

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5578510号
(P5578510)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 K 11/61 (2006.01) C O 9 K 11/61 C P F
C O 9 K 11/00 (2006.01) C O 9 K 11/00 E
G O 1 T 1/11 (2006.01) G O 1 T 1/11 A

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-7905 (P2010-7905)	(73) 特許権者	591141784
(22) 出願日	平成22年1月18日 (2010.1.18)		学校法人大阪産業大学
(65) 公開番号	特開2011-145246 (P2011-145246A)		大阪府大東市中垣内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年7月28日 (2011.7.28)	(74) 代理人	100074206
審査請求日	平成24年12月4日 (2012.12.4)		弁理士 鎌田 文二
		(74) 代理人	100084858
			弁理士 東尾 正博
		(74) 代理人	100112575
			弁理士 田川 孝由
		(72) 発明者	福田 和悟
			大阪府大東市中垣内3丁目1番1号 学校 法人大阪産業大学内
		審査官	馬籠 朋広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱蛍光線量測定用素子及び放射線検出器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

T b F₃ を 0 . 0 1 ~ 0 . 2 m o l %、G d F₃ を 0 . 0 1 ~ 1 m o l %、及び S m F₃ を 0 . 0 1 ~ 0 . 2 m o l % を含有する単結晶 C a F₂ からなる熱蛍光線量測定素子。

【請求項2】

T b F₃ を 0 . 1 m o l %、G d F₃ を 0 . 5 m o l %、及び S m F₃ を 0 . 1 m o l % を含有する単結晶 C a F₂ からなる熱蛍光線量測定素子。

【請求項3】

X 線又は紫外線の強度測定に用いる請求項1又は2に記載の熱蛍光線量測定素子。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一つに記載の単結晶 C a F₂ を粉末状とし、この粉末状 C a F₂ をフィルム基材表面に定着させた放射線検出器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、X線や中性子線等の放射線の照射量の測定に用いる熱蛍光線量測定用素子、及びこの素子を用いた放射線検出器に関する。

【背景技術】

【0002】

X線、中性子線、紫外線、ガンマ線等の放射線の被曝量を検知するために、放射線を扱

う作業者（医療従事者や原子力発電所の作業者等）が作業衣の胸等に付けるバッジ型の検知装置が広く普及している。この検知装置には、フッ化カルシウム CaF_2 やフッ化リチウム LiF 等の母材に、テルビウム Tb 、サマリウム Sm 、ガドリニウム Gd 等の希土類元素の酸化物を添加した熱蛍光線量測定素子が収納されている。

【0003】

この熱蛍光線量測定素子に放射線が照射されると、添加元素の Gd の電子は高いエネルギー状態の励起状態 ($^6\text{P}_{7/2}$) となる。この励起状態の電子は、次第にエネルギー的に安定な基底状態 (^8S) へ戻る。このとき、この電子のもつエネルギーが Tb 及び Sm の電子に受け渡される（エネルギー遷移）。さらに、 Sm 電子から Tb 電子へのエネルギー遷移も連続的に生じ、この Tb 電子の励起効率が高まる。

10

【0004】

この Tb 励起電子は、結晶中の不純物原子等にトラップされて F センタと呼ばれる安定状態を形成する。この F センタは、少なくとも数日間（2～3日程度）の間は維持される。そして、この F センタが維持されている熱蛍光線量測定素子を室温から 400 程度まで昇温すると、励起された Tb 電子が基底状態に戻る。この際に、前記励起状態と基底状態のエネルギー差に対応した発光（蛍光）が生じる（特許文献1の明細書段落0016を参照）。この発光が生じる温度（熱蛍光グローブピーク温度）は、放射線の種類によって異なることが分かっており、前記昇温の際にこの温度を読み取ることにより、放射線の種類を特定できる（特許文献2の図1等を参照）。また、その温度における発光強度を測定することで、その放射線の照射強度を知ることができる。

20

【0005】

この熱蛍光線量測定素子は、母材の粉末状 CaF_2 等に、粉末状の酸化テルビウム Tb_4O_7 等の添加物を添加して均一に混合し、1000 程度の温度で焼結した焼結体として得るのが一般的である（特許文献2の明細書段落0013を参照）。

【0006】

このようにして得た熱蛍光線量測定素子は、放射線に対して高い感度を有し、前記バッジ型の検知装置としての用途の他に、従来の X 線フィルム等の現像式フィルムの代用となる放射線検出器（イメージングプレート）に応用されている。この放射線検出器は、プラスチックシート等からなる基材の表面に、粉末状とした前記熱蛍光線量測定素子を定着させたものである。この定着は、例えば、液状の樹脂に前記粉末状の熱蛍光線量測定素子を混合して混合物とし、この混合物を前記表面に塗布及び硬化させることによってなされる。

