

| | |
|--------------|---|
| Title | OPTICAL STUDIES OF NEUTRON—IRRADIATED DEFECTS IN SOME IONIC CRYSTALS |
| Author(s) | 岡田, 守民 |
| Citation | 大阪大学, 1991, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/37454 |
| 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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | お　　た　　も　　た 岡　　田　　守　　民 |
| 学位の種類 | 工　　学　　博　　士 |
| 学位記番号 | 第　　9　5　1　8　号 |
| 学位授与の日付 | 平成3年2月26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 | OPTICAL STUDIES OF NEUTRON-IRRADIATED DEFECTS IN SOME IONIC CRYSTALS (多種のイオン結晶における中性子 照射欠陥の光学的研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 西田 良男 (副査) 教授 吉森 昭夫　教授 朝山 邦輔　教授 岡田 東一 助教授 小林 融弘 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、京都大学原子炉の低温照射装置を使用して結晶構造の異なる多種類のイオン結晶中に生成された照射欠陥、特に色中心の性質について調べたものである。その内容は照射量依存性、照射温度依存性、熱及び光等外部刺激効果及び不純物との相関等について主に光学的手段により系統的に調べた結果をまとめたもので、八章からなっている。

第一章は、色中心の歴史的背景について概観し、照射欠陥の解明について現在問題となっている点をあげ、この論文の研究目的を示している。

第二章は、実験方法を述べている。原子炉照射設備、特に極低温照射設備について詳しく述べ、試料、測定装置、測定方法について概説している。

第三章は、LiF, NaF, KF等のアルカリハライド単結晶の照射効果を調べている。20K照射ではF中心、 F_2 中心、 F_2^+ 中心及び V_K 中心(正孔を自己捕獲した陰イオン分子)等比較的単純な欠陥のみが高濃度で生成される。その試料を熱焼鈍することにより、高次のF集合中心の生成過程が明確にされた。原子炉雰囲気温度(約370K)照射では、F及び F_2 中心の他に F_3 、 F_4 中心等の複雑な照射欠陥が同時に生成される。これらの結果、F集合中心の生成過程を知るうえで、低温中性子照射が非常に有効であることが明確にされた。

第四章は、2価の岩塩型結晶構造を持つMgO単結晶中に生成される色中心の性質を研究している。中性子照射では、 F^+ 、 F_2 及び570nm吸収帯が顕著に現われる。まだモデルの確定していない570nm帯は熱焼鈍特性及び光刺激効果等の観測結果から、 F_2^+ 中心と、それに陽イオン空孔が結合した F_2c^+ 中心の少なくとも2種類の異なった吸収帯の重なりから成っていることが提案された。さらに核分裂中性

子（平均エネルギー約1 MeV）と14MeV中性子（重水素-トリチウム反応からの高速中性子）の照射効果を比較している。その結果、F中心の生成率は14MeV中性子の方が約2倍大きい、570nm帯のそれは両線源において差がない。遷移金属不純物を添加した試料において、 F^+ 及び F_2 中心吸収帯は、約 10^{17} n/cm^2 の線量で飽和に達するが、570nm帯強度は $10^{15}-10^{19} \text{ n/cm}^2$ の範囲で不純物濃度とは無関係に中性子線量に比例することが明らかとなった。

第五章は、MgO単結晶中に添加された遷移金属不純物（ Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} ）のd電子のスピン許容及び禁制遷移について、照射欠陥の導入により光吸収強度が増強し、エネルギー準位が分裂、シフトする効果を研究している。スピン禁制遷移の増強効果は F^+ 中心に捕獲された電子とd電子との交換相互作用に帰される。また、スピン許容遷移の増強効果は、金属イオンの O_h 対称性が近傍に存在する照射欠陥による摂動のため低下し、パリティ禁制が部分的に除去されることによって生じるものであることを明らかにした。

第六章は、蛍石型結晶構造を持つ CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 単結晶について、次のことを明らかにした。F中心吸収帯は、低温中性子照射によってのみ生成される。F吸収帯の生成効率、 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 の順で大きくなる。低温照射結晶中においてF中心とH中心が常にペアーで生成される。

第七章は、ルチル型構造を持つ MgF_2 単結晶の中性子照射について記述している。常温照射ではF中心の他に未だモデルの確定していない対称性の異なる四種類の F_2 中心が生成される。これらの F_2 中心の性質を明確にした。低温照射では、400nm帯の F_2 中心のみが現われ、これは偏光特性から C_{2v} 対称性をもつ。他の三種類の F_2 中心は、常温照射試料を使って偏光特性から対称性を求めた。これら4つの F_2 中心吸収帯のピークエネルギーが、フッ素原子間隔に関してIveyの関係が成り立っている。

第八章において、この論文全体の結果を述べている。

論文審査の結果の要旨

この論文は京大原子炉の低温照射装置を使用して各種のイオン結晶に照射欠陥に導入し、熱焼鈍によって生じる欠陥の集合体形成過程および消滅過程を分光測定によって調べたものである。扱っている物質は4種類に大別される。(1)NaCl構造のもの、LiF, NaF, KF, (2)2価のNaCl構造のもの、MgO, (3)蛍石構造、 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , (4)ルチル構造、 MgF_2 である。導入される格子欠陥の種類、熱変換の様子と格子定数、原子価、結晶構造との関係を系統的に測定して、考察している。

アルカリ弗化物では、20K照射で F , F_2 , F_2^+ , V_k 中心等比較的単純な欠陥が高い濃度で生成される。熱焼鈍を行うと、これらは F_3 , F_4 中心に変換していく。今まで解釈のついていないLiFの560nmおよび500nm吸収帯はそれぞれ F_4^+ と F_5 であることを提案している。LiF, NaF, KFの F_2^+ と F_3^+ 中心について、格子定数と吸収ピーク波長の間に経験則、Mollwo-Ivey関係が成り立っていることを検証している。

MgOでは低温照射と常温照射の間で違いがなく、 F , F^+ , F_2 , 570nm帯が作られる。570nm帯の成

因は今まで分かっていなかったが、本研究において、 F_2^+ と $F_2^{\cdot+}$ (F_2^+ に陽イオン空孔が結合した複合欠陥)の2成分から成っていることを明らかにした。MgOに遷移金属イオン Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} をドーピングした試料では、不純物イオンのd電子光吸収が照射欠陥の導入によって増強されることを見いだした。この増強効果は、d電子と F^+ 中心の電子との交換相互作用でスピン禁制則がゆるめられること、および金属イオンの近傍に格子欠陥が移動して対称性が低下しパリティ禁制則が解かれることによると説明している。

蛍石型結晶 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 では、低温照射でFとH中心とが同時に作られ、200 K位の焼鈍で両者が再結合して消滅する。欠陥集合体が形成される前に再結合が起こることがこの物質の特徴であり、常温照射で着色しない理由を明らかにしている。欠陥の導入率は CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 の順に大きい。これは格子定数の大きくなる順と一致している。

ルチル型結晶 MgF_2 では、低温照射で殆どFのみが導入される。常温照射ではFの他に F_2 が形成される。熱焼鈍過程を詳細に調べて、4つの F_2 帯が作られることを示した。この4つの F_2 帯はIvey関係式を使って対称性の異なる F_2 中心に同定している。

これらの研究成果は、原子炉照射による欠陥形成ならびに熱変換過程の研究に大きな貢献をするものであり、博士論文として価値のあるものと認める。