

[15016]

鉱物に記録された放射線誘起欠陥の定量評価 Quantitative valuation of radiation-induced defects on minerals

西戸裕嗣^{A)}, 土屋裕太^{A)}, 鹿山雅裕^{B)}, 豊田新^{A)}, 小室光世^{C)}
Hirotsugu Nishido^{A)}, Yuta Tsuchiya^{A)}, Masahiro Kayama^{B)}, Shin Toyoda^{A)}, Kosei Komuro^{B)}
^{A)} Okayama University of Science
^{B)} Tohoku University
^{C)} Tsukuba University

Abstract

He⁺ ion implantation into zircon has been conducted to clarify the radiation-induced effects of alpha particles from radioactive nucleus (U and Th) as simulated to the metamictization in natural zircon by using cathodoluminescence (CL). Unimplanted zircon shows an enhanced blue emission with board bands between 310 nm and 380 nm, whereas implanted zircon has yellow CL with a broad band centered at around 550 nm. The former emissions can be assigned to intrinsic centers formed as a primary structural defect during crystal growth, and the latter emission should be derived from radiation-induced defects by He⁺ ion (α particle). Therefore, yellow CL emission is closely associated with metamict zircon affected by a self-induced radiation. CL spectral deconvolution of implanted zircon reveals two emission components at 1.98 eV and 2.17 eV in a yellow band. The emission component at 2.17 eV has been recognized in both unimplanted and implanted zircon, and increased by He⁺ ion implantation, suggesting the dependence on radiation-induced damage related to metamictization in zircon.

Keyword: radiation-induced defect, zircon, cathodoluminescence

1. はじめに

本研究ではカソードルミネッセンスによる鉱物の放射線誘起構造欠陥の評価を行った。特に、ジルコン(ZrSiO₄)について報告する。この鉱物は地殻を構成する火成岩、堆積岩、変成岩からも広く見出される副成分鉱物で、物理化学的に耐性があるため風化変質に強く、地質時代を通して安定に存在する。また、U および Th などの放射性核種含有することから、U-Pb 放射年代測定の対象として重要な鉱物でもある。一般に、含有する U および Th からの放射線により、ジルコン自身の結晶構造は放射線損傷のためメタミクトを呈し、この程度はルミネッセンスに用いて視認できる。天然に産するジルコンにおいて、希土類元素や構造欠陥などに起因する発光中心は、複数同時に存在する。そのため、ジルコンのルミネッセンスは、希土類元素アクチノイドおよび intrinsic に起因する発光、さらに放射線損傷による発光が加わるにより大変複雑なものとなる。

しかし未だジルコンのルミネッセンスについては、放射線損傷による発光中心の詳細な帰属および線量応答などの定量的な扱いはない。本研究では、電子線励起カソードルミネッセンス (CL) を用いてジルコンにおける放射線損傷を評価した。これは、他の分析手段では困難な極微量不純物元素の特定や構造欠陥の検出・空間分布解析に適応でき、ミクロンオーダーの高空間分解能を有する。発光成分の帰属ならびに定量評価するために、放射線損傷を有しない合成ジルコンを対象とした、 α 線を模擬した He⁺ イオンの照射により放射線損傷を形成させた。これら照射試料を用い CL スペクトルの波形分離解析により、放射線損傷による発光成分の特定と特徴化を試みた。

2. 試料および実験方法

照射実験には、特級試薬 ZrO₂ および Li₂SiO₃ を用い Li-Mo フラックス法により合成したジルコンを使用した。これら試料は X 線回折法、ラマン分光法および EPMA により結晶化学的性質を評価し、単結晶であることを確認した。ジルコンの CL は偏光効果を有することが知られているため、全て(100)面を用い照射実験ならびに CL 測定を行った。

He⁺ イオン照射は、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所内のタンデム加速器を用いて行った。²³⁸U 系列の壊変による α 線を模擬した約 4.0 MeV の He⁺ イオンを試料に照射した。ビーム条件は、4 cm² あたり 4 MeV、300 nA、 1.87×10^{-12} ions/s とし、He⁺ イオン照射量を 2.23×10^{-5} C/cm² から 2.14×10^{-3} C/cm² の範囲になるよう照射時間を制御した。

カラー CL 像は冷陰極型ルミノスコープ (Luminoscope ELM-3R) を用い冷却 CCD カメラにより撮影した。試料は 50 Torr 未満の減圧下のチャンバー内に保持し、加速電圧 15 kV で側方から放射された電子線 (電子密度約 0.5 mA) をマグネットにより調整し照射した。CL 像撮影には Nikon 社製微弱光用冷却 CCD 撮影システム (DS-5Mc) を使用した。

