

## 9208 電子線照射による青色着色を利用した塩結晶の評価

助成研究者:池田 俊夫(岩手大学 工学部)

共同研究者:馬場 守(岩手大学)

我々はこれまで、NaCl結晶に電子線を照射すると、照射のさいの試料温度に依存して結晶表面が様々な着色を示すことを明らかにしてきた。特に150°C付近の温度で照射したときに作られるX中心(F中心が凝集したものと考えられている)は、室温では安定な青色着色の源になり、しかもこの着色は、結晶表面に存在する不純物や構造欠陥によって大きく影響を受ける。本研究は、この現象を利用するならば、NaCl結晶における不純物や欠陥の分布を青色着色のパターンとして観察できることを、具体的な各種試料及び種々の処理を施した試料について調べ、その有効性を検討した。

得られた主な結果は、次の通りである。

- 1) Cd及びMnのような2価の金属不純物及びOH<sup>-</sup>イオン不純物は、X中心生成のさいにF中心の凝集の核として作用し、着色の増感に与かる。
- 2) 機械的な加工により結晶内に導入した物理的な構造欠陥も、青色着色の生成に対する増感効果をもつ。Fig.-1はその一例として、ピッカース圧子により表面にピラミッド形の圧痕を作った後の着色パターンを示す。圧痕を中心にしたロゼットパターンの着色が観察された。
- 3) ドイツ産の岩塩結晶を着色させると、Fig.-2に示すような着色像が観察された。円形の着色パターンの中心には、水を含んだボイドが存在しており、そこから不純物が拡散して着色の増感をもたらしたと思われる。線状の着色パターンも結晶粒界からの不純物の拡散による効果を示す。
- 4) 水溶液から人工的に育成した結晶では、ボイドや結晶粒界が存在しても、岩塩におけるような着色パターンは観察できなかつた。

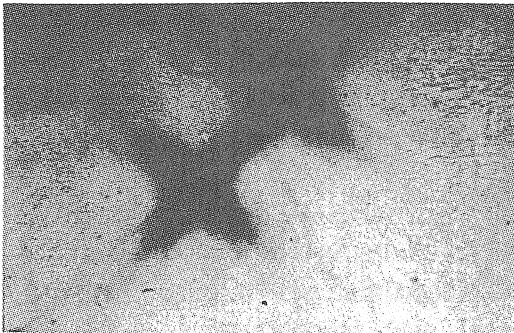


Fig.-1 Coloration of rosette patterns in a NaCl crystal by electron-irradiation.

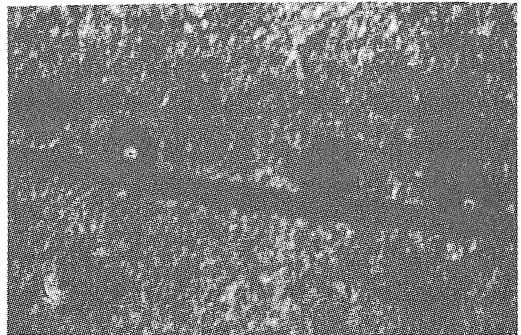


Fig.-2 Coloration of a rock-salt from a German salt-mine by electron-irradiation.



## 9208 電子線照射による青色着色を利用した塩結晶の評価

助成研究者:池田 俊夫(岩手大学 工学部)

共同研究者:馬場 守(岩手大学)

## 1. 研究目的

我々はこれまで、NaCl結晶または薄膜に電子線を照射すると、照射のさいの試料温度に依存して結晶表面が様々な着色を示すことを明らかにしてきた。<sup>1)</sup> すなわち、室温以下ではF中心の生成による黄褐色着色、100°C~200°CではX中心（F中心が凝縮したものでF<sub>2</sub>中心ともいう）の生成による青色着色、200~300°Cでは赤橙色の散乱光を伴う青色着色で、金属ナトリウム微粒子(コロイドNa)の生成による着色である。また300°C以上の照射ではコロイド着色は薄くなり、表面に四角形のピットが作られるようになる。

このうち、X中心は生成の効率もよく、熱や光に対しても安定である。しかも結晶における不純物や構造的な欠陥の存在によって、その生成が大きく影響を受ける。例えば一般に不純物の存在は着色感度を増大させ、また照射の条件によっては青色の着色を紫色に変化させる。<sup>2)</sup> 従ってこの着色によって、結晶における不純物の分布を着色パターンの像として観察することができる。<sup>3)</sup> また結晶における種々の欠陥の場所も不純物が凝集したり析出したりしやすい場所として着色に影響を及ぼす他、それ自身としても着色に影響を及ぼす。<sup>3)</sup>

