

Eu添加Li₂BaSiO₄におけるラジオフォトルミネッセンス特性

竹林文夫*, 岡田豪, 南戸秀仁 (金沢工大)

背景・目的

ラジオフォトルミネッセンス(RPL)

- 放射線の電離作用で**新たな発光中心が形成**
- 発光中心の形成量は照射線量に**比例**
- 個人被ばく線量計などの**放射線センサー**に応用
- RPLを示す材料の報告例は**極少数**
- 新規RPL材料**の探索が必要
- これまでに**Li₂CaSiO₄:Eu**, **Li₂SrSiO₄:Eu**において新たにRPL特性を発見
- 母体材料に**Ca, Sr**と同族元素である**Ba**を使用
- Li₂BaSiO₄:Eu**のRPL特性を評価

RPLを示す蛍光体材料



発光中心の形成による発光色の变化

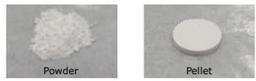
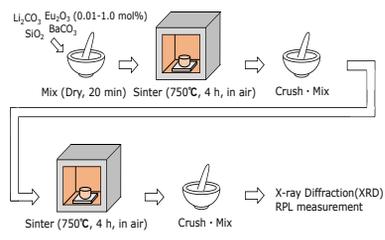


まとめ

- 固相反応法により**Eu添加Li₂BaSiO₄**を合成
- X線照射前**では**Eu³⁺**に由来する発光
- X線照射後**で**Eu²⁺**に由来する**新たな発光**を確認
- Eu添加Li₂BaSiO₄において**RPL特性**を確認
- X線**に対してRPL感度が最大となる**Eu濃度は0.1 mol%**
- Eu²⁺**の発光強度は照射線量に**比例して増加**
- 5.0-1000 mGy**において線量測定が可能
- 応答値は1分毎に20回測定することで約**16%減少**
- 熱処理によって**母体材料由来の発光**が出現
- 500°C**の熱処理によって**Eu²⁺**の発光は**消失**
- 一度熱処理をした後の試料で応答値は**再現性**を示す
- 500°C**の熱処理後でRPL感度は初期状態より約**30%低下**

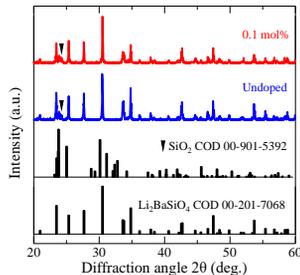
合成方法

Solid-state Reaction



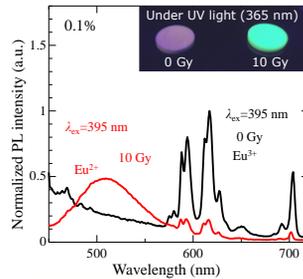
作成した試料の外観

X線回折(XRD)



- XRDによる**結晶相の同定**
- 測定ピークは**Li₂BaSiO₄**相と一致
- 目的物質の合成に成功**
- 24°付近にSiO₂**の異相を確認

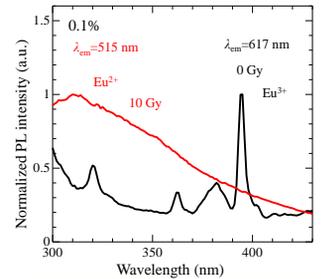
PLスペクトル



- X線照射前は**Eu³⁺**に由来する発光¹⁾
- X線照射後で**Eu²⁺**由来の発光²⁾
- RPL特性を確認!**
- 電子捕獲による**価数変化**に起因

1. M. Xie, et al., Phys. Status Solidi RRL, 6(9-10), 412-414 (2012)
2. X. Zhang, et al., Solid State Sci., 99, 106050 (2020)

PLEスペクトル

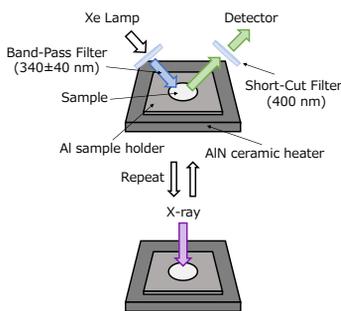


- Eu³⁺**は**f-f遷移**のシャープなピーク
- Eu²⁺**のPLEスペクトルは**300-400 nm**に幅広いピーク
- この波長範囲が**最適な励起帯**

