

# 銀活性リン酸塩ガラスを用いた積算型蛍光ガラス線量計 のラジオフォトルミネッセンス

金沢工業大学, 千代田テクノロ  
金沢工業大学  
金沢大学  
千代田テクノロ  
金沢工業大学

宮本 由香  
大野 建, 竹井 義法, 平澤 一樹  
黒堀 利夫  
山本 幸佳  
南戸 秀仁\*

Radiophotoluminescent (RPL) glass dosimeter is one of accumulation type solid state dosimeter, which is based on luminescent phenomenon of an  $\text{Ag}^+$  activated phosphate glass exposed to ionizing radiation. The RPL centers caused by exposure to ionizing radiation never disappear by the readout operation, and can be read out repeatedly. The goal of the study is to clarify the RPL emission mechanism for the performance gain of the glass dosimeter. In this study, we evaluate the excitation and emission properties of RPL in  $\text{Ag}^+$  activated phosphate glass and discuss the mechanism of RPL which is based on RPL excitation and emission properties and the optical absorption behavior.

**Keywords:** radiophotoluminescence, phosphate glass, accumulative-type dosimeter, ionizing radiation

## 1 緒言

放射線の計測器には、アクティブ型と個人被ばく線量計のような積算の線量を測定するパッシブ型に分

類される。後者の線量計としては、熱ルミネッセンス (Thermoluminescence) 現象を利用した TLD (Thermoluminescent Dosimeter) が古くから用いられてきたが、その後、光刺激ルミネッセンス (Optically Stimulated Luminescence: 略して OSL) 現象を利用したクイクセルバッジ<sup>1)</sup> やラジオフォトルミネッセンス (Radiophotoluminescence: 略して RPL) 現象を利用したガラス線量計<sup>2)</sup> が開発され、現在、原子力施設や病院の放射線科等で働く作業従事者の個人被ばく線量管理に広く用いられている。特に、発光中心として  $\text{Ag}$  を微量にドーブした (銀活性) リン酸塩ガラスの RPL 現象を利用した蛍光ガラス線量計は、微弱な放射線に対して高感度で、記憶された放射線の情報が安定してガラス内に記憶されるため、個人被ばく線量のモニタリングのみならず最近では環境の微弱放射線モニタリング等に広く用いられている。

ガラス線量計に関する研究の背景としては、銀活性リン酸塩ガラスの RPL とドーブした  $\text{Ag}$  およびガラス内の格子欠陥の関係について、横田らの報告<sup>3)</sup> が最初であり、彼らは、格子欠陥および  $\text{Ag}$  をはじめとする不純物の ESR 測定をベースに蛍光ガラスの RPL について議論を展開し、ドーブした  $\text{Ag}$  が RPL に関係することを報告している。一方、線量計への実用化に関しては、Shulmann<sup>4)</sup> や Piesch<sup>5)</sup> の報告がある。彼らの報告をもとに、蛍光ガラス線量計の RPL 読み出し法などが確立され、現在の実用化に至っている。しかし、RPL には発光寿命の異なる複数の成分が存在し、約 1 から 2  $\mu\text{s}$  の比較的寿命の長い成分のみの発光を検出するいわゆる時間分解計測の必要があることから、呼出し光源として  $\text{N}_2$  パルスレーザーを用いる必要があることおよび放射線照射により形成された発光中心の安定化のために RPL 読み出し前にプレヒートが必要で

Radiophotoluminescence in the Accumulative-type Solid State Dosimeter using  $\text{Ag}^+$ -activated Phosphate Glass  
Yuka MIYAMOTO (Kanazawa Institute of Technology, Chiyoda Technol Corporation), Masaru OHNO, Yoshinori TAKEI and Kazuki HIRASAWA (Kanazawa Institute of Technology), Toshio KUROBORI (Kanazawa University), Takayoshi YAMAMOTO (Chiyoda Technol Corporation), Hidehito NANTO\* (Kanazawa Institute of Technology),  
〒924-0838 白山市八束穂 3-1 金沢工業大学 高材センター,  
TEL: 076-274-9261, FAX: 076-274-9251,  
E-mail: hnanto@neptune.kanazawa-it.ac.jp

表 1 X 線および  $\alpha$  線照射した銀活性リン酸塩ガラスのブルー発光 (450 nm) およびイエロー発光 (560 nm) の発光寿命 .