本研究はこのような着色法がNaCl結晶の評価に有効に利用できることを示し、実際に天然産の岩塩や水溶液中から育成したNaCl結晶について、その不純物や欠陥の分布を調べ、これらNaCl結晶の評価を行うことを目的とする。

## 2. 研究方法

## 2.1 結晶の作成

実験に用いたNaCl単結晶は次の3種類である。

- 1) ドイツ産岩塩結晶(Halle鉱山産)
- 2) 飽和食塩水をデシケータ中で蒸発乾固させて作成した結晶
- 3) アルゴンガス中で、NaCl融液からKyropoulos法を用いて引き上げて作成した結晶<sup>4)</sup>

これらのうち、特に融液から引き上げて作成した結晶においては、不純物を添加したり、人工的に構造的な欠陥を導入したりして、これらの存在がX中心の生成による着色に対してどのような影響を及ぼすかについて観察した。

## 2.2 電子線照射

ガラス製の電子線加速装置 (Fig.-1) を自作して電子線を照射した。電子線の加速電圧は10~20kV, 電流密度は10~20  $\mu$  A/cm<sup>2</sup>, 照射時間は数分である。電子線照射用の試料は, NaCl結晶から5×5×1mm程度の板状の形に劈開したものを用い, 裏面に銀ペーストを塗布して導電性の電極とし, 銅製の試料保持台 (電流リードをかねる) の上に固定した。照射のさいの試料温度をX中心の生成に必要な100°C以上の温度に保つために, ニクロムのヒータ線を巻いた磁製のボビンを用いて加熱し, 温度調節器により所定の温度に保った。

電子ビームの大きさは, 電子銃部のウエーネルト電極に与える負の電位によって制御できる。電子線照射のさいに, 試料からの2次電子の放出による電流測定の見誤差を防ぐために2次電子サプレッサ用の電極を試料上部に置き, これに負の電位を与えた。試料に電子線が照射されると青色の蛍光を発するので照射の様子を肉眼で観察することができる。

### 2.3 不純物添加

2価の不純物としてCdとMnを添加した。Cdは金属Cd蒸気中でNaCl結晶を熱処理して結晶内部に拡散させる方法をとった。<sup>5)</sup> MnはMnCl<sub>2</sub>をNaCl結晶表面に真空蒸着の方法で付着させた後, 真空中加熱により結晶内部に拡散させる方法と, あらかじめNaCl融液に微量のMnCl<sub>2</sub>を加えて, Kyropoulos法により引き上げて作成する方法をとった。

負イオンの代表例として, アルカリハライド結晶でその存在がよく知られているOH<sup>-</sup>イオンの着色に対する効果を調べた。そのため, NaCl融液に微量のNaOHを加えて結晶を作成した。結晶引き上げ後, 結晶片をCl<sub>2</sub>ガス中で熱処理することにより, Cl<sub>2</sub>を拡散させてOH<sup>-</sup>イオンと化学反応させた。この方法により, Cl<sub>2</sub>の拡散領域ではOH<sup>-</sup>イオンは反応によって消失し, それより内部の未反応領域ではOH<sup>-</sup>イオンが添加されたままの状態が存在することになる。<sup>6)</sup>したがって両領域における電子線照射による着色の差を観察することができた。

### 2.4 構造欠陥の導入

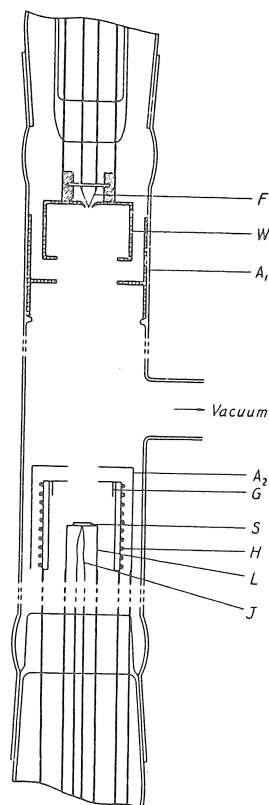


Fig.-1 Apparatus for electron irradiation.

