

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開発 Development of plastic scintillators loaded with perovskite quantum dots

間木ありさ¹, 越水正典¹, 佐藤敦史¹, 藤本裕¹, 岸本俊二², 柳田健之³, 浅井圭介¹

¹ 東北大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

³ 奈良先端科学技術大学院大学, 物質創成科学領域

〒630-0192 奈良県生駒市高山町 8916-5

Arisa MAGI¹, Masanori KOSHIMIZU^{1,*}, Atsushi SATO¹, Yutaka FUJIMOTO¹, Shunji KISHIMOTO², Takayuki YANAGIDA³, and Keisuke ASAI¹

¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-07 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5 Takayama-Cho, Ikoma, Nara 630-0192, Japan

1 はじめに

高時間分解能や高計数率での X 線測定は、放射光施設における時間分解 X 線分光や、次世代の X 線 CT 装置において必須の技術である。概ね 20 keV 程度までの X 線であれば、Si アバランシェフォトダイオード (APD) を用いることにより達成される。一方で、それ以上のエネルギーとなると、Si-APD の薄い有感層と Si の低い原子番号では、高い感度を達成することは難しい。

そこで我々のグループでは、このような用途に対して、高速応答性を有するシンチレーション検出器の開発を進めている。シンチレーション検出器の応答特性は主にシンチレータのシンチレーション減衰挙動により決定されるため、高速なシンチレーション減衰挙動を呈するシンチレータの開発が重要となる。無機化合物の一部には、シンチレーション収率が低いながらも、1 ns 程度の減衰時定数でのシンチレーション減衰を呈する化合物が存在するが、概して、遅いシンチレーション減衰成分の存在や、1,000 光子/MeV 程度の低いシンチレーション収率のために、実用には供せられてこなかった。そこで、我々のグループでは、有機シンチレータ、特にプラスチックシンチレータの高速なシンチレーション減衰挙動に着目し、研究を進めてきた。

プラスチックシンチレータとは、ポリマーと 1, 2 種類の有機蛍光体から構成されるものであり、その構成元素は C, H, N, O の場合がほとんどである。即ち、構成元素の原子番号が低いと、高エネルギー X 線との相互作用確率が低い。この短所を補うため、我々の研究グループでは、重金属元素の有機錯

体[1,2]や酸化物ナノ粒子[3-7]を添加し、数多くの成果を挙げてきた。中でも、酸化物ナノ粒子を添加した材料では、Hf や Bi の酸化物ナノ粒子添加により、高エネルギー X 線検出効率を顕著に増大することに成功してきた。

上記の重金属添加法では、X 線との相互作用確率の高い重金属の添加により、X 線検出効率の増大には成功したものの、重金属添加によるシンチレーション収率の低下も生じてしまう。有機錯体を添加した場合と比較して、ナノ粒子を添加した際のシンチレーション収率の低下幅は抑制されていたものの、それでも数十%の低下を余儀なくされてきた。このことは、発光機能を有するナノ粒子の添加により回避されるが、重金属錯体や酸化物ナノ粒子の発光寿命が長い場合には、シンチレータ全体として的高速応答性を損なう結果となり、プラスチックシンチレータの利用の意味が損なわれてしまう。これを回避するためには、プラスチックシンチレータのシンチレーション減衰時定数 (2 ns 程度) と同じ程度の減衰時定数の発光を呈するナノ粒子を添加すればよい。

最近、鉛ベースの三元系ペロブスカイト型化合物のナノ粒子 (あるいは量子ドット) が、非常に高速な発光減衰挙動を呈することが報告されている[8]。上記の文脈において、このようなナノ粒子の添加は、鉛の大きな原子番号と相俟って、高い検出効率とシンチレーション収率、および高速応答性を全て兼備する材料を実現する上で適していると言える。本研究では、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を開発し、その X 線検出特性を解析した。

