

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：31303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870524

研究課題名(和文) 適正な原発廃炉作業を支援するエネルギー分析型ガンマ線線量率計の研究

研究課題名(英文) Study of energy analytic type gamma-ray dose rate meter for appropriate nuclear reactor decommissioning process

研究代表者

小野寺 敏幸 (Onodera, Toshiyuki)

東北工業大学・工学部・講師

研究者番号：10620916

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： 廃炉処理技術の構築は日本のエネルギー政策にとって避けられない課題である。廃炉処理では環境への安全対策とともに放射線量の監視による作業員の安全確保が担保されなければならない。本研究では、ガンマ線に対して非常に高い感度を持つ臭化タリウム半導体結晶を用いて多種の放射性核種からのガンマ線をエネルギー弁別可能な半導体ガンマ線線量率計の開発を進めた。精製法および育成法を検討した結果、検出器の仕様を満たす臭化タリウム半導体結晶の製造工程を構築することができた。また、 ^{137}Cs からのガンマ線を高エネルギー分解能で弁別するガンマ線検出器を実現した。

研究成果の概要(英文)： Constructing reactor decommissioning technique is indispensable matter associated with Japan's energy policy. Safety precaution for environment and worker should be ensured by monitoring radiation dose in the nuclear plant. In this study, a semiconductor gamma-ray dose rate meter with energy analytic type has been developed using thallium bromide (TlBr) semiconductor crystals characterized with high gamma-ray interaction efficiency. Semiconductor production process for TlBr crystal with suitable detector performance was constructed by considering material purification method and crystal growth method. TlBr gamma-ray detectors fabricated from grown in this study was successfully realized high energy resolution for gamma-rays from a ^{137}Cs radioactive source.

研究分野：放射線計測

キーワード：ガンマ線検出器 臭化タリウム 半導体検出器 原発廃炉作業 結晶育成 エネルギー分析

1. 研究開始当初の背景

(1) 東京電力福島第一原子力発電所の廃炉が決定し、今後の日本の原発に関わるエネルギー政策として廃炉処理技術の構築と周辺環境だけでなく処理に関わる作業員の安全対策が不可避の課題となっている。生活環境とは全く異なる原発において処理を安全に遂行するためには、検出器には放射性核種からのガンマ線のエネルギーを高精度に分析可能な性能に加えて、現場の測定条件に適し、かつ、廃炉作業の障害にならないなどの仕様が求められる。

放射性核種から放出されるガンマ線を限られた計測時間内に高精度で検出するためには、検出効率が高くガンマ線のエネルギーが弁別可能な検出器が必要である。市販されている主な線量率計は、シリコン(以下 Si と記す)のような半導体結晶を用いた半導体検出器(PIN フォトダイオード)と CsI:Tl, NaI:Tl などの固体シンチレーション結晶とフォトダイオードなどの光検出器を組み合わせたシンチレーション検出器が主流である。PIN フォトダイオードの有感層となる空乏層の厚さは 100 μm 程度と非常に薄く、また Si 自身の原子番号(14)および密度(2.3 g/cm³)が低いため、PIN フォトダイオードを用いた線量率計はガンマ線に対する感度が非常に低い。一方、シンチレーション検出器は、シンチレーション結晶の体積を増すことにより感度の増加ができるが、エネルギー分解能が低いためガンマ線のエネルギーが近接する核種が存在する原発のような環境下では精度が低下し、バックグランドから対象とする核種のガンマ線の分離が困難である。今日では、テルル化カドミウム(以下 CdTe と記す)などの高原子番号(Cd:48, Te:52)をもち、ガンマ線に対し高感度でスペクトル分析特性にも優れている材料も実用化されつつあるが、材料コストが極めて高く、競合する応用分野が多く安価かつ大量の結晶の入手が困難であり、CdTe を用いた線量率計の実現は難しいと云える。以上の背景から、核種の種類、線量の範囲などの環境条件にとらわれない線量率計の実現には、ガンマ線に対し感度が高くエネルギー分解能に優れた新規材料が欠かせない。

