

報 文

熱処理による天然石英のルミネセンス特性変化と OH 関連
不純物の関係山口 貴弘^{®1}, 三田村直樹¹, 竹内 昭洋², 橋本 哲夫²

Changes of luminescence properties dependent on OH-impurities in natural quartz

Takahiro YAMAGUCHI¹, Naoki MITAMURA¹, Akihiro TAKEUCHI² and Tetsuo HASHIMOTO²¹ Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi-nincho, Niigata-shi, Niigata 950-2181² Faculty of Science, Niigata University, 8050, Ikarashi-nincho, Niigata-shi, Niigata 950-2181

(Received 16 May 2003, Accepted 18 July 2003)

The changes into TL property from quartz slice samples accompanied by a thermal treatment for 100 h at 1100°C were studied using IR absorption spectra and a measurement of the α - β transition temperature. Both BTL and weak BTL parts, having a 470 nm peak, from the original quartz slice were unexpectedly changed into an intense RTL-property, giving bands at around 380 nm and 630 nm after annealing. The distribution patterns due to OH-impurities from the IR absorption spectra showed an inverse correlation to the color center images (CCIs) and the TLCIs before the thermal treatment. The denser CC and RTL-parts appeared after annealing from the opposite BTL patterns in the original slice. A similar tendency was found concerning OSL phenomena. The α - β transition temperatures from a colorless (or weak BTL) part, corresponding to a higher impurities part, were apparently related to the prominent changes of the luminescence properties; the thermal annealing procedure brought about into 570.3°C from 571.6°C in the colorless part, while almost constant temperature of 572.5°C maintaining in color part in the original quartz slice.

Keywords : natural quartz; thermal annealing treatment; thermoluminescence; optically stimulated luminescence; Al hole center; OH-related impurity; infrared absorption spectrum; α - β transition temperature.

1 緒 言

石英は電離放射線との相互作用の結果、電離作用のごく一部が捕そく電子と正孔として準安定状態にとどまり、放射線損傷が蓄積する。生成された損傷部位は加熱や光照射により脱励起し、青色や赤色の熱ルミネセンス (thermoluminescence, TL) や紫色域の (青色) 光励起ルミネセンス (optically stimulated luminescence, OSL) を放出し安定状態へ戻る。この時放出されるルミネセンスを検出・測定することによる蓄積放射線線量評価や、考古遺物など

の年代測定が広く行われている^{1)~3)}。

石英の基本構造である SiO₄ 四面体の Si 部位へ同形置換した Al 関連点欠陥は、放射線照射により容易に Al ホールセンター {AlO₄ の電子 1 個がとれた (AlO₄h⁺) 部位で正孔となる} となる。この Al ホールセンターが青色熱ルミネセンス (blue TL, BTL) の主たる発光センターであり、石英が褐色づくカラーセンターの原因であると考えられている⁴⁾。通常石英は α -石英 (低温型石英) として存在し、 α - β 転移温度である 573°C で β -石英 (高温型石英) へと転移する⁵⁾。しかしながら、 α - β 転移温度は石英中に含まれる不純物の種類とその含有量に依存し変化する⁶⁾。近年、BTL を示すマダガスカル産石英薄片を高温で熱処理を施したとき、部分的に赤色熱ルミネセンス (red TL, RTL)

¹ 新潟大学大学院自然科学研究科: 950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8050² 新潟大学理学部: 950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8050

へと変化することを見だし報告してきた⁷⁻⁹⁾。

本研究では、石英薄片に熱処理を施し、熱処理前後での TL と OSL の特性変化と、ルミネセンス特性に關与する Al と OH 關連不純物の變化との關係を調べた。OH 關連不純物を顕微赤外分光器により測定し、更に不純物の含有 (Al と Li など) による物性變化を示差走査熱量測定器 (differential scanning calorimetry, DSC) で α - β 転移溫度の變化を測定し、熱処理前後のルミネセンス特性變化やルミネセンス發光機構の解明にアプローチしたので、以下に報告する。

2 実 験

2.1 試料調製

石英試料としてマダガスカル産のものを用いた。熱水起源のマダガスカル産石英 (水晶) は、ペグマタイト起源や火山灰起源の石英と比較して不純物が少なく、ルミネセンス機構に關与する可能性のある不純物として Al 及びアルカリ金属、OH 關連物のみを考慮すればよく、天然石英からのルミネセンス發光機構の解明に適していると考え使用した。

