

LiF (Mg) の TL および TSEE に およぼす紫外線照射の影響

山岡 義人*

Effects of U.V. Exposure on TL and TSEE of LiF (Mg)

by Yoshito YAMAOKA

Summary: The changes in TL and TSEE rate of LiF (Mg) crystals produced in Japan as a function of u.v. exposure time were investigated to elucidate the decay by u.v. light. LiF crystals were exposed to u.v. light of an ultra high pressure type mercury lamp after X-ray preirradiation at the room temperature. It was indicated that the TL intensity decayed exponentially with four different half-lives with respect to the u.v. light exposure. The same tendency was observed with the TSEE peaks. In the case of TL, it became evident that there exist at least four different types of traps between 70 and 250°C. The irradiation of X-ray and u.v. light at the low temperature of -78.5°C caused a change in the half-lives to a considerable extent. The mathematical and experimental formulas were combined to explain the experimental results.

1. まえがき

LiF 熱蛍光線量計が室内蛍光灯の影響を受けることは、D. C. Freeswick¹⁾が報告し、とくに紫外線（以下 u.v. と略す）に対して注意すべきことを警告している。 γ 線照射された LiF (TLD-100) への u.v. 照射効果については R. G. Gower²⁾の研究があり、⁷LiF についての同様の研究は E. W. Mason³⁾によってなされた。これらの研究の主目的は u.v. 光を使用して放射線線量を再評価することにあつた。また W. G. Buckman⁴⁾は LiF (TLD-100) を用いて50万 R の γ 線照射後熱処理をして殺菌灯 u.v. 線量計がえられることを報告している。R. W. Christy⁵⁾は LiF (TLD-100) を用いてその5つのグローピークに対応する波長と電子およびホールトラップおよび再結合中心の性質を論じ、熱ルミネッセンス（以下 TL と略す）機構の解明を試みている。

根本特殊化学銻製 LiF (Mg) 結晶粉末 NTL-50P は u.v. 光に対する感度が極めて低く、最短 250 nm の波長の光を発する超高圧水銀灯を用い照射率 364 mW/cm² で2時間照射しても殆んど TL を現わさなかつた。しかし、同じ試料に X線を照射したのちに u.v. 照射をおこなうと、各グローピークに著しい減衰および各ピーク間のトラップの転移が現われる。このことは、被照射試料の室内光のもとでの取扱いに重要な意味をもつので、検討をおこなつた。その結果をつぎに報告する。

* 理工学部物理学科教授 放射線物理学

2. 実験方法

NTL-50P, LiF (Mg) は 80~150 mesh の結晶の混合物で、熱処理はメーカーの指示通り測定の都度空気中で 300°C, 3 分間前処理をして前歴を消したものを使用した。これを厚さ 0.7 mm のポリエチレン製黒色不透明カプセルに入れ、30 kV_p, 15 mA の強度の連続 X 線で 1 m の距離から 2 分間照射した。

u.v. 照射はウソオ電機(株)製超高压水銀灯モデル SH-100D 型を用い、この光を内径 14 mm の浅い銀皿上に薄く広げた 30 mg の LiF 結晶上に一様に当てた。u.v. 強度は光源と試料の距離を加減することによって変化させた。またその強度測定は日本高周波(株)製モデル LPM-1K 型レーザー出力計によった。

TLD リーダーはアロカ(株)製 TLR-101C 型で加熱電球により薄い銀板上で上記 30 mg の LiF 入り銀皿を加熱する方式のものである。昇温速度は 100~250°C 間で平均約 10°C/s で、TL は普通 150~250°C の範囲積算される。

熱刺戟エキソ電子放出 (以下 TSEE と略す) の検出には Q ガスフロー型 GM 計数管を使用し、XY 記録計によりグロー曲線を描かせた。この場合にも u.v. 照射をした 30 mg の試料入り銀皿をそのままヒーター上の加熱板上に置いて測定できる構造になっている。昇温速度は任意に設定できるが、直線性を保持するために 1.32°C/s に設定して用いた。

3. 実験結果

u.v. 照射は LiF 試料 30 mg を内径 14 mm の浅い銀皿上に薄く広げておこなうので、その面積は約 1.54 cm² となる。LiF 30 mg 当り 5 mW (照射率 3.25 mW/cm²) の強さの u.v. を順次 0 s から 300 s にわたって照射すると、Fig. 1 のように、TL の第 1 ピー

