

氏名・(本籍)	いけ 池	だ 田	とし 俊	お 夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	博	第	96号
学位授与年月日	昭和40年11月17日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和30年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程修了			
学位論文目次	NaClの電子線照射効果に関する研究			
	(主査)			
論文審査委員	教授	日比	忠俊	教授
				林威
				教授
				上田正康

## 論 文 目 次

- 第一章 緒 言
- 第二章 本研究の目的
- 第三章 NaClの電子線照射効果に関する予備的な実験
- 第四章 NaCl及びNaCl-Cdの電子線照射効果
- 第五章 電子線照射を受けたNaCl結晶表面の光学顕微鏡的観察
- 第六章 NaClにおけるCdの拡散

## 論 文 内 容 要 旨

本論文は、アルカリハライド結晶の照射による着色現象のうち、とくにNaClに対する電子線照射による着色について、系統的な研究を行った結果を述べるものである。以下各章ごとにその概要を述べる。

### 第一章 結 言

アルカリハライド結晶を始めとする多くのイオン結晶が、照射によつて着色や分解を起すことが知られているが、本章ではそのうち、NaClの電子線照射効果に関連して、これまで多くの人によつてなされてきた研究の結果を総括し、本研究に関連した問題点について述べるものである。

アルカリハライド結晶の照射による着色に関する研究は、これまでほとんどX線照射によるF中心の生成に関してなされてきた。その生成機構については種々の議論があるが、未だに確定的なことはわかっていない。特に室温附近においては、その着色の様子が、試料の前歴や不純物量によつて大きく影響を受けて複雑である。電子線照射の場合においても、そのエネルギーがX線と同程度である場合には、F中心の生成に関して、X線照射の場合と本質的に類似の効果が期待される。

アルカリハライドにおける電子線照射によるコロイド着色に関しては、著者の研究と前後して、二、三の人による研究が行われたが、この問題に関する詳細な研究は、これまでほとんどなされていないのが現状である。

### 第二章 本 研 究 の 目 的

第一章において述べているように、アルカリハライド結晶の着色に関する研究は、これまでX線照射の場合について、F中心の生成に関連して詳しく調べられているに留まり、電子線照射の場合についての観察はほとんどなされていない。電子線照射の特徴は、結晶に対する透過力がX線に比べて非常に小さいことである。たとえば10KVの電子線であると、そのNaClに対する侵入の深さは約2 $\mu$ であり、したがつてその作用は、結晶表面の薄層に集中して現われることになる。必然的に、X線照射の場合に比べて多くの損傷が結晶に与えられて、着色に関してもX線の場合と異なる新しい効果の現われてくることが予想される。以上のような観点に立ち本研究は、NaClに対する電子線照射効果について系統的な実験を行い、その着色の機構を論ずるための基礎資料を得ようとするものである。

### 第三章 NaClの電子線照射効果に関する予備的な実験

本章においては、種々の条件の下での電子線照射（電圧10KV～20KV、電流密度数10 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>）によるNaClの着色に関する結果を述べ、次の第四章において述べるところの系統的な実験の予備的知識を与えるものである。得られた主なる結果は次の通りである。

- (1) 電子線照射によるNaClの着色は、照射の際の試料温度によつて大きく影響を受ける。
- (2) 室温ではX線照射の場合と同じく、F中心、M中心などの微視的な色中心が作られる。
- (3) 230℃～300℃程度では、いわゆるコロイド中心が作られるようになる。コロイド着色が作られていることは、コロイド特有の光の散乱が認められることからわかる。
- (4) 150℃～200℃程度の中間温度領域では、いわゆるR'中心が作られる。R'中心は吸収帯の位置や形に関しては、コロイド中心と類似しているが、コロイドと違って光の散乱を示さないことが特徴である。
- (5) 300℃以上の高温での照射によつては、着色はもはや作られず、照射された結晶表面に四角形の凹所が作られるようになる。
- (6) R'中心は、熱処理によつてコロイド中心に変換され得る。したがつてこの色中心は、Scott及びBuppが述べているように、コロイド中心の前駆状態に対応するものであることが結論される。

