

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03519

研究課題名(和文)光子、重粒子を照射した銀活性ガラス線量計の蛍光核飛跡の可視化と高性能化

研究課題名(英文)Fluorescent nuclear track visualization and high performance of Ag-activated phosphate glass dosimeter irradiated with photons and heavy charged particles

研究代表者

黒堀 利夫 (Kurobori, Toshio)

金沢大学・その他部局等・名誉教授

研究者番号：90153428

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,400,000円

研究成果の概要(和文)：電離放射線照射によって銀活性リン酸塩ガラスに誘起される銀関連の吸収帯を紫外光(UV)で励起することによって発せられる蛍光ラジオフォトルミネッセンス(RPL)を用いた線量計としての応用開発と物理的探究を通して更なる検出器としての高性能化を目指した。具体的には(1)X線照射による深さ方向のRPL強度のイメージングと蛍光核飛跡検出器(FNTD)としての実証、(2)ミクロンオーダーに集束したプロトンビームでガラス中に書き込んだマイクロパターンの1光子および2光子励起共焦点顕微鏡による可視化、(3)銀蛍光ガラスと光ファイバーを結合した可変周期(数秒から数分)で動作するシステムを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した銀蛍光ガラスを用いた各種応用は、これまでこの材料単独による個人被ばく線量計、環境放射線検出器および医療用線量計としての使用のみならず、各種電離放射線の蛍光核飛跡検出器として、また重粒子線によるマイクロパターンの書き込みとフェムト秒レーザー多光子顕微鏡とを組み合わせた可視化はバイオ分野、光デバイス分野への応用も可能である。さらに銀蛍光ガラスと光ファイバーを結合した可変周期で動作するシステムは、新たな放射線モニターとして適用可能である。例えば、地表面ならびに地中のガンマ線量の変化を時々刻々モニターリングが可能な放射線検出器システムとしての実用化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the characterisation and comparison of micro-scale patterns in Ag-activated glass and LiF crystal written by a proton beam. A variety of micro-scale structures based on radiophotoluminescent (RPL) centres in Ag-activated glasses and in LiF crystals were visualised by confocal microscopes. The origins of different RPL intensity profiles in a plateau region along the axial direction in both materials were examined and discussed. Moreover, we also reported the demonstration of a variable periodic time operated fibre-coupled dosimetry system using Ag-activated glass. In order to overcome the inevitable "build-up" effect occurring in RPL glasses during and after X-ray irradiation, pertinent experiments were carried out. Build-up curves and corresponding build-up rates were measured for different excitation wavelengths, temperatures and variable intervals were examined. The quick response of the dosimetry system developed here to the on/off switching operations was confirmed.

研究分野：放射線物理

キーワード：銀活性リン酸塩ガラス ラジオフォトルミネッセンス リチウムフロライド結晶 多光子顕微鏡 リアルタイム線量計 プロトン照射 ビルドアップ現象 光ファイバー線量計

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ラジオフォトルミネッセンス(RPL)現象に基づく銀活性リン酸塩ガラス(以後、蛍光ガラス)は他の蓄積型固体線量計に比較して、高い空間分解能、低いフェーディング特性、高い感度と再現性、繰り返し読み出し機能、再利用等の優位性を持ちながら、これまでその潜在能力を十分に生かし切れていないのが現状である。本研究では、電離放射線に対してさらに信頼性の高い蛍光ガラス線量計の開発を目指して、新たな機能の発現と高性能化の実現を追究した。

