

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K20596

研究課題名(和文) 高速応答シンチレータの開発に向けた有機無機ハイブリッド材料の結晶構造歪み制御

研究課題名(英文) Structural control of organic-inorganic hybrid compounds for the development of fast response scintillators

研究代表者

河野 直樹 (Kawano, Naoki)

秋田大学・理工学研究科・講師

研究者番号：60800886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：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は、量子サイズ効果由来の独特な発光特性により、放射線励起時に高強度で高速な発光を示すことが知られている。当該発光を利用することで、医療機器や放射光施設における分光測定等に使用可能なシンチレータを開発することが期待される。本研究では優れた発光特性を示す(C6H5C2H4NH3)2PbBr4の特性向上に向けて、異種金属元素の添加を行った。その結果、CdやZn、Sn、Niなどの異種金属元素を添加することによって、数ナノ秒の短い寿命を示しながら、発光量が14000からおよそ20000 photons/MeVまで向上することを突き止めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シンチレータとは高エネルギーの放射線を低エネルギーの光に変換する蛍光体材料であり、医療機器やセキュリティ機器、資源探索など様々な用途に利用されている。今回、有機無機ペロブスカイト型化合物の組成制御を通じて、高い発光量及び数ナノ秒の寿命を示す化合物を作製に成功した。この発光特性は、癌診断で利用されるポジトロン断層法装置や放射光施設での分光測定など、高い発光量と短い寿命の光学特性が不可欠な様々な用途への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Organic-inorganic layered perovskite-type compounds have gained much attention because of their unique exciton properties due to the quantum size effect, and they can be used as fast response scintillators for various applications such as spectroscopies at a synchrotron facility. In this work, we evaluated a mixed cation effect on the scintillation properties of (C6H5C2H4NH3)2PbBr4. The compounds with a chemical composition of (C6H5C2H4NH3)2Pb1-xMxBr4 (M: Cd, Zn, Sn, Ni) were found to show fast decay times about 10 ns, and high light yields about 20000 photons/MeV, which were higher than that of (C6H5C2H4NH3)2PbBr4.

研究分野：量子ビーム関連

キーワード：シンチレータ ドシメータ 量子井戸

### 1. 研究開始当初の背景

放射線誘起蛍光体であるシンチレータは図1に示すように高エネルギーの放射線(例:ガンマ線等)を光(可視光等)に変換する材料であり、高エネルギー物理学や核医学など様々な分野で使用されている。シンチレータに必要な特性は用途によって異なるが、大きな発光量、短い寿命、高い密度、低い残光レベルなど様々である。現在、すべての特性を満たすシンチレータは存在しないため、それぞれの用途に応じてシンチレータを開発・使用する状況となっている。

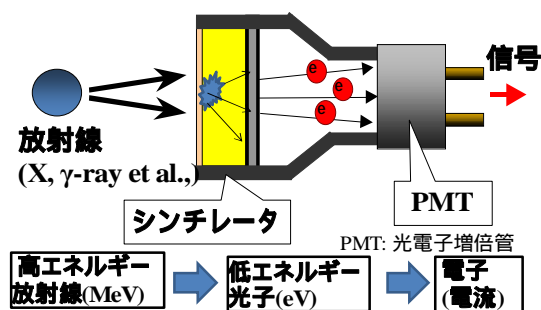


図1 シンチレータの外観。

私は、高強度で高速な発光を示すシンチレータを追求している。短い蛍光寿命と高い発光量を有するシンチレータを用いると、図2に示すように、個々の放射線を(装置全体として)高い時間分解能で計測できるため、癌検診で用いられるポジトロン断層法(PET)、シンクロトロン放射光を用いる核共鳴散乱実験等に利用されている。例えば、PETでは癌に取り込まれた薬剤から発生する2本の電子陽電子対消滅 $\gamma$ 線を対向するシンチレータを用いて同時計数し、対となるシンチレータを結ぶ直線状に癌があると考え、同時計数を繰り返していく事で癌の位置を特定する。このような測定を行う際に、PET用シンチレータには高強度で短い蛍光寿命を示すことが求められる。

