

[20001]

シンチレータにおける LET 効果の制御技術の開拓 Development of controlling technique of LET effects in scintillators

越水正典^{#A)}, 木村敦^{B)}, 倉島俊^{B)}, 田口光正^{B)}, 河野直樹^{C)}, 藤本裕^{A)}, 浅井圭介^{A)}
Masanori Koshimizu^{#A)}, Atsushi Kimura^{B)}, Satoshi Kurashima^{B)}, Mitsumasa Taguchi^{B)}, Takayuki Yanagida^{C)}, Yutaka
Fujimoto^{A)}, Keisuke Asai^{A)}

^{A)} Department of Applied Chemistry, Tohoku University

^{B)} Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institute of Quantum and Radiological Science and
Technology

^{C)} Akita University

Abstract

The scintillation properties of organic-inorganic layered perovskite-type compounds were analyzed using pulsed beams having different LETs. Initially the decay was slower and then became faster at higher LET. A possible cause of slower decay at higher LET is a competition between the radiative process and trapping at nonradiative sites, resulting in some excitons not being trapped at nonradiative sites at which other excitons have already been trapped at high LET. The faster decay at higher LET is attributed to the interaction of excited states, such as biexciton formation or a nonradiative Auger process. In addition, the LET dependence was most pronounced for $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$, whose radiative rate and luminescence quantum efficiency were the highest among the investigated compounds. This result is because the radiative process in this compound as a major decay process is more significantly influenced by excited state interactions at high LET.

Keyword: CdWO₄, self-activated, scintillation

1. はじめに

重粒子線が凝縮相中で、その飛跡に沿って高密度な励起状態を形成することは広く知られている。これを特徴づける量としては、単位飛跡長さあたりの付与エネルギーである線エネルギー付与 (LET) が長く用いられている。LET に依存した照射効果は広く調査されており^[1]、高温超伝導体におけるピンニングセンターとしての柱状欠陥の導入^[2]やポリマーにおけるイオン穿孔^[3]など、多様な照射効果が明らかとなってきた。

放射線計測においては、LET に依存した放射線検出器の応答は、重粒子線計測における問題の一つである。シンチレータに関して言えば、LET に依存した応答性は Birks により 1964 年に定式化された^[4]。この式は LET に依存したシンチレーション収率に関するものであり、ややあいまいな物理的根拠と限定的な応用範囲にも拘らず、長年使用されてきた。LET に依存したシンチレーション収率は、シンチレータに付与されたエネルギーの正確な積算を困難にする。他方、 $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ や $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ という核反応を用いた中性子計測においては、 α -rays, ^3H , あるいは ^7Li は、X 線やガンマ線よりも高い LET を有する。 ^6Li や ^{10}B を含有し、シンチレーション時間プロファイルにおける顕著な LET 依存性がある場合には、ガンマ線と中性子の検出イベントを、検出信号波形の違いに基づいて弁別可能となる^[5]。

LET に依存したシンチレーション特性は励起状態間相互作用により生じる。励起状態の移動を考慮すると、初期に高密度に生じた励起状態は拡散するた

め、重粒子線により生じる励起状態間相互作用を考慮する上では、定常状態モデルではなくダイナミクスを考慮する必要がある。そのため、シンチレーション時間プロファイルに基づく議論が必要となる。以前には、時間相関単一光子計数法を用いた重粒子線照射下でのシンチレーション時間プロファイル計測系において、 BaF_2 のシンチレーションにおける LET 依存性が解析されてきた^[6-8]。近年では我々のグループで、パルスイオンビームを用いたシンチレーション時間プロファイル測定系を構築し^[9]、運用してきた。これまでに、Ce 添加リチウムガラスシンチレータ^[10]、Ce 添加 LiCaAlF_6 ^[11]、Ce 添加 Gd_2SiO_5 ^[12]、および Ce 添加 $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ^[13]において、ホストから発光中心へのエネルギー移動と励起状態間相互作用による消光との競合が観測されてきた。また、自己賦活型シンチレータとして、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ のシンチレーション時間プロファイルも解析し、近接した自己束縛励起子間相互作用により、高い LET で速い立ち上がりと減衰を観測した^[14]。

