

輝尽性蛍光体における蓄積エネルギー散逸の過渡現象解析に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16174

氏名	木村 拓
生年月日	
本籍	秋田県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第265号
学位授与の日付	平成10年9月30日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	輝尽性蛍光体における蓄積エネルギー散逸の過渡現象解析に関する研究
論文審査委員	(主査) 稲部 勝幸 (副査) 黒堀 利夫, 安達 正明, 小村 照寿, 大橋信喜美

学位論文要旨

Abstract A relation between fading of the centers responsible for the photo-stimulated luminescence and afterglow of photostimulable phosphors have been studied experimentally and the results are analysed with a newly proposed recombination model. Papers involve the following results.

In order to confirm temperature dependence of the fading curves of the centers in a commercial imaging plate, thermoluminescence of photostimulable phosphor $\text{BaFBr}_{0.85}\text{I}_{0.15}:\text{Eu}^{2+}$ has been studied in the temperature range from 290 to 423 K. Emission spectrum of the thermoluminescence has a single band with a maximum around 400 nm which is attributed to Eu^{2+} ions. The glow peak is also found to be governed by the 2nd order reaction.

Decay curves and the temperature dependence of the afterglow intensity in several kinds of imaging plate composed of $\text{BaFBr}_{0.85}\text{I}_{0.15}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ are measured. Emission spectrum of the afterglow reveals a single band with a maximum around 400 nm. It is found that the afterglow intensity is usually increased with increasing temperature. The afterglow decay curve has been analysed using a recombination probability depending on temperature and the distance between electron and hole centers. It is shown that theoretical curves with three reasonable parameters are in good agreement with the experimental decay curves.

The F-band in optical absorption spectrum is also studied for $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ crystals in order to find out the role of the F centers in the decay process. Decay curves of both the afterglow and the F-band intensity are found to be analysable using the same recombination probability proposed above. It is shown that theoretical decay curves with three reasonable parameters are in good agreement with the experimental data of $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ as well as $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$. Surviving probability of the electron trap centers in these crystals is also obtained on the basis of the proposed recombination model and is shown to be comparable with the fading curves of several kinds of imaging plate.

イメージングプレート(IP)は、輝尽性蛍光体における輝尽発光(Photo-Stimulated Luminescence : PSL)を利用した2次元放射線画像センサーとして実用化されている。しかし使用上の問題点として、放射線照射により蓄積されたエネルギーが、時間の経過と共に非線形に減少する fading と呼ばれる現象がある。fading は輝尽性蛍光体において広く見られるものであるが、この機構はいまだ明らかにされていない。しかし散逸するエネルギーは何らかの形で外部に放出されていると考えられる。この放出エネルギー

の一部は熱蛍光(Thermoluminescence : TL)や afterglow(AG)である可能性がある。このことを検証するために本研究では、IP および BaFCl:Eu²⁺ と KCl:Eu²⁺結晶について以下の実験および実験データの解析を行い、輝尽性蛍光体におけるエネルギー散逸の過渡現象を説明できるモデルを得た。

(1) X線照射したイメージングプレート(IP)の熱蛍光(TL)

IP の fading は保管温度の影響が大きいことを考慮して、IP の温度上昇に伴うエネルギー散逸の一つである熱蛍光(TL)を調べ、その機構を検討した。

輝尽性蛍光体として BaFBr_{0.85}I_{0.15}:Eu²⁺が用いられている市販の IP, BAS-UR を試料とした。IP における TL の発光中心を特定するために発光スペクトルを測定した結果、PSL と同様に、400 nm 付近にピークを持つ単一のバンドを示した。この波長は Eu²⁺の(4f)⁹5d→(4f)⁷遷移に対応していることより、発光中心は Eu²⁺であると特定した。また室温で X 線を照射した IP の TL グロー曲線は、340 K 付近に第 1 のピークを持ち、このグローピークはその形状がピーク温度に対して対称的な形であること、また熱処理温度の上昇と共に高温側にシフトすることから、その再結合過程は 2nd order であることが分かった。

これらのことから TL の発光機構は、同数の電子および正孔捕獲中心が関係し、その発光過程は PSL と同様に電子が伝導帯を經由して正孔捕獲中心である Eu³⁺イオンと再結合すること、電子捕獲中心の熱励起がその過程を支配していることが明らかとなった。

(2) X線照射した IP の Afterglow(AG)特性

試料には市販の IP である、BAS-UR, BAS-SR, BAS-MP を用い、これらの AG 特性を調べ、その機構を検討した。BAS-SR および BAS-MP には、輝尽性蛍光体として共に BaFBr:Eu²⁺が用いられている。

