

蛍光型線量計の材料設計指針創設

東北大学 工学研究科応用化学専攻

川本 弘樹

1. はじめに

近年、放射線を利用した技術は、手荷物検査、医用画像診断及び建造物の非破壊検査といった透過図撮影、がん治療や殺菌、更には X 線回折などの科学実験など様々な分野・用途で利用されている。しかしながら、過剰量の放射線への被ばくは人体に害をなすため、これらの放射線利用技術を使用する際には、線量計の着用による被ばく線量計測が義務付けられている。線量計の中でも前述したような個人被ばく線量の計測、つまりある一定期間に被ばくした線量の積算量計測には、放射線線量に比例して増強する蛍光強度を読み取る蛍光型線量計が利用されている。蛍光型線量計の動作原理の一つとして、ラジオフォトルミネッセンス (RPL) が利用されている。RPL とは、放射線照射による新しい蛍光中心 (RPL 中心) 形成とその光励起による蛍光現象であり、RPL 中心濃度-即ち RPL 強度-が吸収線量に比例して増加する。RPL 中心は蛍光を発した後もその数量に変化がないため、RPL 線量計では、一度保存した線量の情報を繰り返し読み取ることが出来る。現在、銀添加リン酸塩ガラスを素子とする RPL 線量計が「ガラスバッジ」として販売されており、国内シェア 1 位を獲得している。銀添加リン酸塩ガラスは、その RPL 能が 1951 年に報じられた^[1]後、古くから実用化されており、その RPL 特性と RPL 中心形成機構は紫外-可視吸収・励起-蛍光・電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いた解析がなされている^[2-5]。現在提唱されている銀添加リン酸塩ガラスにおける RPL 中心形成機構を以下に記す^[6]。まず初めに放射線によって電子正孔対が形成される。電子は Ag^+ に捕獲されて Ag^0 を形成する。その後、 Ag^0 と拡散する Ag^+ との会合によって Ag_2^+ が形成される。一方、正孔は PO_4^{3-} 四面体に捕獲されてリン酸素正孔中心 (POHC) を形成した後に、時間経過および加熱によって Ag^+ へと移動して Ag_2^{2+} を形成する。 Ag^0 が青色 (~450 nm)、 Ag_2^{2+} と Ag_2^+ が橙色 (~650 nm) の波長域での RPL 中心としてそれぞれ帰属されている^[3,4]。これらの RPL 中心は室温において極めて安定でありながら、400°Cでの加熱によって消去可能であるため、ガラスバッジは保存した線量の情報を長期間保持し、尚且つ繰り返し初期化と再利用ができるという特長を持つ。

2. 本研究の目的

社会的状況に目を向けると、昨今の原発事故や処理水放流を主たる契機として、放射線線量計測への興味・関心は大いに高まっている。前述の通り放射線利用技術が多岐に亘るがゆえに、用途に応じた多種多様なニーズに応え得る線量計材料の開発が切望されている。例えば、放射線治療や科学実験のように放射線取扱者の個人被ばく線量計測においては、放射線との相互作用が人体と同等の軽元素から構成され、尚且つ高感度な材料が求められ、原発内部などの高温環境の線量計測には、高温でも保存情報が消去されない材料が求められる。しかしながら、実用化されている RPL 材料は個人被ばく線量計測用の銀添加リン酸塩ガラス、C, Mg 添加 Al_2O_3 など、極めて限られており、多種多様なニーズに応えることは困難である。これらの材料以外

にも RPL 材料の探索・開発が報じられている^[7]ものの、未だ 1960 年代を初報とする銀添加リン酸塩ガラスを凌駕はおろか代替しうる材料の開発には至っていない。このように RPL 材料開発が遅々として進んでいない原因としては、既製品である銀添加リン酸塩ガラスにおいても RPL 機序に関する未解明点が数多く残存しており、RPL 線量計材料設計指針が存在せず、RPL 材料開発はスクリーニング的な材料探索に依存しているからである。この状況を打破するためには、RPL 機序の完全な理解に基づく RPL 線量計材料の設計指針確立こそが急務である。そこで本研究では、当該設計指針の確立を目的として、①銀添加リン酸塩ガラスの RPL に係る未解明点の解明と②銀を利用した新規 RPL 材料探索を実施し、これらの実験及び解析により得られる知見を体系化し、RPL 能具備に必要な条件や望んだ RPL 特性を示すための組成に関する情報を得る。本助成期間では、①について銀添加リン酸塩ガラスにおける RPL 特性の $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含有量依存性の解析を、②については銀添加ホウ酸塩ガラスにおける RPL 特性及び RPL 中心形成機構解析を実施した。

