

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05091

研究課題名（和文）中性子イメージング用ガラスシンチレータの開発

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

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） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高速応答性能を誇るPr3+をドープする新規なマトリクスガラスを独自の組成設計指針に基づき高速応答と高輝度を兼ね備えた中性子イメージング用ガラスシンチレータ材料の開発研究に取り組み、賦活剤Pr3+を高濃度にドープでき、中性子捕獲中心Li+をさらに高濃度化させた新規ガラス組成の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

独自の組成設計に基づいて開発したフォトリクス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短波長領域の光物性について基礎データの集積を行い、ガラス材料科学と分光科学の双方において学術的に意義が深い基礎研究に貢献した。さらに、これらの研究によって開発する中性子イメージング用ガラスシンチレータ材料は、インフラ非破壊検査、ガン治療、核セキュリティー、など国内外を問わず極めてニーズが高く、利用分野も広範囲にわたるので社会的意義のある実用開発に向けた取り組みにも発展が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a new glass scintillator material for neutron imaging that combines fast response and high luminosity based on our original composition design strategy for new matrix glasses doped with Pr3+.

We succeeded in developing a new glass composition with a high concentration of Pr3+ doping and a higher concentration of Li+ as the neutron capture center.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：ガラス シンチレータ 中性子 フォトリクス

1. 研究開始当初の背景

中性子イメージング技術は、老朽化が進むインフラの非接触・非破壊検査、中性子捕捉療法によるがんの治療、中性子断層撮影法による核セキュリティ対策、など我々のくらしの安全・安心に関する技術応用も含め、極めてニーズが高い。これまでに、申請者らの研究グループがレーザー核融合現象のモニタリングのために開発した中性子計測用 APLF80:Pr³⁺ ガラスシンチレータ [1] は、同種の市販品と比べ、極めて高速な応答性能を有していることから、中性子を利用した様々な幅広い分野でも実用化に対する強い要請がある。中性子イメージング技術へ応用した高性能化のためには、更なる高機能化、すなわち、応答性の高速化とシンチレーションの高輝度化が必須である。申請者らは、高機能化に関する研究を精力的に継続して追究し、応答性の高速化、輝度の向上のそれぞれで成果を得たものの、高速応答性と高輝度化が trade-off の関係にあることが明らかとなった。したがって、高速応答と高輝度化を兼ね備えた中性子イメージング用ガラスシンチレータを実現するためには、trade-off の関係を克服する材料開発が必要不可欠である。

申請者らがこれまでに開発した中性子計測用 APLF80:Pr³⁺ ガラスシンチレータの組成は Pr³⁺ ドープ 20Al(PO₃)₃-80LiF (mol%) である。このガラスシンチレータは、Pr³⁺ の深紫外蛍光を利用し、中性子捕獲中心を担う ⁶Li を高含有しつつも真空紫外領域まで透明性を維持し、化学的耐久性も兼ね備えたマトリクスガラスと組み合わせた独創的な材料である。Fig. 1 に示すように、Pr³⁺ は 4f¹5d¹-4f² 遷移に基づいて深紫外蛍光を示す。この 4f¹5d¹-4f² 遷移はパリティ許容遷移かつスピン許容遷移であるため、他の 3 価の希土類イオンの 4f-4f 遷移に比べ、本質的に蛍光寿命が短く、高い発光量を示すので、高性能中性子計測用シンチレータの賦活剤に適している。さらに、発光始準位の 4f¹5d¹ 準位はエネルギーが高いので深紫外蛍光が得られる。蛍光寿命は蛍光波長の 3 乗に比例するので、短波長の深紫外蛍光は応答速度の高速化に有利である。そして、Pr³⁺ の 5d 軌道は 4f 軌道と異なり、外殻に位置するためガラス組成に応じて変化する Pr³⁺ の局所構造による配位子場の影響を直接強く受ける。そこで、ガラス組成によって Pr³⁺ の局所構造を制御して Pr³⁺ の 5d 軌道を最適化し、高速応答で高輝度を兼ね備えた中性子イメージング用ガラスシンチレータの開発を目的として研究を行った。

