



Title	硫酸塩結晶における放射線感受性の発現機構に関する研究
Author(s)	太田, 雅壽
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3091365
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

硫酸塩結晶における放射線感受性の
発現機構に関する研究

1 9 9 2 年

太田 雅壽

硫酸塩結晶における放射線感受性の
発現機構に関する研究

1 9 9 2 年

太田 雅壽

目次

第1章 総論	1
第2章 アルカリ金属硫酸塩結晶の熱蛍光特性および導電特性におよぼす 硫酸銀の影響	6
2.1.1 緒言	6
2.1.2 実験	6
2.1.3 結果および考察	8
2.1.4 結言	27
第3章 硫酸ナトリウム結晶の相転移反応におよぼす異種硫酸塩の影響	31
3.1節 V ⇌ I型転移反応におよぼすアルカリ金属硫酸塩の影響	31
3.1.1 緒言	31
3.1.2 実験	31
3.1.3 結果および考察	33
3.1.4 結言	36
3.2節 V ⇌ I型転移反応におよぼす希土類硫酸塩の影響	37
3.2.1 緒言	37
3.2.2 実験	37
3.2.3 結果	38
3.2.4 考察	43
3.2.5 結言	44

3.3 節 III → V型転移反応におよぼす各種硫酸塩の影響	45
3.3.1 緒言	45
3.3.2 実験	45
3.3.3 結果および考察	47
3.3.4 結言	56

3.4 節 III → V型転移反応におよぼす相対湿度の影響	57
3.4.1 緒言	57
3.4.2 実験	57
3.4.3 結果および考察	58
3.4.4 結言	62

第4章 ユウロピウムイオンあるいはタリウムイオンで付活した硫酸カリウム－硫酸ナトリウム系、硫酸バリウム－硫酸マグネシウム系および硫酸カリウム－硫酸カルシウム系二成分硫酸塩結晶の熱蛍光特性 63

4.1 緒言	63
4.2 実験	64
4.3 結果および考察	65
4.4 結言	75

第5章 金属硫酸塩結晶およびそれを希土類イオンで付活した試料の ESR 特性並びに ESR 線量計用素子への応用 76

5.1 節 希土類イオンで付活した硫酸カリウム結晶の ESR 特性	76
5.1.1 緒言	76
5.1.2 実験	77
5.1.3 結果および考察	77
5.1.4 結言	85

5.2 節 ユウロピウムイオンで付活したグラセライト結晶の蛍光および E S R 特性	86
5.2.1 緒 言	86
5.2.2 実 驗	86
5.2.3 結 果	87
5.2.4 考 察	93
5.2.5 結 言	97
5.3 節 希土類イオンで付活したグラセライト結晶およびラングバイナ イト結晶の E S R および蛍光特性	98
5.3.1 緒 言	98
5.3.2 実 驗	98
5.3.3 結果および考察	99
5.3.4 結 言	105
5.4 節 硫酸ルビジウム-硫酸マグネシウム系および硫酸セシウム- 硫酸マグネシウム系二成分硫酸塩結晶結晶の E S R および 熱蛍光特性	107
5.4.1 緒 言	107
5.4.2 実 驗	107
5.4.3 結果および考察	108
5.4.4 結 言	115
5.5 節 希土類イオンで付活した硫酸ルビジウム・マグネシウム結晶 E S R および熱蛍光特性	116
5.5.1 緒 言	116
5.5.2 実 驗	116
5.5.3 結果および考察	118
5.5.4 結 言	123

5.6 節 X線を照射した3価安定の希土類イオンで付活したグラセライ	
ト結晶およびラングバイナイト結晶の ESR 特性	125
5.6.1 緒 言	125
5.6.2 実 験	125
5.6.3 結果および考察	127
5.6.4 結 言	133
第6章 総 括	135
文 献	137
謝 辞	141
参考発表論文	142

第1章 総論

放射線を被ばくする機会は年々増している。この傾向は、大量の放射線を被ばくする恐れのある業種である原子力産業、非破壊検査機関、品種改良のためのガンマ・フィールド、医療などに関わる人々を除外してもいえることである。近年、汎の分析機器でもX線や電子線などの放射線が多用されており、最近では安価な加速器の出現により、さらにエネルギーの高い放射光が材料科学の研究に導入されるようになり^{1,2)}、宇宙線の利用も計画されている³⁾。また、高層ビルの建材にはウランやトリウムが少量含まれており、それらの壊変によりラドンが放出されている。そのラドンは α 線放出体で、常温下では気体であるため、肺ガンを誘発する可能性が高い。その濃度は都会ではかなり高く、その他の自然放射線（宇宙線や γ 線など）の量に匹敵するようになってきている⁴⁾。さらには飛行機の高度飛行により宇宙線の1時間あたりの被ばく線量は地上の数百倍にも達している⁵⁾。このような状況下で生活するためには、これらの放射線による障害を未然に防ぐために自然放射線の量を正確に測定できるシステムを確立する必要がある。

現在のところ、このシステムに利用できる放射線の量の測定方法としては熱蛍光線量法がある^{6,7)}が、この方法では放射線被ばくにより蓄積された情報を消去する過程でしか放射線の量の測定値を読み取ることができない。そこで、自然放射線のような微量の放射線の量を測定する場合には、測定値の読み取り作業中における事故によるリスクを軽減するだけの目的のために同一場所に複数の素子を設置しなければならない状況にある。

ESR線量法は放射線被ばくにより蓄積された情報を消去することなく放射線の量の測定値を読み取ることができるため、自然放射線の量を測定する方法としては従来用いられてきた熱蛍光線量法よりも原理的にすぐれている。しかし、現状ではESR線量計用素子の検出感度は熱蛍光線量計用素子に比べてかなり低い⁸⁾。したがって、検出感度の高いESR線量計用素子の開発が待たれており、その開発ためには、放射線に対する感受性の発現機構を解明する必要がある。

ところで、アルカリ金属硫酸塩およびアルカリ土類金属硫酸塩は比較的熱的に安定な化合物であり、その物性研究は数多く行われている。たとえば、硫酸カリウム⁹⁾や硫酸カルシウム¹⁰⁾、硫酸バリウム¹¹⁾に放射線を照射すると SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} などの

ラジカルが生成すること、硫酸カリウム¹²⁾や硫酸ナトリウム¹³⁾の相転移反応は SO_4^{2-} 四面体の回転が引き金になること、硫酸ナトリウムに多価イオンを付活するとイオン伝導性が増大することなどがある。また、それらの物性はガスセンサー用固体電解質、放射線センサー用母結晶などとして利用されてきており、アルカリ金属硫酸塩としては、六方晶系の高温安定型硫酸ナトリウム結晶が高イオン伝導性を示すことに着目し、二酸化イオウ用ガスセンサー素子として利用されている¹⁴⁾。また、硫酸リチウム銀化合物は超イオン伝導体として知られている¹⁵⁾。他方、アルカリ土類金属硫酸塩結晶の多くは熱蛍光体の母結晶としての適用を検討されてきている。そのうち、硫酸カルシウム結晶は実効原子番号が生体に比較的近似していることから、放射線による個人被ばく線量測定用としてすでに実用化されており⁶⁾、また、硫酸バリウム結晶は実効原子番号が大きいため X 線に対する感受性が高く、X 線フィルムや X 線用のスクリーンの代替機能をもち、さらに、得られた画像のデジタル化を可能にする熱蛍光体シートの母結晶として実用されつつある¹⁶⁾。

これらの研究では 1 種類の金属硫酸塩の特性を生かす工夫がいろいろなされており、今後、放射線に対する感受性の発現機構を検討する対象としては、2 種類の金属硫酸塩を組み合わせた二成分硫酸塩結晶について検討することが有意義であると考えられる。

本論文では、放射線に対する感受性の高い素子の開発を目的とし、アルカリ金属硫酸塩結晶、アルカリ土類金属硫酸塩結晶およびそれらを組み合わせた二成分硫酸塩結晶を母結晶に用い、それを異種陽イオンの硫酸塩で付活した各種試料を調製した。また、それら各試料の物性を ESR 特性、蛍光特性、結晶構造特性、イオン伝導性、放射線損傷並びに試料調製過程における固一固相あるいは固一気相間の反応性に着目し検討した。さらにそれらの検討結果をもとに、微量の放射線を検出できる ESR 線量計用素子への適用を検討した。

第 2 章では、各種アルカリ金属硫酸塩結晶に高いイオン伝導性を示す硫酸銀をそれぞれ配合した各試料について X 線照射に伴う熱蛍光現象を調べ、アルカリ金属硫酸塩結晶に X 線照射したさいに生成する欠陥の安定性を比較検討した。

第 3 章では、第 2 章において硫酸ナトリウム—硫酸銀系結晶の X 線照射に伴う熱蛍光現象が硫酸ナトリウム結晶の相転移反応により支配されたので、硫酸ナトリウム結晶の相転移反応に対する異種硫酸塩の共存効果を調べた。とくに、熱蛍光現象

と直接関係のあるⅢ→V型転移反応における相対湿度の影響について重点的に調べた。

第4章では、アルカリ金属硫酸塩-アルカリ金属硫酸塩系、アルカリ土類金属硫酸塩-アルカリ土類金属硫酸塩系およびアルカリ金属硫酸塩-アルカリ土類金属硫酸塩系からそれぞれ代表的な化合物の生成する系を母結晶に選んだ。すなわち、硫酸カリウム-硫酸ナトリウム系結晶、硫酸バリウム-硫酸カルシウム系結晶および硫酸カリウム-硫酸カルシウム系結晶を母結晶とし、それらを硫酸ユロピウムあるいは硫酸タリウムで付活した試料について、X線照射に伴う熱蛍光特性を母結晶の結晶特性と関連づけて調べた。

第5章では、まず、硫酸カリウム結晶を母結晶とし、それを希土類硫酸塩で付活した試料について、X線照射に伴うESR現象と熱蛍光特性との相関性を調べた。つぎに、硫酸カリウム結晶の結果をもとに、それと硫酸ナトリウムあるいは硫酸マグネシウムとの化合物であるグラセライトあるいはラングバイナイトを母結晶とし、それらを希土類硫酸塩で付活した各試料について、X線照射に伴うESR現象を熱蛍光、フォトルミネッセンス、ガス吸着の各特性と関連づけて調べた。また、ラングバイナイトと晶系が類似した化合物の生成が期待される硫酸ルビジウム-硫酸マグネシウム系結晶および硫酸セシウム-硫酸マグネシウム系結晶についても同様な測定を行った。さらに、放射線の量を測定するESR線量計用の素子の適用性について検討した。

さらに、第6章ではこれまでに得られた研究成果を総括した。

この学位論文は以下の論文にもとづいて構成されている。

1. The Thermoluminescence Characteristics of Binary Sulfate Phosphors

M. Sakaguchi, M. Ohta, K. Nakazato and T. Kondoh

J. Electrochem. Soc., 124, 1272 (1977).

2. The Phase Transition Phenomenon in a Sodium Sulfate Crystal

M. Sakaguchi, M. Ohta and S. Miyazaki

J. Electrochem. Soc., 131, 1942 (1984).

3. 硫酸ナトリウム結晶のⅢ→V型相転移反応

坂口雅一、太田雅壽、長谷川隆代、遁所まゆみ

日本化学会誌, 1984, 663.

4. 二成分硫酸塩結晶の熱蛍光特性と導電特性

坂口雅一、太田雅壽、川田幸広

日本化学会誌, 1986, 244.

5. 二成分硫酸塩結晶の熱蛍光特性と導電特性

坂口雅一、太田雅壽、川田幸広

電気化学および工業物理化学, 55, 327 (1987).

6. 水蒸気吸着による硫酸ナトリウム結晶のⅢ→V型相転移反応におよぼす異種硫酸塩の影響

太田雅壽、坂口雅一

日本化学会誌, 1989(6), 928.

7. Effect of Crystal Characteristics on ESR and Thermoluminescence

Intensities in $K_2SO_4:Ln$ ($Ln=Eu, Lu$) Phosphors

M. Ohta, Y. Kawada and M. Sakaguchi

Radiat. Eff. Defects Solid, 114(1-2), 69 (1990).

8. Effect of Rare Earth Ion on the Phase Transition of Na_2SO_4 Crystals

M. Ohta and M. Sakaguchi

J. Solid State Chem., 91(1), 57 (1991).

9. X線を照射した希土類イオン付活グラセライトおよびラングバイナイトの
ESRによる研究

太田雅壽、黒井茂明、坂口雅一

Radioisotopes, 41, 302 (1992).

10. ユウロピウムイオンで付活したグラセライト結晶の蛍光およびESR特性

太田雅壽、浅見慎也、坂口雅一

電気化学および工業物理化学, 60, 643 (1992).

11. 希土類イオンで付活したグラセライト結晶およびラングバイナイト結晶の

ESRおよび蛍光特性

太田雅壽、坂口雅一、佐藤峰夫

電気化学および工業物理化学, 60, 881 (1992).

12. ESR and Thermoluminescence Phenomena in X-ray Irradiated Mixed
Alkaline Metal-Alkaline Earth Sulfates: $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4$ and Cs_2SO_4-
 MgSO_4

M. Ohta and M. Sakaguchi

Radiat. Eff. Defects Solid, in contribution.

13. 希土類イオンで付活した硫酸ルビジウム・マグネシウム結晶のESRおよび熱蛍

光特性

太田雅壽、坂口雅一、佐藤峰夫

日本化学会誌, 投稿中.

第2章 アルカリ金属硫酸塩結晶の 熱蛍光特性および導電特性におよぼす 硫酸銀の影響

2.1 緒 言

熱蛍光体に放射線照射すると励起電子（正孔）が生成し、それが照射温度下で比較的安定な不純物準位に捕獲される。捕獲された電子（正孔）は加熱により解放され、その大半は正孔（電子）と再結合しそのさい放出される余剰エネルギーにより熱蛍光(TL)現象を示すが、一部は導電現象に関与することが知られている^{17~20)}。しかし、アルカリ金属硫酸塩についてそれら両現象の相関性に関する検討は十分とはいがたい。

本章では、イオン伝導性の硫酸銀を各種アルカリ金属硫酸塩にそれぞれ配合し調製した各種二成分結晶について、TL現象と導電現象を調べ、それらの結果を構造特性あるいは陽イオンの質量および半径の相対値と関連づけて検討することから、二成分硫酸塩結晶における構成イオンの拡散移動特性（導電現象）と発光中心の安定性(TL現象)との相互関係を追究した。

2.2 実 験

試 料

粉末試料は、各種アルカリ金属硫酸塩に種々の割合で硫酸銀を配合したものを少量のメタノールを用いてスラリー状にして十分混合し、真空乾燥したのち粉碎(115メッシュ通過)し、ヘリウム中、1023Kで1時間加熱したのち、再び粉碎(115メッシュ通過)することにより調製した。また、体積電気伝導度(σ)測定用の錠剤試料(9.5 mm ϕ × 2 mm)は粉末試料を加圧成型(200 kg cm $^{-2}$)したのちヘリウム中で1時間アニーリングすることにより調製した。

装置

各種粉末試料のTL特性の測定は、熱蛍光線量計（アロカ（株）製、TLR-101B型）、エレクトロメーター（タケダ理研工業（株）製、TR-8651型）並びにX-Yレコーダー（理研電子（株）製、F-3C型）からなる熱蛍光線量測定装置を用いて行った。

σ の測定に用いた装置をFig. 1に示す。電極は金蒸着した真ちゅう板で、クロメル-アルメル熱電対と共にパイレックスガラス製反応管中に設置した。交流電場における錠剤試料の体積抵抗はLCRメーター（YHP製、MODEL 4262A）で測定した。試料温度はプログラム付自動温度調節器（（株）チノー製、MODEL UH-2N, OP-1020-2, DS-163）で制御した。

方法

TL特性は、まず粉末試料30mgを銀製試料皿(14.5mm ϕ x 2mm)に入れ、厚さを均一にしたのち、あらかじめ約530Kまで加熱して宇宙線その他種々の外部照射による影響を除去した。その後、銅ターゲットのX線を照射(4.5R相当)し、ただちに熱蛍

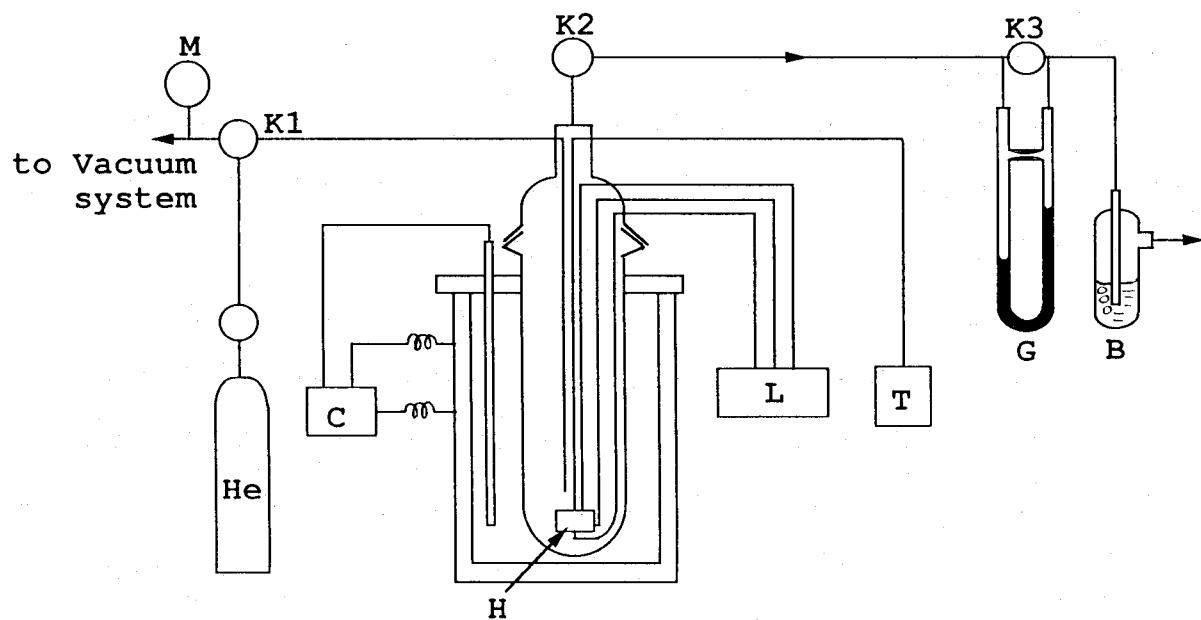


Fig. 1 Apparatus for measurement of the electrical conductivity.

B: bubbler, C: temperature control system, F: electric furnace,

G: flow meter, H: Electrode system, K1~K3: valves, L: LCR meter,

M: Mcleod gauge, T: thermometer

光線量装置により描いたグロー曲線から調べた。

粉末試料の結晶特性は粉末X線回折(XRD)装置(理学電機(株)製、ガイガーフレックス2035型)あるいは高温X線回折-示差熱同時測定(高温XRD-DTA)装置を用いて調べた。

σ の測定はつぎのようにして行った。錠剤試料の両端面に銀ペーストを塗布したものを電極板で圧着し、さらに試料側面にガード電極をつけ、Fig. 1に示した反応管中に設置し、20分間排気したのち、ヘリウム気流中(100ml/min)で印加電圧 1V 、周波数 1kHz の交流電場でLCRメーターを用いて体積抵抗値を測定し、その値から次式により σ を算出した。

$$\sigma (\text{S}\cdot\text{cm}) = H/(R\cdot D)$$

R:測定した体積抵抗値(ohm)

D:塗布した銀ペーストの面積(cm^2)

H:錠剤試料の厚さ(cm)

2.3 結果および考察

導電特性および結晶特性

Fig. 2は陽イオンの質量および半径の最も小さい硫酸リチウムに各種割合で硫酸銀を配合した二成分結晶試料の導電現象を示す。 σ は硫酸銀の配合量に比例して上昇し、その活性化エネルギーは低下する傾向を示した。

このような導電現象を検討するために、硫酸リチウムに等モルの硫酸銀を配合した試料について、その固相間反応を高温XRD-DTA法を適用して測定した結果をFig. 3に示す。室温下では、硫酸リチウム結晶と硫酸銀結晶との単なる混合物であるが、昇温過程では、これら両結晶は共に徐々に崩壊し、 660K 近辺になると吸熱ピークを伴って硫酸リチウム銀化合物が急速に生成した。さらに、 690K 近辺で再び吸熱ピークを伴ってこの化合物の融解が開始した。他方、冷却過程では、逆に発熱ピークを伴って硫酸リチウム銀化合物の再結晶が起こり、 640K 近辺まで冷却するとこの化合物は分相し、もとの硫酸リチウム結晶と硫酸銀結晶の混合物の状態にもどった。ここで、図から明らかなように、分相時にさいし、硫酸リチウムに比べ硫酸銀の再結晶がかなり遅延することがわかる。ところで、固相間反応による化合物の生成過程

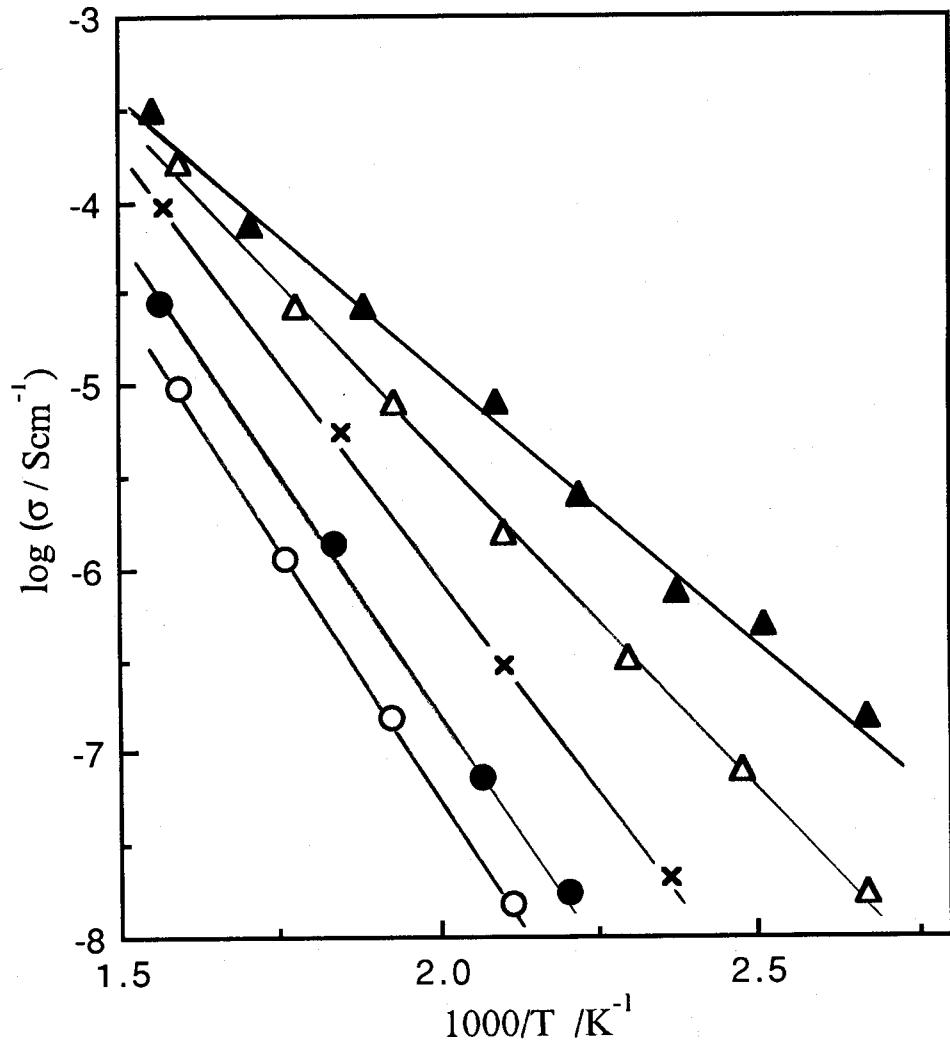


Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity of the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ system.

Ag_2SO_4 (mol%); ○: 0, ●: 1, X: 10, △: 50, ▲: 100

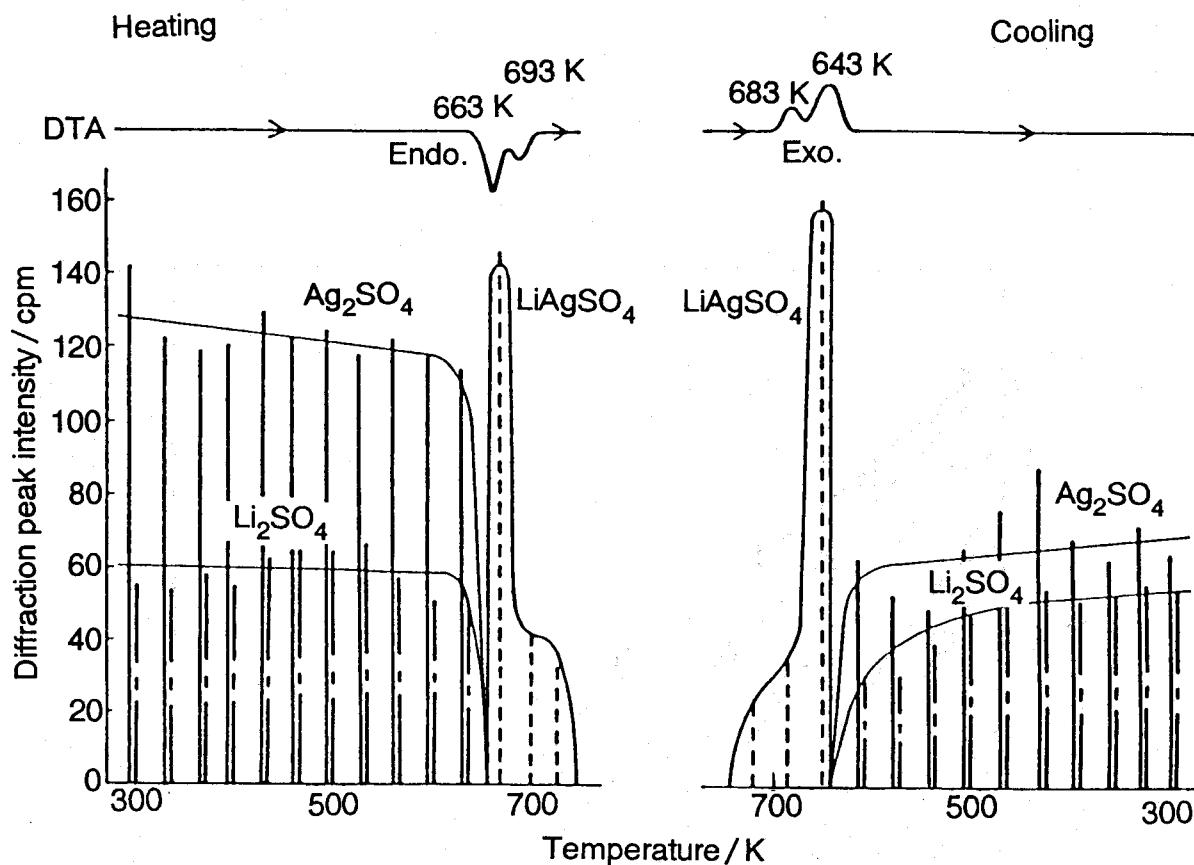


Fig. 3 High temperature XRD-DTA traces on the $(0.5)\text{Li}_2\text{SO}_4-(0.5)\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system in He flow.

Heating or cooling rate: 2.5 K/min

あるいはその化合物の分相過程における構成イオンの拡散移動は、通常、構成イオンの質量および半径の小さいイオンの方が優先することが知られている。たとえば、坂口ら²¹⁾はZnSとCdSとの固相間反応において、カドミウムイオンよりも質量およびイオン半径の共に小さい亜鉛イオンが硫化カドミウム結晶中に優先して拡散移動し固溶体を形成することを見いだしている。硫酸リチウム銀化合物の分相にさいしても、質量およびイオン半径のかなり小さいリチウムイオンが銀イオンに優先して拡散移動し、硫酸リチウムの再結晶が比較的すみやかに進行したものといえる。

Singhら²²⁾は同じ二成分結晶試料について同様な実験を行った結果、かなり高い導電性を示すことを見いだし、その原因として430K以上の高温下において硫酸リチウム銀化合物の生成することにあると推定している。ところが、本実験の結果ではその化合物の生成が認められない温度範囲内においても比較的高い σ を示した。す

なわち、この二成分硫酸塩結晶の示す導電性の原因は必ずしもSinghらのいう硫酸リチウム銀化合物の生成に限られるとはいえない。むしろ質量およびイオン半径の小さいリチウムイオン並びに銀イオン²³⁾の格子点および格子間伝導における相乗作用に由来するものと推定される。ここで、本実験の目的は二成分化合物結晶の示すTL特性と導電特性の相関性を検討することであるため、 σ の測定温度範囲はTL特性を測定する温度範囲(298~623K)に限定した。したがって、673K以上で生成する硫酸リチウム銀化合物固有の導電特性は測定しなかった。

つぎに硫酸ナトリウムに硫酸銀を種々の割合で配合した二成分結晶試料の結晶特性をXRD法により調べた結果、硫酸ナトリウムと硫酸銀は連続固溶体を形成していることがわかった。硫酸ナトリウム-硫酸銀系二成分固溶体の導電現象を調べた結果をFig. 4に示す。 σ は、硫酸ナトリウム結晶に硫酸銀を配合するとその配合量の増加に伴って増大した。また、硫酸ナトリウム結晶のIII \rightleftharpoons I型転移点(約510K)近辺で σ が急激に変化し、さらに、この相転移点は、硫酸銀の配合量の増加に伴って最初わずかに低温側にずれ、つぎに大きく高温側にずれた。これと類似した現象は斎藤らにより硫酸ナトリウム結晶にイットリウムイオンを添加した場合に見いだされており、それについては、少量のイットリウムイオンを添加することにより、熱力学的にI型への移行が容易になることに起因していると報告されている²⁴⁾。なお、約470~520Kの範囲における σ は、硫酸銀を25mol%配合した場合の方が50mol%配合した場合よりもむしろ高い値となった。

Fig. 5は硫酸カリウムに硫酸銀を種々の割合で配合した二成分結晶試料の導電特性を示す。 σ は硫酸カリウムに硫酸銀を配合すると増大するが10mol%以上配合した場合、昇温過程では、570K近辺で σ が急激に上昇し、他方、冷却過程では、520K近辺で急激に低下するヒステリシス現象が現われた。

高温XRD-DTA法により硫酸カリウムに等モルの硫酸銀を配合した試料について固相間反応を調べた結果がFig. 6である。硫酸リチウムの場合と同様に、まず室温下では、硫酸カリウム結晶と硫酸銀結晶の単なる混合物であるが、温度上昇につれて両結晶は共に崩壊し、570K近辺にいたって吸熱ピークを伴って硫酸カリウム銀化合物が生成し、さらに670K近辺になるとこの化合物の回折ピーク強度は著しく低下し、その融解の始まるこことを示唆した。つぎに冷却過程では、その半融状態から硫酸カリウム銀化合物の再結晶することが認められた。その後、この化合物は、昇温過程

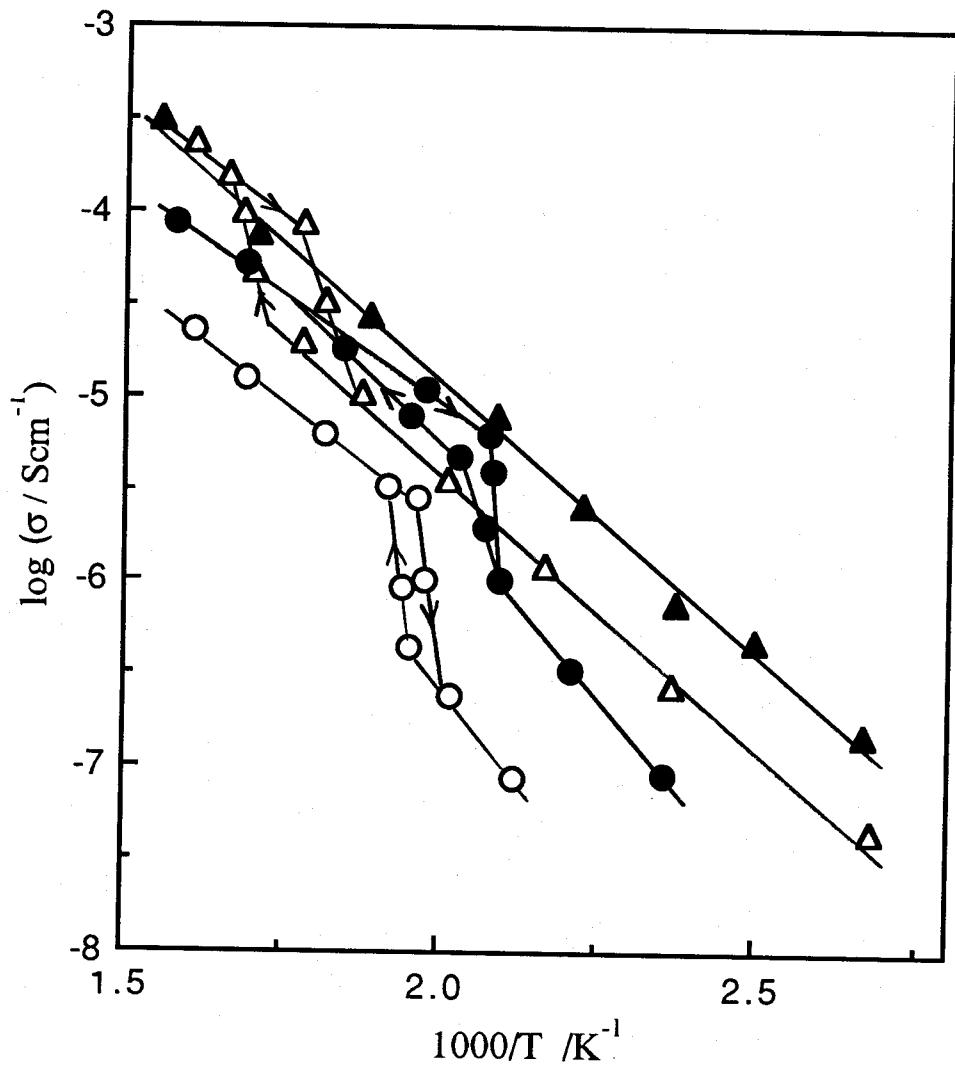


Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity of the $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system.

Ag_2SO_4 (mol%); ○: 0, ●: 25, △: 50, ▲: 100

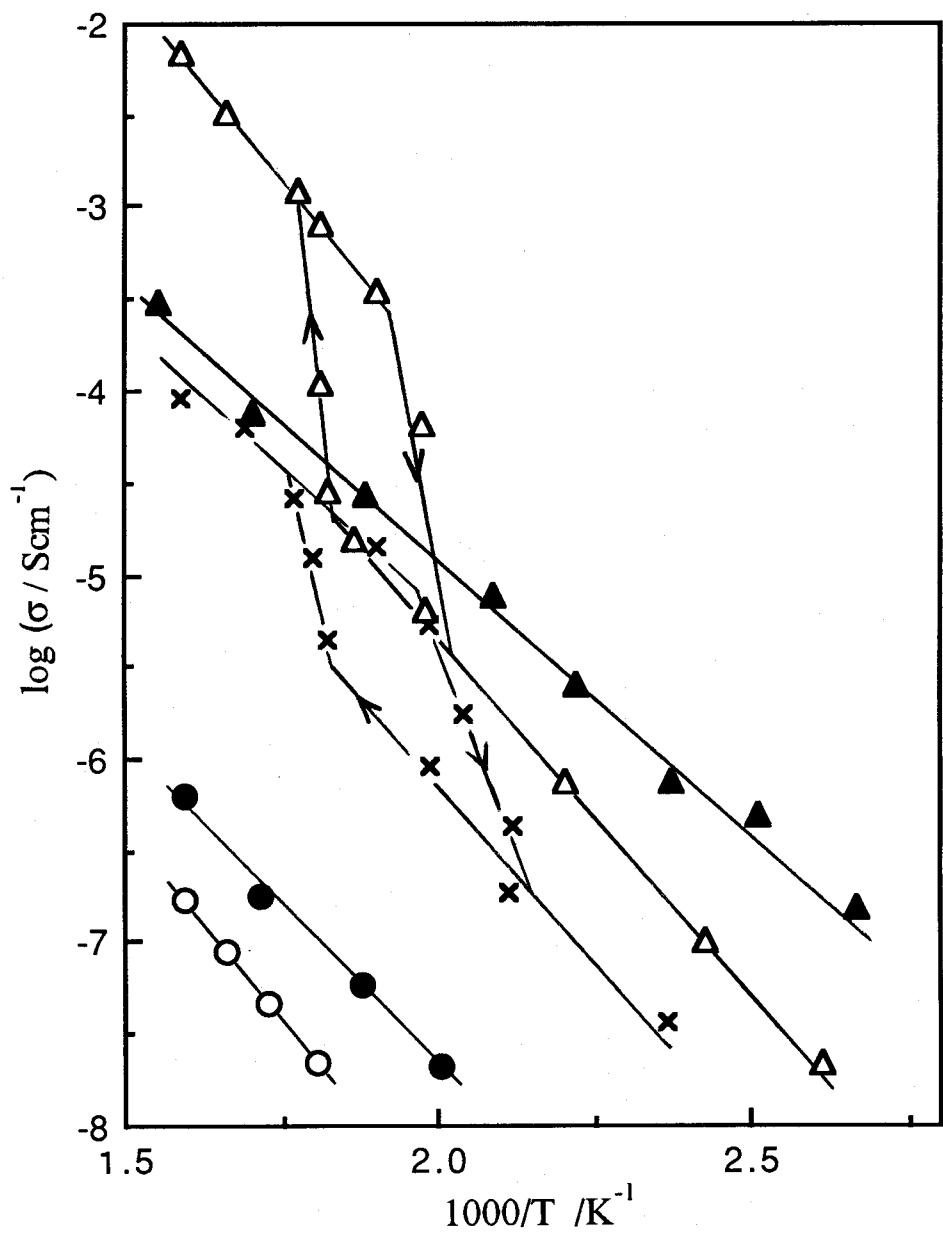


Fig. 5 Temperature dependence of electrical conductivity of the $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ system.
 Ag_2SO_4 (mol%); ○: 0, ●: 1, ×: 10, △: 50, ▲: 100

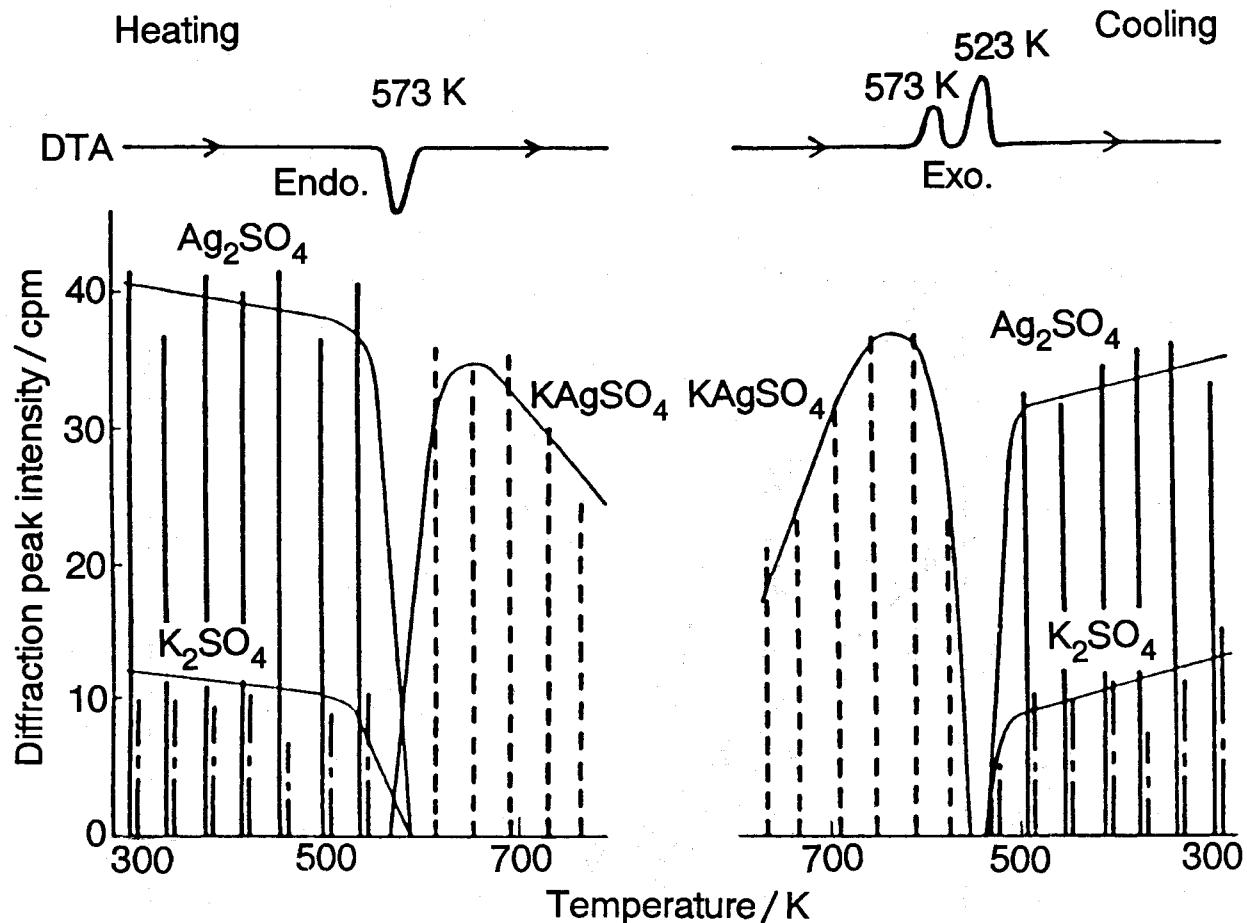


Fig. 6 High temperature XRD-DTA traces on the $(0.5)K_2SO_4-(0.5)Ag_2SO_4$ system in He flow.

Heating or cooling rate: 2.5 K/min

におけるその生成温度よりも多少低温側（520K近辺）でようやく分相が始まり、室温下で再び硫酸カリウム結晶と硫酸銀結晶の混合状態にもどった。これらの結果より、先程の導電特性に現われたヒステリシス現象は、硫酸カリウム銀化合物の生成に伴う σ の急激な上昇よりも冷却時に起こる化合物の分相による σ の急激な低下が多少低温側にずれて現われることに原因しているといえる。このことは、カリウムイオンと銀イオンの大きさが比較的類似しており、硫酸カリウム銀化合物の生成および分相のさいに生じる両イオンの相互拡散がかなり障害を受けるためであると思われる。

硫酸ルビジウムと硫酸銀の二成分結晶の導電現象を調べ、その結果をFig. 7に示す。 σ は、硫酸ルビジウム結晶では著しく低いが、これに硫酸銀を配合するとその

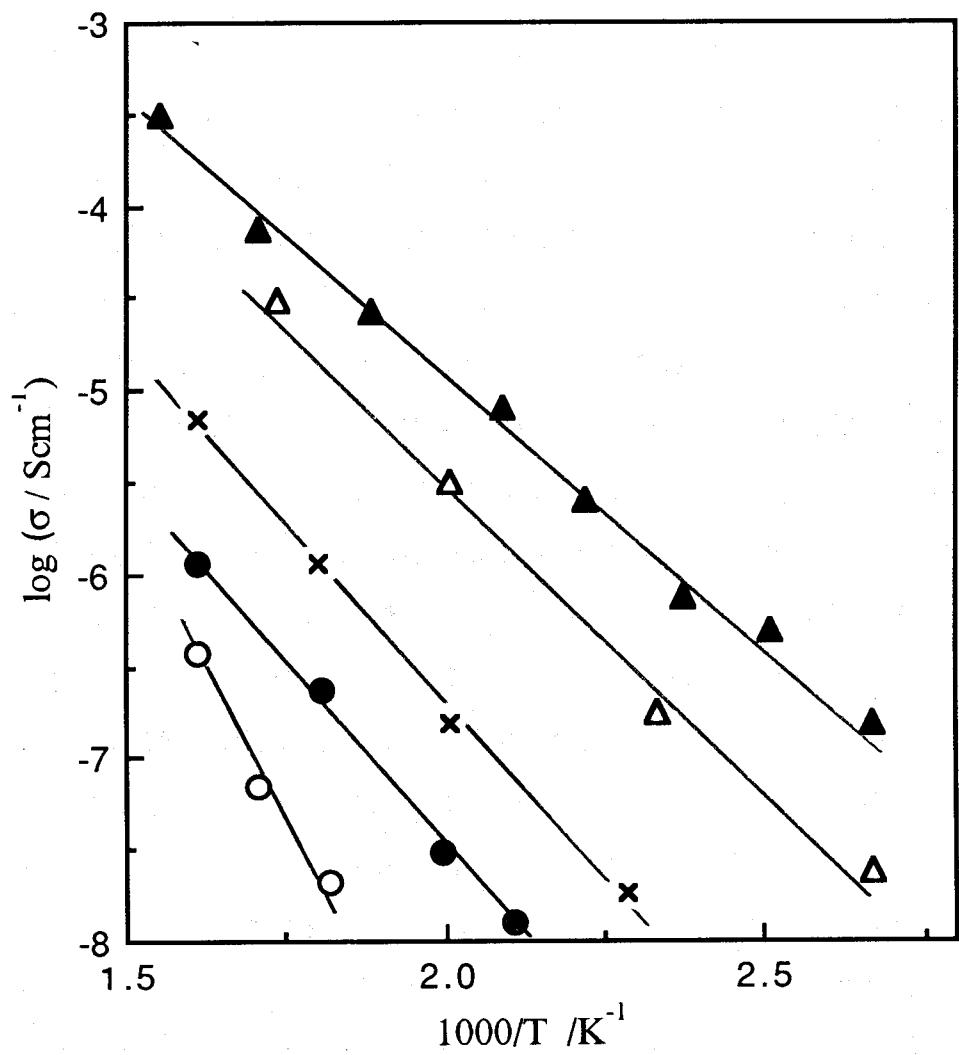


Fig. 7 Temperature dependence of electrical conductivity of the $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system.

Ag_2SO_4 (mol%); ○: 0, ●: 1, ✕: 10, △: 50, ▲: 100

配合量に比例して増大していくことがわかった。

さらに、この導電性を理解するために、473Kにおける σ と硫酸銀の配合量との関係をFig. 8に示す。 σ は、少量の硫酸銀を配合することにより大きく上昇し、その後の σ の上昇は硫酸銀の配合量の平方根に比例した。すなわち、 σ は1価の銀イオンの硫酸ルビジウム結晶中への拡散によって支配されることが明らかになった。また、硫酸リチウム－硫酸銀系についてのSinghらの結果²²⁾もFig. 8に示した。この場合も σ は硫酸銀の配合量の平方根に比例して上昇した。この現象について、Singhらはイオン伝導性の硫酸リチウム・銀化合物の生成に起因していると報告している。そこで、硫酸ルビジウム－硫酸銀系の各試料について結晶特性を調べたところ、この系においては、Singhらが見いだしたような化合物あるいは固溶体の生成は認められなかった。すなわち、配合した1価の銀イオンの大半は、硫酸ルビジウム母結晶の格子間拡散により比較的容易に導電現象を示すことが見いだされた。

つぎに、陽イオンの質量および半径の大きい硫酸セシウムを用い、硫酸銀との二成分結晶試料について導電現象を調べた結果がFig. 9である。硫酸セシウム結晶単独の σ は450K近辺まで加熱しなければ測定が困難であった。さらに硫酸銀の配合による σ の上昇率も先程の硫酸リチウムや硫酸カリウムの場合と異なり著しく低かった。このことについて、他の二成分結晶試料の場合と同様に硫酸セシウムに等モルの硫酸銀を配合した試料を用いて高温XRD-DTA法により固相間反応を調べた結果がFig. 10である。この試料は、これまでの各種試料と異なり、その試料調製の段階ですでに硫酸セシウム銀固溶体 ($(Cs, Ag)_2S_0_4$) が準安定状態で存在し、それが昇温過程の450K近辺で吸熱ピークを伴って一部崩壊するが、まだかなり安定して存在することが認められる。そこで、この二成分結晶試料の σ が低いことについては、その σ の測定温度範囲内において硫酸セシウム銀固溶体が比較的安定して存在するために質量および半径の大きいキャリヤーイオンの拡散が著しく抑制されることに原因していると考えられる。

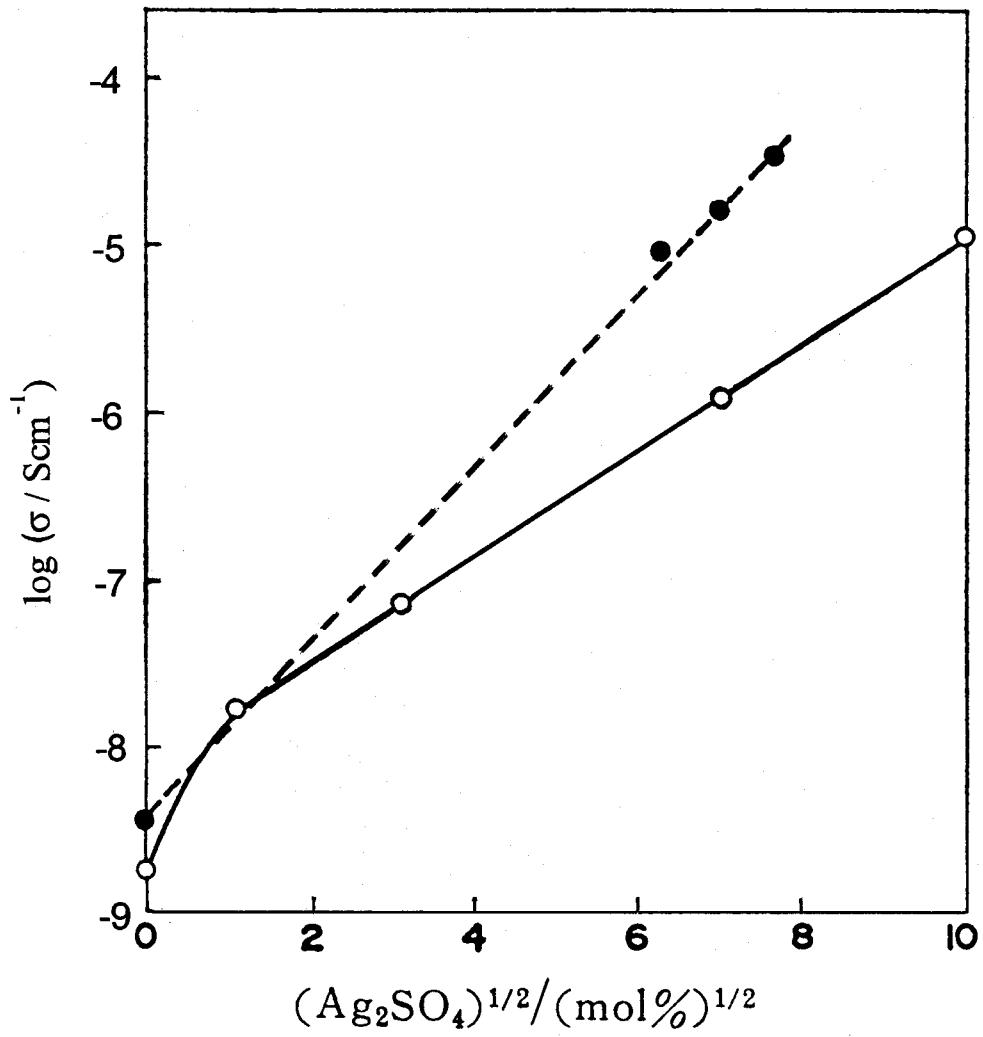


Fig. 8 Effect of Ag₂SO₄ molar fraction on electrical conductivity in the Rb₂SO₄-Ag₂SO₄ system at 473K.

○: Rb₂SO₄-Ag₂SO₄ system, ●: Li₂SO₄-Ag₂SO₄ system

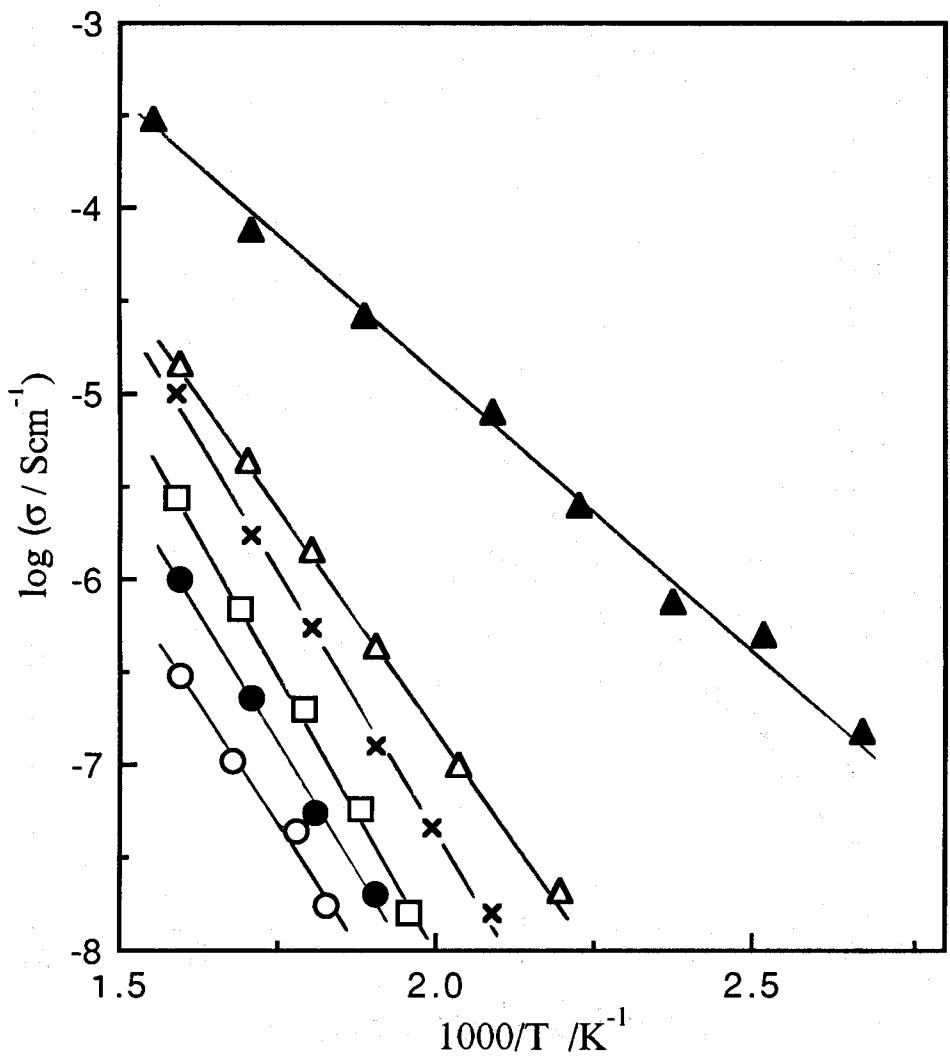


Fig. 9 Temperature dependence of electrical conductivity of the $\text{Cs}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system.

