

CaB₄O₇ : Ag₂O, NaCl の TL と TSEE

福田和悟 麻生統一
Y. FUKUDA, T. ASAO,
上田 勇 武林正峯
I. UEDA, M. TAKEBAYASHI

Thermoluminescence (TL) and Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) in CaB₄O₇ : Ag₂O, NaCl

By

Y. FUKUDA¹⁾, T. ASAO²⁾, I. UEDA²⁾, M. TAKEBAYASHI²⁾

Thermoluminescence (TL) and Thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) in X-irradiated CaB₄O₇ : Ag₂O, NaCl are studied with a view for application to radiation dosimetry. In the TL glow spectra of CaB₄O₇ : Ag₂O, the TL peaks are found at 1) 80–90°C, 2) 115–120°C and 3) 180–190°C.

In the TSEE glow spectra, the TSEE peaks are found at I) 90–100°C, II) 120–130°C, III) 260–270°C and IV) 305–310°C. The intensity of the TL is remarkably intensified by the addition of NaCl. In the TL glow spectra of CaB₄O₇ : Ag₂O, NaCl, the TL peaks are found at a) 85–90°C, b) 185–190°C. In the TSEE glow spectra of CaB₄O₇ : Ag₂O, NaCl, the TSEE peaks are found at A) 125–130°C, B) 260–270°C and C) 335–340°C. From these TL and TSEE glow spectra, it is considered that the TL peak at 2) and the TSEE peak at I) are hidden under the other peaks, respectively. The energy response of CaB₄O₇ : Ag₂O, NaCl and that of CaSO₄ : Tm resemble each other fairly well.

1. 緒 言

MgO、LiF等の単結晶の熱刺激エキソ電子放射 (TSEE) が熱蛍光 (TL) と同様に格子欠陥、不純物に影響されることは知られている。そこで、Pb、Eu、Dy等の不純物を添加した CaB₄O₇ 焼結体の TL と TSEE について、調べてきた^{1)~5)}。そして Ag₂O を単

平成元年3月28日原稿受理

1)大阪産業大学 教養部

2)電子技術総合研究所 大阪ライフエレクトロニクス研究センター

独で添加するよりも Ag_2O とともに NaCl を添加すると TSEE の強度が特に著しく増加することが分かった¹²⁾。本研究では、熱蛍光線量計素子としての応用面から、 Ag_2O と NaCl を添加した CaB_4O_7 焼結体の TL、TSEE およびエネルギー依存性について調べた。その結果、 $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Ag}_2\text{O}$, NaCl 焼結体のエネルギー依存性が $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ 等と同様のものであることが分かったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作成方法

原料には、レアメタリック社の CaB_4O_7 を使用した。原料に Ag_2O を 0.06 wt%、 NaCl を 0.03 wt% それぞれ添加し、白金ルツボ内で $650\sim 700^\circ\text{C}$ に 30 分間保ったのち、これをメノウ乳鉢で粉碎、混合した。そして、これを直径 10mm、厚み 1mm の錠剤にしたのち、白金ルツボ内で $960\sim 970^\circ\text{C}$ に 1~1.5 時間保って焼結させた。このようにして得られた焼結体は約直径 8.5mm、厚み 0.9mm の大きさである。

2.2 熱蛍光、熱刺激エキソ電子放射の測定方法

熱蛍光 (TL) と熱刺激エキソ電子放射 (TSEE) の測定方法は、既に報告している^{1), 5)} I) $4 \times 10^{-5}\text{Pa}$ の真空内に置かれた試料に、液体窒素温度で X 線 (W 対陰極、35KV、15mA) を 15 分間照射したのち、毎分 30°C の昇温速度で加熱しながら TL と TSEE を同時測定する方法と II) 大気中で試料に X 線 (Cu 対陰極、35KV、20mA) を 15~30 分間照射したのち、 2π 型ガスフローカウンターによって TSEE を測定し、TL は別の測定装置によって測定する方法によった。

エネルギー依存性の測定は、以下の条件のもとで行った。すなわち、1) 450°C 1 時間、試料をアニールする。2) アニールしたのち、48 時間経過した試料に 100R の放射線 (X 線、

