

## (7) 中性子用線量計測材料の特性評価

東北大学大学院工学研究科	小宮 基、河村 一郎、川本 弘樹、藤本 裕、 越水 正典、浅井 圭介
奈良先端科学技術大学院 大学先端科学技術研究科	木村 大海、柳田 健之
金沢工業大学バイオ・化学部	岡田 豪
量子科学技術研究開発機構	古場 裕介
放射線医学総合研究所	
近畿大学原子力研究所	若林 源一郎

### 【緒言】

中性子の利用は医療から先端科学まで幅広い領域に広がりを見せつつあり、それに伴って、中性子計測の重要性も高まっている。中性子は電氣的に中性であるため、物質中で電子に対して直接的に（静電的な相互作用で）働きかけることができない。そのため、中性子の計測においては、 ${}^6\text{Li}$ や ${}^{10}\text{B}$ などとの核反応が用いられることが多い。また、共存するガンマ線との弁別も重要となることが多い。近年では、ホウ素中性子捕捉療法（BNCT）などでの線量計測ニーズが高まりを見せている。

本研究では、簡便な中性子計測を可能とすべく、セラミックスに着目し、その熱蛍光（TL）特性を利用した中性子計測の実現を企図した。特に、ホウ酸塩系のセラミックスに着目した。希土類元素の添加により、ホウ酸塩系のセラミックスが良好な蛍光特性を呈することは広く知られている。なおかつ、ホウ素を含有するため、 ${}^{10}\text{B}$ 濃縮原料の利用により中性子との反応性を向上させることや、反対に ${}^{11}\text{B}$ 濃縮原料の利用により中性子との反応を抑制し、中性子源に付随する $\gamma$ 線の線量を選択的に計測することも可能である。本研究では、Tbを $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ に添加することにより、良好な熱蛍光特性を実現し、また、 ${}^{10}\text{B}$ および ${}^{11}\text{B}$ 濃縮原料の利用により中性子の寄与を定量的に計測することに成功した成果を報告する。

### 【実験方法】

$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}$  セラミックス試料を固相反応により合成した。 ${}^{10}\text{B}$ セラミックスについては、高純度の $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{H}_3{}^{10}\text{BO}_3$  ( ${}^{10}\text{B}>96\%$ )、および  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  を原料として用いた。Tb濃度をCaに対して0.5, 1, あるいは2 mol%とした。これらを混合し、 $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ を放出させるため、アルミナルツボ中で $700^\circ\text{C}$ で6時間焼成した。その後、錠剤へと成型後、 $850^\circ\text{C}$ で6時間焼成し、室温へと徐冷した。原料として  $\text{H}_3{}^{11}\text{BO}_3$  ( ${}^{11}\text{B} > 99\%$ ) を用い、同様の手順で ${}^{11}\text{B}$ セラミックスを合成し

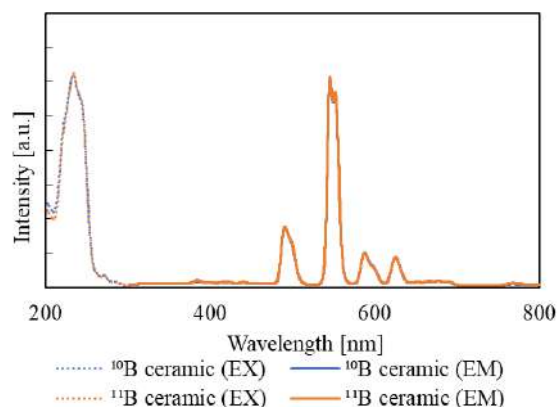


図1 0.5 mol% Tb 添加試料の蛍光（励起波長：236 nm）および励起スペクトル（蛍光波長：545 nm）

た。これらの試料は白色で不透明であり、潮解性は見られなかった。試料の蛍光および励起スペクトルを測定した。

X線、荷電粒子線、および中性子照射後のTLを観測した。X線照射では、1 Gy/minの線量率で、CuK $\alpha$ を照射した。荷電粒子線照射では、HIMACにおいて150 MeVのプロトンと、核子当たり135 MeVの炭素イオンを照射した。さらに、近大炉のラジオグラフィポートにおいて、 $2 \times 10^7 \sim 10^8$  neutrons/cm<sup>2</sup> のフルエンスで中性子を照射した。TLグローカーブについては、303~673 Kの範囲で、X線照射後では0.5 K/s、荷電粒子線と中性子の照射後では1 K/sの昇温速度で測定した。試料からのTLをフォトンカウンティングヘッドで検出した。また、X線照射後の熱蛍光スペクトルを、303~673 Kの範囲で積分して計測した。

