

Ca₅(PO₄)₃Cl:Prの熱蛍光特性

安元 培*, 田中 武雄**, 福田 和悟***

The characteristic of thermoluminescence in Ca₅(PO₄)₃Cl:Pr

YASUMOTO Tsuchika*, TANAKA Takeo**, FUKUDA Yasunori***

Abstract

The thermoluminescence (TL) of Ca₅(PO₄)₃Cl doped with Pr ions has been studied for use as a thermoluminescence dosimeter (TLD) material. The TL glow spectra of Ca₅(PO₄)₃Cl:Pr irradiated with UV ray show a liner relation between TL glow intensity and irradiation time. In the case of X ray irradiation, the TL spectra also show a same relation but show a different shape of spectrum. These results suggest that the TLD consisting of Ca₅(PO₄)₃Cl:Pr may be possible to discriminate between UV and X rays.

It was found that with Ca₅(PO₄)₃Cl:Pr, the shape of the TL glow curve for UV radiation is different from that of the TL glow curve for X ray radiation. It seemed interesting to investigate the mixed radiation field, and TL and thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) measured simultaneously for X ray irradiation. However, TSEE was not observed.

Key words: Thermoluminescence (TL), Ultraviolet (UV) and X ray irradiations,

Ca₅(PO₄)₃Cl:Pr, Dosimeter

熱蛍光, 紫外線およびX線照射, プラセオジム添加クロロアパタイト, 線量計

1. はじめに

熱蛍光 (Thermoluminescence : TL) とは, 放射線照射などによってエネルギーを与えられ

平成24年12月18日 原稿受理

*大阪産業大学 大学院工学研究科 アンソプレナー専攻

**大阪産業大学 工学部 機械工学科

***元大阪産業大学 人間環境学部 生活環境学科

結晶欠陥の束縛準位にトラップされた蛍光体の電子が、熱刺激によって低エネルギー準位へ遷移する際に余剰のエネルギーをフォトン（光子）として放出する発光現象である。このときの熱刺激が束縛準位の電子を真空レベルまで励起させる場合は発光の代わりに電子放出が生じる。これを熱刺激エキソ電子放出（Thermally stimulated exoelectron emission：TSEE）と呼ぶ¹⁾。ルミネッセンスは、そのほとんどが不純物あるいは格子欠陥に関係した電子状態間の遷移によって起こる。特に蛍光体においては故意に微量の不純物原子（活性化原子：activator）を添加することが多い²⁾。

近年の地球環境問題の一つにオゾンホール形成の原因とする有害な太陽光紫外線の増加が挙げられることから、有害紫外線による植物などの環境への影響についての研究が行われている³⁻⁶⁾。

筆者らは、この有害紫外線にも適用でき、医療現場での放射線（主としてX線）の人体への被曝量を測定できる熱蛍光線量計（Thermoluminescence Dosimeter：TLD）実用のために、人間の骨や歯の主成分である $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ （hydroxy apatite）系物質に注目している。そして、アパタイト系については、これまでに Tb_4O_7 を添加した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ （fluor apatite）焼結体の紫外線に対するTL特性などについて報告してきた⁷⁻⁹⁾。本研究では、アパタイト系物質の中でも研究報告のあまりみられない $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ （chlor apatite）を取り上げ、賦活剤として Pr_6O_{11} を用いた。 Pr_6O_{11} を選択した理由は、 CaF_2 系に関するこれまでの筆者らの研究¹⁰⁾において、 Tb と同じランタノイド系に属する Pr が賦活効果を示したことによる。 Pr_6O_{11} を添加した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 焼結体について、紫外線およびX線に対する熱蛍光特性を調べたので、その結果を報告する。

また、参考として、 Pr_6O_{11} を添加した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 焼結体の紫外線およびX線に対する熱蛍光特性も調べた。

