

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860024

研究課題名（和文） 超高速シンチレータ材料の組成最適化とサブナノ秒時間分解X線検出器の完成

研究課題名（英文） Optimization of the Ultra-fast Scintillation Material for a Sub-nanosecond Timing X-ray Detector

研究代表者

澁谷 憲悟 (SHIBUYA KENGO)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20415425

研究成果の概要（和文）： $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{3m-1}$ の一般式で表わされる有機無機層状ペロブスカイト型化合物の組成を、発光型放射線センサーであるシンチレータ材料として最適化し、独自の手法により育成した単結晶を光電子増倍管に搭載し、これを放射線検出器として 67.4 keV の X 線を計測したところ、0.7 ns の時間分解能と 24% の検出効率が得られた。これは、 ^{61}Ni の核共鳴散乱線（メスbauer）の測定時間であれば、従来の 7 分の 1 に短縮する効果がある。

研究成果の概要（英文）：Lead-halide-based perovskite-type organic/inorganic hybrid compound, $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{3m-1}$, was optimized as a scintillator material, and an X-ray sensor with the grown single crystal mounted on a photomultiplier tube was developed. The sensor detected 67.4 keV X-rays with a subnanosecond timing resolution of 0.7 ns and a high detection efficiency of 24%. This can reduce an acquisition time of ^{61}Ni Mossbauer resonance to be a seventh in comparison with a plastic scintillator.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,130,000	339,000	1,469,000
2010年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,110,000	633,000	2,743,000

研究分野：放射線物理学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：シンチレータ、放射線計測、多重量子井戸、有機無機ハイブリッド化合物、結晶化、時間分解能、放射光（X線）、核共鳴散乱

1. 研究開始当初の背景

放射線を照射すると蛍光を発する物質はシンチレータと呼ばれ、発光型の放射線センサーとして、物理学・医学・薬学等の広い分野で放射線計測に利用されている。シンチレータの性能指標の中で、特に重要な項目は蛍光強度と蛍光寿命である。つまり、「明るさ」と「速さ」を兼ね備えた蛍光体がシンチレータとして最も好ましい。しかし、既存の蛍光体のうち、有機物は概して「速い」が「暗く」、

逆に無機物は「明るい」が「遅い」など一長一短であるため、用途に応じて使い分けがなされている。しかし、核医学等の先端的な放射線計測では、例えばエネルギー分解能と時間分解能の両立が求められるなど、大きな蛍光強度と短い蛍光寿命を兼備した新材料が強く求められている。

研究代表者は、これらの既存材料の限界を超えるべく、シンチレータの分野に国内外で初めて量子効果を導入した。具体的には、結

晶そのものが多重量子井戸構造を包含する有機無機層状ペロブスカイト型化合物をシンチレータ材料として見出した。この物質群は、結晶すると図1に示すような特徴的な層状構造を自己組織的に形成することで知られている。ここで、有機アミンの層は絶縁体であり、ハロゲン化鉛の層は半導体であることから、この化合物群の結晶構造は、前者を量子障壁、後者を量子井戸とする、天然の多重量子井戸となっている。放射線のエネルギーを吸収すると、誘起された電子と正孔はこの量子井戸に閉じ込められることにより、発光バンドである励起子準位が熱的に安定化されるとともに、電子と正孔の波動関数の重なりが大きくなるため振動子強度が増大し、結果として、励起子の輻射緩和に由来する「明るく」「速い」発光が実現される。

研究代表者は、2009年4月1日に現職に採用され、物理の研究室に所属した。放射線計測に関する機器類は十分に保有しているが、シンチレータ化合物の合成と結晶化のために試薬を扱うための器具類を整備する必要があった。具体的には、排気設備、計量設備、洗浄設備、加熱設備、試薬類、ガラス器具類等を整備することで、当該研究を継続・発展することができる。(本研究は、科学研究費補助金(特別研究員奨励費)『量子閉じ込め効果を用いた超高速シンチレータ材料の開発と高時間分解測定への応用』の継続・発展としての位置づけもある)