3. 背景・実験方法-①

これまでに、実用化されている銀添加リン酸塩ガラス $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ag}_2\text{O}$ のうち、アルカリ金属と Ag 濃度が RPL 特性に及ぼす影響は調査されている^[8, 9]一方で、Al については、耐水性や化学的安定性向上のために添加されていることが知られているものの、RPL 特性の Al 濃度依存性は未解明なままである。そこで、 $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Al}(\text{PO}_3)_3-0.009\text{Ag}_2\text{O}$ ガラス ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) における RPL 特性を調査した。

前述した組成のガラスを、 $\text{NaPO}_3(99.99\%)$ 及び $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(99.9\%)$ の原料粉末を混合し、アルミナ坩堝に入れ、電気炉にて 1100°C に加熱することでガラス融液を得た。得られたガラス融液を 300°C のステンレス板上に流し込み、上から同温度のステンレス板でプレスした。その後、ステンレス板を室温まで徐冷することでガラス試料を得た。得られた試料について 1000 Gy の $\text{Cu K}\alpha$ X 線を照射した後に、励起波長 310 nm の蛍光スペクトル、蛍光波長 650 nm の励起スペクトル及び ESR スペクトルを計測した。また、RPL が観測された試料については蛍光スペクトルの線量依存性を計測した。

4. 結果と考察-①

図 1 に全てのガラス試料における X 線照射前後の蛍光スペクトルを示す。 $x = 0.2-0.6$ の試料においては、X 線照射による 650 nm を中心とするブロードな蛍光帯の出現-即ち RPL-が観測された。一方、 $x = 0.8$ 及び 1.0 の試料においては X 線照射後の蛍光強度増加もしくは新規蛍光帯現出は観測されなかった。これらの結果から、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ を高濃度に含む試料においては、RPL 能が失われることが分かった。図 2 に $x = 0.2-0.6$ の試料における 650 nm の蛍光

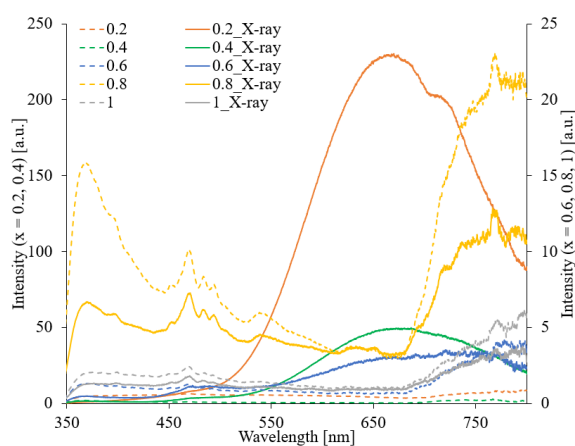


図 1 X 線照射前後の蛍光スペクトル

強度の線量依存性を示す。x = 0.2, 0.4 の試料及び x = 0.6 の試料では、それぞれ 0–300 Gy 及び 0–500 Gy の線量範囲において蛍光強度が線量に対して線形に増加することが分かった。また、当該線量域における線形近似式の傾きが大きさに基づいて X 線に対する感度を比較すると、Al(PO₃)₃ 含有量が低いほど感度が向上することが分かった。

