

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06633

研究課題名(和文)次世代中性子検出のための高速応答有機シンチレータ結晶の開発

研究課題名(英文)Development of fast response organic scintillation crystals for next generation neutron detection

研究代表者

山路 晃広(Yamaji, Akihiro)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20779722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：中性子利用は、今後基礎研究から産業応用の広範な分野で需要が大きくなると考えられており、検出効率が高い検出器の開発が求められている。本研究では、高速応答を示す中性子検出用途のシンチレータに着目した。有機結晶は中性子との反応断面積が大きく、蛍光寿命が速いという特徴をもつ。一方、既存の有機シンチレータ結晶は低融点で、温度上昇による性能劣化が起こりうる。そこで、より高融点で、高速応答・高発光量の有機結晶の研究開発を行った。候補材料をブリッジマン法により育成した。育成結晶において高い融点があり、高速応答、高い発光量を示すものができた。また、検出器への応用に向けて大口径化も行った。

研究成果の概要(英文)：Demand of neutron applications is growing in various fields from basic research and industry applications, and neutron detectors with high detection efficiency is required. In this study, we focused on novel scintillation materials for neutron detection with high response. Organic crystals have high cross-section for thermal and fast neutron and fast decay time. However, the conventional organic scintillation crystal has low melting temperature, and scintillation properties would degrade with overheating. Therefore, we have developed organic crystals for neutron scintillators with higher melting temperatures than conventional one, fast decay times and high light yield. Crystal growth were performed by using Bridgman method. We succeeded in growing crystals with higher melting temperature, higher light yield and faster decay time than those of conventional organic scintillation crystals. In addition, we grew large size crystals with a diameter of up to 1 inch for detector applications.

研究分野：結晶工学

キーワード：有機結晶 中性子 シンチレータ 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

将来の中性子利用について、単なる撮像でのみではなく、エネルギースペクトルの取得もともに行うパルス中性子イメージング検出法や、試料の核種とその温度を特定できる中性子共鳴吸収分光法など、多くの検出法が実用化に向けて開発が進められている。これらの方法では飛行時間法 (TOF) を適用する位置検知形中性子検出器の開発が必要であり、シンチレータの応答速度の高速化が大きな課題になっている。現状のシンチレータでは蛍光寿命が長く、または発光量が小さくその利用は難しい。時間応答の向上のために、高い発光量、速い蛍光寿命をもつ塩化物シンチレータの開発もなされているが、潮解性があるという問題がある。

そこで、我々は有機物シンチレータに注目した。有機結晶は中性子の反応断面積が大きい水素を多く含むため、中性子の検出効率が高く、高速中性子でも検出可能、数ナノ秒以下の蛍光寿命を有するものがあり、高速応答、潮解性がないという特徴を有する。有機シンチレータとしては、主にトランス-スチルベンやアントラセンの2つの材料が知られ、いずれも密度が 1.3 g/cm^3 以下、有効原子番号も6以下と既存の無機シンチレータと比べてはるかに小さいため、ノイズとなるガンマ線を検出してしまいう確率 (光電吸収の断面積、コンプトン散乱) は、例えば無機中性子シンチレータ結晶である LiCaAlF_6 の50分の1以下と中性子検出には非常に有利である。特に、トランス-スチルベンは非常に速い蛍光寿命を有する。しかしながら、その融点が120程度であることから、ビーム照射等による温度上昇によって性能劣化、物理的に破壊されやすいという難点を持つ。発光量についても、一部の無機物結晶に比べて劣る場合がある。また、既存の無機結晶に比べれば、ほとんどガンマ線の検出はされないものの、一部のガンマ線はノイズとして検出してしまうため、中子とガンマ線入射時の蛍光寿命の差を利用した波形分別法によってガンマ線を除去するが、中子とガンマ線入射時の蛍光寿命の差は組成に依存しており、どのような組成の有機物シンチレータで波形分別が効果的に行えるか分かっていない。

また、これまで無機材料については、母材の一部の元素を別の元素に置換することで、バンド構造やトラップ構造と発光特性の関係性について系統的に調査が行われてきたが、有機結晶については、そもそもの試料数が少ないため、構造と発光との関係を解明する研究がなされていない。そこで本研究では、既存のトランス-スチルベン等にベンゼン環を追加、ないしは一部の元素を窒素等で置換した構造の試料を系統的に育成し、放射線 (中性子) が入射して、発光に至るまでの機構 (電子・エネルギーの輸送行程) を調べ、構造と発光の関連性についての知見を得る。

