



半導体超微粒子を利用した高速シンチレーター材料の開発

越水正典*・渡邊翔太郎*

澁谷憲悟**・浅井圭介*

放射線検出技術は基礎研究から産業応用に至る幅広い分野における基盤技術であり、その高性能化の波及効果は大きい。シンチレーターとは放射線検出素子の一つであり、一般に高い検出効率と良好なタイミング特性を有している。われわれのグループでは、希土類元素発光中心を利用する従来のアプローチではなく、半導体ナノ材料の励起子発光を利用したシンチレーター材料開発により、タイミング特性の飛躍的な向上を目指している。本稿では、希土類発光中心を半導体超微粒子によって代替し、その励起子発光の高速性を利用したシンチレーター材料の開発について、その成果と今後の展望について言及する。

Keywords : scintillator, radiation detector, nanocrystal, exciton, semiconductor nanostructure, luminescence

1. ま え が き

シンチレーターとは、個々の放射線の入射を検出するための発光素子である。放射線入射によってシンチレーター中に励起状態が形成され、その脱励起に伴うマイクロ秒程度の寿命をもつ微弱な発光を光電子増倍管などの受光素子によって検出することにより、放射線検出信号を得る。得られる検出信号は、シンチレーターの発光強度・減衰挙動を反映するため、高性能なシンチレーター材料の開発により、検出器性能の向上が図られる。ここで、検出信号に求められる特性をもとに、シンチレーターに求められる性能について簡単に述べる。検出信号の積分強度が大きいほど、入射放射線のエネルギーを求める場合のエネルギー分解能が高くなる。つまり、発光強度が検出器のエネルギー分解能を決定する。また、検出信号の大きさ（波高）が大きいほど、定常的なノイズの存在下で効率よく検出信号を取得可能であり、また、検出信号の立ち上がり^{きゅうしん}が急峻であるほど、その時間分解能が高くなる。これらの特性は、単位時間当たりの発光強度と密接に関係する。さらに、放射線が頻繁に入射した場合においても動作可能となるためには、検出信号の高速な減衰が必要である。すなわち、発光強度の減衰の高速な材料ほど、より高い強度の放射線環境において高計数率で動作しうることとなる。

シンチレーション検出器の時間分解能の向上は、放射線を利用した高速分光などの基礎研究にとどまらず、核医学装置においても切望されている。特に、陽電子放射断層撮影（PET）装置においては、高い時間分解能を達成することにより、新たな信号処理様式が可能となり飛躍的な性能向上につながると期待されている^{1,2)}。また、放射光施設や、J-PARC 計画で実現予定の核破砕高強度中性子源における高計数率実験に対応可能な検出器の開発も喫緊の課題である。

現在実用化されているシンチレーター材料のほとんどは、透明結晶に発光中心として希土類元素をドープした材料である。発光中心は放射線による励起エネルギーを回収し、光に変換する機能を有する。特にこの20年ほどで、Ce³⁺をドープした数々の結晶において、数十 ns の減衰時定数と高い発光強度が報告されている³⁾。しかしながら、希土類元素発光中心を利用するアプローチにおいては、マトリックスとなる透明絶縁体結晶の探索が主な研究課題となり、飛躍的な性能向上は見込まれない。さらに、振動子強度の考察からも、単離したイオンを発光中心として利用するアプローチの限界が指摘されている^{4,5)}。特に検出器の時間分解能を向上させ、高計数率測定を可能とするためには、希土類元素利用以外のアプローチが必要となる。

われわれのグループでは、従来の希土類元素を利用する

* 東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-7.
e-mail: koshi@qpc.che.tohoku.ac.jp

分類番号 10.7, 6.6

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

Development of a fast scintillating material using semiconductor nanocrystals. Masanori KOSHIMIZU*, Shotaro WATANABE*, Kengo SHIBUYA** and Keisuke ASAI*.