Irradiated	Excitation [nm]	Emission [nm]	Lifetime [ns]	Quantum Efficiency [%]
X-ray	340	450	2.08	43
			6.57	57
		560	7.28	15
			2180	85
$\alpha$ -ray	340	450	4.8	75
		560	6.37	15
			2500	85

あることなど, いまだ解決すべき課題が残っており<sup>6)</sup>, 詳細な RPL 励起・発光特性メカニズムを解明することは, 上記の課題を解決する上でも重要となる. 本稿では, 銀活性リン酸塩ガラスの RPL 現象のメカニズムを中心に, RPL 現象における X 線や  $\alpha$  線等の放射線やフェムト秒レーザー光照射効果等の光学的特性についての実験およびこれらの実験の結果に基づいて検討した RPL のメカニズムについて報告をする.

## 2 銀活性リン酸塩ガラスの RPL 特性

試料には蛍光ガラス線量計 (GD-450) に用いられている銀活性リン酸塩ガラス (AGC テクノグラス社製) を使用した. また, このガラスには, 0.17 wt% ドープした銀が  $\text{Ag}^{1+}$  イオンの形で含まれている.

図 1 に X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスの RPL スペクトルおよびその励起スペクトルを示す. 図から, RPL 発光が約 460 nm (ブルー発光) および 560 nm (イエロー発光) の波長にピークをもつ 2 つの発光帯から成ることが分かる. 光学的特性の測定の詳細については参考文献を参照されたい<sup>6,7)</sup>. これまでの報告では, X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスからの RPL 発光は単一の発光帯であると考えられていたが, 発光帯を分離することで, ブルーとイエローの 2 つの発光帯が存在することを明らかにできた. 一方, RPL の励起帯は, 約 307 nm と 350 nm にピークをもつ 2 つの励起帯から成ることが分かる. 図 2 に異なる線量の X 線を照射した銀活性リン酸塩ガラスからの RPL 発光の様態を示す. RPL 発光強度が X 線吸収線量の増加とともに増えることを確認しており, この結果から  $\text{Ag}^{1+}$  をドープした銀活性リン酸塩ガラスの RPL が放射線量測定に利用できることが分かる.

また,  $\alpha$  線を照射した場合には, ブルー発光が顕著

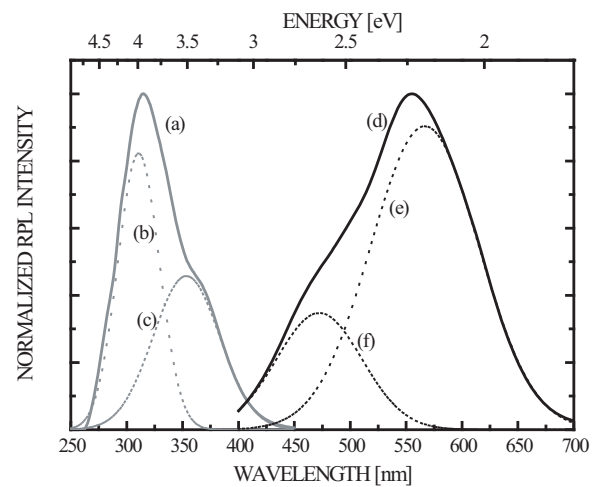


図 1 X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスの典型的な RPL スペクトルとその励起スペクトル (X 線照射は管電圧 30 kV, 管電流 20 mA で動作させた Cu ターゲットの X 線管を使用, スペクトルは HITACHI F-4500 蛍光分光光度計を用いて測定). (a): X 線照射後の銀活性リン酸塩ガラスの励起スペクトル. (b), (c): (a) のスペクトルを, ガウシアン分布をもとに成分分離した結果. (d) X 線照射後の銀活性リン酸塩ガラスの RPL スペクトル. (e), (f): (d) のスペクトルを, ガウシアン分布をもとに成分分離した結果.

