

|      |           |       |       |
|------|-----------|-------|-------|
| 整理番号 | H29-J-021 | 報告者氏名 | 河口 範明 |
|------|-----------|-------|-------|

## 研究課題名

励起子発光相分離シンチレータの開発

<代表研究者> 機関名：奈良先端科学技術大学院大学 職名：准教授 氏名：河口 範明

<共同研究者> 機関名：奈良先端科学技術大学院大学 職名：教授 氏名：柳田 健之

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

9.11 事件以降、世界的に核テロ対策が活発化したために、米国がセキュリティ分野における中性子計測用に $^3\text{He}$  資源を囲い込み、これに代わる中性子計測機器の開発が世界的に喫緊の課題となっている。 $^3\text{He}$  は自然界にはほとんど存在せず (0.000137%)、核実験の生成物として生じる三重水素の崩壊によってしか生じえない。そのため米国が 1955-1988 年にかけて行った核実験による三重水素の崩壊が唯一の供給源であるため、需給が逼迫すれば資源産出国の米国以外はアクセスが不能となる。現実には近年は世界的に中性子検出器の需要が増したため、 $^3\text{He}$  の供給量 20 kl/年 に対し、需要は 100 kl/年 と大幅に不足している (“ $^3\text{He}$  supply problem”, RL Kouzes, Pacific Northwest National Laboratory, 2009)。

$^3\text{He}$  代替材料の本命は、医学、セキュリティ、資源探査、環境計測、基礎科学などに用いられている無機固体シンチレータだと考えられており、現在、世界でこの開発競争が盛んである。シンチレータは単一の高エネルギー放射線を数万の可視光子に変換する機能材料であり、中性子用の場合は、中性子捕獲断面積の大きな Li もしくは B を含有する必要がある、さらにはその含有量が中性子検出効率を決定する。これまで開発されてきたシンチレータは、大半が Li 含有型であるが、含有量が十分ではなく、また全て希土類発光中心を用いているためにそういった観点からの資源確保も問題となる。そこで本研究では、枯渇しつつある $^3\text{He}$  の代替となり、なおかつ発光中心として従来の希土類ではなく、励起子発光を用いる相分離型の新規シンチレータの開発を目指した。具体的な化学組成としては、 $\text{LiF}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$  系共晶体を中心に検討した。通常、励起子発光は異種元素の添加で消光する 경우가多いが、本研究では共晶のような相分離構造とすることで、Li を高濃度に含有しながら励起子発光を生じることが可能な新材料の実現を目指した。また、目標とする発光量は、市販のシンチレータが最低限有している水準を参考に 3000 photons/neutron 以上とした。

本研究を通じて、 $\text{LiF}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$  系共晶体の製法の検討、異なる組成のサンプルの励起子発光相分離シンチレータの検討、競合となり得る類似組成の材料の検討を実施した。それらの結果から、溶融固化法によって作製した  $\text{LiF}\text{-SrF}_2$  共晶体は、マイクロメートルサイズの微細な  $\text{LiF}/\text{SrF}_2$  層状構造を形成することができ、優れた中性子検出能を有することを見出した。 $\text{LiF}\text{-SrF}_2$  共晶体の発光量は最大で約 9000 photons/neutron であることがわかったが、本研究の目標値を上回る値であり、サンゴバン社製の Li ガラスシンチレータの発光量よりも高い値であった。また、中性子に対する応答と $^{60}\text{Co}$  からの高エネルギーガンマ線に対する応答を比較した結果、中性子によるパルス波高はガンマ線によるパルス波高を上回っており、波高弁別によりガンマ線と区別して中性子を検出できることがわかった。中性子検出効率についても、今回開発した共晶体シンチレータは、比較対象として用いた既存材料のトクヤマ社製の Eu 添加  $\text{LiCaAlF}_6$  を大きく上回る中性子検出効率を有していることが確認できた。このように近年開発されてきた他の Li 系シンチレータに比べて高い中性子検出効率を有する新規な励起子発光相分離シンチレータが具現化できた。

## &lt;研究発表 (口頭、ポスター、誌上別) &gt;

## 口頭発表

- [1] "Non-hygroscopic scintillators for thermal neutron detection" (招待講演), N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida, 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC), Daytona Beach, USA, 2018/1/22-26.
- [2] 「新規フッ化物中性子シンチレーターの開発」(招待講演)、河口 範明、岡田 豪、二見 能資、福田 健太郎、柳田 健之、第 79 回応用物理学会 秋季学術講演会、名古屋・名古屋国際会議場、2018/9/18-21.

