

9307 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:太田 康治(岩手大学)

塩化ナトリウム結晶を100~200°Cの温度に保った状態で電子線を照射すると、青色の着色が得られ、しかもその着色は結晶における不純物や構造欠陥の存在によって大きく影響を受ける。この現象を利用すると、結晶における不純物や構造欠陥の分布を青色の着色パターンとして観察することができる。

本研究では、特に不純物としてマンガンを選び、その結晶内の分布が結晶の作成条件や熱処理によってどのように影響を受けるかを、電子線照射による青色着色を利用して調べた。マンガンは、X中心の生成に対する感度が大きく、また電子スピン共鳴現象の測定から、そのミクロな状態についての情報が得られ、着色パターンとの比較検討が可能であるという特徴をもっている。

マンガンを、塩化ナトリウム結晶中に添加する方法としては、塩化マンガンを含む塩化ナトリウムを熔融状態から引き上げて結晶化させる方法を採用した。成長したままの結晶を劈開して電子線を照射し青色に着色させると、その着色感度は、純粋な塩化ナトリウム結晶の10倍程度の大きさであり、着色は照射面にわたって一様ではなく、Fig.-1が示すように亜結晶粒界等の結晶の構造欠陥の場所が濃い着色像として観察された。このときの電子スピン共鳴スペクトルは、マンガンが凝集した状態に対応するスペクトルを示した。すなわち、成長したままの結晶は、室温での熱平衡に近い状態にあり、ほとんどのマンガニオンは塩化マンガンのような形で亜結晶粒界等に析出していて着色に対する増感効果を示したものと考えられる。

しかし、結晶を高温で熱処理した後急冷した場合には着色は一様となり、亜結晶粒界のみが細い着色線として観察された。このときの電子スピン共鳴スペクトルは、マンガニオンが結晶内に分散して、お互い同士の相互作用のない独立した状態に対応するスペクトルになった。この場合には、もはやマンガンは結晶の構造欠陥に偏析しているのではなく結晶全体に分散して着色の増感に関与したものである。亜粒界の着色線は欠陥自体の増感効果による可能性がある。

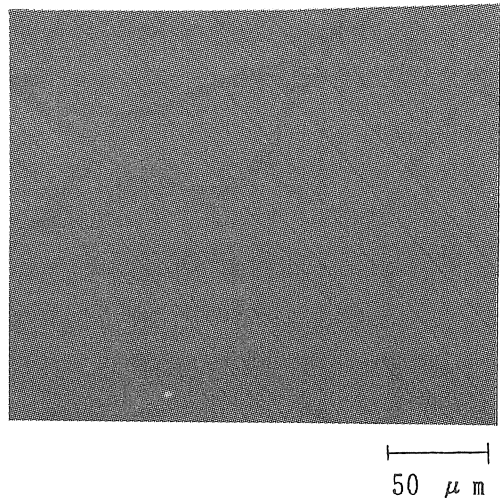


Fig.-1 Colored pattern of an as-grown NaCl-Mn crystal.

9307 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:太田 康治(岩手大学)

1. 研究目的

塩化ナトリウム結晶を100~200°Cの温度に保った状態で電子線を照射すると、青色の着色が得られ、しかもその着色は結晶における不純物や構造欠陥の存在によって大きく影響を受ける。¹⁻³⁾ この現象を利用すると、結晶における不純物や構造欠陥の分布を青色の着色パターンとして観察することができる。この着色の原因は、X中心という色中心の生成によるものであり、X中心は、F中心が凝集してコロイド状金属Naが作られる前駆状態に対応するNa過剰の色中心と考えられている。⁴⁾ 不純物や結晶の構造欠陥はF中心が熱的に凝集するさいの核として働き、その結果X中心による着色に対して増感効果をもつ。

この現象を利用してこれまで、ドイツ産天然岩塩における不純物の分布の観察、⁵⁾ 塩化ナトリウム結晶におけるカドミウムイオンの拡散、⁶⁾ 塩化ナトリウム結晶の塩素ガス中熱処理による結晶中水酸基不純物イオンの分解と脱離、⁷⁾ 結晶表面に圧痕を作るさいに発生するロゼットパターンの観察³⁾等の研究を行ってきた。

