

Ba(PO₃)₂:Eu の熱蛍光特性

福田 和 悟

The characteristics of thermoluminescence in Ba(PO₃)₂:Eu

FUKUDA Yasunori

Abstract

Thermoluminescence (TL) in sintered Ba (PO₃)₂ doped with activators, such as Tm³⁺, Eu³⁺ and also Pb²⁺ ions has been studied for UV and X-ray irradiations. It was found that the TL intensity from the sintered Ba (PO₃)₂ doped with Eu₂O₃ was the highest among the samples doped other activators for UV irradiation, and on the other hand the intensity of sample doped with PbO was the highest for X-ray irradiation. And it was also found that the sample doped with 3 wt % CaF₂ and 0.2 wt % EuCl₃ showed about five times more intense the TL peaks than the sample doped only with Eu₂O₃ for UV irradiation. The TL peaks were observed at about 184°C and 239°C in Ba (PO₃)₂ doped with CaF₂ and EuCl₃. The TL emission may be due to the recombination reaction; Eu³⁺+ electron → Eu^{2+*} → Eu²⁺ +hν

Keywords; Thermoluminescence (TL), Ba(PO₃)₂, UV and X-ray irradiations, Dosimeter.

熱蛍光 (TL), Ba(PO₃)₂, 紫外線およびX線照射, 線量計.

1. はじめに

蛍光灯の蛍光体として研究された β -Ca₃(PO₄)₂¹⁻⁵⁾ は、骨あるいは歯の主成分でもあることから、熱蛍光線量計 (TLD) 素子として興味深い物質である⁶⁻⁹⁾。今回、 β -Ca₃(PO₄)₂とともにBa(PO₃)₂は、TLD素子として活用できることが予想されることから、Tm₂O₃、Eu₂O₃、EuCl₃、PbO等の不純物を活性体として添加した焼結体を作成し、TL現象における活性体原子の役割を調べ、TLDとしての特性を知ることは、有意義である。近年、有害な太陽紫外線による生命体への影響が問題となっていることから、本稿では、低圧水銀灯による紫外線照射(波長: $\lambda=253.7\text{nm}$)に対するTLD素子としての特性およびX線照射に対するTLD素子としての

特性を調べ、比較した。また、 CaF_2 の添加によるTL強度への影響等のTLD素子材料としての特性を調べるために行った実験および検討と結果について述べる。

2. 実験方法

実験に用いた焼結体試料は $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 粉末(純度:99%)に PbO (純度:99.9%)、 Eu_2O_3 (純度:99.99%)、 EuCl_3 (純度:99.9%)、 Tm_2O_3 (純度:99.99%)粉末をそれぞれ添加し、直径6mm、厚さ0.5mmの円板状に加圧、成型した後、大気中において 820°C で1時間保持して焼結させたものである。TL測定は、紫外線(低圧水銀灯:L937浜松ホトニクス(株))あるいはX線(Cu 対陰極、35kV、20mA)を照射した後、自家製のクライオスタット内に取り付け、昇温速度毎分 20°C で加熱し、光電子増倍管(HTV-R212、浜松ホトニクス(株))によってTLを測定した。

3. 実験結果と考察

図1は、 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 焼結体試料に紫外線(波長: $\lambda=253.7\text{nm}$)を30分間照射(約 $12\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)後、測定したTLグロー曲線である。曲線a, b, cは、それぞれ Eu_2O_3 、 PbO 、 Tm_2O_3 をそれぞれ0.2wt%添加した $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 焼結体試料のTLグロー曲線である。 Eu_2O_3 を添加したTLグロー曲線は、 227°C 付近にピークを持つ幅広いTLグロー曲線(曲線a)で、そのTL強度は PbO を添加した試料(曲線b)および Tm_2O_3 を添加した試料(曲線c)よりも強いことが分かる。また、 PbO を添加した場合 79°C 、 164°C にピークを持つこと、 Tm_2O_3 を添加した $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 焼結体試料の場合には、ほとんど感度を有しないため、TLピークは観測されなかった。

