

令和元年5月20日現在

機関番号：11401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06867

研究課題名（和文）量子閉じ込め励起子型 線検出用シンチレータの開発

研究課題名（英文）Development of scintillator materials for gamma-ray detection

研究代表者

河野 直樹 (Kawano, Naoki)

秋田大学・理工学研究科・特任講師

研究者番号：60800886

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ポジトロン断層法などの癌診断装置に用いられているシンチレータの開発を行った。シンチレータとは放射線を可視・紫外光に変換する蛍光体材料であり、上記の用途では、高い発光量及び数ナノ秒程度の短い発行寿命が求められている。本研究では、この発光特性を示す候補材料として有機無機ペロブスカイト型化合物に着目し、フェネチルアミンに置換基を導入した有機物を有機層に導入することで発光量の向上を試みた。一連の研究活動を通じて、発光量20000 photons/MeVを示す材料の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高齢化に伴い、癌診断装置の需要がますます増加していくものと予想される。今回、開発したシンチレータの性能は、ポジトロン断層法で使用されているシンチレータGSO:Ceよりも優れた発行特性を示すものである。今回の成果を活用し、大きな単結晶を育成する技術を開発することで、ポジトロン断層法の癌解像度がさらに向上するものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We have developing scintillator materials for medical devices such as positron emission tomography (PET). Scintillators are a kind of phosphor materials, which convert high energy radiation into low energy photons. Typical requirements of scintillators for PET include high light yield and fast decay time. In this study, we used organic-inorganic layered perovskite-type compounds. Phenethylamine with substituent group was incorporated into the organic layer to enhance scintillation light output. Throughout this study, we fabricated the hybrid compounds, which showed 20000 photons/MeV.

研究分野：量子ビーム物質科学

キーワード：励起子 量子井戸 シンチレータ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シンチレータとは、図1に示すように高エネルギーの放射線を低エネルギーの光子に変換する材料であり、医療や石油探索、高エネルギー物理学など様々な分野で用いられている。その中でも、我々は癌の診断装置である陽電子画像診断装置用のシンチレータの開発を行っている。陽電子画像診断装置では、特殊な薬剤の投与により癌細胞から生じる2本の線をシンチレータのよって検出することによって、癌の位置を特定する。そのような用途において、シンチレータは入射する線時に高強度で高速な発光を示し、さらに大きな密度を有する材料が求められている。

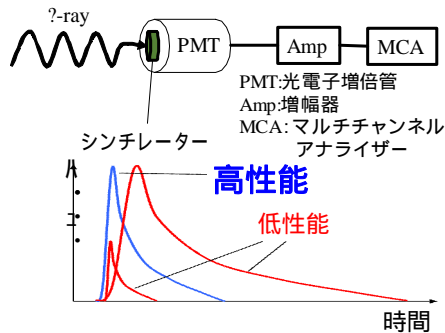


図1 シンチレータの原理と性能要求

上記の発光特性を示す材料の候補として、Ce添加試料が上げられる。YAP:CeやLSO:CeなどのCe添加試料では17000 photons/MeVを超える大きな発光量を示すことが知られている。しかし、量子論的な電子遷移確率の制約により、発光寿命が数十nsに制限されることが課題である。またその他の候補としてNE-142と呼ばれるプラスチックシンチレータが挙げられる。この材料の発光寿命は数ナノ秒と極めて高速であることが特徴であり、さらに発光量が10000 photons/MeVを示すことが報告されている。しかしながら、当該物質は主に有機物で構成されるため、密度が極めて低いことが問題である。

そこで本研究では、新たなシンチレータ材料として図2に示す有機無機ペロブスカイト型化合物に着目した。当該化合物は有機層(有機アミン)を障壁層、無機層(ハロゲン化鉛)を井戸層とした量子井戸構造を形成し、無機層に励起子が形成される。無機層に閉じ込められた励起子は高強度で数ナノ秒程度の高速な発光を示すことが報告されている。これまでの研究で、フェネチルアミンを導入した有機無機ペロブスカイト型化合物(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄において、発光量14000 photons/MeV、発光寿命11 nsの優れた光学特性を示すことがわかった。

