酸化マグネシウム単結晶の熱発光*

竹 内 望** 稲 部 勝 幸*** 山 下 順 司***
南 戸 秀 仁**** 中 村 昭 一*** 吉 田 俊 夫*****

Thermoluminescence of Magnesium Oxide Single Crystals

by

Nozomu TAKEUCHI, Katsuyuki INABE, Junshi YAMASHITA

(Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa)

Hidehito NANTO

(Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

Shoichi NAKAMURA

(Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa)

and Toshio YOSHIDA

(Radiation Center of Osaka Prefecture, Sakai)

Thermoluminescence glow curves above room temperature and the related optical absorption spectra have been studied on MgO single crystals irradiated by electrons, X-rays or UV-light, with emphasis on conditions which are of interest for applications to radiation dosimetry. The relatively pure MgO specimens show high response, in which the intensity of thermoluminescence is linear for a wide range of radiation doses.

The glow peak temperatures depend somewhat on impurities contained in the samples, but not on the kind of radiations. The first peak appearing at about 87°C is intimately related to the V⁻ centers. Its intensity decreases in proportion to the optical bleaching of the V⁻ band even under the room light. The third and fourth peaks appearing at about 144 and 180°C are thought to be most suitable for dosimetry use.

(Received Oct. 12, 1976)

1 緒 言

一般に低温で物質に放射線照射を行うと、物質はその内部の微視的構造に、例えば格子欠陥の生成などのような変化を生じ、これによって、受けた放射線のエネルギーの一部を、物質の内部エネルギーとして保存する。放射線照射後、その試料を加熱すると、ある特定温度でそのエネルギーは、部分的に光の形で放出される。この現象が熱発光 (thermoluminescence, 略して TL) とよばれるもので、従来、物性の研究手段および放射線量計測の方法として利用されている。また、最近では、材料科学の分野でも熱的解析の一方法として、TL は重要度を加えており、例えば、コンクリート、高分子などに関する報告も多い。TL の解析方法に関

する解説も、最近、材料科学関係の雑誌に見受けられるようである。^{5)~8)}

われわれは、従来、アルカリハライドや MgO の単結晶の TL 現象を、主として物性研究上の興味から遂行してきたのであるが、^{9)~12)} その研究の過程に、MgO 単結晶があらゆる種類の放射線に対して、かなり良好な TL の応答を示すことに気付いた。現在、実用化されている材料は、主として LiF, CaF₂, CaSO₄ などの無機塩が微量の不純物を活性体として含有する型のものであるが、MgO も放射線計測用に充分利用し得ると考えられる。

MgO の発光スペクトルは、一般に赤と青の成分をもち、その原因は、試料中に必ず含まれている微量の不純物である Fe²⁺ および Cr³⁺ イオンによることが ¹³⁾¹⁴⁾ ほぼ定説となっている。反応式で書くと

* 原稿受理 昭和51年10月12日

** 正 会 員 金沢大学工学部 金沢市小立野

*** 金沢大学工学部 金沢市小立野

**** 大阪大学工学部 吹田市字山田上

***** 大阪府立放射線中央研究所 堺市新家町

のように表現される。ただし(1)式の最初の Cr^{2+} は、放射線照射の結果、 Cr^{3+} が変換したものと考えられる。このように MgO に関しては、発光機構はかなり明らかにされているが、実用上とくに重要視される応答の直線性、および室内条件で保存した場合の変質の問題については、まだ十分に調査されていない。われわれは、これらの点を念頭において、以下の実験を行った。

2 実 験

2・1 供試材料

実験に用いた MgO 単結晶は、タテホ化学工業 K. K. (赤穂市) 製のもの 3 種類、および英国の W. & C. Spicer Ltd. 製のもの 1 種類であり、便宜上、それぞれ T-1、T-2、T-3 および S-1 と名付けることにする。ここで T-1 および S-1 は名目上、純粋な結晶を意図して作成されたものである。T-2 は T-1 と同じ原料にとくに Cr_2O_3 を添加し、また T-3 は T-1 と同じ原料にとくに Fe_2O_3 を添加したものを用いて、いずれも同じ方法（アーク融解法）で作成されたものである。したがって T-2 中の Cr^{3+} および T-3 中の Fe^{2+} 以外の不純物量は、T-1 の場合とほぼ等しいものと推定される。試料中に含まれている不純物量の分析量の分析値は、T-1 に関しては、製造元より質量分析による結果が Table I のように与えられている。また、T-2 中の Cr^{3+} および T-3 中の Fe^{2+} 濃度については、それぞれのイオンの特性光吸収帯である 445 nm および 290 nm の吸収ピーク強度を、濃度既知の T-1 について、対応するピーク強度と比較することにより決定される。この方法によれば、T-2 中の Cr^{3+} は約 240 ppm、また T-3 中の Fe^{2+} は約 450 ppm であると推定される。（ただし Fe^{2+} は充分な酸化を行うことにより、 Fe^{3+} として 290 nm 吸収帯を作成した。）S-1 に関しては、他の文献に Spicer 製の MgO 単結晶の分析値が与えられているので、それらを Table I に示し、参考にすることにした。

