

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20489

研究課題名（和文）二次元放射線撮像検出器用アルカリハライド透明セラミック蛍光体の開発

研究課題名（英文）Development of alkali halide transparent ceramic phosphors for two-dimensional radiation detectors

研究代表者

木村 大海（Kimura, Hiromi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員

研究者番号：10964190

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：イメージングプレート(IPs)を高性能化することにより新たな応用先を開拓すべく、低フェーディングかつ高感度のIPs用蓄積型蛍光材料の開発を目的とし、アルカリハライド透明セラミックスの開発を行った。放電プラズマ焼結法によりアルカリハライドの透明セラミックス化や複合アニオン化を行うことで、従来品より高感度な蓄積型蛍光体の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のイメージングプレート(IPs)に使用されていた不透明な蓄積型蛍光体に代わり、透明セラミックスを用いることで高感度化および高空間分解能化に貢献した。さらにIPsが透明であるため、共焦点顕微鏡等の読み出し装置を用いることで量子ビームの飛跡等が取得可能であるなどIPsの用途拡大に繋がる可能性を示した。また様々な透明セラミックスの開発にも成功したことで材料工学的にも新たな知見になると思われる。

研究成果の概要（英文）：We tried to synthesize mixed anion transparent ceramics such as Cs(Cl,Br) and BaFBr as new candidate materials for storage phosphors used in imaging plates (IPs). They showed the strong optically stimulated luminescence and high spatial resolutions. Therefore, the mixed halide translucent ceramics have a promising potential for next generation IPs.

研究分野：材料工学

キーワード：透明セラミックス 光刺激蛍光体 蛍光体 シンチレータ 放射線検出

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イメージングプレート (IPs) は蓄積型蛍光材料を用いた放射線二次元撮像検出器であり、X 線撮影や非破壊検査などで活用されている。一方で現状の市販 IPs に用いられている Eu 添加 BaFBr や Eu 添加 CsBr では、フェーディングが大きく約 20–30%/hr の情報が消失するため (P. Leblans, et al., Materials, 4, 1024 2011)、応用が X 線照射直後に読み出すことが想定される歯科用やマンモグラフィー用の X 線撮影や工業用の非破壊検査に限られている。したがって現状と同程度の発光強度を維持しつつ、フェーディング特性が改善できれば、宇宙線による大型構造物の非破壊検査、自然放射能を利用した非破壊検査、重荷電粒子の飛跡検出といった新たな応用先を開拓することが可能になることから、高感度かつ良好なフェーディング特性の IPs 用蓄積型蛍光材料の開発が期待されている。これまで IPs の材料形態には不透明なセラミックス (粉末) が用いられおり、X 線吸収効率が高い重元素で構成された材料が重点的に研究されてきた。2010 年代以降になると、セラミックスの作製技術が向上し、いくつかの材料において透明セラミックスの OSL 特性が調査されるようになった。材料形態に透明セラミックスを用いることにより、検出部を厚くし X 線吸収効率を上げることで感度の向上が可能である。また従来の撮像型デバイスにおいては、一般的に厚みが増すにつれデバイス特性の空間分解能が低下すると考えられてきたが、材料の屈折率に合わせた信号読み出し法を用いることで、空間分解能が向上する結果が得られている。そのため透明セラミックを用いた IPs はフェーディング、信号強度、撮像検出器としての空間分解能のすべてにおいて市販材を超える可能性が高い。

2. 研究の目的

IPs を高性能化することにより新たな応用先を開拓すべく、フェーディングが低いかつ検出感度が市販材と同程度以上の IPs 用蓄積型蛍光材料の開発を目的とし、アルカリハライド透明セラミックスを中心に系統的な作製および特性評価を行う。これまでアルカリハライドは蓄積型蛍光を示す材料がいくつか報告されており、特に微量の Eu を添加した KBr の不透明セラミックスは低い X 線吸収効率のため感度が不十分であるが、フェーディングは 1%/hr と良好な特性を示すことが報告されている (Y. Douguchi, et al., Radiat. Prot. Dosimetry, 84, 143 1999)。そのため本研究ではアルカリハライドの中でも特に臭化物に焦点を絞り、Eu 添加(Li, Na, K, Rb, Cs)Br 透明セラミックスを開発し、それらの光学および OSL 特性を系統的に評価することで、材料のポテンシャルを見極める。その後、異なる発光中心を添加することや塩・臭・ヨウ素を添加することによる複合アニオン化に伴うバンドギャップエンジニアリングや異種元素の微量添加を行うことで、低フェーディングかつ高検出効率の蓄積型蛍光材料を見出す。

