

再 録

単結晶 TLD の製作と特性 *

丹羽 健夫, 河合 廣,
森嶋 彌重, 古賀 妙子

(1989年7月26日受理)

(1989年11月27日再受理)

Preparation of Single Crystal LiF TLD and Its Characteristics

By Takeo NIWA, Hiroshi KAWAI,
Hiroshige MORISHIMA and Taeko KOGA

KEYWORDS

thermoluminescence, lithium fluoride, single crystal, chemical preparation, sensitivity, activator

個人の被曝線量の測定には従来、フィルムバッジが広く使用されてきた。近年これを補うものとして熱ルミネッセンス線量計(TLD)が登場し、使用されている。TLDは、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 BeO 、 LiF のように、生体組織に等価な物質であるが感度の小さいものと、 CaSO_4 、 CaF_2 、 Mg_2SiO_4 のように、生体組織に等価ではないが感度の大きいものに大別される。我が国で最も広く普及されているのは CaSO_4 (硫酸カルシウム)素子である。

現在使用されているTLD素子の形状には、粉末をガラス管に封入したもの⁽¹⁾⁽²⁾、あるいは耐熱樹脂と混合成形したホイル型、板状および棒状のものがある⁽³⁾。しかし、これらのほとんどは多結晶である粉末を加工したものであり、不透明または半透明のため熱発光光線の自己吸収が避けられない。これを単結晶化して透明にすれば自己吸収が減少し、より感度の高いものが得られ、摩擦による発光量の変化もなくなるものと期待される。また、単結晶TLDは、希望の形状、大きさのものを容易に製作することができる。

われわれは以上の考え方から、単結晶TLDの調製を試み、製作する単結晶の主成分物質としてLiFを選んだ。その理由は、LiFは生体等価であること、

立方晶形で分割が容易であること、また融点が845°Cと比較的低く単結晶化が容易であること、などである。融点が CaSO_4 などのように1,000°Cを越えると単結晶製作装置の規模が大きくなり、単結晶化がかなり難しくなる。

1. 実 験

(1) 単結晶の製作

内底部を尖らせた円筒形の黒鉛るつぼに、活性剤としてMg, Cu, P⁽⁴⁾を添加したLiF粉末を入れ、真空中で900°Cに加熱し、加熱コイルヒータを2mm/hの速度で引き上げ、30hかけてるつぼの下部尖端から単結晶を成長させた(ブリッジマン法⁽⁵⁾)。Fig. 4以外はすべてこの条件で製作した。Fig. 4は成長時間を20, 30, 50hと変えた。生成した単結晶から、へき開面に沿って $12 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ (Table 1, 2とFig. 1はこの素子を使用した)および $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ (Fig. 3, 4はこの素子を使用した)の素子を切り取った。その質量はそれぞれ約200と140mgである。

*〔日本原子力学会誌, 32, (4)374-376〕

(2) 粒状素子の製作

単結晶素子と、従来一般に使用されている LiF 素子と比較するため、粒状素子を製作した。すなわち、LiF を Ar ガス雰囲気中で 900°C に加熱溶解し、冷却後、砕いて 80~150 メッシュの粒状にしたものを外径 2 mm、長さ 15 mm のパイレックスガラス管に 15 mg 封入した。

(3) γ 線照射と測定

製作された素子は γ 線照射の前に、残存捕獲担体または不用捕獲担体除去のため、Ar ガス雰囲気中で 300°C、20 min 間加熱アニーリングを行なった。

γ 線照射は 3.3×10^8 Bq (9 mCi) の ^{60}Co 線源を使用し、照射線量 2.58×10^{-4} C/kg (IR) で照射を行なった。なお、直線性については $2.6 \times 10^{-6} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ C/kg の範囲で照射した。

発光量の測定に使用した熱ルミネッセンス測定装置は、Table 1, 2 および Fig. 1 についてはアロカ TR-1010, Fig. 3, 4 については HARSHAW-2000 である。いずれも 50~300°C の範囲で測定した。発光量はアロカ TR-1010 では mR で、HARSHAW-2000 では C で表示される。それぞれの装置での直読値を relative intensity と定義して示した (ただし、Fig. 1 は第 1 回目の測定値を 100% として表わした)。

