

# CaF<sub>2</sub> : Tm, Tbの熱蛍光特性

福 田 和 悟

The Characteristics of Thermoluminescence in CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb

FUKUDA Yasunori

## Abstract

Thermoluminescence (TL) properties of calcium fluoride CaF<sub>2</sub> doped with Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ions have been studied in the range from 30 to 300 °C after X-ray and ultraviolet (UV) irradiation. It is found that the TL intensity from the sintered CaF<sub>2</sub> doped with Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> became stronger by addition of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. It is also found that the shape of TL glow curve of sintered CaF<sub>2</sub>: Tm, Tb for X-irradiation is different from that of TL glow curve for UV-irradiation.

**Keywords** : Thermoluminescence (TL), Ultraviolet radiation, CaF<sub>2</sub>, Dosimeter

## 1. はじめに

熱ルミネッセンス（熱蛍光：Thermoluminescence略してTL）は、低温でX線、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線などによってエネルギーを与えられた蛍光体に熱刺激を与えるときに発光（熱蛍光）を生じる現象である。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。約10eVの紫外線、10～100KeVのX線、1.25MeVの $\gamma$ 線などの照射によって結晶内につくられた電子と正孔は、再結合する前に再結合の起こり難い格子欠陥に捕らえられて、準安定状態になることが多く、発光の起こる格子欠陥は発光中心あるいは蛍光中心と呼ぶ。TLは、発光中心（エネルギーを光として放出する再結合中心でもある）の準安定状態、あるいは母体結晶の準安定状態に

---

平成21年2月28日 原稿受理  
大阪産業大学 人間環境学部

なる格子欠陥に捕らえられた電子,あるいは正孔が熱刺激によって開放されて起こす再結合発光である。X線,  $\gamma$ 線,  $\beta$ 線の照射によって生じた準安定状態にある電子あるいは正孔の数は,照射線量に比例し,電子あるいは正孔が準安定状態にあることは,照射線量の記憶状態にあると言える。この記憶された線量が自然光や周囲の熱的刺激(保存温度)によって変わらないとき,人工的に温度を上昇させて蛍光体に記憶されている線量をTL強度と温度との関係を描いたTLグロー曲線の解析から知ることができる。この様にTL強度が照射線量あるいは吸収線量に比例することから,元の線量を評価する熱蛍光線量計(Thermoluminescence Dosimeter, 略してTLD)は二次線量計と呼ばれる。

近年,地球環境問題の1つとしてフロンなどによるオゾン層の破壊が挙げられている。このことは,オゾンホール拡大に伴い地上に達する有害な紫外線量が増加することによるものであり,有害な太陽紫外線による植物への影響についての研究も行われている<sup>1-4)</sup>。筆者らは,  $\text{CaF}_2$ に $\text{Tb}_4\text{O}_7$ を添加した焼結体および骨や歯の主成分の $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ に $\text{Tb}_4\text{O}_7$ を添加した焼結体の紫外線に対するTL特性を調べ報告している<sup>5-11)</sup>。特に $\text{CaF}_2$ :Tb焼結体は,非常に感度がよく,貯水池中(水深1 mなど)の太陽紫外線量の季節変化を測定し,貯水池の水質(クロロフィルaの量など)の変化との関係について報告し,紫外線対応の熱蛍光線量計素子(TLD)として $\text{CaF}_2$ に $\text{Tb}_4\text{O}_7$ および $\text{Sm}_2\text{O}_3$ を添加した $\text{CaF}_2$ :Tb, Sm焼結体の熱蛍光(TL)特性を調べ,被曝した紫外線量あるいはX線量を評価できること,母体の $\text{CaF}_2$ に2種類の活性体を添加した場合に $\text{Tb}^{3+}$ イオンの発光強度が $\text{Sm}^{3+}$ イオンとのco-dopeによって強められ, $\text{CaF}_2$ :Tb焼結体よりもTL感度が改善されること等を報告してきた<sup>12,13,15,16)</sup>。また,骨や歯の主成分である $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に $\text{Tm}_2\text{O}_3$ を添加した $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :Tm焼結体のTL強度が $\text{Tb}_4\text{O}_7$ とco-dopeした $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :Tm, Tb焼結体において強められること, $\text{Tm}^{3+}$ イオンの発光が $\text{Tb}^{3+}$ イオンによって強められることを報告している<sup>14)</sup>。本稿では, $\text{CaF}_2$ :Tm, Tb単結晶および $\text{CaF}_2$ :Tm, Tb焼結体のX線および紫外線照射に対するTLD素子としての特性を調べ比較した。

