

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：化合物半導体を用いた蛍光体開発の現状と展望

2025年3月14日(金) 13:00 ~ 17:30 会場 K201 (講義棟)

[14p-K201-1~10] 化合物半導体を用いた蛍光体開発の現状と展望

越水 正典(静岡大)、藤本 裕(東北大)

13:00 ~ 13:30

[14p-K201-1]

水熱合成法を用いたZnO単結晶の育成とシンチレーション特性の評価

○阿部 貴美¹、國方 俊彰²、柳田 健之² (1.岩手大工、2.奈良先端大)

◆ 英語発表

13:30 ~ 14:00

[14p-K201-2]

Single-crystal Scintillator Cs₃Cu₂I₅: Design, Crystal Growth, and Scintillation Properties○Dongsheng Yuan¹, Kiyoshi Shimamura¹ (1.NIMS)

14:00 ~ 14:30

[14p-K201-3]

GaNおよびβ-Ga₂O₃を用いたシンチレータ開発○柳田 健之¹、Yasar Firat²、Rodrigues Isabel²、Ceballos Yleana³、Prado-Rivera Roberto³、Keo Sam²、加藤 匠¹、中内 大介¹、河口 範明¹ (1.奈良先端大、2.NASA ジェット推進研、3.フロリダ国際大)

14:30 ~ 15:00

[14p-K201-4]

通電加圧焼結法によるAg:ZnS透明セラミックシンチレータの開発

○木村 大海¹、岩佐 祐希¹、荻野 拓¹、北川 裕貴¹、藤原 健¹、加藤 英俊¹、竹淵 優馬²、加藤 匠³、柳田 健之³ (1.産総研、2.宇都宮大、3.奈良先端大)

15:00 ~ 15:15

[14p-K201-5]

GaN基板のシンチレーション特性

○富永 雄太^{1,2}、加藤 匠²、西川 晃弘²、宮崎 慧一郎²、中内 大介²、河口 範明²、浦岡 行治²、柳田 健之² (1.福岡大工、2.奈良先端大)

15:30 ~ 16:00

[14p-K201-6]

量子ナノ構造を有する有機無機ハイブリッド化合物を利用したシンチレータ開発

○河野 直樹¹、越水 正典²、中内 大介³、柳田 健之³、浅井 圭介⁴ (1.秋田大院理工、2.静岡大電子研、3.奈良先端大、4.東北大院工)

16:00 ~ 16:30

[14p-K201-7]

Giant shell量子ドットの合成と光学特性

○佃 論志¹、望月 淳史¹、新 椋太¹ (1.静理工大)

16:30 ~ 17:00

[14p-K201-8]

量子ドット蛍光体開発の現状と展望

○磯 由樹¹、磯部 徹彦¹ (1.慶大理工)

17:00 ~ 17:15

[14p-K201-9]

量子ドット結晶化ガラスの合成とシンチレータ応用に向けた基礎検討

○加藤 匠¹、白鳥 大毅²、渡邊 晶斗³、藤本 裕³、浅井 圭介³、西川 晃弘¹、岡崎 魁¹、中内 大介¹、河口 範明¹、柳田 健之¹ (1.奈良先端大、2.東京理科大、3.東北大)

17:15 ~ 17:30

[14p-K201-10]

市販のペロブスカイト量子ドットを添加したプラスチックシンチレータの特性

○越水 正典¹、佐藤 敦史²、間木 ありさ²、藤本 裕²、浅井 圭介² (1.静大電子研、2.東北大院工)

水熱合成法を用いた ZnO 単結晶の育成とシンチレーション特性の評価 Growth of ZnO single crystals by hydrothermal method and evaluation of scintillation properties

岩手大工¹, 奈良先端大² ◦阿部 貴美¹, 國方 俊彰², 柳田 健之²

Iwate Univ.¹, NAIST², ◦Takami Abe¹, Toshiaki Kunikata², Takayuki Yanagida²

E-mail: tabe@iwate-u.ac.jp

水熱合成法は水晶の量産で 70 年以上の実績を持ち、大型で高品質な結晶の育成が可能である。水熱合成法による酸化亜鉛(ZnO)結晶の育成は 1960 年代に Laudise ら^[1]により初めて報告された。その後しばらくは大きな進展は見られなかったが、1990 年代になって新たな光デバイスの材料として注目され、2004 年に大嶋ら^[2]による $\phi 2$ インチ ZnO 単結晶の育成が報告されて以降、高品質な ZnO 単結晶基板として販売されるようになり、ZnO ホモエピタキシャル成長の基板として研究が大きく進んだ。ZnO はバンドギャップエネルギー 3.37 eV を有する直接遷移型半導体であり、結晶構造はウルツ鉱構造(Fig. 1)である。ZnO は c 軸方向に極性を有し、Zn で終端された面が+c 面 (Zn 面)、O で終端された面が-c 面(O 面)となり、これらは極性面と呼ばれる。対して同一面上に同数 Zn と O が存在する a 面と m 面は非極性面と呼ばれる。ZnO は c 軸方向に成長しやすく、一般的に流通している ZnO 単結晶基板は c 面基板がほとんどであり、研究報告も c 面基板に関するものが多くを占め、a 面と m 面に関する報告は少ない。

そこで本研究では、東京電波 (株) 製の $\phi 3$ インチ ZnO バルク単結晶から c 面, a 面, m 面基板を切り出し、これらの基板のシンチレーション特性を評価した。

