

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14135

研究課題名（和文）中性子検出シンチレータための高融点有機結晶の開発

研究課題名（英文）Development of high-melting-point organic crystals for neutron scintillators

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） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：中性子検出用途のシンチレータ（放射線で発光する材料）として、有機物結晶の育成及び研究開発を行った。本研究ではベンゼン環を有する構造の有機結晶について系統的に育成し、その発光特性を評価した。200℃を超える高融点と高速応答を備えた中性子検出有機結晶を開発した。また、検出器開発に向けて2インチ径の結晶の育成にも成功し、こちらの結晶を用いて中性子イメージング試験も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中性子で発光するシンチレータとして有機物結晶の育成を行い、系統的に探索することで、有機物結晶の結晶構造と発光特性の関連性を明らかにする。これにより、材料設計の指針が構築できると予想されている。有望な材料が見つければ、セキュリティ（爆発物検査等）や資源探査、高エネルギー物理など幅広い分野への寄与が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Organic crystals have been grown and developed for neutron scintillator. In this study, we have grown organic crystals with crystal structure of benzene rings and evaluated their scintillation properties. We have developed organic crystals for neutron scintillators with high melting temperatures higher than 200°C and fast decay times. Large size crystals with a diameter of up to 2inch for detector applications have been grown and neutron imaging test was performed by using the grown crystals.

研究分野：結晶工学

キーワード：有機結晶 結晶成長 シンチレータ 中性子検出

1. 研究開始当初の背景

^3He は中性子吸収断面積が大きく、またバックグラウンドノイズとなる γ 線に対して検出効率が小さいことから、中性子検出の用途（利用全体の 85%）として研究から産業応用まで幅広く用いられてきた。特に、2001 年のアメリカ同時多発テロ以降、プラスチック爆弾等の監視などホームランドセキュリティ用途として需要が急激に高まっている(65,000 liter/year, 2010 年[1])。一方、He ガス原料のトリチウムが核軍縮のため減少し、 ^3He の供給が減少している(15,000 liter/year, 2010 年[1])。その結果、2008 年以降、 ^3He の価格が 20 倍以上に高騰した。代替となる中性子検出器として、 BF_3 ガス検出器などの開発が進められているが、 BF_3 ガス等は危険物という問題がある。そこで、扱いやすい固体中性子シンチレータと光検出器を組み合わせた検出器の開発も進められている。しかし、従来の中性子シンチレータは小さい発光量、潮解性、長い蛍光寿命、大面積化が困難、光学的に不透明であるといった問題があった[2]。そこで、代替となる中性子シンチレータの研究開発として、レーザー用の光学結晶として知られており、かつ熱中性子反応断面積が大きい ^6Li や ^{10}B を多く含む酸化物・フッ化物結晶を中心に探索を行ってきた。

しかしながら、今後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、申請者は有機物シンチレータに注目した。有機結晶は①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よく、高速中性子でも検出可能、②数ナノ秒以下の蛍光寿命を有するものがあり、高速応答、③潮解性がないという特徴を有する。有機シンチレータは、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密度や有効原子番号が小さいため、ノイズとなるガンマ線を検出してしまう確率（光電吸収の断面積）は、例えば LiCaAlF_6 結晶の 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、融点が 120°C 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。中性子照射の検出用途として利用する場合、④温度上昇による性能劣化がないことや⑤高放射線耐性が求められる。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、中性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、中性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。

2. 研究の目的

今後の研究を行う上で、低融点を克服し（目標値： 200°C 以上）、なおかつ高速応答（蛍光寿命 6 ナノ秒以下）を有し、十分な発光量を有する新規材料の開発を行う。そして、これらの結晶と光検出器を組み合わせて中性子検出器としての性能を明らかにし、無機物シンチレータとの性能の差について明らかにする。さらに、波形分別法を用いて、新規のシンチレータ結晶ごとの、ガンマ線と中性子線の分別能力の差について系統的に調べる。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。

3. 研究の方法

これまでの研究で、有機結晶育成を立ち上げながら材料探索を進め、トランス-スチルベンの約2倍の発光量かつ10 ns以下の高速応答を示す良好な候補材料を見出した。本研究では候補材料を基に系統的に材料の開発を進めることとした。マイクロ引き下げ法及びSelf-seeding vertical Bridgman (SSVB)法により、単結晶育成を行い候補材料の探索を行った。育成結晶は順次、SEM/EPMAによる組成分析、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と分光器を用いた、X線、 α 線および中性子励起による発光波長スペクトル測定、発光量、および蛍光寿命測定を並行して行った。