2. 研究の目的

化合物半導体である臭化タリウム(以下 TlBr と記す)は、次世代のガンマ線検出器材料として有望な特長を持っている(図 1 参照)。TlBr は、高原子番号(Tl: 81, Br: 35)かつ高密度(7.56 g/cm³)の材料であるため、単位体積あたりのガンマ線に対する検出効率が既存の材料を大きく凌駕する。また、TlBr の融点(460)は、CdTe などの既存材料の融点(1000 以上)よりも低く、簡易な設備を用いて高品質な結晶が容易に育成可能であることから、低コストかつ大量に結晶を必要とする応用に適する。

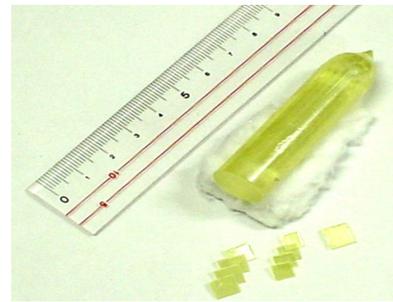


図 1. TlBr 結晶

図 2 は、TlBr とシンチレーション検出器に用いられている CsI:Tl、半導体検出器に用いられている Si、CdTe のガンマ線に対する減衰係数である。原発では多種の放射性核種が生成されるが、¹³⁷Cs が放出するガンマ線(662 keV)のような高エネルギーの光子に対して Si や CsI:Tl のような既存材料は減衰係数が低いため検出感度が低い。一方、TlBr は Tl の K 殻の吸収が始まる約 80 keV 以上のエネルギー領域において非常に高い感度をもつことが特長であり、ガンマ線検出器材料として実用化されている CdTe を大きく凌ぐ感度を持つことが分かる。また、TlBr 検出器は、結晶の体積全体が有感領域になるため、TlBr 検出器は既存の検出器が到達できない検出感度を実現することが可能である。本研究では、これまでに蓄積してきた TlBr 検出器の研究に関わる成果と設備を活かし、今後、加速される廃炉処理の適切な推進を支える TlBr 線量率計の実現を目指した。

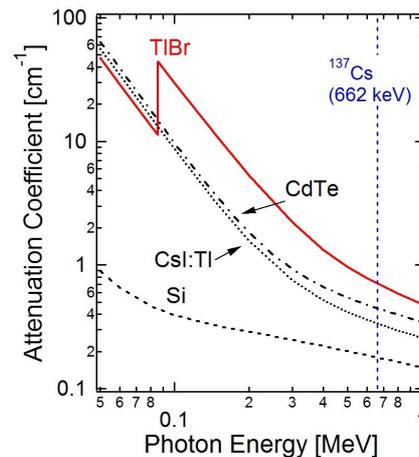


図 2. 光子に対する材料の減衰係数

3. 研究の方法

本研究計画で目指す高分解能スペクトル分析機能を有する TlBr ガンマ線線量率計を実現させるため、本研究では高品質かつ長尺の TlBr 結晶の育成と検出器の製作および評価を実行した。線量率計の特性を満たす高品質な TlBr 結晶を得るため、結晶育成と検出器の製作と評価を繰り返すことで問題点を各々の工程にフィードバックしながら育成条件の適正化を目指す。高品質な TlBr 結晶を得るためには原材料となる TlBr 試薬の

精製と適切な結晶育成法が求められる。精製法では従来まで主要な方法であった帯域精製法にとられることなく、フィルタ法、真空蒸留法の検討を進め本研究の目的に適した手法の確立を目指した。また、結晶育成法においても TlBr 結晶の育成法として実績がある従来の育成法(Travelling molten zone (TMZ)法)だけでなく、TlBr 結晶から検出器を製作する上で歩留まりの向上が期待できる垂直 TMZ 法を新たに検討した。以上の検討結果を活かし、本研究では TlBr 結晶の品質の安定化につながる有効な技術の確立を重点的に図りながら TlBr ガンマ線線量率計の実現を目指した。