#### 【結果と考察】

図1に0.5 mol% Tb添加試料の蛍光（励起波長：236 nm）および励起スペクトル（蛍光波長：545 nm）を示す。励起スペクトルでは236 nmに4f $\rightarrow$ 5d遷移に対応するピークが観測された。一方、蛍光スペクトルでは、493、545、590、および625 nmにピークが観測された。これらはそれぞれ、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>6</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>5</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>4</sub>、および<sup>5</sup>D<sub>4</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>3</sub>の電子遷移に帰属される。

図2に無添加および0.5 mol% Tb添加試料の0.1、1、および10 GyのX線照射後のTLグローカーブを示す。無添加およびTb添加試料の双方で、グローピークが340、440、500、570、および630 Kに観測された。このことは、Tb添加試料における熱蛍光に關与する電子や正孔の捕獲サイトがほぼ同一であることを示している。無添加試料と比較し、Tb添加試料では、340、440、および500 Kのグローピーク強度が顕著に増大した。また、無添加試料では、

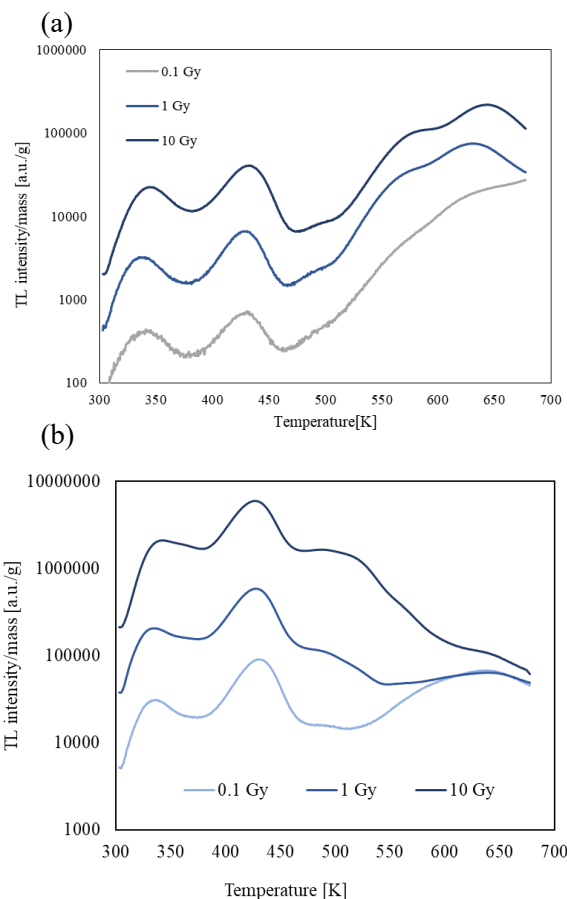


図2 (a) 無添加および (b) 0.5 mol% Tb 添加試料の 0.1、1、および 10 Gy の X 線照射後の TL グローカーブ

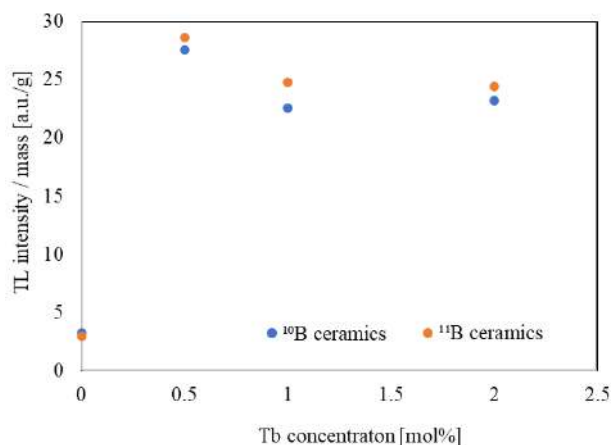


図3 Tb 添加濃度の関数としての 1 Gy 照射後の 303~673 K で積分された TL 強度

線量を10倍にしても、観測範囲でのTL強度は3~4倍程度にとどまったのに対し、Tb添加試料では、5~10倍の強度の増大が観測された。これらの結果は、Tb添加により、浅いトラップサイトの濃度が増大したことを示唆する。図3に、Tb添加濃度の関数として、1 Gy照射後の303~673 Kで積分されたTL強度を示す。0.5~2.0 mol%の濃度範囲では顕著な変化はなかった。図4に、Tb 0.5mol%添加試料とTLD-100の、303~673 KでのTL積分強度のX線線量依存性を示す。