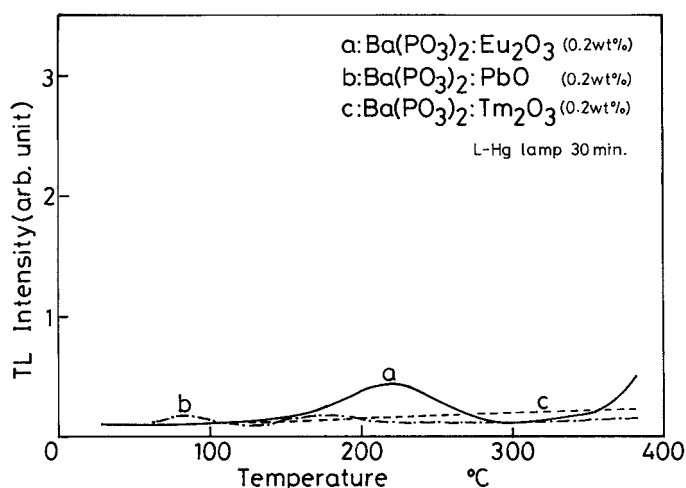


図1. TL グロー曲線

低圧水銀灯 ($\lambda=253.7\text{nm}$) 照射後測定した TL グロー曲線

a: $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}_2\text{O}_3$, b: $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{PbO}$, c: $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Tm}_2\text{O}_3$

紫外線照射に対するTL感度を上げるためにEu₂O₃とともにBaF₂（純度：99.9%）を添加した焼結体試料を作成した。図2において、曲線aは、Eu₂O₃を単独で0.2wt%添加した試料のTLグロー曲線である。曲線b、曲線cは、それぞれBa(PO₃)₂と等量のBaF₂とともに0.2wt%のEu₂O₃を添加した試料と3wt%のBaF₂とともに0.2wt%のEu₂O₃を添加した試料のTLグロー曲線である。

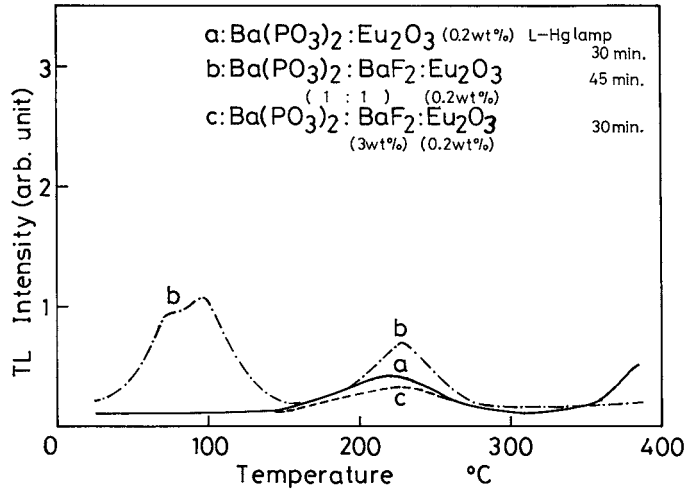


図2. TL グロー曲線

低圧水銀灯（ $\lambda=253.7\text{nm}$ ）照射後測定した TL グロー曲線

- a : Ba(PO₃)₂:Eu₂O₃(0.2wt%), 紫外線照射30分間.
- b : Ba(PO₃)₂:BaF₂(Ba(PO₃)₂と等量), Eu₂O₃(0.2wt%), 紫外線照射45分間.
- c : Ba(PO₃)₂:BaF₂(3wt%), Eu₂O₃(0.2wt%), 紫外線照射30分間.