本研究では、新しいタイプのシンチレータである、有機無機層状ペロブスカイト型化合物の LET 依存性を調査した。このシンチレータについての基礎的概念については、我々のグループにより 15 年以上前に提唱された^[15-17]。近年、有機層を構成するアミンの選択により、10,000 光子/MeV 以上のシンチレーション収率と速い減衰とを兼ね備えたシンチレータの開発に成功した^[18-21]。これらの化合物は、有機アミンと無機ハロゲン化鉛の層の交互積層構造を形成する。無機層のバンドギャップエネルギーが有機層よりも

[20001]

顕著に小さいため、この化合物の構造は多重量子井戸構造となる。量子井戸層となる無機層に閉じ込められたワニエ励起子からの高効率かつ高速な発光により、高性能シンチレータの開発に成功している^[16, 17]。本研究では、高い LET でのワニエ励起子間相互作用に焦点を当て、このシンチレータにおけるシンチレーションの LET 依存性を解析した。

2. 実験方法

試料は有機無機ペロブスカイト型化合物の単結晶であり、フェネチルアミン、ベンジルアミン、あるいはブチルアミンが有機層を構成する化合物である。これらの化学式はそれぞれ、 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbBr_4$ 、 $(C_6H_5CH_2NH_3)_2PbBr_4$ 、および $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ であり、これ以降、これらをそれぞれ Phe, Ben, および C4 と呼称する。これらの化合物については、アミンと臭化水素酸との反応後、その反応生成物と $PbBr_2$ との反応により合成した^[19-21]。結晶の形状は薄片上であり、おおそ 1 cm 角の面積であり、厚さは Phe、Ben、および C4 でそれぞれ 0.95、0.10、および 0.25 mm で

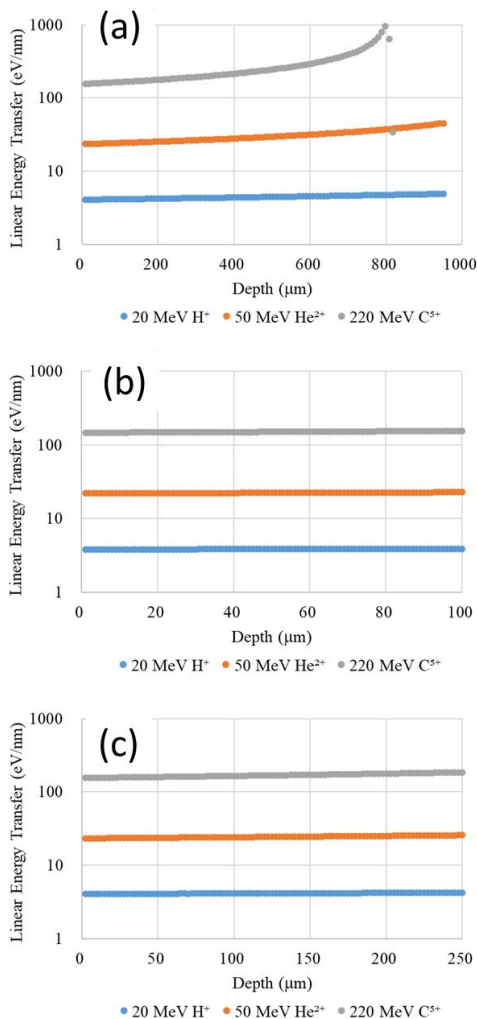


Figure 1. Linear energy transfers of (a) Phe, (b) Ben, and C4, estimated using the SRIM code.

