熱蛍光線量計の諸特性と応用研究の紹介

Thermoluminescence detectors have several characteristic depending on dose, LET, and other factors. When using thermoluminescence detector in dosimetry, we should consider the range of dose and correction factors sufficiently. On the other hand, glow curve of thermoluminescence detector has much interesting information. The slow heating rate method provides highly reproducible glow curves. Thermoluminescence dosimeters still have potential for many applications.

**Keywords:** thermoluminescence, glow curve, dosimetry, dose dependence, LET dependence

# 1 はじめに

熱蛍光 (Thermoluminescence) は、室温より高い温度 で観測されるため日常生活で目にすることはほとんど 無く、蛍光 (Fluorescence) や燐光 (Phosphorescence) をはじめとする発光現象と比して馴染みが薄い.この 熱蛍光は、X線などの励起エネルギーを物質中に蓄積 し、二次的に熱を加えると蓄積したエネルギーに比例 した光を放つため、放射線検出器として利用されてい る.小型で、測定可能な線量域が広いため放射線治療 などの局所的な線量測定や個人被ばく線量計として用 いられている.この現象は今から 350 年程前に、ボイ ルの法則で知られる Sir Robert Boyle<sup>1)</sup> がダイヤモンド を人肌程度の熱で温めた際に放たれる光 "glimmering light (かすかな光)"を発見したのがはじまりとされ ている.この発見から 290 年ほど経過した 1953 年に

Introduction of the characteristics and applied studies of thermoluminescence detector

Kiyomitsu SHINSHO\* (Tokyo Metropolitan University), Yusuke KOBA (National Institute of Radiological Sciences), 〒116-8551 東京都荒川区東尾久 7-2-10 TEL: 03-3819-1211, FAX: 03-3819-7382, E-mail: shinsho@tmu.ac.jp

首都大学東京 眞正 浄光\* 量子科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所 古場 裕介

> F. Daniels<sup>2)</sup> らによってはじめて放射線の線量計として 用いられた. このグループは, 3000 以上もの岩石や鉱 物の熱蛍光特性を調べ、その75%でこの現象を確認 した. 普段, 目にすることのない熱蛍光であるが, ほ とんどの鉱物が有する一般的な物理現象の一つといえ る.熱蛍光検出器は、放射線照射によって生成した電 子や正孔の捕獲準位(準安定状態)が室温で安定であ ること、および、二次励起として熱を利用して基底状 態へと導く点が他の受動型の放射線検出器と異なる. 著者は、特に二次励起の過程を精密に(昇温速度が極 めて遅い0.1 °C s<sup>-1</sup>) 測定することで, 特有の情報を取 得できる点に興味を持っている.この測定手法によっ て, 生成する多くの捕獲準位の持つ線量や線質に対す る特性を個別に評価できるからである.今回は、この 特別な測定法による応用研究についていくつか紹介 する.

### 2 熱蛍光の原理と一般的な特性

# 2.1 熱蛍光の原理

Figure 1 にエネルギーバンドモデルによる熱蛍光過 程を示す.X線等の放射線がTL素子に照射されると 結晶中に自由電子と正孔が生成される(①).この電子 と正孔は格子欠陥等に関連した準位に捕獲され,室温 で準安定な状態となる.捕獲されていた電子が,2次 的な加熱により再び自由電子となり,正孔と再結合す る.この再結合時の余剰エネルギーが熱蛍光として放 出される(②).①で生成される電子や正孔は照射され た放射線の量に比例するため,③で放出される熱蛍光 も同様に放射線の量に比例する.この特性を利用して 線量測定が行われている.

# 2.2 グロー曲線

熱蛍光の測定は,通常グロー曲線を測定する.照射 済みの熱蛍光素子を一定の昇温率で加熱したときの 熱蛍光素子温度とその温度における熱蛍光量の関係 を示したものである.グロー曲線の理論的な解釈は,



Figure 1. Energy level scheme of thermoluminescence<sup>3)</sup>. (E; electron trap, H; hole trap, TL; Thermoluminescence)

1945 年に Ranadall<sup>4)</sup> らによってはじめて提唱された. ここに Randall and Wilkins (First order) model を示す.

$$I(T) = n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]$$

ここで I(T):温度 T での TL 強度,  $n_0$ :トラップされ ている総電子数, s:頻度因子 (s-1), E:トラップ深 度 (eV), k:ボルツマン定数,  $\beta$ :昇温速度, である.

