

氏名	脇田昭平
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和 62 年 3 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 39 年 3 月 東北大学大学院理学研究科物理学専攻 修士課程修了
学位論文題目	アルカリハライド結晶における放射線損傷のピコ秒 分光学的研究
論文審査委員	東北大学教授 平井 正光 東北大学教授 堀江 忠児 東北大学教授 矢田 慶治 東北大学助教授 近藤 泰洋

論文内容要旨

放射線損傷は、入射粒子が結晶を構成するイオンまたは原子を直接はじきだすような原子衝突過程によるものと、電子線、X線または γ 線などのようなイオン化放射線で、すなわち電子励起過程によって、イオンや原子の移動を生ずることによるものがある。アルカリハライド結晶における放射線損傷は後者に属する。

アルカリハライド結晶に電子線、X線または γ 線等の放射線や結晶の band gap 以上のエネルギーの光を照射することによって、F 中心、H 中心等（色中心）の単純な欠陥が生ずることは古くから研究され、色中心は照射損傷の研究の一部の知見を与えてきた。それは、アルカリハライド結晶が単純な f.c.c. 構造を持ち、簡単に単結晶が作られ、可視域の光に対して透明なこと等により、吸収、発光の光物性研究が容易に行なわれたことによる。更に、ESR や ENDOR 等の精密な測定手段により、色中心の構造および電子準位がほぼ解明された。そして、電子励起過程によってどのようにして欠陥生成が起こるのかという生成機構、生成過程の解明に研究の方向が向けられ、現在に到っている。この数年で急速に進展したピコ秒パルスレーザーおよびピコ秒パルス観測技術を用いた研究によって、F 中心の生成時間がピコ秒という超短時間内で生成されることが明らかにされた。

このようにして、欠陥生成に重点をおいた、色中心の吸収スペクトルのピコ秒領域における多くの分光測定がなされ、色中心の先駆体となる励起状態に関する知見が得られつつある。

現在までに理解されているアルカリハライド結晶での電子励起による欠陥生成の機構は、次のよ

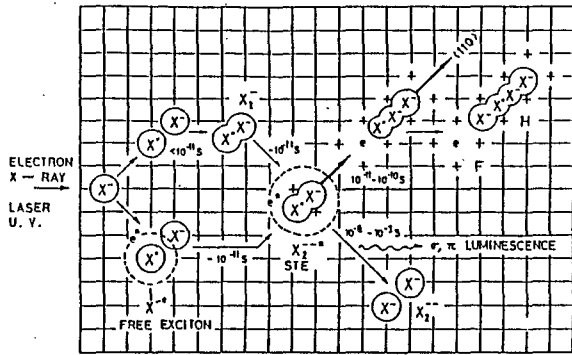
うなものである。

アルカリハライド結晶に低温で電子線、X線等の放射線を照射すると、第1図に示すようにハロゲンイオンの電子は励起され正孔が生じ、 $X^- \rightarrow X^0$ となる。この X^0 は音響型フォノンとの相互作用により直ちに隣りの X^- と結合し自縛自縛正孔と呼ばれる X_2^- 中心となる。この X_2^- は2個のハロゲンイオン空格子点を占める。この X_2^- 分子は正孔を有し正の電荷を持つので、伝導帯にある電子を捕えて、いわゆる、自縛自縛励起子(STE)が形成される。

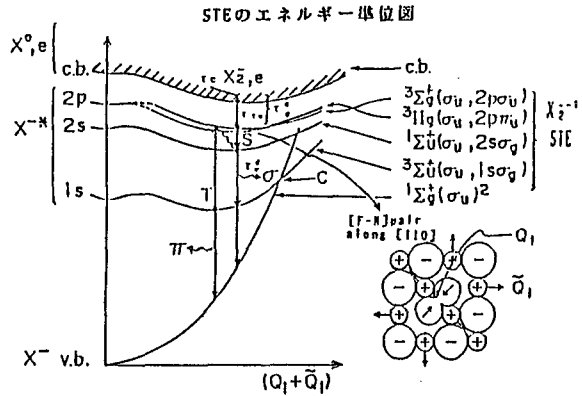
これは水素分子様のポテンシャルが作る電子準位に伝導電子が捕獲されたもので、 X_2^{*-} の型の分子となる。この内の一つの電子が水素分子の $1s\sigma_g$, $2s\sigma_g$, $2p\pi_u$ 等の励起状態にあることにより、第2図の準位図に示したような種々のSTEのレベルが作られる。このようにして形成されたSTEのエネルギーは、一つは $\langle 110 \rangle$ 方向へのF-H中心対の欠陥生成過程(無輻射遷移過程)と、もう一つはSTE内の電子と正孔との再結合による光放出過程(輻射遷移過程)によって消費される。色中心生成過程においては、このSTEが重要な位置を占めていることが明らかにされてきている。

