

放射線検出のための結晶化ガラス材料

秋田大学 理工学研究科

河野 直樹

Glass-ceramics for radiation measurements

Naoki Kawano

Graduate school of Engineering Science, Akita University

1. はじめに

放射線（X線，ガンマ線，中性子線，荷電粒子線等）の計測は，医療機器や資源探索，高エネルギー物理学実験など様々な用途で行われている。放射線を計測する方法の一つとして，蛍光体と光電変換素子（光電子増倍管，Si半導体等）を組み合わせた方法がある。光電変換素子だけで高エネルギーX線，ガンマ線，中性子線を直接検出することは困難であるが，図1に示す通り，蛍光体を用いることで，高エネルギーの当該放射線を低エネルギーの光子に変換すれば，当該放射線を高効率に検出することが可能となる。蛍光体に求められる要素は，高い発光量，短い寿命，大容量化の容易さ，高い密度，高い放射線耐性など用途によって様々である

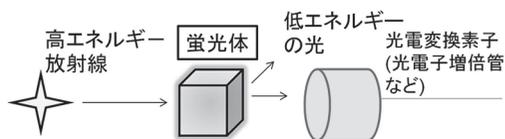


図1 蛍光体と光電変換素子を用いた放射線計測

^{1,2)}。現在，すべての要素を兼ね備えた蛍光体が存在しないため，用途に応じて蛍光体を使い分けている。これまでに開発された蛍光体は，単結晶，ガラス，プラスチック，液体など様々である^{1,2)}。近年，ガラスや結晶化ガラスに着目した放射線計測用蛍光体開発が活発に行われている。今回，放射線計測用蛍光体の基礎に加えて，近年の結晶化ガラスの研究動向について紹介する。

2. 放射線励起時における発光機構と各蛍光体の特徴

これまでの放射線計測用蛍光体の研究対象は，主に単結晶である。その理由を，放射線励起時の発光機構を踏まえながら説明する^{3,4)}。図2に，X線やガンマ線励起時における無機蛍光

〒 010-8502

秋田県秋田市手形学園町1番1号

TEL 018-889-2417

E-mail: n-kawano@gipc.akita-u.ac.jp

体の発光機構の模式図を示す。無機蛍光体に X 線やガンマ線が入射した場合、入射放射線のエネルギーにほぼ等しいエネルギーを持つ一次電子が形成する。その後、一次電子が周囲の電子にエネルギーを付与することで、多数の励起電子（二次電子）が形成される。その後、伝導帯の下部まで緩和した電子が蛍光体中の発光中心に移動する。最終的に、発光中心において電子と正孔が再結合することで、低エネルギーの光子が生じる。発光中心としては、希土類元素イオン (Ce³⁺, Eu²⁺ 等) や遷移金属イオン (Mn²⁺ 等) 等が挙げられる。これまでの研究から、放射線励起時の発光量 (LI) は以下のモデルで示されている^{3,4)}。

$$LI \propto \frac{E_r}{\beta E_g} \times S \times QY$$

ここで、 E_r は放射線エネルギー、 β は材料定数 (2-3 程度)、 E_g はバンドギャップ、 S はエネ

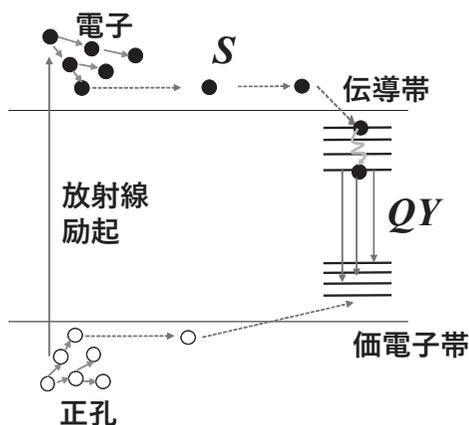


図2 X線やガンマ線励起時における発光機構

ルギー移動効率、 QY は量子収率である。現在、 S に関する理論的知見が確立していないため、理論的な材料設計が困難である。そのため、放射線計測用蛍光体を開発するためには、様々な材料の合成と特性評価が必要となる。

