

有機無機ハイブリッド材料を用いた 放射光X線検出用高速シンチレータの開発

東北大学大学院 工学研究科 越水正典

Development of Fast Scintillators for Synchrotron X-ray detection
Using Organic-Inorganic Hybrid Materials

Masanori Koshimizu
Graduate School of Engineering, Tohoku University

放射光X線を検出可能な高速シンチレータを、有機無機ハイブリッド材料を用いて開発した。高強度の高エネルギーX線を数え落とすことなく検出し、あるいはX線光子の到達タイミングを精密に決定するためには、シンチレーションの減衰の速いシンチレータが不可欠である。そのような特性を有するプラスチックシンチレータは、他方、高エネルギーX線との相互作用確率が低いという欠点を有している。そこで本研究では、重金属酸化物のナノ粒子を添加することにより、高エネルギーX線との相互作用確率を向上させた。具体的には、超臨界あるいは亜臨界水熱法により合成した HfO_2 あるいは Bi_2O_3 ナノ粒子をプラスチックシンチレータに添加した。得られたシンチレータの特性は、市販の鉛添加プラスチックシンチレータである EJ256 を、検出効率とシンチレーション収率の双方で上回るものであり、なおかつ高速応答性も有していた。本研究の成果から、重金属酸化物ナノ粒子を添加したプラスチックシンチレータが、高速応答性と高エネルギー光子に対する相互作用確率とを有することが明らかとなった。

We developed fast scintillators for high-energy X-ray detection using organic-inorganic hybrid materials. A fast response of scintillators is required for X-ray detection with an excellent time resolution or detection capability at high counting rate. Plastic scintillators have a fast scintillation decay, however, the interaction probability with high-energy X-ray is low owing to the low atomic numbers of the constituent elements. In this study, nanoparticles of heavy metal oxides were dispersed in plastic scintillators to enhance the interaction probability. We synthesized surface-modified nanoparticles of HfO_2 and Bi_2O_3 with a super- or subcritical hydrothermal method and added them to plastic scintillators. The synthesized organic-inorganic hybrid scintillators were superior to a commercially available Pb-doped plastic scintillator for high-energy photons, EJ256, in their detection efficiencies and scintillation light yields. In addition, the hybrid scintillators exhibited fast scintillation decay. These achievement indicates that our approach of development of fast scintillators based on organic-inorganic hybrid materials is effective.

1. はじめに

放射光施設におけるX線利用は、その用途の幅を広げながら、ますます盛んになっている。放射光施設におけるX線ビームの特徴は、幅広いエネルギー領域でのエネルギー選

択が可能であり、そのエネルギー分解能が高く、強力で、なおかつパルスとして発生するという点である。このような特徴を持つX線を十分に活用するためには、X線を数え落とすことなく検出できる装置が不可欠である。おおよそ 20keV 以下のX線であれば、アバランシェフォトダイオード(APD)がこのような要求を満たす検出器である¹⁻³⁾。これ以上のエネルギーのX線の場合には、高速応答性を有するAPDの感度領域の薄さのために、入射X線との相互作用確率が低く、実用に足る検出効率を得ることが困難である。

高エネルギーのX線に対しては、大きな検出器体積の実現の容易なシンチレーション検出器が適している。X線を数え落とすことなく検出するためには、検出器の不感時間が短い必要がある。そのためには、高速応答性を有する、即ち、シンチレーションの減衰の速いシンチレータを用いることが不可欠である。プラスチックシンチレータは、この特性を満たしているものの、その構成元素が低い原子番号のもののみであるため、高エネルギーX線との相互作用確率が低い。本研究では、プラスチックシンチレータに対して、重金属元素を添加することにより、X線との相互作用確率を向上し、なおかつ高速応答性を有する有機無機ハイブリッドシンチレータの開発を目指した。

これまでの代表者らの研究により、重金属添加の際に、ナノメートルサイズの粒子として添加することの有用性を実証してきた⁴⁾。従来、ゾルゲル法により形成するナノメートルサイズの無機酸化物析出物を利用する、いわゆるワンポット合成により開発を進めてきた。本研究では、最適な構造・組成のナノ粒子を別の手法により合成し、その後にプラスチックシンチレータへと分散させる手法を採用した。有機物への分散性を向上させるため、添加するナノ粒子の表面は有機分子で修飾されていることが望ましい。また、シンチレータの透明性向上と均一性の確保の観点からは、より小さいナノ粒子の添加が望ましい。これら二つの特性を有するナノ粒子の合成手法として最適なものが、超臨界あるいは亜臨界水熱法による合成である。本研究では、主に亜臨界水熱法による表面修飾ナノ粒子の合成と、これを添加したシンチレータの作製、およびそのシンチレーション特性について報告する^{5,6)}。

