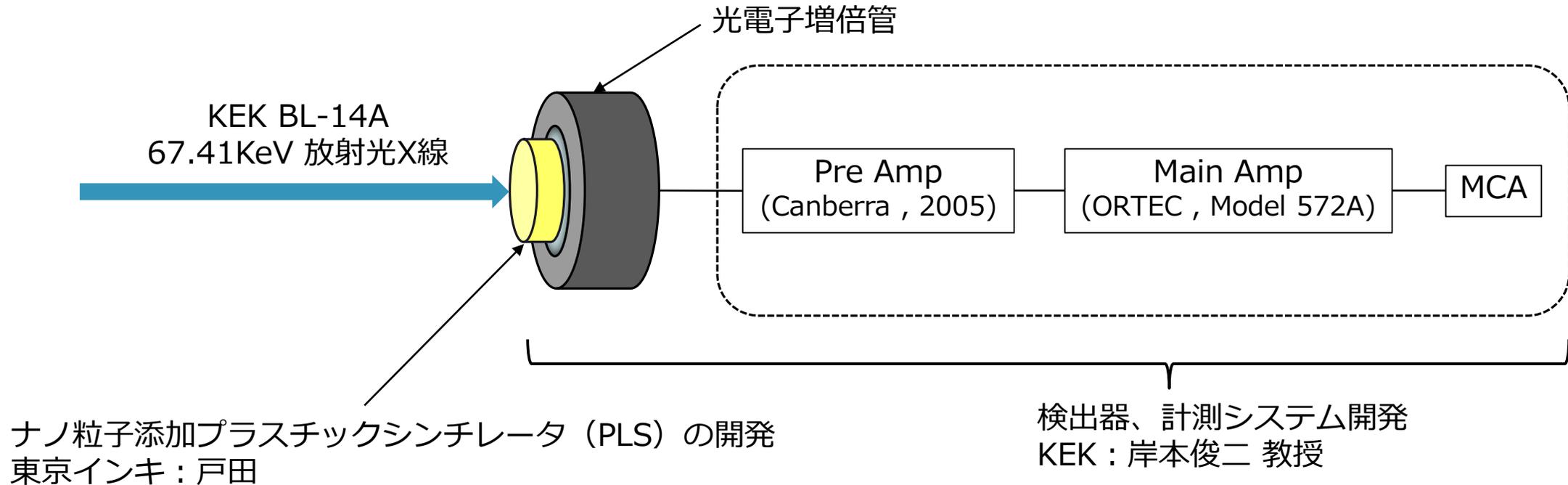


# ナノ粒子添加PLSを用いた高エネルギー X線用の高速シンチレータの開発

計測システム研究会20201126@J-PARC  
東京インキ株式会社 戸田 明宏

# はじめに

## エネルギースペクトル測定の場合のセットアップ図



シンチレータ…X線、 $\gamma$ 線の励起により発光する蛍光体

**※種々検出器の前に設置するシンチレータに関する報告です。**

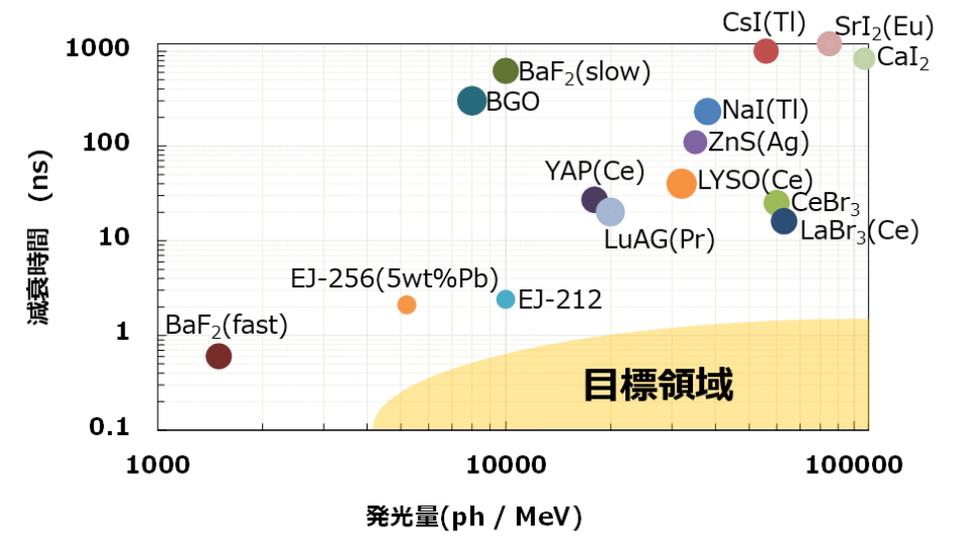
# 背景：シンチレータ材料の現状と課題

## 代表的なシンチレータ材料の物性

	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	ピーク発光波長 (nm)	減衰時間 (ns)	発光量 (ph/MeV)	潮解性	検出できる 主な放射線	シンチレータ 材質
NaI(Tl)	3.67	415	230	38000	あり	X(γ)線	無機
CsI(Tl)	4.51	565	1000	56000	わずかにあり	X(γ)線	無機
CeBr <sub>3</sub>	5.10	370	16	60000	あり	X(γ)線	無機
ZnS(Ag)	4.09	450	110	35000	なし	α線	無機
BaF <sub>2</sub>	4.89	220, 310	0.6, 620	2500, 7500	わずかにあり	X(γ)線	無機
プラスチックシンチレータ(EJ-200)	1.02	423	2.1	10000	なし	β線	有機
鉛5wt%プラスチックシンチレータ(EJ-256)	1.08	425	2.1	5200	なし	β線、X(γ)線	有機+鉛5%

	検出効率	応答性	発光量
無機シンチレータ	○	×~△	△~○
有機シンチレータ	×	○	△

☺検出効率、応答性、発光量すべてに優れるシンチレータの開発が遅れている。



# 高検出率・高速応答シンチレータへのアプローチ

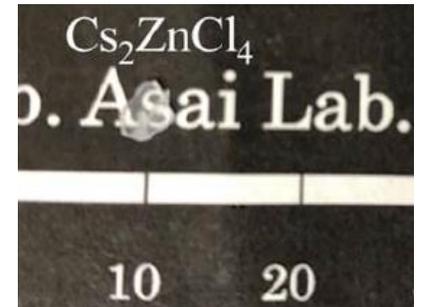
## ① 重元素含有PLS

Zr、Hf、Biなどの重金属ナノ粒子を充填したPLSを合成する。



① N. Inoue, S.Kishimoto et al.,  
*IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65**, 4, (2018)

- ② 内殻遷移のオーージェフリー発光を用いるハロゲン化物シンチレータ  
ナノ秒寿命が期待できる内殻励起発光によるシンチレータ単結晶を合成する。  
 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  (1,280 / MeV, decay time : 1.7 ns) など



② K. Takahashi, M.Koshimizu et al.,  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **59** 072002 (2020)

- ③ 直接遷移型半導体のワニエ励起子発光によるシンチレータ  
量子井戸型ペロブスカイト構造によるシンチレータを合成する。  
 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$  (14,000 / MeV, decay time : 11 ns) など



③ N. Kawano et al., *Sci. Rep.* **7** (2017) 14754

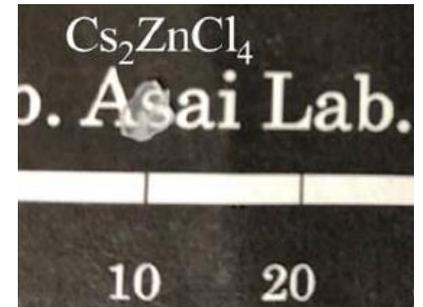
# 高検出率・高速応答シンチレータへのアプローチ

- ① **重元素含有PLS**  
Zr、Hf、Biなどの重金属ナノ粒子を充填したPLSを合成する。
- ② 内殻遷移のオーージェフリー発光を用いるハロゲン化物シンチレータ  
ナノ秒寿命が期待できる内殻励起発光によるシンチレータ単結晶を合成する。  
 $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  (1,280 / MeV, decay time : 1.7 ns) など
- ③ 直接遷移型半導体のワニエ励起子発光によるシンチレータ  
量子井戸型ペロブスカイト構造によるシンチレータを合成する。  
 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$  (14,000 / MeV, decay time : 11 ns) など