- F: tungsten filament
- W: Wehnelt electrode
- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>: first and second anodes
- G: secondary electron suppressor
- S: specimen,
- H: heater
- L: copper plate for lead
- J: junction (Pt-PtRh)



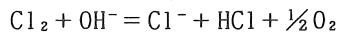
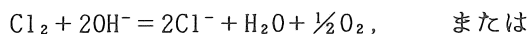
結晶片を圧縮して機械的に歪ませる方法と、硬さ試験機のビッカース圧子を結晶表面に押し込んで圧痕を作る二つの方法をとった。また結晶表面を針の先で傷つけて、着色に対する効果も調べた。

### 3. 研究結果

#### 3.1 不純物の X 中心生成に対する効果

Fig. 2は、Cdを拡散させた試料を劈開してその断面に電子線を照射し、X中心の生成により着色させた試料表面の一部を拡大して撮影した写真である。明らかに結晶表面からCdが拡散した領域は、内部の純粋なNaClの領域より濃く着色している。また照射温度が200°C近くになると、拡散領域の着色は赤みがかってくる。Mnを拡散させた結晶においても同じような着色パターンが観察された。<sup>5)</sup>

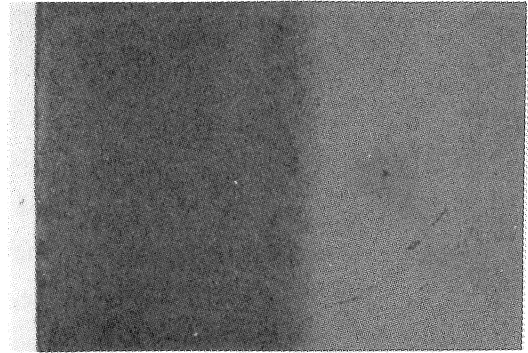
Fig. 3は、OH<sup>-</sup>イオンを一様に含むNaCl結晶をCl<sub>2</sub>ガス中で熱処理した後、その劈開面を電子線照射によりX着色させた試料の着色パターンを示す。中央部の濃く着色している領域は、OH<sup>-</sup>イオンの存在により、X中心の生成効率が增大していることを示す。周囲の薄い青色着色の領域は、Cl<sub>2</sub>の拡散とそれによる次の化学反応



でOH<sup>-</sup>イオンが消失した領域の着色であり、純粋なNaClの領域に対応した着色と思われる。これらの結果は、一般に結晶内における不純物の存在が、X中心の生成に対して増感効果をもつことを示すものである。

#### 3.2 構造欠陥の X 中心生成に対する効果

Fig. 4は、純粋なNaCl結晶を万力の間にはさんで圧縮応力を加えた後、劈開面をX着色させた試料の着色パターンを示す。結晶の〈110〉方向に平行に走る線状の着色パ



| Cd-diffused region | pure region

Fig.-2 Coloration of a Cd-diffused NaCl crystal by electron-irradiation.

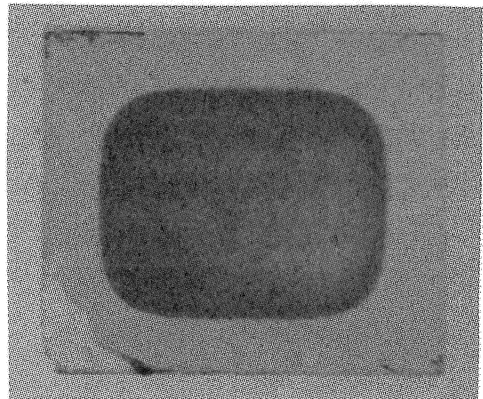


Fig.-3 Coloration of an OH<sup>-</sup>-doped and Cl<sub>2</sub>-diffused NaCl crystal by electron-irradiation.

ターンは結晶のすべり方向に対応している。

Fig.-5は、結晶劈開面に対して、先端がピラミッド形のピッカース圧子を用いて圧痕を作った後、電子線照射によりX着色させた試料の着色パターンを示す。圧痕を中心としてよく知られているロゼットパターンが着色像として観察された。

Fig.-6は、結晶のミクロな欠陥として知られている転位と着色との関係を調べた結果である。すなわち、劈開した結晶の両側の面について、一方の面に対しては電子線照射によりX中心による着色像を作り、対応する反対側の面については、氷酢酸によるエッチングで腐食像を作って比較したものである。<sup>7)</sup>これからわかるように、亜粒界についてはエッチング像と着色像は対応しており、亜粒界は周囲に比べて着色しにくい白線として観察された。一方個々の転位ピットに対応した着色パターンは観察されなかった。

しかし、一般に不純物を含む結晶では、亜粒界や転位に対応して濃い着色パターンが観察された。Fig.-7は、不純物としてMnを含む結晶の劈開面を電子線照射してX着色させた場合の着色像とエッチング像を比較したものである。亜粒界については濃い着色線

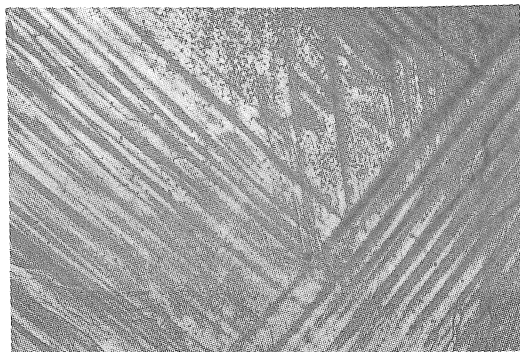


Fig.-4 Coloration of a pressed NaCl crystal by electron-irradiation.