さらに、高温での発光量等の温度依存性の測定を行った。これらの測定結果を結晶育成にフィードバックすることで中性子検出器用シンチレータに適した有機結晶の開発を進めた。特に優れた性能を示す有機結晶を用いて、東北大学の黒澤氏の協力のもと中性子検出器開発を行い、波形分別を実施した。また、他機関の専門家の協力の基、放射光施設を利用してシンチレータの放射線耐性を測定した。

4. 研究成果

中性子検出器用シンチレータとして高融点を有する有機結晶の研究開発を行った。発光を司る π 結合を含むものを育成候補材料として有機結晶を育成した。特に、ベンゼン環を有する物質もしくはその一部置換分子を中心に探索した(図1)。なかでも240°C以上の融点を有するCarbazoleが α 線励起時にCarbazole: $\sim 10,800$ photons/5.5 MeV(α)の高発光量を示した。

また、これまでの研究により、高融点(約210°C)を有し、高発光量かつ短蛍光寿命($\tau = 5.8$ ns)を示す

-terphenylの大口径化を行った。SSVB法で用いる2重るつぼのテーパ角や炉内温度分布の最適化を行うことで、クラックフリーの2インチ径結晶の育成可能にした。この結晶の発光量を評価するために、 ^{241}Am を用いて α 線励起波高値スペクトルを測定した(図2)。比較のために市販の中性子シンチレータであるLiガラスシンチレータ(GS-20、Saint-Gobain社)と、GS-20の2.25倍の発光量を示した。

これらの結晶を用いて、中性子と γ 線の波形弁別を試みた。中性子線(2.3 MeV)と γ 線(0.6 MeV)を照射し、その蛍光寿命プロファイルから波形弁別を行い、散布図を得た。高速中性子のシンチレーション寿命プロファイルは γ 線より長いテールがある。分布の弁別性能(Figure of Merit, FOM)は次のように表される。

$$FOM = \frac{C_n - C_\gamma}{\Delta_n + \Delta_\gamma}$$

ここで、 C_n 、 C_γ は中性子及び γ 線ピークの重心、 Δ_n 及び Δ_γ は中性子及び γ 線ピークの半値全幅をそれぞれ表している。これより、育成した

-terphenyl結晶のFOMの値は0.96であった。この値は既報の有機シンチレータ結晶の値[3]と比較すると低いが、積分区間の最適化などで改善の余地がある。

また、中性子イメージング試験を行うために2インチ径結晶から6 x 6 x 6 mm³のピクセルを切り出し、研磨した後に8 x 8のピクセルを組み合わせることでシンチレータアレーを作製した。アレー間には反射材としてテフロンテープを用いた。このアレーと光電子増倍管を接着させ ^{252}Cf による中性子照射を行い、イメージング像を得た。このアレーを用いて、京都大学研究用原子炉(KUR)の重水熱中性子設備での高速中性子モニタリングも行った。今回の実験では、設置位置と距離と中性子束の関係性の報告より、おおよそ $10^3 \sim 10^5$ /cm²/sの中性子束と考えられる。2 kHzのカウントレートでの測定に成功し、3時間ほどの照射実験を行ったにも関わらず、動作に問題が生じなかった。

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も系統的に調べており、 π 電子密度と発光量等の特性が良い相関を示すことなどが分かってきている。

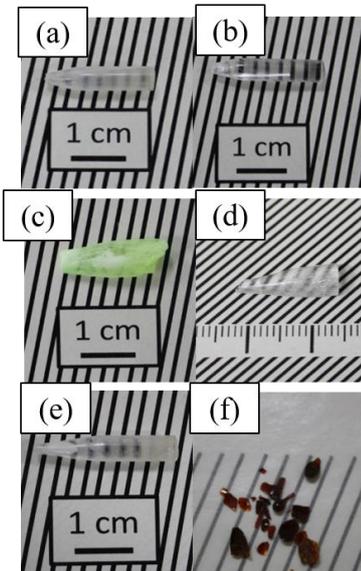


図1 育成した有機結晶。(a) trans-stilbene、(b)安息香酸、(c)p-terphenyl、(d) Bis-MSB、(e) Carbazole、(f) L-typtophan。

