中性子線イメージングを目的とした ラジオフォトルミネッセンス材料の開発

Development of Radio-photoluminescent Materials for use in Neutron Imaging

研究代表者　金沢工業大学 応用化学科　講師　岡田豪※
Go Okada

The objective of this research is to develop radio-photoluminescent (RPL) materials specialized for neutron imaging. Neutron, as a type of ionizing radiation, has different interaction properties with matter from others such as X-rays and γ-rays. For this reason, it is very difficult to utilize conventional radiation imaging sensors for neutron imaging; and therefore, in this study, we have proposed a new type of detector material which has high cross-section with neutrons. Furthermore, the conventional luminescent materials for neutron detections utilize an "immediate" luminescence or so-called scintillation phenomenon whereas we, in this study, propose a use of RPL, which is a very rare phenomenon but very promising for high-resolution imaging. During the course of the project, we have discovered a number of promising materials showing RPL, but particularly Sm-doped $LiCaAlF_6$ was outstanding. The $LiCaAlF_6$ as a host matrix can include high concentration of ^6Li which has a high cross-section to neutrons. In this study, we have comprehensively studied the properties of Sm-doped $LiCaAlF_6$.

要旨

本研究は，中性子イメージングに向けたラジオフォトルミネッセンス(RPL)材料の開発を目的とする．放射線の一種である中性子は，エックス線やガンマ線と異なった物質との相互作用特性を持つ為，従来の放射線イメージングセンサを用いる事は非常に困難である．その為，本研究では中性子に高い反応断面積を有する材料を中性子検出材料として提案した．また，従来の中性子検出用蛍光体にはシンチレーションと呼ばれる即発蛍光現象が用いられてきたが，本研究では新たにRPLと呼ばれる希少現象を見出す事に挑戦した．研究の結果，Sm^{3+}イオンをドープした$LiCaAlF_6$結晶中においてRPL現象を発現させる事に成功した．ここで，母体となる$LiCaAlF_6$は中性子との反応断面積の高い^6Liを高濃度で含有する事が可能であり，中性子検出材料として高く期待される．

1．　まえがき

近年，国境セキュリティ，医療および産業界において中性子線の利用とその研究技術の開発が盛んに行われている．特に中性子線はX線やγ線などと異なり，重元素との相互作用が弱く軽元素との相互作用が高い．従って，この特徴を利用する事により従来のラジオグラフィでは困難であった物質・材料の非破壊イメージングへの応用に高い期待が持たれている．その中でも特に，燃料電池の開発では電池内部における反応課程を観測する為に中性子線イメージングが用いられる事が多．これら中性子線利用の増加に反し，従来の中性子線検出に用いられるHe-3の最大の供給源である米国はその輸出を制限し，その結果ここ数年で$150/1から$5,000/1へと価格が高騰し，新たな中性子線検出材料の必要性が高まっている．

本研究では，中性子線によりRPL現象を発現する新規材料の開発を行う事を目的とする．さらに，開発した材料を用いて中性子線イメージングが可能である事を実証し，その空間分解能や感度について検証する．

2．ラジオフォトルミネッセンス（RPL）

RPLとは放射線誘起現象の一つであり，従来のシンチレーション，熱蛍光および輝尽蛍光などと比較して非常に珍しい現象である．RPLは放射線を材料に照射する事により非常に安定性の高い局所的な発光中心を生成し，蛍光イメージとして読み出す事ができる．図1にRPLを応用したX線イメージングの例を示す．X線照射に伴いRPLとして発現した発光中心は非常に安定であるが故，蛍光顕微鏡などを用いて安定的な読み出しが可能であり，同時に非常に高い空間分解能が得られる．特に右図は申請者により開発されたRPL材料によるX線画像である．これ