曲線a, cにおいて紫外線照射時間は共に等しく30分間（12J・m⁻²）であるが、曲線bは照射時間が45分間（18J・m⁻²）と1.5倍となっている。したがって、BaF₂を3wt%添加した場合にはTL強度が弱められることが明らかとなった。一方、Ba(PO₃)₂と等量のBaF₂を混合し、これにEu₂O₃を添加した試料（曲線b）では照射時間は1.5倍であるが、観測される70°C、100°CのTLピーク強度はEu₂O₃を単独で添加した場合の2.5倍であり、227°CのTLピーク強度も約2倍となっている。ここで、更に紫外線照射に対するTL感度上昇させるために、添加する不純物を変え、そのTL特性を調べることにした。すなわち、BaF₂をCaF₂に変え、Eu₂O₃をEuCl₃に変えた焼結体試料を作成した。

図3はCaF₂（純度：99.99%）を3wt%、EuCl₃（純度：99.9%）を0.2wt%添加したBa(PO₃)₂:CaF₂、EuCl₃焼結体とEu₂O₃を0.2wt%添加したBa(PO₃)₂:Eu₂O₃焼結体に紫外線を30分間照射した後、測定したTLグロー曲線である。図3において、CaF₂と共にEuCl₃を添加した場合、184°Cと239°C付近にTLピークが観測され、そのTLピーク強度は、Eu₂O₃を単独で添加した試料で観測される227°Cの約5倍の強度である。添加する不純物をEu₂O₃からCaF₂とEuCl₃に変化させ

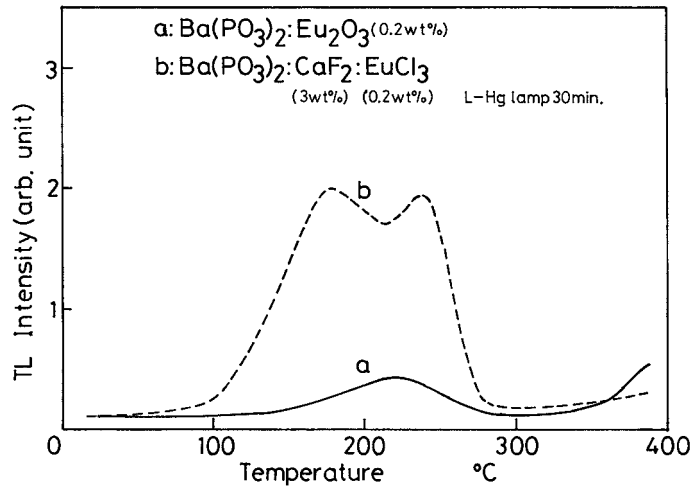


図 3. TL グロー曲線

低圧水銀灯 ($\lambda=253.7\text{nm}$) 照射後測定したTLグロー曲線

a : $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.2 wt%), 紫外線照射30分間.

b : $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{CaF}_2$ (3wt%), Eu_2Cl_3 (0.2wt%), 紫外線照射30分間

ることで、観測されるTL強度が約5倍強められたことは注目される。次いで、この改良された $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{CaF}_2, \text{EuCl}_3$ 焼結体のX線照射 (2分間) に対するTL特性を調べた (図4)。

図4において、 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}_2\text{O}_3$ 焼結体試料のTLグロー曲線では、220°C付近および紫外線照射時では観測されなかった150°C付近にTLピークが観測される。一方、 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{CaF}_2,$

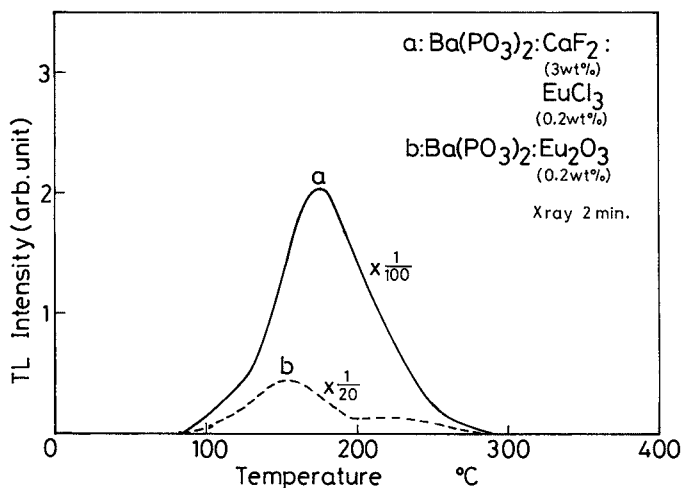


図 4. TL グロー曲線

X線 (Cu対陰極, 35kV, 20mA) 照射後測定したTLグロー曲線

a : $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{CaF}_2$ (3wt%), Eu_2Cl_3 (0.2wt%), X線照射2分間.