2. 結果と考察

(1) 再現性

製作した単結晶 TLD 素子について、アニーリング、 γ 線照射、測定の操作を繰り返し、その回数と発光量の変動の関係を調べた。測定は空気中および Ar ガス雰囲気中で行い、第 1 回目の測定値を 100% として、切り取り部位 D において両者を比較した (Fig. 1)。空気中では上記操作を繰り返すことにより発光量の減少が見られるが (第 2 回目では 60% まで減少)、Ar ガス中では減少が現れず、再現性が良好である。したがって、以後の測定はすべて Ar ガス雰囲気中で行なった。

(2) P 量と発光量

単結晶中に活性剤として添加する Mg を 0.2 mol%, Cu を 0.5 mol% と一定にし、P を 0.10, 0.15, 0.2, 0.25 mol% と変えて製作した素子に、同一線量の γ 線照射を行なった場合の相対発光量を Table 1 に示す。この場合、活性剤 P は $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の化学形で添加し、素子質量は 200 mg に換算した。P 量を増すと発光量は増加するが、0.25 mol% 以上では

単結晶に成長しなかったり、単結晶化しても結晶全域にわたって無数のヒビ割れを起し、良質の素子を

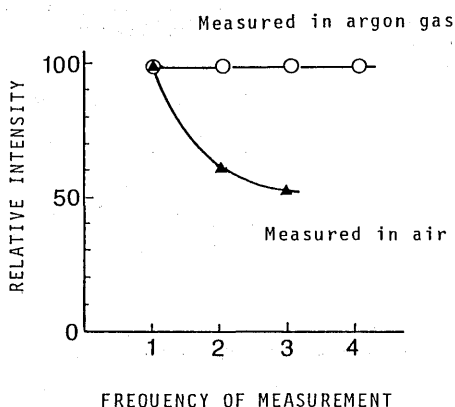


Fig. 1 Influence of measurement atmosphere on reproducibility of measured value

切り取るのが困難であった。したがって、P を $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ で添加して単結晶を生成させる場合の濃度の限界値は 0.25 mol% である。製作した単結晶の感度分布は、Fig. 2 に示す切り取り位置の A~E 部か

Table 1 Influence of phosphorus contents on luminescence intensity

Mole percent of P	Relative intensity				
	0.10	0.15	0.20	0.25	2.30
Single crystal †	259	499	310	976	---
Powder ††	0	0	4	8	967

† Intensities of single crystal TLD were normalized to that of the weight of TLD 200 mg.

†† The weights of powder TLD's were 15 mg.

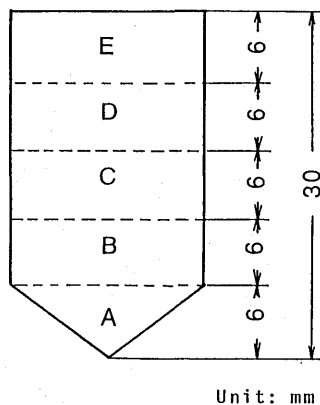


Fig. 2 Dimension of single crystal cross section

ら切り取った素子について測定した場合、Fig.3に示すように、最上部から切り取った素子の発光量が若干高くなる傾向を示した。

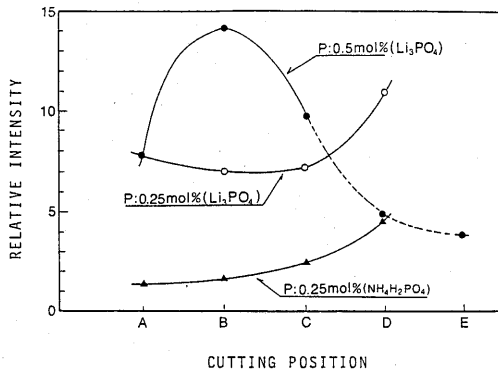


Fig.3 Influence of chemical forms of activator on relation between relative intensities of thermoluminescence and cutting positions in single crystal

PをLi₃PO₄の化学形で添加して単結晶を生成させた場合のP濃度の限界値は0.25mol%以上になり、発光量も(NH₄)H₂PO₄を添加した場合より増加することがわかった。Fig.3は切断部と発光量の関係を示すが、Li₃PO₄、0.5mol%の場合、切断部位Bで発光量が最大になるが、C、D、Eと上部へ行くほど発光量が低下する。その理由は、上部では単結晶化が不十分で透明度が低いと考えられる。

