

平成 21 年 5 月 14 日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18206012

研究課題名（和文） ナノ材料シンチレータの開発と選択的な放射線検出への利用

研究課題名（英文） Development of novel scintillators based on nanomaterials and its application for selective detection of ionizing radiation

研究代表者

浅井 圭介 (ASAI KEISUKE)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231859

研究成果の概要：

ナノメートルスケールの半導体材料のもつ発光機能を利用し、発光型の放射線検出素子であるシンチレータの開発を行った。特に、発光の高速な減衰を目指し、半導体超微粒子や二次元構造を含有した単結晶材料を作製し、その性能評価を行った。その結果、二次元構造を有する結晶については、特に X 線を検出対象として、高時間分解能・高計数率検出素子として高い性能を有することが明らかとなった。また、超微粒子を利用するアプローチにおいても、ナノ秒以下の高速成分をもつ材料の開発に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2007 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	17,600,000	5,280,000	22,880,000

研究分野：量子物理化学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：シンチレータ、量子井戸、超微粒子、有機無機ハイブリッド、ゾルゲル法、中性子検出

## 1. 研究開始当初の背景

素粒子物理や原子核物理から物性研究、あるいは医療にいたるまで、最先端の研究活動において、高効率かつ高時間分解能の放射線検出装置に対する需要は非常に高い。特に近年、高度な放射線源の開発や、放射線を利用した新たな計測システムの開発が相次いでおり、それらに対応する高度な計測装置のニーズが一段と高まっている。

有力な検出器の一つであるシンチレータ

材料開発において、古くから用いられている方法としては、発光中心の導入が最も有力である。現在においても、希土類元素を中心とした発光中心と、発光中心の機能を最大限に発揮することが可能なマトリクスとの組み合わせの探索が、シンチレータ開発の中心的な手法となっている。現在最も有望とされているのは Ce イオンドープであるが、発光を担う希土類元素によってシンチレーション特性はほぼ決定され、これまでに希土類元素の発光特性はほぼ調べつくされているため、

既存の材料探索手法による劇的な発光特性の向上は期待できない。近年、発光中心を利用したシンチレータの性能向上に限界が存在することは、理論的にも指摘されてきており、励起子の巨大な振動子強度を利用した高速シンチレータの開発を期待する論文も報告されている。

本研究は、ナノメートルサイズの半導体中が励起子の持つ優れた発光特性を用いたシンチレータ材料開発を行うものである。半導体を低次元にすることにより、励起子束縛エネルギーと振動子強度の増大を図り、室温での発光強度と高速応答性を向上させることが可能となる。この手法による材料開発では、従来の発光中心型のシンチレータ材料と比較し、性能の飛躍的な向上が期待されるとともに、ナノ複合体構築における自由度を活用し、多様な放射線検出現場に応じた材料の構築が可能となる。このような観点からのシンチレータ開発はこれまでに例のない試みであり、その独創性は極めて高い。また、放射線による励起状態研究の上でも、ナノメートルサイズの構造を有する材料は魅力的な対象であり、独自性の高い研究の展開が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、より高度な放射線計測機器に対するニーズの高まりを受け、主に半導体の低次元構造を有するナノ材料を用いた高性能シンチレータの開発を行う。本研究で目標とするシンチレータは以下の2つの性能を備えたものである。

### (1) 発光量の大きな高速応答シンチレータ

高速なシンチレータを用いることにより、放射線の到達時刻をより精確に測定することが可能となる。また、近年実現しつつある、高強度の放射線源に対応した検出器の構築が可能となる。さらに、発光量の大きなシンチレータを用いると、低ノイズの測定が可能となる。ナノメートルサイズの半導体中での励起子発光は、多くの場合、室温においても高効率であり、その発光寿命はサブナノ秒となる場合もある。即ち、ナノ材料中の励起子の発光特性を利用することにより、発光量の大きな高速応答シンチレータを作製する。

### (2) 多様な計測環境に応じた、テーラーメイド型のシンチレータ

放射線計測は、多様な分野の研究において行われており、検出対象となる放射線も

X線やガンマ線、電子線、中性子線、重粒子線と多岐に渡る。本研究では、ナノ材料構築における材料選択の大きな自由度を活かし、ある種類の放射線、あるいはあるエネルギーを持つ放射線のみを選択的に検出することが可能なシンチレータ材料を作製し、実用化することを目指す。即ち、半導体の低次元構造を含有するマトリクスに対し、光学的に透明であるという **passive** な機能を持たせるのみでなく、特定の放射線との選択的相互作用を起こす **active** な機能を付与するものである。この技術は特に、中性子検出装置において必要とされることが多く、中性子回折や熱核融合実験炉、あるいは宇宙線測定に応用可能な、高性能シンチレータの開発を行う。