4. 研究成果

(1) 本研究では目的とする検出器の仕様を満たす TlBr 結晶を簡便に得るために有望な精製法および検出器を製作する上で歩留まりを高める結晶を得るための育成法について検討した。以下に各方法について述べる。

フィルタ法

フィルタ法は、TlBr 材料に含まれる不純物が石英の表面に付着しやすい特性を活かした精製法であり、TlBr の融液をフィルタ管内に通過させることで一度に大量の TlBr 材料を精製できる(図3参照)。精製した TlBr 材料は、フィルタ管の下部に設置した石英管に収集し、結晶育成の材料とした。

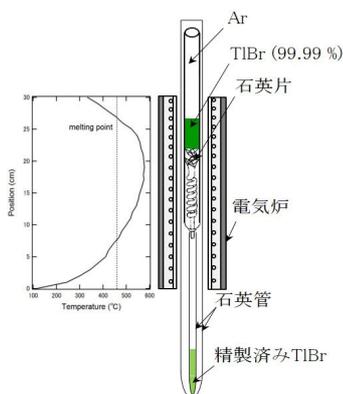


図3. フィルタ法の概略と炉の温度分布

真空蒸留法

真空蒸留法は、TlBr と不純物の蒸気圧の差を用いた精製法である(図4参照)。図のように精製する TlBr 粉末を蒸留管に入れ電気炉を用いて材料を溶融した後、管内を真空排気することで TlBr だけを管内の低温部に堆積させた。

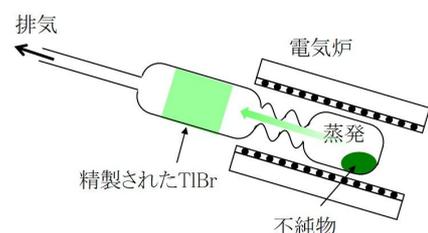


図4. 真空蒸留法の概略

帯域精製法および TMZ 法

帯域精製法は、図5のような水平帯域炉を用いた。電気炉を用いて石英管内に封入した棒状の TlBr 材料の一部に溶融帯を形成し、一方方向に繰り返し移動(5 cm/h)させることにより不純物を末端部に偏析させ高純度化が実現できる。また、同様の水平帯域炉を用いて電気炉の移動速度を低速化することで結晶育成(水平 TMZ 法)が可能である。

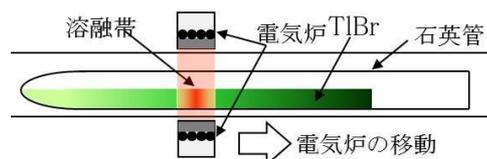


図5. 水平帯域炉の概略

垂直 TMZ 法

水平 TMZ 法では、育成中の石英管の割れや結晶への応力が生じるため、TlBr 結晶を容器となる石英管を完全に満たした状態では実施できなかった。また、育成した TlBr 結晶を成長方向に対して垂直に切り出した場合、得られるウエハは半月状になるため、1枚のウエハから切り出せる TlBr 結晶のサイズ、個数は制約を受けていた。一方、ブリッジマン法ではシリンダ状の TlBr 結晶が得られるため、水平 TMZ 法と比較して切り出す TlBr 結晶のサイズの制約は受けにくい。精製した TlBr 材料を育成に用いる新たな石英管に入れ替える工程が必要であるため、この工程における新たな不純物の混入や不純物の拡散が生じるため純度が低下する懸念がある。本研究では、歩留まりに優れるシリンダ状の結晶が得られ、以上のような原因で生じる純度の低下を抑えられる育成法として垂直 TMZ 法を考案した(図6参照)。帯域精製法で精製した試料を石英管から取り出すことなく図5が示す垂直 TMZ 炉を用いて TlBr 結晶を育成させた。

