

氏名・(本籍)	近藤泰洋 <small>こん どう やす ひろ</small>
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第277号
学位授与年月日	昭和47年3月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻修了
学位論文題目	パルス電子線によるアルカリハライド 結晶中の格子欠陥生成の研究
論文審査委員	(主査) 上田正康 教授 小島忠宣 教授 平井正光

## 論 文 目 次

第一章	序 論
第二章	実験及び結果
I	実験方法
II	F Center Formation in KCl by Pulsed Electron Beam at 80°K
III	Color Center Formation and Bleaching in KCl and NaCl by Electron Pulse at 15°K
IV	Transient Formation of Color Center in KBr Crystals under the Pulsed Electron Beam
第三章	考 察
第四章	総 括

# 論文内容要旨

## 第一章 序 論

アルカリハライド結晶に放射線を照射すると着色する現象は一世紀近く前から知られていたもので、この着色は結晶中に生成される点欠陥(F中心)によることが1949年ESRの研究から明らかにされた。F中心以外にも種々の電子及び正孔捕獲中心が生成され、それらの電子的或は分子論的構造が最近の実験手段の進歩と共に可なり明らかにされて来た。しかし放射線照射によって結晶に与えられたエネルギーから、いかなる過程で色中心が生成されるかという色中心生成機構の本質的な問題はいまだ解明されていない。

現在最も有力と考えられている色中心生成機構では、緩和励起子が無輻射遷移により消滅する際、そのエネルギーがハロゲンイオン又は原子に運動エネルギーとして与えられ、格子間原子とF中心又は格子間イオンと空格子点对よりなるFrenkel pairが生成される(Hersh-Pooley機構)と考えられている。

この機構によればKIに於けるF中心生成効率と緩和励起子の発光効率の温度依存性が相補的な関係にあるという実験結果が定性的に説明される。しかしハロゲンイオンを格子間位置に押出すのに必要なエネルギーは24~30eVと計算され、一方数eVの紫外光によって自由励起子を作ることからでもF中心が出来る事実から、このHersh-Pooley機構には二、三疑問点が残っていた。この機構によって、F-H中心対が作られると考えるならば、生成の時定数は緩和励起子の寿命と同じでなければならない。三重項状態の励起子の寿命はKClで5ms, KBrで130 $\mu$ s, 一重項状態の励起子の寿命はKBrで3.7nsである。一方空格子点がまず作られ、これに自由電子が捕獲されることによってF中心が作られるとすると、生成の時定数はF中心の励起状態の寿命(KClで0.6 $\mu$ s, KBrで1.1 $\mu$ s)と等しいはずである。

現在までの色中心生成機構の研究は主として放射線照射後安定に残った色中心を対象に行なわれてきた。これらの色中心は生成された色中心間の反応により初期に生成されたものと異なることが予想されるので、色中心生成の過程での情報は極めて間接的なものである。生成機構を解明するには放射線照射後短かい時間内の色中心生成及び消滅を直接観測する必要がある。又色中心の移動、イオン化等による中心間の反応過程の影響を除くために、測定は液体ヘリウム温度近くで行なわれなければならない。しかるにこの様な条件を満たす実験は今迄行なわれていなかった。

時間幅のせまい電子線パルスで結晶に照射し $10^{-9}$ ~ $10^{-3}$ 秒の時間領域でおこる色中心生成の過渡現象を研究することにより格子欠陥生成と励起子との関係、色中心の種類、短時間内におこるそれらの相互変換を明らかにすることが本研究の目的である。

## 第二章 実験及び結果

### I 実験方法

東北大学核理研にある電子ライナックからの電子線パルス(30MeV,巾10~30ns,ピーク電流1A)又はFebetron 706からの電子線パルス(0.5MeV,巾3ns,ビーム電流7000A)をKCl, KBr, NaCl結晶に照射し,結晶中に過渡的に生成される色中心による光吸収の変化を $10^{-9} \sim 10^{-3}$ 秒の時間領域で,且つ77°K近傍の温度において光電測光により測定した。