IP における AG の発光中心を特定するために AG スペクトルを測定し、PSL および TL と同様に、400 nm 付近にピークを持つ単一のバンドであることから、TL における議論と同様に発光中心は Eu²⁺であることが分かった。またこの発光に対応する BaFBr:Eu²⁺における Eu²⁺の発光寿命は約 0.8 μs であり、AG の時定数 (10~20 s) と比べると極めて短いので、AG の発光機構は電子捕獲中心から時間的にランダムに解放された電子と、Eu³⁺正孔捕獲中心との再結合であることが明らかとなった。室温付近での AG 減衰曲線は、PSL および TL ピーク温度付近での TL 減衰曲線とは異なり、両対数プロットにおいて時間の経過と共に減衰が著しくなるという結果が得られた。しかし、TL ピーク温度に近づくにしたがって減衰曲線初期の勾配が大きくなり、また直線に近づくことが分かった。この結果は温度の上昇に伴って AG の発光機構が TL と同様な 2nd order に近づくことを示しており、TL ピーク温度付近での AG と TL の発光機構が類似していることが分かった。

室温付近での AG 減衰の特異性と高温での TL に類似した温度特性から、その発光過程では、電子と正孔捕獲中心との再結合の確率が、温度および、電子捕獲中心と正孔捕獲中心との距離に依存していると推測した。このような推測のもとに、AG 過程の定式化を試みた結果、図 1 に示すように AG 減衰特性の測定データとのフィッティング曲線とはよい一致を示した。また、フィッティングから得られたパラメーター(電子捕獲中心の初期濃度、距離のパラメーター、熱活性化エネルギー)を用いて、電子捕獲中心の生存確率を計算した結果、図 2 に示すように速い減衰成分と遅い減衰成分が現れ、IP の fading 特性と類似した減衰曲線が得られた。

以上の結果から、AG 減衰特性を調べることで、fading 特性を予測できる可能性が高いと考えられた。

(3) X線照射した BaFCl:Eu²⁺と KCl:Eu²⁺結晶における放射的再結合と AG 特性

(2)において AG 特性に適用した再結合モデルをさらに検証するために、輝尽性蛍光体である BaFCl:Eu²⁺結晶および、母体材料がより単純である KCl:Eu²⁺結晶について IP の場合と同様な実験を行い、さらに光吸収帯の測定による電子捕獲中心の消滅過程について調べた。

BaFCl:Eu²⁺および KCl:Eu²⁺の AG の発光中心を特定するために AG スペクトルを測定した結果、それぞれ 400 nm, 420 nm 付近にピークを持つ単一のバンドであることが分かった。このことから BaFCl:Eu²⁺の発光中心は Eu²⁺であること、また、KCl:Eu²⁺における発光中心は、孤立 Eu²⁺イオンと陽イオン空格子の複合体であることが明らかとなった。これらの発光に対応する発光寿命はそれぞれ、7.4 μs, 1.2 μs であり、また AG の時定数 (10~20 s) と比べて極めて短いので、両試料における AG の発

光機構は、電子捕獲中心から時間的にランダムに解放された電子と、正孔捕獲中心との再結合であることが明らかとなった。さらに、これらの試料における AG 減衰曲線は IP と類似した特性を示すことが分かった。この結果は、IP の AG 減衰曲線に適用した理論式を、これらの試料にも適用できる可能性があることを示している。そこで IP と同様にフィッティングを行った結果、AG 測定データと理論曲線とはよい一致を示した。

IP とは異なり BaFCl:Eu²⁺および KCl:Eu²⁺単結晶は、光吸収スペクトルの測定によって典型的な電子捕獲中心である F 中心の濃度の減衰特性を調べることが可能である。そこで F 中心の光吸収の実験を行い、その結果から BaFCl:Eu²⁺における F(Cl)バンド、KCl:Eu²⁺における F バンドは X 線照射終了から初期に急速に減衰し、次いで減衰が緩慢になることが分かった。また温度の上昇に伴って減衰が顕著になることが分かった。この結果は、電子と正孔捕獲中心との再結合の確率が、温度および、電子捕獲中心と正孔捕獲中心との距離に依存するというモデルを裏付けている。さらに、BaFCl:Eu²⁺の F(Cl)バンド、KCl:Eu²⁺の F バンドの減衰データと理論曲線とはよい一致を示したので、主な電子捕獲中心である F 中心の減衰特性についても、この式が適用できることが分かった。KCl:Eu²⁺における AG 減衰特性と F バンドの減衰特性とのフィッティングから得られたパラメーターは、ほぼ一致した。これらの結果から、AG 強度の減衰および F(Cl)バンド、F バンドの減衰は、同様な過渡現象、すなわち AG は主に F(Cl)中心および F 中心の電子の熱的な解放による電子と正孔捕獲中心との再結合に起因していると考えられた。

