

OSEE-TSEE 測定装置の試作とその実績

山 岡 義 人*

A Trial Production of OSEE-TSEE Measuring Apparatus and its Results

by Yoshito YAMAOKA

Summary: In order to study the interrelation between OSEE and TSEE of the phosphors as LiF, CaF₂, BeO and others, an OSEE-TSEE measuring apparatus was constructed and several experiments were performed.

The apparatus consists of an optical scanning arrangement, a temperature controller, an automatic sample changer, a G. M. gas flow counter, a Vanzetti infrared surface temperature detector, and other necessary elements.

The spectral responses of OSEE and TSEE of BeO and LiF (Mg) powder produced in Japan after excitation by X-rays were investigated, and the former was compared with the results of M. Euler et al. The time decay of the latter OSEE rate was further investigated and it was found that a half-life time was about 1.7 min. The OSEE peak of an aluminum plate after abrasion by a steel file was also investigated and it was found that the peak always appears at wavelength of 550 nm.

The surface temperature of LiF (Mg) powder measured by Vanzetti infrared surface temperature detector was 70°C lower than that of the upper side of platinum heating plate at the temperature 453°C.

1. まえがき

エキソ電子放射 (Exoelectron Emission, 以下 EE と略す) が μR 領域の微小線量測定に可能性を与えたことは, EE 研究に大きな進歩をもたらした。

イオン結晶のような固体が放射線などによって照射され, または他の刺激によって, その中の電子が電子トラップ準位に捕獲され, そのあとで昇温加熱により伝導帯に上げられ, それらの電子のうち運動エネルギーがその物質の仕事関数よりも大きいものが固体表面から外に出てくる。これが EE メカニズムで, この場合は熱刺激エキソ電子放射 (Thermally Stimulated Exoelectron Emission, 以下 TSEE と略す) と呼ばれる。

伝導帯に上げられた電子のうち固体内のホールトラップと再結合して発光する電子が熱ルミネッセンス (Thermoluminescence, 以下 TL と略す) をひき起す。

深さ $E\text{eV}$ の電子トラップ準位から, 温度 T において電子が伝導体に上げられる確率 p は J. T. Randall et al¹⁾によると,

$$p = s \cdot \exp(-E/kT)$$

* 理工学部物理学科教授 放射線物理学

で与えられる。ここで s は定数, k はボルツマン定数である。電子トラップの1つのエネルギー準位 E に対しては, ある直線昇温加熱に対して1つのピークをもつグロー曲線が与えられ, その面積が照射線量に比例する。グロー曲線はこのようにして与えられるが現象的には TL は固体内部の発光中心に基因し, TSEE は固体内部と固体表面の両者に関係すると考えられている。

EE はまた光刺激によっても起り, この場合は光刺激エキソ電子放射 (Optically Stimulated Exoelectron Emission, 以下 OSEE と略す) と呼ばれている。OSEE はトラップされた電子に種々の波長の光刺激を与えたとき, その固体に特有な波長でグローピークが生じる現象で, 光電効果と異なる点は, 特定波長のもとで一定光強度に保つとき, その EE が時間と共に減衰する点にある²⁾。

TL と TSEE が相互に関連をもつことはよく知られており, また TSEE と OSEE が深い関連にあることは, A. Scharmann の報告³⁾, M. Euler et al の論文⁴⁾をみてもわかる。

筆者は根本特殊化学 (株) 製の LiF (Mg) を用いてその粒度と TL および TSEE 強度の関係が類似の傾向にあることを示し⁵⁾, さらに LiF (Mg) 結晶粉末を X 線照射し, それに紫外線を照射して TL および TSEE の各グローピークが紫外線照射量と共に指数関数的に減衰し類似の傾向を現わすことを示した⁶⁾。

そこで試料を波長を変えて走査し, OSEE と TSEE の関連および TL の関連を観測する目的で設計を進めたが, 意外に困難が多く, TL 測定の組込みを断念したものがつぎの OSEE-TSEE 測定装置である。

2. 装置の説明

Fig. 1. は装置のブロック線図である。この装置全体を作製したのはアロカ (株) であるが, 光学系は分光計器 (株), 表面温度計は Vanzetti, 記録計は横河電機 (株) 製のものである。検出部は Q ガスフロー型 G. M. カウンターで, 一方から 45° の角度で光が入