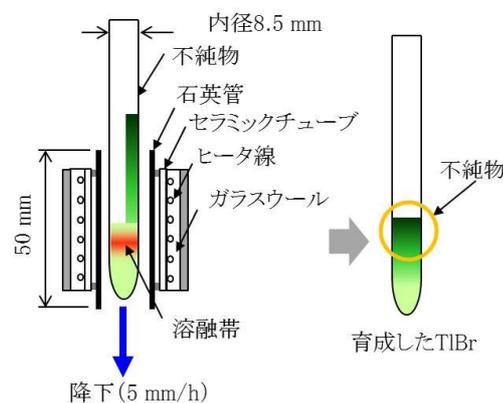


図6. 垂直 TMZ 法の概略

(2) 本研究は検出器の低コスト化につながる簡便かつ高効率な精製法を見出すため3種の精製法を検討した結果、各精製法においてその有効性が確認できた。ここでは報告例が

少ないフィルタ法の精製効果について述べる。図7は、フィルタ法で精製したTlBr結晶を用いて製作したガンマ線検出器に ^{137}Cs からのガンマ線を照射し得られたエネルギースペクトルである。動作条件は、電界：5,000V/cm、波形整形時間：30 μs である。図が示すように製作した検出器は、9.3%のエネルギー分解能で662 keVのガンマ線を弁別していることが分かる。なお、662 keVの光電ピークの低エネルギー側にあるピークは、Tl原子からの特性X線に起因するエスケープピークである。図8は、同条件で評価した未精製のTlBr材料を用いて製作したガンマ線検出器のエネルギースペクトルである。図が示すように、未精製では光電ピークとエスケープピークの分離も困難なほどエネルギー分解能が低いことが分かる。これらの結果からフィルタ法は、TlBr検出器のエネルギー分解能の改善に有効であることが分かる。

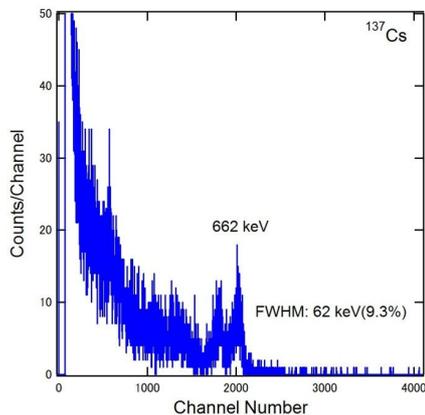


図7. フィルタ法で得られたTlBr結晶を用いて製作したガンマ線検出器から得られた ^{137}Cs エネルギースペクトル

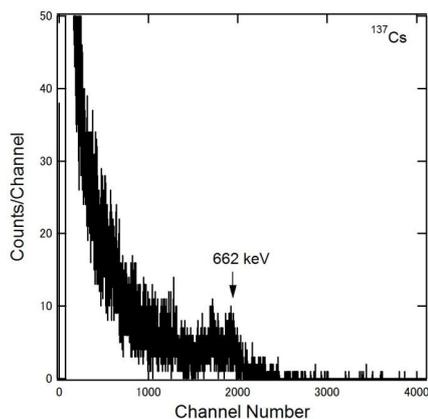


図8. 未精製のTlBr結晶を用いて製作したガンマ線検出器から得られた ^{137}Cs エネルギースペクトル

半導体ガンマ線検出器が示すエネルギー分解能は、半導体の電子、正孔の電荷輸送特性に強く影響される。本研究では、製作したTlBr検出器の担体ごとの μ 積を評価し、フィルタ法によって検出器の特性が改善した要因について検討した。 μ 積の評価では、TlBr検出器に ^{109}Cd からのX線を照射し、X

