

# Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 焼結体及び天然鉍物種の熱蛍光\*

## THERMOLUMINESCENCE IN SINTERED Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> AND SOME MINERALS

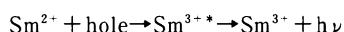
福田 和 悟<sup>1)</sup>

Yasunori Fukuda

Thermoluminescence (TL) in Microcline and Whitlockite ( $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) have been investigated. For heating rate 20°C/min, the TL glow peak in the natural appears at about 270°C. On the other hand, the TL glow peaks in X irradiated sampel are found at the temperature region 80-200°C, and the TL glow peaks are not found at the temperature region of natural Microcline.

The emission band at about 400nm may be due to the Al-O<sup>-</sup>Al center, and the emission band at 275nm may be related to Pb<sup>2+</sup> ions.

The TL emission spectra for Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> doped with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is possibly due to the recombination reaction.



### 1. 緒 言

自然物の熱蛍光 (TL) の原因が宇宙線や自然放射能にあるため、年代測定への応用が試みられている。<sup>(1)~(3)</sup> 長石は地殻の体積の60%以上を占め、比較的高い TL 感度を有する造岩鉍物であるため、長石による年代測定は非常に興味のあるものである。一方、自然界において、ウィットロックカイトとして存在する  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は、骨や歯の主成分であるために熱蛍光線量計測素子 (TLD) として興味ある物質である。Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> には、2つの結晶状態、すなわち菱面体晶系結晶および単斜晶系結晶 ( $\alpha$  と  $\beta$  相) があり、 $\alpha$  相は  $\beta$  相を1180°Cにおいて加熱することによって得られる。Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は、CeO<sub>2</sub> 等の不純物を微量添加することによって、その TL 強度は非常に強くなる。<sup>(4)</sup>

本研究は、微量の不純物を添加した Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 焼結体および自然物のマイクロクリン (微斜長石) の TL 特性を明らかにすることを目的として行われた。

---

\* 平成4年5月 原稿受理

1) 大阪産業大学教養部

## 2. 実験方法

(株)ナカライテスクより購入の試薬特級  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  粉末を原料として  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  焼結体を作成した。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  原料粉末に、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{CuO}$  等の不純物を添加、混合したものを厚さ0.5mm、直径7mmの円板状に加圧成形し、白金ルツボ内において、1100℃で3時間、大気中で加熱した。次いで、室温まで徐冷して $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  焼結体試料を作成した。

アルカリ長石系列のマイクロクリン（微斜長石）を $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさに成形したものを日本地科学社より購入し、測定試料とした。マイクロクリンの natural およびX線照射によるTLの測定は、試料をクライオスタット内の試料ホルダーに取り付けたうえ、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定の昇温速度で400℃付近まで加熱することによって、測定した。

## 3. 実験結果

Fig.1は  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$  をそれぞれ0.1wt%添加した $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  焼結体にX線（線量率： $0.155 \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ）を1分間照射後測定したTLグロー曲線である。図から、1)  $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 、2)  $210 \sim 240^\circ\text{C}$ 、3)  $310 \sim 320^\circ\text{C}$ にTLピークが観測され、これらの観測されるTLピーク温度が、添加される不純物の種類に係わらずほぼ一定であることが確かめられた。Sm、Ce イオンに比べてTb イオン添加効果は、 $1/3$ 程度となっている。Fig.2は、それぞれ  $\text{CuO}$  を0.03wt%、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  を0.06wt%を添加した $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  焼結体にX線を1分間照射した後に測定したTLグロー曲線である。Cu イオンの添加効果は、Sm イオンに比べて非常に小さい。また、Ce、Tb イオンに比べてもSm イオンを添加するとTL強度が著しく強