b : $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.2 wt%), X線照射2分間

$x1/20, x1/100$ は、それぞれ1/20倍, 1/100倍して描いていることを示している。

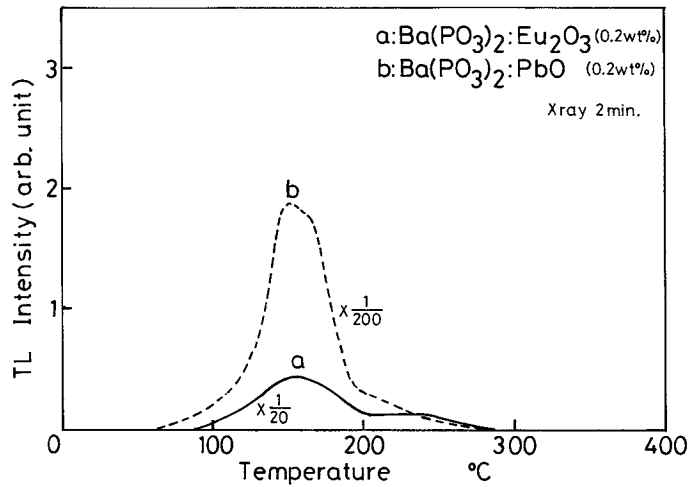


図5. TL グロー曲線

X線 (Cu対陰極, 35kV, 20mA) 照射後測定したTLグロー曲線

a: Ba(PO₃)₂: Eu₂O₃ (0.2wt%), X線照射 2 分間.

b : Ba(PO₃)₂ : PbO (0.2wt%), X線照射 2 分間

x1/20, x1/200は, それぞれ1/20倍, 1/200倍して描いていることを示している。

EuCl₃焼結体試料では, 184°CにTLピークを持つ幅広いTLグロー曲線であり, 紫外線照射で観測された239°C付近のTLピークは観測されなかった。そして, この184°CのTLピーク強度は, Eu₂O₃を単独で添加した試料の150°C TLピーク強度の約23倍もの強さを有することが明らかとなった。

図5は, PbOを添加した焼結体試料Ba(PO₃)₂: PbOとEu₂O₃を添加した焼結体試料Ba(PO₃)₂: Eu₂O₃のX線照射 (2 分間) 後のTLグロー曲線である。PbOを添加した試料では, 145°C, 155°Cそして, 210°C付近にTLピークが観測される。図5において, PbOを添加した試料で観測される145°C TLピーク強度は, Eu₂O₃添加試料の150°C TLピーク強度の46倍もの強度であり, CaF₂と共にEu₂Cl₃を添加した試料の2倍であることが明らかとなった。

紫外線照射, X線照射に対して注目すべき事柄が明らかとなった。すなわちBa(PO₃)₂: CaF₂, EuCl₃焼結体試料において紫外線照射後, 観測される184°Cと239°C付近のTLピークを持つTLグロー曲線が, X線照射後においては, 184°C付近のTLピークのみで, 239°C付近のTLピークが観測されないことである。したがって, TLグロー曲線の形状から紫外線照射によるものかX線照射によるものかが判断できることになる。このことから, Ba(PO₃)₂: CaF₂, EuCl₃焼結体試料は, 紫外線とX線の混合放射場対応のTLDとして利用できることになる。

図6は, X線照射後測定したTLスペクトルである。Ba(PO₃)₂: Eu₂O₃焼結体試料において, 150°Cでは375~380nm にピークを持つ幅広い発光が観測されるが, 200°C, 250°Cでは440~450nmにピークを持つ発光が観測される。Eu³⁺イオンなどの希土類イオンは5s²5p⁶電子によっ

