

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14603

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06983

研究課題名(和文)新規中性子用シンチレータの開発

研究課題名(英文)Development of novel neutron scintillator

研究代表者

河川 範明 (Kawaguchi, Noriaki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：50642782

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)：本研究ではLiF単結晶中性子シンチレータの開発を行った。LiFはガンマ線感度と⁶Li密度の点で理想的な化合物だったが、これまでシンチレータとして利用可能な発光特性の付与に成功した例はなかった。本研究では汎用の光電子増倍管による波高分布スペクトルでノイズレベルを超えて検出ピークが得られる新規LiFシンチレータの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the LiF single crystal neutron scintillator. Although LiF was an ideal compound in terms of gamma ray sensitivity and ⁶Li density, there have been no reports on succeeding in developing the LiF single crystal that can be used as a scintillator. As a result of intensive research, we have succeeded in developing a novel LiF scintillator which can obtain a detection peak beyond the noise level of a general photomultiplier through the evaluation with the pulse height spectra.

研究分野：radiation measurement

キーワード：中性子シンチレータ 単結晶 シンチレータ 中性子

1. 研究開始当初の背景

9.11 事件以降、欧米を中心とした核テロ対策におけるプルトニウム検知を目的とした中性子検出器の国境、空港、湾岸への大量配備により、希少な³He資源の不足が顕在化し、³He ガス比例計数管に代わる中性子検出器の開発が喫緊の課題となっている。³He 代替の本命は無機固体シンチレーターを用いた検出器と考えられており、高性能な材料の探索が行われている。シンチレーターは放射線の照射により発光する材料で、光検出器と組み合わせることで放射線検出器として用いる事ができる。中性子シンチレーターは、⁶Li と中性子の核反応で生成する粒子線のエネルギーにより発光する。従って高濃度に ⁶Li 元素を含有する必要があるが、リチウム化合物は潮解性や水との反応性を有するものが多く、従来の代替候補材料の報告は LiI:Eu (図 1)、Cs₂LiYCl₆:Ce など長期の安定利用に適さない、激しい潮解性を持つ化学組成が中心であり、潮解性のない材料の開発が求められていた。そのような状況のもと、本研究代表者らは潮解性がない新規中性子シンチレーターとして LiCaAlF₆ (LiCAF):Eu 単結晶(引用文献、)を開発してきた。本材料は、中性子照射時に高い発光量を有し、大型単結晶の作製が可能で優れていたが、誤検出の原因となるガンマ線に対する感度が高い点や、単結晶製造プロセスが長時間を要することに由来する製造コストの高さの点で改善が必要であった。



図1. 経年劣化したLiI:Euシンチレーターの
外観

2. 研究の目的

本研究では中性子シンチレーターの母材としてフッ化リチウム (LiF) に着目した。LiF は潮解性がほとんどなく、ガンマ線に対する感度の指標になる実効原子番号 (Z_{eff}) が 8.34 である。この値は一般的な無機化合物中で最も小さい、LiCAF の 14.3 に対しても一桁小さいため、低いガンマ線感度が期待できる。また、高濃度に ⁶Li を含有できる点でも優れている。95%濃縮原料を用いた場合の ⁶Li 密度は、LiCAF、LiI、LiF で、それぞれ、0.91、1.8、 5.8×10^{22} atoms/cm³ であり、LiF が最も高い。これらのことから、潮解性、ガンマ線感度、⁶Li 密度の点で LiF は理想的な化学組成と言える。しかし、LiF は一般に希土類などの発光中心となる不純物元素を固溶させるのが困難なため、発光特性を付与すること

が難しく、これまでに実用レベルの LiF シンチレーターは実現していなかった。そのため、もし汎用の光検出器により検出可能な発光量の LiF 系材料が実現できれば、革新的な固体中性子シンチレーターになる。また、LiF は立方晶系に属する対称性の高い結晶構造を有し、高品位な単結晶が比較的容易に得られると考えられるため、簡便な作製法が適用できる可能性もある。本研究の目的は中性子計測に利用可能な LiF シンチレーターの開発と、その安価な製造につながる作製技術を確立することである。

