

令和元年5月31日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06725

研究課題名(和文)高性能中性子線ガラスシンチレーターの開発

研究課題名(英文) Development of Glass Scintillator for Neutron Detection

研究代表者

村田 貴広 (Murata, Takahiro)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・准教授

研究者番号：70304839

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)：幅広い分野において開発が切望されている中性子線シンチレーターの開発を最終目的として、これまでに申請者らの研究グループが独自の材料設計戦略に基づいて発明した中性子線検出用ガラスシンチレータにおいて、深紫外蛍光を示す賦活剤Pr³⁺に賦活助剤を共ドーピングさせて、より高輝度かつ高速応答性を有する高性能中性子線ガラスシンチレーター材料の開発研究を行なった。その結果、Pr³⁺のみをドーピングしたガラスの蛍光寿命は19 nsであるのに対して、本研究で開発したPr³⁺とCe³⁺ガラスを共ドーピングしたガラスにおいて0.4 nsが得られ、高速応答性能の向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトリチウムガラスと高度な分光分析技術を融合することによってのみ得られる真空紫外領域の基礎物性の集積に貢献することにおいて学術的に意義深い。さらに、これらの研究によって開発する高性能中性子線ガラスシンチレーター材料は、レーザー核融合という基礎科学分野にとどまらず、セキュリティ、ガン治療、インフラ非破壊検査、など国内外を問わず実社会でも極めてニーズが高い分野において安全・安心な社会を支える基盤技術となるとともに、高速応答性能を活用したリアルタイムでの中性子トモグラフィへの応用も期待され、利用分野も広範囲にわたるので高い経済波及効果も期待できる。

研究成果の概要(英文)：Shortening of the luminescence decay time of lithium-rich aluminum fluorophosphate (APLF80) glass neutron scintillator was achieved through praseodymium ions (Pr³⁺) and cerium ions (Ce³⁺) co-doping. The shortest decay time of 0.4 ns was obtained from the 263-nm Pr³⁺ + luminescence peak by using 1 mol% Pr³⁺ and 2 mol% Ce³⁺ doping concentrations. This decay time is about 50 times faster compared to what we obtained from a singly doped Pr³⁺ in the APLF80 glass. The APLF80+Pr³⁺ codoped with Ce³⁺ glass will be a very promising scintillator for neutron imaging diagnostics and real time neutron tomography applications.

研究分野：光アクティブイオンをドーピングしたフォトリチウムガラスの研究開発

キーワード：ガラス シンチレーター 中性子 フォトリチウム

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

レーザー核融合において、その核融合現象の重要指標である核融合燃焼率は、爆縮プラズマでの燃料面密度 ρR (プラズマ密度×プラズマ半径, g cm^{-2}) に強く依存するため、核融合現象の監視・制御において、 ρR の測定・評価は必要不可欠である。レーザー核融合の実現において高い ρR の達成は最も重要な開発課題の1つであり、点火燃焼を想定した爆縮プラズマでは、 3 g cm^{-2} 超の非常に高い ρR が必要とされている。近年の大阪大学レーザー科学研究所における高速点火実証計画や米国立点火施設における統合点火実験の成功に代表されるように、世界のレーザー核融合研究の急速進展に伴って、到達される ρR も高まっている。しかしながら、従来型の計測システムでは、測定上限が 0.15 g cm^{-2} 程度と低いため、高 ρR 領域まで計測可能な新システムの開発が切望されている。その中で、点火燃焼に必要とされる高 ρR 領域まで対応できる散乱中性子計測に基づく最も優れた測定方法の原理が提案されたものの、実現は不可能と見なされていた。その理由は、一次中性子に比べて数量が圧倒的に少なく、また、エネルギーも低く、中性子検出器に対してX線や一次中性子よりも遅れて到着する散乱中性子を弁別して検出するためのシンチレーターに要請される条件が極めて過酷なためであった。

そこで、申請者らの研究グループは、レーザー核融合の急速進展に対応すべく、高 ρR 領域まで計測可能で原理が非常に優れている散乱中性子測定法を採用した新規計測システムの開発に取り組んだ。その結果、これまでに、申請者ら独自の研究成果を基盤に材料設計を行い、レーザー核融合における爆縮プラズマを診断するために必要不可欠な散乱中性子計測用新規 Pr^{3+} ドープ $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}$ ガラスシンチレーターの開発に成功している (特許第 5158882 号)。

