

# マルチチャネルフォトンカウンティングシステムによる吸着ルミネッセンスの計測

中川 益生・藤原 宜通・富山 毅\*  
山本 勲\*・宇都宮 晃\*\*・山下 信彦\*\*\*  
山下 敬彦\*\*\*・和田 俱典\*\*\*・高橋 信介\*\*\*\*

岡山理科大学理学部応用物理学科 \*岡山理科大学工学部電子工学科 \*\*岡山理科大学教養部

\*\*\*岡山大学理学部物理学科 \*\*\*\*弘前大学教養部

(1989年9月30日 受理)

## 要 旨

放射線照射されていない固体において、表面へのガス吸着に起因する熱ルミネッセンスを生じる現象(吸着ルミネッセンス)について調べた。BaSO<sub>4</sub>:Eu粉末への水、エタノール、アセトン等の蒸気の吸着によるルミネッセンスは、Eu<sup>3+</sup>の励起準位からの緩和発光による615nmの線スペクトルと可視全域に広がる帯スペクトルとから成り、線スペクトルと帯スペクトルの強度比および帯スペクトルの形状は吸着種に依存して異なる。吸着ルミネッセンスにおよぼす履歴効果と、ルミネッセンススペクトルの温度依存、雰囲気変化に対する過渡応答等について計測した。

## 1. 緒 言

これまで、EuをドープしたBaSO<sub>4</sub>の粉末をテフロン中に分散して成型したTLシート(Thermo Luminescence Sheet)の熱ルミネッセンスを宇宙線の飛跡検出に用いてきた<sup>1)・2)</sup>。しかしながら、大気中でTLシートを加熱するとき、放射線照射されていない試料でも発光が生じ、これが放射線によるシグナルの検出限界を低下させるという問題があった。この発光は窒素ガス雰囲気中で加熱すると著しく減少するので、酸素や水蒸気の吸着とかかわりのある吸着ルミネッセンスであると考えられる。この種の熱ルミネッセンスにおける異常現象は、1959年GröglerとStaufferによって発見されたが<sup>3)</sup>、あまりよくわかっておらず、また無視されてきた分野でもある。BaSO<sub>4</sub>:Euについて観測した吸着ルミネッセンスは放射線照射後の熱ルミネッセンスとその発光波長が異なっていた<sup>4)</sup>。この発光メカニズムについて調べる為、微弱光スペクトルの時間分解測定ができるマルチチャネルフォトンカウンティングシステムを用いて吸着ルミネッセンスのスペクトルをより詳細に計測した。

またエタノール、アセトン等の蒸気を吸着させたときの熱ルミネッセンススペクトルの計測を通して、雰囲気成分分析への応用の可能性についても検討した。

## 2. 試料および実験装置

白色粉状蛍光体  $BaSO_4:Eu$  は、粉状  $BaSO_4$  と 1 mol% の  $EuF_2$  (99.99%) を混合し、窒素気流中  $1000^\circ C$  で 1 時間熱処理することにより得られた。この時使われた母体  $BaSO_4$  は、次のような精製過程により得られた。—— まず特級試薬  $Ba(NO_3)_2$  を再結晶法により精製し、これに  $NH_4HCO_3$  を反応させることによって、高純度の  $BaCO_3$  を得た。この  $BaCO_3$  を希硫酸と反応させて得た沈澱物  $BaSO_4$  を濾別後、熱湯にて洗浄し、その後再び濾別乾燥することによって、高純度の粉状  $BaSO_4$  を得た<sup>5)</sup>。実験に用いた試料の SEM 写真を図 1 に示す。粉末微粒子の粒径は  $0.5\sim 1\mu m$  でほぼ均一である。この試料 30mg を内径 5mm 高さ 2.5mm のアルミ皿に入れ、粉体からの熱ルミネッセンスを計測した。これは堆積した粉体の底部からの発光も有効に検出する為の最適試料量である。粉体層の中央部に直径 0.05mm の極細熱電対を埋設して、試料温度をモニターした。

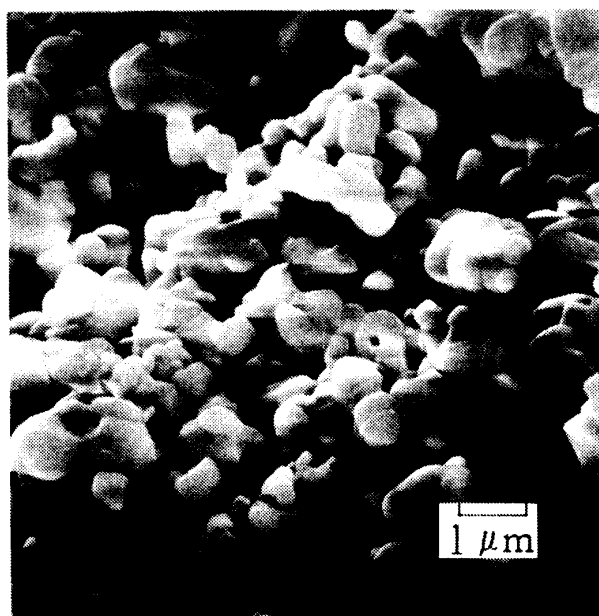


図 1  $BaSO_4:Eu$  粉末の SEM 写真

実験装置は図 2 に示すように、試料チャンバー部、温度制御システム部、雰囲気制御システム部、測光システム部、及び試料温度測定部から構成されている。この装置により、制御された雰囲気中で熱ルミネッセンスの分光測定、グロー曲線のリアルタイム計測及び試料表面反応による試料温度の変化を同時に計測出来る。