※ 奈良先端科学技術大学院大学 柳田・河口研究室 助教

らはX線によるイメージング例であるが，本研究では中性子線に対して同様にRPL現象を示す新規材料を開発し，高解像度による中性子線イメージングを実現する．

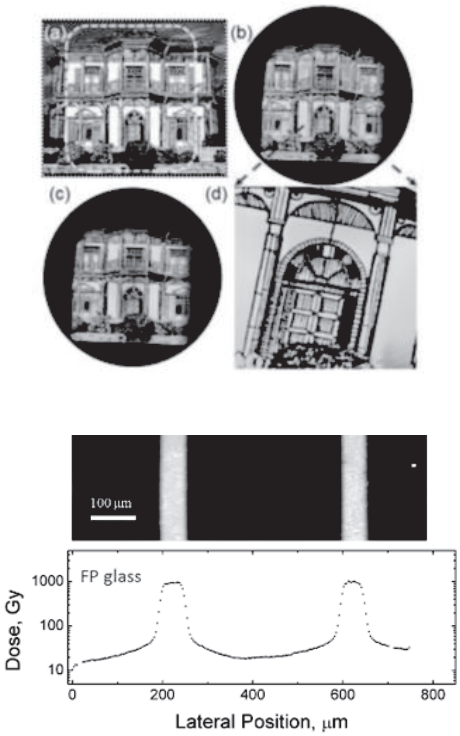

図 1　RPL を用いた放射線イメージング例．上図はKurobori 等[1]によるAg添加ガラスを用いたもの．外円の直径は10 cm．下図はOkada 等[2]によるSm添加ガラスを用いて放射線治療に用いるマイクロビームのX線分布を計測したもの．1本の線幅は50 μm.

3．　中性子検出用RPL材料

本研究では中性子検出用RPL材料として，Sm添加$LiCaAlF_6$に着目した．図2（上）に示す様に，中性子との断面積は各元素によって様々であるが，本研究ではLi-6を選択する．その理由としては，中性子に対する断面積が高い事に加え，Heは固体構成元素とは成りえず，CdはX線やγ線との相互作用が高く弁別性が劣るからである．上記理由よりLiを構成元素とする化合物として$LiCaAlF_6$に注目した．図2（下）に$LiCaAlF_6$結晶の模擬図を示す．Liには6-Liを用い中性子との相互作用確率を向上させる．また，Caのイオン半径は希土類元素のイオン半径と同等であり，発光中心として少量の希土類元素を結晶格子内に導入する事が出来る．ここで，Li-6と中性子との核反応によりα線とトリチウム（^3H）が発生し，4.78 MeVのエネルギーが母体に付与される．また，エネルギー付与による母体の励起により多くの電子・正孔が母体材料中に生成される．これら電荷の一部は添加希土類準位に捕獲され，その価数が変化する事が考えられ，例えば，電子がSm^{3+}に捕獲される場合Sm^{2+}に価数変化する．これらSmイオンの電子準位は価数に依存し，発光特性が異なる．従って，中性子との相互作用に伴いSm^{2+}として新たな発光中心が生成されると考えられ，本機構を用いた中性子用RPL材料の開発を本研究の目的とする．

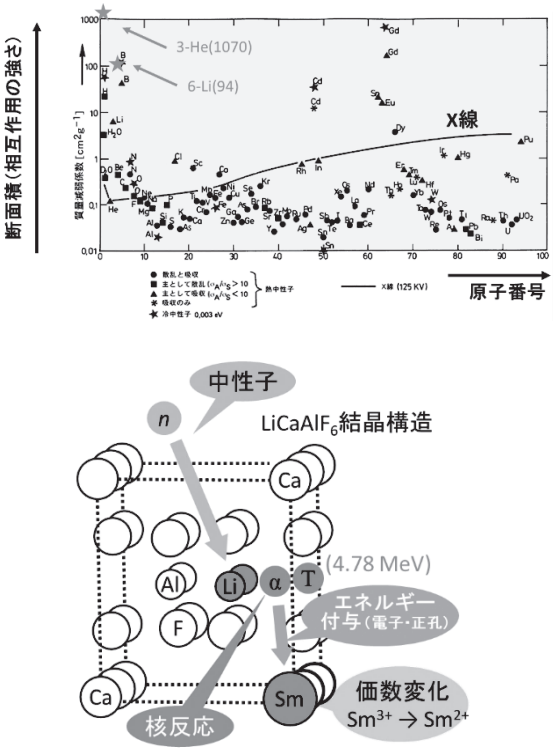

図 2　（上）中性子断面積と化学元素．（下）$LiCaAlF_6$:Sm結晶と中性子によるRPL発現機構.