## ポスター発表

- [1] 河口範明, 中内大介, 平野翔太郎, 岡田豪, 河野直樹, 福田健太郎, 柳田健之, "Tb 添加 LiCaAlF<sub>6</sub> 単結晶の作製及び放射線量測定への応用", 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台・東北大学, 2018/3/15-17.
- [2] 中村文耶, 加藤匠, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, "無添加セラミックス Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の RPL 特性", 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台・東北大学, 2018/3/15-17.
- [3] 平野翔太郎, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, 正井博和, 篠崎健二, "Ce 添加 Li 含有酸フッ化物ガラスの放射線誘起蛍光特性", 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台・東北大学, 2018/3/15-17.
- [4] 磯川裕哉, 平野翔太郎, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, "Ce 添加 25Li<sub>2</sub>O-50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25SiO<sub>2</sub> ガラスの放射線誘起蛍光特性", 日本セラミックス協会 2018 年年会, 仙台・東北大学, 2018/3/15-17.
- [5] 河口範明, 中内大介, 平野翔太郎, 岡田豪, 河野直樹, 福田健太郎, 柳田健之, "Tb 添加 LiCaAlF<sub>6</sub> 単結晶を用いた放射線量測定", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京・早稲田大学, 2018/3/17-20.
- [6] 河口範明, 岡田豪, 河野直樹, 福田健太郎, 柳田健之, "Nd, Er 共添加フッ化バリウムの VUV シンチレーション特性", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京・早稲田大学, 2018/3/17-20.
- [7] 河口範明, 中内大介, 岡田豪, 河野直樹, 柳田健之, "ZnS:Ag 粒子を含有する有機無機複合シンチレーターの X 線誘起残光特性", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京・早稲田大学, 2018/3/17-20.
- [8] 平野翔太郎, 岡田豪, 河口範明, 柳田健之, "Pr 添加リチウムゲルマネートガラスのシンチレーション特性", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京・早稲田大学, 2018/3/17-20.
- [9] 柳田健之, 岡田豪, 福田健太郎, 渡辺賢一, 河野直樹, 河口範明, "Ce および Eu 添加 LiSrAlF<sub>6</sub> 単結晶のドシメータ特性評価", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京・早稲田大学, 2018/3/17-20.
- [10] 柳田健之, 岡田豪, 藤本裕, 越水正典, 河野直樹, 河口範明, "LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> および LiAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 結晶の放射線応答特性", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京・早稲田大学, 2018/3/17-20.
- [11] 柳田健之, 藤本裕, 越水正典, 渡辺賢一, 岡田豪, 河野直樹, 河口範明, "LiGaO<sub>2</sub> 結晶の中性子検出用シンチレータ特性", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京・早稲田大学, 2018/3/17-20.

## 査読付き英語論文

- [1] N. Kawaguchi, D. Nakauchi, G. Okada, N. Kawano, T. Yanagida, *J. Lumin.* **206**, 634-638 (2019).
- [2] N. Kawaguchi, H. Masai, H. Kimura, G. Okada, T. Yanagida, *J. Non-Cryst. Solids* **501**, 126-130 (2018).
- [3] N. Kawaguchi, D. Nakauchi, S. Hirano, N. Kawano, G. Okada, K. Fukuda, T. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 02CB13 (2018).
- [4] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida, *Sens. and Mater.* **30**, 1585-1590 (2018).
- [5] N. Kawano, N. Kawaguchi, K. Fukuda, G. Okada, T. Yanagida, *Opt. Mater.* **82**, 60-64 (2018).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