線量依存性は類似しており、なおかつTb添加試料はTLD-100のおおよそ1桁高いTL強度を示した。図5にTb 0.5mol%添加試料の10 Gy照射後の熱蛍光スペクトルを示す。493、547、および588 nmにピークが観測され、蛍光スペクトルに類似していた。このことは、TLにおける発光中心がTb<sup>3+</sup>であることを示すものである。図6に10 Gy照射後の時間経過ごとのグローカーブを示す。最大のTLピークの強度は、<sup>10</sup>Bセラミックスで、6、12、および24時間経過後にそれぞれ66%、53%、および29%にまで低下していた。<sup>11</sup>Bセラミックスでも同様であった。低温側のピークでfadingが顕著なのは、室温では浅いトラップの電子や正孔から優先的に解放されているためと推察される。

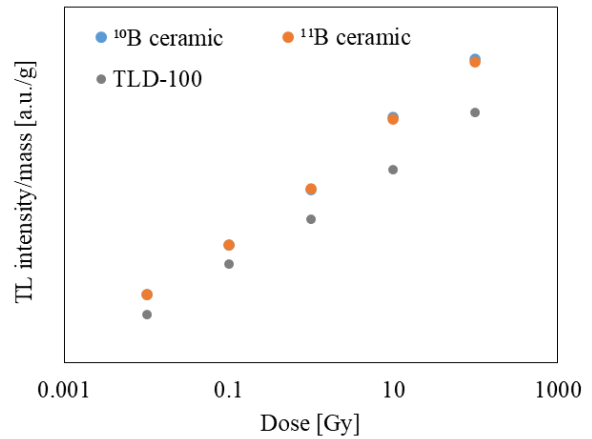


図4 Tb 0.5mol%添加試料と TLD-100 の 303~673 K での TL 積分強度の X 線線量依存性

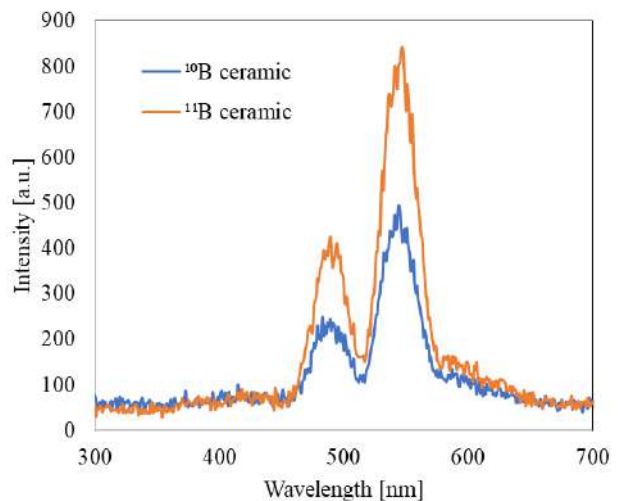


図5 Tb 0.5mol%添加試料の 10 Gy 照射後の熱蛍光スペクトル

図7に<sup>10</sup>Bセラミックスを150 MeVのプロトンあるいは核子当たり135 MeVの炭素イオンで10 Gy照射した後のグローカーブを示す。TLピークは両者で同様の温度で観測され、またそれらはX線照射後のものと同様であった。

図8はTb 0.5mol%添加試料の、 $5 \times 10^7$  neutrons/cm<sup>2</sup>の中性子照射後のグローカーブである。特に低温域において、<sup>10</sup>BセラミックスのTL強度は<sup>11</sup>Bセラミックスのものよりもはるかに大きかった。このことは、<sup>10</sup>Bと中性子との核反応により生じる生成物により、<sup>10</sup>BセラミックスのTLが有機されたことを示している。また、<sup>11</sup>BセラミックスにおいてもTLが観測されたのは、中子と共存していたγ線により誘起されたためである。図9に、<sup>10</sup>Bと中子との核反応により生じたグローカーブを示す。これは、<sup>10</sup>Bセラミックスのグローカーブから、<sup>11</sup>Bセラミックスのものを差し引いたものである。低温域では、中性子フルエンスの増大に伴うTL強度の

