

氏名(本籍)	は ば まもる 馬 場 守 (新潟県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 4 3 3 号
学位授与年月日	昭和 4 9 年 3 月 2 6 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	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電子工学専攻
学位論文題目	いおうを添加した塩化ナトリウムの電氣的光学的 特性
論文審査委員	(主査) 教授 吉田 重知 教授 和田 正信 教授 高橋 正 助教授 池田 俊夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

アルカリハライド結晶の電氣的光学的性質は、その中に含まれる不純物の種類や量によって大きく影響を受けるが、これまでとくにイオン伝導、光吸収および色中心の生成に関連して多くの研究がなされてきた。しかし従来、研究の対象になってきた不純物は主として正イオン不純物であり、負イオン不純物の効果に関する研究は少ないのが現状である。またアルカリハライド結晶は放射線の照射を受けると色中心を生成して着色するため、この現象を利用して記録材料としての応用が考えられているが、負イオン不純物の存在が着色に対してどのような効果を持つかは実用上重要な問題である。このような観点から、本研究はアルカリハライドの代表的な物質の一つである NaCl にいおうを添加し、その電氣的光学的特性を調べたものである。

第2章 NaCl-S結晶の作成

結晶成長はNaCl 溶融物にNa₂Sを添加する方法を採用し、Kyropoulos 法およびBridgman 法の2通りの方法で行なった。Kyropoulos 法の長所は結晶性の良好な大きな結晶が得られる点であるが、開放性の雰囲気での結晶成長のため、いおうが昇華してうまく結晶中に溶け込まないことや、Na₂Sが残留の酸素と反応するなどの欠点があった。Bridgman 法は閉管型であるため上記の欠点を避けることは可能であったが、他方結晶は石英管内壁に固着して成長するため冷却のさい結晶に歪み加わり、その結果Kyropoulos 法のそれに比べて結晶性および結晶の大きさの点で劣っていた。しかしこの点に関しては、Bridgman 炉を横型にして結晶化のさいの自由表面を大きくすることにより歪みを少なくすることができた。なおNa₂Sはナトリウムといおうの直接反応による方法およびNa₂S·9H₂Oの脱水による方法の2通りの方法で得た。

2通りの方法で作成したNaCl-S結晶はいずれも成長したままの状態では析出物を含み、また以下の各章で述べる諸特性において本質的に同一の特性を持っており、両者の方法による結晶はほぼ同一の結晶であると結論した。作成した結晶におけるいおうの含有量は光電比色法と顕微鏡観察による方法を用いて定量した。その結果、本研究に用いた試料のいおう濃度は $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、また成長したままの状態ではその大部分が析出していると結論した。

第3章 NaCl-S結晶の光吸収

本章では、作成したNaCl-S結晶の光吸収特性を種々の熱処理条件のもとで測定し、NaCl

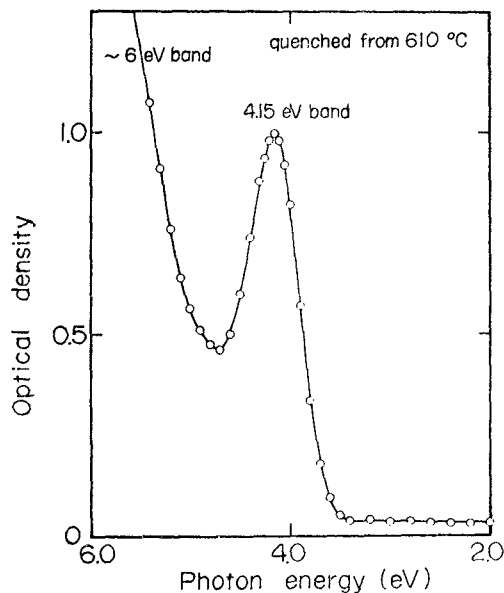


図1. 熱処理後のNaCl-S結晶の光吸収

結晶中におけるいおうの溶解と凝集という観点から検討した結果を述べる。

作成した結晶が析出物の形でいおうを含んでいることは、前章で述べた光電比色分析と顕微鏡観察によって直接確認されたが、まず成長したままの結晶の光吸収スペクトルと拡散反射スペクトルをあわせて測定することにより、いおうを含む析出物による光吸収を観測した。またこれらの析出物は水に可溶であり、水溶性の Na_2S であろうと考えた。