9.11 事件以降、世界的に核テロ対策が活発化したために、米国がセキュリティ分野における中性子計測用に $^3\text{He}$ 資源を囲い込み、これに代わる中性子計測機器の開発が世界的に喫緊の課題となっている。 $^3\text{He}$ は自然界にはほとんど存在せず(0.000137%)、核実験の生成物として生じる三重水素の崩壊によってしか生じえない。そのため米国が1955-1988年にかけて行った核実験による三重水素の崩壊が唯一の供給源であるため、需給が逼迫すれば資源産出国の米国以外はアクセスが不能となる。現実には近年は世界的に中性子検出器の需要が増したため、 $^3\text{He}$ の供給量20kl/年に対し、需要は100kl/年と大幅に不足している(“ $^3\text{He}$  supply problem”, RL Kouzes, Pacific Northwest National Laboratory, 2009)。 $^3\text{He}$ 代替材料の本命は、医学、セキュリティ、資源探査、環境計測、基礎科学などに用いられている無機固体シンチレータだと考えられており、現在、世界での開発競争が盛んである。シンチレータは単一の高エネルギー放射線を数万の可視光子に変換する機能材料であり、中性子用の場合は、中性子捕獲断面積の大きなLiもしくはBを含有する必要がある、さらにはその含有量が中性子検出効率を決定する。 $^3\text{He}$ 代替材料の開発は欧米を中心に組み込まれ、既に系統的な材料探索が始まっており、現在までのところ、実用可能な固体材料候補として、私の開発してきたEu添加LiCaAlF<sub>6</sub>シンチレータとオランダのDelft工科大学・仏国のサンゴバン社が開発したCe添加エルパソライト系材料が挙げられる。Ce添加エルパソライト系結晶シンチレータは、本研究と同様に中性子吸収用の元素としてLiを用いており、特性は極めて高い。しかしながら、塩化物材料であるため潮解性が激しく、長期の安定利用が困難である。他に1960-70年代から存在するLiガラス、Eu:LiI、LiF-Ag:ZnSといった無機バルク、粉末材料も存在するが、Eu:LiIはエルパソライト系材料と同様に潮解性が激しく、LiF-Ag:ZnSは薄膜形態で機械的強度も低く、用途が限定される。Eu添加LiCaAlF<sub>6</sub>とLiガラスにはそのような欠点はないものの、従来型の固体中性子シンチレータの共通の課題としてLi含有量が十分ではなく、また希土類発光中心を用いているためにそういった観点からの資源確保も問題となる。そこで本研究では、枯渇しつつある $^3\text{He}$ の代替となり、なおかつ発光中心として従来の希土類ではなく、励起子発光を用いる相分離型の新規シンチレータの開発を目指し、具体的な化学組成としては、LiF-(Ca, Sr)F<sub>2</sub>系共晶体を中心に検討した。

共晶体はそもそもエネルギー・環境分野での応用として火力発電所等の高温状況における耐熱材料として研究が行われている。本研究はこのような共晶セラミックスに、光学応用と言う新たな地平を拓くことを念頭においている。図1に中性子と共晶セラミックスの相互作用の模式図を示す。まず中性子は、LiF層において $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ 反応を起こし、 $\alpha$ 線と $^3\text{H}$ に変換される。これらの荷電粒子は、LiF層を透過し、(Ca,Sr)F<sub>2</sub>層において吸収され、シンチレーション光に変換される。LiF-(Ca,Sr)F<sub>2</sub>共晶体においては、LiF:(Ca,Sr)F<sub>2</sub>層の割合を8:2程度までにすることが可能であるため、中性子に対する効率を従来の結晶シンチレータに比べて大幅に向上させることが可能となる。

本研究において発現を目指した機能は、(i)希土類発光中心を利用しない励起子発光および(ii)相分離型の共晶セラミックスによる高効率な中性子検出である。一般に無添加CaF<sub>2</sub>及びSrF<sub>2</sub>は自己束縛励起子に起因する発光を生じることが知られている。このような励起子発光は異種元素の添加で急激に消光するが多いが、本研究では共晶のような相分離構造とすることで、全体としてLiを高濃度に含有しながら励起子発光を生じることが可能な新材料の実現が期待できる。中性子検出効率については基本的にLi濃度で決まるため、本材料は高検出率が期待できるはずだが、相分離構造のため、LiF層の厚みが十分に薄くないと、発生した荷電粒子が励起子発光層に到達しない場合があるものと考えられる。そのため、相分離構造の制御を試みることで、得られた材料が高い中性子検出効率を得られていることを実験的に確認することが必須となる。また、これらを実現できた場合も、十分に高い発光量がないと光検出器での受光が困難になり、中性子シンチレータとして応用するのが難しくなることを考慮し、発光量の目標は市販のシンチレータが最低限有している水準の3000 photons/neutron以上とした。さらに、このような相分離シンチレータは従来になく、最適な製法についての検討も実施した。加えて、LiF-(Ca,Sr)F<sub>2</sub>以外の組成についても、同様のコンセプトでより高性能なものがないか調査した。

