

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：33803

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18612

研究課題名（和文）巨大シェル準Type-II型コアシェル量子ドットシンチレータの開発

研究課題名（英文）Development of giant-shell quasi-type-II core-shell quantum dot scintillators

研究代表者

佃 諭志（Tsukuda, Satoshi）

静岡理工科大学・理工学部・准教授

研究者番号：00451633

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：半導体量子ドットは、量子サイズ効果により発光波長を変えることができる材料である。また、量子ドットを別の半導体で被覆したコアシェル量子ドットは、高い蛍光量子収率を示すことが知られている。本研究では、コアシェル量子ドットを利用した高効率のシンチレータ材料の開発に取り組んだ。特に伝導体のエネルギー差が小さい準Type-IIコアシェル構造に着目し、シェルを十分に厚くした巨大シェルを有するCdSe/CdSコアシェル量子ドットを合成することで、既存のType-Iのようにコア部で放射線の吸収と発光を完結するのではなく、シェルで放射線を吸収し、コアで発光する機構を有した新たなシンチレータ材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

巨大シェル準Type-IIコアシェル量子ドットは、既存の量子ドットとは異なり、吸収と発光を空間的に分離したシンチレーション機構を示すため、高効率のシンチレータ材料の開発が期待できる。また、ナノ材料であるため、プラスチックシンチレータに混ぜ込むなどの加工の容易さや、放射線がん治療でのリアルタイムモニタリングなどの生体内での利用と極めて汎用性の高い材料である。そのため応用展開は、正確な放射線計測技術の需要が高い環境、医療、食品など他分野に広がっているため、本研究成果の波及効果は非常に高い。

研究成果の概要（英文）：Semiconductor quantum dots can be tuned the emission wavelength by the quantum size effect. It is also known that core-shell quantum dots, in which a quantum dot is covered with another semiconductor, exhibit a high photoluminescence quantum yield. In this study, we have developed a highly efficient scintillator material based on core-shell quantum dots. In particular, we focused on the quasi-Type-II core-shell structure. CdSe/CdS core-shell quantum dots with thick shells were synthesized. The quasi-Type-II quantum dots exhibit the radiation absorption at the shell and emission from the core part, instead of completing radiation absorption and emission in the core as in the Type-I.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：量子ドット シンチレータ コアシェル構造

### 1. 研究開始当初の背景

シンチレータは、放射線照射によって発光する物質の総称である。近年、医療用、食品、環境などの分野で放射線の用途が拡大していく中、正確な放射線計測技術の需要が高まっているため、高精度なシンチレータ材料が求められている。シンチレータ材料は、NaI(Tl)などのNaI無機結晶中にTlをドーブし、発光中心として用いる無機シンチレータや、プラスチックシンチレータなどの有機シンチレータに大別される。両者一長一短の特徴があるが、共通した課題として、放射線に対する発光効率が低い、つまり感度が低いことが問題となっており、効率的に放射線を吸収し、高効率で発光するシンチレータ材料が強く望まれている。

### 2. 研究の目的

半導体量子ドットは、量子サイズ効果により発光波長を変えることができる材料であり、ディスプレイや蛍光マーカー等の研究が盛んに行われている。フォトルミネッセンス(PL)では、表面をワイドバンドギャップ半導体で被覆したType-Iのコアシェル構造が主に用いられる。シェル被覆によるコア表面の不活性化と量子閉じ込め構造の強化により、発光効率が高いもので100%に近い効率を誇る。一方で、Type-Iの量子ドットでは、シンチレーション光の発光効率は極めて低い。フォトンとは異なり高エネルギー荷電粒子の場合、コア内でバイエキシトンやトリオンが生成し、それに伴うオージェ再結合過程や表面トラップ準位に起因した無輻射放射過程の確率が大幅に増加し、発光効率を低下させる要因となる。この問題を解決するためには、既存のType-Iのようにコア部で放射線の吸収と発光を完結するのではなく、シェルで放射線を吸収し、コアで発光する準Type-IIコアシェル構造が最適であると予測した。特に巨大シェル準Type-IIコアシェル構造は、コアとシェルの価電子帯のエネルギー差が大きく、伝導体でのエネルギー差が小さいバンドオフセット構造を有し、光で励起した場合、正孔は、コア部に局在化するが、電子の波動関数は、コアからシェルに広がるため、自由に移動できる。このため、PLにおいて巨大シェル準Type-II構造では、シェルで光を吸収し、コア部で発光する特異な発光挙動を示す。放射線に対しても、同コンセプトを適用することで、十分に厚いシェルで放射線を吸収し、コアから発光することで、シェル「吸収部」、コア「発光部」に役割を分離することでオージェ再結合を低減しつつ、高い発光効率が期待できる。そこで、本研究では、巨大シェル準Type-IIコアシェル量子ドットのコアシェル構造の設計、合成、評価を行い、高効率のシンチレータ材料を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