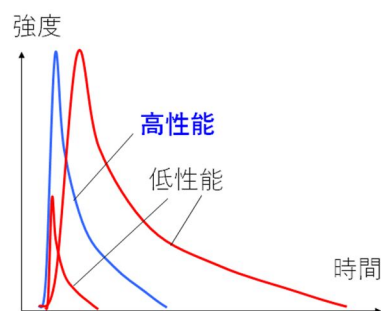


図2 高速応答シンチレータの信号。

私は、高強度で高速な発光を示すシンチレータ開発のために、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 $(RNH_3)_2PbX_4$ {R:炭化水素、X:ハロゲン}に着目している。当該化合物は無機層を井戸層、有機層を障壁層とした量子井戸構造を自己組織的に形成することが知られており、量子サイズ効果を受けた励起子が無機層に形成される。この効果を受けた励起子により、当該化合物から高強度で高速な発光を示すことが知られている。これまでに、様々な有機化合物を有機層に導入した化合物を作製し、その蛍光及びシンチレーション特性の評価を行った。その結果、 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ が14000 photons/MeVの高い発光量、さらに10 ns程度の短い寿命を示すことが判明した[1]。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ のさらなる発光特性向上に向けて、無機層の組成制御を行った。有機無機層状ペロブスカイト型化合物に関するこれまでの研究において、光励起時の発光量と放射線励起時の発光量に高い相関があることを明らかにした[2]。さらに、江良らの研究によって、Pbを主成分とする無機層に異種金属元素を添加することで、有機無機ペロブスカイト型化合物の薄膜の光励起時における発光量が向上することが判明した[3]。よって、異種金属元素を添加することによって、放射線励起時の発光量が向上する可能性がある。そこで本研究では、多種多様な異種金属元素を添加した有機無機層状ペロブスカイト型化合物の単結晶を温度勾配法により作製し、その光物性及び放射線応答性を調べた。

### 3. 研究の方法

異種金属添加有機無機層状ペロブスカイト型化合物 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}M_xBr_4$ (M: Sn, Cd, Znなど)の単結晶を温度勾配法によって作製した。ジメチルホルムアミドとニトロメタンの混合溶媒中に有機無機ペロブスカイト型化合物を90°Cで混合後、3.5°C/hの温度勾配で温度を下げることで単結晶を育成した。

XRD構造解析により結晶構造解析を行った。さらに、異種金属添加単結晶について、Quantaaurus  $\tau$ を用いることで蛍光スペクトル、蛍光時間プロファイルの測定を行った。また柳田研究室が独自に作製した実験設備によりX線励起時のシンチレーションスペクトルを測定した。この際、X線管球の電流を1.2 mA、電圧を80 kVに設定した。また、X線励起時のシンチレーション時間プロファイル及びアフターグロープロファイル測定を柳田研究室独自に作製した装置を用いて測定を行った。さらに、浜松フォトニクス製の光電子増倍管(R7600U-200)を用いて、 $\gamma$ 線励起時のパルス波高スペクトルの測定により、 $\gamma$ 線励起時の発光量の測定を行った。

#### 4. 研究成果

研究成果については、Cd 添加試料を中心に紹介しながら、異種金属元素の添加効果について述べる。図 3 に、作製した Cd 添加試料の XRD 回折パターンを示す。(00 $l$ )面由来の回折ピークが Cd 添加試料において、観測された。この結果から、作製した Cd 添加試料において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が形成していることを確認した。Cd に限らず、Zn や Sn、Ni など様々な異種金属元素の添加した結晶において、量子井戸構造を有する化合物が形成していることを確認した。