4．　材料合成

$LiCaAlF_6$:Sm粉末をメカノケミカル法により合成した．合成には遊星ボールミル（Pulverisette 7, Fritsch）を用いた．図3に遊星ボールミルの概略図を示す．外側はステンレス，内側はジルコニアから成る高耐圧容器中にジルコニアボールおよび粉末原料を導入し，高速な自転（最大2000 rpm）および公転（最大1000 rpm）運動をさせる．この事によりジルコニアボール間および容器間において力学的エ

ネルギーが加わり，粉末原料同士が互いに交わり化学反応が起きる．本合成では，公転速度を 1000 rpm とし，出発原料には LiF（純度 99.99%），CaF_2（純度 99.99%），AlF_3（純度 99.99%）および SmF_3（純度 99.99%）を用いた．これら出発原料はモル比として 1:1-x:1:x（x = 0.01/100, 0.03/100, 0.1/100, 0.3/100, 1/100, 3/100）の割合で混合し，ボールミル処理を行った．

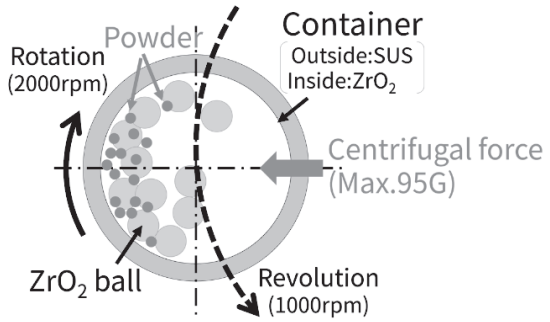

図 3　遊星ボールミルの概略図．高耐圧ジルコニア容器中に粉末試料およびジルコニアボールを導入し，高速な自転・公転による処理を施す事により，最大で 95 G の力学的エネルギーが加わり，粉末間で反応が生じる．

図 4（上）に異なった処理時間によって得られた試料の XRD パターンを比較する．図からもわかる様に，未処理（Mixture）の場合は上記出発原料に対応する回折ピークが確認できる．一方，処理時間を進めるにつれてこれらピークの強度が下がり，新たな回折ピークがおよそ 22°，28°，41°，53°，60° および 64° において発現した．これら回折パターンは $LiCaAlF_6$ によるもの（COD9012619）と一致する事から，目的の結晶を得る事に成功した．また，懸念されるジルコニアの混入については，XRD 回折解析からは回折ピークは確認されず，XRF 分析による組成評価分析においても検出感度以上（およそ 1 wt.%）の量のジルコニアの混入は確認されなかった．図 4（下）にボールミル処理によって得られ、異なった添加 Sm 濃度を含む $LiCaAlF_6$:Sm 結晶粉末の XRD 回折パターンを示す．これら結果より，添加 Sm 濃度に依存せず，目的とする $LiCaAlF_6$ 結晶相が得られている事が確認された．一方で，一般的に添加 Sm が $LiCaAlF_6$ 結晶内に固溶しているか否かは XRD 回折ピークのシフトで評価する事が可能であるが、本研究で用いた装置の分解能が十分で無かった為，本評価では確認する事が出来なかった．しかしながら，従来の Eu もしくは Ce 添加 $LiCaAlF_6$ 結晶に関する研究[3,4]から示唆されるように，イオン半径類似性の観点から Ca サイトに Sm が導入されている可能性が高い．Sm イオンが固溶している場合，Sm^{3+} もしくは Sm^{2+} の電子遷移によるフォトルミネッセンス（PL）が確認される筈であるため，次にルミネッセンス特性の解析を行った．

