

整理番号	2018-J-019	報告者氏名	河野直樹
------	------------	-------	------

研究課題名

遷移金属を添加した有機無機ハイブリッド材料の物性解明と光機能性材料への応用

<代表研究者> 機関名：秋田大学 職名：特任講師 氏名：河野直樹

<共同研究者> 機関名：奈良先端大 職名：教授 氏名：柳田健之

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、主に遷移金属を添加した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の探索を行った。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子に変換する蛍光体材料であり、石油探査や高エネルギー物理学、核医学など様々な分野で利用されている。シンチレータに求められる性能は用途によるが、大きな発光量、短い寿命、化学的安定性、光検出器に最適な蛍光波長、高い密度など様々である。

シンチレータに用いられている材料は、発光中心を添加した無機単結晶が主流である。例えば、重元素を含むCe添加YAlO₃やCe添加Gd₂SiO₅は、Ce³⁺の5d-4f許容遷移により、高強度で数十ナノ程度の発光を可視光領域で示すことが知られている。この発光特性から、高エネルギー加速器施設やポジトロン断層法にそれぞれ利用されている。また、Nd添加YAlO₃は4f-4f禁制遷移由来の数ミリ秒の発光を近赤外領域で示すことが知られており、近赤外領域の発光を利用することで、バイオイメージングや光ファイバーを用いた放射線量測定への検討が行われている。

私は上述の無機単結晶材料とは異なり、有機無機ペロブスカイト型化合物(RNH₃)₂PbX₄{R:炭化水素、X:ハロゲン}を用いた研究を行っている。この材料は、無機層を井戸層、有機層を障壁層をとした量子井戸構造を形成し、無機層に大きな束縛エネルギーを有する励起子が形成することが知られている。これまでの研究で、Mnを添加することで、紫外光励起時に高効率なMn²⁺発光が生じるケース、もしくは励起子発光量が向上するケースが存在することがわかった。本研究では、放射線励起時に高効率な励起子発光を示す(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbBr₄にMnを添加した材料を作製し、放射線検出特性を調べた。高効率なMn²⁺発光が観測されれば、光ファイバー用シンチレータへの応用が期待でき、励起子発光量が向上すれば、核医学診断装置用のシンチレータに応用できる可能性がある。

Mnを添加した材料を貧溶媒拡散法により作製した結晶の放射線応答性の評価の結果、Mn添加により放射線励起時の励起子発光量が減少することがわかり、さらに励起子からMn²⁺へのエネルギー移動により、Mn²⁺からの発光が生じることがわかった。以上の結果、遷移金属を添加した際に上記のエネルギーが生じる材料では、放射線励起時においても遷移金属からの発光が観測されること、及び励起子発光量の向上効果はあまり期待できないことがわかった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

査読付き原著論文

1. N. Kawano, D. Nakauchi, H. Kimura, M. Akatsuka, K. Takahashi, F. Kagaya, T. Yanagida, Photoluminescence and scintillation properties of $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2Pb_{1-x}Mn_xBr_4$, Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) 082004.

ポスター発表

1. 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、応用物理学会春季講演会、2019年3月。

2. 河野直樹、篠崎健二、中内大介、木村大海、柳田健之、多孔質ガラス中での有機無機ペロブスカイトナノ粒子のシンチレーション特性、河野直樹、篠崎健二、中内大介、木村大海、柳田健之、応用物理学会秋季講演会、2019年9月。

3. 堀本篤史、河野直樹、中内大介、木村大海、赤塚雅紀、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を用いた高速応答シンチレータの作製、堀本篤史、河野直樹、中内大介、木村大海、赤塚雅紀、柳田健之、応用物理学会秋季講演会、2019年9月。

4. 堀本篤史、河野直樹、木村大海、中内大介、赤塚雅紀、柳田健之、ブ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、堀本篤史、河野直樹、木村大海、中内大介、赤塚雅紀、柳田健之、応用物理学会秋季講演会、2019年9月。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

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蛍光体材料であり、高エネルギー物理学や核医学、セキュリティ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様々であり、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した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、各種シンチレータを選択する状況となっている。