3. 研究の方法

本研究では試料作製、光学および OSL 特性評価を行い、各工程の結果をフィードバックしながら繰り返し行うことで目標を達成する。透明セラミックスの作製は放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用いる。SPS 装置は直流パルス電流加熱による短時間焼結が可能である。また従来の作製方法とは異なり、出発原料の湿式による粉末調整が必須でないため、潮解性を有することが多いハロゲン化物原料を用いた合成も可能である。焼結温度・時間、昇温・降温速度、圧力などのパラメータを模索し、最適な焼結条件を決定する。得られた試料に対して走査電子顕微鏡 (SEM) により粒径の均一性や空孔サイズなどを評価し、その結果を焼結条件にフィードバックすることで高い透光性を得られる条件を確立する。光学特性として、透過率スペクトル、フォトルミネッセンス励起・蛍光スペクトルなどの光学特性を評価することで、試料中の発光中心の価数を調査する。OSL 特性評価として X 線を 1 Gy 照射した後の OSL スペクトルおよび刺激スペクトルを測定し、発光波長の確認を行う。その後、様々な線量およびエネルギーの X 線を照射後の OSL 強度を測定することで線量応答特性を評価する。またフェーディング特性として X 線を 1 Gy 照射した後、暗室かつ一定の温度を保った環境で一定の時間保持した際の OSL 強度を測定することによりフェーディング特性を評価する。さらに高感度かつ良好なフェーディング特性を示した試料に対しては、CCD カメラなどを用いて X 線画像を取得し空間分解能を調査する。

4. 研究成果

本研究を通じてアルカリハライドを中心に様々な透明セラミックスの開発および OSL 特性評価を行った。発光中心についても Ce や Pr などの希土類を中心に添加し合成したが、Eu を添加したものが高い OSL 特性を示す傾向にあった。図 1 に Eu を添加したアルカリハライドの一例を示す。合成した試料は高い透光性を示しており、黄色の着色は Eu^{2+} の 4f-5d 遷移に由来する吸収

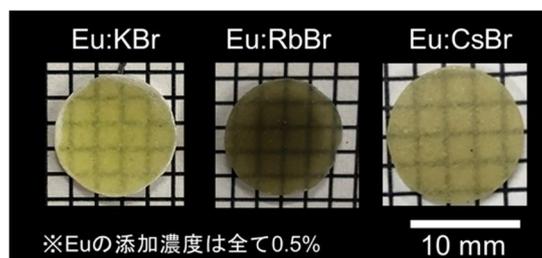


図 1 合成した試料の外観。

帯である。

図2にX線照射後におけるOSLスペクトルおよび刺激スペクトルを示す。全ての試料において、400-500 nm付近にEu²⁺の5d-4f遷移に由来する発光が観測された。これらの発光ピークは、汎用のOSL読み取り装置に搭載されている光電子増倍管(PMT)の分光感度曲線に適合していることから、高い感度を有することが期待される。刺激スペクトルについてはカチオンの違いにより、ピーク位置が異なった。これはX線照射により生成されるF中心の種類の違いに起因する。一般的に発光波長と刺激波長の差が大きいほどOSL読み出しが容易であり、HeNeレーザーを用いる場合には632.8 nm付近に刺激ピークがあることが望ましい。

合成した中でも強いOSL強度を示した試料に対して複合アニオン化を行った。その中でもEu添加CsBrの結果を図3に示す。CsClやCsIの添加により複合アニオン化に成功し、OSL刺激スペクトルの制御に成功したが、OSL強度については大きな発光強度の改善は確認できなかった。一方でバリウムフルオロハライドについては、複合アニオン化や発光中心の最適化により、市販のIPsと比較して高いOSL強度および量子収率を示した。さらにテストチャートのX線画像を取得することで空間分解能を評価したところ、図4に示すように開発した透明セラミックは市販のIPsより高い空間分解能を示した。ここで示す空間分解能は、簡易的にセットアップしたOSL読み取り装置を利用しているため、これらを最適化することにより、より高解像度のX線画像が取得可能になると予想される。一方でフェーディング特性については更なる改善の余地が残るものの感度および刺激スペクトルの制御、空間分解能について、大幅な性能改善に成功した。本結果は透明セラミックスがIPsとして有用であることを示唆する。以上のように本研究期間内にて、様々な透明セラミックスの系統的な合成に成功し、複合アニオン化の影響を明らかにした。また発光中心の種類および濃度についても最適化を図り、IPs材料としてのポテンシャルを評価した。今回透明セラミック化に成功した試料の中には、OSLだけでなく強いシンチレーションを示すものも確認できたため、今後シンチレータとして利用可能であることを示した。

