

# 論文題目 量子閉じ込め効果を利用した室温作動可能な超高速半導体シンチレータの開発

氏 名 澁谷 憲悟

## 0. 緒言

物質の中には、放射線に照射されると蛍光を発する性質を持つものがある。これらはシンチレータと呼ばれ、放射線センサーとして広く利用されている。このシンチレータの性能を表すパラメータのうち特に重要なのは、吸収した放射線の単位エネルギー当たりに発生する光子の数で定義される蛍光強度と、蛍光の減衰時定数で表現される応答速度である。

つまり、「明るさ」と「速さ」を兼ね備えたシンチレータが理想的であるが、概して有機物のシンチレータは応答速度に優れるが蛍光強度で劣り、無機物のシンチレータは蛍光強度に優れるが応答速度に劣るなど、一長一短がある。現状では、目的に応じて種々のシンチレータを使い分けて対応しているものの、核医学や高エネルギー物理学などの先端の放射線計測分野では、両方を兼ね備えた高機能シンチレータが強く望まれている。

その一例として、癌の診断などに用いられる PET（陽電子断層映像装置）が挙げられる（図①）。予め被験者に陽電子放出核種で指標された癌マーカーを投与し、生理的に標的細胞に集積するのを待ってから、放射能分布を測定する。対消滅線は、二本が同時に正反対の方向に発生するため、これを被験者の周囲に同心円状に配置したシンチレータで計測することで、癌細胞の分布（有無）に関する情報が得られる。

PET では、より少ない被爆量・撮像時間で、より高い解像度の診断画像が得られることが好ましい。PET 装置の性能は、用いられるシンチレータの特性に著しく依存するため、より高性能なシンチレータが強く求められている（文献①）。

本研究の目的は、従来の材料では困難であった、「明るさ」と「速さ」を兼ね備えたシンチレータを実現する手法を開発し、その成果を先端の放射線計測分野に還元することにより、技術革新を促すことである。

## 1. 目的を達成する方法

主な無機シンチレータが応答速度に劣るのは、発光中心として機能する不純物準位の活性化寿命が、最も短い三価のセリウムでも数十ナノ秒であるため、キャリアが発光に至るまでの時間的なボトルネックとなるためである。有機シンチレータが応答速度に優れるのは、単一分子内の $\pi$ 電子遷移により蛍光を生ずるため、このような中間的なエネルギー状態を経由せずに、直ちに電子と正孔が再結合するからである。

無機シンチレータが蛍光強度に優れるのは、発光中心が禁制帯中に深く孤立した準位であるため、熱などの外部からの摂動に影響されずに、受け取った電子のエネルギーを効率よく光に変換できるからである。有機シンチレータが蛍光強度に劣るのは、伝導体の電子を輻射課程に導く機構を内包しないため、必然的に無輻射遷移により熱として失われるエネルギーの割合が増大するからである。

したがって、「明るさ」と「速さ」を兼ね備えたシンチレータの実現には、無輻射遷移を抑制する何らかの機構が必要であり、それは電子と正孔の速やかな再結合を妨げるものであってはならない。

今世紀に入ってから、半導体の励起子発光が高速な応答性により注目されている。室温で半導体に放射線を照射してもほとんど発光しないことから、これまで半導体がシンチレータとして検討されることはほとんどなかった。しかし、カリフォルニア工科大学のデレンゾらが、沃化鉛のような幾つかの直接ギャップ半導体に対して、液体ヘリウム温度付近の極めて低い温度で放射線を照射したところ、サブナノ秒の減衰時定数を持つ極めて高速な応答が確認された。しかし、この蛍光強度は温度の上昇とともに急激に減衰し、室温付近では実用性が完全に失われた（文献②）。

励起子発光が温度の上昇とともに減衰する理由は二つあり、一つにはキャリアの移動度の増大に伴って欠陥などの無輻射中心に出会う確率が增大すること、二つには格子振動のエネルギーが励起子の束縛エネルギーを上回ると、励起子準位が熱的に不安定になることである（文献③）。

学位申請者は、半導体を低次元化することによって、これらの問題が同時に解決される可能性を見出した。つまり、量子閉じ込め構造によってキャリアの熱運動を抑制すれば、実質的に無輻射中心の密度を低下させることができる。また、量子閉じ込め効果によって電子と正孔の波動関数の重なりを大きくすれば、励起子の束縛エネルギーが増大するので、格子の熱振動によって自由な電子と正孔に乖離される確率が低下する。

## 2. 仮説の検証

この仮説を検証するための低次元構造体として、ハロゲン化鉛系ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物を選んだ。この物質は、直鎖アルキルアミンとハロゲン化鉛の化合物であるが、図②に示すように、有機物と無機物が交互に積層した特徴的な構造を自己組織的に形成することが知られている。有機層は絶縁体であり、無機層は半導体であることから、化合物自体が無機層を量子井戸とする天然の超格子（多重量子井戸）構造となっている（文献④）。