#### 第四章 NaCl 及び NaCl - Cd の電子線照射効果

本章においては、第三章で得られた結果をもとにして、さらに種々の条件の下での色中心の生成の様子を、詳細に調べた結果を述べる。特に Cd を不純物として選び、不純物の存在が F 中心、R' 中心及びコロイド中心の生成にどのような効果をもたらすかを調べた。実験的には、NaCl を Cd の蒸気中で熱処理し、結晶表面から Cd を内部に拡散させて、測定用の試料とする。劈開により切り出した結晶表面を電子線照射により着色させ、結晶の側面から内部にわたつて、種々の Cd 濃度の場所について光の吸収を測定し、その着色の様子を調べる。得られた主なる結果及び考察は次の通りである。

- (1) 室温における電子線照射により F 中心を生成する場合、Cd 量が多いほど F 中心生成の割合は小さくなる。この効果は X 線照射の場合と全く逆であつて、X 線照射の場合には、Cd 量が多いほど、作られる F 中心濃度も大きくなる。しかし X 線照射により増殖されて作られる F 中心は、室温では不安定ですぐに褪色してしまふ。したがつて、比較的安定な形として結晶内に作られている F 中心濃度は、X 線照射の場合においても電子線照射の場合においても、Cd 量が多いほど少ない。この現象は、Cd イオンの導入に伴ない、正イオン空格子点が結晶内に生じ、質量作用の法則により、負イオン空格子を減少させたためと考へて理解できる。
- (2) R' 吸収帯の形や位置は、照射の条件に依存してさまざまであり、R' 吸収帯という名称は、これら種々の吸収帯の総称と考へなければならぬ。したがつて R' 中心と呼んでいるものも、種々の複雑な色中心の総称と考へられる。R' 吸収帯は、室温より液体空気温度までの冷却に際して、 $7m\mu$  ほどその吸収ピークの位置が短波長側に移動した他は、その形におけるいちじるしい変化を示さない。
- (3)  $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  程度の温度領域における電子線照射により R' 中心を生成する場合、Cd 量が多いほど R' 吸収帯も大きく成長するが、熱的褪色の際には、Cd 量が多い場所ほどより速かに褪色が行われる。
- (4) コロイド吸収帯に関して、次の三つの性質を実験的に確めることができた。すなわち、(i) コロイド粒子による光の散乱曲線と吸収曲線のピークの位置がほぼ一致する。(ii) 吸収ピークの位置が短波長側で  $555 m\mu$  を越えることがない。(iii) 室温より液体空気温度までの冷却に際して、その吸収帯の位置や形はほとんど変化しない。これらの事実は、Savostianowa のコロイド着色に関する数値計算の結果と一致し、その結果が、実験結果の解析に適用できるものであることを示している。この方法により、吸収ピークの位置と高さから、コロイド粒子の大きさと濃度を知ることができる。
- (5)  $230^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  程度の温度領域における電子線照射によりコロイド中心を生成する場合、Cd 量が多いほど粒子径の小さいコロイド粒子が数多く作られるようになる。熱的褪色の際には、Cd 量が多い場所ほどより速かに褪色が行われる。この場合の褪色は、熱処理により粒子径が小さくなるという形で現われる。又照射の際の試料温度が高い時ほど、および照射時間が長い時ほど、粒子径の大きいコロイドが作られるようになる。
- (6) 電子線照射によるコロイド中心の生成機構に対する一つのモデルとして、コロイド核の周囲に負イオン空格子点と電子が凝集してくる過程を考へた。その際コロイド核は、Cd の導入に伴つて作られた一種の格子欠陥の場所と考へられる。