Fig.2 は ZnO 各面の ²⁴¹Am の α 線照射下におけるパルス波高スペクトルである。リファレンス ZnO の発光波長が 550 nm (QE = 7.57 %) ^[3]であることを考慮して発光量の算出を行った結果、Ref(c 面), c 面(+c), c 面(-c), a 面, m 面の発光量はそれぞれ 500, 9000, 21000, 16000 ph/5.5MeV- α であった。本講演では c 軸配向 ZnO 薄膜および a 軸配向 ZnO 薄膜のシンチレーション特性についても報告する。

【参考文献】 [1] R. A. Laudise, et al., J. Phys. Chem. 64, 688 (1960). [2] E. Ohshima et al., J. Cryst. Growth 260, 266 (2004). [3] T. Yanagida et al., Phys Status Solidi C 9, 2284 (2012).

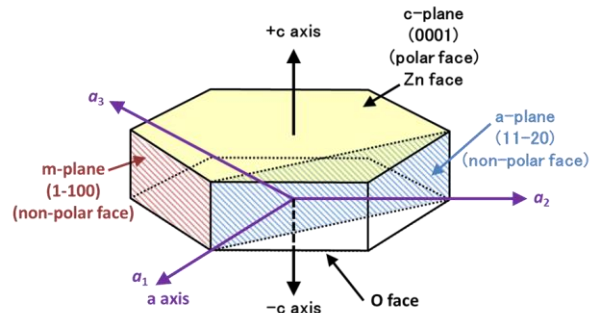


Fig.1 ZnO plane orientation

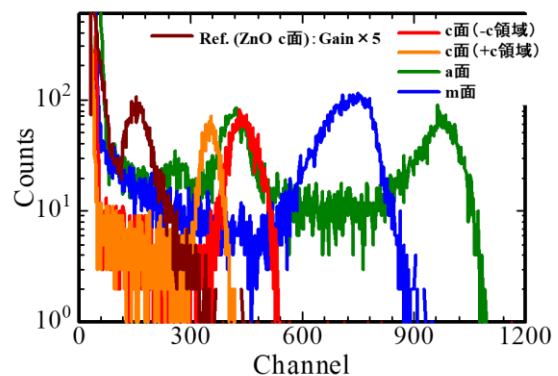


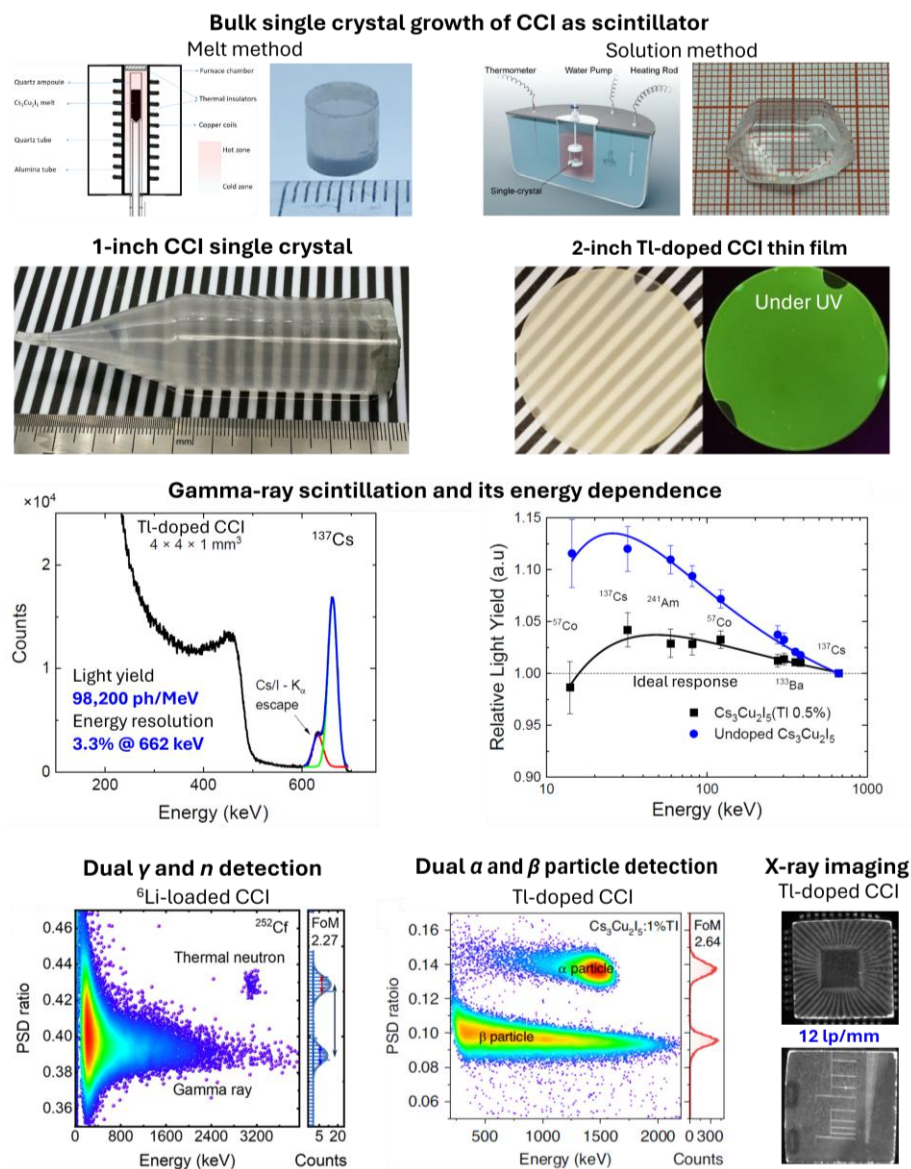
Fig.2 ²⁴¹Am- α irradiated pulse height spectra on different planes of ZnO single crystal