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

** Molecular Imaging Center, National Institute of Radiological Sciences

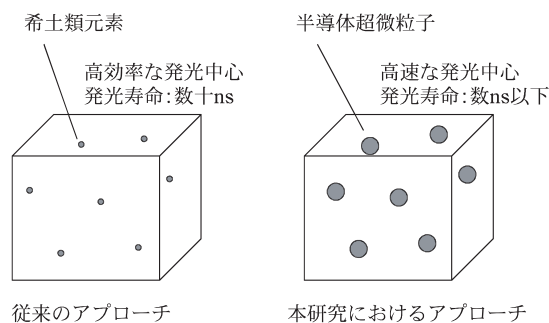


図1 本研究におけるシンチレーター材料開発アプローチ。

アプローチとは異なり、半導体ナノ材料の室温励起子発光を用いたシンチレーター作製を世界に先駆けて行ってきた。その結果、自己組織的に多重量子井戸構造を形成する化合物により、超高速シンチレーターの開発に成功し⁶⁻⁸⁾、現在ではX線検出用としての実用化研究を進めている。

本稿では、量子井戸型シンチレーターとは異なる新たなアプローチとして、半導体超微粒子を発光中心として利用したシンチレーター材料開発の成果と今後の展望について報告する。本研究でのアプローチを模式的に図1に示す。

2. CsCl:Pb 結晶における超微粒子形成

半導体超微粒子を利用した蛍光体の研究例は非常に多い。しかし、シンチレーターとしての利用を考慮した場合、結晶内部で発生したシンチレーションを外部に取り出す必要があるため、マトリックスとしては透明結晶が望ましい。結晶性のマトリックスが必要なのは、無輻射欠陥サイトが数多く存在するアモルファスと比較し、マトリックスから半導体超微粒子への効率的な励起エネルギー移動が期待されるためである。本研究では、半導体超微粒子として、CsCl:Pb 結晶中に形成する CsPbCl₃ 状の凝集体を利用した。この物質中では、図2に模式的に示すように、200°C前後でのアニールにより凝集体が形成し、400°C付近でのアニールにより CsCl マトリックス中に Pb²⁺ イオンが分散・単離することが知られている⁹⁾。本研究で対象とした試料は、CsCl:

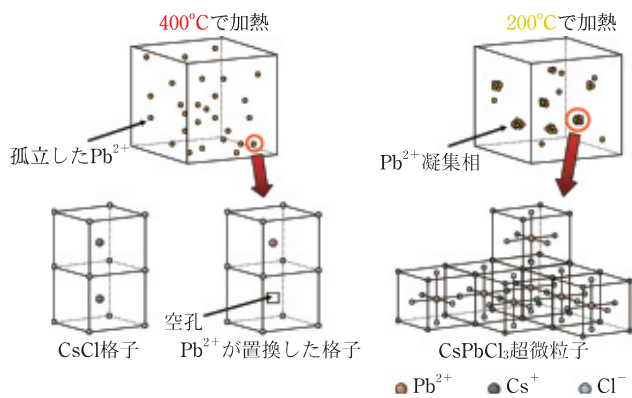


図2 CsCl:Pb 結晶の結晶構造および Pb²⁺ 凝集相の模式図。

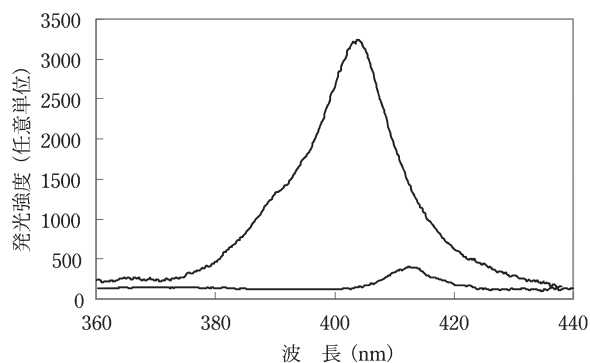


図3 CsCl:10%Pb (Pb凝集) と CsPbCl₃ 単結晶の発光スペクトル (励起波長: 325 nm)。

Pb 結晶 (Pb 濃度: 10 mol%) を、200°Cで1時間アニールし、CsPbCl₃ を凝集させた試料である。また、比較対象として、400°Cで Pb²⁺ イオンを単離させた試料も作製した。しかし、凝集体を形成した試料においても、単離した Pb²⁺ と電荷補償で生じる Cs 空孔の複合体 (Pb²⁺V_C⁻) による 350 nm 付近の発光帯が観測され、すべての Pb²⁺ イオンを熱処理によって凝集させることは不可能であった。また、既報における凝集体の異方的成長モデルに即すると¹⁰⁾、低温での蛍光スペクトルから、格子定数の 10 倍程度の厚さの平板状微粒子が形成したと推測される。

CsPbCl₃ を凝集させた CsCl:Pb 結晶の光物性については、これまでいくつかの報告が存在し^{9,11-13)}、非常に短い励起子輻射寿命が巨大振動子強度により説明されている⁹⁾。しかし、既報のすべてが光励起による低温での発光特性に関する論文であり、そのシンチレーション特性についてはこれまでに報告されていない。放射線による電子励起では、マトリックスの発光や、マトリックスから各種発光サイトへのエネルギー移動を考慮する必要があり、一般に微粒子を直接光励起する場合よりも発光挙動が複雑となると予想される。

図3に、325 nm の光で励起した際の CsCl:10%Pb (Pb凝集) と CsPbCl₃ 単結晶の典型的な発光スペクトルを示す。いずれの場合も、自由励起子、あるいは浅い準位に束縛された励起子によると思われる発光ピークが 400~420 nm に観測された。この発光波長では、受光素子として利用される光電子増倍管の光電面における量子効率が高く、シンチレーターとして利用するうえで有利となる。バルク結晶と超微粒子の発光ピーク位置の違いは、量子サイズ効果と、CsCl 結晶中に埋め込まれた CsPbCl₃ 状超微粒子に対する圧力効果であると考えられる⁹⁾。ここで、圧力効果とは、CsCl と CsPbCl₃ との結晶構造の差に起因し、CsPbCl₃ 微粒子の結晶構造にひずみが生じることによる効果である。この系における量子サイズ効果の有利性を明示するため、これらの試料の発光強度の温度依存性を図4に示す。バルク結晶と比較し、超微粒子では、常温付近における発光強度の減少が大幅に抑制されている。これは、量子サイ

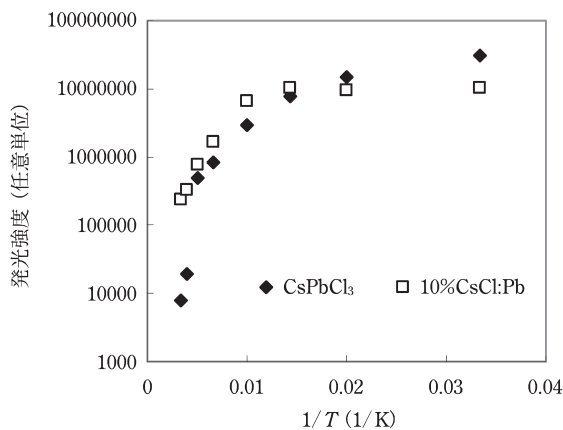


図4 CsCl:10%Pb (Pb凝集) とCsPbCl₃単結晶の発光強度の温度依存性 (励起波長: 325 nm).

ズ効果に伴う励起子束縛エネルギーの増大,あるいは空間的閉じ込めによる励起子の無輻射欠陥との遭遇確率の減少により説明可能であり, ナノメートルサイズの半導体を発光中心として利用するメリットが明示された結果である. 図3に示された発光スペクトルは, 半導体超微粒子のみが励起された場合のものである. 後述するように, 放射線照射の場合には, これに加えてマトリックスであるCsCl結晶からの発光も観測される.