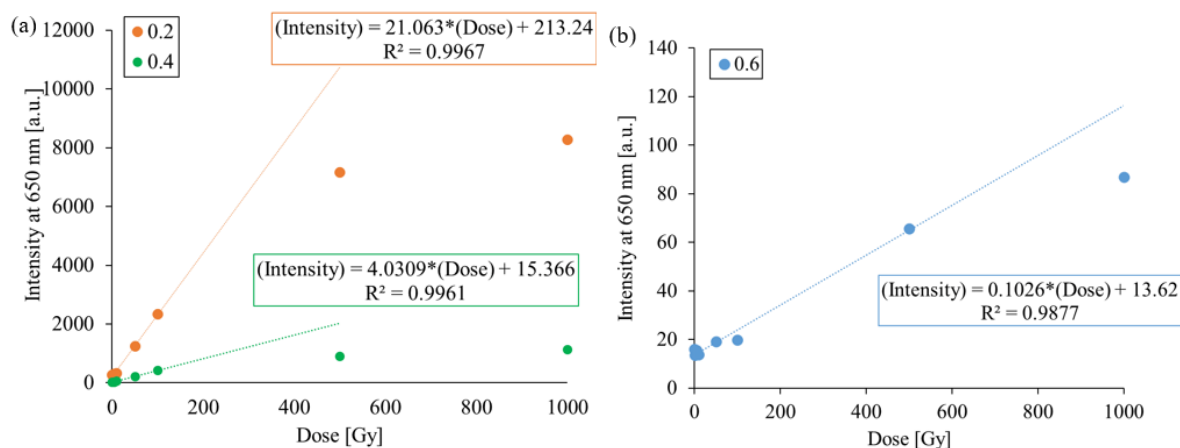


図 2 蛍光強度の線量依存性 (a) x = 0.2, 0.4 (b) x = 0.6

図 3 に x = 0.2 及び 0.8 の試料における X 線照射後の ESR スペクトルを示す。x = 0.2 の試料では、289 及び 360 mT 付近に電子を一つ捕獲した PO₃ (PO₃-EC) の信号^[10], 330 mT 付近に POHC 由来の二つに分裂した信号^[2,5], 308 及び 369 mT 付近に Ag₂⁺ の信号^[5, 11] 及び 325 mT 付近に Ag²⁺ の信号^[2, 5] の計 4 種の信号が観測された。一方、x = 0.8 の試料においては、POHC 由来の 2 つに分裂した信号、260 及び 390 mT 付近に電子を一つ捕獲した PO₄ (PO₄-EC) の信号^[10] 及び 300 と 365 mT 付近に Ag⁰ 由来の二つに分裂した信号^[11] が観測された。これらの結果から、ガラスへの放射線照射により形成される常磁性種が Al(PO₃)₃ 含有量に依って異なることが明らかとなった。表 1 に 1000 Gy 照射後の各試料において観測された ESR 信号をまとめた。RPL 能の有無と、RPL 中心として帰属されている Ag²⁺, Ag₂⁺ 及び Ag⁰ の信号の有無に着目する。ま

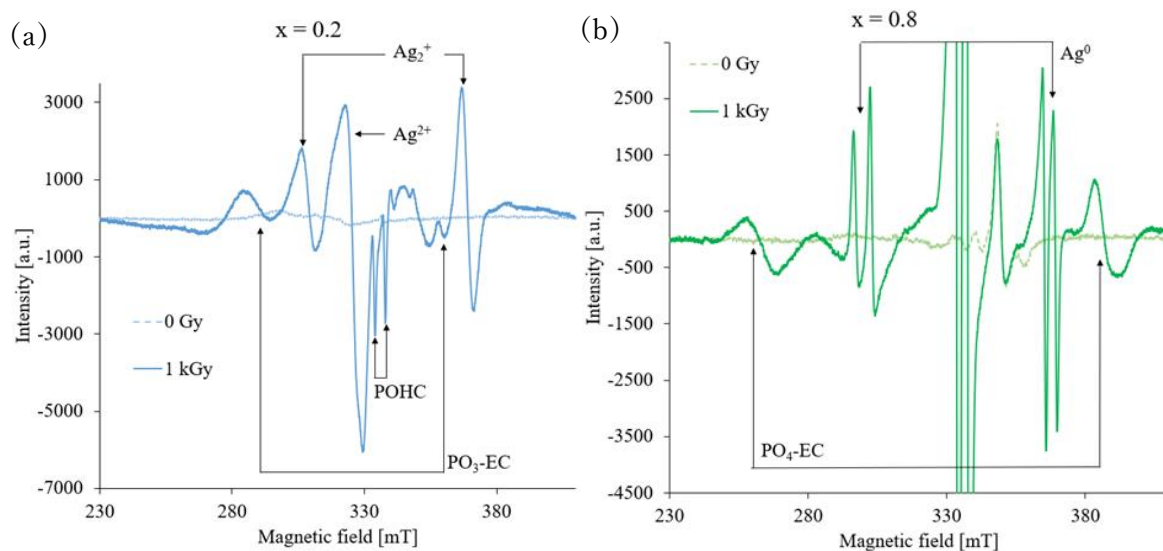


図 3 X 線照射前後の ESR スペクトル (a) x = 0.2, (b) x = 0.8

ず、Ag²⁺に着目すると、x = 0.2–0.6 の試料では観測された一方で、x = 0.8–1.0 の試料では観測されなかった。この結果は RPL 能の有無とよく対応していることから、RPL 能の発現と Ag²⁺