2. 研究の目的

インフラ非破壊検査、がん治療、核セキュリティなど幅広い分野において中性子を利用したイメージング技術の開発が進展している。中性子イメージングの高性能化のために、イメージングデバイスの心臓部となる中性子を検出するシンチレータには高速応答と高輝度を兼ね備えた特性が必要不可欠である。これまでに、申請者らの研究グループは独自の材料設計戦略に基づいて、中性子線検出用 APLF80:Pr³⁺ ガラスシンチレータを開発している。本研究では、高速応答性能を有する Pr³⁺ から高効率で高輝度を達成できるガラス組成を設計し、中性子イメージング用ガラスシンチレータの開発に関する基礎的研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、高速応答性能を誇る Pr³⁺ をドープする新規なマトリクスガラスを独自の組成設計指針に基づいて開発し、高速応答と高輝度を兼ね備えた中性子イメージング用ガラスシンチレータ材料の開発研究を行った。ガラスシンチレータ材料の開発は次に示すように 2 つのアプローチで行った。

(i) 光学活性を維持したまま Pr³⁺ を高濃度ドープ可能なガラス組成の開発

通常、シンチレーション蛍光を担う賦活剤をガラスに高濃度にドープすると、賦活剤どうしが近接あるいはクラスタリングを生じることによって、賦活剤間で吸収したエネルギーの移動が起きることで、失活し発光量が著しく低下する濃度消光が生じる。これに対し、リン酸塩系はガラスネットワークに P=O 二重結合を起源とする賦活剤を均一分散・固定化させる site selectivity と呼ばれる特異性を有することを研究代表者が過去の研究で明らかにしている [3]。そこで、20Al(PO₃)₃-80LiF ガラスをベースに濃度消光することなく Pr³⁺ を高濃度にドープできるガラス組成の開発を行う。Pr³⁺ の濃度増加に伴う単調な高輝度化のみならず、中性子捕獲中心の Li⁺ と Pr³⁺ の距離が接近することで相互作用頻度が増大する効果を加えた高輝度化に取り組んだ。

(ii) フッ化物の複合による紫外透過特性を高めたガラス組成の開発

通常の多くの酸化物ガラスでは、Pr³⁺ の深紫外蛍光波長領域に対する光透過能が低い。さらに、中性子イメージング用シンチレ

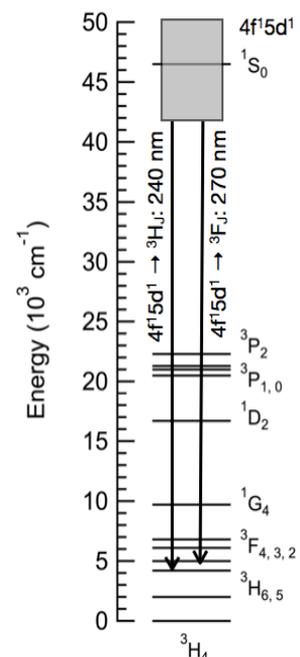


Fig. 1. Energy levels of Pr³⁺ [2].

一タに求められる必須条件である Li^+ 高含有組成では、紫外光を強く吸収する非架橋酸素が大量に生成されるので、ガラスの紫外透過能が著しく低下する。従って、 Li^+ を多量に導入しても紫外透過特性を維持するガラス組成の設計が必要となる。ここで、申請者らは $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}$ ガラスで達成した Li^+ を高濃度化してもフッ化物を複合することによって、真空紫外域まで透過能を維持できる組成の開発に成功している。この独自の開発によって見出した酸化物とフッ化物の陰イオン複合効果を応用展開した組成設計指針に基づいて、 Li^+ 高含有酸化物ガラスをベースにフッ化物を複合化させた、 $20\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-}80\text{LiF}$ に代わる新規なガラス組成の開発に取り組んだ。

4. 研究成果

本研究では、マトリクスガラスに対して PrF_3 を 1 mol% ドープしたガラスサンプルを調製した。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、 $950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min 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。サンプルの大きさを直径 20 mm, 厚さ 3–4 mm に仕上げた。

サンプルのフォトルミネセンス (PL) スペクトルを市販の蛍光分光光度計 (日立ハイテクサイエンス F-7100) で測定した。PL 測定では励起波長を系統的に条件を変化させて実施し、条件に応じて適宜必要なカットフィルターを用いて可能な限り迷光の除去を行った。測定したスペクトル波形に着目するために、PL 強度をそれぞれのサンプルで規格化して比較した。

ガラス組成が PL 波形に及ぼす影響を調査するために、Table 1 に示すように、系統的にガラス組成を変化させたサンプルを調製した。ここで、LCC ガラスサンプルは本研究で新規に開発した組成である。本研究の組成設計戦略の指針となる O/(F+O) ratio と Li content (at.%) を示している。O/(F+O) ratio は酸化物とフッ化物の陰イオン複合効果の指標となるパラメータで陰イオン全量に対する酸素の割合を示している。Li content (at.%) はガラスを構成している原子全量に対するリチウム原子の割合 (at.%) を示している。

