

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02634

研究課題名（和文）高速中性子イメージングに向けた有機結晶シンチレータの包括的な研究

研究課題名（英文）Comprehensive study of organic crystal scintillators for fast neutron imaging

研究代表者

山路 晃広（Yamaji, Akihiro）

東北大学・未来科学技術共同研究センター・特任助教

研究者番号：20779722

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 9,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は中性子検出用途として、有機シンチレータ結晶の研究開発に取り組んだ。10ns以下の高速蛍光寿命かつ高発光量を示す有機結晶の育成に成功した。中性子検出用途のために、実際に中性子フラックスを照射しその応答特性を評価した。また、電子数密度や結合位置等の結晶構造に着目し、カルバゾールやアントラセン等の材料について系統的に結晶育成を行い、発光特性等との関連性について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機シンチレータ結晶の発光特性、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性を系統的に調べた。これは、有機物シンチレータの設計指針の決定に資する。また、本研究で見出した有機シンチレータ結晶は高速中性子検出用途もあり、核セキュリティなどで重要なターゲットである重元素でできた厚肉の容器内の軽元素物質の検査や鉄鋼やコンクリートで構成される橋梁やトンネル等の大型インフラストラクチャーの非破壊検査への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The development of organic scintillator crystals for neutron detection was performed. The crystal growth of the organic crystals which showed fast scintillation decays under 10 ns and high light yield was succeeded. The organic crystals were irradiated by neutron flux and their response characteristics were evaluated for neutron detection applications. We focused on crystal structure of -electron number density and bonding positions, and organic crystals, such as carbazole and anthracene compounds, were grown systematically. The relationships between their crystal structure and their luminescent properties were suggested.

研究分野：結晶工学

キーワード：有機結晶 シンチレータ 中性子

1. 研究開始当初の背景

^3He は無毒で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 線に対して感度が小さいことから、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。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。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 BF_3 ガス検出器などは危険物という問題がある。そこで、高発光量かつ、バックグラウンド源になりうる γ 線に低感度になるよう軽元素で構成されていること、検出器等への加工性の観点から潮解性をもたないといった条件のシンチレータが探索されてきた。また、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型中性子検出器の開発が必要であり、既存のシンチレータでは時間分解能が不十分で、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。加えて、近年、高速中性子の利用が注目されている。例えば、弾性散乱および非弾性散乱等の断面積は、熱よりも高速中性子が小さく、核セキュリティなどで重要なターゲットである重元素でできた厚肉の容器内の軽元素物質の検査に、高速中性子は有効である。さらに、鉄鋼やコンクリートで構成される橋梁やトンネル等の大型インフラストラクチャーの非破壊検査にて、より透過力が高い高速中性子の利用が検討されている。

そこで、本研究では有機シンチレータ結晶に着目した。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であること、TOF を考えた時には時間分解能 200ps 以下にできる可能性があること、密度や有効原子番号が低いいためガンマ線の感度が無機物よりも一般には低く、また、潮解性がないという特徴を有する。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材料の設計指針を確立させることが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、温度上昇に伴う性能劣化がないように高融点、高速応答 (高速蛍光寿命) を有し、十分な発光量を有する中性子検出用途の新規有機シンチレータ結晶材料の開発を行う。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、発光量、蛍光寿命、立ち上がり時間、 α/γ 比が何に依存し、かつ、その理由について、調査することを目的とする。そのうえで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、有機結晶のという点を活かし、新規材料について、熱中性子のみならず高速中性子によるイメージングを目指す。高速中性子イメージングは熱中性子イメージングでは測定が難しい大型あるいは高密度の産業製品、将来的には大型インフラストラクチャーへの非破壊検査に利用が期待できる。

3. 研究の方法

発光をつかさどる π 結合を含み、 π 電子回りの結晶場 (配位子場) の系統的な変化をみるために、母材の一部を置換した混合結晶も含め次の材料を育成候補とし、結晶育成を実施した。結晶育成には、self-seeding vertical Bridgman (SSVB)法を用いた。SSVB 法の模式図を図 1 に示す。本手法は、ガラスサンプルで作製した二重のつぼ内で結晶成長を行い、種結晶を用いず内側サンプル内に単結晶を育成する手法である。図 2 で示すように 2 インチ径のバルク結晶の育成も可能である。また、育成候補材の中には高融点ではあるが、常圧では溶融前に昇華や分解を起こすものも少なかった。そこで、これらの結晶には、メタノール等を溶媒とする溶液成長法での結晶成長を試みた。