**課題：シンチレータの透明性、形状均一性に難**



① N. Inoue, S.Kishimoto et al.,  
*IEEE Trans. Nucl. Sci.* **65**, 4, (2018)



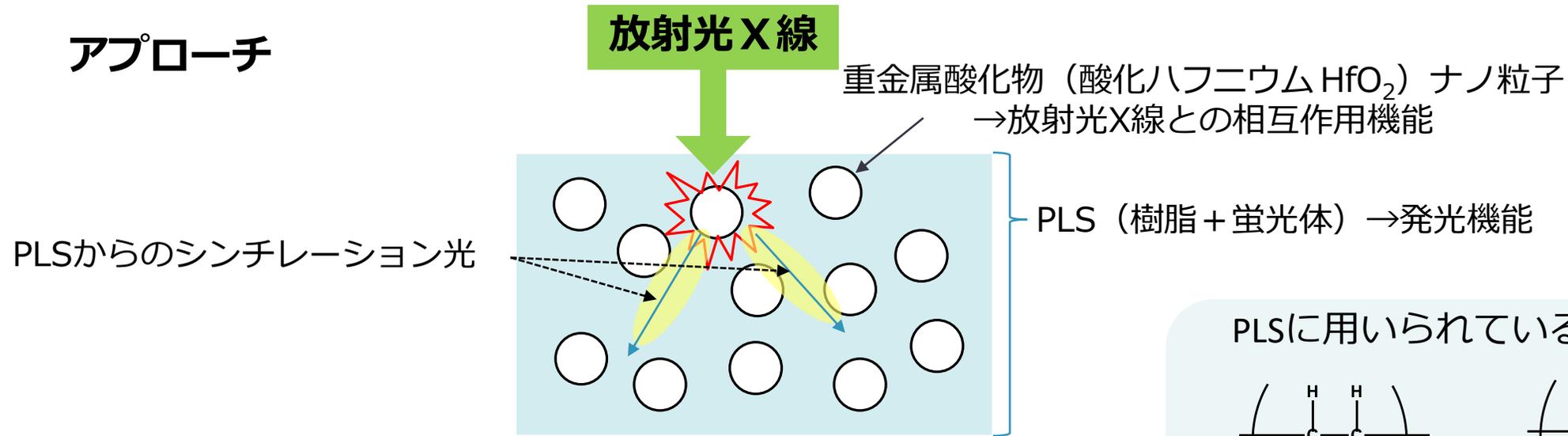
② K. Takahashi, M.Koshimizu et al.,  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **59** 072002 (2020)



③ N. Kawano et al., *Sci. Rep.* **7** (2017) 14754

# 重原子含有プラスチックシンチレータへのアプローチ

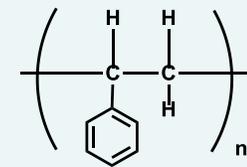
## アプローチ



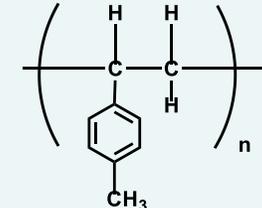
重金属酸化物を充填したPLSにより高検出率かつ  
高速応答性に優れるシンチレータ開発を目指す。

用途：医療応用、産業応用、学術研究 etc...

## PLSに用いられている樹脂



ポリスチレン(PS)



ポリビニルトルエン(PVT)

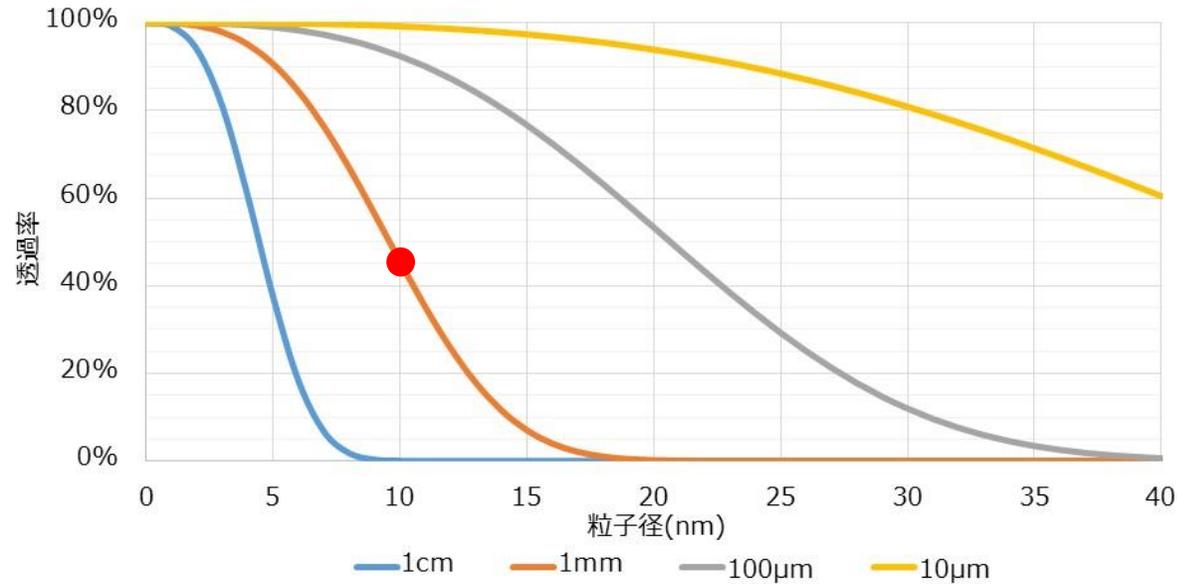
## 目標スペック

- ・ 検出効率：10%/1mmあたり 以上 (5mm厚NaI(Tl)で100%とした場合)
- ・ 発光量：NaI(Tl)の10% (3,800ph/MeV) 以上

A. Toda and S. Kishimoto, "X-ray detection capabilities of plastic scintillators incorporated with  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 67, no. 6, pp. 983–987, Jun. 2020.

S. Kishimoto and A. Toda "High-energy and High-rate X-ray Measurements using  $\text{HfO}_2$  Nanoparticle-loaded Plastic Scintillator," in press.

# 種々の厚みにおける分散粒子径と透明性の関係



例：スチレン（屈折率≒1.54）に、粒子径 10nmのHfO<sub>2</sub>（屈折率≒1.95）を体積分率10%（重量分率≒50%）で充填した1mm膜の波長500nmにおける透過率は約45%

