

## 熱蛍光物質 LiF:Mg,Cu,P における添加元素 Cu の周辺構造

海上技術安全研究所 近内亜紀子 BL19B2

## 1. はじめに

人体の被ばく線量を測定する線量計として、様々な材料を用いた線量計が開発されてきているが、物質によっては人体とはまったく異なるエネルギー特性を持つものもある。このような線量計を適用した場合、エネルギーの特定できない X 線を被ばくしたとしても、その被ばく線量評価が正確に行えない可能性がある。

例として、図 1 に  $^{60}\text{Co}$  ガンマ線(1250keV)で規格化した人体軟組織と  $\text{BaSO}_4$  及び LiF を母材とした熱蛍光体のエネルギー特性を示す。点線で示した人体軟組織の応答が X 線のエネルギーに依らずほぼ一定なのに対し、白抜き丸で示した重元素を主材料とする熱蛍光体  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$  は 50keV 付近にピークを持ち、人体軟組織よりも最大で 100 倍高い吸収特性を示している。この例からも分かるように、被ばく線量管理を正確に行うためには、できるだけ人体組織に等価なエネルギー応答特性を持つ物質を材料とする線量計を用いる必要がある。一方、最近急激に増加している加速器施設等において特に起こる恐れのある局所被ばくに対しては、従来の小型個人被曝線量計では対応が難しく、人体表面の広い面積をカバーする線量計が必要である。そこで

我々は、その両条件を満たした線量計として、人体組織と実効原子番号が近くほぼ等価なエネルギー特性をもつ軽元素を主材料とした熱蛍光体を用いたシート状の線量計の開発を目指している。

これまでに、高感度の熱蛍光体 LiF:Mg,Cu,P を材料とし、低融点フッ素樹脂 ETFE (エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体) をバインダー材料に用いて 20cm×20cm のシート線量計の開発に成功した。しかし、ETFE は融点が 260℃ と比較的低温で軟化しやすいため繰り返しの使用に対する耐久性に課題が残る。そのため融点の高い樹脂系材料をバインダー材料としたシート製作を検討しているが、熱蛍光体 LiF:Mg,Cu,P には 270℃ 以上の長時間加熱による劣化が確認されているため、現在は劣化を抑制しながら加工する方法を検討中である。今回の実験では熱蛍光体 LiF:Mg,Cu,P の熱劣化の原因を解明するために、X 線吸収微細構造(XAFS)測定によって、添加元素の 1 つである Cu の存在状態及び熱劣化現象に伴う状態変化を調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

実験体系を図 2 に示す。実験は BL19B2 ビームラインにおいて行った。X 線吸収スペクトル測定の方法としては、試料前後に設置した電離箱によって放射光の透過量の変化を測定し X 線吸収量を直接測定する透過法と、X 線を吸収し K 殻電子が励起した Cu からの蛍光を測定することで X 線吸収量を間接的に測定する蛍光法の 2 種類を用いた。参照試料は透過法で、熱蛍光体試料については Cu 濃度が低いため蛍光法で測定を行った。測定試料は錠剤成型器で押し固め、透過法においては放射光軸に垂直に、蛍光法においては 45 度に配