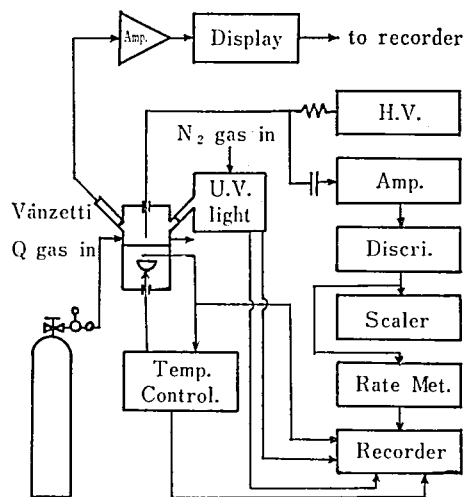


Fig. 1. Blockdiagram of an apparatus.

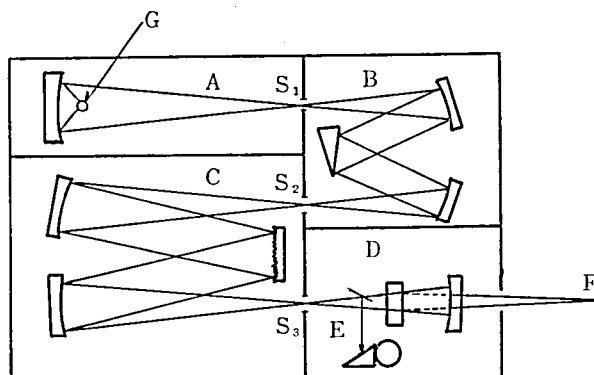


Fig. 2. Optical arrangement of an apparatus.

射し試料にあたるよう設計されている。またその反対側には Vanzetti 赤外線表面温度計の検出器があって試料の表面温度を記録するようになっている。試料をのせる白金板のすぐ下側にはアルメルクロメル熱電対があり、TSEE 測定時の温度制御をおこなっている。この温度は記録計に記録できる。紫外線および可視光線発生装置はオゾンの発生を防ぐために常時窒素ガスを流す。

Fig. 2. は分光計器（株）製の光学系の配置図である。これは PGD-25 型ダブルモノクロメータと命名されている。A が光源部で 150W のキセノンランプ G を使用し、水冷式になっている。B は前置モノクロメータでリトロ型単色計の変形となっている。石英プリズムの角度は 30° 、一面にアルミニウムメッキが施されている。2 個の凹面鏡の焦点距離は 150 mm である。C がツェルニターナ型単色計で主モノクロメータを構成している。回折格子は 1200 l/mm, 200 nm ブレーズで、2 個の凹面鏡の焦点距離は 250 mm である。D は照射部で F の試料を走査しながら照射できるように、石英プリズムと回折格子を連動させる機構が内蔵されている。E は光子モニターで 185~620 nm の間を 4 桁のデジタル表示ができ、出力を記録計に記録もできるが、波長特性のない数値をうるためには、各波長ごとに異なる係数を乗じなければならないので面倒である。また絶対値をうることは難しい。キセノンランプからの光は波長 185~700 nm の範囲のものが精度 ± 1.5 nm, 再現性 ± 1.0 nm で、波長幅 3, 5, 10 nm の 3 段階に切り換えて、30, 60, 120, 240 nm/min の 4 段の走査速度で走査させることが可能である。それにはスリット S_2 および S_3 を連動させて幅をかえ、自動車の変速ギヤ式の歯車で走査速度をかえる。したがってニュートラルもあって任意の波長の位置で固定することも可能である。スリット S_1 の幅は 3.0 mm 固定である。始動から折返しまですべて自動的に作動し、記録計も自動的に始動する。

Fig. 3. はこの装置の心臓部にあたる部分で Q ガスフロー型 G. M. カウンターの断面図である。測定用試料はすべて Automatic Sample Changer で所定の位置に運ぶことができる。