これまでの研究から、単結晶の放射線励起時の発光量は高い傾向にあることが知られている^{1,4)}。理論的に未解明なことが多いが、その理由は、単結晶は長距離秩序構造を有しており、さらに材料中の欠陥が比較的少ないため、高い S 値を示すからだと考えられている。例えば、表 1 に示す通り、NaI:Tl 単結晶では 41000 photons/MeV、YAlO₃:Ce 単結晶では 21000 photons/MeV 程度の高い発光量を実現している^{1,4)}。一方、ガラスの放射線励起時の発光量は低い傾向にある。その理由は、ガラスは長距離秩序構造を有しておらず、非架橋酸素などのキャリア捕獲中心がガラス中に多く存在することで、 S の値が低い傾向になるからだと考えられている⁵⁾。発光量が低い傾向にあるが、⁶Li 添加ケイ酸塩ガラス (GS20) が中性子検出用蛍光体として実用化されており、Ce³⁺ の 5d-4f 遷移に由来する 4000 photons/MeV 程度の発光量を示すことが知られている²⁾。ガラスは、大容量化の容易さや、組成選択の高い自由度、安価など単結晶とは異なる産業的利点を有している。そのため、ガラスの発光量を改善することで、中性子検出用途だけでなく、X 線やガンマ線計測用など新規な用途での実用化が期待される。

表 1 放射線計測用蛍光体材料の一例。

	Tl 添加 NaI 単結晶	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ 単結晶	Ce 添加 Gd ₂ SiO ₅ 単結晶	Ce 添加 YAlO ₃ 単結晶	⁶ Li 及び Ce 添加 ケイ酸塩ガラス
発光波長 (nm)	410	480	440	350	400
発光量 (photons/MeV)	41000	9000	9000	21000	4000
寿命 (ns)	230	300	60	30	75
密度 (g/cm ³)	3.7	7.1	6.7	5.5	2.5-2.7

3. 結晶化ガラスを対象とした蛍光体開発

近年、結晶化ガラスに着目した放射線計測用蛍光体開発が行われている。結晶化ガラスは、ガラスの熱処理により、核生成、結晶化の過程を経て、ガラス内部に結晶を析出させた物質である。理論的に未解明なところが多いが、ガラスに結晶を析出させることで、放射線励起時の発光量が増加した研究例が複数報告されている。

初めに、発光中心イオン（希土類元素イオン等）が添加されていないガラスの研究例を紹介する⁶⁻⁸⁾。ゲルマニウム酸塩ガラスやケイ酸塩ガラスに対して熱処理を通じて結晶を析出させることで、発光量が向上した研究が報告されている⁶⁻⁸⁾。例えば、 $30\text{BaO}-(70-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2$ ($x = 50, 55, 60$) ガラスでは、熱処理を通じて新たに $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 結晶が析出する⁶⁾。当該結晶が新たな発光中心となることで、X線励起時の発光量増加が実現した。同様の理由で、 $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ や、 $33.3\text{BaO}-16.7\text{TiO}_2-50\text{SiO}_2$ 、 $30\text{BaO}-15\text{TiO}_2-55\text{SiO}_2$ においても、 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶が析出することで、X線励起時の発光量が増加した⁷⁾。

さらに、発光中心イオンを添加したガラスにおいても、結晶の析出により発光量が向上した研究が報告されている⁹⁻¹¹⁾。例えば、発光中心イオンとして Tb^{3+} イオンを添加した $42\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3-22\text{BaF}_2-9\text{NaF}-3\text{CaF}_2-3\text{Gd}_2\text{O}_3-9\text{GdF}_3-7\text{TbF}_3$ ガラスでは、熱処理により $\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ 結晶が析出することで、X線励起時の発光量が増加した ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ に対する相対発光量 $145\% \rightarrow 192\%$)⁹⁾。発光量増加の理由は、低格子振動エネルギーを有する $\text{Ba}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ 結晶の析出により、 Tb^{3+} の無輻射遷移確率が減少した生じた結果、量子収率が改善した ($52\% \rightarrow 62\%$) ことだと考察されている。さらに、 $58\text{GeO}_2-8\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-10\text{LiF}-(14-x)\text{LaF}_3-x\text{EuF}_3$ ($x = 0.1, 1, 2, 3, 4, 5$) ガラスにおいても、 LaF_3 結晶の析出により X線励起時の発光量が増加した ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ に対する相対発

光量 $12\% \rightarrow 20\%$)。当該ガラスでも、低格子振動エネルギーを有する LaF_3 結晶の析出により、 Eu^{3+} の無輻射遷移確率が減少した結果、発光量が増加したと考察されている¹⁰⁾。