量子ドットは、量子サイズ効果とバルクのバンドギャップの選定により発光波長を任意に選択可能である。準Type-IIのコアシェル構造として、CdSe/CdSとCdSe/ZnSeコアシェル量子ドットを選択した。CdSe/CdS量子ドットの合成は、まずコアとなるCdSe量子ドットを典型的なコロイダル量子ドット合成法であるホットソープ法により行った。合成したCdSe量子ドットを精製・回収後、オクタデセンに再分散し、240°CでCdSシェル原料をシリンジポンプにより0.2 ml/minの速度でゆっくり滴下していくことで、CdSe量子ドット表面にCdSシェルの形成を行った。CdSe/ZnSeコアシェル量子ドットの合成は、上記のCdSe/CdS量子ドットの場合のようにコアの合成、シェルの合成の二段階のプロセスではなく、ワンバッチでの合成を試みた。原料に酢酸カドミウムと酢酸亜鉛を用い、CdとZnのモル比を変えて調整した原料溶液を高温のオクタデセン溶液に素早く注入し合成した。合成後の量子ドットの観察はTEMで行い、また、結晶相の同定はXRDを用いて行った。光学特性評価は、合成したCdSe量子ドット及び、コアシェル量子ドットをクロロホルムに分散後、光吸収スペクトルと蛍光発光スペクトルを測定した。さらに、X線照射下でCdSe/CdS量子ドットの粉末試料のシンチレーション光の測定を行った。

### 4. 研究成果

CdSe/CdS量子ドットを合成するため、まずコア部となるCdSe量子ドットの合成をホットソープ法により行った。図1(a)に示すように、直径3.5 nmのCdSe量子ドットが得られた。このCdSe量子ドットを1-オクタデセンに再分散した後、240°Cに昇温し、CdS原料をシリンジポンプで滴下することで、CdSe/CdSコアシェル量子ドットの合成を行った。図1(b)に示すように平均粒子サイズが、10.9 nmのCdSe/CdS量子ドットが得られ、CdSの厚さが3.7 nmの厚いシェルをCdSe量子ドット表面に形成することに成功した。