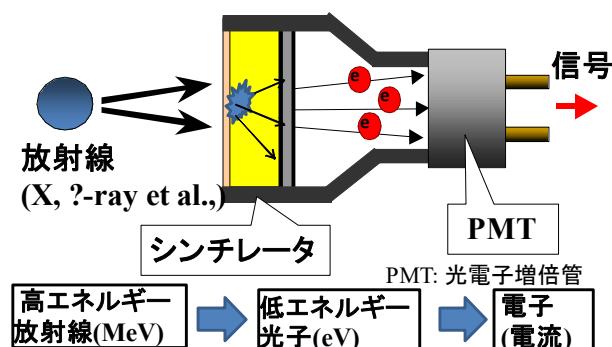


図1 シンチレータの概要。

これまでに用いられているシンチレータは主に発光中心を添加した無機単結晶が主流である。例えば、Ce 添加 YAlO_3 や Ce 添加 Lu_2SiO_5 は、 Ce^{3+} の 5d-4f 許容遷移に由来する極めて高い発光量で数十ナノ秒程度の発光を示すことが知られており、それぞれ高エネルギー加速器施設やポジトロン断層法で使用されている。さらに、Nd 添加 YAlO_3 は 4f-4f 禁制遷移により近赤外領域で数ミリ秒の発光を示すことが報告されており、近赤外領域での発光を活かすことで光ファイバーを用いた放射線測定やバイオイメージング等への応用が検討されている。この他にも、Eu 添加 SrI_2 や Tl 添加 CsI など多種多様な無機単結晶シンチレータが存在する。

私は上記の無機単結晶とは異なり、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} を用いたシンチレータ開発を活発に行っている。有機無機ペロブスカイト型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特徴がある。自己組織的な構造形成により、欠陥の形成を抑制できるため、シンチレータを含めた各種材料に応用できる可能性がある。また、当該材料では無機層（井戸層）に励起子が形成される。無機層に励起子が閉じ込められることで、量子閉じ込め効果により無機層から高強度で数ナノ秒オーダーの高速な励起子発光を示すことが知られている。例えば、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ は光励起時に量子収率 20% 以上で 5 ns 程度の高速な発光を示すことが知られており、また放射線励起時に 14000 photons/MeV の高強度な発光を示すことが明らかとなった。

近年、遷移金属を有機無機ペロブスカイト型化合物に添加した材料の光物性評価が行われている。無機層励起子発光の量子収率が極めて低い $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ に Mn^{2+} を添加した材料の光物性評価の結果、およそ 600 nm において極めて高効率な Mn^{2+} の発光が観測された。この発光は無機層に形成された励起子から Mn^{2+} への高効率なエネルギー移動によって発光が生じることが確認されている。この結果から、当該材料に遷移金属を添加することで遷移金属由来の高効率な発光を示す可能性を示した。しかし当該材料中において、遷移金属を添加した材料の光励起時及び放射線励起時に特性評価を行った研究例は殆どない。 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ では Mn 添加により、光励起時の励起子発光量が増加するケースもあり、その機構は複雑であると予想される。そこで本研究では、多種多様な有機無機ペロブスカイト型化合物に遷移金属を添加した材料を作製し、その特性評価を行った。その中でも、Mn 添加 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ に関して報告する。

Mn 添加試料である $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Br}_4$ を貧溶媒拡散法により作製した。 $x = 0.025$ 及び $x = 0.05$ 粉末を良溶媒であるジメチルホルムアミドにそれぞれ溶解させた。その後、貧溶媒であるニトロメタンを添加することで溶解度を調整した。この混合溶液をスクリー管に入れ、ニトロメタンを底に含むデシケータ内で 1 ヶ月間保存した。保存期間中、ニトロメタンの蒸気がゆっくり拡散するため、デシケータ内の混合溶液の溶解度を徐々に下げることが可能である。1 ヶ月間保存することで、上述の Mn 添加単結晶を育成した。

XRD 構造解析により構造形成を確認した Mn 添加単結晶について、Quantaaurus τ を用いることで発光スペクトル、及び発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レベル測定を柳田研究室独自で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、 γ 線励起時のパルス波高スペクトルの測定により、 γ 線励起時の発光量の測定を行った。

図 2 に、作製した Mn 添加単結晶の外観である。厚さはおよそ 0.3 mm の単結晶を育成した。透明性はそれほど高くなく、試料背後の線が明瞭に観測できなかった。この試料に対して、XRD 構造評価を行っており、各試料において(0 0 2)面に由来する回折ピークが観測された。この結果から、貧溶媒拡散法により作製した材料において、二次元量子井戸構造を形成していることが確認された。