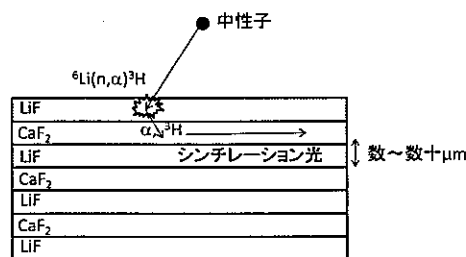


図1 共晶体シンチレータと中性子の相互作用の模式図。

本研究の検討結果として、最初に無添加  $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$  および  $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$  共晶シンチレータの合成及び評価結果について報告する。ここでは、サンプルの合成は溶融固化法により行った。当手法では  $10\cdot 20\text{ mm } \phi \times$  数ミリ厚のサンプルを数時間で得ることが可能である。図2に示すように、共晶体はカーボン製の坩堝の中に原料粉末を充填し、真空チャンバー内にカーボンヒーターを備えた雰囲気制御炉で溶融し、その後冷却して固化することで得た。雰囲気ガスはArに加えて水分や酸素を除去するスカベンジャーとして5%の $\text{CF}_4$ を混合したものとした。得られた共晶体を加工研磨することで図3に示すような無添加  $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$  および  $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$  共晶シンチレータの評価用サンプルを得た。外観からいずれも半透明体であることがわかる。通常このような異なる結晶相からなる混合物は不透明な外観になるが、屈折率の近い結晶相の組み合わせによる共晶体としたことで半透明体を得られた。実際のシンチレータ用途においては、直線透過性ではなく、拡散透過性が重要となるため、半透明で十分な場合が多く、実際にX線CT等に搭載されている材料(希土類添加 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$ セラミックス)は半透明の蛍光体である。

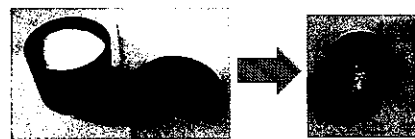


図2 溶融固化法により得られた共晶体。

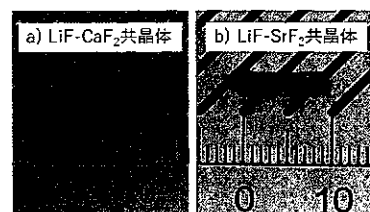


図3 共晶体シンチレータの外観。

得られたサンプルにおいて、 $\text{LiF}$ 層と $\text{CaF}_2$ 及び $\text{SrF}_2$ 層が狙い通りに分離されているかを調査すべく、電子顕微鏡により反射電子像を撮影することで組織観察を行った。図4にその結果を示す。原子番号によるコントラストがついており、黒色部分が $\text{LiF}$ 、白色部分が $\text{CaF}_2$ 及び $\text{SrF}_2$ である。図からわかるように、狙い通りに相分離構造が形成されていることが観察された。無添加 $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$  および  $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$  共晶シンチレータサンプルの両者ともに、 $10\mu\text{m}$ の間に数層の層構造が得られていることがわか

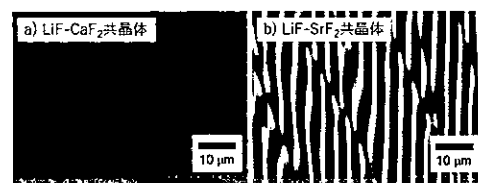


図4 共晶体シンチレータの反射電子像。

る。このように微細な層構造を形成することで、発生した荷電粒子が励起子発光層に到達せずに失われるような事象が生じにくくなるため、Li濃度の高さに応じた高い中性子検出効率が得られることが期待できる。