になることも判明した (図 3 参照). これは LET 効果と思われるが, なぜ  $\alpha$  線照射によりブルー発光が顕著になるかを明らかにすることは今後の課題ではあるが, 少なくとも照射する放射線の LET の違いにより RPL スペクトルが異なることは, 今後, 蛍光ガラス線量計を用いた放射線種の判別に利用が可能であること

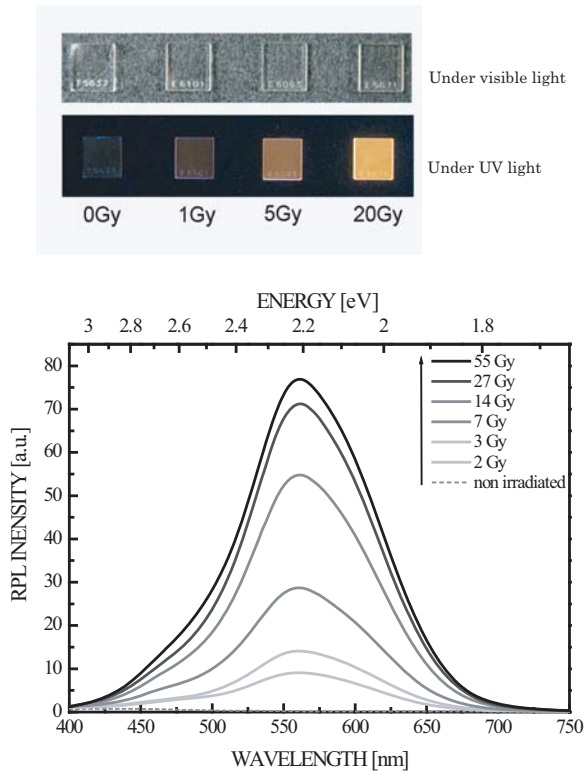


図2 異なる線量の X 線照射した銀活性リン酸塩ガラスからの RPL 発光の様子。発光の写真(上図)と放射線量に対する RPL スペクトルの変化(下図)。

を示唆するものである。

なお、ブルーおよびイエロー発光の寿命を観測した結果を表 1 に示す。表よりブルー発光の寿命はナノ秒と早く、一方イエロー発光の寿命は、マイクロ秒とブルーに比べて寿命が長いことが分かった。

これまで、銀活性リン酸塩ガラスの蛍光は、500 nm から 700 nm のブロードなスペクトルと考えられていたため、個人被ばく線量モニタリングの現場における RPL の測定には、約 337 nm の N<sub>2</sub> パルスレーザー光励起で生じる約 600 nm より長波長の発光を時間分解(マイクロ秒の成分のみをモニタリング)することで線量評価を行っている。また、RPL を読みだす前に、約 100°C でのプレヒートによる発光中心の安定化が行われている。これは、放射線照射後、RPL 強度が安定せず、時間とともに増加する現象(ビルドアップ効果<sup>8)</sup>)のためである。この現象を確認するため X 線照射後、放置時間に伴う RPL スペクトルの変化を図 4 に様子を示す。図から、X 線照射後の時間の経過とともに、RPL 強度、特に、560 nm にピークを持つイエロー発光

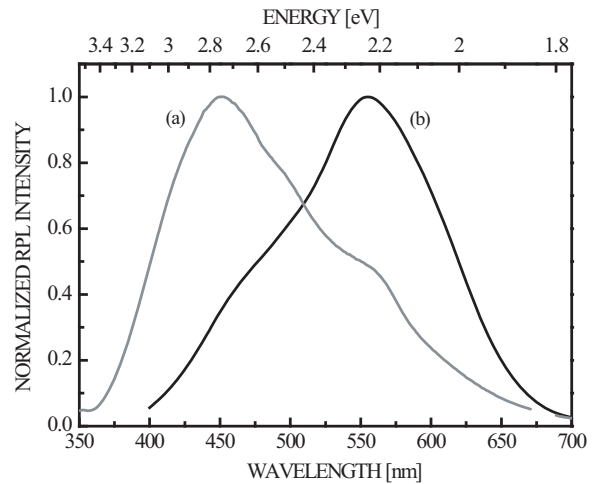


図3  $\alpha$  線照射および X 線照射して観測した RPL スペクトルの比較。(a)  $\alpha$  線照射後の RPL スペクトル、(b) X 線照射後の RPL スペクトル。