第2図に示したように、電子の励起準位が $2s\sigma_g$ にあるSTE $^1\Sigma_u^+$ (S点)と $1s\sigma_g$ にあるSTE $^3\Sigma_u^+$ (T点)からそれぞれ、 σ 発光、 π 発光と呼ばれる固有発光を放出して基底状態の $^1\Sigma_g^+$ に遷移し、元のハロゲンイオン分子(X_2^-)に戻る。 σ 発光は許容遷移でナノ秒の寿命であり、 π 発光は禁制遷移であるが、スピン軌道相互作用によって部分的に許容され、ミリ秒からマイクロ秒の長い寿命を持つ。X線励起によるそれらの液体ヘリウム温度での発光スペクトルを第3図に示す。

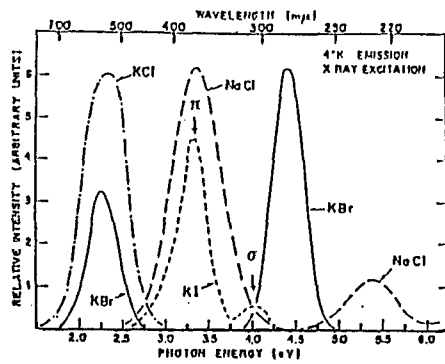
このように、これまでのアルカリハライド結晶におけるSTEの励起状態の緩和過程や欠陥生成過程に関する研究は、主として欠陥生成に重点をおいた吸収スペクトルのピコ秒領域の分光測光によりなされてきた。STEの輻射過程による発光(固有発光)に関しての速い時間での分光測光は、



第1図



第2図



第3図

ピコ秒幅の励起パルス源が開発されなかったことにより、精々ナノ秒領域までしかなされなかった。しかし、約10ピコ秒幅のパルス電子線を発生する東大ライナックが完成し、その後、ピコ秒領域の超高速現象が観測可能な高分解能ストリークカメラも開発され、ピコ秒領域における発光強度の時間変化の測定が可能となった。そこで、このピコ秒パルス電子線を用いることにより、アルカリハライド結晶の固有発光についてのナノ秒からピコ秒領域に到る超短時間内の緩和過程に関する新しい知見を得るべく実験を行なった。

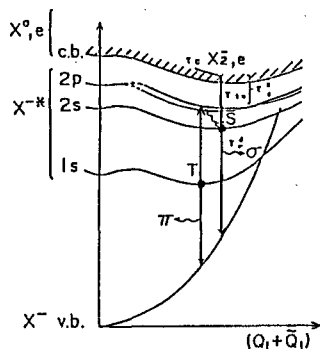
以上述べたように、アルカリハライド結晶に放射線を照射した時、点欠陥生成等の放射線損傷が生ずるが、その生成過程の途中で、まず伝導電子が X_2^- 中心に捕獲されSTEが生成される。本研究は、このSTEの生成過程およびその電子準位に関する知見を得ることを目的として行なわれたものである。

このような目的のために、次に述べる研究を行なった。

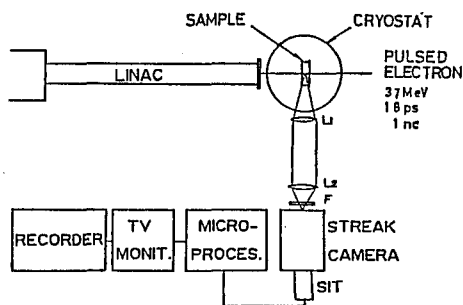
- (1) ピコ秒パルス電子線とストリークカメラを組み合わせたピコ秒パルスラジオリシス法を用いての固有発光特に σ 発光の立ち上がり時間の測定。
- (2) ピコ秒パルスラジオリシス法を用いての σ 発光の減衰時間即ち $^1\Sigma_u^+$ STEの寿命の温度依存性の測定。
- (3) ナノ秒パルス電子線と偏光ルビレーザー光による時間差二重励起法を用いて、固有発光(σ , π)の偏光度測定からSTEの励起状態の電子準位の同定。