Table 1 Glass host compositions

Sample code	O/(F+O) ratio	Li content (at.%)
BCA-10Y	0	0
BCA-10P	0.11	0
BCA-20P	0.21	0
APLF80	0.69	19
LCG	1	19

Table 1 に示した組成に 1 mol% PrF_3 をドープしたガラスサンプルを 200 nm で励起した PL スペクトルを Fig. 2 に示す。測定したスペクトル波形に着目するために、PL 強度をそれぞれのサンプルで規格化して比較した。すべてフッ化物で構成されている BCA-10Y: Pr^{3+} ガラスでは、 Pr^{3+} の $4f^2$ 準位間遷移に基づき 270 nm 付近のメインピークとともに 250 nm, 335 nm 付近にもピークをもつ比較的シャープな波形を示した。同時に、微弱ながら 210 nm から 280 nm にかけて $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ 遷移に基づくブロードな蛍光も観測された。BCA をベースとするフッ化物ガラスの組成比はそのまま Y 成分を P 成分に置換した BCA-10P: Pr^{3+} ガラスでも BCA-10Y: Pr^{3+} ガラスと基本的には同様な波形を示した。BCA-10P から P 成分を増加させた BCA-20P: Pr^{3+} ガラスでも基本的には、BCA-10Y: Pr^{3+} ガラス、BCA-10P: Pr^{3+} ガラスと同様な波形を示した。ここで、210 nm から 280 nm にかけて $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ 遷移に基づくブロードな波形成分に着目すると、Y 成分から P 成分への変化、さらに P 成分量の増加に伴い、このブロード成分の蛍光強度が増大することが明らかとなった。つぎに、酸化物とフッ化物の陰イオン複合化をさらにすすめた APLF80: Pr^{3+} ガラスでは、270 nm 付近にシャープな波形を示す成分のトレースが観測されるものの、見かけ上、 $4f^2$ 準位間遷移に基づく蛍光はほとんど消失した。これに対して、220 nm から 310 nm にかけて $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ 遷移に基づくブロードな蛍光が主成分となる波形を示した。

次に、各ガラスサンプルにおける PL 波形の励起波長の影響について調査を行った。 Pr^{3+} の $4f^2$ 準位間遷移に基づくシャープな波形は $\text{Pr}^{3+};^1\text{S}_0$ が始準位となる。この $\text{Pr}^{3+};^1\text{S}_0$ 順位は希土類イオン特有の電子配置により配位子場の影響を受けにくく、おおむね $4.65 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$ 近傍のエネルギーに位置している。このエネルギーに対応する 215 nm で励起を行なって得られた PL スペクトルを Fig. 3 に示す。BCA-10Y: Pr^{3+} ガラス、BCA-10P: Pr^{3+} ガラス、BCA-20P: Pr^{3+} , APLF80: Pr^{3+} ガラスにおいて、見かけ上、 $4f^2$ 準位間遷移に基づく蛍光は観測されなくなり、 $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ 遷

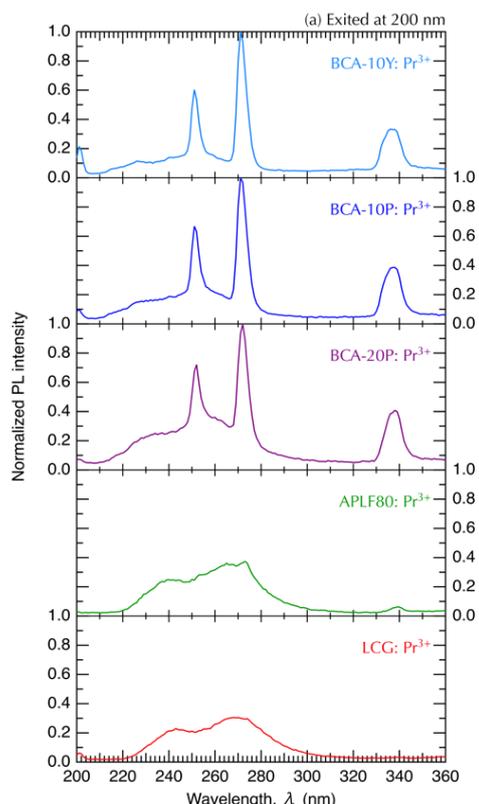


Fig. 2. PL spectra of Pr^{3+} -doped glass samples excited at 200 nm.