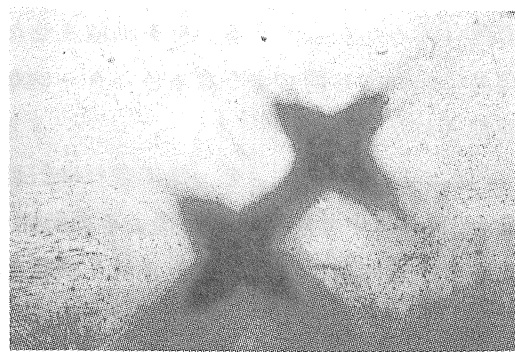
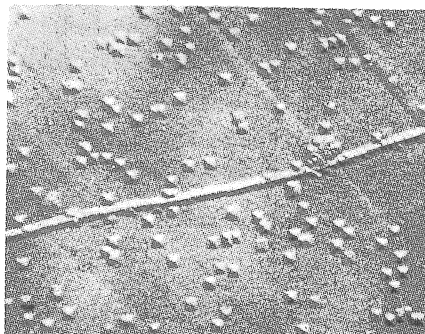
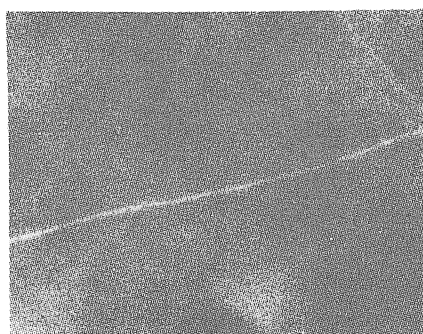


Fig.-5 Coloration of rosette patterns in an NaCl crystal by electron-irradiation



(a)



(b)

Fig.-6 Matching surfaces of a cleaved NaCl crystal.  
(a) Etching pattern. (b) Coloration pattern  
(reversed in printing).

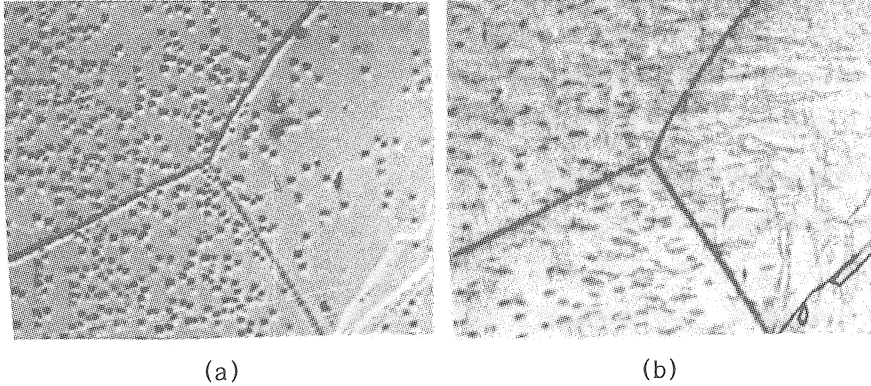


Fig.-7 Matching surfaces of a cleaved Mn-doped NaCl crystal.  
(a) Etching pattern. (b) Coloration pattern (reversed in printing)

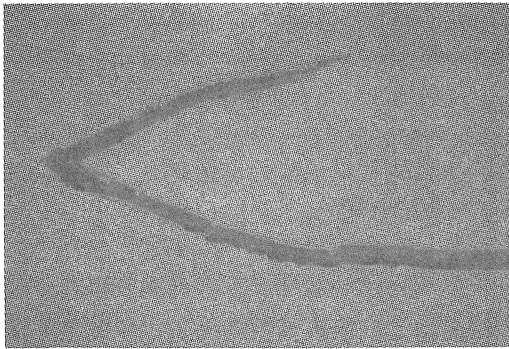


Fig.-8 Coloration of a scratched NaCl crystal by electron-irradiation.

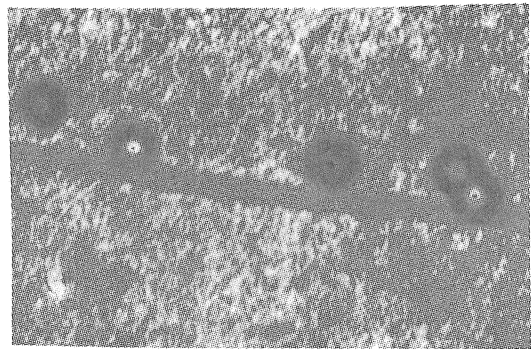


Fig.-9 Coloration of a rock-salt from a German salt-mine by electron-irradiation.