BaFCl 結晶における isochronal decay 曲線から F(Cl)バンドの熱的な減衰は 1st order で表されることが分かった。この場合の熱活性化エネルギーは、BaFCl:Eu²⁺における F(Cl)バンドの減衰特性のフィッティングから得られた熱活性化エネルギーと、ほぼ一致した。IP に用いられている輝尽性蛍光体、BaFBr:Eu²⁺は BaFCl:Eu²⁺と同様に F(F)が熱的に非常に安定であると言われている。したがって、IP における fading は、F(Br)中心の電子の熱的な解放による、電子と Eu³⁺正孔捕獲中心との再結合に起因していると考えられ、いずれも提案した再結合機構で説明することができた。

以上から、輝尽性蛍光体における室温での蓄積エネルギー散逸は、主に熱的に不安定な F 中心の熱励起による電子と正孔捕獲中心との再結合の確率が、温度および、F 中心と正孔捕獲中心との距離に依存するというモデルで説明できることが分かった。

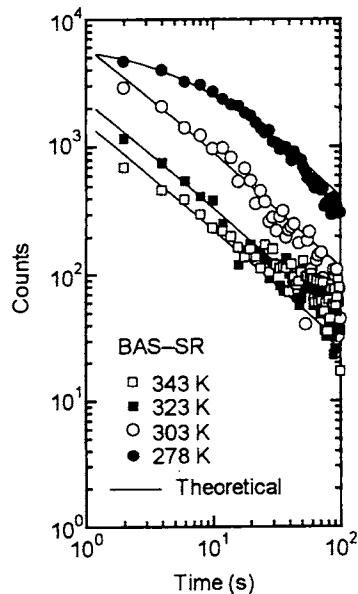


図 1. BAS-SR における Afterglow 減衰の温度依存性

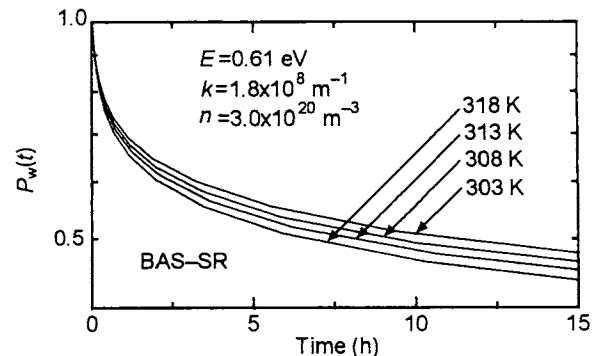


図 2. BAS-SR における F 中心の生存確率 $P_w(t)$ の減衰特性

学位論文審査結果の要旨

平成10年6月25日、予備審査会を開催し本論文の内容について検討を加え、さらに、8月10日の口頭発表会に引き続き開催した審査会において審査し、次のような結論を得た。

本論文では、2次元の放射線画像媒体である輝尽性蛍光体 BaFBr:Eu の熱蛍光、afterglow 減衰特性、これらに関連する光吸収帯の変化を系統的に調べ、放射線照射によって蛍光体中に蓄積されたエネルギーの散逸、特にその過渡的過程について新たな知見を得ると共に、結果の解析に新しい方法を提示し、その有用性について議論している。

最初に、現在実用されているイメージプレートの熱蛍光特性を調べ、再結合発光過程を律速する電子中心の熱活性化エネルギーが fading の特性から得られる値に一致することを示している。さらに、イメージングプレートの afterglow 減衰特性を実験的に詳細に調べ、その結果を解析している。ここでは、2つの因子、電子中心と正孔中心間の距離および温度に依存する再結合確率を導入して、実験結果の再現を試み、この確率に基づく計算結果が測定データとよく一致することおよび計算に用いたパラメーターが合理的な値であることを示している。特に、熱活性化エネルギーは光吸収による電子中心の減衰など他の実験方法で得られる値とも一致することから、提案した再結合確率とその解析方法の妥当性が確認されている。また、afterglow 減衰特性より得られるパラメーターが輝尽蛍光の fading 特性をも再現可能であることを示し、実用上問題となっている fading の機構を理解する上で重要な知見を与えている。

本研究における問題解決へのアプローチは著者独自のものであり、また、本論文で用いている解析方法は今後発展の可能性が大きい。よって、審査委員会は本論文について学位(工学)の授与に値するものと判定した。