(3) 粒状素子との比較

比較のため製作したガラス管封入粒状LiF素子の配合P量は2.3mol%とした。この発光量は単結晶素子の最良のものと同程度であった(Table 1)。

(4) 直線性

照射線量と発光量との関係は $2.6 \times 10^{-6} \sim 2.6 \times 10^{-4}$ C/kg (0.01~1R)の範囲で良好な直線が認められた。

(5) 単結晶成長時間と発光量

配合活性剤Mg、Cu、P量が、それぞれ0.20、0.05、0.25mol%のLiFについて、単結晶成長時間を20、30、50h(ヒータ引上げ速度では、それぞれ3、2、1.2mm/h)としたときの発光量を比較した(Fig.4)。30hかけて製作した単結晶から切り取った素子が最大の発光量を示した。20h素子は透明度が悪く単結晶化が不十分と思われる、50h素子では添加活性剤が上方に押し上げられ(ゾーニング)、下部の活性剤が不足して発光量が減少したと思われる。

(6) 一面透明素子と全面透明素子の発光量の比較

単結晶TLD素子を加工する場合、一面のみを透明にした素子の発光量と全面を透明にした素子の発光量を比較した結果、Table 2に示すように、全面透明素子の方が発光量が多いことがわかった。全面が透明であれば、何回か境界面で全反射した光が結局すべて出口に集められるが、境界面が不透明のときは反射率が減少するためと考えられる。しかしながら、不透明な面は識別番号など書くのに都合である。

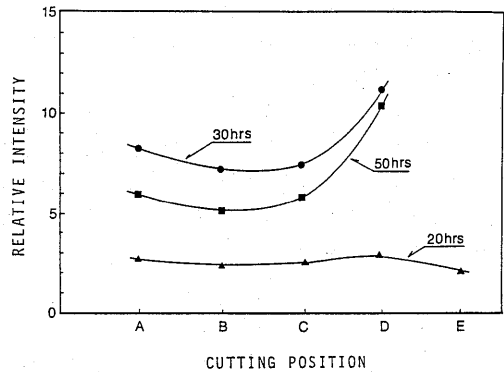


Fig.4 Influence of crystalization periods on relation between relative intensities of thermoluminescence and cutting position in single crystal

(7) フェーディング

単結晶TLD素子の室温における発光量の経時変化を5minから20minまで調べたが、変化はほとんど認められなかった。

Table 2 Difference of intensities between all side transparent TLD and one side transparent TLD

Activator	Position	Relative intensity	
		All side transparent	One side transparent
Mg 0.20	E	---	---
Cu 0.05	D	499	265
	C	394	188
P 0.15	B	400	---

3. 結 論

発光量は活性剤の量に大きく依存するが、同種、同量の活性剤の場合、単結晶化すると粒子状のものよりかなり単位質量当りの発光量が多いことがわかった。含有させる活性剤の量に限界があるが、現段階では、

相対的に同等またはそれより少し上回る感度のものが得られた。

現在得られている単結晶から、より大きな素子を製作使用すれば（リーダーの試料皿の改造により測定可能）、直ちにかかなりの感度の向上が期待できる。また今後さらに、るつぼの形状や活性剤等の研究により一層の感度の向上も期待できる。

単結晶素子は粒子状において良く見られるトリボルミネッセンス（振動による影響）も全くなく、形状、大きさも任意なものが容易に調整可能で、将来の素子として大いに期待できる。

本研究を行うに当り、技術上のご助言を賜った近畿大学原子力研究所の鶴田隆雄教授、放射線医学総合研究所の中島敏行氏および応用光研工業（株）の門脇武彦氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) HARVERY, J. R., TOWNSEND, S., The response finely powdered thermoluminescence lithium fluoride to beta radiation, Berkeley Nucl. Lab., *RD/B/N 1372*, (1969).
- (2) OBERHOFER, M., SCHARMANN, A. : "Applied Thermoluminescence Dosimetry", Adam Hilger Ltd., 97~99 (1981).
- (3) HARTIN, W. J. : An Improved thermoluminescence dosimetry system, *Health Phys.*, **13**, 567~573 (1967).
- (4) NAKAJIMA, T., MURAYAMA, Y. : Preparation and dosimetric properties of a highly sensitive LiF Thermoluminescence dosimeter, *ibid.*, **36**, 79~82 (1979).
- (5) NIWA, T., MORISHIMA, H., KOGA, T., KAWAI, H., NISHIWAKI, Y. : Single crystal LiF thermoluminescence doseimeters, *Radiat. Prot. Dosimetry*, **6**, 333~334 (1984).