### 2. 研究の目的

- (1) この材料の欠点として、常温で避けることが困難な特有の「ビルドアップ現象」を伴うことである。これを如何に克服するかがリアルタイム線量計実現の鍵であり高性能化への課題であった。本研究者はこのビルドアップ現象の詳細な特性把握を行い、可変周期(リアルタイムから数分に亘る)で動作可能なファイバー結合型線量計システム構築を第一の目的とした。
- (2) また、数 MeV のエネルギーを有するプロトンビーム(陽子線)を  $1\ \mu\text{m}$  程度に集束して高速掃引することで  $800 \times 800\ \mu\text{m}^2$  サイズの各種マイクロパターンをガラス中に書き込み、その 2 次元、3 次元イメージを 1 光子、2 光子励起共焦点顕微鏡を駆使して可視化するシステムを構築した。今年度はさらに物理的、光学的特性が蛍光ガラスと似通ったフッ化リチウム(LiF)結晶中に同じサイズ  $300 \times 350\ \mu\text{m}^2$  の矩形パターンをプロトンビームで書き込み、ブラッグピーク位置の偏差および低線量領域での強度分布イメージ(ブラッグカーブ)の比較と物理的、光学的特性がほぼ似通った材料で異なるブラッグカーブの形状が顕著に表れる原因を追究することを第二の目的とした。

### 3. 研究の方法

- (1) 蛍光ガラスを用いた可変周期動作可能なファイバー結合型線量システムの構築
  - 2 種類の蛍光ガラス(千代田テクニカル製)を実験用途に応じて使い分けて使用
    - ・GD702:  $8.5 \times 8.5 \times 1.5\ \text{mm}$       ・Dose Ace GD-302M:  $\phi=12\text{mm}$ ,  $t=1.5\ \text{mm}$
    - 組成: 31.55 P, 51.16 O, 6.12 Al, 11.00 Na, 0.17 Ag (重量%)
  - 可変周期動作ファイバー線量システムの構成
    - ・ダイクロミックミラー, Dose Ace, 光ファイバー, 紫外(UV)パルスレーザーでシステムを構成
    - UV レーザー(Explorer One, パルス幅:  $<5\ \text{ns}$ , 繰り返しレート:  $1\ \text{kHz}$ , パルスエネルギー:  $\sim 0.5\ \mu\text{J}$ ); X線源: Mo ターゲット,  $V=40\ \text{kVp}$ ,  $I=0.2 - 1.0\ \text{mA}$
    - データ測定系: マルチチャンネルアナライザー (PMA-12), 遅延/パルス発生器 (DG535), 比較のためプラスチックシンチレータ線量計システムを使用 (MIDSOF)
- (2) 蛍光ガラスと LiF 結晶中へのマイクロパターンの書き込み方法の確立と顕微鏡による可視化
  - プロトンビームによる材料中へのマイクロパターンの書き込み方法
    - ・エネルギー:  $1.7 - 3.0\ \text{MeV}$ , 集束ビーム径:  $1\ \mu\text{m}$ , 走査領域:  $800 \times 800\ \mu\text{m}^2$ , フルエンス:  $10^9 - 10^{10}\ \text{ions/cm}^2$  (QST Takasaki/Japan)
    - ・エネルギー:  $4.5\ \text{MeV}$ , 走査領域:  $300 \times 350\ \mu\text{m}^2$ , フルエンス:  $(1.43 - 28.9) \times 10^8\ \text{ions/cm}^2$  (RBI, Zagreb/ Croatia)

### 4. 研究成果

- (1) 蛍光ガラスを用いた可変周期動作可能なファイバー結合型線量システムの研究成果

ビルドアップ現象は励起パワーに敏感であり、X線照射時ならびに照射後、歪のないカーブを得るためにはできるだけ低い励起パワー(< 0.5 mW, 光ファイバー入射端でのパワー)を用いて、蛍光のブリーチングを防ぐことが重要である。

ビルドアップカーブの立ち上がり時間およびRPL強度は励起波長に強く依存する。さらにビルドアップカーブは2種類の指数関数でフィッティングが可能であり、そのうち早い時定数の成分は $Ag_2^+$ センター、遅い立ち上がり時定数の成分は $Ag^+$ センターに起因することを実証した。