線の光電ピークの位置のバイアス電圧に対する依存性を測定した。得られた分布に対し、電荷収集効率の関係式であるヘクトの式を近似し各担体の μ 積を算出した。

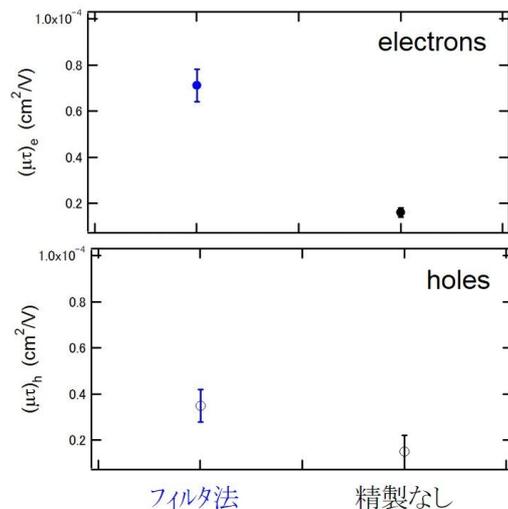


図9. フィルタ法で得られたTlBrの μ 積の分布

図9は、フィルタ法で得られたTlBr結晶の μ 積である。本研究で製作した検出器のTlBr結晶の厚さは約0.5 mmであったため、ガンマ線の相互作用の深さはTlBr結晶全体に亘っている。そのため、電荷収集効率を高め、高エネルギー分解能を得るためには電子、正孔ともに高い μ 積を持つことが要求される。図が示すようにフィルタ法によって電子、正孔ともに未精製の試料と比較して μ 積が改善しており、特に電子の μ 積の上昇が顕著である。担体の移動度の変化は少ないと仮定すると、この結果から本研究で実施したフィルタ法では電子捕獲に寄与する不純物の除去に有効であったことが示唆される。

(3) 材料精製から結晶育成工程にかけての不純物の混入と製作する検出器のサイズの制約を解決する方法として考案した垂直TMZ法の結果について述べる。なお、本育成法を用いたTlBr結晶の育成は過去に報告例がなく初めての試みであった。

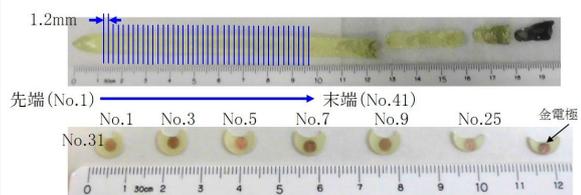


図10. 水平TMZ法で育成したTlBr結晶

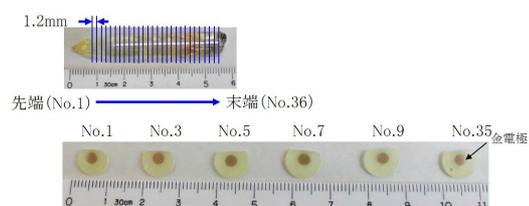


図11. 垂直TMZ法で育成したTlBr結晶

図 10、11 は従来の水平 TMZ 法、垂直 TMZ 法で得られた TlBr 結晶の外観および試料の切り出し位置である。図 10 が示すように水平 TMZ 法では切り出した TlBr 結晶の断面は半月型となるため結晶の先端から末端にかけて断面積が減少し、検出器に使用できる箇所は先端の一部に限られる。一方、図 11 が示すように垂直 TMZ 法で得られた TlBr 結晶はブリッジマン法で得られる結晶と同様にシリング状の形状を示し、先端から末端にかけて円盤型の断面を持つ試料を切り出すことができた（評価の都合上、切り出した試料の一部は除去）。また、結晶の末端部には不純物が偏析している様子が観察された。

X 線回折を用いて成長軸に沿って切り出した試料を評価し、育成法と結晶性の関連性について検討した。図 12、13 は水平 TMZ 法および垂直 TMZ 法で得られた TlBr 結晶の切り出し箇所ごとの X 線回折パターンである。なお、図の回折パターンは、(100)からの回折ピークが最も強い条件で得られた結果である。図 12 が示すように従来の水平 TMZ 法では、矢印で示したように結晶の先端から末端にかけてほぼ(100)に配向しており、結晶全体に亘り単結晶が成長していることが分かる。一方、垂直 TMZ で育成した結晶は、(100)とは異なる方位が多く含まれており、各回折ピークの半値幅も従来の育成法で得られた TlBr 結晶と比較すると広がっていることが分かる。ゆえに、これらの結果から、本研究で実施した垂直 TMZ 法は、従来の育成法で得られた TlBr 結晶と比較して異相を含みやすく結晶性も低下することが分かった。