また、シンチレータとしての性能向上のみならず、ナノ材料中におけるエネルギー移動や励起状態の解明も進める。放射線照射によるエネルギー付与は、スパークやトラックなど、ナノメートルサイズの領域によって特徴付けられる。必然的に、ナノメートルオーダーでの励起移動や励起種間相互作用が重要となる。そのため、ナノメートルサイズの構造を持った材料中において、放射線によって生じた励起状態の挙動を解析することにより、励起状態の空間挙動の明確な描像が得られると期待される。

基礎研究上、および応用上の目的を達成するために、単なる性能評価に留まらない、発光機構の詳細な解析を行う。得られた知見については、新たなシンチレータ材料作製の指針としてフィードバックすると同時に、励起状態の挙動を議論し、ナノ材料における放射線照射効果探求を進める。

## 3. 研究の方法

以下の二段階の手法にて研究を遂行した。

### (1) ナノ材料の作製

結晶の作製は、溶媒拡散法などの湿式の手法を用いたほか、垂直ブリッジマン法による単結晶成長により作製した。

半導体超微粒子が分散した試料については、不純物原子を導入した単結晶を作製した後、適当な温度・時間での熱処理によって凝集させて作製した。導入する不純物原子の濃度や熱処理条件を変化させることにより、超微粒子の粒径や分散形態を制御した。量子井戸構造を形成する試料については、主に、自己組織化によって2次元構造を形成する物質を用いた。井戸層の半導体、およびバリア層の絶縁体の化学的組成や厚さを変化させ

た試料を作製した。

作製した結晶については、シンチレーション特性を評価する前に、その構造や光学特性を評価し、スクリーニングを行った。これは、加速器を用いたシンチレーション特性評価では、マシンタイムの制約があるため、頻繁に行うことが不可能なためである。

結晶の構造は、X線回折測定によって同定した。また、光励起による発光特性の解析を詳細に行った。可視から紫外域の励起波長で測定を行い、半導体超微粒子や量子井戸層が直接励起した。そのため、エネルギー移動を含めた、シンチレーション特性の全体を模擬することは不可能であるが、発光強度の温度依存性の測定や、時間分解発光測定により、半導体部分のみの発光特性の解析を行った。

## (2) シンチレーション特性評価

ガンマ線用シンチレータ性能評価は、電子線形加速器により発生する短パルス電子線を用いた、発光強度の時間プロファイル測定を行った。光電子増倍管とストリークカメラを用いて発光検出を行うことにより、20 ピコ秒から 100 マイクロ秒に至る時間スケールでの測定が可能である。この測定系の時間分解能は 20 ピコ秒程度であり、シンチレーションの減衰挙動の観測に留まらず、発光の立ち上がり時間の測定も可能である。これは、シンチレータの時間分解能の評価において重要であるのみならず、材料中での電子励起状態の挙動についての知見を得るために不可欠な情報である。また、温度依存性の測定も行い、発光機構を解明した。得られた知見については、シンチレータ材料の更なる性能向上に向け、材料設計上の指針とした。

また、中性子検出に対応したシンチレータの性能評価には、イオン加速器を用いた。さらに、X線検出特性評価には、放射光施設 (KEK PF および Spring-8) を利用した。

## 4. 研究成果

### (1) 半導体超微粒子を含有したシンチレータ結晶の開発

ナノ材料として半導体超微粒子を含有した材料のシンチレーション特性評価を行った。具体的には、CsCl に Pb を 0.1~10mol% ドープした結晶である。当該結晶の熱処理により、Pb が凝集した形態の半導体超微粒子を析出させ、その微粒子を発光中心として利用したシンチレータ材料の作製を行った。この結晶について、超微粒子とマトリクスからのそれぞれのシンチレーション成分の分離に成功した。これは、電子線ライナックを利用したシンチレーション強度の時間プロファ

イル測定において、いくつかの波長域のバンドパスフィルターを用いて得られた結果である。その結果、超微粒子は非常に高速な発光中心として機能することが実証された。特筆すべきなのは、マトリクスから長寿命シンチレーション成分が観測されたことである。これは、超微粒子形成に関与しなかった不純物イオンによるものであると結論付けられ、この除去が今後の課題として残された。一方、また、発光強度についても、実用レベルには達しておらず、今後の改良が必要となる。特に、超微粒子を担持するマトリクスやドープ濃度などを最適化することにより、更なる性能向上が可能であると考えられる。