$T$ ：透過率

以下の数値を代入

$\phi_p$ ：体積分率（0.10）

$x$ ：試料厚み（10μm, 100μm, 1mm, 1cm）

$r$ ：粒子径（nm）

$n_m$ ：溶媒（樹脂）屈折率（1.54）

$n_p$ ：溶質（粒子）屈折率（1.95）

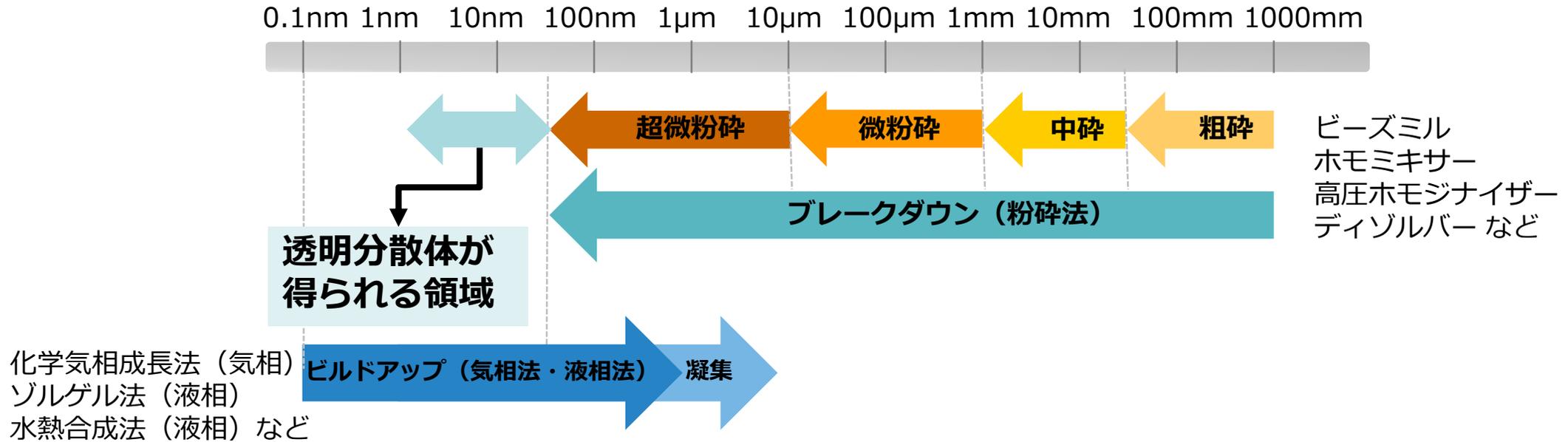
$\lambda$ ：波長（500nm）

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp \left\{ -\frac{32\pi^4 \phi_p x r^3 n_m^4 \left[ \frac{(n_p/n_m)^2 - 1}{(n_p/n_m)^2 + 2} \right]^2}{\lambda^4} \right\}$$

*J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 2884–2901 より

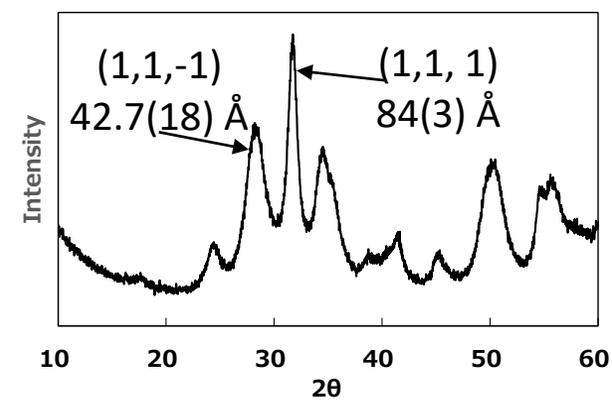
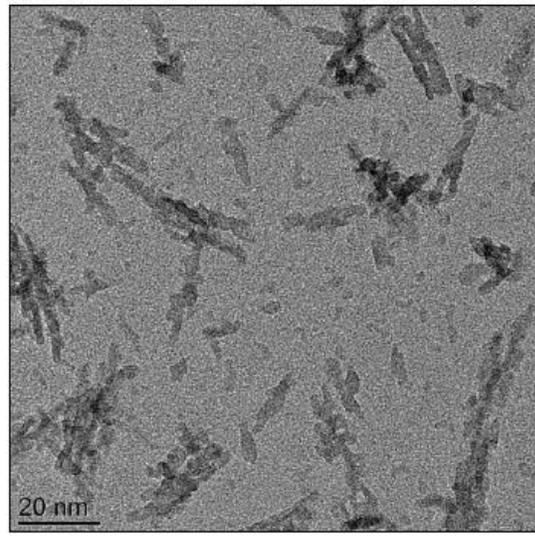
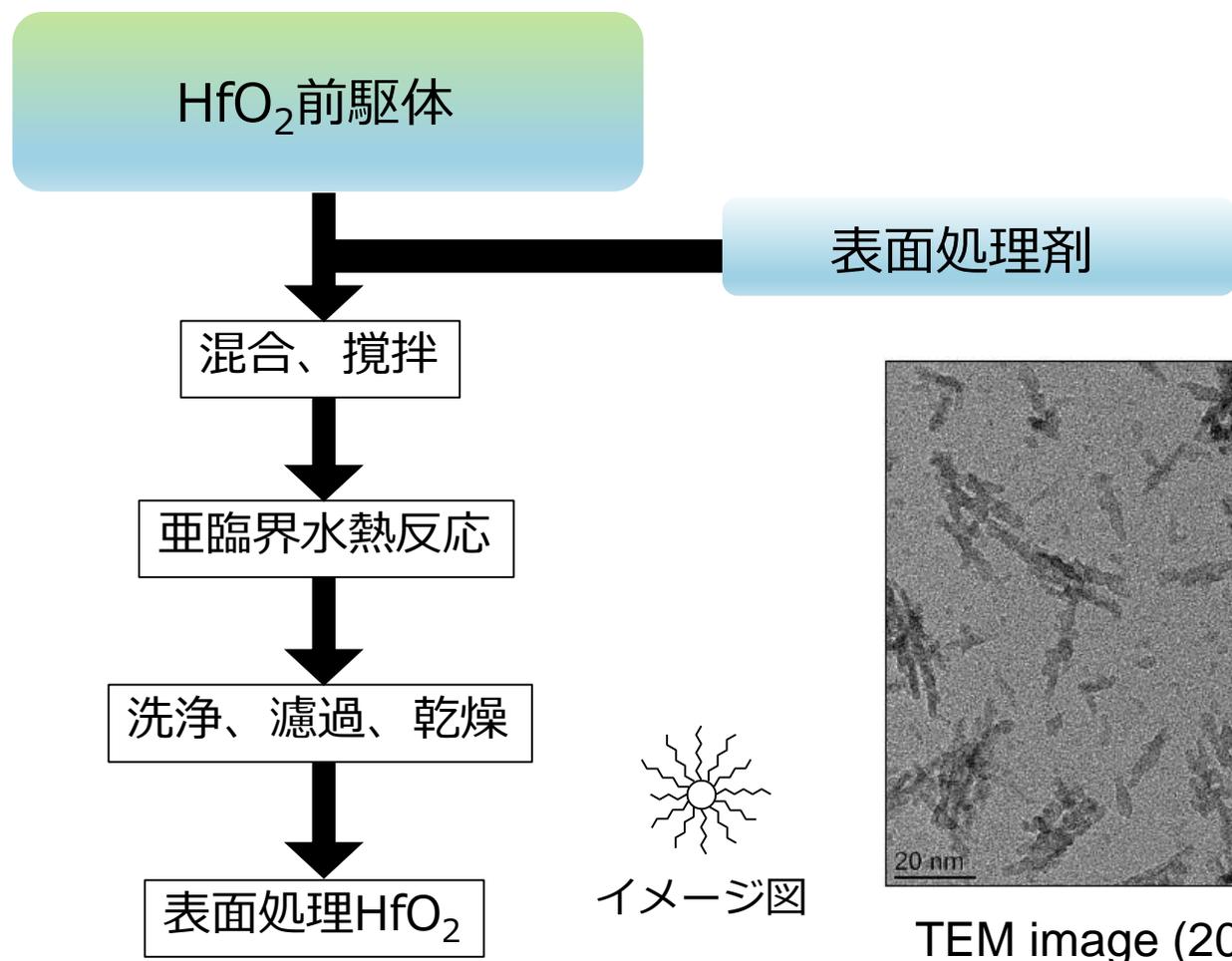
透明性を維持するにはシングルナノレベルを保ち均一に分散させる必要がある