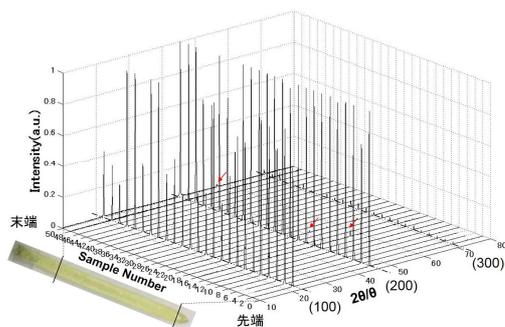


図 12. 水平 TMZ 法で得られた TlBr 結晶の X 線回折パターンの分布

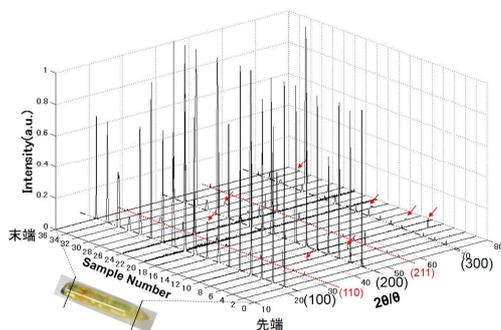


図 13. 垂直 TMZ 法で得られた TlBr 結晶の X 線回折パターンの分布

図 14、15 は水平 TMZ 法と垂直 TMZ 法で育成した TlBr 結晶を用いて製作したガンマ線検出器から得られた ^{137}Cs エネルギースペクトルである。図が示すように水平 TMZ 法で得られた TlBr 結晶の方が 662 keV の光電ピークのエネルギー分解能が高いことが分かる。これらの特性の違いは、担体の μ 積の差に起因している。図 12、13 で示した育成した TlBr 結晶の X 線回折パターンが示すように垂直 TMZ 法は従来の育成法で得られた結晶と比較して異相が多いため、担体の輸送が妨げられたと推測できる。垂直 TMZ 法は、結晶の成長に伴い溶融した精製材料が上部から結晶成長部に供給される仕組みとなっている。本研究では、従来の育成法と条件を一致させるため育成速度を 5 mm/h としたが、供給された材料が十分に溶融し拡散しない状態で結晶化が進んでしまったため異相が生じたと推測した。また、材料を溶融させるため直胴部が約 50 mm の電気炉を用いたが、電気炉外部への放熱が顕著に生じてしまったため TlBr を溶融させるにあたり想定よりも高温で発熱させる必要があった。その結果、溶融帯が広がり、長手方向に不純物の濃度分布を持つ精製済み材料中の不純物が拡散され μ 積の低下につながってしまったと推測する。今後は放熱を抑制し、鋭く立ち上がった温度分布を持つ育成炉とすることで以上の問題は解決できると考える。