3. 研究の方法

LiF に発光特性を付与するためのドーパントの候補としては、一部の酸化物原料が知られており、高い量子効率を有する希土類元素等の発光中心元素を固溶させるのは困難であると考えられているものの、本研究では系統的に評価するため、1 価元素、2 価元素、希土類元素等の各種不純物元素を添加した LiF 単結晶を試作した。得られたサンプルに対しては、XRD、BEI、EPMA 等の組成・構造解析を行い、目標とする組成が得られていた場合には、透過・反射率、ラマンスペクトル Photoluminescence (PL)、PL 蛍光減衰時定数といった基礎的な光物性の計測を行い、バンドギャップ内のエネルギー輸送の描像を把握した。ここで発光が得られていた場合には、光電子増倍管や Si フォトダイオードと組み合わせ、²⁵²Cf からの中性子を照射し、シンチレーション特性を評価した。合わせて輝尽・熱蛍光特性と言った物性も評価し、比較する事でホスト-発光中心間のエネルギー輸送効率向上の知見を得て材料設計・合成にフィードバックをかけた上で、組成については都度、最適化した。また、比較対象として酸化物原料を添加した既知組成の LiF:W 単結晶の詳細評価も行った。

作製手法の検討としては、放電プラズマ焼結法による LiF セラミックスの開発、及び坩堝の移動をせずに徐々に固化させる製造手法であるキャスト法による LiF 単結晶の開発についても実施した。これらの手法はいずれも通常の単結晶育成手法と比べ、安価な製造コストの実現が可能である。フッ化物の結晶育成に関しては水分や酸素の混入を防ぐことが決定的に重要となり、一般にこれらが透過・発光特性に大きく影響する。本研究ではそれぞれの作製手法によるサンプルのシンチレーション特性の評価も行い、特性の優れたシンチレーターが得られるかどうかについて調査した。

4. 研究成果

(1) 新規 LiF シンチレーターの開発

各種不純物元素を添加した LiF 単結晶については多数のサンプルを試作、評価した結果、ほとんどの添加物は発光が生じない結果に終わったが、一部の添加物では、発光が生じ

た上に、波高分布スペクトルにおいて中性子検出ピークが得られた。その発光原理については欠陥中心による励起子発光であると推定される。従来 LiF 単結晶系材料の中で最も高い性能を有すると考えられていた酸化タングステンを添加した LiF (図 2) を評価したが、結果としてその発光量は約 100 photons/neutron であった。LiF:W の発光量は今回の研究によって初めて明らかとなったが、光電子増倍管のノイズレベルと重なる位置に検出ピークがあったため、中性子シンチレーターとしての性能は、まだ改善の余地があった。次に本研究で開発した不純物添加 LiF を評価したところ、最高で LiF:W に対して、約 3 倍の発光量が得られた。光電子増倍管のノイズレベルとは重ならない位置に検出ピークがあり、中性子シンチレーターとして利用可能な発光量が得られた。この結果から、現時点で世界最高性能の LiF 系材料の開発に成功したと言える。

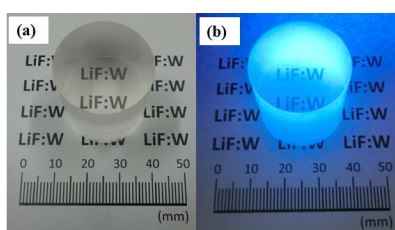


図 2. LiF:W 単結晶の外観

(a) 室内光下、(b) 254nm UV 光照射下

(2) LiF シンチレーターの作製手法の検討

作製手法の検討として、放電プラズマ焼結法による LiF セラミックス、キャスト法による LiF 単結晶の作製を検討した。それぞれ試作に成功したが、LiF セラミックスは高いシンチレーション特性は得られなかった。キャスト法によるサンプルは十分に高いシンチレーション特性が得られた。図 3 に得られたサンプルの外観を示す。20 mm 角のサンプルが得られていることがわかる。本手法は坩堝や熔融帯の移動を伴わず、作製時間を短くできるため、LiF シンチレーターの安価な作製手法として適しているものと考えられる。

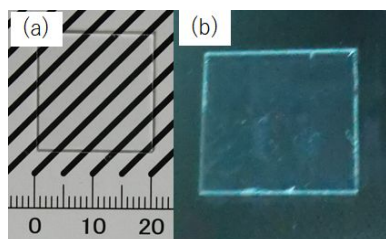


図 3. キャスト法による LiF 単結晶の外観

(a) 写真、(b) 偏光板による観察写真

以上述べた通り、本研究によって、世界最高性能の LiF シンチレーターの開発、及びそ

の安価な作製条件の確立に成功した。残る課題は、(波高分布スペクトルで明瞭なピークが得られたとは言え) LiF シンチレーターの発光量が LiF:Eu や LiCAF:Eu と比較すると低いことである。その改善にはさらなる組成検討による格子欠陥制御、励起子発光の効率向上が不可欠であり、引き続き検討を実施したい。

< 引用文献 >

N. Kawaguchi, T. Yanagida, A. Novoselov, K. J. Kim, K. Fukuda, A. Yoshikawa, M. Miyake, M. Baba, "Neutron Responses of Eu²⁺ Activated LiCaAlF₆ Scintillator", IEEE NSS/MIC 2008 Conference Record, 1174-1176 (2008).

