

ガンマ線照射による酸化物ガラス中の Cu イオンの価数変化挙動

Valence change behavior of Cu ions in oxide glasses by gamma ray irradiation

京工繊大¹, 京大複合研² °橋川 凌¹, 木野村 淳², 齋藤 毅²,

岡田 有史¹, 若杉 隆¹, 角野 広平¹

Kyoto Inst. Tech.¹, KURNS², °Ryo Hashikawa¹, Atsushi Kinomura², Takeshi Saito²,

Arifumi Okada¹, Takashi Wakasugi¹, Kohei Kadono¹

E-mail: kadono@kit.ac.jp

【緒言】 ガラスに放射線が照射されると、ガラス内において電子正孔対が生成する。電子正孔対の一部はガラス中に存在する金属イオンによって捕獲され、金属イオンの価数が増加することが知られている。この現象を利用して、放射線照射後にガラス内の発光種のイオンを増加させ、新たな発光中心を作ることができる。この発光はラジオフォトルミネッセンス (RPL) と呼ばれ、個人被ばく線量計用蛍光ガラスに応用されている。個人被ばく線量計用蛍光ガラスではその発光強度と被ばく量が比例関係にあるため、発光強度の測定から被ばく量を推定することができる[1]。現在実用化されているのは Ag 含有リン酸塩ガラスであるが、当研究室では Ag と同族の Cu に着目し、Cu ドープガラスにおいても RPL が誘起されることを見出した[2]。本発表では、ガラスが被ばくした際に起こる Cu イオンの価数変化、吸収線量、RPL 強度との関係について定量的な評価を試みた。

【実験操作】 原料粉末 (NaNO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , CuO) を所望の組成になるように乳鉢で混合した後、白金坩堝で 1600°C , 2h 溶融した。ガラス融液をカーボン板に流し出し、 T_g 付近で 1h アニールした。作製したガラスを厚さ約 1 mm に成形し、光学研磨を行って試料とした。ガラスの組成は、外割で 0.005 mol% CuO をドープしたアルミノホウケイ酸塩ガラス ($25\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$ (mol%), 以下 ABS25) である。ガラス試料に対して、様々な線量でガンマ線 (^{60}Co) を照射した。ガンマ線照射は京大複合原科研コバルト 60 ガンマ線照射装置で行った。ガンマ線照射前後で吸収、発光スペクトルを測定した。この吸収スペクトルからピーク分離を行い、得られた Cu^{2+} のピーク強度から RPL の定量的な評価を試みた。

【結果と考察】 CuO ドープ ABS25 におけるガンマ線照射前後の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。1.75 eV (710 nm) を中心とする Cu^{2+} の d-d 禁制遷移に帰属される吸収ピークがみられた。照射後のスペクトルでは、低エネルギー側に向かうにしたがって吸収係数が単調に増加しており、これは 2.2, 3.0 eV (560, 410 nm) に吸収ピークを持つ ALOHC がガンマ線照射により生成したためである。

Cu^{2+} のピーク強度、 Cu^+ の RPL 強度、そして吸収線量との関係を Fig. 2 に示す。約 100 ~ 700 Gy の領域では、吸収線量の増加に伴い Cu^+ の RPL 強度が直線的に増加しており、その直線を黒の破線で示している[2]。また、赤丸でプロットした領域で、吸収線量の増加に伴い Cu^{2+} のピーク強度も同様に直線的に減少しており、それぞれの直線領域は一致した。Fig. 2 の赤の破線で示した近似直線の傾き $-1.89 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1} \cdot \text{Gy}^{-1})$ から単位吸収線量あたりに Cu^{2+} が Cu^+ に変化する量を推定することができる。

なお、参考文献[3]から ABS25 における Cu^{2+} のモル吸光係数を見積もった結果、 $26.9 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ という値が得られ、この値を用いて照射前の Cu^{2+} の割合を見積もったところ、約 95% となった。Fig. 2 に示す直線領域では単位吸収線量あたりに約 0.041% の Cu^{2+} が Cu^+ へと変化すると見積もることができた。

【参考文献】 [1] R. Yokota, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23** (1966) 1038 - 1048. [2] 橋川他, 第 58 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, PA-29 (2017, 11. 名古屋). [3] W. Thiensom, et al., *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **1** (2007) 508 - 518.

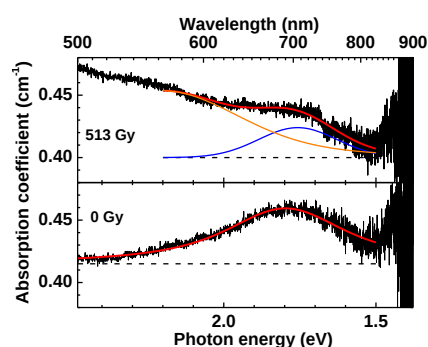


Fig. 1. Absorption spectra of ABS25 doped with 0.005 mol% CuO at 0 Gy and 513.3 Gy.

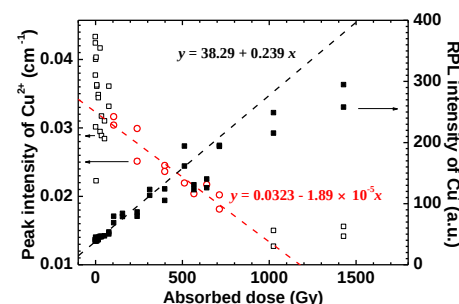


Fig. 2. Relationship between absorbed dose and peak intensity of Cu^{2+} for ABS25 doped with 0.005 mol% CuO.