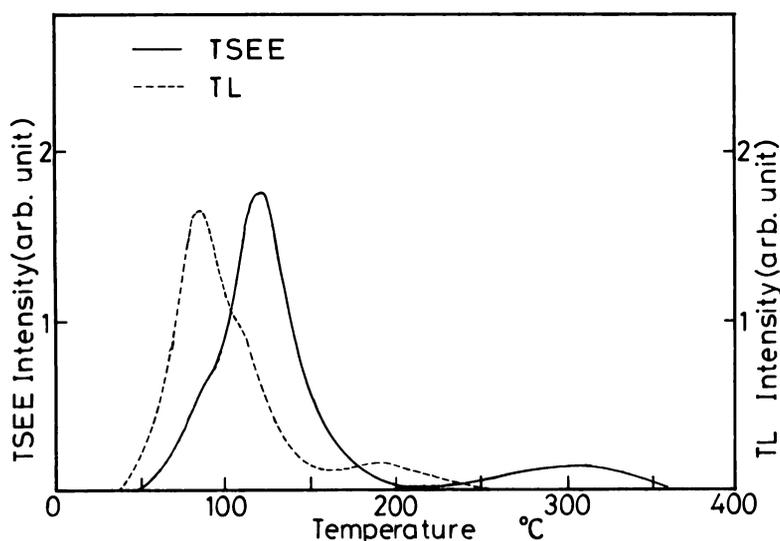


Fig. 1 The TL and TSEE in undoped CaB_4O_7

γ線)を照射する。3)放射線を照射したのち、72時間経過した試料についてTLを測定する。なお、このTLの測定は毎分20℃の一定の昇温速度で行われた。

3. 実験結果

3.1 熱蛍光と熱刺激エキソ電子放射

Fig. 1は、無添加 CaB_4O_7 焼結体の TL、TSEE のグロー曲線を示す。TL グロー曲線において、85℃、119℃、190℃に TL ピークが観測される。また TSEE グロー曲線において、90℃、125℃、305℃に TSEE ピークが観測される。これらの TL ピークおよび TSEE ピークは、 Ag_2O 添加の CaB_4O_7 焼結体においても観測される。Fig. 2は、 Ag_2O を 0.06 wt % 添加した CaB_4O_7 焼結体の TL、TSEE グロー曲線を示す。TL、TSEE のピーク温度は、無添加の試料とほぼ同じで変化は見られないが、TL、TSEE の強度は、無添加の

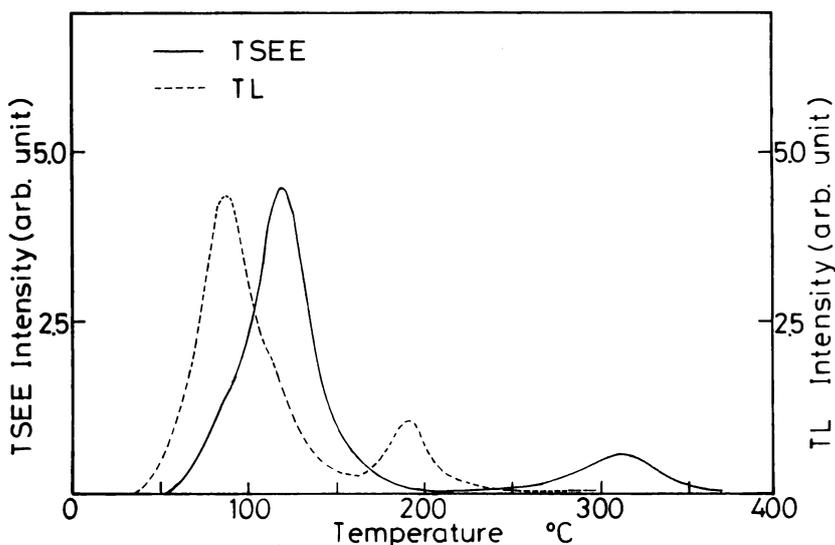


Fig. 2 The TL and TSEE in $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Ag}_2\text{O}$ (0.06wt%)

試料に比べ、約2.5倍となっている。つぎに Fig. 3は、 Ag_2O を0.06 wt %、 NaCl を0.03wt % 添加した CaB_4O_7 焼結体の TL、TSEE のグロー曲線を示す。TL グロー曲線において90℃、190℃に TL ピークが観測され、一方、TSEE グロー曲線において、125℃、260℃、340℃に TSEE ピークが観測される。ここで、無添加の試料および Ag_2O を単独で添加した試料において観測された115~119℃の TL ピークおよび90~100℃の TSEE ピークが観測されないのは、その強度が小さいために他のピーク(90℃の TL ピークと125℃の TSEE ピーク)の下に隠れているためであろう。そして、 $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Ag}_2\text{O}$ 、 NaCl 焼結体においては、90℃の TL ピークと125℃の TSEE ピークが対応していると考えてよいであろう。また、無添加の試料および Ag_2O 単独で添加した試料においては、85~90℃と115~120℃の TL ピークが90~100℃と110~120℃の TSEE ピークに対応し1.6倍であるが、TSEE 強度が NaCl の添加によって著しく増加することが判明した。この NaCl 添加の効果については、先に The University of Bordeaux の Fouassier 教授より $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{EuCl}_3$ に関して、 CaB_4O_7 内