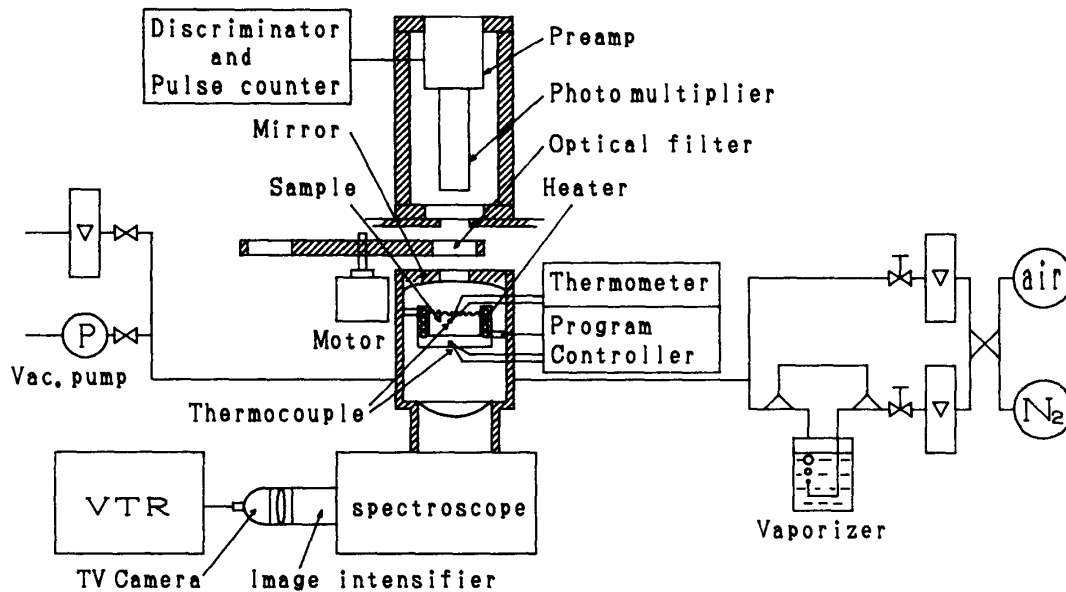


図2 マルチチャンネルフォトンカウンティングシステムを用いた吸着ルミネッセンス計測装置

#### (i) 温度計測制御システム

外径8 mm, 内径5.5 mm, 深さ4 mmの皿型の小型ヒーターを, ヒーターの導線を兼ねた銅リボンで試料チャンバーの中央部に保持した。ヒーター部の温度制御は, ヒーターに接着した熱電対とCHINO社製JP1131-R00デジタルプログラム温度調節計を用いて行った。ヒーターの熱容量が小さい為, 設定温度精度は $\pm 0.1\%$ 以内であり, 特に定温度制御における安定度は,  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内であった。また試料表面での気相成分の反応によって生じる微小な温度変化を検出するために, 極細熱電対を試料粉末内に埋設した。

#### (ii) 雰囲気制御システム

ボンベに充填された高純度の窒素ガスと合成空気(21vol%の高純度酸素と79vol%の高純度窒素の混合気)および水, 有機溶媒の蒸気の流量比混合法により, 所定の組成の大気圧のガスを調製した。これを $1\text{ l}/\text{min}$ の流量で試料チャンバー(内径70 mm, 高さ55 mmの円筒形)内をフローさせることにより試料の雰囲気を制御した。流路中のガスの吸蔵をさける為にはガス混合装置の接ガス部は大部分をテフロンとし, 流体回路の分岐点を電磁バルブで構成することにより, ガス組成を瞬時に変え得るようにした。

#### (iii) 時間分解分光計測システム

スペクトルの広い範囲のふるまいを観測するために, 直径5 mmのアルミ皿中の試料から放射された光を, 試料面を焦点とする直径70 mmの放物面鏡で反射平行光線とし, 石英レンズで集光して下部の分光器に入射した。これは試料から出た光を効率良く分光器に導

くためである。分光器の回折格子で分光された光をイメージインテンシファイヤー(I.I.)で増幅し、そのスペクトル画像をTVカメラで撮影し、VTRでテープに録画する。このVTR画像を画像処理装置を使ってオフラインで処理する。同時に観測できる波長域は340nmであり、スリットを調節して10nmの波長分解能で、光強度のスペクトル分布を計測した。このシステムの詳細については以前に報告されている<sup>6), 7)</sup>。