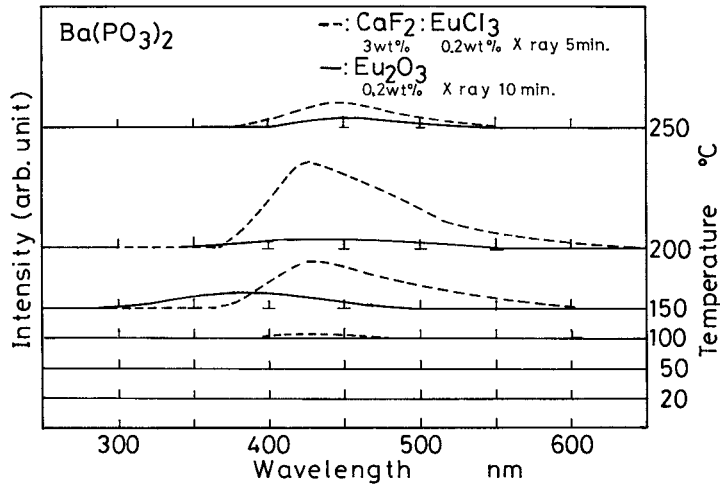
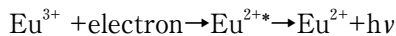


図6. TLスペクトル

— : Ba(PO₃)₂:CaF₂, EuCl₃, X線照射5分間
 --- : Ba(PO₃)₂:Eu₂O₃, X線照射10分間

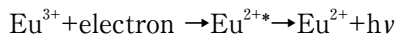
て満たされているが、満たされない4f殻を持っている。一方、Eu²⁺イオンなどの2価イオンは、2d¹電子を持っている。Eu²⁺イオンによる発光は4f⁶5d(t_{2g}) → 4f⁷への5d → 4fへの許容遷移によるもので、その発光は、400~450nmにあることが知られている¹⁰⁻¹²)。したがって、観測される発光はEu²⁺イオンによるの励起状態からの発光である。またBa(PO₃)₂:CaF₂, EuCl₃焼結体試料において観測される420~440nmにピークを持つ幅広い発光もEu²⁺イオンによるものと考えられる。このことから、TL発光は次の反応式で起こると考えられる。



ここで、electronは熱励起によって電子捕獲中心より供給される。

4. 結論

紫外線およびX線の混合放射場における線量計素子(TLD)として、Ba(PO₃)₂:CaF₂, EuCl₃焼結体が利用できる可能性のあることが、その特徴的なTLグロー曲線から示された。また、観測されるTLは、Eu²⁺イオンによるの励起状態からの発光であり、TL発光は、



の反応式で起こると考えられる。

また、X線線量計素子としてはPbOを添加したBa(PO₃)₂:PbO焼結体が優れていることが明らかとなった。

参考文献

1. Lendvay, E. Phys. Status Solidi **2**, 460 (1962).
2. Koelmans, H., Enresman, J. J. and Admiraal, P. S. Phys. Chem. Solids **11**, 172 (1959).
3. Witzmann, H., Buhraw, J. and Kosch, J. Z. Phys. Chem. (Leipzig) **219**, 266 (1962).
4. Maeda, K. J. Phys. Soc. Jpn **14**, 478 (1959).
5. Narita, K. J. Phys. Soc. Jpn **16**, 99 (1961).
6. Y. Fukuda. Radiat. Prot. Dosim. **33** 151 (1990).
7. Y. Fukuda, H. Ohtaki, S. Taniguchi, N. Takeuchi. J. Mater. Sci. Let. **11**, 731 (1992).
8. S. Taniguchi, N. Takeuchi, Y. Fukuda, H. Ohtaki. J. Mater. Sci. Let. **12**, 268 (1993).
9. Y. Fukuda, H. Ohtaki, A. Tomita, N. Takeuchi. Radiat. Prot. Dosim. **47** 201 (1993).
10. F. J. Lopez, H. S. Murrieta, J. A. Hernandez and J. O. Rubio. Phys. Rev. B **22**, 6428 (1980).
11. S. B. Sastry and S. Sapru. Phys. Status Solidi (b) **103**, 185 (1981).
12. R. L. Calvert and R. J. Danby. Phys. Status Solidi (a) **83**, 597 (1984).