Single-crystal Scintillator $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$: Design, Crystal Growth, and Scintillation Properties

NIMS ◦ Dongsheng Yuan, Kiyoshi Shimamura

E-mail: yuan.dongsheng@nims.go.jp

$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ (CCI) and its doped derivatives have emerged recently as air-stable and bright single-crystal iodide scintillators. They can be grown in large sizes by both melt and solution techniques, and their scintillator potentials have been demonstrated for not only X-ray and γ -ray but also mixed radiations like γ/n and charged particles α/β . Here the research progress of this new scintillator family will be summarized.



References:

- [1] Yuan, ACS Appl. Mater. Interfaces (2020) 12, 38333.
- [2] Yao et al., Adv. Optical Mater. (2022) 10, 2201161.
- [3] Stand et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. (2021) 991, 164963.
- [4] Wang et al., J. Phys. Chem. Lett. (2022) 13, 9066.
- [5] Wang et al., Light Sci. Appl. (2024) 13, 190.

GaN および β -Ga₂O₃ を用いたシンチレータ開発

Development of GaN and β -Ga₂O₃ scintillators

奈良先端大¹, NASA ジェット推進研究所², フロリダ国際大³, [○]柳田 健之¹, Firat Yasar², Isabel Harrysson Rodrigues², Yleana Evelyn Ceballos³, Roberto Prado-Rivera³, Sam Keo², 加藤 匠¹, 中内 大介¹, 河口 範明¹

NAIST¹, NASA JPL², Florida International Univ.³, [○]Takayuki Yanagida¹, Firat Yasar², Isabel Harrysson Rodrigues², Yleana Evelyn Ceballos³, Roberto Prado-Rivera³, Sam Keo², Takumi Kato¹, Daisuke Nakauchi¹, Noriaki Kawaguchi¹

E-mail: t-yanagida@ms.naist.jp

シンチレータとは放射線単一量子を吸収し、量子エネルギー変換によって多数の低エネルギー光子に変換する蛍光体の一種である。シンチレータと光電子増倍管や Si 半導体素子とを組み合わせる事で、放射線計測用のシンチレーション検出器を成しており、特に初段のシンチレータの性能は、検出器や装置全体の性能に大きな影響を与える。このような検出器の応用は多岐にわたっており、医療、セキュリティ、高エネルギー物理、環境計測、資源探査など枚挙に暇がない。

近年のシンチレータ開発において、主流は絶縁体の母材に希土類などの発光中心元素を微量添加した形が採られている。この場合、母材はターゲットとする放射線の吸収を担い、発光中心は発光機能 (発光量、蛍光寿命) を司っている。一方、発光中心元素の添加無しに、半導体母材の発光をそのまま利用する半導体シンチレータの研究も、発光量、蛍光寿命共に優れていることが期待されていることから[1]、連綿と継続されている。特に検出器の S/N 比にとって最重要な発光量は、母材から発光中心へのエネルギー輸送効率と発光中心での発光効率 (量子収率) の積に比例されると考えられており[2]、半導体の場合は発光中心の定義にもよるが、前者が理想的には 100% (母材 = 発光中心) と解される事が理由の一つである。

このような半導体シンチレータの例として、GaN および β -Ga₂O₃ が近年、注目を集めている。これらは LED [3] やパワーデバイス [4] 等に応用されており、広く研究が展開されている。これらのシンチレーション特性は、サンプルの合成法や状態に強く依存するが、高い発光量や短い蛍光寿命などが報告されており、GaN における定量的な発光量の導出 [5]、 β -Ga₂O₃ がシンチレータとして優れる事の発見[6]は、全て我々によって成されている。本講演ではこれらの成果や、最新の当該シンチレータの研究状況に関して報告する。

[参考文献] [1] S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne, and M.K. Klintonberg: Nucl. Instrum. Methods A 505, 111 (2003). [2] D. J. Robbins, J. Electrochem. Soc. 127, 2694 (1980). [3] S.Nakamura and G.Fasol, "The Blue Laser Diode" (Springer) (1997). [4] M. Higashiwaki and S. Fujita, "Gallium Oxide" (Springer-Nature) (2020). [5] T. Yanagida, G. Okada, T. Kato, D. Nakauchi, S. Yanagida, Appl. Phys. Exp., 9 042601 (2016). [6] T. Yanagida, T. Kato, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, Appl. Phys. Exp., 14 082006 (2021)

通電加圧焼結法による Ag:ZnS 透明セラミックシンチレータの開発

Development of Ag:ZnS Transparent Ceramic Scintillators Prepared by Pulsed Electric Current Sintering Method

産総研¹, 宇都宮大², 奈良先端大³,[○]木村 大海¹, 岩佐 祐希¹, 荻野 拓¹, 北川 裕貴¹, 藤原 健¹,
加藤 英俊¹, 竹淵 優馬², 加藤 匠³, 柳田 健之³