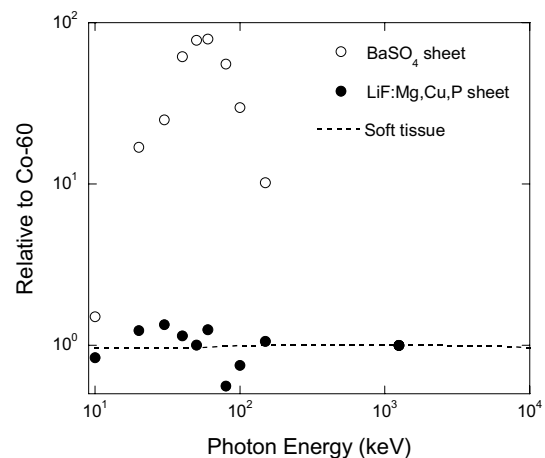


図 1 各物質のエネルギー応答特性

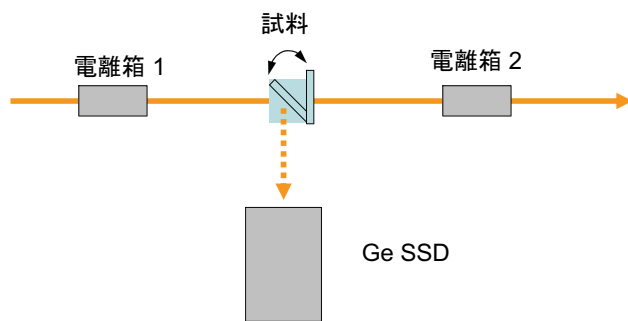


図2 XAFS 実験体系概観図

置した。Cu の K 吸収端は 8.984keV であるため、放射光のエネルギーを 8.65keV から 10keV 程度まで変化させ測定を行った。測定試料とする熱蛍光体 LiF:Mg,Cu,P は Cu 添加量を変化させたものを用意した。通常熱蛍光体の製作においては CuF<sub>2</sub> を湿式で添加しているが、今回の実験の試料としては LiF に対して CuF<sub>2</sub> を重量比で 400、1000、5000ppm 添加したものを用意した。このうち単位照射線量当たりの蛍光量が最も高かったのは Cu を 400ppm 添加したもので、この蛍光量を 100%とすると、1000ppm 及び

5000ppm の試料の蛍光量は 63.8%及び 39.2%であった。また、各試料について 350 度で 3 時間加熱した試料も用意した。350°Cにおける 3 時間の加熱では、Cu を 400ppm 添加した試料においては蛍光量が 6%にまで減少することを確認している。Cu の価数を調べるための参照試料としては、0 価のものとして Cu フォイル、1 価として Cu<sub>2</sub>O、2 価として CuO 及び CuF<sub>2</sub> を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 参照試料

透過法で測定した参照試料の XANES スペクトルを図 3 に示す。縦軸は吸収係数、横軸は放射光のエネルギーを表す。各スペクトルは、上へ行くほど高価数のものである。

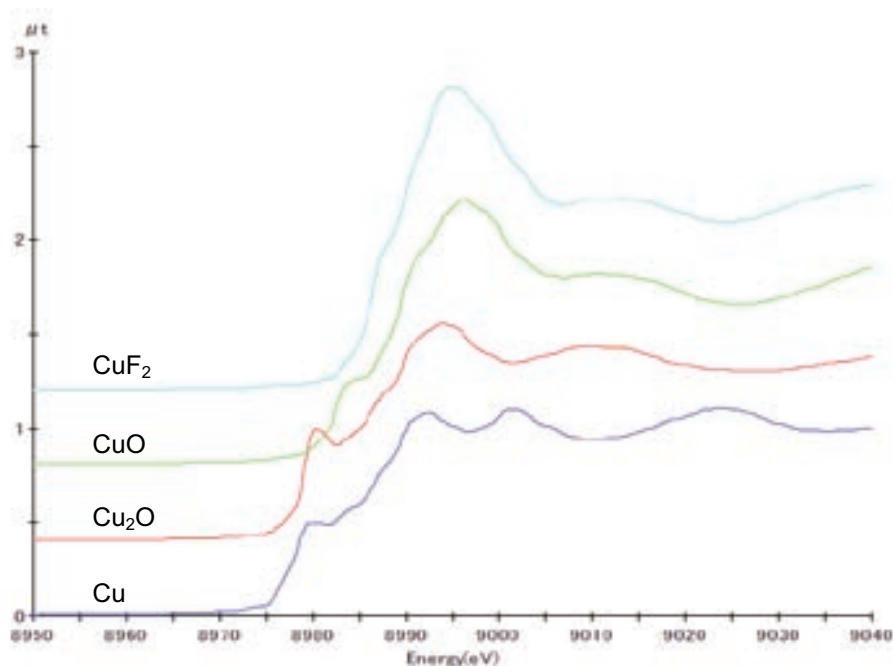


図3 参照試料の XANES スペクトル  
(上から CuF<sub>2</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu foil)

