

異種カチオンによる半導体量子井戸構造制御を介した 高速シンチレータの開発

所属：奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科物質創成科学領域

助成対象者：中内 大介

共同研究者：柳田健之、河野直樹

概要

癌の早期発見や機能診断が可能な陽電子断層撮像法 (PET) が現在用いられている。PET では癌細胞に取り込まれた線源から発生するガンマ線をシンチレータと呼ばれる蛍光体で検出することによって癌の位置を特定する。近年では TOF-PET 装置の試作のため更なる高速応答材料が求められており、本研究ではその候補材料として二次元有機無機ペロブスカイト材料に着目した。二次元的な量子閉じ込め効果を受けた励起子は高強度で数ナノ秒の高速な発光を室温下で示すことが知られており、申請者はこれまで Ba^{2+} や Sr^{2+} などのアルカリ金属を無機層に導入することで大幅に発光量子収率および発光量が向上することを発見した。本研究では無機層に遷移金属カチオンを導入することで無機層結晶構造の歪み制御を行い、発光特性を向上させることで高速応答・高感度を有するガンマ線計測材料開発を目的とする。

abstract

Positron emission tomography (PET) has been currently used to enable early detection and functional diagnosis of cancer. In PET, the position of cancer can be identified by detecting gamma rays generated from a radiation source absorbed by cancer cells with a scintillator. In recent years, fast response scintillators have been required for trial production of TOF-PET equipment, and in this research, we focused on two-dimensional organic-inorganic perovskite materials as candidate materials. Excitons with a two-dimensional quantum

confinement effect are known to exhibit high intensity, short decay time of several nanoseconds at room temperature. We tested alkali-earth metals such as Ba²⁺ and Sr²⁺ as a dopant in an inorganic layer. It was discovered that the emission quantum yield and the light yield can be significantly improved. The purpose of this study is to develop a gamma-ray measurement material with fast response and high sensitivity by controlling the strain of the crystal structure of the inorganic layer by introducing a transition metal cation into the inorganic layer to improve the scintillation characteristics.

研究内容

シンチレータは放射線照射時に発光する蛍光体であり、放出された光子を電気信号に変換するための光検出器と組み合わせることで間接的に放射線を計測することが可能となる。現在癌の診断装置として陽電子断層撮像法（PET）が用いられており、レントゲンでは難しかった初期癌の発見や、腫瘍の良性・悪性の判別といった機能診断が可能である。PETでは癌に取り込まれた線源から発生する2つの消滅放射線を対向するシンチレータを用いて同時計数することで癌の位置を特定する。近年では更に短時間・高精度化を目指して、一對の消滅放射線の飛行時間差を画像再構成に利用する Time-of-Flight (TOF) 情報検出機能を搭載した TOF-PET 装置の試作が行われている。TOF-PETでは時間分解能が改善するほど推定される線源位置が限定され、一計数当たりの情報量が増大するため、同じデータ量で従来品よりも S/N 比の高い画像を得ることが可能となる。シンチレータの時間分解能は蛍光寿命に依存するため、高発光量で短い蛍光寿命を示し、さらにガンマ線に対して高い相互作用確率を示すシンチレータが求められる。

このような要求を満足する材料として量子閉じ込め効果を受けた励起子に着目した研究を行ってきた。励起子とは電子と正孔がクーロン力で束縛状態となった励起状態の一種であり、数ナノ秒の高速な蛍光寿命を示す。しかし、励起子束縛エネルギーが小さいため多くの材料では低温下でのみ発光し、室温での発光が観測可能なのは ZnO など一部の材料に限られる。一方で、量子閉じ込め

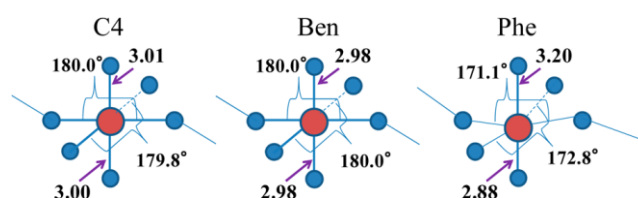


図 1. $[\text{PbBr}_6]^{2-}$ 八面体内部の構造ジオメトリ (N. Kawano et al., J. Phys. Chem. C 2014, 118, 9101)。