3. CsCl:Pb結晶のシンチレーション特性と発光機構の解析

シンチレーション強度の減衰挙動は, 電子線ライナック (東京大学大学院工学系研究科原子力専攻) から発生したパルス電子線を利用し, MCP内蔵型光電子増倍管 (R 3809-50, 浜松ホトニクス) とデジタルオシロスコープ (Infinium 54845-A, HP) を利用したパルスサンプリング法により観測した¹⁴⁾. 測定系の模式図を図5に示す. 必要に応じ, バンドパスフィルターを利用して特定の発光波長領域

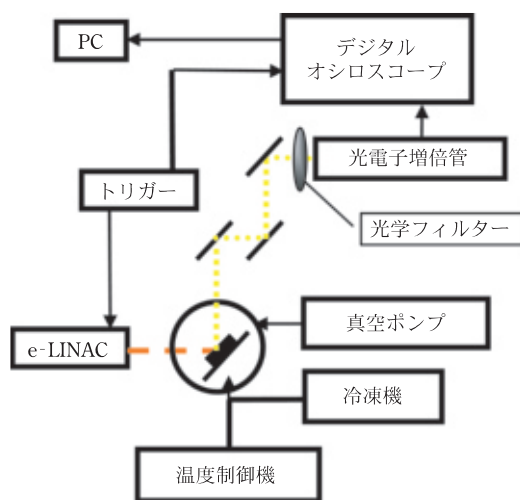


図5 シンチレーション強度の減衰挙動測定系の模式図.

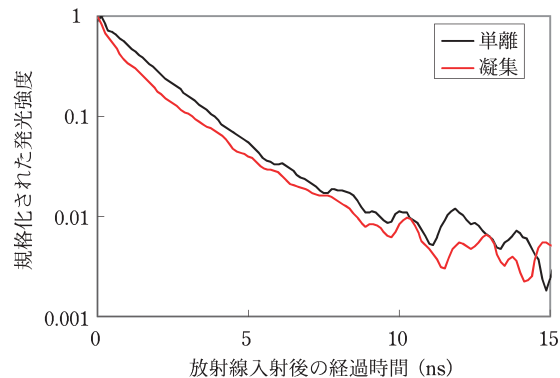


図6 CsCl:Pb (Pb凝集) のシンチレーション強度の減衰挙動.

における減衰挙動を観測した.

図6に, CsCl:10%Pb (Pb凝集・Pb単離) のシンチレーション強度の減衰挙動を示す. Pbを凝集させた試料においては, 減衰挙動は二〜三つの指数関数的減衰成分の和で表され, それぞれの成分の寿命と相対強度を表1に示す. 特に注目すべきは, Pbを単離させた試料では観測されなかった, サブナノ秒の減衰成分の出現である. この高速成分は, 後に述べるバンドパスフィルターを利用した測定結果からも明らかのように, CsPbCl₃超微粒子の励起子発光によるものと帰属されると考えられる.

次に, これらの試料におけるシンチレーション機構に関する知見を得るため, バンドパスフィルターを利用し, 各波長領域での減衰挙動を観測した. 各波長領域における減衰時定数とその相対強度を表2に示す. ここには示さないが, 280 nm付近では, 両方の試料において, マトリックスであるCsCl結晶のAuger-free発光による~2 nsの成分のみが観測され, これは純粋なCsCl結晶と同様の挙動で

表1 各試料のシンチレーション減衰成分とその相対強度.

		第1成分	第2成分	第3成分
CsCl:10%Pb (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:10%Pb (Pb単離)	減衰時定数		1.7 ns	17.0 ns
	相対強度		86 %	14 %

表2 バンドパスフィルターを用いた場合のCsCl:10%Pb (Pb単離・凝集) のシンチレーション減衰成分とその相対強度.