可変周期動作可能なファイバー結合型線量計システムにおいて、連続的なシーケンス(例えば、X線照射、ビルドアップ、ブリーチングプロセス)動作を忠実に再現するためには、サンプル温度を337 K程度に保持することで達成できる。Fig. 1は(a)室温(295 K)と(b)337 Kの温度にサンプルを保持し、早い掃引(黄、緑色;短い周期)ならびに遅い掃引(青、黒色;長い周期)でのPD(プレドーズ)、X線照射、ビルドアッププロセスを重ね書きしたものである。(b)では両者が完全に重なっておりRPL強度が完全に飽和値に達していることを示している。

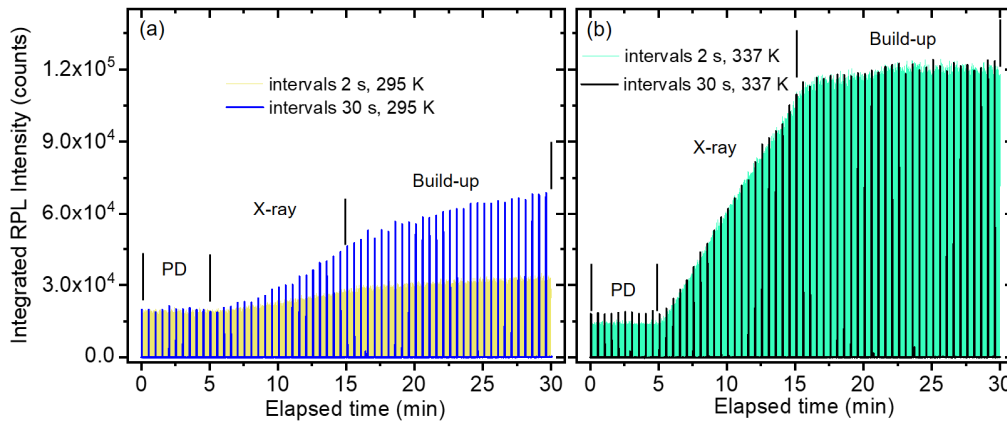


Fig. 1 3連続シーケンスに対する早い掃引速度(2秒周期)および遅い掃引速度(30秒周期)でのオレンジRPL応答の比較。(a)は温度295 K, (b)は337 K。

さらに、温度337 Kにサンプルを保持できれば励起光のon/off切り替えに忠実に対応した応答が得られるFig. 2(a)。比較のためプラスチックシンチレータの応答カーブを示したFig. 2(b)。

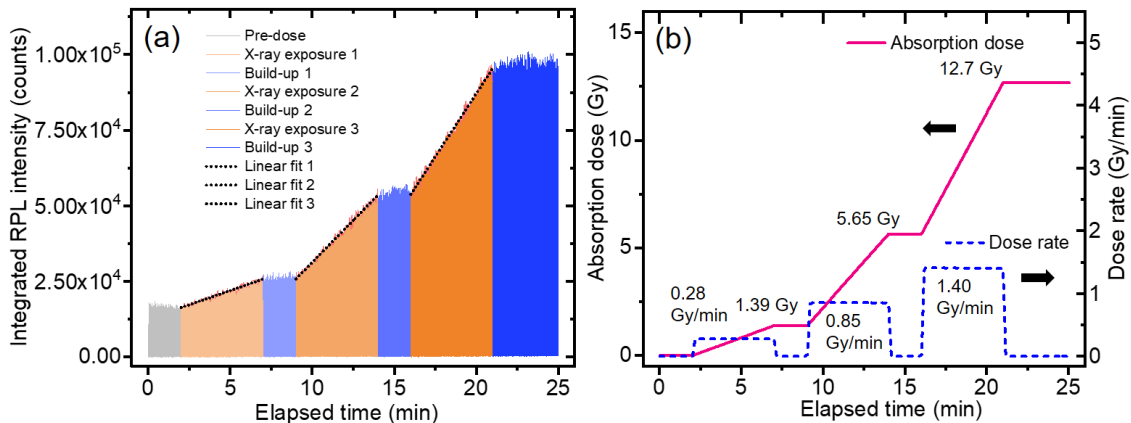


Fig. 2 7連続シーケンスに対する(a)温度337 KでのリアルタイムRPL蛍光ガラス線量計システムの動作カーブおよび(b)対応する温度295 Kでのリアルタイム・シンチレータ線量計の応答を示す。(a)は早い掃引速度(2秒周期)で動作。