が増加しているのがわかる(ブルー発光は変化なし)。

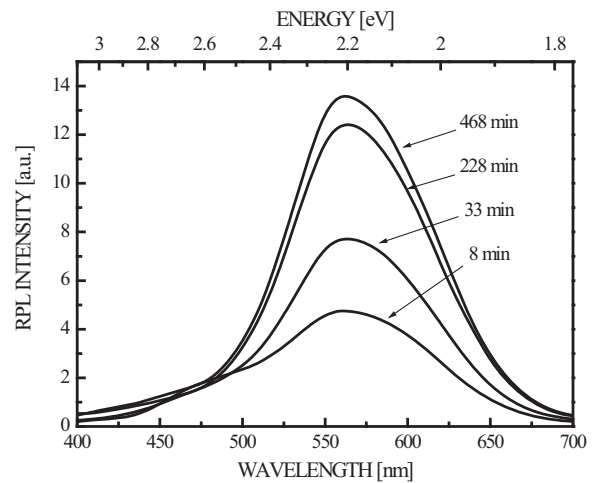


図4 X 線照射後の経過時間に対する RPL スペクトルの変化。

以上の結果を踏まえ、2つの RPL ピークの起源(発光メカニズム)を明らかにする目的で、X 線照射後の光吸収スペクトル、励起帯を変化させたときの RPL スペクトルおよびフェムト秒レーザー光照射による Ag<sup>1+</sup> の還元効果の結果を以下に示し、RPL のメカニズムについて議論する。

## 3 RPL メカニズム

図5にX線照射前に観測されるフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。銀活性リン酸塩ガラスには、銀が $\text{Ag}^{1+}$ の形でドーブされており、図で、約300 nmの波長に観測されているPLは、 $\text{Ag}^{1+}$ に起因するものと考えられる<sup>9)</sup>。一方、RPLに関しては、これまでに詳細なメカニズムについての報告はないが、放射線照射により生成された電子およびホールを $\text{Ag}^{1+}$ が捕えることにより生成されと思われる $\text{Ag}^0$ (電子を捕獲)、 $\text{Ag}^{2+}$ (ホールを捕獲)およびそれらとガラスの格子欠陥が会合した複合中心が関与していることが予想できる。

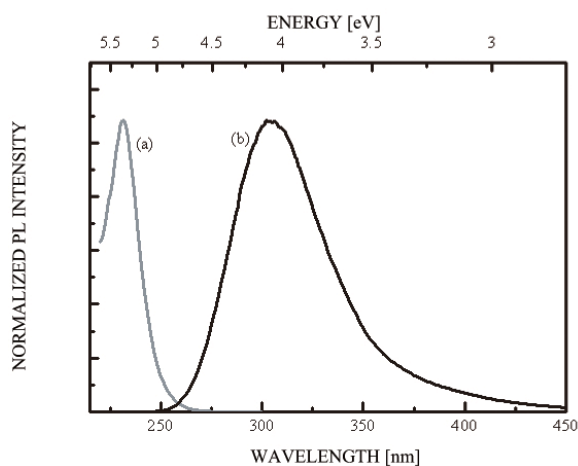


図5 X線照射していないガラスの典型的なPLスペクトルとその励起スペクトル。(a): 励起スペクトル(受光波長: 308 nm)。(b): フォトルミネッセンススペクトル(励起波長: 232 nm)。

図6に、X線照射した銀活性リン酸塩ガラスの光吸収スペクトル(a)および異なる励起波長で励起して測定したRPLスペクトルを示す。ここで(b)は308 nm光で励起して測定したRPLスペクトル、(c)および(d)はそれぞれ270 nmおよび345 nm光で励起して測定したRPLスペクトル、(e)はRPLの560 nmを受光したときの励起スペクトル、(f)はRPLの460 nmを受光したときの励起スペクトルである。図から、308 nm光で励起した際に観測されるRPLスペクトル(b)が主にイエロー発光成分であること、一方、270 nmと345 nm光で励起したRPLスペクトルにおいてはブルー発光が顕著であることから、308 nm付近に存在す

る吸収帯が560 nmにピークを持つイエローRPLに寄与すること、一方、270 nmおよび345 nm付近に存在する吸収帯が460 nmのブルーRPLに寄与することが期待できる。