あった。

異なる LET でのシンチレーション時間プロファイルについて、TIARA の AVF サイクロトロンから発生する 20 MeV H^+ 、50 MeV He^{2+} 、および 220 MeV C^{5+} のパルスイオンビームを用いて測定した。二つのチョップパを用いてパルスビームを発生させた^[22]。照射室内、大気中で試料を照射した。試料から発生したシンチレーションを光電子増倍管 (R7400U、浜松ホトニクス) で検出し、その検出信号を照射室外のデジタルオシロスコープ (DPO7104、テクトロニクス) で記録した。デジタルオシロスコープへのトリガー信号として加速器から提供されたものを用い、1000 パルス分の検出信号を平均して時間プロファイルとした。同一の測定系で測定したプラスチックシンチレータ (BC-400) の時間プロファイルのピークを、時間軸の原点とした。計測系の時間分解能は半値幅で 2 ns 程度である^[9]。

3. 結果と考察

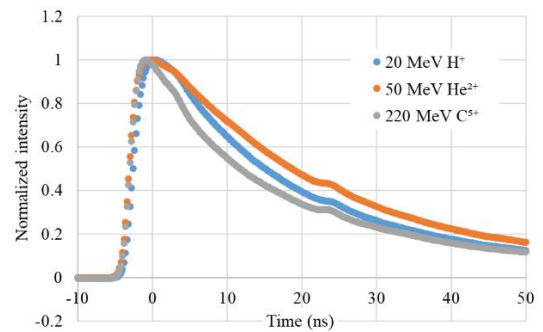


Figure 2. Scintillation temporal profiles up to 50 ns of Phe under irradiation with 20 MeV H^+ , 50 MeV He^{2+} , and 220 MeV C^{5+} .

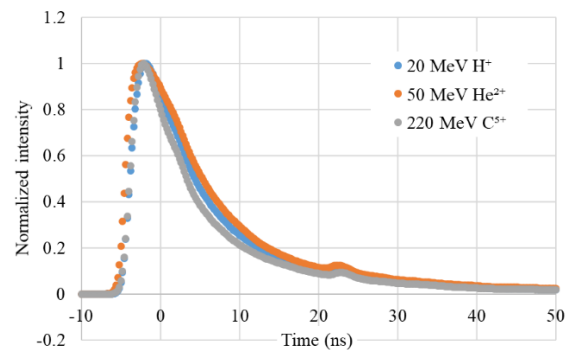


Figure 3. Scintillation temporal profiles up to 50 ns of Ben under irradiation with 20 MeV H^+ , 50 MeV He^{2+} , and 220 MeV C^{5+} .

[20001]

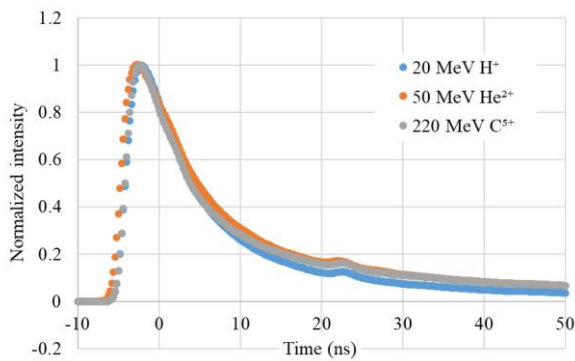


Figure 4. Scintillation temporal profiles up to 50 ns of C4 under irradiation with 20 MeV H^+ , 50 MeV He^{2+} , and 220 MeV C^{5+} .

図 1 に 20 MeV H^+ 、50 MeV He^{2+} 、および 220 MeV C^{5+} の試料中での LET についての SRIM コード^[23]での推算値を示す。本研究の実験条件では、重いイオンほど高い LET を有していた。

図 2～4 に、50 ns までの Phe、Ben、および C4 のシンチレーション時間プロファイルをそれぞれ示す。全ての試料で、立ち上がりの LET 依存性は観測されなかった。立ち上がりの半値半幅は 2～3 ns であり、これは計測系の時間分解能とほぼ一致する。そのため、時間分解能以内での立ち上がりの LET 依存性を排除できない。一方で、50 ns までの初期の減衰には複雑な LET 依存性が観測された。即ち、220 MeV C^{5+} で最も速く、50 MeV He^{2+} で最も遅かった。また、試料ごとの比較では、Phe で最も LET 依存性が顕著であり、C4 では依存性が最も弱かった。

図 5～7 には 400 ns までの Phe、Ben、および C4 のシンチレーション時間プロファイルをそれぞれ示す。120、180、210、および 240 ns の形状は電氣的あるいは光電子増倍管の反射ノイズである。それらを除外して LET 依存性を議論する。この時間領域でも LET 依存性は 50 ns までとおおむね同様であった。