CL 装置は、走査型電子顕微鏡 (JSM-5410LV) に分光器 (Oxford Instruments 社製 Mono CL2) を組み込んだ SEM-CL を使用した。CL を放物面鏡で集光し、回折格子により分光した波長範囲 300~900 nm の可視光を光電子増倍管によりフォトンカウンティングした。得られたデジタルデータは Quartz Halogen Lamp の標準光源を用いて回折格子と検出器の感度補正を行った。

[15016]

2. 結果と考察

合成した未照射および He^+ イオン照射 ($2.14 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$) した試料のカラー CL 像を Fig.1 に示す。未照射試料は、鮮やかな青い CL 発光を示した。一方、 He^+ イオンを照射した試料は、黄色に発光した。これらの CL 発光の違いは、合成ジルコンおよび天然のジルコンに対しての同様な模擬実験 (8.8 MeV , $^4\text{He}^{2+}$ イオン照射) を行った結果とよく一致する^[1]。したがって、 He^+ イオン照射したジルコンにみられる黄色領域の発光は、放射性核種の壊変による α 粒子により形成した放射線損傷と同等の発光中心に起因すると推察された。また、UV-青色領域の intrinsic 発光は、 He^+ イオン照射した試料において認められなくなる。これは、放射線損傷による結晶構造の歪みおよび結合の破壊によって intrinsic 発光の発光効率が低下したことを意味する。

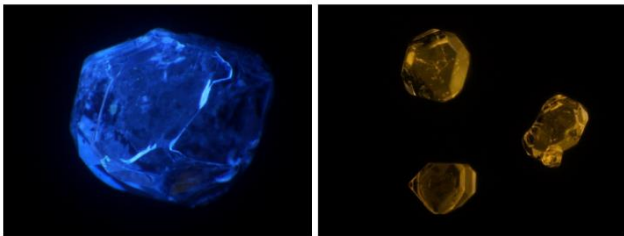


Figure 1. Color CL images of unimplanted (left) and He^+ ion implanted (right) zircon samples.

合成ジルコンの未照射および He^+ イオン照射試料 ($2.23 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2 \sim 2.14 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$) の CL スペクトルを Fig. 2 に示す。 He^+ イオン照射試料のスペクトルは、UV-青色発光が未処理と比べ格段に低い。特に、UV 領域の発光はほとんど認められない。UV-青色発光は intrinsic 発光に帰属され、Si-O、Zr-O および O-O 結合の歪みによって発現することが知られている^[2]。スリランカ産の高メタミクト状態のジルコンは、UV 領域の発光が認められない^[3]。また、高メタミクト状態のジルコンはアニーリング ($800^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$) することにより、結晶化度の向上がみられ、メタミクト状態が解消することも示された。

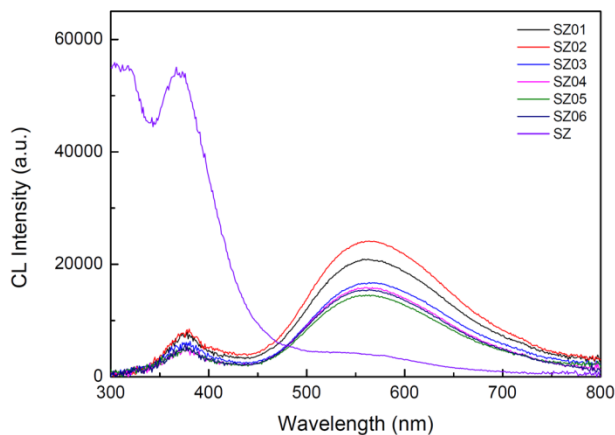


Figure 2. CL spectra of unimplanted and He^+ ion implanted zircon samples in a wavelength unit.