本研究では「ビルドアップ現象」を伴う蛍光ガラス線量計を用いて、リアルタイムから数分の時間周期で線量を可視化できる「可変周期動作可能なファイバー結合型線量計」を初めて実現した。今後このシステムは放射線で汚染された地中の線量の経年変化を時々刻々測定可能なシステムとして適用できる。

## (2) 蛍光ガラスと LiF 結晶中にプロトンビームで書き込んだマイクロパターンの研究結果

LiF の  $F_2$  センターに起因する赤色 RPL の蛍光寿命は  $\sim 18$  ns, 一方蛍光ガラスの  $Ag^{2+}$  センターに起因するオレンジ RPL の寿命は  $\sim 2400$  ns である. 用いた共焦点顕微鏡の1ピクセルに蓄積される蛍光強度の時間はここでは数十  $\mu$ s 程度であり, その結果蛍光ガラスに対して 500 回積算の信号はすぐに飽和値に達する. その結果 Fig. 3(b)に示すようにブラッグカーブの低線量プラトー領域で矩形的な形状になる. LiF 結晶の場合, 100 分の 1 以下の短い蛍光寿命のため飽和現象は起こらず SRIM シミュレーションと同様な Fig. 3(a)の形状になると結論した.

さらに蛍光ガラスでのブラッグカーブの矩形的な形状の原因として, 蛍光ガラスと LiF 結晶の放射線照射で形成されるセンター形成機構の違いが反映されている. つまり LiF の場合  $F_2, F_3^+$  センターのような F センターの凝集体の形成に対して, 蛍光ガラスの場合は  $Ag^0, Ag^{2+}$  センターのような  $Ag^+$  イオンが電子, 正孔を捕獲してセンターが形成される. さらに材料の異なる組成, 原子間のネットワークの相違が形状の違い, ピーク位置の偏差のバラツキに反映されると結論した.

ここには示していないが, 1光子励起(405 nm)と2光子励起(720 nm, 890 nm)共焦点顕微鏡で観察した同じパターンに対する比較も行った. 近赤外光(IR)で励起する2光子励起の方が紫外光(UV)で励起する1光子励起よりレーリー散乱が小さいため励起光はサンプルのより深い領域まで到達できブラッグカーブの忠実なイメージ再現が得られることも実証した.