### (2) 自然量子井戸構造物質である有機無機ペロブスカイト型化合物を利用したシンチレータ作製

自己組織的に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において、発光に関与しない有機層の、シンチレーションにおける役割を解析した。無機層を光励起した場合、異なる有機層の物質において、大幅に異なる発光効率が見出された。これは、主に結晶性の違いによるものであると考えられる。また、シンチレーション強度の時間プロファイルを、10 K から室温の範囲内で測定したところ、低温領域においてはエネルギー移動による立ち上がりが明確に観測された。これは、シンチレーション過程においてエネルギー移動が重要な役割を果たすことを示す明確な結果である。また、有機層に利用する化学種の違いにより、発光効率そのものが異なることをも見出した。これらの結果から、有機層の違いによる結晶性の差や、有機層から無機層へのエネルギー移動効率が、当該物質系のシンチレーション特性に大きな影響を与えることが示された。さらに、もっとも高性能な物質については、X線検出用シンチレータとして非常に有望であることが明らかとなった。

### (3) ゴルゲル法による選択的放射線検出用マトリクス開発

選択的放射線検出に向けたマトリクス開発においては、ゴルゲル法により、熱中性子検出用のホウ素含有ガラスと、ポリスチレンなどのポリマーとの有機無機ハイブリッド材料の開発に成功した。有機発光分子を用いたシンチレータ材料の形成により、無機マトリクスのみと比較し、有機物とのハイブリッド化による効果が明確に実証された。また、数種類のポリマーとホウケイ酸ガラスとのハイブリッドマトリクスの形成に成功した。

これらの材料のシンチレーション特性は、発光量、応答速度とも、既存のプラスチックシンチレータとほぼ同等の材料の開発に成功した。組成の最適化などにより、今後、さらなる性能向上が見込まれる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

①M. Koshimizu, K. Onodera, K. Shibuya, H. Saito, and K. Asai, “Excellent timing property of undoped BaCl<sub>2</sub> single crystal scintillator”, *J. Appl. Phys.*, in press (2009). 査読あり。

②M. Koshimizu, S. Watanabe, K. Shibuya, Y. Muroya, and K. Asai, “Fast Scintillation Processes in CsCl Crystals Comprising Semiconductor Nanocrystals”, *Radiat. Phys. Chem.*, in press (2009). 査読あり。

③S. 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. 査読あり。

④越水正典、澁谷憲悟、浅井圭介、「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」、*日本結晶成長学会誌*, **35** (2008) 24-31. 査読なし。

⑤Masanori 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. 査読あり。

⑥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材料の開発」、*応用物理*, **77** (2008) 681-685. 査読あり。

⑦ Kengo Shibuya, Masanori Koshimizu, Keisuke Asai, Yusa Muroya, Yosuke Katsumura, Naoko Inadama, Eiji Yoshida, Fumihiko Nishikido, Taiga Yamaya, and Hideo Murayama, “Application of

accelerators for the research and development of scintillators”, *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (2007) 083303. 査読あり。

⑧澁谷憲悟、山谷泰賀、斉藤晴雄、越水正典、浅井圭介、稲玉直子、吉田英治、村山秀雄、「高速な $\gamma$ 線検出器とTime-of-Flight PETへの応用」、*RADIOISOTOPES* **55** (2006) 391-402. 査読あり。

⑨越水正典、澁谷憲悟、浅井圭介、「超高速放射線検出器の開発における材料化学の挑戦」、*化学*, **61** (2006) 70-71. 査読なし。

[学会発表] (計29件)

①ゾルゲル法によるポリスチレン含有ホウケイ酸ガラス製中性子検出用シンチレータ試料の作製

原田貴正、越水正典、浅井圭介  
第56回応用物理学関係連合学術講演会、平成21年3月30日～4月2日、筑波大学、つくば。

②BaCl<sub>2</sub>単結晶のシンチレーション特性・X線検出特性評価

小野寺和也、越水正典、澁谷憲悟、錦戸文彦、岸本俊二、浅井圭介  
第56回応用物理学関係連合学術講演会、平成21年3月30日～4月2日、筑波大学、つくば。

③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  
第56回応用物理学関係連合学術講演会、平成21年3月30日～4月2日、筑波大学、つくば。