OSEE 測定のとときは、昇温装置は停止した状態で試料を白金板 B 上にのせて所定の位置に固定したのち、E から光を送り、順次波長を変えて自動走査する。

TSEE 測定の際には、0.5 mm 厚さの白金板 B を加熱するためにハロゲンランプ A

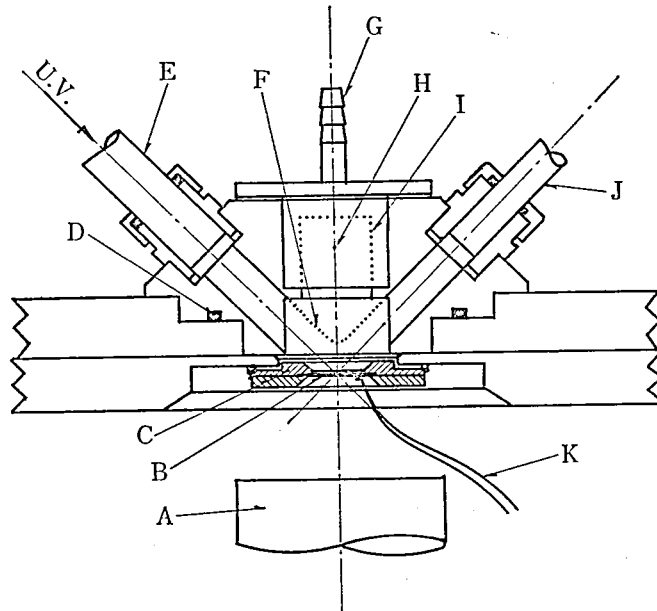


Fig. 3. G. M. gas flow counter. A; halogen lamp, B; platinum heating plate, C; Micalex insulator, D; O-ring, E; light inlet tube, F; grid G; Q gas inlet, H; platinum wire electrode (0.05mm in dia.), I; shielding, J; Vanzetti infrared surface temperature detector, K; thermo-couple.

を点灯する。このランプはアルメルクロメル熱電対 K と温度制御装置によって点滅され、白金板 B の温度をほぼ直線的に上昇せしめる。B 上の試料の上限温度は最高で 500°C 温度上昇率は 0.8~1.8°C/sec の範囲に調節可能である。試料の表面温度は Vanzetti 赤外線表面温度計 J によって測定される。C は耐熱材料東芝マイカレックスである。D は O-リング、F はグリッドで直径 0.05 mm のステンレス線を 0.5×0.5 mm メッシュに張った金網を屋根型にして取り付けただけのものであり、12~15 V の正電圧が付加されている。H は直径 0.05 mm の白金線からなる心線で 1,200 V の正の高電圧がかけられている。I が電界遮蔽で本体と同じくゼロ電圧に保持される。Q ガスは G から流入し、G. M. 管内を通り、Sample Changer の中をくぐってつぎの試料の部屋の空気を置換して外部にでる。カウンター内部は仕事関数がまちまちの材料を用いることを避けて全部白金メッキされている。

3. 実験結果および考察

この装置は当初、185~300 nm の間に強いピークが現われるだけで、可視領域には何らのピークも現われなかった。その原因は、G. M. 計数管の心線の部屋と試料室の境目の開口が直径 10 mm で狭すぎたことと、紫外線が細長いスリット状にのびた形で試料を横切り余分な材料（主として白金板）を照射していたこととに基いていたことが判明した。また 185 nm から 300 nm 付近にわたる強いピークは計算によると白金の光電ピークに

相当することが判明した。さらに波長の走査を止めて一定光強度のもとでその計数値の減衰を測定してみると、それが減衰しないことから光電効果であることがわかった。

以上の不備の点については、アロカ（株）および分光計器（株）によって、心線の部屋と試料室の境目の開口直径を2倍に広げ、グリッド（Fig. 3. の F 参照）を取り付けて検出感度を上げ、紫外線のスリットの長さを絞ることによって改良された。その結果、OSEE および TSEE のグローピークは現われるようになったが、300 nm 付近から短波長にわたっては無数の計数値が現われるようになった。

