

ナノ構造を有するシンチレータ材料の開発

Development of Scintillation Materials having Nanoscale Structure

越水 正典

Masanori KOSHIMIZU

我々は、ナノメートルスケールの構造を有する材料を用い、新規のシンチレータ材料開発に成功してきた。ナノメートルスケールの構造を有する材料を、シンチレータとして用いることに成功した要因は、下記の2点である。

1. 半導体からの励起子発光に基づく、高速シンチレータ開発に成功した。これは、半導体ナノ構造での量子閉じ込め効果を利用することにより、室温において、高効率の励起子発光が利用可能となるためである。
2. プラスチックシンチレータの検出効率を劇的に向上することに成功した。放射線との相互作用機能を担う酸化物ドメインと、発光機能を担うプラスチックシンチレータドメインから構成される、ナノハイブリッド材料開発により、プラスチックシンチレータの高速応答性と、高エネルギーX線や中性子に対して高い感度を持つ材料開発に成功した。

上記のアプローチによるシンチレータ材料開発は、希土類イオンの発光中心を用いる従来のアプローチとは一線を画すものであり、当該分野における新機軸を打ち出すものである。

We have developed novel scintillation materials having a nanoscale structure. Such materials afford two main advantages:

- (1) Free exciton luminescence of semiconductor nanostructures can be used owing to quantum confinement effects.
- (2) The detection efficiency of plastic scintillators can be enhanced by fabricating plastic-oxide nanocomposite materials, which can be separated into two parts: a plastic scintillator domain and an oxide domain with which high-energy photons or neutrons interact.

Based on the above approach, we have successfully fabricated scintillation materials having self-organized quantum well or quantum dot structure, and we have also fabricated plastic-oxide nanocomposite scintillation materials. This approach is in direct contrast to the conventional method in which rare-earth ions are used as luminescence centers, and paves the way to synthesize novel high-quality scintillation materials by controlling the higher-order structure of the materials.

はじめに

科学技術の多様な分野での放射線の用途が拡大し、なおかつ放射線源の高度化が長足の進歩を遂げた現在、高

性能なシンチレータ材料への需要は、ますます高まっている。従来のシンチレータ材料開発アプローチのほとんどは、希土類元素を発光中心として用いるものであった。この場合には、発光特性の制御は、希土類元素をドーブ

するホスト結晶の選択によってのみ可能である。この場合には、希土類元素に対して作用するのは結晶場という弱い作用のみであり、ホスト材料の選択を通じた発光特性の制御は、特に発光寿命に関する限り、非常に限定的である。そのため、高速応答性を有するシンチレータ材料開発において、希土類元素発光中心を用いるアプローチには限界がある。一方、高速応答性が必要となる用途では、従来、プラスチックシンチレータ材料が用いられてきた。しかし、一般に、プラスチックシンチレータは、ガンマ線や高エネルギーX線などの高エネルギー光子、あるいは中性子に対して感度が低い。にも拘わらず、ここ数十年、新規のプラスチックシンチレータ材料の開発はほとんど行われてこなかった。

本研究では、上記の2つのアプローチによる材料開発の限界を突破すべく、ナノメートルスケールの構造を有する材料(ナノ材料)を用いてシンチレータ材料の開発を行った。シンチレータ材料開発において、ナノ材料を用いる利点は下記の2点である。

1. 半導体からの自由励起子発光が利用可能である。一般的に、直接遷移型半導体の自由励起子発光の寿命は、サブナノ秒からナノ秒の範囲である。そのため、この発光は、高速シンチレータ材料開発において有用である。しかし、いくつかのバルク半導体でのシンチレーション特性の研究では、極低温では良好な性質が得られる一方で、室温では発光量が非常に小さいことが示された。これは、室温においては、励起子が熱的に解離するためである。本研究では、半導体ナノ構造中の構築により、この困難を克服する。半導体ナノ構造中の励起子では、量子サイズ効果のために、その束縛エネルギーが大幅に増大し、室温においても安定に存在することが可能となる。さらには、振動子強度などの特性も量子サイズ効果の影響を受ける。これらの効果により、室温において高速かつ高効率の励起子発光を得ることが可能となる。

2. プラスチックと酸化物とのナノハイブリッド材料形成により、プラスチックシンチレータの検出効率を劇的に向上させることが可能である。このアプローチでは、図1に示すように、シンチレータ材料は2つの部位に分離される。一つはプラスチックシンチレータ

ドメインであり、発光機能を担う。もう一つは酸化物ドメインであり、検出対象の放射線との相互作用機能を担う。このようにして、プラスチックシンチレータの高速応答性を保持しながら、なおかつ検出対象の放射線との相互作用確率を高めることが可能となる。さらに、ナノメートルスケールのドメイン構造とすることにより、シンチレーション光に対する透明性を確保することが可能となる。