Ag_2SO_4 (mol%) ; ○ : 0, ● : 1, □ : 5, X : 10, △ : 50, ▲ : 100

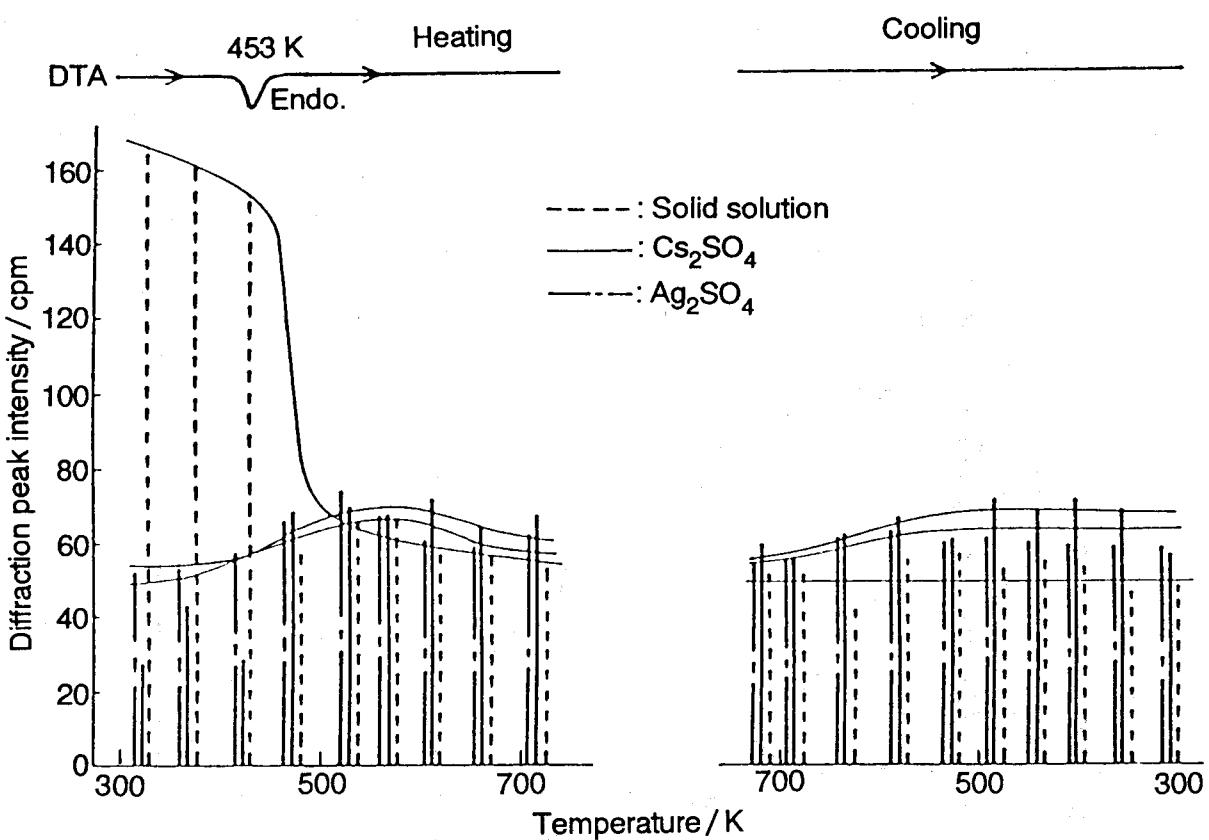


Fig. 10 High temperature XRD-DTA traces on the $(0.5)\text{Cs}_2\text{SO}_4-(0.5)\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system in He flow.

Heating or cooling rate: 2.5 K/min

Fig. 11は各種アルカリ金属硫酸塩に硫酸銀を配合した各種二成分結晶試料における σ の温度依存性を調べた結果(Figs. 2, 4, 5, 7および9)より、それらの活性化エネルギーを求めた結果である。ここで、硫酸セシウムと硫酸銀の二成分結晶試料の場合、硫酸銀が高濃度のときは他の二成分結晶試料の結果に接近しているが、硫酸セシウム濃度の増加に伴ってその活性化エネルギーは著しく高くなつた。この結果からも硫酸セシウム銀固溶体の生成がキャリヤーイオンの拡散移動性を阻害することが明示されているといえる。

TL特性

つぎに、これら各二成分結晶試料のTL現象が陽イオンの拡散現象(導電現象)の違いによりいかなる影響を受けるかについて調べた結果をFigs. 12~16に示す。ま

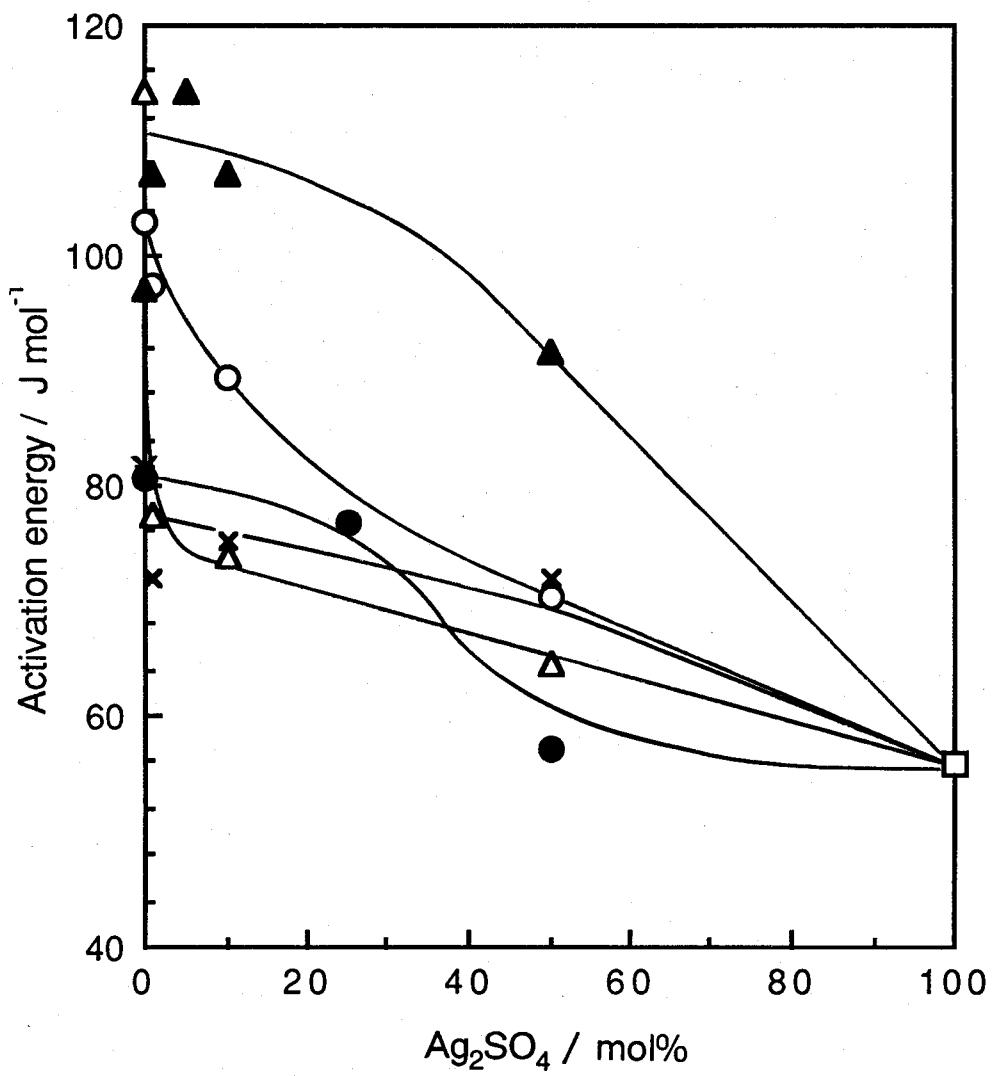


Fig. 11 Activation energy for electrical conductivity of the $\text{M}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system.

\circ : $M = \text{Li}$, \bullet : $M = \text{Na}$, \times : $M = \text{K}$, \triangle : $M = \text{Rb}$, \blacktriangle : $M = \text{Cs}$

ず硫酸リチウム－硫酸銀系試料のTL強度(Fig. 12)は高純度の硫酸リチウム結晶や硫酸銀結晶の場合に比べて著しく低い値を示した。とくに、1 mol%硫酸銀を配合した場合に極小値を示した。ここで、これら各試料は、いずれも多少着色(淡黄色)しており、硫酸銀を1 mol%程度配合した試料の着色度が最も強かった。これらのことから、硫酸リチウムと硫酸銀の各二成分結晶がいずれもかなり低いTL強度を示した原因是、(1)キャリヤーイオンの拡散速度が大きく、そのため高い σ を示し、発光中心が不安定になること、(2)この種の結晶は着色中心を形成しTLの自己吸収が起こること、によると推察される。そこで、着色度の強い1 mol%の硫酸銀を配合した試料においてそのTL強度が極小値を示したのは当然である。

硫酸ナトリウム－硫酸銀系試料のTL強度(Fig. 13)は、硫酸ナトリウム結晶単独の場合には高い値を示したが、これに少量の硫酸銀を配合すると急激に低下し、約20 mol%配合した場合には極小値を示すことがわかった。このことは硫酸ナトリウムの相転移反応(約480K)により構成イオンの拡散移動が発光温度(約470K)近辺から活発になり(Fig. 13)、その結果、発光中心が破壊されたことに起因していると推察される。

Fig. 14は硫酸カリウム－硫酸銀系試料の結果である。高純度結晶の硫酸カリウムのTL強度は硫酸セシウムに比べ著しく高い値を示したが、これにごく微量の硫酸銀を配合するとさらに上昇し極大値を示した。しかし、さらにごく少量の硫酸銀を配合すると硫酸セシウムに配合した場合と異なり著しい濃度消光を示した。このことについては、硫酸カリウムと硫酸銀の二成分結晶試料は前述(Fig. 5)のように加熱によるキャリヤーイオンの拡散が比較的起こりにくいために、安定した発光中心を形成し、TL強度は著しく高い値を示したが、硫酸銀配合量をわずかでも増すと硫酸セシウムに配合した場合(固溶体を形成)と異なりキャリヤーイオンの拡散が起こり始め、そのためすみやかに濃度消光が発生したといえる。

Fig. 15は硫酸ルビジウム－硫酸銀系試料の結果である。硫酸ルビジウム結晶では、ほとんどTL現象を示さないが、これに硫酸銀をわずか1 mol%配合することにより、TL強度は著しく増大し、極大値を示した。しかし、50 mol%以上硫酸銀を配合するとほとんどTL現象を示さなくなつた。すなわち、硫酸ルビジウム結晶中における発光中心の形成にはごく少量の1価の銀イオンが必要であり、それ以上配合した場合、1価の銀イオンが硫酸ルビジウム結晶の格子間を拡散し、導電現象を示すため

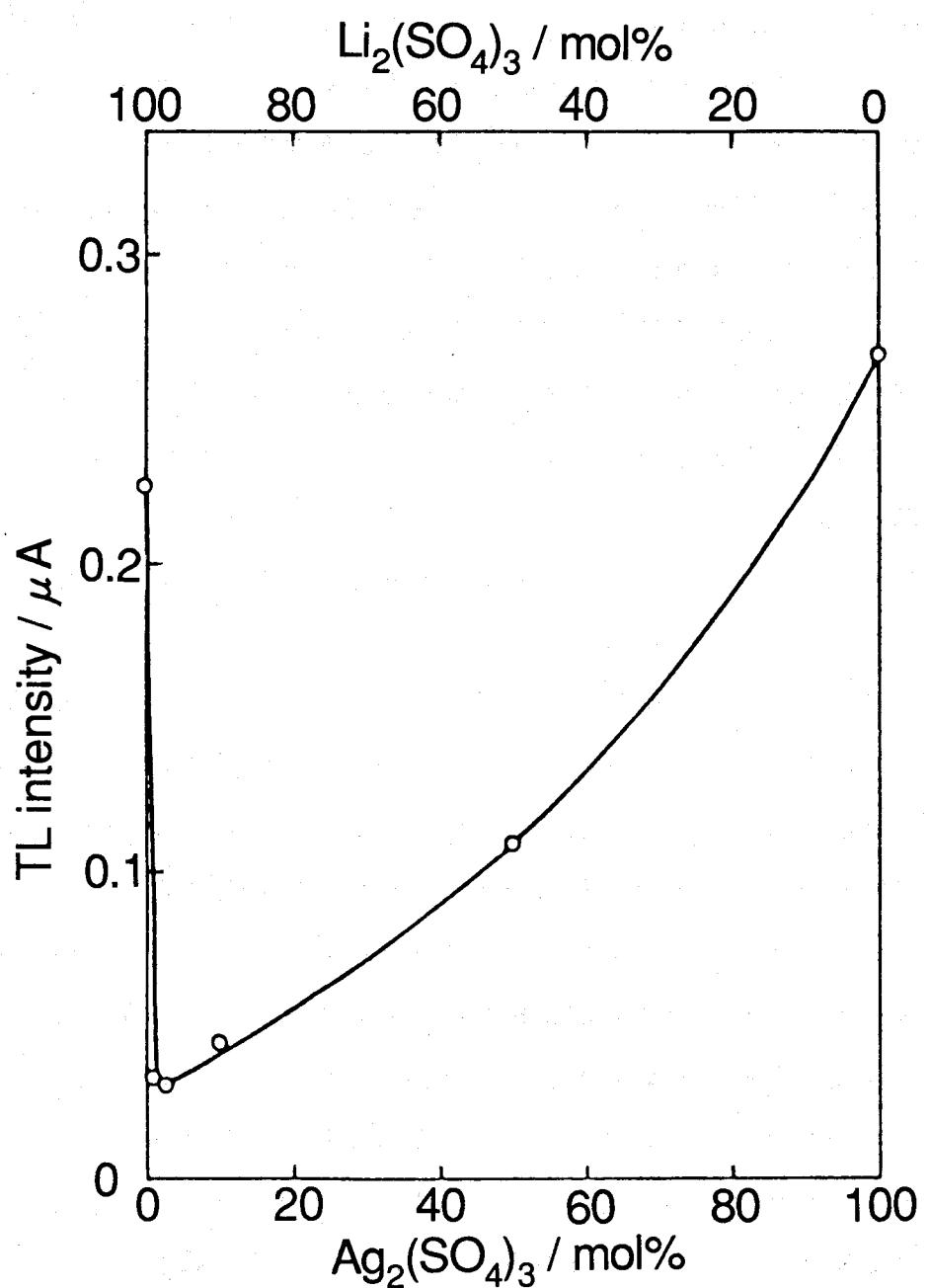


Fig. 12 TL intensity of the Li_2SO_4 - Ag_2SO_4 system.

Glow peak temperature: 470K

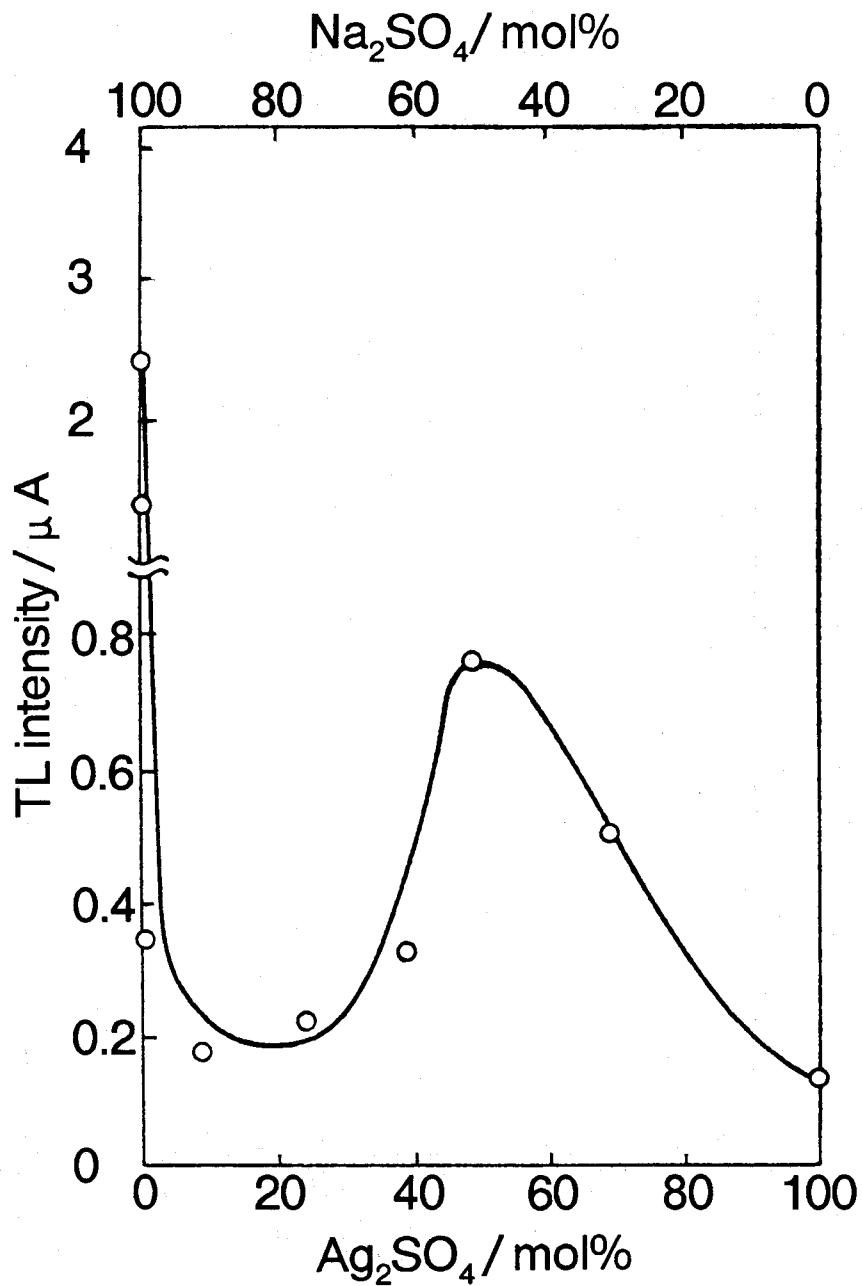


Fig. 13 TL intensity of the Na_2SO_4 - Ag_2SO_4 system.

Glow peak temperature: 470K

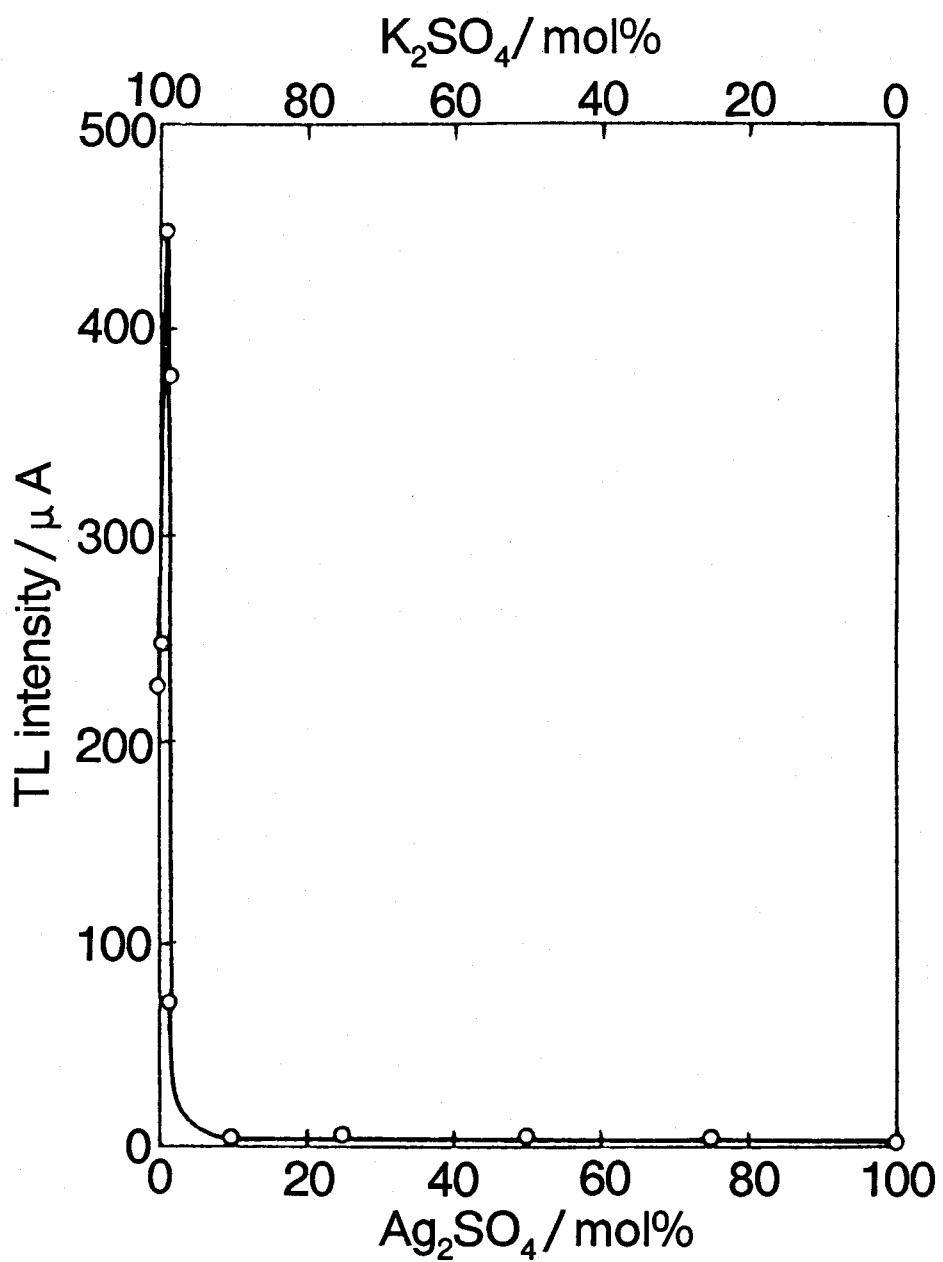


Fig. 14 TL intensity of the K_2SO_4 - Ag_2SO_4 system.

Glow peak temperature: 400K

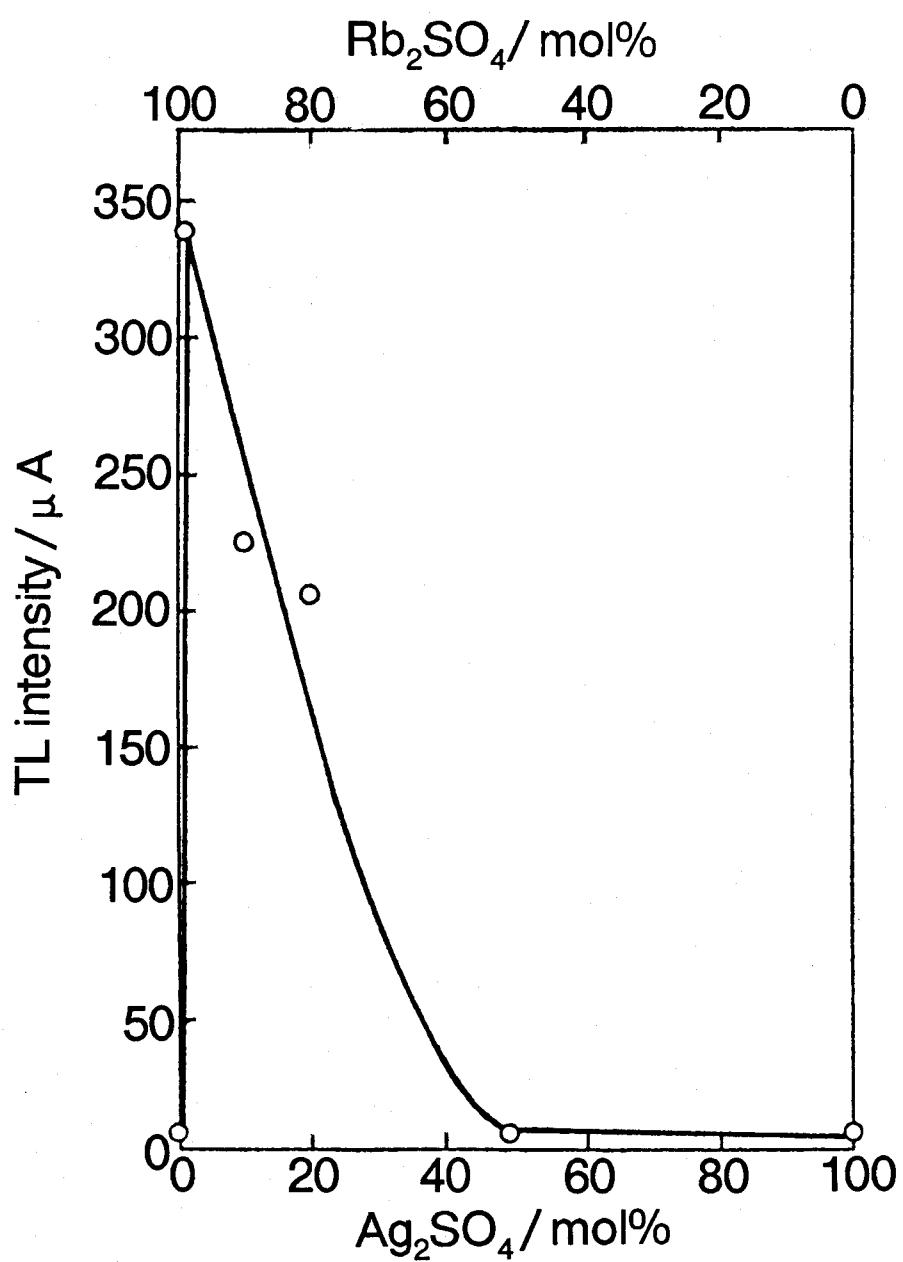


Fig. 15 TL intensity of the Rb_2SO_4 - Ag_2SO_4 system.

Glow peak temperature: 380K

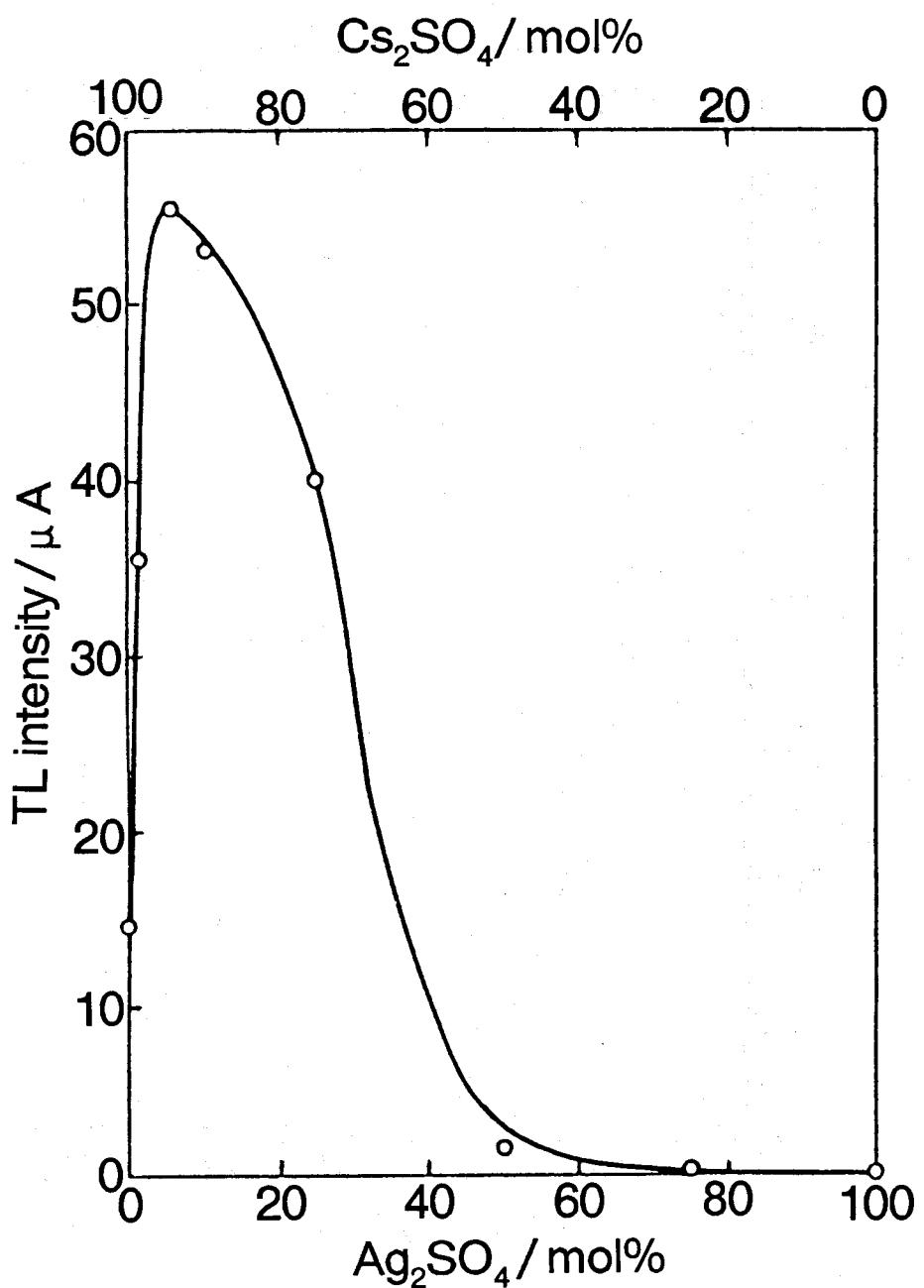


Fig. 16 TL intensity of the Cs_2SO_4 - Ag_2SO_4 system.

Glow peak temperature: 360K

硫酸ルビジウム母結晶中の発光中心が崩壊し、TL強度の低下することがわかった。

Fig. 16は硫酸セシウム－硫酸銀系の結果である。硫酸セシウム結晶に硫酸銀を少量配合するとTL強度は著しく増大し、極大値を示すが、50mol%以上配合するとTL現象はほとんど認められなくなった。このことについては、硫酸セシウムと硫酸銀の二成分結晶試料は陽イオンの質量および半径が大きく、かつ一部に固溶体を形成しているために陽イオンの拡散移動が起こりにくく、発光中心が比較的安定しており、その結果、硫酸銀配合量を多少増してもTL強度は比較的高い値を持続し、他の試料に比べいわゆる濃度消光は起こりにくかったものといえる。

10mol%硫酸銀を配合してもかなり高いTL強度を示した硫酸ルビジウム－硫酸銀系について、硫酸銀を1あるいは10mol%配合した二成分結晶を母結晶として、それらに付活剤として陽イオン半径が銀イオンよりもかなり大きい1価のタリウムイオンあるいは逆に小さい3価のツリウムイオンを各種割合で付活した試料を調製し、それらのTL現象および導電現象を調べた(Figs. 17, 18)。まず、TL現象を調べた結果(Fig. 17)、陽イオン半径の大きいタリウムイオンで付活した場合、TL強度は硫酸銀の配合量に関係なく、硫酸タリウムの添加量が0.1mol%以上に達すると濃度消光を起こし急激に低下した。他方、イオン半径の小さいツリウムで付活した場合のTL強度は、硫酸銀の配合量1および10mol%の母結晶において、ともに硫酸ツリウムの添加量がおよそ0.01～0.1mol%の間において極大値を示し、それ以上添加した場合、硫酸タリウムの場合と同様に濃度消光を起こし、TL強度は低下した。

つぎに、導電現象を調べた結果(Fig. 18)、これら二成分硫酸塩結晶の σ は、付活剤の陽イオン半径の大小にかかわらず、その存在にはほとんど影響されず、硫酸銀の濃度に対応していた。この結果をTL現象の結果(Fig. 17)と照合すると、これらの二成分結晶の場合、硫酸銀の配合量に比例して σ は増大したが、他方、TL強度は、その母結晶が熱的に安定である必要があり、銀イオンの拡散移動により低下することが明らかにされたといえる。

2.4 結 言

本研究によりつぎのことが見いだされた。

アルカリ金属硫酸塩と硫酸銀との二成分結晶試料の σ はキャリヤーイオンの拡散

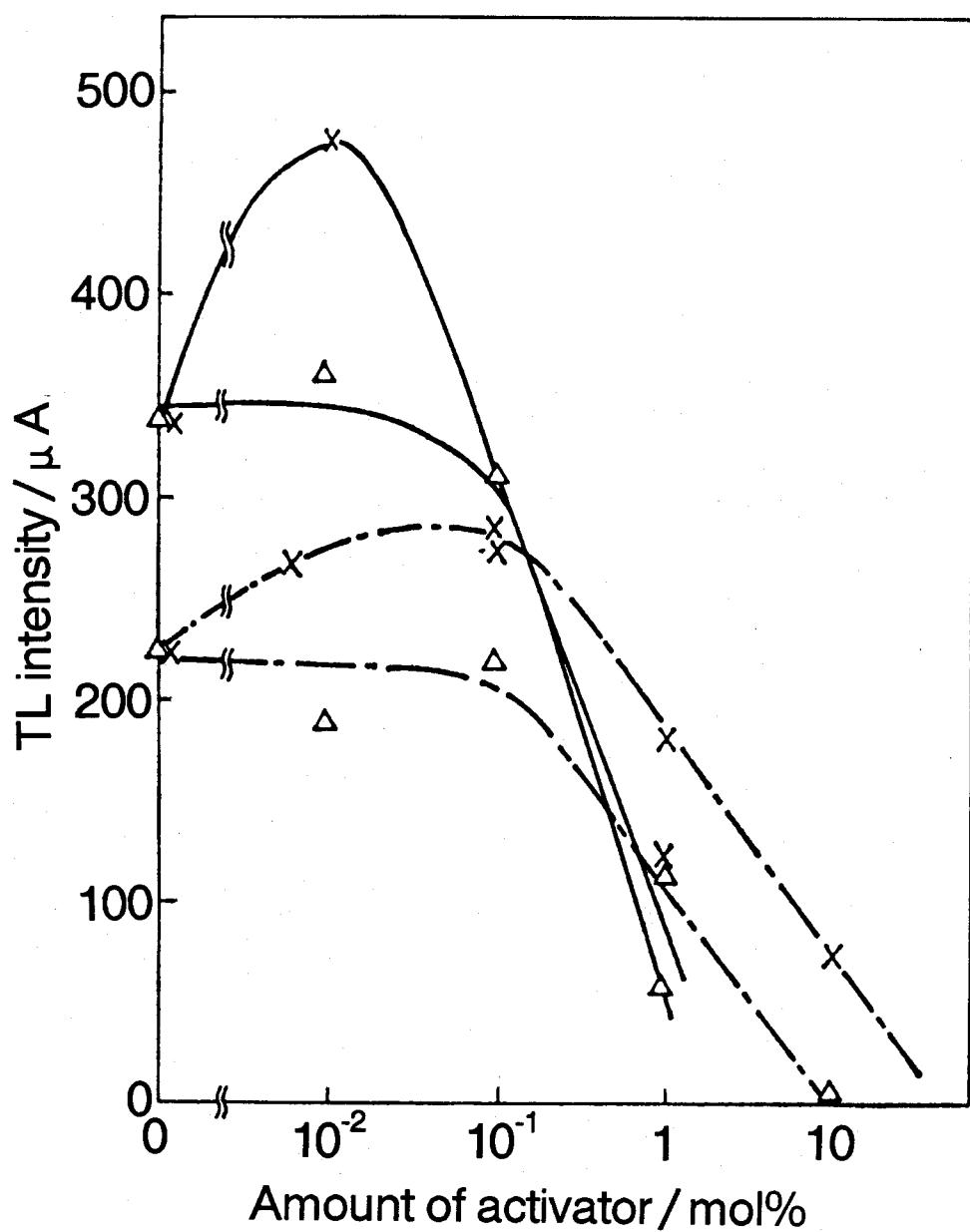


Fig. 17 Relation between TL intensity and the amount of dopant in the $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system.

Ag_2SO_4 (mol%); ---: 1, - - -: 10

X: Tm-doped, Δ : Tl-doped

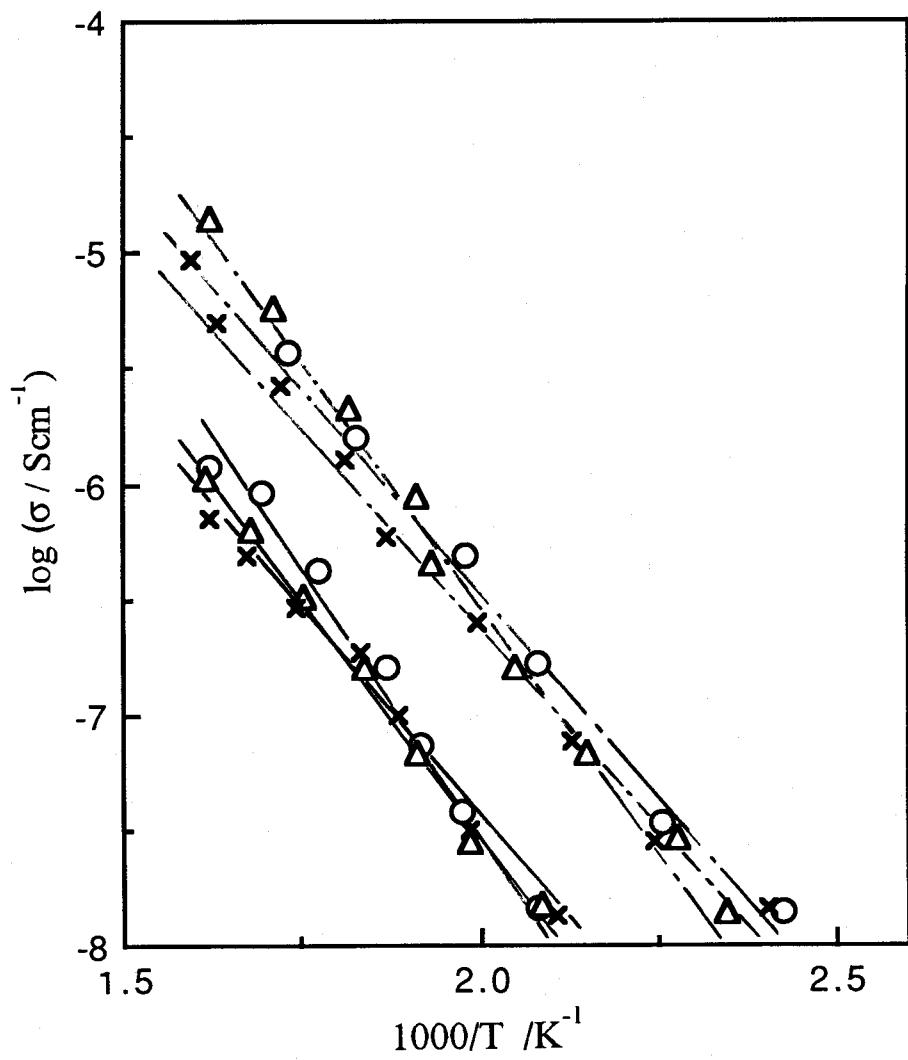


Fig. 18 Electrical conductivity in the $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system

doped with 1 mol% Tl_2SO_4 or $\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ag_2SO_4 (mol%); ---: 1, - - -: 10

X: Tm -doped, Δ : Tl -doped, \circ : pure $\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ system

現象に支配され、その拡散速度はアルカリ金属イオンと銀イオンとの質量およびイオン半径の相対値に支配されることが明らかになった。また、それらの結晶のTL強度は σ の上昇により発光中心が不安定となり低下した。

さらに、個別に得られた知見は以下に示す。

- (1) 硫酸リチウム－硫酸銀系結晶；リチウムイオンと銀イオンの拡散現象の相乗効果により σ 値は高いが、加熱に伴いそれらキャリヤーイオンの拡散が一層促進され発光中心の安定性が低下するため、TL強度は著しく低く、検出困難であった。
- (2) 硫酸ナトリウム－硫酸銀系結晶；TL強度は銀イオンの拡散現象よりも硫酸ナトリウム結晶の相転移(III \rightleftharpoons I)により著しい影響を受けた。
- (3) 硫酸カリウム－硫酸銀系結晶；両陽イオン半径が類似するために加熱に伴いキャリヤーイオンの相互拡散に障害が起こり、 σ 値は比較的低いが、発光中心は安定することになり、TL強度は著しく高かった。
- (4) 硫酸ルビジウム－硫酸銀系結晶；硫酸ルビジウム結晶中における発光中心の形成にはごく少量の1価の銀イオンが有効であった。さらに、ツリウムで付活した場合のTL強度は、硫酸銀の配合量1および10mol%の母結晶において、ともに硫酸ツリウムの添加量がおよそ0.01～0.1mol%の間において極大値を示した。
- (5) 硫酸セシウム－硫酸銀系結晶；測定条件下で一部に固溶体が安定して存在し、そのため σ 値が低く、TL強度は硫酸カリウム－硫酸銀系結晶に比べて低いが、その濃度消光は起こりにくかった。

第3章 硫酸ナトリウム結晶の

相転移反応におよぼす異種硫酸塩の影響

3. 1 節 $V \rightleftharpoons I$ 型転移反応におよぼす

アルカリ金属硫酸塩の影響

3.1.1 緒言

前章において硫酸ナトリウム－硫酸銀系試料のTL特性および導電特性が硫酸ナトリウム結晶の相転移現象に支配されることを述べたが、硫酸ナトリウムは典型的な多形結晶体として知られており、この相転移反応に関しては従来から数多くの研究がなされている^{25～31)}。しかし、その多くは低温安定型（V型）→準安定型（Ⅲ型） \rightleftharpoons 高温安定型（I型）の転移反応に関する研究に限られており、Ⅲ→V型転移反応について調べた例はほとんどなく、わずかにEysel²⁶⁾が、非常に緩慢に進行することを指摘しているに過ぎない。

ところで、著者は硫化亜鉛結晶³²⁾および金属フタロシアニン結晶³³⁾の相転移反応が反応雰囲気および不純物によりそれらの特徴を反映した影響の現われることを見いだしている。

本節では高純度硫酸ナトリウム試料および異種アルカリ金属イオンを添加した硫酸ナトリウム試料の相転移反応における反応雰囲気の影響について検討した。

3.1.2 実験

試料

本実験に用いた出発試料は高純度硫酸ナトリウム試料（高純度試料）およびそれに異種アルカリ硫酸塩を配合した試料（配合試料）の2種類であり、それらは以下の方法で調製した。硫酸ナトリウム水溶液あるいは硫酸ナトリウム水溶液に10mol%の硫酸リチウム、硫酸カリウムあるいは硫酸セシウムをそれぞれ添加した各種混合

溶液を蒸発乾固し析出した結晶を403Kで2時間真空乾燥($\sim 10^{-3}$ Torr)したのち、めのう乳鉢を用いて325~400メッシュに粉碎することにより各種試料を調製した。得られた試料の組成を粉末X線回折法により調べた。高純度硫酸ナトリウム試料はすべて斜方晶系のV型硫酸ナトリウムであり、硫酸リチウムを配合した試料は80mol%のV型と20mol%の三方晶系の硫酸リチウム・ナトリウム化合物(LiNaSO_4)、硫酸カリウムを配合した試料は90mol%のV型と10mol%の六方晶系の硫酸カリウム・ナトリウム固溶体($(\text{K}, \text{Na})_2\text{SO}_4$)、並びに硫酸セシウムを配合した試料は90mol%のV型と10mol%の斜方晶系の硫酸セシウムであった。

298KでIII→V型転移反応に用いた高純度試料および配合試料は上述の出発試料に含まれている結合水を除去することにより調製した。すなわち、出発試料は1023Kで加熱することにより結合水を除去し、水蒸気の再吸着を避けるために298Kで相対湿度約10%の乾燥空气中で粉碎した(325~400メッシュ)。

また、反応に用いた窒素ガスは高純度の液体窒素を気化したものであり、乾燥空気(相対湿度10%)および湿潤空気(相対湿度100%)は塩化カルシウムあるいは蒸留水を入れた密閉容器に298Kで12時間以上放置することにより調製した。

装置および方法

窒素気流(100ml/min)中、昇温あるいは冷却過程における高純度試料および配合試料の相転移反応は高温X線回折-示差熱(DTA)同時測定装置(理学電機(株)製、ガイガーフレックス2035型)により調べた。

各種試料の298Kにおける硫酸ナトリウム結晶のIII→V型転移反応は乾燥空气中あるいは湿潤空气中で試料を所定時間放置したのち、その結晶構造を粉末X線回折法で解析することにより検討した。その相転移反応率(F)は、粉末X線回折パターンから、V型硫酸ナトリウムの(131)面および(040)面並びにIII型硫酸ナトリウムの(111)面および(021)面のピークハイドを読みとり、その値を次式に代入して算出した。

$$F(\%) = 100 \times (V_{(131)} + V_{(040)}) / \{1.2 \times (III_{(111)} + III_{(021)}) + (V_{(131)} + V_{(040)})\}$$

ここで、IIIおよびVはそれぞれIII型硫酸ナトリウムおよびV型硫酸ナトリウムのピークハイドを示し、下付きの数字は面指数を表わす。

3.1.3 結果および考察

窒素気流中における高純度試料の相転移反応を高温X線回折- DTA同時測定装置により連続的に調べた結果をFig. 19に示す。昇温過程では、524KでDTA曲線に吸熱ピークを伴って、V型の回折ピークが消え、その代わりにI型の回折ピークが現われた。冷却過程では、506KでDTA曲線に発熱ピークを伴って、I型の回折ピークが消え、その代わりにIII型の回折ピークが現われた。しかしながら、V型の回折ピークは298Kまで冷却しても現われなかった。これらの結果はEyselらの結果²⁶⁾と同じであった。

同様な実験を各種配合試料について行った。得られた結果をTable 1に示す。昇温過程の場合、硫酸リチウムあるいは硫酸カリウムを配合した試料のV→I型転移反応は高純度試料とほぼ同じ525Kで進行したが、硫酸セシウムを配合した試料では約10K高温側で進行した。他方、冷却過程の場合、硫酸セシウムを配合した試料の

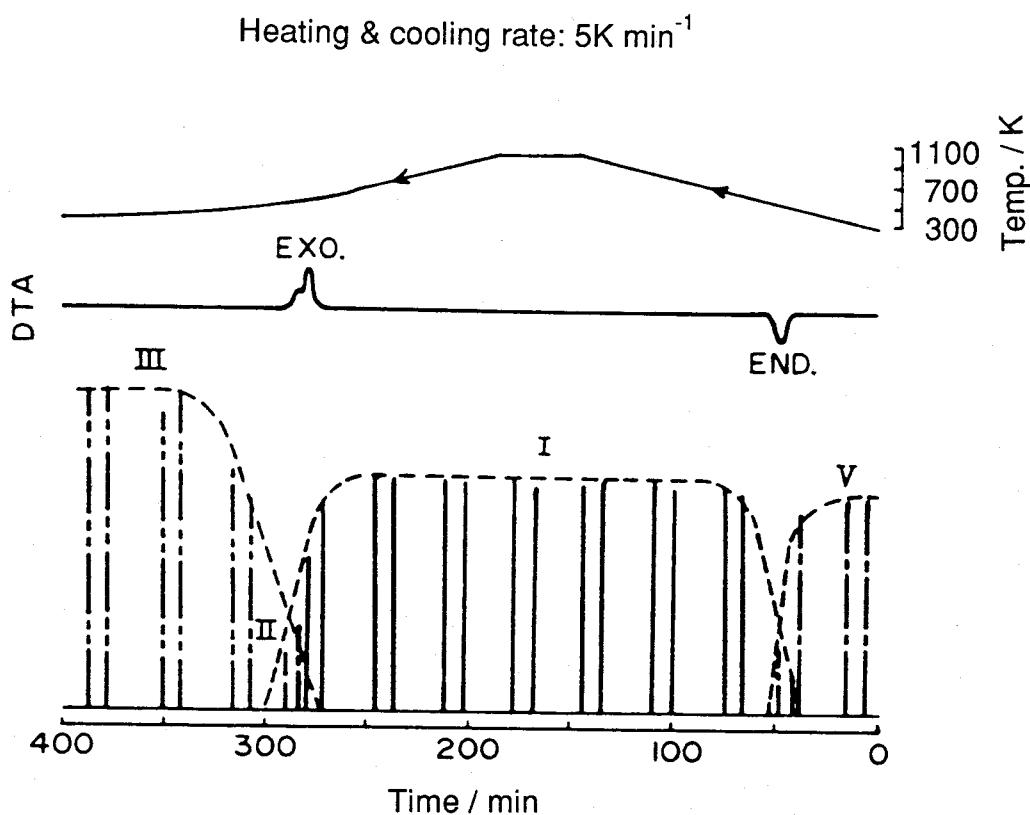


Fig. 19 High temperature X-ray diffraction trace and DTA trace on a pure Na_2SO_4 crystals in N_2 flow.

Table 1 Phase transition of pure and Li-, K-, and Cs-doped Na_2SO_4 samples in N_2 flow

Sample	Phase transition point / K	
	Heating $V \rightarrow I$	Cooling $I \rightarrow III$
Pure Na_2SO_4	524	506
Li-doped	525	494
K-doped	524	459
Cs-doped	535	502

$I \rightarrow III$ 型転移反応は高純度試料とほぼ同じ502Kで進行したが、硫酸リチウムあるいは硫酸カリウムを配合した試料ではそれぞれ約10Kあるいは35K低温側(494K; 459K)で進行した。硫酸カリウムを配合した試料における硫酸カリウム・ナトリウム固溶体の組成は昇温過程では923K近辺でナトリウム過剰となり、他方冷却過程では459KでDTA曲線に発熱ピークを伴ってナトリウム過剰の固溶体からIII型硫酸ナトリウムが分相した。また、どの配合試料の場合もV型の回折ピークは298Kまで冷却しても現われなかった。

高純度試料および各種配合試料について、 $III \rightarrow V$ 型転移反応率と反応時間との関係を乾燥空气中あるいは湿潤空气中298Kで調べた結果をFig. 20に示す。どの試料の転移反応も乾燥空气中では実験時間内(400 min)において進行しなかったが、湿潤空气中ではかなり速く進行した。湿潤空气中における相転移反応速度は硫酸セシウム配合試料>高純度試料>硫酸カリウム配合試料>硫酸リチウム配合試料の順に低下した。乾燥空气中における相転移反応は3月間でわずかに進行した。

これらの結果から、硫酸ナトリウムの相転移反応に対する異種陽イオンの影響についてはつぎのように考えられる。硫酸ナトリウムのV型、III型、I型の晶系はそれぞれ斜方晶系、斜方晶系(疑似六方晶系)、六方晶系である。そこで、硫酸セシウムを配合した試料の $V \rightarrow I$ 型転移反応はV型硫酸ナトリウムと晶系の類似した硫酸セシウム結晶の存在によりV型硫酸ナトリウムが安定化("epitaxialcy"³⁴⁾)されることにより著しく抑制されたものと考えられる。しかしながら、硫酸リチウム

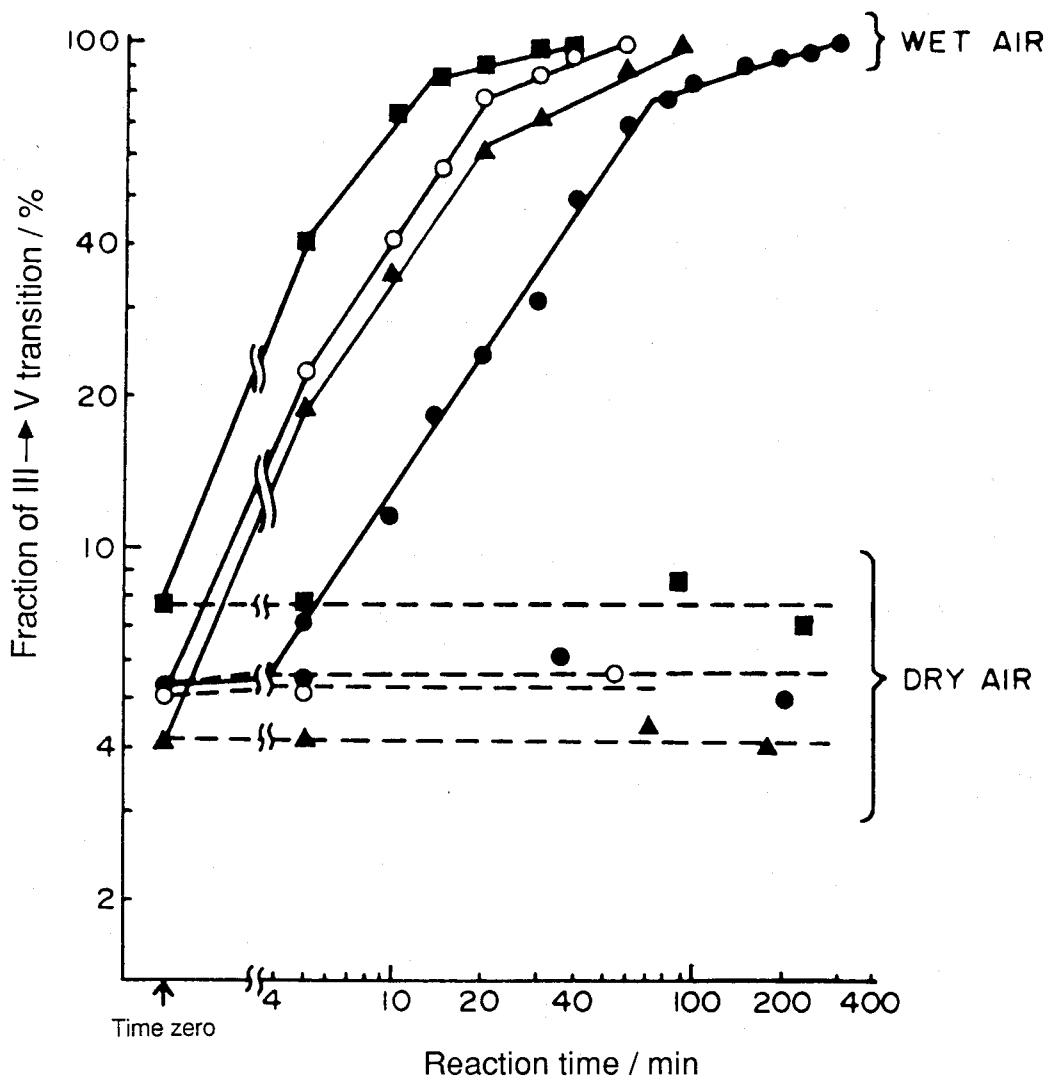


Fig. 20 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ phase transition in pure and Li-, K- or Cs-doped Na_2SO_4 samples in wet and dry air at 298K.

These samples were prepared at 1023K for 1h in N_2 .