この新規ガラスシンチレーターの開発において、マトリクスガラスに要請された必須条件は、(1) 散乱中性子に対して選択的高感度を示す ${}^6\text{Li}$ の高濃度化、(2) $\text{Pr}^{3+}:4f^5d^1 \rightarrow 4f^6$ 遷移に基づいた深紫外蛍光による高速応答性能を実現するための高い紫外透過特性、(3) 実装デバイスとして必要不可欠となる高いガラス形成能と化学的耐久性、であった。たとえば、 Li_2O を高含有させた SiO_2 系ガラスでは非架橋酸素成分が多くなり、紫外吸収端が長波長側に位置するため Pr^{3+} の深紫外蛍光を阻害する恐れがある。これに対して、ワイドバンドギャップのフッ化物系ガラスは紫外吸収端がより短波長となるためマトリクス材料として有利となるが、酸化物系に比べ、フッ化物系は本質的にガラス形成能が低く、さらに Li の高濃度化はガラス形成を著しく低下させる。そこで申請者らは、単独でガラスを形成するメタリン酸塩系の中でも、特に化学的安定性の高い $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ をベースに LiF を高含有させてもガラス化できる組成開発を行い、 $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}$ (mol%) をマトリクスガラスとして選択して、開発に成功した。新規に開発したマトリクスガラスは紫外吸収端波長が 160 nm と高い紫外透過能を示し、これに Pr^{3+} をドープすることで、蛍光波長 270 nm 、蛍光寿命 6 ns の特性を有する新規ガラスシンチレーターを開発した。さらに、このガラスシンチレーターをアレー化したマルチチャネルとしてデバイスに実装し、激光 XII 実験においてレーザー核融合に由来する散乱中性子の検出に世界で初めて成功した。この成果によって、世界各国から切望される中、新規開発した計測システムの実用化が進んでいる。さらに、この分野を先導するためには、様々な条件で発生させた爆縮プラズマの診断に対応できるように、低 ρR でも検出可能となる高効率・高感度化、散乱中性子の弁別能を高めるために応答特性の高速化に関する研究開発も必須である。このような特性を兼ね備えた高性能中性子線ガラスシンチレーターは、レーザー核融合という特殊分野にとどまらず、セキュリティ、ガン治療、インフラ非破壊検査、など実社会でも極めてニーズが高く、中性子を利用した様々な分野でも実用化に対する強い要請がある。

2. 研究の目的

本研究では、レーザー核融合の爆縮プラズマ診断という特殊用途のみならず、セキュリティ、ガン治療、インフラ非破壊検査、など幅広い分野において開発が切望されている中性子線シンチレーターの開発を最終目的として、これまでに申請者らの研究グループが独自の材料設計戦略に基づいて見出した中性子線検出用ガラスシンチレーターにおいて、深紫外蛍光を示す賦活剤 Pr^{3+} に対して賦活助剤を **codoping** させて、真空紫外領域における賦活助剤から賦活剤 Pr^{3+} への高効率エネルギー移動によって、より高輝度かつ高速応答性を有する高性能中性子線ガラスシンチレーター材料の開発研究を行う。

3. 研究の方法

中性子検出用シンチレーターに求められる特性は、蛍光寿命 20 ns 未満、高濃度 Li 、十分な発光量である。一般に、蛍光波長が短くなると蛍光寿命は短くなることが知られている。そこで、本研究では光アクティブイオンに短波長蛍光を示す Pr^{3+} を選択した。さらに Pr^{3+} からのシンチレーション特性向上を目的として賦活助剤として Ce^{3+} を選択した。マトリクスガラスは中性子の捕獲中心となる ${}^6\text{Li}$ の含有量が高く、光アクティブイオンの短波長蛍光領域でも高い光透過能が期待される $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}$ (mol%) を選択した。