2. 実験方法

HfO₂ および Bi₂O₃ ナノ粒子について、ハステロイ製の反応器で 300℃ および 30 MPa の条件で合成した。ポリスチレンへの分散を企図しているため、表面修飾剤として、フェニル基を有する 3-フェニルプロピオン酸を用いた。10 分間の反応の後、反応器を常温の水に投入して急冷した。生成物をトルエンと水を用いて捕集し、トルエン相に分散した粒子のみを使用した。乾燥後、テトラヒドロフランに分散し、そこにポリスチレンと有機蛍光体を溶解し、その後の乾燥により、ナノ粒子分散プラスチックシンチレータを作製した。有機蛍光体としては、2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-phenylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (b-PBD)、あるいは 5,2-diphenyloxazole (DPO) と 1,4-bis (5-phenyl-2-oxazolyl) benzene (POPOP) を混合したものを用いた。

合成したナノ粒子について、その形状を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。作製したシンチレータについて、X線照射下でのシンチレーションスペクトルを、CCD ベースの分光器により測定した。また、放射光X線の検出特性の評価には、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory を利用した。BL14A において測定を行い、検出対象としたX線エネルギーを、67.41 keV と設定した。これは、⁶¹Ni の原子核励起準位に対応しており、当該原子核の時間分解核共鳴散乱測定への適用を企図したものである。作製したシン

チレータを光電子増倍管に取り付け、シンチレーション検出器を構成した。この検出器からの信号特性を解析することにより、作製したシンチレータの発光量や、シンチレーション検出器とした際の検出効率および時間分解能を求めた。

3. 結果と考察

合成したナノ粒子のTEM像を Fig. 1 に示す。観察されたナノ粒子のサイズは 10 nm 以下であった。これは、シンチレーションの波長よりもはるかに小さいため、ナノ粒子による散乱の影響を抑制されることが期待される。Bi₂O₃ ナノ粒子を添加したシンチレータの写真を図 2 に示す。ナノ粒子サイズから期待されるような透明性は達成されず、ナノ粒子の添加量の増大とともに白濁した様子となった。

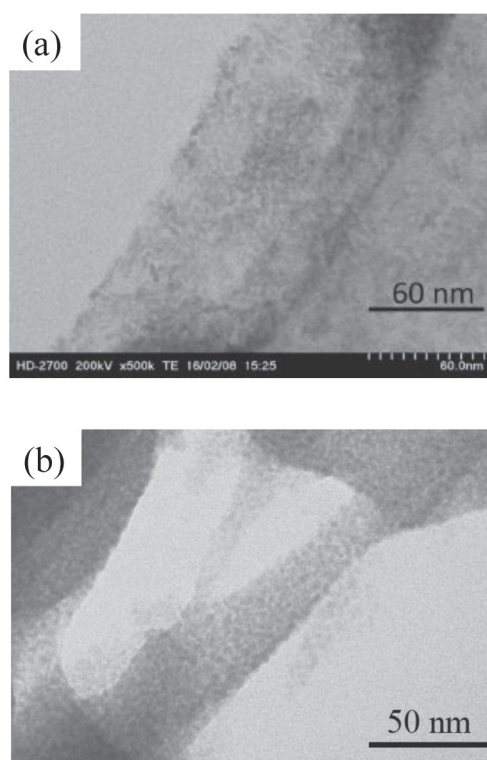


Fig. 1 TEM images of (a) HfO₂ and (b) Bi₂O₃ nanoparticles.

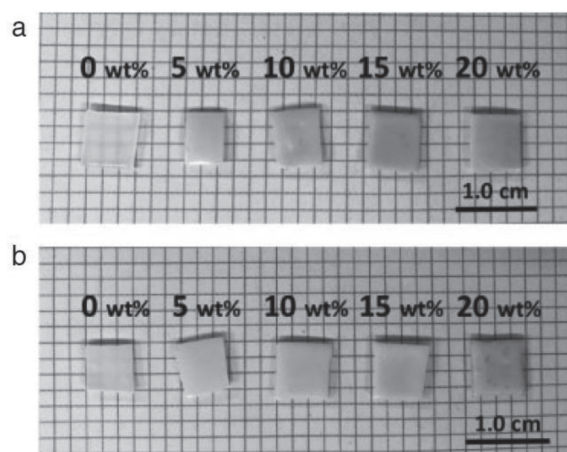


Fig. 2 Photographs of plastic scintillators added with Bi₂O₃ nanoparticles.

