

高発光量かつ低残光な透明セラミックスシンチレータの開発

奈良先端科学技術大学院大学 加藤 匠

Development of Transparent Ceramic Scintillators with High Light Yield and Low Afterglow

Takumi Kato

Nara Institute of Science and Technology

本研究では、X線CTの性能向上を目指し、高発光量かつ低残光値なシンチレータとしてTl添加NaI透明セラミックスを放電プラズマ焼結 (SPS) 法により作製した。原料粉末の調整方法および焼結条件の最適化によって高い透明性を有するセラミックスの作製に成功した。得られたサンプルのシンチレーション特性を評価した結果、 Tl^{+} の $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 遷移に起因する発光が確認された。残光レベルおよび発光量において、同組成の単結晶と同等の値が透明セラミックスでも得られ、透明セラミックスは単結晶を代替可能であることがわかった。

In this study, Tl-doped NaI transparent ceramics were fabricated by spark plasma sintering (SPS) as high-light-yield and low-afterglow scintillators aimed at improving the performance of X-ray CT. By optimizing the preparation of the starting powders and the sintering conditions, we successfully produced ceramics with high optical transparency. Evaluation of the scintillation properties of the obtained samples confirmed emission originating from the $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ transition of Tl^{+} . The transparent ceramics exhibited afterglow levels and light yield comparable to those of single crystals with the same composition, demonstrating that transparent ceramics can serve as a viable alternative to single crystals.

1. はじめに

X線CTは医療画像診断装置の一種であり、現代医療の画像診断の根幹をなす重要技術である。一方で日本は世界一のX線CT普及国であると共に、世界一の医療被ばく国とも言われており、複数回撮影時のX線CTによる医療被ばくが課題である。X線CTではX線管とシンチレータ・受光素子 (Si半導体検出器: Si-PD など) から構成される検出器が対向する形で配され、患者に多方向から複数回X線を照射し、X線強度分布を測定することにより患者の断層像を得る。

ここでシンチレータとは電離放射線を数万の可視光子に変換する蛍光体であり、変換した可視光子をSi-PDで電子に変換し、放射線を検出する。X線検出用のシンチレータには、X線との相互作用確立を高めるために大きな実効原子番号を持つ化合物が求められる。またX線CTにおいては、解像度の高い断層像を得るために高発光量、短時間で断層像を得るために低残光であることが要求される。従来、X線用シンチレータとして高い発光量 (50,000 photons/MeV) を示すTl:CsI単結晶が利用されてきた。しかしTl:CsI単結晶の残光値は比較的大きい (1,200 ppm) ことから、代替材料として発光量は低い (Tl:CsI単結晶の67%程度) ものの低残光値 (7 ppm) であるPr:Gd₂O₂S (Pr:GOS) セラミックス (透過率は60%未満) のシンチレータが開発され、現行のX線CTにはPr:GOSセラミックスが搭載されている。

本研究では放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用い、高発光量かつ低残光値なシンチレータとして新たにTlを賦活剤として添加したNaIの透明セラミックスを開発した。NaIはCsIと類似の電子物性を示しTl:NaI単結晶は38,000 photons/MeVと高い発光量を有するため、標準的なシンチレータとして γ 線サーベイメーターに利用されている。新規シンチ

レータ材料の開発という点で、これまで透明性が高くシンチレーション光の損失が少ない単結晶に焦点が当てられてきたが、近年、セラミックスの作製技術の向上に伴い、高い透明性を有するセラミックスが得られるようになったため、次世代のシンチレータ材料として透明セラミックスが検討されている。単結晶に比べ透明セラミックスは、歩留まりが良く加工コストが低い、組成の均一性が高い、単結晶では不可能な化学組成を試行することができるなどの利点を有している。透明セラミックスの利点は材料作製の観点のみならず、放射線応答特性についても示されている。実際、一部の酸化物において透明多結晶が同一組成の単結晶よりも 1.5 倍高い発光量を示すことが報告されている。このように透明多結晶の利点は大きいものの、透明多結晶の作製には制約条件が伴い、実際に作製できる化合物は限られているため、報告例は多くなく、Tl 添加 NaI 透明セラミックスも未報告であった。

2. 実験方法

2.1 試料作製

ヨウ化物の透明多結晶の作製には、比較的新しい国産技術である SPS 装置を用いる。SPS 装置の模式図を Fig. 1 に示す。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、粒成長の制御が容易である。また SPS 装置は焼結体に加圧しながら焼結を行えるため緻密化した多結晶が容易に得られる。

