

X線照射後の Eu および Sm 添加 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 焼結体の熱蛍光特性

小宮基^A, 川本弘樹^A, 藤本裕^A, 越水正典^A, 浅井圭介^A
東北大学大学院工学研究科応用化学専攻^A

Thermoluminescence properties of Eu-doped and Sm-doped $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ceramics

H. Komiya^A, H. Kawamoto^A, Y. Fujimoto^A, M. Koshimizu^A, and K. Asai^A
Department of Applied Chemistry, Tohoku University^A

The thermoluminescence (TL) mechanisms of rare-earth-doped $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ceramics, which are applicable for neutron measurements, were analyzed. In this study, we focused on Eu and Sm, which can exist as divalent and trivalent ions and function as luminescence and capture centers. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ceramics doped with these ions were prepared, and their TL spectra, TL glow curves, and ESR spectra after X-ray irradiation were obtained. The emission bands of Eu^{3+} and Sm^{3+} were observed in the TL spectra. The results indicate that the luminescence centers in these materials are derived from these trivalent rare earth ions. In the TL glow curves, glow peaks were observed at similar temperatures regardless of the concentration and type of rare earth ion dopants. In the ESR spectra, the number of hyperfine splittings and the g-values of each splitting were consistent, regardless of the type and concentration of rare earth ions. ESR spectra were also recorded for ^{10}B - and ^{11}B -enriched samples doped with Eu or Sm, which showed seven and four hyperfine splittings, respectively, and the corresponding nuclear spins were 3 and 3/2, respectively. These results indicate that the capture centers were derived from sites around boron in the host material.

1. はじめに

近年, ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) や中性子イメージングなど, 中性子の利用技術の発展が顕著である. 斯様な状況を踏まえ, 我々は, 中性子線量計測に応用可能な熱蛍光線量計 (TLD) 素子の開発を目指し, ^{10}B および ^{11}B 濃縮原料を用いた希土類添加 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 焼結体の熱蛍光 (TL) 特性を探究してきた[1, 2]. TLとは, 放射線照射後の蛍光体を加熱することにより発光を生じる現象のことである. 本材料系は, BNCT で使用される中性子フルエンス ($\geq 10^{12}$ neutrons/cm² [3]) に対して十分な感度を有しており, 中性子線量測定への高い応用可能性を有していることが分かった. 今回我々は, 本材料系における TL の機構を解明すべく, 希土類として新たに Sm および Eu に着目し

た. 両種のイオンには, 2価および3価の状態が存在する. 故に, 母材中に添加された両化学種は, 発光中心としてだけでなく, 電子・正孔の捕獲中心として機能する可能性を持つ. 本研究では, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 焼結体に希土類として Sm および Eu を添加した試料を製出した. これらについて, X線照射後の TL グローカーブ, TL スペクトル, および電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルを測定し, 発光中心および捕獲中心の同定を行った.

2. 実験方法

試料は, 固相合成法により作製した. H_3BO_3 , CaCO_3 , および希土類酸化物 (Eu_2O_3 または Sm_2O_3) の粉末を出発原料として用いた. これらを化学量論比で混合し, 850°Cで8時間煅焼した. その後,

