



Title	イオン結晶の光化学反応及びその放射線効果に関する研究
Author(s)	伊藤, 憲昭
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28544
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【16】

氏名・(本籍)	伊藤 憲昭
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 335 号
学位授与の日付	昭和 37 年 9 月 7 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	イオン結晶の光化学反応及びその放射線効果に関する研究
論文審査委員(主査)	教授 吹田 徳雄
(副査)	教授 佐野 忠雄 教授 品川 瞳明 教授 犬石 嘉雄
	教授 桜井 良文

論文内容の要旨

本論文は絶縁性物質に対する放射線効果の機構を明らかにし、新しい原子核工学用材料の開発に資すると同時に放射線効果を利用した線量計を開発せんとするものである。

第 1 章では緒論として絶縁体に対する放射線の作用が一種の光化学反応であることを示し、本研究の意義を明らかにした。

第 2 章では固体の光化学反応の基礎過程を統一的に論じ、2, 3 の代表的な光化学反応についてその問題点を提示した。

第 3 章では比較的正体が明らかになっている欠陥相互間の光化学反応であるハロゲン化アルカリの F 中心から複合中心への変化についての筆者の実験及び解析結果についてのべた。

光化学反応を論じる上に重要な量である反応の時間おくれを求める方法を見出し、それを用いて F 中心から複合中心への反応機構を明らかにした。

第 4 章では典型的な光化学反応として古くから知られているハロゲン化銀における感光銀の生成と、その光電導とに関する実験結果を中心に論じた。両者の関連性について考察し、感光に寄与する捕獲中心の性質を明らかにした。

第 5 章では不純物と捕獲中心との関係について実験結果を中心にのべた。不純物の種類によって光電気的性質に対する影響の与え方が異なること、および不純物を含む種々の捕獲中心が存在することを見出した。

第 6 章では電気工学的に重要な問題である絶縁破壊現象の解明に資するため、ハロゲン化銀の光化学反応生成物の絶縁破壊に対する影響についての実験結果を示した。また絶縁破壊電圧が光化学反応生成物の性質に鋭敏に依存することから、絶縁破壊現象の光化学反応の研究に利用した。

第 7 章ではハロゲン化アルカリの放射線損傷効果の回復について行なった実験についてのべた。常温で

はハロゲン化アルカリに2種類の機構による放射線損傷が起こっているが、回復の様子は放射線損傷機構によって異なることが明らかになった。この結果を用いて照射効果の回復の様子の解析を行なった。

第8章では放射線照射したハロゲン化アルカリの熱発光についての実験結果、および熱発光を用いた線量計の試作およびその特性について論じた。

第9章は得られた結論をまとめたものである。

論文の審査結果の要旨

本論文はイオン結晶を用いて絶縁性固体に対する放射線効果の機構を物性論的に研究したもので本文9章よりなっている。

第1章は緒論であって、放射線と物質との相互作用のうち絶縁性結晶においては特に電子的励起が重要であることを述べている。これによって二次的に生成した格子欠陥が結晶内で光化学反応を生じ、その結果結晶の電気的、光学的性質の変化をもたらし、実際に原子力機器および放射線機器用材料に対してもこの現象が極めて重要であることを述べ、著者が本研究を行った意義を明らかにしている。

第2章はイオン結晶の光化学反応についての基礎過程に関するものである。著者は結晶内における光化学反応を、電子過程とイオン過程の二つの基礎過程に分けて統一的に論じ、光化学反応の起きる条件について考察すると同時に、その結果を用いてハロゲン化銀、ハロゲン化アルカリにおける光化学反応について現在まで得られている知識を整理し、問題点を明らかにしている。すなわち電子過程では光、 γ 線等によるイオン化の断面積および励起電子の挙動についてのべ、 γ 線照射の場合の励起電子の結晶内分布を拡散距離を用いて論じている。イオン過程については著者は現象を電荷型と熱スパイク型に大別し、さらに電荷型を欠陥吸引型と欠陥放出型の二つに分けて整理し、それぞれの型の発生する条件を求めている。

以上の考察より、ハロゲン化銀の光化学反応における時間的おくれ、正孔の Schubweg 等の評価を行ない実験から得られた結果と矛盾しないことを示している。またハロゲン化アルカリについては U 中心から F 中心へ移る反応、F 退色による複合中心の生成の機構等を考察している。

第3章はハロゲン化アルカリにおける複合中心に関するもので著者はこの章で、模型が比較的明らかになっている欠陥相互間の光化学反応の一例として、F 中心 \rightarrow 複合中心の反応を取り扱っている。

パルス光による F 退色の実験によって複合中心生成の時間的おくれ、活性化エネルギー等を求め、その結果 F 中心が不均一に分布している場合に限り複合中心が生じ、かつその生成には、(1) F 中心の電子のイオン化。(2) 残った負イオン空格子点に正イオン空格子点が結合する。(3) 生じた正負の空格子点対が移動して他の欠陥点と結合する。(4) 欠陥結合体が電子を捕獲する等の過程が含まれることを結論している。以上得られた反応機構をもとに複合中心生成曲線の解析を行ない、生成割合の初期値の温度依存性、照射線量依存性および光強度依存性を説明して実験とよい一致を示している。