このような研究から得られる情報は、電子励起過程によって点欠陥が生成されるアルカリハライド結晶での放射線損傷の機構の一部を理解するのに貢献するものと考えられる。

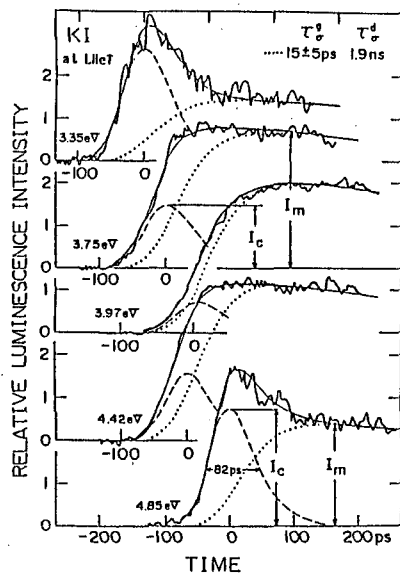
【1】第4図に示すように、 σ 発光強度の立ち上がり時間 τ_{σ}^g を測定すれば、伝導帯から $2s\sigma_g$ (S点)へ電子が緩和してくる時間を



第4図



第5図



第6図

知ることができる。第5図のような配置を用いて、液体ヘリウム温度 (LHeT) における KI 結晶のパルス電子線励起による σ 発光内の数波長での発光強度の立ち上り波形を観測した。それを第6図に示す。 σ 発光のピーク付近 (3.97 eV) から低、高エネルギー側 (上図, 下図) の裾の部分では、チェレンコフ光成分が現れる。チェレンコフ光強度の時間変化はチェレンコフ光成分が大部分を占める波長領域でのそれから求めた。それを破線で示し、その成分を除いて点線で示したのが σ 発光成分である。これらの点線の曲線は、LHeTでの減衰時間 ($\tau_{\sigma}^d = 1.9\text{ ns}$) を用いてコンボリュウション積分で求め、点線と破線の合成が実測波形 (ノイズを伴う実線) にあうように、立ち上り時間 τ_{σ}^{\uparrow} を $15 \pm 5\text{ ps}$ と決めた。即ち、伝導帯へ電子を励起した後、S点まで 15 ps 程度要して ${}^1\Sigma_u^+$ のSTEができることを示す。測定した立ち上り時間の値を第1表に示した。殆どの結晶で電子はS点へ緩和するのに、 15 ps またはそれ以下である。

この τ_{σ}^{\uparrow} は伝導電子の寿命 τ_c と伝導帯の底から ${}^1\Sigma_u^+$ の底 (S点) までの緩和時間 τ_{1u} との和で表される。立ち上り時間 τ_{σ}^{\uparrow} はそのどちらに依るのかを電子線の強度を変えることにより即ち電子捕獲中心 (X_2 中心) 濃度を変えて調べたが (第7図), τ_{σ}^{\uparrow} には殆ど変化がなかった。*) $\tau_{\sigma}^{\uparrow} \gg \tau_c$ より τ_{σ}^{\uparrow} は τ_c によらず τ_{1u} によって決まると考えられる。

次に、緩和時間 τ_{1u} に関する知見を得るために τ_{σ}^{\uparrow} の温度依存性を調べた。KI 結晶における 6 K から 250 K の温度範囲での σ 発光強度の立ち上り波形を第8図に示す。チェレンコフ光成分は温度によらず一定と考えられるので、各温度でそれが重なっているとして上述の場合と同様の解析により各温度での τ_{σ}^{\uparrow} を求めた。 τ_{σ}^{\uparrow} は 30 K 以上の高温で速くなることがわかった。その原因としては、 ${}^1\Sigma_u^+$ へ緩和する途中で熱的過程が関与していることが考えられる。

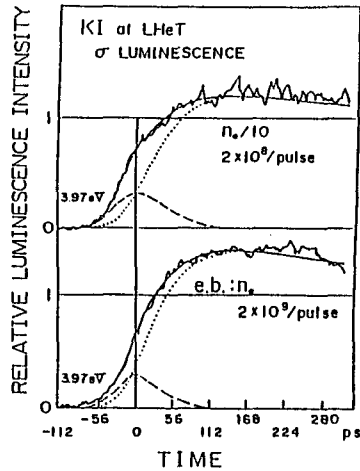
【2】従来の研究では ${}^1\Sigma_u^+$ の寿命 (σ 発光の減衰時間 τ_{σ}^d) の温度依存性について、ナノ秒のパルス源により測定がな