図 4 に、Cd 添加試料の蛍光スペクトルを示す。およそ 405 nm に無機層からの自由励起子発光が観測された。さらに、430 nm においてブロードな発光が観測された。このブロードな発光は浅いトラップ準位に束縛された励起子由来の発光と推察される。作製された Cd 試料に限らず、様々な異種金属元素を添加した試料においても、同様に自由励起子発光が観測された。また、作製した試料について量子収率を測定した。Cd 添加により量子収率が増加することがわかり、特に 25% 添加試料における量子収率は 30% であった。無添加試料における量子収率はおよそ 22% 程度であるため、Cd 添加により量子収率が劇的に向上することがわかった。この異種金属元素による量子収率の増加は、Zn や Sn、Ni など様々な元素を添加した際も確認できた。よって異種金属添加による量子収率の増加を既存研究の薄膜だけでなく、単結晶においても確認することができた。

図 5 に、Cd 添加試料の X 線励起時のシンチレーションスペクトルを示す。Cd 添加試料において、430 nm において鋭いピークが観測された。この発光ピークは無機層からの励起子発光に由来すると考えられている。この発光は、無添加試料に限らず、Zn や Sn、Ni など様々な元素を添加した際も確認できた。

図 6 に、Cd 添加試料の X 線励起時の時間プロファイルを示す。第一成分として、およそ 9 ns の蛍光成分が観測された。この第一成分は、無機層からの自由励起子発光に由来する。この第一成分は、無添加試料に限らず、Zn や Sn、Ni など様々な元素を添加した際も確認できた。以上の結果から、異種金属を添加した際にも、無添加試料と同様に高速な発光を示すことが実証された[1]。

図 7 に、 $\gamma$  線励起時のパルス波高スペクトルを示す。 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$  を標準試料としても用いた。これまでの研究で $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$  の放射線励起時の発光量はおよそ 14000 photons/MeV であることがわかっている[1]。 $^{241}Am$  からの 59.5 keV の  $\gamma$  線励起時で、作製した Cd 添加試料及び $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$  から明瞭なパルス波高ピークが観測された。横軸のチャンネル数と放射線励起時の発光量が比例関係にあると仮定すると、作製した試料の放射線励起時の発光量が、それぞれ 16000 photons/MeV (Cd5%)、18000 photons/MeV (Cd 10%)、20000 photons/MeV (Cd 25%)、19000 photons/MeV (Cd 50%) であった。Cd 添加により放射線励起時の発光量が向上することがわかった。

この要因は高い量子収率に由来すると考えられる。放射線励起時の発光量はこれまでの研究からロピンスの定理で、バンドギャップ、ホスト材料内におけるエネルギー移動効率、最終発光プロセスにおける量子収率に依存することが知られている。上述