Tl 添加 NaI 透明セラミックスサンプルの原料粉末として、Sigma-Aldrich 社の NaI 原料粉末 (99.999%) と Sigma-Aldrich 社の TlI 原料粉末 (99.999%) を使用した。原料粉末は潮解性を有していたため、湿度が 20% 以下のグローブボックス内で秤量し、化学量論比に従って混合した。Tl 添加濃度はそれぞれ、0.05、0.1、0.3、0.5% とした。粉末を混合した後、粉末内部の水分を除去する目的で小型電気炉を用いて 400℃ で 4 時間真空乾燥した。なおこのような焼結前のプロセスも複数回の試行を経て、最適化を行った結果である。真空乾燥した混合粉末を SPS 法により焼結した。焼結温度は、20℃ から 450℃ の目標温度まで 10℃/min の速度で 43 分かけて昇温した。圧力は、目標圧力の 44 MPa まで 43 分かけて昇圧した。目標温度と目標圧力に到達後、焼結状態を 15 分間保持し、その後焼結を終了した。全てのサンプルは表面を粒度が 300–3000 のサンドペーパーを用いて厚さが 1 mm になるように研磨した。

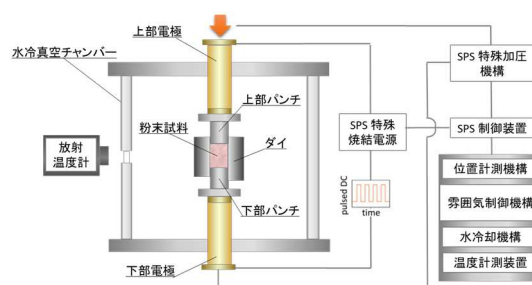


Fig. 1 Schematic diagram of the SPS.

2.2 特性評価

基礎物性として、フォトルミネッセンス (PL)、PL 量子収率、PL 蛍光寿命、透過スペクトルを測定し、作製条件にフィードバックした。PL は主にバンドギャップ内における電子励起・緩和現象の観測を目的とし、これをシンチレーション特性と合わせる事で、母材から発光中心へのエネルギー輸送効率について考察できる。

シンチレータとして必要な主な性能である、放射線照射時の発光波長、発光寿命、発光量、については、次の方法で行った。発光波長は X 線誘起シンチレーションスペクトルにより評価した。X 線源として市販の X 線発生器を用い、サンプルに X 線を照射し、サンプル近傍に設置した光ファイバーにより発光を CCD 分光器に伝送することで波長スペクトルを取得した。蛍光寿命は、浜松ホトニクス製の装置を用いて測定した X 線誘起シンチレーション減衰曲線を一成分の指数関数にフィッティングすることで算出した。本測定装置はパルス X 線励起システムを備え、時間相関単一光子計数 (TCSPC) 法により、減衰曲線を測定している。発光量の評価において、励起源として 662 keV のガンマ

線を放出する ^{137}Cs 密封線源を用いた。サンプルは光電子増倍管の入射窓に光学グリースにより接着し、ガンマ線照射時の光電子増倍管からのパルス信号は、前置増幅器、波形整形増幅器を通して増幅、整形し、マルチチャンネル波高分析器により解析し、波高分布スペクトルを作成した。得られた波高分布スペクトルの光電吸収によるピークのチャンネル値から、相対発光量を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 2 に実際に得られた透明セラミックスサンプルの室内光下および紫外線照射下における外観を示す。写真からも明らかなように、全てのサンプルで透明性が確認できた。Fig. 3 に Tl 添加 NaI 透明セラミックスの透過スペクトルを示す。吸収のない波長域 (400 nm よりも長波長) の透過率は約 70%であった。いずれのサンプルの透過スペクトルにおいて、260 nm 以下の波長域で吸収が観測された。これは、無添加の NaI サンプルでも観測されていることから、NaI のバンドギャップに起因する吸収だと考えられる。また、全サンプルにおいて 300 nm 付近に吸収が観測された。Tl を添加した NaI、CsI、CsBr などのアルカリハライドにおいても同様の吸収が観測されていることから、これは Tl^+ の $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 遷移に起因する吸収であると考えられる [1]。また、0.05%と 0.1% Tl 添加サンプルにおいて 300–450 nm 付近にブロードな吸収が観測された。これは、 Tl_2^{2+} に起因する吸収だと考えられ [2]、Tl 添加濃度の増加に伴い吸収量も増加した。

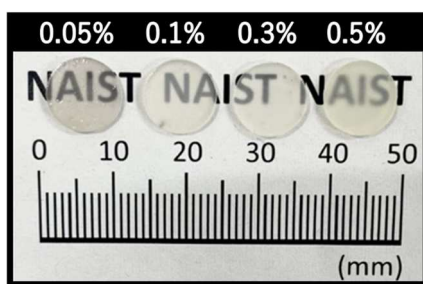


Fig. 2 Sample photograph.