#### (iv)時分割帯域測光システム

熱ルミネッセンスのグローカーブまたは発光強度をリアルタイムで定量的に計測するためのシステムである。試料上部の放物面鏡の中央部に直径5mmの穴を開け、試料からの光を一部上方に取り出し、光学フィルターを通して光電子増倍管でフォトンカウンティング計測を行う。光電子増倍管の前面に配置した光学フィルターを間欠的に交換し、静止期間中にフォトンカウントすることで、つまり時分割測光することで、異なった波長域の特性を調べることが出来る。このフィルターを交換するロス時間は1回の交換あたり0.3秒である。

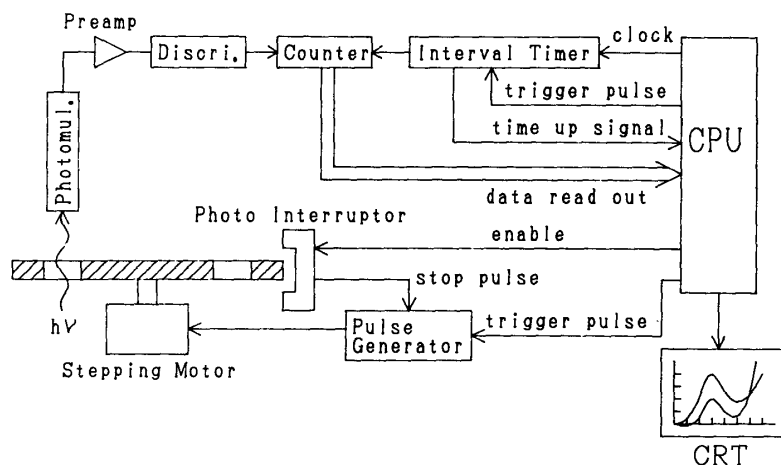


図3 回転フィルターを用いた時分割帯域測光システムのブロック図

フィルターの交換とフォトンカウンティングは、図3に示す回路で行った。 $t_1$ 時間にセットされたタイマーをコンピューターからのトリガーパルスで起動し、同時にフィルターを交換するステッピングモーターを駆動する発振器を起動する。フィルターが定位値に来るとフォトインタラプターから信号が出てモーターを止める。 $t_1$ 時間が終了するとコンピューターに割り込みが掛かり、コンピューターはタイマーに計測時間 $t_2$ をセットし、タイマーとパルスを計測するカウンターを起動する。 $t_2$ が終了すると再びコンピューターに割り込みが掛かり、同時に光子計数カウンターは止まる。コンピューターは計数カウンターの値を読み取り、カウンターをクリアする。そしてまた始めにもどる。

### 3. 実験結果および考察

#### (i) 水蒸気による吸着ルミネッセンス

吸着による過去の履歴を消すため大気中400℃から室温に急冷したBaSO<sub>4</sub>:Eu粉末に,<sup>90</sup>Sr(100μCi)を使ってβ線を30秒間照射し,その後,窒素ガス中において0.95℃/sの割合で,400℃まで加熱したときの各温度における熱ルミネッセンススペクトルを図4に示す。

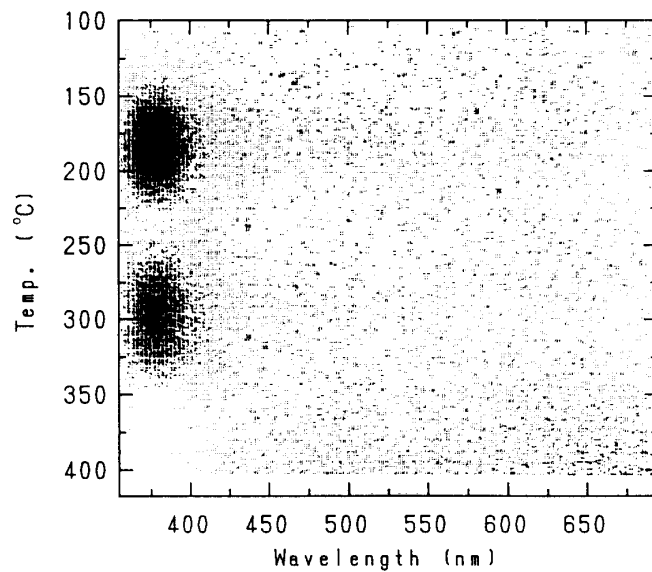


図4 <sup>90</sup>Srでβ線照射したBaSO<sub>4</sub>:Euの熱ルミネッセンススペクトル  
横軸は光の波長を示し,375nm近傍の発光はEu<sup>2+</sup>によるものである。縦軸は試料温度[℃],黒点の濃度は発光強度を示している。