増大が顕著であるが、高温域ではあまり相関しなかった。これは、図2に見られるように、高温のTLピークの飽和が低線量で既に生じるためと推察される。

### 業績一覧

#### 【学術論文】

[1] Ichiro Kawamura, Hiroki Kawamoto, Hiromi Kimura, Hajime Komiya, Yutaka Fujimoto, Masanori Koshimizu, Go Okada, Yusuke Koba, Ryo Ogawara, Mitsuru Suda, Genichiro Wakabayashi, Takayuki Yanagida, Keisuke Asai, "Neutron detection via thermoluminescence of Ce<sup>3+</sup>-doped CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass", Mater. Technol. in press.

[2] Ichiro Kawamura, Hiroki Kawamoto, Yutaka Fujimoto, Masanori Koshimizu, Go Okada, Genichiro Wakabayashi, Mitsuhiro Nogami, Keitaro Hitomi, Kenichi Watanabe, Takayuki Yanagida, Keisuke Asai, "Neutron detection via thermoluminescence of Tb<sup>3+</sup>-doped Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses", Jpn. J. Appl. Phys. 60 (2021) 036002.

#### 【学会発表】

[1] 小宮基、河村一朗、藤本裕、越水正典、若林源一郎、浅井圭介、「X線および熱中性子照射によるCa<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Ce焼結体の熱蛍光特性」第81回応用物理学会秋季学術講演会、令和2年9月8~11日、オンライン開催。

[2] 小宮基、河村一朗、川本弘樹、藤本裕、越水正典、岡田豪、古場裕介、若林源一郎、浅井圭介、「X線、粒子線、および熱中性子照射後のCa<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Ce焼結体の熱蛍光特性」第40回電子材料研究討論会、令和2年11月12~13日、オンライン開催。

[3] 小宮基、河村一朗、川本弘樹、藤本裕、

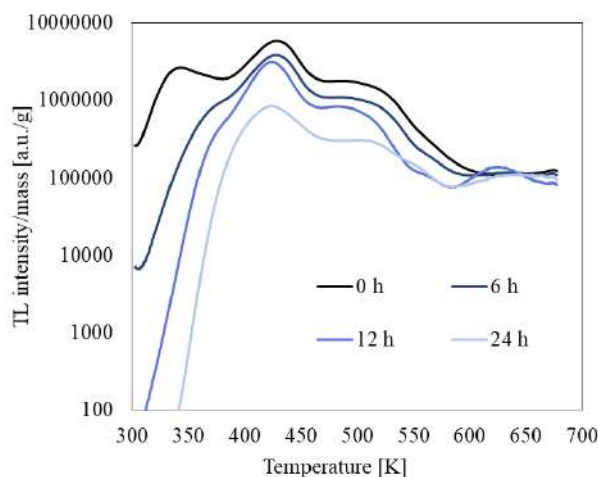


図6 10 Gy 照射後の時間経過ごとの Tb 添加試料のグローカーブ

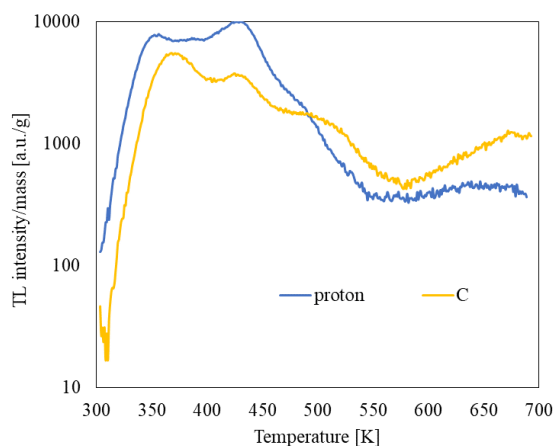


図7 <sup>10</sup>B セラミックスを 150 MeV のプロトンあるいは核子当たり 135 MeV の炭素イオンで 10 Gy 照射した後のグローカーブ