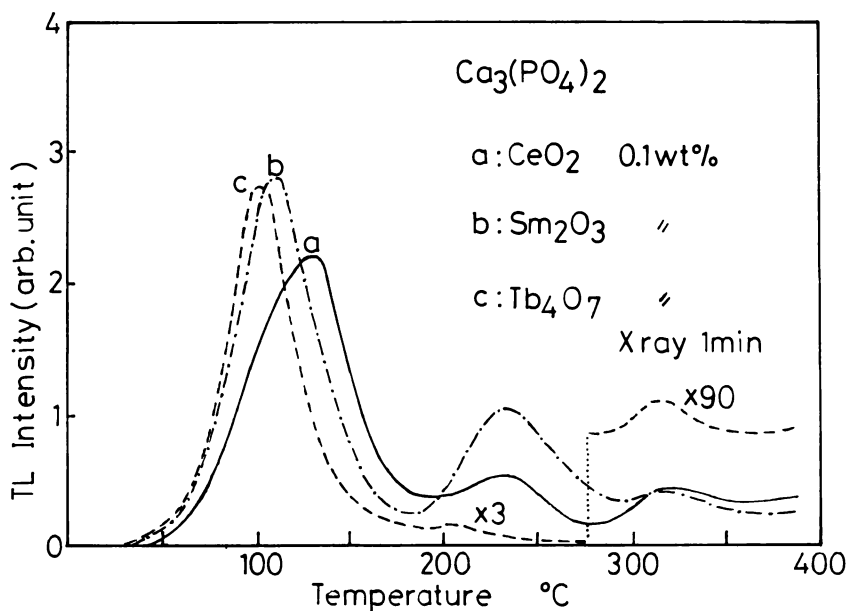


Fig.1 TL glow curves for  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sintered samples X-irradiated for 1 min. Curve a, b and c show the TL glow curve for the sample doped with  $\text{CeO}_2$  (0.1wt%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (0.1wt%) and  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (0.1wt%), respectively.

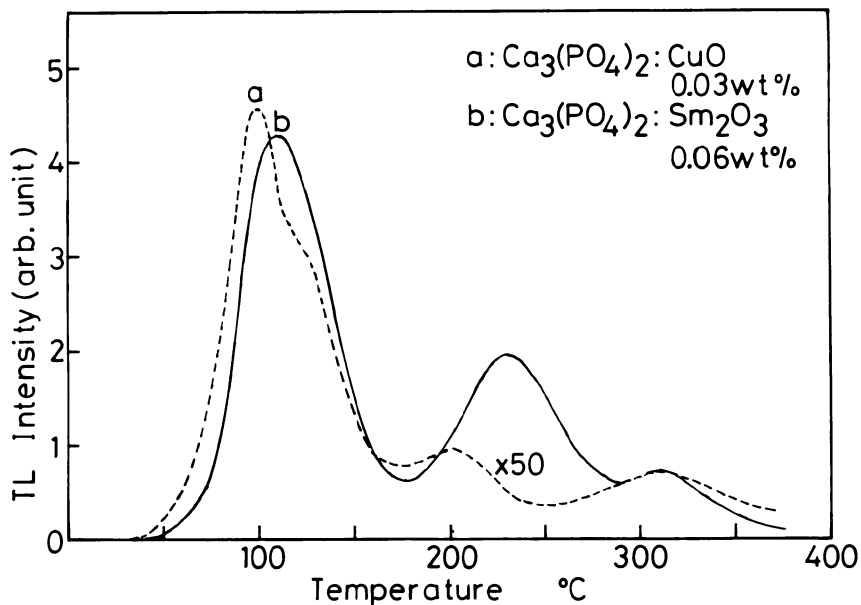


Fig.2 TL glow curves for  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sintered samples X-irradiated for 1 min. Curve a and b show the TL glow curve for the sample doped with CuO (0.03wt%) and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (0.06 wt%), respectively.

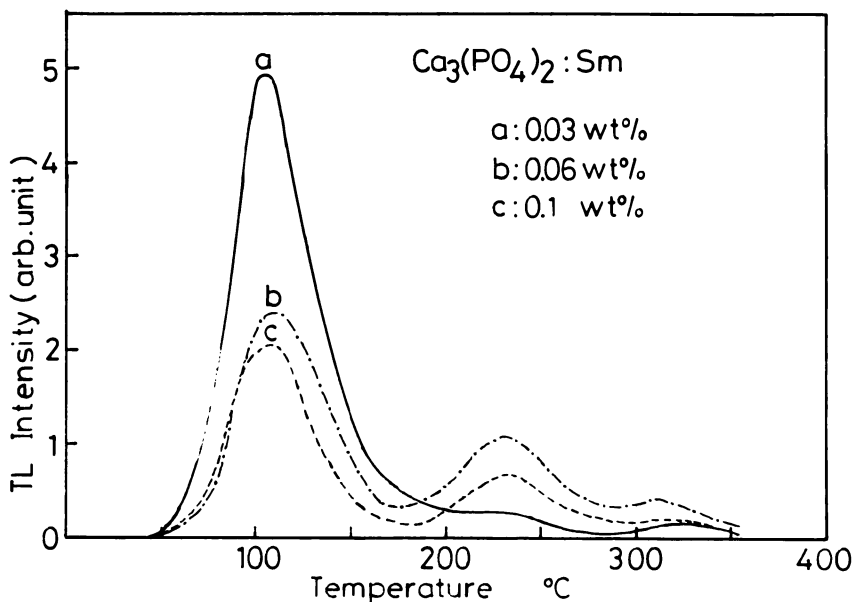


Fig. 3 TL glow curves for  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sintered samples having different amount of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