AIST¹, Utsunomiya Univ.², NAIST³,

[○]Hiromi Kimura¹, Yuki Iwasa¹, Hiraku Ogino¹, Yuuki Kitagawa¹, Takeshi Fujiwara¹,

Hidetoshi Kato¹, Yuma Takebuchi², Takumi Kato³, Takayuki Yanagida³

E-mail: h.kimura@aist.go.jp

シンチレーション検出器は放射線を可視光に変換するシンチレータと光電子増倍管などの光検出器により構成されており、医療やセキュリティなど幅広い分野で利用されている。荷電粒子検出用のシンチレータは主に Ag 添加 ZnS (Ag:ZnS) が用いられているが、不透明材料を使用しているため α 線のエネルギー弁別が困難であった。エネルギー弁別を可能にするには、シンチレータの材料形態に単結晶のような透明材料を用いる必要であるが、ZnS は 1020°C 付近で相転移があるため単結晶育成が困難である。これまで Ag:ZnS 粉末の粒径や膜厚を最適化することでエネルギー弁別が可能であることが報告されているが、その分解能は約 43%と低い値である [1]。そこで相転移温度より低温で合成可能かつ透明体が得られる透光性セラミックスに着目した。先行研究において無添加の ZnS 透光性セラミックスはレンズ等の光学材料への応用に向けた検討がされているが[2]、Ag 添加 ZnS 透光性セラミックスのシンチレーション特性に関する報告はない。本研究では通電加圧焼結法により Ag:ZnS 透光性セラミックスを作製し、その光学およびシンチレーション特性を評価した。

Fig. 1 に Ag:ZnS 透光性セラミックスの拡散透過率を示す。400–850 nm の範囲において、約 50% の透過率を確認した。Fig. 2 に α 線照射下における Ag:ZnS 透光性セラミックスのシンチレーションスペクトルを示す。460 nm 付近にブロードな発光を呈し、得られた波形は既報の Ag:ZnS と一致したことから、発光起源はドナーアクセプター対発光によるものと考えられる[3]。本講演では、焼結条件やアニール処理の発光特性への影響についても紹介する。

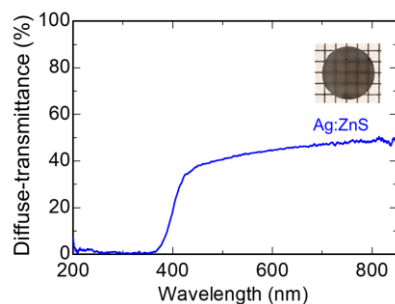


Fig. 1 The diffuse-transmittance spectra of Ag:ZnS translucent ceramic.

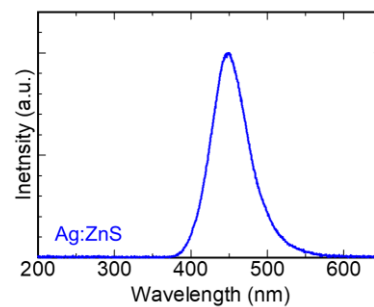


Fig. 2 The α -ray induced scintillation spectrum of Ag:ZnS translucent ceramic.

参考文献

[1] Y. Morishita, *et al.*, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A **764**, 383 (2014). [2] C. Chlique, *et al.*, Opt. Mater., **33**, 706 (2011).[3] A. Ali, *et al.*, J. Mater. Sci. Mater. Electron., **33**, 2450 (2022).

GaN 基板のシンチレーション特性

Scintillation properties of GaN substrates

福岡大工¹, 奈良先端大² (D)〇富永雄太^{1,2}, 加藤匠², 西川晃弘², 宮崎慧一郎², 中内大介²,
河川範明², 浦岡行治², 柳田健之²

Fukuoka Univ.¹, NAIST.², 〇Yuta Tominaga^{1,2}, Takumi Kato², Akihiro Nishikawa²,
Keiichiro Miyazaki², Daisuke Nakauchi², Noriaki Kawaguchi², Yukiharu Uraoka²,
Takayuki Yanagida²

E-mail: y.tominaga.fo@fukuoka-u.ac.jp

シンチレータは電離放射線を照射した際に光子を生じる物質であり、光電子増倍管やフォトダイオードなどの光検出器と組み合わせることで医療、環境測定、セキュリティ等に用いられている。シンチレータ材料に求められる特性は高い発光量、短い蛍光寿命、低い残光レベル、高い実効原子番号、化学的安定性など様々であり、すべての条件を満たす理想的な既存材料は無い。そのため、現在も新規の材料探索が行われている。

本研究では窒化ガリウム (GaN) に注目した。我々の研究チームでは以前に Al₂O₃ 基板上に堆積した GaN 薄膜のシンチレーション特性の評価を行い、短い蛍光寿命 (1.6–8.4 ns)、高い発光量 (23,000–70,000 ph/MeV) を示すことを報告している [1]。このように GaN は高い性能を持つ一方で、シンチレータ応用に関する研究は極めて少ない。そこで、本検討ではパワーデバイス応用で使用される GaN 基板のシンチレーション特性の評価を行った。

Fig. 1 に GaN 基板のシンチレーションスペクトルを示す。385 nm 付近に自由励起子 [2]、570 nm 付近に C などの不純物によるピーク [3] を確認した。Fig. 2 にシンチレーション減衰曲線を示す。減衰曲線は二成分の指数関数で近似され、減衰時定数はナノ秒オーダーの値を示した。

本講演では上記に加えフォトルミネッセンス (PL) 特性およびシンチレーション発光量 (LY) についても報告する。

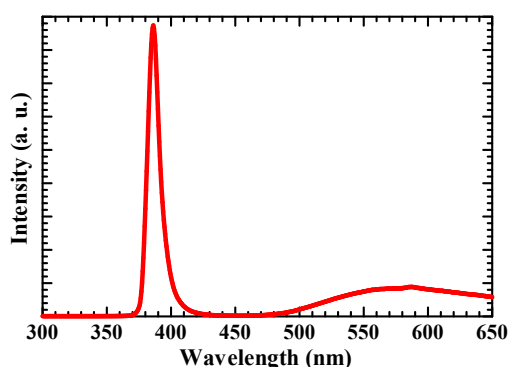


Fig. 1 Scintillation spectra of GaN substrate.