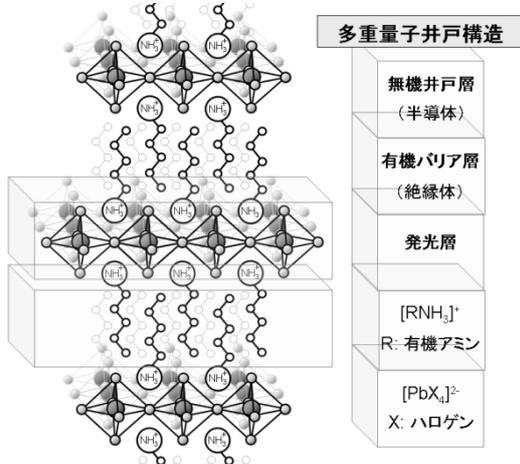


図1 有機無機層状ペロブスカイト型化合物の多重量子井戸構造。

2. 研究の目的

本研究(研究活動スタート支援)では、早急に化学実験環境を整備し、引き続き、有機無機層状ペロブスカイト型化合物のシンチレーション特性の改良に取り組む。前述のごとく、シンチレータは物理学・医学・薬学等の広範な分野で広く利用されており、新たな高性能シンチレータの出現は、これらの分野における放射線計測に技術革新をもたらす

ため、極めて波及効果大きい。例えば、PET(陽電子断層撮像)等の核医学装置では、搭載するシンチレータの性能が診断能に直結する。したがって、国内に高性能シンチレータの基本特許を有することは産業的な観点からも重要である。また、当該シンチレータは、結果的に既存のシンチレータの性能を凌駕するだけでなく、初めて量子効果(ナノテクノロジー)を導入することで計画的に実現された点は、従来のシンチレータ材料開発プロセスとは一線を画している。

3. 研究の方法

当該化合物は、 $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}M_mX_{3m+1}$ の一般式で表わされる。ただし、Rは炭化水素基を、Mは二価金属カチオンを、Xはハロゲンアニオンを表わしている。また、mは無機層と有機層の割合に関する指数である。つまり、制御パラメータは、①炭化水素基Rの種類、②二価金属Mの種類、③ハロゲンXの種類、④および無機層と有機層の割合mが考えられる。なお、②のMと③ハロゲンXに関しては、複数の種類のMやXを混合することも可能である。

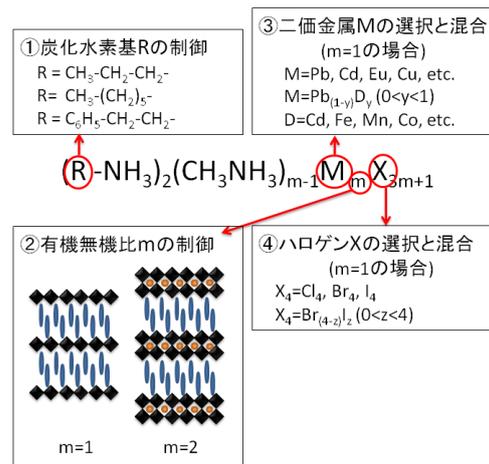


図2 有機無機層状ペロブスカイト型化合物の一般式と制御パラメータ。

新しい組成のシンチレータ結晶と受光素子を組み合わせた放射線検出器の性能評価は、放射光設備のシングルバンチモード(放射光がパルス化されている運転)を用いて行う。高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーでは、試作したX線検出器の時間応答特性や検出効率等に関する実験を行う。また、原子核から放出される核共鳴散乱線の測定も試みる。

4. 研究成果

(1) 実験環境の整備

実験環境の整備に関しては、主に1年目

(2009年度)に物品費を計上して集中的に行った。本シンチレータは、常温・常圧で育成できるため、研究活動スタート支援の範囲内で必要な機器を揃えることができた。これは、化合物自身の凝集力を活かして熱的・化学的な平衡条件下で結晶を成長させるという、本研究の一つの特色によるものである。