M. Euler et al⁴⁾によると、メルクの BeO 粉末を銅板上にアセトンで固定した試料がよく OSEE を現わすことから、三津和化学薬品（株）の BeO 粉末をエチルアルコールで内径 14 mm の銀皿上に固定し、空气中で 30 KV_p の X 線を 3,200 R 照射し OSEE および TSEE の測定をおこなってみた。その結果を Fig. 4. および Fig. 5. に示す。OSEE のピークは 300~400 nm の間と、400 nm をわずかに越えたところに現われていて、M. Euler らの位置とは少し喰い違った。この原因としては、試料メーカーの差、試料調製法の差、銅板と銀皿の差、M. Euler らは電子線照射をしたのに対して筆者は X 線照射をおこなったこと、などに基因するものと思われる。300 nm 付近から短波長にわたっては無数の計数値が現われている。同じ試料をつぎに毎秒 1℃ の昇温速度で加熱し TSEE を測定した結果が Fig. 5. である。図中 T. C. とあるのは熱電対温度で記録計に記録されたものである。しかしこの熱電対は sample changer を装着したために白金加熱板に接着できず、したがって正しい加熱温度を示していないことになる。そこで、あらかじめ T. C. に対して白金加熱板の表側の温度をメーカー側で測定したものが図中の Pt で示した校正曲線で、これが試料皿に接している白金加熱板表側温度である。図の横軸の目盛は

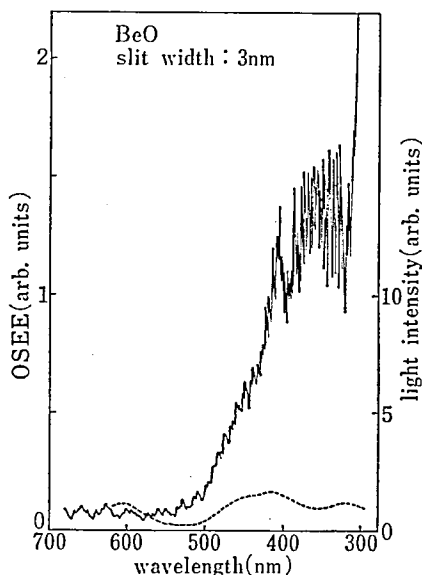


Fig. 4. Relation between wavelength and OSEE of BeO powder after X-ray irradiation (30 KV_p, 3,200 R). Dotted line shows light intensity.

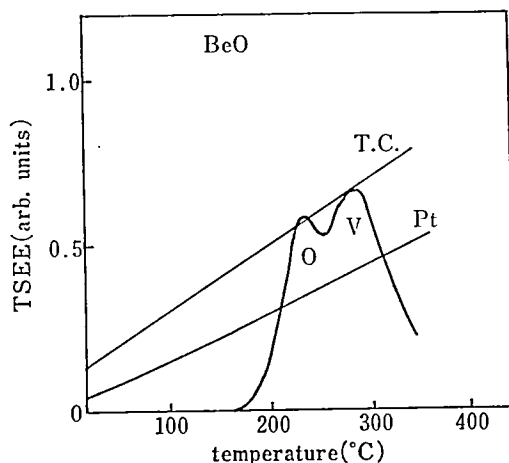


Fig.5. TSEE glow curve of BeO powder after X-ray irradiation (30 KV_p, 3,200 R). Curves T. C. and Pt show the temperature of thermo-couple and upper side temperature of platinum heating plate, respectively.

この校正曲線の温度をもとに目盛ったものである。この温度からピーク温度を算出すると第1ピーク温度は236°C、第2ピーク温度は285°Cとなる。これはM. Eulerらの実験結果、230°Cおよび260°Cとは少し相違するが、この差についてはOSEEの場合と同様に試料および実験条件の相違などの原因が考えられる。また彼らは第1ピークをO-ピーク、第2ピークをV-ピークと呼んでいる。O-ピークは試料を処理中に空気にさらしたため、酸素が吸着されて現われた表面現象で、V-ピークは体積トラップに基づくものと解釈される。

つぎに根本特殊化学(株)のNTL-50P, LiF(Mg)結晶粉末30mgを空气中で30KV_pのX線で16,000R照射してOSEEおよびTSEEの測定をおこなった。その結果をFig.6.およびFig.7.に示す。OSEEのピークは波長410nmを中心に現われている。これはスリット幅5nmの場合で、この場合も330nm付近以下の短波長領域では無数の計数値が現われた。

