

氏 名	跡 部 紘 三 あと べ こう ぞう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 695 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 5 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	Thermoluminescence and F-Center Annealing in Alkaline-Earth Fluoride Crystals after Reactor Irradiation at Low Temperature (原子炉低温照射したアルカリ土類弗化物結晶の熱発光と F-中心 の焼鈍)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 村 武 信 教 授 長 谷 川 博 一 教 授 中 井 祥 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、不純物を含まない3種類のアルカリ土類フッ化物の熱ルミネッセンス機構をしらべ、それが結晶中に捕捉された正孔と電子との再結合によっておこるものであることを実験的に証明し、その再結合に至るまでの捕捉電荷の運動に関して考察したものである。

とりあげている結晶のうちの一つの CaF_2 の熱ルミネッセンスは、現象としては非常に古くから認められており、おそらくは紀元前から知られていたものらしい。これらの母体結晶に稀土類元素を添加した場合には、その不純物中心が熱ルミネッセンスに重要な役割をになっていることが明らかになっているが、不純物を加えていない純粋の結晶では、通常の処理法では十分な発光量の熱ルミネッセンスが得られないことなどの原因から、熱ルミネッセンスの機構は解明されていない。

申請論文では、3種類のアルカリ土類フッ化物すなわち、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 の純粋な単結晶を、低温で、原子炉よりの速中性子線で照射することにより、熱ルミネッセンスのくわしい測定をするに十分な濃度の格子欠陥を生成させ、これによって光吸収および発光に関する各種の測定を行っている。

熱ルミネッセンスのグロー曲線は、3種類の結晶ともにいずれも4ケのグローピークをもった互いによく似た形である。このそれぞれのピークについて活性化エネルギーが求められていて、第一および第二のグローピークの活性化エネルギーは V_k 中心消滅の活性化エネルギーに一致し、また第三のピークのそれは、H中心消滅の活性化エネルギーに一致するとの結論を得ている。つぎに申請者は、熱ルミネッセンスと吸収スペクトルとの同時測定を行って両者の対応を求めた結果、吸収スペクトルより得られたH中心および V_k 中心の濃度の減少と熱ルミネッセンス発光量とが比例することをたしかめている。さらに熱ルミネッセンスの発光スペクトルと、X線照射中のルミネッセンスのスペクトルとを比較して、両者がほとんど一致することを示した。

以上の事実から熱ルミネッセンスの機構を考察し、第一および第二のピークは、 V_k 中心の捕捉正孔が熱励起されてF中心の捕捉電子と再結合して発光するものであり、また第三のピークは、H中心より熱励

起された正孔が、同じくF中心の捕捉電子と再結合する結果のものと結論している。

申請論文ではまた、温度を一定に保ったときの熱ルミネッセンスの減衰を解析し、各グローピークごとに、そのルミネッセンスの反応次数を求めている。その結果、第二および第三のピークは二次であり、それぞれの発光の起因である V_k 中心とF中心、およびH中心とF中心とが相互にランダムに位置していることを示したが、第一のピークのみは反応は一次であった。このことは、第一のピークを与える V_k 中心とF中心とは、再結合する相手が特定されていることを示すものであって空間的にかなり近接して位置していた V_k 中心とF中心とのペアが存在するとの興味深い結果を得ている。

参考論文18篇のほとんどは、アルカリハライドおよびアルカリ土類フッ化物の格子欠陥に関するもので、他は、原子炉放射線による低温照射の技術的開発に関するものである。

論文審査の結果の要旨

熱ルミネッセンスの機構は、アルカリハライドについてはかなりよく知られており、また、アルカリ土類ハロゲン化物についても、稀土類元素を添加したものの研究が進み、そこでは、結晶中の不純物中心が重要な役割を果たしていることが確認されている。不純物を添加していない純粋のアルカリ土類フッ化物の結晶では、電離放射線照射によって十分な濃度の格子欠陥を作り出すことが困難で、このため、熱ルミネッセンスの機構の研究はほとんど行われていなかった。申請者は、3種類のアルカリ土類フッ化物の純度の高い単結晶を、原子炉よりの速中性子線、ガンマ線で 20°K で照射することにより、詳細な各種の測定を行うに十分な濃度の格子欠陥を作り、その吸収スペクトル、熱ルミネッセンス発光スペクトル、グロー曲線を測定し、熱ルミネッセンスを誘起する格子欠陥の種類を明らかにし、またその発光中心を同定した。

本論文で取扱われたのは、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 の3種類である。これら3種類の結晶は、すべて螢石型格子構造であるが、熱ルミネッセンスのグロー曲線は、いずれも4つのピークを持っている。申請者はまずこの各々のピークについて精密な測定を行ってその活性化エネルギーを求めたが、第一および第二のピークの活性化エネルギーは、稀土類不純物を含んだそれぞれの結晶での V_k 中心の消滅過程の活性化エネルギーとよく一致した値を示し、また第三のピークは、同じくH中心消滅過程の活性化エネルギーの値に一致することを見出した。さらに、これらの試料の吸収スペクトルより、正孔捕獲中心である V_k 中心とH中心、および電子捕獲中心であるF中心の相対濃度を求めたが、熱ルミネッセンスの発光ごとに、正孔中心、電子中心ともにその濃度が減少し、かつその減少量と熱ルミネッセンスの発光量とがほぼ比例していることが得られた。この結果、熱ルミネッセンスは、 V_k 中心またはH中心から熱的励起によって解放された正孔がF中心の捕捉電子と再結合して発光するものであることが明らかになった。この結論はまた、熱ルミネッセンスの発光スペクトルが、同じ結晶のX線照射中のルミネッセンススペクトルに一致しているという測定結果によっても補強されている。

申請者はまた、試料を一定温度に保ったときの熱ルミネッセンスの強度の減衰曲線を解析して各グローピークの反応次数を求め、第一のピークは厳密に一次であり、第二のピークは二次であることを示している。同じ再結合でありながら反応次数が異なるというこの事実より、F中心と V_k 中心との空間的相互配

置には、強い相関がある種類のものと、たがいに独立に分布しているものとの2種類があって、前者が第一のグローブピークを与え、後者が第二のピークを与えるものであることを明らかにした。

以上のように、本論文は、今までとり残されていたアルカリ土類フッ化物の熱ルミネッセンスについて、原子炉放射線による低温照射という新しい技術を用いて精しい測定を行い、熱ルミネッセンス過程という複雑な問題のかなりの部分を解明したものである。本研究によってもまだ解決されていない部分も残されてはいるが、現在の実験技術で得られる最も精しいデータを提供したのものとして高く評価できる。さらに本論文は、螢石型結晶の熱ルミネッセンスの研究の先駆的な役割を果たしたものである。

参考論文18篇のうち7篇は、アルカリ土類フッ化物の格子欠陥に関する労作であり、また残りのものの大部分は、他の種類のイオン結晶の格子欠陥に関する論文であって、この分野における申請者の学識と研究能力とを十分に示している。

よって本論文は、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。