○: undoped, ●: Li-doped, ▲: K-doped, ■: Cs-doped

ナトリウム化合物および硫酸カリウム・ナトリウム固溶体の晶系が I 型硫酸ナトリウムと類似しているにもかかわらず、硫酸リチウムあるいは硫酸カリウムを配合した試料では V → I 型転移反応に対する促進効果は認められなかった。すなわち、硫酸ナトリウム結晶の相転移反応は反応前の硫酸ナトリウムと晶系の類似した異種硫酸塩結晶の存在により著しく抑制されるらしい。したがって、硫酸リチウムあるいは硫酸カリウムを配合した試料では I → III 型および III → V 型転移反応は I 型および III 型硫酸ナトリウムと晶系の類似した硫酸リチウム・ナトリウム化合物および硫酸カリウム・ナトリウム固溶体の存在により I 型および III 型硫酸ナトリウムが安定されることにより著しく抑制されたものと考えられる。

硫酸ナトリウム結晶表面に収着した水蒸気による III → V 型転移反応の促進作用は結晶表面近傍に形成された水蒸気の飽和収着層（水和物状）により結晶格子が緩和され、構成イオンの移動が助長される³⁵⁾ことに起因しているといえる。

さらに、硫酸セシウムを配合した試料（硫酸ナトリウムと硫酸セシウムの混合物）における III → V 型転移反応の促進作用は硫酸セシウムが硫酸リチウムおよび硫酸カリウムよりも吸湿性であるため、硫酸セシウムの近傍における硫酸ナトリウムへの水蒸気の収着が起こり易いことに原因している。

3.1.4 結 言

硫酸ナトリウム結晶の V → I 型および I → III 型転移反応はすみやかに進行した。III → V 型転移反応は窒素気流中および乾燥空気中では数時間後においてもまったく進行しなかったが、湿潤空気中ではすみやかに進行した。これは、結晶表面近傍に形成された水蒸気の飽和収着層（水和物状）により結晶格子が緩和され、構成イオンの移動が助長されることに起因している。また、いずれの反応も反応前の硫酸ナトリウムと晶系の類似した異種硫酸塩結晶の存在により著しく抑制された。

3. 2 節 $V \rightleftharpoons I$ 型転移反応におよぼす

希土類硫酸塩の影響

3.2.1 緒 言

多くの研究者は硫酸ナトリウム結晶の $V \rightleftharpoons I$ 型転移反応が共存する異種硫酸塩により影響されることを見いだしている^{36, 37)}。Eyselら³⁶⁾は2価のイオンで付活した硫酸ナトリウム結晶が室温でさえも I 型で安定に存在することを見いだしている。また斎藤ら³⁷⁾はイットリウムイオンで付活した硫酸ナトリウム結晶の $III \rightarrow I$ 型転移反応がイットリウムイオンの付活量に依存すると報告している。さらに、著者らも前節でアルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンで付活した硫酸ナトリウム結晶の $V \rightarrow I$ 型および $I \rightarrow III$ 型転移反応が付活剤あるいは生成物（硫酸ナトリウムと付活剤との化合物あるいは固溶体）の結晶構造に依存するのに対し、 $III \rightarrow V$ 型転移反応がおもに雰囲気（とくに水蒸気）に影響されることを見いだしている。

本節では高純度硫酸ナトリウム結晶および希土類イオン(Ln^{3+})で付活した硫酸ナトリウム結晶について、硫酸ナトリウム結晶の $V \rightleftharpoons I$ 型転移反応に対する反応雰囲気の影響を高温X線回折（高温XRD）－示差熱(DTA)同時測定装置を用いて調べた。

3.2.2 実 験

試料

高純度硫酸ナトリウム試料（高純度試料）および Ln^{3+} イオンで付活した硫酸ナトリウム試料（付活試料）は硫酸ナトリウム水溶液に所定量(0～20mol%)の希土類硫酸塩(Ln_2SO_4 ; $Ln=La, Eu, Tm$)を添加した各種混合溶液を蒸発乾固し析出した結晶を403Kで2時間真空乾燥($\sim 10^{-3}$ Torr)したのち、めのう乳鉢を用いて325～400メッシュに粉碎することにより各種試料を調製した。

また、反応に用いた窒素ガスおよび酸素ガスは高純度の液体窒素あるいは液体酸素を気化したのち273Kでモレキュラーシーブ5Aを入れたガラス管中を通してさらに精製したものである。アンモニアガスはポンベ入りの高純度液化アンモニアを気化

したのち298Kでソーダライム管を通して乾燥したものである。

装置および方法

相転移反応は前節と同様に高温XRD-DTA)時測定装置(理学電機(株)製、ガイガーフレックス2035型)により調べた。昇温および冷却速度は 5 K min^{-1} とした。

3.2.3 結 果

10mol%の希土類イオンで付活した硫酸ナトリウム試料の昇温前におけるXRDパターンをFig. 21に示す。いずれの付活試料もV型硫酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムと希土類硫酸塩との低温型固溶体(LSS)の混合物であった。また、ツリウムイオンで付活した試料だけはさらに硫酸ツリウムも存在した。ランタンイオンで付活した試料における硫酸ナトリウムのピークハイドロピウムイオンあるいはツリウムイオンで付活した試料よりも高かった。ランタンイオンで付活した試料における硫酸ナトリウムのV→I型転移反応を高温XRD-DTAを用いて窒素気流中で調べた結果をFig. 22に示す。461KでDTA曲線に吸熱ピークを伴ってV型の回折ピークが低くなり、その代わりにI型の回折ピークが成長し始めた(Fig. 22のA)。その後、495KでDTA曲線に吸熱ピークを伴ってI型およびLSSの回折ピークが低くなり、その代わりにI型硫酸ナトリウムと晶系の同じ高温型固溶体(HLL)の回折ピークが成長し始めた(Fig. 22のB)。

同様な実験を高純度試料および各種付活試料について、窒素、酸素、アンモニアの各気流中で行った。硫酸ナトリウムのV→I型転移反応およびLSS→HSS転移反応の開始温度に対する希土類イオンの付活効果および雰囲気効果をFig. 23に示す。V→I型転移反応の開始温度は反応雰囲気の種類に関係なく希土類イオンの半径が大きくなるに伴って低下した。また、その開始温度は窒素気流中の場合が酸素気流中およびアンモニア気流中の場合に比べて著しく低かった。窒素気流中におけるLSS→HSS転移反応の開始温度はユウロピウムイオンで付活した試料>ツリウムイオンで付活した試料>>ランタンイオンで付活した試料の順に低くなった。また、窒素気流中におけるLSS→HSS転移反応の開始温度は、いずれの希土類イオンで付活した試料でも、酸素気流中の場合よりも高く、アンモニア気流中よりも低かった。

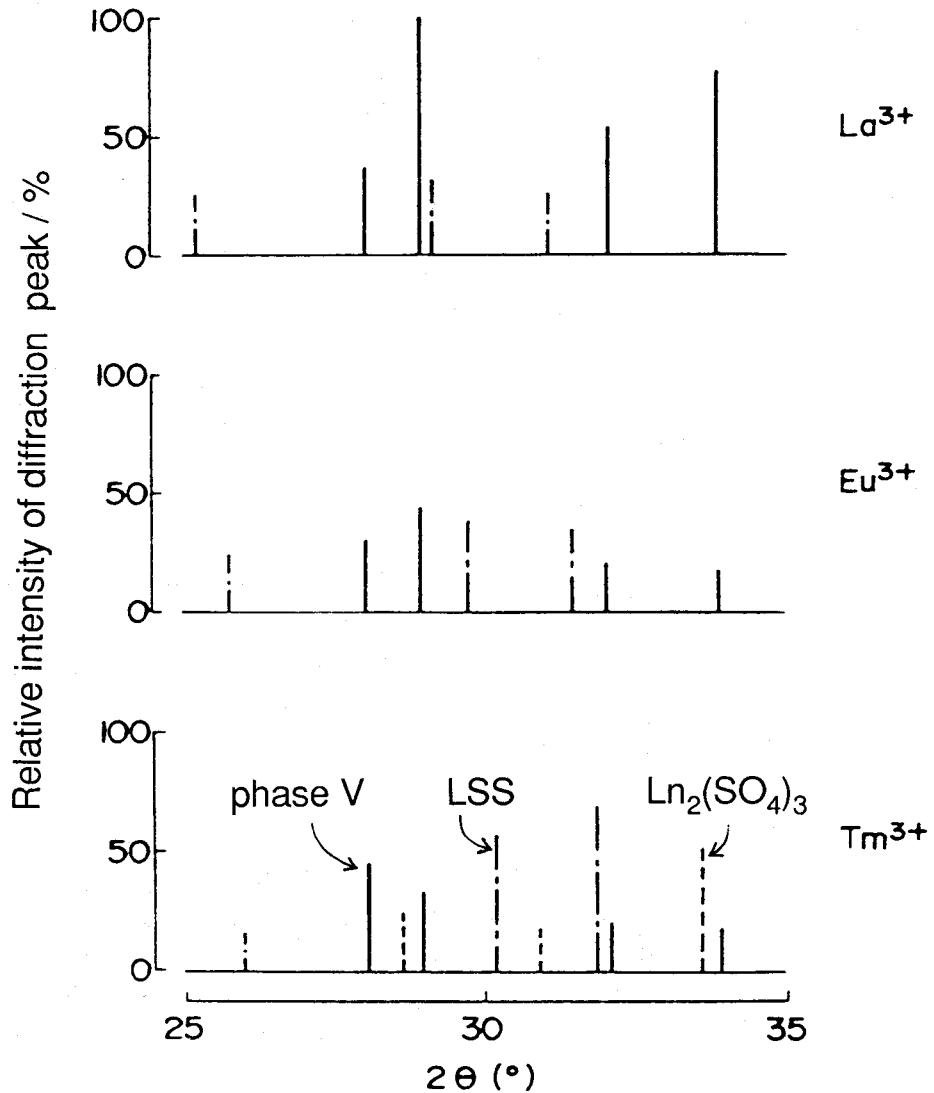


Fig. 21 The XRD pattern of 10 mol% Ln-doped Na_2SO_4 samples before heating.

---: phase V of Na_2SO_4 , ---: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, -·-: LSS

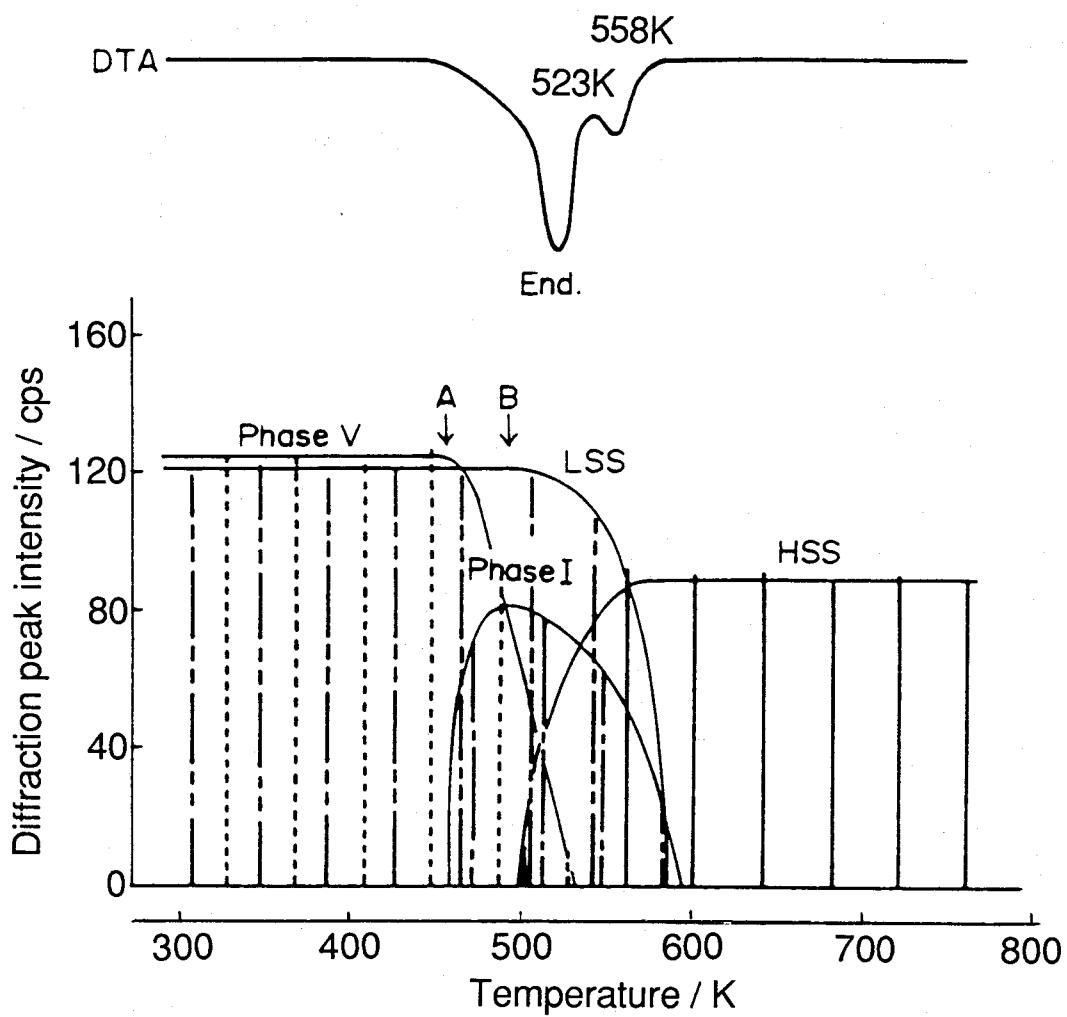


Fig. 22 High temp-XRD and DTA traces on the 10 mol% La-doped Na_2SO_4 sample in N_2 flow at heating rate of 5K/min.

A: initiating temperature of the $\text{V} \rightarrow \text{I}$ transition

B: initiating temperature of the $\text{LSS} \rightarrow \text{HSS}$ transition

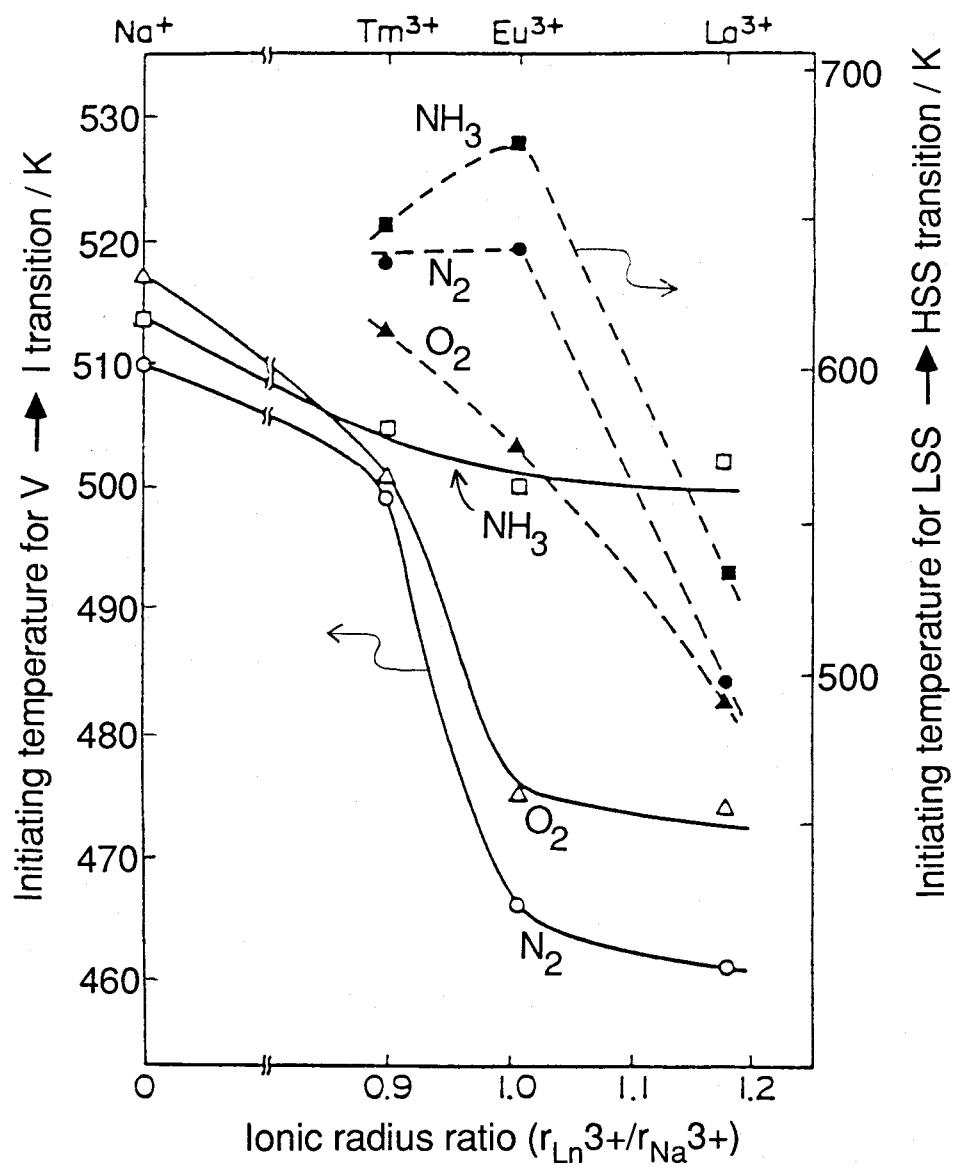


Fig. 23 The $\text{V} \rightarrow \text{I}$ transition (solid line) of Na_2SO_4 crystals and the $\text{LSS} \rightarrow \text{HSS}$ transition (dotted line) of pure and 10 mol% Ln-doped Na_2SO_4 samples.

\circ ; \bullet : N_2 flow, \triangle ; \blacktriangle : O_2 flow, \square ; \blacksquare : NH_3 flow

Flow rate: 100 ml/min

Fig. 24はV → I型転移反応の開始温度に対する希土類イオンの付活量依存性を窒素気流中で調べた結果である。V → I型転移反応はランタンイオンあるいはユウロピウムイオンの付活量が増すにつれて一層促進された($r_{Ln^{3+}}/r_{Na^+} \geq 1$)。しかし、ツリウムイオンで付活した試料では付活量による影響をほとんど受けなかった($r_{Ln^{3+}}/r_{Na^+} < 1$)。

冷却過程では、高純度試料におけるI → III型転移反応の開始温度は、窒素気流中>アンモニア気流中>酸素気流中の順に低くなり、昇温過程のV → I型転移反応とはまったく逆の傾向を示した。しかしながら、反応雰囲気の種類に関係なくIII → V型転移反応は298Kまで冷却しても起こらなかった。他方、付活試料においてはいずれの反応雰囲気の場合も、ランタンイオンあるいはユウロピウムイオンで付活試料では昇温過程で生成したHSSが室温まで安定であったが、ツリウムで付活した試料ではLSSに転移した。

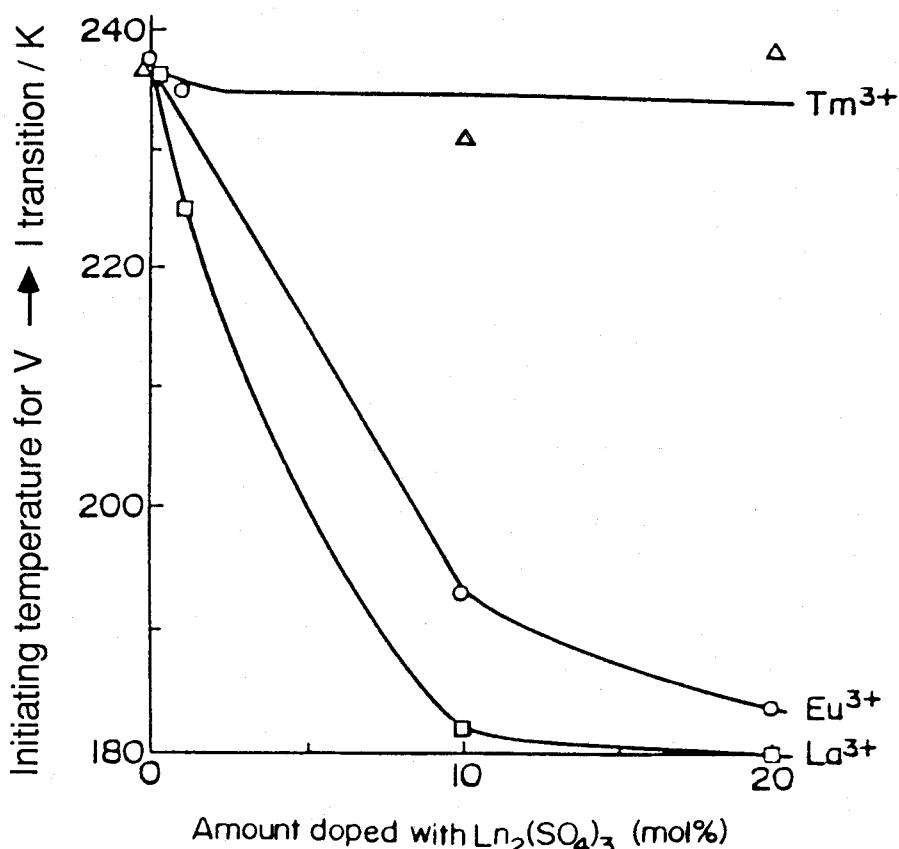


Fig. 24 The effect of amount doped with $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the V → I transition of Na_2SO_4 crystals on the Ln-doped Na_2SO_4 samples in N_2 flow.

3.2.4 考 察

付活試料の昇温前におけるXRDパターン (Fig. 21) は試料調製条件下における硫酸ナトリウム、希土類硫酸塩並びにLSSの水に対する溶解度と密接な関係があると考えられる。希土類硫酸塩およびLSSの溶解度は硫酸ナトリウムに比べてかなり小さいことが知られている³⁸⁾。また、希土類硫酸塩の溶解度は硫酸ランタン>硫酸ユウロピウム>>硫酸ツリウムの順に小さくなり、LSSの溶解度は硫酸ツリウム・ナトリウム>硫酸ユウロピウム・ナトリウム>>硫酸ランタン・ナトリウムの順に小さくなることも知られている³⁸⁾。これらの事実およびFig. 21の結果から、ランタンイオンで付活した試料では硫酸ナトリウムは生成したLSS粒子上に沈殿するのに対し、ユウロピウムイオンで付活した試料では硫酸ナトリウムは先に部分的に沈殿したLSS粒子上にLSSと共に沈すると考えられる。しかしながら、ツリウムイオンで付活した試料では硫酸ナトリウムとLSSが硫酸ツリウム粒子上に共沈すると推察される。

Saitoらは硫酸ナトリウムのⅢ ⇌ I 転移反応がSO₄四面体の回転により進行すると報告³⁷⁾しており、そのことはMehrotraら³⁹⁾およびAmirthalingamら⁴⁰⁾の結果によって支持されている。したがって、窒素気流中で得られた結果 (Fig. 23) はLSS中にナトリウムイオンが拡散することにより硫酸ナトリウム結晶中にナトリウムイオンの空孔が生成し、そのため硫酸ナトリウム結晶のSO₄四面体の回転が容易になり、その結果V → I 転移反応が促進されることを示しているといえる。ランタンイオンで付活した試料 ($r_{Ln^{3+}}/r_{Na^+} > 1$) の場合、LSS中へのナトリウムイオンの拡散はこの実験で用いている試料 (Figs. 23, 24) の中で最も起こり易いのでLSSからI型硫酸ナトリウムと少量の異種硫酸塩との固溶体に相当する⁴¹⁾HSSへの転移反応は最も低温下で進行したのであろう。

一般に、希土類と酸素との親和力は強いことが知られている。また、著者は硫酸ナトリウム結晶が酸素ガスを吸着することを見いだしている⁴²⁾。酸素気流中では硫酸ナトリウム結晶のSO₄四面体の回転が硫酸ナトリウム結晶中の酸素の吸着によりかなり困難になると考えられ、その結果として、いずれの試料においてもV → I型転移反応は抑制されたと推定される。ユウロピウムイオンおよびツリウムイオンで付活した試料 ($r_{Ln^{3+}}/r_{Na^+} \leq 1$) はLSS中へのナトリウムイオンの拡散と硫酸ナトリウム中への希土類イオンの拡散が同時に起こり、そのうち後者の拡散は希土類

と酸素との親和力は強いために硫酸ナトリウム中に収着した酸素により促進され、その結果、LSS→HSS転移反応は促進された。ランタンイオンで付活した試料($r_{Ln^{3+}}/r_{Na^+} > 1$)は硫酸ナトリウム中への希土類イオンの拡散が期待できず、LSS→HSS転移反応は酸素気流中といえども促進されなかった。

アンモニア気流中では硫酸ナトリウム結晶表面に形成された錯体が硫酸ナトリウム結晶の SO_4 四面体の回転ばかりでなくナトリウムイオンおよび希土類イオンの拡散も抑制するためにV→I型およびLSS→HSS転移反応の開始温度はともに高くなつたと考えられる。冷却過程における高純度試料のI→III型転移反応も硫酸ナトリウム結晶中に収着した酸素および硫酸ナトリウム結晶表面の錯体の存在により昇温過程のV→I型転移反応と同様に抑制されたと考えられる。

3.2.5 結 言

硫酸ナトリウム結晶の相転移反応はその結晶中のナトリウムイオン空孔により SO_4 四面体の回転し易くなることにより促進された。しかしながら、ナトリウムイオン空孔による促進効果は硫酸ナトリウム結晶中への希土類イオンの拡散ばかりでなく硫酸ナトリウム結晶中に収着した酸素および硫酸ナトリウム結晶表面のアンモニア錯体によっても抑制された。

3.3 食行 III → V型転移反応におよぼす

各種硫酸塩の影響

3.3.1 緒言

本節では、高純度硫酸ナトリウム試料のIII→V型転移反応を各種相対湿度下(30、50、70、90%)において詳細に研究することにより、その水蒸気の作用機構を検討した。さらに、種々の性状(晶系、格子定数、陽イオン半径、水に対する溶解度など)をもつ各種硫酸塩を不純物として配合した硫酸ナトリウム試料のIII→V型転移反応を調べ、前述(3.1節参照)の水蒸気による促進効果におよぼすこれら不純物の影響についても検討した。

3.3.2 実験

試料

本実験に用いたIII型硫酸ナトリウム試料はつきのようにして調製した。まず、高純度III型硫酸ナトリウム試料は、市販の無水硫酸ナトリウムをめのう乳鉢を用いて325～400メッシュに粉碎し、窒素雰囲気中1023Kで1時間加熱処理したのち相対湿度約10%に調整したグローブボックス内でふたたび325～400メッシュに粉碎することにより調製した(高純度試料)。不純物を配合したIII型硫酸ナトリウム試料は、無水硫酸ナトリウム試薬に所定量の硫酸ユウロピウム、硫酸イットリウム、硫酸ストロンチウム、硫酸タリウムあるいは硫酸セシウムをそれぞれ配合した各水溶液を蒸発乾固し析出した結晶を403Kで2時間真空乾燥($\sim 10^{-3}$ Torr)したのち、高純度III型硫酸ナトリウム試料の場合と同様にして調製した(配合試料)。また、不純物を混合したIII型硫酸ナトリウム試料は、無水硫酸ナトリウム試薬と所定量の硫酸ユウロピウム、硫酸ストロンチウムあるいは硫酸タリウムをいずれもメタノールを用い、スラリー状にしてよく混合したものを383Kで1時間真空乾燥したのち、高純度III型硫酸ナトリウム試料の場合と同様にして調製した(混合試料)。

硫酸ユウロピウムおよび硫酸イットリウムはそれぞれ酸化ユウロピウムおよび酸

化イットリウムと 1 mol l^{-1} 硫酸を反応させることにより調製した。

各種相対湿度の空気は各種濃度の硫酸水溶液を用いた定点湿度法を利用して調製した。

なお、本実験に用いた各硫酸塩の性状をTable 2に示す。

装 置

III型硫酸ナトリウム試料の調製装置は、石英ガラス製の反応管およびアルミナポートを除いて、すべて硬質ガラスによって組み立てられた静置式装置であり、その一端は高真空系に接続されている。試料の加熱処理温度は、Pt-Pt13%Rhの熱電対で検出し、自動温度調節器により制御した。

III→V型転移反応の進行は、X線回折装置（理学電機（株）製、ガイガーフレックス2035型）で測定した。

また、各種試料の熱蛍光特性の測定は、熱蛍光線量計（アロカ（株）製、TLR-101B型）、エレクトロメーター（タケダ理研工業（株）製、TR-8651型）並びにX-Yレコーダー（理研電子（株）製、F-3C型）からなる熱蛍光線量測定装置を用いて行った。

Table 2 Properties of the samples used

Sample	Crystal system	Lattice constant Å	Cationic radius Å	Solubility g (100 g H ₂ O) ⁻¹
Na ₂ SO ₄ (III)	Orthorhombic	a=8.946, b=5.608, c=6.963	0.97	48.8 ^{a)}
Na ₂ SO ₄ (V)	Orthorhombic	a=5.861, b=9.815, c=12.307	0.97	48.8 ^{a)}
Y ₂ (SO ₄) ₃	Hexagonal	a=9.190, c=22.870	0.92	5.38 ^{b)}
Eu ₂ (SO ₄) ₃			0.98	2.56 ^{c)}
SrSO ₄	Orthorhombic	a=8.359, b=5.352, c=6.866	1.16	0.01 ^{d)}
Tl ₂ SO ₄	Orthorhombic	a=5.900, b=10.660, c=7.828	1.57	4.87 ^{c)}
Cs ₂ SO ₄	Orthorhombic	a=6.264, b=10.950, c=8.242	1.70	167 ^{d)}

a) 313K, b) 298K, c) 293K, d) 273K

なお、Ⅲ型硫酸ナトリウム試料に対する大気中の水蒸気の吸着を避けるため、試料はつねに塩化カルシウムを詰めた密閉容器中に保管した。

方 法

Ⅲ→V型転移反応の測定

各種硫酸ナトリウム試料のⅢ→V型転移反応の進行状態は、つきの方法で測定した。まず、グローブボックス内（相対湿度約10%）において粉末X線回折試料ホルダーに充填したⅢ型硫酸ナトリウム試料をあらかじめ所定の相対湿度（30、50、70、90%）に調整した密閉容器中に放置し、反応を行った。所定時間経過後、この試料を取り出し、ただちにその結晶構造を粉末X線回折法により調べた。各種硫酸ナトリウム試料のⅢ→V型転移反応率（F）は、3.1節の場合と同様に粉末X線回折パターンから、V型硫酸ナトリウムの（131）面および（040）面並びにⅢ型硫酸ナトリウムの（111）面および（021）面のピークハイドを読みとり、その値を次式に代入して算出した。

$$F(\%) = 100 \times (V_{(131)} + V_{(040)}) / (1.2 \times (III_{(111)} + III_{(021)}) + (V_{(131)} + V_{(040)}))$$

ここで、IIIおよびVはそれぞれⅢ型硫酸ナトリウムおよびV型硫酸ナトリウムのピークハイドを示し、下付きの数字は面指数を表わす。

熱蛍光特性の測定

各種硫酸ナトリウム試料の熱蛍光特性は、前章と同様な方法で調べた。

3.3.3 結果および考察

高純度硫酸ナトリウム試料のⅢ→V型転移反応

高純度硫酸ナトリウム試料について、Ⅲ→V型転移反応率と反応時間との関係を各種相対湿度（30、50、70、90%）下において調べた結果をFig. 25に示す。図から、この反応は反応雰囲気中に水蒸気が存在することにより著しく促進されることが明示されており、反応の開始が認められるまでに要する時間（初期誘導期間）も相対湿度の上昇により著しく短縮されることがわかった。また、いずれの相対湿度下においても、その反応過程は反応時間の対数値に対して二つの屈曲点をもってそれぞれ

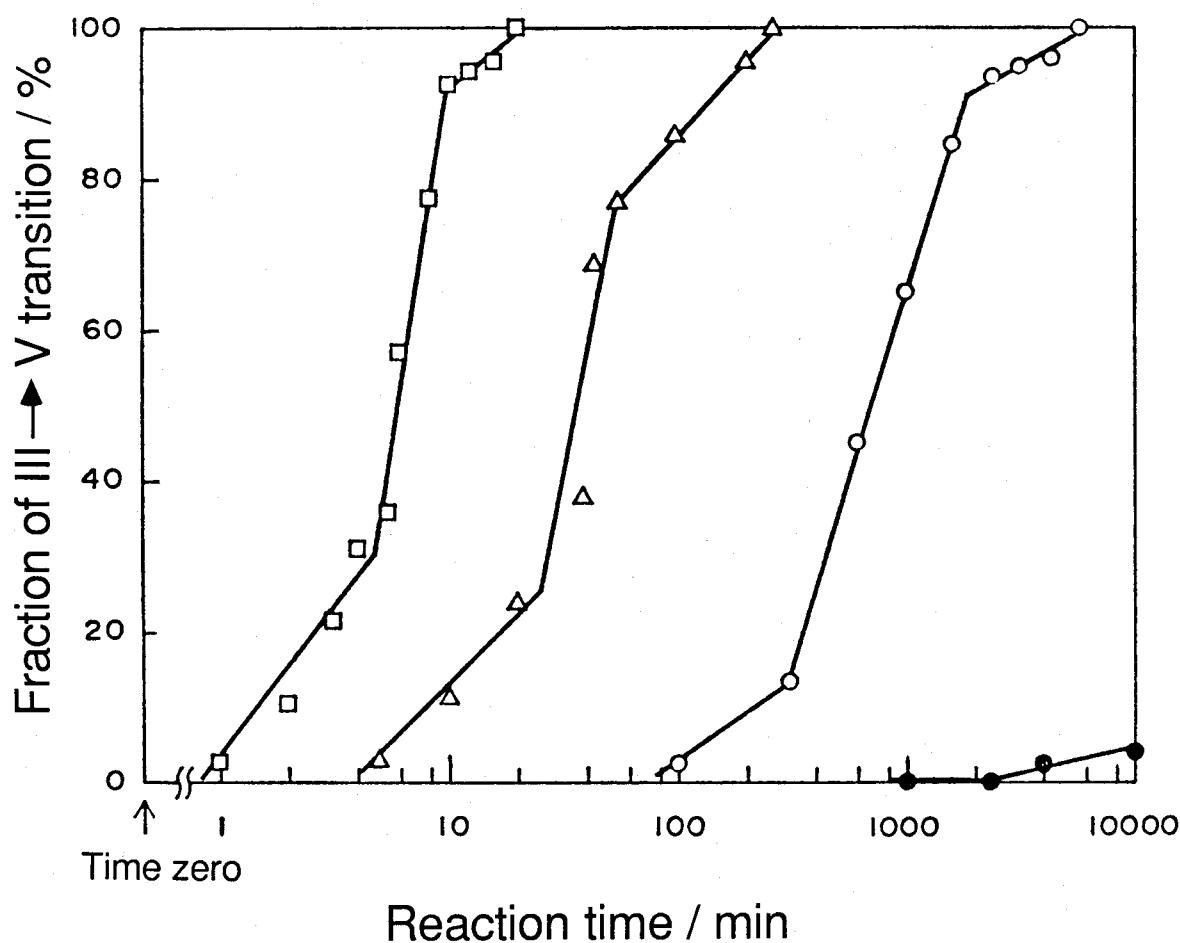


Fig. 25 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ transition in the unblended Na_2SO_4 sample under various relative humidities at 298K.

Relative humidity (%); ●: 30, ○: 50, △: 70, □: 90

直線的に進行することがわかる。このことから、この相転移反応は水蒸気の存在下で3種の異なった反応機構を経て進行することが推察される。すなわち、この反応は、

- (1) 水蒸気吸着層形成に伴う反応開始過程
- (2) 結晶表面層近傍の飽和吸着層の存在による急速な反応進行過程
- (3) その後の緩慢な反応進行過程

を経て進行するという機構が考えられる。ところで、Saitoら¹³⁾は硫酸ナトリウム結晶の $\text{III} \rightleftharpoons \text{I}$ 型転移反応において SO_4 四面体の回転角が変位することを見いだしている。そこで、本実験において、高純度 III 型硫酸ナトリウム試料表面に水蒸気が吸

着することによって SO_4 四面体の回転角の変位が促進され $\text{III} \rightarrow \text{V}$ 型転移反応が誘発されるために、反応が開始したものと推定される。なお、相対湿度の上昇に伴って、水蒸気の収着が速やかになるために、初期誘導期間が著しく短縮されるとともに初期の転移速度も増大したものといえる。

一般に、雰囲気ガスの関与する固体反応は、その表面上におけるガスの収着が所定量に達すると急激に進行することが知られており⁴³⁾、とくに水蒸気の収着により固体内における構成イオンの拡散移動が著しく促進されることが報告されている³⁵⁾。ところで、相転移反応が急激に進行する(2)段階では、試料のX線回折パターンにおけるⅢ型ピークの回折角がわずかに高角側にシフトすることが認められた。このことは、硫酸ナトリウム結晶表面上に水蒸気が収着するに伴い、表面錯体が生成することを暗示しているといえる。したがって、この(2)段階では結晶表面層近傍における水蒸気の収着が所定量に達し、前に述べたような SO_4 四面体の回転が一層促進されるとともに、表面錯体（水和物状）の生成により準安定状態にあるⅢ型から低温安定型のV型への転移反応が急激に進行したものと推定される。

以上のことから、 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ 型転移反応の急激な進行は、結晶表面における水蒸気収着層の形成に起因するものと推定されるが、このような相転移反応を推進するための駆動力が結晶内部にいたるまで持続するとは限らない。すなわち、結晶表面層における反応促進に寄与する駆動力の到達範囲は、相転移率80%近辺までであることが暗示されているといえる。したがって、それ以降の(3)段階における緩慢な相転移反応は、結晶表面近傍に生成したV型相のエピタキシー効果により徐々に進行するものと推察される。

不純物の影響

前項で示されたような水蒸気収着による高純度硫酸ナトリウム試料の $\text{III} \rightarrow \text{V}$ 型転移反応の促進効果が異種硫酸塩（硫酸ユウロピウム、硫酸イットリウム、硫酸ストロンチウム、硫酸タリウムあるいは硫酸セシウム）（Table 2参照）の配合によりいかなる影響を受けるかについて調べた結果をFig. 26に示す。ただし、実験は298Kで相対湿度90%の雰囲気中で行った。図から、水蒸気収着による促進効果は、配合する不純物の種類によって著しく異なる影響を受けることがわかる。すなわち、水蒸気収着による促進効果は硫酸ユウロピウムあるいは硫酸イットリウムを配

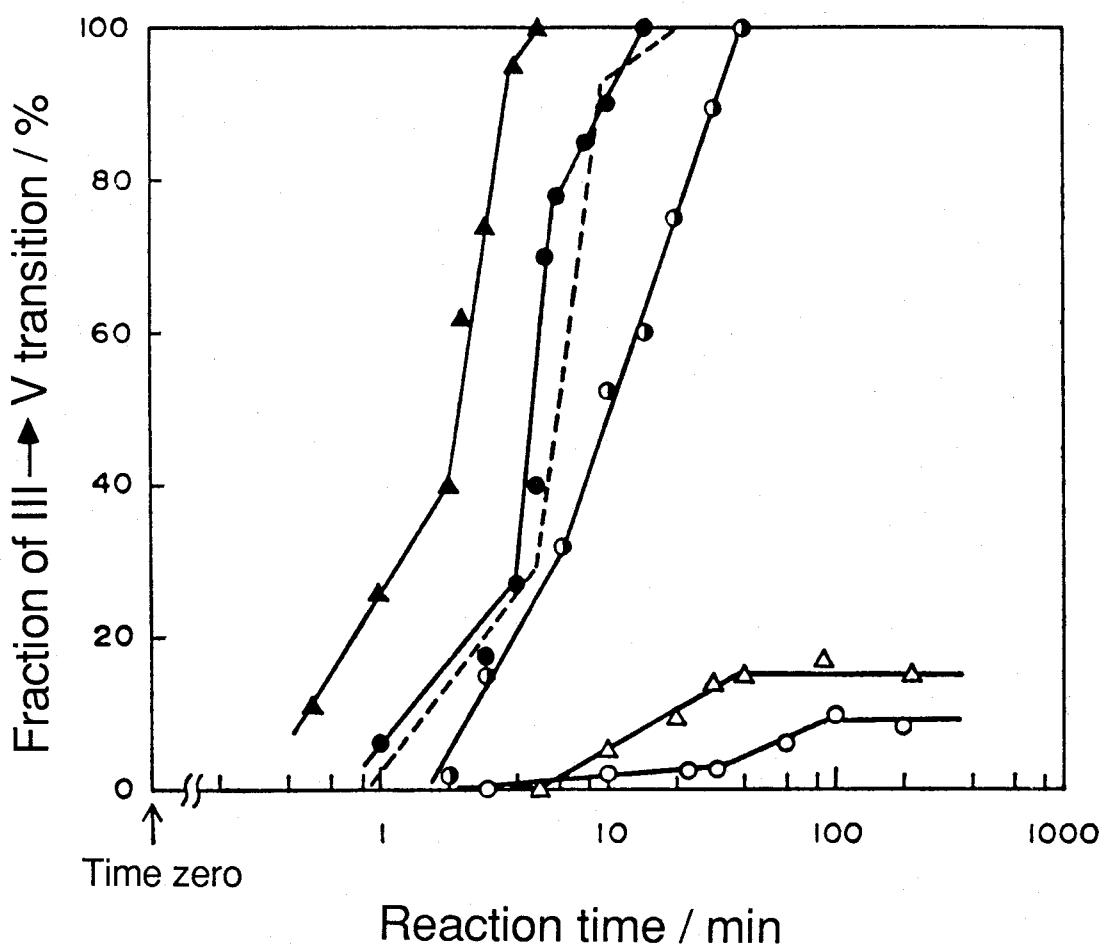


Fig. 26 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ transition in the 0.1 mol% Eu-, Y-, Sr-, Tl- or Cs-blended Na_2SO_4 sample under 90% relative humidity at 298K.

○: Eu-blended, △: Y-blended, ○: Sr-blended, ●: Tl-blended,
 ▲: Cs-blended, ---: pure Na_2SO_4

合することにより高湿度下にもかかわらず著しく減殺され、他方、硫酸タリウムあるいは硫酸セシウムを配合した場合においては、一層助長された。また、硫酸ストロンチウムを配合した場合、その促進効果は抑制されるが、その程度は硫酸ユウロピウムあるいは硫酸イットリウムを配合した場合に比べてかなり小さかった。なお、不純物（硫酸ユウロピウムあるいは硫酸タリウム）の配合量を変化させ、同様な実験を行った結果をFig. 27およびFig. 28に示す。

これらの図から、硫酸ユウロピウムあるいは硫酸タリウムの配合効果は、いずれの場合も配合量の増大に伴ってそれぞれ大きくなるが、その配合量増大による影響

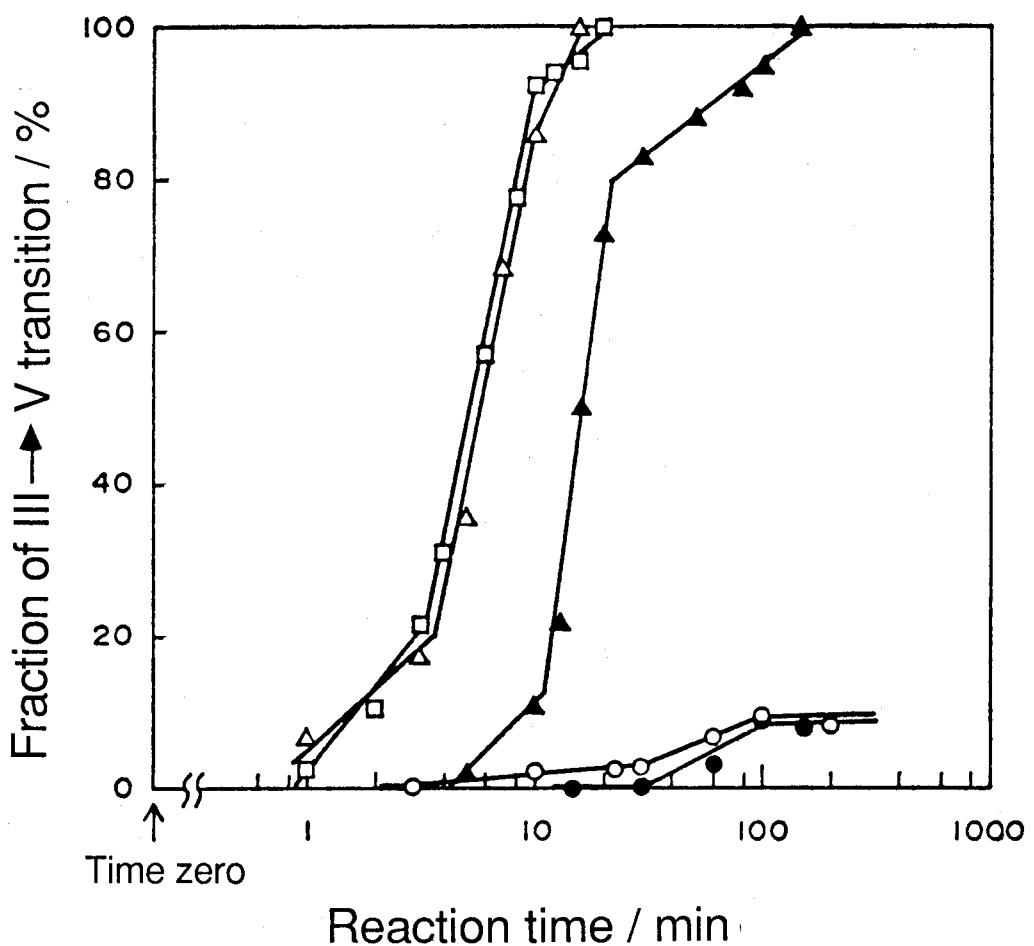


Fig. 27 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ transition in Eu-blended Na_2SO_4 sample under 90% relative humidity at 298K.
 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ (mol%); \square : 0, \triangle : 0.01, \blacktriangle : 0.05, \circ : 0.1, \bullet : 1

は、硫酸ナトリウムと固溶体を形成する硫酸ユウロピウムを配合した試料において著しいことがわかる。

ところで、一般にナトリウムイオンとイオン半径の類似した3価のユウロピウムイオンおよびイットリウムイオンの硫酸塩は硫酸ナトリウムと容易に固溶体を形成することが知られており^{37, 42)}、このことは本実験においてもX線回折結果により認められている。他方、ナトリウムイオンよりイオン半径の大きいセシウムイオン、1価のタリウムイオンあるいはストロンチウムイオンの硫酸塩を配合したⅢ型硫酸ナトリウム試料の場合、それらは容易に固溶せずほとんど混合物として存在することがわかった。これらのことから、固溶体を形成する場合（硫酸ユウロピウムある

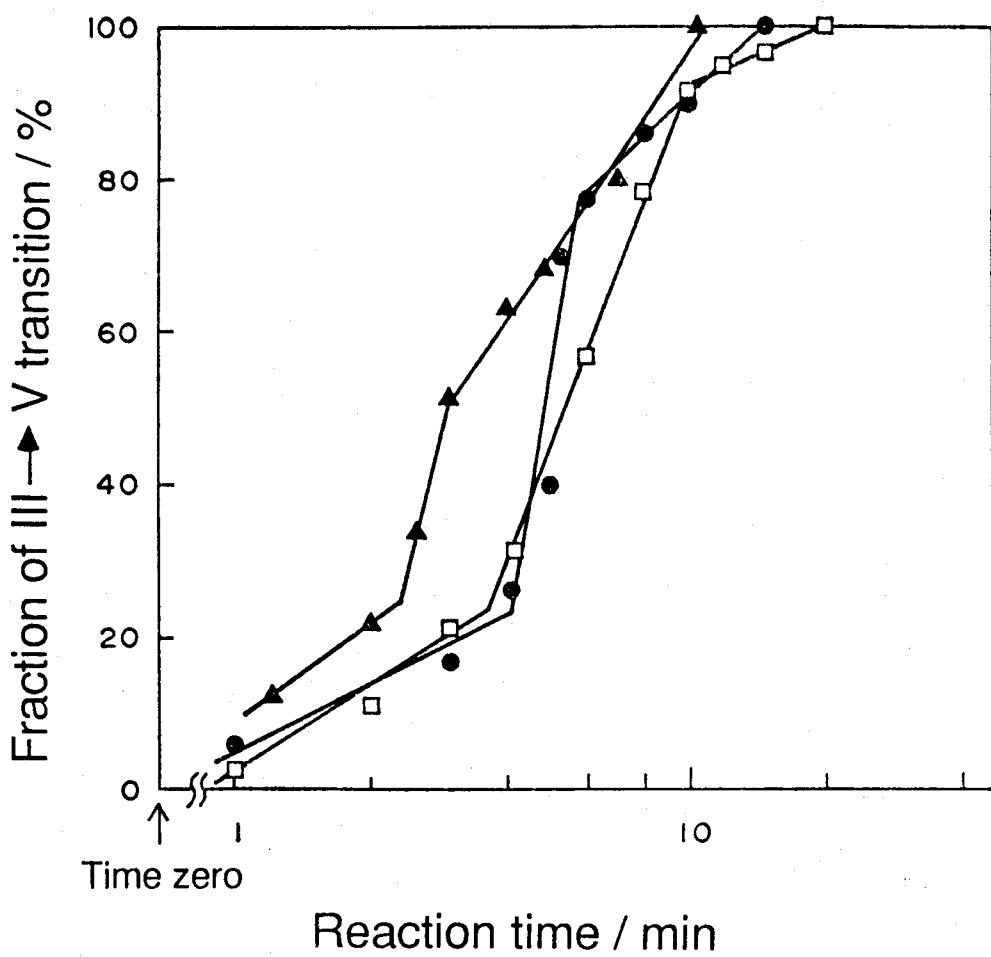


Fig. 28 III → V transition in Tl-blended Na_2SO_4 sample under 90% relative humidity at 298K.
 Tl_2SO_4 (mol%); □: 0, ●: 0.1, ▲: 1

いは硫酸イットリウムを配合した試料)、硫酸ナトリウム結晶中に価数の異なる多種イオンが存在することにより、 SO_4 四面体の回転が制約され、高純度試料の場合にみられたような水蒸気吸着による促進効果が著しく制約されたものと推察される。

他方、硫酸タリウムあるいは硫酸セシウムを配合した試料の場合はそれぞれ硫酸タリウムあるいは硫酸セシウムとして硫酸ナトリウム結晶粒界に偏析し、それらの晶系および格子定数はいずれもV型硫酸ナトリウムに類似している(Table 2参照)ことから、その存在に由来するエピタキシー効果によって水蒸気吸着によるV型への転移促進作用が助長されたものと考えられる。また、硫酸セシウムが吸湿性であり、水蒸気の吸着を容易にするために硫酸セシウムを配合した試料におけるこの助

長効果がより顕著に現われたものと推察される。硫酸セシウム、硫酸タリウムとは逆に硫酸ストロンチウム結晶は晶系および格子定数がⅢ型硫酸ナトリウムに類似していることから、硫酸ナトリウム結晶粒界に偏析する硫酸ストロンチウム結晶のエピタキシー効果によりⅢ型が安定化され、その結果、水蒸気吸着による転移促進作用が減殺されたものと推察される。しかしながら、固溶体を形成する硫酸ユウロピウムあるいは硫酸イットリウムを配合した場合に比べその減殺効果は小さい。

以上のことから、配合した不純物が硫酸ナトリウム結晶と容易に固溶体を形成する場合と硫酸ナトリウム結晶粒界に偏析する場合とがあり、それが水蒸気による転移促進作用にそれぞれ異なった効果をおよぼすことを推定した。そこで、それら各作用機構を追認するために、硫酸ナトリウム結晶に硫酸ユウロピウム、硫酸ストロンチウムあるいは硫酸タリウムの各結晶を混合したⅢ型硫酸ナトリウム試料について配合試料の場合と同様な実験を行った結果をFig. 29に示す。なお、この実験を行うにさいし、不純物効果を拡大するためにFig. 26の場合に比べて不純物の量を1 mol%に増大した。図から、硫酸ユウロピウムを混合した試料は、配合試料と同様に水蒸気吸着による転移促進作用に対し減殺効果を示しているが、その効果は小さいことがわかる。他方、硫酸ストロンチウムあるいは硫酸タリウムを混合した試料はそれらの配合試料の結果と類似した。ところで、この混合試料の場合、不純物は大半が、硫酸ナトリウム結晶粒界に介在するが、試料調製過程における固相間反応によってわずかに硫酸ナトリウム結晶内部に拡散することが考えられる。

そこで、硫酸ナトリウム結晶中へのそのような不純物の拡散現象を調べるために、硫酸ユウロピウムあるいは硫酸タリウムを配合および混合した硫酸ナトリウム試料の熱蛍光現象を観察した (Fig. 30)。一般に、熱蛍光現象は、高純度結晶中における微量の不純物の存在により著しく影響を受けることが知られていることから、この観察は上述の目的に対して好都合であるといえる。図から、硫酸ユウロピウムを不純物として用いた場合、配合試料、混合試料のいずれにおいても熱蛍光強度は不純物濃度の増大に伴い濃度消光を起こして急激に減少することが明示されている。また、混合試料の熱蛍光強度は、いずれの不純物濃度の場合もつねに配合試料に比べて高かった。

これらのことから、前に述べたように、混合試料において、硫酸ナトリウム結晶中に溶解したユウロピウムイオンの量は配合試料に比べて少なく、そのために水蒸

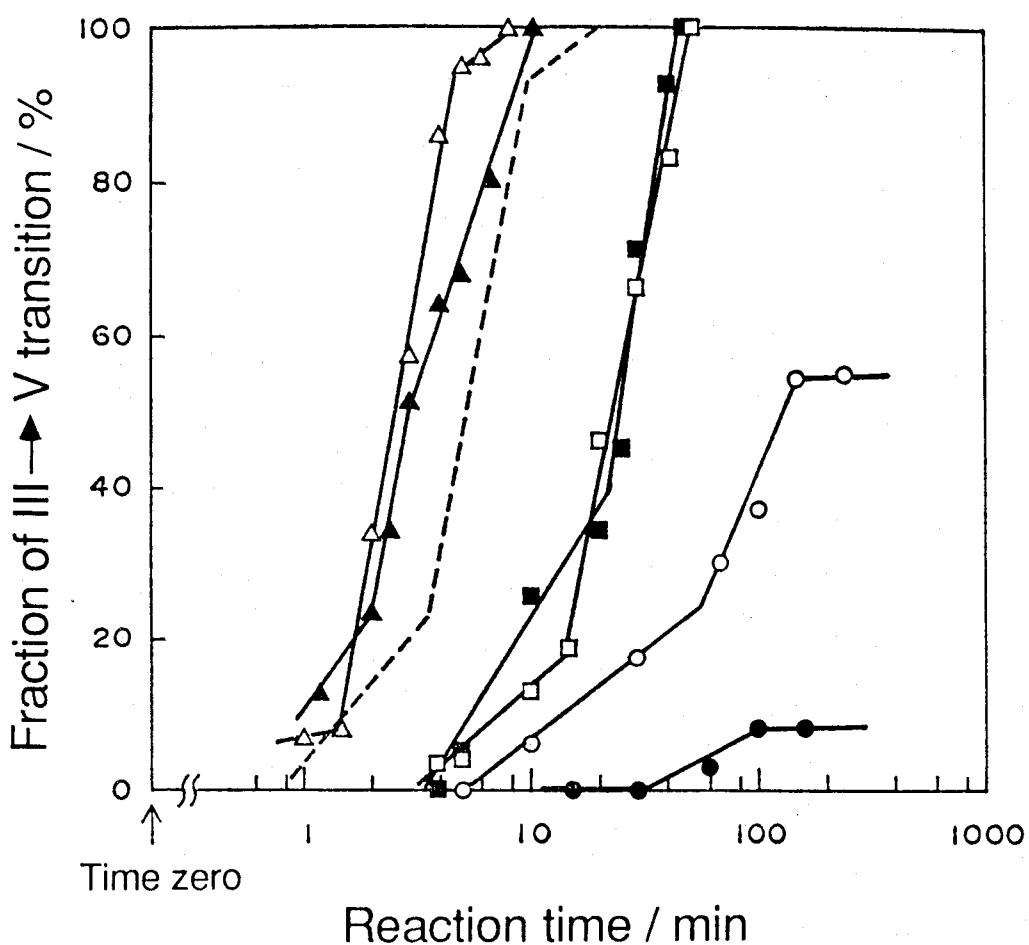


Fig. 29 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ transition in the 1 mol% Eu-, Sr- or Tl-mixed or -blended Na_2SO_4 sample under 90% relative humidity at 298K.