2. 実験方法

本実験で用いた原料粉末は、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ （純度99.9%，レアメタリック社製）、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ （純度99.9%，レアメタリック社製）および Pr_6O_{11} （純度99.99%，三津和化学薬品社製）である。 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ および $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ に、それぞれ、 Pr_6O_{11} を0.06wt%添加してめノウ乳鉢でハンドミリングした後、直径10mm、厚さ1mmの円盤状に圧力29.4MPaで圧粉成形し、大気中において800℃で1時間保持して焼結させた。

TL測定には、TL測定器TLD READER MODEL 3000（化成オプトニクス社製）およびTL/TSEE同時測定装置（応用光研工業社製2π型ガスフローカウンタ付¹¹⁾）を用いた。測定時の昇温速度は毎分20℃とした。

一次励起のために、紫外線の照射光源として低圧水銀ランプL937（波長253.7nm，浜松ホト

ニクス社製), X線の照射線源としてX線回折装置RINT2100 (Cu-K α , 36kV, 20mA, リガク社製) を用いた。蛍光スペクトル測定には分光蛍光光度計RF-5300PC (島津製作所製) を用いた。

3. 実験結果および考察

図1に, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ および $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体試料に紫外線 (上図) およびX線 (下図) をそれぞれ同じ時間照射した場合のTLグロー曲線を示す。紫外線を照射した場合には, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料では 200°C 近傍にメインピークが, 275°C および350°C 近傍にブロードなサブピーク成分が観測された。しかし, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体試料からは黒体放射とみられる300°C 近傍からの立ち上がり以外にピークは観測されなかった。また, X線を照射した場合には, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料では170°C 近傍にメインピークを, 55°C および255°C 近傍

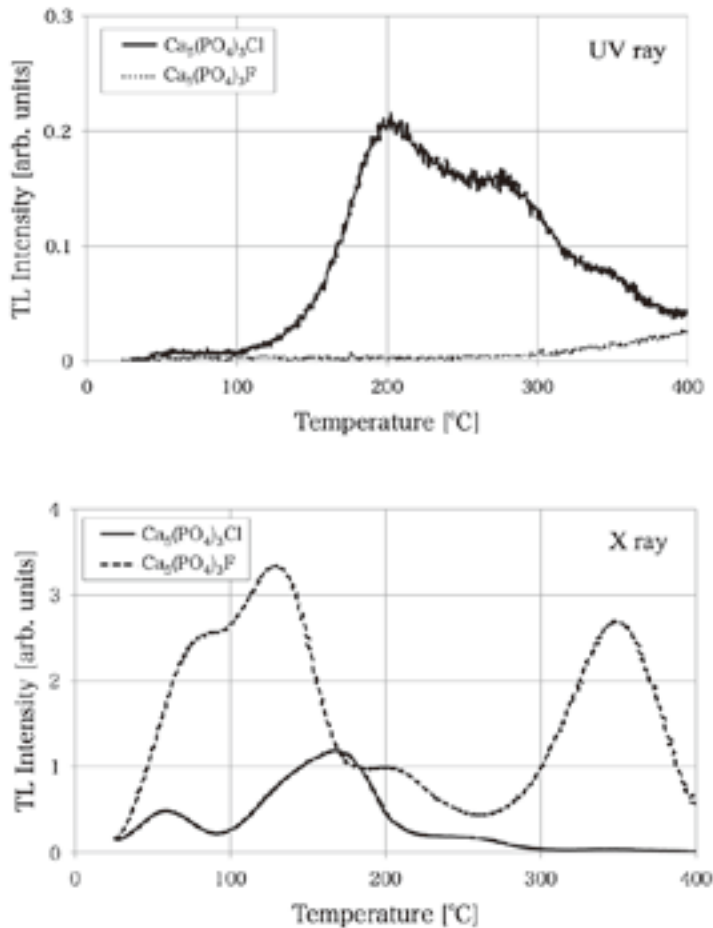


図1 紫外線およびX線をそれぞれ同じ時間照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体および $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体からのTLグロー曲線 (上図: 紫外線, 下図: X線)