として、エッチングパターンとの対応が認められ、転位については1対1の対応は認められないものの、エッチビットパターンと類似した着色像が観察された。この現象は、不純物が亜粒界や転位に選択的に析出して、着色の増感に与かったと考えて理解できる。

Fig.-8は、結晶劈開面を針先で傷つけた後、電子線照射によりX着色させた試料の着色パターンを示す。傷跡が鮮明な青色パターンとして観察された。

### 3.3 ドイツ産岩塩結晶におけるX中心生成による着色パターンの観察

ドイツHalle鉱山産出の無色透明な岩塩結晶(戦前に赤外線用プリズムもしくは窓材料として輸入されたもの)について、種々の条件で電子線照射を行い、その着色パターンを観察した。Fig.-9は、X中心生成による青色着色パターンの代表例であり、劈開した反対側の対応面でも全く同じ着色パターンが観察された。<sup>3)</sup> したがって、これらのパターンは、結晶の内部構造に由来するものであることがわかる。

線状の着色パターンは、亜粒界に沿って析出している不純物によるものであり、電子線照射前の熱処理によって、より太い線パターンとして観察された。すなわち、不純物

は熱処理によって周囲に拡散して、X中心生成に対する増感効果をもたらした。

この線状の着色パターンに沿って、円形もしくはリング形の着色像が観察される。この着色像の形も、電子線照射前の熱処理によって大きくなることから、不純物の拡散によるパターンであることが予想された。事実、円の中心には、必ず液体を含んでいる立方体のボイドが存在していた。Fig.-10は、ボイドの拡大写真を示す。それは一辺の長さが1 $\mu$ m程度の立方体であり、中に液体を含んでいるこ

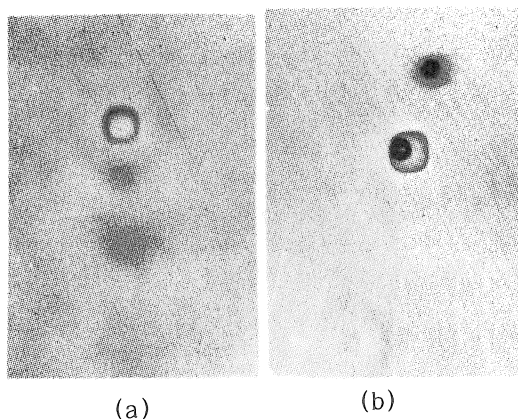


Fig.-10 Cubic void in a rock-salt.  
(a) Natural void. (b) A bubble generated by heating to 350°C.

とは、試料を300°C程度に熱するとボイド内に気泡が発生して動き出すことからわかる。このボイドを中心とする円形もしくはリング状の着色パターンは、この中の液体(生成時の海水)に含まれている不純物が、電子線照射のさいの試料の加熱によって周囲に拡散したためと思われる。円形の着色のうち、中央部分が白く色が抜けてリング状の着色になる現象は、一般にボイドが劈開面の表面近くに存在しているときに顕著である。

また、融液から成長させた結晶の場合とは異なり、バックグラウンドの着色も一様ではなく細かな構造をもっている。概して岩塩結晶は、融液成長の結晶に比べて結晶性が悪い。例えば結晶表面を氷酢酸でエッチングして、転位による腐食像を観察すると、岩塩の方がはるかに多い転位密度をもっていることがわかる。バックグラウンド着色の非一様性も、岩塩結晶における細かな構造の乱れに関係した不純物の不均一な分布に関係していると思われるが、Fig.-7の場合と同様に転位ピットとの対応を見いだすことはできなかった。しかし岩塩結晶を高温で熱処理し室温まで徐冷すると、転位密度もかなり減少し、着色の一様性も認められるようになる。例えば、575°C、13時間の熱処理後の徐冷により10<sup>6</sup>/cm<sup>2</sup>程度の転位密度になる。この値は、融液から成長させた結晶の約5倍である。

### 3.4 水溶液から育成したNaCl結晶における着色パターンの観察

飽和食塩水をデシケータ中で蒸発乾固させて結晶を育成すると、3mm角程度までは透明な結晶が得られるが、それ以上の大きになると白濁してくる。透明に見える部分でも内部には多くのボイドが分布しており、岩塩の場合と同じように中に液体(水)を含んだ液胞であることがわかる。また、エッチングにより腐食像を観察すると、未処理の岩塩の場合と同じく複雑な腐食パターンを示し、結晶はかなり歪んでいることがわかる。