○: Eu-mixed, □: Sr-mixed, △: Tl-mixed,

●: Eu-blended, ■: Sr-blended, ▲: Tl-blended,

---: pure Na_2SO_4

気吸着による転移促進作用に対する減殺効果も小さかったことがわかった。すなわち、硫酸ユウロピウムを不純物として用いた場合の減殺効果は、硫酸ナトリウム結晶中にユウロピウムイオンが溶解することに起因しているといえる。他方、硫酸タリウムを不純物として用いた場合、熱蛍光強度は配合試料と混合試料の間に大差なく、不純物濃度依存性もほとんど見られなかった。このことは、タリウムイオンが硫酸ナトリウム結晶中に容易に溶解せず、前述の配合試料の場合においても、その大半は硫酸ナトリウム結晶粒界に介在することを明示しているといえる。すな

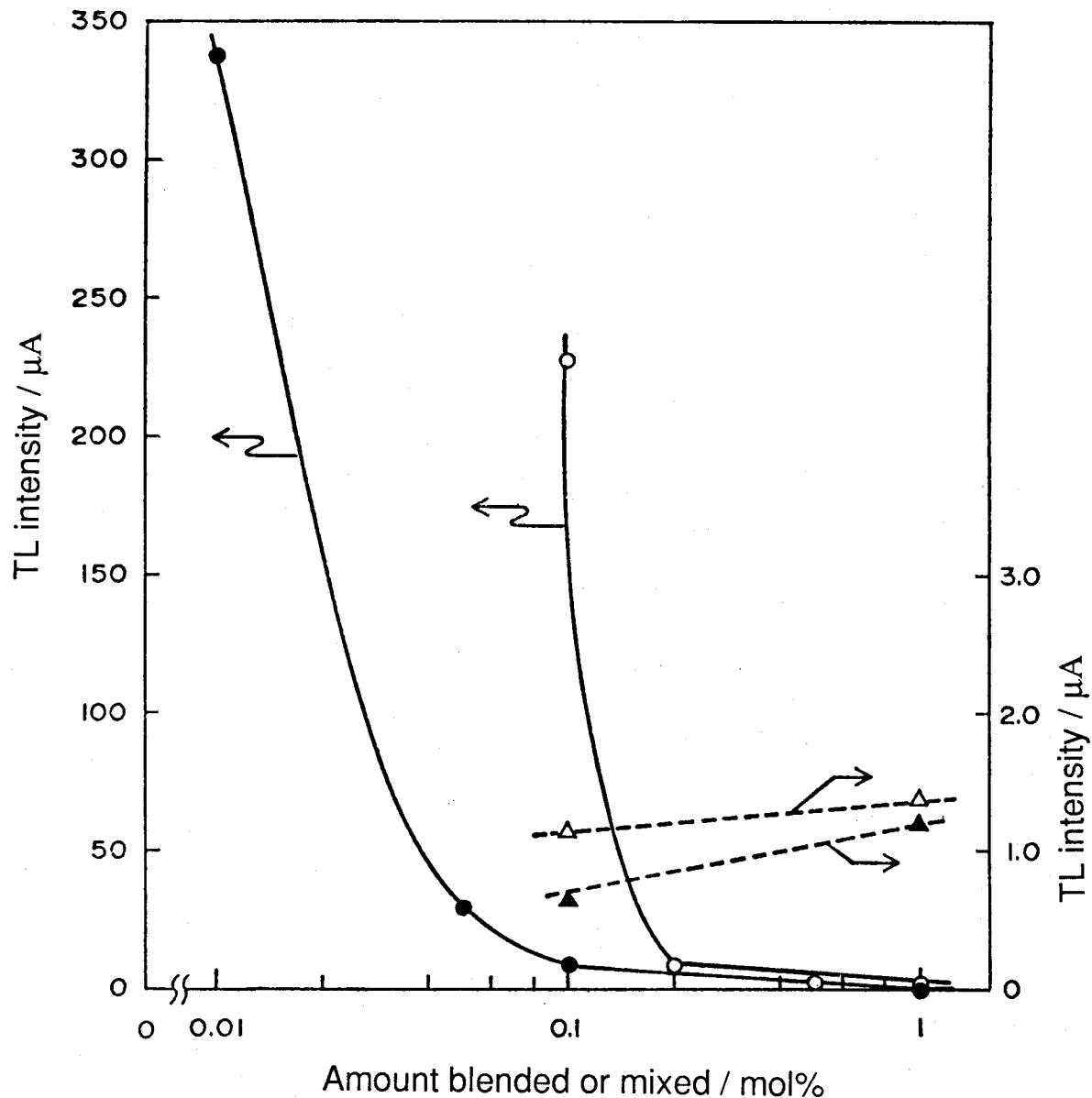


Fig. 30 Relationship between the thermoluminescence intensity of the sample and the amount blended or mixed.

○: Eu-mixed, △: Tl-mixed, ●: Eu-blended, ▲: Tl-blended

わち、硫酸タリウムを不純物として用いた場合の水蒸気吸着による転移促進作用の助長効果は、硫酸ナトリウム結晶粒界に介在したそれら不純物硫酸塩結晶のエピタキシー効果に由来するものといえる。

3.3.4 結 言

高純度硫酸ナトリウム試料のⅢ→V型転移反応は、水蒸気雰囲気中において、

- (1) 水蒸気吸着層形成に伴う反応開始過程
- (2) 結晶表面層近傍の飽和吸着層の存在による急激な反応進行過程
- (3) その後の緩慢な反応進行過程

の3段階の過程を経て促進されることがわかった。

硫酸ナトリウム結晶中にナトリウムイオンとイオン半径の類似した3価のユウロピウムイオンあるいはイットリウムイオンが溶解することにより、水蒸気吸着による転移促進作用が著しく減殺された。

ナトリウムイオンよりイオン半径の大きいセシウムイオン、タリウムイオンあるいはストロンチウムイオンの硫酸塩を配合した場合、それぞれ硫酸セシウム、硫酸タリウムあるいは硫酸ストロンチウムとして硫酸ナトリウム結晶粒界に介在し、それらに由来するエピタキシー効果によって、水蒸気吸着による促進作用はそれらの晶系および格子定数がV型硫酸ナトリウムと類似しているとき（硫酸セシウム、硫酸タリウム）には助長され、逆にⅢ型硫酸ナトリウムと類似しているとき（硫酸ストロンチウム）には減殺された。

3. 4 節 III → V 型転移反応におよぼす

相対湿度の影響

3.4.1 緒言

前節で、硫酸ナトリウム結晶のIII→V型転移反応に対する水蒸気の促進機構を調べ、結晶表面近辺に水蒸気の飽和吸着層が形成されると転移反応が急速に進行することを見いだした。その際、高湿度下において水蒸気吸着による転移促進作用が異種硫酸塩の添加により助長あるいは抑制されることも見いだした。しかし、異種硫酸塩の添加効果と相対湿度(RH)との関係についてはまだ十分検討されていない。

本節では、この異種硫酸塩の添加効果をさらに調べるために、種々の性状(晶系、格子定数、陽イオン半径、水に対する溶解度など)をもつ異種硫酸塩を添加した各種硫酸ナトリウム試料について各種相対湿度下におけるIII→V型転移反応を詳細に検討した。

3.4.2 実験

試料

用いた試料は、高純度硫酸ナトリウム試料並びにそれに異種硫酸塩を配合あるいは混合した試料の3種類(以下、それぞれ高純度試料、配合試料、混合試料とする。)であり、それらはいずれも前節と同様な方法で調製した。すなわち、高純度試料は、硫酸ナトリウム(試薬特級)を窒素雰囲気中、1023Kで1時間加熱することにより調製した。配合試料は、高純度硫酸ナトリウムの水溶液に0.1 mol%の異種硫酸塩(Cs_2SO_4 、 Tl_2SO_4 あるいは SrSO_4)の水溶液を添加し蒸発乾固したのち十分乾燥し、高純度試料の場合と同様に加熱処理することにより調製した。混合試料は、高純度硫酸ナトリウムに0.1 mol%の異種硫酸塩を添加し、メタノールを用いスラリー状にして均一に混合したのち十分乾燥し、高純度試料の場合と同様に加熱処理することにより調製した。

方 法

各種試料における硫酸ナトリウム結晶のⅢ→V型転移反応は前節と同様な方法で測定した。

3.4.3 結果および考察

各種配合試料における硫酸ナトリウム結晶のⅢ→V型転移反応は、高湿度(90%RH)下ではその結晶表面層に形成された水蒸気の飽和吸着層により促進され、その転移促進作用は、配合した硫酸塩結晶に由来するエピタキシー効果による支配を優先的に受けたことを前節で見いだした。そこで、低湿度(50, 70%RH)下において水蒸気吸着に由来する転移促進作用によばず異種硫酸塩の配合効果について検討した。

まず、水蒸気吸着による転移促進作用に対し高湿度(90%RH)下で減殺効果を示した硫酸ストロンチウムを配合した試料について検討した結果をFig. 31に示す。なお、参考のため高湿度下の結果も併記し、高純度試料の場合の結果は点線で記した。硫酸ストロンチウムの配合による減殺効果は相対湿度の低下に伴って一層増大した。本実験に用いた試料はその試料調製過程においていずれも1023Kで加熱処理している。そのため、ストロンチウムイオンの一部が硫酸ナトリウム母結晶中に拡散していると考えられる。また、硫酸イットリウムあるいは硫酸ユウロピウムは硫酸ナトリウムと容易に固溶体を形成し^{37, 42)}、それらを配合した場合は硫酸ナトリウム母結晶に溶解した価数の異なる陽イオンの存在により母結晶のSO₄四面体の回転が制約され、高湿度下にもかかわらずⅢ→V型転移反応が進行しなかった(前節参照)。そこで、転移前のⅢ型硫酸ナトリウムと晶系が同じでかつ格子定数が類似している(Table 2参照)硫酸ストロンチウムの配合による減殺効果は、高湿度下で優先的に現われたエピタキシー効果以外にストロンチウムイオンが硫酸ナトリウム母結晶中に拡散することにより母結晶のSO₄四面体の回転が阻害されたことに原因している可能性もある。

Ⅲ→V型転移反応によばず硫酸ストロンチウム結晶のエピタキシー効果についてさらに調べるため、硫酸ストロンチウムを混合した試料について配合試料の場合と同様な実験を行った。その結果をFig. 31に●印で示す。混合試料における減殺

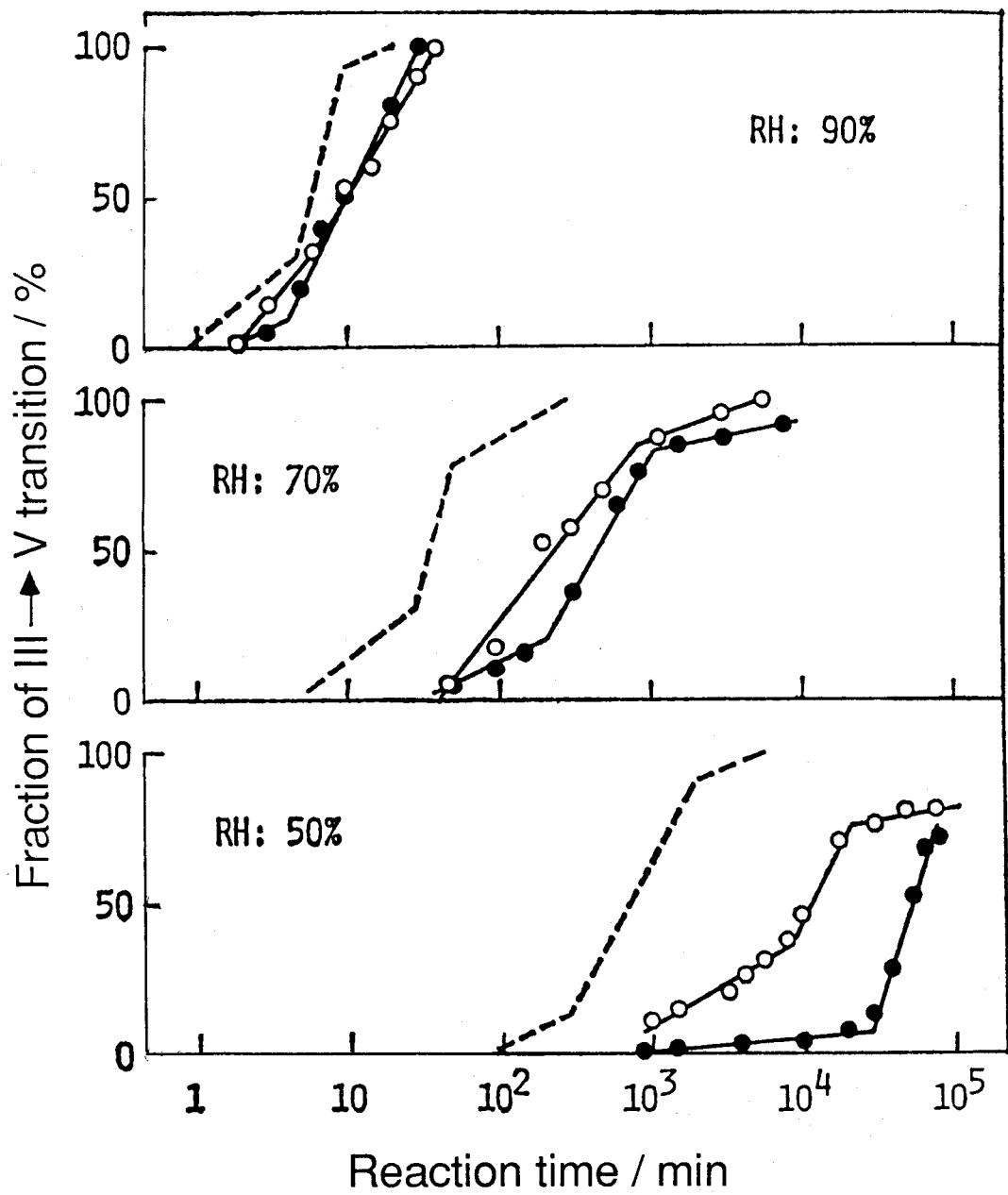


Fig. 31 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ transition in the 0.1 mol% Sr-blended or -mixed Na_2SO_4 sample under various relative humidities at 298K.

○: Sr-blended, ●: Sr-mixed, ---: pure Na_2SO_4

効果はいずれの相対湿度の場合も配合試料の場合よりも大きくなっている。とくに低湿度(50%RH)下において顕著になっている。ところで、硫酸ストロンチウムの水に対する溶解度は硫酸ナトリウムの場合に比べて著しく小さく(Table 2参照)、そのため水溶液から析出させることにより調製した配合試料は、硫酸ストロンチウムの大部分が硫酸ナトリウムに包み込まれ、いわゆる包晶状態になっているであろう。そこで、硫酸ストロンチウムと硫酸ナトリウムの接触率は混合試料の方が配合試料よりもかなり高く、その結果、硫酸ナトリウム結晶の相転移反応に対する硫酸ストロンチウム結晶のエピタキシー効果がより有効に発揮されると考えられる。すなわち、硫酸ストロンチウム添加による減殺効果は、母結晶中へのストロンチウムイオンの固溶に由来するよりもむしろ、母結晶粒界に偏析した硫酸ストロンチウム結晶によるエピタキシー効果に由来することが明示されているといえる。

つぎに、硫酸セシウムあるいは硫酸タリウム結晶はV型硫酸ナトリウムと晶系が同じでかつ格子定数がともに類似している(Table 2参照)ため、高湿度(90%RH)下において水蒸気吸着による転移促進作用に対し助長効果を示した硫酸セシウムあるいは硫酸タリウムを配合した試料について、各種相対湿度下で硫酸ストロンチウムを配合した試料の場合と同様な実験を行った。その結果をFig. 32に示す。なお、参考のため、Fig. 31の場合と同様に高湿度下の結果も併記し、高純度試料の結果は点線で記した。

硫酸セシウムを配合した試料の場合、いずれの相対湿度下においても、高純度試料に比べ、水蒸気による転移促進作用は助長され、その助長効果は相対湿度70%のときに極大値を示した。これは、硫酸ナトリウムの結晶表面層における水蒸気の吸着が吸湿性である硫酸セシウムの存在により助長されたことに原因していると考えられる。すなわち、相対湿度90%のときには、硫酸セシウムへの水蒸気吸着に加え、硫酸ナトリウム自体への水蒸気吸着も起こるために、硫酸セシウムの存在効果は弱められたものと考えられる。なお、相対湿度50%においても吸湿性の硫酸セシウムの存在効果は十分示されているといえる。

硫酸タリウムを配合した場合、相対湿度90%下では硫酸セシウムを配合した試料の場合と同様に、水蒸気吸着による転移促進作用に対し助長効果を示したが、相対湿度の低下に伴い、助長効果は減少し、硫酸タリウム結晶がV型硫酸ナトリウムと晶系が類似しているにもかかわらず、相対湿度50%下においては逆に減殺効果を示

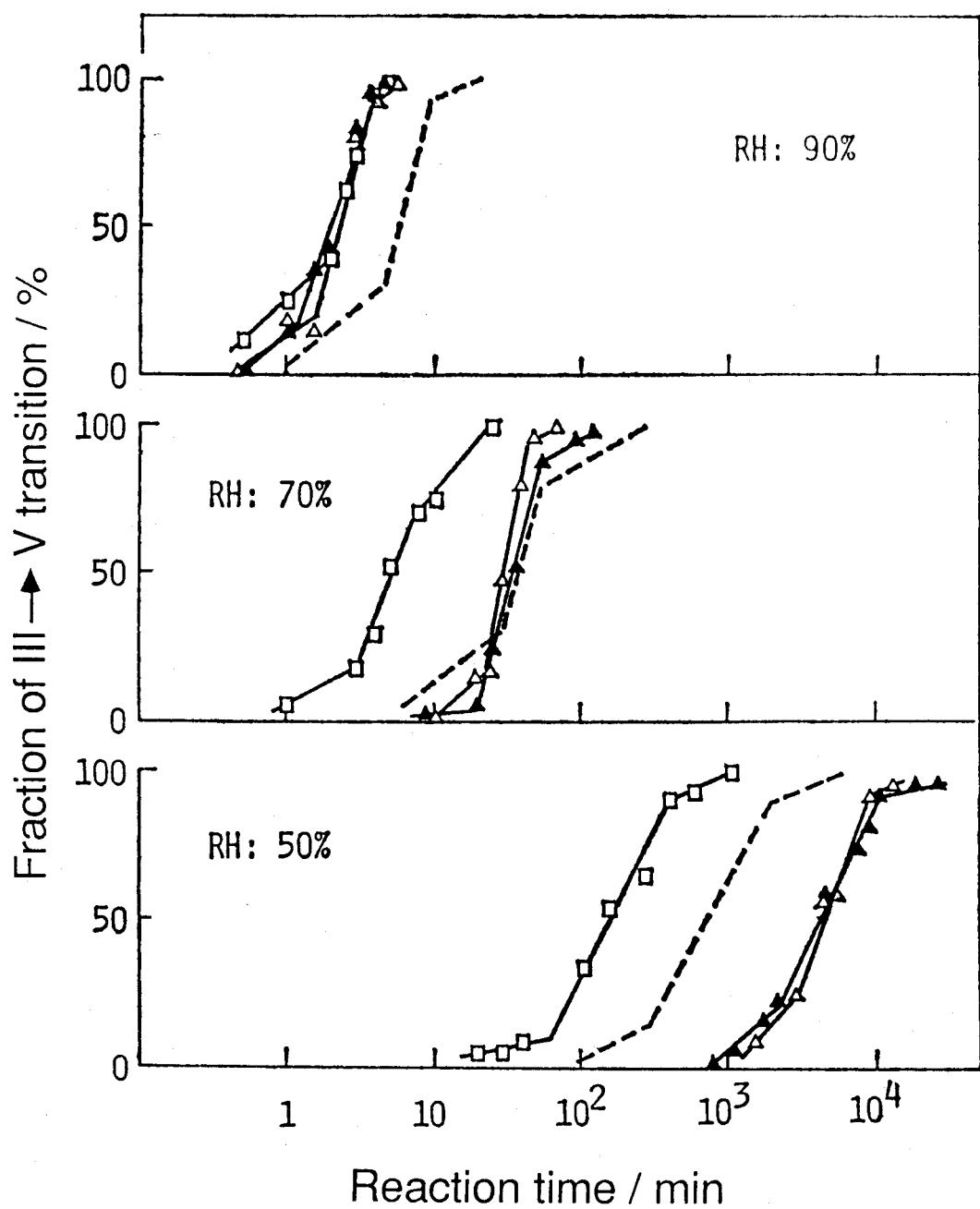


Fig. 32 $\text{III} \rightarrow \text{V}$ transition in the 0.1 mol% Cs or Tl-blended or -mixed Na_2SO_4 sample under various relative humidities at 298K.
 □: Cs-blended, △: Tl-blended, ▲: Tl-mixed, ---: pure Na_2SO_4

した。硫酸タリウムを配合した試料の場合も、硫酸ストロンチウムを配合した試料の場合と同様に、試料調製過程における加熱処理により1価のタリウムイオンが硫酸ナトリウム母結晶の表面層に固溶するであろう。タリウムイオンのイオン半径は(1.57 Å)がSr²⁺の場合(1.16 Å)よりもかなり大きいために硫酸ナトリウム母結晶のSO₄四面体の回転が一層起こりにくくなり、低湿度下では水蒸気吸着による転移促進作用は減殺されたと推察される。

また、硫酸タリウム結晶によるエピタキシー効果について調べるために、硫酸タリウムを混合した試料を用いてⅢ→V型転移反応を検討し、その結果をFig. 32に▲印で示した。配合、混合両試料間において相転移反応には差異が認められなかつた。このことは、硫酸タリウムの水に対する溶解度が硫酸ナトリウムに類似していること、および硫酸タリウムは室温では硫酸ナトリウムと固溶体あるいは化合物を形成しないことから、試料の調製方法は異なっていても両試料における硫酸タリウムの存在状態に大きな差異がなかったことを明示しているといえる。

3.4.4 結 言

硫酸ナトリウム結晶のⅢ→V型転移反応において、水蒸気吸着による転移促進作用は、異種硫酸塩結晶の性状によりつきのような興味深い影響を受けることが見いだされた。

- 1) 硫酸ストロンチウム結晶は、Ⅲ型硫酸ナトリウムと同じ晶系でかつ格子定数が類似しており、硫酸ナトリウム母結晶粒界に偏在しエピタキシー効果により相対湿度に関係なく転移促進作用を減殺した。
- 2) 硫酸セシウム結晶は、V型硫酸ナトリウムと同じ晶系で格子定数が類似し、かつ吸湿性であるため、低湿度下においてとくに転移促進作用を著しく助長した。
- 3) 硫酸タリウム結晶は、硫酸セシウムと同様にV型硫酸ナトリウムと同じ晶系でかつ格子定数が類似しており、高湿度下においてはエピタキシー効果により転移促進作用を助長したにもかかわらず、低湿度下では硫酸ナトリウム母結晶中に固溶した1価のタリウムイオンのイオン半径がナトリウムイオンに比べてかなり大きいため、母結晶のSO₄四面体の回転を阻害し転移促進作用を減殺した。

第4章 ユウロピウムイオンあるいは タリウムイオンで付活した 硫酸カリウム－硫酸ナトリウム系、 硫酸バリウム－硫酸マグネシウム系 および硫酸カリウム－硫酸カルシウム系 二成分硫酸塩結晶の熱蛍光特性

4.1 緒 言

第2章の結果より、アルカリ金属硫酸塩結晶では硫酸カリウム結晶あるいは硫酸ルビジウム結晶が熱蛍光体の母結晶となり得る可能性のあることがわかった。坂口ら⁴⁴⁾は硫酸カリウムと硫酸ナトリウムとの反応生成物である硫酸カリウム・ナトリウム($K_3Na(SO_4)_2$)を母結晶とし、それをタリウムイオンで付活した二成分硫酸塩蛍光体が β 線照射により硫酸カリウムを母結晶とした場合よりも一層強い熱蛍光(TL)を示すと報告している。また、Ryanら⁴⁵⁾およびBlasseら^{46, 47)}は各種イオンで付活した硫酸バリウム・マグネシウム($BaMg(SO_4)_2$)蛍光体がシャープな蛍光スペクトルを示すと報告している。さらに、Soudagarら⁴⁸⁾はセリウムイオンで付活した硫酸バリウム・ストロンチウム固溶体($(Ba: Sr)SO_4 : Ce^{3+}$)およびセリウムイオンで付活した硫酸バリウム・カドミウム固溶体($(Ba: Cd)SO_4 : Ce^{3+}$)の蛍光体がX線照射により極めて強いTLを示すと報告している。これらの結果は二成分硫酸塩結晶が蛍光体の母結晶として興味ある性質を持っていることを示している。

本章では、タリウムイオンで付活した硫酸カリウム－硫酸ナトリウム系($(K_{1-x}Na_x)_2SO_4 : Tl^+$)、ユウロピウムイオンで付活した硫酸バリウム－硫酸マグネシウム系($Ba_{1-y}Mg_y(SO_4)_2 : Eu^{3+}$)およびタリウムイオンで付活した硫酸カリウム－硫酸カルシウム系($K_{2(1-z)}Ca_zSO_4 : Tl^+$)の各種二成分蛍光体の熱蛍光(TL)特性を各母結晶

の結晶成長と関連づけて調べた。

4.2 実験

試料

用いた蛍光体はつぎのような方法で調製した。硫酸カリウム—硫酸ナトリウム系蛍光体は、まず、所定量の硫酸カリウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸タリウムの混合水溶液を蒸発乾固したのち403Kで2時間真空乾燥した（未焼成試料）。つぎに未焼成試料をヘリウム中523～1273Kで1時間加熱することにより調製した。結合水の量を測定するために調製した未焼成および焼成試料はトレーサーとしてトリチウムで標識された水を用いた以外はすべて上述の方法でそれぞれ調製した。硫酸バリウム—硫酸マグネシウム系蛍光体は所定量の硫酸バリウム、硫酸マグネシウムおよび硫酸ユウロピウムの混合物をメタノールを用いてスラリー状にして十分混合したのち403Kで1時間真空乾燥し、空气中、873K～1423Kで0～6時間加熱することにより調製した。硫酸カリウム—硫酸カルシウム系蛍光体は所定量の硫酸カリウム、硫酸カルシウムおよび硫酸タリウムの混合物をメタノールを用いてスラリー状にして十分混合したのち403Kで1時間真空乾燥し、ヘリウム中、酸素中あるいは空气中、873K～1423Kで0～8時間加熱することにより調製した。加熱温度に到達する時間はどの場合も30分間に調節した。また、加熱時間“零”は、所定温度に到達すると同時に冷却することを示す。

ヘリウムおよび酸素はボンベ入りヘリウムおよび酸素をモレキュラーシーブ5Aを入れたガラス管を通すことによりさらに精製した。そのときのガラス管温度はヘリウムの場合は77K、酸素の場合は273Kとした。

装置および方法

ヘリウムあるいは酸素中で蛍光体を調製した静置式装置は石英ガラス製の反応管を除いて、すべて硬質ガラスによって組み立てられている。また、試料容器は硫酸カリウム—硫酸ナトリウム系蛍光体については石英製で、硫酸カリウム—硫酸カルシウム系蛍光体については白金製を用いた。空気中における蛍光体の調製はアルミニウム製ルツボを用いた。

試料の加熱処理温度は、Pt-Pt13%Rhの熱電対で検出し、自動温度調節器により制御した。

各種試料のTL特性および結晶特性の測定は、いずれも第2章と同様の方法により行った。

トリチウムで標識された水を用いて調製した硫酸カリウム-硫酸ナトリウム系蛍光体における結合水の量はPCSシンチレーター(Amersham/Searle社製)を用い液体シンチレーション計数法を適用して測定した。

4.3 結果および考察

硫酸カリウム-硫酸ナトリウム系蛍光体

この蛍光体のグロー曲線は組成に関係なく373Kと433Kにピークを示した。以下の実験では坂口らが報告しているタリウムイオンで付活した硫酸カリウム(グローピーク温度は373Kのみ)の結果⁴⁴⁾と比較するため373Kのグローピークに着目した。

未焼成試料のXRDパターンはグラセライト化合物($K_3Na(SO_4)_2$)⁴⁹⁾の生成すること示した。Fig. 33はグラセライト化合物の生成量とTL強度との関係を示している。TL強度はグラセライト化合物の生成量が増加するに伴って増大し、母結晶の組成が $x = 0.3$ 近辺で極大値を示した。同様な実験を焼成試料について行った(Fig. 34)。加熱によりグラセライト化合物に過剰の硫酸カリウムが固溶したグラセライト構造の固溶体が生成し、その生成する組成領域はかなり広かった。それにもかかわらず、TL強度の母結晶の組成依存性は未焼成試料と同じ傾向を示し、その極大値はほぼグラセライト化合物の組成であった。そこで、以下の実験ではグラセライト化合物を母結晶とした。

TL強度の硫酸タリウム配合量依存性を調べた結果、TL強度は2.5mol%の硫酸タリウムを配合したときに極大値を示し、その値は、坂口らが報告しているタリウムイオンで付活した硫酸カリウム場合⁴⁴⁾の2.5であった。このタリウムイオンの溶解量の増大はイオン半径の大きいタリウムイオン(1.57Å)がカリウムイオン(1.33Å)よりも小さいナトリウムイオン(0.97Å)により体積補償されたことに原因している。

上述の方法で調製された未焼成試料は、結晶化過程において副粒界、クラックなどの活性点に結合水を吸収している^{50, 51)}と推察される。この結合水が加熱過程に

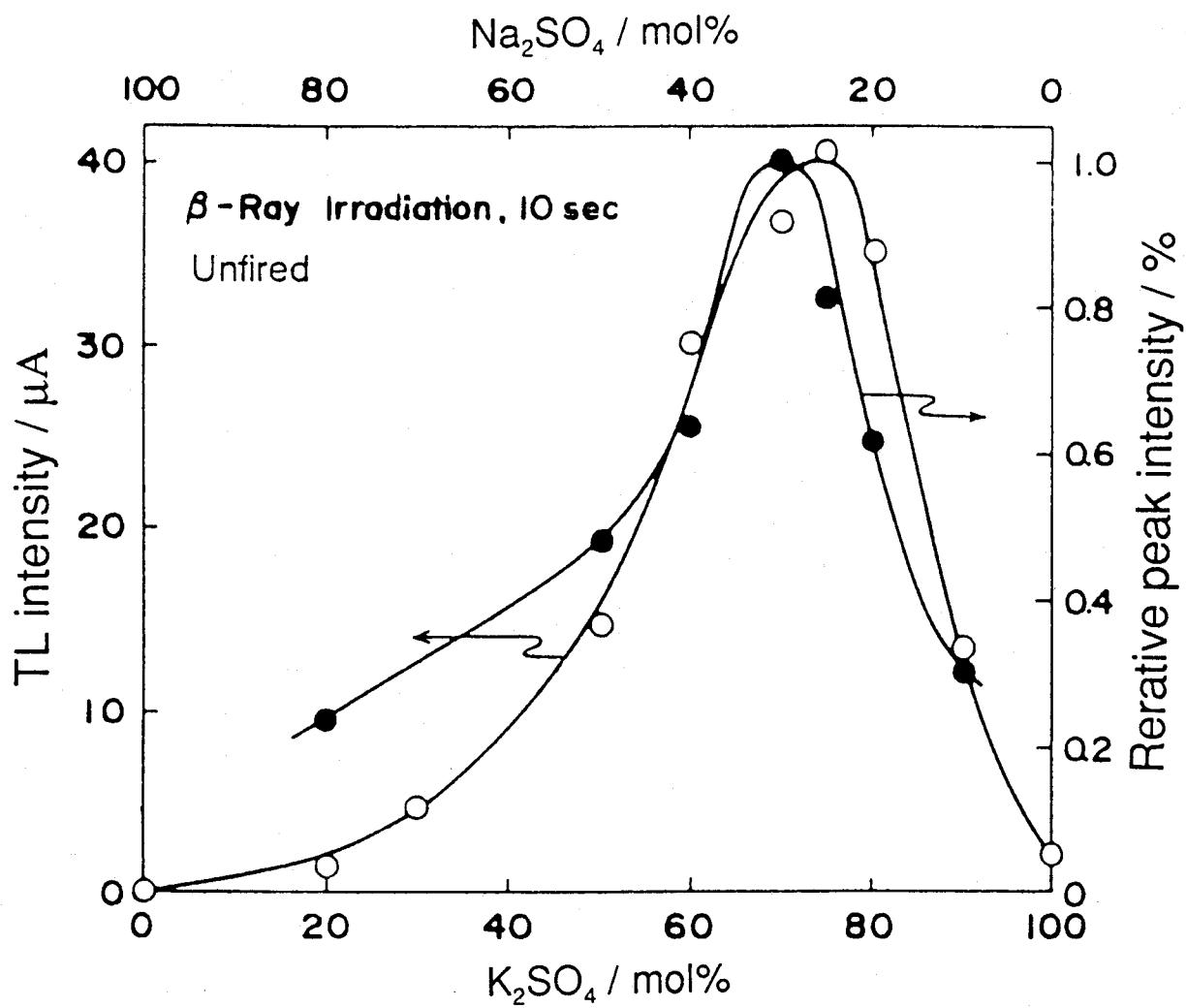


Fig. 33 Relation between the TL intensity and the (110) diffraction peak intensity of $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ crystals in unfired $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ (2.5 mol%) phosphors.

において結晶特性にどのような影響を与えるのか調べることは興味あることである。そこで、未焼成試料の結合水の量をトリチウムで標識された水を用いて測定した。ここで、403Kで2時間真空乾燥しても残存している水を結合水と定義した。測定結果はTable 3に示したが、未焼成試料中には明かに結合水が存在し、結合水の吸収量は硫酸カリウムを母結晶とした蛍光体の場合に比べグラセライトを母結晶とした蛍光体の方が著しく少なかった。これは硫酸カリウム母結晶中にイオン半径の大きなタリウムイオンが溶解することにより生じた結晶格子の歪がイオン半径の小さいナトリウムイオンの存在により緩和され、そのためグラセライトを母結晶とした蛍

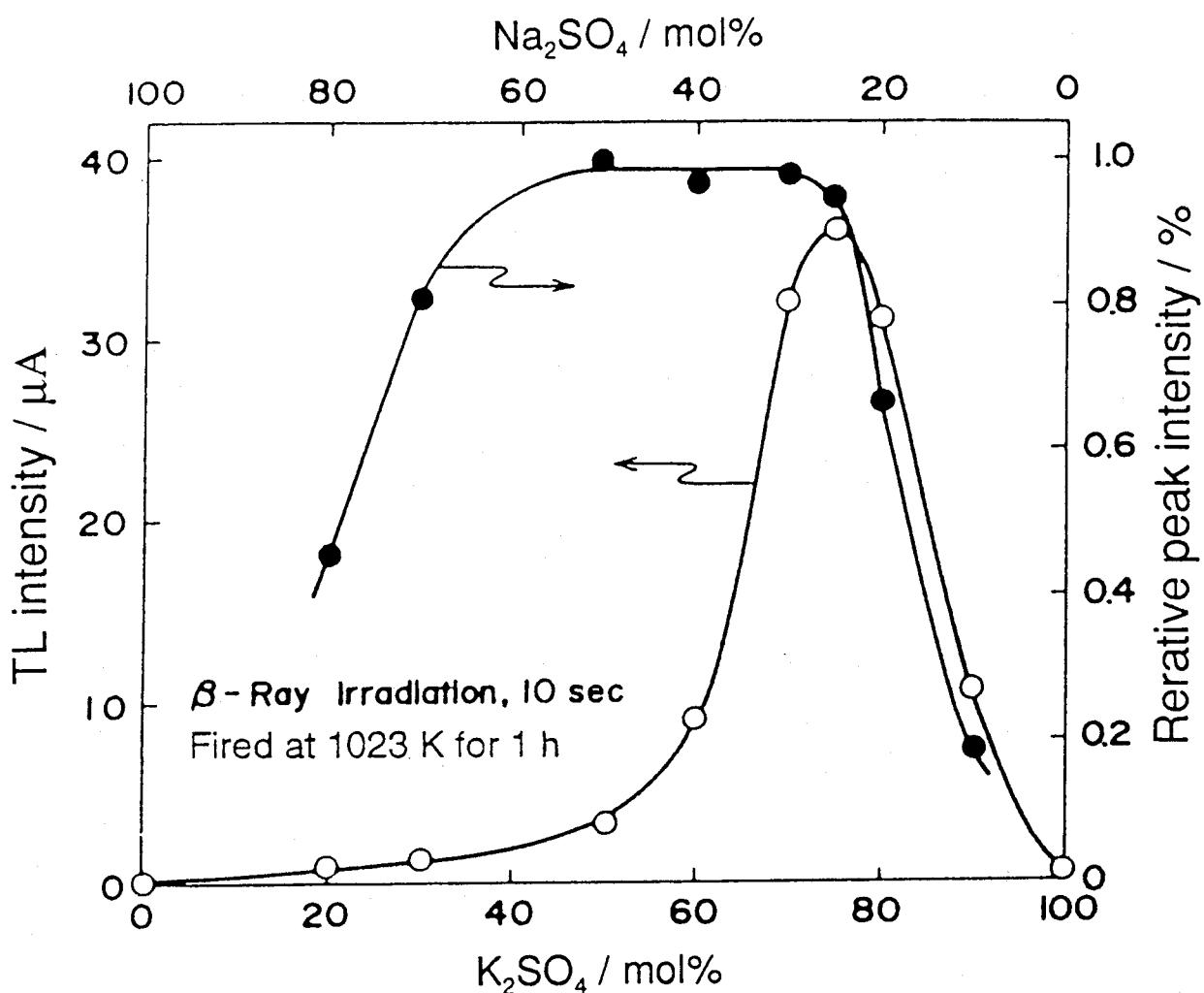


Fig. 34 Relation between the TL intensity and the (110) diffraction peak intensity of $K_3Na(SO_4)_2$ crystals in $(K_{1-x}Na_x)_2SO_4:Tl$ (2.5 mol%) phosphors fired at 1023K for 1h in He.

Table 3 Amount of bound water in unfired phosphors

Phosphor	Amount of bound water mole/mole-phosphor
$K_2SO_4:Tl$ (1.0 mol%)	3.94×10^{-3}
$K_3Na(SO_4)_2:Tl$ (2.5 mol%)	1.46×10^{-3}

光体では結合水の吸蔵に対する活性点が少なかったのであろう。

加熱過程における結合水の挙動を未焼成の硫酸カリウムを母結晶とした蛍光体とグラセライトを母結晶とした蛍光体について調べた(Figs. 35, 36)。ここで、298Kにおける値は未焼成試料の値を示している。硫酸カリウムを母結晶とした蛍光体の結合水(Fig. 35)は673K近辺から急激に減少し、1023Kで加熱すると検出されなくなった。また、TL強度は結晶水の減少に伴って低下した。他方、グラセライトを母結晶とした蛍光体の結合水(Fig. 36)は673Kでまったく検出されなくなり、TL強度は結合水が除去されたのち一旦急上昇し(820K近辺)、1023K以上で再び低下した。これらの事実はグラセライト結晶中の結合水が比較的容易に脱離することを示唆している。硫酸カリウム結晶の SO_4 四面体の回転は650K近辺から始まることがすでに報

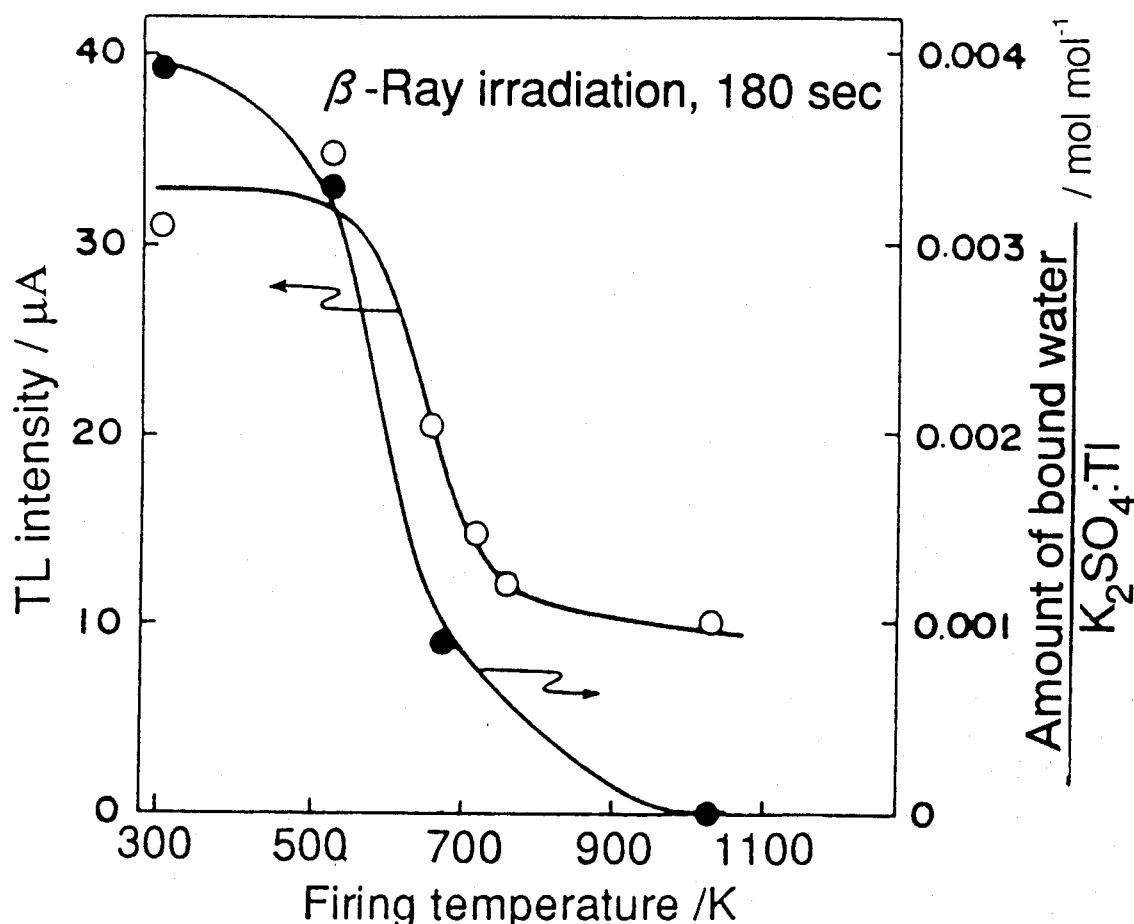


Fig. 35 Relation between the TL intensity and the amount of bound water in $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Tl}$ (1.0 mol%) phosphor fired at various temperatures for 1h in He.

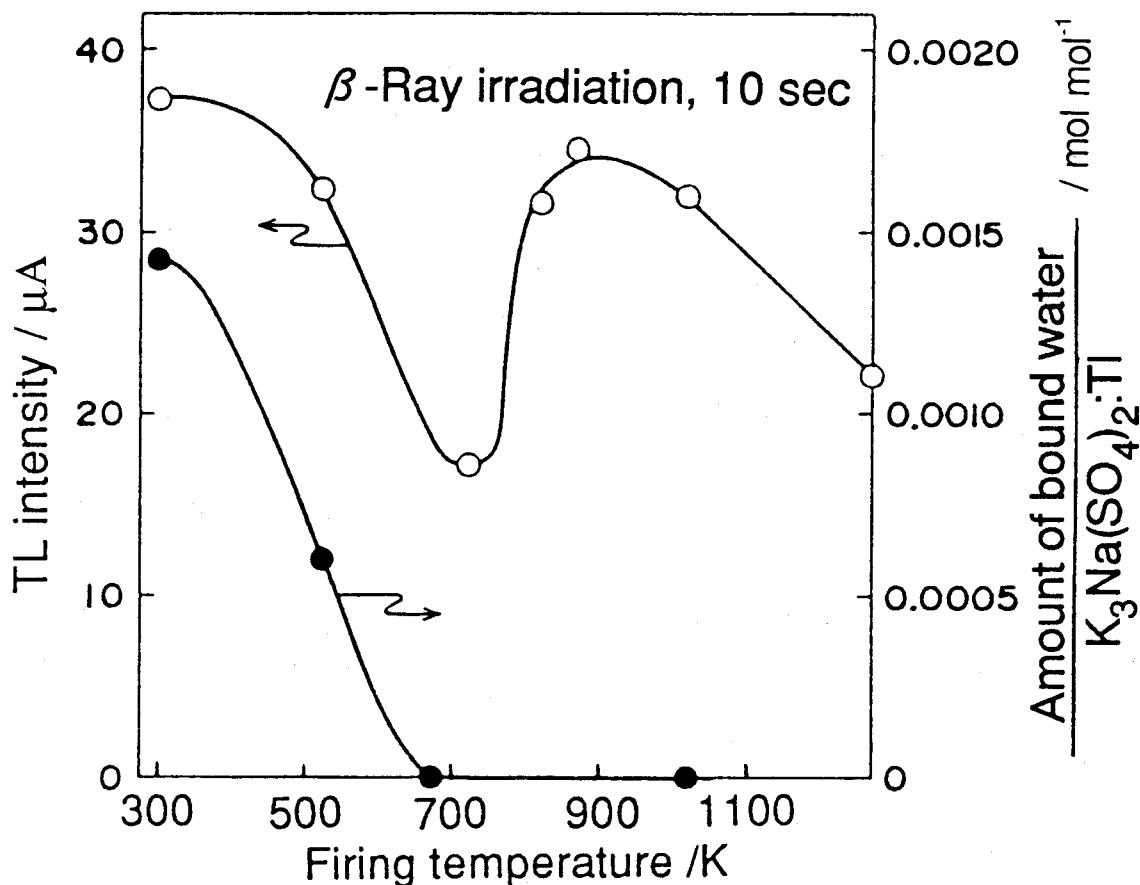


Fig. 36 Relation between the TL intensity and the amount of bound water in $K_3Na(SO_4)_3:Tl$ (2.5 mol%) phosphor fired at various temperatures for 1 h in He.

告されている⁵²⁾。そこで、結合水は SO_4 四面体の回転が活発になったさいに容易に脱離したといえる。焼成試料の走査型電子顕微鏡写真は結合水および硫酸タリウムの熱分解（分解温度：905 K）生成ガスが流出し結晶構造を破壊する過程で発生した細孔およびクラックが多く存在することを示した。したがって、TL中心はその破壊過程で消失したと推察される。グラセライトを母結晶とした蛍光体 (Fig. 36) では 670 K 近辺で低下した TL 強度が温度の上昇に連れて高くなったのは結合水の脱離したのち母結晶が結晶化したことに原因している。また、1023 K 以上における TL 強度の低下は硫酸タリウムの熱分解により起こった。他方、硫酸カリウムを母結晶とした蛍光体 (Fig. 35) では、実験条件下では結合水の残存により TL 強度の上昇は起こらなかった。

硫酸バリウム-硫酸マグネシウム系蛍光体

この蛍光体のグロー曲線には373K、423Kおよび503Kの3つのグローピークが観察された。TL特性はメインピークである503Kのピークに着目して調べた。硫酸バリウム-硫酸マグネシウム系蛍光体のXRDパターンはRyanら⁴⁵⁾が見いだしている硫酸バリウム・マグネシウム($\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$)化合物の生成が観察された。硫酸バリウム・マグネシウム化合物の生成量とTL強度の関係をFig. 37に示す。TL強度は硫酸バリウム・マグネシウム化合物のXRDピーク強度に対応して高くなり、母結晶の組成が $y=0.5$ のときに極大値を示した。また、TL強度の硫酸ユウロピウム配合量依存性を調べた

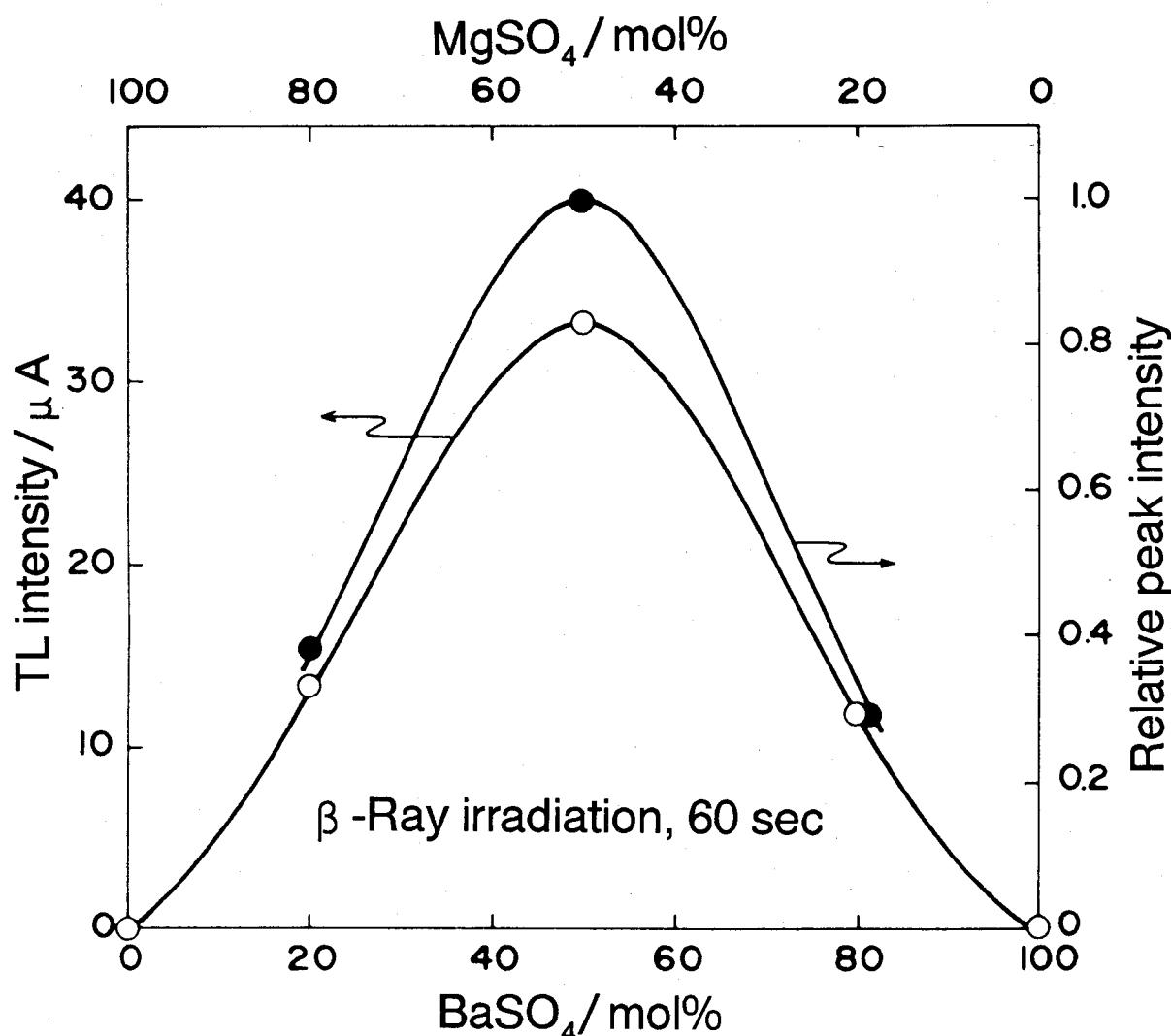


Fig. 37 Relation between the TL intensity and the diffraction peak intensity at $2\theta = 2.36^\circ$ of $\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$ crystals in $\text{Ba}_{1-y}\text{Mg}_y\text{SO}_4:\text{Eu}$ (10^{-2} mol%) phosphors fired at 1273K for 1h in air.

結果、TL強度は 10^{-2} mol%の硫酸ユウロピウムを配合したときに極大値を示した。

Fig. 38から、硫酸バリウム・マグネシウム母結晶の結晶化度は1273Kで1時間加熱したときに極大値を示した。しかしながら、1273Kで加熱時間を長くすると母結晶は急激に分解した。

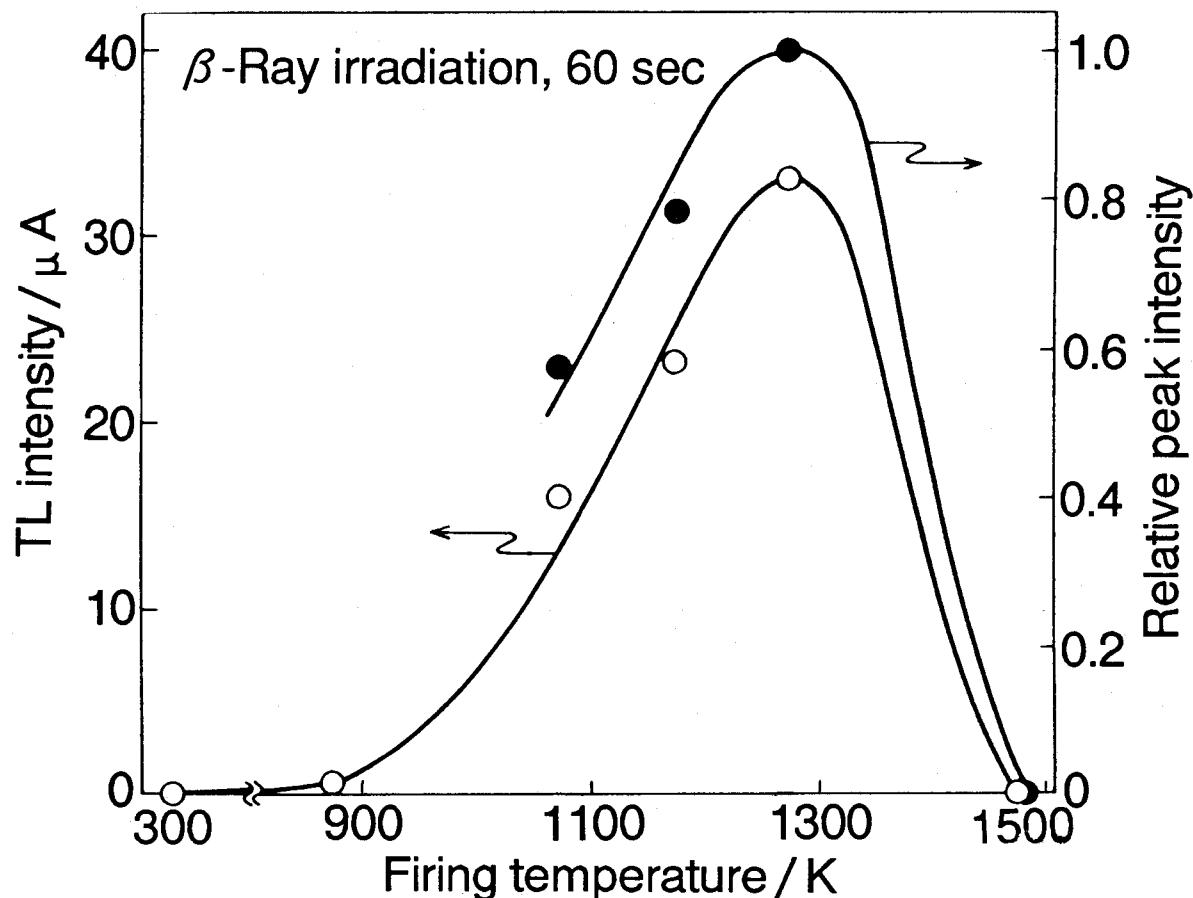


Fig. 38 Effect of firing temperature on the TL intensity and the diffraction peak intensity at $2\theta = 2.36^\circ$ of $\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2$ crystals in $\text{BaMg}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}$ (10^{-2} mol%) phosphors fired at 1273K for 1h in air.