④ゾルゲル法によるポリスチレン含有ホウケイ酸ガラス製中性子検出用シンチレータの作製と評価

原田貴正、越水正典、浅井圭介  
第22回「放射線検出器とその応用」研究会、平成21年1月27日～29日、高エネルギー加速器研究機構、つくば。

⑤BaCl<sub>2</sub>高速シンチレータの高エネルギーX線検出特性評価

小野寺和也、越水正典、澁谷憲悟、錦戸文彦、岸本俊二、浅井圭介  
第22回「放射線検出器とその応用」研究会、平成21年1月27日～29日、高エネルギー加速器研究機構、つくば。

⑥酸化亜鉛を用いた新規シンチレータ材料の開発

武藤樹、越水正典、浅井圭介  
平成 20 年度化学系学協会東北大会、平成 20  
年 10 月 11 日～13 日、八戸工業大学、八戸。

⑦ゾルゲル法によるプラスチック含有ホウ  
ケイ酸ガラス製中性子検出用シンチレータ  
の作製

原田貴正、越水正典、浅井圭介  
平成 20 年度化学系学協会東北大会、平成 20  
年 10 月 11 日～13 日、八戸工業大学、八戸。

⑧半導体超微粒子含有シンチレータ材料に  
おける発光機構の解析

越水正典、渡邊翔太郎、澁谷憲悟、浅井圭介  
平成 20 年度化学系学協会東北大会、平成 20  
年 10 月 11 日～13 日、八戸工業大学、八戸。

⑨Luminescent properties of BaCl<sub>2</sub> under  
VUV excitation

K. Onodera, M. Koshimizu, and K. Asai  
2<sup>nd</sup> Asia-Pacific Symposium on Radiation  
Chemistry (APSRC), 平成 20 年 8 月 29 日～9  
月 1 日、早稲田大学国際会議センター、東京。

⑩Fast scintillating processes in CsCl  
crystals comprising semiconductor  
nanocrystals

M. Koshimizu, S. Watanabe, K. Shibuya, Y.  
Muroya, and K. Asai  
2<sup>nd</sup> Asia-Pacific Symposium on Radiation  
Chemistry (APSRC), 平成 20 年 8 月 29 日～9  
月 1 日、早稲田大学国際会議センター、東京。

⑪フェネチルアミン臭化鉛シンチレータに  
よる Ni-61 核共鳴時間スペクトル測定

岸本俊二、澁谷憲悟、錦戸文彦、越水正典、  
依田芳卓  
第 55 回応用物理学関係連合学術講演会、平  
成 20 年 3 月 27 日～30 日、日本大学船橋キャン  
パス、船橋。

⑫Ce, Eu ドープ型 BaCl<sub>2</sub> 結晶のシンチレーシ  
ョン特性

小野寺和也、高橋直輝、渡邊翔太郎、越水正  
典、澁谷憲悟、室屋裕佐、浅井圭介  
第 55 回応用物理学関係連合学術講演会、平  
成 20 年 3 月 27 日～30 日、日本大学船橋キャン  
パス、船橋。

⑬CsPbCl<sub>3</sub> 型半導体超微粒子ドープ CsCl 結晶  
の発光・シンチレーション特性 –バルク  
CsPbCl<sub>3</sub> 結晶との比較–

渡邊翔太郎、高橋直輝、越水正典、澁谷憲悟、  
室屋裕佐、浅井圭介  
第 55 回応用物理学関係連合学術講演会、平  
成 20 年 3 月 27 日～30 日、日本大学船橋キャン  
パス、船橋。

⑭有機無機ペロブスカイト型化合物の X 線検  
出用シンチレータへの応用

高橋直輝、越水正典、浅井圭介  
平成 19 年度化学系学協会東北大会、平成 19  
年 9 月 21 日～23 日、山形大学小白川キャン  
パス、山形。

⑮ゾルゲル法による中性子検出用有機無機  
ハイブリッドシンチレータの作製

越水正典、北嶋浩行、浅井圭介、岩井岳夫  
平成 19 年度化学系学協会東北大会、平成 19  
年 9 月 21 日～23 日、山形大学小白川キャン  
パス、山形。

⑯ハロゲン化物中に形成される半導体超微  
粒子を用いた高速シンチレータ材料の開発

渡邊翔太郎、高橋直輝、越水正典、澁谷憲悟、  
室屋裕佐、浅井圭介  
第 68 回応用物理学学会学術講演会、平成 19 年  
9 月 4 日～8 日、北海道工業大学、札幌。