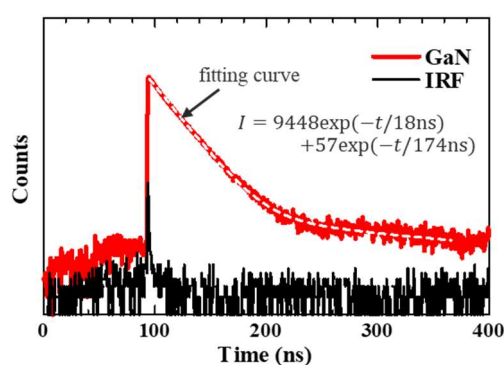


Fig. 2 Scintillation decay curves of GaN substrate.

参考文献

- [1] T. Yanagida, et al., Appl. Phys. Express., 14, 082006, (2021).
- [2] M. A. Reshchikov, et al., MRS Online Proc Library., 892, 2311, (2005).
- [3] M. A. Reshchikov, et al., Phys. Rev., B 90, 235203, (2014).

量子ナノ構造を有する有機無機ハイブリッド化合物を利用した シンチレータ開発

Development of organic–inorganic hybrid compounds with a quantum nanostructure for
scintillator applications

秋田大学¹, 静岡大学², 奈良先端科学技術大学院大学³, 東北大学⁴

○河野 直樹¹, 越水 正典², 中内 大介³, 柳田 健之³, 浅井 圭介⁴

Akita University¹, Shizuoka University²,

Nara Institute of Science and Technology³, Tohoku University⁴

○Naoki Kawano¹, Masanori Koshimizu², Daisuke Nakauchi³, Takayuki Yanagida³, Keisuke Asai⁴

E-mail: n-kawano@gipc.akita-u.ac.jp

量子ナノ構造を有する有機無機ペロブスカイト型化合物は、量子サイズ効果に由来する独特な光学特性を示すことが知られている。当該化合物は、導入する有機物に応じて、0, 1, 2, 3 次元の結晶構造を形成し、無機物内に励起子が形成される[1]。0, 1, 2 次元構造を有する化合物は、量子サイズ効果に由来する励起子束縛エネルギーや振動子強度の増加により、室温下において高強度で高速な発光を示す可能性があり、この発光特性を活用した高速応答シンチレータの開発が期待される。これまでの研究で、様々な無機物、有機物を導入した有機無機ペロブスカイト型化合物の特性評価を行った結果、量子井戸構造を有する化合物(RNH₃)₂PbBr₄ (R: 炭化水素)が、高強度の自由励起子発光を示す傾向があることがわかった。本講演では、量子井戸構造を有する化合物を中心に、有機無機ペロブスカイト型化合物

の放射線応答性に関するこれまでの研究結果を紹介する。

量子井戸構造を有する化合物の紫外光励起時の量子収率、ガンマ線励起時の発光量、X線励起時の寿命の結果を表1に示す。自由励起子に起因するナノ秒オーダーの短い寿命が作製した試料

から観測された。さらに(RNH₃)₂PbBr₄の中で、(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄が紫外光やガンマ線励起時に最も高い発光量を示した。単結晶構造解析の結果、(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄の無機層で結晶構造の大きな歪みが生じており、その結果、紫外光やガンマ線励起時に高い発光量を示したと推察される[2]。さらに、異種金属元素を添加した(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}M_xBr₄ (M:異種金属元素)を作製した。その結果、CdBr₂やCaBr₂等の添加により、発光量がさらに向上した。

【参考文献】

1. B. Saparov et. al., Chem. Rev. 116 (2016) 4558–4596.
2. N. Kawano et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 110309.

表1 量子井戸構造を有する化合物の発光特性.

Scintillator	Quantum yield (%)	Light yield (photons/MeV)	Decay time (ns)
(<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH ₃) ₂ PbBr ₄	0.3	<1500	1.1/8
(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₃) ₂ PbBr ₄	3.8	4000	2.8/10
(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ NH ₃) ₂ PbBr ₄	22	14000	11/36
(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ NH ₃) ₂ Pb _{1-x} Cd _x Br ₄	30	20000	11/36
(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ NH ₃) ₂ Pb _{1-x} Ca _x Br ₄	31	20000	11/37

Giant shell 量子ドットの合成と光学特性

Synthesis and optical properties of quantum dots with giant shells

静岡理科大学¹ ○佃 諭志¹, 望月 淳史¹, (B) 新 椋太¹SIST¹, Satoshi Tsukuda¹, Atsushi Mochizuki¹, Ryota Atarashi¹