# ナノ粒子製造方法のアプローチ



- ・ 液相法による金属酸化物ナノ粒子の合成を目論んだ

# ナノ粒子合成フロー (HfO<sub>2</sub>の場合)



# HfO<sub>2</sub>充填プラスチックシンチレータ(Hf-PLS)の作成

**樹脂主成分**：スチレン(PS) or ビニルトルエン(PVT)ベースのモノマー

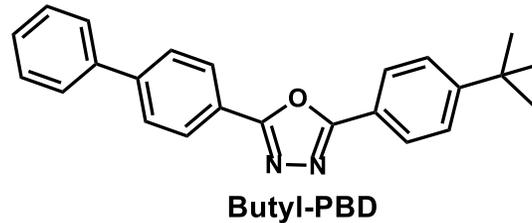
**蛍光体**：Butyl-PBD（樹脂成分に対して 1mol%添加）

**金属酸化物**：表面処理 HfO<sub>2</sub>ナノ粒子

樹脂成分に対して5~60wt%添加

→均一に混合、硬化

→Ø8mm, 3mm厚の円柱に成形

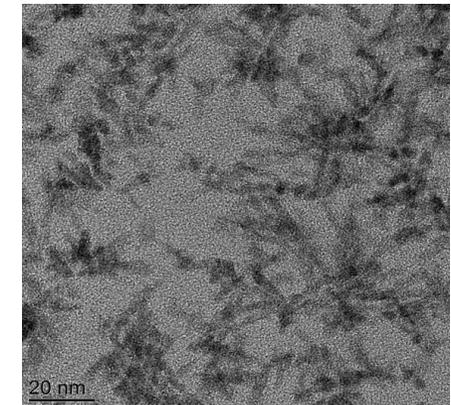


**測定項目**：紫外光による発光スペクトル、量子収率、  
放射光によるエネルギースペクトル、時間スペクトル

☺表面処理、硬化方法の最適化により、金属酸化物を高濃度に充填しても  
透明度の高いPLSの作成に成功した。



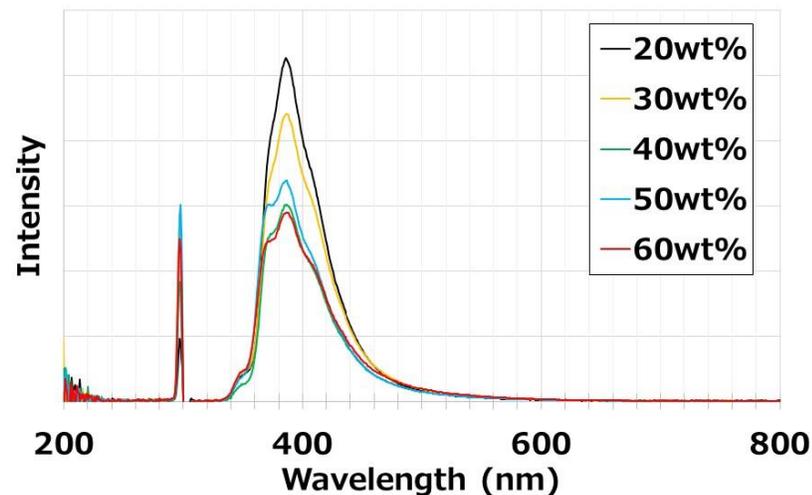
Photograph of 40 wt% (left) and 60 wt% (right) Hf-PLSs, approximately 8 mm in diameter and 3 mm in thickness.



TEM image of 40wt% Hf-PLS (PS)

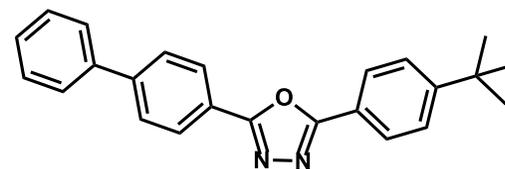
# 測定：発光スペクトル、量子収率

各種PLSについて300nmでの励起波長における発光スペクトルと発光量子収率を測定  
 (発光量子収率 = 発光としてサンプルから放出された光子数 ÷ サンプルにより吸収された光子数)



PS-PLS発光スペクトル

HfO <sub>2</sub> 添加量(wt%)	量子収率( $\lambda_{ex}=300nm$ )	
	PS	PVT
20	0.62	0.54
30	0.57	0.55
40	0.50	0.53
50	0.52	0.51
60	0.50	0.46



使用蛍光体：Butyl-PBD ( $\lambda_{ex}=302nm$ )



各々のPLSの発光ピーク波長： $\lambda_{em} \approx 386nm$

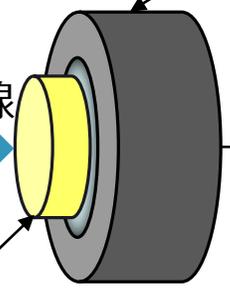
量子収率はPS-PLS, PVT-PLSともにHfO<sub>2</sub>添加量の増大に伴い緩やかに低下傾向。

# 測定：エネルギースペクトル

光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R7400P, 受光部直径 9.4mm)

KEK BL-14A  
67.41KeV 放射光X線  
ビーム径=0.8mm

HfO<sub>2</sub>充填PLS



Pre Amp  
(Canberra 2005)

Main Amp  
(ORTEC 572A)

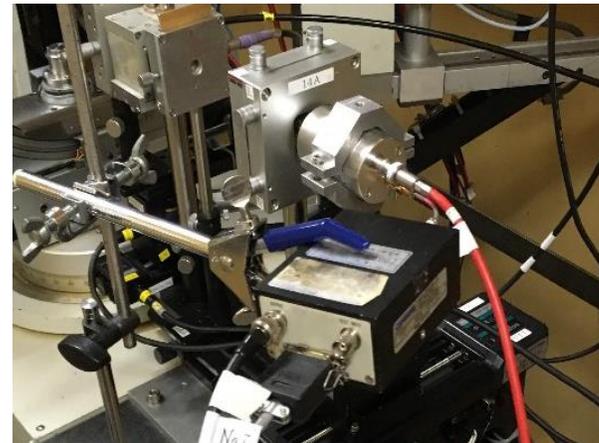
MCA  
(Amptek 8000A)



