

[17001]

石英の光刺激ルミネッセンス感度変化に対する放射線照射効果の研究

Effects of ion irradiation on optical-stimulated luminescence (OSL) properties of quartz

山中 千博^{#, A)}, 高田将志^{B)}
Chihiro Yamanaka^{#, A)}, Masashi Takada^{B)}

^{A)} Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University

^{B)} Regional Environment Studies, Faculty of Letters, Nara Women's University

Abstract

Optically stimulated luminescence (OSL), a relaxation process of metastable radiation-induced centers in solids, is now regarded as a standard dating method for buried age in the Quaternary period. Quartz is a typical sample used in the OSL dating. However, the sensitivity of OSL is different in each quartz particle and depends on the origin and history of the sample. Assuming weathering effects are the reasons to change the OSL sensitivity, we carried out ion irradiation on quartz and studied OSL sensitivity. Effects of higher energy irradiation of He⁺ was revealed at irradiation more than 3 MeV.

Keyword: OSL sensitivity, weathering, ion irradiation

1 背景

光誘導ルミネッセンス (Optically stimulated luminescence : OSL) とは、放射線被曝によって物質中に蓄積した発光中心の光刺激再結合 (輝尽発光) 現象の別名である。よく知られたように、現在では放射線施設で身体に装着する線量計測バッジは、そのほとんどが OSL バッジである。高感度で、繰り返し測定にも耐える長所から、広く利用されている。

OSL の発光中心は、赤外から可視光領域で、活性化する結晶欠陥に関わる準安定状態にあり、いわゆるフォトルミネッセンス (PL) や、カソードルミネッセンス (CL)、あるいは電場発光 (EL) の発光中心とは異なる。ところが、OSL 中心と類似の状況である放射線欠陥準位からの発光を観察する、熱ルミネッセンス (TL) や放射線誘起の常磁性欠陥を観測する電子 spin 共鳴 (ESR) の中心とも、必ずしも一致しない。

熱エネルギーに相当する深さのトラップ準位からの発光である TL と、さらに深い光励起準位からの OSL 発光が異なるのは当然のようだが、OSL の発光後、TL を測定すると残留 TL と呼ばれる発光が観測され、準位間のエネルギー授受が複雑であることがわかる。かたや、ESR 中心は、一部を除いて可視光曝露による緩和は見られない。OSL では、発光の際に電子捕獲中心から励起した電子が、再度捕獲される回復現象があることも知られている。すなわち、物性物理的に、このメカニズムの解明が望まれている状況である。

一方、この手法を応用した OSL 年代測定法は、第四紀(現在から過去 260 万年の時代区分)堆積物の普遍的な年代測定法として広まりつつある。自然放射線被曝によって物質中に蓄積した発光中心を定量的に求め、これを 1 年あたりの自然放射線による OSL 発光中心の生成量で除して年代値を求める。OSL 発

光中心は、太陽光の曝露でリセットされるため、測定される年代は、地層に埋没した年代となり、堆積物の年代測定として、重要な手法となっている。Fig.1. に石英の OSL の模式図を示す。

石英は長石と並んで OSL 年代測定に用いられる試料であるが、産地や履歴により、あるいは粒子ごとに OSL の感度の違いがある。そのため、SAR (single aliquot regenerative-dose : 単試料再現法) 法などが提唱され、経験的に用いられてきた。SAR 法とは、1 皿だけの試料を用いて、人為放射線照射と OSL 測定を繰り返し行い、その試料における OSL の生長曲線を確認して、試料ごとに発生しうる発光強度のばらつきを補正する手法である。実際は、各 OSL 測定前に予備加熱を行うことによる試料の感度変化が起こりうるため、ある放射線線量 (test dose) を照射した場合の OSL 発光量を使って発光強度を規格化する。その上で、test dose に対する発光強度比が、最初と最後で 0.9-1.1 に収まる場合のみのデータを採用している。このように、年代測定における実用面では、メカニズムは不明なまま、かなり経験的な手法で対応されているのが実情である。

OSL 年代測定では、弱い青色光のもとで短時間に発光する、いわゆる Fast 成分が卓越した試料が年代測定に適しているとされている。しかし欧州や中国大陸のような安定大陸起源の石英と日本のような変動帯地域・火山起源の石英ではその特性に大きな違いがある。実際、同じ放射線被曝量に対する OSL 発光量と同様に Fast 成分の割合も試料によって異なっている。

石英の OSL 年代測定において正確に蓄積線量を求めるためには、OSL 特性が何に起因しているのか理解し、適切な試料採取および試料処理を行う必要がある。単純に考えれば、試料によって不純物や履歴が異なるためと考えられるが、過去の研究

[17001]

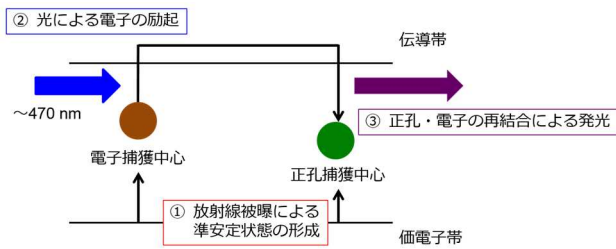


Figure 1. Principle of OSL

で、OSL 特性の変化の物理的機構を明らかにできたものはない。我々は風化によるバルク欠陥導入と発光に寄与もしくは妨害する不純物欠陥の相乗作用を考え、人為的な風化過程・不純物添加をイオンドープにより実現し、本現象の物理的な解明しようと考えた。

