

■中性子イメージング用 SrBPO₅:Eu²⁺ 輝尽性蛍光体

パルス中性子イメージング研究グループ ■坂佐井 馨, 片桐 政樹■

SrBPO₅:Eu²⁺ photostimulable phosphor for neutron imaging

Kaoru SAKASAI and Masaki KATAGIRI
Research Group for Pulsed-neutron Imaging

A photostimulable phosphor SrBPO₅:Eu²⁺ has been investigated for two-dimensional neutron imaging. The authors found that this phosphor itself shows photostimulated luminescence (PSL) by illumination of 633 nm laser light after neutron irradiation without adding any neutron sensitive materials such as Gd. The PSL intensity per neutron flux was proportional to $E^{-0.5}$, where E is neutron energy. The neutron sensitivity was increased by using enriched boron instead of natural one. The S_γ/S_n ratio of this phosphor using enriched boron was better than that of a commercially available neutron imaging plate, where S_γ and S_n are gamma and neutron sensitivities, respectively.

1. はじめに

放射線計測学では、測定する放射線（X線、ガンマ線、中性子等）と検出器の材料との相互作用を通じてその放射線の量を測定する。例えば、固体を利用する場合、放射線が固体に入射することにより、固体にエネルギーが付与され、固体原子の励起あるいは電離が引き起こされる。これらの励起又は電離原子は、放射線入射後直ちに緩和し元の状態に戻るものもあれば、準安定状態あるいは永続的に残るものもある。後者の場合、その固体にある特定の波長の光で刺激すると光を放出して元の状態に緩和するものがあり、その光の量が照射線量に比例することからこの現象は放射線量測定に利用可能である。この発光を輝尽性蛍光 (Photostimulated luminescence: PSL)、輝尽性蛍光を示す固体を輝尽性蛍光体 (Photostimulable phosphor) と呼ぶ。

さて、輝尽性蛍光体をフィルム状に成型したイメージングプレート (IP) は、当初医療用画像取得のための2

次元X線検出器として導入されたものであるが^{1)~3)}、数年前に中性子検出用中性子イメージングプレート (NIP) が当センターの新村グループにより開発された⁴⁾。NIPは中性子粉末回折実験やたんぱく質構造解析、中性子単結晶散乱実験、中性子ラジオグラフィーに非常に有効であり、多くの成果が得られている。しかし、NIPを中性子およびガンマ線の混在場で使用する場合には問題が生ずる。すなわち、NIPはもともとX線・ガンマ線に有感な輝尽性蛍光体 (BaFBr:Eu²⁺) に中性子有感物質として Gd₂O₃ を混合したものであるため、中性子とガンマ線が混在する場で使用すると、両方の信号の和が出力として得られ、しかもその弁別は原理的に不可能である。中性子検出器として使用するためには、この高いガンマ線感度を低減する必要がある。

そこで、我々は、活性化物質として IP と同じ Eu²⁺ を用いた SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体⁵⁾ に注目した。X線及び紫外線照射に対して、この蛍光体は Eu²⁺ の遷移に起因する390nmの輝尽性蛍光を発生し、BaFBr:Eu²⁺ と比較して小さな密度を有する。このことは、ガンマ線感度を

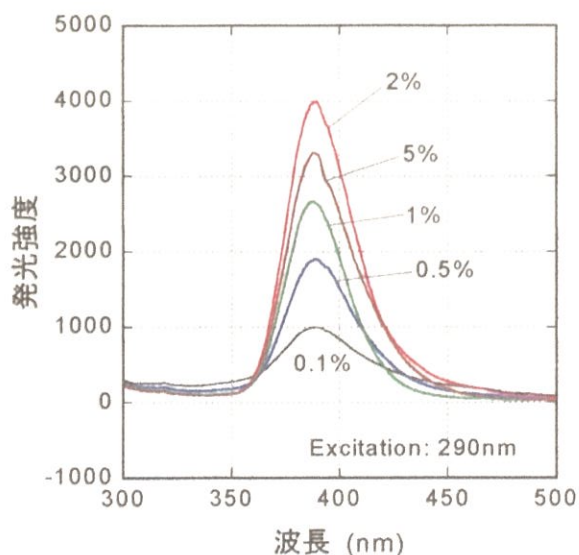


図1 SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体の発光スペクトル。Eu の濃度の最高値は 2～5% の間に存在する。