マダガスカル産石英単結晶 (熱水起源の水晶) を鉤物カッターで切断、研磨剤を用いてグラインダーで薄片 (Z カット薄片) とし、ダイヤモンドペーストで鏡面加工を施した。薄片の厚さは約 1 mm とし、隣り合った部位で 2 枚作製した。1 枚は 1100°C で 100 時間の熱処理を施し、残りはそのままで用いた。

2.2 TL と OSL 測定

2.2.1 カラーセンター画像 (CCI) 及び熱ルミネセンスカラー画像 (TL CI) 撮影 熱処理を施した薄片と施していない薄片両方に対して、X 線照射後カラーセンター画像 (color center image, CCI) を撮影した。その後、300~400°C 間の熱ルミネセンスカラー画像 (TL color image, TL CI) の撮影を既報¹⁰⁾に基づいて行った。CCI のパターンを基に、典型的なカラー部位、カラーレス部位の 2 個の小薄片へとカットし以下の実験に用いた。

2.2.2 TL 波長分光 小薄片に X 線を照射し、微弱光オンライン分光システム¹¹⁾を用いて、試料の昇温に伴う TL 波長分光を行った。

2.2.3 TL と OSL 測定 TL 測定には、著者らの研究室で開発した新 OSL/TL 自動測定システム¹²⁾¹³⁾を用いた。試料に X 線を約 8 Gy 照射した後、捕そく電子の配列を整えとともに不安定成分を除去するため、80°C で 300 秒間プレヒート (測定前加熱) を行った。50°C から 450°C まで一定昇温速度 (1°C/s) で加熱し、その際の發光を測定した。検出光学フィルターの組み合わせと、光電子増倍管を変更 (赤色領域測定には R649S, 青~紫色領域

測定には R585S, いずれも浜松ホトニクス製) することにより、紫色 (VTL), 青色 (BTL), 赤色 (RTL) の 3 波長領域の TL を測定した。

OSL 測定では、TL 測定同様に X 線 8 Gy を照射した後、250°C で 10 秒間のプレヒートを施し、試料を 125°C に保持した状態で青色發光ダイオード (LED 日亜化学製, NSPB500S, 16 個の LED で構成) を約 100 秒間照射励起し、その際に生じる紫色領域の OSL 發光を 400 nm より短波長のみを透過し、励起光をカットする光学フィルター (DUG-11, Shøtt 製) を用いて測定した。

2.2.4 液体窒素温度における IR 測定 フーリエ変換赤外分光器 (FT-IR) 本体に顕微鏡を備えたシステム (Perkin Elmer, AutoIMAGE System) を IR 測定に使用した。IR 顕微鏡用温度制御ステージ (Linkam, L-600A) を用いて、77 K で石英薄片中の OH 基に由来する IR 吸収スペクトルの測定を行った。雑音発生の原因となる大気中 H₂O の完全除去のため、試料搭載ステージを密封し、内部を乾燥 N₂ ガスで 5 分間充填した。200 μ m \times 200 μ m の正方形アパーチャーで IR 光を絞り、IR 透過光の吸光度を観測した。IR 測定をそれぞれの小薄片試料について 10 回ずつ行い、その積算平均値からスペクトルを得た。

2.2.5 示差走査熱量測定 IR 測定後、薄片試料を示差走査熱量測定器 (MAC SCIENCE, DSC3300) を用いて α - β 転移溫度の測定を行った。試料を Pt パンに入れ、昇温は 20°C/min とし、標準試料である α -Al₂O₃ と比較しつつ試料の吸熱を観測し、DSC 曲線を得た。DSC 曲線に交点法を適用することにより α - β 転移溫度を決定した。