## 2. 実験

### 2.1 供試料および測定法

実験に用いた $\text{CaF}_2$ :Tm, Tb単結晶は,応用光研工業(株)に依頼し作成された結晶で $\text{CaF}_2$ に $\text{TmF}_3$ を0.5mol%,  $\text{TbF}_3$ を0.15mol%添加したものであり,サイズは $6 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$ である。一方, $\text{CaF}_2$ :Tm, Tb焼結体は $\text{CaF}_2$ 粉末(レア・メタル社製,純度99.99%)に $\text{Tm}_2\text{O}_3$ (レア・メタル社製,純度99.99%)を0.06wt%,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ (レア・メタル社製,純度

99.99%) を0.06wt%添加した後、直径6 mm、厚さ0.7mmの円盤状に整形し、大気中において1100℃で2時間保持して焼結させたものである。TLの測定は、X線あるいは紫外線照射後、自家製のクライオスタット内に取り付け毎分20℃の昇温速度で加熱し、光電子倍增管 (HTV-R212, 浜松ホトニクス (株)) によって測定した。なお、TL測定には、紫外線光源として低圧水銀灯 (L937, 浜松ホトニクス (株)) を用い、X線照射には線源 (CuK $\alpha$ , 35kV, 20mA) を用いた。

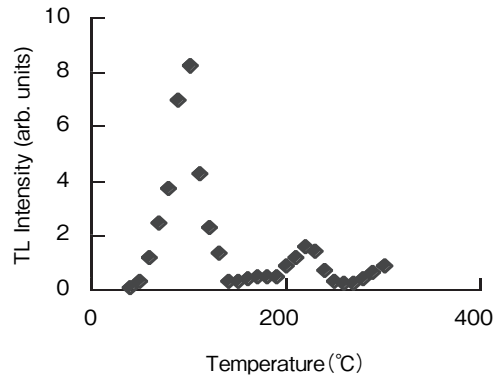


図1. CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb単結晶のTLグロー曲線 X線を240秒照射

## 2.2 実験結果と考察

図1は、CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb単結晶にX線を240秒照射した後に測定したTLグロー曲線である。主として98 ~ 100℃, 220℃にTLピークが観測されるが、X線照射時間を変えたときのTLグロー曲線の変化から小さいTLピークが73℃と170℃に存在すると考えられる。

図2は、CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb単結晶にX線をそれぞれ、30, 60, 90, 120, 150, 240秒照射した後に測定したTLグロー曲線である。X線照射時間の増加と共に98 ~ 100℃ TLピークおよび220℃のTLピークが増加していることが分かる。このX線照射時間と98 ~ 100℃に観測されるTLピーク強度との関係を図3に示す。

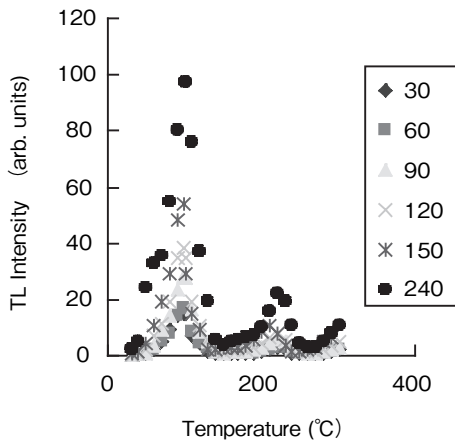


図2. CaF<sub>2</sub>:Tm, Tb単結晶のTLグロー曲線 (X線をそれぞれ30, 60, 90, 120, 150, 240秒照射)