同一試料を毎秒1°Cの昇温速度で加熱してTSEEを測定するとFig.7.のようなグロー曲線がえられる。図中T. C.およびPtの意味はFig.5.の場合と同じである。Pt曲線から横軸の目盛を施し、主ピーク温度を算出すると、225°Cとなり、ほぼ妥当な値がえられた。

Fig.6.に現われたLiF(Mg)のピークがOSEEのピークであることを確認するために、別の試料30mgを空气中で同じように30KV_pのX線で8440R照射しOSEEの測定をおこない、ピーク付近で波長走査を止めて一定光強度でOSEEの減衰を測定したものがFig.8.である。図では波長600nm付近から400nmまで走査し、400nmの波長(AA')で一定光強度に保ったのちのOSEEの減衰を時間の関数として示してある。図中の点線は光強度の変化を示す。スリット幅は5nmを用いた。

この減衰曲線を片対数方眼紙上にとったものがFig.9.で、これから半減期を計算する

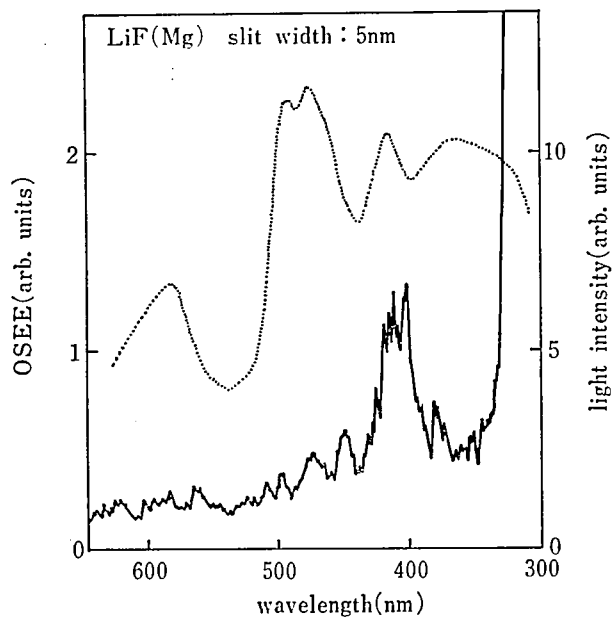


Fig. 6. Relation between wavelength and OSEE of LiF(Mg) after X-ray irradiation (30 KV_p, 16,000 R). Dotted line shows light intensity

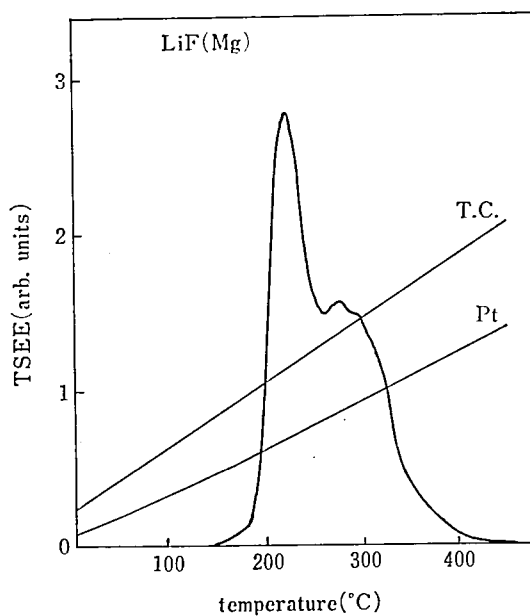


Fig. 7. TSEE glow curve of LiF(Mg) after X-ray irradiation (30 KV_p, 16,000 R). Curves T.C. and Pt show the temperature of thermocouple and upper side temperature of platinum heating plate, respectively.