一定の速さで試料を加熱する過程において,各波長別に5秒間ごとにフォトン数をカウントし,黒点の濃度で表している。この時,試料からの熱輻射によるフォトン数は差し引いてある。図4はこの黒点分布を温度軸(縦軸)に対してプロットしたものである(ただし計測システムの分光感度特性を考慮した補正は行っていない)。図4において,放射線照射によって現れる375nm( $\lambda_1$ )付近のルミネッセンスはEu<sup>2+</sup>の励起準位からの遷移に対応している<sup>5)</sup>。他の波長域には顕著な発光は認められない。

一方,吸着ルミネッセンスは,試料を放置する雰囲気と,試料を加熱する雰囲気に依存する。図5は吸着による過去の履歴を消した試料を室温暗黒下で大気中に2日間放置した後,合成空気中で前と同じ温度シーケンスで加熱したときの結果である。図5では375nmの帯スペクトルは観測されないが,200~300℃で615nm( $\lambda_2$ )付近に強い線スペクトルが現れる。バルクにEu<sup>3+</sup>の発光中心を含む試料については放射線照射後に現れるルミネッセンスの波長が615nmであることと,Eu<sup>3+</sup>からの線スペクトルは4f電子殻内の遷移に起因するために発光波長が母体結晶の種類によらず,ほぼ同じであることから<sup>8)</sup>,これ

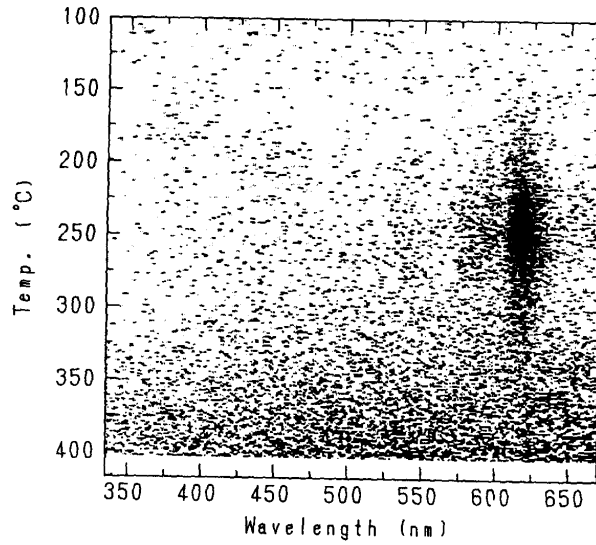


図5 大気中に放置したBaSO<sub>4</sub>:Euの吸着ルミネッセンススペクトル  
 横軸は光の波長で、615nm近傍の発光はEu<sup>3+</sup>によるものである。縦軸は試料の温度[°C]を表し、黒点の濃度は発光強度を示している。

はEu<sup>3+</sup>からの発光と考えられる。前に述べたごとく、大気中保存後の加熱雰囲気を窒素とした場合にはλ<sub>2</sub>の発光は著しく弱くなることから加熱時の酸素が関係していることは間違いない。ところが、加熱時の雰囲気が合成空気でも、400°Cから急冷した直後に加熱する時、すなわち室温で空气中に放置する時間が短い場合はλ<sub>2</sub>の発光はほとんど現れない。このことより、室温での保存条件などの過去の履歴が、後のλ<sub>2</sub>の発光に関与していると考えられる。