ジルコンの結晶化度の向上に伴い、UV-青色領域の CL 強度は増加し、これが intrinsic 発光の回復をもたらせた。一方、黄色領域の発光は強度を増し、この変化はカラー CL 像の結果と調和的である。また、希土類元素をドーピングした合成および天然ジルコンを対象としたイオン照射 (H^+ , N^+ , He^+) 実験の IL 結果においても、黄色発光強度の増大が示されている^[4]。

本研究の He^+ イオン照射試料について、CL スペクトルを波形分離解析した。未照射の合成ジルコンから得られた CL スペクトルを Yacobi らによって提唱された波形分離法により^[5-7]、ガウス関数曲線を用いてピークフィッティングし、各発光成分と特定し発光中心を帰属した。一般に、エネルギー単位で表した発光成分はガウス型あるいはローレンツ型のスペクトルピークをなす。したがって、非対称なスペクトルピークは、複数の発光成分によることが判別できる。また、構造欠陥などに起因する発光スペクトルは電子格子相互作用が強く、欠陥中心に起因する CL 発光ピークはガウス曲線により近似できることが示されている^[6]。合成ジルコンから検出された青色および黄色領域のバンドスペクトルは、構造欠陥によることが予想されることから、波形分離の近似にはガウス関数を適用した。未照射試料の CL スペクトル解析結果を Fig. 3 に示す。

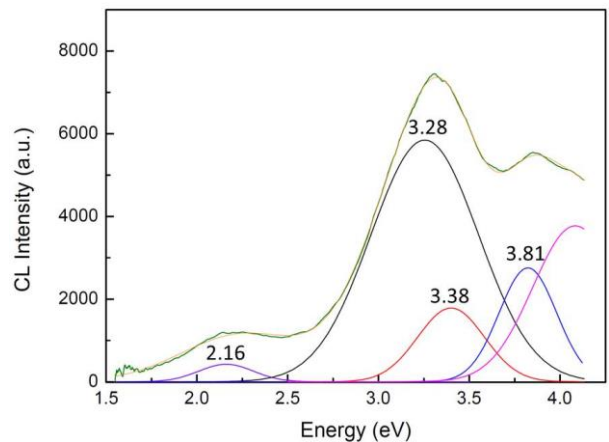


Figure 3. Deconvolution of CL spectrum obtained from unimplanted zircon sample in a wavelength unit.

He^+ イオン照射試料 ($2.14 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$) について、CL スペクトル解析結果を Fig. 4 に示す。黄色領域に 1.98 eV および 2.17 eV に中心エネルギーをもつ二つの成分を検出できた。また、UV-青色領域からは 3.18 eV に中心エネルギーを有する成分が認められた。したがって、 He^+ イオン照射により黄色領域から新たに 2.00 eV 付近の発光成分を検出した。これは、放射線損傷に関係する構造欠陥中心であると帰属できる。Gaft らは、放射線損傷により形成される黄色発光を SiO_m^n 系列による欠陥中心と帰属している^[9]。また、Finch らはイオン照射 (H^+ , N^+ , He^+) 実験結果から、黄色領域の発光を Frenkel 型欠陥および SiO_m^n 系列による欠陥中心と帰属した^[4]。これらの結果は本研究

[15016]

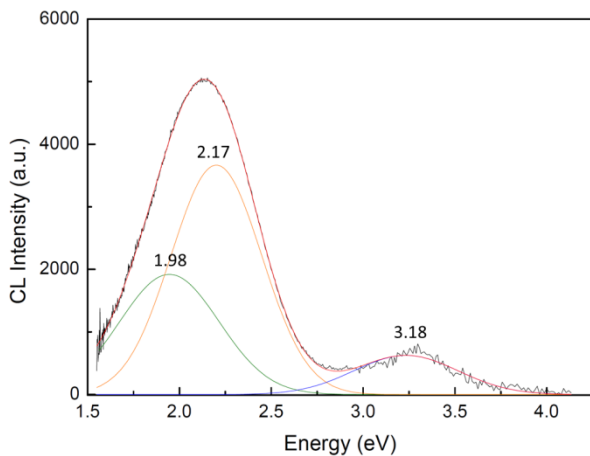


Figure 3. Deconvolution of CL spectrum obtained from implanted zircon sample (2.14×10^{-3} C/cm²) in a wavelength unit.