移に基づくブロードな蛍光が主たる成分に置き換わり、このブロード成分の蛍光強度が増大していることが明らかとなった。さらに、長波長側の 230 nm で励起を行なって得られた PL スペクトルを Fig. 4 に示す。短波長励起で Pr^{3+} の $4f^2$ 準位間遷移に基づく比較的シャープな波形成分が優勢であった BCA-10Y: Pr^{3+} ガラス, BCA-10P: Pr^{3+} ガラス, BCA-20P: Pr^{3+} ガラスのうち, BCA-10Y: Pr^{3+} ガラス, BCA-10P: Pr^{3+} ガラスでは, 230 nm 励起では蛍光がほとんど観測されず, BCA-20P: Pr^{3+} ガラスでもブロードな成分がトレースレベル程度まで減少した。これに対して, 励起波長を 200 nm から 230 nm へシフトさせることによって, APLF80: Pr^{3+} ガラスでは 220 nm から 310 nm にかけて $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ 遷移に基づくブロードな蛍光強度は増大した。

Figs. 2-4 より, Pr^{3+} の PL 波形の組成依存性は Pr^{3+} の深紫外蛍光に及ぼすリン酸の添加効果であると考えられる。APLF80: Pr^{3+} ガラスは 19 at.% の高濃度で Li^+ を含有し, フッ化物と酸化物を複合化しているものの, フッ化物ガラスにドーピングしたときに顕著であった Pr^{3+} の $4f^2$ 準位間遷移は 200 nm 励起においてのみ微弱ながら確認され, より長波長励起では確認することができず, $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ 遷移に基づくブロードな蛍光が主成分となる PL 波形を示し, BCA-10Y: Pr^{3+} ガラス, BCA-10P: Pr^{3+} ガラス, BCA-20P: Pr^{3+} ガラスよりもさらに長波長側に拡張されていることが明らかとなった。

この結果から得られた Pr^{3+} の PL 特性に及ぼすガラスマトリクス効果に基づいて, APLF80 ガラスをベースに, 中性子捕獲中心である Li^+ をさらに高濃度化させた新たなガラス組成開発に取り組んだ。その結果, APLF80 ガラスよりもさらに Li^+ を 22 at.% まで高濃度化させて安定にガラスを形成する組成を見出した。しかしながら, このガラスは長期安定性が著しく低いため実用化が困難であると判断された。この化学的安定性の低さは, Network Modifier である Li^+ を高含有させるとガラスの骨格構造を切断することにより, 非架橋構造が増大したことに起因すると考えられる。この結果からも Li^+ を高含有しても化学的安定性を有する APLF80 ガラスの特異性を知ることができる。そこで, 本研究で新たに見出したこの組成をベースに組成に改良し, APLF80 ガラスと同等の Li^+ 含有率で化学的安定性を向上させたガラスの開発に成功した。Fig. 5 に新しく見出した LCG: Pr^{3+} ガラスの外観を示す。LCG: Pr^{3+} ガラスを他のガラスサンプルと同じ条件で測定した PL スペクトルを Figs. 2-4 に合わせて示している。基本的な PL スペクトル波形の励起波長依存性は APLF80 ガラスサンプルと同様であるものの, 励起可能域がさらに長波長まで拡張された。APLF80: Pr^{3+} ガラスサンプルと比較して, 本研究で開発した新しい LCG: Pr^{3+} ガラスでは, 蛍光および励起スペクトルともに長波長側にシフトした。蛍光スペクトルに着目すると, 本研究で行った励起波長範囲では Pr^{3+} の $4f^2$ 準位間遷移に基づくシャープな波形が LCG: Pr^{3+} ガラスでは見かけ上観測されなかった。このことから励起エネルギーが $4f^2$ 準位間遷移で損失される割合が減少し, より効率よくパリティ許容遷移かつスピン許容遷移である $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$ 遷移が優先的になることで高速応答性能と高輝度化の向上につながることを期待できる。加えて LCG: Pr^{3+} ガラスの励起スペクトルはスペクトル幅が広がっており, 励起エネルギーを