形成能との間に強い相関があることが分かった．次いで， Ag_2^+ に着目すると，RPL が観測された $x = 0.2$ 及び 0.4 の試料で明瞭に観測されたため， Ag_2^+ も RPL に寄与していることが示唆された．最後に， Ag^0 に着目すると，RPL が観測された $x = 0.4$ 及び 0.6 の試料のみならず，RPL が観測されなかった $x = 0.8$ 及び 1.0 の試料においても観測された．この結果から， Ag^0 の存在と RPL 能発現には相関が無いことが示唆された．

表 1 観測された常磁性種

	Paramagnetic specie	Ag^{2+}	Ag_2^+	Ag^0	POHC	$\text{PO}_3\text{-EC}$	$\text{PO}_4\text{-EC}$
x	0.2	○	○	×	○	○	×
	0.4	○	○	○	○	○	○
	0.6	○	×	○	○	○	○
	0.8	×	×	○	○	×	○
	1.0	×	×	○	○	×	○

5. 背景・実験方法-②

新規 RPL 材料の開発にあたり，既存材料である銀添加リン酸塩ガラスにおける RPL 中心形成機構に着目して，何らかのエネルギー付与によって銀の価数変化及びクラスター形成反応が生じる物質は RPL 能も具備していると仮説を立てた．斯様な特性を示す材料として，今回は銀添加 Na-Al ホウ酸塩ガラスに着目した．当該ガラスにおける，フェムト秒レーザーによる蛍光性の銀クラスターの形成と 500°C での加熱による当該銀クラスターの初期化が報じられている^[12]．本研究では，銀添加 Na-Al ホウ酸塩ガラスの RPL 能，RPL 中心形成機構及び再利用可能性を調査した．

Na_2CO_3 (99.9%), Al_2O_3 (99.99%), H_3BO_3 (99.99%)及び Ag_2O (99.0%)の原料粉末を用いて，融液急冷法により $(100-y)(30\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{B}_2\text{O}_5)-y\text{Ag}_2\text{O}$ ($y = 0, 1$)ガラス(BG 及び BG:Ag) を作製した．RPL 能の調査のために，1–1000 Gy の X 線を照射した際の励起波長 360 nm における蛍光スペクトル及び ESR スペクトルの測定を行った．RPL 中心形成機構の解析は，1000 Gy の X 線照射直後からの ESR スペクトルの経時変化計測により行った．最後に，1000 Gy 照射後の BG:Ag を 500°C で 1 時間加熱した後と，そこからさらに 1000 Gy 照射した後の蛍光スペクトル計測を 3 回繰り返すことで，BG:Ag の再利用可能性を調査した．

6. 結果と考察-②

図 4 に BG 及び BG:Ag における蛍光スペクトルを示す．BG においては X 線照射による蛍光強度増強もしくは新規蛍光帯現出が観測されなかったため，BG は RPL 能を持たないことが分かった．一方，BG:Ag では X 線照射線量に伴う 650 nm 付近にピークを持つブロードな蛍光帯の増強が観測された．この結果から，BG:Ag の RPL 能が示された．図 5 に 450–800 nm における積算蛍光強度の線量依存性を示す．蛍光強度は 1–300 Gy の範囲で線形に増加した．ま