次に成長したままの結晶を高温で熱処理し室温まで急冷することにより、析出物 Na_2S を格子中に溶解させ、その結果いおうイオン S^- が Cl^- イオンと置換した状態をつくることができた。この S^- イオンによる特性吸収帯を図1に示す。またこの溶解過程を詳細に調べることにより、 Na_2S 析出物の NaCl に対する溶解エネルギーを 1.30 eV と求めることができた。

一方このような S^- イオンは熱的に不安定であり、結晶内に存在している負イオン空格子点 \square や2価金属イオン M^{++} と結合して複合体 $\text{S}^- \cdot \text{M}^{++}$ や $\text{S}^- \cdot \square$ を、あるいはさらに高次の複合体を形成することが予想されるが、 200°C 前後の温度でこのような結合反応を促進することにより、光吸収スペクトルにおいてこれらの複合体によると思われる4つの吸収帯を観測した。

第4章 $\text{NaCl}-\text{S}$ 結晶のイオン伝導

成長したままの結晶を高温で熱処理し室温まで急冷した後 140°C でイオン伝導を測定することにより、結晶中に過飽和に溶け込んだいおうイオンが次第に凝集して、 140°C における熱平衡状態に緩和して行く現象を観測した。その結果、イオン伝導は最初減少して 140°C における平衡値よりも小さい値の準平衡状態に近づくことが観測された。この現象はイオン伝導のキャリアである正イオン空格子点の数がいおうイオンと2価金属不純物イオンとの反応の結果減少したためと考えることができる。さらに熱平衡状態に近づけるためパルスアンニーリングを施しながらその変化を見ると、イオン伝導は再び増大して 140°C における熱平衡状態に近づくことがわかった。この現象は比較的動きにくいいおうイオンが負イオン空格子点と結合を起こす結果、一部いおうイオンと結合していた2価金属イオンが解離して、イオン伝導のキャリアである正イオン空格子点の数を増大させたためと考えることができる。

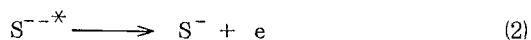
また成長したままの結晶におけるイオン伝導の温度変化を調べ、導電率の値が純粋な結晶のそれより2桁程度減少することおよび導電率の温度変化にヒステリシス現象と特異な活性化過程が存在することを観測したが、これらの諸結果も前述の各種欠陥間の結合、解離反応を仮定して理解することができた。

第5章 $\text{NaCl}-\text{S}$ 結晶の紫外線照射による着色

本章は孤立した S^- イオンを含む NaCl 結晶が紫外線の照射によって容易に着色し、F中心が生

成される現象を調べたものである。

まず成長したままのNaCl-S結晶および熱処理によっていおうがある程度凝集している状態の結晶は紫外線照射によって着色せず、孤立したいおうを含む結晶のみが着色することを実験的に確かめ、F中心の生成に孤立した S^{--} イオンが関係していることを明らかにした。また着色の照射温度依存性を調べることにより、F中心の生成が熱的な活性化過程を経ることを確かめた。この結果次のようなF中心生成機構を提案した。



ここで S^{--*} は S^{--} の励起状態を示す。

このモデルによると、F中心が1個生成されるためには、 S^{--} イオンが1個消滅することになる。この関係を実験的に確かめた結果を図2に示す。横軸は紫外線照射による4.15 eV吸収帯の減少量を、縦軸はそれに伴うF吸収帯の増加量を示す。この直線関係から S^{--} イオンの振動子強度を0.20と求めることができ、また4.15 eV帯の吸収係数の大きさから S^{--} イオンの濃度を