*) $\tau_c = 1/(\sigma_c vN)$

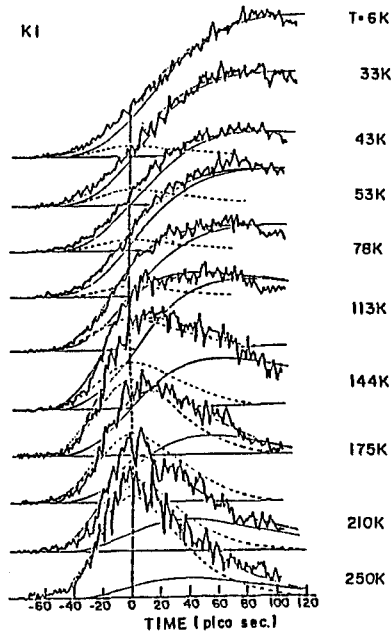
$$\tau_{\sigma}^{\uparrow} = \tau_c + \tau_{1u}$$

第1表

(LHeT)	KI	RbI	KBr	NaCl	RbBr
Rise Time	15 ± 5	15 ± 10	15 ± 10	5 ± 5	≤ 5



第7図



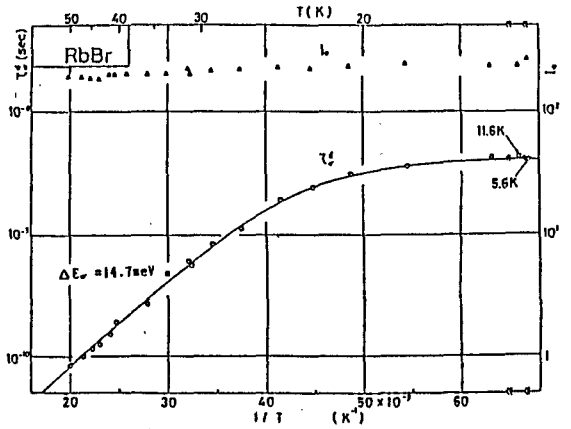
第8図

されていたが、その結果は必ずしも正しいとは考えられない。そこで、約10 ps幅の電子線を用いたピコ秒パルスラジオリシス法により【1】と同じ装置を使って、200 Kまで精度を上げて τ_{σ}^d を測定した。それより第4図のS点以下の緩和過程に関する知見が得られる。第9図にRbBr結晶の σ 発光の τ_{σ}^d の温度変化(白丸)を示す。実線は、 τ_{σ}^d の温度依存性の理論曲線*)であり、これより熱的な減衰における活性化エネルギー $\Delta E_{\sigma} = 14.7 \text{ meV}$ を得た。これは、 ${}^1\Sigma_u^+$ 準位

から基底状態への熱的な無輻射遷移かまたは伝導帯へのイオン化によると考えられ、その熱障壁の高さに相当するものである。また、電子線照射直後の初期発光強度 I_0 を求め、RbBrでは殆ど一定であることがわかった。伝導電子が ${}^1\Sigma_u^+$ 準位に分布する確率が、50Kまで一定であることを示す。またNaCl, KBrにおいても、それぞれ75K, 70Kまで I_0 は一定であった。ただし、KIにおける I_0 は他の結晶と異なり、 τ_{σ}^d の温度変化と同じ変化をし、70K付近から減少することがわかった。第2表には他の結晶における τ_{σ}^d , ΔE_{σ} , τ_R および τ_t の値をまとめて示した。殆どの結晶でS点のSTEは数10 meVの活性化エネルギーで熱消光される。

【3】 これまでは ${}^1\Sigma_u^+$ STEの緩和過程について調べたが、それより更に高いSTEの励起状態 ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^3\Pi_u$ 等の対称性についての知見を得るための研究を行なった。結晶に電子線を照射すると第10図に示すような吸収帯(Trip吸収帯)が観測され、これは π 発光と同じ寿命でdecayする。このことから、これらの吸収帯は電子がT点(第4図)にある間に、その電子が更に上の準位に遷移するのに伴う吸収とされている。従って、電子線で ${}^3\Sigma_u^+$ を作っておきその寿命の間に図中に示したRuby Laser光をさらに照射(時間差二

*) $1/\tau_{\sigma}^d(T) = 1/\tau_R + 1/\tau_t \cdot \exp(-\Delta E_{\sigma}/kT)$