化合物の典型的な合成方法を記すと、まず、化学量論比のアンモニウムとハロゲン化水素酸の中和反応によりハロゲン化アンモニウムを合成し、水分を除去すると、前駆体の粉末を得る。次に、この前駆体を化学量論比のハロゲン化鉛と有機溶媒中で反応させ、有機溶媒を除去すると目的化合物の粉末が得られる。目的化合物の合成においては、乾燥雰囲気下で行うことと、ハロゲン化鉛には高純度試薬を用いることが重要である。また、典型的な有機溶媒はDMFである。なお、中和反応は強い発熱反応であり、水浴で行う事が望ましい。

次に、結晶の典型的な育成方法を記すと、まず化合物の粉末を良溶媒に溶解し、飽和濃度に近づける。次に、揮発した貧溶媒が徐々に溶液中に拡散するように、育成容器と貧溶媒をデシケータ内で密閉し遮光して静置すると、育成容器の底で単結晶が成長する。良溶媒と貧溶媒の組み合わせは、例えばDMFとアセトンである。結晶の育成期間は一カ月程度である。



図3 有機無機層状ペロブスカイト型化合物の合成の様子. 溶液の着色は二価金属のドーピングによる。

(2) シンチレータの組成制御

次に、シンチレータの組成制御に関して、まず①炭化水素基Rに関しては、表1のような結果を得た。蛍光強度は、高エネルギー加

速器研究機構の放射光施設において、67.4 keVのX線を照射した結果である。このように、無機層が同一の組成であるにもかかわらず、蛍光強度は大幅に異なることが明らかとなった。この原因として二つが考えられる。第一は、有機層で吸収されたエネルギーが無機層に伝達される割合の違いである。第二は、有機層の構造によって無機層に空間的な歪みを生じるため、発光バンドの状態が変化するからである。

表1：Rの種類と、 $(R-NH_3)_2PbBr_4$ の蛍光強度の関係（結晶が得られたもの）

炭化水素基Rの種類	相対蛍光強度
ブタン	250
ヘキサン	30以下
シクロヘキサン	30以下
フェニルエタン	190
フェニルブタン	50

元来この化合物群は、Rの種類が直鎖アルキル基であるものが集中的に研究されていたが、厚さが0.1 mm程度の結晶しか得られないため、X線に対する感度が低い事が問題であった。これは、無機層部分の凝集力が共有結合であり、また有機層と無機層の間の凝集力が共有結合であるのに対して、有機層部分の凝集力が分子間力であり、他に比べて弱いから、厚さ（図1の縦方向）の結晶成長速度が他の二方向に比べて著しく遅いことが原因と推定された。これに対して、フェニル基のような芳香族の炭化水素基を導入したところ、厚さ2~3 mmの結晶が得られることが分かり、エネルギーが30 keV程度のX線では、検出効率がほぼ100%になった。ただし、欠点として、蛍光強度が表1のように4分の3程度に低下したことと、やや蛍光寿命が長くなった点があげられる。現時点では、Rとしてフェニルエタンが最適であると考えられる。



図4 Rにフェニルエタンを用いた結晶が蛍光を発する様子。

次に、②二価金属Mの種類に関しては、鉛

よりも大きな蛍光強度が得られる二価金属はなかった。

次に、主成分を鉛に固定して、微量の二価金属 M' の少量添加（ドーピング）による改良を検討した。アルカリ土類金属と 3d 遷移金属の計 12 種類のドーパントの状態密度図を密度汎関数法でシミュレートし、候補金属としてコバルトと鉄を選定して、それぞれの化合物を合成した。いずれも、従来の溶媒である DMF では十分に溶解することはできなかったが、1-メチル-2-ピロリドンで溶解することができた。吸収・発光スペクトルに顕著な変化は見られなかったが、鉄ではマイクロ秒オーダーの長寿命成分が無くなり、シンチレータとして好ましい性質を確認した。しかし、蛍光強度が少なく実用性には乏しかった。この原因として、フェルミエネルギー付近のバンドに変化が起きたところまでは狙い通りだったが、ドーパントに捕獲された励起子がフォノンの関与で無輻射遷移していることが考えられる。