育成した結晶については、粉末 X 線等による相の同定、格子定数の決定、FTIR、NMR による構造解析。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

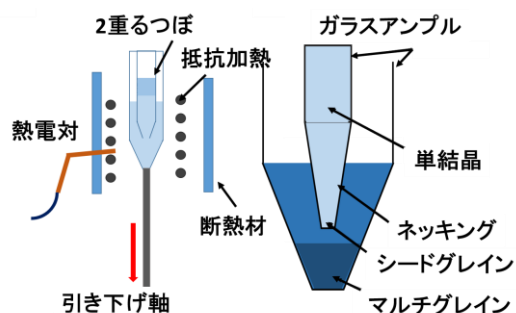


図 1 SSVB 法の模式図 (左) と使用する二重のつぼの概略図 (右)

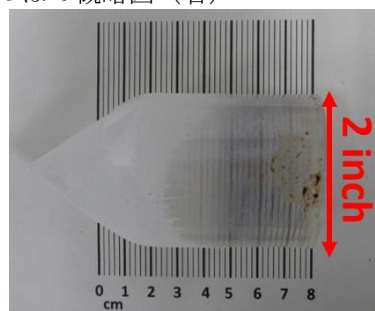


図 2 SSVB 法により作製した 2 インチ径 *p*-terphenyl 結晶。

をした。また、シンチレーション特性評価として、分光測定器を用いた、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、発光量、および蛍光寿命の評価について光電子増倍管を用いて評価した。さらに、高温での発光特性の温度依存性を見るため、恒温槽や加熱ユニットを用いて特性評価を行った。

中性子とバックグラウンドノイズとなりうる γ 線による信号波形の弁別を実施した。中性子線 (2.3 MeV) と γ 線 (0.6 MeV) を照射し、それぞれのシンチレーション寿命の速度成分の差異から、波形弁別を行った。成分の割合により弁別性能 (Figure of Merit, FOM) を求め、性能比較した。また、京都大学複合原子力科学研究所等の中性子照射施設を利用し、中性子フラックスを育成結晶に照射し、その発光スペクトルや放射線耐性について評価した。

4. 研究成果

中性子検出用途の有機シンチレータ結晶材料の研究開発を行った。結晶育成としては、ベンゼン環を有する物質もしくはその一部置換分子、高 π 電子数密度の材料を系統的に育成することを試みた。例えば、図 3、4 で示すように有機シンチレータ結晶としてよく知られている anthracene にフェニル基が置換された 9-phenylanthracene 及び 9,10-diphenylanthracene 結晶を作製した。透明なバルク結晶が得られた。これら育成結晶について KBr プレート法を用いた FTIR 測定を行った結果、それぞれの吸収ピークが過去文献と一致し、それぞれの分子のベンゼン環の C-H 伸縮や C-H 面内変角由来の吸収ピークであると同定され、目的とする有機結晶が得られていることを確認した。ただし、9-phenylanthracene は有機結晶でしばしば見られる劈開性があり、さらに軟質な結晶であったため、光学測定サンプル作製のために研磨剤やバフの検討を実施し、適した研磨条件を見出した。このサンプルを用い、波高値スペクトル測定より発光量評価を行った。シンチレーション寿命測定では中性子源として ^{252}Cf を用いて測定を行った (図 5)。波高値スペクトル測定では、 ^{241}Am の 5.5MeV の α 線を照射し、市販の中性子シンチレータである Li ガラス GS-20 と比較した。9-phenylanthracene 結晶と 9,10-diphenylanthracene 結晶はそれぞれ GS-20 の 1.82 倍及び 0.68 倍であった。また、心理レーション寿命はそれぞれ 1 成分で、 14.3 ± 0.05 ns 及び 9.4 ± 0.04 ns であった。京都大学複合原子力科学研究所の京都大学研究用原子炉重水中性子照射施設を利用し、 $10^9 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ オーダーの中性子フラックスを照射し、中性応答特性を評価した。これより中性子フラックス照射による発光スペクトルを取得することができ、その結果を図 6

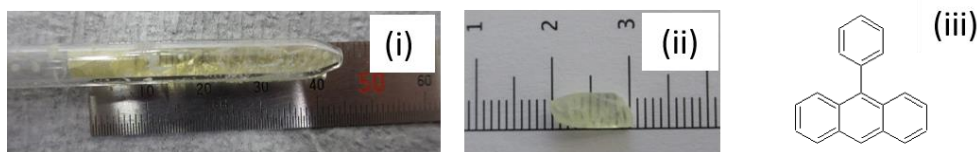


図 3 (i)SSVB 法により育成した 9-phenylanthracene 結晶、(ii) 研磨した 9-phenylanthracene サンプル(iii) 9-phenylanthracene の構造式。