我々は、過去 He^+ 、 Li^+ 、 O^+ 、 Si^+ 、 Al^+ 等についてイオン注入装置（ $\sim 380\text{keV}$ ）で照射を行ってきたが、今回はより高いエネルギー条件としてタンデム加速器を用いて 3–6 MeV で He^+ を石英試料に注入した結果について述べる。 He^+ は地殻中の α 粒子を想定して、高エネルギーの照射を行ったものである。

2. 実験方法

試料石英としては、fast 成分を有して OSL の標準的試料とされているユトランド半島産石英砂をフッ酸処理（HCl 処理後 55%HF, 1week）で精製したもの、また Al-Li/Si 不純物含有比が大きいマダガスカル産スモーク石英、および結晶性の良い試料としてマダガスカル産結晶石英を粉末化したもの 3 種を用いた。

これらの石英は、粒径 100-250 μm の粉末試料として、粒子ができるだけ重ならないように数 10mg を銅板にペースト（希釈デンプン糊）で固定した。Fig.2. に試料を照射状況を示す。

これらの試料は、前日より真空槽に入れて乾燥させることにより、照射チャンバーにおける真空引き時間を大幅に短くすることができた。さらに、回転照射台には両面導電性テープを用いて迅速に固定することにより、迅速な試料交換を可能とした。



Figure 2. Powdered samples fix on a copper plate. Irradiation size was 2 × 2 cm each.

イオンビームは 2×2cm の拡大照射、電流量は 100nA、累計照射イオン密度は $3 \times 10^{12-13}$ 個/ cm^2 となるように調整した。照射後試料は、湯煎中に、アミラーゼを用いてデンプンを溶解し、沈殿した石英試料のみを乗り出し、OSL 測定を実施した。

OSL 測定では、照射した石英粉末をペーストから分離し、各 10-20mg を試料皿に載せて、RISO 社の OSL 装置で以下のシーケンスで測定した。

[1] OSL (125°C, 40s)	初期 OSL
[2] β 線照射 (500s, 51.5 Gy)	test dose
[3] pre heat (200°C, 10s)	短寿命欠陥除去
[4] OSL (125°C, 40s)	[2]に対する OSL
[5] OSL (125°C, 40s)	残留分確認
[6] β 線照射 (500s, 51.5 Gy)	
[7] pre heat (200°C, 10s)	
[8] LM-OSL (125°C, 1000s)	fast 成分抽出
[9] LM-OSL (125°C, 1000s)	残留分確認
[10]もう一度[1]-[9]を反復	感度変化確認

なお発光量は試料質量で規格化した。OSL 発光量は、照射後の 500°C, 1hr のアニーリングを行うことにより増大するため、全ての試料で同等の処理を行った。また上述のシーケンスでは、2 回の OSL 測定を行っているが、感度変化により 2 回目が大きく出る傾向があり、すべて 1 回目のデータで比較するものとした。

3. 結果と議論

Fig. 3 に 5 MeV および 380 keV の He^+ で照射された試料石英の OSL 強度変化を示す。これらはいずれも同量の β 線を照射したのちに測定した OSL 強度なので、試料の OSL 感度の変化とみてもよい。

ユトランドの石英砂(Fig. 3(a))は、大陸性の石英の代表で、OSL 感度が高く、fast 成分の比率も高い特長がある。イオン照射後の結果は、380keV の照射においてもその OSL 強度は 3-4 倍程度は増大するが、さほど変化がないのに対し、5MeV の照射では、少ない線量で 10 倍程度の大きな OSL の強度増大を示した。 He^+ の penetration depth を考えると、高エネルギーでより大きな変化が現れたことは理解できる。 He イオン自体は、結晶内で不純物センターとして機能することではなく、機械的な intrinsic な結晶欠陥を生成すると考えられるので、これらの OSL の感度増大は、 He イオンの照射量に依存した効果と考えられる。

煙水晶においても、同様な結果が得られている(Fig. 3(b))が、イオン照射量 $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ までの OSL 信号の増大は、ユトランド石英よりも有意に高い。煙水晶は、Al-Li 等の不純物濃度が、透明な結晶石英よりも多く、不純物の効果もあることが考えられる。

Fig. 3(c)は、透明な結晶石英を粉末化したもので、380 keV では試薬石英、5MeV では、マダガスカル産の石英を用いているが、両者共 400keV の照射では、

[17001]