狙い通りの構造が得られていたことから、シンチレーション発光スペクトルの計測を行ったところ、当初の想定通り、無添加 $\text{CaF}_2$ 及び $\text{SrF}_2$ 結晶と同様に $300\text{ nm}$ 近傍に自己束励起に由来する発光が観察された。シンチレーション特性としては、発光量以外にも蛍光減衰時定数も重要であるため、光電子増倍管からの出力をデジタルオシロスコープでモニターすることで、中性子照射時の蛍光減衰曲線の評価を行った。蛍光減衰曲線を次に示す指数関数の式(1)によりフィッティングを行うことで、蛍光減衰時定数を見積もった。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + \dots \quad \text{式(1)}$$

ここで、 $I(t)$ は時間 $t$ における蛍光強度で $\tau_i$ が $i$ 成分目の蛍光減衰時定数である。 $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$ 、 $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ の蛍光減衰時定数の主成分はそれぞれ約 $600$ 、 $300\text{ ns}$ であった。一般にシンチレーション検出器で用いられる材料の、典型的な蛍光寿命は数十ナノ秒から数百ナノ秒の範囲であるため、十分な応答速度を有していると言える。

このように、組織構造、光物性的な観点からは、当初の目標は達成された。そこで実際に光電子増倍管と光学アンプリシ、 $^{252}\text{Cf}$ からの中性子を照射し、波高分布スペクトルを測定することで、シンチレーション発光量を調べた。その結果、 $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ 共晶体は $\text{LiF}\cdot\text{CaF}_2$ 共晶体の約2倍の発光量を有することがわかった。また、図4に $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ 共晶体と市販のLiガラスシンチレータ(サンゴバン社製)の評価結果を示す。この図は横軸がパルス波高値でシンチレータの発光量に依存した値になり、縦軸はその波高のパルスが検知された回数を示している。Liガラスシンチレータの発光量は約 $7000\text{ photons/neutron}$ であり(C. W. E. van Eijk, IEEE Trans. Nucl. Sci., 2012. 59: 2242-2247)、図中の約 $210\text{ ch}$ のピークがこの発光量に相当する。 $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ 共晶体は約 $240\text{ ch}$ にピークを有し、Liガラスを上回っていることがわかる。Liガラスの発光波長は $390\text{ nm}$ であり、一方、 $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ 共晶体は約 $300\text{ nm}$ であるが、用いた光電子増倍管R7600-U200の量子効率 $390\text{ nm}$ 、 $300\text{ nm}$ でそれぞれ $40\%$ 、 $37\%$ である。これらを考慮して計算すると $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ の発光量は約 $9000\text{ photons/neutron}$ であった。また、図6には、 $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ 共晶体の中性子に対する応答と、 $^{60}\text{Co}$ からの高エネルギーガンマ線に対する応答を比較した図を示す。図からわかる通り、中性子によるパルス波高はガンマ線によるパルス波高を上回っており、 $\text{LiF}\cdot\text{SrF}_2$ 共晶体を用いると波高弁別によりガンマ線と区別して中性子を検出できることがわかる。

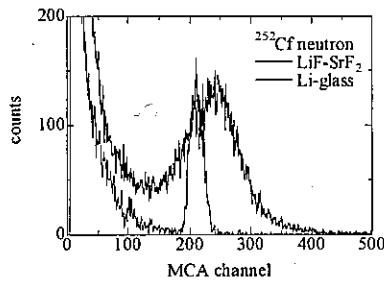


図 5 LiF-SrF<sub>2</sub>共晶体と市販のLi ガラスの中性子照射下における波高分布スペクトル。

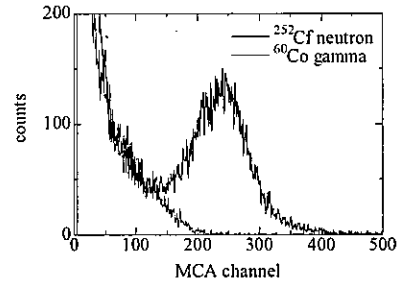


図 6 LiF-SrF<sub>2</sub>共晶体の中性子及びガンマ線照射下における波高分布スペクトル。

今回得られた共晶体の微細構造で、実際に予測通り高い中性子検出効率が実現できているかを調べる目的で、サイズを変えたサンプルを複数準備し、既存シンチレータとの中性子検出効率の比較を行った。比較対象は、サイズの異なるサンプルが入手可能なトクヤマ社のEu添加LiCaAlF<sub>6</sub>とした。図7に結果を示すが、共晶体シンチレータがどの厚みにおいてもEu添加LiCaAlF<sub>6</sub>を明らかに上回る中性子検出効率を有していることが確認できる。