下間らは、 $\text{Ag}^{1+}$ をドーブしたガラスにフェムト秒レーザー光を照射すると、 $\text{Ag}^{1+}$ が還元され、 $\text{Ag}^0$ が形成されることを報告している<sup>10)</sup>。そこで、著者らが分離した2つのRPL発光帯と、RPL発光中心の候補と考えられる $\text{Ag}^0$ と $\text{Ag}^{2+}$ との関係を調べるために、銀活性リン酸塩ガラスにフェムト秒レーザーを照射し、 $\text{Ag}^{1+}$ を還元し $\text{Ag}^0$ を形成させ、その蛍光スペクトルを測定した。フェムト秒レーザー光照射には、チタンサファイアレーザー(Coherent Co. Ltd)を用いた。照射条件は波長800 nm、周波数250 kHz、照射時間120 fs/1 pulse、出力750 mWで設定した。レーザー光の集光に使用した対物レンズは20倍である。フェムト秒レーザー光を100  $\mu\text{m}$ 間隔で照射した。図7はフェムト秒レーザー光照射後の銀活性リン酸塩ガラスを蛍光顕微鏡観察した写真像である。可視光の下で観察すると(左図)レーザー光の焦点の周囲にAgの析出物のようなものが確認できた。紫外線光の下では、レーザー光焦点の周囲が蛍光を呈した。この蛍光スペ

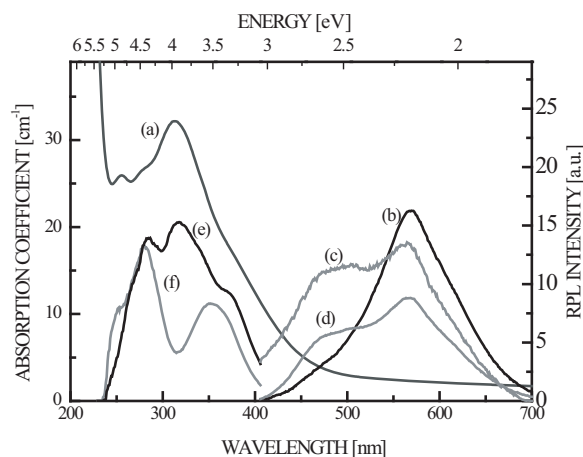


図6 X線照射した銀活性リン酸塩ガラスの光吸収スペクトル(a)および異なる励起波長で励起して測定したRPLスペクトル(bは308 nm光で励起して測定したRPLスペクトル、cおよびeは270 nm、345 nm光で励起して測定したRPLスペクトル)とその励起スペクトル(dは560 nmで検出したRPLに対する励起スペクトル、eは460 nmで検出したRPLに対する励起スペクトル)。



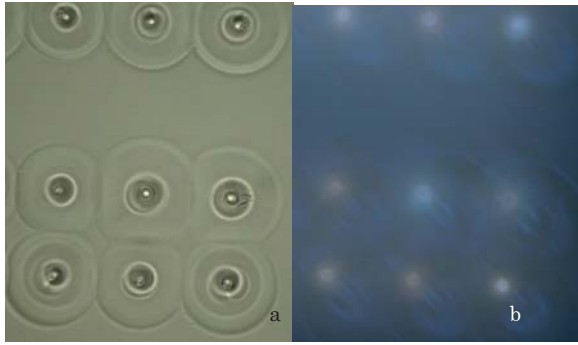


図7 フェムト秒レーザー光を照射した銀活性リン酸塩ガラスの顕微鏡像。(a): フェムト秒レーザー光照射後の蛍光顕微鏡像(可視光下)。(b): フェムト秒レーザー光照射後の蛍光顕微鏡像(紫外光下)。

クトルの測定結果を図8に示す。図から、フェムト秒レーザー光照射によりガラス中の  $Ag^{1+}$  イオンを  $Ag^0$  イオンに還元させた銀活性リン酸塩ガラスでは、波長約 425 nm にピークを持つブルー発光が顕著となることわかる。この結果は、波長 460 nm にピークを持つ RPL ブルー発光が  $Ag^0$  イオンに起因することを強く示唆するものである。

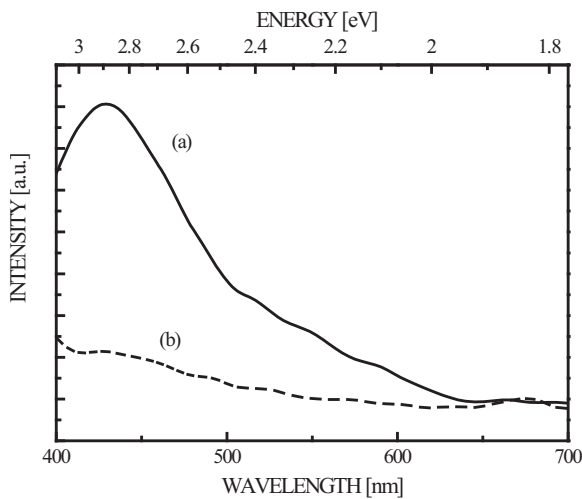


図8 フェムト秒レーザー光照射により  $Ag^{1+}$  が還元され  $Ag^0$  が析出した場所からの蛍光。(a): フェムト秒レーザー光照射後。(b): フェムト秒レーザー光照射前。