硫酸カリウム－硫酸カルシウム系蛍光体

この蛍光体のグロー曲線には360Kのメインピークと403Kのショルダーピークが観察された。TL特性は360Kのメインピークに着目した。

硫酸カリウム－硫酸カルシウム系蛍光体のXRDパターンはカルシウムラングバイナイト化合物($\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$)⁵³の生成が観察された。カルシウムラングバイナイト

の生成量とTL強度との関係をFig. 39に示す。TL強度はカルシウムラングバイナイトのXRDピーク強度に対応して高くなり、母結晶の組成が $z = 0.7$ 近辺で極大値を示した。また、TL強度の硫酸タリウム配合量依存性を調べた結果、TL強度は1.0 mol%の硫酸タリウムを配合したときに極大値を示した。Fig. 40から、カルシウムラングバイナイト母結晶の結晶化度は加熱温度の上昇にともなって高くなり、1173K以上では変化しなかった。しかしながら、TL強度は急激に低下した。また、カルシウムラングバイナイト母結晶は1173Kで長時間加熱すると徐々に分解した。

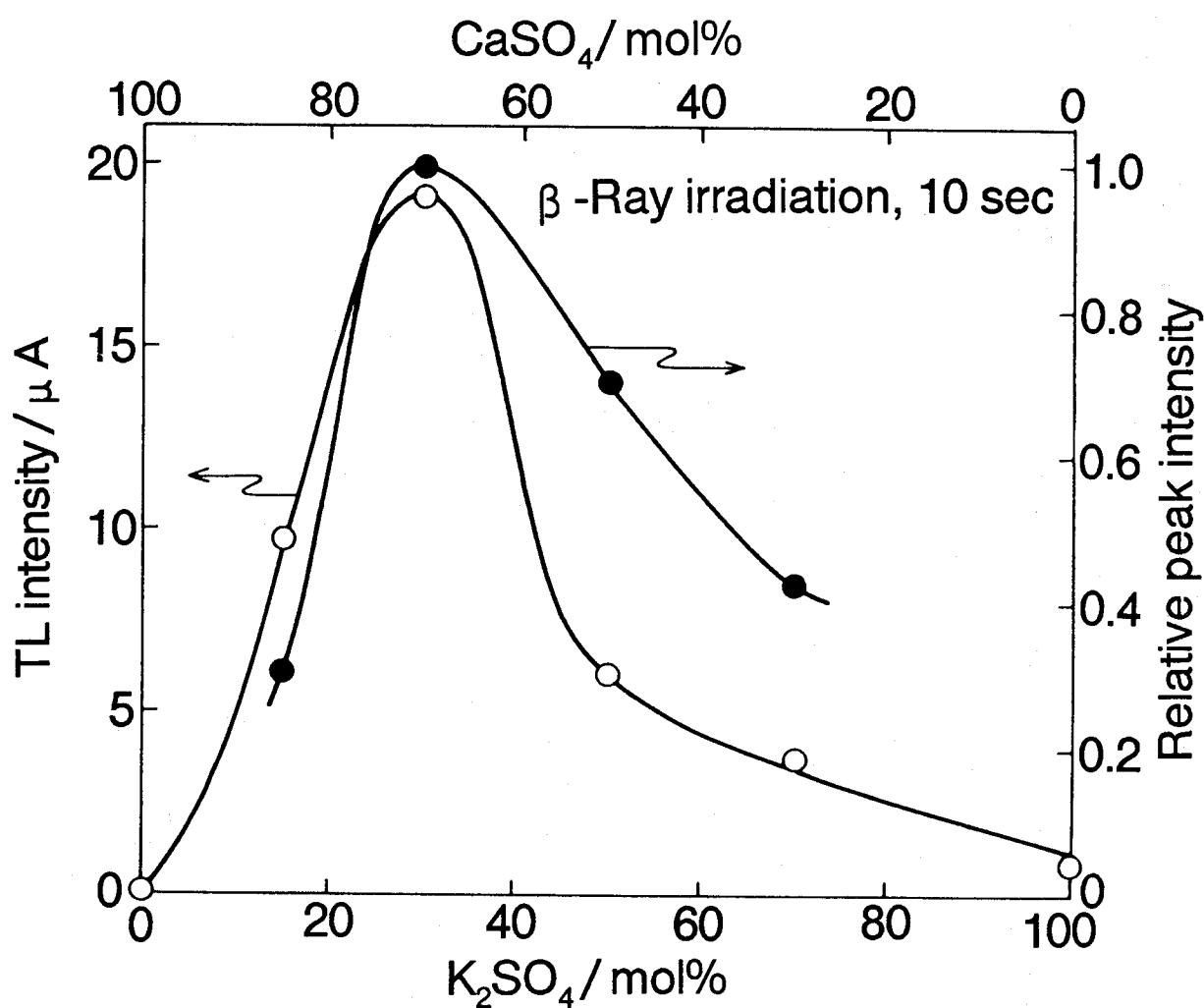


Fig. 39 Effects of matrix composition on the TL intensity and the (132) diffraction peak intensity of $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ crystals in $\text{K}_{2(1-z)}\text{Ca}_z\text{SO}_4:\text{Tl}$ (1.0 mol%) phosphors fired at 1173K for 1h in air.

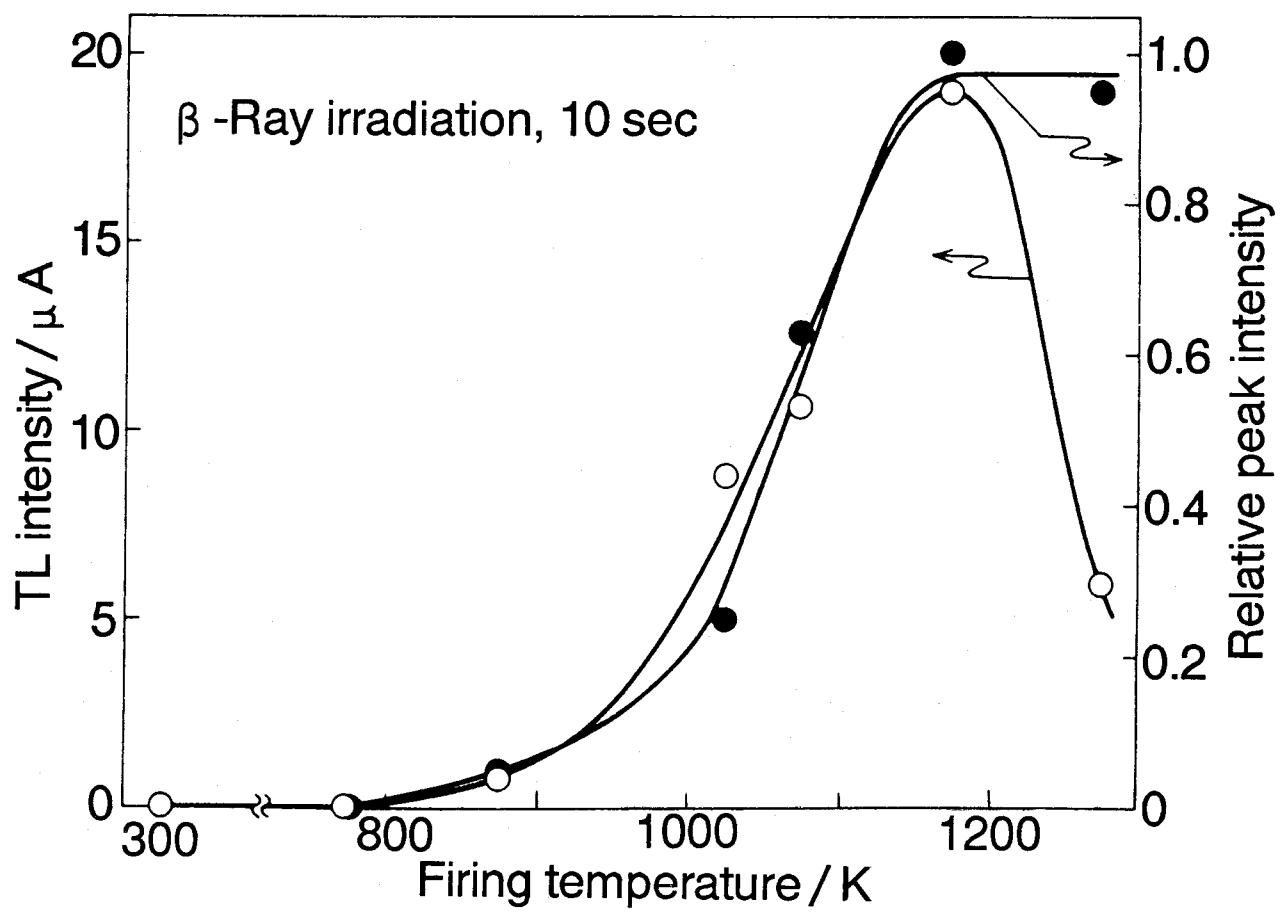


Fig. 40 Effects of firing temperature on the TL intensity and the (132) diffraction peak intensity of $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ crystals in $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3:\text{Tl}$ (1.0 mol%) phosphors fired for 1 h in air.

硫酸カリウム：硫酸カルシウム：硫酸タリウムのモル比が3:7:1の混合物についてカルシウムラングバイナイトを母結晶とする蛍光体の生成反応の詳細を高温XRD装置を用いて調べた。 2θ が $29.0^\circ \sim 33.0^\circ$ の範囲で調べた結果をFig. 41に示す。昇温過程では、出発試料の硫酸カリウムおよび硫酸カルシウムのXRDピーク強度は670K近辺で消失し、代わりにカルシウムラングバイナイトのXRDピークが現われた。そのXRDピーク強度は1170K近辺で極大値に達し、1170Kを超えると消失した。このことはカルシウムラングバイナイトが融解したことを暗示している。

これらの事実はFig. 40の結果に関連づけてつぎのように説明できる。カルシウムラングバイナイト母結晶中へのタリウムイオンの拡散速度は1170K近辺における結晶構造の激しい変化の中で増大し得る。そこで、1173Kで加熱した蛍光体はきわ

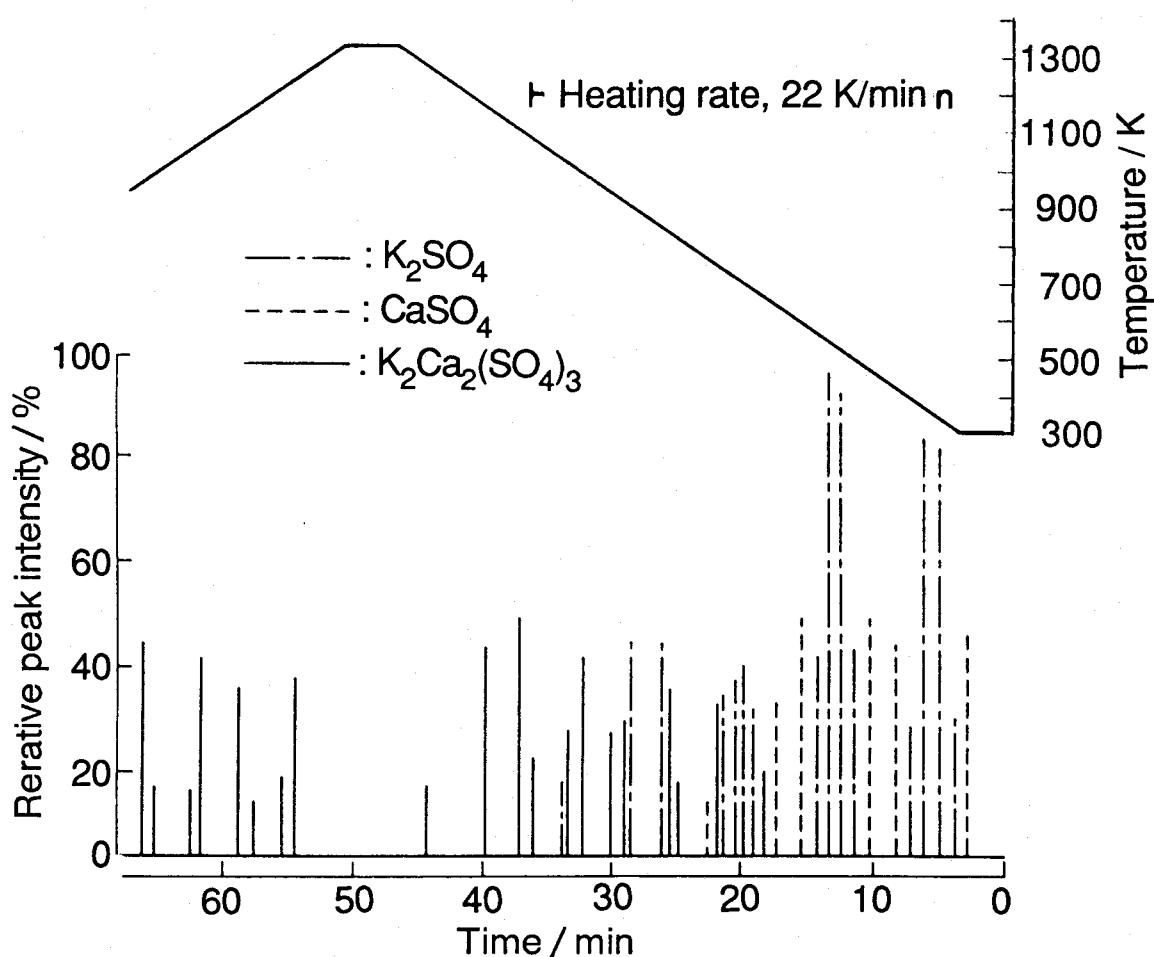


Fig. 41 High temperature X-ray diffraction trace of $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3:\text{Tl}$ (1.0 mol%) phosphor.

めて強いTLを示した。他方、冷却過程では、溶融塩から再結晶した母結晶中に存在したタリウムイオンは結晶粒界に偏析するだろう。そのため、TL中心の生成に有効なタリウムイオンの量は減少するに違いない。したがって、1273Kで加熱した蛍光体のTL強度が著しく低下した。

カルシウムラングバイナイトを母結晶とする蛍光体のTL強度に対する加熱雰囲気の影響を調べた結果をFig. 42に示す。酸素中で加熱した蛍光体のTL強度はヘリウム中で加熱した場合に比べて著しく高かった。この事実は酸素の存在により母結晶中のタリウムイオンが安定化されるのかも知れない。

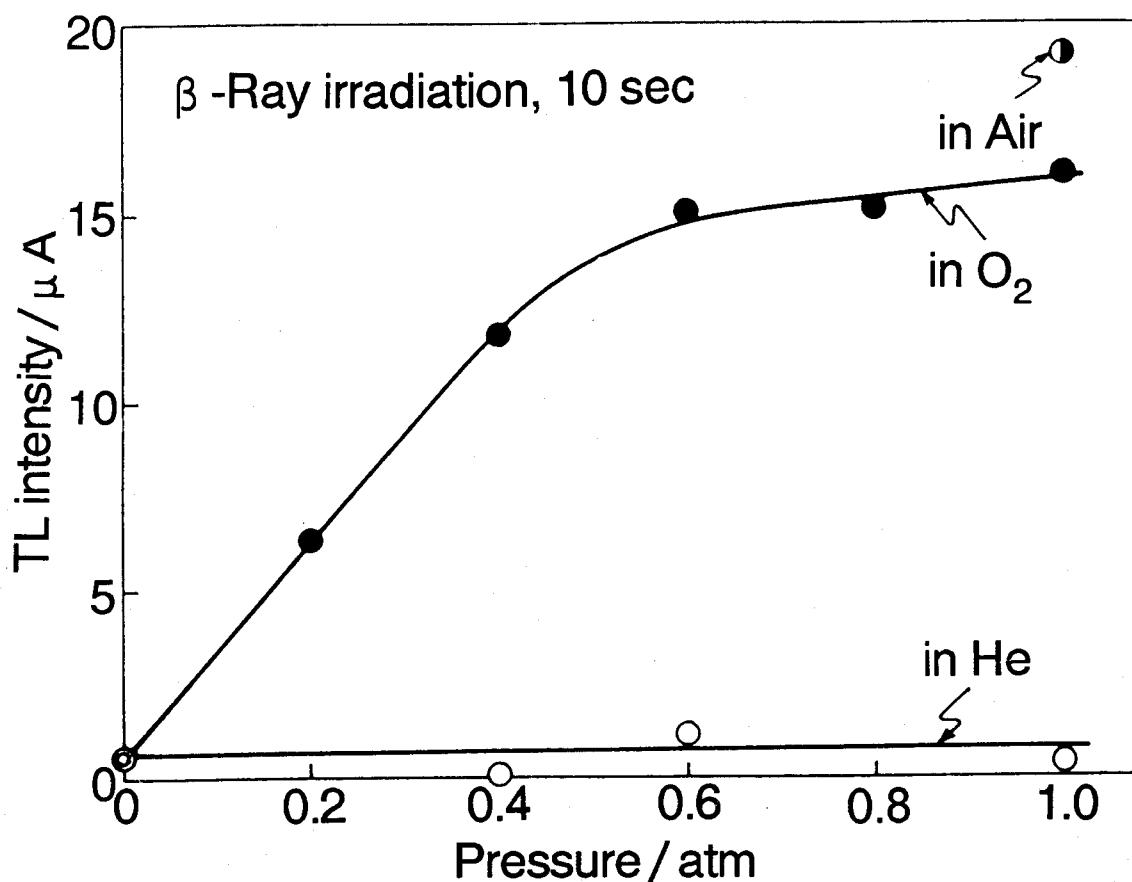


Fig. 42 Gas pressure dependence of firing atmosphere on the TL intensity of $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3:\text{Tl}$ (1.0 mol%) phosphor fired at 1173K for 1h.

4.4 結 言

二成分硫酸塩結晶を母結晶に用いて調製した蛍光体は二成分硫酸塩を構成する单成分の硫酸塩結晶を母結晶とした蛍光体よりも著しく高いTLを示した。また、カルシウムラングバイナイトを母結晶とする蛍光体のTL強度は溶融塩から再結晶させると著しく低下した。グラセライトを母結晶とする蛍光体のTL中心は結合水の脱離のさいに破壊された。

第5章 金属硫酸塩結晶およびそれを 希土類イオンで付活した試料の ESR特性並びにESR線量計用素子 への応用

5.1節 希土類イオンで付活した硫酸

カリウム結晶のESR特性

5.1.1 緒言

熱蛍光体に放射線を照射したさい生成する捕獲電子（あるいは正孔）は加熱すると解放され発光中心と再結合し、熱蛍光(TL)を発する。したがって、放射線照射による集積線量を反映している捕獲電子（あるいは正孔）は1回のTL測定で完全に解放されてしまう。照射された結晶で生成する不対電子に由来するESRシグナル強度は照射線量に比例することがわかってきた^{54～57)}。ESR線量法はTL線量法と本質的に異なり、放射線の量の読み取り過程において加熱する必要がないために、ESRシグナル強度は測定を繰り返しても新たに放射線を照射しない限り変化しない。すなわち、放射線の量の読み取り後においても照射に伴う記憶は結晶中に正確に保持されている。この原理に基づいてLangelら⁵⁴⁾は樹脂を用いて放射線照射による集積線量の測定を試みており、また、Ikeyaら⁵⁷⁾は天然の鍾乳石を用いて年代測定を行っている。しかしながら、照射された蛍光体におけるESR現象とTL現象と関連性については、照射線量に対する感度と物理化学的性質（化学組成、結晶学的性質など）との相関性に関してわずかに研究されているに過ぎない。

第2章および第4章において希土類イオンで付活したアルカリ金属硫酸塩結晶のTL現象を調べてきており、また、硫酸カリウム結晶のESR現象については他の研究者による報告がある^{58～60)}。本研究ではヘリウム中あるいは酸素中で加熱することにより希土類イオンで付活した硫酸カリウム蛍光体を調製し、それらのESRおよ

びTL現象を調べるだけでなく蛍光体の結晶学的性質がX線照射に対する感度におよぼす影響についても調べた。

5.1.2 実験

試料

各種組成の蛍光体はつきのような方法で調製した。硫酸カリウムおよび希土類硫酸塩($\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Lu}$)の混合物をメタノールを用いてスラリー状にして十分混合したのち383Kで1時間真空乾燥し、ヘリウム中あるいは酸素中、1023Kで1時間加熱することにより調製した。

ヘリウムおよび酸素はボンベ入りヘリウムおよび酸素をモレキュラーシーブ5Aを入れたガラス管を通すことによりさらに精製した。そのときのガラス管温度はヘリウムの場合は77K、酸素の場合は273Kとした。

装置および方法

ESRおよびTLの測定はX線を照射した蛍光体について行った。ESR測定は、XバンドのESRスペクトロメータ（日本電子（株）製、JES-FEX1XG）を用い、マイクロ波を100kHzで磁場変調し、試料温度298Kで行った。g値の校正は2価のマンガンイオンの $g=2.034$ および1.981のシグナルにより行った。

TL測定は第2章で記述したTL測定装置を用いて空気中、 10 K s^{-1} の昇温速度で行った。宇宙線その他の外部照射の影響を避けるためTL測定に先立ち蛍光体はいずれもあらかじめ573Kまで加熱したのちX線照射した（銅ターゲット、30kV、10mA; 17Gy）。

蛍光体の結晶構造は粉末X線回折(XRD)装置により測定した。

5.1.3 結果および考察

TLグローピーク温度はいずれの試料も370K近辺であり、TL強度はグローピークハイドで示した。Fig. 43に示したように、ヘリウム中あるいは酸素中で加熱し、ユウロピウムイオンで付活した蛍光体のTL強度はともに硫酸ユウロピウムを 10^{-3} mol\%

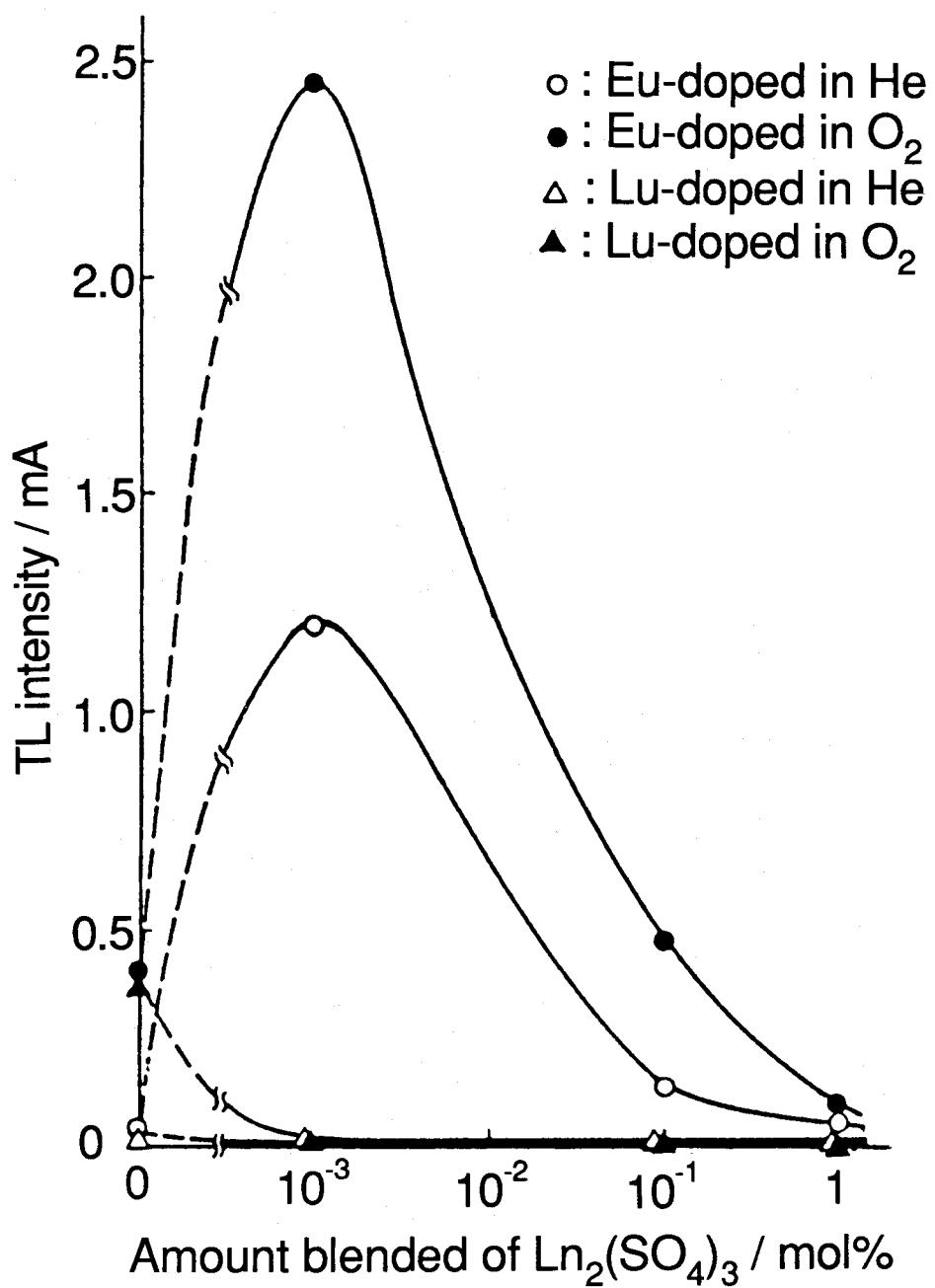


Fig. 43 Dependence of the blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the TL intensity in the $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Ln}$ phosphors fired in He or O_2 .

配合したときに極大値を示し、それ以上硫酸ユウロピウムを配合すると濃度消光を起こした。また、TL強度は酸素中で加熱した蛍光体の方がヘリウム中で加熱した蛍光体よりも約2倍高かった。しかしながら、ルテチウムイオンで付活した蛍光体のTLは加熱雰囲気の種類に関係なくどの硫酸ルテチウム配合量の場合もほとんど観察されなかった。本研究に用いた蛍光体のTLは希土類イオンで付活したフッ化カルシウムに対してMerzら⁶¹⁾によって指摘されたようにX線照射により希土類イオンの価数変化が誘発されたことに起因していると考えられる。ユウロピウムイオンの価数変化は希土類イオンの中で最も起こり易く、他方ルテチウムイオンは逆にほとんど起こらない。したがって、付活剤の価数変化に伴うTL現象はユウロピウムイオンで付活した方がルテチウムイオンで付活した場合よりも一層容易に起こったといえる。また、酸素中で加熱した蛍光体の方がヘリウム中で加熱した蛍光体よりもTL強度が高かったことは、蛍光体中に拡散した酸素によりユウロピウムイオンが硫酸カリウム母結晶の格子で安定化することを暗示している。

Fig. 43に示した蛍光体についてESRシグナルを観察した。酸素中で加熱した蛍光体とヘリウム中で加熱した蛍光体においてESRシグナルのパターンに顕著な違いが観察された(Fig. 44)。多分 SO_3^- ラジカルに帰属される $g=2.003$ のシグナルは等方的⁵⁸⁾であり、その他のシグナルは希土類イオンの付活により変形した母結晶に由来するものと考えられるが、いまのところ十分な帰属はできていない。ESRシグナルのパターンは希土類硫酸塩の配合量には影響されなかった。 SO_3^- ラジカルのESRシグナルはヘリウム中で加熱した蛍光体では希土類硫酸塩の配合量が 10^{-3} mol%以下で観察されたが、酸素中で加熱した蛍光体では希土類硫酸塩の配合量に関係なくついにESRシグナル強度は低かった(Fig. 45)。

Fig. 43およびFig. 45の結果を照合することから、X線照射した蛍光体についてつぎのような興味ある特徴が見いだされた。TL強度は価数変化の起こり易い希土類イオンで付活すると一層高くなるが、付活量が多すぎると濃度消光を引き起こした。他方、ESRシグナル強度はTLの場合とは対照的に付活剤として用いた希土類硫酸塩の種類にはまったく影響されなかった。この事実はESR現象が加熱雰囲気によって影響された結晶特性と密接な関係にあることを示唆している。

照射線量に対するESRの感度と母結晶の結晶特性との相関性を調べるために母結晶のXRD測定を行った。ヘリウム中で加熱した場合、顕著な異方的な結晶成長を示

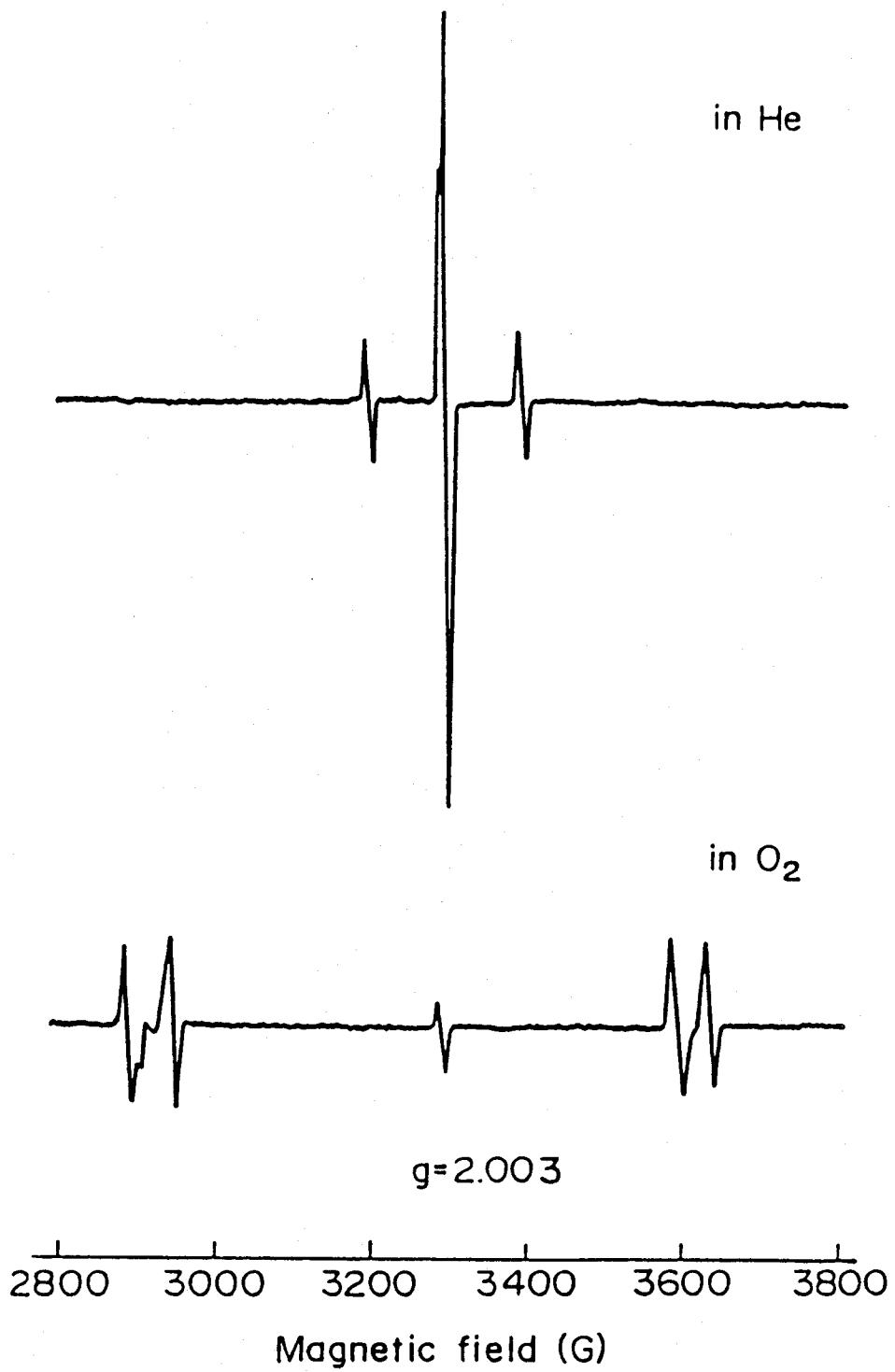


Fig. 44 Effect of firing atmosphere on the ESR signal
in K₂SO₄:Ln phosphors.

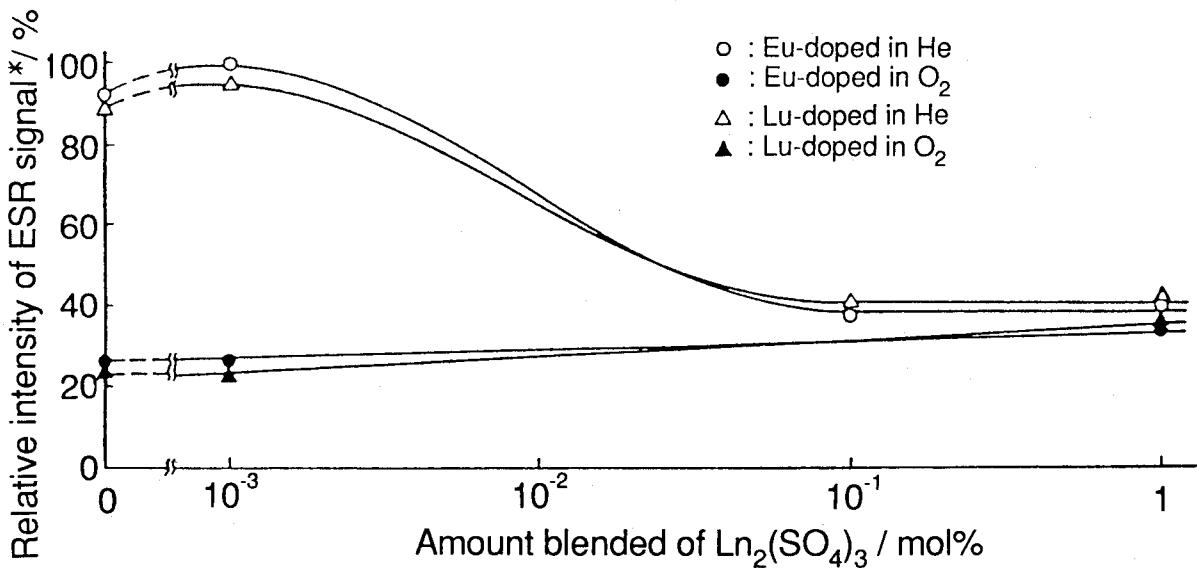


Fig. 45 Dependence of the blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the ESR signal intensity in the $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Ln}$ phosphors fired in He or O_2 .

*Relative intensity is based on the intensity for the $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ (10^{-3} mol%) phosphor fired in He.

すXRDパターンが得られた。Fig. 46に示したように、硫酸カリウム結晶の(013)面の配向はヘリウム中で加熱した蛍光体で少量の希土類硫酸塩で付活した場合に顕著であったが、酸素中で加熱した蛍光体では希土類硫酸塩の配合量に関係なく観察されなかった。硫酸ナトリウム結晶について観察されている⁴²⁾ように、蛍光体の調製過程で硫酸カリウム母結晶に収着した酸素が拡散（とくに850K近辺における相転移）し、母結晶の SO_4 四面体の回転が困難になるために、硫酸カリウム母結晶の結晶成長が酸素雰囲気を用いると抑制されると推察される。したがって、結晶成長はヘリウム中の方がスムーズに進行すると推察される。この異方成長はヘリウム雰囲気中でも適度な付活剤濃度に対して起こるのであって、付活剤の濃度が増すと母結晶中に拡散した付活剤のために母結晶の SO_4 四面体の回転が困難になると酸素雰囲気中で加熱した蛍光体の場合と同じように消失する。Boas⁶²⁾はTL現象を示すマグネシウムで付活した酸化カルシウムについてESR現象を調べ、そのESR現象はマグネシウムイオンよりもむしろ母結晶の異方成長によって影響されたと報告している。本研究におけるESR現象はX線照射により硫酸カリウム母結晶中で生成した SO_3^- のような常磁性ラジカルに由来する。そのラジカルは異方成長により形成された不安定

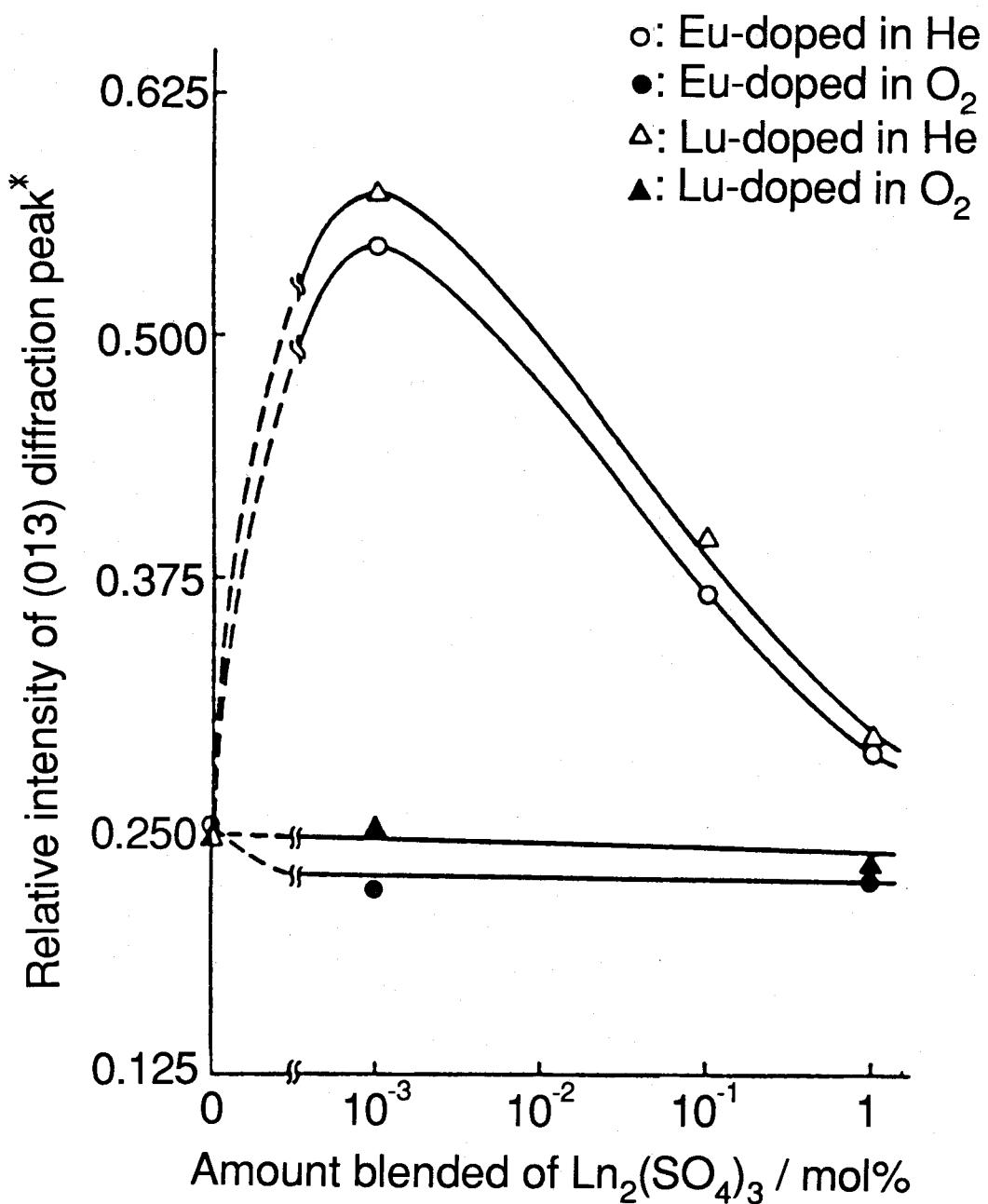


Fig. 46 Effects of the blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ and firing atmosphere on the orientation of (013) face in K_2SO_4 host crystal.

*Relative intensity of (013) diffraction peak shows an intensity ratio of the (013) face to the (130) face which is the most intensive peak in the K_2SO_4 host crystal (JCPDS file 5-0613).

(This ratio is 0.25 in JCPDS file 5-0613.)

な陽イオン-陰イオン結合をもった蛍光体にX線を照射すると容易に生成すると推察される。ところが、TL現象は捕獲電子と発光中心との再結合に由来するものであるから、付活剤による影響を受けるばかりでなく上述のような母結晶の異方成長にも依存するであろう。

ESRシグナル強度およびTL強度の両方が比較的高い値を示した蛍光体（硫酸ユウロピウムを 10^{-3} mol%配合）について、ESRシグナル強度およびTL強度のフェーディングを比較した。得られた結果をFig. 47に示す。TL強度は初期段階で急激に低下し、2時間後には20%まで低下した。他方、毎回新しい蛍光体を用いた場合のESRシグナル強度は照射後長時間経過してもほとんど変化しなかった。また、そのようは挙動は照射後同一蛍光体についてESR測定を断続的に繰り返した場合においても保持された（Fig. 47の▲）。この事実はこの蛍光体が照射線量を正確に記憶していることを示している。すなわち、X線照射により生成した不対電子はESR測定後であっても消滅しないことを示している。

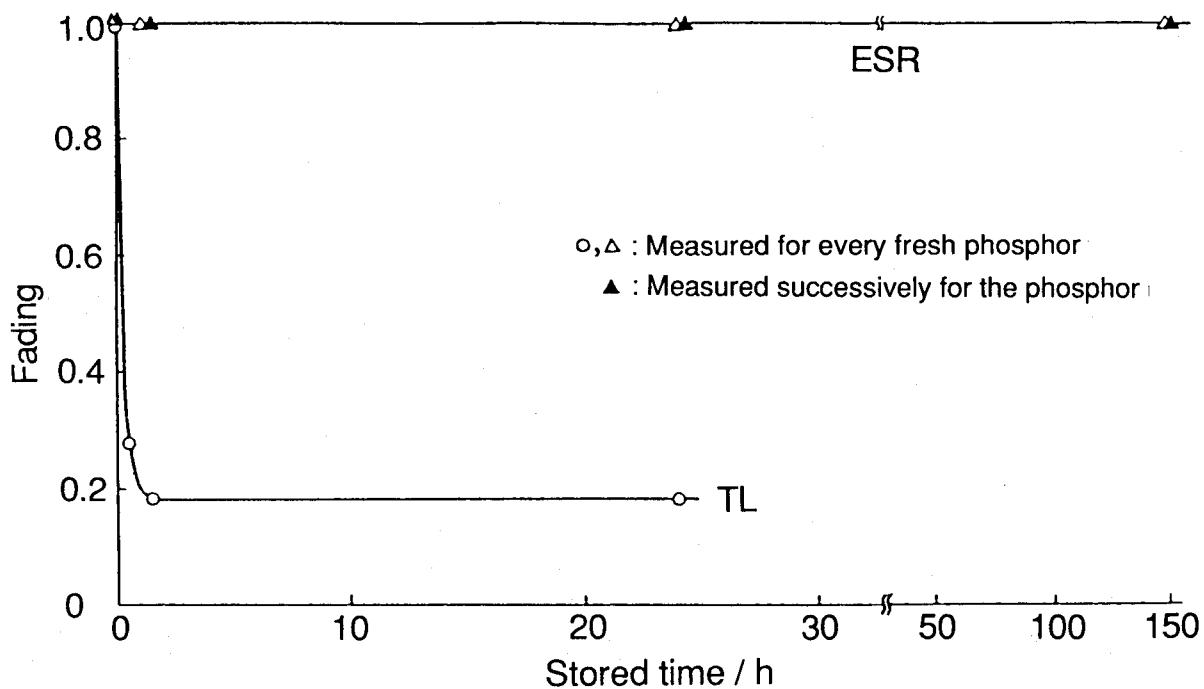


Fig. 47 Fading phenomena of the ESR signal and TL intensities in the $K_2SO_4:Eu (10^{-3} \text{ mol}\%)$ phosphor stroed in a leaden box at 298K after X-ray irradiation.

ESR測定による照射線量の評価方法の特徴はTL測定の場合と根本的に異なっている。一定量のX線を繰り返し照射した希土類イオン付活蛍光体についてESRシグナル強度と集積線量との関係を調べた。Fig. 48に明示されているように、ESRシグナ

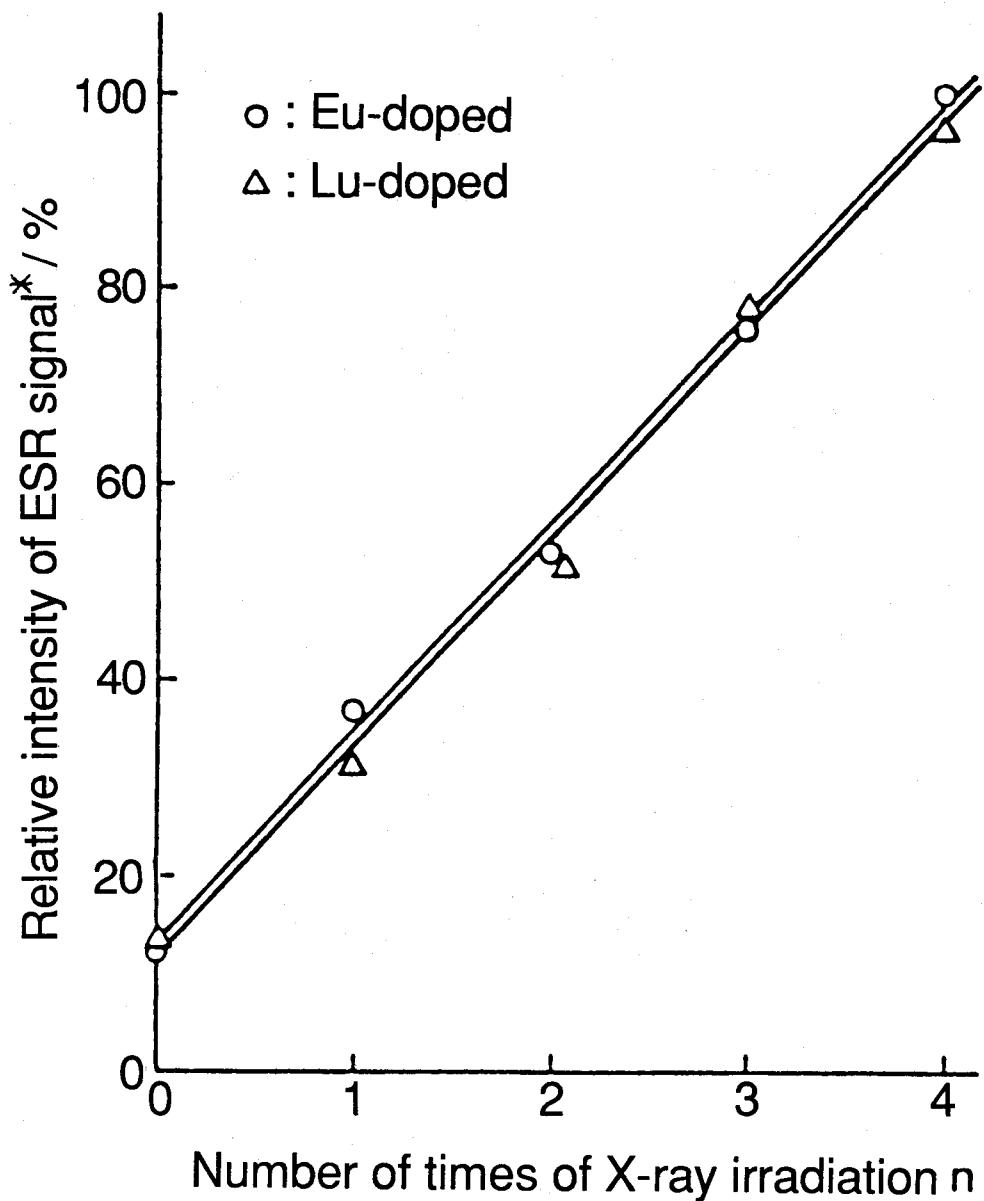


Fig. 48 ESR measurement on the $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Ln}$ (10^{-3} mol%) phosphors irradiated by X-ray.

*Relative intensity is based on the intensity for the $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Eu}$ phosphor irradiated four times by X-ray.

ル強度は照射線量に比例しているばかりでなく繰り返しX線照射した量を正確に集積していた。ESR測定によって得られた結果は希土類イオンで付活された蛍光体が集積線量および集積線量率を測定可能な線量計用素子として応用できることを示唆している。

5.1.4 結 言

ヘリウム中で加熱した場合、硫酸カリウム母結晶に顕著な配向性が観察されたが、酸素中で加熱した蛍光体ではまったく観察されなかった。この配向性は母結晶中でX線照射による常磁性ラジカルの生成を可能にすると考えられる。他方、TL現象は希土類硫酸塩の濃度および種類による影響を受けるばかりでなく、母結晶の配向性にも依存した。

本研究により得られた結果から、ESR線量法はX線照射により生成した常磁性ラジカルが室温近辺で活性な固体試料（たとえば、希土類イオンで付活した蛍光体、天然の鍾乳石、その他の天然鉱物）に貯蔵されている限りにおいては消失することなく正確に集積線量を評価できる好都合な方法であることが推察される。したがって、ESR線量法は1回のTL測定で捕獲電子（正孔）を解放してしまうTL線量法と異なり集積線量の直読式レイトメーターとしての利用が可能である。しかしながら、照射線量および年代の評価にこの方法を応用するときは照射線量に対する感度が試料の結晶特性および長期間試料を放置した環境などにより強い影響を受けることを考慮する必要がある。

5. 2 節 ユウロピウムイオンで付活し

たグラセライト結晶の蛍光および ESR

特性

5.2.1 緒言

放射線被ばく線量計として、従来から熱蛍光(TL)現象が利用されており⁷⁾、最近ではESRシグナル強度が放射線の被ばく線量に比例することから、ESR現象の線量計への利用が検討されている^{8, 54, 57, 63, 64)}。著者も前節において希土類イオンで付活した硫酸カリウム試料についてESRおよびTLの両現象を調査した結果、それらは調製過程における雰囲気により大きな影響を受けることを見いだした。とくに、ヘリウム雰囲気中で加熱した試料は、ESRシグナル強度が著しく高くESR線量計用素子として有用であることがわかった。

本節では、高性能なESR線量計用素子の開発を目的として、硫酸カリウムに硫酸ナトリウムを組み合わせたグラセライト結晶を母結晶とし、それにユウロピウムイオンを付活した試料のTL、フォトルミネッセンス(PL)およびESRの各現象が試料調製過程における加熱雰囲気により受ける影響について調べた。さらに、ESR現象の発現機構をTLおよびPL両現象と照合することにより検討した。

5.2.2 実験

試料

用いた試料は以下の要領で調製した。硫酸カリウムと硫酸ナトリウムの混合物をヘリウムあるいは酸素気流中、1023Kで1h加熱することにより、あらかじめグラセライト($K_3Na(SO_4)_2$)結晶を合成した。つぎにこの結晶に所定量の硫酸ユウロピウムを均一に混合したのち同様な条件下で再び加熱することにより試料を調製した。以下、ヘリウム気流中で加熱した試料を試料A、酸素気流中で加熱した試料を試料Bとする。

装 置

TL強度およびESR強度の測定は前節と同様にTL線量測定装置およびESR測定装置（日本電子（株）製、JES-FE1XG）をそれぞれ用いて行った。またTLおよびPLの各スペクトルの測定は超高感度瞬間マルチ測光装置（大塚電子（株）製、IMUC-7000）および島津分光蛍光光度計（（株）島津製作所製、RF-5000）をそれぞれ用いて行った。

酸素の吸着特性の測定は坂口ら^{6,4)}と同様に硬質ガラス製静置式ガス吸着装置を用いて行った。なお、試料温度は自動温度調節器（（株）チノー製、DF163）で制御した。

方 法

TL強度およびESRシグナル強度は、各試料にX線を照射（銅ターゲット、30kV、10mA、約17Gy）したのち測定した。TL強度は約330Kのグローピークを対象にし、ESR強度はGromovら⁹⁾が報告しているSO₃⁻ラジカルあるいはSO₄⁻ラジカルを対象にした。なお、ESR測定は、X-バンドのマイクロ波を100kHzで磁場変調し、試料温度298～450Kで行った。g値の校正は2価のマンガンイオンのg=2.034および1.981のシグナルにより行った。

PLスペクトルはX線を照射した試料としない試料について測定したが、X線照射の有無による影響はなく、励起波長220nmおよび330nmのときにそれぞれ発光波長360nmおよび420nmのスペクトルが極大値を示した。

酸素吸着特性は、試料(0.8g)を1023Kで20min真空排気($\sim 10^{-3}$ Pa)することにより吸蔵ガスを除去し、つぎに同じ温度下で所定量の酸素ガスを導入してガス圧変化を追跡することにより測定した。

5.2.3 結 果

グラセライト結晶にユウロピウムイオンを付活した試料Aおよび試料Bの典型的なTLスペクトルをFig. 49に示す。加熱雰囲気に関係なく、いずれの試料も図に示したような2価のユウロピウムイオンの4f⁶・5dから4f⁷への遷移によるブロードな発光スペクトルが観察された。

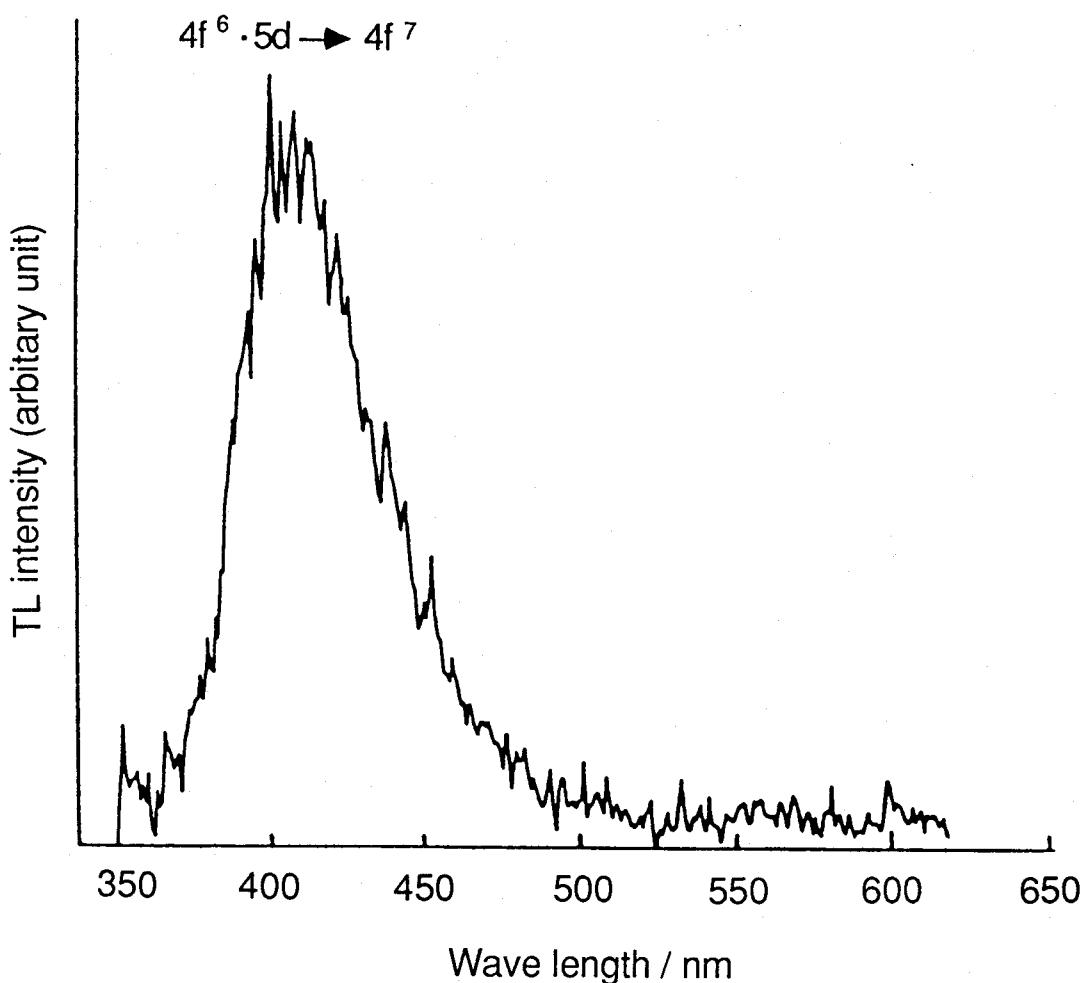


Fig. 49 Typical TL emission spectrum of Eu-doped sample A or sample B.