このように熔融固化法により得られた励起子発光相分離シンチレータが既存材料と比べて優れた特性を有することがわかった。本研究では産業的な応用も期待できる良好な結果が得られたと考えているが、この結果に至るまでに様々な製法や別の組成についても検討したので、最後に紹介する。図8に得られたサンプルの外観の例を示す。図8のa)は、熔融体を坩堝下端の穴からニッケル線を接触させて固化し、徐々に引き下げるマイクロ引き下げ法によるサンプルであり、最も高い均質性が得られたが、作製可能なサイズに限界がある。また結局、熔融固化法でも遜色ない特性のサンプルが得られることがわかっていて、十分なサンプルサイズと高い均質性を期待して実施した放電プラズマ焼結(SPS)法装置を用いた検討では、図8のb)に示すようにコンタミによりサンプルが黒色化する問題が解決せず、原料混合時の有機溶媒をエタノールからDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)に変えたり、ボールミルではなく回転子による攪拌を試みたりもしたが、効果が見られなかった。温度条件の最適化で白色に近いサンプルは得られたものの、目的組成に対しては熔融固化法と比べて利点が少ないと結論付けた。また、フッ化物はハロゲン化物の中でバンドギャップが広いことから電子正孔対の生成に必要なエネルギーが比較的大きくシンチレーション発光量が低いものが多いため、他のハロゲン化物でより高性能な励起子発光相分離シンチレータが得られないかと期待し、図8のc)に示すような様々なハロゲン化物を用いた別組成のサンプルについても検討した。結果として、やはり潮解性の問題の解決が困難であることがわかった。潮解性が少ないハロゲン化物と潮解性のないLiFと組み合わせても、高温での反応でLiCl、LiBr、LiIといった潮解性の激しい目的外生成物が生じることにより良好な相分離シンチレータを得るには至らなかった。また、今回得られたLiF-SrF<sub>2</sub>共晶体はCeまたはEu添加LiF-CaF<sub>2</sub>共晶体と比べても、省資源性やサンプルの均質性の観点で総合的に優れていると考えているが、Ce、Eu以外の希土類添加LiF-CaF<sub>2</sub>共晶体はこれまでに検討していない。そこで、励起子発光と比べて大幅に特性が優れるようなものがないか、比較対象として調査したが、これらは別用途の蓄積型蛍光体としては優れるものの中性子シンチレータとしては無添加LiF-SrF<sub>2</sub>共晶体の方が優れることを確認した。以上の通り、これらの周辺技術の検討は大半が失敗に終わったが、結果として多数の派生テーマの研究発表につながったため、少なくとも学術的な意義はあった。また、LiF-SrF<sub>2</sub>共晶体の開発の成功に大いに寄与した。

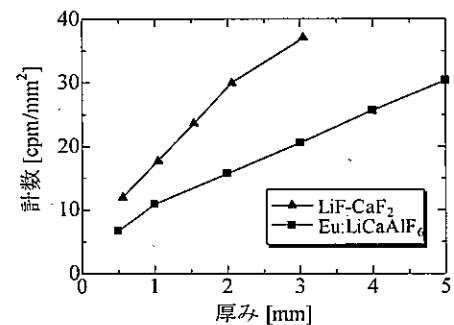


図 7 共晶体シンチレータと既存単結晶シンチレータ (Eu 添加 LiCaAlF<sub>6</sub>) の中性子照射時の発光パルス数の厚み依存性。

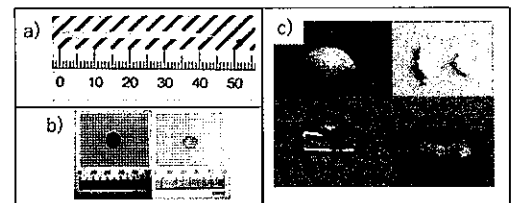


図 8 作製手法と組成の検討におけるサンプルの外観の例。a) マイクロ引き下げ法によるフッ化物サンプル、b) SPS 炉によるフッ化物サンプル、c) 熔融固化法によるフッ化物以外のハロゲン化物サンプル。