第9図

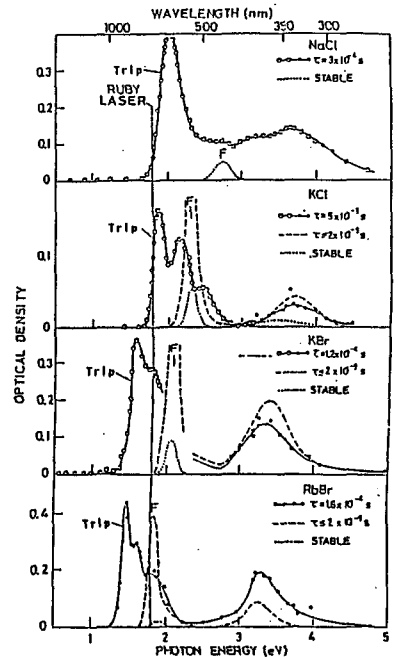
第2表

	KI	NaCl	KBr	RbBr	References
τ_{σ}^d (ns)	1.9	(2,2)	3.7	4.0	present
	2.5	3.0	3.7	4.0	1
	2.3	2.8	3.3	3.0	2
ΔE_{σ} (meV)	---	32	23	---	3
τ_R (ns)	1.9	3.0	3.7	4.0	present
τ_t (ps)	7.2	2.4	4.4	2.9	present

1) I. M. Blair et al.; J. Lumin. 1, 2(1970)324

2) I. M. Blair et al.; J. Phys. C 5(1972)1537

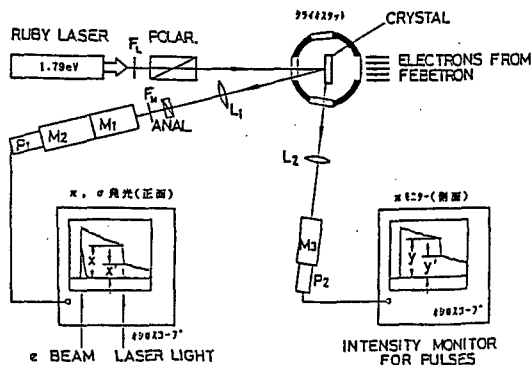
3) M. Ikezawa et al.; J. Phys. Soc. Jpn. 27(1969)1551



第10図

重励起法)してやれば、高い励起状態へ励起することができる。T点から上に励起された電子は $2s\sigma_g$ の準位へ変換されて σ 発光を生じ、残った電子は π 発光としてdecayする。この場合、偏光したルビーレーザー光を用いて、 σ および π 発光の偏光度を観測し、その符号の正負から高い励起状態の対称性を同定することが可能となる。

実験装置の配置図を第11図に示した。LHeTに冷した結晶の後面から電子線を照射して数10~数100 μ s後に偏光ルビーレーザー光で前面から励起し、その時の発光をほぼ正面から分光器(M_1, M_2)を通して、偏光方向と平行な発光強度($I_{//}$)および直角方向のそれ(I_{\perp})とを測定し、偏光度 $P=(I_{//}-I_{\perp})/(I_{//}+I_{\perp})$ を求めた。側面から測定した π 発光強度は、電子線の強度およびルビーレーザー光強度の補正のためのモニターである。



第11図

4つの結晶について、次の第3表に示すような偏光度を得た。NaClの σ 、 π 発光およびKClの π 発光はすべて負の値が得られた。これよりTrip吸収帯の最も低エネルギー側に現われる第1吸収帯は、 $\Sigma \rightarrow \Pi$ 遷移に起因することがわかった。

第3表

Crystal	π -emission: $P(\pi)$	σ -emission: $P(\sigma)$	遷移
NaCl	-0.13 ± 0.09 (-0.11 : \odot) -0.07 ± 0.02 *	-0.11 ± 0.03 (-0.30 : \odot) -0.13 ± 0.07 *	$\Sigma \rightarrow \Pi$
KCl	-0.12 ± 0.04 (-0.11 : \odot)	—	$\Sigma \rightarrow \Pi$
KBr	$+0.07 \pm 0.06$ ($+0.13$: \odot)	$+0.004 \pm 0.13$ ($+0.45$: \odot)	$\Sigma \rightarrow \Sigma$
RbBr	$+0.04 \pm 0.07$ ($+0.13$: \odot)	$+0.06 \pm 0.16$ ($+0.45$: \odot)	$\Sigma \rightarrow \Sigma$

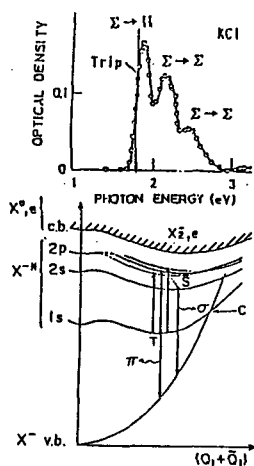
(\odot): calculated values (1/5の重なりがある場合)
*: after R.T. Williams

