

研究課題名  
無機層状化合物の励起子発光によるシンチレータ材料の探索

研究代表者名  
荻野 拓

研究分担者名  
吉川彰  
東北大学金属材料研究所

### 1. はじめに

陽電子断層撮像装置や X 線 CT の検知部、空港の手荷物検査機などに用いられる放射線検出器は、放射線を紫外～可視光に変換するシンチレータと、その光を電気信号に変換する受光素子とからなっており、その性能はシンチレータの特性に大きく依存する。シンチレータは応用上高発光量かつ短寿命であることが望ましいが、現状の希土類発光中心を用いるシンチレータは振動子強度の制約から、これ以上の特性の向上は難しい。そこで発光原理として半導体の励起子発光を用いることが試みられており、ZnO や PbI<sub>2</sub> などいくつかの化合物で室温での発光量は非常に低いものの、短寿命なシンチレーション特性が報告されている。一方単純な半導体ではなく有機絶縁体－無機半導体層を積層させることで、量子閉じ込め効果により室温でも短寿命かつ比較的高い発光量を示す化合物が発見された<sup>[1]</sup>。この物質は有機層を含むことから放射線阻止能が非常に低く、物性評価も電子線照射によるものだけに留まっているが、同様の構造を無機化合物で実現できれば既存シンチレータに対する大きな優位性を有することが期待できる。申請者はごく最近、酸素と硫黄・酸素と砒素など複数のアニオンを含む系（以下、層状複合アニオン化合物と呼称）において、超伝導層が数 nm の非常に厚い絶縁層で隔てられた化合物が生成することを発見した。そこで、この特異な層状構造を利用して絶縁体－半導体層が積層した化合物を合成し、層状無機シンチレータとしての可能性を探ることを企図した。

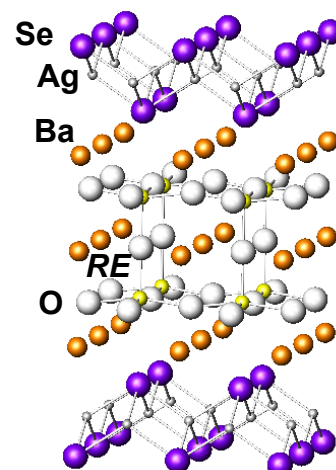


Fig. 1 Crystal structure of (Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)(Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### 2. 研究経過

層状複合アニオン化合物のうち、LaCuSO・LaCuSeO は半導体－絶縁体層が第一種量子井戸と同様の構造を形成し、励起子発光を示すことが報告されている[2]。申請者らは最近、酸化物－砒化物層が積層した層状複合アニオン化合物において、超伝導層が非常に厚い絶縁体層に隔てられた層状化合物を多数見出した[3]。更にこの知見を半導体－絶縁体層となる系に適用した結果、半導体－絶縁体層が積層した構造を有する新物質である(Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)及び(Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)を発見し、この化合物が室温で励起子発光を示す化合物であること、結晶構造により特性を制御できることを明らかにした[4]。そこで今年度は、同様に半導体層－絶縁体層が積層した化合物の探索を進め、特に AgSe 層とペロブスカイト型酸化物層が積層した化合物を探索し、発見した化合物については磁性や光学特性の評価を行った。

### 3. 研究成果

Ag, Se, Ba, BaO<sub>2</sub>, RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = Sc, Y, Sm ~ Lu)等の原料を化学量論比となるよう秤量し、固相反応法にて 900 ~ 1100°C で 24 h 焼成することで多結晶試料を合成した。試料は粉末 X 線回折法による相の同定と格子定数の評価、SQUID 磁束計による磁化率の測定及び拡散反射率測定を行った。

系統的な物質探索の結果、Fig. 2 のように (Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)(Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (RE = Sc, Y, Sm ~ Lu)の 12 種類の新規化合物の合成に成功した。これらの化合物はいずれも Fig. 1 に示すように Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 層と Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 層が積層した構造を有しており、このうち希土類元素はペロブスカイト層の 6 配位サイトを占有している。単純ペロブスカイト酸化物において RE<sup>3+</sup>イオンが 6 配位サイトを完全に占める例はないが、本化合物中ではペロブスカイト層が Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 層と積層することで、