この理論は、一定の昇温速度で加熱を行ったとき、 それぞれ一種類の電子・正孔捕獲センターに捕獲され た電子と正孔がすべて再結合によって発光に至ること を前提とした最もシンプルな仮定に基づいた理論であ る.この式を用いたグロー曲線をFig.2に示す.極大 値はグローピークと呼ばれ、熱安定性の指標として利 用されている.

# 2.3 フェーディング (Fading)

Figure 2 に示したグローピーク温度が低い場合は, 捕獲準位の安定性が低いことを意味するので,熱蛍光 を生じさせるために必要な活性化エネルギーは小さく てよい.すなわち,室温でも熱蛍光を生じさせること が可能になる.したがって,線量計として用いる場合 には,捕獲した電子や正孔が減少することになるので, 測定精度に大きく影響をおよぼす.この特性をフェー ディングと呼び,素子の種類によって若干の違いは あるが,一般的な熱蛍光線量計は数 %/月の影響を受 ける.



Figure 2. Glow curve by Randall and Wilkins model (First order).

#### 3 熱蛍光体の種類と特性

Table 1 に市販されている熱蛍光線量計の基本特性 を示す.熱蛍光線量計は,実効原子番号が人体軟組織 (水)とほぼ等しい等価型と非等価型に分類される。等 価型は,実効原子番号が7.8 で,光子エネルギーに対 する質量エネルギー吸収係数が水とほぼ等しいためエ ネルギー依存性が小さい.一方,非等価型は,高感度 であるが実効原子番号が高く,特に100 keV 以下の光 子エネルギーに対する質量エネルギー吸収係数が水と 大きく異なりエネルギー依存性が大きくなる.

### 4 熱蛍光体の線量依存性

多くの熱蛍光体は、吸収線量と熱蛍光量が比例関係 にあるが、ある吸収線量以上になると熱蛍光量に過応 答がみられる.これを超直線性(supralinearity)と呼 ぶ.この現象が出現する線量は、素子の種類によって 異なる(Table 1 参照).

### 4.1 全熱蛍光量の線量依存性

Figure 3 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr の全熱蛍光強度と線量の関係を 示す.およそ 10 Gy までは,比例の関係にあるが,それ 以上になると超直線性が出現し,50 Gy では,44 % の 過応答がみられる.

# 4.2 グロー曲線の線量依存性

Figure 4 に BeO:Na のグロー曲線と線量の関係を示 す. 150°C の熱蛍光量で規格化した図である.線量が 高くなるにしたがい 200°C 付近の熱蛍光強度が強く なる. これは, このグロー曲線が複数のグロー曲線の

Element	Effective	Relative intensity	Aneeling method	Linearity	Fading
	atomic number	( <sup>60</sup> Со-ү гау)		( <sup>60</sup> Co-γ ray)	
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Cu	7.3	0.8	Infrared flash	10 Gy	10 %/month
(National)					
BeO: Na	7.9	0.7	450 °C 60 min	0.25 Gy	9 %/month
(National)					
BeO: Na, Li	7.9	0.7	450 °C 60 min	1.8 Gy	9 %/month
(National)					
LiF	8.2	1	400 °C 60 min	4 Gy	5 %/year
(Harshaw)					
MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : Tb	8.4		500 °C 15 min	9 Gy	
(kasei-optonix)					
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Tb	11.4	22	500 °C 20 min	0.9 Gy	
(kasei-optonix)					
CaSO <sub>4</sub> : Tm	15.4	17	400 °C 5 min	0.9 Gy	1 %/month
(National)					
CaF <sub>2</sub> : Dy	16.3				7 %/2 week
(Harshaw)					

Table 1. Characteristics of commercial thermoluminescence dosimeters<sup>5)</sup>.

重なりからなることと、それぞれのグロー曲線の線量 に対する熱蛍光効率が異なることを示している.した がって、Fig.3で示した超直線性の原因は、複数存在 するそれぞれの捕獲準位の捕獲効率や熱蛍光効率のど ちらか一方または両方が線量によって異なるためだと 考えることができる.