低減するには非常に好都合である。さらに、本蛍光体は、母体にホウ素を含み中性子に有感である可能性がある。天然ホウ素中に約20%程度含まれる¹⁰B原子は中性子検出を行う際には極めて魅力ある物質で、通常の中性子検出器材料として広く使用されている。その理由は¹⁰B (n, α) ⁷Li 反応の断面積が大きく、高エネルギー二次荷電粒子が生成されるからである。また、¹⁰B (n, α) ⁷Li の反応断面積は極めて広い中性子エネルギー範囲で単純な 1/v 則に従うことも知られている。将来 IP を TOF (Time of flight: 飛行時間法) に応用することを考慮すると、¹⁰B (n, α) ⁷Li を利用した輝尽性蛍光体は、それが開発できれば、非常に有効である。本稿では、本グループで得られた SrBPO₅:Eu²⁺ の中性子に対する輝尽性蛍光応答特性を中心に紹介する⁶⁾。

2. 発光特性

活性化物質である Eu²⁺ の濃度を 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%, 2% 及び 5% (mol %) にした場合の 290nm の紫外線による SrBPO₅:Eu²⁺ の発光スペクトルを図 1 に示す。390nm 付近に Eu²⁺ の 5d-4f 遷移であるやや幅広いピークが認められる。また、この発光の寿命は約 0.67 μs であった⁷⁾。これと同じ条件で市販の IP の発光寿命を測定すると、約 0.80 μs であり、文献値と一致⁸⁾する。即発発光に対する Eu 濃度の最適値は Karthikeyani ら⁵⁾ の測定では 1% であったが、我々の実験では、それより幾分高めめの 2% と 5% の間に存在することがわかった。

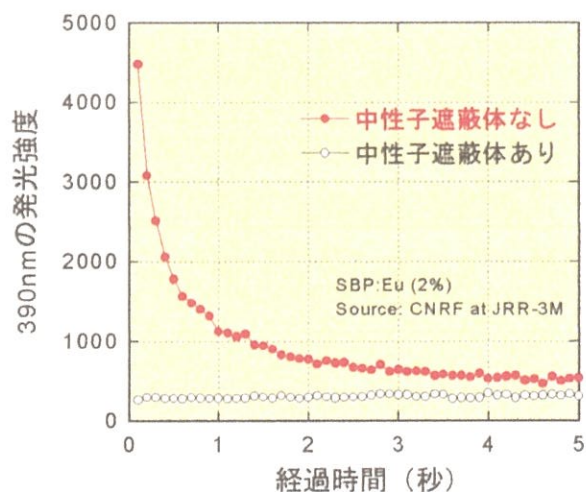


図2 中性子照射後の SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体の輝尽性蛍光特性。赤丸が中性子遮蔽体がない場合、白丸が中性子遮蔽体がある場合である。

3. 中性子照射による輝尽性蛍光特性

SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体が中性子照射に対して輝尽性蛍光応答を示すことを確認するため、SrBPO₅:Eu²⁺ (2%) 蛍光体を日本原子力研究所 JRR-3M の冷中性子ビームポート (CNRF: Cold Neutron Radiography Facility) で中性子照射を行った。SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体に中性子を照射後、He-Ne レーザー光 (633nm) をあてて、放出される 390nm の輝尽性蛍光の強度を測定した結果を図 2 に示す。レーザー強度が一定の場合、輝尽性蛍光強度は残存する放射線量の情報 (具体的には残存する電子・正孔対の数) にほぼ比例するので、単位時間あたりの輝尽性蛍光強度は最初に非常に大きな発光があり、その後は指数関数的に減少していく (図中の赤丸)。レーザーをあてても輝尽性蛍光を発しなくなったときにすべての放射線情報を読み出したことになり、蛍光体に照射された中性子の量は輝尽性蛍光強度の積分値に対応する。一方、中性子遮蔽体を本蛍光体の前面において中性子を遮蔽したときは、全く輝尽性蛍光応答を示さない (図中の白丸) ことがわかる。このように、SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体は市販の NIP のように中性子有感物質を混合しなくても、母体にホウ素を含んでいるため、中性子照射に対して輝尽性蛍光応答を示すことがわかる。

さて、SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体が中性子照射に対して輝尽性応答を示すことがわかったので、輝尽性蛍光出力を増大させるため SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体母体中の天然ホウ素を¹⁰B ホウ素に濃縮することを試み、SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体の中性子照射による輝尽性蛍光応答の入射中性子エネルギー依存性を調べた。照射施設は日本原子力研