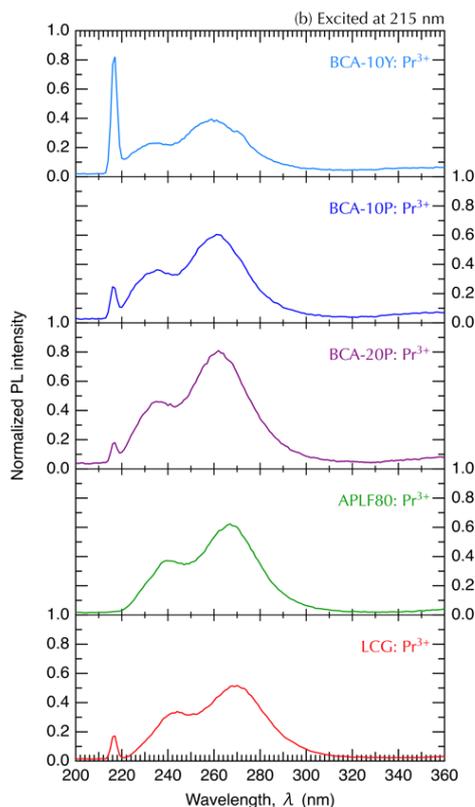


Fig. 3. PL spectra of Pr^{3+} -doped glass samples excited at 215 nm.

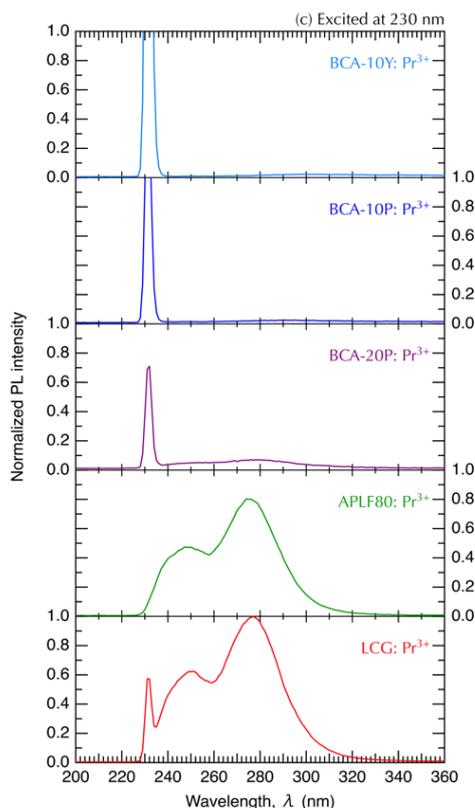


Fig. 4. PL spectra of Pr^{3+} -doped glass samples excited at 230 nm.



Fig. 5. Photograph of LCG: Pr^{3+} glass sample.

より効率よく吸収できることによって発光量の増大に寄与することが期待できる。LCG:Pr³⁺ガラスのPL特性に及ぼすPr³⁺ドープ量依存性を明らかにするために、0.1 mol% から2 mol% まで系統的にPrF₃ドープ量を変化させたサンプル調製し、調査を行った。Fig. 6 に示すように、PrF₃ドープ量の増加に伴い1 mol%まで、蛍光強度は増大した。さらに、1 mol%と2 mol%ではほぼ同程度の高い蛍光強度を示した。この結果から、1~2 mol%の間でPrF₃濃度を最適化することにより高い蛍光強度と高速応答性を兼ね備えたガラスシンチレータの作製の可能性を見出すことができた。今後、今回新たに開発したLCG:Pr³⁺ガラスについて、蛍光寿命および発光量に関する計測を行なって蛍光特性に関する物性値をさらに集積するとともに、シンチレーション特性についても評価を行うべく研究を継続して取り組む計画である。

本課題研究を実施する中で、ガラスにドープするPr原料化合物がガラス形成に及ぼす影響について調査も並行して取り組んだ。その結果、Fig. 7 に示すように、ガラスマトリクスとPr化合物の反応性を考慮することによって安定にガラス形成できる可能性を見出した。さらに本プロセスを最適化させてPr³⁺ドープガラスの合成を目指した新規組成の開発研究も継続して取り組んでいる。