この結晶に対し、X着色を示す条件、すなわち照射のさいの試料温度が100~200°Cの条件で電子線照射を行ってみたが、岩塩の場合とは異なり、劈開面におけるボイドの存

在に対応した円形の着色パターンは認められなかった。しかし、300°C以上の照射温度では、リング状のコロイド着色が得られるようになる。Fig.-11は、300°C照射の場合に観察された、中心にボイドをもつリング状のコロイド着色の出現の様子を示す。特徴的なことは、岩塩の場合とは異なり、照射前の熱処理温度の違いによる着色リングの大きさの変化は認められなかった。一方、着色リングの大きさは、照射のさいの試料温度に依存することがわかった。Fig.-12は、その一例を示す。明らかに、照射温度が高くなると、リング状着色の大きさが増大する。

なお、これらの結晶においても、亜粒界に対応した線状のパターンが観察されるが、融液から成長させた結晶の場合と同じく白線のパターンとして観察される。しかし、一部では、白線の中心にさらに細い着色線が認められた。

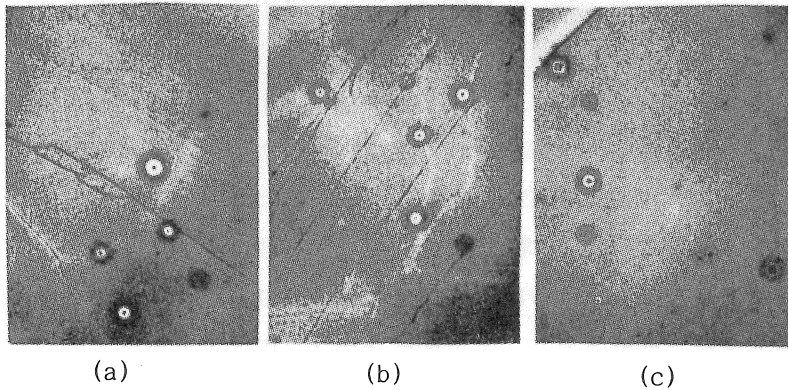


Fig.-11 Colloidal coloration of ring pattern.  
Temperature of the specimens during electron-irradiation is 300°C. Annealing temperatures before cleavage are (a) 415°C, (b) 500°C and (c) 670°C and annealing time is 70 minutes.

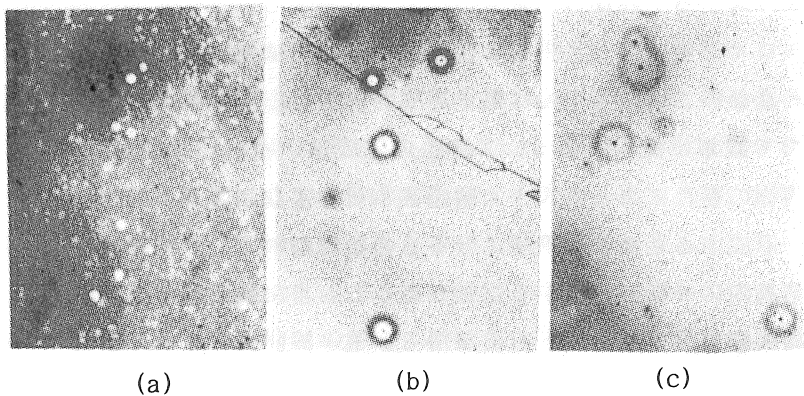


Fig.-12 Colloidal coloration of ring pattern.  
Temperatures of the specimens during electron-irradiation are (a) 250°C, (b) 300°C and (c) 350°C.

## 4. 考察

## 4.1 NaClに対する電子線照射効果

一般にアルカリハライド結晶に対して電子線やX線等，電離放射線を照射すると，その一次効果として励起された電子と正孔は，それぞれF中心とH中心を形成する。すなわち，励起状態の緩和の結果としてハロゲン原子は，格子点を離れて格子間位置に入ってH中心を形成し，電子はハロゲンの格子点に残ってF中心になる。<sup>9)</sup> H中心は不安定でこれらはF中心と再結合したり，お互い同士凝集したりして他の形に変化する。電子線照射によって紫外部に吸収を示す色中心は，正孔捕獲型の中心（V型色中心と呼ばれている）であり，H中心に由来するものと考えられている。<sup>9)</sup>

一方，F中心は熱的には安定であるが，光の照射によって，容易にF<sub>2</sub>中心やF<sub>3</sub>中心に変化し，またV型中心と再結合して消滅する。電子線の照射温度が高いときには，作られたF中心の移動も活発になり，200°C以上では，F中心の凝集の結果として金属ナトリウムの微粒子が結晶内に作られるようになる。その存在は，独特の光吸収と散乱のスペクトルの測定や電子顕微鏡による観察から確かめられている。<sup>10)</sup>