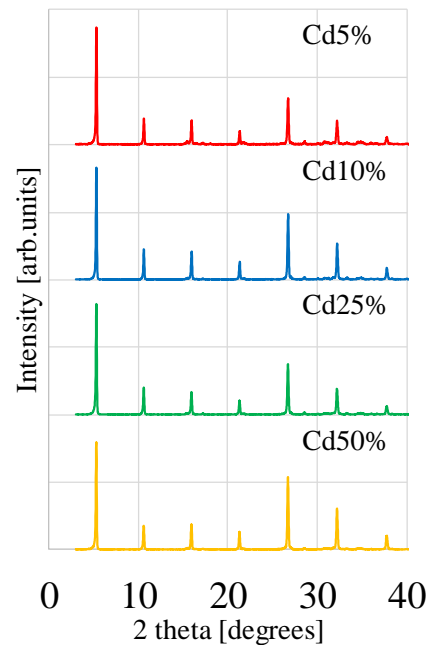


図 3 XRD 回折パターン。

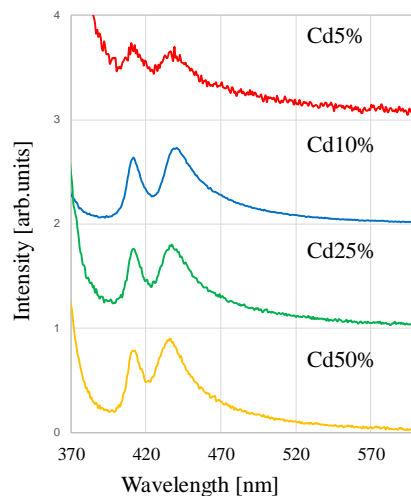


図 4 蛍光スペクトル。

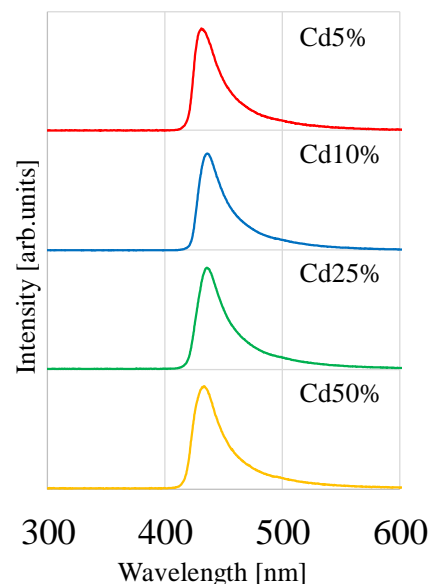


図 5 シンチレーションスペクトル。

の通り、Cd 添加により量子収率が劇的に増加した。そのため、放射線励起時においても Cd 添加により発光量が増加したと考えられる。この異種金属添加による発光量増加は Zn や Sn、Ni など様々な元素を添加した際も確認できた。

本研究では、量子井戸構造を有機無機ペロブスカイト型化合物である  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$  の放射線励起時の発光量向上に向けて、異種金属元素の添加を行った。その結果、Cd などの異種金属を添加することで光励起時の量子収率の増加及び放射線励起時の発光量が劇的に増加することがわかった。さらに、異種金属を添加した際も、10 ns 程度の高速な寿命を示すことを明らかにした。以上の結果から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単結晶において、異種金属添加による放射線励起時の光学特性が向上するという仮説の実証に成功した。

< 引用文献 >

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 巻、2017、14754

N. Kawano, M. Koshimizu, A. Horiai, F. Nishikido, R. Haruki, S. Kishimoto, K. Shibuya, Y. Fujimoto, T. Yanagida, K. Asai, Effects of Organic Moieties on the Scintillation Properties of Organic-Inorganic Layered Perovskite-Type Compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 巻、2016、110309

M. Era, Y. Komatsu, N. Sakamoto, PbBr-Based Layered Perovskite Organic-Inorganic Superlattice Having Carbazole Chromophore; Hole-Mobility and Quantum Mechanical Calculation, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 巻、2016、3338