30

【0007】

この放射線検出器に X 線等の放射線を照射すると、この放射線が照射された部分において Tb 電子の励起が生じて、上述した F センタが形成される。この F センタが形成された放射線検出器に、前記放射線のエネルギーよりも低いエネルギーをもつ長波長の光（例えば、アルゴンレーザ光やヘリウムネオンレーザ光）を照射して、その表面を全面に亘ってスキャンする。この長波長光の照射によって、 F センタの電子は再び伝導帯に励起され、その後正孔と再結合する。このとき、再結合前後のエネルギー差に対応した発光が生じる。この発光は、長波長光の照射によって F センタの電子が再励起されて起こるもので、光誘起ルミネッセンスと呼ばれる。

40

【0008】

この放射線検出器に記録された情報は、前記長波長光の照射（情報の読み出し）によって失われるが、前記照射を行わなくとも、時間の経過によっても次第に失われる。これは、 F センタを形成する Tb の電子が、時間の経過とともに徐々に基底状態へと遷移することに起因するものである。この F センタの安定性は、前記熱蛍光線量測定素子を昇温したときに、どの程度の温度まで昇温した際に発光が生じたかによって判断することができる。例えば、前記発光が低温（100 程度）で生じる熱蛍光線量測定素子においては F センタが不安定であるのに対して、前記発光が高温（400 程度）で生じる熱蛍光線量測定素子においては F センタが安定している（放射線照射後の時間経過により基底状態とな

50

りにくい)と判断できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第3250192号公報

【特許文献2】特開2008-256404号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述したCaF₂にTb、Sm及びGdの酸化物を添加して焼結した焼結体においては、特許文献2の図1(a)等に見られるように、100~200の比較的低温領域において熱蛍光グローブピークが出現する。このことは、Tbの電子が形成するFセンタが不安定であって、その励起状態が持続しにくいことを意味する。

10

【0011】

また、焼結体は多結晶構造を有し、その構造中には結晶粒界をはじめとする多くの結晶欠陥を含む。この結晶欠陥は、禁制帯中に新たな準位を形成することが多く、この準位を介してFセンタを構成する電子が基底状態に遷移することもある。

【0012】

このため、放射線の照射後に時間(数日程度)をおいて測定すると、その励起状態が放射線の照射直後の状態と異なってしまい、精度の高い測定や評価を行えなくなるという問題がある。

20

【0013】

そこで、この発明は、熱蛍光グローブピーク温度をより高い温度領域にシフトさせるとともに、結晶欠陥に起因する励起電子の基底状態への遷移を抑制して、放射線の照射直後の励起状態が長時間に亘って維持されるようにすることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の課題を解決するため、この発明は、TbF₃を0.01~0.2mol%、GdF₃を0.01~1mol%、及びSmF₃を0.01~0.2mol%を含有する単結晶CaF₂から熱蛍光線量測定素子を構成した。

30

【0015】

この単結晶は結晶の完全性が非常に高く、結晶欠陥をほとんど含まないため、この結晶欠陥に起因する新たな準位を介して、励起電子が基底状態に遷移するのを極力防止することができる。この単結晶は、一般的な結晶成長法によって作製されるが、特にブリッジマン法を採用するのが便宜である。このブリッジマン法は、適当な温度勾配をもった炉内で溶融した原料を入れた容器を移動するか、炉の温度を次第に低下させるかして、前記容器の一端に設けた種結晶から順次溶融原料を凝固させ、この種結晶と同じ方位の単結晶を作製する方法である。この容器の移動速度、炉の温度の低下速度等の操業条件は、結晶重量等によって適宜最適な条件に調節される。

【0016】

40

また、このように炉内で単結晶を作製する際に、原料に酸化物を用いると、炉の操業の安全性を確保するために余計なコストを要することが多い。このため、その原料として、前記特許文献2で用いられていた各元素の酸化物(Tb₄O₇、Gd₂O₃、及び、Sm₂O₃)を、各元素のフッ化物(TbF₃、GdF₃及びSmF₃)に置き換えて、単結晶の作製における操業安全性を高めている。基本的には各添加物の添加量を増やすほど熱蛍光作用が顕著に観察されるようになるが、ある添加量を超えるとこの熱蛍光作用の低下がはじまる(濃度消光現象)。このため、各添加物の添加量の上限をTbF₃とSmF₃については0.2mol%、GdF₃については1mol%と定め、この濃度消光が生じるのを防止している。その一方で、検知可能な熱蛍光作用が生じ得る最低限の添加量として、いずれの添加物についても、その下限を0.01mol%としている。