さらに、中性子計測用ガラスシンチレータのために、並行して真空紫外蛍光を示すAPLF80:Nd³⁺ガラスについても吸収・発光スペクトルの解析を詳細に調査を行った。その結果、4f²5d → 4f³遷移による広帯域発光により187 nm付近でおよそ5.0 nsの高速応答性を示すことを見出した。室温では、192 nm付近にある吸収端がこの真空紫外発光と重なっているために自己吸収が発光強度を制限していることが明らかとなった。4f²5d励起状態からの高速応答性によりAPLF80:Nd³⁺ガラスも中性子検出用の新しいVUVシンチレータ材料として有望である[4]。加えて、ガラスシンチレータの実装のために、APLF80:Pr³⁺ガラスを代表サンプルとして放射線耐性の試験も並行して取り組んだ。APLF80:Pr³⁺ガラスにコバルト60線源からのγ線を吸収線量5.2 kGyとなるように照射して評価を行った。γ線照射により点欠陥が生じ、この点欠陥による吸収が増加したものの、γ線照射前後のAPLF80:Pr³⁺ガラスについて紫外光励起およびX線励起による蛍光特性に変化は生じることにはなかったため、APLF80:Pr³⁺ガラスに対するγ線照射がこのガラスのシンチレーション機構に影響を与えないことが示された[5]。

本課題研究を通じて開発を進めている高性能中性子線ガラスシンチレータは、核融合研究にとどまらず、国内外を問わず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、利用分野も広範囲に渡るので高い経済波及効果も期待できるので、今後も新規組成の開発を中心に、ガラス製造プロセスの最適化、種々の賦活剤への展開、実装のための放射線耐性について精力的に研究を継続する。

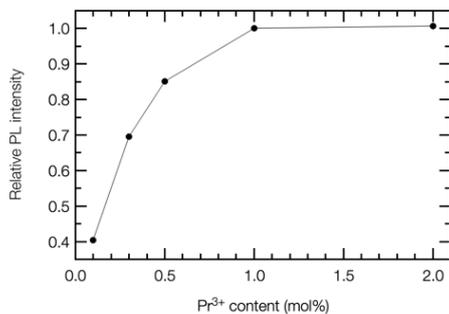


Fig. 6. Relationship between the relative PL intensity and Pr³⁺ content in LCG:Pr³⁺ glasses.

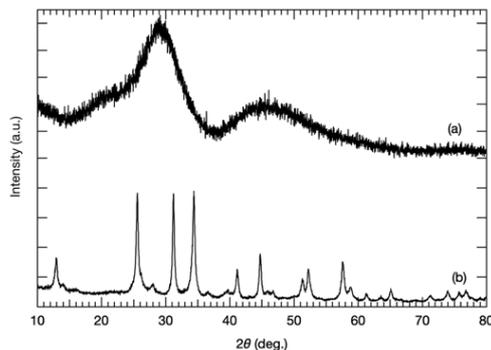


Fig. 7. XRD patterns of Pr³⁺-doped samples prepared using Pr(III) compounds (a) and (b).

- [1] 村田ら, レーザー研究 39 (2011) 312.
- [2] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Appl. Opt. 2 (1963) 675.
- [3] T. Murata et al., J. Non-Cryst. Solids 351(2005) 312.
- [4] M. J. F. Empizo et al., J. Alloys Compd. 856 (2021) 158096.
- [5] K. Shinohara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 62 (2023) 010613.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Empizo Melvin John F., Minami Yuki, Yamanoi Kohei, Shimizu Toshihiko, Yoshimura Masashi, Sarukura Nobuhiko, Murata Takahiro, Yamaji Akihiro, Yoshikawa Akira, Guzik Malgorzata, Guyot Yannick, Boulon Georges, Cadatal-Raduban Marilou	4. 巻 856
2. 論文標題 Investigations on the electric-dipole allowed 4f25d 4f3 broadband emission of Nd3+-doped 20Al(P03)3-80LiF glass for potential VUV scintillator application	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 158096 ~ 158096
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.158096	査読の有無 有
オープンアクセス 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 該当する

1. 著者名 Shinohara Keito, Empizo Melvin John F., Cadatal-Raduban Marilou, Yamanoi Kohei, Shimizu Toshihiko, Yoshimura Masashi, Sarukura Nobuhiko, Murata Takahiro, Uy Mayrene A., Abe Hitoshi, Yoshikawa Akira, Boulon Georges, Dujardin Christophe	4. 巻 62
2. 論文標題 Radiation resistance of praseodymium-doped aluminum lithium fluorophosphate scintillator glasses for laser fusion experiments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 010613 ~ 010613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aca0d4	査読の有無 有
オープンアクセス 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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	猿倉 信彦 (Sarukura Nobuhiko) (40260202)	大阪大学・レーザー科学研究所・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	University of Lyon			
ポーランド	University of Wroclaw			
ニュージーランド	Massey University			
フィリピン	University of the Philippines Diliman			