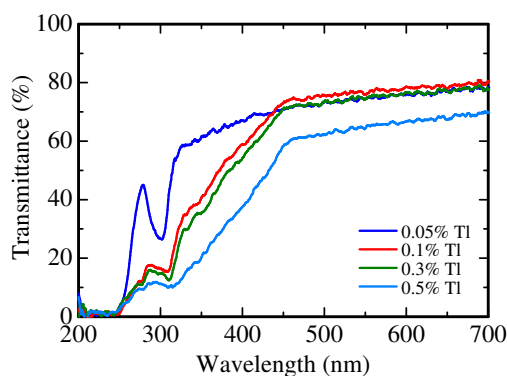


Fig. 3 Transmission spectra of Tl-doped NaI transparent ceramics.

Table 1 に Tl 添加 NaI 透明セラミックスにおける発光波長 420 nm における PL 量子収率を示す。0.05、0.1、0.3、0.5% Tl 添加サンプルの PL 量子収率は、それぞれ 44、48、42、21%であった。Tl 濃度が 0.1%で PL 量子収率は最大となり、0.3%以上の Tl 濃度では低下したが、これは濃度消光によるものと考えられる。

励起波長 280 nm、観測波長 415 nm における PL 減衰曲線をし、減衰時定数を導出した。全てのサンプルの減衰曲線は、一成分の指数関数により近似できた。0.05、0.1、0.3、0.5% Tl 添加サンプルの減衰時定数は、それぞれ 141、150、156、174 ns であり、これらを Table 1 にまとめた。これらの減衰時定数は、先行研究で報告された Tl 添加 NaI 単結晶の Tl^+ の

Table 1 PL quantum yield at an emission wavelength of 420 nm and PL decay time constant of Tl-doped NaI transparent ceramics.

Tl concentration [%]	PL quantum yield [%]	τ_1 [ns]
0.05	44	141
0.1	48	150
0.3	42	156
0.5	21	174

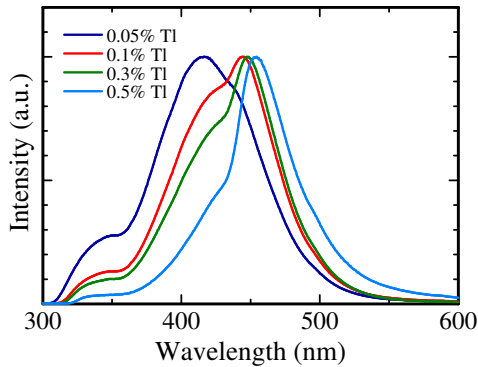


Fig. 4 Scintillation spectra of Tl-doped NaI transparent ceramics under X-ray irradiation.

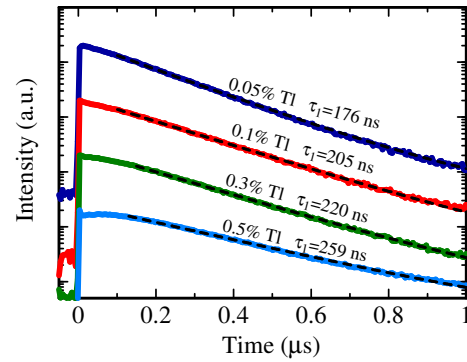


Fig. 5 Scintillation decay curve of Tl-doped NaI transparent ceramics.

$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 遷移に起因する減衰時定数と概ね一致した [3]。

Fig. 4 に Tl 添加 NaI 透明セラミックスの X 線誘起シンチレーションスペクトルを示す。全てのサンプルにおいて、PL スペクトルでも観測された Tl^+ の $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 遷移に起因する発光を確認した [1]。さらに、X 線照射により PL スペクトルで観測された発光に加えて無添加の NaI でも観測された STE に由来する発光を確認した [4]。Tl 添加濃度が高くなるにつれて発光波長が長波長化した。これは、Tl 濃度が高い場合に 420 nm 付近の Tl_2^+ ダイマーによる吸収が強くなったためだと考えられる。

Fig. 5 に Tl 添加 NaI 透明セラミックスの X 線誘起シンチレーション減衰曲線を示す。全てのサンプルの減衰曲線は、一成分の指数関数により近似することができた。これらの減衰時定数は、既報の製品化されている Tl 添加 NaI 単結晶の Tl^+ の $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 遷移に起因する減衰時定数と概ね一致した [5]。シンチレーション減衰曲線の立ち上がり部分に平坦な形状 (遅い立ち上がり) が見られた。このような減衰曲線における平坦な形状は、Tl 添加 NaI 単結晶についての先行研究でも報告されており [6]、ホストから Tl^+ 中心への直接のエネルギー移動である即発発光と、 Tl_0 と V_k 中心の対から Tl^+ 中心へのエネルギー移動の拡散過程からの発光の足し合わせによるものと考えられている。