にサブピークを有するTLグローが観測された。それに対し、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体試料では125°C近傍にメインピーク、80°Cおよび205°C近傍にサブピークを有し、345°C近傍にも強いピークを有するTLグローが観測された。これらの結果より、紫外線照射に関しては $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体が、X線照射に関しては $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体が感度の良いTLグローを示すことがわかった。

図2は、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料について、紫外線およびX線をそれぞれ同じ時間照射した場合のTLグロー曲線を比較表示したものである。紫外線照射した場合（1分間あたり0.4J/m²）には175°C近傍にメインピークが、250°Cおよび320°C近傍にブロードなサブピーク成分が観測されている。また、X線照射した場合（1分間あたり0.15C/kg）には160°C近傍にメインピークを、50°Cおよび240°C近傍にサブピークを有するTLグローが観測された。X線照射の場合には160°C近傍の比較的低温度において強いピーク（第2ピーク）が現れているが、紫外線照射の場合にはその温度でのグローは非常に小さい。しかしながら、ピーク強度に違いはあっても、両者とも3つのピーク成分がそれぞれほぼ同じ温度において観察されていることから、TL発光に寄与する格子欠陥は同種であることが示唆される。このように、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 基では、照射線の種類によってTLグロー曲線の形状が異なるという特徴を示している。これは、それぞれの励起電子が、X線では比較的伝導帯から浅い準位に、紫外線照射では比較的深い準位に、それぞれ選択的にトラップされることが示唆される。これにより、X線照射の場合の方が、比較的低い温度の熱刺激で基底準位に遷移しやすいものと推察される。この $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体のX線感受性に関しては、興味ある現象であるので、より詳しい研究を進め別の機会に報告したい。

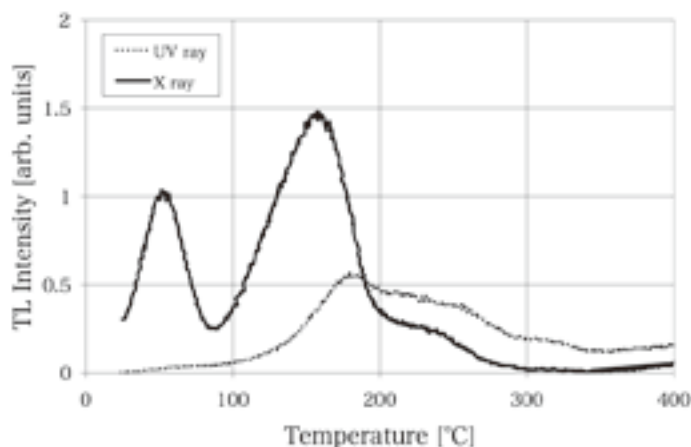


図2 紫外線およびX線をそれぞれ同じ時間照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体からのTLグロー曲線

図3および図4に、それぞれ、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ および $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体試料の蛍光分光スペクトルを示す。

図3は、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料の励起および蛍光スペクトルである。220nmの波長で励起した際の蛍光スペクトルを測定した結果、主に369nm、468nmの波長の蛍光を発することが確認された。また、220nmの波長での励起が最も強い蛍光を発することも確認された。図3には450nm、471nm、481nm、491nmの成分ピークが観測される。 Pr^{3+} の発光準位については、 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ への遷移により405nm~515nmの蛍光ピーク¹²⁻¹⁴⁾を示すことから、これらの成分ピークは、 Pr^{3+} の $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ への遷移であると考えられる。しかし、369nmのピークは一致しない。このピークについては、今後も継続して調べる予定である。