2 実験

添加するペロブスカイト量子ドットとして、Quantum Solution 社製の QD-P-450, QD-P-480, および QD-P-510 を用いた。QD-P-450 および QD-P-480 は CsPbCl₃ と CsPbBr₃ の混晶であり、QD-P-510 は CsPbBr₃ から構成される。ナノ粒子の表面は、オレイン酸およびオレイルアミンにより修飾されている。これらの QD の特性を表 1 にまとめる。ポリスチレンホストに butyl-PBD を、ポリスチレンのモノマーユニットに対して 0.5 mol% で添加したプラスチックシンチレータに対して、これらの QD のいずれかを 5 wt% で添加した。合成したシンチレータは、QD に由来する色を呈していた。

表 1 添加した QD の特性

QD	Appearance	Emission wavelength	Average size
P-450	Colorless	450 nm	7 nm
P-480	Light green	480 nm	9 nm
P-510	Green	510 nm	10 nm

合成したシンチレータについて、蛍光分光光度計を用いて蛍光スペクトルを観測した。また、X 線励起ラジオルミネッセンススペクトルを、X 線照射下において CCD マルチチャンネル検出器を用いて測定した。

蛍光およびシンチレーション減衰挙動については、時間相関単一光子計数法により観測した。蛍光減衰挙動観測では、256 nm のパルス LED により試料を励起した。一方で、シンチレーション減衰挙動の観測では、パルス X 線により試料を励起した。

67.4 keV の入射 X 線に対する応答特性を調査するために、合成したシンチレータを搭載したシンチレーション検出器を構成し、その検出信号の波高スペクトルを測定した。また、発光量を推算するために、市販の鉛添加プラスチックシンチレータである EJ-256 の波高スペクトルも同様に測定した。

3 結果および考察

ポリスチレンホストの励起波長に対応する 250 nm 励起での蛍光スペクトルにおいては、butyl-PBD に帰属される発光帯が 340~430 nm の範囲で観測された。これに加えて、ペロブスカイト量子ドットに対応する発光帯が、P-450、P-480、および P-510 添加試料において、それぞれ 450~465、480~490、および 530 nm に発光帯が観測された。表 1 の発光波長よりも長波長側に量子ドットの発光帯が観測されたのは、自己吸収によるものであると推察される。また、X 線照射によるラジオルミネッセンススペクトルにおいては、量子ドット由来の発光帯のみが、P-450、P-480、および P-510 添加試料において、それぞれ 465、490、および 510 nm に観測された。

蛍光およびシンチレーション減衰挙動については、量子ドット無添加の試料では見られなかった、数十 ns の減衰時定数の成分が観測された。このことは、自己吸収によるものと推察されるが、今後、量子ドット濃度を変化させた試料での計測が必要である。

検出信号の波高スペクトルを計測し、それを市販の鉛添加プラスチックシンチレータである EJ-256 と比較することにより、シンチレーション収率および 67.4 keV の X 線の検出効率を求めた。量子ドット添加により検出効率は顕著に向上したものの、その値は EJ-256 と同じ程度であり、またシンチレーション収率も 2000 光子/MeV 程度と、非発光ナノ粒子添加の場合よりもむしろ低い値となった。これらの結果は、量子ドット添加における自己吸収の回避策などが必要であることを強く示唆するものである。

4 まとめ

ペロブスカイト量子ドット添加プラスチックシンチレータの開発を実施し、放射光 X 線の検出特性を評価した。現状では、おそらく自己吸収の影響により、高速応答性およびシンチレーション収率の双方で満足いく結果が得られておらず、添加方法の最適化が今後必要である。

参考文献

- [1] M. Koshimizu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 54 102202 (2015).
- [2] A. Sato *et al.*, RSC Advances in press.
- [3] Y. Sun *et al.*, Appl. Phys. Lett. 104 174104 (2014).
- [4] K. Kagami *et al.*, J. Mater. Sci. Electron. 31 896 (2020).
- [5] F. Hiyama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 57 012601 (2018).
- [6] F. Hiyama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 57 052203 (2018).
- [7] A. Magi *et al.*, J. Mater. Sci. Electron. 32 7987 (2021).
- [8] T. Chiba *et al.*, J. Mater. Chem. C 6 11868 (2018).

* koshi@qpc.che.tohoku.ac.jp