以上より、X線照射された銀活性リン酸塩ガラスにおいて観測される2つのRPLピーク(約460 nm およ

び 560 nm の波長にそれぞれピークを示すブルー発光とイエロー発光)は、それぞれ、ブルー発光が約 345 nm に吸収帯を持つ  $Ag^0$  に、またイエロー発光が約 308 nm に吸収帯を持つ  $Ag^{2+}$  にそれぞれ起因すると考えるのが妥当であると思われる。図9に、 $Ag^{1+}$  が放射線照射により生成された電子とホールを捕獲し、 $Ag^0$  および  $Ag^{2+}$  が生成される様子を示す。なお、イエロー発光のビルドアップ効果は、放射線により生成されたホールが、いったんガラスの格子欠陥である  $PO_4$  に捕獲され、その後時間の経過とともに  $Ag^+$  に移動し、最終的に  $Ag^{2+}$  が生成される ( $Ag^{1+} + hPO_4 \rightarrow Ag^{2+}$ )<sup>11)</sup> ため生じると考えれば説明がつく。

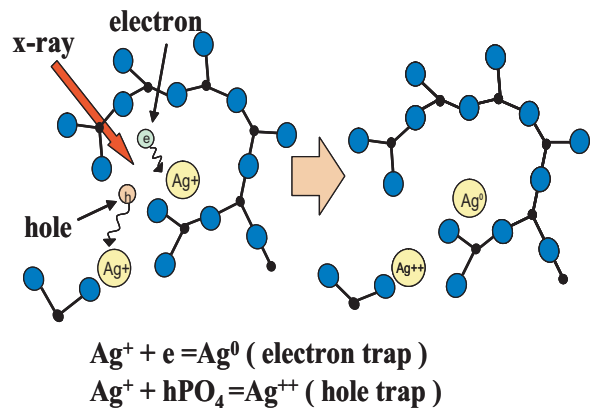


図9 X線照射により生成される  $Ag^0$  および  $Ag^{2+}$  の生成プロセス。放射線照射により生成された電子は  $Ag^{1+}$  に捕えられて  $Ag^0$  を形成する。一方、放射線照射により生成されたホールは、一旦、ガラスの格子欠陥である  $PO_3$  に捕獲され、その後、近傍にある  $Ag^{1+}$  に移動し、最終的には  $Ag^{2+}$  が形成される。

図10に、銀活性リン酸塩ガラスのRPLのメカニズムを説明するためのエネルギーバンド図を示す。このバンド図を使って、銀活性リン酸塩ガラスのRPLプロセスを説明すると以下ようになる。すなわち、X線を照射する前の銀活性リン酸塩ガラスは、約 232 nm の波長の光により励起すると、約 308 nm のフォトルミネッセンスを呈する。これはドーブされた  $Ag^{1+}$  に起因する発光と考えられる。X線照射により生成された電子・ホール対は、それぞれ  $Ag^{1+}$  に捕獲されて、電子を捕獲することで  $Ag^0$  を、また、ホール捕獲することで  $Ag^{2+}$  を生成する。それゆえ、 $Ag^0$  と  $Ag^{2+}$  が放射線の情報を記憶する発光中心として働く。このような状態のガラスに呼び出し光である紫外線を照射しガラ

スを励起することで、あらかじめ照射した放射線量に比例した RPL が観測される。なお、イエロー RPL 発光 (560 nm) は、 $\text{Ag}^{2+}$  に起因し、一方、ブルー RPL 発光は、 $\text{Ag}^0$  に起因すると考えることで、銀活性リン酸塩ガラスにおける RPL 発光が説明できると考えられる。