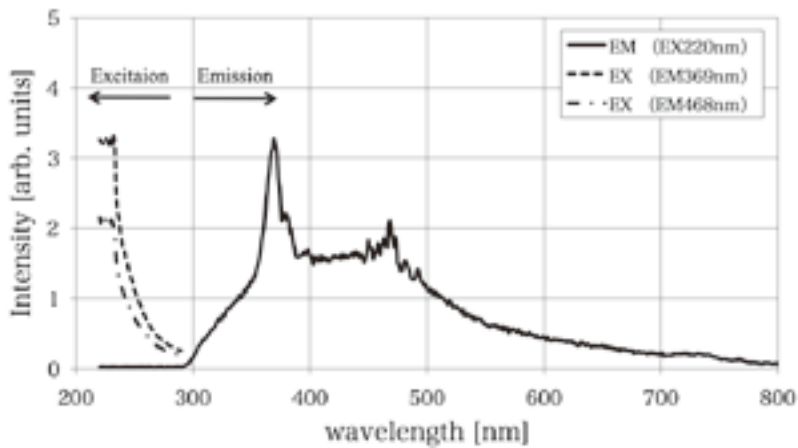


図3 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体の励起および蛍光スペクトル

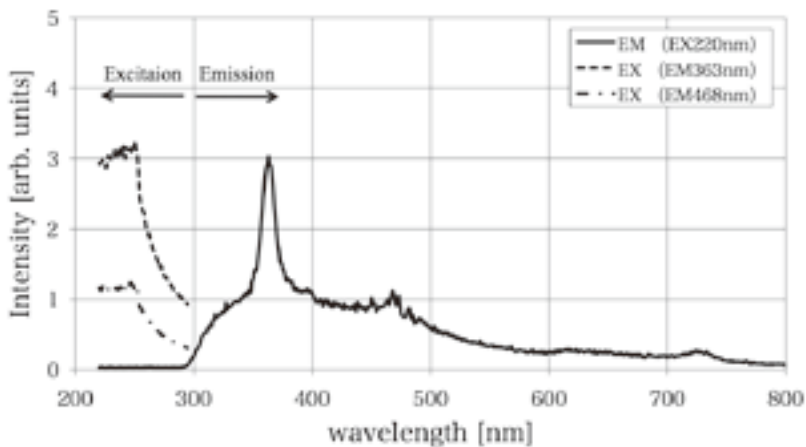


図4 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体の励起および蛍光スペクトル

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体試料についても励起および蛍光スペクトルを測定した。その結果を図4に示す。 Pr^{3+} からの蛍光と見られる450nm~500nmのピーク強度や励起波長のピーク位置に多少の差はあるものの、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ の場合とほぼ同一の蛍光スペクトルを示した。

上述の結果より、今研究では紫外線およびX線線量計素子への応用を目的としているため、紫外線およびX線に反応を示した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体に注目し、更なる特性の評価を行った。

図5に、紫外線の照射時間を1~4分と変化させた場合の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料からのTLグロー曲線を示す。比較のために焼鈍した無照射試料からのグロー曲線を併記している。1~3分間の照射を行った場合には、180℃近傍をメインピークとするTLグローが観測された。また、215℃、250℃および320℃近傍にブロードなサブピーク成分が観測された。さらに、4分間の照射を行った場合には、主ピークは215℃近傍に観測され、他のサブピーク成分も高温側にシフトする傾向を示した。このピークシフトの原因は不明であるが、3分照射試料の主ピーク(180℃近傍)が、4分照射試料の180℃近傍にわずかにみられるショルダーピークとほぼ合致することから、長時間照射により励起電子がより深い順位へトラップされたことが示唆される。しかしながら、その解明にはより詳しい研究を必要とする。

これらのグロー曲線の最大ピーク強度を求め、照射時間との相関を表すと図6が得られる。本実験条件範囲では、照射時間とTLピーク強度とがほぼ45°の直線になるリニアな関係を示している。この両対数で表すと45°の直線に乗る場合には、被爆量に対する紫外線線量計素子としての実用性のある性能指標を示すものである。