50

【0017】

前記構成においては、 TbF_3 を0.1mol%、 GdF_3 を0.5mol%、及び SmF_3 を0.1mol%を含有する単結晶 CaF_2 とするのがより好ましい。

各添加物の濃度を前記濃度とすることにより、濃度消光現象を生じさせることなく、熱蛍光作用を最大限に発揮させることができる。前記濃度は、各添加物の計量時の計量誤差を含むものであって、その熱蛍光作用を最大限に発揮し得る範囲において、若干の誤差は許容される。

【0018】

また、前記各構成の熱蛍光線量測定素子は、X線又は紫外線の強度測定に用いるのが適している。

例えば、前記特許文献2に記載のように、 Tb_4O_7 、 Sm_2O_3 、及び、 Gd_2O_3 を含む焼結体からなる CaF_2 熱蛍光線量測定素子は、同文献図面の図1(a)及び図2(a)に示すように、約100付近に熱蛍光グローブークが存在し、それ以上の温度ではほとんど熱蛍光線は検出されない。このように比較的低温領域にピークが存在すると、 Tb の電子が形成するFピークが不安定であって、その励起状態が持続しにくい。このため、X線等の照射後に時間を置いて測定すると、その励起状態がX線等の照射直後の状態と異なってしまい、精度の高い測定や評価を行えなくなる恐れがある。

【0019】

そこで、この熱蛍光線量測定素子として CaF_2 の単結晶を用いることで、後述する図1及び3に示すように、100付近における熱蛍光グローブーク強度を抑制して、そのピーク強度を400程度の高温領域に生じさせることができる。このため、X線等の照射後に時間を置いて測定した場合でも、照射直後と同程度の測定精度を得ることができる。この100付近におけるピーク強度が抑制される理由は明確ではないが、上述したように単結晶は焼結体に比べて結晶欠陥が大幅に少ないため、この結晶欠陥に起因する準位が少なく、この準位を介する基底状態への遷移が生じにくいことに起因している可能性がある。

【0020】

また、前記各構成に記載の各添加物を添加した単結晶 CaF_2 を粉末状とし、この粉末状 CaF_2 をフィルム基材表面に定着させて、放射線検出器を構成することもできる。

この単結晶 CaF_2 を採用した放射線検出器は、Fセンタを形成する Tb 電子の安定性が高いことに起因して、放射線の照射直後の励起状態が長時間に亘って維持される。このため、この放射線検出器を用いた測定の信頼性が一層向上する。

【発明の効果】

【0021】

この発明は、熱蛍光線量測定素子の母材として、 TbF_3 、 GdF_3 、及び、 SmF_3 を添加した単結晶 CaF_2 を採用した。その結果、100付近における熱蛍光グローブーク強度を抑制して、400程度の高温領域において強い熱蛍光グローブークを生じさせることができ、この熱蛍光線量測定素子、及び、これを採用した放射線検出器の信頼性を大幅に向上することができた。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】実施例1において、X線を照射した熱蛍光線量測定素子の熱蛍光グローブーク曲線を示すグラフ

【図2】各添加物の電子のエネルギー遷移を示す図

【図3】実施例2において、熱中性子線を照射した熱蛍光線量測定素子の熱蛍光グローブーク曲線を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【実施例】

【0023】

(実施例1)

母材である CaF_2 に、 $0.1 \text{ mol}\%$ の TbF_3 、 $0.5 \text{ mol}\%$ の GdF_3 及び $0.1 \text{ mol}\%$ の SmF_3 を混合してこれらを溶融し、この融液に母材の単結晶を接触させ、ブリッジマン法によりこの CaF_2 の単結晶を成長させた。この単結晶の結晶成長条件は、単結晶の重量等を考慮して適宜決定する。

【0024】

この熱蛍光線量測定素子に、X線を30秒、60秒、120秒、それぞれ照射した。この照射後、熱蛍光線量測定素子を、室温から400℃まで20℃/分の速度で昇温し、その昇温の際の熱蛍光グローブピーク曲線1、2、3を測定した。この場合、図1に示すように80℃付近（低温領域）に小さいピークと、400℃付近（高温領域）に大きいピークが確認できた。また、各ピーク強度は、照射時間が30秒（同図中の符号1）、60秒（同符号2）、120秒（同符号3）と長くなるにつれて、次第に高くなった。

10

【0025】

なお、照射時間が60秒及び120秒の熱蛍光グローブピーク曲線において、400℃の高温領域における強度が飽和した状態となっているが、これは測定器の測定レンジが狭いことに起因するものであって、この測定レンジが広い測定器を用いれば、照射時間が120秒程度であれば、X線の照射量の定量的な評価が可能であることは言うまでもない。

