

## 硼酸ガラスの熱蛍光\*

### Thermoluminescence of Borate glass containing copper

福田 和 悟<sup>1)</sup>

Yasunori Fukuda

The thermoluminescence of X ray irradiated borate glass containing copper has been studied. Samples were prepared by melting method. After samples were X irradiated at roomtemperature for different length of time. TL glow was measured with heating rate of 25°C per minute.

The samples containing copper chloride show much stronger response than pure one. The optimum concentration was about 0.05 mol %. The TL emission is possibly due to the recombination reaction;  $\text{Cu}^{2+} + \text{hole} \rightarrow \text{Cu}^{2+*} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + h\nu$ .

#### 1. 緒 言

$\text{Na}_2\text{O}$  等のアルカリ金属酸化物を添加した  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの熱蛍光 (TL と略記) についての報告<sup>1)</sup> や熱蛍光線量計 (TLD) として Cu や Mn を添加した  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の TL についての報告<sup>2), 3)</sup> がなされている。我々は微量の  $\text{CuCl}_2$  を添加した  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの TL について調べ、報告<sup>4), 5)</sup> を行っている。今回は  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスおよび  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  ガラスよりも湿気に対して安定な  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  ガラスに Cu を添加し、その TL について調べたので報告する。

#### 2. 実験方法と結果

試薬特級の  $\text{B}_2\text{O}_3$  粉末 (99.9%) と、同じく試薬特級の  $\text{CuCl}_2$  粉末 (99.0%) を秤量、混合したものを白金ルツボに入れ、1100°Cで1時間熔融状態に保った後、これを黄銅製容器に流し込み、その後250°Cで1時間 anneal したものをを用いた。また  $\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_7$  粉末と  $\text{CuCl}_2$  粉末の混合したものを白金ルツボ内で1150°Cで1時間保持し、250°Cで同様に anneal したものをを用いた。得たガラスを  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  の透明平板に整形し、これらにX線照射 (Cu 対陰極, 35KV, 20mA) を室温で行った。黄銅製容器に流し込むと Cu ion が拡散してガラス内に入ると考えられるので、クロムメッキした容器を用いて測定したが、この処理による TL の変化は見い出せなかった。また、CuOを添加したガラスと比較したが、この違いによる TL の変化も見い出せなかった。X線照射後、毎分25°Cの昇温速度で加熱し、現われる TL を測定した。

Fig. 1 に  $\text{CuCl}_2$  を 0.1mol%添加した  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにX線をそれぞれ(a) 60秒, (b)30秒照射した直後の TL グロー・カーブを示す。(c)は Pure な  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにX線を20分照射したときの TL グロー・カーブである。CuCl<sub>2</sub> を添加した場合には85°Cに TL ピークが観測されるが、Pure の場合には75°Cおよび135°C附近に同程度の TL 強度を持つ2つの TL ピークが観測される。CuCl<sub>2</sub> の添加によ

\*昭和59年3月28日原稿受理

1) 大阪産業大学教養部

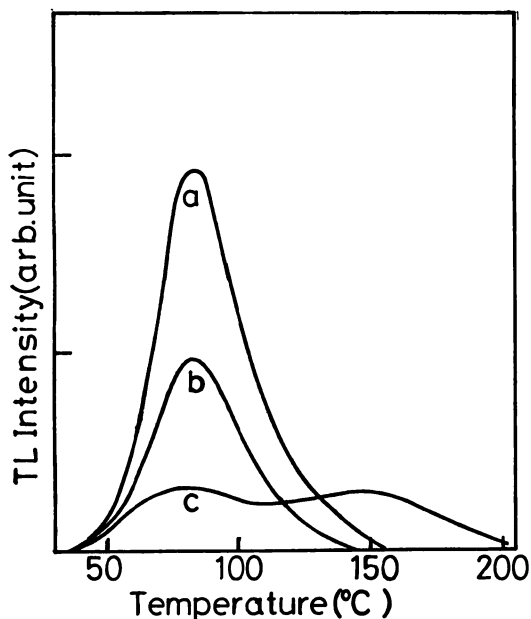


Fig. 1 TL glow curves. Curves a and b are the TL glow curves of  $B_2O_3$  glass containing 0.1 mol %  $CuCl_2$ . Curve c is the TL glow curve of pure  $B_2O_3$  glass. Curves a, b and c show the results for X-irradiation for 60sec, 30sec and 20min.