量子閉じこめ効果を利用したシンチレータ材料の開発

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、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、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

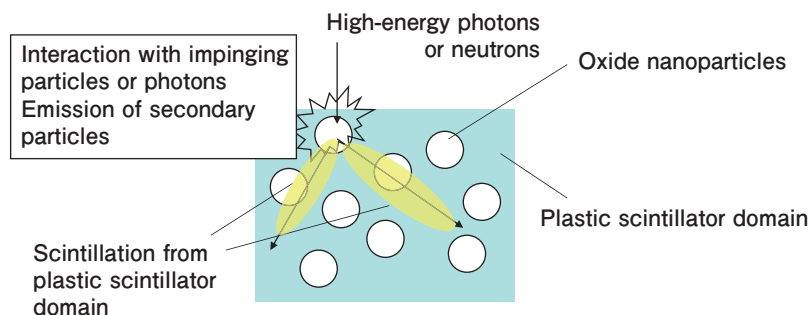


図1 プラスチック-酸化物ナノハイブリッドシンチレータ材料におけるシンチレーション過程の模式図

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。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。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。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。上記の観点から、シンチレータ材料として、量子井戸構造を有する系と、半導体超微粒子を含有する系との二種類のアプローチにより、シンチレータ開発を行った。

自己組織化量子井戸構造を有するシンチレータ材料の開発

有機無機ペロブスカイト型化合物は、自己組織的に多重量子井戸構造を形成することが知られている。この量子井戸構造は、無機化合物で形成される井戸層と、有機化合物で形成されるバリア層から構成される。この化合物の構造を図2に示す。我々は、この化合物の単結晶が、井戸層での励起子発光に基づく高速シンチレータ材料として有用であることを見出した^[1-4]。

著者らはこれまでに、多様な種類のアミンを有機層に導入した当該化合物を合成し、そのシンチレーション特性

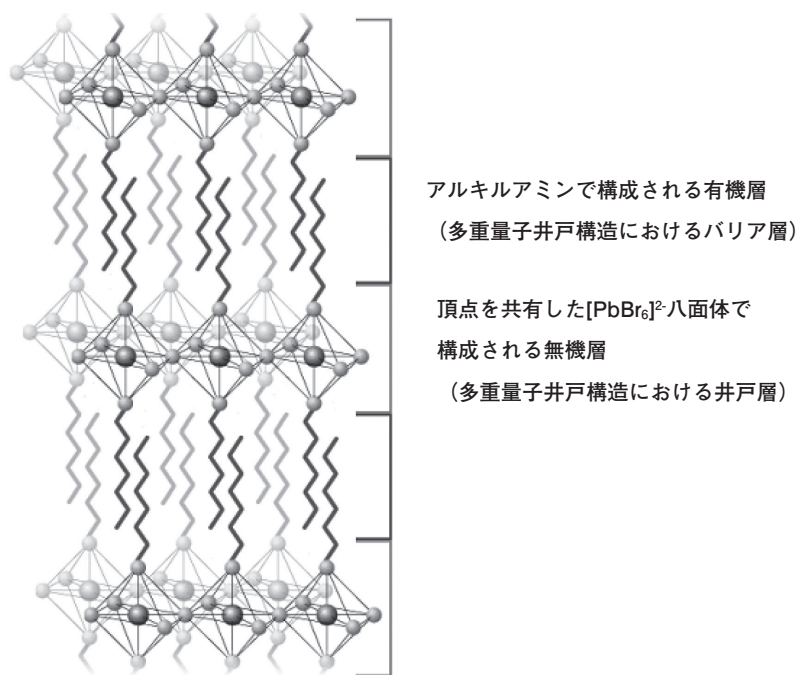


図2 有機無機ペロブスカイト型化合物の構造の模式図

の精査を進めてきた。その結果、異なるアミンを導入した化合物では、そのシンチレーション特性が顕著に異なることを見出した。中でも、フェネチルアミンを導入した化合物の単結晶では、特筆すべき成果を得た。図3に、67.4 keVのX線の検出信号波高スペクトルを示す。YAP : Ceとの発光量の比較より、この化合物単結晶の発光量が12,000光子/MeVであることが明らかとなった。これは、励起子発光に基づくシンチレータ材料では、これまでに最大の数値である。加えて、シンチレーション減衰挙動を観測したところ、減衰の主成分は8 nsの時定数を有していた。これらの結果から、量子井戸構造を用いた高速応答シンチレータ材料の開発に成功したといえる。現在、この化合物の単結晶について、高エネルギーX線の高計数率測定用途への応用に向けた結晶成長の研究を進めている。