3 結果と考察

3.1 熱処理による TL と OSL 変化

熱処理前後での CCI と TL CI の變化を Fig. 1 に示す。熱処理なしのものにおいて、カラーセンターの濃淡がはっきりと判別でき、このカラーセンターの濃淡パターンは加熱に伴う BTL 發光の TL CI 強弱パターンと一致した。これまでの研究から、中性子放射化分析や電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により、Al 濃度と BTL 強度は逆相関を示すことを見だしている⁷⁻⁹⁾。すなわち、BTL 發光が弱いところほど Al が多く含まれている部位に相当していた。電荷補償イオンとしての Na⁺ 不純物は、中性子放射化分析を適用し、カラー部位で 0.531 ppm, カラーレス部位で 2.85 ppm という含量が得られ、カラーレス部位のほうが Na 含量が多いことを確認できた。この結果は、Al 不純物と Na 不純物濃度が正の相関性を有するとの結果⁸⁾と調和していた。熱処理前の石英薄片からの發光色は全面 BTL を示していた。一方、熱処理後には本来のカラーセンター着色部位はそのまま着色を継続しており、熱処理前カラーレス (無着色) 部位のほうがより色濃いカ

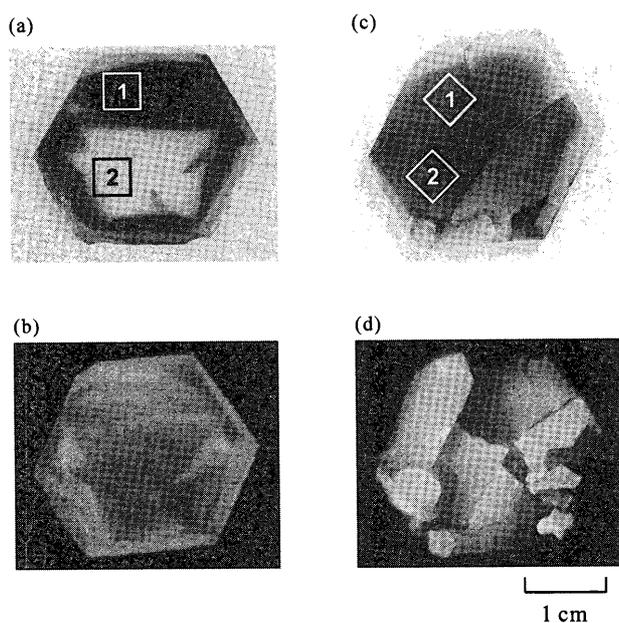


Fig. 1 Thermoluminescence color images (TLCIs) and color center images (CCIs) of Madagascan quartz slice samples without and with thermal annealing treatments for 100 h at 1100°C

(a) and (b) are CCI and TLCI in temperature ranges of 300~400°C from original sample, respectively. (c) and (d) are CCI and TLCI in temperature ranges of 300~400°C from annealed sample, respectively. All samples were irradiated with X-ray of about 6 kGy before each photographic observation.

ラーセンター部位として観察された。熱処理後のこの濃いカラーセンター部位から、強いRTL特性を有することが確認された。本来のカラー部位を含めて薄片全体が熱処理後にはBTLからRTLへと変化していた。これまで報告してきたBTLの弱い部位がRTLへと変化し、BTLの強い部位はBTL発光強度が強くなるという従来^{7)~9)}の結果と、今回の結果とは完全には一致していない。この差異の原因として、従来の熱処理条件は1000°Cで30時間程度であるのに対して、今回は1100°Cとより高温で、かつ100時間もの長時間熱処理を施しており、これら熱処理条件の違いに起因すると考えた。すなわち、1100°Cでの熱処理では1050°Cで部分的にクリストパライト微結晶が出現し、石英中のマクロな構造のゆがみが全面的にBTLから熱処理後のRTLへの変化をもたらしたのであろう。

カラー部位から得られた熱処理前後での発光波長変化を、等高線表示としてFig. 2に示す。発光波長ピークは、熱処理前、320°C付近に470 nmにピークを持つ青色の発光であったが、熱処理後には350°C付近に630 nmにピークを有する赤色の発光へと変化している。更に170°C付近に380 nmにピークを持つ紫色の強い発光も観測された。等高線表示での470 nm (BTL) ピークから630 nm