図 3 に作製した試料の発光スペクトルと励起スペクトルを示す。図 3(a)において、およそ 410 nm において無機層からの励起子由来の発光が観測された。励起子発光のピーク波長が無添加試料の発光ピークとほぼ一致した。また 430 nm において欠陥に束縛された励起子由来と示唆される発光が観測された。これらの発光の量子収率はそれぞれ 5% ($x=0.025$)、6% ($x=0.05$)であり、無添加試料の量子収率(24%)よりも低い値であることがわかった。また、図 3(b)に示すように Mn 由来の発光が観測され、590 nm の蛍光波長に設定した励起スペクトルから、無機層励起子から Mn へのエネルギー移動が生じていることがわかった。この結果から、上記の量子収率の低下の要因の 1 つが無機層励起子から Mn へのエネルギー移動に由来することが示唆された。また光励起時における Mn^{2+} 由来の発光量ははとて小さく、図 3(a)において、 Mn^{2+} 由来のブロードな発光を観測することはできなかった。

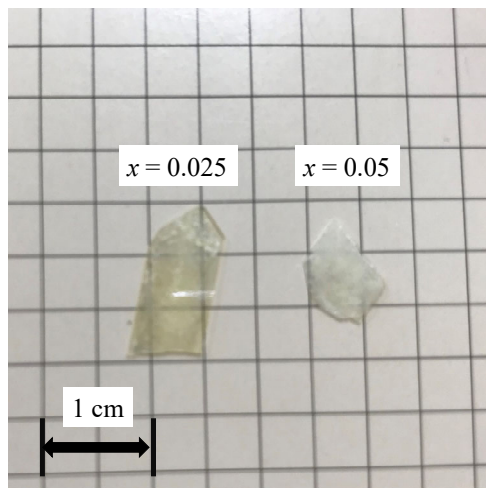


図 2 作製した単結晶の外観。

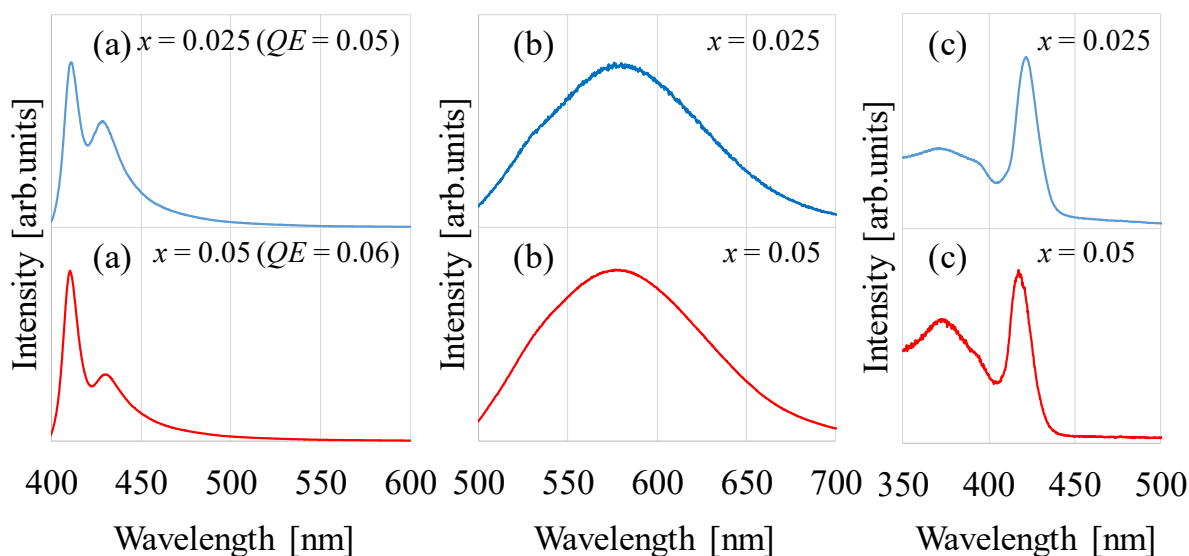


図 3 作製した試料の(a)(b)発光スペクトル(c)励起スペクトル。

図4に、各試料のX線励起時のシンチレーションスペクトルを示す。およそ430 nmにおいて、無機層からの励起子発光が双方の試料から観測された。さらに、590 nmにおいてMn²⁺由来のブロードな発光が観測された。これらの発光の寿命をX線励起時において測定しており、それぞれの発光寿命はおよそ3 ns、0.6 msであった。