効果を受けた励起子は高強度で数ナノ秒の高速な発光を室温下で示すことが知られている。共同研究者の河野はこれまでにこの励起子が比較的安定に形成される材料とし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 $(\text{RNH}_3)_2\text{PbX}_4$ (R:炭化水素、X:ハロゲン)に着目し、有機層の構造最適化を行ってきた。その結果、図 1 に示すように無機層結晶構造の歪みに伴い励起子局在性が高まった化合物 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ において、最高の発光量子収率ならびにシンチレーション発光量 (単位:photons/MeV) を示すことを明らかにした。この知見の下、申請者は有機層だけでなく無機層側の組成スクリーニングによって無機層結晶構造の歪み制御を行い、発光特性を向上できるのではないかと考え、実際に Ba^{2+} や Sr^{2+} などのアルカリ金属を無機層に導入することで大幅に発光量子収率および発光量が向上することを発見した (D. Nakauchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 59 (2020) SCCB04)。本研究ではイオン半径が Pb^{2+} よりも小さい Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} などの 2 価カチオンの導入によって発光特性の挙動を確認し、導入カチオンと置換濃度の最適化によって現状 PET で用いられている $\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ に匹敵する 27,000 photons/MeV 以上の発光量ならびに 10 ns 以内の蛍光寿命を達成することを目的とする。

本研究では、バルク単結晶育成法として溶媒拡散法を採用した。溶媒拡散法では目的物質に対し溶解度の高い良溶媒と、溶解度の低い貧溶媒を用いて結晶育成を行う。本研究では、良溶媒としてジメチルホルムアミド、貧溶媒としてニトロメタンを用いた。合成した単結晶サンプルを図 2 に示す。全てのサンプルは無色透明の外観を示しており、紫外光を照射することで水色の発光を呈した。

PL およびシンチレーションにおいて、いずれのサンプルも無機層の励起子に由来する発光を示すことが確認された。PL およびシンチレーション減衰曲線を測定したところ、いずれのサンプルにおいても 10 ns 以

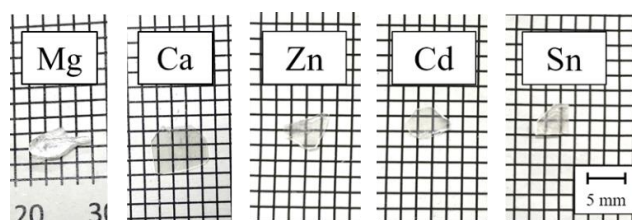


図 2. 室内光下における合成した有機無機ペロブスカイトサンプル。

表 1. ^{137}Cs からのガンマ線照射時のシンチレーション発光量

	発光量 (ph/MeV)
undoped	14,000 ^l
Mg	19,000
Ca	21,000
Zn	18,000
Cd	18,000
Sn	14,000

下の短い減衰時定数が得られ、これらの値には添加元素および濃度変化に伴う大きな変化が見られなかった。表 1 に示すようにいずれのサンプルにおいても異種カチオン添加による PL *QY* および発光量の増加が確認されたが、高濃度添加ではそれらの現象が観測された。これは異種カチオン添加によって無機層歪みが促進され輻射遷移確率が增大したが、高濃度添加サンプルでは格子欠陥が増加し無輻射遷移確率も増大したことによると考えられる。作製したサンプルの中で最高の発光量は $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Br}_4$ サンプルの約 21,000 ph/MeV であり、これは既報の Sr, Ba 添加 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ と並んで、我々の知る限り自由励起子発光シンチレータの中でも最大の値であった。

本研究によって、特定の金属カチオンを適した濃度で添加した $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ は、高発光量および短い減衰時定数の両方を兼ね備えた高速応答シンチレータとして高いポテンシャルを有していることが示された。

本助成に関わる成果物

[論文発表]

・ D. Onoda, M. Akatsuka, N. Kawano, T. Kato, **D. Nakauchi**, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Sens. Mater. 34 (2022) 585-593. Effect of Cu-doping on photoluminescence and scintillation properties of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ <https://doi.org/10.18494/SAM3679>

・ K. Okazaki, D. Onoda, **D. Nakauchi**, N. Kawano, H. Fukushima, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Sens. Mater. 34 (2022) 575-583. Scintillation properties of organic-inorganic lead iodide perovskite single crystal having quantum well structures <https://doi.org/10.18494/SAM3678>

・ D. Onoda, M. Akatsuka, N. Kawano, **D. Nakauchi**, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) SB1041. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac1487>
Evaluation of scintillation properties of organic-inorganic perovskite compounds - $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Br}_4$

・ D. Onoda, M. Akatsuka, N. Kawano, **D. Nakauchi**, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, J. Lumin. 237 (2021) 118157. Development of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Br}_4$ crystal scintillators with two-dimensional quantum-well structures

・ D. Onoda, M. Akatsuka, N. Kawano, **D. Nakauchi**, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Opt. Mater. 114 (2021) 111002. Scintillation properties of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Br}_4$ crystals having two-dimensional quantum-well structures