

氏名	市川米太
	いち かわ よね た
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第240号
学位授与の日付	昭和43年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>Thermoluminescence of Natural Quartz Irradiated by Gamma-Rays.</b>

(ガンマー線照射した石英の熱ルミネッセンス)

(主査)  
論文調査委員 教授 四手井綱彦 教授 柳父琢治 教授 長谷川博一

### 論文内容の要旨

主論文は、放射線熱ルミネッセンスの方法を用いて天然水晶の放射線効果を調べたものである。試料としてブラジル水晶をつかい、その不純物や欠陥の濃度について均一性を得るため、結晶を粉碎して 100~200 ムシンの粒子を実験に供した。放射線源としては、線量率  $1 \times 10^3 \text{ } \gamma/\text{min}$  の  $\text{CO}^{60}$  をつかった。

まず、照射線量と熱発光曲線の特性との関係を調べて、 $185^\circ\text{C}$ 、 $245^\circ\text{C}$ 、 $280^\circ\text{C}$  および  $340^\circ\text{C}$  に発光曲線の山があることを知り、それらを低温側から  $B_1$ 、 $B_2$ 、 $C$  および  $D$  と名付けた。 $B_2$  は試料が未照射の時の発光曲線にも観測されるもので、山の強度は線量とともに増加し  $8 \times 10^4 \text{ } \gamma$  で飽和する。したがって、結晶固有の欠陥に起因するものと考えられる。 $2 \times 10^5 \text{ } \gamma$  から  $6 \times 10^5 \text{ } \gamma$  の線量範囲では主として  $B_1$  が急激に成長した。また  $4 \times 10^5 \text{ } \gamma$  の付近では  $D$  が新しく現われる。 $B_1$  は  $6 \times 10^6 \text{ } \gamma$  まで急激に成長した後、それ以上の線量では強度が減少する。一方  $D$  は少なくとも  $9 \times 10^6 \text{ } \gamma$  まで強度が直線的に増加すると共に山の位値が線量とともに高温側に移動し、 $9 \times 10^6 \text{ } \gamma$  では  $360^\circ\text{C}$  に山の位置が観測された。 $8 \times 10^6 \text{ } \gamma$  では  $280^\circ\text{C}$  に  $C$  が新しく形成された。

このような発光曲線の山の起源を知る方法として、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$  および  $\text{Al}$  を人為的に結晶に付加して、その発光曲線への効果を調べた。不純物の付加には、不純物を試料に蒸着した後、 $1000^\circ\text{C}$  1時間の加熱をする方法を採用した。不純物を付加した試料は、 $1 \times 10^4 \text{ } \gamma$  の照射の後、熱発光曲線を記録した。不純物付加の効果を要約すると次の通りである。 $\text{Li}$ と $\text{Al}$ とを同時に付加した場合発光曲線に強い  $B_1$  と弱い  $B_2$  が現われ、 $\text{Li}$  のみの付加では、同程度の強さの  $B_1$  と  $B_2$  とが観測された。 $\text{Na}$  と  $\text{Al}$  または  $\text{Na}$  のみを付加した場合は  $C$  の位置幅に広い発光曲線の山を、また  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Al}$  を同時に付加した場合は  $B_1$  と  $C$  が現われ、さらに  $\text{Al}$  のみを付加したときは、 $D$  が強く現われる。この  $\text{Al}$  の効果は、Arnold が人工水晶に  $\text{Al}$  を付加したとき観測した発光曲線と一致する。

次に試料を熱処理したときの効果を調べた。粉碎して試料をつくった後、熱処理を行ない、 $1 \times 10^3 \text{ } \gamma$  の照射をした後、発光曲線を観測すると、 $170^\circ\text{C}$  と  $110^\circ\text{C}$  に山が現われた。前者を  $A_2$ 、後者を  $A_1$  と名

づける。A 群の山は粉砕と熱処理とをともなったとき強く現われ、その強度は熱処理温度と対数的関係にあり、 $\alpha$ -転移点をこえると急激に増加する。高線量照射で誘起される D, C, B<sub>1</sub> の山への熱処理効果を見るため、 $10^7 \gamma$  の照射を行なった後、 $1000^\circ\text{C}$  および  $500^\circ\text{C}$  で焼鈍し、さらに  $1 \times 10^3 \gamma$  の照射をしてその発光曲線を観測した。その結果、 $500^\circ\text{C}$  焼鈍では D をともなった強い C が現われ、B<sub>1</sub> は消えていた。 $100^\circ\text{C}$  焼鈍では、D も消え C もわずかに残り、表面に起因する A 群が優位に現われた。

以上の実験事実を総合し、各発光曲線に現われる山の特性を次のように考えた。

不純物付加の結果から、B<sub>1</sub> は Al と Li との同時存在に関係し、B<sub>2</sub> は Li のみに関係している。したがって B<sub>1</sub> は O'Brien によって記述された Al 中心と関係し、B<sub>2</sub> は Li の導入によって生じた non-bonding の酸素原子に関係していると解される。また B<sub>1</sub> が B<sub>2</sub> の飽和の後、急激に強度を増す現象は、 $\gamma$  線によって中性化した Li イオンが結晶中を移動し、その結果 Al 中心を形成するという機構で説明できる。

今回の実験条件では、Na をともなった Al 中心は形成されていないと考えられる。したがって、C は Li による B<sub>2</sub> と類似して、Na の導入によって乱された network に起因すると考えられる。