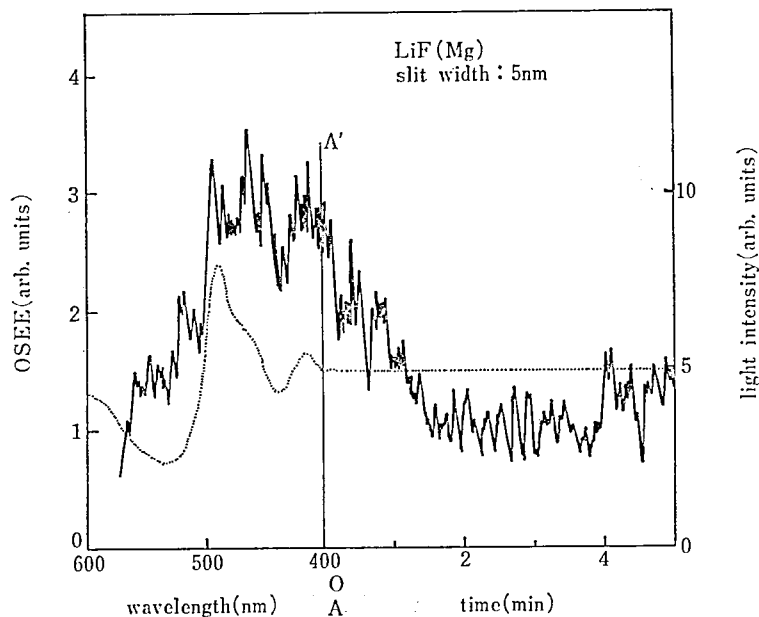


Fig. 8. Spectral response of the OSEE of LiF (Mg) after X-ray irradiation (30 KV_p , 8440 R) and its time decay under constant light intensity at the wavelength of stimulating light 400 nm (AA'). Dotted line shows light intensity.

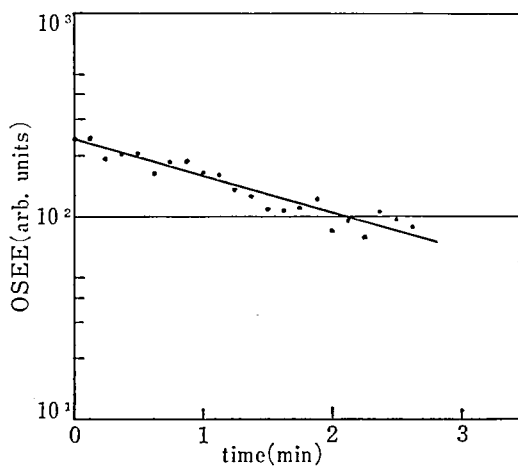


Fig. 9. Decay curve of the OSEE of LiF (Mg) under constant light intensity at the wavelength of stimulating light 400 nm . Half life; 1.7 min .

と 1.7 分となる。このことからこのピークは、LiF (Mg) の OSEE ピークであると判断することができる。

さらに近年、金属の切削、各種仕上加工などのものに OSEE が現われることが報告され、これが利用されるようになった。そこで試みに NIPPON KAKOH SEISHI K. K.

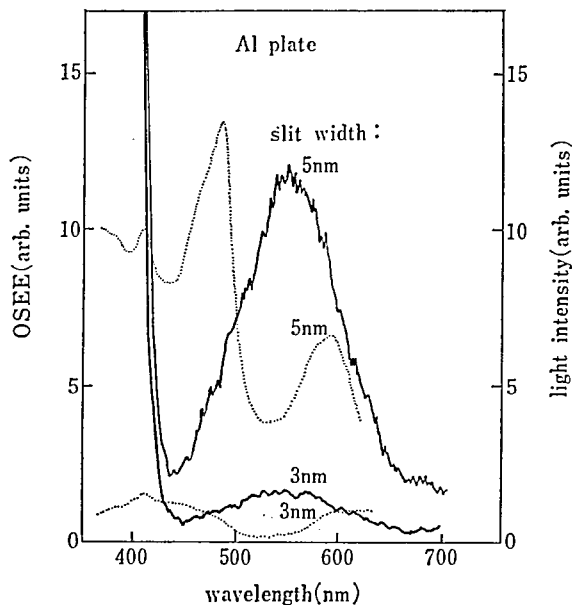


Fig. 10. Relation between wavelength and OSEE of aluminum plate after abrasion by a steel file. Dotted lines show light intensity.