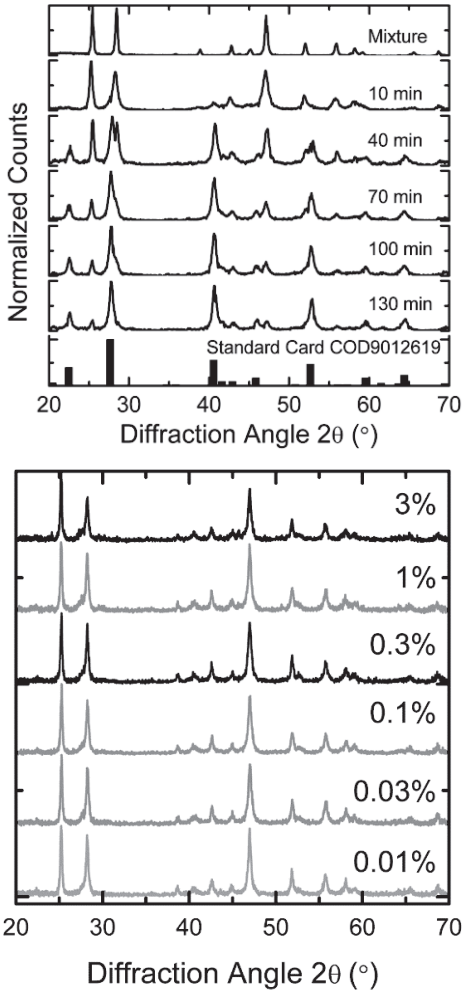

図 4　作製した $LiCaAlF_6$:Sm 結晶粉末の XRD パターン．

5．フォトルミネッセンス特性

微量添加した Sm イオンが $LiCaAlF_6$ 結晶中に固溶しているか否かを確認する為，PL スペクトル特性を評価した．ここで，PL スペクトルの計測には，励起光源として朝日分光製キセノンランプ（LAX-100）を用い，スペクトル計測器としてオーシャンオプティク

ス製マルチチャンネル分光器（QEPro）を用いた．また，励起光軸中に340 nmのバンドパスフィルタを挿入し，分光器およびサンプル間に400 nmの短波長カットフィルタを挿入した．図5に作製したサンプルのPL発光スペクトルを比較する．ここで励起波長は340 nmである．添加Sm濃度0.03%，0.1%，0.3%，1%および3%において特徴的なSm^{3+}の4f-4f遷移による発光スペクトルピークがおよそ550，600および650 nmに確認された．この事により，ボールミルを用いたメカノケミカルプロセスにより得られた$LiCaAlF_6$結晶粉末中において，光学的に活性である事からSm^{3+}イオンが固溶している事が確認された．同発光強度は添加濃度に従い，0.01%添加した場合においては殆ど確認されなかった．さらに，Sm^{3+}による発光に加え，およそ700 nm付近においてシャープな発光ピークが確認された．これら発光ピーク位置パターンは典型的なSm^{2+}の4f-4f遷移によるものと一致する事から，Sm^{3+}に加えSm^{2+}イオンも同材料中で光学的に活性なものとして存在する事が確認された．ここで，Sm^{3+}およびSm^{2+}の4f電子軌道は外殻である5d電子内に存在し，結晶場による影響を殆ど受けない事が知られたいる．その為，今回Sm^{3+}およびSm^{2+}による発光起源の帰属手法として既存材料による発光スペクトル特性との比較を用い，妥当な手法であるといえる．

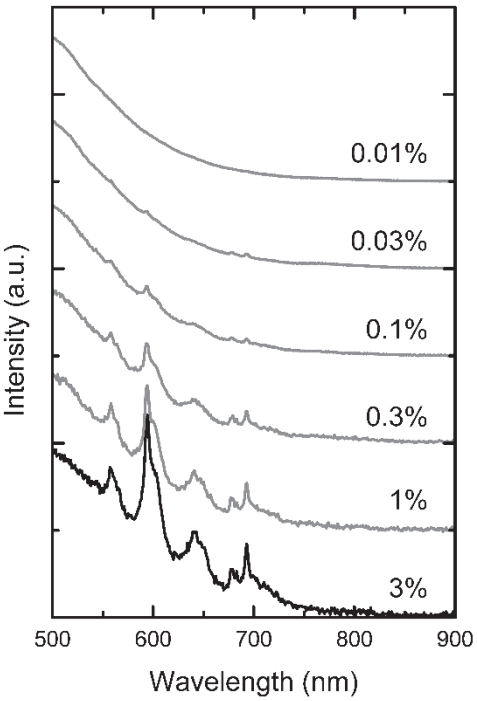

図5　作製したSm添加$LiCaAlF_6$結晶粉末のPLスペクトル特性．添加Sm濃度は0.01，0.03，0.1，0.3，1および3%．励起波長は340 nm.