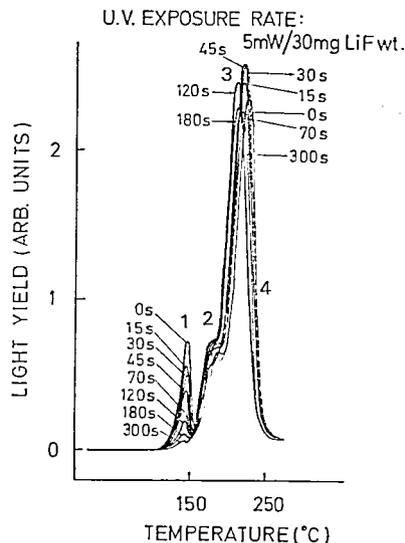


Fig. 1. TL light yield as a function of heating temperature of LiF (Mg). The figures 1, 2, 3 and 4 show the peak number. Decay of the glow peaks under u.v. exposure after X-ray preirradiation are shown.

ク高は順次減少し、300 s で殆んど消滅する。図中 1, 2, 3 および 4 で示したのがピーク番号である。この試料は表面処理が施してあるのでピーク 4 が現われていないが、一般には約 240°C 付近にピーク 4 が現われる。主ピークである第 3 ピーク高は最初の 30 s までは u.v. 照射によって上昇するが、その後は減少する。第 2 ピークについても第 3 ピー

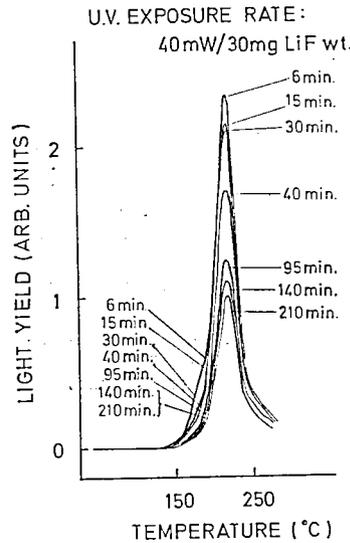


Fig. 2. TL light yield as a function of heating temperature of LiF (Mg). Decay of the glow peaks under more intense u.v. exposure than in case of Fig. 1 are shown.

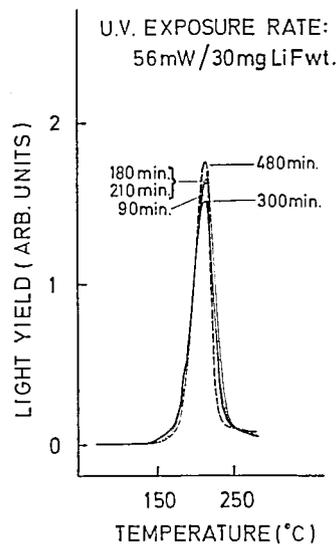


Fig. 3. TL light yield as a function of heating temperature of LiF (Mg). Decay of the peaks 3 and 4 under further intense u.v. exposure than in case of Fig. 2 are shown.

クと類似の傾向がみられるがピークが小さく第3ピークと重なっているため図では明瞭でない。第3ピーク高の最初の上昇は第1および第2ピークのトラップの励起による転移に基因するものと考えられる。第2および第3ピークをさらに減衰させるために、u.v.強度を $40 \text{ mW}/30 \text{ mg LiF wt.}$ ($25.97 \text{ mW}/\text{cm}^2$) (以下 LiF wt. は省略する) に増加させると、6~210 min にわたる照射でこれらピーク高は Fig. 2 のように第2ピークはほぼ消滅

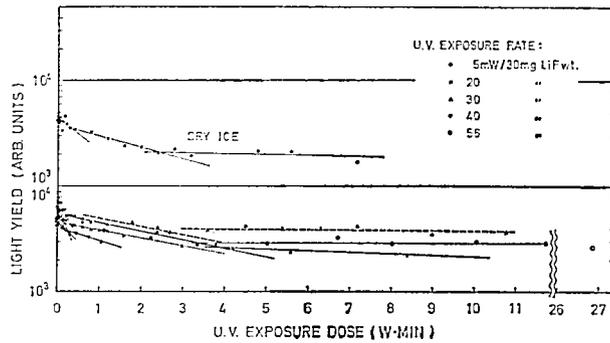


Fig. 4. Decay curves of the TL light yield between $150\sim 250^\circ\text{C}$ of LiF (Mg) as a function of u.v. exposure dose after X-ray preirradiation at the room temperature and the low temperature of dry ice.