N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, K. Kamada, K. Fukuda, T. Suyama, K. Watanabe, A. Yamazaki, V. Chani, A. Yoshikawa, "Thermal neutron imaging with rare-earth-ion-doped LiCaAlF₆ scintillators and a sealed ²⁵²Cf source", Nucl. Instrum. Methods A, 652 351-354 (2011).

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 12 件)

[1] N. Kawaguchi, D. Nakauchi, S. Hirano, N. Kawano, G. Okada, K. Fukuda, T. Yanagida, "Scintillation and dosimetric properties of Tb-doped LiCaAlF₆ single crystals", Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 02CB13 (2018). DOI: 10.7567/JJAP.57.02CB13 (査読有)

[2] H. Masai, G. Okada, A. Torimoto, T. Usui, N. Kawaguchi, T. Yanagida, "X-ray-induced Scintillation Governed by Energy Transfer Process in Glasses", Sci. Rep. **8**, 623 (2018). DOI: 10.1038/s41598-017-18954-y (査読有)

[3] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida, "Luminescence and Scintillation Properties of LiF:W Single Crystal for Thermal-Neutron Detection", Sens. and Mater. **29**, 1431-1438 (2017). DOI: 10.18494/SAM.2017.1623 (査読有)

[4] N. Kawaguchi, H. Masai, H. Kimura, G. Okada, T. Yanagida, "Scintillation and Thermoluminescence Properties of Transparent Glass-Ceramics Containing Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ Nanocrystallites", J. Non-Cryst. Solids, in press (2017). DOI:

10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.029 (査読有)

[5] M. Mori, D. Nakauchi, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, M. Koshimizu, T. Yanagida, "Scintillation and Optical Properties of Ce³⁺-doped CaGdAl₃O₇ Single Crystals", *J. Lumin.* **186**, 93-97 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.01.035 (査読有)

[6] S. Hirano, G. Okada, N. Kawaguchi, H. Yagi, T. Yanagitani, T. Yanagida, "Scintillation Properties of Ce-doped (Gd_{0.32}Y_{0.68})₃AlO₁₂ Transparent Ceramics", *Opt. Mater.* **66**, 410-414 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.02.047 (査読有)

[7] G. Okada, T. Kojima, J. Ushizawa, N. Kawaguchi, T. Yanagida, "Radio-photoluminescence Observed in Non-doped Mg₂SiO₄ Single Crystal", *Current Applied Physics* **17**, 422-426 (2017). DOI: 10.1016/j.cap.2017.01.004 (査読有)

[8] F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, K. Fukuda, T. Yanagida, "Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Transparent Ceramic Doped with Eu²⁺", *Ceram. International* **43**, 604-609 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.201 (査読有)

[9] T. Igashira, M. Mori, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, "Optical and radiation-induced fluorescence Properties of Ce: (Gd₈X₂)(SiO₄)₆O₂ (X=Mg,Ca,Sr,Ba) crystals", *Opt. Mater.* **64**, 239-244 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.12.013 (査読有)

[10] T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, N. Kumamoto, G. Okada, N. Kawaguchi, "Scintillation and Dosimeter Properties of LiAlSi₂O₆ and LiAlSi₄O₁₀ Crystals", *Sens. and Mater.* **29**, 1399-1405 (2017). DOI: 10.18494/SAM.2017.1619 (査読有)

[11] T. Yanagida, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, "Comparative studies of optical and scintillation properties between LiGaO₂ and LiAlO₂ crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 094201 (2017). DOI: 10.7566/JPSJ.86.094201 (査読有)

[12] N. Kawano, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, T. Yanagida, K. Asai, "Scintillating Organic-Inorganic

Layered Perovskite-type Compounds and the Gamma-ray Detection Capabilities", *Sci. Rep.* **7**, 14754 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-15268-x (査読有)

[学会発表](計18件)

[1] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida, "Thermoluminescence characteristics of Nd doped LiCaAlF₆ single crystal", The 4th International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors, Beijing, China, 2018/4/4-7.

