, filter at 413 nm)	減衰時定数	0.37 ns	2.1 ns	31.5 ns
	相対強度	50 %	24 %	26 %
CsCl: 10 % Pb (Pbイオンを単離)	減衰時定数		1.7 ns	17.0 ns
	相対強度		86 %	14 %

が増加していることより、更なる超微粒子濃度の増大が今後の課題であると言える。

6. まとめと今後の展望

本稿では、シンチレータ開発において、半導体ナノ材料を用いる利点と課題について述べ、実用的な成功例である、半導体量子井戸構造を自然に形成する結晶と、半導体超微粒子を含有した結晶のシンチレーション特性について概説した。これまでに、半導体ナノ材料を利用するアプローチが、シンチレータ材料開発において有効であることは、我々のグループによって実証されてきており、量子井戸構造を有する有機無機ペロブスカイト型化合物結晶については、高エネルギーX線検出用のシンチレータ材料としての実用化研究を、高エネルギー加速器研究機構の岸本俊二准教授らと共同で推進している。一方、超微粒子を用いたシンチレータ材料では、熱処理条件や超微粒子濃度の最適化により、更なる高性能化を目指している。

さらに、現在手がけている系の高性能化のみに留まらず、自己組織的にナノ構造を形成する新たな材料の探索を進めている。量子井戸構造を有する物質としては、本稿で紹介した物質と同様な有機無機ハイブリッド化合物に加

え、絶縁層に無機物を利用することの可能な系も探索している。また、透明結晶マトリクス中に超微粒子を含有させるために、溶解度制御やスピノーダル分解を利用することにより、多様な系での超微粒子相の形成を模索している。さらには、マトリクスに含有する元素の選択により、X線や熱中性子、高速中性子を選択的に検出可能なシンチレータ材料の開発も同時に進めている。

ナノ材料を利用したシンチレータ開発では、材料選択の自由度が非常に大きい。これは、シンチレータ材料を構成する候補物質の数が飛躍的に増大したことによるものであり、同時に、材料選択の自由度を活用することによって、放射線種選択的な検出材料を構成可能であることを意味している。これらのメリットを活かし、ナノ材料シンチレータを普及したいと考えている。

謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構「大学発ベンチャー創出推進事業」および科学研究費の助成を受けて行われました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) G.F. Knoll(木村逸郎, 阪井英次訳): 放射線計測ハンドブック (第3版), pp.261-277 (日刊工業新聞社, 2001)
- 2) M. Zhuravleva, A. Novoselov, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl, and T. Fukuda: *Inorg. Mater.*, **43** (2007) 753
- 3) H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, A. Krasnikov, K. Kamada, and T. Fukuda: *J. Cryst. Growth*, **287** (2006) 335
- 4) J. Wilkinson, K.B. Ucer, and R.T. Williams: *Radiat. Meas.*, **38** (2004) 501
- 5) J. Wilkinson, K.B. Ucer, and R.T. Williams: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **537** (2005) 66
- 6) E. V. D. van Loef, P. Derenbos, C. W. E. van Eijk, K. Krämer, and H. U. Güdel: *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 1573
- 7) S. E. Derenzo, M. J. Weber, and M. K. Klintonberg: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **486** (2002) 214
- 8) S. E. Derenzo, M. J. Weber, E. Bourret-Courchesne, and M. K. Klintonberg: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **505** (2003) 111
- 9) M. K. Klintonberg, M. J. Weber, and D. E. Derenzo: *J. Lumin.*, **102-103** (2003) 287
- 10) S. E. Derenzo, E. Bourret-Courchesne, M. J. Weber, and M. K. Klintonberg: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **537** (2005) 261
- 11) 塩谷繁雄, 豊沢豊, 国府田隆夫, 終元宏: 光物性ハンドブック, pp.637-655 (朝倉書店, 1984)
- 12) M. Shinada and S. Sugano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21** (1966) 1936
- 13) E. Hanamura, N. Nagaosa, M. Kumagai, and T. Takagahara: *Mater. Sci. Eng. B*, **1** (1988) 255
- 14) K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, T. Umebayashi, K. Asai, and K. Ema, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 045312
- 15) L.V. Keldysh: *Phys. Status Solidi (a)*, **164** (1997) 3
- 16) 最近の総説としては, Y. Wang: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (2008) 1068
- 17) Y. Tabuchi, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, and K. Ishigure: *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (2000) 837
- 18) K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, Y. Muroya, Y. Katsumura, N. Inadama, E. Yoshida, F. Nishikido, T. Yamaya, and H. Murayama: *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (2007) 083303
- 19) K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, and H. Shibata: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4370
- 20) K. Shibuya, M. Koshimizu, H. Murakami, Y. Muroya, Y. Katsumura, and K. Asai: *Jpn. J. Appl. Phys. Part2 (Express Letter)* **43** (2004) L1333
- 21) 越水正典, 渡邊翔太郎, 澁谷憲悟, 浅井圭介: 応用物理 (2008年6月号掲載予定, 印刷中)
- 22) 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

(2008年5月20日受理)

Review Article

Development of Ultrafast Scintillators using Single Crystals of Semiconductor Nanostructured Materials

* Masanori Koshimizu, ** Kengo Shibuya, and * Keisuke Asai

We have been developing novel scintillating materials using quantum confinement effects in semiconductor nanostructures. It has been well known that the quantum confinement effects in semiconductor nanostructures enhance the luminescence quantum efficiency and the radiative decay rate of excitons. Thus far, many research groups have fabricated various types of light-emitting semiconductor nanostructures: however, their application to scintillating materials has not yet been investigated. Our group is the first to apply these low-dimensional systems for radiation detection. In the present paper, we describe the advantages of the application of semiconductor nanostructures to scintillating materials, as well as the difficulties involved in constructing single crystals comprising semiconductor nanostructures suitable for scintillating materials. We introduce two successful examples of scintillating materials based on semiconductor nanostructures, i.e., self-organized multiple quantum-well structures in organic-inorganic hybrid perovskite-type materials and semiconductor nanocrystals as precipitates of impurity compounds in cesium halide crystals.

* Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University 6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

** Molecular Imaging Center, National Institute of Radiological Sciences 4-9-1 Anagawa, Inage-ku, Chiba 263-0024, Japan