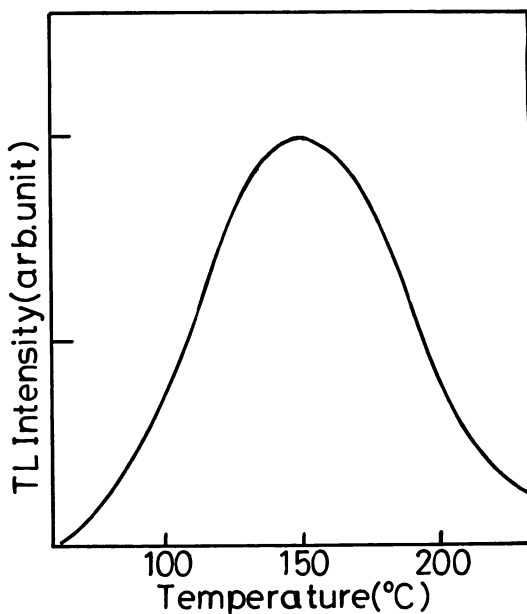


Fig. 3 TL glow curve of  $CaB_4O_7$  glass containing 0.05mol%  $CuO$ .

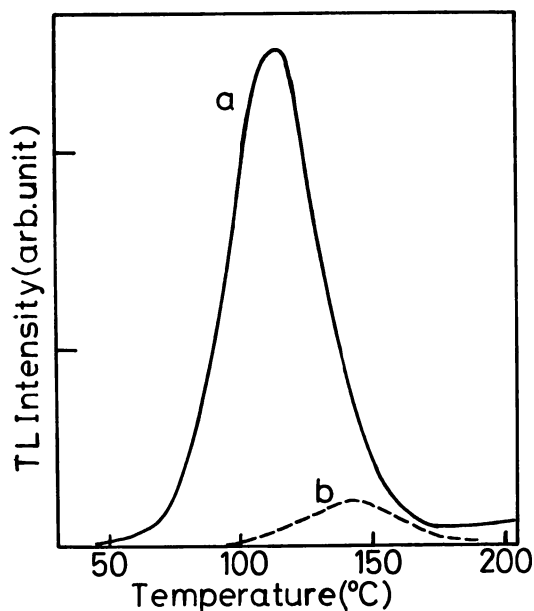


Fig. 2 TL glow curves were measured 24h after the X-irradiation. Curve a is the TL glow curve of  $B_2O_3$  glass containing 0.1mol%  $CuCl_2$ . Curve b is the TL glow curve of pure  $B_2O_3$  glass.

って TL 強度が著しく増加することが判明した。Fig. 2 に  $CuCl_2$  を 0.1mol% 添加した  $B_2O_3$  ガラスの X 線照射 24 時間後の TL グロー・カーブを示す。室温で電子と正孔が蛍光を伴って recombine するために、TL ピークは高温側にシフトし、115°C 附近に TL ピークが観測される。このような fading は Pure な  $B_2O_3$  ガラスにおいても観測され、低温側の TL ピークは X 線照射 24 時間後には観測されず高温側の TL ピークのみ観測される。これに対して、 $CuCl_2$  を添加した  $CaB_4O_7$  ガラスにおいては、Fig. 3 に示すように、150°C にピークを持つ broad な TL グロー・カーブが観測される。 $CaB_4O_7$  ガラスにおいては TL ピークが比較的高温にあるため、fading に対しては改良されたといえる。Fig. 4 に照射時間に対する TL ピーク強度の応答を示す。a は  $CuCl_2$  0.1mol% 添加した試料について、X 線照射直後測定したものであり、b は X 線照射 24 時間後の結果である。c は  $LiF$  単結晶 (掘場) について測定したもので、190°C 附近の TL ピークの応答を示す。この 190°C 附近の TL ピークは、 $LiF-TLD100$  における TL ピーク 5 に対応してお