## II F Center Formation in KCl by Pulsed Electron Beam at 80°K

80°K近くでKCl結晶に巾50nsの電子線パルスを照射すると電子線パルスの時間幅以内の短い時間でF中心が生成される(速い成分)。その後一部のF中心は約40nsの時定数で減衰し一部は残る。KCl中のF中心の励起状態の寿命である $0.6\mu\text{s}$ の時定数で増加するF中心は観測されなかった。一方格子点の孔を多く含むと考えられる結晶に電子線パルスを照射すると早い成分の生成過程のほか $0.6\mu\text{s}$ の時定数で増加するおそい成分が見られた。

## III Color Center Formation and Bleaching in KCl and NaCl by Electron Pulse at 15°K

15°KのKCl結晶では電子線パルス照射後 $80 \pm 15\text{ns}$ の時定数でF中心が生成された。三重項緩和励起子の寿命である5ms及びF中心励起状態の寿命である $0.6\mu\text{s}$ の時定数で増加するF中心は観測されなかった。生成されたF中心及びH中心の一部は同じ時定数で減衰し,共に約 $3\mu\text{s}$ 及び $15\mu\text{s}$ の二成分がある。又電子線パルス照射後20nsでのF吸収帯の半値幅は $0.3\text{eV}$ で $10\mu\text{s}$ 後には $0.18\text{eV}$ に変化した。

NaCl結晶ではF中心生成の速い成分は観測されず照射量が増加するに従って空格子点が蓄積され,この空格子点に電子が捕えられる過程によってF中心が生成されることが判った。NaClでは三重項励起子による吸収帯が強く現われる。

## IV Transient Formation of Color Center in KBr Crystals under the Pulsed Electron Beam

10°KでのKBr結晶においては電子線パルス後50nsの光吸収スペクトルには1.6, 2.06, 3.3及び $6.1\text{eV}$ にピークをもつ吸収帯が現われていた。これらの吸収帯はそれぞれ三重項励起子, F中心, H中心及び $\alpha$ 中心による吸収帯である。主として生成されるのはF, H中心でありF中心の濃度は $\alpha$ 中心の濃度の約25倍である。この濃度比は今迄に報告されている安定に残ったF及び $\alpha$ 中心の相対濃度の測定結果( $\alpha$ 中心の濃度はF中心の3~4倍)と全く逆である。然し電子線パルス照射後数分ではF中心濃度は $1/50$ に減少するが $\alpha$ 中心濃度は減少しない。従ってこの時点でF中心と $\alpha$ 中心の濃度比は今迄報告されている結果とほぼ一致することになる。

F及びH中心は3ns以内の時間で生成される。一方,一重項励起子の寿命を測定したところ,これは $3.5\text{ns}$ であった。従って一重項励起子の寿命よりも速い時定数で生成されることが明らかとなった。又この結晶でもF中心の第一励起状態の寿命 $1.1\mu\text{s}$ に相当する時定数で生成されるF中心の成分は見られなかった。F及びH吸収帯は同じ減衰時定数で減衰し,共に $15\mu\text{s}$ 及び $70\mu\text{s}$ の二種類がある。三重項励起子による吸収帯は $130\mu\text{s}$ で減衰する。

X線照射によるF及び $\alpha$ 中心生成効率の温度依存性を求め $\alpha$ 中心生成効率が著しく低下する温

度領域(15~20°K)でもF中心生成効率が低下しないことを明らかにした。従ってX線照射の場合においても $\alpha$ 中心に電子が捕獲されてF中心になるという過程は主要な過程ではないことが示された。

### 第三章 考 察

この研究が始められた時点では、アルカリハライド結晶に放射線を照射した場合、まず $\alpha$ 中心が作られこれに電子が捕獲されてF中心が作られるという考えと、F中心が直接作られるという考えがあった。しかしいずれが正しいかを定める直接的な証拠はなかった。

第一の機構でF中心が作られるなら、F中心の生成時定数はF中心の第一励起状態の寿命を反映しなければならないはずであるが、本研究によればその様な生成過程は観測されなかった。KCl, KBr, KI, NaClのような強いイオン性の結晶では放射線で $\alpha$ 中心が直接作られる可能性は極めて小さいと考えられている。この事は $\alpha$ 中心-格子間イオン対濃度はKBrの場合F-H中心対の濃度の約1/25であったことから支援される。これらの事実及びX線照射による $\alpha$ , F中心生成効率の温度依存性の実験からF-H中心のFrenkel pairが放射線によるprimary defectであると結論された。