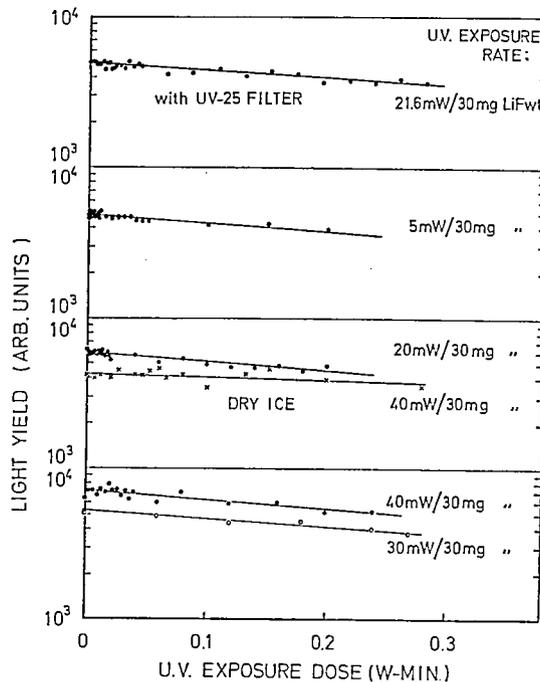


Fig. 5. Enlarged decay curves of the first slopes in Fig. 4 under various u.v. exposure rates. UV-25 filter cuts off the wave length shorter than 250 nm.

し、第3ピークはある限界に達したのち急に減衰速度が衰えることがわかる。そこでさらに u.v. 強度を 56 mW/30 mg (36.36 mW/cm²) に増加し、照射時間も 180~480 min にわたって延長すると Fig. 3 のようにピーク高というよりもむしろピーク全体が痩せる傾向がみられる。

いま TL 発光量対数値を縦軸に、u.v. 照射量 (照射率と照射時間の積) を横軸にとると Fig. 4 のように3つの指数関数曲線にしたがって発光量が減衰することがわかる。この場合第1ピークは 150~250°C の積算範囲外にあるので、この中には含まれていない。第1ピークの減衰は Fig. 1 より求められるが、実測によると室温におけるフェーディングの半減期は長く約 18.2 h で、これを無視して u.v. 照射による減衰の半減期は概算平均 6 mW・min となる。Fig. 4 で u.v. 照射率の異なる直線が上下にずれているのは X 線照射量が多少異なったためである。また“DRY ICE”と記した直線は、dry ice 中で冷却しながら X 線および u.v. 照射をおこなった場合の結果で、その効果は Fig. 5 のように第1段目の傾斜が冷却しない場合に比べて緩やかになって現われた。冷却しないものはその半減期が約 0.5 W・min であるのに対し、dry ice で冷却したものは半減期約 1.57 W・min と約3倍のびた。しかし、第2、第3段目の傾斜は逆に冷却しないものに比べて冷却したものの半減期が短くなる傾向がみられた。これらについてはさらに詳細な実験を必要とする。Fig. 5 は Fig. 4 の第1段目の直線の拡大図で、これらの直線が u.v. 照射率の差にあまり影響されないことを示すと共に UV-25 フィルターを用いた場合にも殆んど影響がなかったことを示す。後者は超高圧水銀灯は 250 nm 以下の光を殆んど放出していないことに基因する。