		第1成分	第2成分	第3成分
filter: 359 nm (Pb単離)	減衰時定数		1.5 ns	27.5 ns
	相対強度		66 %	34 %
filter: 359 nm (Pb凝集)	減衰時定数	0.33 ns	1.9 ns	21.7 ns
	相対強度	28 %	50 %	22 %
filter: 413 nm (Pb凝集)	減衰時定数	0.37 ns	2.1 ns	31.5 ns
	相対強度	50 %	24 %	26 %

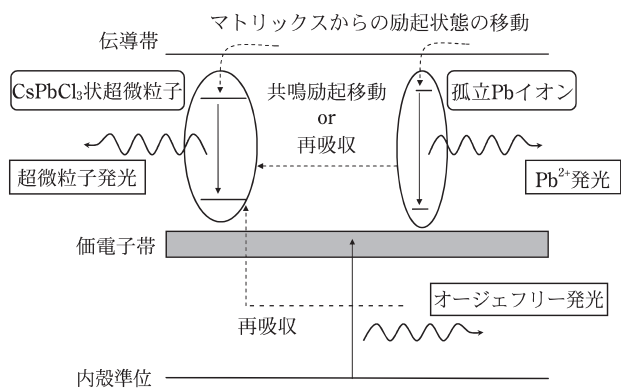


図7 CsCl:10% Pb (Pb凝集) のシンチレーション過程および関連する電子準位の模式図。

あった。また、 $Pb^{2+}Vc^{-}$ による蛍光ピークが観測される 359 nm 付近では、Pb が単離した試料では、時定数 1.5 ns と 27.5 ns の 2 成分が観測された。このうち 27.5 ns の成分は純粋な CsCl 結晶では観測されず、Pb イオンを単離させた試料においても確認された。そのため、27.5 ns の成分は、 $Pb^{2+}Vc^{-}$ による発光であると帰属される。359 nm 付近では Auger-free 発光は観測されないため、1.5 ns の成分も同様に $Pb^{2+}Vc^{-}$ による発光に帰属されると考えられる。これらの帰属は光励起により確認する必要があるが、 $Pb^{2+}Vc^{-}$ からの発光には複数の準位が関与することが知られており¹⁵⁾、複数の減衰成分が存在することは妥当である。Pb を凝集させた試料で、この波長域において観測されるサブナノ秒の成分は、フィルターによって超微粒子発光を除去しきれなかったためであると考えられる。さらに、超微粒子の発光波長である 413 nm 付近では、サブナノ秒の高速成分が顕著に観測された。このことから、Pb 凝集結晶における高速成分が、半導体超微粒子によるものであることが示された。加えて、 $Pb^{2+}Vc^{-}$ による発光と同様の 2 成分も観測された。これらは、 $Pb^{2+}Vc^{-}$ からの発光を結晶中の超微粒子が再吸収し、放出したものと考えるのが妥当である¹²⁾。

ここで、試料結晶のシンチレーション過程と、関連する電子準位の模式図を図 7 に示す。放射線入射直後に形成される励起状態は主に、マトリックスである CsCl 結晶の内殻・価電子正孔および伝導電子である。このうち、内殻正孔は Auger-free 発光を伴い価電子励起状態を生成する。また、価電子励起状態の一部は $Pb^{2+}Vc^{-}$ や超微粒子へと移動し、それぞれの発光を生じる。また、試料として厚さ 2 mm 程度の結晶を用いたため、 $Pb^{2+}Vc^{-}$ の発光や Auger-free 発光は、その一部が結晶から放出される前に超微粒子により再吸収されると考えられる。さらに、共鳴励起移動が生じている可能性もあるが、本研究の結果のみからは判断できなかった。

上記の結果から、半導体超微粒子が結晶マトリックス中において発光中心として働きうることが示された。しかし

ながら、試料として利用した結晶を光電子増倍管に取り付け、 γ 線源 (^{60}Co) を利用して検出信号を得たところ、その信号の大きさは既存の高速シンチレーターである BaF_2 の 2 割程度にとどまり、さらなる発光強度の増大が今後の課題であることが明らかとなった。