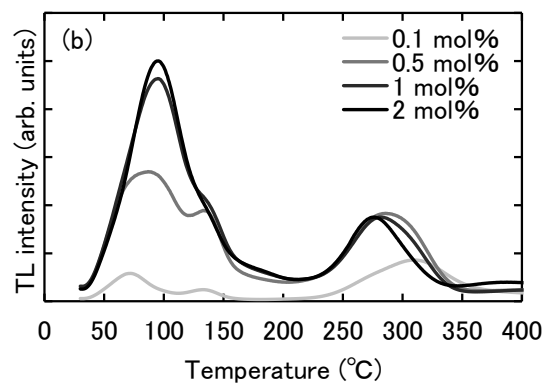
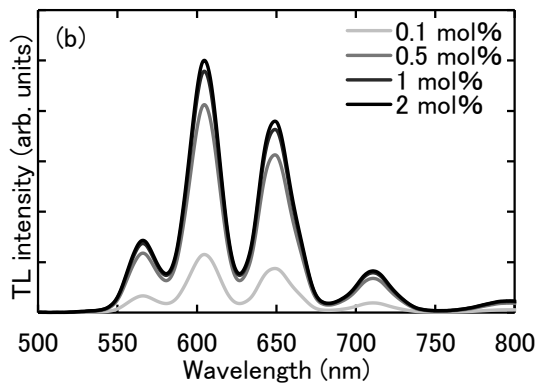
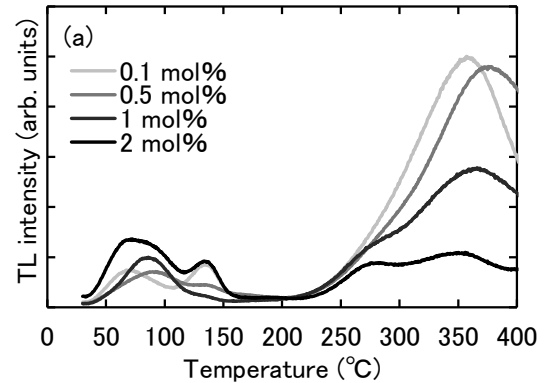
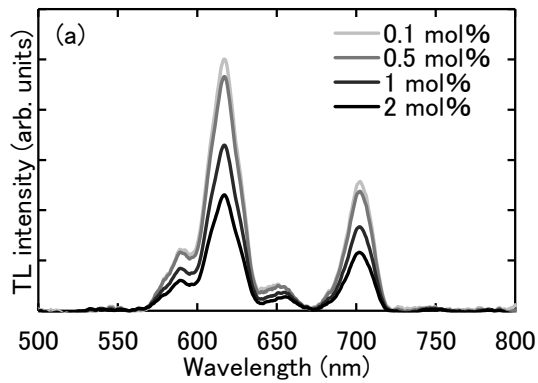


図1 (a) 非濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ および (b) 非濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ における, X線 (1 kGy) 照射後の TL スペクトル.

図2 (a) 非濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ および (b) 非濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ における, X線 (1 Gy) 照射後の TL グローカーブ.

粉碎して均質化し, 直径 13 mm のタブレット型に成型した. これを 850°C で 6 時間焼成して, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ および $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ (各 0.1, 0.5, 1.0, および 2.0 mol%) を得た (以後, 非濃縮試料とする). これらについて, X線照射後の TL グローカーブ, TL スペクトル, および ESR スペクトル測定を行った. その後, ^{10}B 濃縮 H_3BO_3 または ^{11}B 濃縮 H_3BO_3 を用いて, 同様の手順で $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ および $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ (各 1 mol%) の ^{10}B 濃縮試料および ^{11}B 濃縮試料を作製した. これらについて, ESR スペクトル測定を行った.

X線照射には, $\text{Cu-K}\alpha$ 線を線源とする X線発生装置 (Rigaku, RINT 2200) を用いた. TL グローカーブ測定では, $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ の昇温速度で 30°C から 400°C まで加熱した. 温度制御にはプログラムヒーター (SCR-SHQA, Sakaguchi) を用いた. TL 強度測定にはフォトンカウンティングヘッ

ド (H11890, Hamamatsu) を用いた. また, 試料や設置用の加熱プレートからの熱放射を遮蔽するため, 長波長カットフィルターを用いた. TL スペクトル測定では, TL グローカーブ測定と同様の昇温速度, 温度範囲で試料を加熱し, 分光器 (QE pro, Ocean Optics) を用いて TL 強度を得た. ESR スペクトル (25°C) の測定には, JES-X330 (JEOL) を用いた. なお, 全測定を, X線照射直後に行った.