本研究では、APLF80 マトリクスガラスに対して PrF_3 を $1 \text{ mol}\%$ 一定として、 CeF_3 を $0 - 2 \text{ mol}\%$ の範囲で変化させたサンプルを調製した。比較のために、 PrF_3 をドープせずに $1 \text{ mol}\%$ CeF_3 サンプルも調製した。各種高純度試薬を所定の組成に精秤・混合し、グラッシーカーボンルツボを用いて、窒素気流中、 $950 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 30 min で熔融・急冷した後、アニールを施してバルクガラスを得た。得られたバルクガラスを平行平面に切り出し、両面に対して鏡面研磨を行い、

測定用試料とした。

APLF80+Pr³⁺,Ce³⁺ガラスの光学特性について、自然科学研究機構分子科学研究所の極端紫外光研究施設のビームラインBL7Bを利用して評価を行った。ガラスサンプルを真空チェンバーにマウントし、10⁻⁵ Paに保持した後、放射光を照射して励起を行った。得られたルミネセンスを分光器に光ファイバーで導いてCCDカメラまたは光電子増倍管で検出した。APLF80+Pr³⁺,Ce³⁺ガラスの蛍光寿命については、チタンサファイアレーザーの4倍高調波(217 nm, 150 fs, 1 kHz)を励起源として真空紫外ストリークカメラシステムによって計測・評価を行った。

4. 研究成果

幅広いバンドをもつPr³⁺の4f¹5d¹準位に着目して、独自の材料設計戦略に基づき分子科学研究所極端紫外光研究施設(BL7B)も活用して、ガラスにドーパしたPr³⁺の光学特性に及ぼす温度の影響を精査した。217 nmで励起したPr³⁺ドーパガラスのフォトルミネセンス強度は温度の減少に伴い増大した。267 nm励起による蛍光寿命も測定した。その結果、Pr³⁺濃度の増大に伴って蛍光寿命は減少したものの、いずれのPr³⁺濃度においても、蛍光寿命は温度の影響を受けずに変化しなかった。これらの結果に基づいて、詳細に解析して得られたPr³⁺のエネルギー準位を図1に示す。この解析結果より、賦活助剤をcodopingしたとき、Pr³⁺の深紫外蛍光特性に与える影響を分光学的に詳細に解明する基礎データの集積ができた。

賦活剤として高速応答性能を有するPr³⁺に対して、賦活助剤として高い発光強度を示すCe³⁺をcodopingさせたガラスサンプルを調製した。図2に代表的なAPLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスの吸収スペクトルを示す。430 – 500 nmにおいてPr³⁺の4f-4f遷移に基づく吸収ピークが確認された。また、350 nmよりも短波長域にCe³⁺による強い吸収も確認された。

系統的にPr³⁺およびCe³⁺の濃度を変化させたガラスサンプルについて、分子化学研究所極端紫外光研究施設(BL7B)も活用して、真空紫外ストリークカメラシステムを駆使し、高時間分解かつ広範囲波長域をモニタリングして光学特性の評価を行った。

図3に217 nmで励起した時の代表的なAPLF80+Pr³⁺,Ce³⁺ガラスのフォトルミネセンススペクトルを示す。比較のために、それぞれ単独でドーパしたAPLF80+Pr³⁺, APLF80+Ce³⁺ガラスのスペクトルもあわせて示している。APLF80+Pr³⁺,Ce³⁺ガラスにおいて270 nm付近にPr³⁺の5d準位から4f準位への遷移に基づく蛍光が観測され、同時に300 – 360 nmにCe³⁺の5d準位から4f準位への