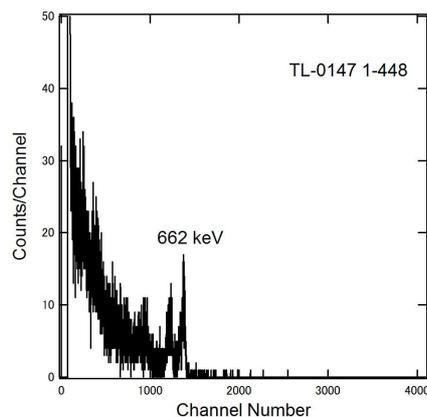


図 14. 水平 TMZ 法で得られた TlBr 結晶を用いて製作したガンマ線検出器から得られた ^{137}Cs エネルギースペクトル

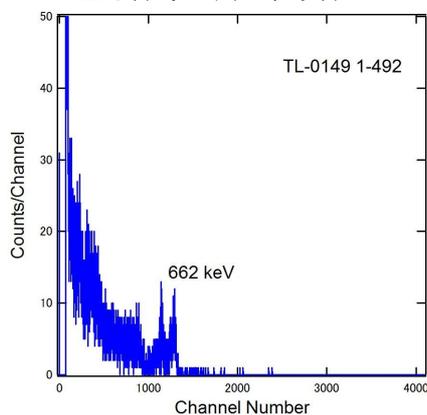


図 15. 垂直 TMZ 法で得られた TlBr 結晶を用いて製作したガンマ線検出器から得られた ^{137}Cs エネルギースペクトル

(4)本研究では多様な精製法および育成法を検討し、原発で放出されるガンマ線のエネルギー弁別に適する TlBr 検出器の製作と評価を進めてきた。その結果、精製ではフィルタ法や真空蒸留法と帯域精製法を併用することで精製期間を短縮し、育成法は結晶全体に亘り品質が優れている水平 TMZ 法を用いることが有望であることを見出した。図 16 は、本研究で得られた以上の成果を活かし製作した ^{137}Cs からのガンマ線に対して高エネルギー分解能を示す TlBr ガンマ線検出器のエネルギースペクトル特性の一例である。662 keV のガンマ線に対して約 5% のエネルギー分解能が得られており、本研究で製作した TlBr 検出器は、ガンマ線のエネルギーが近接する ^{134}Cs から ^{137}Cs も含めた多種放射性核種のガンマ線のエネルギー弁別機能を備えていることが分かる。本研究で見出した高性能 TlBr 検出器の製作に至る一連の技術を活かし TlBr 検出器を用いた線量率計の実現に向けて継続して検討を進めていきたい。

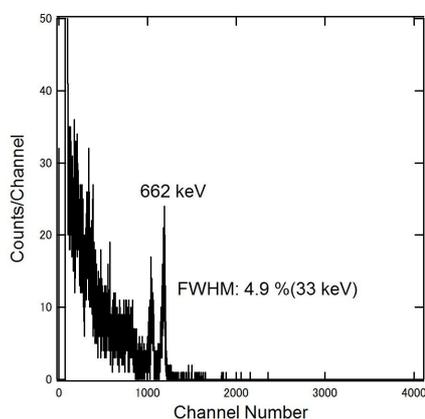


図 16. TlBr ガンマ線検出器から得られた ^{137}Cs エネルギースペクトル

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)

[学会発表](計 11 件)

小野寺敏幸他、ヨウ化タリウムガンマ線検出器、応用物理学会 第 77 回秋季学術講演会、2016 年 9 月 15 日、朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)

T. Onodera, et.al., Thallium bromide semiconductor crystals grown via vertical travelling molten zone method for fabricating gamma-ray detectors, Fourth international conference on radiation and applications in various fields of research, 26.May.2016, Nis(Serbia).

小野寺敏幸他、垂直 TMZ 法を用いた TlBr 結晶の育成及び TlBr 検出器の評価、応用物理学会 第 63 回春季学術講演会、2016 年 3 月 21 日、東京工業大学(東京都)

小野寺敏幸他、縦型 TMZ 法を用いた TlBr

結晶の育成(III)、応用物理学会 第 76 回秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)
T. Onodera, et.al., Spectroscopic performance of TlBr crystals purified via vacuum distillation, CSI 2015 Coimbra 39th Colloquium Spectroscopicum Internationale, 1st. September 2015, Figueira da Foz(Portugal).

T. Onodera, et.al., Purification and evaluation of thallium bromide crystals for gamma-ray detectors, International workshop on radiation imaging detectors iWoRID 2014, 23.Jun.2014, Trieste(Italy).

6. 研究組織

(1)研究代表者

小野寺 敏幸(Onodera Toshiyuki)
東北工業大学・工学部 知能エレクトロニクス学科・講師
研究者番号：10620916

(4)研究協力者

人見 啓太郎(Hitomi Keitaro)
東北大学・サイクロトロンラジオアイソトープセンター・准教授
研究者番号：60382660

織原 彦之丞(Orihara Hikonojo)
東北大学・サイクロトロンラジオアイソトープセンター・名誉教授
研究者番号：00004432