多孔質ガラス含浸法により作製した Cu 含有シリカガラス中に生じる放射線誘起欠陥 Radiation-induced defects in the Cu-doped silica glass prepared from porous silica glass 京工繊大¹,京大複合研² °(M1)高田 雄矢¹,本野村 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, °Yuya Takada¹, 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電子正孔対が生成する. これらがガラス内に存在する金属イオン に捕獲され、イオンの価数が変化して新たな発光中心を形成する. この現象はラジオフォトルミネッセン ス (RPL) とよばれており、Ag 含有リン酸塩ガラス線量計はこの原理に基づいている[1]. 当研究室では Ag と同族の Cu に着目し、Cu 含有アルミノホウケイ酸塩ガラス(Cu-ABS)[2]および多孔質ガラス含浸法に より作製した Cu 含有シリカガラス(Cu-SG)[3]において良好な RPL 現象を見出した. 本研究では、単純 なガラス系であるシリカガラスにおいて Cu の RPL 挙動を調査し、Cu 含有酸化物ガラスにおける RPL メ カニズムの解明を目的としている. 本発表では、放射線照射により Cu-SG 中に生じる欠陥について報告し、 発光挙動との関係について考察する.

【実験操作】多孔質シリカガラス (p-SG) は、ホウケイ酸塩ガラスの分相熱処理および酸処理により作製 した.まず、Na₂CO₃、Na₂SO₄、B₂O₃、高純度 SiO₂を原料粉末として 9.0Na₂O・26.6B₂O₃・64.4SiO₂の組成の ガラスを溶融急冷法(1600°C, 2 h)で作製し、600°C, 18 h の分相熱処理を行った.得られたガラスを厚 さ約 2 mm に成形し、0.3 M、95°C の硝酸で 48 h 酸溶出を行った.得られた p-SG を 0.5、10 mM の硝酸銅 水溶液に 1h 浸漬した後、900°C,保持時間 2 h で焼成し、厚さを 1 mm に成形・研磨して測定試料とした. これらの試料に対して種々の線量でガンマ線や X線を照射し、放射線照射前後および熱処理前後で ESR、 吸収、発光スペクトルを測定し、放射線照射により生成する欠陥や発光挙動について調査した.ガンマ線 照射は京大複合研コバルト 60 ガンマ線照射装置、X線照射は蛍光 X線分析装置(Rigaku ZSX Primus II、 ターゲット Rh)を用いて行った.

【結果と考察】未ドープおよび10 mM Cu-SGのX線照射前後 のESR, 吸収スペクトルをそれぞれ Fig.1, Fig.2 に示す. ESR では、Cuドープ試料においてX線照射前からg=2.07付近にピ ークが観察され、これは Cu²⁺に帰属される. X 線照射により g=2.01 付近に新たなピークが出現した. これはホウ素酸素ホー ルセンター(ホウ素に結合する酸素に位置する正孔中心, BOHC) に帰属されるピークである[4]. したがって、母体ガラ ス中に微量に含有する B の周囲に優先的に欠陥が生成される ことが示唆された. 分相法を経由して作製したシリカガラスは 一般的に少量のNaとBを含有しており、一部のBは4配位で 存在している.4配位のB近傍は負の電荷を有するため、それ に結合する0に生じる正孔中心は安定であると考えられる.ま た、本試料中には多量の水を含有しており、NBOHC 等の欠陥 は生成されにくいため、BOHC が優先的に生成されたと考えら れる. 吸収スペクトルでは、X線照射により 2.6 eV 付近の吸収 が増大しており、これはBOHCに帰属される吸収である[4]. ま た、Si-E'センターに帰属される高エネルギー領域の吸収の増大 も観察された.

【参考文献】[1] R. Yokota et al., *J. Phys. Soc. Japan* **23** (1966) 1038-1048. [2] R. Hashikawa et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **102**(4) (2019) 1642-1651.

[3] 高田雄矢 et al., 第66回 応用物理学会 春季学術講演会 予稿集 (東京, 2019) 9p-PB4-4. [4] E.K. Mamedov, *Glas. Phys. Chem.* **39** (2013) 518–526.



Fig. 1. ESR spectra of undoped and Cu-doped silica glasses before and after X-ray irradiation.



Fig. 2. Absorption spectra of undoped and Cu-doped silica glasses before and after X-ray irradiation.