2. 研究の目的

中性子検出器用シンチレータとして、有機結晶の研究開発を行う。将来の中性子利用を鑑みたとき、数ナノ秒以下の速い蛍光寿命が求められている。有機結晶では、数ナノ秒以下の蛍光寿命を有するものがあり、高速応答が実現可能である。また、中子線の反応断面積が大きい水素を多く含むため、中子線の検出効率が高く、高速中子でも検出可能かつ潮解性がないという特徴を有する。一方、既存の有機シンチレータは低融点で温度上昇による劣化が起こりうる。そこで既存の有機シンチレータより高融点で、高速応答・高発光量な有機結晶の開発を行う。学術的観点からも、シンチレータ材料としての有機物材料の育成・開発は世界的にも少なく、材料を系統的に変えることで、有機物結晶の発光原理である結合のまわりの電場構造 (配位子場) の変化と発光波長・蛍光寿命などの関連を系統的に調べることが可能になり、配位子場の変化と発光特性の関連性の解明に繋がり、材料設計の指針が構築できると予想される。

3. 研究の方法

ブリッジマン法による結晶育成を行い候補材料の探索を行った。育成候補材料としては、次の組成をターゲットとした。これは、発光をつかさどる π 結合を含むもの、例えばすでに洗剤等の別用途で生産されており比較的安価な原材料のものを選択した。

(1) ベンゼン環を有する $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (x, y, z は任意の数字) で表現される物質もしくはその一部置換分子

(2) $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ (x, y, z は任意の数字) などを含むビス (トリアジニルアミノ) スチルベンジルスルホン酸誘導体 (光増白剤など)

(3) 上記の母材に発光賦活剤をつかさどるものを添加したもの (例: PPO、1,4-Bis(2-methylstyryl)benzene (Bis-MSB) など)

育成結晶は順次、粉末X線等による相の同定、格子定数の決定を行った。また透過率、発光、励起波長、および蛍光寿命といったフォトルミネッセンス評価も併せて評価した。加えて、分光器を用いた、X線、アルファ線および中子励起による発光波長スペクトル測定、発光量、および蛍光寿命の評価について光電子増倍管ないしは Si アバランシェフォトダイオード (Si-APD) を用いて評価した。さらに、100 を超える高温までの発光量の温度依存性の評価も行った。

4. 研究成果

初年度に、まず一般的な有機結晶シンチレータであるトランス-スチルベンと有望な候補材料である p-テルフェニルを用いて、有機結晶の育成方法を検討した。まず、中子検出用途の大型化を見据えて、垂直ブリッジ

マン法による育成を試みた。窒素置換した密閉チャンバー内にて、ガラスアンプル内に原料を充填し、抵抗加熱により原料を溶融させ結晶育成を行った。しかし、一般的に無機材料と比較して熱伝導率が小さく育成初期のサブグレインに起因するクラックが育成結晶に生じた。そこで、新しいつぼを設計し、クラックフリーの結晶の育成に成功した。

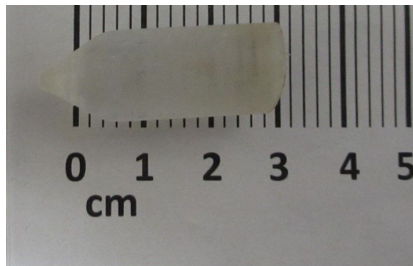


図1 育成したクラックフリーのトランスチルベン結晶。

次に候補材料を、このつぼを用いて育成した。育成した候補材料の例を図2に挙げる。いずれの結晶も特性評価に十分なクラックのない評価サンプルを取り出せた。BisMSBやPPO等の発光賦活剤を加えた結晶では、フーリエ赤外分光法で確認したところ賦活剤は母結晶内にはほとんど含まれず、育成終端部に偏析していることが確認された。一方で、発光特性評価では賦活剤由来の発光が確認された。

また、有望な特性を示したp-テルフェニルについては大口径化を行った。結晶内に気泡を含有や育成後期部での結晶の形状が安定しないという問題が生じたが、温度勾配等の育成条件を最適化することで、これらの問題