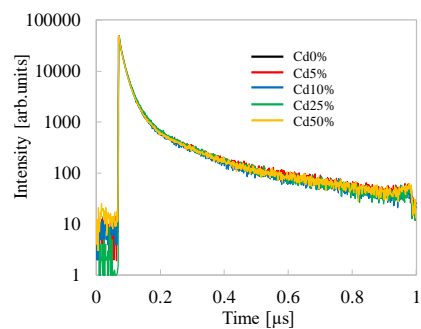


図 6 X 線励起時間プロファイル。

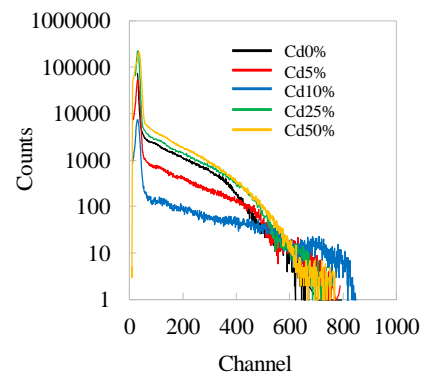


図 7 パルス波高スペクトル。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Onoda Daichi, Akatsuka Masaki, Kawano Naoki, Nakauchi Daisuke, Kato Takumi, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 114
2. 論文標題 Scintillation properties of (C6H5C2H4NH3)2Pb1-Sn Br4 crystals having two-dimensional quantum-well structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 111002 ~ 111002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2021.111002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Onoda Daichi, Akatsuka Masaki, Kawano Naoki, Nakauchi Daisuke, Kato Takumi, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 237
2. 論文標題 Development of (C6H5C2H4NH3)2Pb1-Cd Br4 crystal scintillators with two-dimensional quantum-well structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 118157 ~ 118157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2021.118157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Onoda Daichi, Akatsuka Masaki, Kawano Naoki, Nakauchi Daisuke, Kato Takumi, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 31
2. 論文標題 Photoluminescence and scintillation properties of (C6H5C2H4NH3)2Pb1?xZnxBr4 as a two-dimensional quantum-confined scintillator	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 20798 ~ 20804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-020-04592-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Horimoto Atsushi, Kawano Naoki, Nakauchi Daisuke, Kimura Hiromi, Akatsuka Masaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 32
2. 論文標題 Photoluminescence and Scintillation Properties of Organic-Inorganic Perovskite-type Compounds with Bromophenethylamine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 1395 ~ 1395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM.2020.2747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawano Naoki, Shinozaki Kenji, Nakauchi Daisuke, Kimura Hiromi, Yanagida Takayuki	4. 巻 127
2. 論文標題 Scintillation properties of organic-inorganic layered perovskite nanocrystals in glass	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 213103 ~ 213103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0007084	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Akatsuka, N. Kawano, T. Kato, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida	4. 巻 954
2. 論文標題 Development of scintillating 2D quantum confinement materials; (C6H5C2H4NH3)2Pb1-xSrxBr4	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nucl. Instrum. Phys. Res. A	6. 最初と最後の頁 161372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nima.2018.10.050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Shinozaki, N. Kawano	4. 巻 10
2. 論文標題 Rapid Synthesis of Quantum-Sized Organic-Inorganic Perovskite Nanocrystals in Glass	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-58266-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 A. Horimoto, N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, M. Akatsuka, T. Yanagida	4. 巻 101
2. 論文標題 Scintillation properties of organic-inorganic perovskite-type compounds with fluorophenethylamine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 1096686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2020.109686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之
2. 発表標題 量子閉じ込め型シンチレータ(C6H5C2H4NH3)2Pb1-xCdxBr4の開発
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長岡亮, 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之
2. 発表標題 (C6H5CnH2nNH3)2PbBr4 (n = 2, 3, 4)のシンチレーション特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河野直樹, 赤塚雅紀, 木村大海, 中内大介, 加藤匠, 柳田健之
2. 発表標題 Mn添加 (CH3NH3)PbCl3の放射線応答性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之
2. 発表標題 二次元量子井戸構造を有する(C6H5C2H4NH3)2Pb1-xSnxBr4のシンチレーション特性,
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 小野田大地, 赤塚雅紀, 河野直樹, 中内大介, 加藤匠, 河口範明, 柳田健之
2. 発表標題 有機無機ペロブスカイト型化合物(C6H5C2H4NH3)2Pb1-xZnxBr4のシンチレーション特性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀本篤史, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 柳田健之
2. 発表標題 メトキシ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
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之
2. 発表標題 クロ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を用いた高速応答シンチレータ開発
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Kawano, M. Koshimizu, A. Horiai, F. Nishikido, R. Haruki, S. Kishimoto, K. Shibuya, Y. Fujimoto, T. Yanagida, K. Asai
2. 発表標題 Luminescence properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds under UV and X-ray irradiation
3. 学会等名 GFMAT-2 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 堀本篤史, 河野直樹, 中内大介, 木村大海, 赤塚雅紀, 柳田健之
2. 発表標題 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を用いた高速応答シンチレータの作製
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀本篤史, 河野直樹, 木村大海, 中内大介, 赤塚雅紀, 柳田健之
2. 発表標題 プロモフェネチルアミン導入による有機無機ペロブスカイト型化合物の放射線検出特性への影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤塚雅紀, 河野直樹, 河口範明, 柳田健之
2. 発表標題 (C6H5C2H4NH3)2Pb1-xCaxBr4有機無機複合単結晶のシンチレーション特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	柳田 健之  (Yanagida Takayuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------