#### 第五章 電子線照射を受けた NaCl 結晶表面の光学顕微鏡的観察

電子線照射により、R' 中心又はコロイド中心による着色を作り、その着色した表面を光学顕微鏡で観察すると、着色は表面にわたつて一様ではなく、種々の結晶不完全の場所に対応した着色像が認められる。得られた主なる結果は次の通りである。

- (1) 小角度結晶境界に対応する場所は、電子線照射によるコロイド着色に際しては着色しやすい場所として働き、 $R'$ 着色に際しては逆に、着色しにくい場所として働くことが観測された。
- (2) 電子線照射を受ける結晶表面に pit が存在すると、コロイド着色の作られる場合に、それを中心にしてリング状の着色が作られ、そのリングの大きさは、照射の際の試料温度が高いほど大きい。
- (3) 岩塩のように不純物が局所的に分布している場合には、適当な熱処理を施した試料についての着色像の観察からその分布の様子を知ることができる。この種の観察により、ドイツ産岩塩では不純物が、小角度結晶境界及び一辺の長さ  $1 \mu$  程度の液胞の中に局在していることがわかった。

## 第六章 NaCl における Cd の拡散

第四章で見たように、NaCl の電子線照射によるコロイド着色又は  $R'$  着色の際に、不純物としての Cd の存在が、着色をいちじるしく増大させる。この現象を利用すると、Cd の拡散係数を求めることができる。拡散係数を求めるための解析の方法は、Lidiard による NaCl タイプ結晶に対する二価金属イオンの拡散に関する理論式を仮定して確立された。Lidiard によると、不純物濃度が十分に小さい場合の二価金属不純物の拡散係数は、その濃度に比例する。この場合の拡散方程式は、表面濃度一定という条件の下に、Wagner によつて解かれており、それによると、結晶表面からある距離のところでは不純物濃度が実際に 0 になる。解析の原理は、この点が電子線照射によるコロイド着色又は  $R'$  着色の際に、明瞭な境界線として識別されるものに対応していると仮定することである。実験的には、Cd が表面から拡散した距離を境界線の識別により求め、又同時に、単位面積当たり結晶内に侵入した Cd 量を微量分析の方法で求め解析を行えばよい。得られた結果は次の通りである。すなわち、約  $500^\circ\text{C}$  以下における拡散係数  $D$  は、

$$D = 1.2 \times \exp\left(-\frac{0.64}{kT}\right) \times C$$

で表わされる。ただし  $C$  は Cd のモル濃度を表わす。 $500^\circ\text{C}$  以上では、この式で与えられるよりも小さな値を示すようになる。

### 付 記

本論文の内容は

- (1) S. Yoshida and T. Ikeda : Effect of Electron Bombardment on Sodium Chloride (Short Note). *J. Phys. Soc. Japan* 12 (1957). 1422.
- (2) 吉田重知, 池田俊夫 : NaCl の電子衝撃効果 . 東北大学科学計測研究所報告 第 7 巻 (昭和33年) 1 頁 .
- (3) S. Yoshida and T. Ikeda : Effect of Electron Bombardment on Sodium Chloride. *J. Phys. Soc. Japan* 14 (1959) 473.
- (4) S. Yoshida and T. Ikeda : Dark Blue Ring developed by Electron Bombardment in Rock Salt. *Nature* 185 (1960) 755.
- (5) 吉田重知, 池田俊夫 : 電子衝撃された NaCl 結晶表面の光学顕微鏡的観察 . 東北大学科学計測研究所報告 第 9 巻 (昭和35年) 161 頁 .
- (6) T. Ikeda : Diffusion of Cd in Sodium Chloride. *J. Phys. Soc. Japan* 19 (1964) 858.