Fig. 6 に Tl 添加 NaI 透明セラミックスに対して X 線を 2 ms 間照射した後の残光曲線を示す。Tl 添加 NaI 透明セラミックスの残光レベルは Tl 濃度が高くなるにつれて増加した。Tl 添加 NaI に関しては、積分型検出器での利用はなく、残光特性に関する既報がない。ここでは比較のため、実用化されている市販の Tl 添加 NaI 単結晶シンチレータの残光レベルを同様の測定系で測定した。0.1% Tl 添加透明セラミックスと製品化されている単結晶サンプルの残光レベルは、それぞれ 0.17% と 0.20% であり、ほぼ同等の値を示した。

Fig. 7 は Tl 添加 NaI 透明セラミックスを用いて測定した ^{137}Cs γ 線 (662 keV) 照射時のパルス波高スペクトルである。全てのサンプルで明瞭な光電吸収ピークが観測された。リファレンスサンプルとして用いた市販の Ce 添加 GSO の光電吸収ピークに対する相対値から発光量を算出した。Ce 添加 GSO の発光波長は 440 nm ほどであり、Tl 添加 NaI とほぼ同等である。また、Ce 添加 GSO の絶対発光量は、Si-APD と ^{55}Fe の 5.9 keV 光電吸収ピークを用いる手法で定量化している。0.1% Tl 添加 NaI 透明セラミックスサンプルのシンチレーション発光量が最大となり、36,000 ph/MeV の高い値を示した。この測定における典型的な測定誤差は $\pm 10\%$ で、既報の実用化されている Tl 添加 NaI 単結晶シンチレータのシンチレーション発光量は 38,000 ph/MeV であることから [7]、本研究で作製した Tl 添加 NaI 透明セラミックスは単結晶に匹敵するシンチレーション発光量を有していることが確認できた。

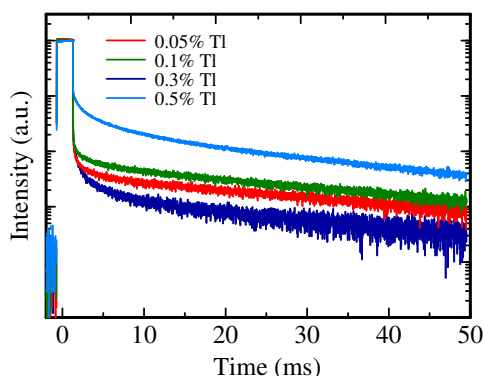


Fig. 6 Afterglow curves of Tl-doped NaI transparent ceramics after 2 ms of X-ray irradiation.

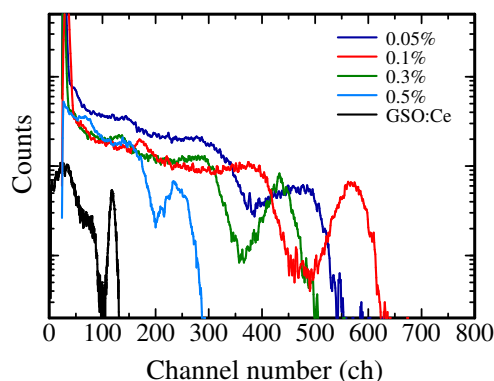


Fig. 7 Pulse height spectra of Tl-doped NaI transparent ceramics irradiated with ^{137}Cs - γ rays (662 keV).

4. 結論

SPS 法を用いて Tl 添加 NaI 透明セラミックスを作製し、光学特性およびシンチレーション特性を評価した。PL 測定、シンチレーション測定の両方で、既存の Tl 添加 NaI 単結晶と同様の発光波長および減衰時定数が得られた。中でも、0.1%Tl 添加サンプルのシンチレーション発光量 (36,000 ph/MeV) は実用化されている Tl 添加 NaI 単結晶シンチレータ (38,000 ph/MeV) に匹敵し、Tl 添加 NaI 単結晶シンチレータの代替材料として透明セラミックスシンチレータが有望であることが明らかになった。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) W. Van Sciver, IRE Trans. Nucl. Sci., 39–50, 3 (1956).
- 2) B.G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, J. Phys. Chem., 10891–10894, 98 (1994).
- 3) M. Ishikane, M. Kawanishi, Jpn. J. Appl. Phys., 64–69, 14 (1975).
- 4) S. Nagata, K. Fujiwara, H. Nishimura, J. Lumin., 147–157, 47 (1990).
- 5) N. V. Shiran, A. V. Gektin, Y. Boyarintseva, S. Vasyukov, A. Boyarintsev, V. Pedash, S. Tkachenko, O. Zelenskaya, N. Kosinov, O. Kisil, L. Philippovich, IEEE Trans. Nucl. Sci., 1233–1235, 57 (2010).
- 6) S. Kubota, F. Shiraishi, Y. Takami, J. Phys. Soc. Jpn., 291–297, 68 (1998).
- 7) M.J. Weber, J. Lumin., 35–45, 100 (2002).