TSEE についても同じく NTL-50P, 80~150 mesh の LiF (Mg) 結晶粉末を空気中で

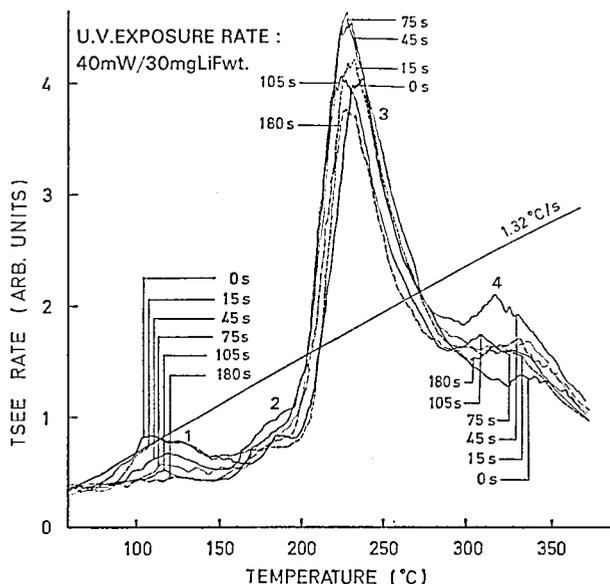


Fig. 6. TSEE rate as a function of temperature at a heating rate of 1.32°C/s for LiF (Mg). Decay of TSEE glow peaks under u.v. exposure of the intensity 40 mW/30 mg after X-ray preirradiation.

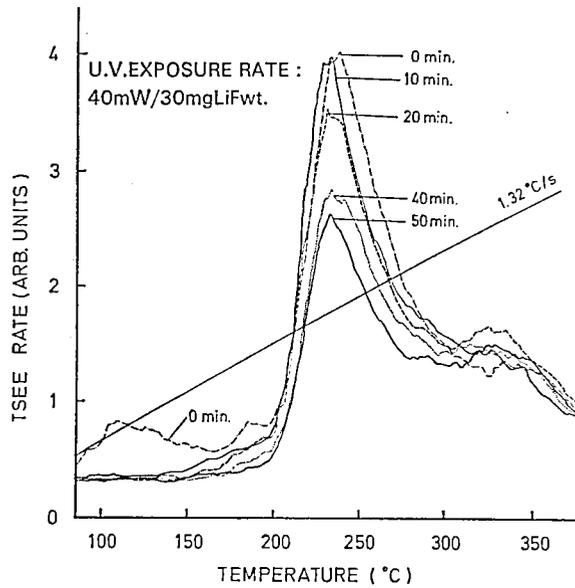


Fig. 7. TSEE rate as a function of temperature at a heating rate of 1.32°C/s for LiF(Mg). Decay of TSEE glow peaks under u.v. exposure of the intensity $40\text{ mW}/30\text{ mg}$ after X-ray preirradiation.

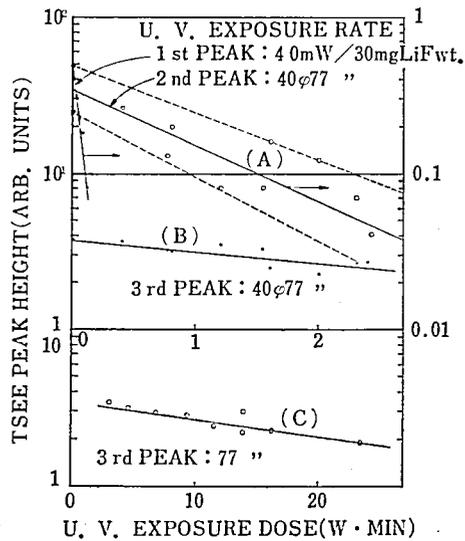


Fig. 8. TSEE peak heights as a function of u.v. exposure dose of LiF (Mg). (A); decay curve of the second peak height. (B) and (C); decay curves of the third peak height having different two slopes.

300°C, 3分間熱処理し, X線照射後 30 mg づつ内径 14 mm の銀皿上に広げて u.v. 照射し, TSEE グロー曲線を測定した。その結果を, Fig. 6 および Fig. 7 に示した。Fig. 6 は 40 mW/30 mg (25.97 mW/cm²) の u.v. 照射率で 0~180 s 照射した場合の各グローピーク高の減衰の様子を示している。図中 1, 2, 3 および 4 で示したのがピーク番号である。第 1 ピークが急激に減衰する間はピーク温度約 230°C の第 3 ピーク (主ピーク) は逆にその高さを増し, 第 1 ピークの減衰が緩慢になるにつれて第 3 ピーク高も減少することは TL の場合と同様である。つぎに u.v. 照射時間を 0~50 min にわたって延長すると, 第 3 ピーク高は Fig. 7 のように, 最初のうち比較的すみやかに, のちに緩慢に減衰する。そこで縦軸にピーク高の対数値, 横軸に u.v. 照射量をとってピーク高の減衰の有様を調べてみると Fig. 8 のようになる。第 3 ピーク高は最初 1 つの指数関数曲線 (B) に沿って減衰するが, ある点を超えると異なる指数関数曲線 (C) に沿ってゆっくりと減衰する。第 2 ピーク高の減衰曲線 (A) の各点が散らばるのは, Fig. 6 および Fig. 7 でわかるように, 第 2 ピークが第 3 ピークの斜面にのっていて測定誤差が大きくなるためである。第 4 ピークは実用に供しないので省略する。