PLS装着

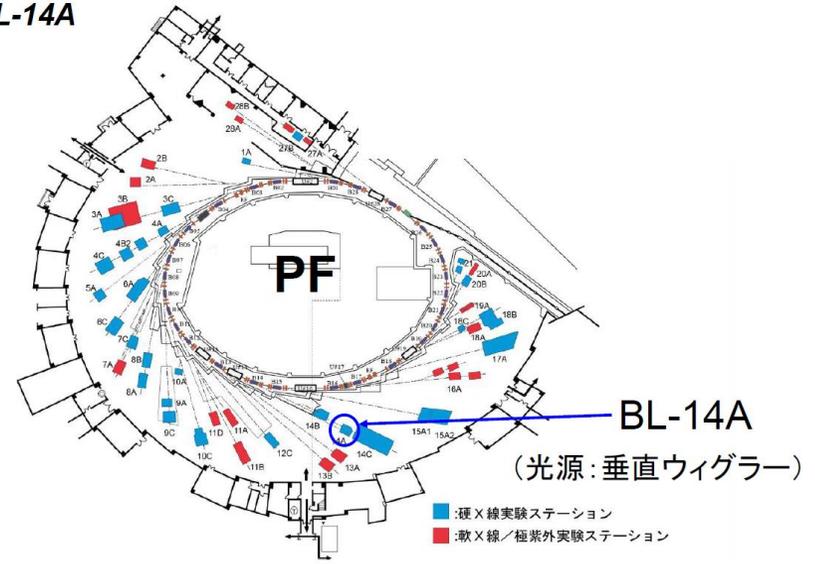


テフロンシール被覆



測定装置外観

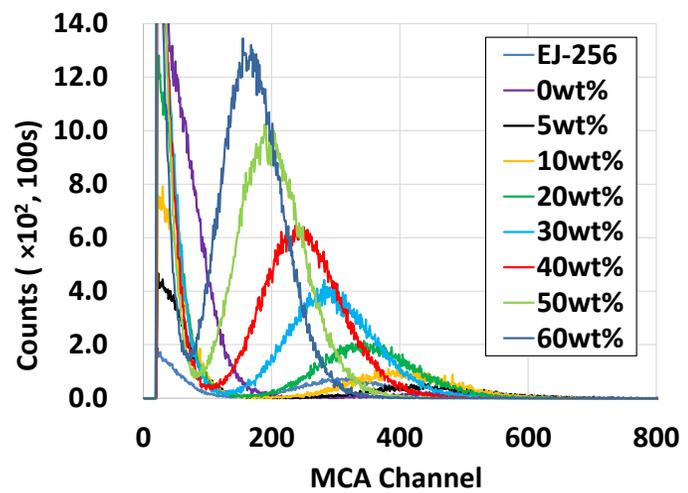
@BL-14A



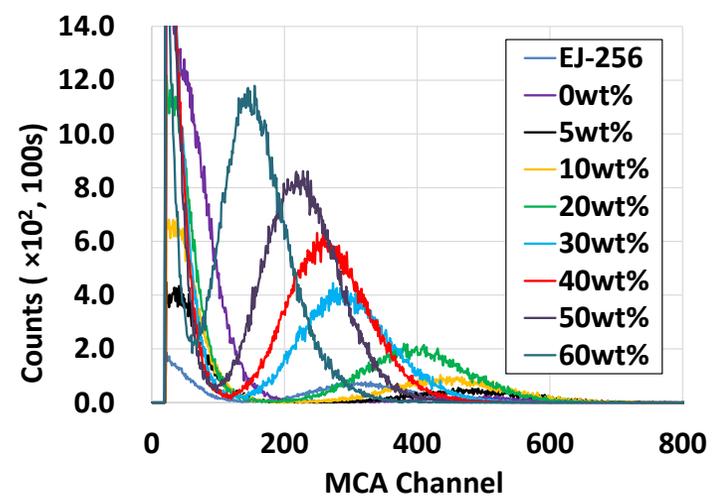
BL-14A  
(光源: 垂直ウィグラー)

■: 硬X線実験ステーション  
■: 軟X線/極紫外実験ステーション

# 測定：エネルギースペクトル測定結果



PS-PLSエネルギースペクトル

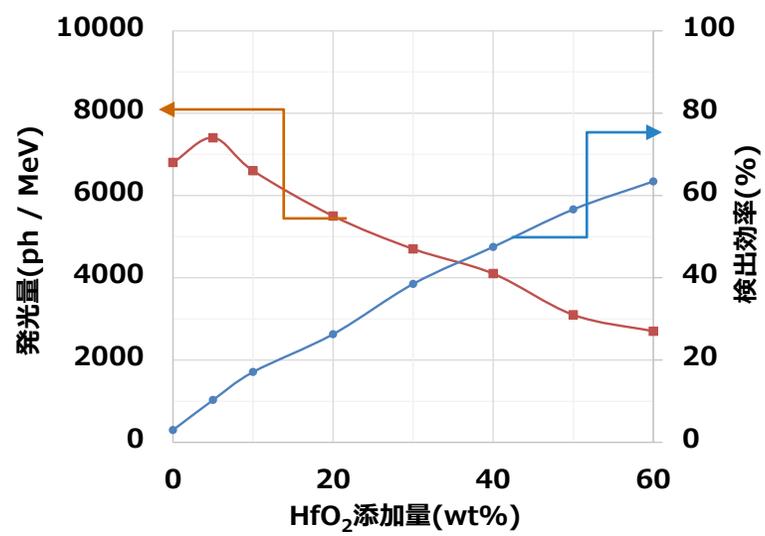


PVT-PLSエネルギースペクトル

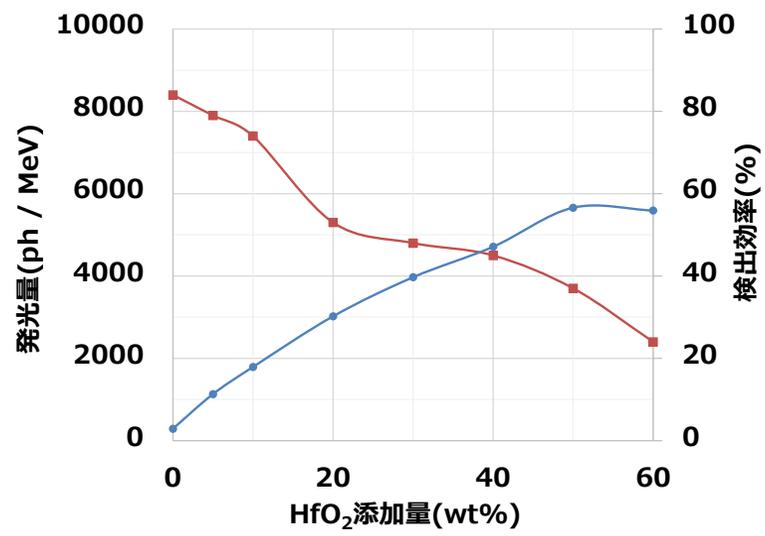
ベース樹脂	HfO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)	3mm厚当たり 検出効率(%)	1mm厚当たり 検出効率(%)	ピーク チャンネル	発光量 (ph/MeV)
PS	0	3.0	1.0	404	6800
	5	10.3	3.4	440	7400
	10	17.1	5.7	395	6600
	20	26.3	8.8	330	5500
	30	38.5	12.8	283	4700
	40	47.5	15.8	247	4100
	50	56.6	18.9	188	3100
	60	63.4	21.1	164	2700
PVT	0	2.9	1.0	500	8400
	5	11.3	3.8	474	7900
	10	17.9	6.0	440	7400
	20	30.2	10.1	316	5300
	30	39.7	13.2	287	4800
	40	47.1	15.7	272	4500
	50	56.6	18.9	220	3700
	60	55.9	18.6	143	2400
PVT	EJ-256	6.6	2.2	311	5200

# 測定：エネルギースペクトル測定結果

PS-PLS



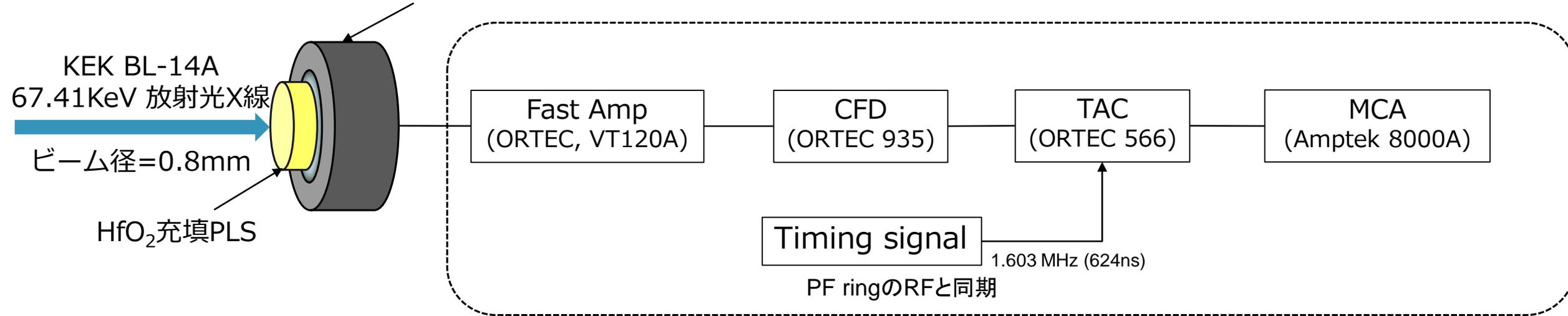
PVT-PLS



ベース樹脂	HfO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)	3mm厚当たり 検出効率(%)	1mm厚当たり 検出効率(%)	ピーク チャンネル	発光量 (ph/MeV)
PS	0	3.0	1.0	404	6800
	5	10.3	3.4	440	7400
	10	17.1	5.7	395	6600
	20	26.3	8.8	330	5500
	30	38.5	12.8	283	4700
	40	47.5	15.8	247	4100
	50	56.6	18.9	188	3100
PVT	0	2.9	1.0	500	8400
	5	11.3	3.8	474	7900
	10	17.9	6.0	440	7400
	20	30.2	10.1	316	5300
	30	39.7	13.2	287	4800
	40	47.1	15.7	272	4500
	50	56.6	18.9	220	3700
60	55.9	18.6	143	2400	
PVT	EJ-256	6.6	2.2	311	5200