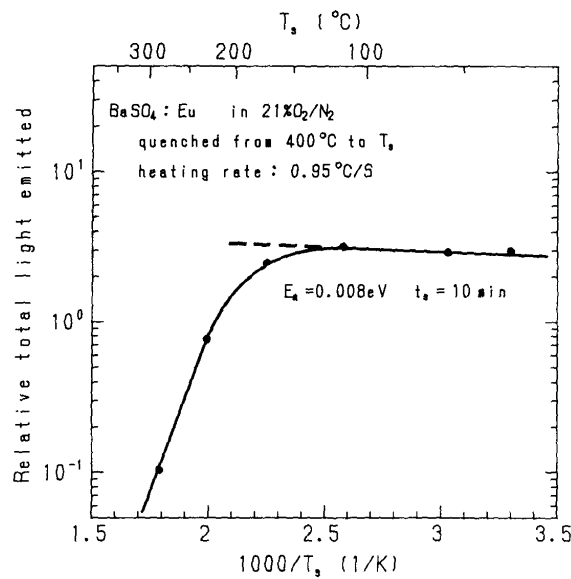


図6 吸着ルミネッセンスの発光量の保存温度依存

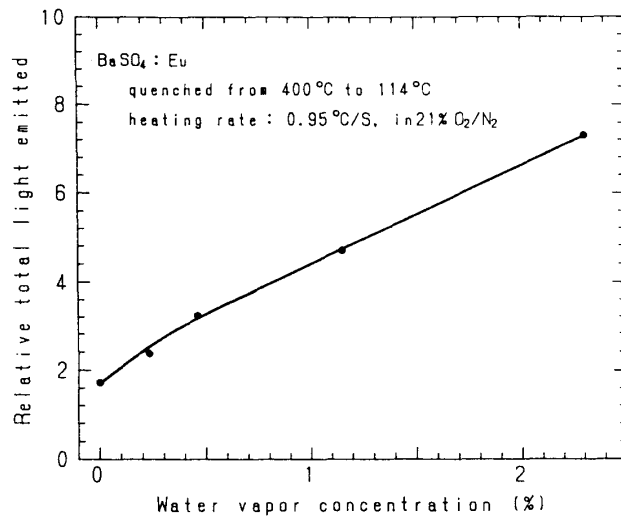


図7 吸着ルミネッセンスの発光量に対する  
保存雰囲気の水蒸気濃度依存

$\lambda_2$ の発光に注目して、波長580~640 nmの光を透過するフィルターとマルチアルカリ光電面の光電子増倍管（浜松ホトニクス—R550）を用い、保存時の試料温度の影影について調べた。試料を400℃で1分間加熱後、2分間で $T_s$  (K)まで冷却し、この温度で合成空気中に10分間保存後、0.95℃/sで400℃まで加熱した。昇温時のルミネッセンスの時間積分値 $L_T$ の対数を縦軸とし、 $1/T_s$ に対してプロットした結果を図6に示す。 $T_s$ が室温から114℃までの間、 $L_T$ は温度上昇と共にわずかに増加するが、それ以上の温度では急激に減少する。114℃以下の温度領域において何かの吸着が生じていると考えられ、 $E_a=0.008$  eVという非常に小さな活性化エネルギーはそれが物理吸着であることを示唆している。この吸着物の実体を確かめる為、低温(114℃)保存時の酸素濃度と水蒸気濃度を変えて同様な実験を行った結果を各々図7、図8に示す。

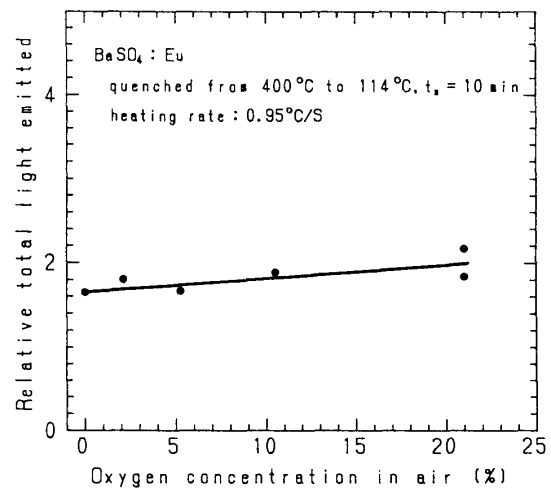


図8 吸着ルミネッセンスの発光量に対する  
保存雰囲気酸素濃度依存

保存時の水蒸気濃度の増加は $L_T$ の増加をもたらしているのに対し(図7),  $L_T$ は保存時の酸素濃度にはほとんど依存しない(図8)。明らかに低温での水蒸気吸着が熱ルミネッセンスの一因であると言える。もしこの水蒸気が吸着を通して表面に蓄積されるなら, その気相分圧が低く表面被覆率が小さいとき, 表面吸着量は時間と共に直線的に増加し, その結果, 保存時間に対して $L_T$ も直線的に増加するはずである。図9にその実験結果を示した。ここで実験に用いた合成空気(露点 $-70^{\circ}\text{C}$ )に含まれる水蒸気の体積比濃度は $2.6\text{ ppm}$ である。