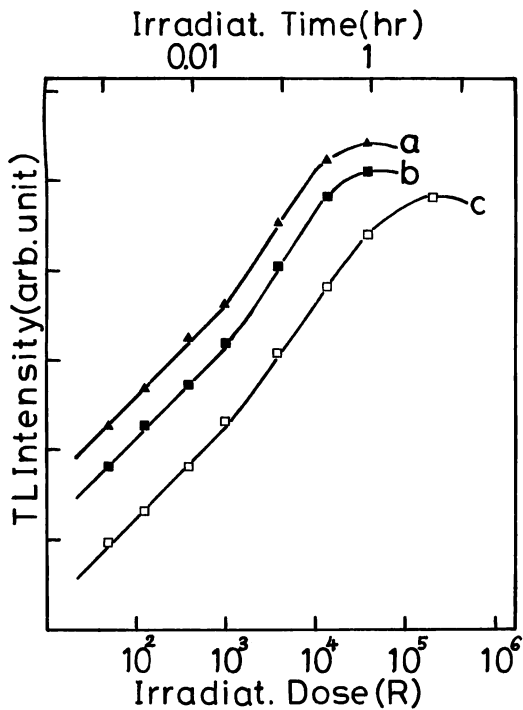


Fig. 4 TL response against irradiation dose. Curve a and b show the result for  $B_2O_3$  glass containing 0.1mol%  $CuCl_2$ , and curve b was measured 24h after the X-irradiation. Curve c shows the result for LiF crystal.

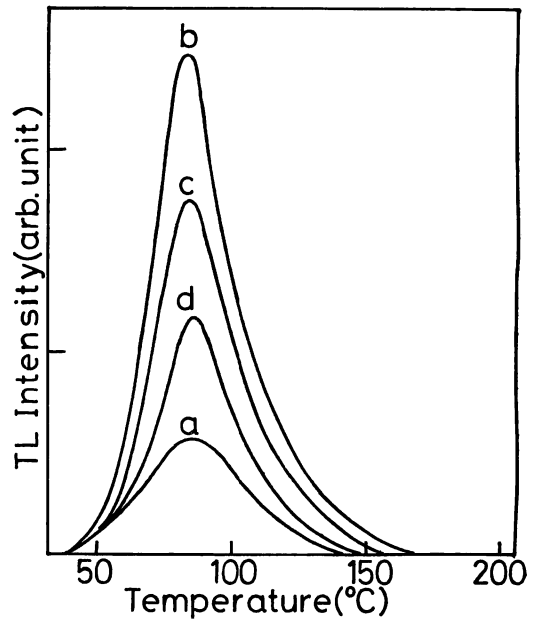


Fig. 6 TL glow curves for  $B_2O_3$  glasses having different concentrations of  $CuCl_2$ . All these glasses were X-irradiated for a constant time of 2 min. Curves a, b, c and d show the TL glow curve for the  $B_2O_3$  glasses containing  $CuCl_2$  0.01, 0.05, 0.1 and 1mol%.