試料Aおよび試料Bについて、TL強度に対する硫酸ユウロピウムの配合量依存性を調べた結果をFig. 50に示す。TL強度は試料A、Bともに極大値をもち、その極大値は試料Bのほうが少量の硫酸ユウロピウムの配合でかなり高い値を示した。このことから、試料Bのほうが、ユウロピウムイオンの格子点置換が速やかに起こると考えられる。つぎに、Fig. 50に示した各試料についてそれぞれPLスペクトルを測定した。試料Aにおける典型的なPLスペクトルをFig. 51に示す。TLスペクトルと同様に420 nm近辺に2価のユウロピウムイオンの $4f^6 \cdot 5d$ から $4f^7$ への遷移によるPLが観察された。また、その他に360 nm近辺にPLが観察され、このスペクトルはグラセライト母結晶においても観察されたことから母結晶の構造欠陥に由来するものであると推定される。なお、試料Bの場合には2価のユウロピウムイオンによるPLスペクトルは認められず、360 nm近辺のPLスペクトルのみが観察された。

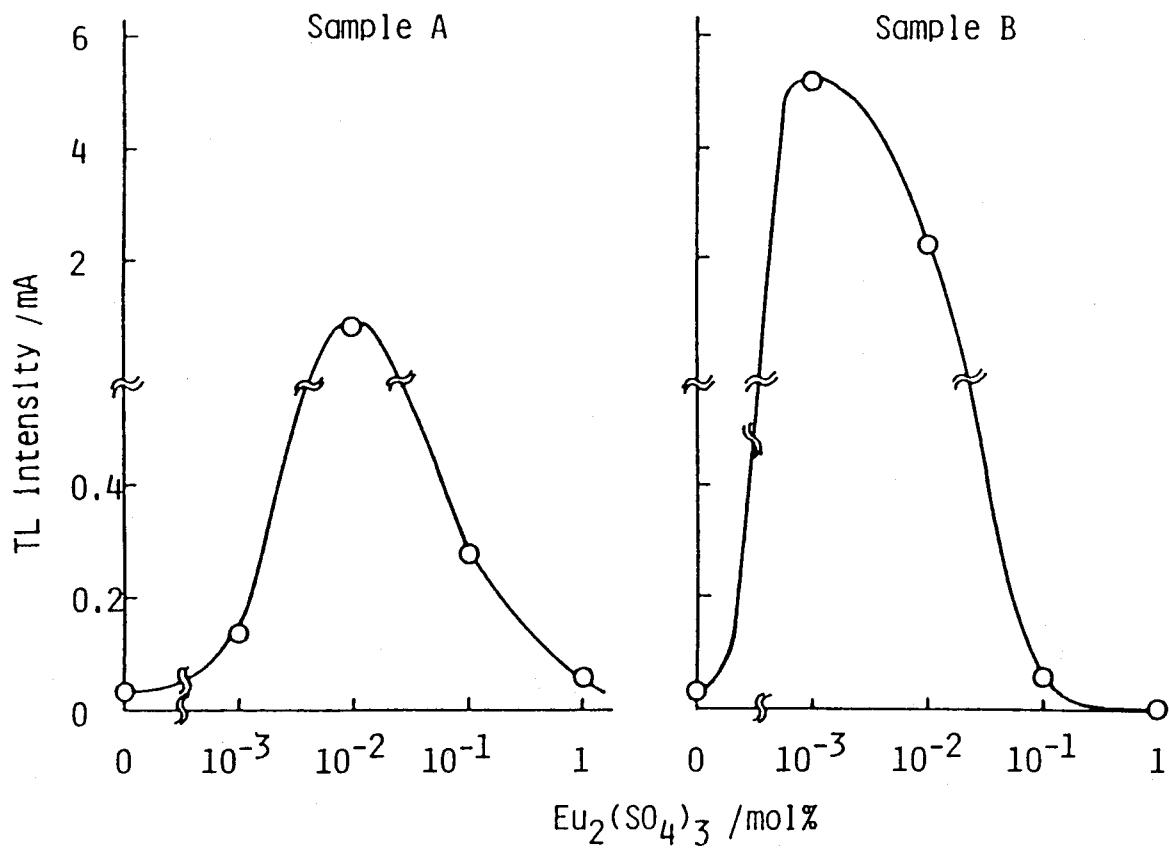


Fig. 50 Effect of blended amount of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ on the TL intensity of sample A and sample B.

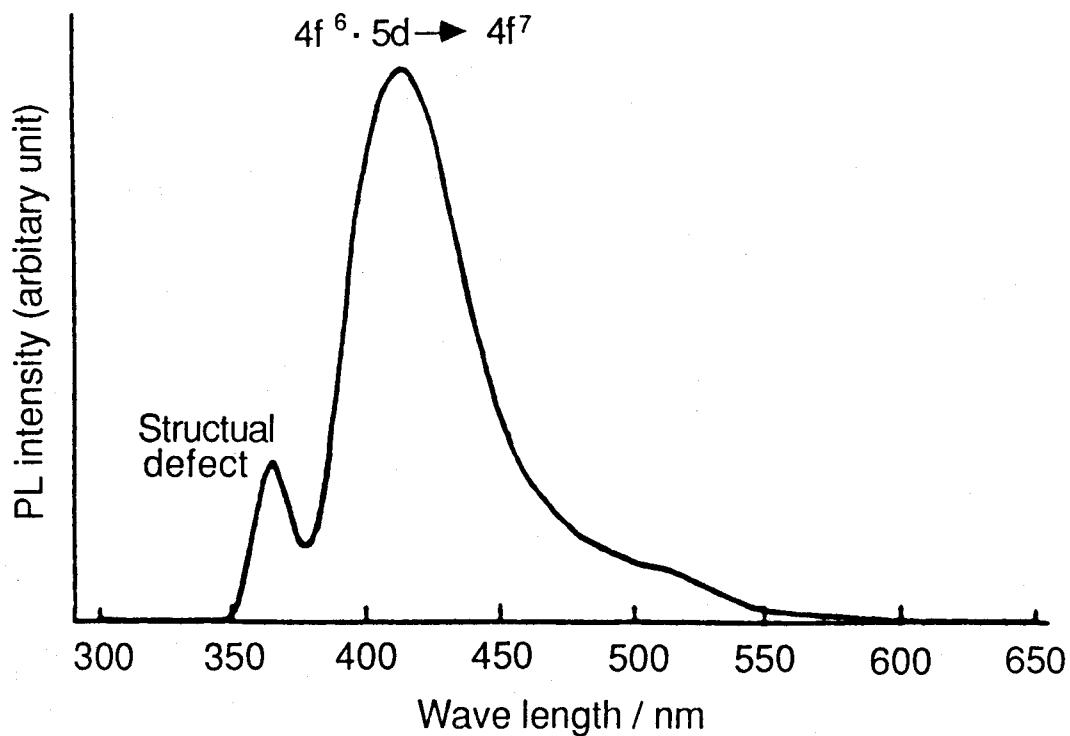


Fig. 51 Typical PL emission spectrum of Eu-doped sample A.

試料Aおよび試料Bについてこれらの各波長のPL強度に対する硫酸ユウロピウムの配合量依存性を調べた結果がFig. 52である。試料Aの場合、2価のユウロピウムイ

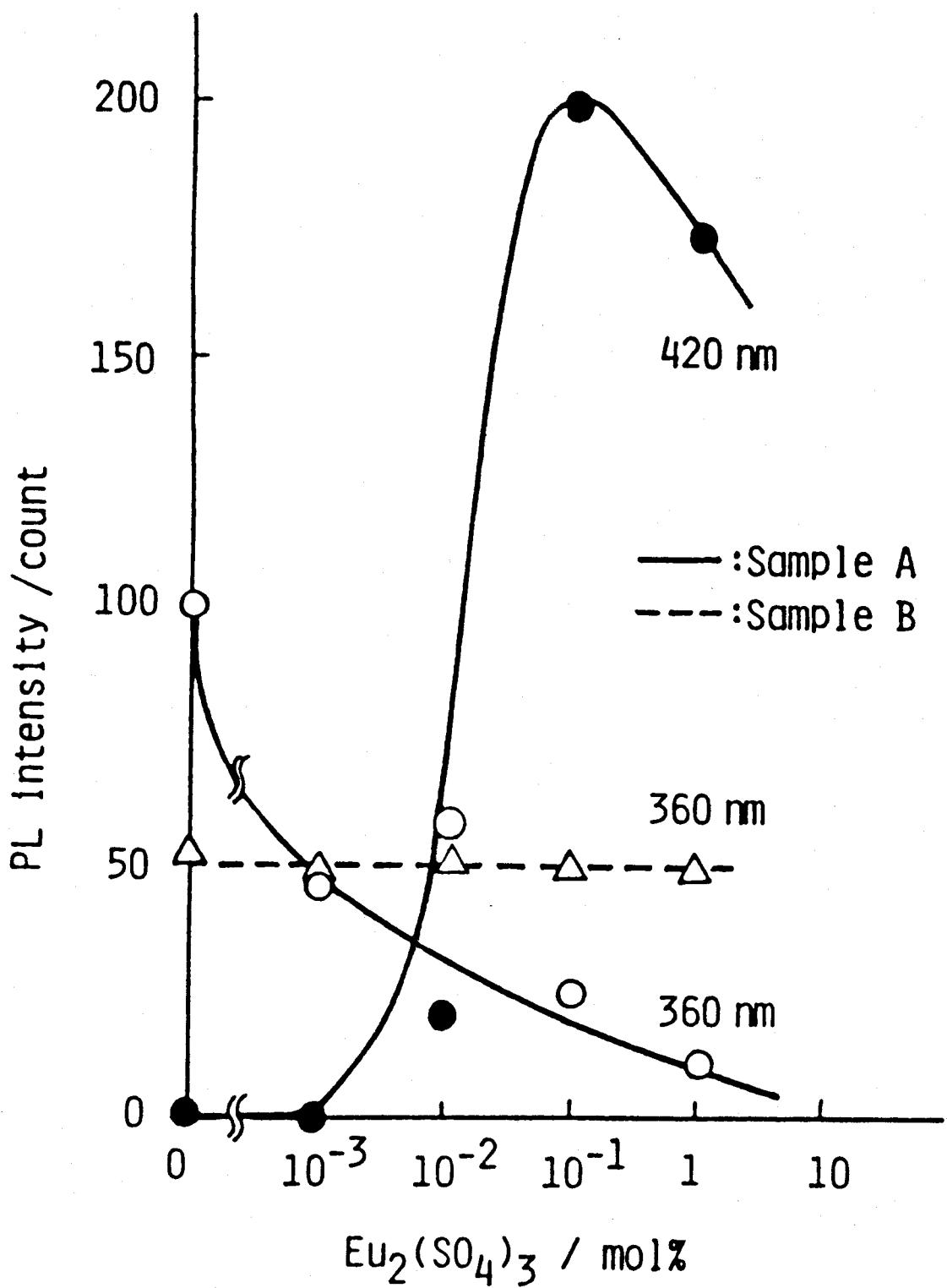


Fig. 52 Effect of blended amount of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ on the PL intensity of sample A and sample B.

オンによる420nm近辺のPL強度は硫酸ユウロピウムの配合量が 10^{-1} mol%で極大値を示した。他方、360nm近辺のPL強度は硫酸ユウロピウムの配合量が増すにつれて減少した。また、試料Bの場合は360nm近辺のPL強度が硫酸ユウロピウムの配合量に関係なくほぼ一定値を示した。

試料Aについて SO_4^- ラジカルおよび SO_3^- ラジカルのESRシグナル強度を調べた結果がFig. 53である。グラセライト母結晶のみでも SO_3^- ラジカルの大きなシグナルと

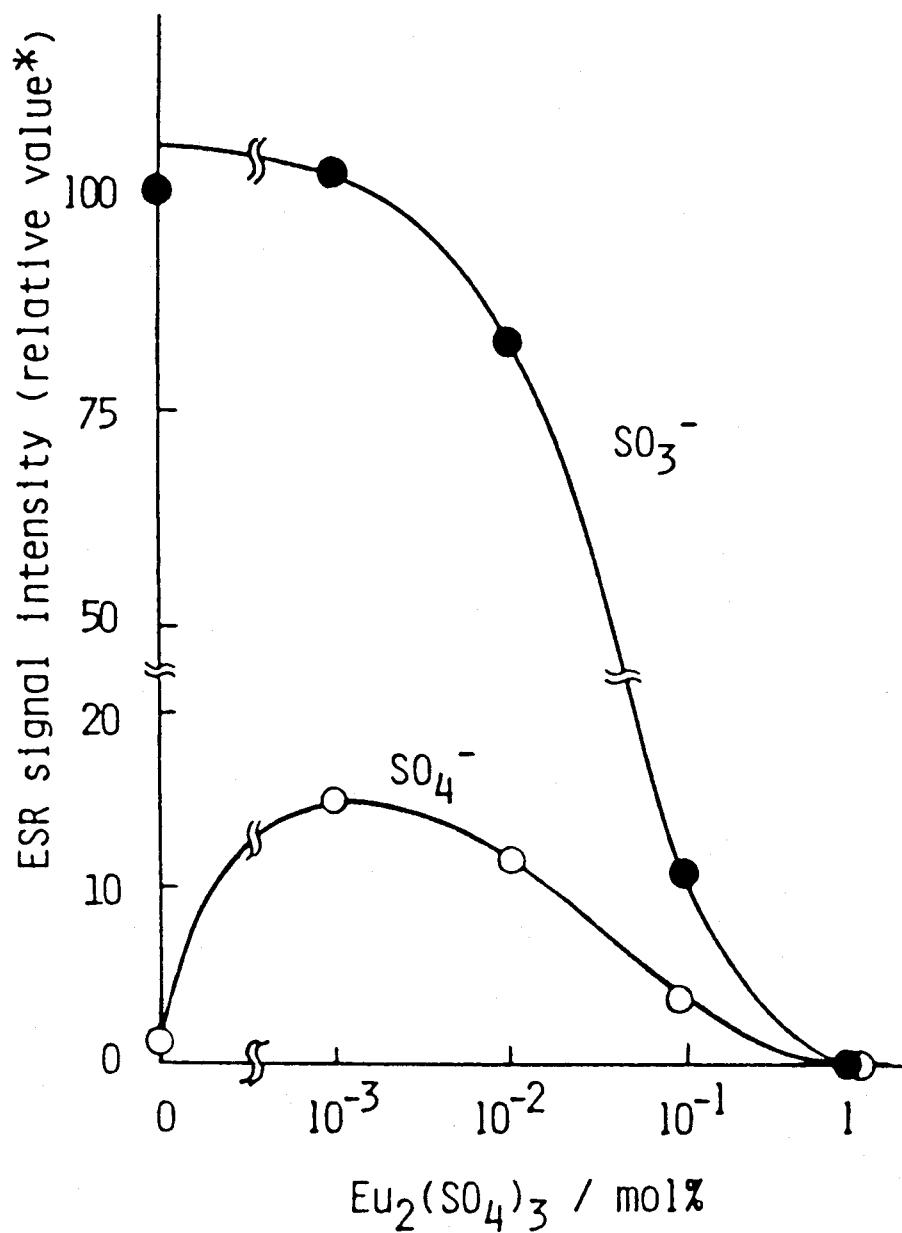


Fig. 53 Effect of blended amount of $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ on the ESR signal intensity of sample A.

SO_4^- ラジカルの小さなシグナルが検出された。そして、硫酸ユウロピウムの配合量の増加にともない SO_3^- ラジカルのシグナル強度は徐々に低下し、他方 SO_4^- ラジカルのシグナル強度は 10^{-3} mol%で極大値を示した。

ところが試料Bにおいては、硫酸ユウロピウムの配合量に関係なく、ESRシグナルはまったく検出されなかった。

つぎに、 SO_3^- ラジカルおよび SO_4^- ラジカルがTL現象に関与しているかどうか検討するために、試料AについてESRシグナル強度の温度依存性を調べた(Fig. 54)。測

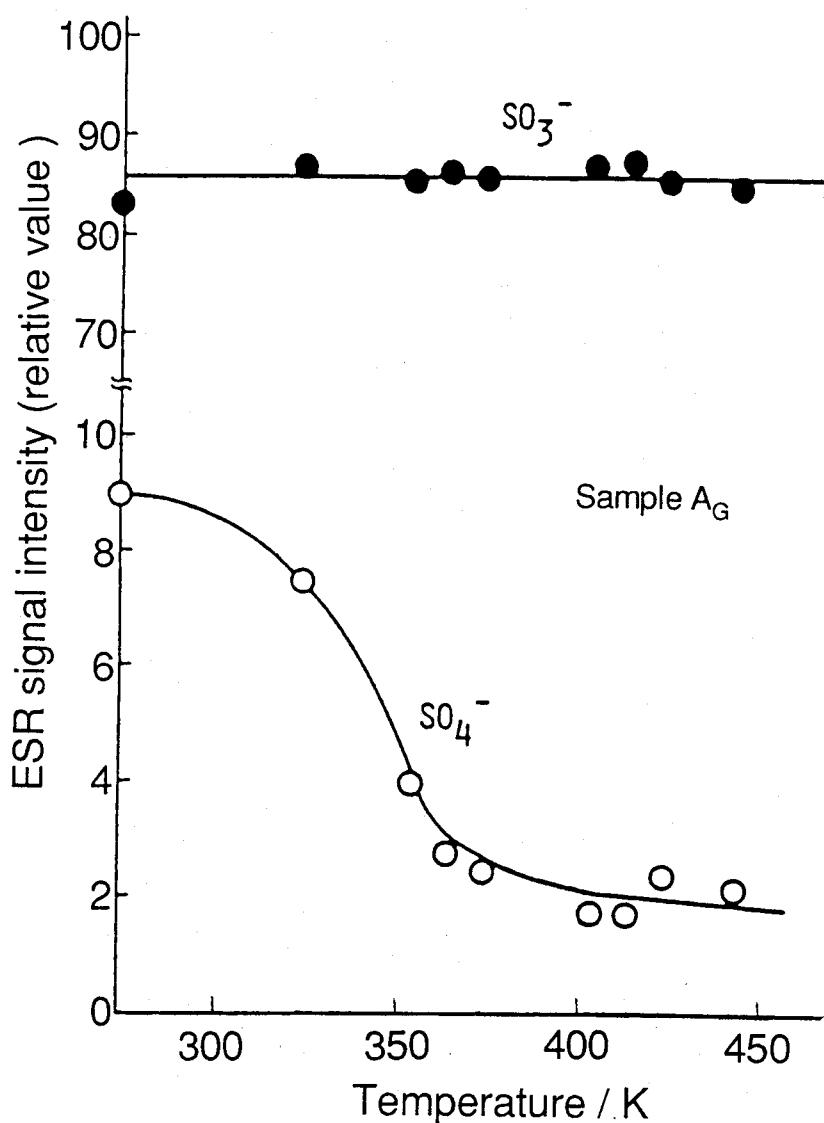


Fig. 54 Temperature dependence of ESR signal intensity in sample A doped with 10^{-2} mol% $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$.

*Relative intensity is same to that of Fig. 53.

定温度範囲では SO_3^- ラジカルのシグナル強度は変化しなかったが、 SO_4^- ラジカルのシグナル強度は測定温度の上昇にともない徐々に減少し、TL強度の測定対象としたグローピークの温度である約330K付近から急激に減少した。したがって、試料AにおけるTL現象は少なくとも2価のユウロピウムイオンと SO_4^- ラジカルが関与しているといえる。

5.2.4 考 察

TL、PL、ESRの各現象に対し、試料の加熱雰囲気による顕著な違いがユウロピウムイオンを付活した試料だけでなく付活しない試料すなわち母結晶だけにおいてもすでに現われている。

そこで、ユウロピウムイオンを付活しない試料Aおよび試料Bに対する酸素の吸着特性を調べた(Fig. 55)。ここで、cは酸素供給量、xは酸素吸着量を表す。図から

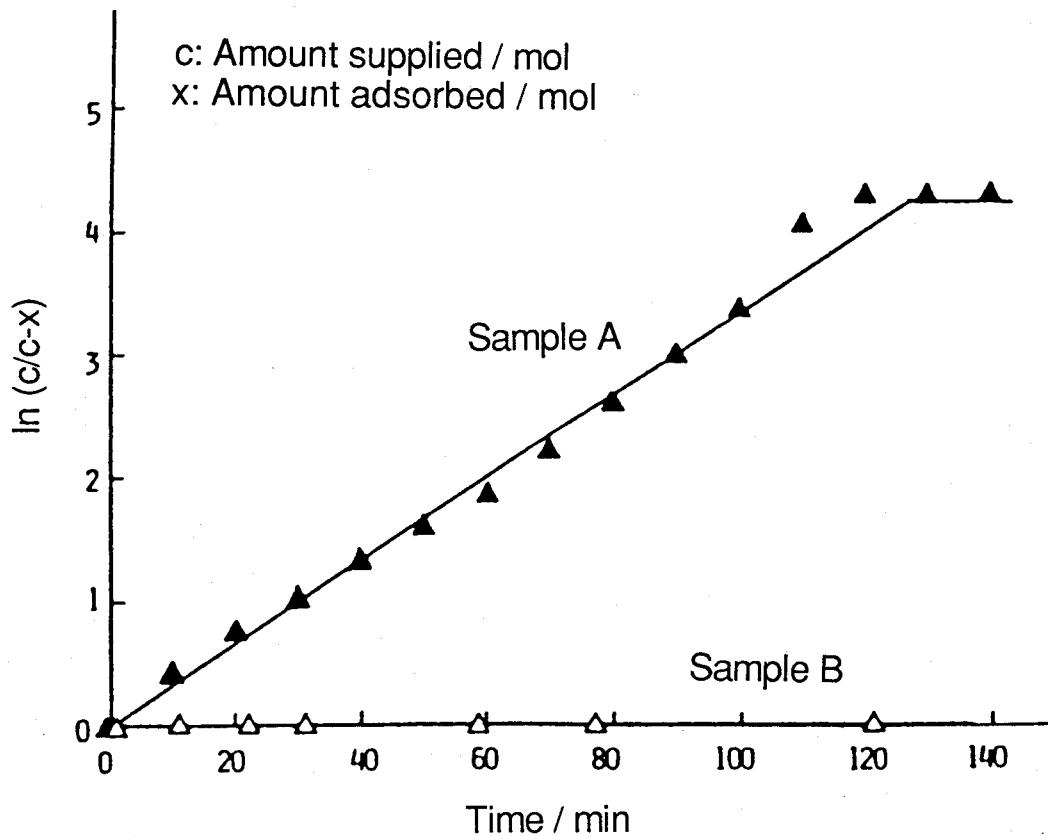


Fig. 55 O_2 adsorption on sample A and sample B.

明らかなように、試料Bでは酸素の吸着は認められないが、試料Aでは酸素の吸着反応が1次で進行した。このことは、酸素の吸着サイトの大半が粒子表面層近傍に存在していることを示唆しているといえる。また、吸着反応終了後の試料についてTL、PLおよびESRシグナルの各強度を測定したところ、いずれの結果も酸素気流中で調製した試料Bの場合の結果とほぼ同じであった。

予備実験として、グラセライト母結晶の原料である K_2SO_4 と Na_2SO_4 の混合物について、TL、PL、ESRシグナルの各強度を測定し、ユウロピウムイオンを付活しない試料Aおよび試料Bの場合の結果と比較した。その結果、構造欠陥に由来する360nm近辺のPL強度は試料Aの約1/2で試料Bとほぼ等しい値を示した。しかし、 SO_3^- および SO_4^{2-} の各ラジカルによるESRシグナル強度は共に試料Aとほぼ同じ値（先ほど述べたように試料BではESRシグナルはまったく認められなかった。）であり、TL強度は試料Aおよび試料Bと同様にきわめて低かった。これらの結果は、グラセライト、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムなどの硫酸塩結晶には元来、粒子表面層近傍に SO_4^{2-} 欠陥が存在し、その SO_4^{2-} 欠陥はそれに隣接するアルカリ金属イオンに酸素が吸着することにより補完されることを示唆していると考えられる。

ところで、Gromovら⁹⁾は硫酸カリウムにX線照射すると SO_4^{2-} がホールを捕獲してまず SO_4^- ラジカルとなるが、このラジカルは室温下では不安定なため大半はすみやかに SO_3^- ラジカルになると報告している。同様なことが、ユウロピウムイオンを付活しない試料Aの場合でも起こり、 SO_4^{2-} 欠陥に隣接している SO_4^{2-} は陽イオンとの結合バランスが崩れているためにX線照射により放出されたホールと電子のうちのホールを捕獲してまず SO_4^- ラジカルとなり、その大半が SO_3^- ラジカルと O^- になるさに残りの電子が消費されたものと考えられる。また、この試料を加熱すると SO_4^- ラジカルからホールが放出され、TLが観察されたと考えられる。さらに、PLは SO_4^{2-} 欠陥がUV照射におけるF中心の形成に関与していることを示唆している。他方、ユウロピウムイオンを付活しない試料Bでは出発原料に由来する SO_4^{2-} 欠陥はそれと隣接したアルカリ金属イオンに酸素が吸着することにより補完されており、 SO_4^{2-} と陽イオンとの結合バランスが比較的均質なためX線照射しても SO_4^{2-} はホールを捕獲しにくく、 SO_4^- および SO_3^- のラジカルは生成しなかったと推定される。このように SO_4^{2-} 欠陥などに誘導されることにより吸着した酸素^{6,5)}（多分通常は常磁性を示す O_2^- と推察される。）は吸着サイト（アルカリ金属イオン）との相互作用が強

いため、たとえ吸着した酸素が、通常、常磁性を示す化学種であってもESRシグナルは線幅が著しく広くなり25°Cでは観察できなかったものと考えられる。また、試料表面の陽イオンに酸素が吸着していると束縛エキシトンに由来するPLが観察されることが知られている⁶⁶⁾ことから、360nmのPLはこのようなアルカリ金属イオン-吸着酸素の対がエキシトンのトラップとして作用することを示唆している。

つぎに、ユウロピウムイオンを付活した各試料のESR、TLおよびPLの各現象についてはFig. 56に示した過程を経て発現すると考えられる。ユウロピウムイオンを

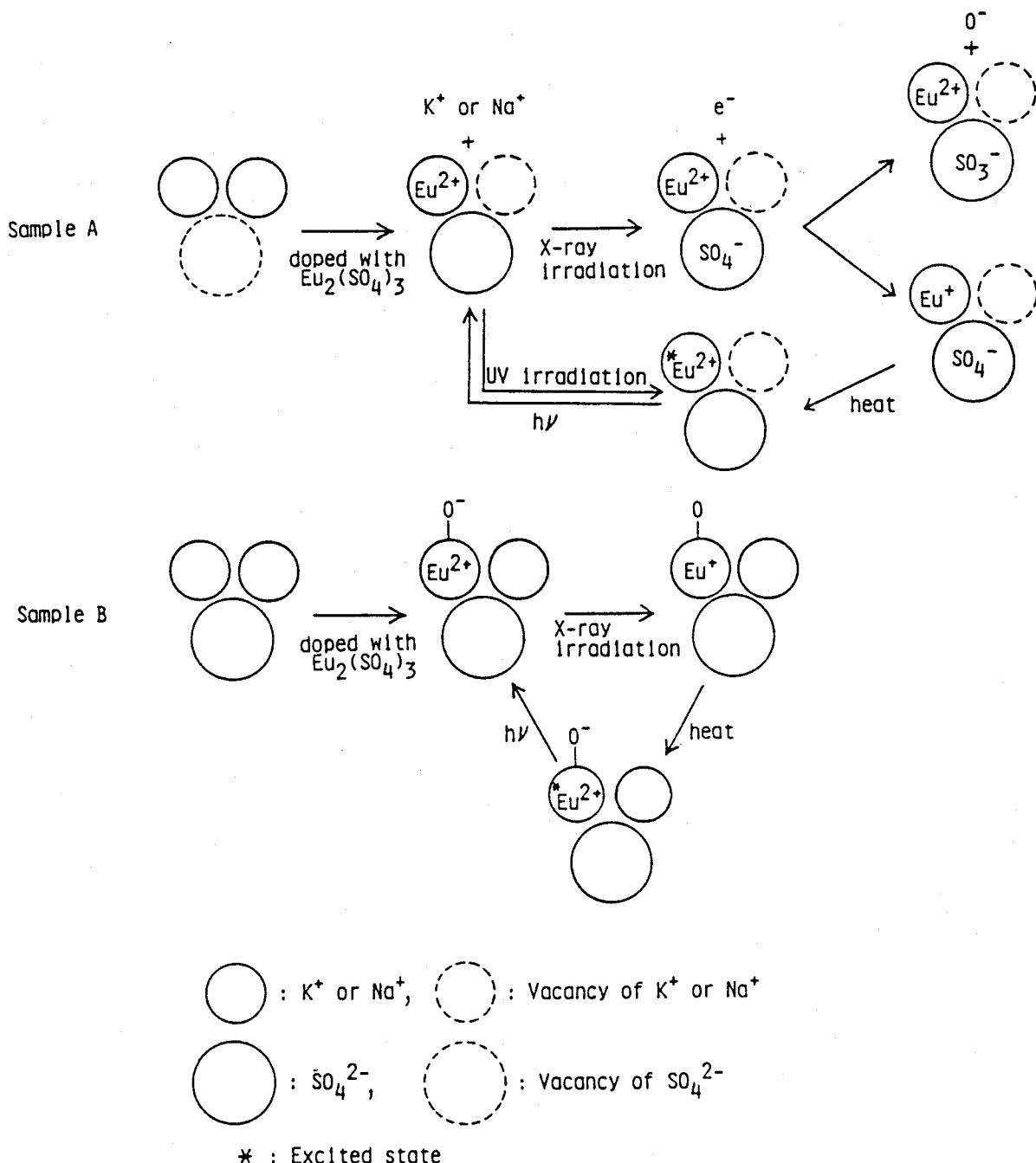


Fig. 56 Mechanism of ESR and TL phenomena.

付活しない試料Aに酸素が比較的速やかに吸着すること(Fig. 55)、360nm近辺のPL強度がユウロピウムイオンの配合量の増加とともに単調に低下していること(Fig. 52)、硫酸ユウロピウムは500°～600°C近辺から一部熱分解する⁶⁴⁾ことなどから、ユウロピウムイオンを付活した試料AにおいてはSO₄²⁻欠陥はユウロピウムイオンの付活過程において硫酸ユウロピウムから供給された陰イオンにより消滅すると考えられる。他方、2価のユウロピウムイオンが母結晶の1価の陽イオンと格子点置換したさい、その過剰電荷は陽イオン空孔を生成することによって補償され、それに隣接したSO₄²⁻が不安定となる。この試料にX線照射すると、不安定なSO₄²⁻がホールを捕獲してSO₄⁻ラジカルとなり、2価のユウロピウムイオンは電子を捕獲し、Yamashitaら⁶⁷⁾が報告しているような1価のユウロピウムイオンとなると推察される。そのため、ユウロピウムイオンを付活しない場合と異なり、SO₄⁻ラジカルの一部はTLに関与しない(Fig. 54)SO₃⁻ラジカルに変わることが困難になり、硫酸ユウロピウムの配合量が増すにつれてSO₄⁻ラジカルの生成量が増大したといえる。つぎに、加熱するとEu⁺にトラップされていた電子はSO₄⁻に捕獲されていたホールと再結合し、そのさい発生するエネルギーにより励起された2価のユウロピウムイオンが基底状態にもどるときにf-d遷移によるTL(Fig. 49)を示したと考えられる。

試料Bにおいては、X線照射するとESRシグナルはまったく観察されない(Fig. 53)が2価のユウロピウムイオンに由来する強いTLが観察され、2価のユウロピウムイオンの格子点置換は試料Aの場合よりもすみやかに起こった(Fig. 50)。これらのことから、酸素の存在により2価のユウロピウムイオンは陽イオン空孔の生成を伴わない方法で1価の陽イオン(K⁺あるいはNa⁺)と格子点置換し、さらに、X線照射により放出されるホールおよび電子をそれぞれ捕獲するサイトが形成されていると推察される。すなわち、Fig. 56に示したように1価の陽イオンと格子点置換した2価のユウロピウムイオンは1価の酸素イオンと錯体を形成することによって電荷補償される。この錯体の2価のユウロピウムイオンと1価の酸素イオンはそれぞれX線照射により生成する電子およびホールのトラップとして作用し、それぞれ1価のユウロピウムイオンと0価の酸素イオンとなり、引き続き試料を加熱するとそれらのトラップに捕獲されていた電子とホールとの再結合エネルギーが2価のユウロピウムイオンを励起し、それが基底状態にもどるときにTLを示したと推察される。また、360nm近辺のPL強度が硫酸ユウロピウムの配合量に関係なく一定値を示したことは、

このPLが試料表面のアルカリ金属イオン-吸着酸素の対が関与した束縛エキシトンによる発光であり、 SO_4^{2-} 欠陥は硫酸ユウロピウムから供給された陰イオンにより消滅するよりも酸素の吸着により補完される方が優先的に起こることを示唆していると考えられる。

420nm近辺のPLスペクトルは、試料Aの場合2価のユウロピウムイオンの $4f^6 \cdot 5d \rightleftharpoons 4f^7$ 間の電子移動が容易に起こり得る(Fig. 56)ために観察されるが、試料Bの場合は2価のユウロピウムイオンの電子が O^- の配位により多少束縛されており、220nmの励起波長では2価のユウロピウムイオンの $4f^6 \cdot 5d \rightleftharpoons 4f^7$ 間の電子移動が困難であるためまったく観察されなかったと考えられる。

5.2.5 結 言

グラセライト結晶およびそれにユウロピウムイオンを付活した試料のTL、PLおよびESRの各現象は共に試料調製過程における雰囲気により著しい影響を受けることを見いだした。とくに試料Bの場合は、TLおよびPLの発光は現われるが、ESRシグナルはまったく観察されなかった。これは調製雰囲気として用いた酸素の吸着により SO_4^{2-} 欠陥がきわめて容易に補完されることおよび硫酸ユウロピウムを付活しても陽イオン空孔の生成が抑制されることなどに原因していると推察した。

これらの事実から、グラセライト結晶を放射線センサー用素子の素材として利用する場合、試料調製過程における雰囲気を充分考慮しなければならないことがわかった。

5. 3 節 希土類イオンで付活したグラセライト結晶およびラングバイナイト結晶の ESR および 蛍光特性

5.3.1 緒言

前節では、比較的価数変化の容易なユウロピウムイオンで付活したグラセライト($K_3Na(SO_4)_2$)試料について、X線照射にともなう SO_4^- ラジカルおよび SO_3^- ラジカルの生成機構をTLおよびPL両現象と照合することから考察した。

本節では、X線照射された硫酸塩結晶における SO_4^- ラジカルおよび SO_3^- ラジカルの生成機構をさらに検討することを目的とし、試料調製過程において相転移反応の起こるグラセライトと相転移反応の起らないラングバイナイト($K_2Mg_2(SO_4)_3$)を母結晶に選び、それらに価数の安定性の異なる各種希土類イオンをヘリウム気流中あるいは酸素気流中で付活した各種試料について、ESR、TLおよびPLの各現象を調べた。

5.3.2 実験

試料

用いた試料は以下の要領で調製した。グラセライト母結晶の合成は前節と同様に硫酸カリウムと硫酸ナトリウムの混合物をヘリウムあるいは酸素気流中、1023Kで1時間加熱することにより行った。また、ラングバイナイト母結晶の合成は硫酸ナトリウムの代わりに硫酸マグネシウムを用いた以外はすべてグラセライト母結晶の合成方法と同じにした。つぎにこれらの母結晶に所定量の希土類硫酸塩($Ln_2(SO_4)_3$:
 $Ln=La, Sm, Eu, Gd$)を均一に混合したのち、母結晶の合成と同様な条件下で再び加熱することにより試料を調製した。以下、ヘリウム気流中で加熱した試料を試料A_Gおよび試料A_L、また、酸素気流中で加熱した試料を試料B_Gおよび試料B_Lとし、下付のGおよびLはそれぞれ母結晶がグラセライトおよびラングバイナイトであることを示す。

装置および方法

TL、PLおよびESRの各現象の測定に用いた装置および方法はいずれも前節と同じである。

5.3.3 結果および考察

価数の安定性に差異のある各種希土類イオンで付活した試料A₆について、X線照射により生ずるラジカルのESR現象を調べた(Fig. 57)。すなわち、前節で報告したユウロピウムイオンよりも価数変化の起こりにくいサマリウムイオンあるいは3価で安定なランタンイオンおよびガドリニウムイオンでそれぞれ付活した試料につい

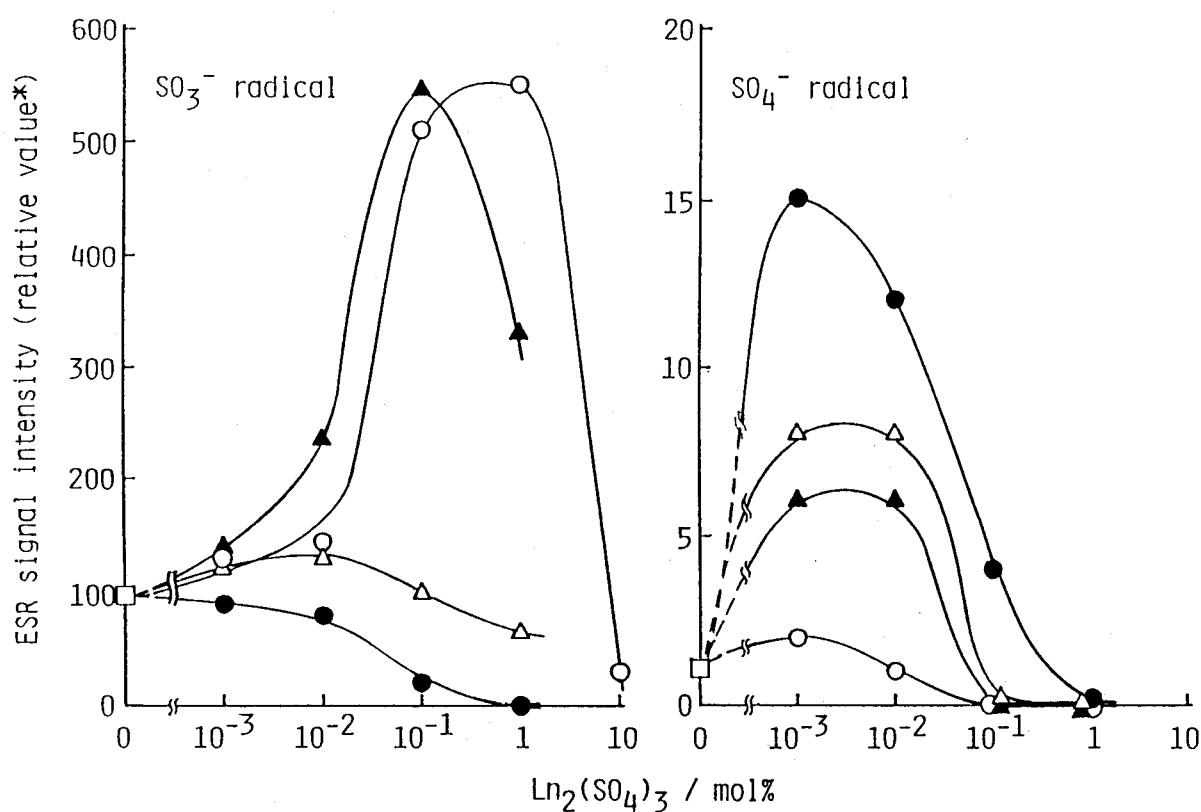


Fig. 57 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the ESR signal intensity of sample A₆.

○: $\text{Ln}=\text{La}$, △: $\text{Ln}=\text{Sm}$, ●: $\text{Ln}=\text{Eu}$, ▲: $\text{Ln}=\text{Gd}$

*Relative intensity is based on the intensity for the sample A₆ without $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ and it is same to that of Fig. 53.

て調べた。グラセライト母結晶のみでも大きい値を示した SO_3^- ラジカルのシグナル強度はユウロピウムイオンで付活した場合と異なり、サマリウムイオン、ランタンイオンあるいはガドリニウムイオンで付活するといずれもそれら各硫酸塩の配合量の増加にともなって増大し、極大値を示した。 SO_3^- ラジカルのシグナル強度の極大値は3倍で安定なランタンイオンあるいはガドリニウムイオンで付活した場合に著しく高かった。また、 SO_4^- ラジカルのシグナルはわずかではあるが希土類硫酸塩を少量配合した場合に観察され、その強度は SO_3^- ラジカルのシグナル強度と対照的にユウロピウムイオンで付活した試料が最も高く、サマリウムイオン付活試料 > ガドリニウムイオン付活試料 > ランタンイオン付活試料の順に低くなった。これらの結果は、 SO_3^- ラジカルのESRシグナル強度が希土類イオンの格子点置換による陽イオン空孔の生成量に対応し、また、 SO_4^- ラジカルのESRシグナル強度が格子点置換した希土類イオンの価数変化による電子トラップ作用の起こり易さに対応していることを示している。すなわち、前節でX線照射したユウロピウムイオン付活試料に対して推察した SO_3^- ラジカルおよび SO_4^- ラジカルの生成機構が、価数の安定性に差異のある各種希土類イオンで付活した各試料A₆(Fig. 57)においても適用できることがわかった。なお、希土類硫酸塩の配合量が少ない場合、希土類イオンの価数の安定性に関係なくわずかながら SO_4^- ラジカルのESRシグナルが観察されたが、これは、残存する SO_4^{2-} 欠陥による電子トラップ作用のため、 SO_4^- ラジカルが準安定状態で残存したと考えられる。

また、 SO_3^- ラジカルのESRシグナル強度が極大値を示した希土類硫酸塩の配合量はサマリウムイオン付活試料 << ガドリニウムイオン付活試料 < ランタンイオン付活試料の順に多くなった。これは希土類イオンの格子点置換の起こりにくさを明示していると推察される。すなわち、3倍で安定のランタンイオンあるいはガドリニウムイオンで格子点置換するさいには電荷補償作用により必ず2個の陽イオン空孔を生成しなければならないが、価数変化の起こるサマリウムイオンで格子点置換するさいには、1~2個の陽イオン空孔を生成すればよく、それだけ格子点置換が起こり易くなると推察される。なお、ランタンイオン付活試料とガドリニウムイオン付活試料の差異はランタンのイオンサイズがガドリニウムイオンよりも大きいことに起因していると推察される。

つぎに、試料B₆については、希土類イオンの種類に関係なくESRシグナルはまっ

たく観察されなかった。このことは、母結晶中で希土類イオンが格子点置換しても陽イオン空孔が生成していないことを示唆している。すなわち、格子点置換した希土類イオンに酸化物イオンが配位することにより電荷補償されている（前節参照）と推定される。

試料A_Gおよび試料B_GについてそれぞれPL、TL、両現象に対する希土類イオンの配合量依存性を調べた。まず、PL現象を調べた結果をFig. 58に示す。母結晶の格子欠陥に由来する360 nm近辺のPL（前節参照）は付活した希土類イオンの種類に関係なく観察され、その強度は、試料A_Gの場合希土類硫酸塩の配合量の増加とともに単純に低下したのに対し、試料B_Gでは一定値を示した。これらの結果は、付活した希土類イオンの種類に関係なく、SO₄²⁻欠陥が試料A_Gでは希土類硫酸塩から供給された陰イオンにより消滅するのに対し、試料B_Gでは酸素の吸着により補完される

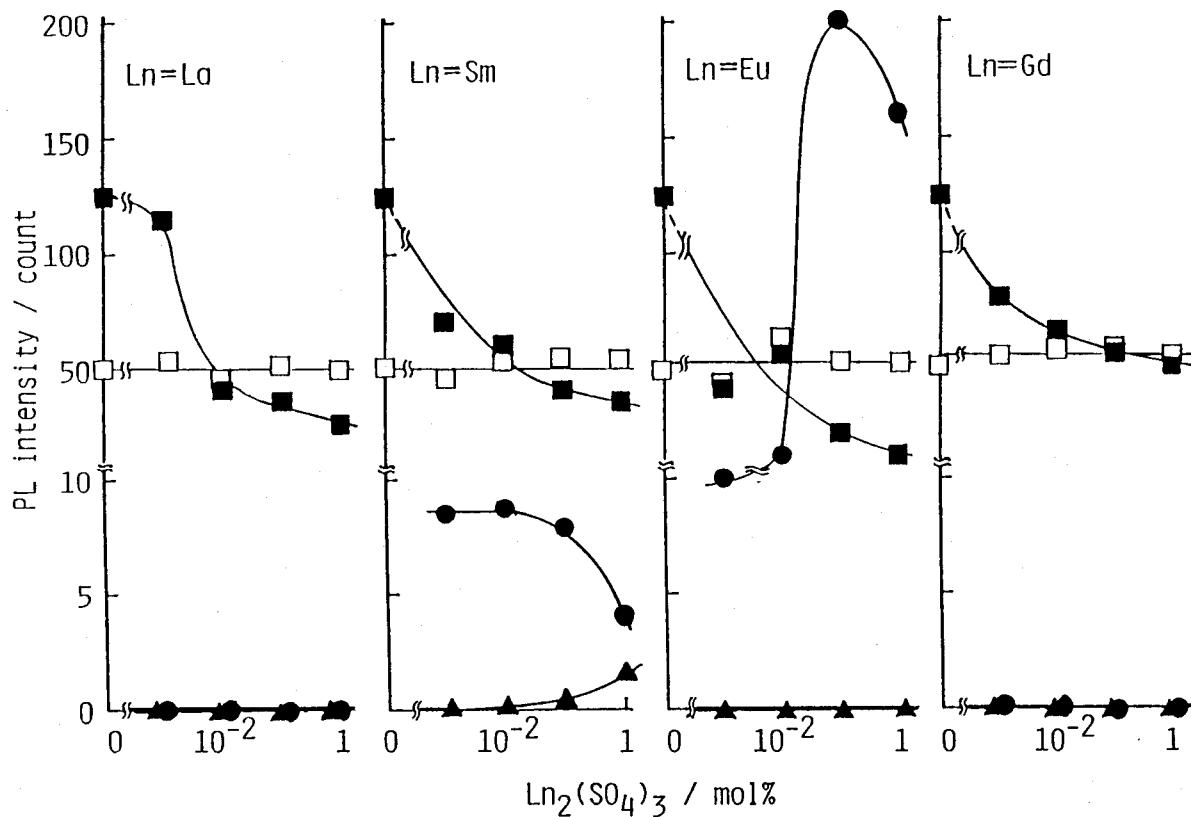


Fig. 58 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the PL intensity of sample A_G and sample B_G.

Sample A_G; ■: structural defect, ●: Ln^{2+} , ▲: Ln^{3+}

Sample B_G; □: structural defect

ことを示しているといえる。なお、硫酸ランタンを 10^{-3} mol%配合した試料A_GのPL強度が他の希土類イオンで付活した場合に比べて高い値を示したことからも、ランタンイオンの格子点置換が起こりにくいことがわかる。また、希土類イオンに由来するPLは、ユウロピウムイオンあるいはサマリウムイオンで付活した試料A_Gの場合のみ観察された。ユウロピウムイオンで付活した試料のPLは2価のユウロピウムの4f⁶・5dから4f⁷への遷移に由来するものである^{6,7)}のに対し、サマリウムイオンで付活した試料のPLはおもに2価のサマリウムイオンの4f⁵・5dから4f⁶への遷移^{6,8)}に由来し、一部3価のサマリウムイオンの4f間の遷移^{6,8)}（Fig. 58では $^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ （約600nm）のPL強度で代表させた。）に由来するものが含まれていた。これらの結果は、Fig. 57において、サマリウムイオンで付活した試料のESRシグナル強度がユウロピウムイオンで付活した試料の場合とランタンイオンあるいはガドリニウムイオンで付活した試料の場合の中間にあるが、かなりユウロピウムイオンで付活した試料の場合に類似していることと符合する。つぎに、TL現象を調べた結果をFig. 59に示す。

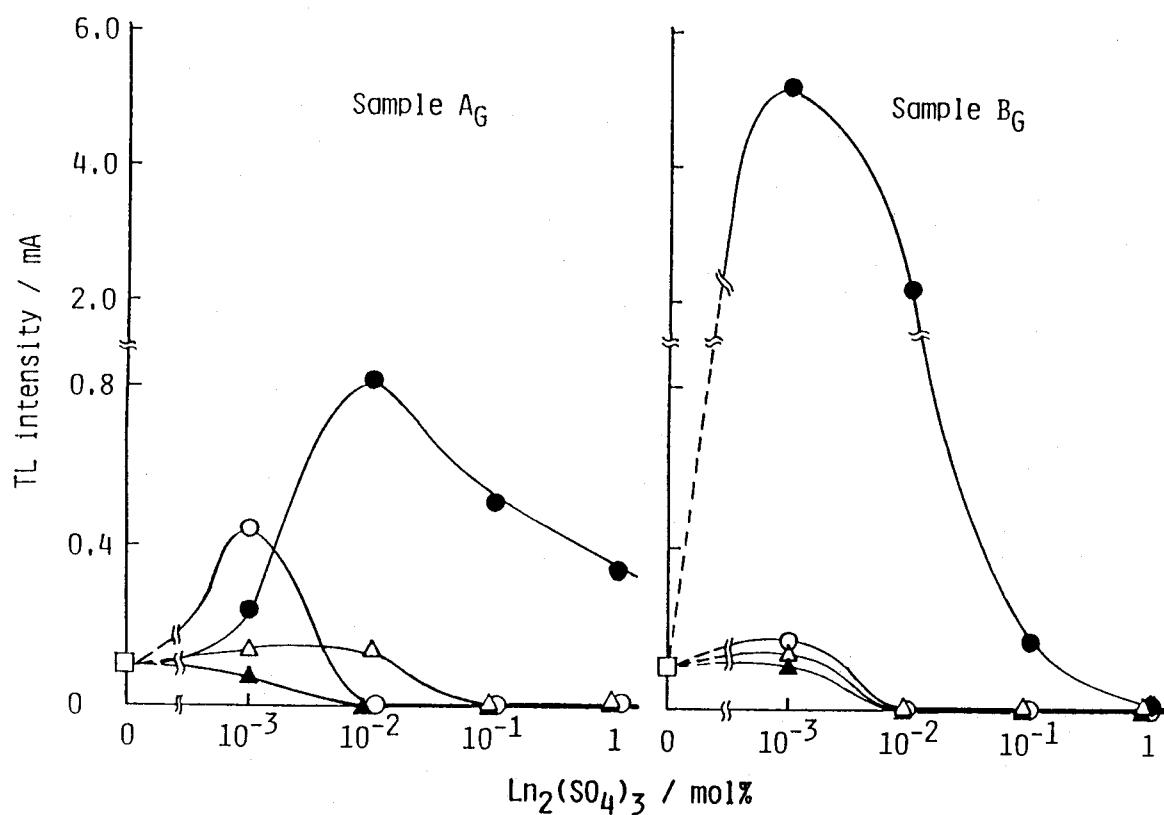


Fig. 59 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the TL intensity of sample A_G and sample B_G.

○: Ln=La, △: Ln=Sm, ●: Ln=Eu, ▲: Ln=Gd

す。図から、硫酸ランタンを 10^{-3} mol%配合した試料A_GのTL強度を例外とすれば、試料A_G、試料B_Gとともにユウロピウムイオンで付活した試料のTL強度に比べ他の希土類イオンで付活した試料のTL強度は著しく低かった。したがって、格子点置換した2価のサマリウムイオンは同じ2価のユウロピウムイオンと異なりX線照射時に価数変化($\text{Ln}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ln}^+$)しにくく、電子トラップの役割をほとんど果たさないことが明らかとなった。

これまで述べてきたグラセライトを母結晶とする試料は、試料調製時における加熱過程で母結晶が相転移反応を起こすため、相転移反応時におけるHedvall効果⁶⁹⁾により、元来存在する SO_4^{2-} 欠陥、配合した希土類イオン、加熱雰囲気などが試料内において容易に拡散すると考えられる。そこで、母結晶の相転移反応がESR、TL、PLの各現象に与える影響について調べるために、試料調製過程において相転移反応の起こらないラングバイナイトを母結晶とした試料A_Lおよび試料B_Lについて、試料A_Gおよび試料B_Gの場合と同様にESR現象およびTL現象を調べた。

まずESR現象を調べた結果をFig. 60に示す。試料A_Lにおける SO_3^- ラジカルのESRシグナル強度は、試料A_Gの場合と同様にユウロピウムイオンで付活した場合、硫酸ユウロピウムの配合量の増加にともない単純に減少し、サマリウムイオンで付活した場合は 10^{-2} mol%の硫酸サマリウムを配合したときに極大値を示したが、ランタンイオンで付活した場合は試料A_Gの場合と大きく異なり、試料A_Gの場合よりも少量(10^{-2} mol%)の硫酸ランタンの配合で極大値を示し、その値はかなり低かった。また、ESRシグナル強度に対する希土類硫酸塩の配合効果は試料A_Gの場合(Fig. 57)よりも小さかった。このことは、ラングバイナイト母結晶中への希土類イオンの拡散がグラセライト母結晶の場合よりも起こりにくくことを示しており、とくに3価で安定でイオンサイズの大きいランタンイオンの格子点置換が起こりにくくことを示している。

他方、試料B_Lにおいても SO_3^- ラジカルのESRシグナルが観察され、その強度は付活した希土類イオンの種類に関係なく極大値を示した。この結果は、まったくESRシグナルの観察されなかった試料B_Gの場合と著しく異なり、極めて興味深い。これは、ラングバイナイト母結晶の生成過程において結晶内部に取り込まれた SO_4^{2-} 欠陥がグラセライト母結晶の場合と異なり表面層に拡散しにくく酸素の吸着により補完されることが困難であることに原因している。また、 SO_3^- ラジカルのESRシグナル

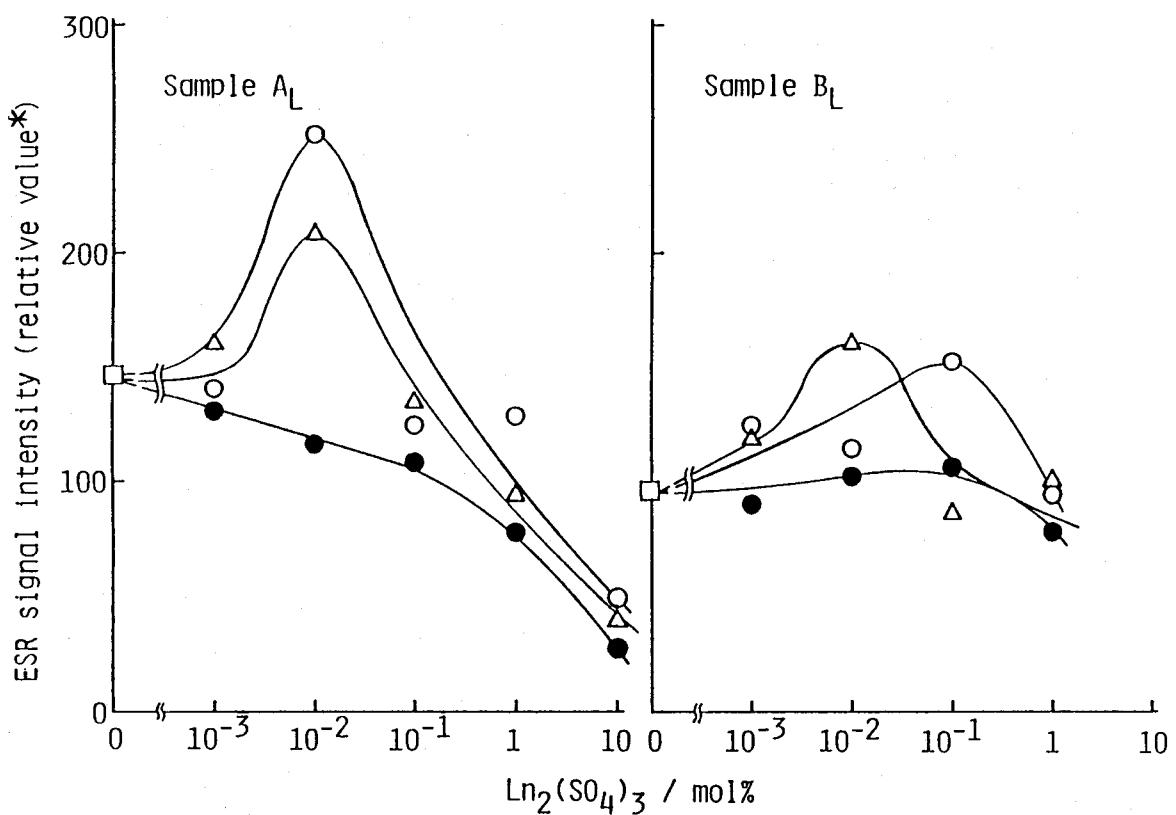


Fig. 60 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the ESR signal intensity of sample A_L and sample B_L .