この化合物に放射線が照射されると、電子が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔が残されるが、いずれも無機井戸層に深く閉じ込められて、高々数ピコ秒の極めて短い時間で励起子を形成する。励起子は電子が正孔に落ち込むことによって消滅し、余剰エネルギーが光子として放出される。励起子発光は電子と正孔の直接的な再結合であるため、時間的なボトルネックとなる中間的なエネルギー状態は経由しない。また、量子閉じ込め効果によって励起子の束縛エネルギーが増大し、更に、量子閉じ込め構造によって励起子の自由な移動も制限されるため、無輻射遷移が抑制されている。

化合物の合成は文献⑤に従って行い、結晶は当該化合物の高濃度溶液から、徐々に溶解度を低下させる方法によって析出させ、これを測定試料に用いた。蛍光強度は、東京大学原子力研究総合センターのバン・デ・グラーフ型加速器で発生させた高エネルギーイオン

ビームを試料に照射し、発光スペクトルの面積を既存のシンチレータと比較することにより、相対的に求めた。蛍光寿命は、東京大学大学院工学系研究科附属原子力工学研究施設の電子線形加速器を用いて発生させたパルス電子線を試料に照射し、発光タイムプロファイルをMCP内臓光電子増倍管もしくはストリークカメラで撮影することにより、測定した。

まず、臭化物の蛍光強度測定を低温（約25 K）と室温で行ったところ、低温ではタリウムを添加した沃化ナトリウムの蛍光強度を100として26、室温では6.5であった。低温から室温の間で蛍光強度は約4分の1に低下したが、高密度な無機シンチレータとして広く用いられているゲルマニウム酸ビスマス（BGO）の蛍光強度が8.3であることから、室温でも実用的な蛍光強度を維持していることが確かめられた。なお、沃化物の蛍光強度は室温で11であった。

次に、臭化物の蛍光寿命測定を室温で行ったところ、2.8ナノ秒（38%）、18ナノ秒（39%）、130ナノ秒（23%）の三成分であった。また、沃化物では0.39ナノ秒（28%）、3.8ナノ秒（29%）、16ナノ秒（43%）の三成分であった（図③）。それぞれ、第一成分が自由励起子の輻射緩和に由来し、第二・第三成分は欠陥の関与によるものと考えられる。比較的高速な三価のセリウムを添加した無機シンチレータの寿命が数十ナノ秒であるが、沃化物の応答速度はこれよりも一桁以上大きい。また、0.39ナノ秒の第一成分は、既存の如何なるシンチレータの減衰時定数よりも短い。

したがって、半導体を低次元化することによって、励起子発光の高速応答性を失うことなく、室温での蛍光強度を維持できることが確認された。

### **3. まとめ**

自己組織的に超格子構造を形成するハロゲン化鉛系有機無機ペロブスカイト型化合物をシンチレータに適用し、加速器を用いて蛍光強度と応答速度の評価を行った。

量子閉じ込め効果による励起子準位の熱的な安定化と励起子寿命の短縮、および量子閉じ込め構造による実効的な無輻射中心密度の低下により、室温においても励起子発光でBGO並みの蛍光強度が得られることが明らかとなった。また、特に沃素系では自由励起子の発光が0.390ナノ秒であり、既存の如何なるシンチレータよりも高速な応答を示すことが確かめられた。

低次元半導体の励起子準位を発光中心に代わる電子の「受け皿」として機能させることにより、不純物準位などの中間的なエネルギー状態を経由させずに無輻射遷移を抑制することができ、サブナノ秒の極めて高速な応答を、室温でも実用的な蛍光強度で実現することができた。図④に、当該化合物と既存のシンチレータの性能比較表を示す。

量子効果を用いて、従来のデバイスを凌駕した性能を実現する技術はナノ・テクノロジーと呼ばれるが、このナノ・テクノロジーをシンチレータに適用することによって、高性能シンチレータを構築するための新しい概念が提示された。

なお本研究は、日本学術振興会の特別研究員奨励費（DC1、14-08674）を得て行われた。

### 参考文献

- 文献① C. W. E. van Eijk: *Nucl. Instrum. & Methods A* **509**, 17 (2002).  
文献② S. E. Derenzo, M. J. Weber, M. K. Klintenberg: *Nucl. Instrum. & Methods A* **486**, 214 (2002).  
文献③ Y.-M. Yu, S. Nam, K.-S. Lee, Y. D. Choi, and B. D.: *J. Appl. Phys.* **90**, 807 (2001).  
文献④ T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto: *Phys. Rev. B* **42**, 11099 (1990).  
文献⑤ T. Ishihara: in *Optical Properties of Low-dimensional Materials*, edited by Y. Kanemitsu and T. Ogawa, World Scientific, Singapore (1995) Chap. 6.

### 図の説明

- 図① : PET 装置の原理とシンチレータの役割.  
図② : ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物の超格子構造.  
図③ : 沃化物の蛍光強度のタイムプロファイル.  
図④ : ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物と既存のシンチレータの性能.