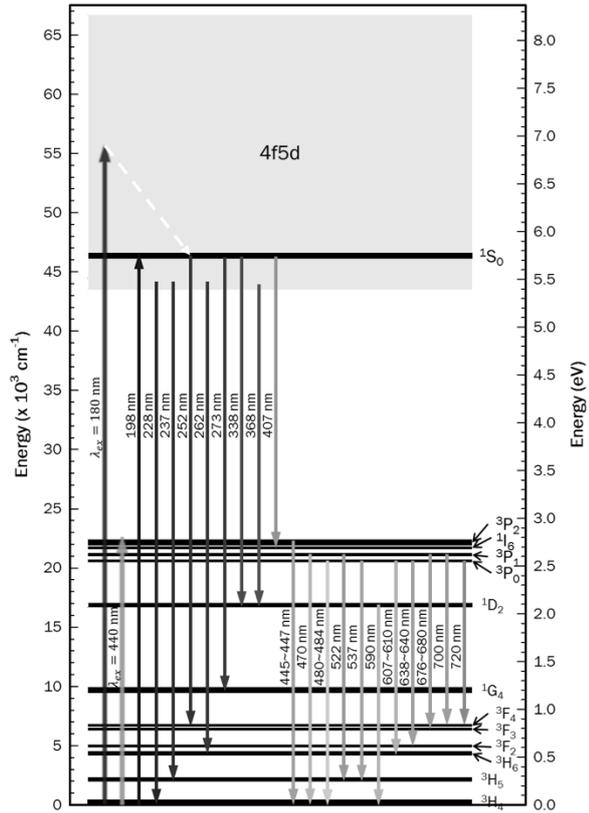


図1. 解析によって明らかにしたAPLF80ガラスにドーパしたPr³⁺のエネルギー準位。

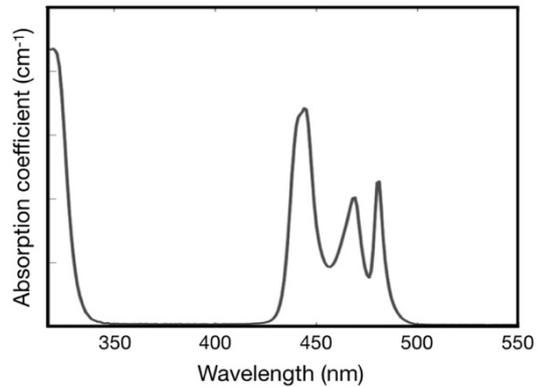


図2. APLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスの吸収スペクトル。

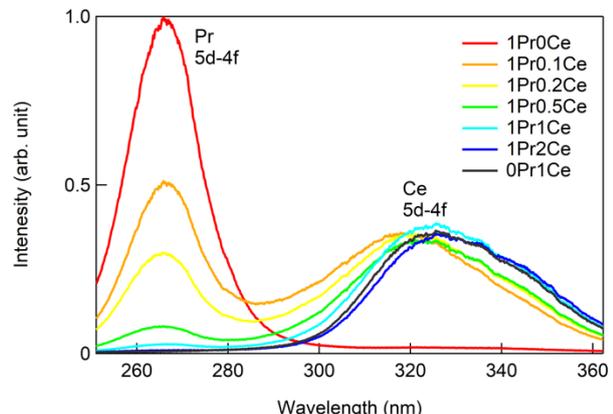


図3. APLF80+Pr³⁺,Ce³⁺ガラスおよびそれぞれ単独でドーパしたAPLF80+Pr³⁺, APLF80+Ce³⁺ガラスのフォトルミネセンススペクトル。

遷移に基づくブロードな蛍光も観測された。Ce³⁺の濃度が高くなるに従い、Pr³⁺の蛍光強度は減少した。一方で、Ce³⁺の蛍光強度はほとんど変化せずに一定の値を示した。

図4にAPLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスのディケイプロファイルの一例を示す。得られたディケイプロファイルに対してフィッティングを行なって蛍光寿命を算出した。図5に蛍光寿命とCeF₃量の関係を示す。APLF80+Pr³⁺ガラスの蛍光寿命は19 nsであるのに対して、APLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスではCe³⁺濃度が高くなるに従って、短くなる傾向を示した。本研究で調製したAPLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスにおいてCeF₃のcodoping量が最も高い2 mol%のサンプルにおいて最も短い0.4 nsが得られ、高速応答性能の向上に成功した。