4. 実験結果の検討ならびに吟味

各グローピークが u.v. 照射によって減衰する有様を数学的に表現するために, つぎのように記号を定める。試料は 30 mg を基準としているので, 記号はすべて 30 mg を単位とした値であるとする。

R: u.v. 照射量 (W・min/30 mg)

N_1, N_2, N_3, N_4 : 任意の u.v. 照射下における第 1, 第 2, 第 3 および第 4 ピークの充たされたトラップ数

$N_1^0, N_2^0, N_3^0, N_4^0$: $R=0$ のときのそれぞれのピークの充たされたトラップ数

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$: 単位 u.v. 照射量当りそれぞれのピークのトラップが空にされる確率 (定数)

$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}$: 単位 u.v. 照射量当り第 1 ピークのトラップが空にされ, 第 2, 第 3 および第 4 ピークに新しくトラップが充たされる確率 (正の定数)

β_{23}, β_{24} : 同じく第 2 ピークのトラップが空にされ, 第 3 および第 4 ピークに新しくトラップが充たされる確率 (正の定数)

β_{34} : 同じく第 3 ピークのトラップが空にされ, 第 4 ピークに新しくトラップが充たされる確率 (正の定数)

実験結果の項でのべたように, 各ピークの減衰は u.v. 照射量の小さい範囲を除けば近似的に指数関数的であるので, これらをつぎの微分方程式で表わす。

$$\frac{dN_1}{dR} = -\alpha_1 N_1 \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dR} = \beta_{12}\alpha_1 N_1 - \alpha_2 N_2 \quad (2)$$

$$\frac{dN_3}{dR} = \beta_{13}\alpha_1 N_1 + \beta_{23}\alpha_2 N_2 - \alpha_3 N_3 \quad (3)$$

$$\frac{dN_4}{dR} = \beta_{14}\alpha_1 N_1 + \beta_{24}\alpha_2 N_2 + \beta_{34}\alpha_3 N_3 - \alpha_4 N_4 \quad (4)$$

これらの方程式の解はつぎのようになる。

$$N_1 = N_1^0 e^{-\alpha_1 R} \quad (5)$$

$$N_2 = N_2^0 e^{-\alpha_2 R} + \beta_{12} \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} N_1^0 (e^{-\alpha_2 R} - e^{-\alpha_1 R}) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} N_3 = & N_3^0 e^{-\alpha_3 R} + \beta_{23} \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_3} N_2^0 (e^{-\alpha_3 R} - e^{-\alpha_2 R}) \\ & + \beta_{13} \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_3} N_1^0 (e^{-\alpha_3 R} - e^{-\alpha_1 R}) + \beta_{12} \beta_{23} N_1^0 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_3} \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_3} e^{-\alpha_3 R} \right. \\ & \left. - \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_3} e^{-\alpha_2 R} + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} \frac{\alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_3} e^{-\alpha_1 R} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} N_4 = & N_4^0 e^{-\alpha_4 R} + \beta_{34} \frac{\alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_4} N_3^0 (e^{-\alpha_4 R} - e^{-\alpha_3 R}) + \beta_{24} \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_4} N_2^0 (e^{-\alpha_4 R} - e^{-\alpha_2 R}) \\ & + \beta_{14} \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_4} N_1^0 (e^{-\alpha_4 R} - e^{-\alpha_1 R}) + \beta_{23} \beta_{34} N_2^0 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_4} \frac{\alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_4} e^{-\alpha_4 R} \right. \\ & \left. - \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_3} \frac{\alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_4} e^{-\alpha_3 R} + \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_3} \frac{\alpha_3}{\alpha_2 - \alpha_4} e^{-\alpha_2 R} \right) \\ & + \beta_{12} \beta_{24} N_1^0 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_4} \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_4} e^{-\alpha_4 R} - \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_4} e^{-\alpha_2 R} \right. \\ & \left. + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} \frac{\alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_4} e^{-\alpha_1 R} \right) + \beta_{13} \beta_{34} N_1^0 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_4} \frac{\alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_4} e^{-\alpha_4 R} \right. \\ & \left. - \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_3} \frac{\alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_4} e^{-\alpha_3 R} + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_3} \frac{\alpha_3}{\alpha_1 - \alpha_4} e^{-\alpha_1 R} \right) \\ & + \beta_{12} \beta_{23} \beta_{34} N_1^0 \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}{(\alpha_1 - \alpha_4)(\alpha_2 - \alpha_4)(\alpha_3 - \alpha_4)} e^{-\alpha_4 R} \right. \\ & \left. - \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}{(\alpha_1 - \alpha_3)(\alpha_2 - \alpha_3)(\alpha_3 - \alpha_4)} e^{-\alpha_3 R} + \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}{(\alpha_1 - \alpha_2)(\alpha_2 - \alpha_3)(\alpha_2 - \alpha_4)} e^{-\alpha_2 R} \right. \\ & \left. - \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}{(\alpha_1 - \alpha_2)(\alpha_1 - \alpha_3)(\alpha_3 - \alpha_4)} e^{-\alpha_1 R} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