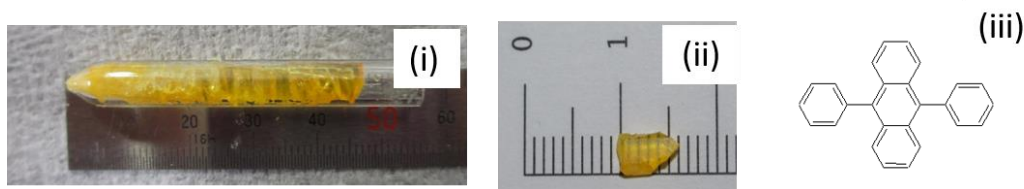


図 4 (i)SSVB 法により育成した 9,10-diphenylanthracene 結晶、(ii) 研磨した 9,10-diphenylanthracene サンプル(iii) 9,10-diphenylanthracene の構造式。

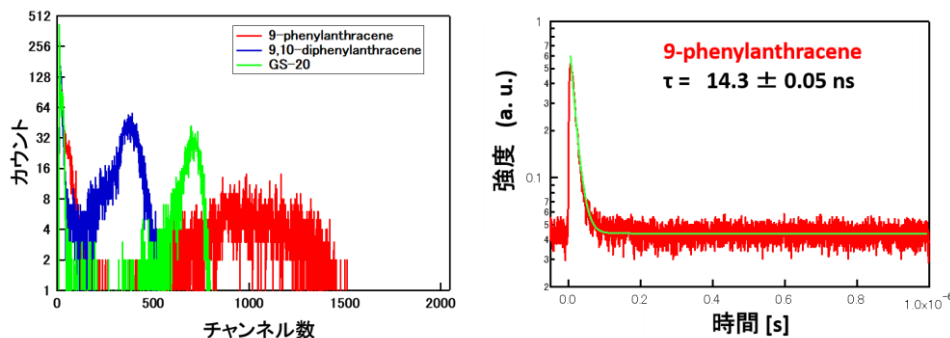


図 5 (左)SSVB 法により育成した 9-phenylanthracene 結晶、9,10-diphenylanthracene 結晶、GS-20 の波高値スペクトル。(右) 9-phenylanthracene 結晶のシンチレーション寿命プロファイル。

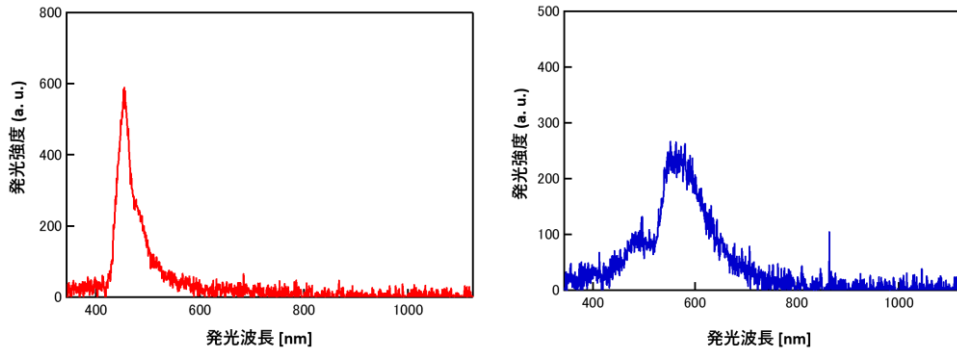


図6 中性子フラックス照射による発光スペクトル(左) 9-phenylanthracene 結晶、(右) 9,10-diphenylanthracene 結晶。

に示す。9-phenylanthracene 結晶は 453 nm に発光ピークを示し、これは π 結合電子の S_1 から S_0 への遷移に由来する発光である。一方で、9,10-diphenylanthracene 結晶では、480 nm と 560 nm にそれぞれ発光ピークを示す。480 nm の発光ピークは過去文献等より、 S_1 から S_0 への遷移に由来する発光である。560 nm の発光ピークは、9,10-diphenylanthracene の二量体 (エキシマ) である 1,2-bis(10-phenylanthracen-9-yl)benzene が形成されたことに可能性がある。エキシマは基底状態の 2 分子に解離し、その発光ピークが 1 分子のものより赤方偏移し幅が広いことが知られている。他の可能性としては、分子内の一部構造が酸化された可能性がある。