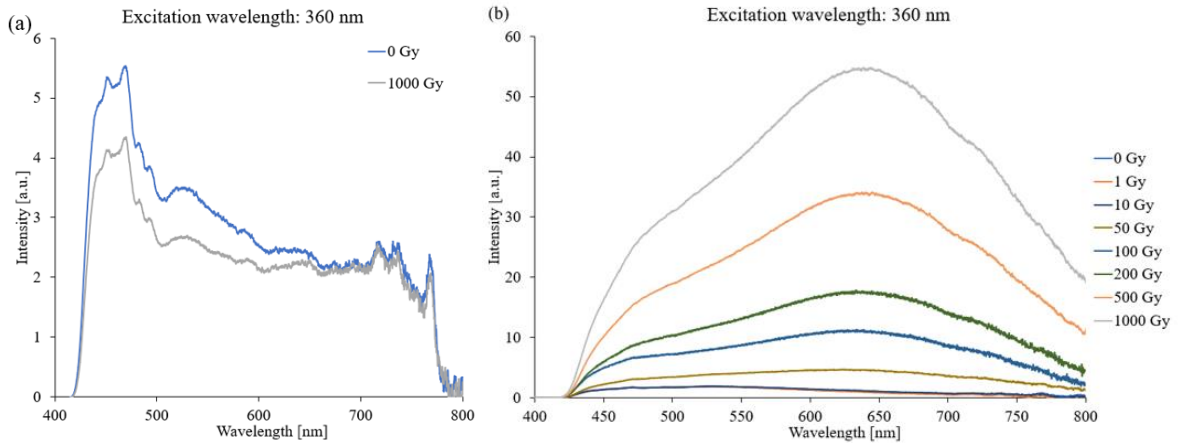


図 4 蛍光スペクトルの線量依存性 (a) BG, (b) BG:Ag

た，未照射試料における同一蛍光波長域の蛍光強度の標準偏差を σ とし，その 3 倍となる線量を検出下限線量とする 3σ 法に基づいて，検出下限は 5 Gy であることが分かった．図 6 に BG 及び BG:Ag における X 線照射前後の ESR スペクトルを示す．BG においては，X 線照射後にホウ素酸素正孔中心 (BOHC) の信号^[13]のみが観測された．一方 BG:Ag においては，BOHC の信号に加えて， Ag^{2+} 及び Ag_2^+ の信号が観測された．これまでの結果に基づいて RPL

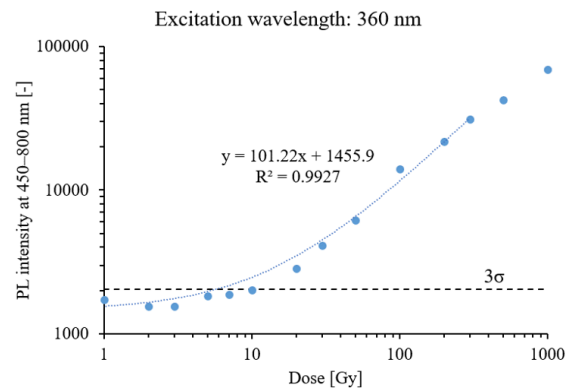


図 5 蛍光強度の線量依存性

中心の帰属を行うと，RPL 能を持たない BG においても BOHC が形成されているため，BOHC は RPL 中心ではないといえる．故に， Ag^{2+} と Ag_2^+ が RPL 中心として帰属可能である．また，他の銀添加ガラス材料における既報^[3-5]と蛍光波長域を照合すると，650 nm 付近のブロードな蛍光帯は Ag^{2+} 及び Ag_2^+ に帰属されているため，BG:Ag における RPL 中心が Ag^{2+} 及び Ag_2^+ で

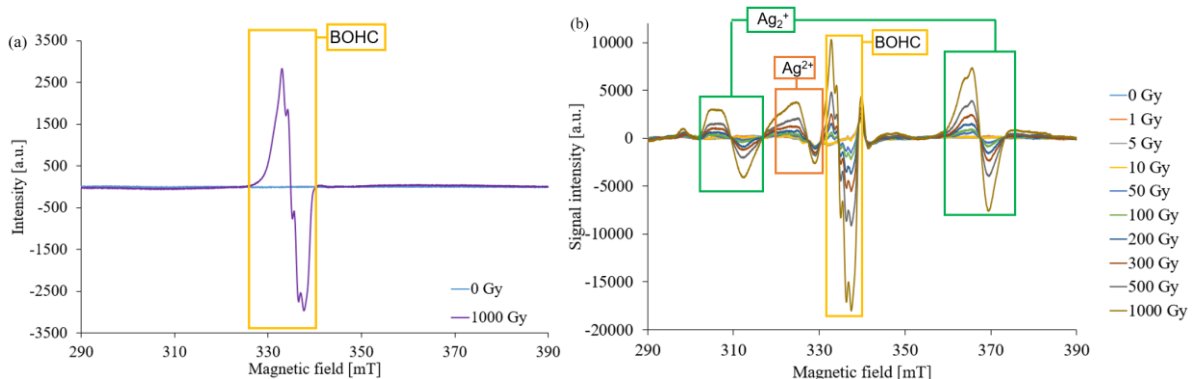


図 6 X 線照射前後の ESR スペクトル (a) BG, (b) BG:Ag

あることは妥当である．

図 7 に X 線照射直後からの ESR スペクトルの経時変化を示す．照射直後， Ag^0 及び BOHC の信号が明瞭に観測された．その後，経時変化により，二つに分裂した Ag^0 の信号の広帯化による Ag_2^+ の信号出現，BOHC 信号強度の減少と Ag_2^+ の信号の出現が観測された．これらの結果に基づいて提唱された RPL 中心形成機構は以下の通りである．まず初めに放射線によって