Fig. 3 に、HfO₂ ナノ粒子あるいは Bi₂O₃

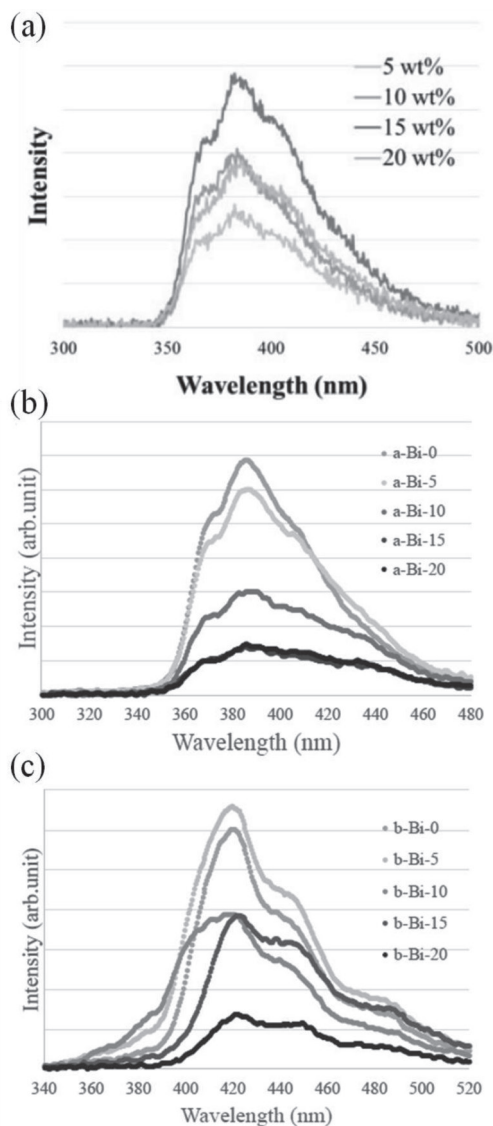


Fig. 3 Scintillation spectra of scintillators comprising (a) HfO₂ and b-PBD, (b) Bi₂O₃ and b-PBD, and (c) Bi₂O₃ and DPO-POP.

ナノ粒子を添加したシンチレータのシンチレーションスペクトルを示す。b-PBD を添加したものと DPO-POPOP を添加したものについて、それぞれ、b-PBD および POPOP に特徴的な波長にピークが観測された。また、シンチレーションが、350～500 nm の範囲で観測されたことは、光電子増倍管の感度の高い波長域でシンチレーションが生じ、光電子増倍管との組み合わせによるシンチレーション検出器の構成に適していることを示すものである。

Fig. 4 に、67.41 keV の X 線検出における、シンチレーション検出器の波高スペクトルを示す。我々の開発したシンチレータあるいは市販の鉛添加プラスチックシンチレータである EJ256 についてのスペクトルを比較する。このスペクトルは、検出信号の大きさについてのヒストグラムとなっており、横軸となる検出信号の大きさは、その検出イベントにおけるシンチレータからの発光量に比例する。ピークチャンネルが大きいほど、シンチレーション収率が高いこととなる。HfO₂ や Bi₂O₃ の添加量の増大とともに、ピークチャンネルが低くなった。このことは、ナノ粒子の添加に伴うシンチレーション収率の低下の結果である。一方で、カウント数は増大した。即ち、X 線の検出イベント数が増大したこととなる。この検出イベント数に基づいて、検出効率(=検出信号数/入射 X 線光子数)を求めることができる。Table 1 に、HfO₂ ナノ粒子を添加したシンチレータについて、67.41 keV の X 線の検出効率を示す。HfO₂ 添加量 15 wt% までは、添加量とともに検出