[2] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida, "Non-hygroscopic scintillators for thermal neutron detection", 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, USA, 2018/2/22-26 (招待講演).

[3] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida, "Thermal Neutron Detection with LiF:W Single Crystal Scintillator", IEEE NSS/MIC 2017, Atlanta, USA, 2017/10/21-28.

[4] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida, "Vacuum-ultra-violet Scintillation Properties of Thulium-doped Calcium Fluoride Crystals", IEEE NSS/MIC 2017, Atlanta, USA, 2017/10/21-28.

[5] 河川範明, 河野直樹, 岡田豪, 福田健太郎, 柳田健之, "中性子シンチレーター用 Li-Ce 系複合フッ化物セラミックスの開発と特性評価", 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 神戸・神戸大学, 2017/9/19-21.

[6] 河野直樹, 河川範明, 福田健太郎, 岡田豪, 柳田健之, "Eu 添加⁶LiF-CaF₂ 共晶体の放射線検出特性", 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 神戸・神戸大学, 2017/9/19-21.

[7] 河川範明, 加藤匠, 河野直樹, 岡田豪, 藤本裕, 柳田健之, "Eu 添加ストロンチウムアルミノホウ酸塩ガラスのシンチレーション特性", 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡・福岡国際会議場, 2017/9/5-8.

[8] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, K. Fukuda, T. Yanagida, "Scintillation and Dosimetric Properties of Tb-doped LiCaAlF₆ Single Crystals", The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related

Nanotechnologies (EM-NANO 2017), Fukui, Japan, 2017/6/18-21.

[9] 河川 範明, 加藤 匠, 岡田 豪, 柳田 健之, "Eu 添加 MgO 透明セラミックスのシンチレーション特性", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜・パシフィコ横浜, 2017/3/14-17 (**招待講演**).

[10] 柳田 健之, 福田 健太郎, 岡田 豪, 渡辺 賢一, 瓜谷 章, 河川 範明, "Mn 添加 LiCaAlF₆ 結晶のシンチレーションおよびドシメータ特性", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜・パシフィコ横浜, 2017/3/14-17.

[11] 岡田 豪, 福田 健太郎, 河川 範明, 柳田 健之, "中性子検出用 LiCaAlF₆:Eu²⁺セラミックスシンチレータの開発", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜・パシフィコ横浜, 2017/3/14-17.

[12] 中内 大介, 越水 正典, 岡田 豪, 古場 祐介, 福田 健太郎, 藤本 裕, 河川 範明, 浅井 圭介, 柳田 健之, "Ce:LiCaAlF₆ 単結晶の熱蛍光における LET 依存性", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜・パシフィコ横浜, 2017/3/14-17.

[13] 河川 範明, 岡田 豪, 柳田 健之, "非潮解性中性子シンチレータの開発", 第 11 回次世代先端光科学研究会, 浜松・静岡大学, 2016/12/20 (**招待講演**).

[14] F. Nakamura, T. Kato, G. Okada, K. Fukuda, N. Kawaguchi, T. Yanagida, "Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Transparent Ceramic Doped with Eu²⁺", The 10th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-10, 2016), Taipei, Taiwan, 2016/12/4-7.

[15] N. Kawaguchi, T. Kato, G. Okada, T. Yanagida, "Alpha-particle imaging with Eu³⁺ ions doped 35SrO-15Al₂O₃-50B₂O₃ glass scintillator", The 12th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring (IWIRM12), Oarai, Japan, 2016/12/3-5.

[16] D. Nakauchi, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Koba, K. Fukuda, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, K. Asai, T. Yanagida, "Linear energy transfer effects on the thermally stimulated luminescence properties of Ce:LiCaAlF₆ crystals", 20th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Wellington, New Zealand, 2016/10/30-11/4.

[17] N. Kawaguchi, G. Okada, T. Yanagida, "Thermal Neutron Response of Tungsten

Doped Lithium Fluoride Single Crystal", PRIME 2016, Honolulu, USA, 2016/10/2-10/7.

[18] N. Kawaguchi, G. Okada, T. Yanagida, "Radioluminescence Properties of Europium Doped Strontium Aluminum Borate Glass", PRIME 2016, Honolulu, USA, 2016/10/2-10/7.

〔図書〕

該当なし

〔産業財産権〕

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/yanagida/kawaguchi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河川 範明 (KAWAGUCHI Noriaki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：50642782

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

柳田 健之 (YANAGIDA Takayuki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

岡田 豪 (OKADA Go)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

福田 健太郎 (FUKUDA Kentaro)

株式会社トクヤマ