○: $\text{Ln}=\text{La}$, △: $\text{Ln}=\text{Sm}$, ●: $\text{Ln}=\text{Eu}$

*Relative intensity is same to that of Fig. 57.

ル強度に対する希土類イオンの配合効果は試料 A_L の場合よりも低く、試料 B_L においても試料 B_G で認められた希土類イオンへの酸素の配位による陽イオン空孔の生成抑制効果がわずかではあるが現われている。なお、 SO_4^- ラジカルのESRシグナル強度は試料 A_L 、試料 B_L とともに検出限界以下であった。

つぎに試料 A_L および試料 B_L についてそれぞれTL現象に対する希土類イオンの配合量依存性を調べた(Fig. 61)。なお、ランタンイオンによる発光は試料 A_G および B_G の場合と同様に観察されないと推察されるため、ランタンイオンで付活した試料のTL強度は測定しなかった。

試料 A_L 、試料 B_L ともにTL強度はグラセライトを母結晶とした場合(試料 A_G 、 B_G)よりも低いが、希土類硫酸塩をかなり配合しても減少(濃度消光)しなかった。また、ユウロピウムイオンで付活した場合、試料 A_L のTL強度が極大値を示した硫酸ユウロピウムの配合量は試料 A_G の場合の約100倍であった。この事実も相転移反応の

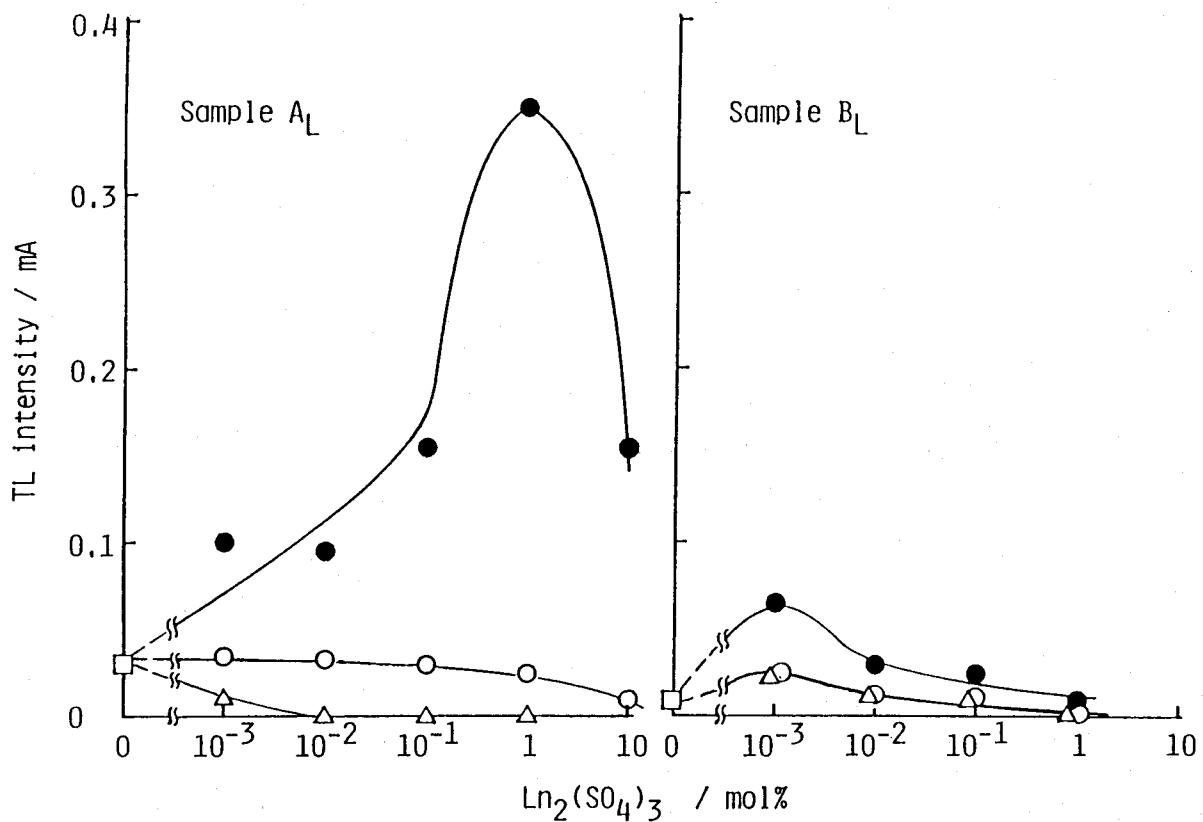


Fig. 61 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the TL intensity of sample A_L and sample B_L .

○: $\text{Ln}=\text{La}$, △: $\text{Ln}=\text{Sm}$, ●: $\text{Ln}=\text{Eu}$

起こらない母結晶中の希土類イオンの拡散が起こりにくいことを示しているといえる。

5.3.4 結 言

グラセライト母結晶に希土類イオンをヘリウム気流中で付活した試料では、X線照射により SO_3^- ラジカルの生成は母結晶中に元来存在する SO_4^{2-} 欠陥あるいは希土類イオンが格子点置換するさいに電荷補償作用により生成する陽イオン空孔と隣接する SO_4^{2-} が陽イオンとの結合バランスを崩していることに起因していることがわかった。他方、酸素気流中で付活した試料では、酸素の吸着により SO_4^{2-} 欠陥は補完され、陽イオン空孔の生成は抑制されることがわかった。

室温下で不安定な SO_4^- ラジカルは電子トラップ作用を示す SO_4^{2-} 欠陥あるいは価

数変化($\text{Ln}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ln}^+$)の容易なユウロピウムイオンが存在する場合にのみ観察され、それらの電子トラップはTLに関与した。

グラセライト母結晶と異なり、試料調製過程において相転移反応の起こらないラングバイナイト母結晶を希土類イオンで付活した試料は母結晶中への希土類イオンおよび加熱雰囲気の拡散が起こりにくく、したがって、ESR、TL、PLの各現象は希土類イオンおよび加熱雰囲気の種類による影響が少なかった。とくに、ラングバイナイトの合成時に結晶内部に包含された SO_4^{2-} 欠陥は酸素雰囲気中で加熱しても補完されることなく残存し、X線照射により SO_3^- ラジカルが生成したと推察した。

5. 4 節 硫酸ルビジウム—硫酸マグネ

シウム系および硫酸セシウム硫酸マグネ

シウム系二成分硫酸塩結晶の ESR およ

び熱蛍光特性

5.4.1 緒 言

多くの研究者により単成分の化合物についてESRとTLの相関性は調べられており、それらの多くは結晶特性に注目したものである。

5.1節で希土類イオンで付活した硫酸カリウムにおいて母結晶がある軸に沿って優先配向しているとX線照射による SO_3^- ラジカルの生成がきわめて容易になるが、熱蛍光現象は母結晶の異常成長には依存せず付活したイオンの種類により著しい影響を受けることを見いだした。

Sakaguchiら⁷⁰⁾は、X線照射により硫酸カリウム結晶中に少量のマグネシウムイオンが拡散すると強いTLを示すのに対し、 SO_3^- ラジカルに由来するESRシグナル強度は硫酸カリウム・マグネシウム化合物において高い値を示すと報告している。

本節では、X線照射に伴うESRおよびTL現象に対する結晶特性および構成成分間の反応性の影響を硫酸ルビジウム—硫酸マグネシウムおよび硫酸セシウム—硫酸マグネシウムの二成分系結晶について調べた。

5.4.2 実 験

各種組成の硫酸ルビジウム—硫酸マグネシウム系および硫酸セシウム—硫酸マグネシウム系試料はつきのようにして調製した。まず、硫酸ルビジウム結晶あるいは硫酸セシウム結晶と硫酸マグネシウム結晶をアセトンを用いて均一に混合した。つぎに、得られた混合物を343Kに加温してアセトンを蒸発させ、383Kで真空乾燥したのち、ヘリウム気流中で2時間加熱した。試料はすべて115~170メッシュに粉碎し

た。

ESRおよびTLの測定はX線照射(銅ターゲット、30kV, 10mA; 17Gy)した試料について行い、ESRは等方的な SO_3^- ラジカルを対象とし、TLは硫酸ルビジウム-硫酸マグネシウム系では473K、硫酸セシウム-硫酸マグネシウム系では373Kのグローピークをそれぞれ対象とした。試料の結晶特性は粉末X線回折(XRD)法により調べた。なお、ESR、TLおよびXRDの各装置およびそれらの操作方法は5.1節と同じである。

5.4.3 結果および考察

Fig. 62は硫酸ルビジウム-硫酸マグネシウム系の各種組成の混合物を加熱することにより得られた試料についてXRD測定した結果を示す。ラングバイナイト構造($\text{A}_2^+ \text{B}_2^{2+} (\text{SO}_4)_3$)の硫酸ルビジウム・マグネシウム化合物⁷¹⁾の生成量は化学量論組成の混合物を加熱した試料の場合に極大値を示し、そのときには未反応の硫酸ルビジウム結晶および硫酸マグネシウム結晶は検出されなかった。

硫酸ルビジウム-硫酸マグネシウム系試料についてESRおよびTL測定した結果をFig. 63に示す。TL強度は硫酸ルビジウムに対する硫酸マグネシウムの配合量を増やすと高くなり、33 mol%の硫酸マグネシウムを配合したときに極大値を示した。しかし、硫酸ルビジウム・マグネシウム化合物ではTLは観察されなかった。他方、ESRシグナル強度は硫酸ルビジウム・マグネシウム化合物の生成量に比例して増大した。

Zemannら⁷²⁾は硫酸カリウム・マグネシウム化合物のX線構造解析の結果から、 SO_4 四面体は立方晶の単位格子の正規の位置に存在するがカリウムイオンの周りにおける配位状態に不規則性のあることを見いだしている。硫酸カリウム・マグネシウム化合物と晶系の同じ硫酸ルビジウム・マグネシウム化合物⁷¹⁾においてもおそらく SO_4 四面体の配位状態に同じような不規則性があると推察される。したがって、X線照射に伴う SO_3^- ラジカルの生成は、硫酸ルビジウム・マグネシウム化合物の結晶構造の不規則性により助長されるが、TLの発光中心は不安定となり、その結果TLは観察されなくなったといえる。

硫酸ルビジウムに少量の硫酸マグネシウムを配合した試料では、ルビジウムイオンと置換したマグネシウムの過剰電荷を補償するさいに陽イオン空孔は生成し易く

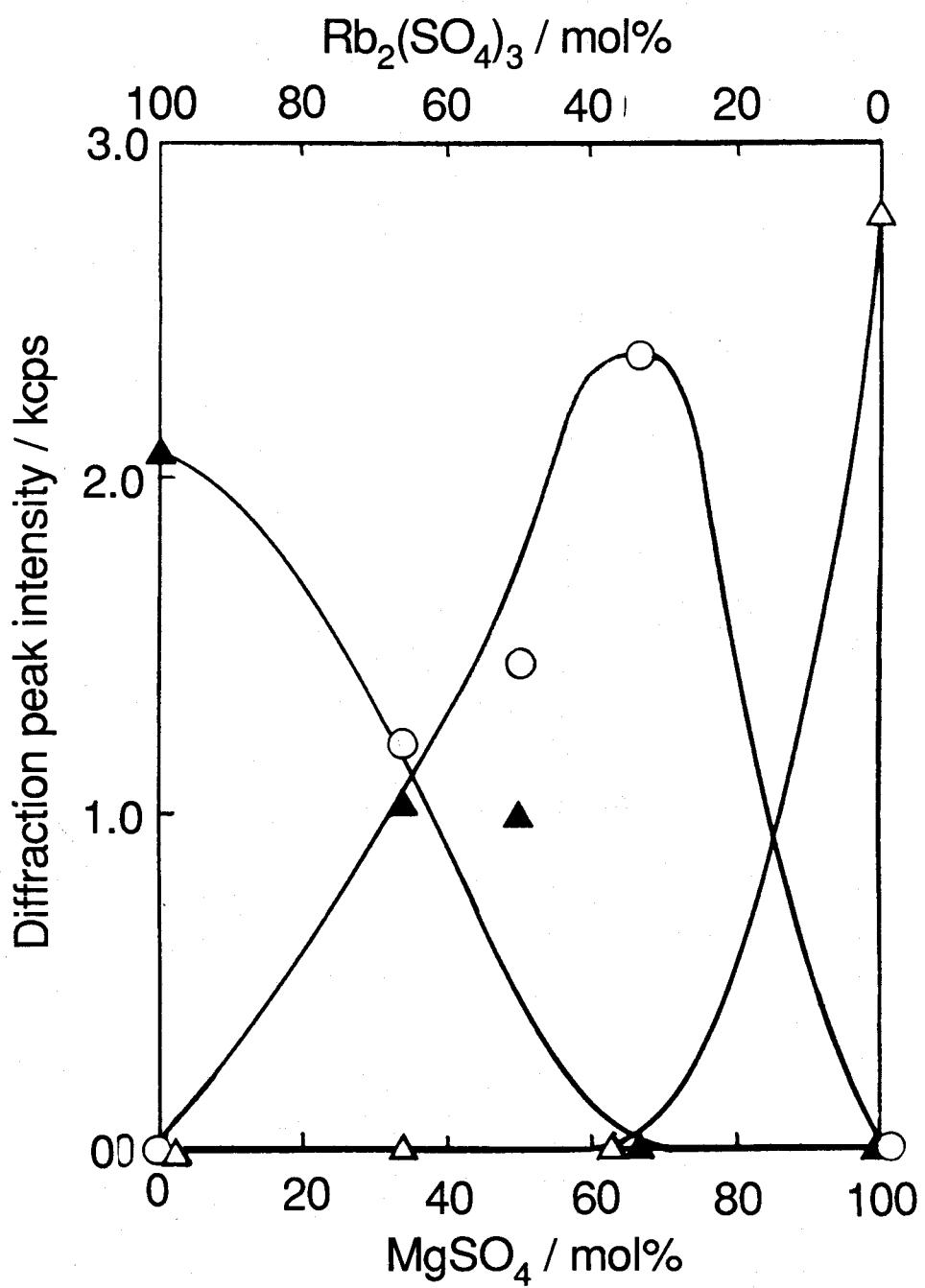


Fig. 62 The crystals formed in Rb_2SO_4 - MgSO_4 system.

○: $\text{Rb}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, ▲: Rb_2SO_4 , △: MgSO_4

なるだろう。X線照射するとDammらがマグネシウムイオンで付活した塩化カルシウムについて報告している⁷³⁾ように陽イオン空孔はTLに有効なV中心に変わる。したがって、TL強度の極大値は33mol%の硫酸マグネシウムを配合したときに観察されたといえる。

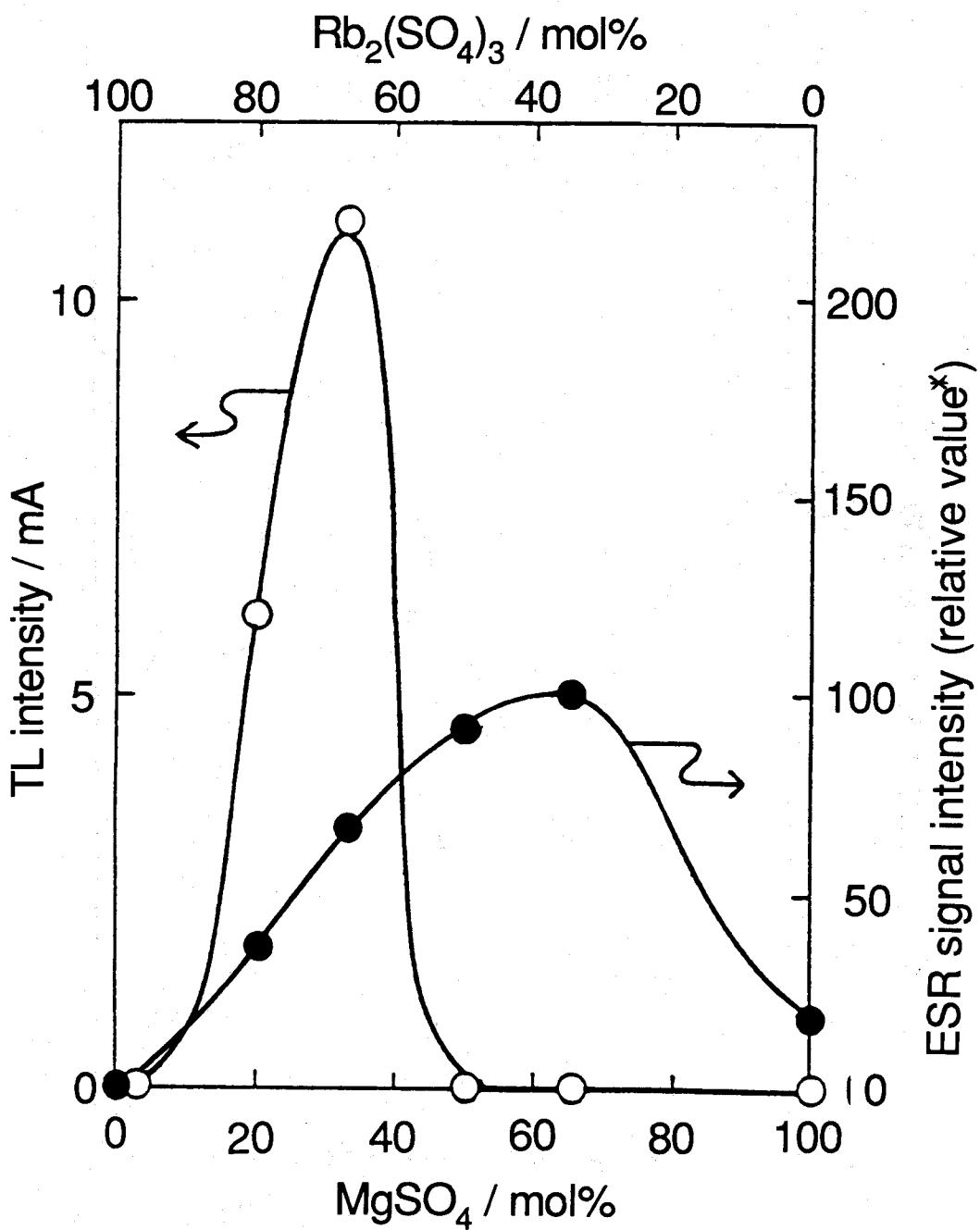


Fig. 63 ESR signal intensity and TL intensity in Rb_2SO_4 - MgSO_4 system.

*Relative value represents the ratio of the ESR signal intensity in each sample to that in $\text{Rb}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ compound.

同様な実験を各種組成の硫酸セシウムと硫酸マグネシウムの混合物を加熱することにより調製した試料について行った。Fig. 64は硫酸セシウム-硫酸マグネシウム系試料についてXRD測定した結果を示している。硫酸セシウム結晶の回折ピーク強度は硫酸マグネシウムの混合量の増加に伴って減少した。硫酸セシウムと硫酸マグ

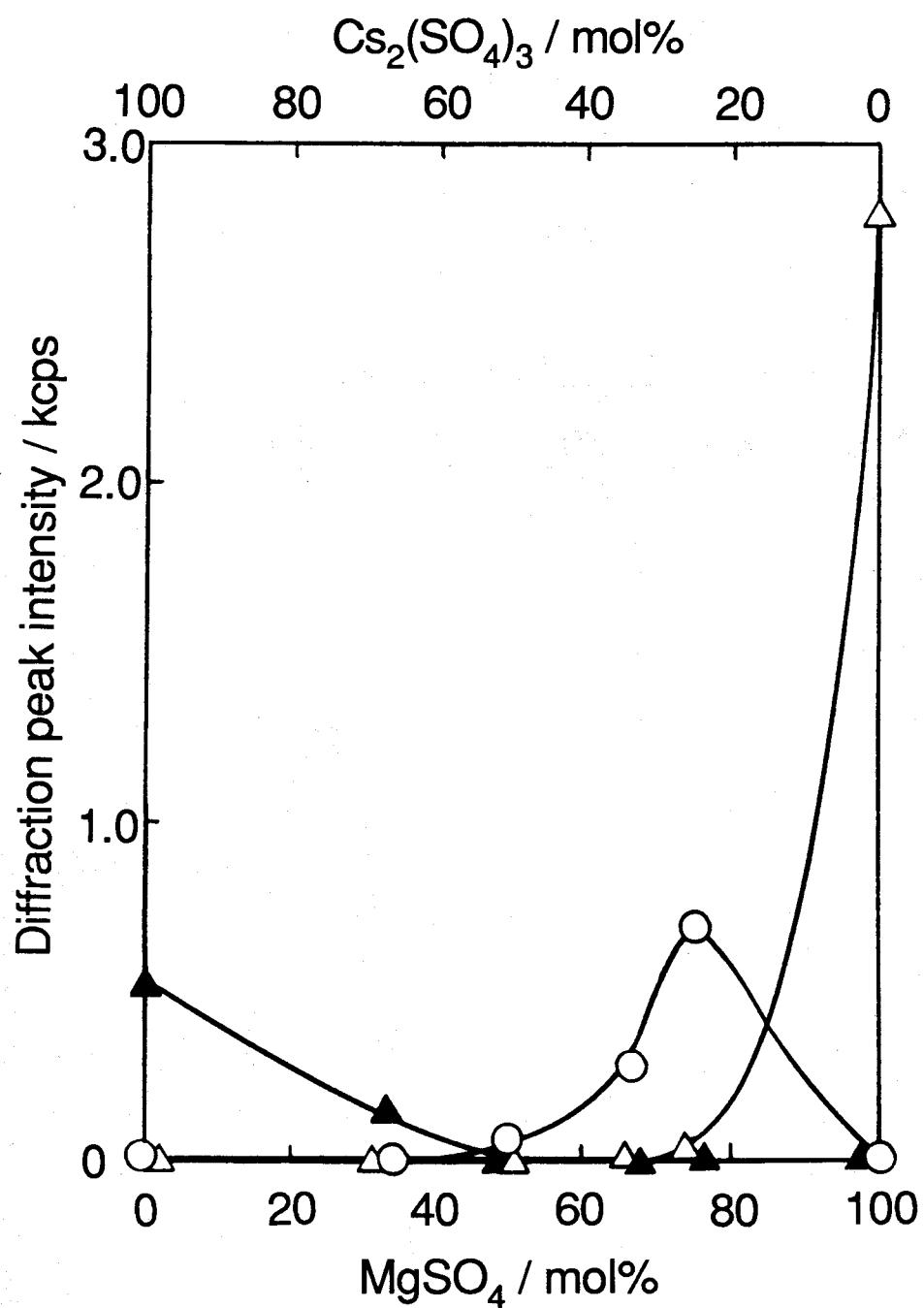


Fig. 64 The crystal formed in Cs_2SO_4 - MgSO_4 system.

●: "compound X" formed in Cs_2SO_4 - MgSO_4 , ▲: Cs_2SO_4 , △: MgSO_4

ネシウムの化合物（以下、「化合物X」という。）は50mol%以上の硫酸マグネシウムを混合すると生成した。化合物Xの生成量は75mol%の硫酸マグネシウムを混合したときに極大値を示した。すなわち、その組成はラングバイナイト化合物の化学量論組成よりも硫酸マグネシウム過剰であった。混合物を加熱した試料における化合物X、硫酸セシウム結晶および硫酸マグネシウム結晶の回折ピークはいずれもプロ

ードであった。このことは、それらの試料がいずれも混合物の溶融塩を粉碎することにより調製されたことに起因している。

硫酸セシウム-硫酸マグネシウム系試料についてESRおよびTLを測定した結果がFig. 65である。TL強度はいずれの組成においてもほとんど検出されなかった。こ

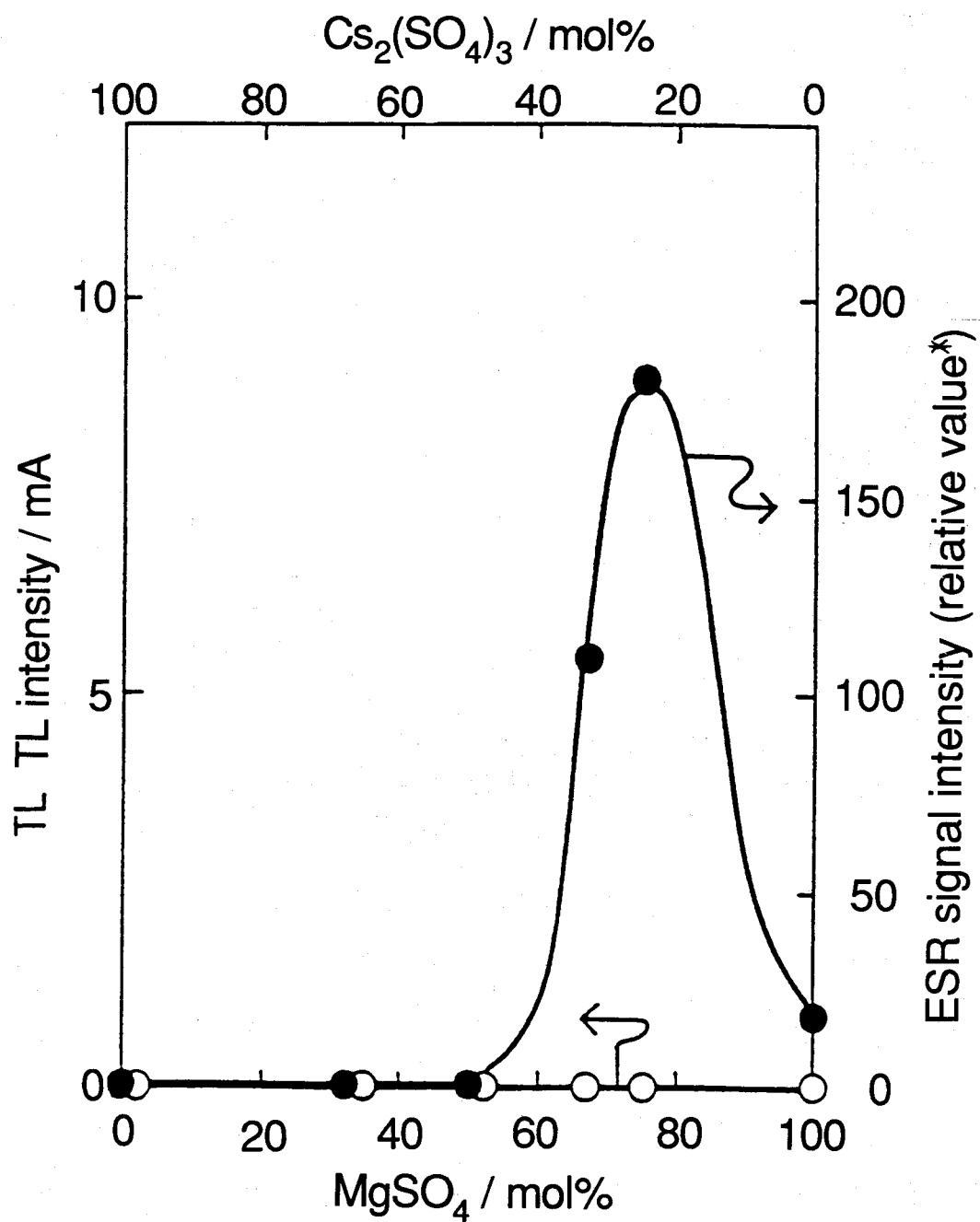


Fig. 65 ESR signal intensity and TL intensity in Cs_2SO_4 - MgSO_4 system.

*Relative value is same to that of Fig. 63.

の結果は、結晶化度の低さがセシウムイオンをマグネシウムイオンで置換したときに生成するV中心の安定性を損ねることを示している。ところが、ESRシグナル強度は化合物Xの生成量（Fig. 64参照）に伴って増大した。さらに、ESRシグナル強度の極大値は硫酸ルビジウム－硫酸マグネシウム系あるいは前節で記述した硫酸カリウム－硫酸マグネシウム系よりも高かった。

化合物Xの結晶学的データはまだ報告されていないので、上述のESR現象を説明するためにXDR法により化合物Xの結晶学的性質を調べた。まず、Fig. 66は回折角 $2\theta = 20 \sim 40^\circ$ の範囲内で検出されるピークのうちで比較的高い値を示した(321)、(310)および(211)の各面間隔と格子定数の関係を示している。化合物Xの各面間隔と格子定数の関係はいずれもラングバイナイト構造の硫酸カリウム・マグネシウム⁷⁴⁾、硫酸アンモニウム・マグネシウム⁷⁵⁾および硫酸ルビジウム・マグネシウム⁷⁶⁾の各面における面間隔と格子定数との間で成り立っている直線関係の延長線上にあり、このことは、少なくとも化合物Xの結晶構造がラングバイナイト構造の3種類の化合物と相似形であることを示している。

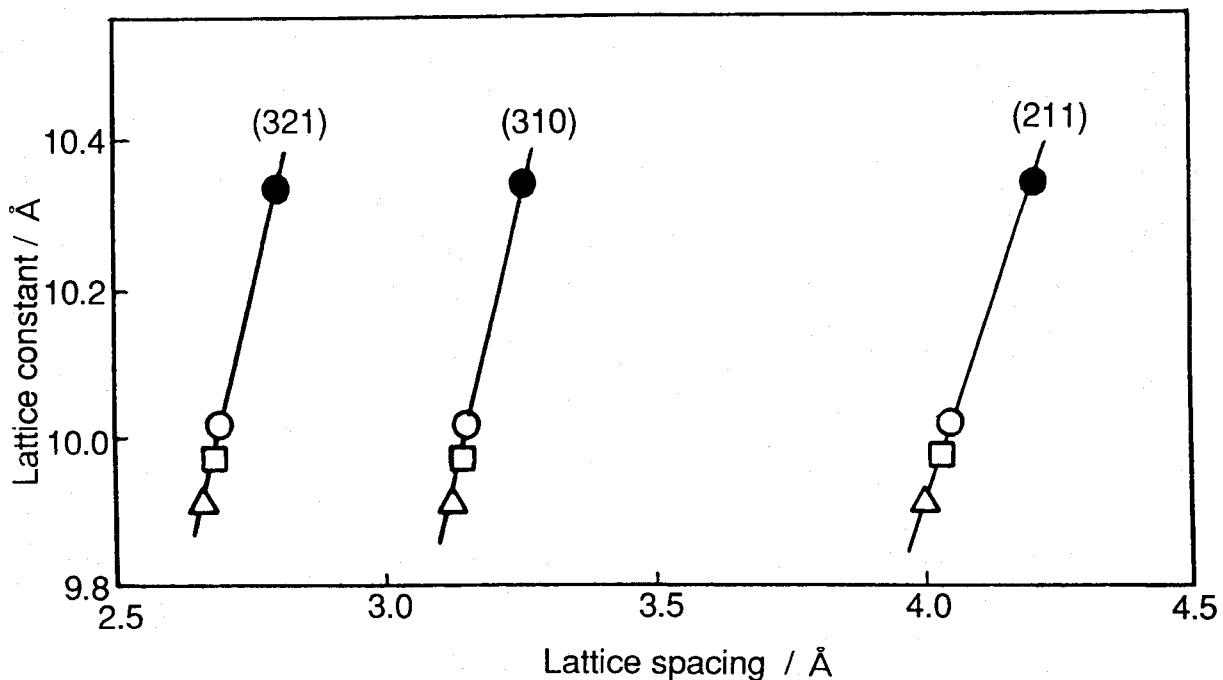


Fig. 66 Dependence of the lattice constant on lattice spacing in cubic langbeinite crystals.

△: $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, □: $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, ○: $\text{Rb}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$.
 ●: "compound X" formed in $\text{Cs}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4$.

Fig. 67は、これらのラングバイナイト化合物 ($A_2^+ B_2^{2+} (SO_4)_3$) のAサイトイオンの半径と格子定数の関係を示している。硫酸カリウム・マグネシウム、硫酸アンモニウム・マグネシウムおよび硫酸ルビジウム・マグネシウムの各化合物の格子定数はAサイトイオンの半径に比例して増大しているが、化合物Xの格子定数はセシウマイオンの半径から期待される値よりもはるかに大きかった。この事実は化合物XのAサイトイオンと硫酸イオンとの結合距離が他のラングバイナイト型化合物のそれよりもかなり長いこと、すなわち両イオン間の相互作用が弱いことを示している。したがって、化合物XにX線を照射すると SO_3^- ラジカルの生成が容易になり、ESRシグナル強度はきわめて高い値を示したといえる。

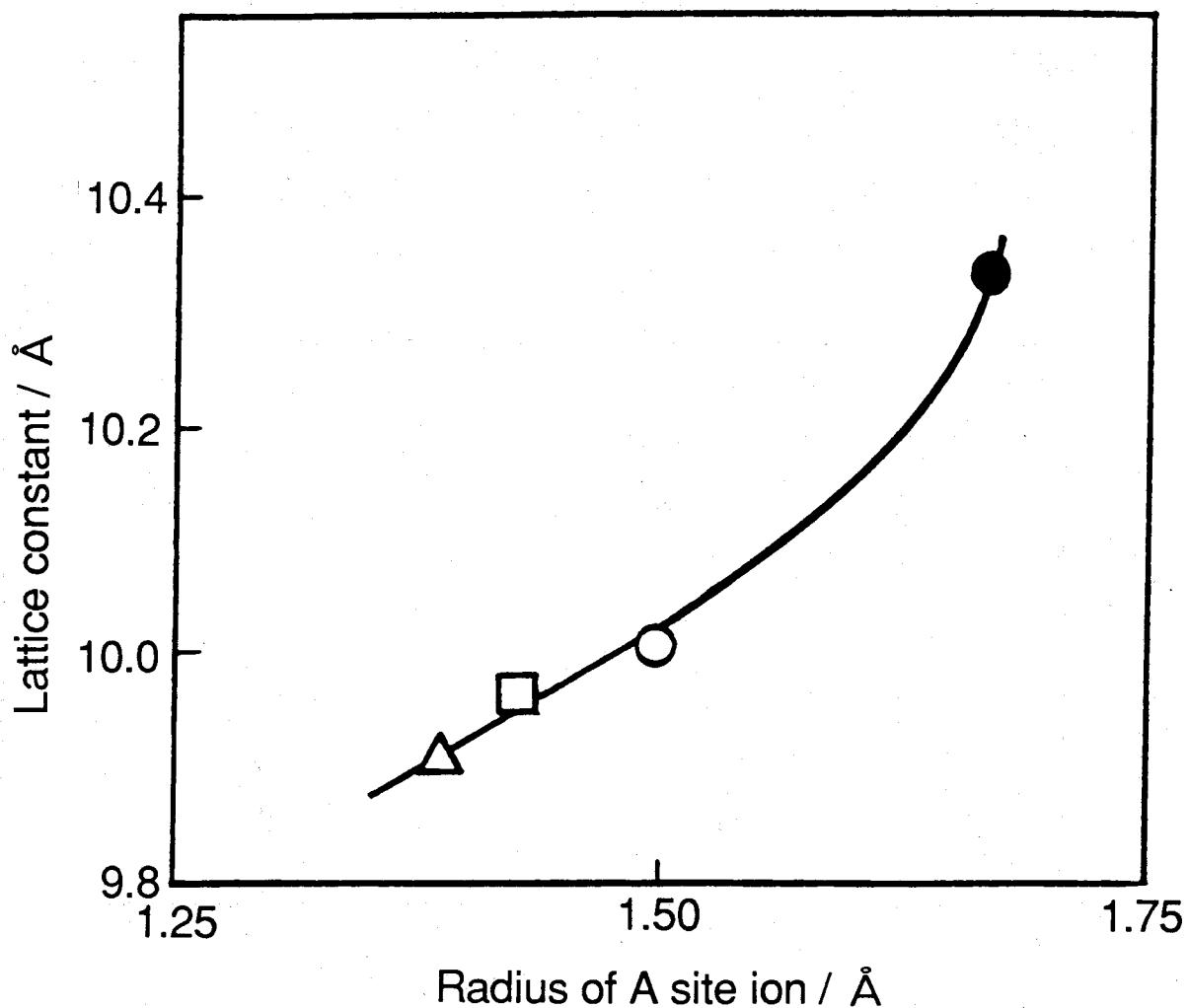


Fig. 67 Dependence of the lattice constant on radius of A site ion in cubic langbeinite crystals.

△: $K_2Mg_2(SO_4)_3$, □: $(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$, ○: $Rb_2Mg_2(SO_4)_3$,

●: "compound X" formed in Cs_2SO_4 - $MgSO_4$.

5.4.4 結 言

ラングバイナイト構造の硫酸塩 ($A_2^+ B_2^{2+} (SO_4)_3$) のAサイトイオンの周りの SO_4 四面体における酸素の不規則な配位状態がX線照射による常磁性ラジカルの生成を容易にさせることができた。とくに、化合物XにおいてはAサイトイオンと SO_4 四面体との結合距離が長く、したがって両者間の相互作用が弱いために、常磁性ラジカルの生成は一層容易であった。この事実は、化合物XのX線照射に対する感受性が他のラングバイナイト化合物よりも高いことを示唆している。

5. 5 節 希土類イオンで付活した硫酸

ルビジウム・マグネシウム結晶の ESR

および熱蛍光特性

5.5.1 緒言

前節において、硫酸ルビジウム-硫酸マグネシウム系における SO_3^- ラジカルの生成量は硫酸ルビジウム・マグネシウム化合物の存在量に比例することを見いだした。

ところで、ラングバイナイト結晶は $\{\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3\}^{2-}$ の骨格構造をもち、その空洞の中に含まれている2種類のカリウムイオンが SO_4 四面体の酸素イオンと不規則な配位をしていることが知られている^{77, 78)}。それらのカリウムイオンの1つは12配位で、もう1つは9配位であり、それらの結合距離の平均値はそれぞれ3.045 Å および2.992 Å である⁷⁸⁾。したがって、ラングバイナイト結晶では、カリウムイオンと SO_4 四面体の酸素イオンとの不規則な配位により、 SO_4 四面体を形成する SO_4^{2-} がX線照射に伴って生成するホールを捕獲して常磁性ラジカル (SO_3^- 、 SO_4^- など) になりやすくなるものと期待される。

本節では、硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶中への希土類イオンの拡散過程の異なる2種類の方法で調製した試料について、X線照射に伴う常磁性ラジカルの生成量に対する希土類イオンの付活効果をESR法および熱蛍光(TL)法を用いて調べた。

5.5.2 実験

試料

希土類イオンの母結晶中における拡散過程が異なる二通りの方法で行なった(Fig. 68)。

方法A：硫酸ルビジウムに硫酸マグネシウムの微粉末を混合したものをヘリウム気流中1023Kで1時間加熱し、あらかじめ硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶を調

Process A

Process B

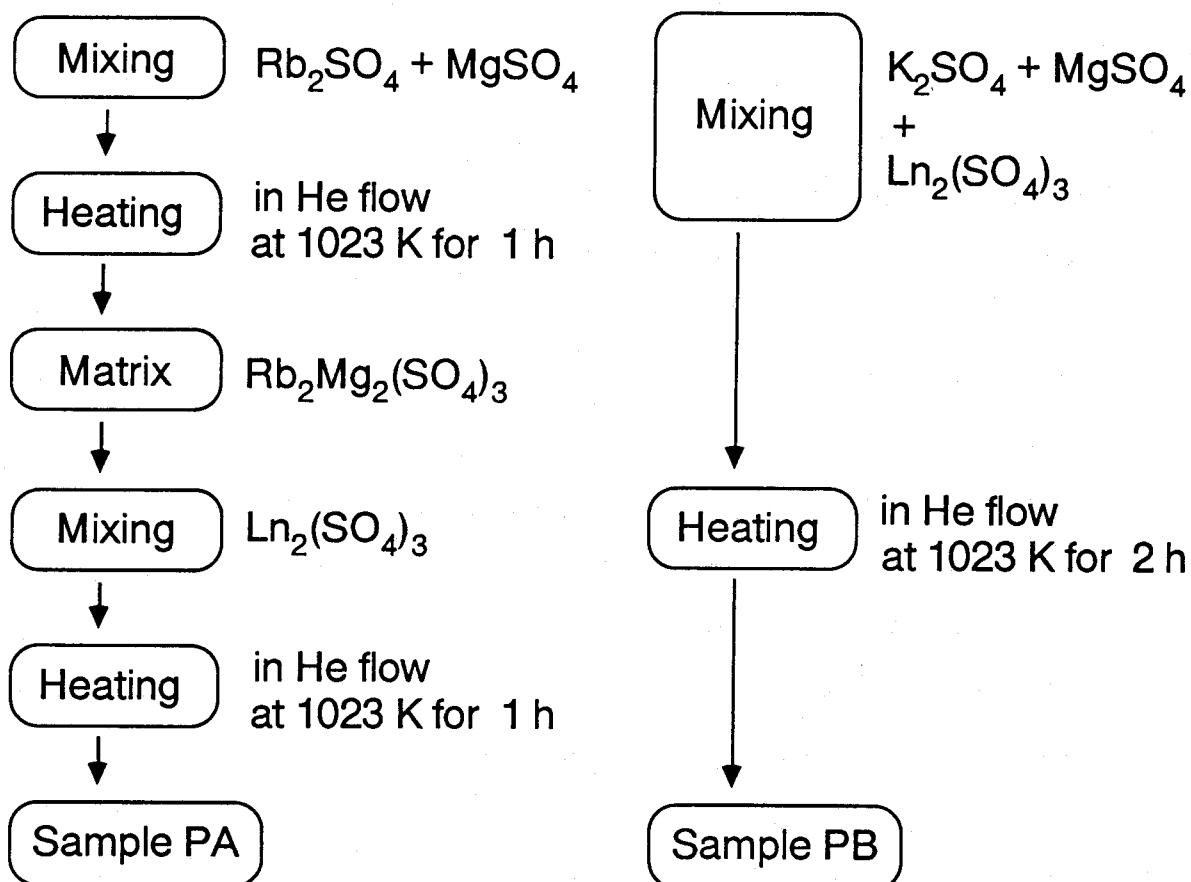


Fig. 68 The procedure for the preparation of pure and rare earth ion-doped samples.

製した。つぎにその母結晶に所定量の希土類硫酸塩($Ln_2(SO_4)_3$; $Ln=La, Eu$)を添加したのち、再びヘリウム気流中1023Kで1時間加熱して各種試料を調製した(試料 PA_R)。

方法B: 硫酸ルビジウムと硫酸マグネシウムの混合物中に、最初から所定量の希土類硫酸塩をそれぞれ配合し、ヘリウム気流中1023Kで加熱した。ただし、加熱時間は、方法Aにより調製した試料と熱履歴をそろえるため2時間とした(試料 PB_R)。

比較のために用いたラングバイナイトを母結晶とする試料 PA_K および試料 PB_K は硫酸ルビジウムの代わりに硫酸カリウムを用いた以外は方法Aおよび方法Bと同様な手順でそれぞれ調製した。

試料の粒度はいずれも115~170メッシュにそろえた。

装置および方法

試料の加熱温度はPt-Pt13%Rh熱電対で検出し、自動温度調節器（（株）チノー製、NB161型）により制御した。

ESRの測定は、5.1節と同様な方法で行った。

TLの測定および結晶特性の測定はいずれも第2章と同様な方法で行った。ただし、TL強度は473Kのメインピークを対象にして調べた。

5.5.3 結果および考察

1 mol%の硫酸ランタンで付活した各種試料のX線回折線図をFig. 69に示す。試料PA_Rの回折ピーク強度は他の試料に比べてとくに高く、また半値幅は狭いことから、試料PA_Rの結晶性は他の試料に比べてかなり高いことがわかった。この事実から、硫酸ルビジウム・マグネシウム結晶ではルビジウムイオンの周りのSO₄四面体における酸素の不規則な配位状態は結晶の対称性を低下させることはあっても結晶成長を妨げるほど内部歪を増大させることはないといえる。また、希土類イオンで付活した試料PB_RのXRDパターンは母結晶の結晶化度がラングバイナイトを母結晶とする試料（試料PA_KおよびPB_K）の場合とはほぼ同じであることを示した。このことから、硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶はラングバイナイト母結晶の場合と異なり硫酸ルビジウムと硫酸マグネシウムの反応時に希土類硫酸塩が存在すると結晶成長しにくくなることがわかった。

Fig. 70に1 mol%の硫酸ランタンで付活した試料PA_Rおよび試料PA_KのESRスペクトルを示す。ピーク2およびピーク2' ($g=2.003$) はともに等方的なSO₃⁻ラジカル⁹⁾に帰属される。また、ピーク1 ($g=2.008$) はおそらくSO₄⁻ラジカル⁹⁾であると推定される。その他のピーク（ピーク3、4、1'、3'）の帰属は現在検討中である。試料PA_RのESRシグナルの半値幅はいずれも試料PA_Kの場合に比べてかなり広くなっている。このことは、アルカリ金属イオンとSO₄四面体の酸素との配位における不規則性は試料PA_Rの方が試料PA_Kよりも複雑であることを示唆している。

Fig. 71は試料PA_Rおよび試料PA_Kについて、SO₃⁻ラジカルに帰属されるESRシグナル

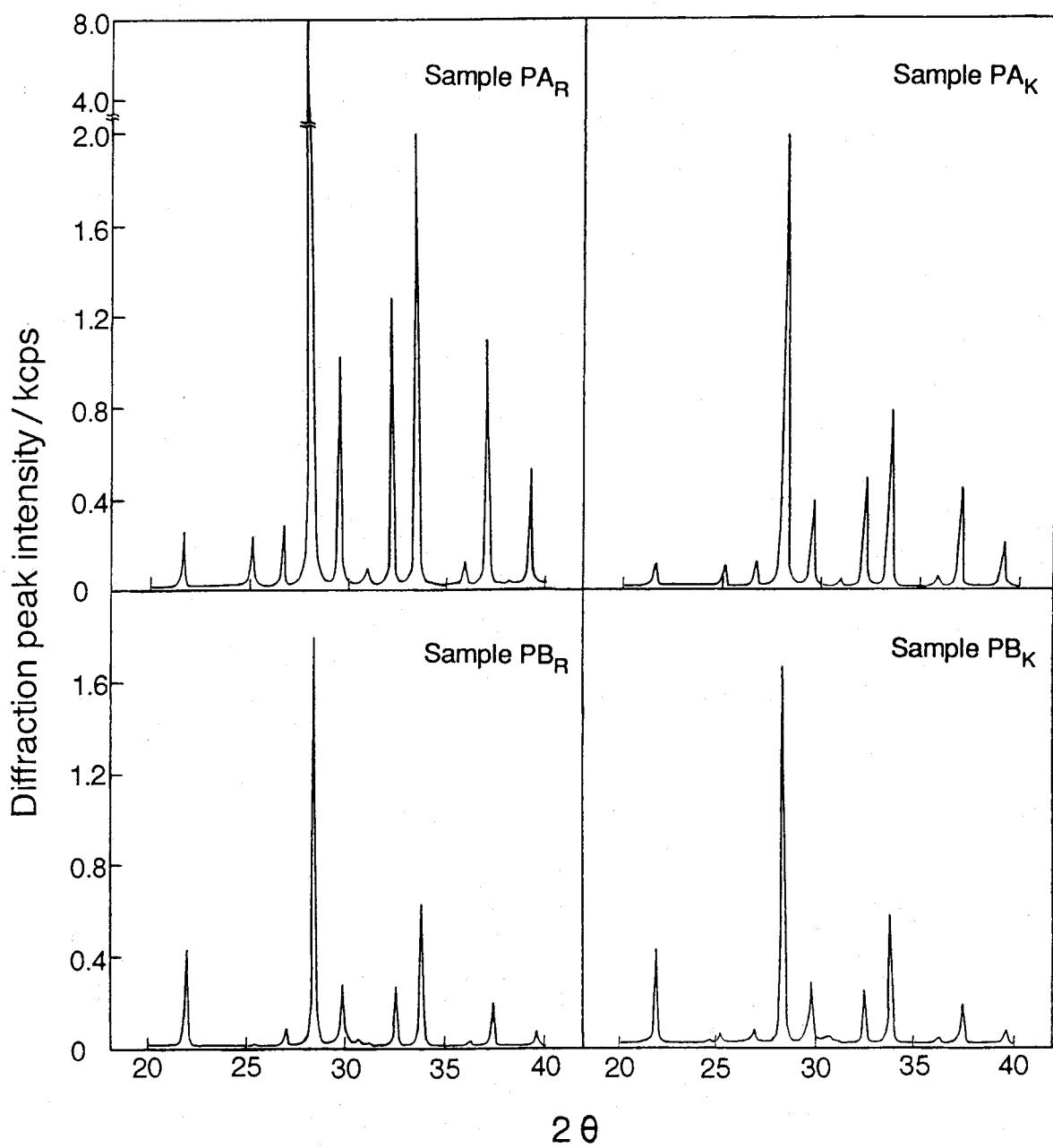


Fig. 69 The XRD pattern of the samples doped with 1 mol% $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

ル強度およびTL強度に対する希土類硫酸塩の配合量依存性を調べた結果である。

希土類硫酸塩で付活しない場合、試料 PA_R のESRシグナル強度は試料 PA_K よりも高かった。結晶化度の高かった試料 PA_R の方(Fig. 69)が SO_4 四面体の酸素とアルカリ金属イオンとの配位における不規則性が明確に現われやすく、X線照射に伴う SO_3^- ラジカルの生成が助長されたといえる。また、希土類硫酸塩で付活した試料 PA_R のESRシグナル強度は希土類硫酸塩の種類に関係なくその配合量の増加に伴って低下

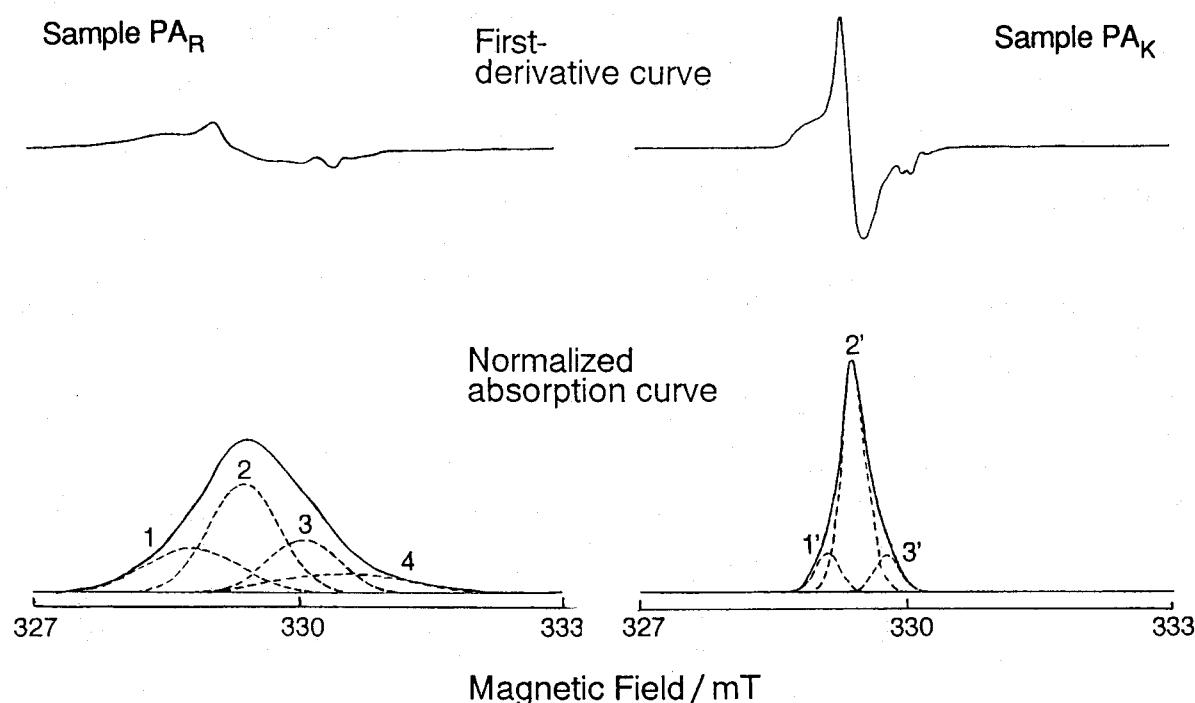


Fig. 70 The ESR signal of samples PA_R and PA_K doped with 1 mol% $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

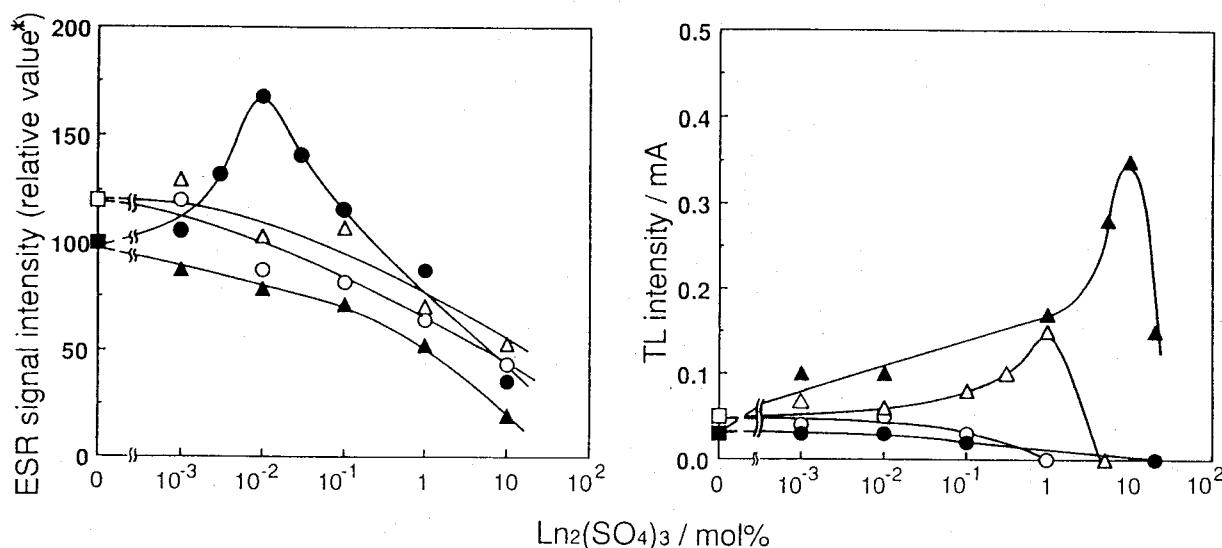


Fig. 71 Doping effect of rare earth ion on ESR signal intensity and TL intensity in samples PA_R and PA_K .

○: La-doped sample PA_R , △: Eu-doped sample PA_R

●: La-doped sample PA_K , ▲: Eu-doped sample PA_K

*Relative intensity is based on the intensity for the sample PA_K without $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$.