このように系統的に結晶育成を実施し、その発光特性評価を行った。系統的に育成を実施した結晶としては、置換位置が異なる *o*-, *m*-, *p*-terphenyl、置換基が異なる fluorene、carbazole、dibenzofuran 等が挙げられる。また、高 π 数密度の材料として、pyrene、perylene、triphenylene、等の結晶を育成した。他にも、Tetraphenylethylene や 9,9'-Bifluorene 等も幅広く育成した。これらの結果の一部をまとめたものが図 7 である。これは α 線に対する発光量と有機結晶の単位体積あたりの π 電子数の関係を表したもので、両者には正の相関が示唆される。しかし、pyrene や benzoic acid といった材料は π 電子数密度が高いものの発光量は低い。この要因の一つとして、エキシマが形成されるのではないかと考えた。Pyrene を溶質として溶媒に溶かした液体シンチレータにおいて、pyrene の濃度が上昇するにつれてエキシマが形成されることが報告されている。これは、各 pyrene 分子間の距離が近くなることが要因である。これと類似した現象が、固体結晶でも生じ、エキシマの基底への遷移は上述の通り一部は赤方偏移し発光するが、一部は無輻射的に遷移する。これが、発光量が低い要因の一つであると考えており、pyrene を添加剤として固体結晶を作製し添加濃度による変化を検証している。

以上のように、本研究では中性子検出用途として、有機シンチレータ結晶の研究開発に取り組んだ。10ns 以下の高速蛍光寿命かつ高発光量を示す有機結晶の育成に成功した。中性子検出用途のために、実際に中性子フラックスを照射しその応答特性を評価した。また、 π 電子数密度や結合位置等の結晶構造に着目し、カルバゾールやアントラセン等の材料について系統的に結晶育成を行い、発光特性等との関連性について明らかにした。これらは、高速中性子検出用途や、核セキュリティなどで重要なターゲットである重元素でできた厚肉の容器内の軽元素物質の検査や鉄鋼やコンクリートで構成される橋梁やトンネル等の大型インフラストラクチャーの非破壊検査への応用が期待できる。

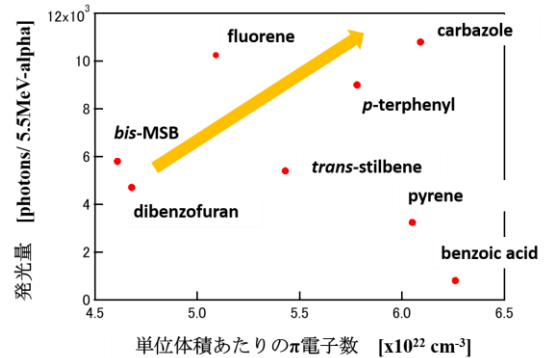


図7 α 線に対する発光量と有機結晶の単位体積あたりの π 電子数の関係。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Yamaji Akihiro, Kurosawa Shunsuke, Yoshikawa Akira	4. 巻 581
2. 論文標題 Crystal growth and luminescence properties of phenanthrene for neutron detection	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126494 ~ 126494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2021.126494	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, and Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Crystal growth of 9-phenyl anthracene and its luminescent properties for neutron detection
3. 学会等名 The 11th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山路晃広, 黒澤俊介, 吉川彰
2. 発表標題 ジベンゾフランの結晶育成と発光特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山路晃広, 黒澤俊介, 吉川彰
2. 発表標題 中性子検出用途のpyrene結晶の育成と発光特性評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, and Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Growth and characteristics of p-terphenyl crystals for neutron scintillator
3. 学会等名 Virtual 2021 IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference 28th International Symposium on Room-Temperature Semiconductor (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, and Akira Yoshikawa
2. 発表標題 Scintillation properties of phenanthrene crystals for neutron detection
3. 学会等名 Virtual 2021 IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference 28th International Symposium on Room-Temperature Semiconductor (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山路晃広, 黒澤俊介, 吉川彰
2. 発表標題 フェニルアントラセン結晶の育成と発光特性評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akihiro Yamaji, Shunsuke Kurosawa, and 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 2021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 フェナントレン結晶の育成と発光特性評価
3. 学会等名 第81回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学 先端結晶工学研究部門 吉川研究室(金研 & NiChe) 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
研究協力者	黒澤 俊介 (Kurosawa Shunsuke)		

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
---------	---------