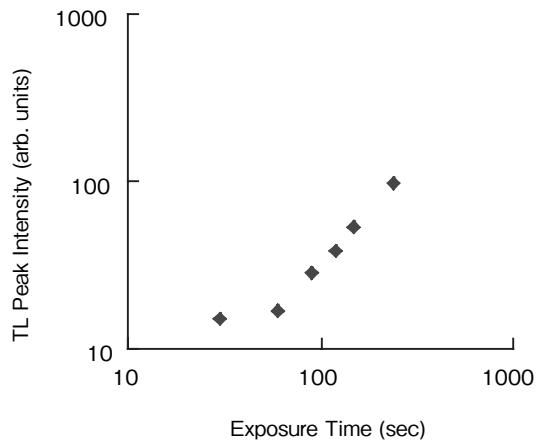


図3. CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb単結晶のTLピーク強度と照射時間との関係 (98 ~ 100℃のTLピーク強度と照射時間)

図3において、照射時間60秒から240秒にかけて、98～100℃に観測されるTLピーク強度はX線照射時間の2乗に比例してことが分かる。このような超直線性 (supralinear) の関係はHarperinとChenらのmultiple-stage excitationによって説明されることを報告している<sup>17)</sup>。

図4はCaF<sub>2</sub>:Tm, Tb単結晶, CaF<sub>2</sub>:Tm, Tb焼結体にそれぞれX線を240秒, 60秒照射後、測定したTLグロー曲線である。単結晶において観測される98～100℃のTLピークおよび220℃の主たるTLピークが焼結体においては、低温側の80℃, 160℃付近に観測され、単結晶の98～100℃のTLピーク強度が焼結体の80℃のTLピーク強度とほぼ同程度であることが分かる。高温側のTLピーク強度については焼結体の160℃ TLピーク強度は、単結晶の220℃ TLピーク強度の2倍ほどであることから焼結体のTL感度が単結晶の4倍以上、優れていることが明らかとなった。

今回、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単独で添加したCaF<sub>2</sub>:Tm焼結体のTL強度がTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>とのco-dopeによって強められるかについても調べた(図5)。これは、前述の通り、β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tm焼結体のTL強度がTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>とのco-dopeによって強められるからである<sup>14)</sup>。

図5はX線を共に60秒照射した後、測定したCaF<sub>2</sub>:Tm, Tb焼結体, CaF<sub>2</sub>:Tm焼結体のTLグロー曲線である。CaF<sub>2</sub>:Tm, Tb焼結体においては、80℃および160℃に主たるTLピークが観測されるが、CaF<sub>2</sub>:Tm焼結体においては、90℃と160℃にTLピークが観測され、160℃のTLピーク強度はあまり変わらないが、90℃のTLピーク強度はTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>とのco-dopeによって、3倍程強められていることが明らかとなった。

有害な紫外線対応のTLDとして活用できるかをCaF<sub>2</sub>:Tm, Tb単結晶, CaF<sub>2</sub>:Tm, Tb焼結体について測定した結果、残念ながらCaF<sub>2</sub>:Tm, Tb単結晶は紫外線に対しては