し、とくに硫酸ランタンで付活した場合には試料PA_Kの結果と顕著な差異を示した。

TL強度は硫酸ランタンで付活した試料PA_Rではその配合量の増加に伴って徐々に低下した。他方、硫酸ユウロピウムで付活した試料PA_Rでは試料PA_Kの場合に比べかなり少量(1/10)の希土類硫酸塩を配合したときに極大値を示したにもかかわらず、その値はかなり低くかった。これらの結果は、結晶化度の高い硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶中への希土類イオンの拡散が困難であり、その母結晶表面層近傍に拡散した希土類イオンによる濃度消光が容易に起こったことを示唆している。

5.2節および5.3節におけるPL測定の結果から、SO₄²⁻欠陥は金属硫酸塩の表面層近傍に存在し、付活剤として用いた希土類硫酸塩から供給される陰イオンによってすみやかに消滅することを見いだしており、同様なことは試料PA_Rにおいても起こっていると考えられる。また、希土類イオンがアルカリ金属イオンと置換したさいに生ずる過剰電荷は陽イオン空孔の生成により補償されるものと推察される(5.3節参照)。これらのことから、試料PA_Rでは希土類硫酸塩で付活するさいにSO₄²⁻欠陥の消滅が陽イオン空孔の生成よりも優先的に起こり、試料PA_Rにおける欠陥量(SO₄²⁻欠陥および陽イオン空孔)の総量は希土類イオンの付活量の増加に伴って減少したものと推察される。したがってX線照射による損傷は低減され、ESRシグナル強度は低下した。

同様な実験を試料PB_Rおよび試料PB_Kについても行った(Fig. 72)。ランタンイオンで付活した試料PB_RのESRシグナル強度は、試料PA_Rの場合(Fig. 71)と異なり試料PB_Kの場合よりも硫酸ランタンを多く(1 mol%)配合したときに極大値を示した。これらの結果は、希土類イオンで付活した試料PB_Rにおける母結晶の結晶化度が試料PB_Kの場合とほぼ同程度に低い(Fig. 69)ことから、母結晶の生成過程において一種のHedvall効果⁶⁹⁾により母結晶中への希土類イオンの拡散が促進されたことに起因していると推察される。すなわち、ラングバイナイト結晶と同じ晶系の硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶中に拡散した3価で安定なランタンイオンの多くは1価のルビジウムイオンと格子点置換し、その結果として硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶には電荷補償作用により陽イオン空孔が生成する。陽イオン空孔に隣接したSO₄²⁻は陽イオンとの結合バランスが崩れるため、X線による損傷を受け易くなり、SO₃⁻ラジカルの生成が促進されたと推察される。さらに、その極大値は試料PB_Kの場合よりも高かった。ランタンイオンで付活した試料PB_Rと試料PB_KにおけるESRシ

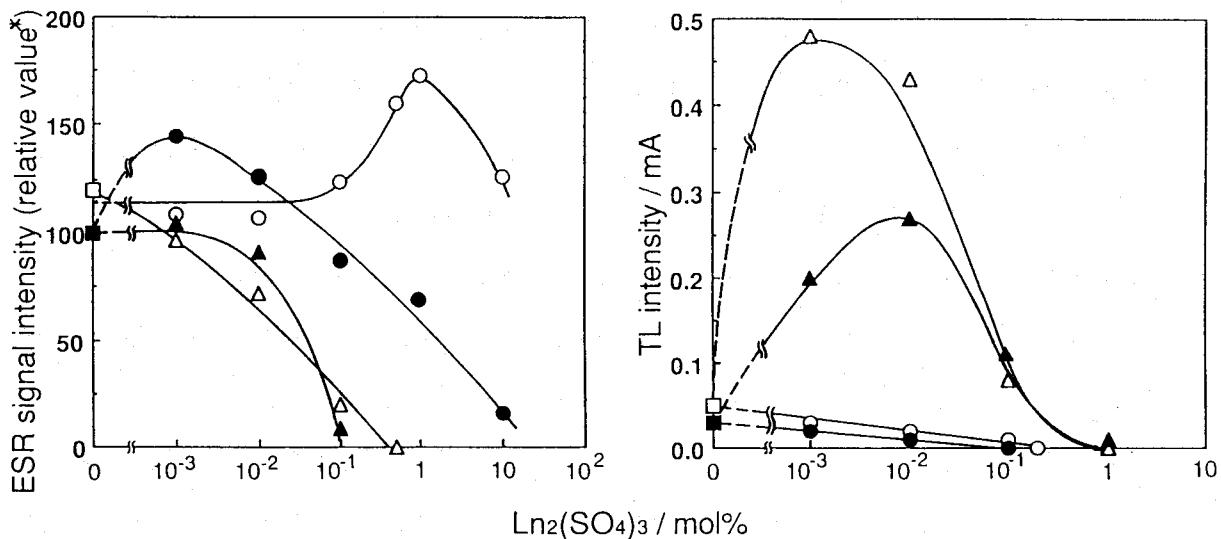


Fig. 72 Doping effect of rare earth ion on ESR signal intensity and TL intensity in samples PB_R and PB_K.

○: La-doped sample PB_R, △: Eu-doped sample PB_R

●: La-doped sample PB_K, ▲: Eu-doped sample PB_K

*Relative value is defined same to that of Fig. 71.

グナル強度の顕著な違いは硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶中へのランタンイオンの拡散がラングバイナイト母結晶中への拡散に比べて困難ではあるが他方アルカリ金属イオンの周りのSO₄四面体における酸素の不規則な配位に対するランタンイオンの付活効果は、試料PB_Kの方が大きいことを示唆している。

他方、ユウロピウムイオンで付活した試料PB_KではESRシグナル強度はユウロピウムイオンの付活量の増加に伴って減少した。ユウロピウムイオンの原子価状態は希土類イオンのなかで一番変わりやすいので、母結晶中におけるユウロピウムの原子価状態を調べれば上述の結果を考察する手がかりが得られるはずである。そこで、ユウロピウムイオンで付活した試料PB_KのTLスペクトルを測定した。Fig. 73は典型的なスペクトルであり、2価のユウロピウムイオンの4f⁶・5d→4f⁷遷移に基づくブロードなTLスペクトルを示している。すなわち、硫酸ルビジウム・マグネシウム母結晶の陽イオンは2価のユウロピウムイオンで置換されていた。したがって、電荷補償作用による陽イオン空孔の生成量はユウロピウムイオンで付活した試料PB_K方がランタンイオンで付活した場合よりも少ないばかりでなく、SO₄²⁻イオンは1価のアルカリ金属イオンあるいは3価のランタンイオンに隣接しているよりも2価のユウロ

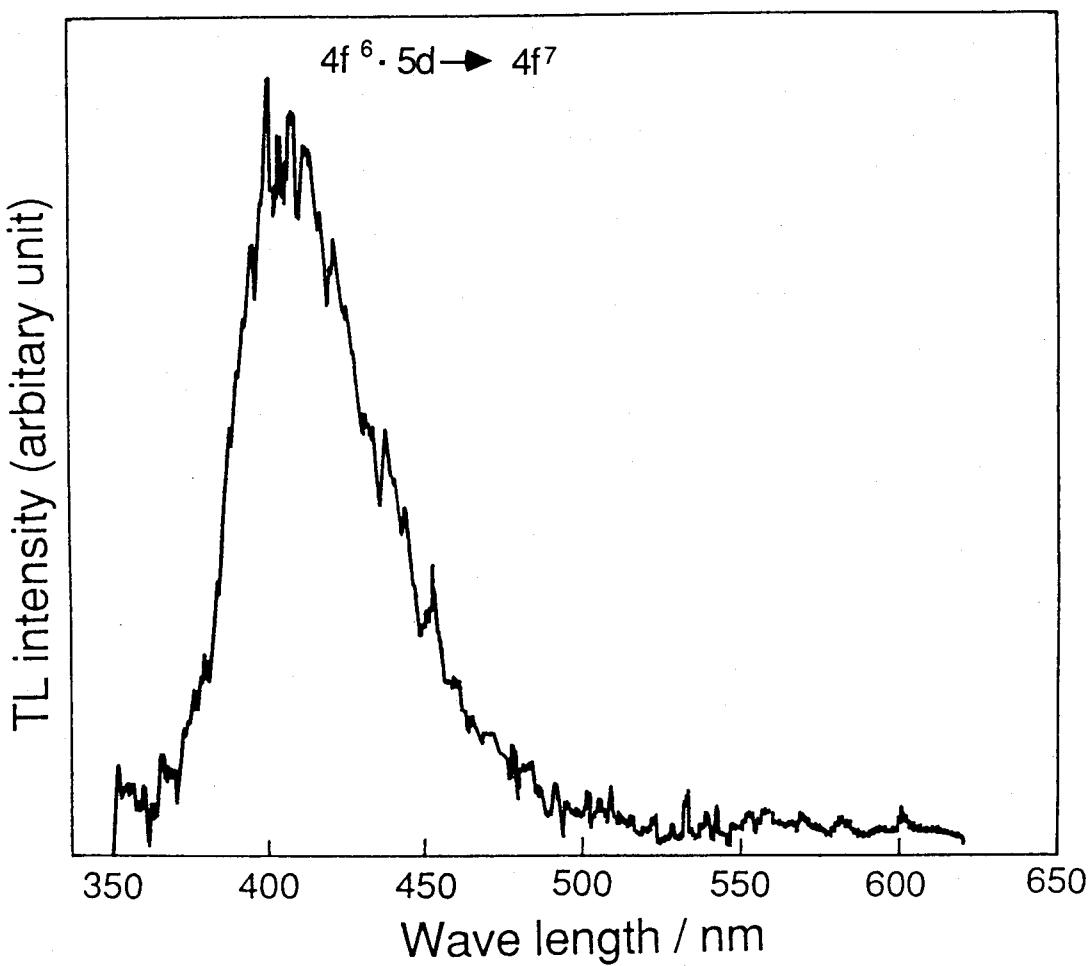


Fig. 73 Typical TL emission spectrum of Eu-doped sample PAR or sample PBR.

ピウムイオンに隣接している方が安定であり、X線照射時におけるホールトラップの役割を果たしにくかったものと推察される。

5.5.4 結 言

試料PARでは、X線照射によって誘発される常磁性イオンラジカルの生成に対し希土類イオン付活による促進作用は観察されなかった。これは、硫酸ルビジウムマグネシウム母結晶の結晶化度が高いため、母結晶中への希土類イオンの拡散が困難であったことに起因していると考えた。

他方、試料PBRでは、希土類イオン付活による促進作用は3倍で安定なランタンイ

オンで付活した場合に限りラングバイナイトを母結晶とする試料（試料PA_KおよびPB_K）よりもかなり助長された。この事実はルビジウムイオンの周りのSO₄²⁻四面体の不規則な配位状態がルビジウムイオンを希土類イオンで置換することにより一層助長されたことを示唆している。しかし、2価のユウロピウムイオンで付活した場合には、ラングバイナイトを母結晶とする試料（試料PA_KおよびPB_K）の場合と同様に促進作用は全く観察されなかった。これは、電荷補償作用による陽イオン空孔の生成がきわめて少なく、またSO₄²⁻が1価のアルカリ金属イオンあるいは3価のランタンイオンに隣接しているよりも2価のユウロピウムイオンに隣接している方が安定であることに起因していると推察した。

5. 6 節 X線を照射した 3 値安定の希

土類イオンで付活したグラセライト結晶 およびラングバイナイト結晶の ESR 特性

5.6.1 緒 言

放射線被ばくによる線量当量の測定方法として注目されているESR線量法^{8, 54, 57, 63, 70}では、フィルムバッチ法、熱蛍光線量法などと異なり、測定後においても測定前の情報を記憶しており、かつその後の被ばくによる線量当量も積算できる。ESR線量法では、放射線被ばくによる集積線量当量を必要に応じていつでも知ることができ、連続して繰り返し測定して得た値を積算し平均化すればバックグラウンドの影響を低減できるので、低線量領域においても精度のよい測定が期待できる。

このようなESR線量計用の素子として、第5章において、これまで種々のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の硫酸塩結晶試料について検討してきた結果、 SO_3^- ラジカルに由来するESRシグナル強度は、希土類イオンの付活に伴う電荷補償作用で生成する陽イオン空孔の量と密接に関係することが見いだされた。

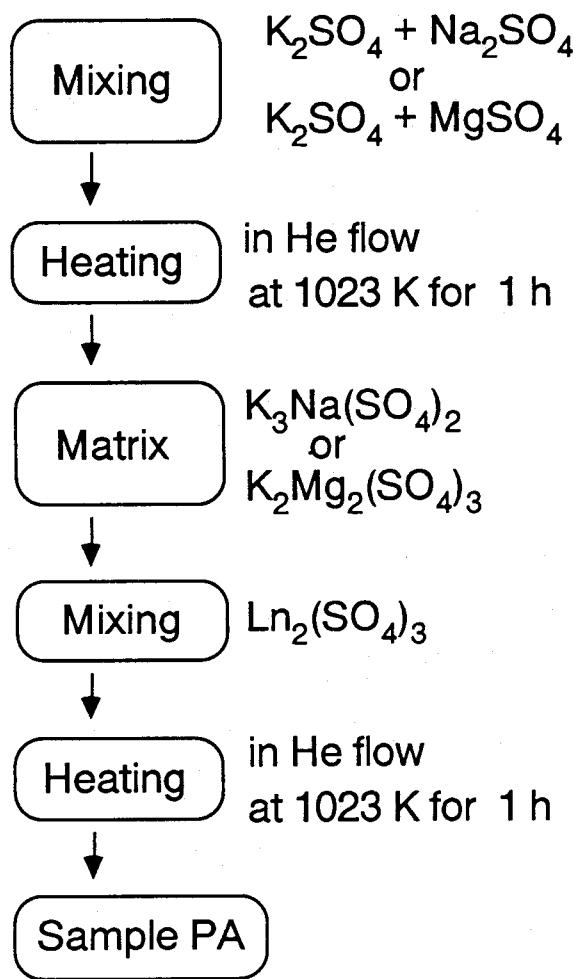
本節では、高性能なESR線量計用素子の開発を目的とし、グラセライトおよびラングバイナイトの化合物結晶を各種の希土類イオンで付活した試料について、試料調製方法のちがいによるESRシグナル強度への影響を検討した。さらに、ESRシグナル強度の線量依存性も調べた。

5.6.2 実 験

試 料

前節と同様に、希土類イオンの母結晶中における拡散過程が異なる二通りの方法で行なった(Fig. 74)。

Process A



Process B

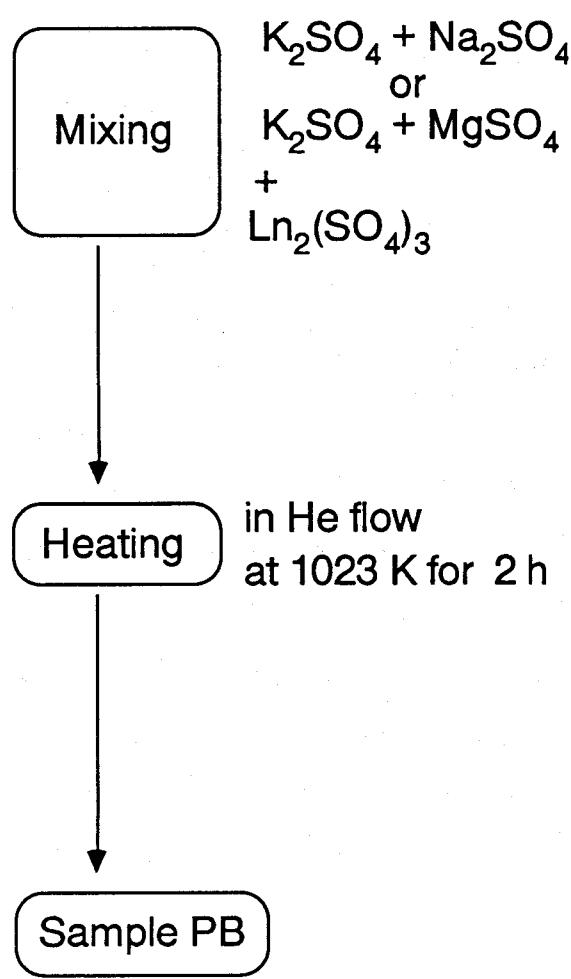


Fig. 74 The procedure for the preparation of rare earth ion-doped samples.

方法A：硫酸カリウムに硫酸ナトリウムあるいは硫酸マグネシウムの各微粉末を混合したものをヘリウム気流中1023Kで1時間加熱し、あらかじめグラセライトあるいはラングバイナイトの母結晶を調製した。つぎにそれら各母結晶に所定量の希土類硫酸塩($Ln_2(SO_4)_3$; $Ln=La, Eu, Gd, Lu$)を添加したのち、再びヘリウム気流中1023Kで1時間加熱して各種試料を調製した。

方法B：硫酸カリウムと硫酸ナトリウムあるいは硫酸カリウムと硫酸マグネシウムの各混合物中に、最初から所定量の希土類硫酸塩をそれぞれ配合し、ヘリウム気流中1023Kで加熱した。ただし、加熱時間は、方法Aの試料と熱履歴をそろえるため

2時間とした。

方法Aで調製した試料を試料PA_Gおよび試料PA_L、方法Bで調製した試料を試料PB_Gおよび試料PB_Lとし、下付のGおよびLはそれぞれ母結晶がグラセライトおよびラングバイナイトであることを示す。

ESR強度の測定

ESR測定は5.1節と同様な方法により行った。

5.6.3 結果および考察

試料PA_Gおよび試料PA_LについてESR現象を調べた結果をFig. 75に示す。試料PA_GのESRシグナルは希土類イオンで付活しない場合にも観察され、その強度は硫酸ユウロピウムを配合した場合にはその配合量の増加に伴って低下したが、他の希土類硫酸塩を適量配合するといずれも極大値を示した。他方、試料PA_LのESRシグナル強度は希土類イオンで付活しない試料では試料PA_Gの場合よりも高いが、いずれの希土類硫酸塩を配合した場合もユウロピウムイオンで付活した試料PA_Gの場合と同様にそれらの配合量の増加に伴って低下した。

グラセライト、ラングバイナイトなどの硫酸塩結晶の粒子表面層近傍にはSO₄²⁻欠陥が存在し、それに隣接しているSO₄²⁻は陽イオンとの結合バランスを崩していいるためX線照射によりSO₃⁻ラジカルになり易い。他方、希土類イオンで付活した試料では、このSO₄²⁻欠陥は配合した希土類硫酸塩から供給される陰イオンにより消滅する(5.2節、5.3節参照)。

3価が安定なランタン、ガドリニウム、ルテチウムの各イオンで付活した試料では、SO₄²⁻欠陥は消滅するが、電荷補償作用によりイオン1個が格子点に置換するごとに陽イオン空孔が2個生成し、その陽イオン空孔に隣接した硫酸イオンは陽イオンとの結合バランスが崩れるため、X線による損傷を受け易く、SO₃⁻ラジカルの生成が促進され、ESRシグナル強度が著しく増大したと推察される。また、過剰の希土類イオンを配合すると、X線励起に伴って生成したSO₃⁻ラジカルが高濃度になって互いに会合し、ESRシグナル強度が著しく低下すると考えられる。試料PA_Gにおいてユウロピウムイオンで付活した場合のみESRシグナル強度に極大値が現われなか

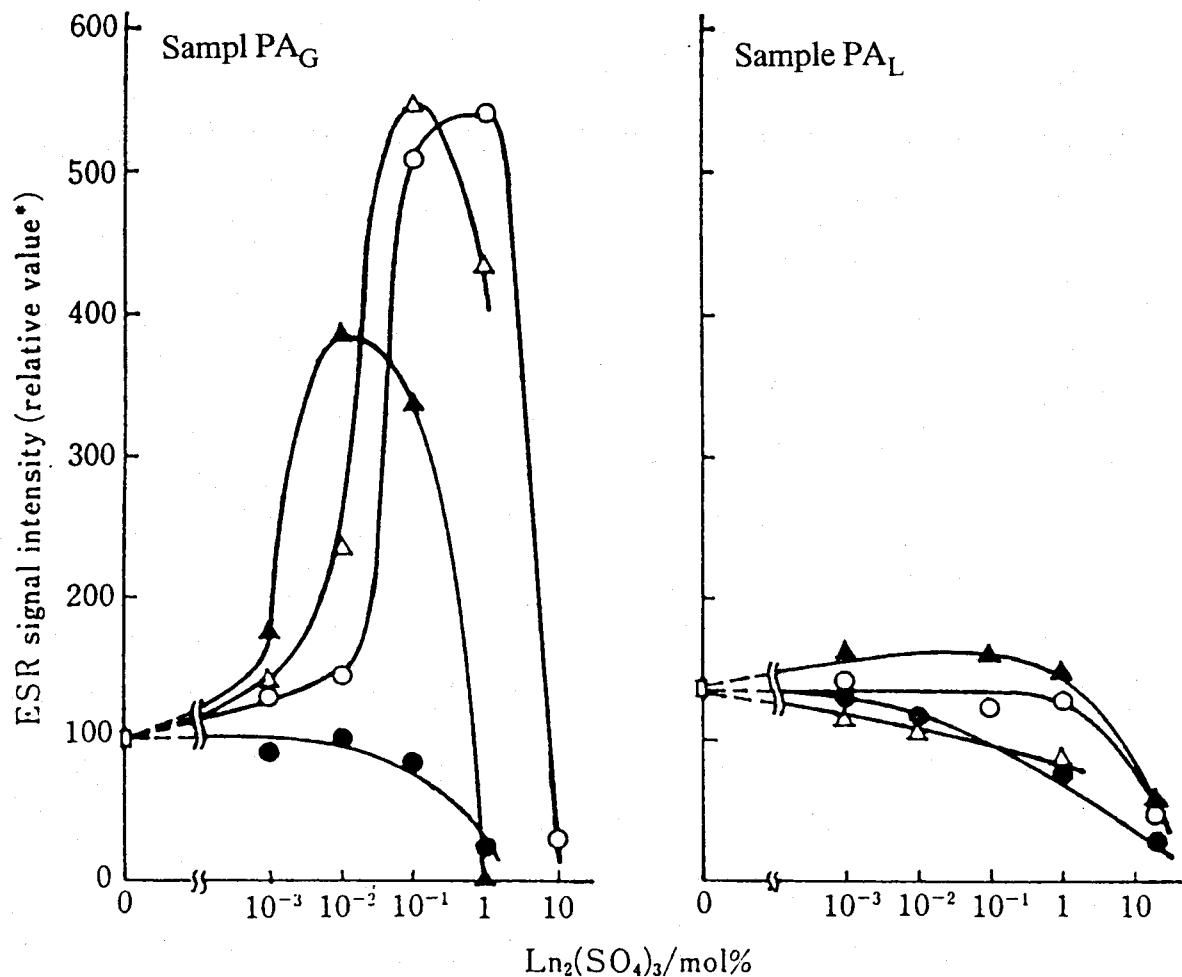


Fig. 75 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the ESR signal intensity of samples PA_G and PA_L .

○: La-doped, ●: Eu-doped, △: Gd-doped, ▲: Lu-doped,

□: pure $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$

*Relative intensity is based on the intensity for the sample PA_G without $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ and it is same to that of Fig. 53.

ったのは、2価のユウロピウムイオンが格子点に置換していることが見いだされている（5.2節参照）ことから、電荷補償作用で格子点に置換した陽イオン空孔の生成が他の3価の希土類イオンより少ないこと、また、2価のユウロピウムイオンと硫酸イオンとの結合は2価同志で、3価の希土類イオンとの場合に比べ安定なことなどにより、硫酸ユウロピウムの配合量を増加するとX線励起に伴う SO_3^- ラジカルの発生が抑制され、ESRシグナル強度がむしろ低下したものと推察される。

ラングバイナイトは、室温から1023Kまでは結晶構造に変化がなく安定であるが、グラセライトは720K近辺に相転移点がある。そのため、試料 PA_G では、調製過程に

において相転移反応に伴うHedvall効果^{6,9)}により母結晶中への希土類イオンの拡散が促進されるため、ESRシグナル強度は試料PA_Lと異なり希土類イオンの種類により顕著なちがいが現れたと推察される。

試料PB_Gおよび試料PB_LについてESR現象を調べた結果をFig. 76に示す。ESRシグナル強度は、試料PB_G、試料PB_L共にいずれの希土類硫酸塩を配合した場合も極大値を示した。とくに、ユウロピウムイオンで付活した試料PB_Gでは、試料PA_Gと顕著なちがいが現われた。

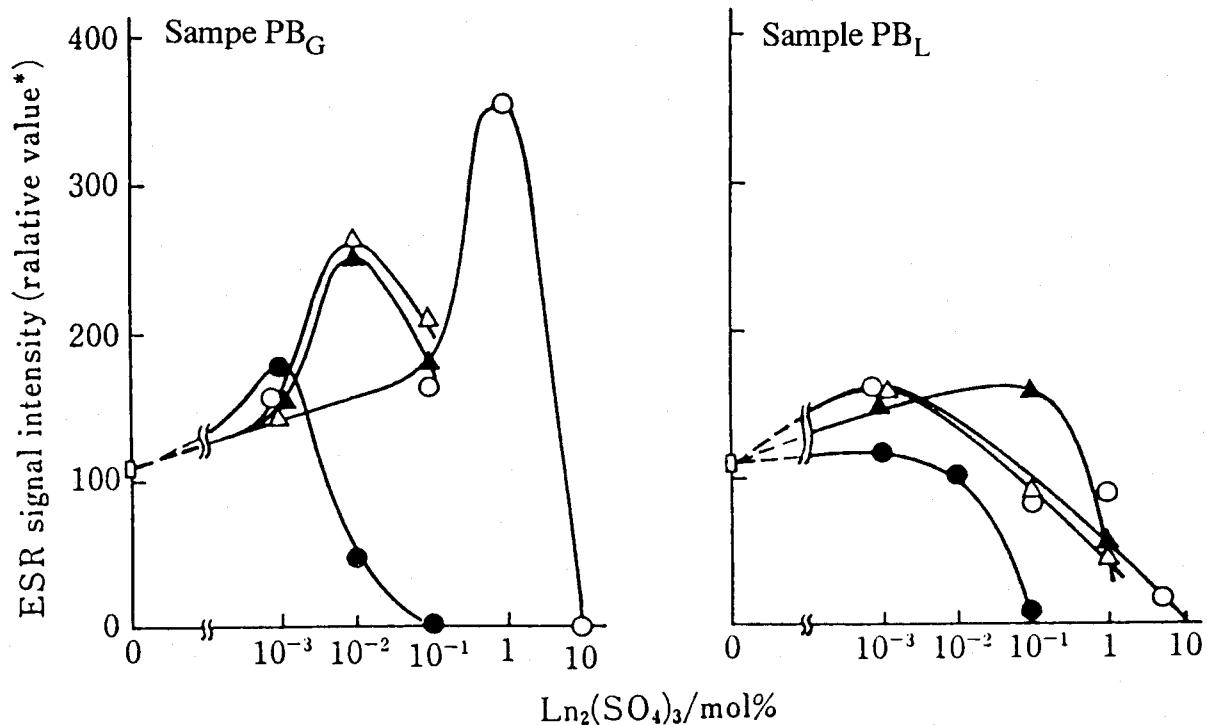


Fig. 76 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the ESR signal intensity of samples PB_G and PB_L.

○: La-doped, ●: Eu-doped, △: Gd-doped, ▲: Lu-doped,

□: pure $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$

*Relative intensity is same to that of Fig. 75.

試料PB_Lでは母結晶の合成時に希土類イオンが包含されるため、試料PA_Lに比べ母結晶中への希土類イオンの拡散が促進されたことによると推察される。他方、ユウロピウムイオンで付活した試料PB_GのESRシグナル強度が顕著な極大値を示した原因は、試料調製過程におけるグラセライト母結晶中への希土類イオンの拡散過程が試

料PA_Gと異なるためであると推察される。希土類イオンの母結晶中の拡散は、試料PA_Gではグラセライト母結晶と希土類硫酸塩との固相反応で起こるのに対し、試料PB_Gでは、グラセライト母結晶の構成成分(硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、希土類硫酸塩)の固相反応で起こると考えられる。

そこで、硫酸カリウムと硫酸ナトリウムの各単体結晶をランタンイオンあるいはユウロピウムイオンで付活した各試料を方法Bで調製し、それら各試料のESRを測定した(Fig. 77)。

ランタンイオンで付活した硫酸カリウム、硫酸ナトリウムとも、試料PB_Gと同様にESRシグナル強度は極大値を示した。他方、ユウロピウムイオンで付活した硫酸カリウム試料のESRシグナル強度は、硫酸ユウロピウム配合量に比例して単純に低下したが、ユウロピウムイオンで付活した硫酸ナトリウム試料では試料PB_Gと同様に極大値を示した。

硫酸ナトリウムは希土類硫酸塩と固溶することが知られており(3.2節参照)、2価のユウロピウムイオンで付活した場合でも付活量が多いために陽イオン空孔の生成量が増大し、試料PA_Gの場合と異なりESRシグナル強度に極大値が現われたものと推察される。

固溶反応はグラセライトの結晶生成よりも低温域で起こるので、試料PB_Gは希土類イオンと固溶した硫酸ナトリウムが硫酸カリウムと固相反応して生成したと考えられる。すなわち、グラセライト母結晶中に拡散したユウロピウムイオンは、カリウムイオンばかりでなく2価のユウロピウムイオンよりもイオン半径の小さいナトリウムイオンとも置換していると考えられる。その結果、2価のユウロピウムイオンで付活した試料PB_Lにおいても陽イオン空孔の生成量が増大し、ESRシグナル強度が極大値を示したと推察される。

つぎに、試料PA_GについてESRシグナル強度の温度依存性を調べた(Fig. 78)。ランタンイオンで付活した試料を除いて、ESRシグナル強度は室温から約450Kまではほぼ一定値を示し、X線照射で生成したSO₃⁻ラジカルは熱的安定性が高いことがわかった。他方、ランタンイオンで付活した試料のESRシグナル強度は、室温から約400Kまで直線的に低下し、400K以上ではほぼ一定値を示した。ランタンイオンのイオン半径は他の希土類イオンに比べ大きいため、ランタンイオンで付活した試料の母結晶は内部歪が最も高いと推定される。そこで、X線照射に先だって450Kでアニー

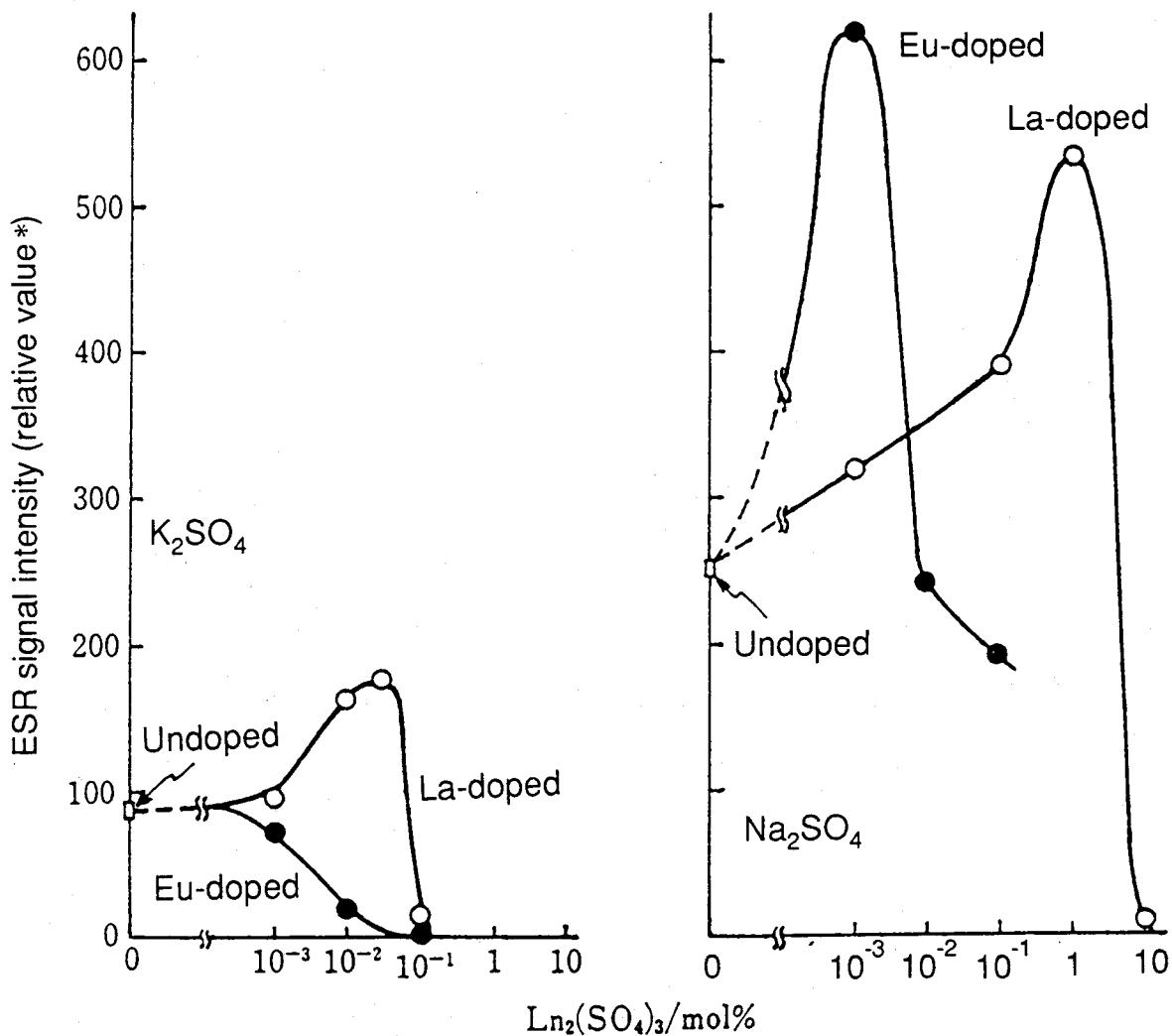


Fig. 77 Effect of blended amount of $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ on the ESR signal intensity of K_2SO_4 and Na_2SO_4 .

*Relative intensity is same to that of Fig. 75.

リングした試料について同様な測定を行った(●)ところ、室温におけるESRシグナル強度はアニーリングをしない試料に比べてかなり低下したが、320K以上ではほぼ一定値を示し、アニーリングをしない試料について400K以上で得られた値とはほぼ等しかった。したがって、ランタンイオンで付活した試料では母結晶の内部歪に由来する SO_3^- ラジカルも生成しているといえる。

つぎに、ESR線量計用素子としての性能を調べるため、 SO_3^- ラジカルのESRシグナル強度が高く、熱的安定性も高いガドリニウムイオンで付活(0.1mol%)した試料PAG

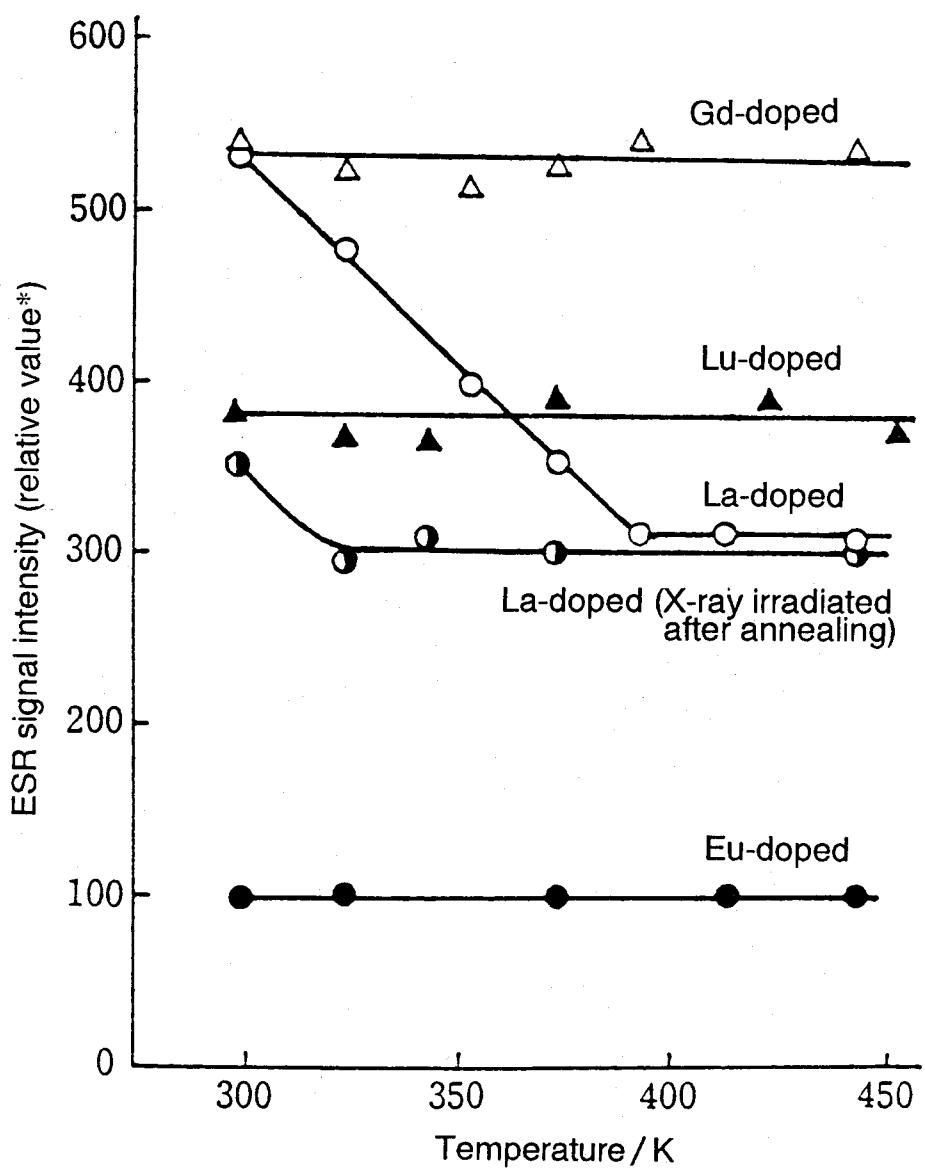


Fig. 78 Temperature dependence of the ESR signal intensity of sample P_{Ag}.

*Relative intensity is same to that of Fig. 75.

についてESRシグナル強度の吸収線量依存性を調べた(Fig. 79)。

Fig. 79から明らかなように、ESRシグナル強度は0.2～150Gyの吸収線量に対して直線的に増大した。ESRシグナル強度のフェーディングは1年間で1%未満であった。10keV未満(原子番号32のGeまで)の特性X線ではガドリニウムイオンで付活(0.1mol%)した試料P_{Ag}の線量当量の検出限界は約2mSvとなり、線量当量測定用のESR線量計用素子として実用性があることを示している。

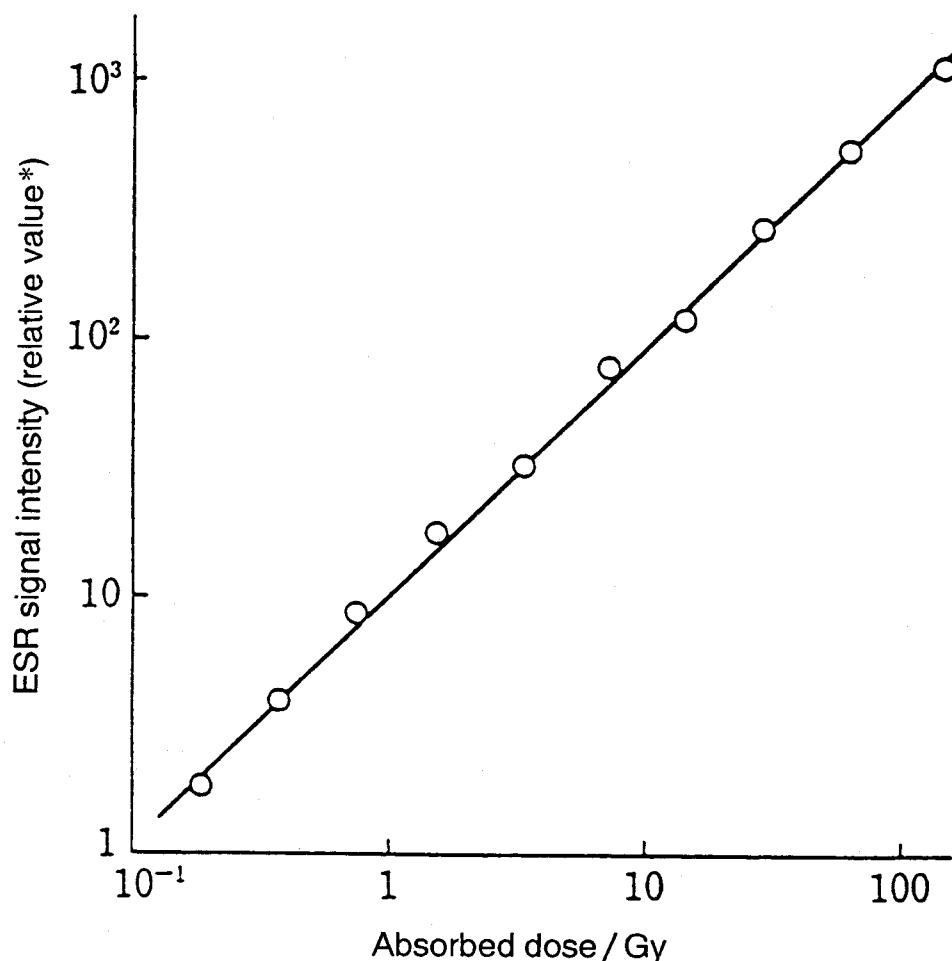


Fig. 79 Dependence of absorbed dose on the ESR signal intensity of 0.1 mol% Gd-doped sample PAG.

*Relative intensity is same to that of Fig. 75.

5.6.4 結 言

3価で安定なランタン、ガドリニウム、ルテチウムの各イオンで付活した試料では、陽イオン空孔の生成によりX線励起に伴う SO_3^- ラジカルの生成が比較的容易になり、放射線被ばくによる線量当量の測定感度が高くなつた。とくに、ガドリニウムイオンで付活(0.1mol%)した試料PAGは10keV未満の特性X線の被ばくによる線量当量を測定するためのESR線量計用素子として実用性があることがわかつた。

母結晶としては希土類イオンが拡散し易いグラセライト化合物の方がラングバインサイト化合物よりも適している。また、グラセライト化合物を母結晶とした試料(

試料PA_G、試料PB_G)においては、試料調製方法のちがいによりESRシグナル強度に著しい差異が認められたが、これは硫酸ナトリウムと希土類硫酸塩との固溶反応が母結晶中の希土類イオンの拡散を促進することに原因していると推察した。

第6章 総括

アルカリ金属硫酸塩結晶、アルカリ土類金属硫酸塩結晶およびそれらを組み合わせた二成分硫酸塩結晶について、試料調製過程における固-固相および固-気相反応、相転移反応、並びに得られた試料のESR特性、光物性(TL, PL)、導電特性、結晶特性、酸素の吸着特性を調べることから、放射線に対する感受性の発現機構を検討した。

ESR線量法はX線照射により生成した常磁性ラジカルが希土類イオンで付活した硫酸塩結晶などのような放射線に対する感受性の高い固体試料に室温近辺で貯蔵されている限りにおいてはほとんどフェーディングすることなく正確に集積線量を評価できることがわかった。

放射線に対する感受性の発現は、 SO_4^{2-} が周りの陽イオンとの結合バランスを崩しホールトラップ作用を示し、 SO_3^- ラジカルを生成することに起因している。また、 SO_4^{2-} と陽イオンとの結合バランスを崩す要因としては、母結晶中に元来存在する SO_4 四面体における酸素の不規則な配位状態、 SO_4^{2-} 欠陥、希土類イオンが格子点置換するさいに電荷補償作用により生成する陽イオン空孔、さらに、試料調製過程における母結晶の顕著な配向性などが挙げられることがわかった。

また、酸素の吸着により SO_4^{2-} 欠陥は補完され、陽イオン空孔の生成は抑制されることがわかった。

電子トラップ作用を示す SO_4^{2-} 欠陥あるいは価数変化($\text{Ln}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ln}^+$)の容易なユウロピウマイオンが存在する場合は室温下で不安定な SO_4^- ラジカルが生成し、ESR線量計に有効な SO_3^- ラジカルの生成は抑制された。それらの電子トラップはTL強度を増大させた。

硫酸カリウムあるいは硫酸ルビジウムは高イオン伝導性を示す硫酸銀を配合してもその配合量が少なければ放射線の照射により生成した発光中心は安定しており放射線センサー用素子の母結晶として適した物性を示した。

異種陽イオンの付活は、母結晶の生成過程、相転移反応過程において比較的容易に行われた。また、グラセライト化合物のようにそれを構成する硫酸塩(硫酸ナトリウム)が付活しようとするイオンの硫酸塩(たとえば希土類硫酸塩)と固溶体を形成すると場合には異種イオンの付活は一層容易になることも見いだされた。さら

に、硫酸ナトリウムの相転移反応の結果より、付活剤は母結晶と固溶体を形成するものの方が化合物を形成するものよりも使用環境の影響を受けにくくと推定される。

ESR線量計用素子の母結晶としては希土類イオンが拡散し易いグラセライト化合物の方がラングバイナイト化合物よりも適していた。3価で安定なランタン、ガドリニウム、ルテチウムの各イオンで付活したグラセライト試料は、陽イオン空孔の生成によりX線励起に伴う SO_3^- ラジカルの生成が比較的容易なため、放射線被ばくによる線量当量の測定感度が高くなることが見いだされた。とくに、ガドリニウムイオンで付活(0.1 mol%)した試料PA_Gは10keV未満の特性X線の被ばくによる線量当量を測定するためのESR線量計用素子として実用性があることがわかった。ただし、グラセライト結晶は酸素の吸着により SO_4^{2-} 欠陥がきわめて容易に補完されるため、放射線センサー用素子の素材として利用する場合、試料調製過程における雰囲気の挙動を十分考慮しなければならないこともわかった。

他方、ラングバイナイト化合物であっても、アルカリ金属イオンを希土類イオンで置換することにより、この化合物に元来存在するアルカリ金属イオンの周りの SO_4 四面体における酸素の不規則な配位状態が一層助長され、放射線に対する感受性の向上が認められた。また、酸素雰囲気中で試料調製を行ってもESRシグナル強度に対する影響は小さかった。そこで、 SO_4 四面体の不規則な配位状態を保持しながら、格子点置換している異種陽イオン量を増大させることができる異種陽イオンの付活方法をさらに検討すれば、高感度な放射線センサー用素子となり得る可能性が残されている。

文 献

1. 岩崎 博, 日本金属学会誌, 30, 179 (1991).
2. 坂井信彦, 田中良和, 応物, 61, 226 (1992).
3. 湊 進, 放射線, 17(2), 60 (1991).
4. 阪上正信, 放射線, 17(2), 48 (1991).
5. 日本アイソトープ協会編, 「放射線のA B C」, 丸善, 1990, pp. 10.
6. T. Yamashita, N. Nada, H. Onishi, S. Kitamura, Health Phys., 21, 295 (1971).
7. P. J. Fox, R. A. Akber, and J. R. Prescott, J. Phys. D: Apply. Phys., 21, 189 (1988).
8. 小嶋拓治, Isotope News, 1987(5), 6.
9. V. V. Gromov and J. R. Morton, Can. J. Chem., 44, 527 (1966).
10. R. Huzimura and K. Atarashi, Phys. Stat. Sol., (a)70, 649 (1982).
11. M. Krystek, Phys. Stat. Sol., (a)57, 171 (1980).
12. 岩井津一, 坂井和雄, 渡辺哲夫, 固体物理, 8, 505 (1973).
13. K. Kobayashi and Y. Saito, Thermochim. Acta, 53, 299 (1982).
14. N. Imanaka, Y. Yamaguchi, G. Adachi, and J. Shiokawa, J. Electrochem. Soc., 132, 2519 (1985).
15. K. Singh, V. R. Chandrayan, and V. K. Deshpande, Solid State Ionics, 28-30, 228 (1988).
16. 松沢隆嗣, 村山義彦, 西浦作造, 西浦直人, 石川雄三, 水野晴彦, 第28回理工学における同位元素研究発表会予稿集, 1991, p138.
17. 南戸秀二、小西郁夫、菊池理一、川西政治、応物、48, 545 (1979).
18. R. Chen, N. Kristianpoller, and Z. Davidson, J. Lumin., 23, 293 (1981).
19. D. F. Mariani and J. Vignoio, J. Phys. E: Sci. Instrum., 15, 990 (1982).
20. 藤村亮一郎, 山下忠興, “放射線による固体現象と線量測定”, 養賢堂, 1985, 第3章.

21. M. Sato and M. Sakaguchi, Denki Kagaku, 47, 554 (1979).
22. K. Singh, V. K. Deshpande, Solid State Ionics, 13, 157 (1984).
23. たとえば, 高橋武彦, 応物, 49, 956 (1980).
24. 斎藤安俊, 小林久理真, 丸山俊夫, 熱測定, 10, 8 (1983).
25. F. C. Kracek and R. E. Gibson, J. Phys. Chem., 34, 188 (1930).
26. W. Eysel, Am. Mineral., 58, 736 (1973).
27. H. F. Fischmeister, Monatsh. Chem., 93, 420 (1962).
28. M. Miyake, I. Minato and S. Iwai, in "Fifth International Conference on Thermal Annealing", 1997, pp. 174.
29. V. Amirthalingam, M. D. Karkhanavala, and U. R. K. Rao, Z. Kristallogr., 148, 883 (1978).
30. R. M. Murry and E. A. Secco, Can. J. Chem., 56, 2616 (1978).
31. Y. Saito, K. Kobayashi, and T. Maruyama, Solid State Ionics, 3/4, 393 (1981).
32. M. Sakaguchi, M. Ohta, M. Satoh, and T. Hirabayashi, J. Electrochem. Soc., 124, 550 (1977).
33. M. Sakaguchi, M. Ohta, T. Nozawa and M. Takada, J. Electrochem. Soc., 127, 1832 (1980).
34. I. Bonev, Acta Crystallogr., Sect. A, 28, 508 (1972).
35. A. Weyl, Ceram. Age, 60, 28 (1952).
36. E. Eysel, H. H. Hoefer, K. L. Keester, and Th. Hahn, Acta Crystallogr. Sect. B, 41, 5 (1985).
37. Y. Saito, K. Kobayashi, T. Maruyama Thermochim. Acta, 53, 289 (1982).
38. T. Moeller, "The Chemistry of the Lanthanides", Ch. 3, Reinhold, New York, (1963).
39. B. N. Mehrotra, Th. Hahn, H. Arnold, W. Eysel, Acta Crystallogr. Sect A, 31, S79 (1975).
40. V. Amirthalingam, M. D. Karkhanavala, U. R. K. Rao, Acta Crystallogr. Sect. A, 33, 522 (1977).
41. H. H. Hoefer, W. Eysel, J. Solid State Chem., 36, 365 (1981).

42. 坂口雅一, 太田雅壽, 高島安行, 希土類, 2, 24 (1983).
43. 金沢孝文, 近沢正敏, 日本化学会編, 化学総説, No. 9, “固体の関与する無機反応”, 1975, pp. 166.
44. 坂口雅一, 平林孝園, 望月通晴, 日本化学会誌, 1975, 1458
45. F. M. Ryan, W. Lehmann, D. W. Feldman, J. Murphy, J. Electrochem. Soc., 121, 1475 (1974).
46. G. Blasse, G. P. M. van den Heuvel, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 876 (1976).
47. G. Blasse, G. P. M. van den Heuvel, J. Stegenga, J. Solid State Chem., 17, 439 (1976).
48. M. K. Soudagar, K. L. Narayana, Proc. Nation. Symp. Thermolumin. Its Appl., 1975, pp. 119.
49. H. Winchell, R. J. Beboit, Am. Mineral., 36, 590 (1951).
50. R. Brooks, A. T. Horton, J. L. Torgesen, J. Cryst. Growth, 2, 279 (1970).
51. T. Fujie, 表面, 8, 578 (1970).
52. T. Watanabe, K. Sakai, S. Iwai, Acta Crystallgr., Sect. A, 28, Supl., 187 (1972).
53. Nat. Bur. of Stds., Mono. 25, Sect. 7, 39 (1969).
54. M. C. M. Langel, S. R. W. Sonia, Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, B16, 419 (1986).
55. D. F. Regulla, U. Deffner, High-Dose Dosim., Proc. Int. Symp. 1984 (Pub. 1985), pp. 221
56. A. Bartolatta, B. Caccia, P. Indovina, S. Onori, A. Rosati, High-Dose Dosim., Proc. Int. Symp. 1984 (Pub. 1985), pp. 245
57. T. Miki, M. Ikeya, Jpn. J. Appl. Phys., 17, 1703 (1978).
58. V. V. Gromov, L. G. Karaseva, Khim. Vys. Energ., 1, 51 (1967).
59. J. Kamali, G. N. Walton, Radiat. Eff., 84, 171 (1985).
60. J. R. Byberg, J. Chem. Phys., 84, 6083 (1986).
61. J. L. Merz, P. S. Pershan, Phys Rev., 162, 217 (1967).

62. J. F. Boas, J. R. Pilbrow, Phys. Rev., B32, 8258 (1985).
- 63) D. F. Regulla and U. Deffner, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33, 1101 (1982).
- 64) 川田幸広, 坂口雅一, 電気化学, 56, 351 (1988).
- 65) M. Che and A. J. Tench, Adv. Catal., 32, 1 (1983).
- 66) M. Anpo and Y. Kubokawa, J. Phys. Chem., 88, 5556 (1984).
- 67) N. Yamashita, I. Yamamoto, K. Ninagawa, T. Wada, Y. Yamashita and Y. Nakao, Jpn. J. Appl. Phys., 24, 1174 (1985).
- 68) J. M. Luthra and N. M. Gupta, J. Lumin., 9, 94 (1974).
- 69) J. A. Hedvall, Z. Anorga. Chem., 197, 399 (1931).
- 70) Y. Kawada and M. Sakaguchi, Radiat. Eff. Defects Solids, 112, 47 (1990).
- 71) Nat. Bur. of Stds., Mono. 25, Sect. 7, 50 (1969).
- 72) A. Zemann and J. Zemann, Acta Crystallogr., 10, 409 (1957).
- 73) J. Z. Damm, H. Opyrchal, R. Voszka and A. Watterich, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 25, 311 (1977).
- 74) Nat. Bur. of Stds., Mono. 25, Sect. 6, 40 (1968).
- 75) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1973, File No. 18-110.
- 76) T. Hikita, H. Sekiguchi and T. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn., 43, 1327 (1977).
- 77) G. Gattow and J. Zemann, Z. Anorg. Allg. Chem., 293, 16 (1958).
- 78) K. Mereiter, Neues Jahrb. Mineral., Momatsh., 1979, 184.

謝 辞

本論文は大阪大学教授足立吟也博士の多大なご指導とご鞭撻を賜りましてまとめたものであり、ここに謹んで深甚なる感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、有益なご助言、ご指導を賜りました大阪大学教授米山 宏博士、同教授城田靖彦博士に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたりご指導を賜りました新潟大学名誉教授坂口雅一博士に感謝の意を表します。

また、いろいろご教示を賜りました大阪大学助教授町田憲一博士並びに新潟大学助教授佐藤峰夫博士に厚く御礼申しあげます。

本研究の遂行にあたりご協力いただきました新潟大学工学部技官上松和義氏に厚く感謝します。

参考発表論文

1) 鋼材の表面処理関係

1. 吉田利三郎, 太田雅壽

新塩浴窒化剤.

金属材料, 12(4), 57 (1973).

2. 坂口雅一, 平林孝園, 太田雅壽

紺青を用いた鋼材のガス浸炭反応.

日本金属学会誌, 39, 333 (1975).

2) 相転移反応関係

3. M. Sakaguchi, M. Ohta, M. Satoh and T. Hirabayashi

The Phase Transformation during Crystallization of ZnS.

J. Electrochem. Soc., 124, 550 (1977).

4. M. Sakaguchi, M. Ohta, T. Nozawa and M. Takada

The Phase Transition Phenomenon in Metal Phthalocyanine Crystals.

J. Electrochem. Soc., 127, 1833 (1980).

5. M. Sakaguchi and M. Ohta

Environmental Effect on Surface Conductivity and the Phase Transition on Zinc Phthalocyanine.

J. Solid State Chem., 61, 130 (1986).

3) ラジオアイソトープの分離

6. 坂口雅一, 太田雅壽, 上松和義, 若本 明

多孔質バイコールガラス管による大気中のHTとHTOの分離.

Radioisotopes, 34(4), 207 (1985).