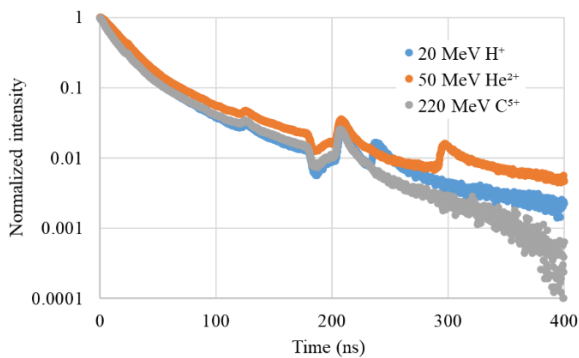


Figure 5. Scintillation temporal profiles up to 400 ns of Phe under irradiation with 20 MeV H^+ , 50 MeV He^{2+} , and 220 MeV C^{5+} .

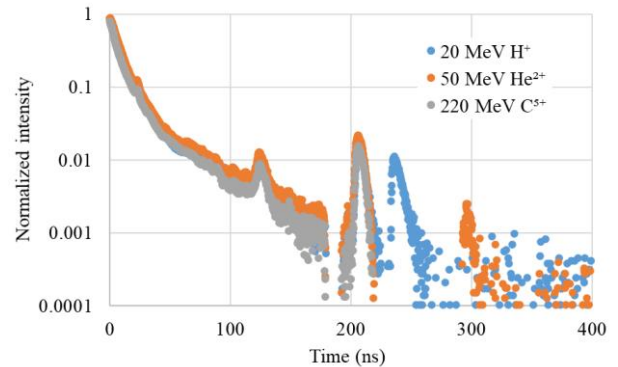


Figure 6. Scintillation temporal profiles up to 400 ns of Ben under irradiation with 20 MeV H^+ , 50 MeV He^{2+} , and 220 MeV C^{5+} .

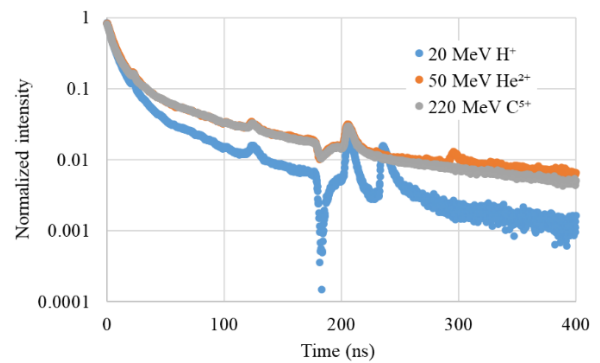


Figure 7. Scintillation temporal profiles up to 400 ns of C4 under irradiation with 20 MeV H^+ , 50 MeV He^{2+} , and 220 MeV C^{5+} .

初期減衰過程を議論する上では、このシンチレータにおける高速減衰成分の原因である自由励起子の挙動を考察する必要がある^[19-21]。高い LET でのより高速な減衰の原因として、いくつかの原因が提案される。一つは励起子分子の形成であり、その放射再結合過程は自由励起子よりも顕著に速い^[24]。もう一つは無放射オージェ過程であり、一つの励起子が近隣の別の励起子にその励起エネルギーを渡して消滅する過程である^[25]。このオージェ過程と自由励起子の放射過程が競合する場合、より速い減衰が観測される。他方、高い励起密度でより遅い減衰というのは、これまでにほとんど、光励起での自由励起子系では観測例がない。可能性があるものとして一つ考えられる過程は、自由励起子の放射過程と、無放射サイトへのトラップとの競合である。高い励起密度では、既に励起子を捕獲したトラップサイトへのさらなるトラップがないため、結果として、無放射サイトにトラップされる自由励起子の割合が低くなるため、結果として減衰が遅くなると推察される。

観測された LET 依存性について、Phe で最も顕著であった。このことは、各試料の放射減衰速度と蛍

[20001]