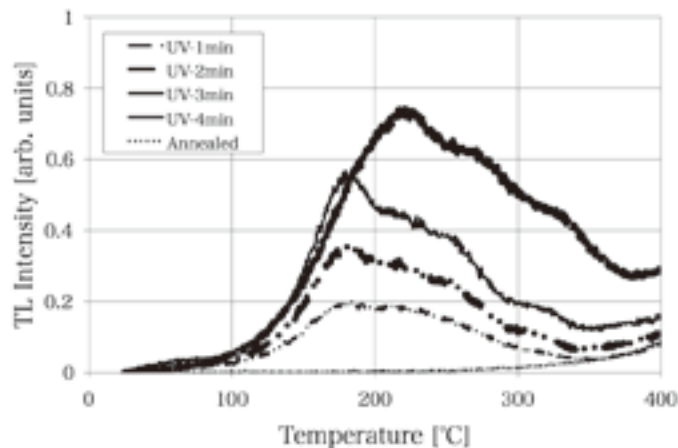


図5 照射時間を変化させて紫外線照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体からのTLグロー曲線

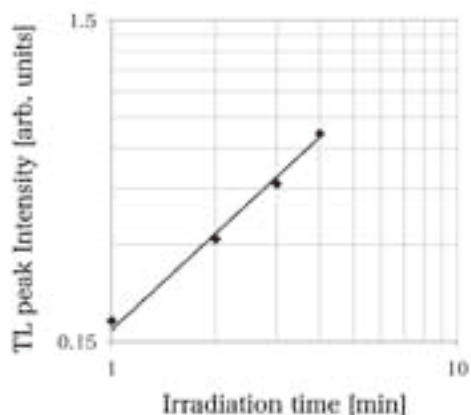


図6 紫外線照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体のTLピーク強度と照射時間との関係
($180^\circ\text{C}\sim 215^\circ\text{C}$ のTLピーク強度と照射時間)

このTLDとしてのリニアリティを確認するため、X線照射した場合のTLグローの測定結果を図7および図8に示す。

図7は、X線照射時間を1～4分に変化させた場合の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料からのTLグロー曲線である。比較のために焼鈍した無照射試料からのグロー曲線を併記している。150℃近傍にメインピークを、55℃および225℃近傍にサブピークを有するTLグローが観測された。このピーク位置は、各照射時間とも一致しており、最大ピーク強度と照射時間との関係は、図8に示す結果となった。本実験条件範囲では、照射時間とTLピーク強度との関係には、前図6に示した紫外線照射の場合と同様に、リニアな関係が得られている。このことから、本研究

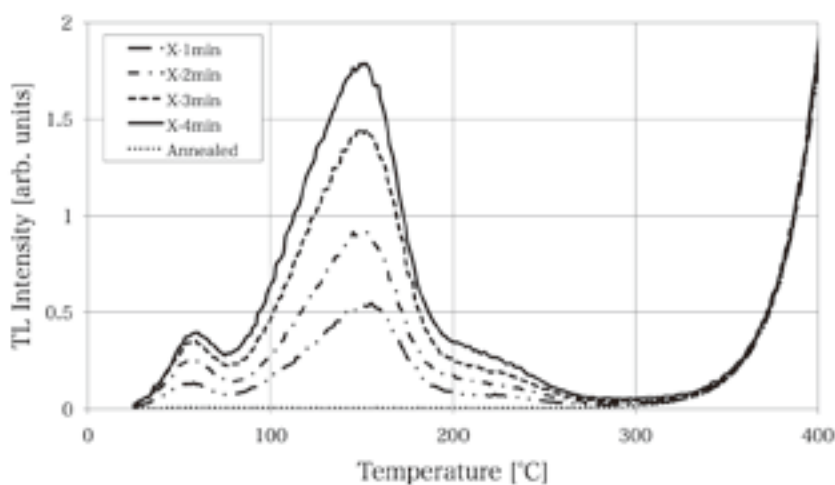


図7 照射時間を変化させてX線照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体からのTLグロー曲線

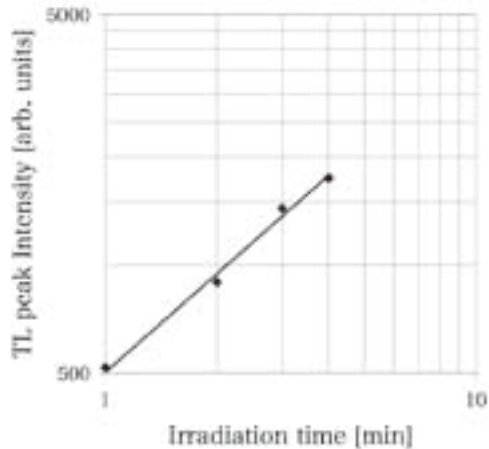


図8 X線照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体のTLピーク強度と照射時間との関係
(150℃のTLピーク強度と照射時間)