に掲載された。

なお参考論文として

- (1) 袋井忠夫, 池田俊夫: 極低温に於ける貴金属の電気抵抗とホール効果. 物性論研究 93号 (1956年2月) 14頁.
- (2) T. Fukuroi and T. Ikeda: Electrical Resistivity and Hall Effect of Noble Metals at Very Low Temperatures. Sci. Rep. Ritu. A8 (1956) 205.
- (3) 吉田重知, 池田俊夫: 二次電子放射に対する抵抗の影響. 東北大学科学計測研究所報告 第5巻 (昭和31年) 49頁.

がある。

## 論 文 審 査 要 旨

池田俊夫の論文は、「NaClの電子線照射効果に関する研究」と題し六章からなる。これまでアルカリハライド結晶のX線照射による着色現象について多くの研究が行われてきたが、電子線照射による着色現象の研究は殆ど行われなかつた。この観点からNaClに対する電子線照射効果を系統的に研究したものである。

まず、光吸収係数の測定から電子線照射によるNaClの着色は電子線照射の際の試料温度に著しく影響されることを明らかにした。すなわち常温ではX線照射の場合と同様にF中心、M中心などの色中心が現われるが、150℃～200℃の試料温度ではR'中心が現われ、更に試料が230℃～300℃ではコロイド中心が作られることを明らかにしている。また、R'中心が現われたものに高温処理を行うとR'中心からコロイド中心に移ることを確かめているが、これによつてR'中心がコロイド中心の前駆状態であることが証明されたわけで、重要な実験結果といえることができる。

以上の実験結果をもとにして種々なる条件の下での色中心の生成の様子を更に詳細に研究しているが、特に不純物としてのCdの存在が色中心の生成にどのように影響するかについて詳しい研究を行なっている。すなわちCdを結晶表面から内部に拡散することで種々のCd濃度の場所の出来たNaCl結晶を電子線照射により着色させ、光吸収係数を測定した結果、Cd量の多い程X線照射の場合とまったく逆にF中心の生成の割合が小さく、R'中心、コロイド中心の生成の割合が増加していること、着色しやすい場所ほど退色しやすいこと、コロイド粒子径はCd量が多いほど小さく試料温度が高いほど大きくなることを明らかにしている。これ等の結果はまったく新しい事実でコロイド中心生成機構を明らかにする上に極めて重要な結果である。

つづいて池田俊夫は、電子線照射によりR'着色およびコロイド着色したアルカリハライド結晶表面の光学顕微鏡の観察を行つて、着色は一樣に行われず、種々の格子欠陥に影響されることを明らかにしている。すなわち小角度結晶粒界はコロイド着色の場合には着色しやすい場所になるが、R'着色の場合には逆に着色しにくい場所になること、また照射された結晶表面にピットが存在すると、コロイド着色の場合それを中心としてリング状の着色がおこり、リングの大きさは試料温度が高いほど大きいこと等を明らかにしている。この種の研究はこれまで殆ど行われなかつたので、この結果の発表後しばしば色中心に関する外国論文にこの結果が引用されている。

最後にこの研究で得られた結果をもとにしてNaClに対するCdの拡散についての研究について述べている。すなわちNaClのコロイド着色の場合、不純物としてCdが存在すると着色がはげしくなることを利用して、NaCl結晶表面より内部に種々の試料温度でCdを拡散させた試料に電子線照射で着色させ、着色の巾を光学顕微鏡で観察してCdの侵入の深さを決めると共に、単位面積当たり結晶内に侵入したCd量を微量分析で決めた後、LidiardによるNaCl型結晶に対する二価金属イオンの拡散に関する理論式を使つてNaCl中でCdの拡散係数の実験式を求めている。この方法はNaCl型結晶中の二価金属イオンの拡散に限定されるが、方法としてはまったく新しい独創的な方法であり、今後この方面の研究に役立つことが期待される。

以上のようにこの論文は電子線照射によるアルカリハライド結晶の着色現象、特にR'中心およびコロイド中心の生成機構の解明に貢献する重要な実験事実を明らかにした点、価値ある論文である。よつて審査員一同は池田俊夫提出の学位論文は理学博士の学位論文として合格と認める。