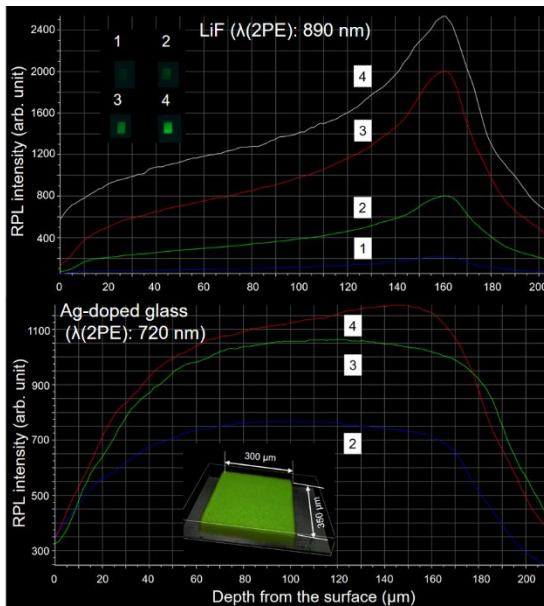


Fig. 3 2光子励起顕微鏡によって可視化されたブラッグカーブ (a) LiF (b) 蛍光ガラス. 挿入図は 4.5 MeV のプロトンビームで試料中に書き込まれた同じサイズ(300 × 350  $\mu$ m<sup>2</sup>)の矩形パターン. マーク 1 ~ 4 はそれぞれ(1.43 ~ 42.9) × 10<sup>8</sup> ions/cm<sup>2</sup> の 4 段階のフルエンスに対応する. 共焦点顕微鏡は対物レンズ(40 × /1.15NA)を用い, 2光子励起波長として LiF に対して 890 nm, 蛍光ガラスに対して 720 nm を用いた.

1  $\mu$ m 径に集束したプロトンビームを用いてる蛍光ガラスや LiF 結晶の任意の深さに短時間(数秒から数十秒)でマイクロパターンを書き込む技術の確立とそのイメージを2光子励起顕微鏡で可視化する方法は放射線領域では新たな挑戦であり, 発表した論文は2018年度のJpn. J. Appl. Phys.のSpotlightsに選ばれておりその注目度は高い. これらの技術は放射線分野における線量計の高機能化のみならず各種のマイクロ構造を有する光デバイスの開発にも繋がると考えている. また, 材料によるブラッグカーブ形状の違いの要因を探究することは物理的にも興味ある問題である.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

|                                                                                                                                                                               |                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1. 著者名<br>Toshio Kurobori, Wataru Kada, Yuka Yanagida, Yasuhiro Koguchi, Takayoshi Yamamoto, Milko Jaksic                                                                     | 4. 巻<br>134              |
| 2. 論文標題<br>Characterisation and comparison of micropatterns written using a proton beam in Ag-activated glass and LiF crystal observed by single- and multi-photon microscopy | 5. 発行年<br>2020年          |
| 3. 雑誌名<br>Radiation Measurements                                                                                                                                              | 6. 最初と最後の頁<br>106314-1~7 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106314                                                                                                             | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                        | 国際共著<br>該当する             |
| 1. 著者名<br>Toshio Kurobori, Yuka Yanagida, Yasuhiro Koguchi, Takayoshi Yamamoto                                                                                                | 4. 巻<br>133              |
| 2. 論文標題<br>Variable periodic time operated fibre-coupled dosimetry system using Ag-activated RPL glasses with build-up                                                        | 5. 発行年<br>2020年          |
| 3. 雑誌名<br>Radiation Measurements                                                                                                                                              | 6. 最初と最後の頁<br>106300-1~8 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106300                                                                                                             | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                        | 国際共著<br>-                |
| 1. 著者名<br>Toshio Kurobori                                                                                                                                                     | 4. 巻<br>57               |
| 2. 論文標題<br>Performance characterisation of a real-time fiber dosimetry system using radiophotoluminescent glasses                                                             | 5. 発行年<br>2018年          |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics                                                                                                                                 | 6. 最初と最後の頁<br>106402-1~7 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>doi.org/10.7567/JJAP.57.106402                                                                                                                    | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）                                                                                                                                         | 国際共著<br>-                |
| 1. 著者名<br>Toshio Kurobori, Wataru Kada, Taichi Shirao, Takahiro Satoh                                                                                                         | 4. 巻<br>57               |
| 2. 論文標題<br>Two-photon excited microscale colour centre patterns in Ag-activated phosphate glass written using a focused proton beam                                           | 5. 発行年<br>2018年          |
| 3. 雑誌名<br>Japanese Journal of Applied Physics                                                                                                                                 | 6. 最初と最後の頁<br>02CC01-1~7 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>doi.org/10.7567/JJAP.57.02CC01                                                                                                                    | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                        | 国際共著<br>-                |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

|                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Toshio Kurobori, Yuka Yanagida, Yasuhiro Koguchi, Takayoshi Yamamoto                                                         |
| 2. 発表標題<br>Comparison of Ag-activated Glass and Lithium Fluoride Crystal based on Radiophotoluminescence as a Real-time Fiber Dosimetry |
| 3. 学会等名<br>The 19th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD-19)                                                          |
| 4. 発表年<br>2019年                                                                                                                         |