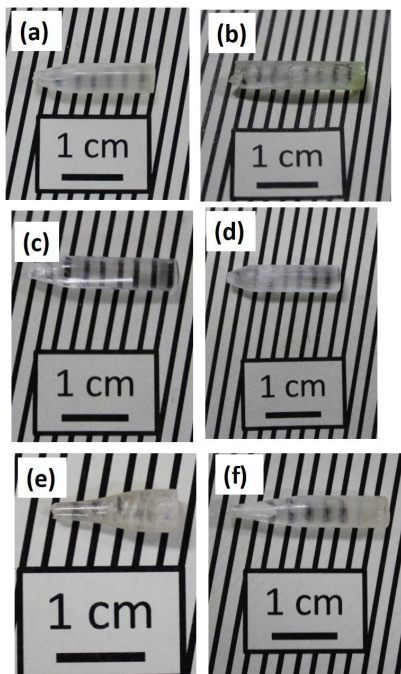


図2 育成した候補材料結晶。

に対処した。育成に成功した1インチ径のp-テルフェニル結晶及び研磨した評価用サンプルを



図3 育成した1インチ径のp-テルフェニル結晶と研磨した評価用サンプル。

ブルを図3に示す。

育成結晶について、粉末X線回折法及びフーリエ赤外分光法を用いて相を同定したところ、異相を含んでいないことを確認した。また、分光器を用いた、X線、アルファ線および中性子励起による発光波長スペクトル測定した結果の例を図4に示す。結合に由来する発光がそれぞれ現れた。また、発光量を評価するために線励起による波高地スペクトルを測定した(図5)。リファレンスとしては、中性子シンチレータとして市販のLiガラス(GS-20、サンゴバン社)を用いた。発光量として、育成したトランス-スチルベンはGS-20の0.89倍で、過去文献と同等の発光量を示した。さらに、p-テルフェニルは

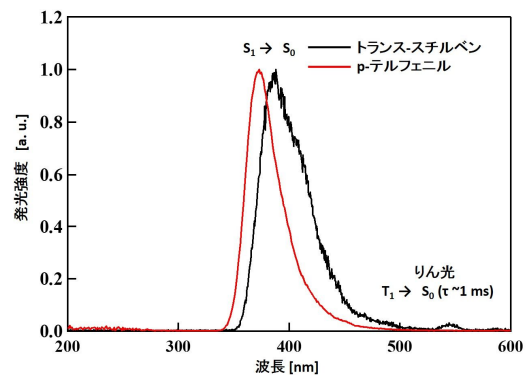


図4 線励起によるトランススチルベン及びp-テルフェニルの発光スペクトル。

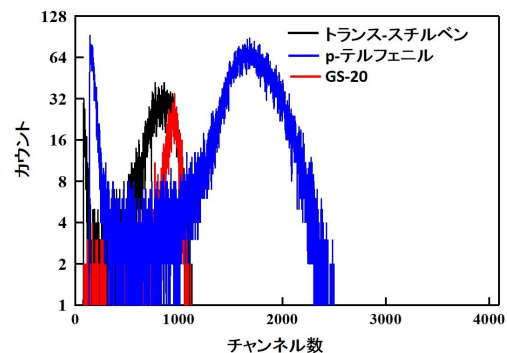


図5 線励起によるトランススチルベン及びp-テルフェニルの波高スペクトル。

GS-20 の 1.80 倍の発光量を達成した。結晶のシンチレーション応答を評価するために、中性子源 ^{252}Cf を用いてサンプルに中性子を照射し、その応答特性を評価した。その際の、応答プロファイルは図 6 の通りである。ただし、こちらのプロファイルには検出器の応答速度の影響で実際の応答より遅くなっており、p-テルフェニルの中性子照射時の応答特性は 5.8 ns より速い。

また、p-テルフェニルの高温での高温までの発光量の温度依存性の評価を行った。今回は、シンチレータの発光量のパラメータの一つである量子収率を評価した。絶対量子収率装置の積分球内でサンプルを 125 まで

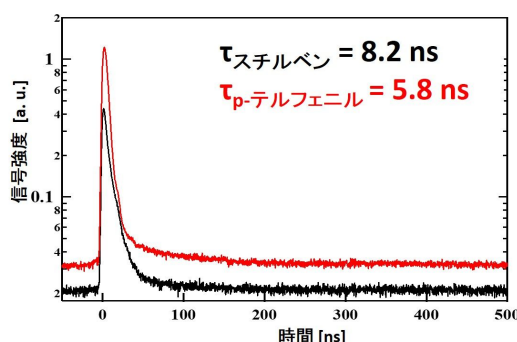


図 6 中性子照射による応答特性。

加熱しながら、その量子収率を測定した。その結果を図 7 に示す。125 まで、量子収率が低下しないことが分かった。トランス スチルベンの融点が約 120 であることから、既存のものより高温耐性を持つことが明らかになった。