2・2 測定方法

TL 測定に用いた試料の大きさは、約 $7 \times 7 \times 0.5$ mm³ であり、これらは単結晶塊よりへき開後、空气中で15分間、700℃に加熱した上、室温にまで急冷した。

（この操作により、一度 TL 測定に使用した試料でも、新しくへき開した試料と同様の特性を示し、繰返して使用できる。）放射線照射はすべて特温で行い、その内、X線照射には対陰極として W を用い、130 KVP, 6 mA, 線量率 150 R/min で実施した。電子線照射には大阪府立放射線中央研究所設置のロッククロフト・ワルトン型静電加速器 (max. 600 kV) を使用した。また紫外線照射には、重水素放電管を使用した。この場合、試料表面での照射光のエネルギー束は約 0.5 mJ/cm²sec である。

TL 測定用装置は、著者の一人が考案した昇温回路を利用した。試料の加熱速度は一定で、約 20 deg/min である。発光の赤色および青色成分への分離には、東芝色ガラスフィルタ、V-R66 および V-V42 を利用した。発光の検出には、光電子増倍管 HTVR-446 を使用した。

2・3 測定結果

2・3・1 TL 曲線の概形 温度上昇に対する TL 強度曲線の形は、照射した放射線が電子線であっても、また X 線あるいは紫外線であってもあまり異ならないが、試料の純度（とくに Cr および Fe の含有量）によって著しく変化する。なお、フィルタを用いて分光した場合、赤色成分と青色成分では、TL の曲線形が若干異っている。その一例として、Fig. 1 では S-1 およ

Fig. 1. TL glow curves for X-irradiated MgO , (a) red emission from sample T-1, (b) blue emission from sample T-1, (c) red emission from sample S-1, and (d) blue emission from sample S-1. Insets show the transmissivity of the filters, (e) V-V42, and (f) V-R66.

Table I. Analyses of nominally pure MgO samples.

Sample	Impurity (ppm weight)												
	Na & K	Ca	Al	Fe	Si	B	S	Cr	Mn	V	Sn	Cl	Cd
T-1	50	200	70	110	30	15	30	20	10	10	10	7	8
S-1 ¹⁴⁾	5	20	35	3	15	—	5	1	0.1	2	—	—	—
S-1 ¹⁶⁾	0.4	61	41	3	19	—	2	5	0.3	—	—	—	—

びT-1にX線照射した場合の, 分光したTL強度曲線を示した. 図からわかるとおり, 青色成分はS-1ではかなり強いが, T-1では非常に弱い. T-2についてのTL強度曲線形は, 図に示さなかったが, ほぼT-1の場合と同じ形である. (ただし, その強度はT-1と比較して約1/4である.) なお, T-3では全くTLが観測されなかった. (図中, 右上方の別枠には, 発光成分の分離に用いたフィルタの特性を示した.)

100℃付近に認められる大きなピークは単一のものではなくて, 一定温度に試料を保持して, その減衰の様子を観測すること (isothermal decay analysis) により, 一般に, 三個のグロー (glow) 成分に分離できる. Fig. 2 ではその一例として, X線照射の場合, T-1の赤色発光を分離した結果を示した. 低温側より, 第1, 第2, 第3ピークとよぶことにする. 青色の発光成分に対しても, 図には示さなかったが, 三個のグロー成分が同様に分離できる. S-1に対しては, 詳細は省略するが, 第2ピークが殆んど認められないこと, および, とくに赤色発光に対して第4ピーク (約180℃) と第5ピーク (約290℃) の存在することが著しい特徴である.

Fig. 2. Resolution of X-irradiated MgO (T-1) TL glow curve into components.