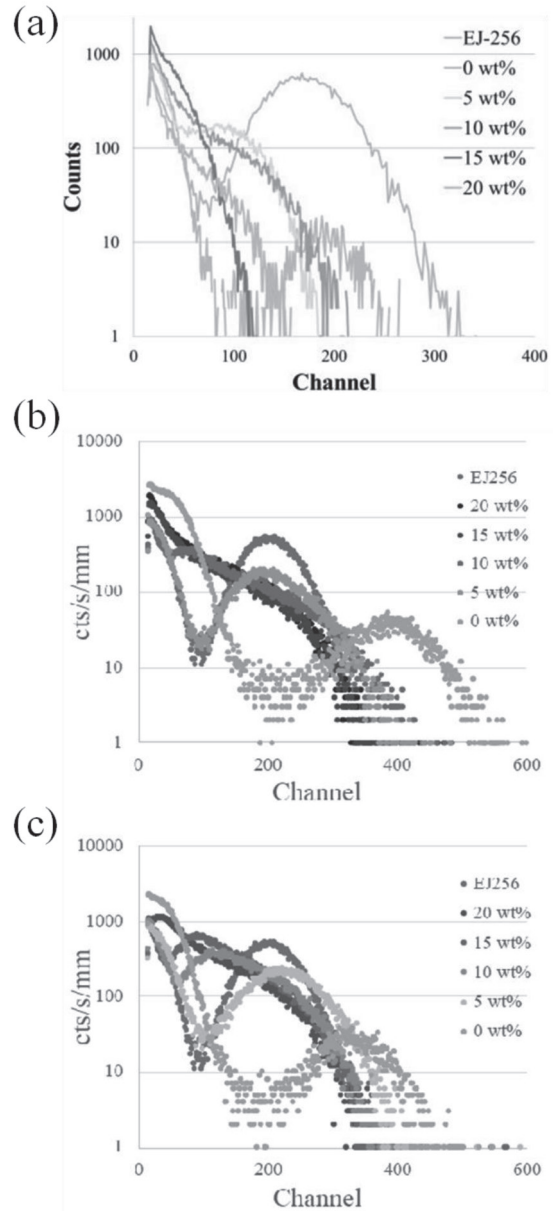


Fig. 4 Pulse height spectra for 67.41 keV X-ray of scintillation detectors equipped with scintillators comprising (a) HfO₂ and b-PBD, (b) Bi₂O₃ and b-PBD, and (c) Bi₂O₃ and DPO-POPOP.

Table 1 Detection efficiencies of scintillation detectors equipped with sample scintillator or EJ-256 for 67.4 keV X-rays.

	HfO ₂ content (wt %)					EJ-256
	0	5	10	15	20	
Detection efficiency (%)	0.30	0.87	1.02	1.12	0.34	3.66
(1 mm of conversion)	0.34	0.97	1.07	1.12	0.34	1.85
Thickness (mm)	1.0	0.90	0.95	1.00	1.00	2.00

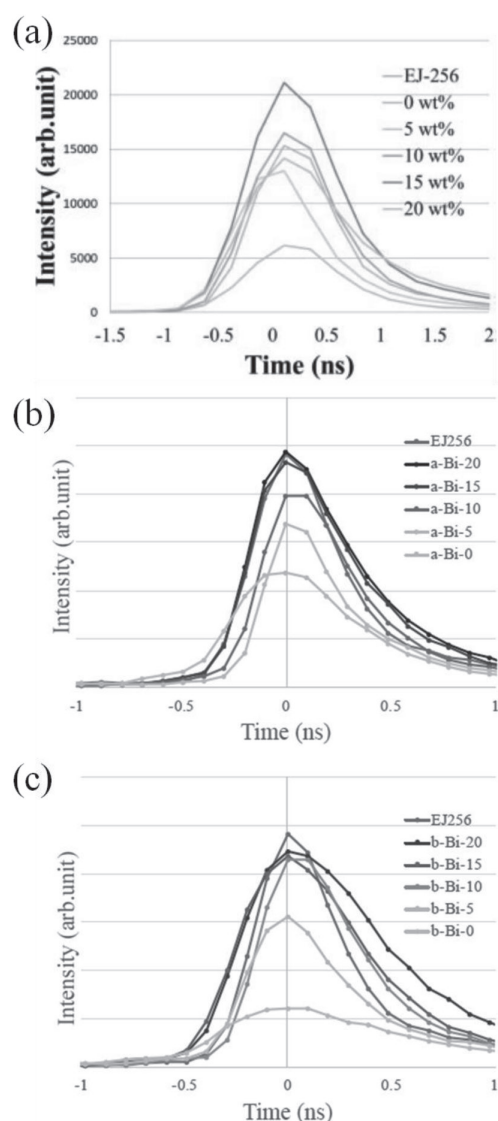
Table 2 Detection efficiencies and light yields of scintillation detectors equipped with sample scintillator and EJ-256 for 67.4 keV X-rays. The fluorophores in the samples scintillators: (a) b-PBD and (b) DPO+POPOP.