# 測定：時間スペクトル

光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R7400P, 受光部直径 9.4mm)



# PFの運転モード：ハイブリッドモード

ハイブリッドモード：シングルバンチの半周とマルチバンチの半周を組み合わせたモード  
 1周：624 ns  
 マルチバンチ部分のバケット間隔は2ナノ秒  
 シングルバンチ部分の時間誤差は約±0.06ナノ秒

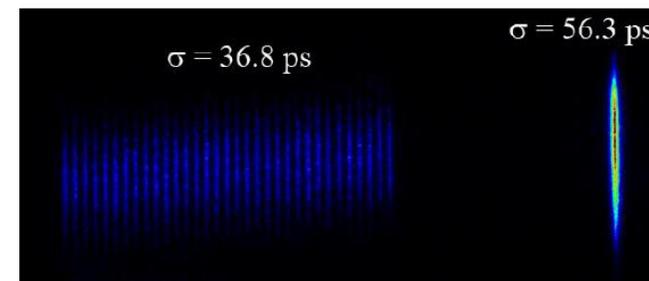
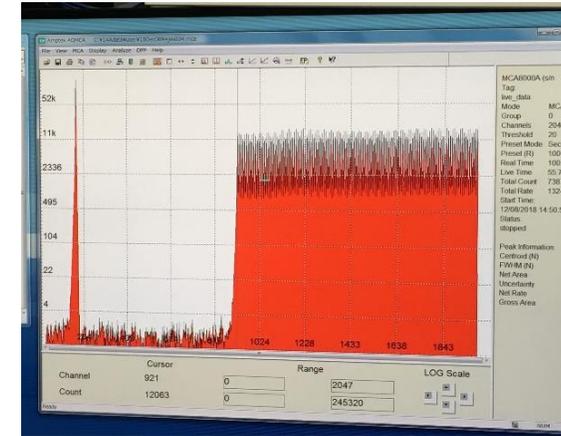
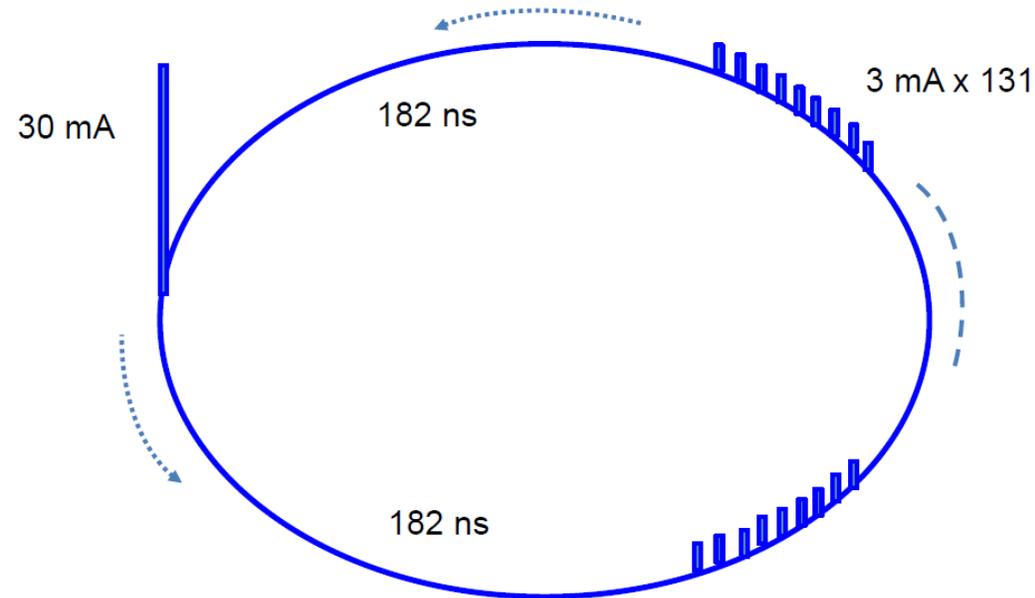
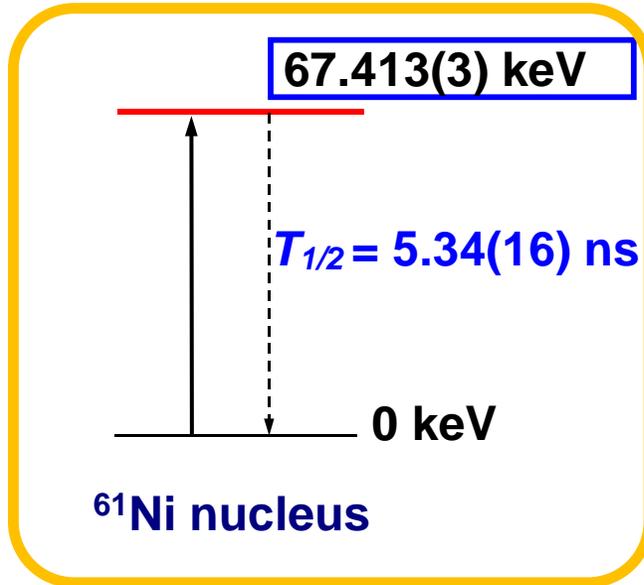


Figure 3. Streak camera image of the hybrid fill mode.

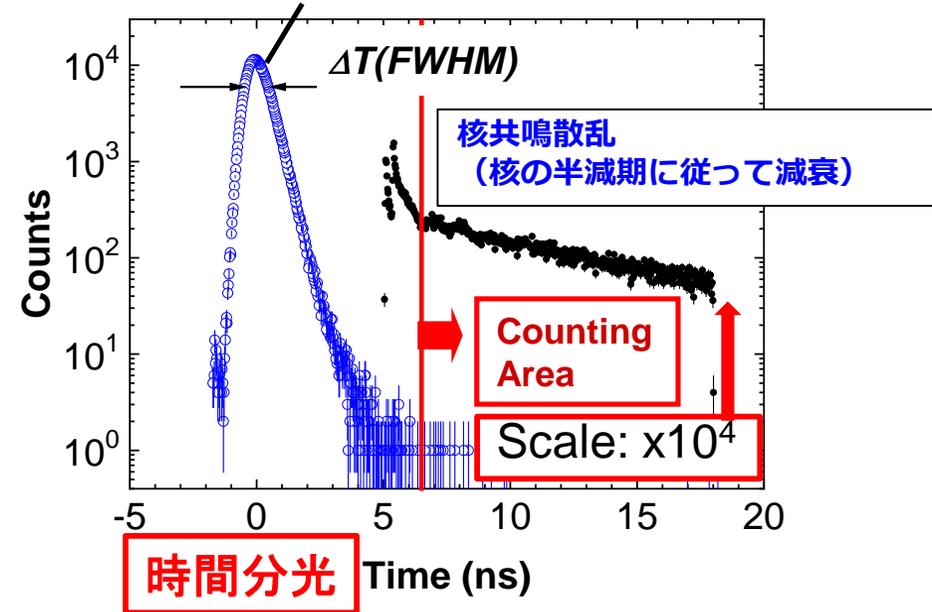
T. Honda et al., "Operational status of PF-Ring and PF-AR after the earthquake," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 425, p. 042014, Mar. 2013.