められることが確かめられたので、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  の仕込濃度と TL 強度との関係を調べた。Fig.3 に  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  を添加したときの  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の TL グロー曲線を示す。曲線 a、b、c はそれぞれ  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  を 0.03、0.06、0.1wt% 添加したときの TL グロー曲線である。110°C 付近の TL ピーク強度が、Sm イオン添加濃度の増加とともに減少しており、いわゆる濃度消光によるもの

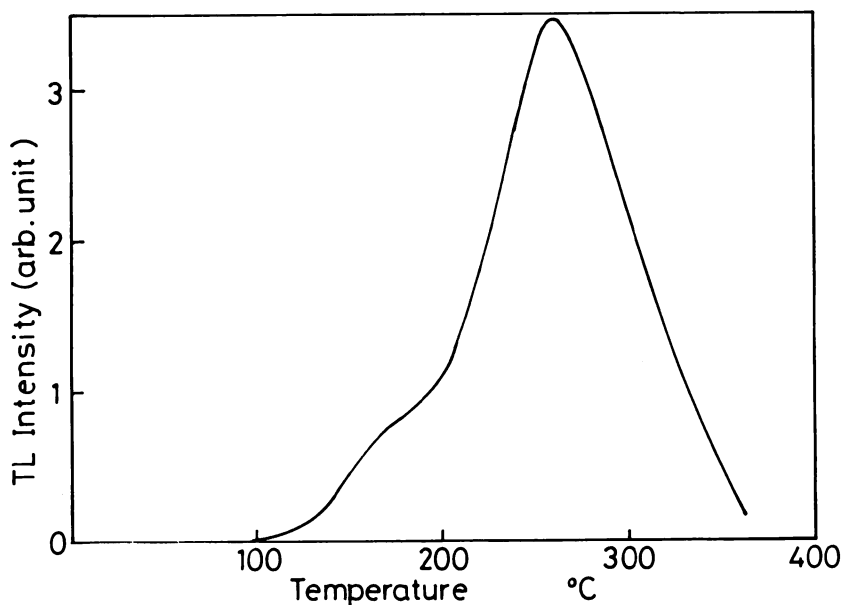


Fig.4 TL glow curve for natural Microcline.

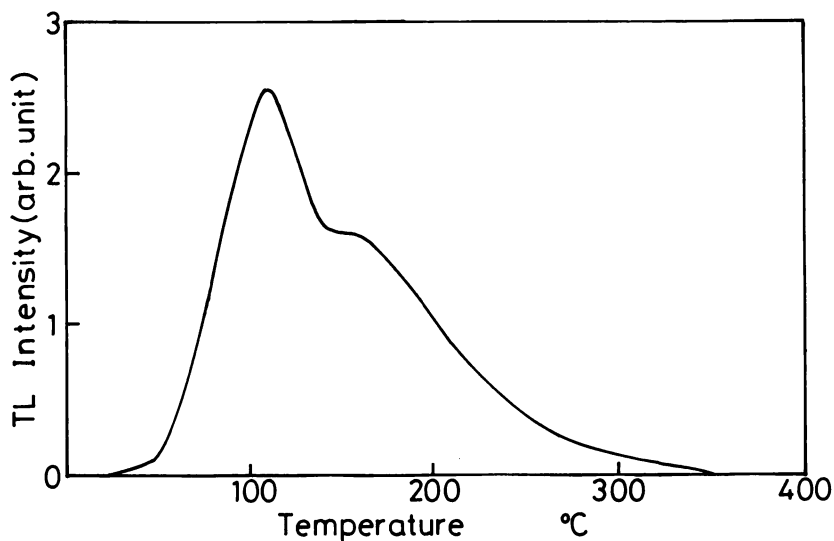


Fig. 5 TL glow curve for Microcline X-irradiated for 2 min.