2. 研究の目的

本研究では(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄の構造や組成の最適化を通じて、発光量18000 photons/MeV及び数ナノ秒の蛍光寿命を実現することを目的とする。本研究では発光量のさらなる向上に向けて、励起子局在性向上に向けた取り組みを行う。これまでの研究で、PbBr₄²⁻無機層に歪みをもたらされることにより、励起子局在性の向上及び励起子発光量の向上がみられることを明らかにした。本研究では、無機層結晶構造に歪みを誘発するためにフェネチルアミンに置換基を導入する。置換基導入により、SnI₄²⁻無機層の結晶構造に歪みをもたらされることが報告されており、本研究で用いるPbBr₄²⁻系化合物でも同様の効果が期待される。本研究では、様々な置換基を有するフェネチルアミンを有機層に導入した化合物を作製し、光物性及び放射線検出特性を調べた。さらに、研究の過程で結晶構造の歪みをもたらす処方として、(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄にSrBr₂を添加することを新たに発案し、作製した(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂Pb_{1-x}Sr_xBr₄の放射線検出特性についても調べた。

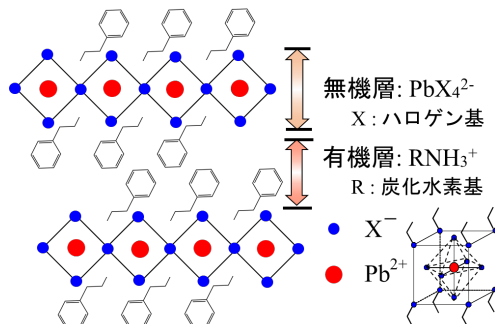


図2 有機無機ペロブスカイト型化合物の結晶構造模式図

3. 研究の方法

フェネチルアミンのオルト、メタ、パラ位にフッ素基、臭素基を置換した試料を用いた。それぞれの有機アミンを有する単結晶を貧溶媒拡散法により作製した。この拡散法において、ジメチルホルムアミドを良溶媒、ニトロメタンを貧溶媒として用いた。図3に示すように、スクリュー管瓶中にジメチルホルムアミドとニトロメタンの混合溶液を入れた後、ニトロメタンを底に含むデシケータの中にスクリュー管瓶を入れて1ヶ月間30度で保存した。その結果、厚さ0.1~0.5 mm程度の単結晶を得た。

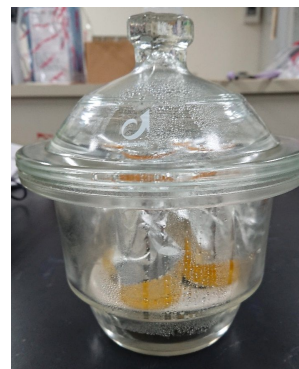


図3 貧溶媒拡散法の外観

得られたサンプルについて、透過・反射率、ラマンスペクトル、真空紫外から近赤外域までの広い波長域におけるPhotoluminescence (PL)、PL 蛍光減衰時定数評価を室温から低温領域で評価を行い、基礎的な光物性を行った。さらに、