一方 TL について吟味するために、その実験値から実験式を求めてみると、Fig. 4 に示したように、グローピークごとに u.v. 照射量の範囲、減衰の半減期が孤立しているのので、TL 発光量 Y はつぎのように表わすことができる。

$$Y_1 = 916 e^{-123.2R} = 916 e^{-\alpha_1 R} \quad (9)$$

$$Y_2 = 7203 e^{-1.354R} = 7203 e^{-\alpha_2 R} \quad (10)$$

$$Y_3 = 5372 e^{-0.173R} = 5372 e^{-\alpha_3 R} \quad (11)$$

$$Y_4 = 2800 e^{-0.025R} = 2800 e^{-\alpha_4 R} \quad (12)$$

ここで Y は $mR/30$ mg, R は $W \cdot \text{min}/30$ mg 単位で、 Y は任意の u.v. 照射下で現存する充たされたトラップ数に比例するから、 k を定数として、 $Y_n = kN_n$ ($n=1, 2, 3, 4$) とおくことができる。しかし、ここでは計算の便のために $k=1$ と仮定して、これらの式をそれぞれ直接に (5)~(8) 式に結びつけ、半実験半理論式を求めると次式がえられる。

$$N_1^0 = 916 \quad (13)$$

$$7203 = N_2^0 + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} \beta_{12} N_1^0 = N_2^0 + 926.4 \beta_{12} \quad (14)$$

$$5372 = N_3^0 + \beta_{13} N_1^0 = N_3^0 + 916 \beta_{13} \quad (15)$$

$$N_4^0 = 2800 \quad (16)$$

これらの式の誘導に当っては、他の項に比べて約 2.5% 以下の誤差しかもたらさない項は省略した。計算の途中つぎの結果をえた。

$$\beta_{14} = \beta_{23} = \beta_{24} = \beta_{34} = 0 \quad (17)$$

測定方法から考えて、実測値からえられた $Y_2^0 = 5372$ は $N_2^0 + N_4^0$ 等しく、 $Y_2^0 = 7203$ は $N_2^0 + N_3^0 + N_4^0$ に等しい。したがって、

$$N_2^0 = 1833 \quad (18)$$

$$N_3^0 = 2572 \quad (19)$$

また (18) および (19) 式を (14) および (15) 式に代入すると β_{12} および β_{13} がえられる。

$$\beta_{12} = 5.797 \quad (20)$$

$$\beta_{13} = 3.057 \quad (21)$$

(13)~(21) 式および α の値を用いて (6) および (7) 式を書きかえると求める式がえられる。

$$\begin{aligned} N_2 &= N_2^0 e^{-\alpha_2 R} + \beta_{12} \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2} N_1^0 (e^{-\alpha_2 R} - e^{-\alpha_1 R}) \\ &= 7203 e^{-1.384 R} - 5370 e^{-123.2 R} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} N_3 &= N_3^0 e^{-\alpha_3 R} + \beta_{13} \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_3} N_1^0 (e^{-\alpha_3 R} - e^{-\alpha_1 R}) \\ &= 5372 e^{-0.173 R} - 2800 e^{-123.2 R} \end{aligned} \quad (23)$$