ほとんど OSL 信号の増大は見られていない。

の見えなかった結晶質石英 (Madagascar 産) におい

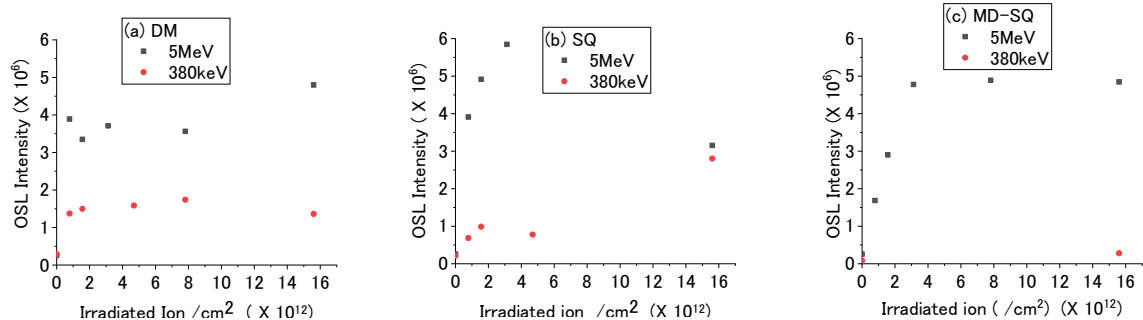


Figure. 3. OSL intensity of irradiated quartz by He⁺ ion at 380 keV and 5MeV. (a) quartz sand from Jutland, Denmark, (b) smoky quartz from Madagascar and (c) crystalline quartz reagent (380 keV) and crystal quartz from Madagascar.

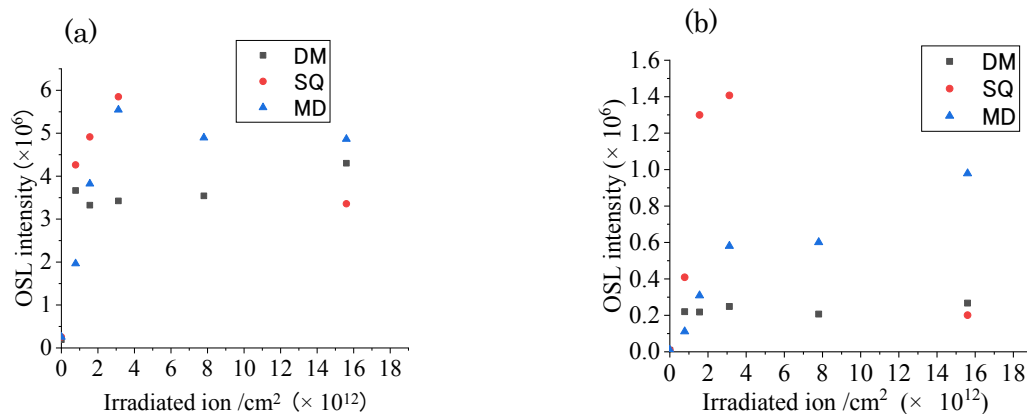


Figure. 4. OSL intensity of irradiated quartz by He⁺ ion at 5MeV. DM: quartz sand from Jutland, Denmark, SQ: smoky quartz from Madagascar and MD: quartz from Madagascar. (a) Total OSL intensity obtained by 2 second integration of each OSL shine-down curve (b) fast-component of OSL evaluated by the peak value of first 20 seconds in linear modulation OSL measurements.

しかし、He⁺5MeV の照射では明らかに大きな OSL 信号の増大 (40-50 倍) が得られた。結晶性のよい石英、あるいは島弧性(火山)の新しい石英では、OSL 感度が乏しいことはよく知られているが、実験の結果は、He⁺の照射により、OSL センターが形成され、その感度が著しく上がることを示した。特に $15.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ のイオン照射量における OSL 信号の飽和値は、ユトランド産の石英砂と同等であり、当初我々が目標にした「光らない石英を光るようにさせる」ことに成功したといえる。

地球化学的にこのことを考察すると、He⁺照射は、地殻中の放射性鉱物による α 線を模擬したものであり、そのエネルギーは U 系列で 4.784-7.687 MeV, Th 系列で 5.423-8.785 MeV となる。よって、年代が古い石英試料においては、 α 線の被曝歴が長く、それ故 OSL 感度が高いという説明が可能である。

Fig. 4. は 5MeV He⁺照射後の、OSL 強度と fast 成分の変化を線量とともに示している。従来、fast 成分

でも fast 成分が確認されるようになり、この点からも高エネルギーの α 線照射の OSL 特性に及ぼす影響が確認できた。

イオンビーム照射による OSL 発光量・fast 成分の変化について今年度までの成果をまとめると、

1) イオンビームのみでは OSL 発光量に変化は乏しく、照射後の加熱 (500°C, 1hr) において発光量が数十倍増加する。この発光量はイオン照射量との正の相関を持つ。

2) He⁺ 5MeV 照射で、OSL 低感度であった結晶性の良い石英がさらに 10 倍高感度化した。同時に Fast 成分も増大しており、OSL 発光特性において地殻中の α 照射の影響が大きいことが、考えられる。

この効果が、単純な結晶格子の破壊に基づく効果か、その他の効果なのかは、今後の研究が必要である。実際、不純物イオン照射の効果も判明しつつあり、発光に対する activator, あるいは quencher としての働きを有する元素などが判明しつつある。

[17001]