4. おすび

本研究では、半導体超微粒子を発光中心として利用したシンチレーター材料の特性について明らかにした。半導体超微粒子が高速な発光中心として働きうることを示した一方で、発光強度の増大が課題として残された。発光強度の増大のためには、超微粒子の発光効率の向上と、マトリックスから超微粒子へのエネルギー移動効率の増大に取り組む必要がある。さらなる材料探索が必要であるとともに、シンチレーション過程の解析が必須となる。特に、半導体ナノ材料のようなヘテロな系においては、放射線によって生じる励起状態の挙動は一般に複雑になると予想され、実際に関連する報告も非常に少ない。そのため、材料作製とシンチレーション過程解明を両輪として進め、さらなる高性能材料設計の指針を得る必要がある。幸いにして、ナノ材料蛍光体材料については、これまでに膨大な数の研究例が報告されているため、その蓄積を活用しながらシンチレーターに適した新規材料開発を進める予定である。

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。

文献

- 1) W.W. Moses: Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **580**, 919 (2007).
- 2) K. Shibuya, T. Yamaya, H. Saito, M. Koshimizu, K. Asai, N. Inadama, E. Yoshida, and H. Murayama: Radioisotopes **55**, 391 (2006) [in Japanese].
- 3) 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) p.261 (日刊工業新聞社, 2001).
- 4) J. Wilkinson, K.B. Ucer, and R.T. Williams: Radiat. Meas. **38**, 501 (2004).
- 5) J. Wilkinson, K.B. Ucer, and R.T. Williams: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **537**, 66 (2005).
- 6) K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, and K. Asai: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **194**, 207 (2002).
- 7) K. Shibuya, M. Koshimizu, H. Murakami, Y. Muroya, Y. Katsumura, and K. Asai: Jpn. J. Appl. Phys. Part2 (Express Letter) **43**, L1333 (2004).
- 8) K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, and H. Shibata: Appl. Phys. Lett. **84**, 4370 (2004).
- 9) M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, G.P. Pazzi, P. Fabeni, D.S. Citrin, and M. Gurioli: Phys. Rev. B **51**, 5192 (1995).
- 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**, 377 (1997).
- 11) R. Aceves, V. Babin, M.B. Flures, P. Fabeni, M. M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, R.P. Salas, and S. Zazubovich: Phys.

Status Solidi **B 225**, 247 (2001).

- 12) A. Voloshinovskii, S. Myagkota, A. Gloskovskii, and S. Zazubovich: Phys. Status. Solidi **B 225**, 257 (2001).
- 13) A. Voloshinovskii, S. Myagkota, A. Gloskovskii, and S. Zazubovich: Phys. Solid State **43**, 1808 (2001).
- 14) 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**, 083303 (2007).
- 15) A. Aceves, V. Babin, M.B. Flores, P. Fabeni, E. Mihokova, V. Nagirnyi, M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, R.P. Salas, and S. Zazubovich: J. Phys. Condens. Matter **10**, 5449 (1998).

(2008年2月5日 受理)



こしみず まきのり
越水 正典

2001年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了, 03年同中途退学(07年博士(工学)), 04年東北大学大学院工学研究科助手, 07年より同助教。専門は放射線物理化学。



わたなべりゅうたろう
渡邊翔太郎

2006年東北大学工学部卒, 08年同大学院工学研究科博士前期課程修了, 同年旭硝子株式会社入社。在学中は半導体超微粒子シンチレーター材料開発に従事。



しぶや けんご
澁谷 憲悟

2005年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了(工学博士)。同年放射線医学総合研究所入所。02~05年日本学術振興会特別研究員, 06年~日本学術振興会特別研究員(PD)。高速シンチレーター材料の研究開発, 陽電子断層撮像装置(PET)の基礎研究および検出器開発に従事。専門は放射線計測学。



あさい けいすけ
浅井 圭介

1986年東京大学工学部卒, 同年ソニー株式会社入社, 91年同大学院工学系研究科修士課程修了, 93年同大工学部助手, 97年同大学院工学系研究科講師, 99年同助教, 03年から東北大学大学院工学研究科教授。専門は光・放射線物性。