# 5 熱蛍光体の線質依存性

熱蛍光体を線量計として利用する場合,その蛍光量 から線量を導出できる必要がある.一般的に固体検出 器の線量に対する応答は放射線の線質に大きく依存す



Figure 3. Dose response curve for X-ray induced TL phosphor  $Al_2O_3$ :Cr.



Figure 4. Dose dependent glow curves of BeO:Na TL phosphor BeO:Na.

第103号(2017)



Figure 5. Dependence of LET on relative TL response per unit dose to several phosphors irradiated with carbon ion beam.

ることが知られており,熱蛍光線量計もその線質依存 性を十分に把握して利用することが重要である.

# 5.1 光子に対するエネルギー依存性

いくつかの種類の熱蛍光体は光子に対して,特に 数 keV から数十 keV の領域の低エネルギー光子に対 して,照射線量あたりの発光量が大きくなることが知 られている.熱蛍光体の材質の質量エネルギー吸収係 数比が,空気や水に対して大きくなることが要因であ り, CaF<sub>2</sub>や CaSO<sub>4</sub> などでは数 keV の領域で最大 10 倍 程度の感度を示す<sup>6</sup>. 一方,LiF や BeO などは水や人 体組織に対する質量エネルギー吸収係数比の変化が小 さく,組織等価性の高い熱蛍光体として個人被ばく線 量の測定に応用されている.このように,熱蛍光体は 材質によりエネルギー特性が異なるため,利用する蛍 光体を適切に選ぶことが重要である.また,このよう なエネルギー依存性の違いを利用することによりエネ ルギー補償フィルタを利用せずにエネルギー情報を取 得することも可能である.

# 5.2 粒子線に対する LET 依存性

荷電粒子は物質中を通過する際,トラック構造と呼 ばれる付与エネルギー密度の異なる構造を形成する. 粒子の軌跡中心のコア領域では非常に高い付与エネル ギー密度となるため,一般に検出器の応答に影響が生 じる.シンチレータや熱蛍光体など電子励起と捕獲準 位または発光中心などによって応答を得る検出器では コア領域における非常に高い励起電子の密度により捕 獲準位または発光中心が飽和することにより,クエン



Figure 6. Dependence of LET on relative TL response per unit dose to  $Li_3B_7O_{12}$ :Cu phosphor irradiated with proton and carbon ion beams.

チングなどと呼ばれる蛍光効率の低下が見られる.こ の蛍光効率の低下の程度は粒子線の種類と材質によっ て大きく異なる.様々な粒子線の蛍光効率に関する近 年の報告については T. Berger と M. Hajek によってま とめられている<sup>7)</sup>.

我々が放射線医学総合研究所 HIMAC にて荷電粒子 を照射した際に得られたいくつかの熱蛍光体の蛍光効 率の例を Figs. 5,6 に示す.Figure 5 に炭素線に対す る3種類の熱蛍光体の蛍光効率を示す.線量平均線 エネルギー付与 (Dose Averaged LET)が約 10 keV/μm から約 100 keV/μm に高くなると発光効率が半分程度 になっていることがわかる.また,Fig.6 に陽子線と 炭素線に対する Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub>:Cu の蛍光効率を示す.粒子



Figure 7. Relative TL response per unit dose to  $Al_2O_3$  TL phosphor irradiated with several charged particle beams (H, He, C, Ne and Ar).



Figure 8. Comparative plots of relative dose distribution of proton beam against water equivalent depth, measured with  $Li_3B_7O_{12}$ :Cu TL phosphor and with an ionization chamber (IC). A dotted curve denotes a simulation result with Geant4.

線の種類により蛍光効率の低下の程度が大きく異なる ことがわかる.一方で,熱蛍光体の種類やその Glow ピーク特有の性質として,高い LET 領域の粒子線に対 して蛍光効率の低下の程度が小さいもの報告されてい る<sup>8)</sup>. Figure 7 に様々な粒子線に対する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chiba Ceramic Mfg. CO, Ltd. A8) のメインピーク成分の蛍光 効率を示す.約0.5 keV/µm から約100 keV/µm までの 範囲で蛍光効率の変化が10%以下であることがわか る.これらの粒子線に対する熱蛍光体の蛍光効率の変 化をマイクロドジメトリックなモデルを利用して説明 しようとした報告もあるので参照されたい<sup>9-11)</sup>.