で得られた実験結果と、よく一致する。同様の黄色発光は、石英においても報告されている。石英における黄色発光の波形分離解析結果から、この黄色発光の成分は酸素欠損、石英中の局所的な構造の無秩序性によるもの (2.17 eV) および非架橋酸素正孔中心 (NBOHC : 1.91 eV) に帰属された^[10]。これらの結果と He⁺イオン照射した合成ジルコンの波形分離解析により得られた結果 (1.98 eV および 2.17 eV) は、かなり近い値を示す。いずれにせよ、酸素が関与する構造欠陥であることは確かである。したがって、1.98 eV 付近の発光成分は放射線損傷による (Frenkel 型欠陥および SiO_mⁿ系列の欠陥) と推察した。一方で、He⁺イオン照射および照射線量を増やすと 2.17 eV 付近の発光成分の強度は増大を示した。

2.17 eV 付近の発光成分は酸素欠陥 (欠損および過剰) もしくはジルコン構造中の局所的な無秩序性であると推定した。多くの場合、放射線損傷は酸素欠陥を形成し、また、その生成密度は被曝した放射線量に比例する。構造欠陥の成因に違いはあるにしろ、同じ酸素欠陥に関係する構造欠陥であるため、2.17 eV 付近の発光成分は He⁺イオン照射により発光強度が増加したと推察された。

したがって、α線を多く被曝したジルコンは、結晶構造が破壊され intrinsic 発光の減衰を示し、より多くの放射線損傷を形成し欠陥中心による CL 発光の増加をみた。このように、黄色発光は放射線により形成された構造欠陥をよく反映する。したがって、放射線によりジルコンに生じた損傷の程度を CL スペクトルの波形分離解析により定量評価できれば、ジルコン CL を用いた地質線量計への応用さらには生成年代推定の可能性も推察される。

4. まとめ

He⁺イオン照射は、合成ジルコンの CL に黄色発光の発現および UV-青色発光の減少を起こす。メタミ

クト化は、ジルコン CL の発光効率の低下および放射線損傷に起因する欠陥中心を生成し、ジルコン結晶構造の歪み、結合の破壊および酸素欠陥の形成を引き起こすことが分かった。また、He⁺イオン照射した合成ジルコンから初めて黄色領域の発光成分を特定し、二つの発光成分 (1.98 eV, 2.17 eV) からなることを示した。特に、2.17 eV の発光成分は、合成ジルコンにも見出される酸素欠損欠陥にもかかわらず、He⁺イオン照射によりこの黄色発光は増感することから、照射線量 (また被曝線量) と酸素欠損には相関がみられる。したがって、これらは酸素欠陥もしくはジルコン中の局所的な構造の無秩序性による、Frenkel 型欠陥および SiO_mⁿ系列に属する欠陥であろう。今後、He⁺イオン照射線量を変えた合成ジルコン試料の黄色 CL を構成する発光成分を定量評価し、発光成分に対する線量応答が得られれば、ジルコン CL を用いた地質線量計への応用が期待できる。

参考文献

- [1] Nasdala, L., Gramnbole, D., Gotze, J., Kempe, U. and Vaczi Tamas. (2011) Helium irradiation study on zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 777–789.
- [2] Cesbron, F., Blance, P., Ohnenstetter, D. and Rémond, G. (1995) Cathodoluminescence of rare earth doped zircons. I. Their possible use as reference materials. *Scanning Microscopy Supplement*, 9, 35–56.
- [3] Nasdala, L., Lengauer, C.L., Hanchar, J.M., Kronz, A., Wirth, R., Blanc, P., Kennedy, A.K. and Seydoux-Guikkaume, A.M. (2002) Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence. *Chemical Geology*, 191, 121–140.
- [4] Finch, A.A., Garcia-Guinea, J., Hole, D.E., Townsend, P.D. and Hanchar, J.M. (2004) Ionoluminescence of zircon: rare earth emissions and radiation damage. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 2795–2803.
- [5] Yacobi, B. and Holt, D. (1990) Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids. Plenum Press, New York, pp. 308.
- [6] Stevens-Kalceff, M.A. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of point defect in α-quartz. *Mineralogical Magazine*, 73, 585–605.
- [7] Kayama, M., Nakano, S. and Nishido, H. (2010) Characteristics of emission centers in alkali feldspar: A new approach by using cathodoluminescence spectral deconvolution. *American Mineralogist*, 95, 1783–1795.
- [8] Nasdala, L., Gramnbole, D., Gotze, J., Kempe, U. and Vaczi Tamas. (2011) Helium irradiation study on zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 777–789.
- [9] Gaft et al. (1998) Cesbron, F., Blance, P., Ohnenstetter, D. and Rémond, G. (1995) Cathodoluminescence of rare earth doped zircons. I. Their possible use as reference materials. *Scanning Microscopy Supplement*, 9, 35–56.
- [10] Götze et al. (2015) Nasdala, L., Gramnbole, D., Gotze, J., Kempe, U. and Vaczi Tamas. (2011) Helium irradiation study on zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 777–789.