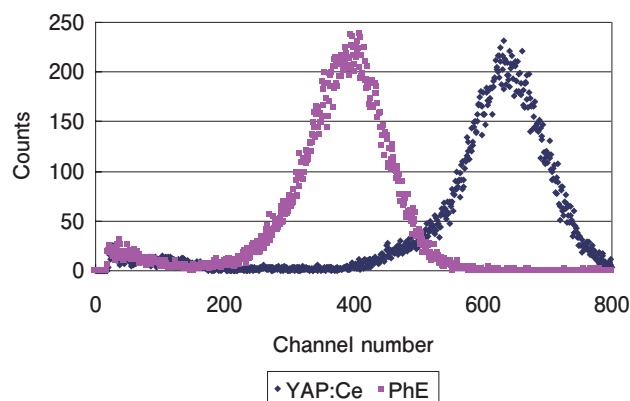


図3 67.4 keVのX線に対する波高スペクトル
PhE : 有機層にフェネチルアミンを導入した有機無機ペロブスカイト型化合物結晶

自己組織的に形成した量子ドットを含んだ単結晶シンチレータ材料の開発

CsCl:Pb単結晶は、図4に模式的に示すように、適切なアニール処理により、CsPbCl₃状の半導体ナノ粒子を単結晶中に形成することが知られている。このことを利用して、半導体ナノ粒子からの発光を利用した高速応答シンチレータ材料開発に成功した^[5, 6]。

表1に、ナノ粒子の形成したCsCl:Pb (10 at%)単結晶のシンチレーション減衰挙動における、各成分の減衰時定数と相対強度を示す。特に、ナノ粒子の発光波長付近である413 nmのバンドパスフィルターを透過したシンチレーションでは、ナノ粒子の励起子発光に帰属されるサブナノ秒の成分が観測された。この結果から、半導体ナノ粒子を用いるシンチレータ材料開発により、サブナノ秒の減衰時定数を有する超高速シンチレータ材料開発が可能であることが示された。

ポリマー-酸化物ナノハイブリッド材料シンチレータの開発

図1に示すシンチレーション過程に基づく、2種類のナノハイブリッドシンチレータ材料の開発に成功した。一つは熱中性子検出用であり、もう一つは高エネルギーX線検出用である。中性子検出用の場合には、ホウケイ酸ガラスとプラスチックとのナノハイブリッド材料を開発した。また、高エネルギーX線検出用の材料では、高い原子番号の元素の酸化物を用いた。ここでは、中性子検出用材料についてその結果を述べる。

有機無機ハイブリッド材料の作製には、ゾルゲル法という手法を用いた。この手法は、溶液中の反応によりガラスや酸化物を作製する方法である。酸化物を構成する金属のアルコキシドや塩を原料として、脱水縮重合により酸化物が得られる。この手法では、反応が100℃以下の低温で進行するため、有機物の導入が可能となる。さらに、反応当初に生成する酸化物の一次粒子の粒径は数~数

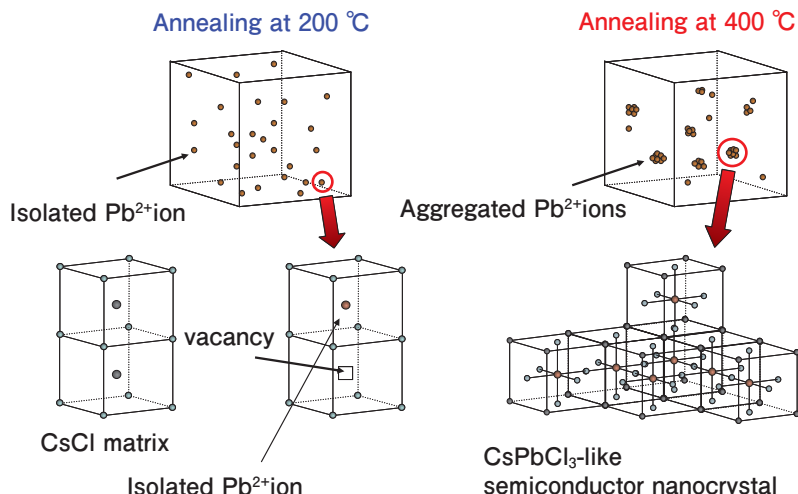


図4 CsCl:Pb単結晶中におけるCsPbCl₃状超微粒子析出の模式図

表1 CsCl:Pb単結晶のシンチレーション減衰における各成分の寿命と相対強度

		1st	2nd	3rd
CsCl: 10%Pb with nanocrystals	lifetime	0.42 ns	2.0 ns	18.3 ns
	relative intensity	27 %	62 %	11 %
CsCl: 10%Pb with nanocrystals, filtered around 413 nm	lifetime	0.37 ns	2.1 ns	31.5 ns
	relative intensity	50 %	24 %	26 %
CsCl: 10%Pb with isolated Pb ions	lifetime		1.7 ns	17.0 ns
	relative intensity		86 %	14 %