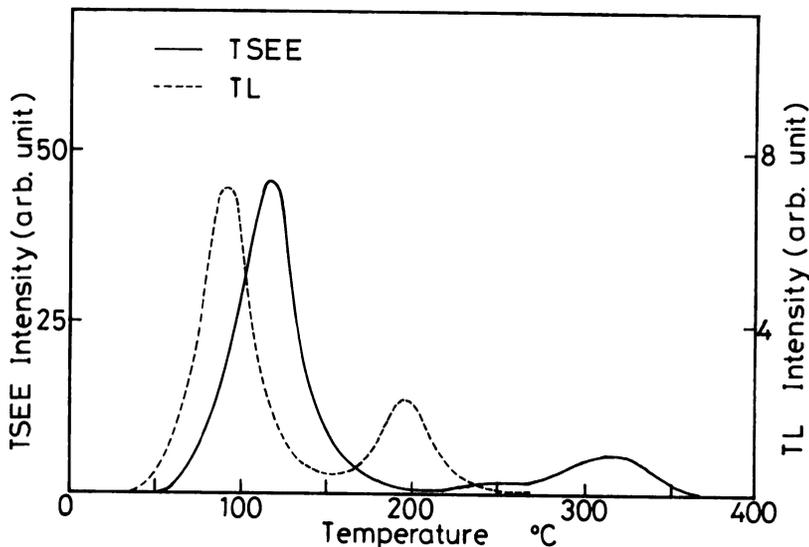
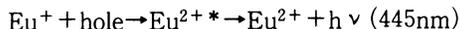
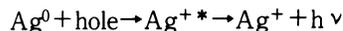


Fig. 3 The TL and TSEE in $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Ag}_2\text{O}, \text{NaCl}$ (0.06wt%, 0.03wt%)

に $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ が形成されている可能性があることを示されたので¹⁰⁾、このことを確かめるために、 $3\text{CaB}_4\text{O}_7 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2 \rightarrow 2\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ の反応で得た $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ について測定した。この結果、 CaB_4O_7 に比べ、観測される TSEE 強度が著しく増加することが認められた¹³⁾ので、 Na^+ イオンよりは、むしろ Cl^- イオンによって TSEE 強度が増加したものと考えられる。また、この Cl^- イオンによって TSEE 強度が増す 125°C の TSEE ピーク（無添加の試料では 125°C 、Eu、Dy 添加の試料では 130°C 附近、Pb 添加の試料では 120°C に小さく現れる。）は添加されるイオンによらず、常に観測されることから、 $310\sim 340^\circ\text{C}$ の TSEE ピークとともに母体によるものと考えられる。 190°C の TL ピークに対応する TSEE ピークは、 $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Pb}$ では観測されるが、無添加の試料、Eu、Dy 添加の試料ならびに Ag_2O 、NaCl 添加の試料においては観測されない。また、 $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{EuCl}_3$ および $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ については、TL 分光測定より、 190°C の TL は、それぞれ Eu^{2+} (445nm) の蛍光であり Dy と Dy^{3+} (480 nm と 580nm) の蛍光であることが分かった。^{3),4),5)}すなわち、Eu、Dy 添加の試料については、この 190°C の TL は、



の反応によるものである。 $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Ag}_2\text{O}$ と $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{Ag}_2\text{O}, \text{NaCl}$ の 190°C の TL についても、



の反応が考えられるが、詳細については今後検討する予定である。

3.2 エネルギー依存性

TL 素子のエネルギー依存性は、 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線の 1.25 MeV のエネルギーに対する感度に対する相対感度として与えられる。Fig. 4 は $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線を 100 R 照射したときの感度を 1 として

CaB₄O₇:Ag₂O, NaClおよび CaB₄O₇:CeO₂に30KeV~120KeVのX線エネルギー領域についてそれぞれ100Rの線量を照射して得られた結果である。CaB₄O₇:Ag₂O, NaCl エネルギー依存性は、CaB₄O₇の有効原子番号 (effective atomic number: Z_{eff}) が12.6と CaSO₄ (Z_{eff}=15.3) に近いことから予想されたとおり、CaSO₄:Tmと同様のエネルギー依存性を示すことが分った。