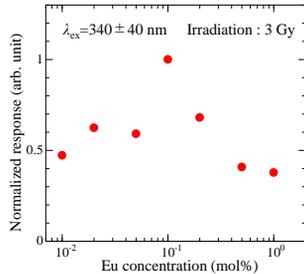
RPL特性評価方法

TSL/OSL/RPL自動統計計測装置 (TORAIMS)

Go Okada, et al., SENSOR. MATER., 33(6), 2117-2127 (2021)

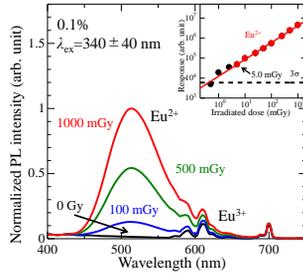


濃度依存性



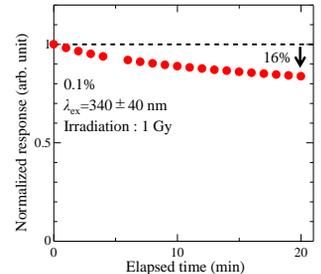
- 3 Gy**照射後の**応答値**を比較
- 応答値は**Eu²⁺**の発光強度の**増加量**
- Eu²⁺**の発光を放射線検出に利用
- 0.1 mol%**で**応答値は最大**

線量応答性



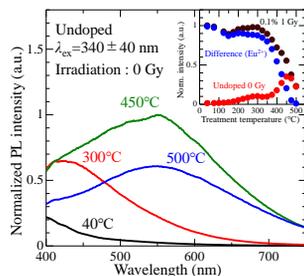
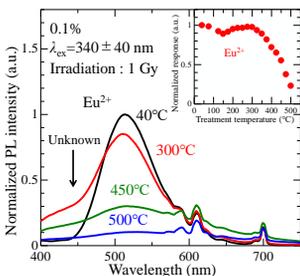
- 応答値は**照射線量**に**比例して増加**
- 線量計測に**利用可能**
- 5.0 mGy**から**線形性**を確認
- 5.0-1000 mGy**で測定可能

安定性



- PL強度**を1分毎に**20分間**測定
- 経過時間に対する**応答値**
- 形成された**Eu²⁺**の**安定性**を評価
- 応答値は**20分**で約**16%減少**

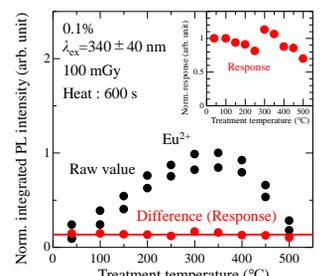
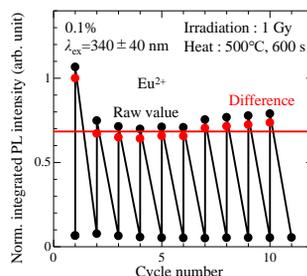
熱処理温度依存性



- 照射済試料を**40-500°C**で熱処理
- 熱処理で**Eu²⁺**の発光強度は**減少**
- 500°C**の熱処理で約**77%減少**
- 起源不明な発光の出現を確認

- 無添加試料(未照射)を熱処理
- 熱処理後に**新たなピーク**を確認
- 300, 450°C**で約**8, 18%増加**
- 500°C**で**Eu²⁺**の発光は**消失**

繰り返し再現性



- X線照射**と**熱処理**を交互に実施
- 1回**の熱処理で感度は約**30%低下**
- 感度は**2サイクル目以降**で再現性
- 再利用の可能性**が示唆

- 熱処理温度を変えて**繰り返し照射**
- 感度は**500°C**で約**30%減少**
- 300°C**の熱処理で**応答値の増加**
- 母体の**構造変化**に起因?