本研究において，我々が観察の対象としたのは主としてF中心とコロイド中心の中間状態に対応するX中心\*による着色である。この色中心は，光の散乱を示さないという点で，コロイド中心とは異なる色中心と考えられているが，粒子サイズが非常に小さいコロイド粒子という解釈もあり，未だにはっきりしたモデルが確立されていない。我々は光散乱を示さないこの種の色中心が，熱処理によって粒子サイズの小さいコロイド粒子に変換されることを確かめ，X中心がコロイド中心の前駆状態に対応するF中心の凝集体であると推測している。<sup>11)</sup>しかし，X中心による光吸収は，コロイド中心による光吸収と極めて類似しているもののその本質は不明のままである。

## 4.2 X中心生成に対する不純物の効果

X中心やコロイド中心は，F中心とは異なり室温では強い光照射の下でも安定であり退色することはない。特にX中心は電子線照射による生成効率が大きく，青色の鮮明な着色を示すので観察に便利である。X中心の生成は，Fig.-2及びFig-3に示したように結晶内の不純物の存在によって大きく増感される。すなわち，不純物は，F中心が凝集してX中心を形成するときの凝集核になるものと思われる。不純物は結晶の作成条件に依存して，結晶内に一様に分布することもあるし，また熱処理の方法により亜粒界や転位などの結晶欠陥に偏析することもあり得る。電子線照射によるX着色は，これら不純物の分布の染色法として有用である。実際に，Fig.-2, Fig.-3, Fig.-7及びFig.-9の着色

\* 最近，X中心という名称は，自己捕獲励起子の緩和過程において生ずる中間状態に対しても使用されるようになってきた。なお，コロイド中心の前駆状態としてのX中心に対しては，他にもR'中心，Δ中心等で呼ばれていたこともある。<sup>11)</sup>

パターンは、結晶内の不純物の分布に依存している。特にFig.-7に示したドイツ産岩塩における着色パターンは、岩塩結晶の生成過程とも関連して興味ある結果である。それらのパターンは、照射前の熱処理によって変化するものであり、偏析していた不純物の拡散に関連した現象である。

#### 4.3 X中心生成に対する結晶構造欠陥の効果

化学的な不純物以外の物理的な構造欠陥としては空格子点、割り込みイオンなどの点欠陥、転位で代表される線欠陥及び亜結晶粒界や積層欠陥などの面欠陥などがある。結晶表面も広い意味での欠陥の一種であろう。本研究で明らかになったことは、これらの欠陥が、不純物の偏析しやすい場所として働くことであり、欠陥自体がF中心の凝縮の核になっていることは確認できなかった。Fig.-6が示すように亜粒界はむしろX着色しにくい場所として観察された。しかし、この現象も見方を変えるならば、亜粒界周辺のF中心はすべて亜粒界に凝集したためにX着色が作られず、その結果白線パターンとして観察されたとも考えられる。この場合、凝集したF中心はX中心を形成しているものの、顕微鏡の分解能では観察できないほど細い着色線になっていると推測できる。実際に、Fig.-11のコロイド着色によるパターンにおいて、白色線の中心に濃い細い着色線が観察されていることは、この考えを支持するものである。

結晶に対して機械的な応力を加えて、すべり構造やロゼットパターンを作ると、明らかな着色の増感効果が見られた。また結晶表面のスクラッチも同様の効果を示した。この現象は不純物の存在には依存しない現象であり、結晶のかなり大きな欠陥構造はX中心生成に対して大きな増感効果をもつことを示している。

#### 4.4 岩塩結晶と飽和水溶液から析出させた結晶における着色の比較

岩塩は長い年月をかけて海水から析出した結晶であるので、人工的にビーカー中で飽和食塩水から析出させた結晶と本質的には同じプロセスで育成されたものである。実際にどちらの結晶でも内部に水を含んでいる液胞が存在している。しかし、岩塩においてはこの液胞中に何らかの不純物が偏析していることが、拡散による着色パターンの観察から判明したのに対し、人工的に作成した結晶では、不純物の拡散によるパターンは認められなかった。その原因は結晶成長時間の長さによると思われる。岩塩では結晶成長が極めてゆるやかであり、不純物の偏析も十分の平衡状態を保ちながら進行したものである。一方人工結晶は約10日ほどの短い時間で成長させたものであり、不純物の偏析は十分に行われなかった可能性がある。亜粒界への不純物の選択的偏析についても同様のことがいえる。