3. 実験結果と考察

図1 に, 非濃縮試料における X線 (1 kGy) 照射後の TL スペクトルを示す. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ では, いずれの濃度においても 590, 615, 650, および 700 nm 付近に

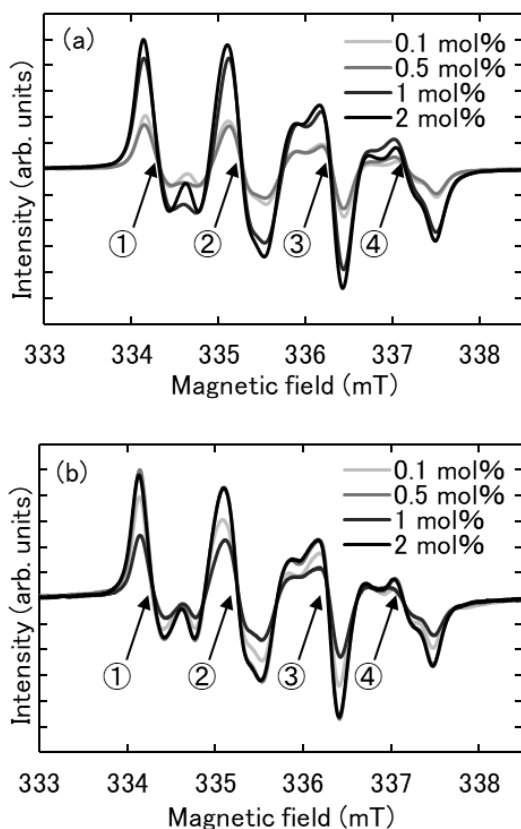


図3 (a) 非濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ および (b) 非濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ における, X線 (1 kGy) 照射後の ESR スペクトル.

ピークが見られた. これらの発光は, それぞれ Eu^{3+} の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, および $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移に帰属される[4]. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ では, いずれの濃度においても 570, 605, 650, および 710 nm 付近にピークが見られた. これらの発光は, それぞれ Sm^{3+} の $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, および $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 遷移に帰属される[5]. これらの結果から, Eu または Sm 添加 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ の発光中心は 3 価の希土類イオンに由来することが示される.

図2に, 非濃縮試料におけるX線 (1 Gy) 照射後の TL グローブカーブを示す. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ では, 70, 90, 140, 270, および 370°C 付近にピークが, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ では, 70, 90, 140, 270, および 310°C 付近にピークが, それぞれ見られた. 70, 90, 140, および 270°C のピーク温度については, 希土類の濃度や種類によらず一致していた. TL において, 捕獲電子の再

表1 ESR スペクトル (図3) における超微細分裂とその g 値.

分裂	g 値	
	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$
①	2.0179	2.0179
②	2.0120	2.0120
③	2.0059	2.0059
④	2.0008	2.0009

励起に必要な活性化エネルギーは, 蛍光体加熱時の熱エネルギーにより与えられる. そのため, TL グローブカーブにおけるピーク温度は, 電子が捕獲されていた捕獲準位の深さに対応する. したがって, 図1の結果より, 希土類の種類や濃度によらず同程度の深さを持った捕獲準位が存在すると考えられ, それらの捕獲準位は母材に由来することが示唆される.

図3に, 非濃縮試料におけるX線 (1 kGy) 照射後の ESR スペクトルを示す. いずれのスペクトルにおいても, ①から④の4本の超微細分裂が見られた. これらの各分裂における g 値を表1に示す. いずれの分裂の g 値も, 希土類の種類によらず一致していた. したがって, これらの超微細分裂は, 母材の構成元素に由来するものと考えられる. 超微細構造は不対電子のスピンと核スピンの相互作用により生じており, その本数は, 原子核の核スピン I に対して $2I + 1$ 本となる. したがって, 4本の超微細分裂の本数に対応する核スピンは $I = 3/2$ であり, 本材料の構成元素でこれに該当する原子核は ^{11}B である. 以上より, 非濃縮試料における捕獲中心は, ^{11}B 周辺のサイトに由来するものと推察される.