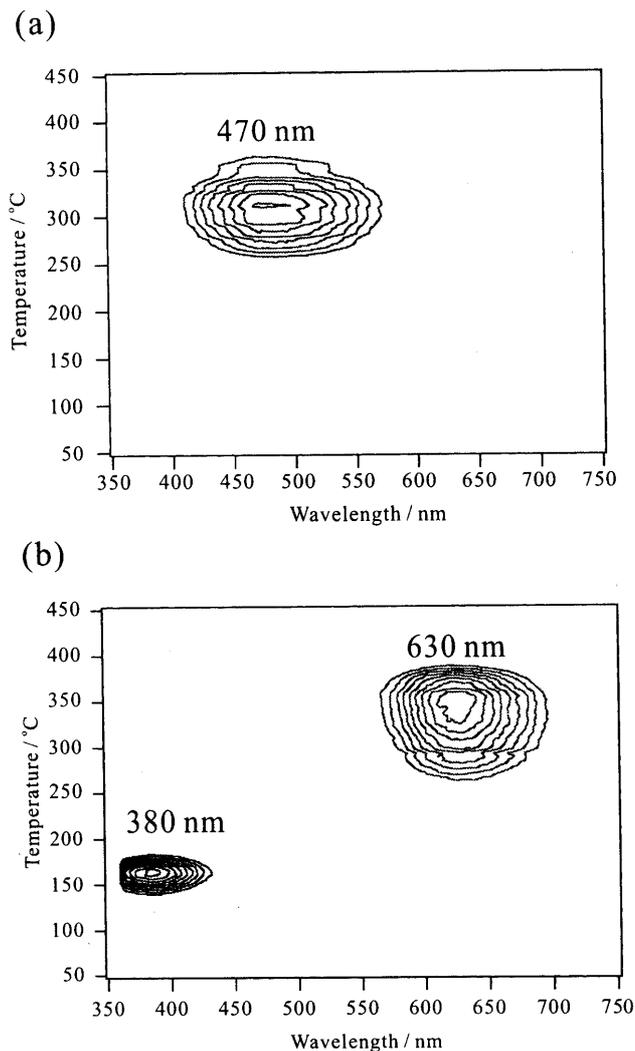


Fig. 2 Contour expression of TL spectra from color part of original sample (a) and annealed sample (b). Samples were irradiated with X-ray.

(RTL) ピークへと、熱処理による発光センターの準位変化が確認できる。ピーク温度も320°Cから350°Cへと変化し、熱処理により電子トラップ準位も深くなり安定化する傾向が見られた。380 nm (VTL) 付近の紫色発光は熱処理による $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$ センター由来の発光であると考えられているが¹⁴⁾、1100°Cで100時間の過酷な熱処理条件下では、水分子の揮散が考えられ水分子が $(\text{H}_3\text{O}_4)^0$ センター形成に寄与するとは考えにくい。したがって、400 nmよりも短波長の発光センターについて、今後より詳しく検討する必要がある。

TL測定の結果をTable 1に示す。Table 1中の値は、熱処理前の発光強度で熱処理後の発光強度を除いたものであり、発光強度の積算範囲は300~400°Cである。BTLにおいては発光強度が減少しており、一方VTL及びRTLは強度増加が見られる。特にVTLの低温側ピークは、OSLへの寄与が考えられており¹⁵⁾、次に述べる熱処理後の

Table 1 Luminescence intensity-ratios from original and annealed samples. These values were obtained from TL-intensities of annealed quartz divided by ones of original quartz. TL-intensities were integrated from 300°C to 400°C