### 6 粒子線治療への応用研究

# 6.1 粒子線治療における線量分布測定の問題点と 熱蛍光線量計の応答

現在,陽子線や炭素線を用いた粒子線治療が進めら れており,腫瘍への線量集中性が高く,正常組織への 影響が小さいなど高い治療効果が期待されている.適 切な治療を行うために患者への照射を行う前に様々な 方法により線量やその分布の測定が行われている.こ のような粒子線の線量測定では電離箱線量計が使用さ れることが一般的となっている.電離箱線量計は高い 精度により線量を測定することが可能であるが,線量 分布を測定するためにはいくつかの課題がある.1つ の電離箱線量計を用いて測定範囲を走査する方法では



Figure 9. Comparative plots of relative dose distribution of carbon ion beam against water equivalent depth, measured with Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub>:Cu TL phosphor and with an ionization chamber (IC). A dotted curve denotes a simulation result with Geant4.

測定に非常に多くの時間を要することが問題となり、 多列に電離箱線量計を設置する方法では十分な空間 分解能を得ることができないことが問題となるなど、 日々の粒子線治療のQA (Quality Assurance)業務の負 担が大きくなっているのが実態である.

安価で小型化可能な熱蛍光体を利用して粒子線の線 量分布が適切に測定できれば有用なツールの一つとな る. さらに近年では2次元状に作成した熱蛍光体の蛍 光分布を CCD などの 2 次元光検出器を利用して高分 解能に線量分布を測定することが可能であり, 粒子線 の線量分布測定への応用が期待される<sup>12)</sup>.しかしなが ら前述したように蛍光型の線量計の多くが高 LET 領 域でのクエンチングを引き起こすため,特に重粒子線 ではブラックピーク付近で応答が低下してしまうため 適切な線量を評価することが難しい。Figures 8,9 に 陽子線、炭素線の水中深度線量分布を熱蛍光線量計と 電離箱で測定した例を示す。陽子線に対して熱蛍光線 量計は比較的適切な線量分布を測定できているが,炭 素線に対してはブラックピーク付近で電離箱線量計の 20%程度の応答となっていることがわかる。また、放 射線治療では水吸収線量を求めるため,検出器素材の 水等価性(組織等価性)も重要視される.

# 6.2 グロー曲線の LET 依存性を利用した補正法

熱蛍光体の高 LET 領域での蛍光効率の低下を補正 することにより、粒子線の線量分布の適切な測定が



Figure 10. Change in glow curve of  $Li_3B_7O_{12}$ :Cu phosphor irradiated with carbon ion beam of varying LET.

可能となると期待される。これまでに熱蛍光体のグ ロー曲線の形状が LET によって異なることが報告さ れており、この特性を応用して高 LET 領域の蛍光効 率の低下を補正する方法が提案されている<sup>13-15)</sup>.この 方法では複数のグローピークを持つ熱蛍光に対して のグローピークの発光量比を HTR (High Temperature peak Ratio)として定義し、LET との相関を求めてい る. この相関を用いて測定した HTR から LET を推 測し, 蛍光効率を補正するという手法である. 我々は 組織等価熱蛍光体 Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> に対して本手法を適用し, 粒子線の線量分布測定に応用することを検討してい る. さまざまな LET の炭素線に対する組織等価熱蛍 光体 Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> のグロー曲線の測定例を Fig. 10 に示す. Figure 10 中のグロー曲線の高温領域の発光量 I<sub>S</sub> とメ インピークの発光量 I<sub>M</sub> から HTR を算出することがで きる. ガンマ線を照射した際の HTR と炭素線を照射 した際のHTR の比HTR<sub>ky</sub>とLET の関係をFig. 11 に 示す. このように Li<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>12</sub> のグロー曲線を解析する ことにより照射された炭素線の LET を推定すること ができる可能性があり、高LET 領域の蛍光効率の低下 を補正できると可能性がある<sup>16)</sup>. このようなグロー曲 線の変化がどのような機構により生じているのかを調 べていくことも課題である.