# 用途例：放射光核共鳴散乱実験用タイミング検出器

例： Ni-61

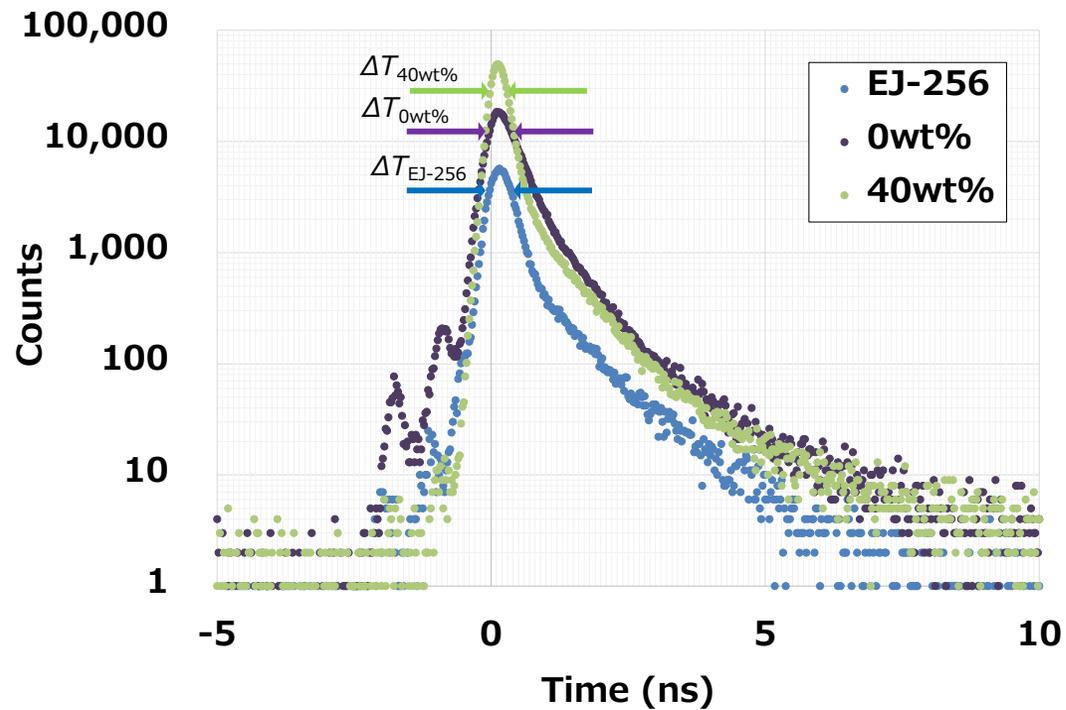


放射光入射のタイミング  
非核共鳴散乱(トムソン散乱・特性X線など)



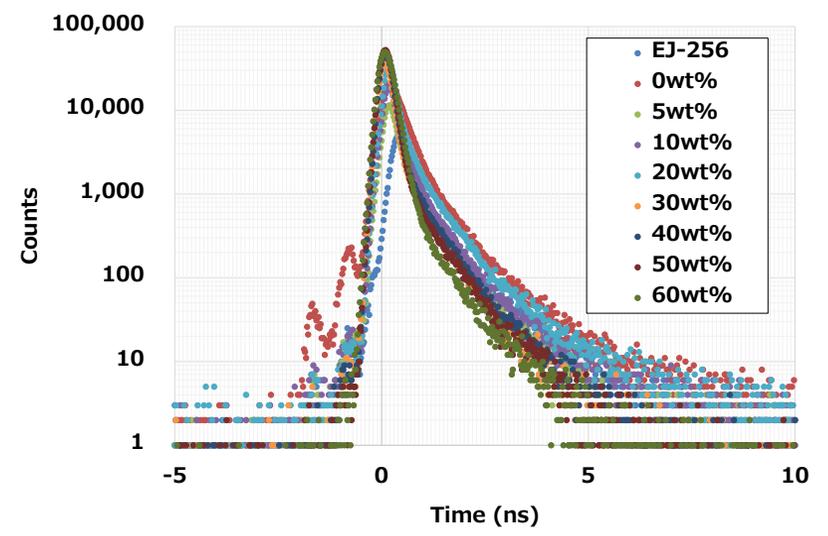
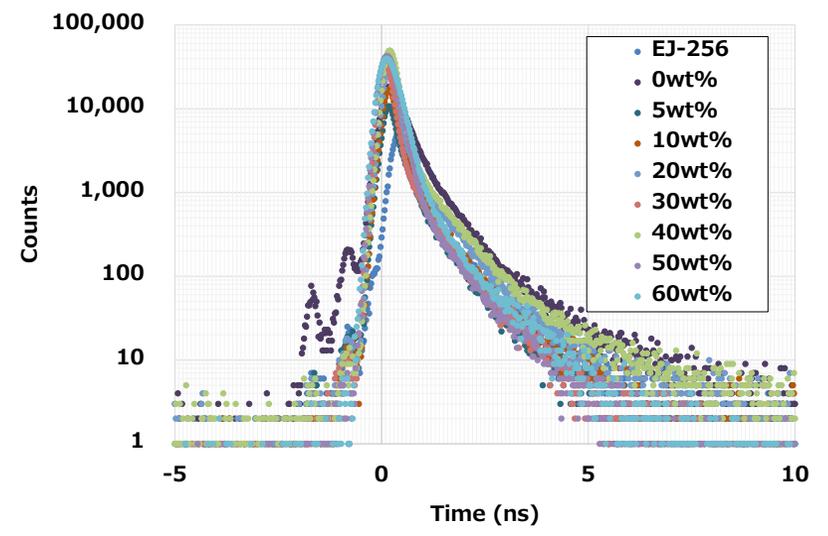
- ナノ秒時間領域で微弱な核放射線を選別: ナノ秒パルス幅, サブナノ秒時間分解能が必要
  - ➡ 光電子増倍管、Si-APD: 数ns以下のパルス幅
  - ➡ プラスチックシンチレータ(PLS):  $\sim 2$ nsの発光寿命
- $E > 30$ keVで高い検出効率: Si-APDや軽元素のC,H,Oのみから構成されるPLSでは不利
  - ➡ 重金属ナノ粒子添加PLS

# 時間スペクトル測定結果



ベース樹脂	HfO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)	発光量 (ph/MeV)	時間分解能 (ns)
PVT	0	8400	0.55
PVT	40	4500	0.31
PVT	EJ-256	5200	0.49

# 時間スペクトル測定結果一覧



ベース樹脂	HfO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)	発光量 (ph/MeV)	時間分解能 (ns)
PS	0	6800	0.56
	5	7400	0.35
	10	6600	0.32
	20	5500	0.32
	30	4700	0.32
	40	4100	0.34
	50	3100	0.43
	60	2700	0.49
PVT	0	8400	0.55
	5	7900	0.35
	10	7400	0.33
	20	5300	0.32
	30	4800	0.31
	40	4500	0.31
	50	3700	0.33
	60	2400	0.38
PVT	EJ-256	5200	0.49

## 測定結果一覧

ベース樹脂	HfO <sub>2</sub> 添加量 (wt%)	3mm厚当たり 検出効率 (%)	1mm厚当たり 検出効率 (%)	ピーク チャンネル	発光量 (ph/MeV)	時間分解能 (ns)
PS	0	3.0	1.0	404	6800	0.56
	5	10.3	3.4	440	7400	0.35
	10	17.1	5.7	395	6600	0.32
	20	26.3	8.8	330	5500	0.32
	30	38.5	12.8	283	4700	0.32
	40	47.5	15.8	247	4100	0.34
	50	56.6	18.9	188	3100	0.43
	60	63.4	21.1	164	2700	0.49
PVT	0	2.9	1.0	500	8400	0.55
	5	11.3	3.8	474	7900	0.35
	10	17.9	6.0	440	7400	0.33
	20	30.2	10.1	316	5300	0.32
	30	39.7	13.2	287	4800	0.31
	40	47.1	15.7	272	4500	0.31
	50	56.6	18.9	220	3700	0.33
	60	55.9	18.6	143	2400	0.38
PVT	EJ-256	6.6	2.2	311	5200	0.49

時間分解能はHfO<sub>2</sub>を充填するにつれ徐々に向上。30wt%程度充填時で最高  
50wt%以上充填すると発光量は大きく減少し、時間分解能も悪化