TL	Color part	Colorless part
VTL	1.09	6.24
BTL	0.175	0.270
RTL	1.75	7.52

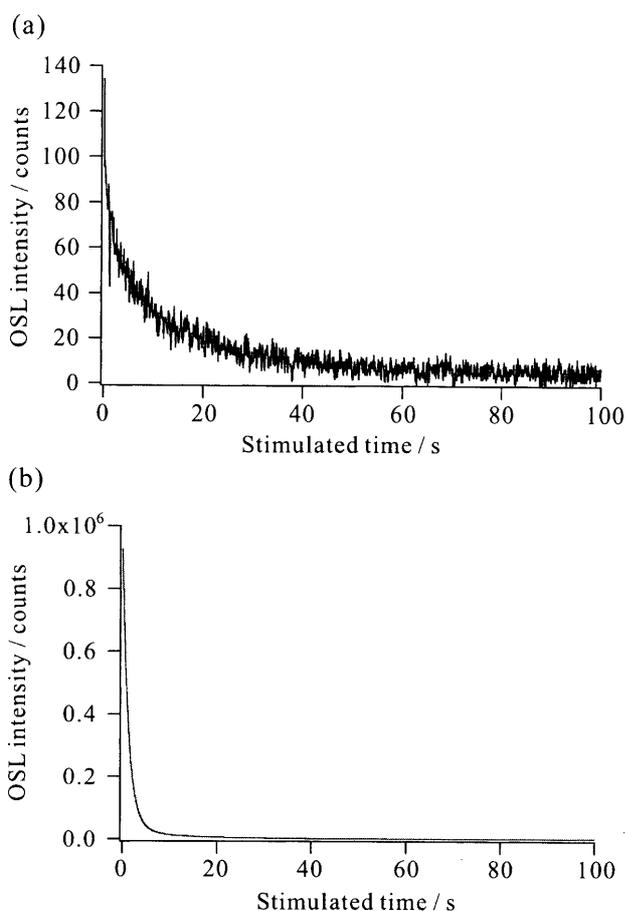


Fig. 3 OSL decay curves from the same colorless part of original samples (a) and annealed sample (b)

Preheating and OSL measuring conditions were for 10 s at 220°C and at 125°C, respectively.

OSL 感度増加と一致している。

熱処理前後でのカラーレス部位小薄片からの OSL 減衰曲線を Fig. 3 に示す。熱処理後の OSL は、カラー部 {Fig. 1 の (1) の部位}、カラーレス部 {Fig. 1 の (2) の部位} 両小薄片とも発光強度は増加していた。単一な短寿命成分からの OSL 発光である最初の 1 秒間での積算発光量 (fast 成分が主成分) で比較すると³⁾、熱処理前後ではカラー部位でおよそ 90 倍、カラーレス部位では 7.5×10^3 倍の OSL 感度増加となっていた。また、熱処理後ではカ

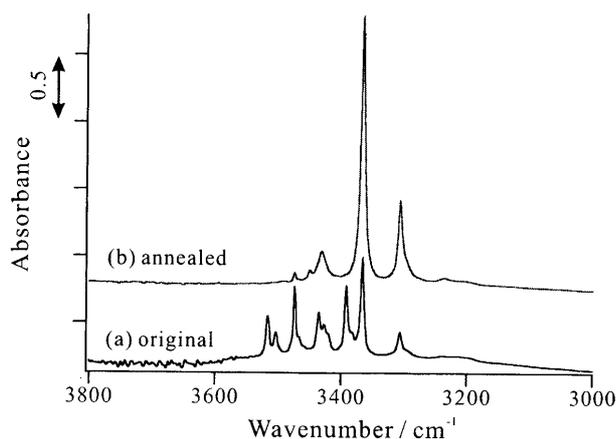


Fig. 4 Infrared absorption spectra of the colorless part from original sample (a) and annealed sample (b). These spectra were measured at liquid nitrogen temperature.

ラーレス部位のほうが熱処理前のカラー部位より強い OSL 発光を示していた。この結果は VTL 測定の結果とも一致しており、OSL と VTL の発光原因には同一成分の関与が示唆された。

3.2 液体窒素温度における IR 測定

熱処理前後の小薄片試料からの IR 吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。熱処理前は、カラーレス部位 {Fig. 1 の (2) の部位} で非常に強い Li 関連 OH の吸収が 3515, 3503, 3470, 3435, 3426 及び 3291 cm^{-1} に確認できる¹⁶⁾¹⁷⁾。同様に、3365 cm^{-1} に Al-OH の強い吸収が見られる。このスペクトルの結果から、熱処理前、カラーレス部位のほうにより多くの OH 基が存在し、Al 不純物の多くは Al-OH として存在しており、従来の報告とも一致している¹⁸⁾¹⁹⁾。放射線照射によりカラーレス部位では、BTL の発光センターである Al ホールセンターが生成する。同部位に存在する OH 基とともに、分子やクラスター状 H_2O も放射線照射により、放射線分解生成物としての原子状水素 (H^0) を生成する。常温における H^0 は石英中を自由に動き回れるため、即座に Al ホールセンターと再結合し、カラーセンターを消してしまう。このため、常温以上の温度での熱ルミネセンス現象が減少する、いわゆる消光 (クエンチング) 作用が引き起こされていると考えている^{18)~20)}。いったん熱処理を施すことにより、カラーレス部位では、3515, 3503, 3435, 3426 cm^{-1} の Li 関連 OH の吸収がスペクトルから検出されず、同時に含有水由来の 3200~3600 cm^{-1} 域の幅広い吸収も減少していた。一方、Al-OH は熱処理後増加が見られた。これらのスペクトル変化は、熱処理で広がったマクロな格子空けきから Li が移動しやすくなり、放射線照射の結果すぐに再結合し、安定な Al-