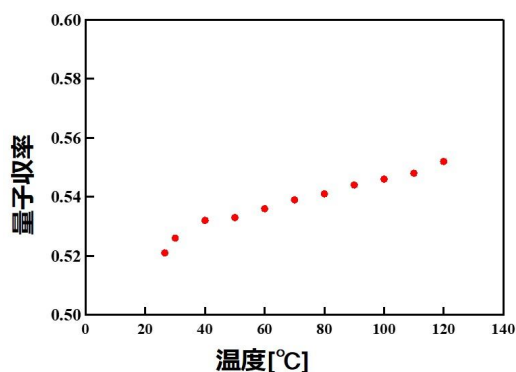


図 7 p-テルフェニルの量子収率の温度依存性。

以上の結果から、本研究では高融点で、高速応答・高発光量な有機中性子シンチレータ結晶の開発のため候補材料を育成、探索した。特に有望な特性を示した p-テルフェニルは、既存の有機中性子シンチレータ結晶のであるトランス-スチルベンの約 2 倍の発光量であるとともに、6 ns より高速な応答を示した。

また、高温耐性についても 125 まで発光特性が劣化しないことを確認した。検出器への搭載に向けて大型化に取り組みクラックフリーの 1 インチ径の結晶育成にも成功した。

更に、育成結晶の発光特性の評価結果と結晶の配位子場の変化の関連の調査を進め、材料設計指針の構築を目指している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, Yuji Ohashi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa, 査読有, Crystal Growth and Optical Properties of Organic Crystals for Neutron Scintillators, Plasma and Fusion Research, 13 巻, 2018, 20180615

DOI : 10.1585/pfr.13.2405011

〔学会発表〕(計 14 件)

山路晃広, p-terphenyl 結晶の大口径化と発光特性, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018. 3.17 ~ 3.20, 早稲田大学 (東京都・新宿区)

大和慎之介, 山路晃広, 有機結晶の発光特性に及ぼす蛍光剤添加の影響, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018. 3.17 ~ 3.20, 早稲田大学 (東京都・新宿区)

Shinnosuke Yamato, Akihiro Yamaji, Characterization of Benzoic Acid-based Solid Scintillators for a Neutron Detectors, the 2nd International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses, 2018.1.23 ~ 1.26, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県・つくば市)

Akihiro Yamaji, Crystal Growth of p-terphenyl and its Luminescence Properties for Neutron Detection, the 2nd International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses, 2018.1.23 ~ 1.26, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県・つくば市)

Shinnosuke Yamato, Akihiro Yamaji, Scintillation Properties of Benzoic acid-based Crystal Scintillators for Neutron Detection, the 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2017.12.2 ~ 12.4, 千代田テクノ大洗事業所 (茨城県・大洗町)

Akihiro Yamaji, Growth of organic crystals for neutron detection and their scintillation properties, The 7th Asian Conference On Crystal Growth and Crystal Technology, 2017.10.15 ~ 10.18, Changchun (China)

Shinnosuke Yamato, Akihiro Yamaji, Crystal Growth and Luminescence of Benzoic

acid-based Scintillators for Neutron Detection、The7th Asian Conference On Crystal Growth and Crystal Technology、2017.10.15~10.18、Changchun (China)

山路晃広、中性子シンチレータとしてのp-terphenyl 結晶の育成とその発光特性、日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム、2017.9.19~9.17、神戸大学(兵庫県・神戸市)

大和慎之介、山路晃広、中性子シンチレータ用トランス-スチルベン結晶の育成と光学特性、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017.9.18~9.21、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

Shinnosuke Yamato、Akihiro Yamaji、Crystal Growth and Optical Properties of Trans-Stilbene-Based Crystals for Neutron Scintillators、Phosphor Safari and the 6th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials、2017.7.9~7.14、Gdansk (Poland)

Akihiro Yamaji、Crystal growth and optical properties of organic crystals for neutron scintillator、Conference on Laser Energy Science/Laser and Accelerator Neutron Sources and Applications 2017、2017.4.18~4.21、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)

黒澤俊介、山路晃広、中性子シンチレータ結晶の育成とその特性(2016年度版)、第31回研究会「放射線検出器とその応用」、2017.1.23~1.24、高エネルギー加速器研究機構(茨城県・つくば市)

山路晃広、中性子シンチレータ開発のための有機結晶育成の立ち上げ、第11回日本フラスコ成長研究発表会、2016.12.9、東北大学(宮城県・仙台市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山路 晃広 (Yamaji, Akihiro)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20779722

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

黒澤 俊介 (Kurosawa, Shunsuke)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・

准教授

研究者番号：80613637