に供した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料については、紫外線線量計と同時にX線線量計素子として実用可能と考えられる。なお、この試料についてTSEEグロー測定を行ったが、紫外線照射およびX線照射とも、明確なTSEE放出現象は観測されなかった。

今回は紫外線照射およびX線照射に対応するTLD素子への応用を目的としたため $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体について調べたが、X線照射に対応するTLD素子への応用に注目すると、前図1（下図）より $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体が良い反応を示すことがわかった。その特性についても触れておく。

図9は、X線照射時間を1～4分に変化させた場合の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体試料からのTLグロー曲線である。比較のために焼鈍した無照射試料からのグロー曲線を併記している。100℃近傍にメインピークを、145℃および245℃近傍にサブピークを有するTLグローが観測された。このピーク位置は、各照射時間とも一致しており、最大ピーク強度と照射時間との関係は、図10に示す結果となった。本実験条件範囲では、照射時間とTLピーク強度との関係には、前図8に示した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体試料へX線を照射した場合と同様に、リニアな関係が得られている。このことから、本研究に供した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体試料については、X線線量計素子として実用可能と考えられる。なお、この試料についてもTSEEグロー測定を行ったが、紫外線照射およびX線照射とも、明確なTSEE放出現象は観測されなかった。

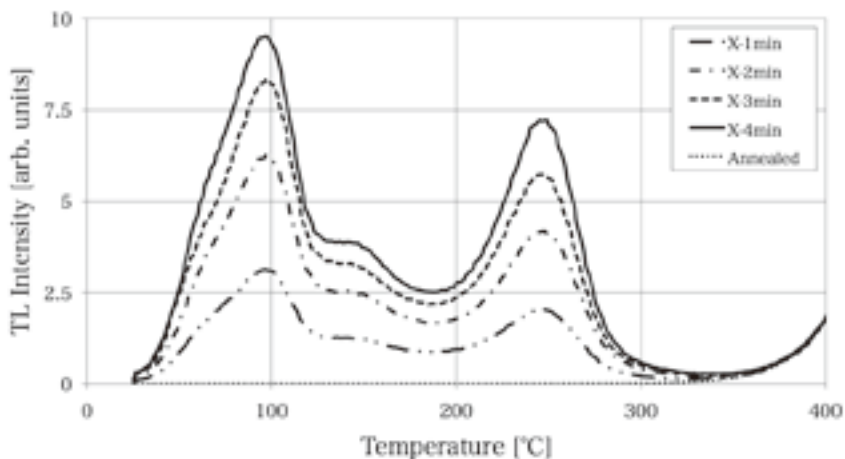


図9 照射時間を変化させてX線照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体からのTLグロー曲線

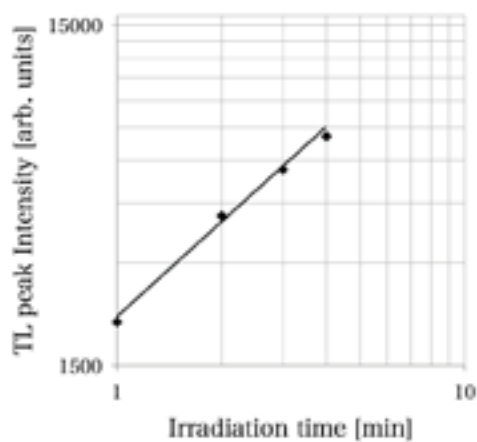


図10 X線照射した $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体のTLピーク強度と照射時間の関係 (225°CのTLピーク強度と照射時間)

