

氏名・(本籍)	かみ 上	かわ 川	とも 友	よし 好
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	680	号
学位授与年月日	昭和56年11月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和33年3月 東京大学大学院数学系研究科 (修士課程)物理学専門課程修了			
学位論文題目	低温中性子照射 LiF 結晶の着色中心			
論文審査委員	(主査) 教授 上田正康 教授 森田章 教授 小島忠宣			

論 文 目 次

総 論

第1部 低温中性子照射 LiF 結晶の着色中心

第1章 緒 論

第2章 実験方法と装置

第3章 実験結果と考察

第4章 第1部の総括と結論

第2部 中性子照射 LiF 結晶の水素及びトリチウム中心

第1章 緒 論

第2章 実験方法と装置

第3章 実験結果及び考察

第4章 第2部の総括と結論

付 録

謝 辞

論文内容要旨

総論

LiF 結晶は透明であるが、放射線照射によって着色する。着色中心は放射線源、照射温度等の照射条件によってその種類を異にし、且つそれらの生成過程も複雑である。例えば、結晶が中性子の照射を受けると、 Li^6 核の核分裂により高速の α 粒子とトリチウム核を生じ、これらの荷電粒子は結晶中でエネルギーを失って停止する。この時、局所的に高密度の点欠陥が作り出される。

これらの欠陥の一部は室温において不安定でより安定な欠陥に変化して行く。従って、照射後における欠陥の変化をできるだけ避けて初期の段階における照射損傷の研究を行なうためには、低温で照射を行なわなければならない。

本研究は、 γ 線、中性子線、重陽子線等の照射線源を用い、かつ温度、照射線量等の照射条件を変え、紫外域から赤外域での分光及び ESR 分光法を用いて、点欠陥の複雑な生成・過程を系統的に研究することを目的とした。研究は二部よりなり、その第 1 部は低温で荷電粒子線、中性子線を照射し、熱焼鈍した LiF 結晶の点欠陥を波長域 200~2500 nm における光吸収スペクトルによって研究したものであり、第 2 部は中性子照射によって OH を含む LiF 結晶中に作られた水素及びトリチウム中心についての波長域 2.5~10 μm における光吸収スペクトル及び X 帯の ESR 吸収スペクトルによる研究である。

第 1 部 低温中性子照射 LiF 結晶の着色中心

第 1 章 緒論

LiF 結晶の着色中心は、他のアルカリハライド結晶とことなり、放射線によってのみ作られる。電子捕獲中心であるところの F 中心及び F 集合中心や I 中心(格子間 Li 原子)が主として光吸収の測定により研究され、一方正孔捕獲中心については ESR 測定によって V_K , H 中心等の構造、性質が明らかにされた。

室温で γ 線、中性子線を照射した結晶では、F 集合中心が生成することがわかっているが、低温での中性子照射、特に大線量照射により生ずる着色中心の研究は、従来ほとんどなされていなかった。従って、第 1 部では、低温で中性子照射した LiF 結晶に、照射量とともにどのような色中心が形成されるかを明らかにするとともに、新しい吸収中心を見出し、その構造の同定を試みた。

第 2 章 実験方法と装置

使用した試料は、Harshaw 社及び堀場製作所製の LiF 単結晶を $8 \times 10 \times 0.5 \text{mm}^3$ の大きさにへき開したものである。

低温での荷電粒子線の照射は、日本原子力研究所(原研)の 2 MeV バンデグラーフ加速器を

用い、低温での中性子照射は原研2号原子炉の低温照射装置を用いて行なった。

光吸収測定は、Cary 14型自記分光光度計を用いて行なった。低温中性子照射試料を昇温することなくその光吸収を測定するため、原研で開発した低温取付装置とクライオスタットを使用した。

第3章 実験結果と考察

80Kで重陽子線を照射した結晶の同温度での測定で、F、M、I帯の他に300 nmに吸収ピークが観測された。この吸収帯は昇温すると170Kまでに減少した。減少した吸収帯から既知の V_K 中心の寄与を除いて得られた390 nmの吸収帯を H_{Na} 帯と同定した。

130Kで $2.4 \times 10^{15} n/cm^2$ 中性子照射した結晶では、85Kでの測定でF、 V_K 帯に重なった吸収が見出され、これをF'帯と同定した。 $1.4 \times 10^{16} n/cm^2$ の照射では、F、M、 M^+ 、I帯の他に770 nmに吸収帯が見出され、これを V_F 帯と同定した。また、 $8 \times 10^{17} n/cm^2$ 照射結晶ではF、M帯の他に494 nmと580 nmに吸収ピークが見出され、この吸収を与える中心をそれぞれ負イオン格子点を占める He^- イオン及び2個の格子間Li原子の集合体と同定した。