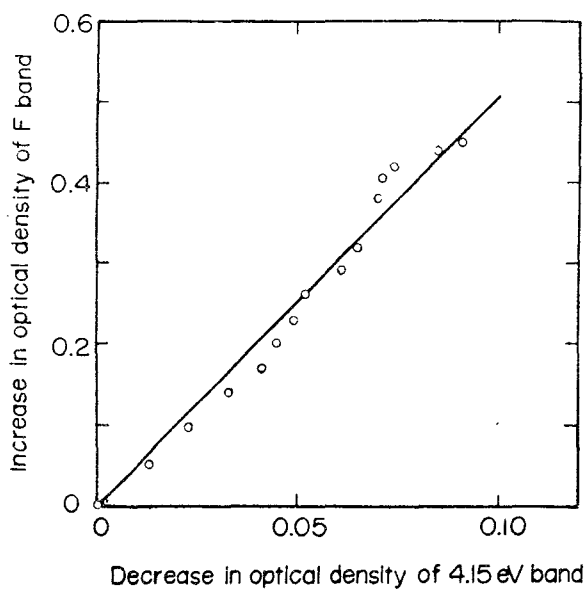


図2. 4.15 eV帯の減衰とF帯の増加との関係

を算出することができたが、この値は第2章で得られた結果とほぼ一致し、このモデルの正しいことを示している。

さらにF中心生成の励起スペクトルを求めることにより、4.15 eV帯と6 eV付近の吸収帯は S^{-} イオンの異なった遷移によるものと推測し、後者の吸収遷移によってF中心の生成が起こることを明らかにした。

一方、紫外線照射によって着色した結晶はF光照射によって退色し、定性的には紫外線照射前の状態に戻ることを実験的に確かめたが、この回復が完全には進行せず、次回の紫外線照射によるF中心生成効率の低下をもたらすことを観測した。またこの非可逆過程の起こる原因の1つがF中心の凝集によるX中心の生成にあることを明らかにした。このようなX中心は、いおうを含む結晶において生成されやすい。

第6章 NaCl-S結晶の電子線照射による着色

本章ではNaCl-S結晶を記録材料として利用する観点から、電子線照射による着色現象を調べた結果を述べている。

電子線照射によるNaCl結晶の着色は照射時の試料温度によって非常に相違し、室温付近ではF中心が生成され、それ以上の温度ではX中心が生成される。これらの着色におよぼすいおうの

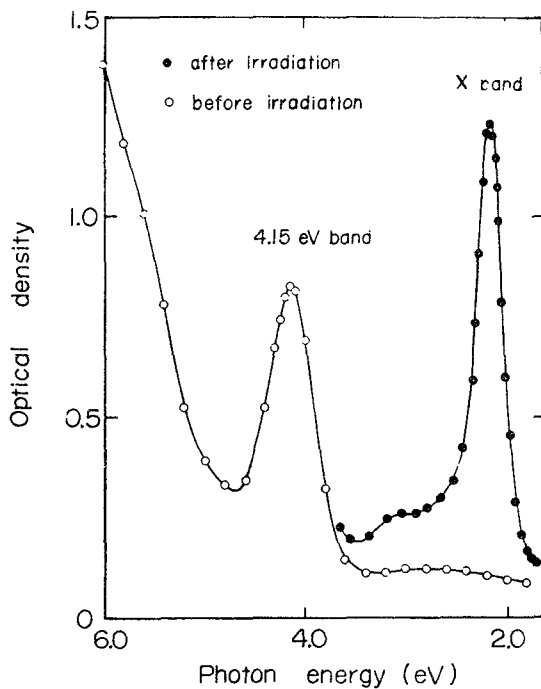


図3. 電子線照射によるX帯の生成 (12KV, $4\mu A/cm^2$, $180^\circ C$)