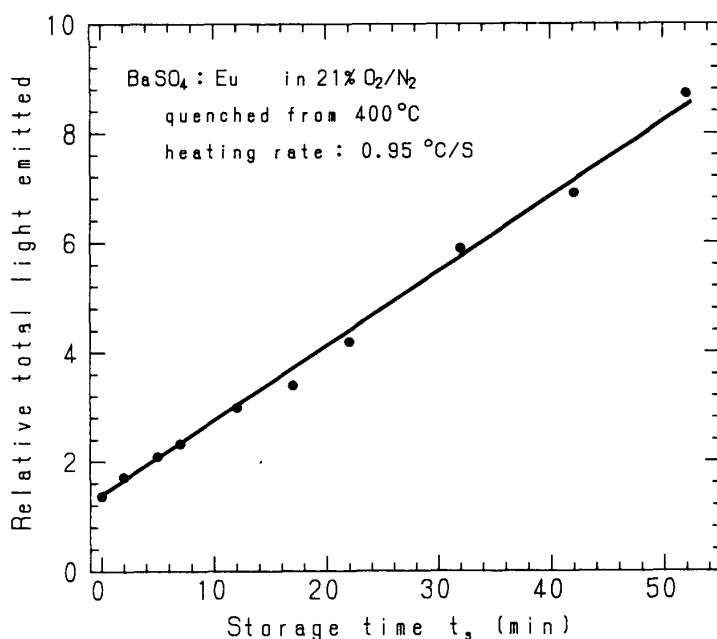


図9 吸着ルミネッセンスの発光量に対する保存時間の影響

#### (ii)有機溶媒蒸気による吸着ルミネッセンス

次に, 水以外の蒸気として有機溶媒のエタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), アセトン( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )を用い, この飽和蒸気中に同一ロットの試料を室温で2日間保存した。そののち図4の実験と同じ条件で加熱し熱ルミネッセンスを計測した。その結果を各々図10(a), (b)に示す。図10(c)は比較の為に測定した飽和水蒸気中保存後の熱ルミネッセンスである。これらの $380^{\circ}\text{C}$ 以下でのルミネッセンスを各波長ごとに積分した結果を図11に示した。有機溶媒蒸気の吸着によっても $\lambda_2$ の波長の発光が現れるが, 水吸着の場合と異なり $400\sim 700\text{ nm}$ に広がるブロードな発光が現れることが特徴的である。また, その発光スペクトルは吸着ガスの種類によって異なっている。