放射線励起時の発光スペクトルや蛍光減衰時定数の評価、パルス波高値スペクトルにより発光量を評価した。

4. 研究成果

オルト位、メタ位、パラ位にフッ素基及び臭素基を置換したフェネチルアミン誘導体を用いて6種類の有機無機ペロブスカイト化合物の単結晶を作製した。得られた試料の光物性評価の結果、量子収率がおよそ5~10%程度、蛍光寿命がおよそ1~5 ns程度であった。また放射線励起時の特性評価の結果、線励起時の発光量がおよそ5000~12000 photons/MeV、X線励起時の蛍光寿命がおよそ3~10 ns程度であった。特に、メタ位にフッ素を置換した試料において、発光量が12000 photons/MeV、発光寿命が3 ns程度であり、フェネチルアミンを導入した試料の発光量14000 photons/MeVの発光量をほぼ維持しながら、発光寿命11 nsよりも極めて高速な発光を示す材料を作製することができた。さらに、この研究過程で発案した $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Sr_xBr_4$ の量子収率がおよそ30%、線励起時の発光量が20000 photons/MeV、X線励起時の寿命がおよそ8 nsであった。以上の結果、一連の研究活動を通じて、フェネチルアミンの置換基効果を系統的に探索することができ、さらに目標としていた発光量18000 photons/MeV及び数ナノ秒の蛍光寿命を示す材料の作製に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- 1) M. Akatsuka, N. Kawano, T. Kato, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Development of scintillating 2D quantum confinement materials - $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Sr_xBr_4$, Nucl. Instrum. Phys. Res. A accepted (2019).
- 2) N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, T. Yanagida, K. Asai, Luminescence properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds under vacuum ultraviolet irradiation, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 02CA03.
- 3) N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, T. Yanagida, K. Asai, Scintillating Organic-Inorganic Layered Perovskite-type Compounds and the Gamma-ray Detection Capabilities, Sci. Rep. 7 (2017) 14754.

〔学会発表〕(計10件)

- 1) 堀本篤史、河野直樹、木村大海、河口範明、柳田健之、フルオロフェネチルアミン含有有機無機ペロブスカイト型化合物の放射線検出特性、2019年応用物理学会春季講演会、東京、2019年3月
- 2) 赤塚雅紀、河野直樹、河口範明、柳田健之、2次元量子閉じ込め型シンチレータ $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Mg_xBr_4$ 、2019年応用物理学会春季講演会、東京、2019年3月
- 3) 河野直樹、高橋光輔、木村大海、河口範明、柳田健之、Mn添加有機無機ペロブスカイト型化合物のシンチレーション特性、2019年応用物理学会春季講演会、東京、2019年3月
- 4) 赤塚雅紀、河野直樹、中内大介、加藤匠、岡田豪、河口範明、柳田健之、二次元量子閉じ込め型シンチレータ $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Sr_xBr_4$ の開発、第65回応用物理学会春季学術講演会、名古屋 2018年9月
- 5) (Invited) 河野直樹、有機シンチレータ、2019年応用物理学会春季講演会、和歌山、2018年8月
- 6) (invited) N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida and K. Asai, Optical and Scintillation Properties of Organic-Inorganic Layered Perovskite-Type Compounds, 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE2018), Singapore, Singapore, 23-26 July. (2018)
- 7) 河野直樹、越水正典、藤本裕、岡田豪、河口範明、柳田健之、浅井圭介、Effects of Organic Moieties on the Scintillation Properties of Organic-Inorganic Layered Perovskite-Type Compounds、第79回応用物理学会秋期学術講演会、名古屋、2018年3月
- 8) 河野直樹、越水正典、藤本裕、岡田豪、河口範明、柳田健之、浅井圭介、量子井戸構造を有する有機無機ペロブスカイト型化合物のシンチレーション特性、第65回応用物理学会春期学術講演会、東京、2018年3月
- 9) (invited) N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, T. Yanagida, K. Asai, Scintillation Properties of Organic-Inorganic Layered Perovskite-type Compounds under Gamma-ray radiation, 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composite, Daytona Beach, Florida, USA, 21-26 Jan. (2018).
- 10) (invited) N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, T. Yanagida, K. Asai, Scintillating Organic-Inorganic Layered Perovskite-type Compounds and the Gamma-ray Detection Capabilities, 2017 INTERNATIONAL SYMPOSIUM FOR ADVANCED MATERIALS RESEARCH, Taiwan, 18-21 Aug. (2017).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：奈良先端科学技術大学院大学 柳田 健之

ローマ字氏名：Yanagida Takayuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。