6．ラジオフォトルミネッセンス（RPL）特性

前章では，得られた$LiCaAlF_6$結晶中においてSmイオンが固溶し，光学的に活性である事が確認された．本章では次のステップとして，同材料においてRPL特性が発現するか否かについて検証を行った．

RPLの検証では，簡易放射線源としてX線管（XRB80P, Spellman）を用い，X線照射前後のPLスペクトルを比較する事により評価を行った．ここで，X線照射は母体材料を電離させる目的で行い，中性子線を照射した場合においても同様の効果が容易に予測される．PLスペクトル計測には第5章で示した装置を用いた．

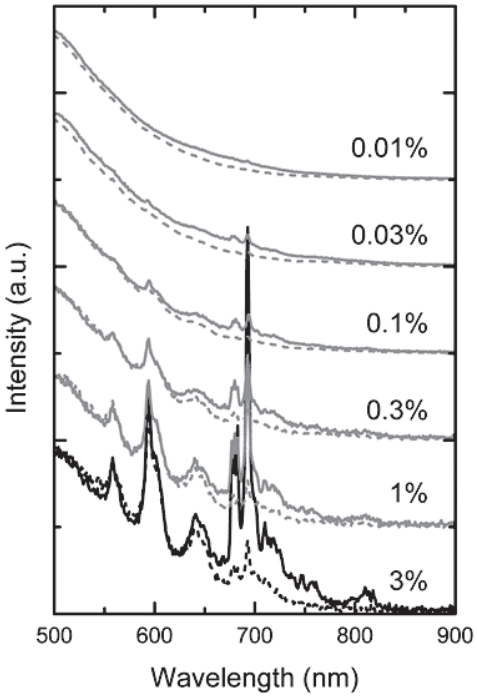

図6　Sm添加$LiCaAlF_6$のX線照射前後におけるPLスペクトルの比較．ここで，X線照射線量は10 Gy.

図6に作製したSm添加$LiCaAlF_6$結晶における，X線照射前後のPLスペクトルを比較する．ここで，照射線量は10 Gyに統一した．いずれのサンプルにおいても，X線照射後においておよそ700 nm付近の発光強度が増強している事が確認された．特に，0.03%，0.1%，0.3%，1%および3%添加サンプルにおいては，Sm^{2+}の4f-4f遷移による発光強度が顕著に増大する事が確認された．つまり，放射線を照射する事によ

り発光中心である Sm^{2+}が生成された事が示唆される．即ち，本材料系において RPL が発現する事が確認された．特にその Sm^{2+}発光強度は Sm^{3+}同様に添加濃度に依存し，3%の時に最も強くなる事が明らかになった．言い換えると，3%の Sm を添加した場合に最も感度が高くなると言う事ができる．一方で，低濃度添加サンプル（0.01%，0.03%および 0.1%）においては同様のスペクトル領域においてブロードな発光帯が発現した．本研究では同発光起源の帰属まで行う事ができなかったが，そのスペクトル形状の特徴から，Sm^{2+}の 5d-4f 遷移によるもの，もしくは光学的に活性な欠陥の生成によるものであると推測される．また，同発光強度は添加 Sm 濃度に大きく依存しない事から，Sm^{2+}による発光ではなく，欠陥による発光である可能性が高いと考えられる．

RPL 現象の裏付けとして，異なった照射線量に対する PL 発光スペクトルおよび励起スペクトルの評価を行った．図 7 に 3%の Sm^{3+}を添加した $LiCaAlF_6$ サンプルの異なった照射線量（0，5 および 10 Gy）における PL 発光スペクトルおよび励起スペクトルを比較する．まず，PL 発光スペクトル（図 7（上））において，未照射のサンプルは上述の通り殆ど Sm^{3+}の 4f-4f 遷移に帰属される発光のみ確認でき，700 nm 付近において非常に微弱ではあるが Sm^{2+}の 4f-4f 遷移に帰属される発光が確認できる．一方で，X 線照射に伴い，700 nm 付近にみられる Sm^{2+}の発光強度が増大し，照射線量に伴う傾向が確認された．これは，X 線照射に伴い，新たな Sm^{2+}イオンが生成された為であると考えられる．同現象の裏付けの為，励起スペクトルの計測を行った．PL 発光スペクトルでは固定励起波長下における発光スペクトルを示したものであるのに対し，励起スペクトルとは固定の発光波長における強度を各励起波長に対し示したものである．つまり，励起スペクトルを知る事により，各遷移イオンの光吸収過程を評価する事ができる．まず，図 7 から確認できる様に，Sm^{3+}の発光（600 nm）の場合，励起スペクトルは複数のシャープな構造を持ち，これは Sm^{3+}特有の 4f-4f 遷移に伴う吸収を示している．一方で，Sm^{2+}の励起スペクトルはブロードな構造をもち，これは遷移準位としての 5d 軌道を有する Sm^{2+}の特徴であると言える．また，同励起帯の強度は照射線量に伴い増加する事が確認された．この事から，活性な Sm^{2+}イオン濃度が照射線量に伴い増加している事が示唆され，RPL 現象を裏付ける結果であると言える．ここで，Sm^{3+}の発光および励起スペクトルに着目した場合，これら強度は照射線量に対して殆ど変化していない事が確認できる．その理由としては，そもそも Sm^{2+}の発光効率は Sm^{3+}に比べて桁違いに高い事が知られており，この事が大きな原因であると考えられる．言い換えると，強い Sm^{2+}による発光が確認されたが，その濃度（イオン数）は Sm^{3+}と比較して桁違いに小さいという事ができる．