効果は、F中心生成に対しては認められなかったが、X中心生成に対しては極めて著しい増感効果を示した。この結果、いおうがX中心生成の核として働いていると考えられた。またとくに、200℃付近の試料温度で最も効率よくX中心の生成されることを明らかにした。図3はこのX中心生成に対するいおうの効果を示している。

次にこのようなX中心の生成にどのような状態にあるいおうが関係しているかを明らかにする目的で、X中心生成効率の S^{-} イオン濃度依存性を調べ、その結果X中心生成効率は結晶内でのいおうの状態に対して明瞭な依存性を示さず、析出物を含むような結晶でも著しい増感効果の現われることがわかった。このような現象は、電子線照射によって Na_2S 析出物が分解あるいは溶解して細分化される結果、成長したままでの試料でも熱処理を施した試料といおうの結晶中での状態が類似し、X中心生成の核として働くと考えて理解される。

第7章 結 論

いおうを添加したNaCl結晶を作成し、熱処理によって S^{-} イオンを結晶中に導入し、その示す電氣的光学的特性を明らかにした。すなわち、 S^{-} イオンは光吸収において4.15 eVと6 eV付近とに吸収帯を示し、イオン伝導においては特異な緩和現象の原因になることを明らかにした。さらにこの S^{-} イオンは光学的に活性で、230 nm付近の紫外線を吸収してF中心を生成させ、F光照射によってX中心に変換されることを明らかにした。一方、いおうを添加したNaCl結晶は電子線照射によって極めて効率よくX中心を生成する現象を見出した。これらの着色現象は、いおうの添加によって新しく生じた現象および著しく増感された現象であり、アルカリハライドの記録材料としての応用を考える上での基礎資料を与えたものと言える。

審査結果の要旨

アルカリハライド結晶は、X線、電子線などの照射を受けると色中心を形成し着色するため、記録材料としての応用が考えられているが、着色の感度が悪いいため、実用化の段階までにはいたっていない。着色の感度を上げるために、2価の正イオンを添加する方法が考えられているが、2価の負イオン不純物の効果に関する研究は少ないのが現状である。

著者はこのような観点に立ち、塩化ナトリウムにイオンを添加した結晶について光吸収およびイオン伝導などの基礎的物性と着色現象を詳細に調べ、特に紫外線および電子線照射による着色に対するイオンの特異な効果を明らかにした。本論文はそれらの成果をまとめたもので全文7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の歴史的背景およびその目的について述べている。

第2章では、イオンを添加した塩化ナトリウム単結晶の作成方法について述べている。

第3章では、得られた単結晶について種々の熱処理条件の下での光吸収の測定と、その解析結果について述べている。これらの結果から、熱処理により結晶格子中に溶けこんだイオンは4.15 eVと6 eV付近とに特有の吸収帯を示すことを明らかにしている。

第4章では、イオン伝導に対するイオンの効果を調べた結果について述べている。特に過飽和に溶けこんでいるイオンが、温度処理によって次第に凝集して析出する過程に対応すると思われるイオン伝導の特異な緩和現象を見出している。

第5章では、紫外線照射によってこの種結晶がF中心を作って容易に黄色に着色する現象を詳細に検討している。その結果、紫外線照射により結晶格子中に溶けこんでいるイオンから電子が伝導帯に励起され、ついでイオンとともに結晶内に導入されている負イオン空格子点に捕捉されてF中心が生成されるという機構を提案している。この種の着色は純粋なアルカリハライド結晶では認められないことであり、オプティカルメモリとしての応用上重要な結果である。

第6章では、電子線照射によるX中心の生成に伴う青色の着色に対して、イオンの存在が大きな増感効果を持つことを明らかにしているが、記録材料としての応用上注目すべき成果である。第7章は結論である。

以上要するに本論文は、イオンを添加したアルカリハライド結晶の基礎的物性と着色現象の関連を明らかにし、アルカリハライドの記録材料としての応用を考える上での基礎資料を与えたものであり、電子材料工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。