光量子収率の観点から議論できる。我々の以前の報告によると^[19]、放射減衰速度は $\text{Phe} > \text{Ben} > \text{C4}$ である。即ち、 Phe では放射減衰が主要な減衰過程であるために、高い LET での励起状態間相互作用の影響を受けやすい。一方で、 C4 では、放射減衰過程は主要過程とは言えず、LET 効果を受けにくいと推察される。

4. 結論

本研究では有機無機層状ペロブスカイト型化合物シンチレータの LET 依存性を解析した。減衰の LET 依存性は複雑であり、LET 増大とともに、減衰は遅くなったが、さらなる LET の増大では速くなった。これらの要因として、励起分子の形成やオージェ無放射過程との競合、あるいは放射過程と無放射過程へのトラップとの競合などが示唆された。

参考文献

- [1] F. F. Komarov, Phys.-Usp. **60** (2017) 435.
- [2] L. Civalé, Supercond. Sci. Technol. **10** (1997) A11.
- [3] F. Liu, M. Wang, X. Wang, P. Wang, W. Shen, S. Ding, and Y. Wang, Nanotechnol. **30** (2019) 052001.
- [4] J. B. Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon, New York, 1964.
- [5] A. R. Spowart, J. Phys. C: Solid State Phys. **12** (1979) 3369.
- [6] K. Kimura, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **79** (1996) 43.
- [7] K. Kimura, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **116** (1996) 57.
- [8] K. Kimura and W. Hong, Phys. Rev. B **58** (1998) 6081.
- [9] M. Koshimizu, S. Kurashima, M. Taguchi, K. Iwamatsu, A. Kimura, K. Asai, Rev. Sci. Instr. **86** (2015) 013101.
- [10] M. Koshimizu, K. Iwamatsu, M. Taguchi, S. Kurashima, A. Kimura, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Watanabe, and K. Asai, J. Lumin., **169** (2016) 678.
- [11] T. Yanagida, M. Koshimizu, S. Kurashima, K. Iwamatsu, A. Kimura, M. Taguchi, Y. Fujimoto, and K. Asai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **365** (2015) 529.
- [12] T. Yanagida, M. Koshimizu, Y. Fujimoto, S. Kurashima, K. Iwamatsu, A. Kimura, M. Taguchi, G. Okada, and N. Kawaguchi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **409** (2017) 27.
- [13] M. Koshimizu, S. Kurashima, A. Kimura, M. Taguchi, T. Yanagida, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Fujimoto, K. Asai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **471** (2020) 59.
- [14] M. Koshimizu, S. Kurashima, A. Kimura, M. Taguchi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, and K. Asai, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **409** (2017) 19.
- [15] K. Shibuya, M. Koshimizu, Y. Takeoka, and K. Asai, Nucl. Instrum. Methods B, **194** (2002) 207.
- [16] K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, and H. Shibata, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4370.
- [17] K. Shibuya, M. Koshimizu, H. Murakami, Y. Muroya, Y. Katsumura, and K. Asai, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1333.
- [18] S. Kishimoto, K. Shibuya, F. Nishikido, M. Koshimizu, R. Haruki, and Y. Yoda, Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 261901.
- [19] N. Kawano, M. Koshimizu, Y. Sun, N. Yahaba, Y. Fujimoto, T. Yanagida, and K. Asai, J. Phys. Chem. C, **118** (2014) 9101.
- [20] N. Kawano, M. Koshimizu, A. Horiai, F. Nishikido, R.

- Haruki, S. Kishimoto, K. Shibuya, Y. Fujimoto, T. Yanagida, and K. Asai, Jpn. J. Appl. Phys., **55** (2016) 110309.
- [21] N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, T. Yanagida, and K. Asai, Sci. Rep. **7** (2017) 14754.
- [22] S. Kurashima, N. Miyawaki, H. Kashiwagi, S. Okumura, M. Taguchi, M. Fukuda, Rev. Sci. Instrum. **86** (2015) 073311.
- [23] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1984.
- [24] Y. Yamamoto, G. Oohata, K. Mizoguchi, H. Ichida, and Y. Kanematsu, Phys. Status Solidi C **9** (2012) 2501.
- [25] L. M. Herz, Ann. Rev. Phys. Chem. **67** (2016) 65.