Cu の価数が高くなるほど XANES スペクトルの吸収端の立ち上がりが高エネルギー側にシフトした。したがってこの試料で比較した場合、Cu の価数が高い方が電子の束縛エネルギーが高く安定ということがわかる。

#### 加熱前試料

蛍光効率が最も高かった Cu が 400ppm 添加された熱蛍光体の XANES スペクトルを、参照試料  $\text{Cu}_2\text{O}$  及び  $\text{CuO}$  と比較して図 4 に示す。熱蛍光体における Cu の吸収端の立ち上がりは  $\text{CuO}$  及び  $\text{Cu}_2\text{O}$  の中間にあることが確認された。図 3 の参照試料においても確認したように、吸収端の立ち上がりは一般に価数が高いほど高くなるため、 $\text{LiF}$  結晶中での Cu は 1 価と 2 価の中間状態と理解される。

熱蛍光体を製作する際には Cu は  $\text{CuF}_2$  として混合しているが、熱蛍光体試料のスペクトルは  $\text{CuF}_2$  のものとも異なり、またその他の参照試料のものとも形状が異なった。従って Cu は独立した結晶系ではなく  $\text{LiF}$  結晶内に Li と置換して存在すると推測される。 $\text{Li}^+$  のイオン半径が  $0.078\text{nm}$  であり、 $\text{Cu}^+$  及び  $\text{Cu}^{2+}$  のイオン半径が  $0.096$  及び  $0.087\text{nm}$  であること、また熱蛍光体の製作方法を考慮すると、 $\text{Li}^+$  との置換は  $\text{Cu}^{2+}$  で行われていると考えられる。