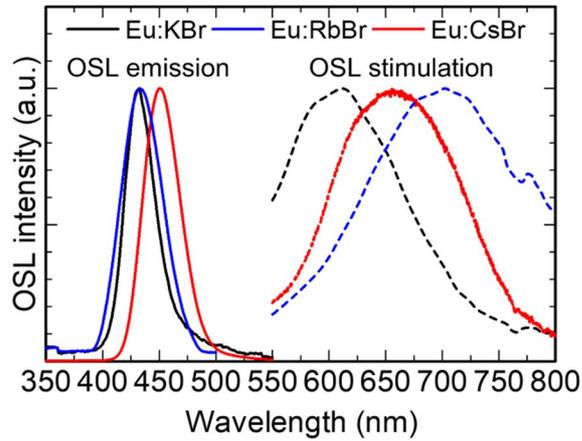


図2 X線照射後におけるOSLスペクトルおよび刺激スペクトル。

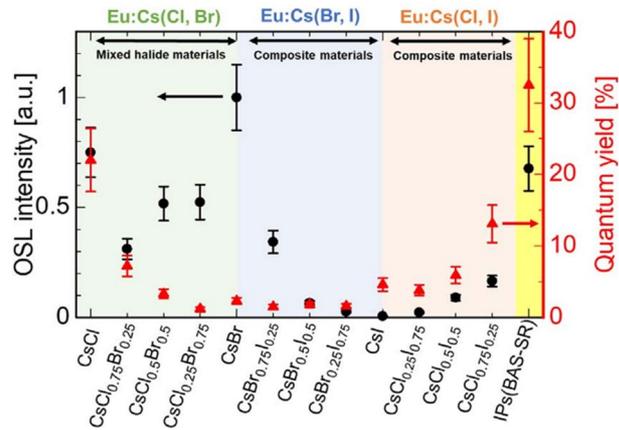


図3 複合アニオン化によるOSL強度と量子収率。

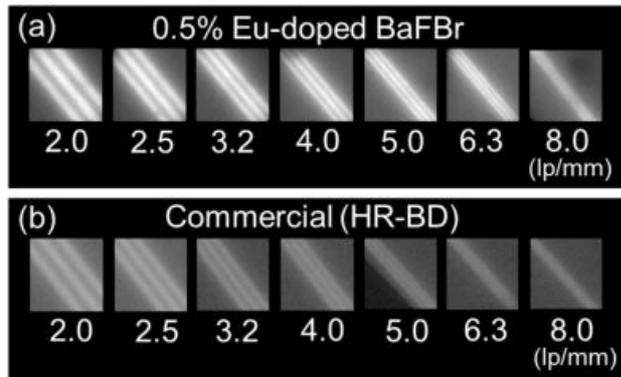


図4 Eu添加BaFBr透明セラミックおよびIPを用いたテストチャートのX線画像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kimura Hiromi, Kato Takumi, Fujiwara Takeshi, Tanaka Masahito, Nakauchi Daisuke, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 62
2. 論文標題 Development of mixed halide translucent ceramics for imaging plates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 010504 ~ 010504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac916c	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Kimura Hiromi, Fujiwara Takeshi, Tanaka Masahito, Kato Takumi, Nakauchi Daisuke, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 35
2. 論文標題 Radiation-induced Luminescence Properties of Ce-doped ZnBr ₂ -based Glasses	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 513 ~ 513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM4146	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Kimura Hiromi, Kato Takumi, Fujiwara Takeshi, Tanaka Masahito, Okada Go, Nakauchi Daisuke, Kawaguchi Noriaki, Yanagida Takayuki	4. 巻 49
2. 論文標題 Optical and photostimulated luminescence properties of Eu:BaFBr translucent ceramics synthesized by SPS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 15315 ~ 15319
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2023.01.115	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木村大海、竹淵優馬、藤原健、田中真人、加藤匠、中内大介、河口範明、柳田健之
2. 発表標題 Ti添加アルカリハライド透明セラミックスの合成および特性評価
3. 学会等名 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第9回研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木村大海, 竹淵優馬, 加藤匠, 藤原健, 田中真人, 中内大介, 河 口範明, 柳田健之,
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法により作製したKBr:Eu 透明セラミックスの輝尽性蛍光特性
3. 学会等名 セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村大海, 竹淵優馬, 藤原健, 田中真人, 加藤匠, 中内大介, 河口範明, 柳田健之
2. 発表標題 Eu添加KBr透光性セラミックスの光刺激蛍光特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Kimura, Y. Takebuchi, T. Fujiwara, M. Tanaka, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida
2. 発表標題 Development of Translucent Ceramics for X-ray Imaging Applications
3. 学会等名 The 29th International Display Workshops (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村大海, 藤原健, 田中真人, 竹淵優馬, 加藤匠, 中内大介, 河口範明, 柳田健之
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法により作製したKCl:Tl 透明セラミックスの光学および放射線誘起蛍光特性
3. 学会等名 セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木村大海, 竹淵優馬, 藤原健, 田中真人, 加藤匠, 中内大介, 河口範明, 柳田健之
2. 発表標題 Ti添加KCl透光性セラミックスの輝尽性蛍光特性
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木村大海, 岩佐祐希, 荻野拓, 北川裕貴, 藤原健, 田中真人, 加藤匠, 柳田健之
2. 発表標題 Ag添加ZnS透光性セラミックスのシンチレーション特性
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------