第二の機構はHersh-Pooley機構であるが特にHershは緩和励起子からF-H中心対が直接作られると考えた。しかしどの状態の緩和励起子がF-H中心対生成に関与しているのかについては何も言及していない。

KCl, KBr結晶ではF中心生成時定数がそれぞれの緩和励起子の寿命, 5ms及び130 $\mu$ s, 3.7nsよりも短いことからF中心は緩和励起子状態から生成されるのではないことが明らかにされた。すなわち今迄提案されてきたように緩和励起子が無輻射遷移により消滅する時放出されるエネルギーによってF中心が生成されるのではなく、自由電子+正孔の状態もしくはこれが緩和する途中でF-H中心が生成されると考えなければならない。いかなる状態が寄与するのであるかについては今後の研究にまたねばならない。

生成されたF-H中心間の距離は極めて近く、そのためKClの場合、F吸収帯の半値巾が広がっていること及びごく低い温度でも近くに存在するF, H中心は互いに再結合して消滅すると考えられる。KBrでは生成されたF-H中心は大部分再結合によって消滅することを考えれば、F中心一個作るのに必要なエネルギーとして今迄求められていた約3000eVの値は約60eVと改めなければならない。

### 第四章 総 括

実験結果をまとめると次の如くなる。

- 1.) KCl, KBr結晶での格子欠陥のprimary defectは10°K近くではFとH中心よりなるFrenkel pairであり $\alpha$ 中心がまず出来てそれに電子が捕えられることによりF中心が作られるとする従来の考えは否定された。

- 2) F と H 中心は用いた電子線パルス幅より早い時間内に作られる。その生成過程としては電子、正孔が緩和して自縄励起子を作る状態以前に再結合し、そのエネルギーがハロゲンイオンに与えられ、イオンは電子を格子点に残して中性原子となり格子間位置にはじき出されると考えた。
- 3) 空格子点を高濃度に含むように放射線損傷を与えた結晶では  $\alpha$  中心より F 中心が作られる過程がつけ加わることが示された。
- 4) NaCl では 15 °K で F 中心は作られず、緩和状態の励起子による吸収帯が強く現われた。
- 5) KBr では過渡的に作られる F 中心濃度は  $\alpha$  中心の約 25 倍である。大部分の F と H 中心は生成後再結合し消滅する。一個の F 中心を作るのに必要なエネルギーは約 60 eV であり従来値の約 50 分の一である。

## 論文審査結果の要旨

アルカリハライドの着色中心の電子状態については詳しく研究され、各種中心体のモデルが確立されて来たが、着色中心の本来の研究目的であるところの放射線による格子欠陥の生成過程についてはあまり進展が見られなかった。このことは、従来の研究手段が静的なものであったため、放射線照射中或はその後の短時間内におこる早い現象が捕捉出来なかったためである。

本論文はライナック又はフェトロンより出るそれぞれ 20 ns, 3ns の極めて幅のせまい電子線の単一パルスを用いて、液体ヘリウム近傍の温度で結晶に於て、その後  $10^{-9} \sim 10^{-8}$  秒の間におこる着色中心の生成と二次変換を、光吸収によって過渡的に測定することにより、従来の結果とは全く違った新しい多くの現象を見出した。得られた主な結論は放射線による primary defect は F 中心と H 中心よりなる Frenkel pair であること、従って従来の  $\alpha$  中心と I 中心よりなる pair が primary として生成され、F 中心は  $\alpha$  中心の電子捕獲としておこるという考えに立脚したすべての理論が誤りであることが指摘された。又電子、正孔が自励起子を作る緩和過程の前に再結合し、そのエネルギーがハロゲンイオンに与えられ、電子を陰イオン格子点に残したまま中性原子となって格子間位置にはじき出されるという機構を提唱し、新しい理論展開に対して有力な指針を与えた。このような極めて短い単一電子線パルスを照射した研究は最初のものであり格子欠陥生成の研究の発展に画期的ともいえる寄与をなしたものであり、本研究は高く評価されている。よって近藤泰洋提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。