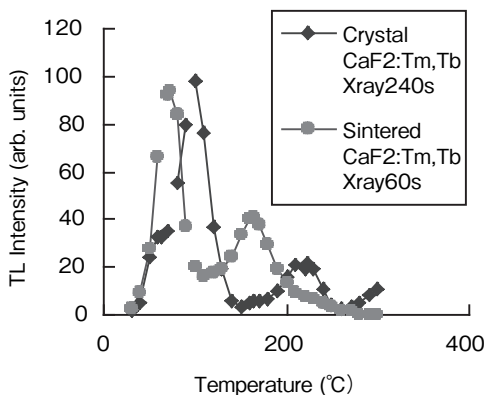


図4. CaF<sub>2</sub>:Tm, Tb単結晶および焼結体のTLグロー曲線  
単結晶と焼結体にそれぞれX線を240秒, 60秒照射

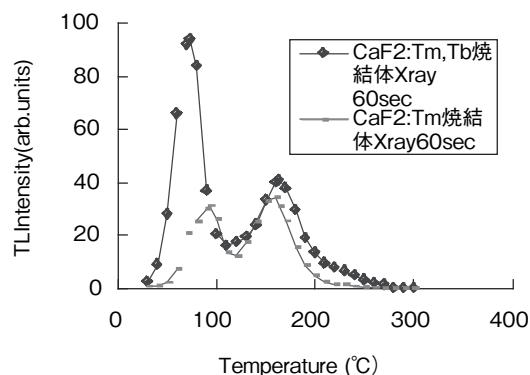


図5. TLグロー曲線の変化 (焼結体)CaF<sub>2</sub>:Tm, TbとCaF<sub>2</sub>:Tm焼結体

とんど感度を有しないことが明らかとなった。一方, CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb 焼結体は, 十分紫外線に対しても感度を有することが明らかとなると共に, 測定される TL グロー曲線の形状が X 線を照射された場合と紫外線を照射された場合とで異なることが明らかとなった (図 6)。このことは放射線場において, 観測される TL グロー曲線の形状によって異なる線質 (例えば X 線と紫外線) を見分けることができることを意味している。

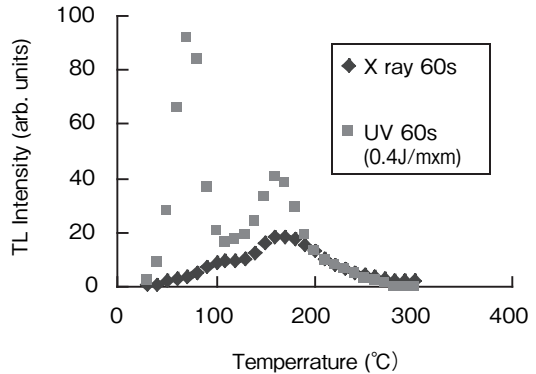


図 6. CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb 焼結体の TL グロー曲線 (◆ : X 線照射, ■ : 紫外線照射)

図 6 は X 線を 60 秒照射した後に測定した CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb 焼結体の TL グロー曲線と紫外線を 60 秒 (約 0.4 J·m<sup>-2</sup>) 照射した後に測定した TL グロー曲線である。紫外線照射の場合, 80°C の TL ピーク強度が最大であり 160°C の TL ピーク強度の 2.2 倍程度である。これに対して, X 線を照射の場合, 100°C 付近と 160°C に TL ピークが現れ, 160°C の TL ピークの強度は 100°C の TL ピークの 1.7 倍程度で, 主たる TL ピークとなっている。

一方, CaF<sub>2</sub> : Tm 焼結体に紫外線を照射させたときの TL グロー曲線 (図 7) は X 線照射後に観測される TL グロー曲線 (図 5) の形状に似ている。したがって, CaF<sub>2</sub> : Tm 焼結体において観測される TL グロー曲線の形状からは, 照射した, あるいは被曝した放射線の種類 (X 線あるいは紫外線) を予想することはできない。図 7 は CaF<sub>2</sub> : Tm 焼結体および CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb 焼結体にそれぞれ紫外線を 60 秒間照射した後, 測定した TL グロー曲線である。CaF<sub>2</sub> : Tm 焼結体の TL 強度が 100 倍して描かれているので, CaF<sub>2</sub> : Tm, Tb

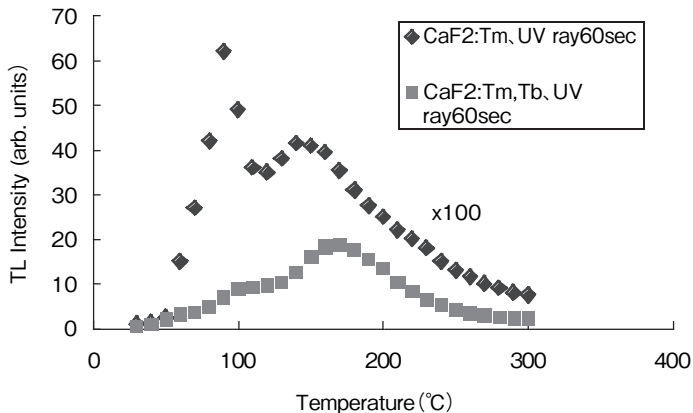


図 7. CaF<sub>2</sub> : Tm 焼結体の TL グロー曲線 (×100 は 100 倍を表す)