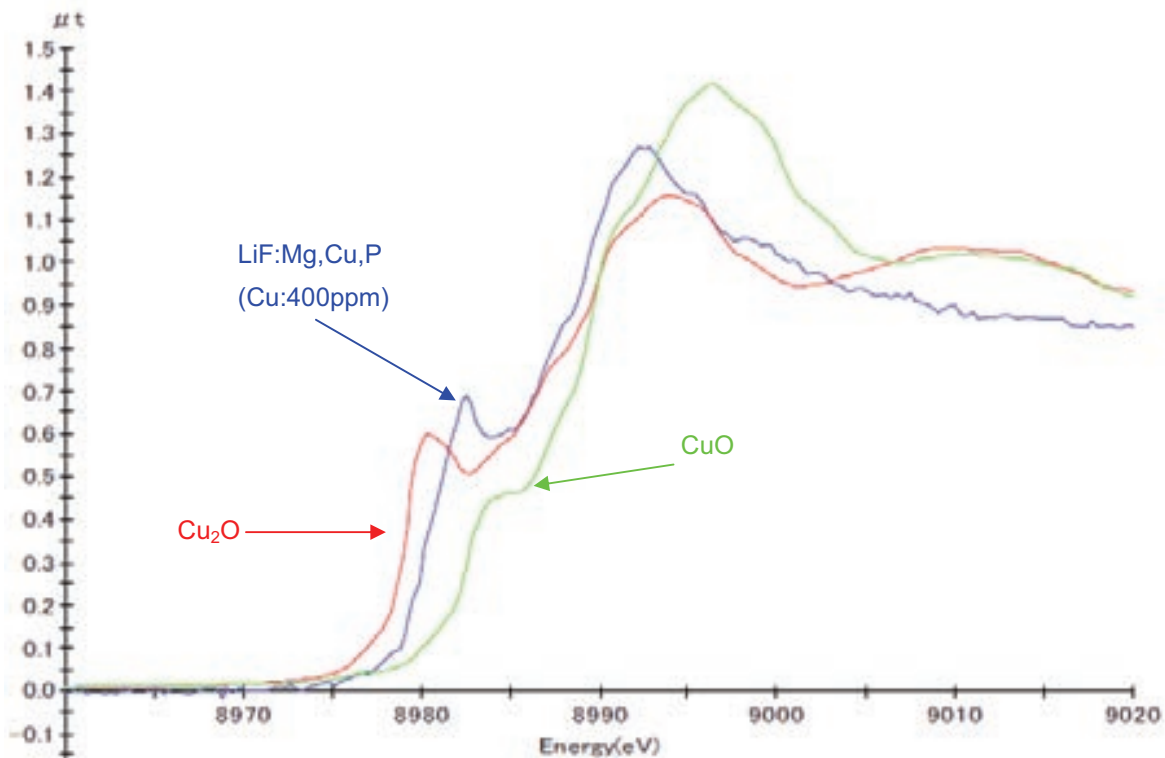


図 4  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ (Cu:400ppm)、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の XANES スペクトル

次に Cu 添加量を 400、1000、5000ppm とした熱蛍光体試料の XANES スペクトルを図 5 に示す。

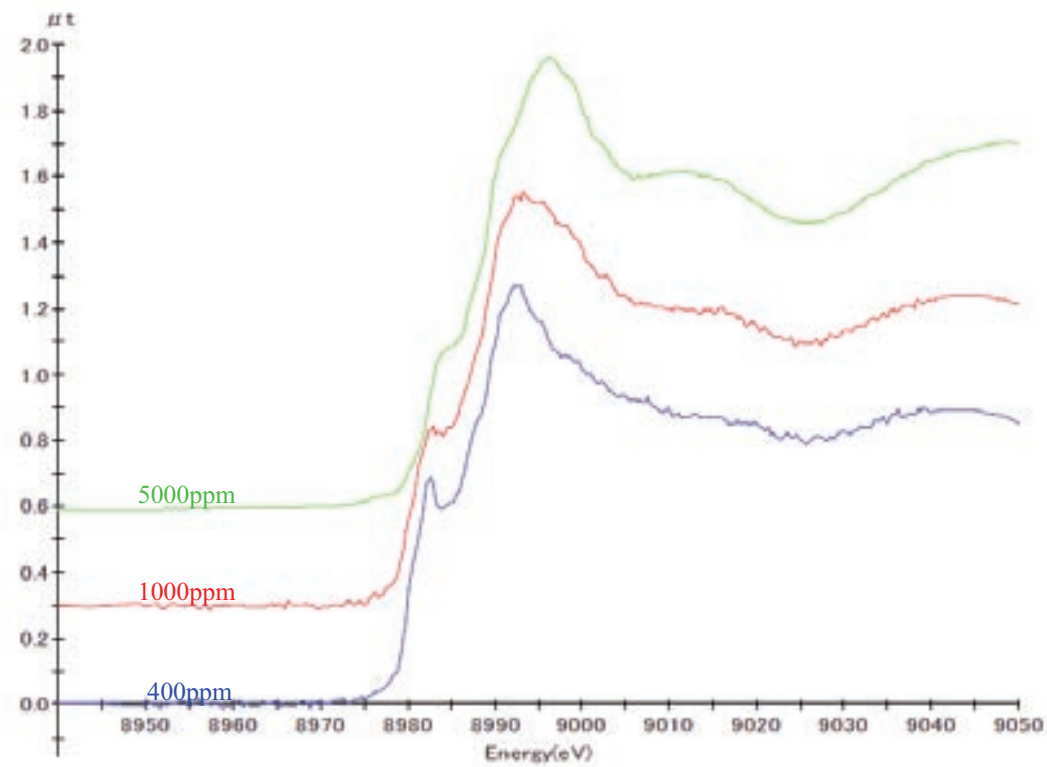


図 5 熱蛍光体試料の XANES スペクトル

下から順に、LiF:Mg,Cu,P (Cu;400ppm), LiF:Mg,Cu,P (Cu;1000ppm), LiF:Mg,Cu,P (Cu;400ppm), 熱蛍光体中の XANES スペクトルは、Cu 添加量が増えるにしたがって吸収端およびピークが高エネルギー側にシフトする。