130Kで $1.9 \times 10^{17} n/cm^2$ 照射した結晶は、543Kで焼鈍すると退色した。この結晶を室温に放置すると再び着色する。これは、紫外から近赤外域にかけてF、M帯の外、多数の新らしい吸収帯が生成したためである。新らしい吸収帯の生成は γ 線、重陽子線等で照射した結晶では起こらず、又中性子照射結晶においても690K以上で焼鈍するとおこらない。このことから、再着色は正負空格子点のクラスターの残存する結晶において、トリチウムからの β 照射によっておこるものであることがわかった。

第4章 第1部の総括と結論

1. 130K中性子照射で作られる着色中心は、正孔中心を除くと $10^{16} n/cm^2$ 以下ではF、F'、M中心、 $10^{16} n/cm^2$ から $10^{17} n/cm^2$ の照射でF、M、 M^+ 、I中心、 $10^{17} n/cm^2$ 以上でF、M中心の他格子間Li原子2個の集合中心及び負イオン格子点の He^- イオンである。

2. $10^{17} n/cm^2$ 以下の中性子照射で得られる中心は荷電粒子線照射でも得られる。

3. 130Kで大線量中性子照射した結晶の熱退色後、F、M帯のほか多数の吸収帯が紫外から近赤外域にかけて生成する。この再着色現象はトリチウムの β 線内部照射効果で、新らしい吸収帯の生成には欠陥の残存が必要であることがわかった。従って、これらの色中心はLi空格子点と結合したF集合中心であろうと結論した。

第2部 中性子照射LiF結晶の水素及びトリチウム中心

第1章 緒論

アルカリハライド結晶では、負イオン格子点又は格子間位置を占める水素負イオン又は水素原子(H_s^- , H_i^- , H_s^0 , H_i^0 中心)の存在が知られている。LiFでは H_s^- 中心の紫外及び赤外吸収が報告されているだけである。OHを含む結晶を中性子照射すると水素及びトリチウム原子が生

成し、結晶を焼鈍するとこれらが類似な消長を示すことがわかっている。従って、OH を含む結晶を中性子照射し、熱焼鈍した照射結晶の赤外吸収と ESR を測定することによって生成した水素中心とその変換について研究し、あわせてトリチウム中心の挙動を明らかにしようと試みた。

第 2 章 実験方法及び装置

OH を含む LiF 結晶として堀場製結晶を、OH を含まない結晶として Harshaw 社及び応用光研社製の結晶を用いた。

中性子照射は、原研の 2 号及び 3 号原子炉を利用したほか、京都大学の原子炉の低温照射装置を利用して行なった。

赤外域の吸収測定は、日本分光工業社製の DS-403G 型赤外分光光度計を使用し、室温で行なった。ESR 測定には、日本電子社製の JES-ME-3X 型及び JES-PE-3X 型 ESR 測定装置を用いた。77K での測定には挿入型のデュアーびんを使用した。

第 3 章 実験結果及び考察

未照射の堀場製結晶では、OH 及び Mg イオンの関与する $2.8 \mu\text{m}$ の吸収帯が観測され、他の 2 種類の結晶では OH による $2.8 \mu\text{m}$ または $2.68 \mu\text{m}$ の吸収帯が認められなかった。即ち堀場製結晶のみが OH を含んでいる。

130K で中性子照射した堀場製結晶の吸収スペクトルには、 1930cm^{-1} ~ 1940cm^{-1} に強い吸収帯が観測され、照射前に存在した 3577cm^{-1} ($2.8 \mu\text{m}$) 帯はなく OH イオンは消失した。また、 1015cm^{-1} 帯も観測されず H_s 中心は生成していない。OH を含む結晶の中性子照射後に生成したこの 1930cm^{-1} 帯は H_7 中心の局在振動と同定した。この結晶を熱焼鈍すると、 450K 付近から 1930cm^{-1} 帯は減少し 1013cm^{-1} に吸収帯が現われる。焼鈍温度とともに増大する 1013cm^{-1} 帯は、ピーク位置や半値巾が H_s 中心の値に近いことから H_s 帯と同定した。

同じ結晶の室温での ESR スペクトルには、 504G 及び 536G 離れた 2 本ずつ 2 組の吸収線が認められ、これをそれぞれ H_s^0 及び T_s^0 中心の吸収と同定した。吸収線の強度は 420K から増大し 540K で最大になり 670K で消失する。赤外吸収の結果を考慮して、照射結晶には H_s^0 中心と H_7 中心が生成し、結晶を昇温すると 420K から $\text{H}_7 \rightarrow \text{H}_s^0$ 、 450K から $\text{H}_7 \rightarrow \text{H}_s$ の変換がおこり 540K からは $\text{H}_s^0 \rightarrow \text{H}_s$ の変換がおこるものと考えた。