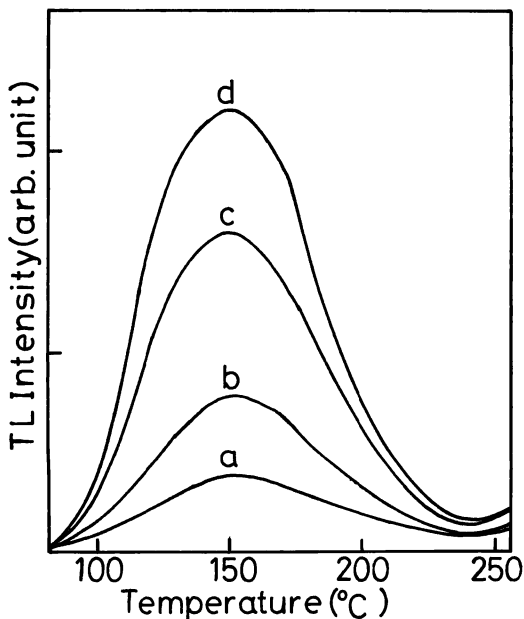


Fig. 5 TL response against irradiation time.  $CaB_4O_7$  glass containing 0.05mol%  $CuO$  was X-irradiated at RT. Curves a, b, c, d show the results for X-irradiation for 30, 60, 120, 180sec, respectively.

り、90秒の照射以上で Supralinear 領域に入っていることから、90秒の X 線照射は  $10^3R$  の放射線量に相当するものと考えられる。Fig. 4 より  $CuCl_2$  を添加した  $B_2O_3$  ガラスは約  $2 \times 10^4R$  で飽和領域に入ることが確かめられた。Fig. 5 に  $CuCl_2$  を添加した  $CaB_4O_7$  ガラスの X 線照射時間と TL ピーク強度との関係を示す。120 秒照射まで直線的応答を X 線照射直後ですすが、TL グロー・カーブが broad であるので、今後 fading について測定しなければならない。Fig. 6 には、仕込濃度の異なる試料に一定時間 (2 分間) X 線を照射後、測定した TL を示す。測定結果から 0.05mol% の  $CuCl_2$  を添加した  $B_2O_3$  ガラスにおいて最大強度の TL が得られることが判明した。また、これ以上でも、以下でも TL 強度は小さくなる。特に 0.05mol % 以上で TL 強度が下がるのは、濃度消光によるものである。 $CaB_4O_7$  ガラスにおいても  $CuCl_2$  の仕込濃度が 0.05mol % の場

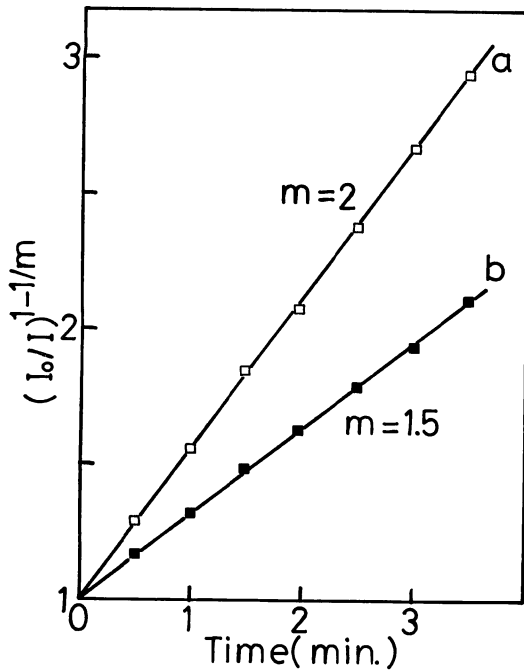
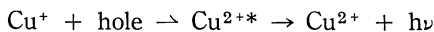


Fig. 7 Kinetics order analysis following isothermal decay method. Curve a show the result for pure B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass, and (b) for B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass containing 1.0mol% CuCl<sub>2</sub>.