焼結体のTL強度の1 / 50程度である。したがって、 $Tm_2O_3$ を単独で添加した場合よりも $Tm_2O_3$ と $Tb_4O_7$ とのco-dopeによってTL強度が50倍程度紫外線に対する感度が強められることが明らかとなった。

### 3. 結論

紫外線およびX線照射に対応するTLD素子として $CaF_2:Tm$ ,  $Tb$ 単結晶,  $CaF_2:Tm$ ,  $Tb$ 焼結体について測定した結果,  $CaF_2:Tm$ ,  $Tb$ 単結晶はX線照射に対応するTLD素子として有効であるが, 紫外線に対してほとんど感度を有しないことが明らかとなった。一方,  $CaF_2:Tm$ ,  $Tb$ 焼結体は, X線照射および紫外線照射に対応するTLD素子として有効であることが, 明らかとなっただけでなく, 紫外線およびX線照射の混合放射場においては, 紫外線を遮蔽し, 可視光線を透過するフィルターで覆った $CaF_2:Tm$ ,  $Tb$ 焼結体とフィルター無しの $CaF_2:Tm$ ,  $Tb$ 焼結体で測定し, 比較すれば, その特徴的なTLグロウ曲線の形状から放射線の種類が予知できることが判明した。なお, 今回の測定において,  $Tm_2O_3$ を単独で添加した $CaF_2:Tm$ 焼結体のTL強度が $Tm_2O_3$ と $Tb_4O_7$ とのco-dopeによって強められていることが明らかとなった。今後,  $CaF_2:Tm$ ,  $Tb$ 焼結体の発光機構と共に感度特性について検討する必要がある。

### 参考文献

1. H. Hama-Inaba, K. H. Choi, B. Wang, K. Haginoya, T. Yamada, I. Hayama and H. Ohyama., J.Radiat. Res. 42, 201(2001).
2. M. Bala, A. K. Sharma and H. C. Goel., J.Radiat. Res. 42, 285(2001).
3. J. Hidema, I. T. Song and T. Kumagai., J.Radiat. Res. 42, 295(2001).
4. J. Kim, V.G.. Petin and G. P. Zhurakovskaya., J.Radiat. Res. 42, 361(2001).
5. H. Ohtaki, H. Kido, A. Hiratsuka, Y. Fukuda and N. Takeuchi., J. Mater. Sci. Lett., 13 1267 (1994).
6. Y. Fukuda, H. Ohtaki, A. Tomita and S.Owaki., Radiat. Prot. Dosim., 65, Nos. 1-4, 325(1996).
7. Y. Fukuda, T. Tanaka and Y. Kutomi., Scientific Reports of Opole Univ. No. 240, 20, 43(1997).
8. 福田和悟, 稲部勝幸., 「放射線」Vol. 24, No. 2, 45(1998).
9. Y. Fukuda, A. Tomita., Radiat. Prot. Dosim., 84, Nos. 1-4, 269(1999).
10. S. Awata, T. Tanaka and Y. Fukuda., phys. status solidi(a) 174, 541(1999).
11. Y. Fukuda, T. Tanaka., Latvian Journal of physics and Technical Sciences, 6, supplement, 155(2000).

12. Y. Fukuda., Radiat. Prot. Dosim., 100, Nos. 1-4, 321 (2002).
13. Yasunori Fukuda., J. Radiat. Res., 43, supplement s67 (2002).
14. Y. Fukuda, H. Ohtaki and S. Owaki., phys. status solidi(a) 144, K107 (1994).
15. 福田和悟, 大阪産業大学論集 人間環境論集4, 1 (2005).
16. Y. Fukuda and Niwa., Radiat. Prot. Dosim., 119, Nos. 1-4, 153 (2006).
17. A. Harperin and R. Chen, Phys. Rev. 18, 839 (1996).