(a)						
Bi ₂ O ₃ content (wt%)	0	5	10	15	20	EJ-256
Detection efficiency (%)	0.52	1.85	2.43	2.99	3.48	2.89
Detection efficiency (%) (1 mm of conversion)	0.61	2.17	2.70	3.68	3.48	1.46
Thickness (mm)	0.85	0.85	0.90	0.81	1.00	2.00
Light yield (photon/MeV)	9700	4700	2000	1900	1800	5200
(b)						
Bi ₂ O ₃ content (wt%)	0	5	10	15	20	EJ-256
Detection efficiency (%)	0.37	2.24	2.90	3.64	4.06	2.89
Detection efficiency (%) (1 mm of conversion)	0.45	2.46	3.15	3.57	3.70	1.46
Thickness (mm)	0.82	0.91	0.92	1.02	1.10	2.00
Light yield (photon/MeV)	8100	5800	3200	2300	800	5200

効率が增大した。一方で、20 wt% の試料では、おそらくシンチレーション収率が低下したために、検出効率は低下した。また、Table 2 に、Bi₂O₃ ナノ粒子を添加したシンチレータについて、検出効率と、波高スペクトルのピーク位置から求めたシンチレーション収率を示す。Bi₂O₃ 添加量の増大とともに、検出効率が向上し、他方でシンチレーション収率は低下した。注目すべきは、Bi₂O₃ 添加量 5 wt% で、蛍光体として DPO-POPOP を添加したシンチレータでは、検出効率およびシンチレーション収率の双方で EJ 256 を上回っていた点である。

Fig. 5 に、67.41 keV の X 線検出における、シンチレーション検出器の時間分解能曲線を示す。全てのシンチレータについて、サブナノ秒の非常に良好な時間分解能が得られた。このことは、ナノ粒子添加によって検出効率を向上させたシンチレータにおいても、プラスチックシンチレータに特有である良好なタイミング特性が維持されていることを示している。

Fig. 5 Time-resolution curves for 67.41 keV X-ray of scintillation detectors equipped with scintillators comprising (a) HfO₂ and b-PBD, (b) Bi₂O₃ and b-PBD, and (c) Bi₂O₃ and DPO-POPOP.



4. 結論

重金属酸化物ナノ粒子をプラスチックシンチレータに分散させることにより、高エネルギーX線に対する検出効率を顕著に向上させることに成功した。また、 Bi_2O_3 ナノ粒子添加シンチレータでは、市販の鉛添加プラスチックシンチレータを凌駕する性能を達成した。本研究では、放射光X線を計測対象に絞った開発を進めた。今後、フォトンカウンティングCT装置などへの適用を目指して、より大型の材料開発を進め、なおかつ有機部の性能向上も進める予定である。

5. 謝辞

本研究は、平成28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) S. Kishimoto, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 309, 603 (1991).
- 2) S. Kishimoto, Rev. Sci. Instrum. 63, 824 (1992).
- 3) A. Q. R. Baron, S. Kishimoto, J. Morse, and J. M. Rigal, Synchrotron Radiat. 13, 131 (2006).
- 4) Y. Sun, M. Koshimizu, N. Yahaba, F. Nishikido, S. Kishimoto, R. Haruki, and K. Asai, Appl. Phys. Lett. 104, 174104 (2014).
- 5) F. Hiyama, T. Noguchi, M. Koshimizu, S. Kishimoto, R. Haruki, F. Nishikido, T. Yanagida, Y. Fujimoto, T. Aida, S. Takami, T. Adschiri, K. Asai, Jpn. J. Appl. Phys., 57 (2018) 012601.
- 6) F. Hiyama, T. Noguchi, M. Koshimizu, S. Kishimoto, R. Haruki, F. Nishikido, Y. Fujimoto, T. Aida, S. Takami, T. Adschiri, and K. Asai, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 052203.