したがって、現時点では M として 100%の Pb が最適と考えられる。

次に、③ハロゲン X の種類に関しては、臭素と沃素の比を、4:0、3:1、2:2、1:3、4:0 と変えて、それぞれを合成し、またそれぞれの結晶を得ることに成功した。沃素の割合が増えるに従って、結晶の色は図 5 に示すように、無色透明からオレンジ色へと連続的に変化することが肉眼でも確認できた。沃素の割合が高いほど、重原子効果による輻射寿命の短縮が予想されるが、今回の実験ではその傾向は確認されなかった。また、結晶形成能は臭素のみの場合が最も高く、沃素の割合が増えるにしたがって低下した。これは、沃素の割合が高まるにつれて溶液への溶解度が高くなり、溶媒との分離が次第に困難になることが原因であるように思われる。したがって、現時点では X として 100%の Br が最適であると考えられる。

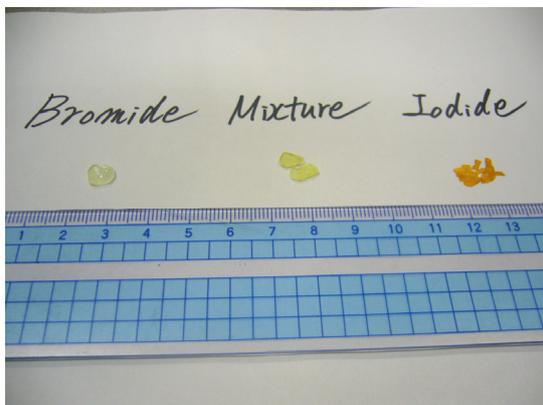


図 5 ハロゲン X の種類による結晶の外観的な違い。

最後に、④無機層と有機層の割合 m に関し

ては、 $m=2$ の化合物の粉末は得られたものの、結晶化には至らなかった。つまり、スピノコート膜で蛍光波長を確認し、 $m=2$ の化合物が合成されたと判断されるが、このような薄膜では X 線の検出は困難である。結晶化が難しい原因は、有機層部分と無機層部分の溶解度が大きく異なるためであると考えられる。この問題を解決するためには、従来のモノアミン $R-NH_2$ の代わりに、ジアミン NH_2-R-NH_2 を用いるなど、大幅な組成の変更が恐らくは必要であり（つまり上記の一般式とは異なる化合物となる）、期間内に単結晶を得ることは出来なかったが、実現のための糸口を掴むことが出来た。

(3) X 線検出器の作成と性能評価

図 4 に示した有機無機層状ペロブスカイト型化合物の単結晶を、シリコングリスによる光学接着により光電子増倍管 (R7400P、浜松ホトニクス社製) に搭載し、反射材としてテフロンテープで被覆したものを放射線検出器とし、67.41keV のエネルギーを持つ、 ^{61}Ni の核共鳴散乱線 (X 線) の測定を試みた。事前の基礎的な放射線測定実験により、当該化合物の主な蛍光成分の減衰時定数は 9.9 ns と評価された。



図 6 作製した X 線検出器の写真。

放射光を用いた実験により、67.4 keV の X 線に対する当該検出器の時間分解能は 0.7 ns であり、検出効率は 24% であると評価された。これまで、当該実験には主にプラスチックシンチレータが用いられてきたが、それによる検出効率は 3.4% であったことから、当該メスバウアー測定において感度を 7 倍以上に出来るサブナノ秒高時間分解能 X 線検出器が完成したことになる。