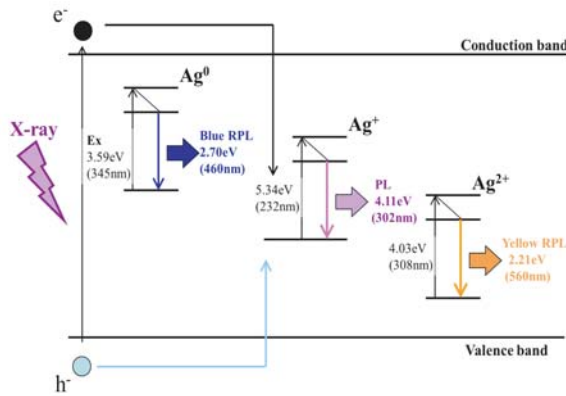


図 10 銀活性リン酸塩ガラスの RPL を説明するためのエネルギーバンド図。

#### 4 おわりに

以上、本稿では、現在、個人被ばく線量計として用いられている銀活性リン酸塩ガラスのラジオフォトルミネッセンスのメカニズム解明を目的に行った実験についてその結果を示すとともに、その結果をもとに提案した RPL メカニズムについて言及をした。ガラス線量計は、個人被ばく線量計としてだけでなく、最近では、環境放射線モニタリング分野への応用<sup>12,13</sup>も検討をされており、今後、益々、極微量の放射線モニタリング用の積分型線量計として重要となると考えられる。著者らは、昨年の東日本大地震に伴い発生した福島原発事故で発生した放射能汚染に対し、特に、原子炉周辺等の過酷な環境における放射線モニタリングや除染状況の把握のための放射線モニタリングおよび現場で作業に従事する技術者の被ばく管理業務等に利用が可能なコンパクトで簡易なガラス線量計を用いた線量評価システムの開発にも着手している。また、今後は、ガラス線量計を用いた放射線種判別についても検討をしていく所存である。

#### 5 謝辞

本研究を遂行するにあたり、特に、フェムト秒レーザー照射の実験にご協力を頂いた京都大学坂倉政明博士、三浦清貴教授および平尾一之教授に、また、 $\alpha$ 線照射にご協力いただいた東北大学柳田健之准教授、吉川彰教授に感謝の意を表します。また、本研究の一部は JST 研究成果展開事業重点開発領域「放射線計測領域」プログラムの研究助成を受けて行われたことを記し、ここに感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1) [http://www.nagase-landauer.co.jp/product/radiation\\_pers/index.html](http://www.nagase-landauer.co.jp/product/radiation_pers/index.html)
- 2) [http://www.c-technol.co.jp/detail\\_pages2/0361glass\\_1.html](http://www.c-technol.co.jp/detail_pages2/0361glass_1.html)
- 3) 横田良助, 応用物理, 38 (1969) 1077.
- 4) J. H. Shulmann, W. Shurcliff, R. J. Ginther and F. H. Attix, *Nucleonics*, 11 (1953) 52.
- 5) E. Piesch, B. Burgkhardt, *RADIOPROTECTION*, 29 (1994) 39.
- 6) 宮本由香, 木下和哉, 小山眞, 竹井義法, 南戸秀仁, 黒堀利夫, 坂倉政明, 下間晴彦, 三浦清貴, 平尾一之, *RADIOISOTOPES*, 58 (2009) 591.
- 7) Y. Miyamoto, T. Yamamoto, K. Kinoshita, S. Koyama, Y. Takei, H. Nanto, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura and K. Hirao, *Radiat. Meas.*, 45 (2010) 546.
- 8) 大森隆雄, 長田正省, *東芝レビュー*, 34 (1979) 161.
- 9) T. Kurobori, W. Zheng, Y. Miyamoto, H. Nanto and T. Yamamoto, *Opt. Mater.*, 32 (2010) 1231.
- 10) Y. Shimotsuma, K. Hirao, P. G. Kazansky, and J. Qiu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 4735.
- 11) 池上 徹, *放射線*, 17 (1991) 10.
- 12) S. Koyama, Y. Miyamoto, A. Fujiwara, H. Kobayashi, K. Aisawa, H. Komori, Y. Takei, H. Nanto, T. Kurobori, H. Kakimoto, M. Sasakura, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao and T. Yamamoto, *Sensors and Materials*, 22 (2010) 377.
- 13) H. Nanto, Y. Takei, and Y. Miyamoto, *Environmental Monitoring*, (2011) 121.