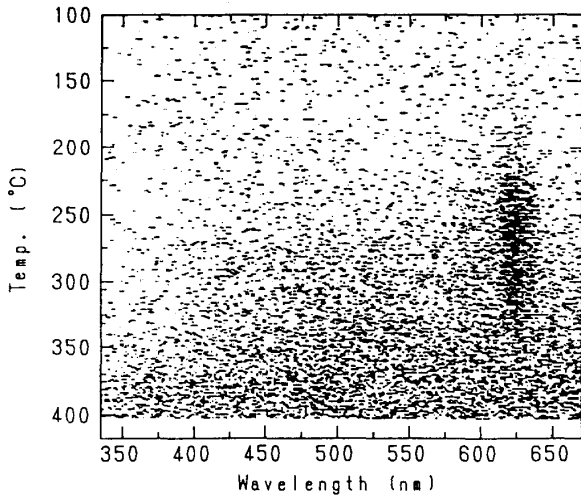


図10(a) エタノール蒸気の吸着による

ルミネッセンススペクトルの温度依存

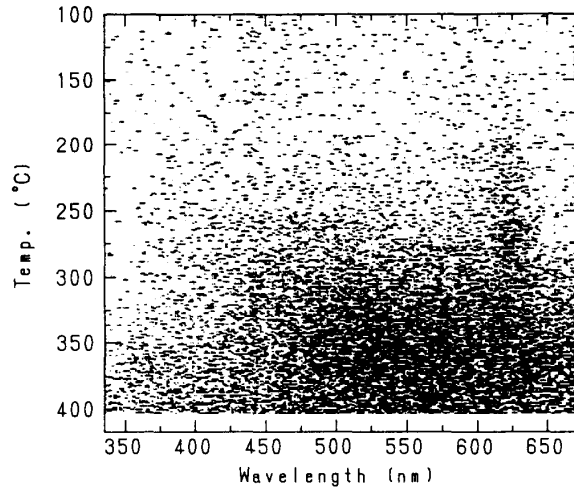


図10(b) アセトン蒸気の吸着による

ルミネッセンススペクトルの温度依存

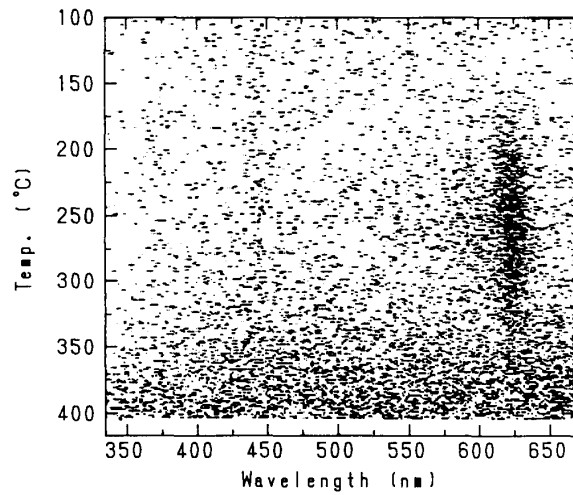


図10(c) 水蒸気の吸着によるルミネッセンススペクトルの温度依存

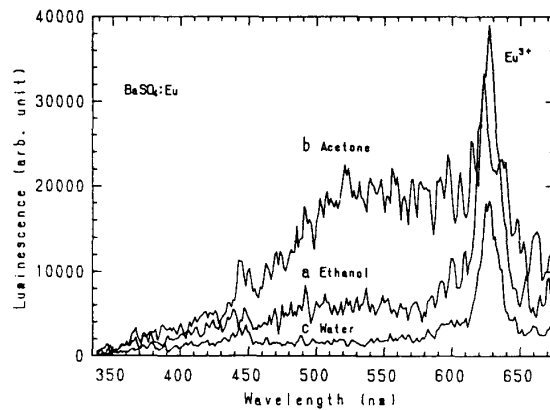


図11 吸着ガスの種類による吸着ルミネッセンススペクトルの相違

(a)エタノール, (b)アセトン, (c)水の蒸気を飽和した空气中に室温で2日間保存し, 合成空気雰囲気中で昇温した。

空気雰囲気中で300℃以上の一定温度に保持したBaSO<sub>4</sub>:Eu蛍光体の周囲に雰囲気ガスと有機溶媒蒸気の混合気を導入するとルミネッセンスが現れ、気相にこれらの蒸気が存在する限りその発光は持続した。その発光スペクトルは、図10(a), (b)において昇温過程の同じ温度で現れるものと同一であった。この持続発光を調べる為に試料温度を355.5℃に保持し、試料チャンバーに体積比濃度30ppmのエタノール蒸気を300秒間パルス的に導入したときのルミネッセンスの変化を図12に示す。図の曲線aは、580<λ<640nmに、bはλ<560nmに透過域を持つフィルターを用いて、615nmのEu<sup>3+</sup>の発光とブロードな帯スペクトルの発光を、時分割帯域測光システムを用いて1秒ごとに交互に0.7秒間計測した結果である。微少濃度のエタノール蒸気にもかかわらず顕著な発光量の変化が認められる。曲線cはこのときの試料温度であり、わずかに上昇している。この温度の上昇は、試料表面に吸着したエタノール蒸気と酸素の間の触媒酸化反応熱によるものと考えられる。

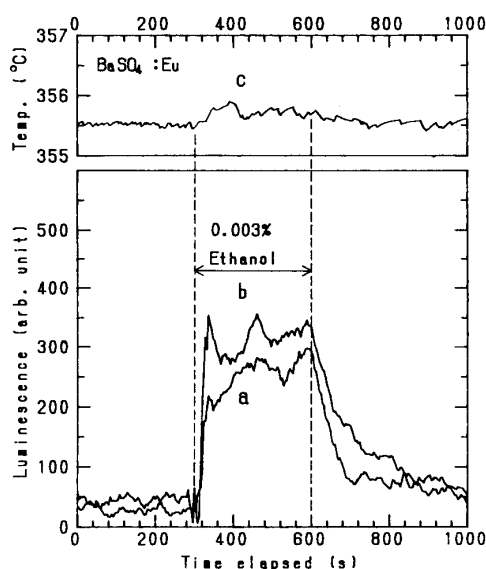


図12 エタノール蒸気に対する吸着ルミネッセンス(a, b)と試料温度(c)の応答

合成空気雰囲気中で355.5℃に保持された試料に、30ppmのエタノール蒸気を300秒間導入した場合の発光の様子。(a)は580<λ<640nm (b)はλ<560nmの波長域の発光量の時間的変化を示している。

### (iii) 吸着ルミネッセンスの発生メカニズム

Vol' kenshteinらは触媒の電子論に基づき、次のような吸着ルミネッセンス現象の理論的説明を与えた<sup>9)</sup>。気相成分の化学吸着により、価電子帯に近いエネルギーレベルに表面アクセプター準位が作られると、この準位から価電子帯に自由正孔が熱励起される。この自由正孔と、固体内の活性体(activator)にトラップされている電子との再結合により活性体に特有な波長のルミネッセンスが生じる。一方、吸着ガスが活性体としての機能をもつとき、この準位から電子が伝導帯へ放出され、その自由電子が再度この準位へ遷移するとき、吸着ガスの種類によって異なる別の波長帯のルミネッセンスが生じるとした。

BaSO<sub>4</sub>:Euにおける吸着ルミネッセンスに対して、このような電子論的な考え方を適用することにより、次のモデルが考えられる。水蒸気、アセトン、エタノールの吸着によってできる表面化合物は、結晶のエネルギーバンドの禁止帯中の伝導帯に近いレベルに電子のつまった準位つまり表面ドナーを作る。一方、化学吸着酸素は価電子帯に近いレベルに電子のいない準位つまり表面アクセプターを作る。吸着酸素アクセプターから熱励起された自由正孔が吸着表面ドナーの電子と再結合するとき、このエネルギー差に起因した特定のルミネッセンスが生じる。一方、吸着表面準位から伝導帯に放出された電子がEu<sup>3+</sup>の発光中心を介して自由正孔と再結合するときEu<sup>3+</sup>の励起準位からの遷移に対応するルミネッセンスが生じる。

有機溶媒の蒸気と酸素を含む雰囲気中で観測された持続発光は、固体表面でのこれらの可燃性ガス蒸気の触媒酸化反応に起因するものと考えられる。有機溶媒蒸気の吸着により表面化合物が生成され、その表面化合物が作る表面ドナーの電子と自由正孔の間の再結合によりルミネッセンスが発生する。その後イオン化した表面化合物とイオン化した吸着酸素が反応し、反応生成物が脱離することによってイオン化した表面ドナーが消滅する。その結果、表面に空の吸着サイトができ、新たな吸着による表面ドナー及び表面アクセプターの生成が起こる。この過程の繰り返しが持続発光をもたらす。