D は大線量照射の時と Al を付加したときに強く現われている。Y. Yokota は還元状態でつくった熔融水晶が  $320^\circ\text{C}$  に発光曲線の山をもつことを見出し、これを酸素空位によるものとした。また Al<sup>3+</sup> が石英結晶中に導入されたとき荷電補償の原則からも酸素原子空位のできることは考えられる。したがって、D は酸素原子の格子点からの変位によって生じたもので、Mitchell 等の吸収帯 C-band および B-band に対応する。D が線量とともに高温側に移動することもこのモデルによって説明できる。

$8 \times 10^6 \gamma$  以上の照射線量で、発光曲線は B<sub>1</sub> が急激に減少し、それにとまって D が増加し、発光曲線の面積は一定であった。これは  $\gamma$  線照射によって Al 中心が破壊されて酸素原子の変位を生ずるためであると考えられる。

以上の考察をとりまとめて、次に述べる結論を得た。

1) B<sub>2</sub> および C に対応する格子欠陥は、それぞれ Li および Na が格子間に存在することによって生じた nonbridging の酸素原子をもつ network の乱れである。

2) B<sub>1</sub> は Al 中心に関係するもので、Si とおきかわった Al とそれに付随した格子間 Li に起因し、この Al-Li 対は  $\gamma$  線照射によって発生する。

3) D の原因となる格子欠陥は、酸素空位と格子間に変位した酸素とである。D と B<sub>1</sub> に関係する格子欠陥は、同じ格子位置にあり、B<sub>1</sub> の放射線による破壊は D の成長をとまらう。参考論文 1 は、熱ルミネッセンス線量計の立場から水晶を調べたものである。

参考論文 2～6 は、広島・長崎における被曝瓦の熱ルミネッセンスを測って、その線量を求めた一連の研究である。参考論文 7 および 8 は、熱ルミネッセンスの方法を利用した土器の年代測定法の研究である。

## 論文審査の結果の要旨

石英の放射線効果の研究は、これ迄光吸収や ESR 測定等の方法による多くの研究があり、放射線効果

の性質や構造についてかなりの成果が得られている。しかし、この問題に関連した熱ルミネッセンスの研究はわずかの報告しか発表されていない。熱ルミネッセンスの方法は、吸収線量に対する感度の点で上記の諸方法に比べてすぐれている点より見て、興味ある課題である。申請者は主論文においてこの課題をとりあげ系統的な実験をおこなった。

まず、種々の吸収線量に対する発光曲線の変化を観測している。その結果  $100^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$  の間で発光曲線に四つの山があることを見出し、それぞれ  $B_1$  ( $185^{\circ}\text{C}$ )、 $B_2$  ( $245^{\circ}\text{C}$ )、 $C$  ( $280^{\circ}\text{C}$ )、 $D$  ( $340^{\circ}\text{C}$ ) と名づけた。 $B_2$  の強度は  $8\times 10^4 \gamma$  の照射で飽和し、それは放射線照射以前から存在する結晶欠陥に起因があることがわかった。 $B_2$  の飽和にともなって  $B_1$  が現われ  $6\times 10^6 \gamma$  迄急激に成長し、この線量をこえるとその強度が減少する。 $D$  は  $4\times 10^5 \gamma$  の線量で現われ、 $9\times 10^6 \gamma$  迄その強度は直線的に増加した。 $C$  は  $9\times 10^6 \gamma$  ではじめて観測された。この結果から、 $B_1$ 、 $C$ 、 $D$  は放射線効果の結果として現われることがわかった。

次に、石英結晶によく含まれている不純物と発光曲線との関係を見るため、試料結晶に  $\text{Al}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$  を付加してその効果を調べた。その結果、 $B_1$  は  $\text{Al}+\text{Li}$  の存在に関係し、 $B_2$  および  $C$  はそれぞれ  $\text{Li}$  および  $\text{Na}$  の存在で強く、 $D$  は  $\text{Al}$  のみの存在で強化されることがわかった。

なお、熱処理の効果をも調べ、大線量照射によって生成された  $B_1$ 、 $C$ 、 $D$  は熱処理によって消失し、低温側に新しく  $A_1$  ( $110^{\circ}\text{C}$ ) および  $A_2$  ( $170^{\circ}\text{C}$ ) の山が見出された。この  $A$  群は、試料粒度が小さい程、熱処理温度が高い程その強度は強い。

これらの観測結果と、光吸収等で得られている知見とを対応させて、発光曲線の山に関係する石英結晶中の格子欠陥について次のように推論した。

1)  $B_2$  は  $\text{Li}$  の、 $C$  は  $\text{Na}$  の存在による格子欠陥に対応し、それは不純物の近くの nonbridging の  $\text{O}$  をもつ乱された network によるものである。

2)  $B_1$  は  $\text{Al}$  中心に関係したもので、 $\text{Al}$  が  $\text{Si}$  とおき代わりそれに付随して格子間に  $\text{Li}$  イオンが存在するもので、このセンターは放射線で作られる。

3)  $D$  に対応する格子欠陥は、 $\text{O}$  原子の格子変位によって生じた空位によるものである。 $B_1$  と  $D$  に対応する格子欠陥は、結晶内の同じ場所にあり、放射線による  $B_1$  センターの破壊は  $D$  センターの成長をともなう。

以上に述べたように、この論文は放射線によって石英結晶中に誘起される欠陥を熱ルミネッセンスの方法で調べ、新しい知見を提供するとともに、それを基礎として発光曲線の山に対応する格子欠陥のモデルを提出している。これらの成果は、この研究分野における今後の研究に指針となるもので、放射線物理学の進歩に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。