人工的に作成した試料において、ボイドが表面付近に存在していると、それを中心にして真中の色が白く抜けたリング状のコロイド着色パターンが得られた(Fig.-11及びFig.-12)。このリング状パターンは、照射温度に依存して大きくなり、劈開前の熱処理条件には依存しないことから、結晶表面上でのボイドという幾何学的な形の異常が関係



したパターンであると思われるが、その着色機構は不明である。同じようなパターンは十分に熱処理された岩塩結晶においても観察された。

## 5. 今後の課題

本研究により、NaCl結晶に対する電子線照射によるX着色を利用するならば、結晶における不純物の分布及びすべり線などのようなマクロな結晶欠陥の分布を、青色着色パターンの像として観察できることを明らかにした。また、転位や亜粒界などのミクロな欠陥も、そこに析出している不純物によるパターンを手がかりにするならば、そのおおよその分布を観察できる。

この方法を利用して、すでに結晶中での不純物の熱拡散や、不純物同士の化学反応を研究することができたが、<sup>5,6)</sup> 今後は世界各国の岩塩鉱山から産出される岩塩結晶について不純物の分布、及び結晶にかかっている応力による歪みの状態等を調べ、鉱床学的な研究に役立たせたい。すでにドイツ産の岩塩について、その特異な不純物の分布を観察できたが、不純物の種類まで同定できるような方法、例えば顕微分光法、微量分析法等を併用しての研究が望まれる。

水溶液からの結晶育成にさいしては、不純物の存在が結晶の質を高める一方、結晶内に不純物を取り込んで結晶の純度を下げってしまうという欠点が指摘されている。結晶成長に対する不純物の効果を調べることは、結晶学的にも重要な問題であると思われる。今後は結晶性の改善に有効とされているPbなどの不純物を含む水溶液からの結晶育成を試み、着色を利用した不純物の結晶内分布を調べ、結晶成長機構の解明にも役立たせたい。

## 〔参考文献〕

- 1) S.Yoshida and T.Ikeda:J.Phys.Soc.Jpn. 14 (1959) 473.
- 2) T.Ikeda and S.Yoshida:J.Phys.Soc.Jpn. 22 (1967) 138.
- 3) 吉田重知, 池田俊夫:東北大学科学計測研究所報告 9 (1960) 161.
- 4) D.A.Patterson:Rev.Sci.Instrum. 33 (1962) 831.
- 5) T.Ikeda:J.Phys.Soc.Jpn. 19 (1964) 858.
- 6) T.Ikeda:J.Phys.Soc.Jpn. 49 (1980) 2227.
- 7) M.Sakamoto and S.Kobayashi:J.Phys.Soc.Jpn. 13 (1958) 800.
- 8) K.S.Song, 萱沼洋輔:日本物理学会誌 45 (1990) 469.
- 9) N.Itoh:J.Phys.Chem.Solids 27 (1966) 197.
- 10) L.W.Hobbs, A.E.Hughes and G.Chassagne:Nature 252 (1974) 383.
- 11) J.H.Schulman and W.D.Compton: Color Centers in Solids (Pergamon Press, 1963).



Detection of Imperfections in NaCl Crystals Using Blue Coloration with Electron-Irradiation

Toshio IKEDA and Mamoru BABA

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering,  
Iwate University

Summary

We found that blue coloration is produced by electron-irradiation above about 100°C in NaCl crystals. Especially the coloration produced at about 150°C is very sensitive to the presence of some kind of imperfections. It is due to the formation of X centers(or  $F_n$  centers) and is sensitized by the presence of divalent cation impurities and  $OH^-$  ions. Using this sensitizing effect on the coloration we were able to decorate the distribution of Cd and Mn impurities which were introduced into crystals from the surface by diffusion treatment.

The blue coloration due to the formation of X centers are also found to be sensitized by the introduction of structural defects into the crystals. For example, the slip planes introduced by compressive stress and the rosette patterns introduced by surface indentation were both decorated as the dark blue patterns with electron-irradiation at 150°C. Sub-grain boundaries and dislocation lines were detected as the dark blue coloration due to the impurities selectively precipitated at those regions.

In natural rock salt from Germany, cubic voids, which contain the ancient sea water with some kind of impurities, acted as origins of circular or ring coloration. These patterns were ascribed to the sensitization of coloration by impurities diffused from the void. The sub-grain boundaries in the rock salt were also observed as colored contour lines which are due to the diffusion of precipitated impurities. The synthetic crystal grown from aqueous solution also contains cubic or oblong voids which also include water. However, the coloration pattern due to the diffusion of impurities was not observed. On the contrary, new coloration pattern with small rings were produced by electron-irradiation above about 300°C.

The mechanism by which the various patterns were developed on the crystal surface are discussed in relation to the distribution of impurities and imperfections in each specimen.