と考えられる。一方、230℃の TL ピーク強度は、0.06wt%以上の Sm イオンの添加によって濃度消光が見られる。熱蛍光線量計測に利用するには、TL ピーク温度が200℃ - 250℃の領域であること、TL 強度が強いこと等であるので、TLD 素子としては、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を0.06wt% 添加したときの230℃の TL ピークが最適である。

Fig.4は、マイクロクリンの natural の TL グロー曲線である。270℃付近に TL グローピークが観測され、また160℃付近に小さなピークが観測される。natural の TL グロー曲線観測

後、400℃にて30分間アニール後、X線を照射してTLを観測した。Fig.5はX線を2分間照射したマイクロクリンのTLグロー曲線である。110℃および150℃にTLグローピークが観測され、naturalのTLグロー曲線においてみられた270℃および160℃のTLグローピークは、非常に小さく隠れてしまっている。Fig.4およびFig.5より、低温領域におけるTL強度は、室温において減少(fading)することが考えられるので、マイクロクリンと同じくアルカリ長石系列にあるアルバイト(曹長石)にX線を照射後、TLを測定し、そのTL強度のfadingを調べた。X線照射直後、観測される80℃付近のTLグローピークは、室温で49.4時間、暗所において保管した後の測定では、全く観測されないこと、また130℃のTLピーク強度も時間経過とともにfadingによって小さくなっていることが確かめられた。<sup>(5)</sup>マイクロクリンのnaturalにおいて、X線照射直後に観測される110℃および150℃のTLグローピークが観測されないのは、これらのTLグローピークが室温では、不安定で、上述のfadingによると考えられる。fadingの原因については、TLグロー曲線が多くのTLグローピークより形成されており、互いに重なっていること等が考えられる。<sup>(6,7)</sup>マイクロクリンのnaturalにおいて観測される270℃のTLグローピークは、高温領域にあり、年代測定に有効ではないかと考えられるが、太陽光によるブリーチ効果等を十分に測定することが必要である。TLの発光機構を調べるために、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ およびマイクロクリンのTLスペクトルをTLグローピーク温度付近で測定した。Fig.6に $\text{Sm}_2\text{O}_3$ を0.1wt%添加した $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 焼結体のTLスペクトルを示す。562nm、580nm、645nmにピークを持つ蛍光帯が観測される。この蛍光帯は、 $\text{Sm}^{3+}$ イオンの励起状態 ${}^6\text{G}_{5/2}$ より基底状態 ${}^6\text{H}_{5/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{9/2}$ への遷移によるものと一致する。この $\text{Sm}^{3+}$ イオンによる蛍光は、X線照射によって、 $\text{Sm}^{3+} + \text{el.} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ になり、 $\text{Sm}^{2+} + \text{hole} \rightarrow \text{Sm}^{3+*} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + h\nu$  (562, 580, 645nm)なる反応式による再結合によって生じていると考えられる。ここで、正孔は熱的にトラップより解放されたものである。

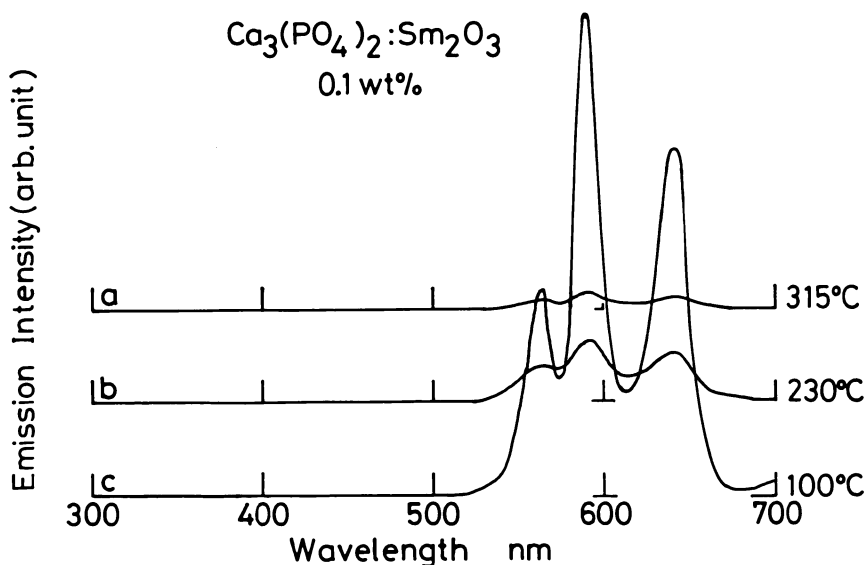


Fig.6 TL spectra of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sm}_2\text{O}_3$ (0.1wt%).

