

格子欠陥による石英のキャラクタリゼーション：高エネルギー粒子線による格子欠陥中心の生成とその物性

Characterization of quartz by lattice defects: Physical properties of lattice defect centers produced by high energy particles

福地 龍郎[1]

Tatsuro Fukuchi[1]

[1] 山口大学・理・地球科学

[1] Earth Sci., Yamaguchi Univ.

<http://www.sci.yamaguchi-u.ac.jp/geo/index.html>

石英が塑性変形する場合、石英内部に存在している空孔や不純物などの格子欠陥は、変形時の転位すべりや拡散に直接的に影響を与えられられる。今回、石英に高エネルギー粒子線（中性子線及びアルファ線）を照射し、生成した格子欠陥を電子スピン共鳴（ESR）装置により調べた結果、石英固有の酸素空孔及び格子間酸素に起因する ESR 信号の他に、従来の報告には見られない未知の ESR 信号が検出された。この未知の信号は、放射性元素濃度が高い断層ガウジ中の石英からも検出されており、高エネルギー粒子線によるたたき出しで石英中の欠乏領域に生成されたスーパーオキシド、あるいはオゾンラジカルの信号である可能性が考えられる。

地殻を構成する主要造岩鉱物である石英から検出される格子欠陥中心は、放射線量計測や年代測定などに利用されている。石英内部の空孔や不純物などの格子欠陥は、石英の塑性変形時の転位すべりや拡散に直接影響を与えられられるので、こうした格子欠陥の種類や濃度を調べ石英の特徴づけ（characterization）を行うことは、石英の変形機構を解明する上で重要である。物質中の格子欠陥を検出するには、その欠陥に捕獲されている不対電子を ESR（電子スピン共鳴）装置で検出することにより可能である。

石英から検出される ESR 信号は、空孔型中心と不純物型中心に大別される。空孔型には、酸素空孔に電子の捕獲された E' 中心 ($\text{Si}\cdot$; $g=2.0011$ 付近)、格子間酸素に正孔 (hole) が捕獲された peroxy 中心 ($\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$; $g_1=2.067$ 、 $g_2=2.0078$ 、 $g_3=2.0016$) 及び非架橋酸素に正孔が捕獲された $\text{NBOHC}(\text{Si}-\text{O}\cdot$; $g_1=2.078$ 、 $g_2=2.0102$ 、 $g_3=2.0001$) が知られている。E' 中心と peroxy 中心は、石英中の典型的 Frenkel 型欠陥ペアであると考えられている。NBOHC は、Si 原子と O 原子の間の結合が応力で切れることにより生成すると考えられている。一方、不純物型には、石英中の Si イオンと置換した Al イオンが正孔を捕獲した Al 中心、Ti イオンや Ge イオンが Si イオンと置換し、電子を捕獲した状態の Ti 中心や Ge 中心 Si イオンなどが存在する。石英の変形を扱う場合、石英結晶中に特徴的に形成される線欠陥である転位との関連で、酸素空孔、非架橋酸素及び格子間酸素の 3 種類の点欠陥起源の ESR 信号 (E' 中心、NBOHC、peroxy 中心) が特に重要である。

今回、石英に高エネルギー粒子線（高速中性子線及びアルファ線）を照射し、生成した格子欠陥中心を ESR 装置により調べた。中性子線の照射は、日本原子力研究所の原子炉 JRR-4 (T パイプ) において行った。単位時間当たりの中性子束は、熱中性子が 3.7×10^{13} ($\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)、速中性子が 1.3×10^{13} ($\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) である。中性子線照射により、まず Ge 中心の出現・増大が起こり、その後 Ge 中心は減少し始める。次に E' 中心と $g=2.0050$ の別の信号が出現し始め、照射量の増加と共に、E' 中心と $g=2.0050$ の信号はさらに増大し、peroxy 中心の信号も出現し始める。E' 中心と peroxy 中心の発生・増加は、高速中性子による顕著なたたき出し効果の結果であると説明される。

$g=2.0050$ の未知の信号の生成機構を調べるために、中性子束の異なる原子炉 JRR-3M と JRR-4 による照射比較を行った。JRR-3M における熱中性子束は 2.4×10^{15} (n/cm^2)、速中性子束は 4.8×10^{11} (n/cm^2) であるのに対し、JRR-4 における熱中性子束は 2.22×10^{15} (n/cm^2)、速中性子束は 7.8×10^{14} (n/cm^2) である。熱中性子束をほぼ同一にして、速中性子束が異なる条件で照射した時、 $g=2.0050$ の信号は速中性子束が高い場合のみ検出される。従って、この未知の信号は、熱中性子による放射化に伴うガンマ線やベータ線、あるいはベータ反跳により生成するのではなく、高速中性子線によって生成される信号であることが明らかとなった。

次に、アルファ線照射による効果を見るために、石英試料表面にホウ酸 (boric B-10 acid) を吸着させ、その状態で JRR-4 (S パイプ: 熱中性子束 5.0×10^{13} $\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 、速中性子束 5.5×10^{12} $\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) において照射を行い、ホウ素と熱中性子線の反応により発生するアルファ線 (1.47MeV) を利用して照射を行った。その結果、高速中性子線照射の時と同様に、 $g=2.0050$ の未知の ESR 信号が検出されることが確認された。

この未知の信号は、放射性元素濃度が高い断層ガウジ中の石英からも検出されており、天然でも U や Th からのアルファ線により生成すると考えられる。高エネルギー粒子線特有の現象としては、たたき出しとそれに伴う欠乏領域（空格子点が密集した低原子密度領域）の形成が考えられる。 $g=2.0050$ の信号が酸素空孔起源の E' 中心と共に出現する事を考慮すると、たたき出された格子間酸素原子に起因する peroxy 中心であることが予想されるが、

マイクロ波特性や温度特性を調べた結果、peroxy 中心とは別の信号であることが判明した。通常の Si イオンと結合した形ではなく、石英中に形成された欠乏領域で自由な状態で存在するスーパーオキシド、あるいはオゾンラジカルの信号である可能性が考えられる。