製 0.5 mm 厚さのアルミニウム板を鋼鉄ヤスリですって速やかに検出器に挿入し、スリット幅を 3 nm と 5 nm にした場合の OSEE を測定した。その結果が Fig. 10. である。両者共ピークは 550 nm 付近に現われており、この位置は何回くり返して測定しても変らなかった。ピークの頂点付近で走査を止めて一定光強度で時間的経過を測定すると、指数関数的に減衰することから OSEE ピークと判断される。

Vanzetti 赤外線表面温度計による試料の表面温度の測定は、試料の輻射率の影響が大きく、その形状、状態、色などに注意しなければならない。とくに試料が粉末である場合には、粉末試料が試料皿全体にわたって一様に広がり、皿の露出部分がないことを確かめる必要がある。また検出器の視野と試料の位置が完全に一致していることが重要事項である。しかし、これらを実際に確実にこなうことはなかなか難しい。

また、実際にこの表面温度計の出力を記録計にとってみると、冪関数の形になると同時にバラツキが大きく、低温部ではとくに誤差が大きくなる。そこで、メーカー側が指示したように、LiF (Mg) 粉末に対しては輻射率を 40% に設定し、記録計の指示に換算係数を乗じ、低温部のバラツキを考慮して適当に低温部をカットし最も实际的と思われる値を求めた結果が Fig. 11. の Vanzetti と記した LiF (Mg) の表面温度曲線である。図中 Pt で示した曲線は白金加熱板の表側の温度曲線である。これらの曲線は毎秒 1 °C の昇温速度で試料を加熱したときの結果であるが、温度が上昇するにしたがって白金加熱板表側温度と試料表面温度との差が次第に開いてくることを示している。その最大値は白金加熱板表側温度が 453°C のとき、LiF (Mg) 粉末の表面温度は 383°C で、その差が 70°C であった。

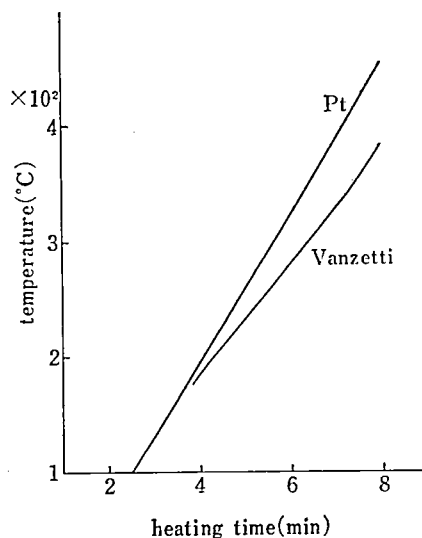


Fig.11. Temperature rises of the upper side of platinum heating plate (Pt) and the surface of LiF (Mg) sample (Vanzetti). Heating rate; 1°C/sec.

4. おわりに

以上装置の説明と、試験的実験結果として BeO を用いた OSEE と TSEE の測定結果を示したが、その結果が M. Euler らの結果といくぶんくい違った。その原因の1つとしてメルク社の BeO と三津和化学薬品(株)の BeO の組成の差が問題となったので、ここにその純度を示しておく。三津和化学薬品(株)の BeO の組成は、BeO が 99.5~99.9%, Al 0.01%, Si 0.03%, Fe 0.005%, B 0.0002% である。

根本特殊化学(株)製 NTL-50 P, LiF (Mg) 結晶粉末からの OSEE および TSEE, ならびにアルミニウム金属板表面からの OSEE も十分な精度で測定された。またこれらが OSEE であることも実証された。

試料の Vanzetti 赤外線表面温度計による表面温度の測定もおこなわれたが、困難な点も多く、広い温度範囲にわたる表面温度の測定についてはこんごの課題となる点が残された。

終りに本装置を試作するにあたって、再三の改良に労を惜まれなかったアロカ(株)に深く謝意を表する。

参考文献

- 1) Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F.: Proc. Roy. Soc. A, 184 (1945) 366
- 2) 川西政治: 応用物理, 48 (1979) 94
- 3) Scharmann, A.: Proc. 4th Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry, held at Liblice (1973) p. 12

- 4) Euler, M., Kriegseis, W. and Scharmann, A.: *phys. stat. sol. (a)*, **15** (1973) 431
- 5) Yamaoka, Y.: *Health Physics*, **35** (1978) 708
- 6) 山岡義人: 明星大学研究紀要一理工学部, 第18号, (1982) 13