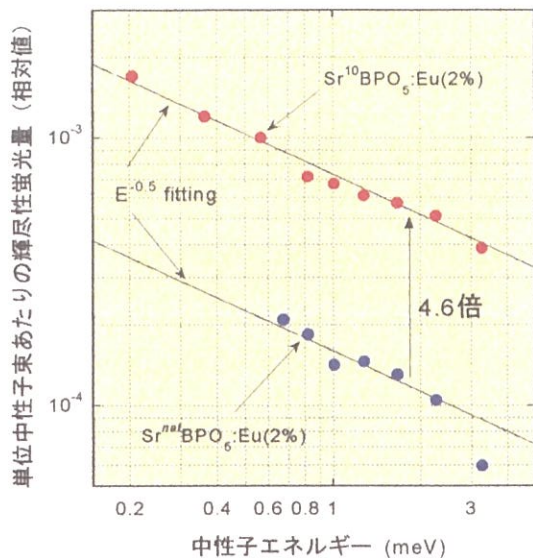


図3 中性子エネルギーを変えたときの単位中性子照射量あたりの $\text{Sr}^{nat}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体と $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝尽性蛍光総量。

究所 JRR-3 M の小角中性子散乱装置(SANS-J)である。その実験結果を図3に示す。図の縦軸は単位中性子照射量あたりの輝尽性発光量(相対値)である。図からわかるように、天然ホウ素を用いた $\text{Sr}^{nat}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ の単位中性子照射量あたりの輝尽性発光量(図中の下側のグラフ)は中性子エネルギーの -0.5 乗に比例しているものと考えられるが、中性子エネルギーの低い領域では中性子束が低くてデータを取得するのが困難であったが、一方、濃縮ホウ素を使用した $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ (図の上側のグラフ)は輝尽性蛍光出力が増大し、単位中性子照射量あたりの輝尽性発光量は、中性子エネルギーが 0.2meV から 3.27meV (中性子波長が 0.5nm から 2.0nm)の範囲で中性子エネルギーの -0.5 乗に比例することが確認された。さらに、 $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ の信号の増大量は約 4.6 倍であり、これは ^{10}B の濃縮比(濃縮度 96% 、天然の存在比 20% 、濃縮比 $=96\%/20\%=4.8$)にほぼ一致する。このことは、濃縮ホウ素を使用した $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体が中性子照射に対して確かに輝尽性蛍光を示すと共に、その出力が $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応によるものであることの確実な証拠である。なぜなら、本実験のエネルギー範囲では、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応の反応断面積は正確に中性子エネルギーの -0.5 乗に比例する(いわゆる $1/v$ 則)からである。

図4は、Euの濃度を変えたときの、中性子照射時間に対する $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝尽性蛍光総量を示す。各濃度において、中性子照射時間と輝尽性蛍光総量は良い比例関係にあり、照射線量が測定可能であることを示している。なお、この直線の傾きが各濃度の

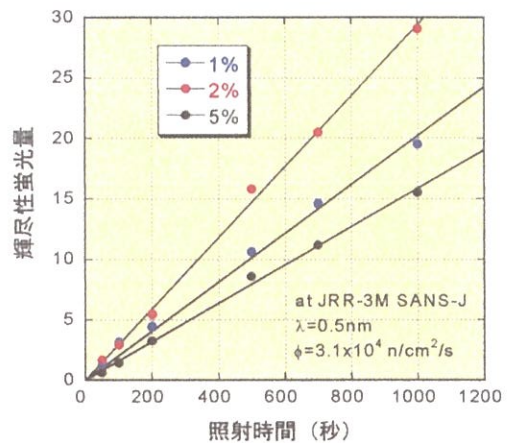


図4 Euの濃度を変えたときの、中性子照射時間に対する $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝尽性蛍光総量。

表1 $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ (2%) 蛍光体と市販の中性子イメージングプレートの中性子感度及びガンマ線感度

	$\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体 (2%)	BAS-ND 蛍光体
中性子感度 (S_n)	1.66×10^{-2}	1.24
ガンマ線感度 (S_γ)	3.47×10^{-5}	2.19×10^{-2}
S_γ/S_n	2.09×10^{-3}	1.77×10^{-2}

$\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の中性子感度に相当する。

また、本 $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は市販のNIPに比較して、密度が低いため、ガンマ線感度はより低いことが予想される。このため、ガンマ線源として、 ^{137}Cs (662keV)を用い、中性子感度及びガンマ線感度を測定した。また、比較のため、同じ条件で市販のNIP(富士フイルム製、BAS-ND)の中性子感度及びガンマ線感度を測定した。その結果を表1に示す。 $\text{SrBPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ (2%) 蛍光体の中性子感度は市販のBAS-NDに比べて2桁低い、そのガンマ線感度はさらに3桁低いことがわかる。これは $\text{SrBPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は比較的軽元素から構成され、密度が低いことが原因と考えられる。 $\text{SrBPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の中性子感度はBAS-NDに比較して小さいものの、ガンマ線感度/中性子感度を比較すると、BAS-NDより1桁優れている(1桁低い)ことがわかる。すなわち、 $\text{Sr}^{10}\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の方がBAS-NDよりガンマ線の影響をより低減できるものと考えられる。