E-mail: tsukuda.satoshi@sist.ac.jp

[目的] 量子ドットは、量子サイズ効果により発光波長を任意に制御できること、蛍光量子収率 (PLQY) が高く単色性が高い発光を呈することから、ディスプレイ用の蛍光体などに利用されている。表面のダングリングボンドを効率よく不活性化するため、表面を別の半導体で被覆したコアシェル量子ドットが広く用いられる [1]。特に、表面をワイドバンドギャップ半導体で被覆した Type-I のコアシェル構造では高い PLQY を示す。また、準 Type-II の CdSe/CdS コアシェル構造では、CdS が十分に厚い場合、ストークスシフトが大きい発光を示すなどの特異な光学特性を示す。通常、コアシェル量子ドットの合成は、コアとなる量子ドットの合成とシェルの被覆の二段階のプロセスに分けられる。本研究では、従来の二段階に分けられていた合成工程をワンバッチのプロセスで行い、巨大なシェルを有する CdSe/CdS 量子ドットを合成した。また、合成した量子ドットの光学特性を評価した。

[実験方法] 50 mL の三口フラスコに酢酸カドミウム、オレイン酸 1.06 mL と ODE 32 mL を入れ、Ar 雰囲気下で 280°C に加熱した。その後、シリンジに装填したトリオクチルホスフィン (TOP)-Se と TOP-S をフラスコ内に素早く注入した。原料溶液中に含まれる Se と S のモル比を 1:1 から 1:30 の範囲で変えた。反応後の溶液から回収した量子ドットの結晶相は XRD により分析し、含有元素分析は、ICP により行った。また、コロイド溶液の光吸収および蛍光スペクトルを測定した。

[結果・考察] Se と S のモル比を 1:30 に調整した原料溶液から合成した量子ドットの TEM 像と粒度分布を図 1 に示す。反応時間を 5 秒で合成した場合、平均粒径が 3.5 nm の粒子が得られた (図 1(a))。この粒子の ICP による元素分析では、S は観察されず、また XRD パターンは CdSe の回折線と一致した。これらの結果より反応時間 5 秒では、Cd と Se が優先的に反応し、CdSe 量子ドットが形成された。図 1(b) に示すように、反応時間を 1 時間にした場合には平均粒径は、10.9 nm に増加した。この粒子の ICP による Se と S のモル比は Se:S=1:18.5 と多量の S が検出された。また、XRD パターンは、CdS の回折線と一致したことから厚い CdS シェルが形成されていることが確認された。さらに図 2 に示した反応時間 1 時間の量子ドットの光吸収と蛍光スペクトルでは、吸収の肩が 470 nm で発光のピーク波長が 620 nm のストークスシフトの大きい光学特性が確認された。以上の結果から、Cd 原料の TOP-Se と TOP-S への反応性の差を利用することで、反応の初期段階で CdSe が優先的に析出し、その後、周辺部に CdS 層が成長することが明らかとなり、ワンバッチの合成で、巨大なシェルを有する CdSe/CdS コアシェル量子ドットの合成に成功した。

[参考文献] [1] J. M. Pietryga et al, *Chem. Rev.*, **116**, 2016, 10513–10622.

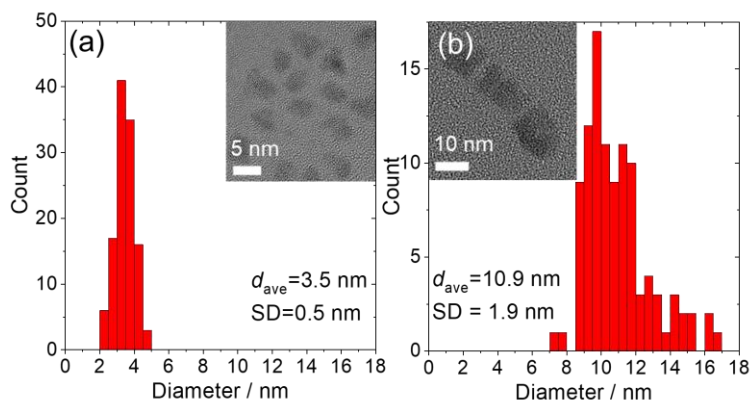


図 1. Se と S の原料モル比が 1:30 の条件で反応時間を (a) 5 秒と (b) 1 時間で合成した量子ドットの TEM 像と粒度分布。

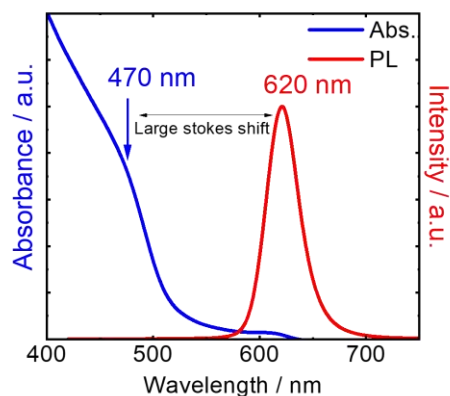


図 2. 巨大シェル CdSe/CdS 量子ドットの光吸収と蛍光スペクトル。

量子ドット蛍光体開発の現状と展望

Current Status and Prospects for Quantum Dot Phosphor Development

慶大理工, °磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: iso@applc.keio.ac.jp