同材料は中性子線検出用として開発を行ってきたが，予定していた大学の原子炉の故障および代替案として考えていた中性子照射施設の建設の遅れにより中性子線の照射を実施する事が出来なかった．従って，本研究では疑似的な放射線源として X 線を使

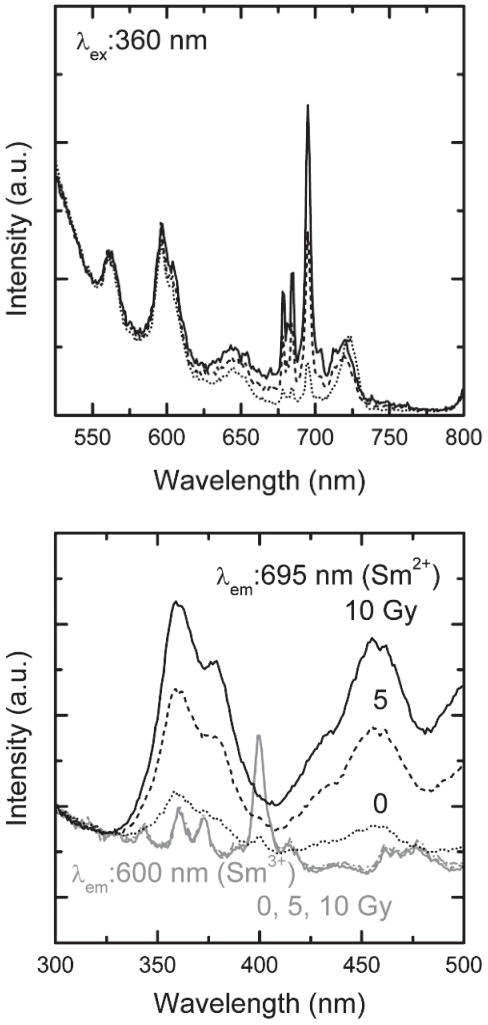

図 7　異なった照射線量時（0，5 および 10 Gy）における 3%Sm 添加 $LiCaAlF_6$ サンプルの（上）PL 発光スペクトルおよび（下）PL 励起スペクトル．

用し，その検出器としての特性評価を行った．図 8 に作製したサンプルの線量応答特性を示す．ここで，線量応答特性とは，検出器の応答を照射線量に対して表したものである．図からわかるように，検出器としての感度は添加 Sm 濃度により依存し，図 6 でも確認された様に，添加濃度が 3%の時に最も感度が高くなることが改めて確認された．また，その応答値と照射線量との関係は線形的であり，検出器として適した応答を示している事が言える．本研究で確認した線量の検出下限は，添加濃度 0.3%，1%および 3%の場合およそ 100 mGy であった．本研究では簡易的な汎用のキセノンランプを光源とし，発光の読取りとしてマルチチャンネル分光器を用いて評価を行った．しかし，より強度の高いレーザーを光源とし，光電子増倍管などの高感度・高ゲインの検出器を用いた場合，より高感度な放射線検出を行う事ができると言える．