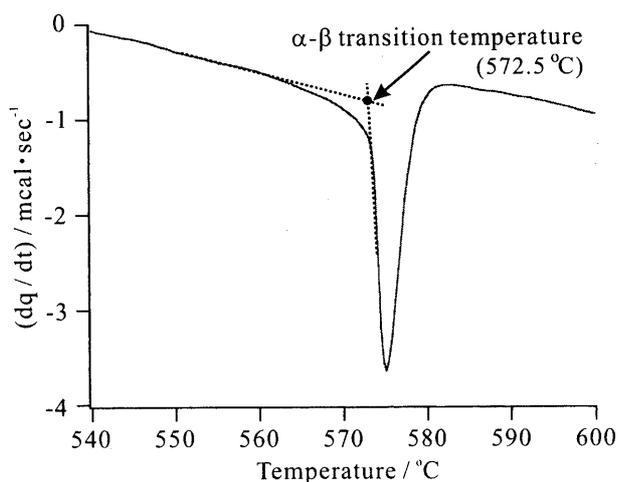


Fig. 5 A typical DSC curve of natural quartz sample
This curve was obtained from a color part of original sample. The node is α - β transition temperature.

OH が形成されたためであると考えた。

Al-OH が増加しているにもかかわらず、色濃いカラーセンターと強い TL 強度が見られた原因として、Al-OH から生成される H^0 の量よりも、それ以上に多量に Al ホールセンターが存在するようになるためであると考えた。更に、900°C を超える温度で熱処理を施すと、 H^0 の ESR シグナルが激減すること²¹⁾が分かっている。よって、Al 不純物の同辺部では、 H^0 の供給源である OH 関連不純物が熱処理により減少するため、消光 (クエンチング) 効果も減少し、放射線照射で Al ホールセンターとして一定時間持続可能な構造変化が起きたのであろう。結果として、熱処理後のカラーレス部位では、熱処理前のカラー部位で観測された IR 吸収スペクトルと類似しており、色濃いカラーセンターの着色とともに強い RTL 及び OSL 発光へとルミネセンス特性が変化したものと解釈できた。

3.3 示差走査熱量測定 (DSC)

Fig. 5 に昇温時における DSC 曲線の一例を示す。昇温及び降温時の小薄片試料の α - β 転移温度比較より、昇温時のほうが再現性が良好であったので、ここでは昇温時のデータを解析に用いた。図に示すように、ベースラインを延長し、吸熱部位の急勾配の接線との交点を α - β 転移温度とした。実験結果として、熱処理前のカラー部位で 572.5°C、カラーレス部位で 571.6°C の α - β 転移温度が得られた。石英の α - β 転移温度は含まれる Al や Li 不純物とその濃度により低下することが知られており⁶⁾、カラーレス部位のほうがより多くの不純物 Al を含んでいることと一致している。したがって、 α - β 転移温度の低下により簡単に相対的な Al 量の多少を評価することが可能であることが分かった。今後、幾つかの Al 濃度既知の試料を用い

ることにより、天然石英中の Al 濃度定量の可能性がある。実際には、熱処理を施したカラー部位では 572.4°C、カラーレス部位では 570.3°C の転移温度となった。カラー部位では熱処理前後での α - β 転移温度が一致しており、不純物の変動がないことが分かる。一方、カラーレス部位で熱処理後著しい α - β 転移温度の低下を観測できた。熱処理によって、 H_2O が揮散成分として除去されたため α - β 転移温度が低下したのであろう。このことは、 H^0 の供給源である OH 基や H_2O が減少し、それに伴う結晶格子のゆがみが増加し、TL と OSL 特性が顕著に変化したことと一致している。