#### 4. 結 言

吸着ルミネッセンスについて、マルチチャネルフォトンカウンティングシステムと時間分解分光システムを用いて、発光スペクトルのふるまいを調べた。BaSO<sub>4</sub>:Euに関する実験の結果から、大気中に放置した試料の加熱時に現れるルミネッセンスは水の吸着を起源とする電子と吸着酸素を起源とする正孔の再結合によるものであること、また室温では吸着水が試料の表面に蓄積されることなどが明らかになったが、発光メカニズムの詳細は不明であり、今後の研究の課題である。

一方、固体表面の吸着準位の分布とその吸着・反応過程の研究は興味あることである。空気中への有機溶媒蒸気の導入によって生じる吸着ルミネッセンスのスペクトルは表面準位の分布を反映している。また蒸気のパルスの導入によるスペクトルの時間的变化は反応過程に関する情報を与える。従ってルミネッセンススペクトルのリアルタイム計測はこの研究に有効である。またこのルミネッセンスのスペクトルは気相ガスの種類により異なっていることから、雰囲気成分の濃度変化の検出および気相成分分析への応用展開が期待できる。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、御支援をいただきました本学の大亀衛教授、石井一夫助教授に御礼申し上げます。また、実験装置の作成に助力いただいた船岡幹夫君、問田新一君、コンピュータプログラミングに助力いただいた佐藤健一君、鶴田健作君、実験を手伝っていただいた松浦保彰君、八尾祐史君、水野稔君、中川元君、データ処理に協力いただいた森井清司君に対しここに謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) K. Imaeda et al. : Nucl. Instr. and Meth. **A241** (1985) 567.
- 2) I. Yamamoto, K. Imaeda, N. Takahashi, K. Ninagawa, T. Tomiyama, T. Wada and Y. Yamashita : Nucl. Instr. and Meth. **A256** (1987) 567.
- 3) N. Grögler and H. Stauffer: Helv. Phys. Acta **32** (1959) 129.
- 4) I. Yamamoto, T. Tomiyama, H. Miyai, T. Wada and Y. Yamashita: Nucl. Instr. and Meth. **224** (1984) 573.
- 5) N. Yamashita, I. Yamamoto, K. Ninagawa, T. Wada, Y. Yamashita and Y. Nakao: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1174.
- 6) 山本勲, 富山毅, 今枝国之助, 久我清, 蛭川清隆, 中村改樹, 高野安正, 山下敬彦, 和田俱典 : 岡山理科大学紀要 **20A** (1984) 219.
- 7) 山本勲, 富山毅, 今枝国之助, 高橋信介, 蛭川清隆, 中村改樹, 高野安正, 山下敬彦, 和田俱典 : 岡山理科大学紀要 **21A** (1985) 117.
- 8) V. N. Bapat: J. Phys. C: Solid St. Phys. **10** (1977) L465.
- 9) F. F. Vol'kenshtein, V. A. Sokolov, G. P. Peka, V. V. Styrov and V. V. Malakhov: Izv. AN SSSR, Ser. Fiz. **37** (1973) 855.

## The Measurement of Adsorption Thermoluminescence Spectrum with a Multichannel Photoncounting System

MASUO NAKAGAWA · NOBUMICHI FUJIWARA · TSUYOSHI TOMIYAMA\*

ISAO YAMAMOTO\* · KOH UTSUNOMIYA\*\* · NOBUHIKO YAMASHITA\*\*\*

YOSHIHIKO YAMASHITA\*\*\* · TOMONORI WADA\*\*\* and NOBUSUKE TAKAHASHI\*\*\*\*

*Department of Applied Physics, \*Department of Electronic Engineering,*

*\*\*Faculty of Liberal Arts and Science, Okayama University of Science,*

*1-1 Ridaicho, Okayama 700 Japan*

*\*\*\*Faculty of Science, Okayama University,*

*3-1-1 Tsushimanaka, Okayama 700 Japan*

*\*\*\*\*Faculty of Liberal Arts and Science,*

*Hirosaki University, 1 Bunkyo-cho*

*Hirosaki 036, Japan*

(Received September 30, 1989)

The thermoluminescence of unirradiated solids originated from adsorption of gases (adsorption thermoluminescence) has been examined. The luminescence of BaSO<sub>4</sub>:Eu phosphors results from the adsorption of water, ethanol and acetone vapor. The luminescence has a main line spectrum at 615nm and a sub band spectrum ranging from 400 to 700nm. The main line spectrum corresponds to the de-excitation emission of Eu<sup>3+</sup>, whereas the sub band spectrum does not appear in normal thermoluminescence. The ratio of the intensity of the main and sub spectrum and/or the structure of the band spectrum are dependent on adspecies. Sustained emission is observed when the vapor of these organic solvents are introduced into synthesized air. These observations suggest that the measurement of adsorption luminescence spectrum may realize the analysis of environmental gases.

The effect of the sample history on adsorption thermoluminescence, the temperature dependence of the luminescence spectrum and the transient response of the luminescence to alterations in the gas environment are measured. It may be concluded that the adsorption thermoluminescence which appeared for samples stored in the atmosphere results from the recombination radiation between electrons trapped into the surface states originated from chemisorbed water and free holes released from the surface states originated from chemisorbed oxygen.