400ppm から 5000ppm と試料中の Cu 添加量が増えるにしたがって、X 線吸収端及びピークが高エネルギー側にシフトし、CuO の XANES スペクトルに近づいていることが確認された。この原因としては、Cu 添加量により状態が変化するというよりも、熱蛍光体試料中の Cu の状態が複数種類存在しその割合が変化していると考えた方が良さそうである。そこで、1000ppm 及び 5000ppmCu 添加の熱蛍光体試料を、400ppm 及び CuO のスペクトルでフィッティングしたところ、図 6 のように再現することが可能であった。

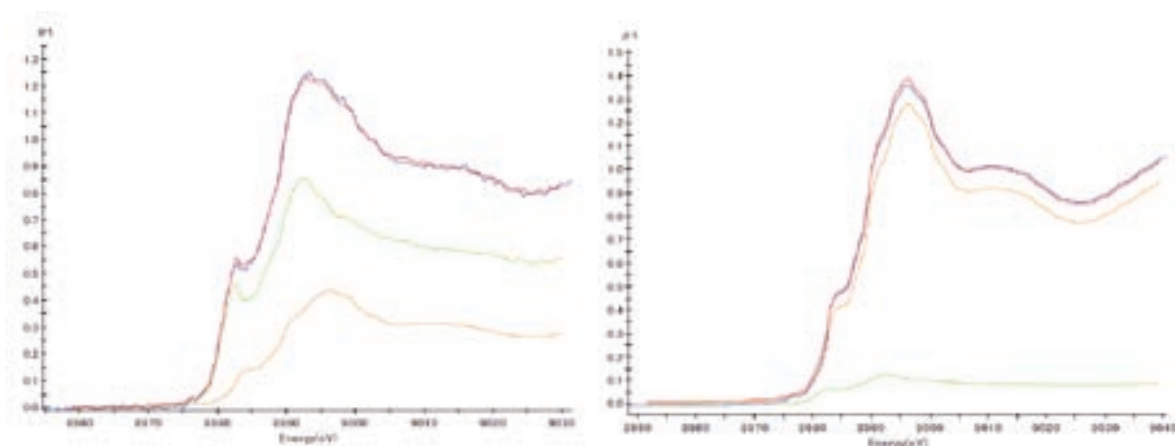


図6 Cu1000ppm添加(左)と5000ppm(右)の熱蛍光体LiF:Mg,Cu,PのXANESスペクトル(青色)のCuO(オレンジ)とCu添加量400ppmの熱蛍光体(緑)のスペクトルによるフィッティング(赤色)

1000ppm試料は400ppm成分が68.6%、CuO成分が31.4%であったのに対し、Cuを5000ppm添加した熱蛍光体試料のXANESスペクトルは400ppm成分が9.6%、CuO成分が90.4%と、熱蛍光体特有成分よりもCuO成分が多くなっていることが分かった。以上のことからCuの添加量を増やし余剰が発生すると、LiF結晶内においてLiと置換した状態ではなくCuOとして存在するCuの割合が多くなっていると理解できる。

前に述べたように、単位線量照射当たりの熱蛍光強度として蛍光効率を求めると、Cu添加量400ppmの試料が最も高く、Cu添加量が400ppmの熱蛍光体試料の熱蛍光強度を100%とすると、1000ppmおよび5000ppmの熱蛍光体試料の蛍光効率はそれぞれ63.8%および39.2%であり、Cu添加量を多くするほど減少する傾向にあった。これらの結果から、Cuの余剰が生じた場合には、LiF結晶粒界や表面にCuOが存在してしまうため、LiFでのX線吸収が減少し熱蛍光現象が阻害されるのではないかと考えられる。熱蛍光体製作過程では湿式で添加物を混合し焼結してその後希塩酸で洗浄するため余剰成分はほぼ洗い流されると考えられていたが、CuOの存在箇所及び状態については今後調べていきたい。