2・3・2 TL 前後の光吸収帯の変化 電子線, X線, 紫外線のいずれを照射しても, その結果, 試料は紫外領域に三つの著しい吸収帯を生じる. その位置は, 約 5.6, 5.0, 4.3 eV であるが, その内, 5.6 eV と 4.3 eV とは常にその強度比が一定であって, いずれも Fe^{3+} イオンによるものと考えられている¹⁵⁾. また, 5.0 eV 付近の吸収帯については, Cr^{2+} イオンによる¹⁸⁾と考えられるが, その他にも, F^+ 中心 (酸素イオン空格子点が電子1個を捕獲した中心) あるいはF中心 (F^+ 中心よりさらに電子が1個多い中心) も同じ波長の光を吸収するので, 吸収帯の原因になっている可能性は否定できない. ただし, 紫外線照射の場合に限っては, F型の中心が生成しないことは明らかである¹⁹⁾. なお, 可視領域では, 約 2.3 eV に V^- 中心 (Mg^{2+}

Fig. 3. Increase in optical density produced by UV-irradiation for T-1 (a), and the subsequent heating to 250°C (b). The resolution of the absorption in the UV-region into three Gaussian shaped absorption bands is shown by dashed lines. The resolved band peaks are at 5.6, 5.0 and 4.3 eV. The inset shows the V^- band (a).

空格子点が正孔を1個捕獲した中心) による吸収帯が成長している. この V^- 中心はTL測定により消失するが, 紫外部の三つの吸収帯は, そのとき殆んど影響を受けないか, あるいは僅かな増大を示す. Fig. 3にはその一例として, T-1に紫外線照射した場合の結果を示した. 図中, aはTL前, bはTL後のスペクトルである.

2・3・3 V^- 中心と TL ピークとの関係 上に述べたように, V^- 中心は TL と密接に関係しており, その熱退色による正孔の放出が, (1)および(2)式の hole の供給源となっていることは容易に推測できる. この間の事情を一層詳しく調べるため, あらかじめ V^- 中心を部分的に光退色させたものについて TL の測定を行った. Fig. 4 はこの一例として, X線照射したT-1についての結果を示した. 図からわかるように, TLの第1ピークは V^- 帯の光退色と共に減少しているが, 高温側のピークには, 大きな変化は生じない. (挿入

Fig. 4. TL curves for successive optical V^- -bleaching for T-1: Curves 1, after X-irradiation (9 000 R); 2, 15 min; 3, 30 min; 4, 60 min; 5, 120 min; and 6, 200 min, respectively, bleached with V^- -light. The inset shows the two filter characteristics used together for V^- -bleaching.

図の曲線 a および b は、それぞれフィルタの特性であり、 V^- 帯領域の光照射には、これら 2 枚を重ねて使用した。) 図には示さないが、このような V^- 中心の数の減少と、TL の第 1 ピークの減少との間には正比例関係が存在している。(この正比例関係は、赤色成分、青色成分ともに認められるし、放射線の種類にも関係しない。)

以上より明らかに、 V^- 中心は第 1 ピークに対する正孔の供給源であるが、第 2 ピークより高温の TL に対しては無関係のようである。高温部のピークに対しては、おそらく不純物イオンが正孔捕獲および供給の作用をしていると推定されるが、まだ明確にされていない。

2・3・4 TL 応答の諸特性 上に述べたように、Fe の含有量の極めて大きい T-3 は、TL を全く示さないし、また Cr の含有量の大きい T-2 でも、その TL 強度は小さい。これは、それぞれ発光中心である Fe および Cr イオンの濃度消光 (concentration quenching) 現象と考えられる。(両発光中心の間に、エネルギー伝達が行われていることを裏付ける実験結果も得ているが、この問題については、また別の機会に報告したい。) いずれにしても、不純物として、発光中心を大量に含んだ試料は実用に適さない。

これに対して、T-1 および S-1 は非常に感度が秀れており、両者とも X 線 (150 R/min) あるいは紫外線 ($0.5 \text{ mJ/cm}^2\text{sec}$) に対しては、約 30 秒程度の照射で、TL が充分検出できる。(このような短時間の照射に対しては、両試料とも光吸収帯の変化は微弱すぎて検出不能である。) 電子線照射に対しても、感度はほぼ X 線の場合と同程度である。

大線量照射に対する TL 応答の直線性に関しては、X 線照射の場合、T-1 および S-1 とも、総計 $12\,600 \text{ R}$ に達する連続照射に対して、その応答は極めて良好な正比例関係を示している。また、 500 keV の電子線照射に対しては、総計 $5 \times 10^{11} \text{ electrons/cm}^2$ に達するまでは良好な正比例的応答を示すが、それ以上では次第に飽和を示し、 $10^{12} \sim 10^{18} \text{ electrons/cm}^2$ の領域では、TL 強度は、ほぼ一定である。紫外線照射に対しては、S-1 の方が T-1 よりもかなり大線量まで良好な応答を示している。赤色および青色成分を分離しないで、全体として検出した場合、T-1 は全線量で約 0.05 J 付近で飽和的傾向を生じるが、S-1 は約 0.5 J にいたるまで直線的である。Fig. 5 ではさらに詳しく、S-1 の場合の各ピークについて、それぞれ TL 強度の線量依存性を示した。

なお特記すべき点は、MgO では大線量に対する TL の応答として、LiF あるいは CaF_2 で問題となっている超直線性 (supralinearity)²⁰⁾ は観測されないことで

Fig. 5. Dose dependence of glow peak intensities by UV-irradiation for S-1.