これらの式をグラフに描いたものが Fig. 9 および Fig. 10 の実線である。 N_2 および N_3 はそれぞれ第 2 および第 3 ピークの TL 発光量を示すので、図では発光量として表わしてある。いずれも u.v. 照射量が小さい間は β の項がきいてきて発光量 (N 値) が急激に増加するが、その後は指数関数的に減衰することがわかる。図中丸印で示したのは実験値で、計算値とはほぼ一致する。

TSEE についても同様のことがいえるが、ここでは省略する。

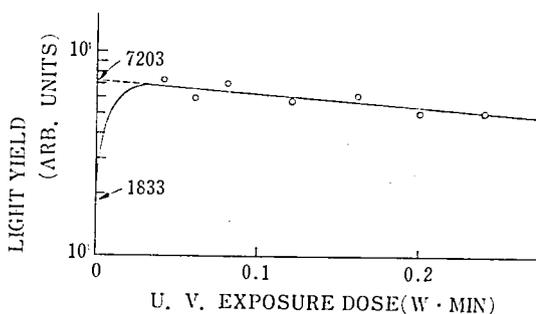


Fig. 9. TL light yield of the second peak of LiF (Mg) as a function of u.v. exposure dose. Experimental data are shown as small circles. The solid line is the curve obtained using the experimental and mathematical combined formula..

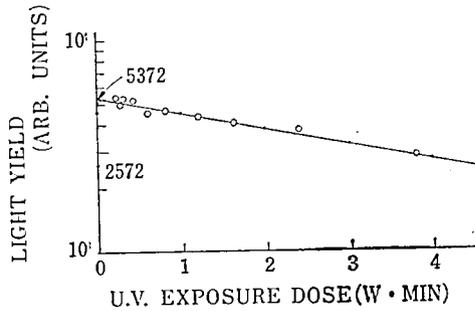


Fig. 10. TL light yield of the third peak of LiF (Mg) as a function of u.v. exposure dose. Experimental data are shown as small circles. The solid line is the curve obtained using the experimental and mathematical combined formula.

5. まとめ

国産の LiF (Mg) は、その u.v. に対する TL 感度が極めて低いにも拘らず、X 線照射後は各グローブピークが u.v. 照射によってすみやかに減衰するので、この現象を実験および理論の両面から検討した。その結果えられた TL 発光量の計算式は一応実測結果を説明しているが、 α ならびに β の値がいずれも 1 を超えている。このことは、(1) 式からわかるように、 α の値は u.v. 照射量 R の単位の取り方に依存し、もしも R の単位を $\text{mW}\cdot\text{min}/30\text{ mg}$ にとれば 1 以内にすることができることから納得される。しかしながら、 β の値は、(14) および (15) 式において左辺および右辺第 2 項の係数値が測定器の幾何学的効率、吸収、散乱、光電子増倍管の特性やフィルターの吸収などによって大幅に減少されているにも拘らず、 N_n^0 の値は理論値で一定であるものを、真のトラップ数を求める方法がないままに $k=1$ として計算をおこなった点に原因があると思われる。このように簡便法を用いてえたこの結果の式は、実測値として現われた現象の説明には有効であるが、 β の確定的な数値を与えたことにはならないことをお断りしておく。

TSEE についても TL の場合と類似の結果がえられたが、実験結果のみを示し、数値的計算は省略した。

X 線照射された試料は、このように u.v. の影響を受けやすいので u.v. を含む光線下に長時間さらすことは避けねばならない。とくに第 1 ピーク残留中は $20\text{ mW}\cdot\text{min}/30\text{ mg}$ 以下の u.v. 照射量に対する第 2 および第 3 ピークの増減は複雑であるので注意を要する。

本論文は、1975 年著者の指導のもとに卒業研究をおこなった本学物理学科卒業生山岡三木夫、遠藤信利、対比地孝志 3 君の実験データによるものが大きい。またその後数年間にわたる卒業実験データが確認に用いられた。併せて感謝の意を表する。

参考文献

- 1) D. C. Freeswick & A. Shambon: Health Physics, 19[1], 65 (1970)
- 2) R. G. Gower, W. R. Hendee & G. S. Ibbott: Health Physics, 17[4], 607 (1969)
- 3) E. W. Mason: Phys. Med. Biol., 16, 303 (1971)
- 4) W. G. Buckman & M. R. Payne: Health Physics, 31[6], 501 (1976)
- 5) R. W. Christy, N. M. Johnson & R. R. Wilbarg: J. Appl. Phys., 38[5], 2099 (1967)