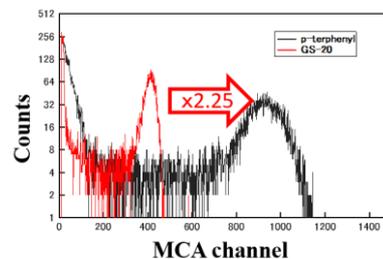


図2 α 線励起による2インチ径

-terphenyl結晶の波高値スペクトル。

参考文献

- [1] Shea and Morgan. Technical Report R41419, Congressional Research Service (2010)
- [2] Eijk et al. NIMA 529, 260 (2004).
- [3] N. Zaitseva et al., Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A., vol. 789, 8 (2015)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Yamato Shinnosuke, Yamaji Akihiro, Kurosawa Shunsuke, Yoshino Masao, Ohashi Yuji, Kamada Kei, Yokota Yuui, Yoshikawa Akira | 4. 巻 94 |
| 2. 論文標題 Crystal growth and luminescence properties of organic crystal scintillators for γ -rays detection | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Optical Materials | 6. 最初と最後の頁 58 ~ 63 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2019.04.051 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yamaji Akihiro, Yamato Shinnosuke, Kurosawa Shunsuke, Yoshino Masao, Toyoda Satoshi, Kamada Kei, Yokota Yuui, Sato Hiroki, Ohashi Yuji, Yoshikawa Akira | 4. 巻 67 |
| 2. 論文標題 Crystal Growth and Scintillation Properties of Carbazole for Neutron Detection | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 IEEE Transactions on Nuclear Science | 6. 最初と最後の頁 1027 ~ 1031 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TNS.2020.2996276 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 S. Yamato, S. Kurosawa, A. Yamaji, T. Horiai, S. Kodama, M. Abe, M. Yoshino, Y. Ohashi, K. Kamada, Y. Yokota and A. Yoshikawa | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Temperature Dependence of PL Spectra of p-terphenyl and 1,4-bis(2-methylstyryl)benzene (bis-MSB) at 6-300 K | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 UVSOR ACTIVITY REPORT 2018 | 6. 最初と最後の頁 61 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yamaji Akihiro, Yamato Shinnosuke, Kurosawa Shunsuke, Yoshino Masao, Toyoda Satoshi, Kamada Kei, Yokota Yuui, Sato Hiroki, Ohashi Yuji, Yoshikawa Akira | 4. 巻 67 |
| 2. 論文標題 Crystal Growth and Scintillation Properties of Carbazole for Neutron Detection | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 IEEE Transactions on Nuclear Science | 6. 最初と最後の頁 1027 ~ 1031 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TNS.2020.2996276 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Akihiro Yamaji, Shinnosuke Yamato, Shunsuke Kurosawa, Masao Yoshino, Kei Kamada,, Yuui Yokota, Hiroki Sato,, Yuji Ohashi, Akira Yoshikawa |
| 2. 発表標題 Growth of heterocyclic compounds crystal and its scintillation property for neutron detection |
| 3. 学会等名 15th International conference on Scintillating Materials and their Applications (SCINT2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山路 晃広、大和 慎之介、黒澤 俊介、吉野 将生、豊田 智史、佐藤 浩樹、大橋 雄二、横田 有為、鎌田 圭、吉川 彰 |
| 2. 発表標題 中性子検出用途の有機結晶育成とシンチレーション特性評価 |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋期学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 大和慎之介、山路晃広、黒澤俊介、吉野将生、大橋雄二、横田有為、鎌田圭、吉川彰 |
| 2. 発表標題 高計数率 線検出を可能にする高融点有機結晶シンチレータの開発 |
| 3. 学会等名 セラミックス協会第31回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山路 晃広、大和 慎之介、黒澤 俊介、吉野 将生、大橋 雄二、横田 有為、鎌田 圭、吉川 彰 |
| 2. 発表標題 p-terphenyl結晶の大口径化と評価 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会 秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山路 晃広, 大和 慎之介, 黒澤 俊介, 吉野 将生, 大橋 雄二, 横田 有為, 鎌田 圭, 吉川 彰 |
| 2. 発表標題 p-terphenyl結晶の作製とシンチレーション特性評価 |
| 3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shinnosuke Yamato, Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, Masao Yoshino, Yuji Ohahshi, Yuui Yokota, Kei Kamada, Akira Yoshikawa |
| 2. 発表標題 Scintillation and optical properties of organic crystal scintillators with a high melting point for α -particles detection |
| 3. 学会等名 The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM2018) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山路晃広, 黒澤俊介, 花田貴, 吉野将生, 豊田智史, 佐藤浩樹, 大橋雄二, 横田有為, 鎌田圭, 吉川彰 |
| 2. 発表標題 Crystal growth and luminescent properties of phenanthrene |
| 3. 学会等名 第81回応用物理学会秋期学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, Akira Yoshikawa |
| 2. 発表標題 Crystal growth of luminescence properties of phenanthrene for neutron detection |
| 3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学金属材料研究所 吉川研究室
<http://yoshikawa-lab.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|