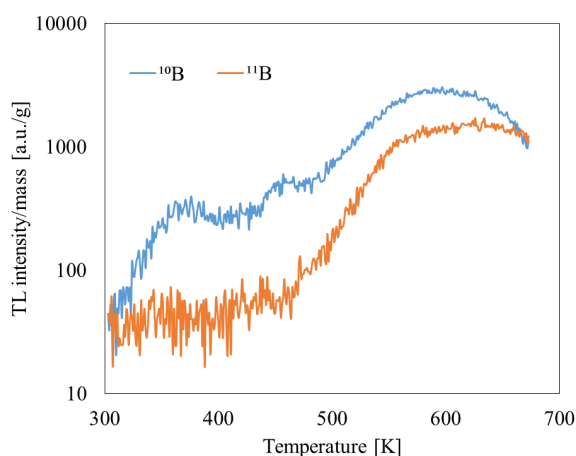


図8 Tb 0.5mol%添加試料の  $5 \times 10^7$  neutrons/cm<sup>2</sup> の中性子照射後のグローカーブ

越水正典、岡田豪、古場裕介、若林源一郎、浅井圭介、「 $\text{Dy}^{3+}$ 添加  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  焼結体における X 線, 粒子線, および熱中性子照射後の熱蛍光特性」、第 35 回 研究会「放射線検出器とその応用」、令和 3 年 1 月 20~22 日、オンライン開催。

[4] 小宮基、河村一朗、川本弘樹、藤本裕、越水正典、浅井圭介、岡田豪、古場裕介、若林源一郎、「中性子計測素子開発を企図した  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}$  焼結体の熱蛍光特性評価」、第 12 回日本セラミックス協会マテリアル・ファブリケーション・デザイン研究会ハイブリッドセミナー、令和 3 年 3 月 1~2 日、仙台・オンライン開催。

[5] 河村一朗、川本弘樹、藤本裕、越水正典、岡田豪、若林源一郎、野上光博、人見啓太郎、渡辺賢一、柳田健之、浅井圭介、「中性子線照射による  $\text{Tb}^{3+}$  添加  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの熱蛍光」、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、令和 3 年 3 月 16~19 日、オンライン開催。

[6] 小宮基、河村一朗、川本弘樹、藤本裕、越水正典、岡田豪、古場裕介、若林源一郎、浅井圭介、「X 線, 粒子線, および熱中性子照射による  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Dy}$  焼結体の熱蛍光特性」、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、令和 3 年 3 月 16~19 日、オンライン開催。

[7] 河村一朗、川本弘樹、藤本裕、越水正典、野上光博、人見啓太郎、浅井圭介、岡田豪、若林源一郎、渡辺賢一、柳田健之、「 $\text{Tb}^{3+}$  添加  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにおける X 線, 重粒子線, および中性子照射後の熱蛍光」、セラミックス協会 2021 年年会、2021 年 3 月 23 日~25 日、オンライン開催。

[8] 小宮基、河村一朗、川本弘樹、藤本裕、越水正典、浅井圭介、岡田豪、古場 裕介、若林源一郎、「 $\text{Dy}^{3+}$  ドープ  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$  焼結体における X 線, 粒子線, および熱中性子照射後の熱蛍光特性」、セラミックス協会 2021 年年会、2021 年 3 月 23 日~25 日、オンライン開催。

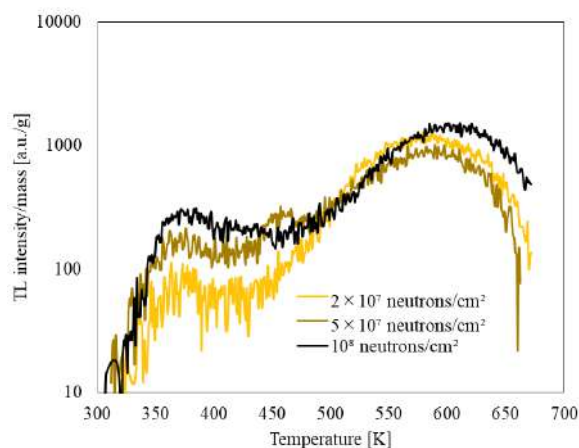


図 9  $^{10}\text{B}$  と中性子との核反応により生じたグローカーブ