【0026】

この熱蛍光線量測定素子において想定されるエネルギー遷移を図2に示す。放射線によってGd電子は励起状態(${}^6\text{P}_{7/2}$)となる。時間の経過とともにこのGd電子はそのエネルギーを放出（同図中の(1)を参照）して基底状態(${}^8\text{S}$)となるが、その際に、そのエネルギーの一部がSm電子及びTb電子へと遷移し（同図中の(2)、(3-1)及び(3-2)を参照）、それぞれ励起状態(${}^4\text{G}_{5/2}$ 、 ${}^5\text{D}_5$ 及び ${}^5\text{D}_4$)となる。

20

【0027】

ここで、励起されたTb電子は、次第にそのエネルギーを放出（同図中の(4-1)～(4-3)を参照）して、よりエネルギー状態が低い状態(${}^7\text{F}_3$ 、 ${}^7\text{F}_5$)又は基底状態(${}^7\text{F}_6$)となるが、一部の電子は安定なFセンタを形成して、励起状態(${}^5\text{D}_5$ 、 ${}^5\text{D}_4$)に留まる。

【0028】

その一方で、Gd電子によって励起されたSm電子は、フォノン放出（同図中の(5)を参照）しつつ、次第にエネルギーを放出して（同図中の(6-1)～(6-3)を参照）、よりエネルギー状態が低い状態(${}^6\text{H}_{9/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{7/2}$)又は基底状態(${}^6\text{H}_{5/2}$)となるが、一部のSm電子のエネルギーがTb電子に遷移して（同図中の(7-1)又は(7-2)を参照）、このTb電子を励起状態(${}^5\text{D}_5$ 、 ${}^5\text{D}_4$)とする。このように、Tb電子がSm電子からも励起されることによって、このTb電子の励起効率が一層高まる。この励起されたTb電子の一部は上述したのと同様にFセンタを形成して、その励起状態(${}^5\text{D}_5$ 、 ${}^5\text{D}_4$)に留まる。

30

【0029】

上述したエネルギー遷移はその一例を示したものであって、この図面に記載されていないエネルギー準位を介したエネルギー遷移が生じることもあり得る。

【0030】

このFセンタの安定性は、熱蛍光グローブピーク曲線におけるピーク温度と関係があり、低温領域におけるピークが小さいほど、その安定性が向上すると考えられている。このピークの大きさは、熱蛍光線量測定素子の結晶性や、添加物の種類及びその添加濃度と密接に関連しており、本実施例のように母材を単結晶としてその結晶性を高めるとともに、上記の各添加物を所定添加量だけ添加することで、前記ピークを大幅に小さくすることができる。

40

【0031】

（実施例2）

実施例1で用いたものと同じ熱蛍光線量測定素子に、熱中性子線を25分間照射した。この照射後、実施例1と同様に熱蛍光グローブピーク曲線を測定した。この場合、図3に示

50

すように400 付近にのみピークが存在し、それよりも低い温度領域では明確なピークは確認できなかった。すなわち、熱中性子線の照射によって生じたTb電子によるFセンタを安定的に持続し得ることができ、この熱蛍光線量測定素子の信頼性を高いものとすることができる。

【0032】

(実施例3)

実施例1で用いたものと同じ熱蛍光線量測定素子を粉末状に粉碎し、この粉末を液状の樹脂と混合して混合物とし、この混合物をプラスチックフィルムの表面に塗布及び硬化させて、放射線検出器(イメージングプレート)を構成した。この放射線検出器に、X線を所定時間照射した後に、アルゴンレーザ光でこの放射線検出器の表面をスキャンし、このアルゴンレーザ光によって誘起された光誘起ルミネッセンスを測定した。このX線の照射直後と、照射後6日経過後の光誘起ルミネッセンスの強度を比較したところ両者にほとんど差異はなく、この熱蛍光線量測定素子を用いた放射線検出器は、長時間に亘って記録されたX線強度の情報を保持し得ることが確認できた。

10

【0033】

上記の各実施例では、X線及び熱中性子線を照射した際の熱蛍光特性について説明したが、この熱蛍光線量測定素子の適用範囲はこれに留まらず、ガンマ線、紫外線等の放射線についても適用することができる。