⑰ゾルゲル法による有機無機ハイブリッド  
シンチレータの作製と性能評価

越水正典、北嶋浩行、浅井圭介  
第 68 回応用物理学学会学術講演会、平成 19 年  
9 月 4 日～8 日、北海道工業大学、札幌。

⑱CsCl:Pb 中に形成される半導体超微粒子を  
用いた高速シンチレータ材料の作製

渡邊翔太郎、高橋直輝、越水正典、澁谷憲悟、  
室屋裕佐、浅井圭介  
第 54 回応用物理学関係連合学術講演会、平  
成 19 年 3 月 27 日～30 日、青山学院大学相模  
原キャンパス、相模原。

⑲有機無機ペロブスカイト型化合物のシン  
チレーション特性の温度依存性

高橋直輝、渡邊翔太郎、越水正典、澁谷憲悟、  
室屋裕佐、浅井圭介  
第 54 回応用物理学関係連合学術講演会、平  
成 19 年 3 月 27 日～30 日、青山学院大学相模  
原キャンパス、相模原。

⑳サブナノ秒シンチレータによる高速 X 線  
検出器の開発

岸本俊二、澁谷憲悟、越水正典、春木理恵、  
錦戸文彦、張小威  
第 20 回日本放射光学会年会、平成 19 年 1 月  
12 日～14 日、広島国際会議場、広島。

㉑半導体超微粒子を利用した新規シンチレ  
ータ材料の開発

渡邊翔太郎、越水正典、浅井圭介、澁谷憲悟、  
室屋裕佐  
平成 18 年度化学系学協会東北大会、平成 18  
年 9 月 22 日～24 日、秋田大学手形キャンパ

ス、秋田。

⑳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評価

高橋直輝、越水正典、浅井圭介、澁谷憲悟、室屋裕佐、

平成 18 年度化学系学協会東北大会、平成 18 年 9 月 22 日～24 日、秋田大学手形キャンパス、秋田。

㉑ゾルーゲル法により作製した蛍光体ドープホウケイ酸ガラスのシンチレーション特性評価

北嶋浩行、越水正典、浅井圭介、室屋裕佐、澁谷憲悟

平成 18 年度化学系学協会東北大会、平成 18 年 9 月 22 日～24 日、秋田大学手形キャンパス、秋田。

㉒ゾルーゲル法による新規中性子検出用シンチレータの開発

北嶋浩行、越水正典、浅井圭介、澁谷憲悟、室屋裕佐

第 67 回応用物理学学会学術講演会、平成 18 年 8 月 29 日～9 月 1 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津。

㉓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

高橋直輝、越水正典、浅井圭介、澁谷憲悟、室屋裕佐

第 67 回応用物理学学会学術講演会、平成 18 年 8 月 29 日～9 月 1 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津。

㉔半導体超微粒子を用いた新規シンチレータ材料の開発

渡邊翔太郎、越水正典、浅井圭介、澁谷憲悟、室屋裕佐

第 67 回応用物理学学会学術講演会、平成 18 年 8 月 29 日～9 月 1 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津。

㉕高エネルギーX線用時間検出器の開発

岸本俊二、張小威、澁谷憲悟、越水正典、春木理恵

第 67 回応用物理学学会学術講演会、平成 18 年 8 月 29 日～9 月 1 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、草津。

㉖X線検出用高速シンチレータの開発

越水正典、澁谷憲悟、春木理恵、岸本俊二、張小威、浅井圭介

第 43 回アイソトープ・放射線研究発表会、平成 18 年 7 月 5～7 日、日本青年館、東京。

㉗半導体超微粒子を用いた新規シンチレー

タ材料の開発

渡邊翔太郎、越水正典、浅井圭介、澁谷憲悟、室屋裕佐

第 43 回アイソトープ・放射線研究発表会、平成 18 年 7 月 5～7 日、日本青年館、東京。

〔図書〕（計 2 件）

①M. Koshimizu, K. Shibuya, and K. Asai  
“Nanostructure for Radiation Detection”  
Bottom-up Nanofabrication (Edited by  
Katsuhiko Ariga and Hari Singh Nalwa)  
American Scientific Publishers, Vol. 6  
(2009) 176-195.

②K. Shibuya, M. Koshimizu, and K. Asai  
“Low-Dimensional Semiconducting  
Scintillators”  
Encyclopedia of Sensors (Edited by Craig  
A. Grimes, Elizabeth C. Dickey, and  
Michael V. Pishko) American Scientific  
Publishers, Vol.5 (2006) 297-315.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 圭介 (ASAI KEISUKE)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60231859

(2) 研究分担者

越水 正典 (KOSHIMIZU MASANORI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40374962

(3) 連携研究者

なし