ある。実用に際しては、照射後、計測までの TL 強度の経時変化が問題になるが、一般に、照射後 200 時間暗所で保存した結果、約 10% 程度低下することを観測した。詳細には、この低下は低温側でやや著しく、高温側のピークでは比較的安定している。

3 考 察

主として実用に関係した諸性質を調べてみたが、MgO 単結晶は (現在容易に入手できる程度に純粋な試料では) かなりの量の不純物を含んでおり、TL はその内、Cr と Fe とに密接に関係しているものと考えられる。これらの不純物量は、S-1 の場合のように数 ppm と低いほど、TL 強度および紫外線照射に対する応答の直線領域の点で優れていることが判明した。TL ピーク温度は、試料中の不純物には関係するが、放射線の種類には関係なく、T-1 では約 87° 、 115° および 144°C に出現する。S-1 では第 2 ピークは殆んど認められないが、その代りに高温側 (180° と 290°C 付近) に別のピークを示している。この内、 87°C に現れる第 1 ピークは、 V^- 中心ととくに密接に関係しており、 V^- 帯が光照射により減退すると、同時に縮小する。したがって、室内光の下で保存しても減衰の傾向があり、実用的には不利である。(ただし、紫外線照射に応答するときの直線性は最も良好である。) 経時変化の問題を考えても、実用には 144°C あるいは 180°C のピークの使用が望まれる。

このように MgO (とくに S-1 または T-1) の感度は LiF (TLD-100) や CaF_2 (TLD-200) に匹敵している反面、それらのもつ問題点である超直線性を示さないことは、大きな利点であると考えられる。

4 謝 辞

本研究は、一部、文部省の科学研究費によるものであることを付記し、謝意を表します。

(昭和 51 年 9 月 21 日 第 20 回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Fierens, P., J. Tirlocq, and J. P. Verhagen, Cement

- and Concrete Res., **3**, 227; 549 (1973); *II Cemento*, **70**, 131 (1973).
- 2) Cambier, F., P. Fierens, and G. Lambin, *Silicates Industrials*, **39**, 21 (1974).
- 3) Fierens, P., and J. P. Verhaegen, *Silicates Industrials*, **39**, 121 (1974).
- 4) Knapp, W., H. U. Schenker, and A. Zyball, *Kolloidz. u. Z. Polymere*, **250**, 1135 (1972).
- 5) Chen, R., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1521 (1976); **9**, 345 (1974).
- 6) Wintle, A. G., *J. Mater. Sci.*, **9**, 2059 (1974).
- 7) Shalgaonkar, C. S., and A. V. Narlinkar, *J. Mater. Sci.*, **7**, 1465 (1972).
- 8) Takeuchi, N., K. Inabe, and H. Nanto, *J. Mater. Sci.*, **10**, 159 (1975).
- 9) Inabe, K., N. Takeuchi, and M. Ishiguro, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **24**, K1 (1974).
- 10) Nanto, H., K. Inabe, H. Yamazaki, and N. Takeuchi, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 477 (1975).
- 11) Takeuchi, N., K. Inabe, and H. Nanto, *Solid State Commun.*, **17**, 1267 (1975).
- 12) Takeuchi, N., K. Inabe, and H. Nanto, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **33**, K 125 (1976).
- 13) Sibley, W. A., J. L. Kolopus, and W. C. Mallard, *Phys. Stat. Sol.*, **31**, 223 (1969).
- 14) Henderson, B., and J. E. Wertz, *Adv. Phys.*, **17**, 749 (1968).
- 15) Davidge, R. W., *J. Mater. Sci.*, **2**, 339 (1967).
- 16) Chen, Y., R. J. Williams, and W. A. Sibley, *Phys. Rev.*, **182**, 960 (1969).
- 17) Inabe, K., *J. Phys. E. (Sci. Instr.)*, **9**, 931 (1976).
- 18) Hansler, R. L., and W. G. Segelken, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 124 (1960).
- 19) Chen, Y., J. L. Kolopus, and W. A. Sibley, *Phys. Rev.*, **186**, 865 (1969).
- 20) Becker, K., J. S. Cheka, and M. Oberhofer, *Health Phys.*, **19**, 391 (1970).