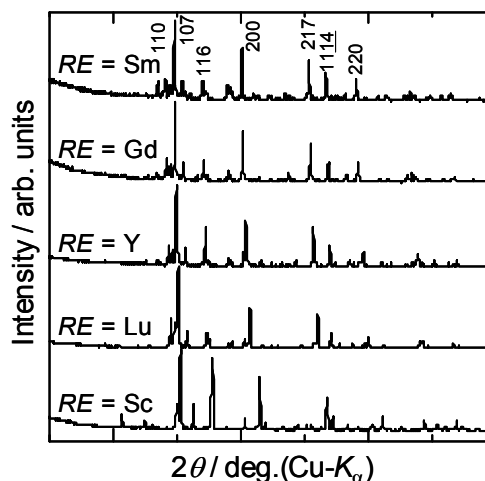


Fig. 2 Powder XRD patterns of (Ag<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)(Ba<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

12 配位の金属サイトにイオン半径の大きい  $\text{Ba}^{2+}$ を用いることができるため完全な占有が可能となっている。また  $RE$ の種類により、格子定数は  $a = 4.22, c = 28.66 \text{ \AA} (RE = \text{Sc})$ から  $a = 4.49, c = 28.53 \text{ \AA} (RE = \text{Sm})$ まで変化した。これらの化合物の磁化率を測定したところ、いずれの化合物も挙動は常磁性的で、 $RE^{3+}$ の種類によって磁化の絶対値が変化し、軽希土類から中希土類で磁化が増大、重希土類では減少することが分かった(Fig.3)。 $\text{AgSe}$ 層は磁化にほとんど影響しないため、ペロブスカイト層の  $RE^{3+}$ の磁化のみが観測されていることになるが、これは定性的には希土類の全角運動量子数  $J$ に依存していると考えられる。 $(\text{Ag}_2\text{Se}_2)(\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{O}_5)$ の拡散反射率測定から、この化合物はバンドギャップが約  $2.5 \text{ eV}$ の直接遷移型半導体であることが分かった。これは  $\text{Ag}_2\text{Se}$ のバンドギャップとして報告されている値 ( $E_g = 0.15 \text{ eV}$ [2]) よりもかなり大きい。これらの化合物について、引き続き光学特性の評価を行っていく予定である。

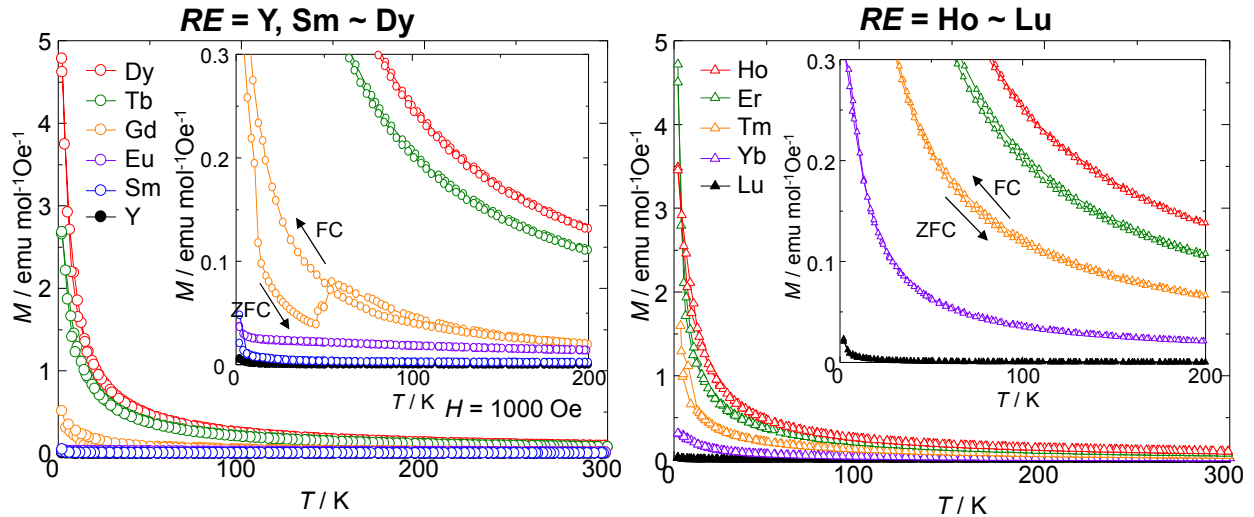


Fig. 3 Temperature dependence of magnetization for  $(\text{Ag}_2\text{Se}_2)(\text{Ba}_3\text{RE}_2\text{O}_5)$

#### References

- [1] K. Shibuya *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1333-L1336
- [2] K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2333
- [3] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 072506
- [4] H. Ogino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 191901