が増加するのが観測される。<sup>5)</sup> また CuCl<sub>2</sub> を添加した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスには、ESR の測定<sup>5)</sup> から Cu<sup>2+</sup> ion が存在することが確認されたので、5.9eV の吸収バンドを Cu<sup>2+</sup> ion によるものと考えたと X 線照射によって、この Cu<sup>2+</sup> 中心の一部は電子を捕獲して Cu<sup>+</sup> ion に変化することが考えられる。つまり、4.8eV の吸収バンドを電子捕獲中心 (Cu<sup>+</sup> 中心)、2.1eV の吸収バンドを正孔捕獲中心によるものと考えられる。したがって、X 線照射後、試料の温度を上昇させることによって、電子捕獲中心から熱的に解放された電子が、正孔捕獲中心に捕獲されている正孔と再結合することにより TL が生じるものと考えられる。あるいは、この逆に正孔捕獲中心に捕獲されている正孔が熱的に解放されて、電子捕獲中心 (Cu<sup>+</sup> 中心) と再結合することも考えられる。そこで、TL の蛍光スペクトルを測定したところ、CuCl<sub>2</sub> を添加した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスでは 2.87eV にピークをもつ蛍光バンドが観測され、Pure な B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスでは 2.0eV に観測された。一方、Cu<sup>+</sup> ion の励起状態からの蛍光は、母体に関係なく、ほぼ 3.4eV 附近に観測されるので、2.87eV の蛍光は Cu<sup>2+</sup> の励起状態からの蛍光であると考えられる。すなわち、反応式



によって TL が観測される。CuCl<sub>2</sub> を添加した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスについて、我々は 6V/mm のバイアスをかけながら熱刺激電流 (TSC) も測定した。注目すべきことは X 線照射しなかったり、バイアスをかけなければ TSC が観測されないことである。そして、97°C および 117°C に TSC ピークが観測された。これら 2 つの TSC ピークは TL に対応していると考えられる。そして、Pure よりもその値は大きく、ピーク値も異なる。この CuCl<sub>2</sub> を添加した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスにおいて観測される TSC の原因としては、上述の反応式から正孔捕獲中心から熱的に解放された正孔であると考えられる。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスよりも湿気に対して安定な CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ガラスは TLD 用蛍光体として利用できることが考えられるので、今後、TSC 等の測定によって発光機構についても明らかにする必要がある。

合に最大強度の TL が得られ、これ以上の仕込濃度では、濃度消光によって TL 強度が減少する。Fig. 7 に CuCl<sub>2</sub> を 0.1mol% 添加した試料に 300 秒 (約 2 × 10<sup>3</sup>R) 照射した Isothermal decay を示す。May および Partridge の Isothermal decay 法を適用して、TL の反応次数を求めた結果、Pure な B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの X 線照射 24 時間後に対して二次反応である。これに対して CuCl<sub>2</sub> を 0.1mol% 添加した試料では非整数値 1.5 次を得たことは既に報告<sup>4)</sup> した通りである。

### 3. 考 察

Fig. 1 に示したように、微量の CuCl<sub>2</sub> を添加することによって TL 強度が著しく増加するが、これは添加した Cu<sup>2+</sup> ion によるものと考えられる。図には示さなかったが、CuCl<sub>2</sub> を添加した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスの X 線照射前後での吸収スペクトルを比較すると、X 線照射によって 5.9eV 附近の吸収が減少し、4.8eV と 2.1V 附近の吸収

終わりに本研究の遂行にあたりX線照射および照射前後の吸収スペクトルの測定を可能にしてくださいました大阪産業大学教養部化学教室に感謝の意を表します。同時に本研究は大阪産業大学産業研究所の特別研究費の補助により遂行できたことを報告します。

#### 参 考 文 献

1. RITA NASIPURI, H.D. BANERJEE, A.PAUL J.Mater. Sci. **15**(1980)557
2. M. TAKENAGA, O. YAMAMOTO and T. YAMASHITA Health physics **44**(1983)387
3. C.M.H. Driscoll, E.S. Fisher, C. Furetta,  
R. Padovani D.J. Richards, B.F. Wall Radiation Protection Dosimetry **6**(1983)305
4. Fukuda, Y. Okuno, T. Takeuchi, N. J. Mater. Science Letters **2** '83 437
5. Fukuda, Y. Okuno, T. Takeuchi, N. Radiation Protection Dosimetry **6**(1983)309