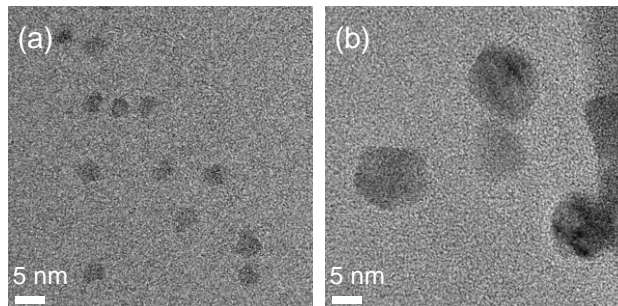


図1. (a) CdSe, (b) CdSe/CdS 量子ドットのTEM像。平均粒子サイズは(a) 3.5, (b) 10.9 nmである。

図 2 に(a)CdSe 量子ドット及び、(b)CdSe/CdS 量子ドットの光吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ示す。図 2(a)の CdSe 量子ドットの場合、シャープな吸収と発光ピークが観察され、それらのピーク波長はそれぞれ、552 nm と 570 nm であった。ストークスシフトは、18 nm と狭く、従来報告されている CdSe 量子ドットと同様に典型的な吸収発光スペクトルが観察された。図 2(b)の CdSe/CdS 量子ドットの光吸収スペクトルでは、467 nm にショルダーピークが観察された。また、ピークは小さいが、614 nm にシャープなピークも観察された。蛍光スペクトルでは、ピーク波長 630 nm でスペクトル幅が 31nm の単色性の高い赤色の発光が観察された。また、CdS シェルを形成することで、CdSe 量子ドット表面のダングリングボンドが不活性化されたことで、CdSe 量子ドットよりも発光強度の大幅な増加が観察された。シェル形成前後での光吸収スペクトルにおける 552 nm から 467nm の吸収ピークの短波長シフトは、厚いシェルを形成したことによるシェルでの光吸収に起因する。バルクのバンドギャップは CdSe:1.93 eV, CdS:2.42 eV であるため、より短波長領域にショルダーピークが現れたことと一致する。これに対して発光ピーク波長は、630 nm であり、ストークスシフトが 163 nm と非常に大きい。これは、CdSe/CdS 量子ドットは、準 Type-II 構造であり、伝導体のエネルギー差がコアである CdSe とシェルである CdS の間で極めて小さいため、波動関数がコアからシェルに広がっている。そのため、十分に厚いシェルでエネルギーの大きい短波長の光を吸収し、コア部である CdSe 量子ドットの量子準位を介して再結合するため、エネルギーの小さい長波長の発光が観察された。ただし、光吸収スペクトルで 614 nm にコアの CdSe に起因した吸収ピークも観察されている。この吸収と発光とのストークスシフトは、16 nm と非常に小さい。被覆前の CdSe の吸収に比べて被覆後のコア部の吸収が長波長シフトした理由は、波動関数がシェルに染み出すことにより、実効的な粒子サイズが増加したことに起因する。

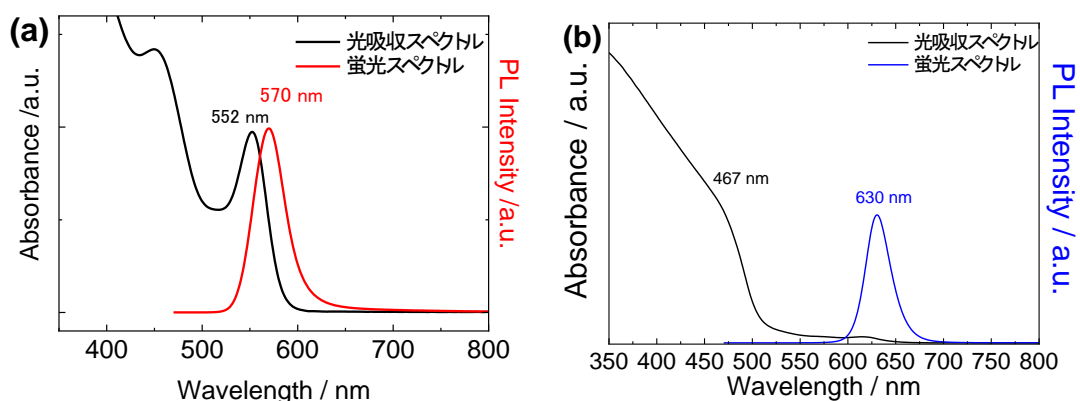


図 2 (a)CdSe と(b)CdSe/CdS 量子ドットの光吸収と蛍光スペクトル。

コアシェル構造では、表面のダングリングボンドを不活性化するだけでなくコアの表面を酸化等から保護する役割も担う。ここでは、放射線照射下での量子ドットの安定性を評価するため、電子線照射下での CdSe/CdS 量子ドットの安定性の評価を行った。ポリスチレン(PS)を溶解したトルエン溶液に、CdSe/CdS 量子ドットを加え、スピンコート法を用いて Si 基板上に量子ドット含有 PS 薄膜を作製した。この薄膜に電子線(100 keV)を線量 500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  で照射した。線量 10~1000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  で照射し、電子線照射後に各薄膜の蛍光スペクトルを測定した。照射前の発光強度に対する各電子線照射線量での発光強度を図 3 に示す。また、比較として市販品の CdSe/ZnS 量子ドットも示す。1000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  照射時で、CdSe/ZnS の発光強度が 43%まで低下したのに対し、CdSe/CdS では、発光強度の低下を 73%に抑制できた。厚い CdS シェルで被覆することで、電子線照射により、高分子の主鎖切断等で生じるラジカルを含む活性種からコアである CdSe 表面を守ることができた。しかし、線量の増加に伴い発光強度の低下は起きるため、電子線照射により、直接コア内部や表面に欠陥準位が形成されることが示唆される。