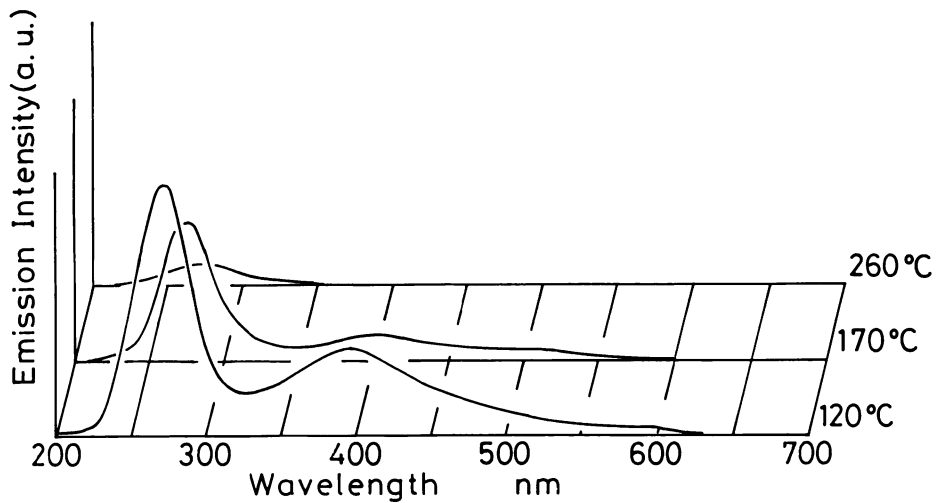
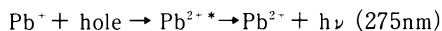


Fig.7 TL spectra of X-irradiated Microcline.

Fig.7は、マイクロクリンの TL スペクトルである。測定は X 線を 2 分間照射した後、TL グローピーク付近で測定されている。275nm、400nm に強い蛍光が観測され、500nm、600nm 付近にも小さな蛍光帯が観測される。400nm の蛍光帯については、結晶構造からくる蛍光中心が考えられ、Kirsh は Al-O-Al 中心について報告している。CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 焼結体の場合、Pb<sup>2+</sup> イオンによる蛍光帯が 275nm 付近に観測されるため<sup>(8)</sup>、マイクロクリンにおいて観測される 275nm の蛍光帯についても、Pb<sup>2+</sup> イオンの励起状態から基底状態への遷移によるものを予想しているが明らかでない。Pb<sup>2+</sup> イオンによる蛍光帯であるとする、X 線照射によって、



なる反応によることが考えられる。

#### 4. 考 察

放射線量計測に利用するための熱蛍光体材料に要求される特性は、TL グローピークの生じる温度が 200~250℃ の領域であること、蛍光が強いことなどであるが、骨や歯の主成分でもある Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> に Sm<sup>3+</sup> イオンを添加した焼結体試料は、これらの条件を一応満足しているものと考えられる。マイクロクリンの 270℃ 付近の TL グローピーク強度が強いため年代測定に有効であると考えられる。今後、270℃ の TL グローピークの太陽光による退行などの測定によって、年代測定に有用な情報が得られることが考えられるため、今後、これらについて検討する予定である。

## 参考文献

- 1) T. Hashimoto, Y. Hayashi, A. Koyanagi, K. Yokosaka and K. Kimura, Nucl. Tracks Radiat. Meas. **11**, 229 (1986).
- 2) 萩原直樹, 岩石鉱物床学会誌, 第85巻, 337(1990).
- 3) G. B. Robertson, J. R. Prescott and J. T. Hutton, Nucl. Tracks Radiat. Meas., **18**, 101(1991).
- 4) Y. Fukuda. Radiat. Prot. Dosim. **33**, 151(1990).
- 5) 福田和悟. 長石を用いた測定の可能性, 年代測定研究集会「考古学における熱心ルミネッセンス年代測定」予稿集 (1992年2月)
- 6) Y. Kirsh, S. Shoval and P. D. Townsend, phys. stat. sol. (a)**101**, 253(1987).
- 7) Y. Kirsh, N. Kristianpoller, S. Shoval, Radiat. prot. Dosim. **33**, 63(1990).
- 8) Y. Fukuda, Radiat. prot. Dosim. **17**, 397(1986).