4. まとめと今後の展開

ホウ素を母体を含んだ軽元素からなる $\text{SrBPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を作製し、輝尽性蛍光特性について紹介した。市販のNIPに比較すると、中性子感度は小さいものの、

表2 BaFBr:Eu と SrBPO₅:Eu の特性の比較

	BaFBr:Eu	SrBPO ₅ :Eu
結晶構造	正方晶系	六方晶系
安定性	吸湿性あり	吸湿性なし
X線吸収端	Ba-K α (37.4keV)	Sr-K α (16.1keV)
密度 (g/cm ³)	5.18	3.19
発光ピーク	390nm	390nm
中性子検出方法	添加した Gd ₂ O ₃ の Gd と中性子の核反応	母体中のホウ素と中性子の核反応
中性子検出に使用する核反応	^{155or157} Gd+n → ^{156or158} Gd* → ^{156or158} Gd +内部転換電子 + γ -ray	¹⁰ B+n → ⁷ Li+ α +2.79MeV ⁷ Li*+ α +2.31MeV ⁷ Li*→Li+hv (=482keV)

ガンマ線感度と中性子感度の比は本蛍光体の方が1桁優れていることがわかった。従って、SrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体は、ガンマ線が混在する中性子場での新しいNIPになる可能性を秘めた蛍光体であると言える。本蛍光体を中性子検出に応用する場合、市販のNIPと決定的に異なるのは、市販のNIPが元来X線検出用であったBaFBr 蛍光体に中性子有感物質であるGd₂O₃を添加することにより中性子検出を行うのに対し、本蛍光体はその母体に含まれるホウ素と中性子の核反応を利用することである。このことを含め、蛍光体としての特性を、市販のIPの蛍光体(BaFBr:Eu)と比較したものを表2に示す。なお、本文中では触れることができなかったが、母体中のホウ素との核反応によって照射線量の情報となる電子・正孔対が生成され、レーザー照射により輝尽性蛍光が生ずることは、検出器としての重要な項目である量子検出効率に深く関わってくる⁹⁾。というのは、このような積分型検出器では量子検出効率は出力の(相対)分散によって大きく左右されるからである。Gd₂O₃を添加したNIPでは、Gdと中性子によるエネルギーが、BaFBr 蛍光体に付与されることで電子・正孔対が生成されるのであるが、NIPはGd₂O₃、BaFBr 蛍光体及び有機バインダーから構成されるの

で、BaFBr 蛍光体に付与されるエネルギーは確率的に分散が大きくなってしまふ。従って、NIPの量子検出効率は40%程度が限界である。一方、母体のホウ素との反応により中性子検出を行うようなSrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体では、付与エネルギーの分散は比較的lowく、量子検出効率は40%を超えることも可能である。今後は、本蛍光体の低い中性子感度を如何にして増大させるかであるが、これは、電子のトラップ源となる欠陥の導入を含め、製作条件の最適化を図ることで解決することを考えている。実際、我々の最近の実験では、欠陥を導入して製作することにより、これまでの数倍の感度を有するSrBPO₅:Eu²⁺ 蛍光体が得られつつあることを付記しておく。

参考文献

- 1) M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, and K. Kato, *Radiology*, 148 (1983) 833.
- 2) J. Miyahara, Y. Amemiya, and T. Matsushita, *日本物理学会誌*45巻, 398 (1990).
- 3) J. Miyahara, K. Takahashi, Y. Amemiya, N. Kamiya, and Y. Satow, *Nucl. Instr. Meth. A* 246 (1986) 572.
- 4) N. Niimura et al., *Nucl. Instr. Meth. A* 349 (1994) 521.
- 5) A. Karthiekeyani and R. Jagannathan, *J. Lumin.*, 86 (2000) 79.
- 6) K. Sakasai et al., *Appl. Phys. A*, in press.
- 7) Y. Kondo, private communication.
- 8) S. Shionoya and W. M. Yen, *PHOSPHOR HANDBOOK* (CRC Press, New York 1998) 554.
- 9) M. J. Knitel et al., *Nucl. Instr. Meth. A* 449 (2000) 578.