|                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Toshio Kurobori, Wataru Kada, Yuka Yanagida, Yasuhiro Koguchi, Takayoshi Yamamoto, Ivan Sudic, Natko Skukan, Milko Jaksic                           |
| 2. 発表標題<br>Characterisation of Micropatterns written using a Proton Beam in Ag-activated Glass and LiF Crystal observed by Multi- and Single-photon Microscopy |
| 3. 学会等名<br>The 19th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD-19)                                                                                 |
| 4. 発表年<br>2019年                                                                                                                                                |

|                                                              |
|--------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>黒堀 利夫, 柳田 由香, 小口 靖弘                               |
| 2. 発表標題<br>Build-up を有する銀活性 RPL ガラスを用いた可変周期ファイバー結合線量計システムの開発 |
| 3. 学会等名<br>第67回応用物理学会春季学術講演会                                 |
| 4. 発表年<br>2020年                                              |

|                                           |
|-------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>黒堀 利夫, 柳田 由香                   |
| 2. 発表標題<br>RPL ガラスを用いたリアルタイムファイバー線量計の動作特性 |
| 3. 学会等名<br>第79回応用物理学会秋季学術講演会              |
| 4. 発表年<br>2018年                           |

|                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>黒堀 利夫, 加田 渉, 柳田由香, 小口 靖弘, Ivan Sudic, Natko Skukan, Milko Jaksic |
| 2. 発表標題<br>プロトンビームで銀活性ガラスとLiF結晶中に書き込んだマイクロパターンの多光子顕微鏡による特性比較 ( )            |
| 3. 学会等名<br>第66回応用物理学会春季学術講演会                                                |
| 4. 発表年<br>2019年                                                             |

|                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>W. Kada, T. Satoh, S. Kawabata, M. Haruyama, Y. Suda, S. Miura, K. Kasuya, R. Saruya, M. Koka, N. Yamada, K. Miura, S. Onoda, H. Kraus, G. Astakhov, T. Kurobori, T. Ohshima, T. Kamiya, O. Hanaizumi |
| 2. 発表標題<br>Focused microbeam irradiation technique for the fabrication of micro-meter scale optical structures                                                                                                   |
| 3. 学会等名<br>The 24th Slovenian and Croatian Vacuum Meeting (招待講演) (国際学会)                                                                                                                                          |
| 4. 発表年<br>2017年                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>T. Kurobori, W. Kada, T. Shirao, T. Satoh                                                                                                  |
| 2. 発表標題<br>Multi-photon Confocal Microscope Evaluation of Fluorescent Centres in Ag-activated Phosphate Glass irradiated with Heavy Charged Particles |
| 3. 学会等名<br>The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017) (国際学会)           |
| 4. 発表年<br>2017年                                                                                                                                       |

|                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>黒堀 利夫, 加田 渉, 柳田 由香, 佐藤 隆博                            |
| 2. 発表標題<br>集束したプロトンビームで蛍光ガラス線量計に書き込んだマイクロパターンの二光子励起顕微鏡による評価 ( ) |
| 3. 学会等名<br>第78回応用物理学会秋季学術講演会                                    |
| 4. 発表年<br>2017年                                                 |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>黒堀 利夫, 柳田 由香               |
| 2. 発表標題<br>RPLガラスを用いたリアルタイム線量計システムの特性 |
| 3. 学会等名<br>第65回応用物理学会 春季学術講演会         |
| 4. 発表年<br>2018年                       |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|-------|-------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 柳田 由香<br><br>(Yanagida Yuka)  |                       |    |
| 研究協力者 | 加田 渉<br><br>(Kada Wataru)     |                       |    |
| 研究協力者 | 小平 聡<br><br>(Kodaira Satoshi) |                       |    |