加えて、筆者は $80\text{TeO}_2-10\text{BaO}-10\text{Eu}_2\text{O}_3$ において、結晶形成による発光量増加を実現した¹¹⁾。図3に $80\text{TeO}_2-10\text{BaO}-10\text{Eu}_2\text{O}_3$ のガラス及び結晶化ガラスの外観、図4に X線励起時の発光スペクトルを示す。図4に示す通り、 Eu^{3+} の $4f-4f$ 遷移由来の発光が、ガラス及び結晶化ガラスにおいて観測された。当該ガラスの熱処理を通じて、 $\text{Eu}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ 結晶相が析出した結果、量子収率が減少 ($73\% \rightarrow 55\%$) する一方、図4に示す通り X線励起時の発光量が増加することがわかった ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ に対する相対発光量 $5\% \rightarrow 10\%$)。 $\text{Eu}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ 結晶析出により上述のモデルで示したバンドギャップや材料定数の劇的な変化は生じないと予想されるため、結晶の析出によりエネルギー移動効率 S が改善した可

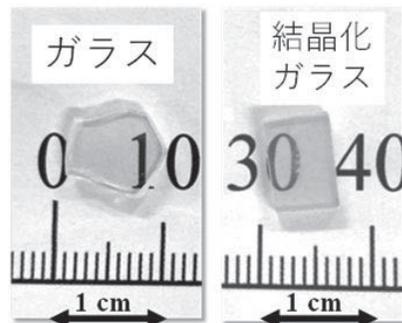


図3 80TeO₂-10BaO-10Eu₂O₃ ガラス及び結晶化ガラスの外観。

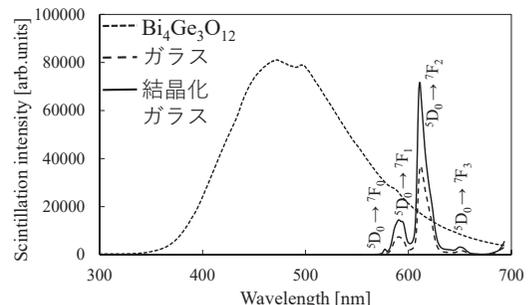


図4 X線励起時の80TeO₂-10BaO-10Eu₂O₃ ガラス及び結晶化ガラスの発光スペクトル。

能性が示唆された。以上のように、結晶の析出により、量子収率の改善だけでなく、エネルギー移動効率の改善が期待できることがわかった。

4. おわりに

今回、放射線計測用蛍光体の基礎、及び結晶化ガラスに関する最近の研究動向を紹介した。上述の通り、ガラスに結晶を析出させることで、放射線励起時の発光量が増加する結果がこれまでの研究で報告された。発光量向上メカニズムに関して、理論的に未解明なところが多いため、今後のさらなる基礎研究が期待される。さらに、ガラスの組成や析出する結晶組成の最適化を行うことで、より高性能な結晶化ガラスの開発が期待される。

参考文献

- 1) T. Yanagida, Proc. Jpn. Acad., Ser. B 94 (2018) 75-97.
- 2) C.W.E. van Eijk, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 460 (2011) 1-14.
- 3) P.A. Rodnyi, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Phys. Status Solidi C 187 (1995) 15.
- 4) M.J. Weber, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 527 (2004) 9-14.
- 5) M. Bliss, R. A. Craig, P. L. Reeder, Nucl. Instrum. Methods Res. Sect. A 342 (1994) 357-363.
- 6) T. Yanagida, H. Masai, G. Okada, N. Kawano, N. Kawaguchi, J. Non-Cryst. Solids, 501 (2018) 106-110.
- 7) H. Masai, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, J. Non-Cryst. Solids, 501 (2018) 131-135.
- 8) T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, H. Masai, T. Yanagida, J. Non-Cryst. Solids, 501 (2018) 116-120.
- 9) S. Chen, W. Zhang, L. Teng, J. Chen, X. Sun, H. Guo, X. Gao, J. Euro. Ceram. Soc. 41 (2021) 6722-6728.
- 10) J. Zhao, L. Huang, S. Zhao, S. Xu, Opt. Mater. Express 9 (2019) 576-584.
- 11) R. Nakamori, N. Kawano, D. Nakauchi, T. Kato, D. Shiratori, H. Fukushima, Y. Takebuchi, K. Shinozaki, T. Yanagida, Ceram. Int. 49(2023) 15884-15890.