#### 加熱後試料

最後に、Cu添加量400ppm及び5000ppmの熱蛍光体LiF:Mg,Cu,Pにおける加熱前後のXANESスペクトルを図7に示す。

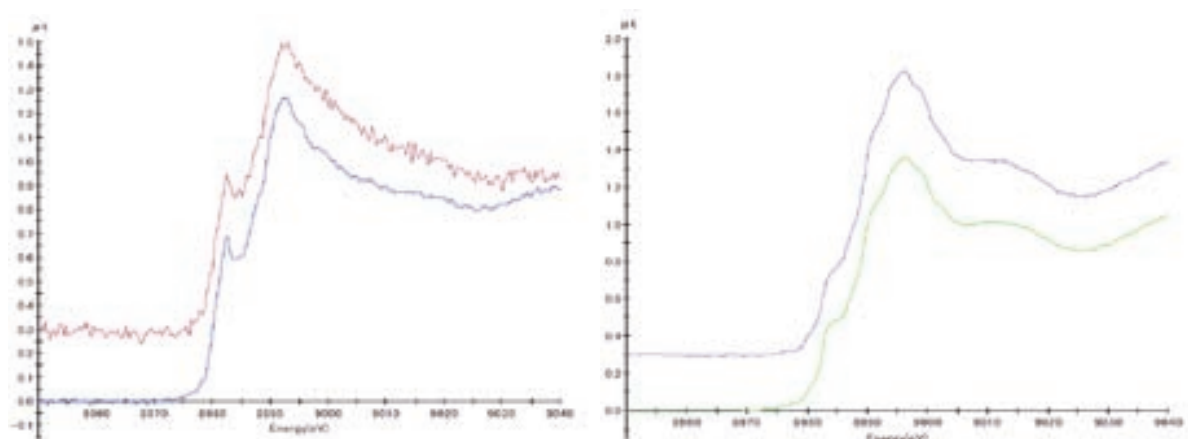


図7 Cu添加量が400ppm(左)及び5000ppm(右)の熱蛍光体試料のXANESスペクトル。いずれも上側が加熱後、下側が加熱前のXANESスペクトルであるが、構造はほとんど同じである。

熱蛍光体 LiF:Mg,Cu,P は 350°C で 3 時間過熱すると、加熱前(100%)に比べて蛍光効率が 6% と大幅に減少することを確かめている。図 7 には一部ノイズの大きな測定もあるが、加熱の前後では熱蛍光体試料において、Cu の XANES スペクトルにはほとんど差が見られない。したがって今回の実験からは、熱蛍光体 LiF:Mg,Cu,P における熱劣化に関して Cu はほぼ無関係であり、Cu 以外の添加元素である Mg もしくは P が関係していると結論付けられると考える。

#### 4. まとめ

熱蛍光体 LiF:Mg,Cu,P に添加した Cu の XANES スペクトルを他の Cu 化合物とのスペクトルと比較することによって、その存在状態をある程度推定することができた。また、熱蛍光体の熱劣化には、Cu は関与していないだろうという結論を得た。我々は以前実施した熱蛍光体試料の X 線回折分析において、熱劣化した熱蛍光体から通常のものからは検出されなかった MgF<sub>2</sub> 結晶が観察されたことから、発光中心である Mg が MgF<sub>2</sub> として析出することが熱劣化の原因であると予測していたが、今回の結果はこの予測を支持するものであった。また、今回は 3 種類の Cu 添加量の試料を用いて蛍光効率と XANES スペクトルの関係を調べ、余剰 Cu が CuO となることと蛍光効率が下がることとの関連性を見出したが、今後は他の添加物質についても最適な添加配分を確かめていきたい。

#### 謝辞

今回の BL19B2 における実験に際しては、高輝度光科学研究センターの本間徹生氏にご指導いただいた。また、実験は高橋千織氏、小笹尚登氏、成山展昭氏と共同で行った。この場を借りて、感謝申し上げます。