# 7 まとめ

熱蛍光線量計は線量依存性や線質依存性など様々な 特性をもっており,線量測定に利用するためには線量 の範囲や補正などを適切に考慮しなければならない. 一方、筆者らが行っているような非常に遅い昇温速度



Figure 11. LET dependence of the ratio  $(HTR_{k,\gamma})$  between HTRs of  $Li_3B_7O_{12}$ :Cu irradiated with carbon ion beam and with gamma ray.

でグロー曲線を測定すると、積算型の線量計でありな がら多くの情報を得ることができる.古くから利用さ れている熱蛍光線量計だがまだまだ多くの応用法につ いて可能性を秘めている.

# 〈参考文献〉

- R. Boyle, Experiments and Considerations Touching Colours, Royal Society, 413 (1664).
- F. Daniels, C. A. Boyd, D. F. Saunders, Science, 117 (1953) 343.
- 3) 真正浄光, 熱蛍光体による放射線イメージング, 光 アライアンス, 24 (2013) 26.
- J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc., A184 (1945) 366.
- 5) 日本医学物理学会編:外部放射線治療における吸 収線量の標準測定法(標準測定法 01), 通商産業研 究社. (2002).
- P. Christensen, L. Botter-Jensen, B. Majborn, Appl. Radiat. Isot., 33 (1982) 1035.
- 7) T. Berger, M. Hajek, Radiat. Meas., 43 (2008) 126.
- Y. Koba, W. Chang, K. Shinsho, S. Yanagisawa, G. Wakabayashi, K. Matsumoto, H. Ushiba, T. Ando, Sensor. Mater., 28 (2016) 882.
- 9) P. Olko, Radiat. Meas., 41 (2007) S57.
- 10) P. Olko, P. Bilski, W. Gieszczyk, L. Grzanka, B. Obryk, Radiat. Meas., 46 (2011) 1349.
- Y. S. Hrowitz, O. Avila, M. Rodriguez-Villafuerte, Nucl. Instrum. Meth. B, 184 (2001) 85.
- 12) K. Shinsho, Y. Kawaji, S. Yanagisawa, K. Otsubo,

Y. Koba, G. Wakabayashi, K. Matsumoto, H. Ushiba, Appl. Radiat. Isot., 111 (2016) 117.

- 13) T. Berger, M. Hajek, M. Fugger, N. Vana, Radiat. Prot. Dosim., 120 (2006) 361.
- 14) P. Bilski, Radiat. Meas., 45 (2010) 42.
- P. Bilski, M. Sądel, J. Swakoń, A. Weber, Radiat. Meas., 71 (2014) 39.
- W. Chang, Y. Koba, S. Fukuda, G. Wakabayashi, H. Saitoh, K. Shinsho, J. Nucl. Sci. Technol., 53 (2016) 2028.

# 〈著者略歴〉

真正 浄光: 平成 18 年 立教大学理学研究科化学専攻 博士課程後期課程修了 博士(理学)取得,平成 18 年 立教大学先端科学計測研究センターポストドクトラル フェロー,平成 21 年 首都大学東京 健康福祉学部 放射 線学科 助教,首都大学東京大学院 人間健康科学研究 科 放射線科学域 助教, 平成 24 年 首都大学東京 健康 福祉学部 放射線学科 准教授(現在にいたる), 首都大 学東京大学院 人間健康科学研究科 放射線科学域 准教 授(現在にいたる), 専門:放射線化学, 放射線計測, 趣味:ゴルフ.

古場 裕介: 平成 22 年 九州大学大学院工学府エネル ギー量子工学専攻 博士課程後期課程修了 博士(工学) 取得,平成 22 年 放射線医学総合研究所 重粒子医科学 センター 研究員,平成 26 年 放射線医学総合研究所 医 療被ばく研究プロジェクト 研究員,平成 27 年 首都大 学東京 客員准教授(現在にいたる),平成 28 年 量子 科学技術研究開発機構 放射線医学総合研究所 放射線 防護情報統合センター(現在にいたる),専門:医学物 理,放射線計測,線量評価,趣味:ジョギング,キャ ンプ.