これまで、有機物の「速い」シンチレータには「暗く」て「密度が小さい」という欠点があり、無機物の「明るい」シンチレータには「遅い」という欠点があったが、「明るさ」と「速さ」とある程度の密度を有し、なおかつ重原子である Pb を豊富に含有する新しいシンチレータの出現により、Ni のメスバウアー

一実験は測定時間が7分の1になった。

なお、一連の放射光実験は、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所の実験課題「高速シンチレータによりX線サブナノ秒時間検出器の開発」の一環として、ビームステーションBL-14Aにおいて行われた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

1. Outstanding timing resolution of pure CsBr scintillators for coincidence measurements of positron annihilation radiation, 澁谷憲悟、齋藤晴雄、越水正典、浅井圭介, Appl. Phys. Express. vol. 3, pp. 086401 1-3, 2010.7 (査読あり)
2. Poly[bis(phenethylammonium) [dibromidoplumbate(II)]-di- μ -bromido], 澁谷憲悟、越水正典、錦戸文彦、齋藤晴雄、岸本俊二, Acta Cryst. vol. E65, pp. m1323-m1324, 2009.10 (査読あり)
3. 高性能シンチレーション検出器への期待と開発動向, 澁谷憲悟、越水正典, 放射線, vol. 35, pp. 239-240, 2010.6 (査読なし)
4. 半導体ナノ材料を利用した高速シンチレータ開発の現状と今後の課題, 越水正典、澁谷憲悟、浅井圭介, 放射線, vol. 35, pp. 253-260, 2009.10. (査読なし)
5. Fast scintillation processes in CsCl crystals comprising semiconductor nanocrystals, 越水正典、渡邊翔太郎、澁谷憲悟、室屋裕佐、浅井圭介, Rad. Phys. Chem., vol. 78, pp. 1026-1030, 2009.12 (査読あり)
6. Timing property of undoped BaCl₂ single crystal scintillator, 越水正典、小野寺和也、澁谷憲悟、齋藤晴雄、浅井圭介, J. Appl. Phys., vol. 105, pp. 114912 1-6, 2009.6 (査読あり)
7. Feasibility study of a highly sensitive LaBr₃ PET scanner based on the DOI-dependent extended-energy window, 吉田英治、北村圭司、錦戸文彦、澁谷憲悟、長谷川智之、山谷泰賀、稲玉直子、村山秀雄, Nucl. Instrum. Methods A, vol. 604, pp. 363-365, 2009.6 (査読あり)

[学会発表] (計3件)

1. Fast Scintillation Detectors for High-Energy X-ray Region, 岸本俊二、錦戸文彦、春木理恵、澁谷憲悟、越水正

典, International Conference on the Application of the Mossbauer Effect, Kobe Convention Center, 2011.9

2. 有機無機ペロブスカイト型化合物シンチレータを用いた高エネルギーX線検出, 越水正典、堀合慧祥、春木理恵、澁谷憲悟、錦戸文彦、岸本俊二、浅井圭介, 第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011.3
3. 高エネルギーX線検出用ナノ粒子含有プラスチックシンチレータの開発, 新谷祐貴、越水正典、春木理恵、澁谷憲悟、錦戸文彦、岸本俊二、浅井圭介, 第71回応用物理学学会学術講演会, 長崎大学文教キャンパス, 2010.9

[その他]

- <http://positron.c.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澁谷 憲悟 (SHIBUYA KENGO)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号: 20415425

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

齋藤 晴雄 (SAITO HARUO)
東京大学・大学院総合文化研究科・准教授
研究者番号: 60235059

越水 正典 (MASANORI KOSHIMIZU)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 40374962

岸本 俊二 (KISHIMOTO SHUNJI)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授
研究者番号: 00195231

錦戸 文彦 (NISHIKIDO FUMIHIKO)
放射線医学総合研究所・分子イメージング研究センター・研究員
研究者番号: 60367117

浅井 圭介 (ASAI KEISUKE)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60231859