660K で焼鈍した結晶を長時間室温に放置すると、この結晶に約 500G 離れて構造をもつ 2 本の ESR 吸収線が生長するのが見出された。この吸収スペクトルは結晶を磁場に対して回転する時変化し、結晶の $[100]$ 軸が磁場に平行な時各成分線は 5 本に分れる。スペクトルの角度変化はこれを格子間の水素原子 (H_s^0 中心) の吸収と考えて説明できた。実験で得られた吸収線形を最もよく再現する ESR 定数として次の値が得られた。

$$g=2.0045, a_p=500\text{G}, a(\text{F})=24.5\text{G}, \\ b(\text{F})=7.5\text{G}, a(\text{Li})=3.0\text{G}, b(\text{Li})=1.7\text{G}$$

格子間の水素原子に隣接する 4 個の F^- 、及び 4 個の Li^+ イオンのイオン芯軌道関数と直交化した水素原子の $1s$ 軌道関数を H_i^0 中心の波動関数として用い、超微細定数を計算した。更に、共有結合性、イオンの緩和を考慮することによって実験値との一致が改善されることが示された。

第 4 章 第 2 部の総括と結論

1. 低温で中性子した $LiF:OH$ 結晶で見出された $1930cm^{-1}$ 帯及び熱焼鈍後生成した $1013cm^{-1}$ 帯をそれぞれ H_i^- 及び H_s^- 中心の局在振動と同定した。
2. $660K$ で熱退色後長時間放置した結晶に見出された ESR スペクトルを、その角度依存性から H_i^0 中心と同定した。
3. H_i^0 中心の ESR 諸定数を実験から決定した。
4. H_i^0 中心の波動関数を仮定して、超微細定数を計算し、実験値と比較的よい一致を得た。
5. トリチウム中心が水素中心と類似の挙動を示すことが確かめられた。

論文審査の結果の要旨

上川友好提出の論文は LiF 結晶の色中心に関する研究である。LiF は他のアルカリハライド結晶と異なり、附加着色現象が起こらないため、電子中心のみを作ることが出来ないこと、又中性子照射によっては、核反応生成物のトリチウムからの β 線による二次着色が起こるため、現象は複雑で、研究者によって結果と解釈の一貫性が乏しかったという背景のもとに、中性子照射を低温にて照射量を変えて詳しく調べ、 γ 線重陽子線照射をも比較のために行いつつ、点欠陥の複雑な生成過程を明らかにしたもので論文は二部よりなっている。

第一部は主として低温中性子照射の場合で照射線量の増加とともにどのような既知の色中心が作られていくかを明らかにするとともに新しいいくつかの光吸収帯を見出しそれを与える中心の同定を行った。80Kでの重陽子照射によって ESR より存在が判っていた正孔中心の一つである H_{Na} 中心が290 nm の吸収に、又770 nm の吸収が V_F 中心に対応するとの提案を行った。130Kで中性子照射によって幅広い吸収帯を見出し、それを未確認の F' によるものと同定した。大線量照射後に現われる494 nm と580 nm の吸収をそれぞれ He^- ion 及び2個の格子間 Li 原子の集合体によるものと考えた。 $1.9 \times 10^{17} n/cm^2$ の中性子照射によって出来た色中心を543Kで焼鈍することによって退色させた結晶を室温に放置すると再着色が見られた。光吸収は紫外より近赤外に互って多くのゼロフォノン線をもつ帯よりなっている。再着色はトリチウムよりの β 線によるものであることがわかったが、焼鈍を650K以上の高温で行うとこの種の吸収帯は生じないことから Li 空格子点の集合体はその母体になっていることを示した。

第二部は OH を含む結晶中に作られる水素及びトリチウム原子に関するものである。結晶を130Kで中性子照射すると OH 吸収は消失し、 $1930cm^{-1}$ に赤外吸収が現われる。この吸収を格子間にある H^- ion 即ち H_1^- の局在振動と同定し得た。焼鈍によって H_1^- ion は消失し、弗素イオンを置換した H^- ion 即ち H_s^- にかわりその局在振動が $1013cm^{-1}$ に現れることを見出した。又、この結晶の室温での ESR はそれぞれ504G と536G はなれた二本よりなる二組の吸収が見られ置換型の水素及びトリチウム原子と同定した。赤外吸収との比較から以上の水素及びトリチウムのイオン及び原子中心の相互変換を明らかにすることを得た。又、660Kで焼鈍した結晶を300Kで長時間放置すると、500G はなれた二本の ESR 吸収が現われ、磁場に対する結晶軸の角度依存性からこれを格子間水素原子 H_1 と同定した。

以上本研究では中性子照射による LiF 結晶の点欠陥について照射量とともに生成される色中心の生成過程が明らかにされる外、未確認のいくつかの中心の光吸収帯が見出され、OH を含む結晶での水素、トリチウム原子又は ion による中心の発見とそれらの同定が行われたもので放射線損傷の基礎研究に多くの貢献をなした。よって上川友好提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。