蛍光体として量子ドット (QD) の優れた特性が注目され始めてから 30 年以上が経ち、その発展は目覚ましいものがある。現在では良質な蛍光体としての QD が量産されるようになっており、照明、ディスプレイ、レーザー、シンチレーター、バイオイメージング、太陽電池など様々な分野での応用が検討されている。近年ではディスプレイの広告など一般社会でも QD という言葉を目にするようになり、2023 年のノーベル化学賞が QD の発見と合成に対して与えられたことは記憶に新しい。優れた QD 蛍光体は Bawendi らによって初めて合成が報告された[1]。Bawendi らが合成した QD はカドミウムのカルコゲン化合物であり、その中でも CdSe は現在最もよく知られる QD 蛍光体である。これは、量子サイズ効果を利用したバンドギャップ制御によって青色から赤色までの可視領域全体にわたる発光色を表現できるためである。一方、カドミウムの毒性に対する懸念が強いことから、カドミウムフリーで発光効率が高く優れた可視発光を示す様々な材料が登場した。Fig. 1 ではコア/シェル型 InP/ZnS QD および CuInS₂/ZnS QD の吸収スペクトルと蛍光スペクトルの例を示している。InP/ZnS QD は InP コアのバンド間遷移による吸収と発光を示すため、発光の自己吸収が大きい。CuInS₂/ZnS QD は CuInS₂ コアの Cu⁺欠陥(V_{Cu})の準位を介した発光を示すため Stokes シフトが大きくなり、自己吸収を起こしにくい特徴がある。また、CsPbX₃ (X=Cl, Br, I)ペロブスカイト QD はバンド間遷移による吸収と発光を起こすが、CsPbCl₃:Mn²⁺ QD のように発光中心イオンのドーブで大きな Stokes シフトを得られるものもある。ただし、欠陥準位や Mn²⁺の 3d-3d 禁制遷移を利用する QD は、単純なバンド間遷移を利用した QD よりも発光寿命が長くなる。本講演では QD 蛍光体の現状と今後について筆者らの取り組みを交えながら概説する。

[1] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).

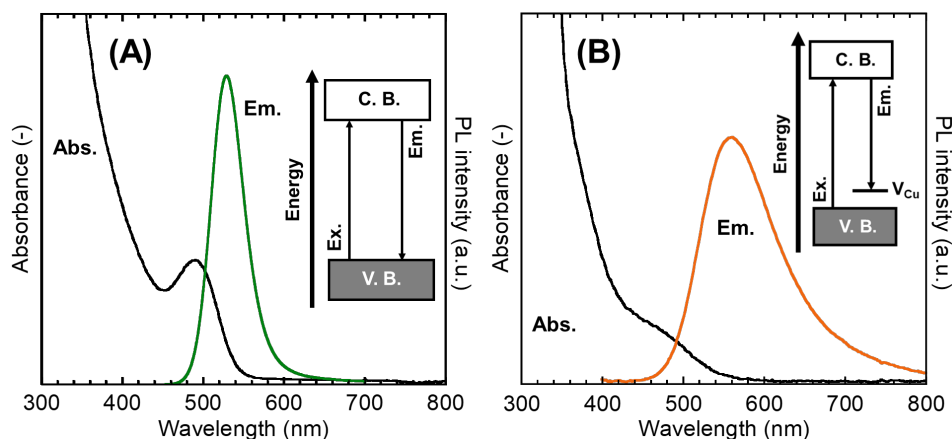


Fig. 1 (A) InP/ZnS QD と (B) CuInS₂/ZnS QD の吸収スペクトルと蛍光スペクトル. 蛍光メカニズムの模式図も示している.

量子ドット結晶化ガラスの合成とシンチレータ応用に向けた基礎検討

Synthesis of quantum dot glass-ceramics and fundamental studies towards their application as scintillators

奈良先端大¹, 東京理科大², 東北大³, [○]加藤 匠¹, 白鳥 大毅², 渡邊 晶斗³, 藤本 裕³,
浅井 圭介³, 西川 晃弘¹, 岡崎 魁¹, 中内 大介¹, 河口 範明¹, 柳田 健之¹

NAIST¹, TUS², Tohoku Univ.³, [○]Takumi Kato¹, Daiki Shiratori², Akito Watanabe³, Yutaka Fujimoto³,
Keisuke Asai³, Akihiro Nishikawa¹, Kai Okazaki¹, Daisuke Nakauchi¹, Noriaki Kawaguchi¹, and
Takayuki Yanagida¹

E-mail: kato.takumi.ki5@ms.naist.jp

量子ドットとは、量子閉じ込め効果によってバルクとは異なる特性を示すナノサイズの半導体粒子である。この量子ドットは高効率かつ短寿命の蛍光を呈することから、シンチレータへの応用が期待される。一方で、放射線との相互作用確率を高めるため、一般的にシンチレータはバルクであることが望ましく、量子ドットのみではシンチレータ応用に適していない。近年、この課題を克服するため、ガラス中に量子ドットを形成させた結晶化ガラスが新規シンチレータとして開発されている [1, 2]。しかしながら、既存研究の大半は積分型の応用である X 線イメージングを念頭に置いた研究であり、量子ドットの短い蛍光寿命を生かしたフォトンカウンティング型の応用は未だ検討されていない。またガラス組成に関しては、 B_2O_3 - SiO_2 系の多成分ガラスでの報告が多く、ガラス組成の最適化も十分に行われていない。これらの背景を踏まえ、本研究では手始めにより単純な組成であるガラス系にペロブスカイト量子ドットを析出させたガラスの合成および光学特性・シンチレーション特性評価を試みた。