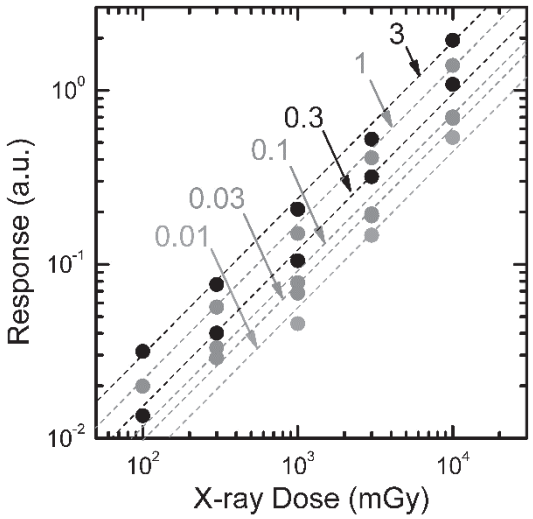

図 8　Sm 添加 $LiCaAlF_6$ の線量応答特性.

図 9 に RPL 応答の安定性を示す．ここで，安定性とは，励起光下の発光強度の経時変化を指す．特に蛍光顕微鏡などを用いた読み取りを行う場合，光軸調整などを行う際に励起光への露出は避けられない．その為，励起下において応答が不安定な場合正しい値を読み取る事が出来ず，計測誤差に繋がる．いずれのサンプルにおいても高い安定性が確認されたが，特に Sm を 3%添加サンプルにおいて最も高い安定性が確認され，およそ 5 分間の励起光下においてもわずか 2%の変化に留まった．

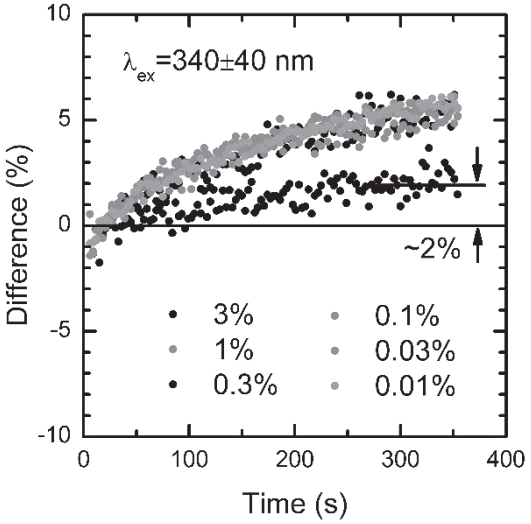

図 9　RPL 応答の安定性.

RPL は局所的に生じる現象であるため，その分布を読み取る事により放射線イメージングを行う事が可能である．図 10 に本研究で作成した Sm 添加 $LiCaAlF_6$ を用いた放射線イメージング像を示す．本デモンストレーションでは 3%添加サンプルを用い，粉末試料を加圧成形する事により得られたディスク状の平板ペレットを記録媒体とした．イメージングの対象としてオペアンプ（HT82V739, HOLTEK SEMICONDUCTOR）の集積回路を用いた．同図から明らかなとおり，パッケージ内部の配線の可視化に成功した．従って，Sm 添加 $LiCaAlF_6$ の RPL 現象を用いる事により放射線イメージングが可能である事を実証した．また，図中に示す通り，パッケージ内部の配

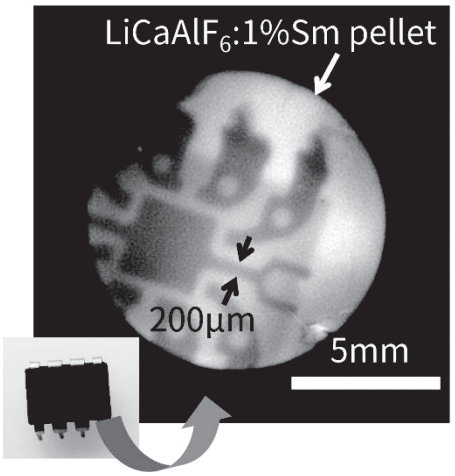

図 10　Sm 添加 $LiCaAlF_6$ を用いた放射線イメージング例.