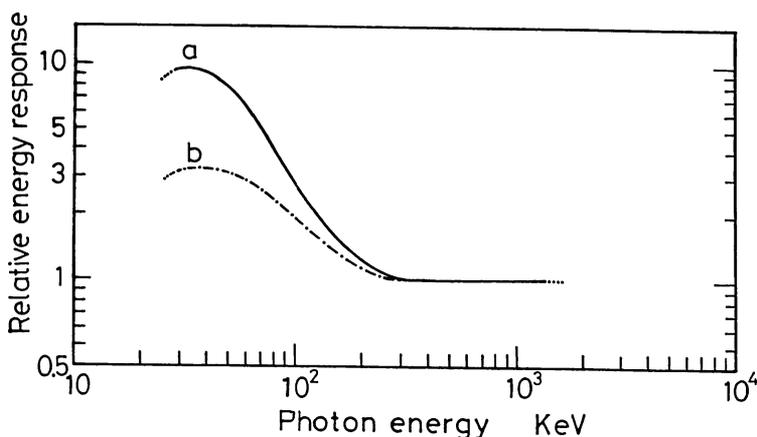


Fig. 4 The Relative Energy Response

a : CaB₄O₇:Ag₂O, (Ag₂O:0.06 wt%, NaCl:0.03 wt%)

b : CaB₄O₇:CeO₂ (CeO₂:0.02 wt%)

4. 考 察

放射線量計測に利用するためには、TLピークの生じる温度が200~250℃の領域であること、蛍光が強いこと放射線量に対する応答が直線的であること、また、その有効原子番号が人体のそれと等価であることなどである。CaB₄O₇焼結体試料は、10⁴R附近まで良好な直線応答を示しており⁴⁾、従来の材料と(例えば、LiF)と比較しても遜色ない。また、一般に、線量計測に際して本研究で用いた昇温速度(20℃/min)の20倍以上の速度で加熱していることを考えると、180~190℃のTLピークは200℃まで移行すると考えられる。本研究において、CaB₄O₇:Ag₂O, NaClが、100KeV以下のエネルギー領域においてCaSO₄:Tmと同様のエネルギー依存性と共に高い感度を有することが確められた。このことから、CaB₄O₇:Ag₂O, NaClはTL素子として十分に実用化できるものと考えられる。なお、CaB₄O₇:Ag₂O, NaClの190℃のTLについては、TL分光その他からその発光機構を明らかにしたいと考えている。

参考文献

- 1) Y. FUKUDA, A. TOMITA, and N. TAKEUCHI, Phys. stat. sol. (a) 85, K141 (1984)
- 2) Y. FUKUDA, N. TAKEUCHI, J. Mater. Sci. Lett. 4, 94 (1985)
- 3) Y. FUKUDA, N. TAKEUCHI, J. Mater. Sci. Lett. 5, 379 (1986)

- 4) Y. FUKUDA, K. MIZUGUCHI, and N. TAKEUCHI, Radiat. Protect. Dosimetry
Vol. 17, 397 (1986)
- 5) Y. FUKUDA, A. TOMITA, and N. TAKEUCHI, phys. stat. sol. (a) 99, K135 (1987)
- 6) A. TOMITA, N. HIRAI, and K. TSUTSUMI, Japan. J. appl. Phys. 15, 1899 (1976)
- 7) B. SORKIN and H. KÄÄMBRE, phys. stat. sol. (a) 82, K149 (1984)
- 8) G. HOLZAPFEL and M. KRYSTEK, phys. stat. sol(a) 37, 303 (1976)
- 9) K. TAKAHASHI, K. KOHDA, J. MIYAHARA, Y. KANEMITSU, K. AMITANI and
S. SHIONOYA, J. Luminescence 31 & 32, 266 (1984)
- 10) CLAUDE FOUASSIER, ALAIN LEVASSEUR, ET PAUL HAGENMULLER
J. Solid State Chemistry 3, 206 (1971)
- 11) F. J. LOPEZ, H. S. MURRIETA, J. A. HERNANDEZ and J. O. RUBIO, Phys. Rev.
B22, 6428 (1980)
- 12) Y. FUKUDA, K. MIZUGUCHI, A. TOMITA, N. TAKEUCHI 11th. Karpacz EXO-EE
'87 (in the press)
- 13) Y. FUKUDA, A. TOMITA, N. TAKEUCHI 9 th. International Symposium on
EXO-EE and Applications (WROCLAW, POLAND, 1988)