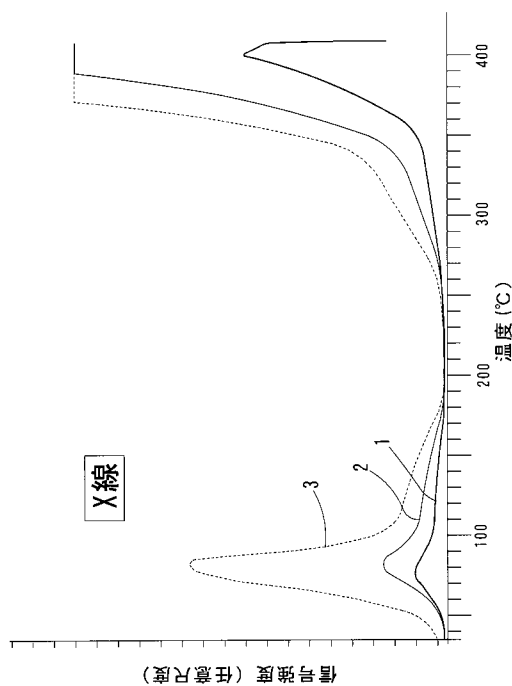
【符号の説明】

【0034】

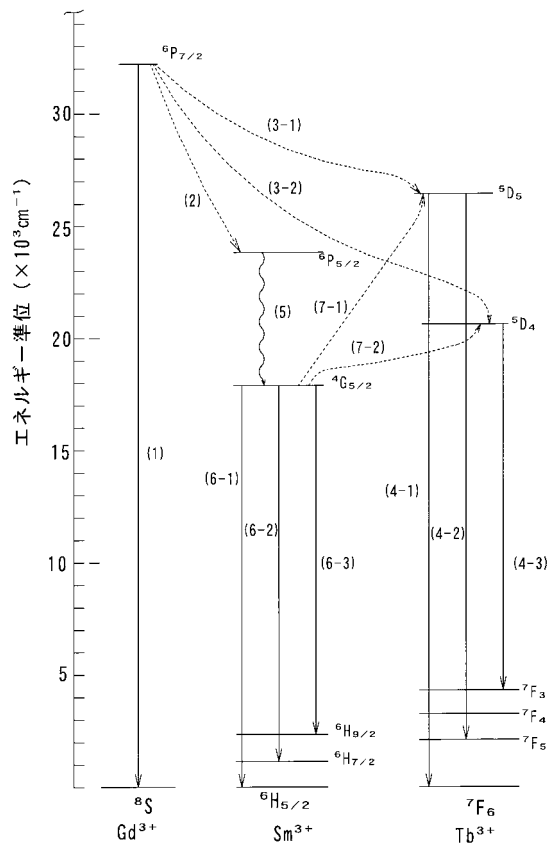
- 1 熱蛍光グローブピーク曲線(30秒)
- 2 熱蛍光グローブピーク曲線(60秒)
- 3 熱蛍光グローブピーク曲線(120秒)

20

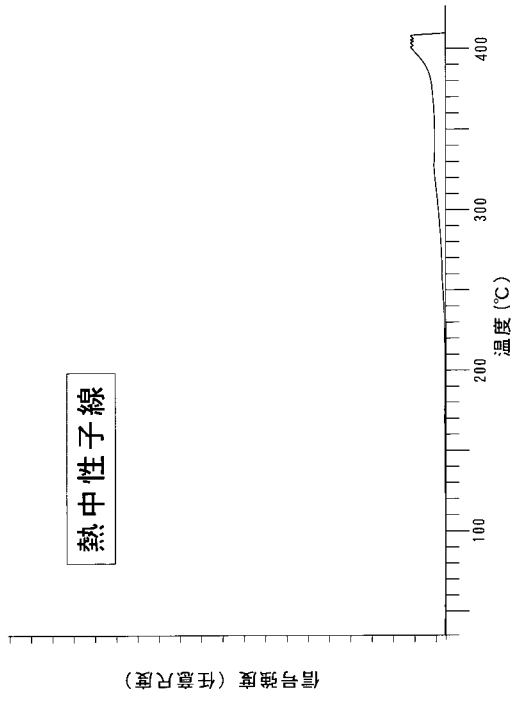
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-256404(JP,A)

CaF₂:Tb,Sm,Gdの熱蛍光特性,第52回応用物理学関係連合講演会講演予稿集,2005年3月29日,第1分冊,156頁

CaF₂:Tb,Sm,Gdの熱蛍光特性(II),第53回応用物理学関係連合講演会講演予稿集,2006年3月22日,第1分冊,117頁

Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, Vol.55(1985), No.6, pp.1150-1158

Izvestiya Akademii Nauk UzSSR, Seriya Fiziko-Matematicheskikh Nauk, No.1(1981), pp.79-82

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C09K 11/61

C09K 11/00

CAplus/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)