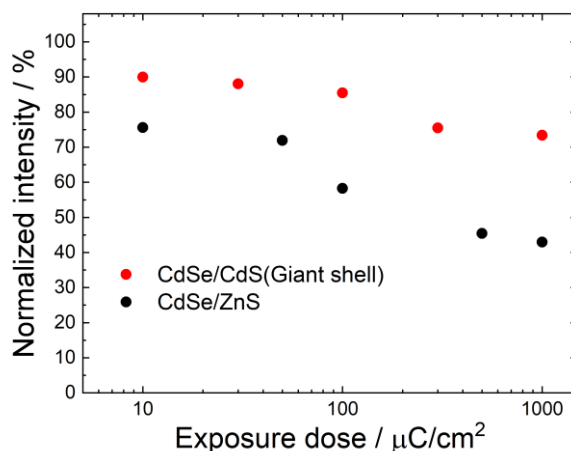


図 3 電子線の線量に対する量子ドット内包 PS 膜の発光強度変化。電子線未照射のフィルムの発光強度を 100%としている。

図4にCdSe/CdS量子ドットのラジオルミネセンススペクトルを示す。X線照射下でも赤色の発光が観察されたが、発光ピーク波長は、666nmと図2(b)の溶液中での蛍光スペクトルに比べてわずかに長波長シフトした。また、550nm付近と395nm付近にブロードな発光も観察された。図3で示した電子線照射後のサンプルでは、図2(b)で示した照射前のスペクトルと同様の630nmのみにピークをもつ発光が観察されており、放射線照射により欠陥が導入されたとは考えにくい。ラジオルミネセンスの測定は、量子ドットの粉末を測定しており、粒子間の距離が非常に近接した状態で測定しているため、粒子間でのエネルギー移動などが生じ蛍光スペクトルでは観察されなかったピークが新たに観察されたと推察する。

コアシェル量子ドットの合成において、コアの合成とシェルの合成をワンバッチで行う手法についても検討を行った。酢酸カドミウムと酢酸亜鉛を同時に高温でホットインジェクションし、CdSe/ZnSe量子ドットを合成した。図5にZnのモル分率  $X_{Zn}$  = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1の原料溶液から合成した量子ドットのXRDパターンを示す。 $X_{Zn}$  = 0~0.8で回折線はCdSeと一致した。この結果は、HSAB則より、酢酸カドミウムと酢酸亜鉛では、酢酸カドミウムの方が反応性が高く、CdSeが優先的に析出していることを意味する。図6に、これら量子ドットの(a)光吸収スペクトルと(b)蛍光スペクトルをそれぞれ示す。 $X_{Zn}$  = 1のときは、ZnSe量子ドットが生成するため、光吸収のピーク波長は410nm、発光ピーク波長は428nmと短波長領域で観測された。 $X_{Zn}$  = 0, 0.2, 0.5, 1の場合は、569~602の範囲でわずかにシフトするだけで各吸収及び発光ピークは集中していたが、 $X_{Zn}$  = 0.8の場合のピーク波長は長波長側に大きくシフトした。光吸収スペクトルから算出した光学ギャップと原料溶液中のZnのモル分率;  $X_{Zn}$ の相関図を図6(c)に示す。図6(c)に示すように、光学ギャップは、 $X_{Zn}$ に対して線形に推移せず、また、 $X_{Zn}$  = 0 (CdSe)よりも小さい値を示した。この結果より、優先的に析出したCdSeのまわりにZnSe層が堆積したCdSe/ZnSeのコアシェル量子ドットが生成したことが示唆される。 $X_{Zn}$ の増加に伴う光学ギャップの減少は、ZnSeシェル厚の増加に伴う波動関数の染み出しによって実効的なサイズが大きくなったため、コア部の量子準位が低くなったためである。