また、KBrおよびRbBr結晶における σ 、 π 発光の偏光度は、すべて正の値となることが明らかになり、Trip吸収帯の第2吸収帯および第3吸収帯は、 $\Sigma \rightarrow \Sigma$ 遷移による

ことがわかった。これをSTEの準位図とあわせて第12図に示した。

STEの励起状態は低い方から Π 、 Σ 、 Σ の対称性を持つことが示された。したがって、Trip吸収帯の第1吸収帯は、 ${}^3\Sigma_u^+(\sigma_u, 1s\sigma_g) \rightarrow {}^3\Pi_g(\sigma_u, 2p\pi_u)$ 第2吸収帯は、 ${}^3\Sigma_u^+(\sigma_u, 1s\sigma_g) \rightarrow {}^3\Sigma_g^+(\sigma_u, 2p\sigma_u)$ および第3吸収帯は、 ${}^3\Sigma_u^+(\sigma_u, 1s\sigma_g) \rightarrow {}^3\Sigma_g^+(\sigma_u, 3p\sigma_u)$ の電子遷移に対応づけることができる。またこの結果から、Trip吸収の起こる位置では ${}^3\Sigma_u^+(\sigma_u, 2p\sigma_u)$ が ${}^3\Pi_g(\sigma_u, 2p\pi_u)$ よりエネルギー的に上にあることが明らかになった。

以上のような研究から、アルカリハライド結晶内のSTEの励起状態の緩和過程およびその励起状態の対称性についての知見の一部が得られた。このような電子励起過程におけるSTEに関する緩和過程や励起状



第12図

態の考察は、 γ 線による放射線損傷、太陽電池、発光ダイオードやレーザー材質等の放射線による劣化現象、半導体における放射線による点欠陥生成消滅での初期過程等を理解する上でひとつの指針を与えるものと考えられる。

審査結果の要旨

光ファイバーや太陽電池等、光応用材料が放射線や高エネルギーの光に照射されると、いわゆる放射線損傷が生じ、材料の性能が低下することが大きな問題の一つであり、その損傷生成過程の解明が望まれている。

著者は、その様な損傷生成過程の基礎的知見を得るため、結晶中に生じた種々の放射線損傷の光学的性質がよく知られているアルカリハライド結晶を取り上げ、これにピコ秒分光学的手法を適用して、特に損傷生成過程の初期段階について徹視的な立場からの解明を行った。本論文はその成果を纏めたもので、全文5章より成る。

第1章は序論であって、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、電子ライナックからの時間幅約10ピコ秒のパルス化電子線をKI結晶に照射した場合、損傷生成の先駆体である自縄自縛励起子が生成されるが、その生成に要する時間が約15ピコ秒であることを明らかにしている。更に、此の時間は伝導電子の寿命ではなく、正孔に捕獲された電子が緩和するのに要する時間であることを確かめている。これらの結果は、放射線が物質に入射し、損傷の始まる初期段階がこの様な極めて短い時間内に開始されていることを初めて明らかにしたもので、種々の物質での放射線損傷の初期過程を解明する上での重要な成果である。

第3章では、NaCl, KBr, KI, RbBr結晶を取り上げ、これらの結晶では、自縄自縛励起子が70~100K以上の高温では熱的に不安定になり、約40meVの熱的エネルギー障壁を越えて、基底状態へ無輻射遷移することを見出している。この遷移は数ナノ秒の時間内に起こるもので、初期段階に続く第2段階の過程についての有用な知見を与えるものである。

第4章では、NaCl, KCl, KBr, RbBr結晶を取り上げ、パルス化電子線とルビーレーザー光の組合せによる時間差二段階励起という新しい実験手段を用いて、これらの結晶中の自縄自縛励起子のエネルギー準位とその対称性を明らかにしている。この結果は、放射線によって生じた伝導電子が自縄自縛励起子の如何なる状態に捕獲され、その中のどの準位から損傷が進行するのかという問題の解明に有用な示唆を与えるものである。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、解析の容易なアルカリハライド結晶を取り上げ、その中での放射線損傷の生ずる過程の中でも、特に初期過程をピコ秒時間領域における分光法を用いて明らかにしたものである。その結果は実用材料における放射線損傷の解明の基礎的知見を提供したものであり、応用光学並びに物性工学に寄与するところが少なくない。

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。