図5において、 γ 線励起時のパルス波高スペクトルを示す。Gd₂SiO₅:Ceを標準試料としても用いた。これまでの研究でGd₂SiO₅:Ceの放射線励起時の発光量はおよそ10000 photons/MeVであることがわかっている。²⁴¹Amからの59.5 keVの γ 線励起時に、作製した試料及びGd₂SiO₅:Ce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1600 photons/MeV($x=0.025$)、1300 photons/MeV($x=0.05$)であった。シェイピングタイムが1 μ sであることから、これらの発光量は放射線励起時の無機層励起子発光由来の発光量に相当する。既報研究から無添加試料の放射線励起時の発光量は14000 photons/eVであるため、Mn添加により放射線励起時の無機層励起子発光量が減少することがわかった。放射線励起時の発光量はこれまでの研究からロビンスの定理で、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。図3に示すように、光励起時の量子収率を測定した結果、Mn添加により無機層励起子発光の量子収率が低下した。よって、放射線励起時の励起子発光量の減少の要因の1つが無機層励起時の量子収率であると考えられる。すなわち、Mn添加による無機層励起子からMnへのエネルギー移動や、Mn添加によるバンド構造変化が、放射線励起時の発光量減少の要因になっていることが本研究で示唆された。

本研究では遷移金属を有機無機ペロブスカイト型化合物に添加した材料の放射線検出特性を調べた。Mnを添加した材料において、放射線励起時においてMn²⁺由来の発光が明瞭に観測され、無機層からの励起子発光量が減少することがわかった。この結果から、有機無機ペロブスカイト型化合物において、放射線励起時において遷移金属由来の発光が観測されることが確認され、さらに無機層励起子から発光中心(遷移金属)へのエネルギー移動が生じる際には、放射線励起時の励起子発光量が減少することが確認された。本研究では、様々な遷移金属の添加を検討した中でMnに関して報告したが、その他の遷移金属においても、遷移金属由来の発光が観測される可能性がある。遷移金属固有の発光特性を利用することで、新たなシンチレータ材料を開発できる可能性があることが本研究でわかった。また、励起子発光特性の向上を検討する際には、Mnなどの遷移金属由来の固有発光を示す元素を添加すると、エネルギー移動により励起子発光量が減少する可能性があることが示された。この結果から、励起子発光量向上を検討したいのであれば、アルカリ金属やアルカリ土類金属等を検討する方が良い可能性があることがわかった。以上のように本財団の助成金により、有機無機ペロブスカイト型化合物を用いたシンチレータ開発に関して、新たな材料設計指針を得ることができた。

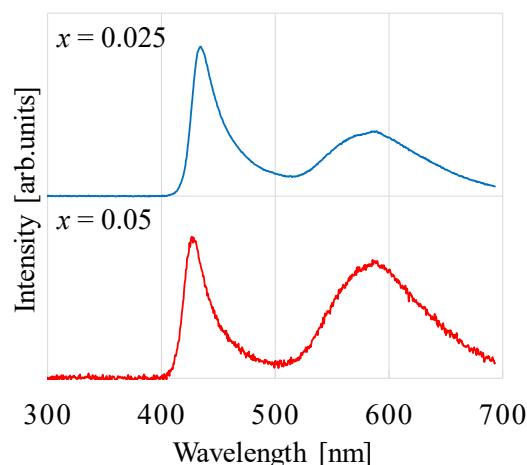


図4 X線励起シンチレーションスペクトル。

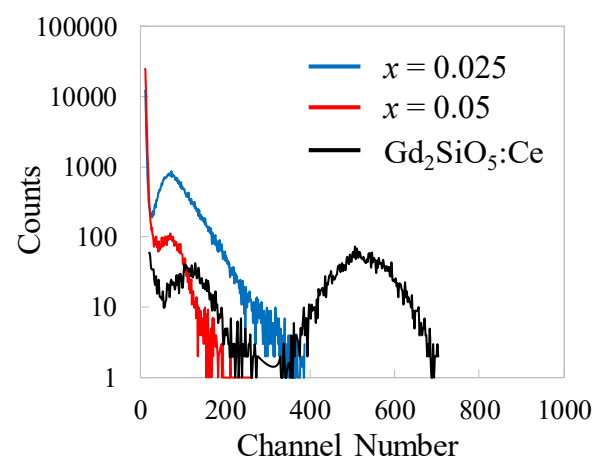


図5 パルス波高スペクトル。