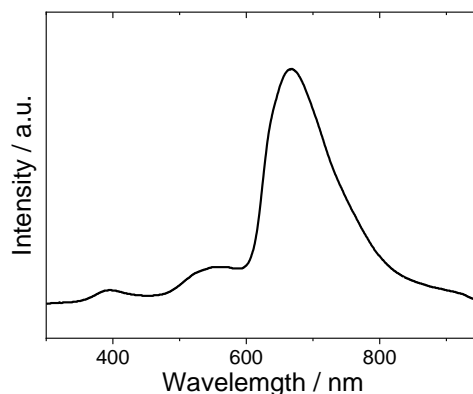


図4 CdSe/CdS コアシェル量子ドットのラジオルミネセンススペクトル。

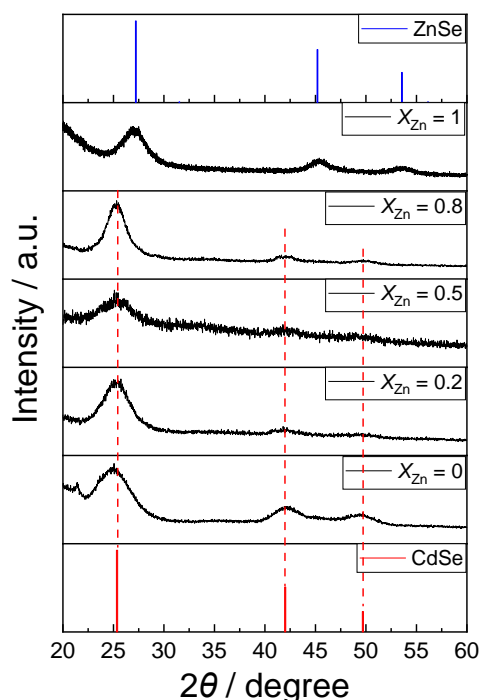


図5 CdSe/ZnSe量子ドットのXRDパターン。量子ドットは、Znのモル分率  $X_{Zn}$  = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1の原料溶液から合成した。

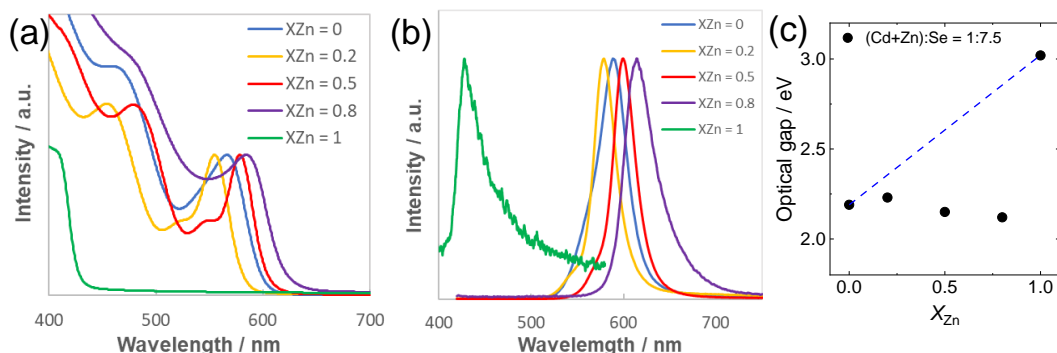


図6. CdSe/ZnSe量子ドットの(a)光吸収と(b)蛍光スペクトル。(c) 光学ギャップと原料中のZnモル比の相関。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 牧野宏樹、佃諭志
2. 発表標題 ワンパッチ法による(Cd,Zn)Se量子ドットの合成と光学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佃諭志
2. 発表標題 量子ドット蛍光体の合成と光学特性
3. 学会等名 第15回日本セラミックス協会 マテリアル・ファブリケーション・デザイン研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------