さらに、Pr³⁺からの蛍光寿命を高速化させることに成功した最適ガラスシンチレータについて、分子化学研究所極端紫外光研究施設(BL7B)も活用して、真空紫外ストリークカメラシステムを駆使し、Pr³⁺とCe³⁺の相互作用によるcodoping効果に関するメカニズムの解明に取り組んだ。APLF80ガラスにドーパしたPr³⁺の紫外蛍光波長域はCe³⁺の励起波長域と重なるので、Pr³⁺からCe³⁺へのエネルギー移動が生じると推察される。実際に、APLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスにおけるCe³⁺の紫外蛍光に対する励起スペクトルの波形がAPLF80+Ce³⁺ガラスに対して変化していることが観測された。さらに重要な現象として、Pr³⁺もCe³⁺も励起される200 nmでAPLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスを励起するとPr³⁺からの蛍光は観測されず、Ce³⁺のみ蛍光が観測された。このことから、Pr³⁺からCe³⁺へのエネルギー移動が生じていることが推察される。加えてストリークカメライメージでは、Pr³⁺蛍光と比較するとCe³⁺蛍光からのライズタイムに相対的な遅れが観測され、この結果からもPr³⁺からCe³⁺へのエネルギー移動が生じていることが示唆された。並行して、ガラス製造プロセスがシンチレーション特性に及ぼす影響について検討を行い、ガラス製造プロセスの改良にも取り組んだ。

このようにcodoping効果によって、APLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスでは高速応答性能を有していることが明らかとなり、このような高速応答性能はリアルタイムでの中性子トモグラフィへの応用も期待される。今後codoping効果についてエネルギー移動の過渡現象について詳細な分析を加えるとともに、新たなアプローチについても並行して検討を進め、高速応答性能を維持しながら、さらに発光量を高める研究開発を継続して取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Empizo, M.J.F., Cadatal-Raduban, M., Murata, T., Minami, Y., Kawano, K., Yamanoi, K., Shimizu, T., Sarukura, N., Guzik, M., Guyot, Y., Boulon, G., Spectroscopic properties of Pr³⁺-doped 20Al(PO₃)₃-80LiF glasses as potential scintillators for neutron detection, (査読有) Journal of Luminescence, 193 (2018) 13-21.

<https://doi.org/10.1016/j.jlum.2017.06.029>

〔学会発表〕(計2件)

[1] Takahiro Murata, Shigeru Fujino, Hideki Yoshida, Melvin John F. Empizo, Yuki Minami, Kohei Yamanoi, Toshihiko Shimizu, and Nobuhiko Sarukura. Volatilization from lithium fluorophosphate glass scintillator during melting, ICG Annual Meeting 2018 (2018).

[2] 村田貴広, 猿倉信彦, 高性能中性子線ガラスシンチレーターの研究開発, 平成29年度九州支部秋季合同発表会・日本セラミックス協会・耐火物技術協会 (2017).

〔図書〕(計0件)

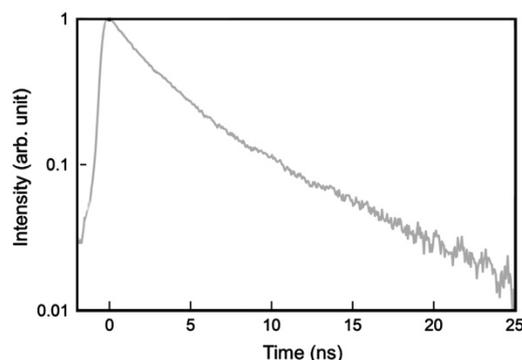


図4. 217 nm で励起して 263 nm のルミネセンスピーク波長における APLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスのディケイプロファイル。

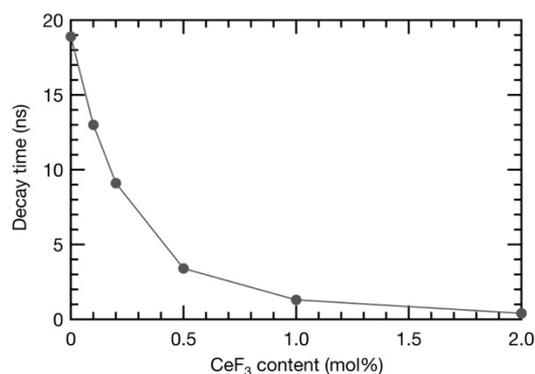


図5. APLF80+Pr³⁺, Ce³⁺ガラスにおける蛍光寿命とCeF₃量の関係。

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/read0060288>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：猿倉 信彦

ローマ字氏名：(SARUKURA, nobuhiko)

所属研究機関名：大阪大学

部局名：レーザー科学研究所

職名：教授

研究者番号（8 桁）：40260202

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。