4 結 語

熱処理に伴う石英のルミネセンス特性と OH 基の変化を調査し、その関係について OH 基がどのようにルミネセンス特性に寄与するかを考察した。

TL 及び OSL 測定の結果、熱処理後にカラーレス部位において著しい発光感度の増加が見られた。IR 吸収スペクトル測定の結果から、熱処理に伴い Al-OH に関しては増加の傾向が見られるものの、Li 関連 OH 及び含有水に由来する吸収ピークの減少が見られた。これらの結果より、熱処理により全体的な OH 関連不純物が蒸発、揮散除去され、放射線分解生成物として生成する原子状水素 (H^0) による消光 (クエンチング) 効果が減少し、著しい発光強度の増加がカラーレス部位に観測されたと解釈できた。これらの過程の概念図を Fig. 6 に示す。

また、 α - β 転移温度の低下から、熱処理により格子にゆがみが生じ、Al ホールセンター準位の変化が生じ、その結果、発光色が青色から赤色へと変化したと結論づけた。また、DSC を用いた α - β 転移温度測定により、天然石英中の定量的な Al 濃度測定の可能性を示すことができた。

本研究の一部は京都大学原子炉実験所の共同利用研究により行った。その際、特に放射化分析測定について指導していただいた、京都大学原子炉実験所の高田實彌博士に深く感謝します。研究費の一部は科学研究費補助金 (基盤研究 B, No.14340231) によった。関係者の方々に感謝申し上げます。

文 献

- 1) S. W. S. McKeever: "Thermoluminescence of solids", p. 187 (1985), (Cambridge Univ. Press, Cambridge).
- 2) D. G. Hong, R. Galloway, M. Takano, T. Hashimoto: *Radiat. Protec. Dosimetry*, **94**, 329 (2001).
- 3) M. J. Aitken: "Introduction to Optical Dating", p. 87 (1998), (Oxford University Press, Oxford).
- 4) S. W. S. McKeever: *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18**, 5 (1991).
- 5) M. L. Keith, O. F. Tuttle: "Significance of Variation in High-Low Inversion of Quartz", (1962).
- 6) Robert B. Sosman: "The Phases of Silica", p. 86 (1965), (Rutgers University Press, Rutgers).
- 7) T. Hashimoto, S. Sakaue, H. Aoki, M. Ichino:

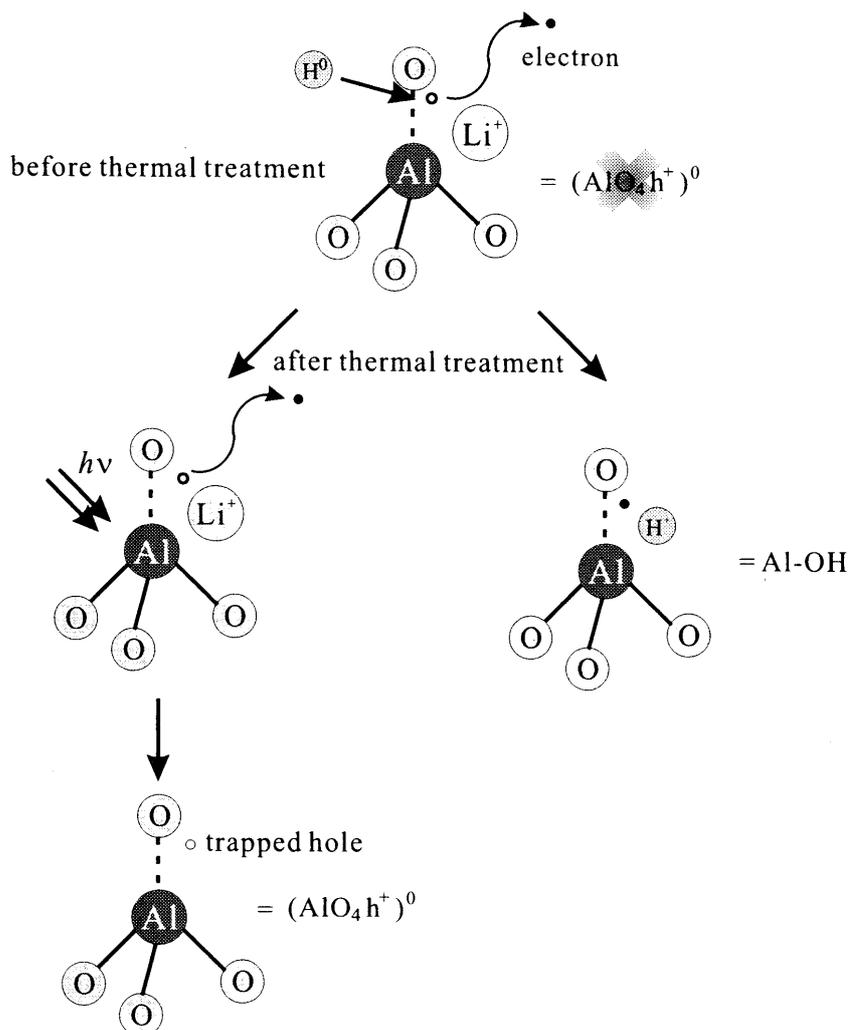


Fig. 6 A model of Al hole center in quartz before and after thermal treatment

- Radiat. Meas.*, **23**, 293 (1994).
- 8) T. Hashimoto, S. Notoya, T. Arimura, M. Konishi: *Radiat. Meas.*, **26**, 233 (1996).
 - 9) T. Hashimoto, H. Katayama, H. Sakaue, H. Hase, T. Arimura, T. Ojima: *Radiat. Meas.*, **27**, 243 (1997).
 - 10) T. Hashimoto, K. Yokosaka, S. Notoya, T. Ojima, S. Sakaue: *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **31**, 209 (1993).
 - 11) T. Hashimoto, N. Sugai, H. Sakaue, K. Yasuda, N. Shirai: *Geochem. J.*, **31**, 189 (1997).
 - 12) T. Hashimoto, T. Nakagawa, D. G. Hong, M. Takano: *J. Nucl. Sci. Tech.*, **39**, 108 (2002).
 - 13) 橋本哲夫, 中川貴博, 薄田隼人, 八幡 崇: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 625 (2002).
 - 14) X. H. Yang, S. W. S. McKeever: *J. Phy. D: Appl. Phys.*, **23**, 237 (1990).
 - 15) A. G. Wintle, A. S. Murray: *Radiat. Meas.*, **32**, 387 (2000).
 - 16) E. Iwasaki, H. Iwasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 893 (1993).
 - 17) A. Kats: *Philips Res.*, **17**, 133 (1962).
 - 18) 橋本哲夫, 柳川裕次, 山口貴弘: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 527 (2002).
 - 19) T. Hashimoto, T. Yamaguchi, H. Fujita, Y. Yanagawa: *Radiat. Meas.*, **37**, 479 (2003).
 - 20) T. Hashimoto, H. Hase, D. G. Hong, H. Fujita, H. Katayama: *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **1**, 47 (2000).
 - 21) T. Hashimoto, H. Fujuta, H. Hase: *Radiat. Meas.*, **33**, 431 (2001).

要 旨

天然石英の放射線誘起現象である熱ルミネセンス特性は、生成起源の異なる石英試料間はもとより、石英単結晶内においても著しく異なっている。青色熱ルミネセンス (BTL) に強弱部位を示す水晶 Z カット薄片を 1100°C で 100 時間熱処理を施した結果、薄片全体が赤色熱ルミネセンス (RTL) へと変化するとともに、TL 感度は極端に増加し、光励起ルミネセンス (OSL) 感度にも熱処理に伴う増加傾向が見られた。これらルミネセンス特性変化の原因解明のため、顕微赤外 (IR) 吸収スペクトルの測定 (個々のピークを明りょうにするため液体窒素温度下にて測定) と、示差走査熱量測定 (DSC) による α - β 転移温度の変化を測定した。弱い BTL (薄いカラーセンター着色) 部位が強い BTL (濃いカラーセンター着色) 部位と比較して、OH 基由来の強い IR 吸収を示すとともに、より低い α - β 転移温度を示していた。熱処理後には、含有水を含め OH 基由来の IR 吸収ピーク減少が見られ、更には α - β 転移温度の一層の低下 (薄いカラーセンター部位は 571.6°C から 570.3°C へ) が観測された。石英の熱処理に伴い、水の蒸発揮散を伴う脱水縮合が起き、放射線照射に伴う BTL やカラーセンターの原因である Al ホールセンターを消す原子状水素 (H^0) の生成が全体的に減少したため、ルミネセンス強度増加がもたらされたと解釈できた。この際、水の揮散により結晶格子にゆがみが生じ、Al 不純物関連の点欠陥の結合距離や結合角が変化したため、Al ホールセンターの準位が変化し、その結果、BTL から RTL へと変化したと考えた。