4. 結論

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ および $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体の熱蛍光特性について調べた結果、次のことがわかった。

1. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体は、紫外線およびX線の照射時間とTLグロー強度との間にほぼリニアな関係を示した。
2. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体は、紫外線照射の場合とX線照射の場合とで、異なった形状のTLグロー波形を示した。このことから、照射線源の線種（紫外線、X線）を区別できるという

特徴を示し、混合線種用TLDとして用いることが可能であるとわかった。

3. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Pr}$ 焼結体は、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 焼結体よりもX線感受性に優れており、X線線量計材料（TLD素子）として実用可能であることがわかった。

今後は、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Pr}$ 系材料の発光メカニズムをさらに詳しく調べるとともに、より長時間照射した場合のリニアリティや、紫外線とX線の混合照射における熱蛍光特性について研究を進めたい。

謝辞

本研究に協力していただいたアントレプレナー専攻朱立ならびに邢明慧氏に感謝する。

参考文献

1. 藤村亮一郎, 山下忠興『放射線測定による固体现象と線量測定』養賢堂, 1985年
2. 前田敬二『ルミネッセンス』槇書店, 1964年
3. Hama-Inaba, H., K. H. Choi, B. Wang, K. Haginoya, T. Yamada, I. Hayama and H. Ohyama, "Fas-independent apoptosis induced by UVC in p53-mutated human epithelial tumor A431 cells through activation of caspase-8 and JNK/SAPK", *J. Radiat. Res.*, Vol. 42, No. 2, 2001, pp. 201-215
4. Bala, M., A. K. Sharma and H. C. Goel, "Effects of 2-deoxy-D-glucose on DNA repair and mutagenesis in UV-irradiated yeast", *J. Radiat. Res.*, Vol. 42, No. 3, 2001, pp. 285-294
5. Hidema, J., I. K. Song, T. Sato, T. Kumagai, "Relationship between ultraviolet-B sensitivity and cyclobutane pyrimidine dimer photorepair in rice", *J. Radiat. Res.*, Vol. 42, No. 3, 2001, pp. 295-303
6. Kim, J. K., V. G. Petin and G. P. Zhurakovskaya, "Exposure rate as a determinant of the synergistic interaction of heat combined with ionizing or ultraviolet radiation in cell killing", *J. Radiat. Res.*, Vol. 42, No. 4, 2001, pp. 361-369
7. Fukuda, Y., T. Tanaka and Y. Kutomi, "Thermally Stimulated Exoelectron Emission and Thermoluminescence of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Tb}$ ", *Scientific Reports of the Opole technical university proc. 12th Int. Symp. on Exoemission and its applications*, Vol. 20 (240), 1997, pp. 43-47
8. 福田和悟, 稲部勝幸「 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Tb}$ の熱蛍光による紫外線量評価」『放射線』Vol. 24, No. 2, 1998年4月, 45-51ページ
9. Fukuda, Y. and T. Tanaka, "Thermally Stimulated Exoelectron Emission and Thermoluminescence in $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}$ ", *LATVIAN JOURNAL of PHYSICS and TECHNICALSCIENCE*, Vol. 6 (Supplement), 2000, pp. 155-159
10. Awata, S., T. Tanaka and Y. Fukuda, "Thermoluminescence and Thermally Stimulated Exoelectron Emission from CaF_2/CaO Dual Phase Doped with Lanthanide Oxides for UV-Ray Irradiation", *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 174, Issue 2, 1999, pp. 541-549
11. 栗田正吾「カソードルミネッセンスとエキソ電子による材料評価に関する基礎研究」(大阪大学大学院工学研究科学位論文, 1999年) 20-22ページ
12. 蛍光体同学会編『蛍光体ハンドブック』オーム社, 1987年
13. 星名輝彦『希土類イオンのルミネッセンス』ソニー中央研究所 研究情報室, 1983年
14. 田村善藏, 田幡利一, 保田和雄『けい光分析』講談社, 1974年