十 nmであるため、有機無機ハイブリッド材料の作製が可能となる。本研究では、中性子用と高エネルギーX線用のいずれにおいても、亀裂がなく、透明な材料の形成に成功した。ここで、従来の中性子検出用プラスチックシンチレータであるBC-454よりも、ホウ素含有量を大幅に向上させることに成功した。図5は、ハイブリッドシンチレータとBC-454のシンチレーションスペクトルである。ホウ素と熱中性子との核反応によって生じるアルファ線を模擬

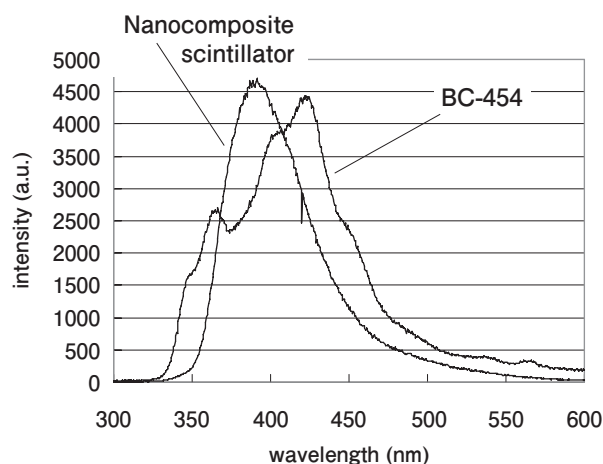


図5 1.5 MeV He照射下での有機無機ハイブリッドシンチレータとBC-454のシンチレーションスペクトル

し、1.5 MeVのHeイオンビーム照射下でスペクトルを計測した。その結果、BC-454を凌駕する発光量が得られた。なお、このような結果は、高エネルギーX線検出用材料でも得ることができ、検出効率の増大も明確に観測された。即ち、プラスチックシンチレータの検出効率を向上させる手法として、ナノハイブリッド材料開発が非常に有効であることが実証された。

終わりに

著者らが取り組んできた、ナノ材料を用いたシンチレータ開発状況について概説した。本論では、特性に絞った議論を行ったので、ここでは材料化学の観点から将来展望を述べる。材料化学分野では、この20年ほど、多様な手法によるナノ材料の作製がメインテーマとなり続けてきた。そこでは、幅広い範囲の物質系が利用され、多様な構造制御手法が提案されてきた。本研究で取り上げたものは、そのうちのほんのわずかである。

シンチレータとして応用する上では、多くの制約が生じる。例えば、薄膜状のナノ材料では、検出効率が非常に低く留まると予想される。ナノ粒子粉末として提供される場合でも、何らかの適切なマトリクス材料が必要となる。これらの諸制約を考慮してもなお、ナノ材料には材料設計における幅広い自由度が存在する。今後、上記の物質系における特性向上を進めるとともに、新たな物質系を用いたシンチレータ材料の開拓に取り組みたい。

参考文献

- [1] K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, and K. Asai: "Scintillation Properties of $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$: Exciton luminescence of an organic/inorganic multiple quantum well compound induced by 2.0 MeV protons", *Nucl. Instrum. Methods B*, **194** (2002) 207-212.
- [2] K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, and H. Shibata, "Quantum confinement for large light output from pure semiconducting scintillators", *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 4370-4372.
- [3] Kengo Shibuya, Masanori Koshimizu, Hidetoshi Murakami, Yusa Muroya, Yosuke Katsumura, and Keisuke Asai, "Development of Ultra-fast Semiconducting Scintillators Using Quantum Confinement Effect", *Jpn. J. Appl. Phys., Part2 (Express Letter)* **43** (2004) L1333-6.
- [4] S. Kishimoto, K. Shibuya, F. Nishikido, M. Koshimizu, R. Haruki, and Y. Yoda, "Subnanosecond time-resolved x-ray measurements using an organic-inorganic perovskite scintillator", *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 261901.
- [5] 越水正典, 渡邊翔太郎, 澁谷憲悟, 浅井圭介, 「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」, *応用物理*, **77** (2008) 681-685.
- [6] M. Koshimizu, S. Watanabe, K. Shibuya, Y. Muroya, and K. Asai, "Fast Scintillation Processes in CsCl Crystals Comprising Semiconductor Nanocrystals", *Radiat. Phys. Chem.*, **78** (2009) 1026-1030.
- [7] Masanori Koshimizu, Hiroyuki Kitajima, Takeo Iwai, and Keisuke Asai, "Organic-Inorganic Hybrid Scintillator for Neutron Detection Fabricated by Sol-Gel Method", *Jpn. J. Appl. Phys., (Communication)*, **47** (2008) 5717-5719.



越水 正典

Masanori KOSHIMIZU

東北大学大学院 工学研究科
准教授
博士 (工学)