電子正孔対が形成される。電子は Ag^+ に捕獲されて Ag^0 を形成する。その後、 Ag^0 と Ag^+ との会合によって Ag_2^+ が形成される。一方、正孔はホウ酸ネットワークに捕獲されて BOHC を形成した後に、時間経過によって Ag^+ へと移動して Ag^{2+} を形成する。BG:Ag における RPL 中心形成機構は、「1. はじめに」で紹介した銀添加リン酸塩ガラスにおける RPL 中心形成機構と

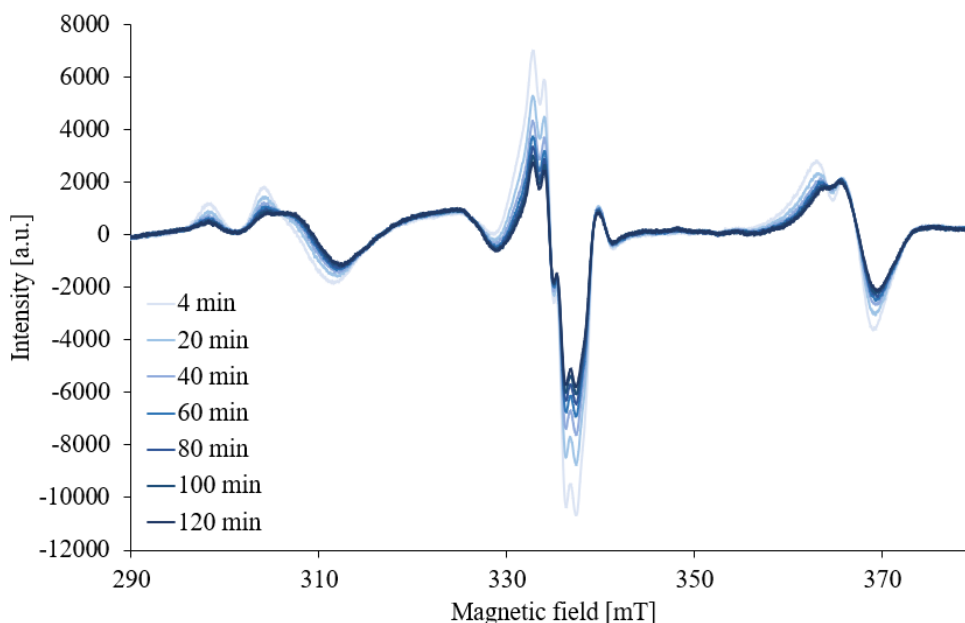


図 7 ESR スペクトルの X 線照射直後からの経時変化

極めて似ていることが分かった。

図 8 に繰り返し使用試験の結果を示す。n 回加熱した後の未照射及び 1 kGy 照射後の結果を「n_0 Gy」及び「n_1 kGy」という凡例で表している。図 8 より、加熱による RPL の蛍光帯の消去と、再度照射による再出現がわかった。この結果から、BG:Ag における RPL 中心は 500°C で消去でき、再度の放射線照射によって形成可能であり、再利用可能性を具備していることが