図 1 に放電プラズマ焼結法により作製した $CsPbBr_3$ 含有 SiO_2 ガラス試料の外観と拡散透過スペクトルを示す。ガラス試料は黄色に着色しており、200–500 nm の範囲に吸収が観測された。図 2 に X 線誘起シンチレーションスペクトルを示す。470 nm および 520 nm にピークが検出された。ピーク波長および半値幅から判断して、520 nm のピークは $CsPbBr_3$ の量子ドットに由来する [3]。本発表では、量子ドット結晶化ガラスの合成方法、フォトルミネセンス特性、シンチレーション減衰曲線、パルス波高スペクトルなどについても報告する。

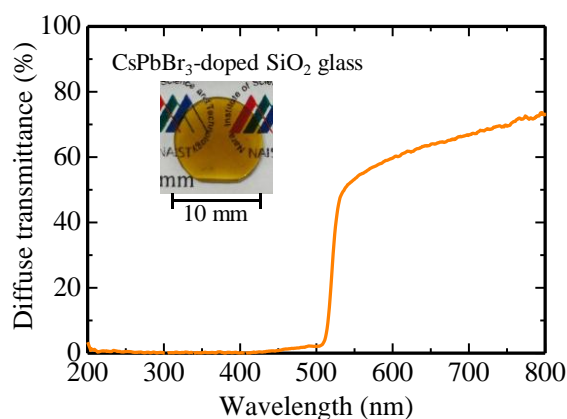


Fig. 1 $CsPbBr_3$ -doped SiO_2 glass sample.

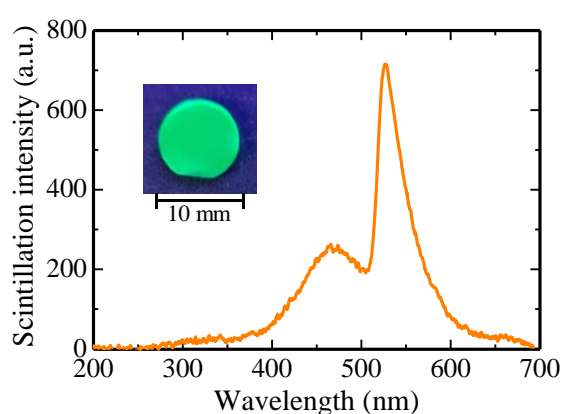


Fig. 2 X-ray-induced scintillation spectrum.

[1] W. Ma et al., *Adv. Sci.*, 8 2003728 (2021); [2] Y. Xu et al., *J. Mater. Chem. C.*, 9 5452 (2021); [3] F. Maddalena et al., *J. Phys. Chem. C.*, 125 14082 (2021)

市販のペロブスカイト量子ドットを添加した プラスチックシンチレータの特性

Properties of Plastic Scintillators Loaded with Commercially Available Perovskite Quantum Dots

静大電子研¹, 東北大院工² ◦越水 正典¹, 佐藤 敦史², 間木 ありさ², 藤本 裕², 浅井 圭介²

Shizuoka Univ.¹, Tohoku Univ.², ◦Masanori Koshimizu¹, Atsushi Sato², Arisa Magi²,

Yutaka Fujimoto², Keisuke Asai²

E-mail: Koshimizu.masanori@shizuoka.ac.jp

【緒言】量子閉じ込め構造を有する半導体を用いたシンチレータ開発は、高速応答性と高いシンチレーション収率とを両立するための有力な手法の一つとして期待されている。実際に、European Committee for Future Accelerators (ECFA)の検出器ロードマップにおいても、量子閉じ込め効果を用いたシンチレータ開発は、Key technology として10か所程度で言及されている。当初、我々は二次元上の量子井戸構造を有する物質が用いてきた。並行して、主にII-VI族化合物半導体の量子ドットを用いたシンチレータ開発が他のグループにより進められてきた。これらのうち、大型化や大規模化の観点からは量子ドットの利用が望ましい。一方で、II-VI族化合物半導体の量子ドットの場合には、その蛍光寿命は10 nsよりも顕著に長いため、高速応答性の観点からは理想的とまでは言えない。

近年、ペロブスカイト量子ドットの短い蛍光寿命に着目した研究が、我々のグループを含めて世界で進められている。しかしながら、いずれのグループも共通して、ペロブスカイト量子ドットのストークスシフトが小さいために、自己吸収の問題に直面している。本講演では、我々のグループが市販のペロブスカイト量子ドットを用いて開発したプラスチックシンチレータの性能を紹介し、自己吸収を回避するための方途の一つを提案する。

【結果と考察】ポリスチレンホストに対して、蛍光体分子である butyl-PBD を添加したプラスチックシンチレータに対して、5 wt%程度の濃度でペロブスカイト量子ドットを添加した[1]。450 nmで発光を呈する量子ドットを添加した場合、シンチレーション収率は2500 photons/MeVであった。それに対して、ペロブスカイト量子ドットの蛍光を吸収し、より長波長で発光を呈する有機分子を添加することで、シンチレーション波長をペロブスカイト量子ドットの吸収波長よりも長波長側にシフトさせた[2]。450 nmで発光を呈する量子ドットを添加した系では、Coumarin 6の共添加によってシンチレーション波長を長波長側にシフトさせ、シンチレーション収率を4200 photons/MeVに向上させることに成功した。

【参考文献】

[1] Arisa Magi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) SB1036.

[2] Atsushi Sato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63 (2024) 01SP06.