線幅はおよそ 200 μm であると見積もられ，同時に今回の様な簡易的な系においても，同等程度の空間分解能は実現可能であると言える．

7． まとめ

本研究では中性子イメージングを目的とした Sm 添加 $LiCaAlF_6$ 材料の開発およびその評価を行った．メカノケミカル法を用いる事により Sm 添加 $LiCaAlF_6$ 結晶粉末の合成が可能である事を示した．また，同材料は RPL 特性を有し，施設の都合上，当初予定していた中性子照射実験を実施する事が出来なかったが，X 線照射によるデモンストレーションではイメージング用記録媒体として利用可能である事が示唆された．

発表論文

[1] Fumiya Nakamura, Takumi Kato, Go Okada, Naoki Kawano, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida "Radio-photoluminescence in non-doped K2CO3 ceramics", Materials Letters, Vol.211, 100-102, 2018

[2] Shota Asada, Go Okada, Takumi Kato, Fumiya Nakamura, Naoki Kawano, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida "Eu-doped Ca2SiO4 as a new radio-photoluminescence phosphor", Chemistry Letters, Vol.47(1), 59-61, 2018

[3] Go Okada, Fumiya Nakamura, Naoki Kawano, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida, "Radiation-induced luminescence centres in Sm:MgF2 Ceramics", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 435 268-272 (2018)

[4] Go Okada, Farley Chicilo, Jumpei Ueda, Setsuhisa Tanabe, Andy Edgar, George Belev, Tomasz Wysokinski, Dean Chapman, Takayuki Yanagida, Safa Kasap "Rare-earth-doped glass and glass-ceramic phosphors for radiation imaging and dosimetry" the 14th International Ceramics Congress (CIMTEC), Perugia, Italy, June 4-8 (2018) 招待講演

[5] G. Okada, J. Ueda, S. Tanabe, F. Chicilo, G. Belev, T. Wysokinski, D. Chapman, T. Yanagida, A. Edgar, S. Kasap "Sm-doped Glass and Glass-Ceramic Phosphors for X-ray Micro-Imaging" the International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses 2018, Quebec City, Canada, June 17-21 (2018) 招待講演

[6] Fumiya Nakamura, Takumi Kato, Go Okada, Naoki Kawano, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida, "Non-doped Li2CO3 ceramics as a new radio-photoluminescence", Materials Letters, Vol 221, 51-53, 2018

[7] G. Okada, J. Ueda, S. Tanabe, F. Chicilo, G. Belev, C. Koughia, T. Wysokinski, D. Chapman, T. Yanagida, A. Edgar, S. Kasap "Samarium-based Radio-photoluminescence Materials and Applications for Microbeam Radiation Therapy" the 8th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, Maresias-SP, Brazil, Aug. 26-31 (2018) 招待講演

[8] Go Okada, Takayuki Yanagida, Hidehito Nanto, Safa Kasap "Radio-photoluminescence dosimetry using Sm-doped materials" the 14th International Workshop of Ionizing Radiation Monitoring, Oarai, Japan, Dec 2-3 (2018) 招待講演

[9] Go Okada, Kenji Shinozaki, Daiki Shiratori, Noriaki Kawaguchi, Takayuki Yanagida "Radio-photoluminescence observed in Eu-doped BABF glass-ceramics", Ceramics International, 2018 (In Press)

[10] Go Okada, Noriaki Kawaguchi, Hidehito Nanto, Takayuki Yanagida "Synthesis and Luminescence Properties of LiCaAlF6:Sm3+" the 9th international conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Wellington, New Zealand, Feb. 10-14 (2019)

[11] 岡田豪，河口範明，南戸秀仁，柳田健之"RPL 特性を有する Sm 添加 LiCaAlF6" 第 66 回応用物理学会 春季学術講演会，東京工業大学 大岡山キャンパス，2019 年 3 月 9-12 日

参考文献

(1) T. Kurobori, Y. Maruyama, Y. Miyamoto, T. Sasaki, and H. Nanto, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 80, 012001 (2015).

(2) G. Okada, B. Morrell, C. Koughia, A. Edgar, C. Varoy, G. Belev, T. Wysokinski, D. Chapman, and S. Kasap, Appl. Phys. Lett. 99, 121105 (2011).

(3) T. Yanagida, A. Yamaji, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, K. Fukuda, S. Kurosawa, A. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Futami, Y. Yokota, A. Uritani, T. Iguchi, A. Yoshikawa, and M. Nikl, Appl. Phys. Express 4, (2011).

(4) T. Yanagida, M. Koshimizu, Y. Fujimoto, K. Fukuda, K. Watanabe, G. Okada, and N. Kawaguchi, J. Lumin. 191, 22 (2017).