# まとめ

## 目標スペック

HfO<sub>2</sub> 40wt%-PVT-PLSで…

- ・ 検出効率：10%/1mm以上  
→**15.7%/1mm 達成**
- ・ 発光量：NaI(Tl)の10%(3,800ph/MeV)以上  
→**4,500ph/MeV 相当 達成**
- ・ 時間分解能： 既存品：Pb 5wt% PLS≒0.49ns  
開発品：**HfO<sub>2</sub> 40wt%-PVT-PLS≒0.31ns**

## 今後

- ・ 蛍光寿命の評価
- ・ 新規蛍光体の評価
- ・ HfO<sub>2</sub>以外の重元素を充填したPLSの評価

## 将来展望

- ・ シート化、ピクセル化など

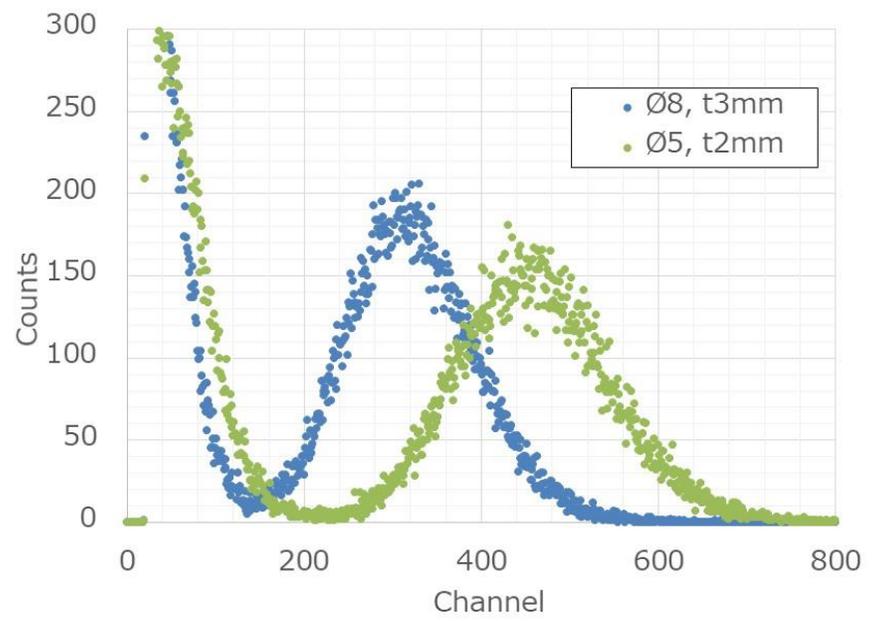
## 課題

- ・ より大発光量、高速減衰な蛍光体の理論的探索など

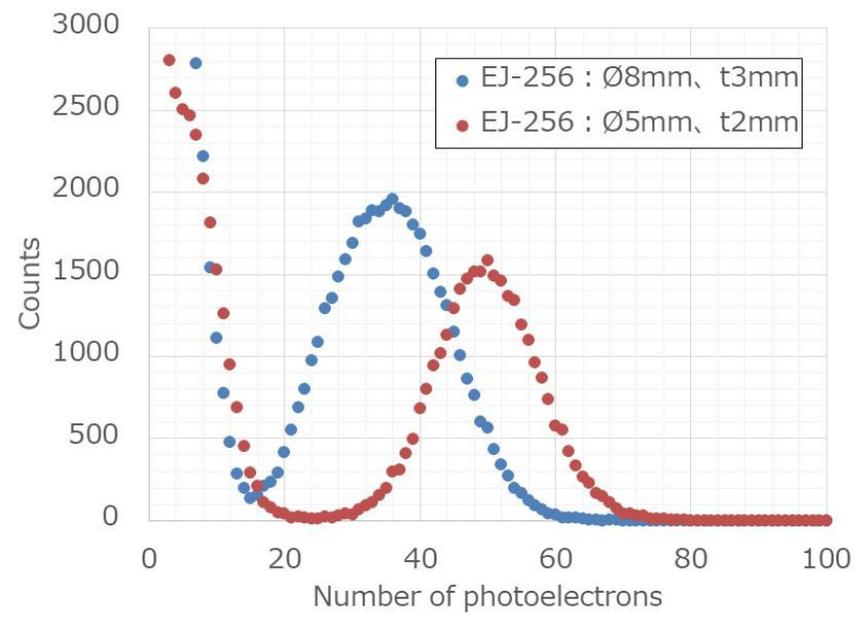
ご聴静ありがとうございました。

Thank you for your attention.

# 補足：発光量・サイズ依存性



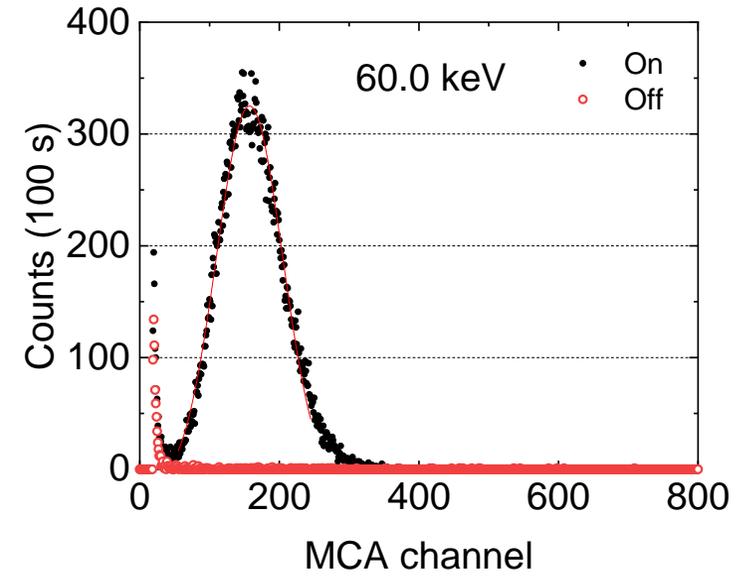
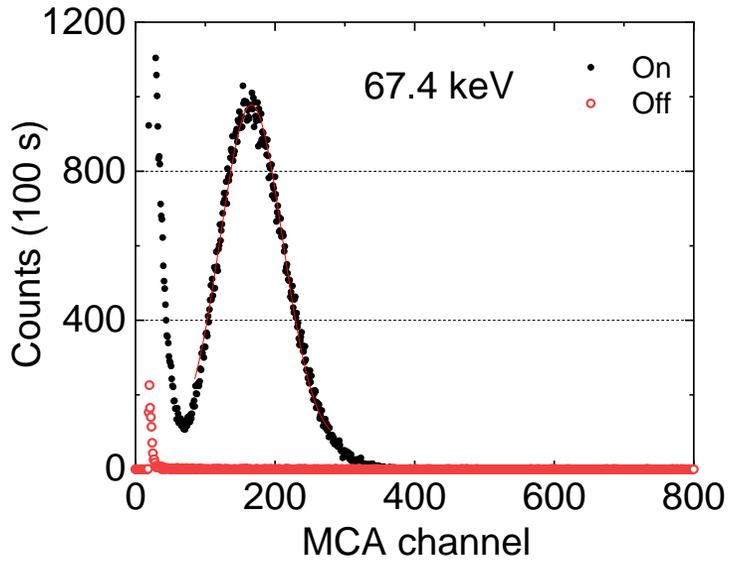
実測値



Geant4によるシミュレーション  
計算・・・量研 錦戸文彦 様

PLSのサイズが変わると光電子増倍管への集光効率が変わる  
→一連のPLS評価は常に同サイズのPLSで行う必要がある

# 入射X線エネルギー ( $E_0$ ) : 67.4 keVと60.0 keV (<Hf-K吸収端 : 65.35keV) の比較



$E_0$ : 60.0 keVでは低ch側のカウントが明らかに減少。ほぼビーム無しの場合と同じ形状。  
 $E_0$ がHf-K吸収端を超えたときに生じるKX線がPLS内で吸収されない場合、その事象：  
KX線エスケープ ( $E_{es}: E_0 - E_{KX}$ ,  $E_{KX} \sim 56$  keV) の信号が波高スペクトルの低ch側部分を構成していると考えられる。