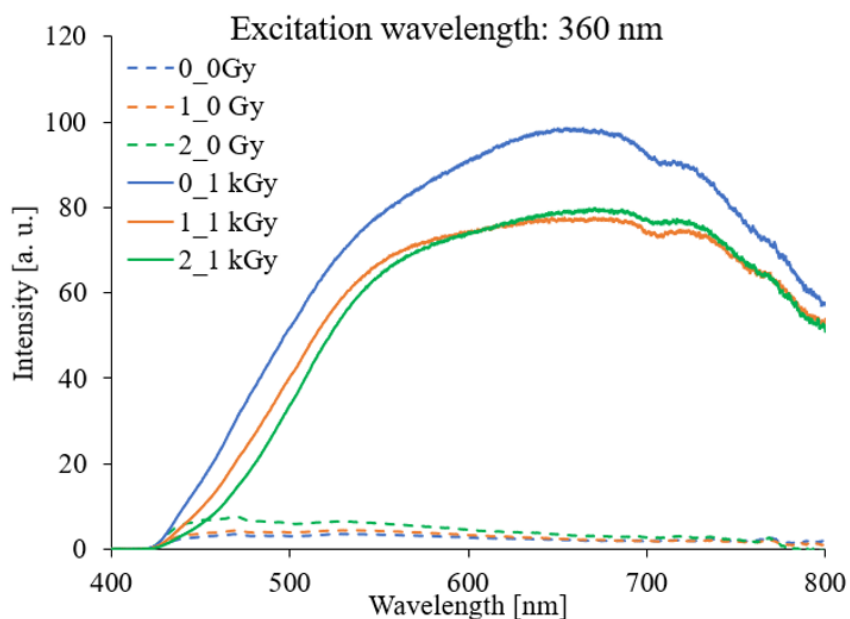


図 8 再利用可能性試験

明らかとなった。

7. まとめ

本研究助成期間では，銀を利用した RPL 線量計材料の設計指針確立のために，①銀添加リン酸塩ガラスにおける RPL 特性の $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 含有量依存性の解析及び②銀添加ホウ酸塩ガラスにおける RPL 特性及び RPL 中心形成機構解析を実施した．①の結果では，Al 濃度が計測可能線量域と X 線に対する感度に影響を与えることが分かり，高感度な RPL 材料開発のためには Al 濃度を低くすることが有効な方途であることが示唆された．②では，エネルギー付与による蛍光性銀クラスター形成が報じられている材料は RPL 能も兼備することを支持する結果となり，銀添加ホウ酸塩ガラスにおける RPL 中心形成機構は銀添加リン酸塩ガラスのそれと類似していることが明らかとなった．

謝辞

本研究の遂行にあたり，(公益財団法人) 天野工業技術研究所から 2023 年度 (特別募集) 研究助成という形で多大なご支援を頂きました．ここに感謝の意を示します．

参考文献

- 1) Schulman J. H., Ginther R. J. and Klick C. C., J. Appl. Phys., 22, 1479–1487, 1951
- 2) Yokota R. and Imagawa H., J. Phys. Soc. Jpn., 23 1038–1048, 1967
- 3) Kurobori T., Zheng W., Miyamoto Y., Nanto H. and Yamamoto T. 2010 Opt. Mater., 32, 1231–1236, 2010
- 4) Miyamoto Y., Takei Y., Nanto H., Kurobori T., Konnai A., Yanagida T., Yoshikawa A., Shimotsuma Y., Sakakura M., Miura K., Hirao K., Nagashima Y., and Yamamoto T., *Radiat. Meas.* **46** 1480–1483, 2011
- 5) McKeever S. W. S., Sholom S. and Shrestha N., *Radiat. Meas.* 123, 13–20, 2019
- 6) Kawamoto H., Koshimizu M., Fujimoto Y., and Asai K., Jpn. J. Appl. Phys., 62, 010501, 2023.
- 7) Yanagida T., Okada G., Kato T., Nakauchi D., and Kawaguchi N., *Radiat. Meas.*, 158, 106847, 2022
- 8) Hsu S. M., Yung S. W., Brow R. K., Hsu W. L., Lu C. C., Wu F. B., and Ching S. H., *Mater. Chem. Phys.*, 123, 172–176, 2010
- 9) Tanaka H., Fujimoto Y., Koshimizu M., Yanagida T., Yahaba T., Saeiki K., and Asai K., *Sens. Mater.*, 28, 8, 863–870, 2016
- 10) Ebeling P., Ehrt D., and Friedrich M., *Opt. Mater.*, 20, 101–111, 2002
- 11) Mel'nikov N. I., Peregood D. P., and Zhitnikov R. A., *J. Non-Cryst. Solids*, 16, 195–205, 1974
- 12) Lipatiev A. S., Fedotov S. S., Lotarev S. V., Lipateva T. O., Shakhgildyan G. Y., and V. N. Sigaev, *ACS Appl. Nano Mater.* 5, 6750–6756, 2022.
- 13) Kishii T. and Ooka K., J. Phys. Soc. Jpn., 23, 659–660, 1967.