第4章はハロゲン化銀単結晶の光化学反応と光電導に関するもので、古くから知られているハロゲン化銀における感光銀の生成とその光電導についての実験結果を中心に論じ、両者の関連性、感光に寄与する捕獲中心の性質を明らかにしている。すなわち純粋ハロゲン化銀単結晶の電気伝導、光電導を光パルス、電圧パルスを用いて空間電荷のない状態で測定し、常温より高い温度における電気伝導は直流の場合と同

様に格子間銀イオンの移動によって支配されることを見出している。また光電流の温度依存性には特徴的な最大値が観測され、これ等は伝導帯から 0.5 eV の深さにある浅い捕獲中心と、1.5 eV の深さにある深い捕獲中心との存在を仮定して説明できることを示している。また光化学反応と光電導の温度依存性との間には密接な関係のあることを実験的に見出している。

第 5 章はハロゲン化銀の光電気的性質における不純物の影響に関するもので、前章で求めた捕獲中心が不純物によってどのように変化するかを調べている。

著者は二価不純物（主として Pb^{++} ）を含む塩化銀について黒化度、光電流、熱励起電流をしらべ、また純化しない結晶と純化した結晶についても同様の実験を行なっている。その結果二価不純物イオンを含む塩化銀は純粋塩化銀結晶の浅い捕獲中心よりもさらに浅いいくつかの捕獲中心を有していることを見出し、これ等は二価不純物イオンと正イオン空格点の結合体であると著者は結論している。

第 6 章はハロゲン化銀の絶縁破壊に対する光化学反応の影響に関するものである。著者は本章で絶縁破壊と結晶中の格子欠陥との関係を明らかにし、さらにその関係を利用して光化学反応の様子を絶縁破壊現象を通じて明らかにしようと試みたものである。

それがため著者は不平等電界および平等電界におけるハロゲン化銀の絶縁破壊に対するパルス光照射の影響、 γ 線照射の影響、塑性変形の影響を調べている。その結果ハロゲン化銀結晶の破壊電界強度はハロゲン化アリカリ結晶の $\frac{1}{10}$ 程度であること、破壊電圧は繰返し電圧印加の場合は単一パルスの場合より高いこと、光および γ 線を照射して作った感光銀および転位は破壊電圧を上昇せしめることを見出している。これ等は何れも空間電荷生成による破壊電圧の上昇として説明できることを示している。

第 7 章はハロゲン化アルカリの放射線損傷に関するもので、塩化カリ結晶の γ 線着色の温度依存性、熱的並びに光学的回復を実験的に調べ、着色中心の退色理論を提案している。

すなわち常温以下で γ 線を照射した場合は F 中心の熱的退色は特定の温度で階段的に生じるが、著者はこれらを種々の V 中心の熱的分解に対応させている。また F 中心生成の割合は照射温度 85°K, 200°K, および 300°K で比較すると 200°K が最も大きいことを見出している。常温での F 中心の生成には二つの段階があり第一段階で生じた F 中心は正孔と再結合することによって容易に退色するが、第二段階で生じた F 中心は光化学反応によって複合中心に変化する以外は消滅し難いことを明らかにしている。さらに著者は第二段階で生じた F 中心の光学的および熱的退色はともに照射線量の増加とともに起こりにくくなるが、この段階では生じた欠陥が不均一に分布していることによるとしている。以上の機構に立脚した光学的退色の理論を組立て実験とかなりよく合うことを示している。

第 8 章は放射線を照射したイオン結晶の熱発光とその線量測定への応用に関するものである。この章ではイオン結晶の放射線効果の一つとして熱発光を取りあげ、その機構を明らかにしつつさらにその放射線量測定への応用を目的として行った実験結果を述べている。

すなわち種々の線量の γ 線を照射した塩化カリ結晶の熱発光を測定し、熱発光に二つのピークがあり、低温側のピークは照射線量とともに高温側に移り F 中心の熱的退色と対応しているが、高温側のピークは V₃ 中心の消滅に対応していることを見出している。

イオン結晶の中でも取り扱いに便利で、かつ熱中性子用にも使い得る弗化リチウムを母体とした熱発光

線量計を試作し一応満足すべき結果を得ている。

第9章は結論であって上記の結果を要約して述べている。

本論文はイオン結晶に対する光および放射線の作用を物性論的に研究したもので、ハロゲン化銀についてはその電気的現象を著者の試作したパルス測定装置によって電子的過程とイオン的過程に分離することに成功し、また光電導における捕獲中心の性質を明らかにし、さらに絶縁破壊に対する格子欠陥、空間電荷の重要性を実験的に確かめた。

ハロゲン化アルカリについてはF中心を含む結晶にF帯の光を照射すると複合中心が生じその過程で最も重要なものは電子と解離した負イオン空格子点に正イオン空格子点が結合したものであることを明らかにし、かつ複合中心生成の割合の初期値を理論的に求め、濃度依存性、温度依存性を見事に説明し、また照射したハロゲン化アルカリの熱発光の機構を明らかにするとともにその線量測定への応用の可能性を示している等放射線物性工学上寄与するところが大きい。

よって本論文は学位論文として価値のあるものと認める。