ホウ素同位体による ESR スペクトルの違いを調べるため, ^{10}B 濃縮試料および ^{11}B 濃縮試料を作製し, その ESR スペクトルを測定した. 図4に, 非濃縮, ^{10}B 濃縮試料, および ^{11}B 濃縮試料におけるX線 (1 kGy) 照射後の ESR スペクトルを示す. ^{11}B 濃縮試料においては, 非濃縮試料と同様の4本の超微細構造が見られ

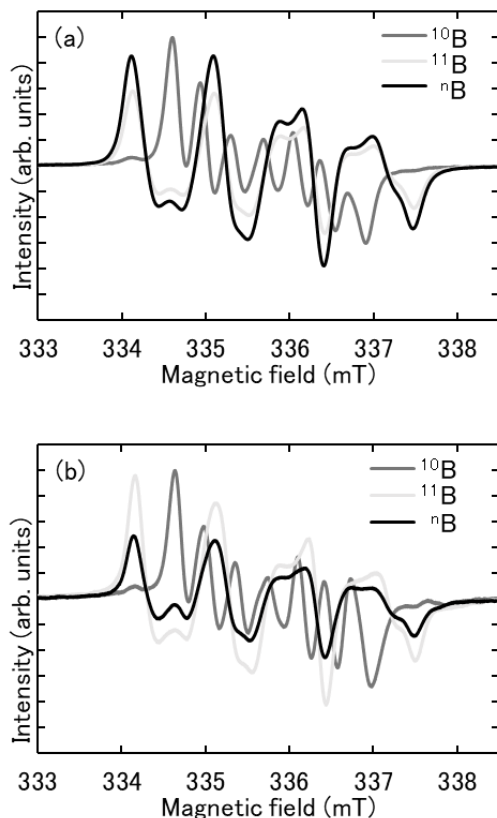


図 4 (a)非濃縮, ^{10}B 濃縮および ^{11}B 濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ および (b) 非濃縮, ^{10}B 濃縮および ^{11}B 濃縮 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Sm}$ における, X 線 (1 kGy) 照射後の ESR スペクトル.

た. 一方, ^{10}B 濃縮試料においては, 7 本の超微細分裂が見られた. 7 本の超微細分裂に対応する核スピンは $I = 3$ であり, 本材料の構成元素でこれに該当する原子核は ^{10}B である. また, ^{10}B 濃縮試料における ESR スペクトルと, 非濃縮試料または ^{11}B 濃縮試料における ESR スペクトルには, 相互にピーク磁場が一致する部分が見られる. よって, これらの試料における ESR スペクトルは, ^{10}B の超微細分裂と ^{11}B の超微細分裂の重ね合わせであることが示唆される. 非濃縮試料において ^{11}B の超微細分裂がより顕著に見られたのは, ホウ素の天然存在比 (^{10}B が約 20%, ^{11}B が約 80%) に起因するものと考えられる. 以上の結果より, 本材料の捕

獲中心は, 母材のホウ素周辺のサイトに由来することが示される.

4. まとめ

Eu または Sm 添加 $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ において, 発光中心は Eu^{3+} および Sm^{3+} といった 3 価の希土類イオンに, 捕獲中心は母材のホウ素周辺のサイトに, それぞれ由来することが示された.

参考文献

- [1] H. Komiya, I. Kawamura, H. Kawamoto, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, H. Kimura, G. Okada, Y. Koba, T. Yanagida, G. Wakabayashi, K. Asai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60** 092008 (2021).
- [2] H. Komiya, I. Kawamura, H. Kawamoto, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, H. Kimura, G. Okada, Y. Koba, T. Yanagida, G. Wakabayashi, K. Asai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press (DOI: <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac305c>).
- [3] H. Kumada, *RADIOISOTOPES*, **64** 37–46 (2015).
- [4] L. Yang, Y. Wan, Y. Li, Y. Pu, Y. Huang, C. Chen, H.J. Seo, *J. Nanopart. Res.*, **18** 94–102 (2016).
- [5] I.I. Kindrat, B.V. Padlyak, R. Lisiecki, *Opt. Mater.*, **49** 241–248 (2015).