また、不純物の分布は結晶内で一様ではなく、熱処理の条件や結晶の履歴に依存していることは、岩塩結晶における観察から明らかであるのみならず、融液から引き上げて作成した結晶においても認められる現象である。³⁾ 本研究では、特に不純物としてマンガンを選り、その結晶内の分布が結晶の作成条件や熱処理によってどのように影響を受けるかを、電子線照射による青色着色を利用して調べることを目的とした。特にマンガニオンは、X中心の生成による着色に対する感度が大きく、また、それがもっている不対電子は電子スピン共鳴現象を示すので、この方法により結晶内におけるマンガニオンのミクロな状態についての情報も得られ、着色パターンとの比較検討が可能であるという特徴をもっている。

2. 研究方法

2.1 結晶の作成

NaClにMnを添加する方法として、NaCl中にMnCl₂を混入して熔融状態から結晶化させる方法をとった。NaClは、市販の標準試薬(99.99%)を用い、これを真空中300°Cの加熱で十分に脱水した後、約850°Cで融解して真空蒸留した。MnCl₂は、市販のMnCl₂·4H₂O

を真空中、300°Cで熱処理して無水化したものを用いた。結晶の引き上げは、Fig.-1に示すkyropoulos炉を用いて行った。⁸⁾石英管の底に置かれた白金るつぼ中に真空蒸留により精製したNaCl粉末50gと、真空乾燥により結晶水を除去したMnCl₂粉末50mgを入れ900°C程度の温度で熔融した後、直径1.6mmの白金棒の先端を熔融液面につけて、そこから結晶を成長させた。

空気中の水分によるOH⁻イオンの混入を防ぐ目的で、結晶成長はアルゴンガスを流しながら行った。石英管のふたの石英板はNaClの蒸気の付着により白濁してしまい、結晶成長の様子を観察できなくなるので、アルゴンガスがふたの下面に吹き出すようにしてNaClの付着を防いだ。白金棒の先端に微結晶が成長するのを待ってこれを種結晶とし、以後5mm/hの速度で白金棒を引上げ、同時に融液の温度もゆっくり冷やしながら結晶を成長させた。成長後は室温まで25°C/hの速度で徐冷して取り出した。

Fig.-2に作成した単結晶の写真を示す。

2.2 電子線照射

電子線照射は、Fig.-3に示す自作の装置を用いて行った。電子線の加速電圧は15 kV、電流密度30 μA/cm²、照射時間10分である。電子線照射用の試料は、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銅製の試料保持台の上に固定し、電流のリード線をかねたアルメルクロメル熱電対に接続した。試料は保持台に巻かれたヒーター線によって加熱され、照射のさいの試料温度は100~200°Cに保たれた。

電子ビームの大きさは、電子銃部のウェーネルト電極に与える負の電位によって制御し、試料表面が一様に照射されるようにした。また電子線照射のさいに、試料から

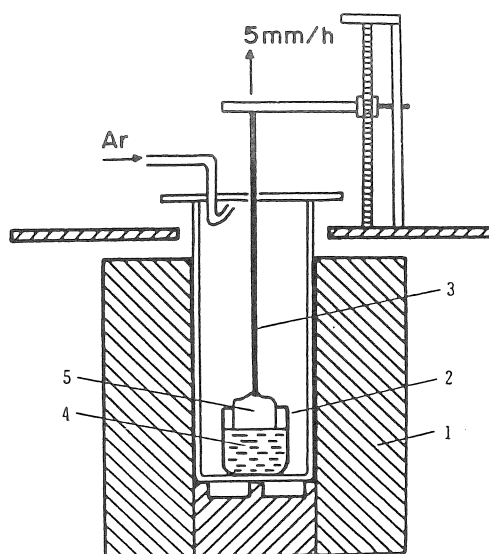


Fig.-1 Apparatus for growing the crystal from the melt by the Kyropoulos method. 1:furnace, 2:Pt crucible, 3:Pt rod, 4:NaCl melt and 5:growing crystal.

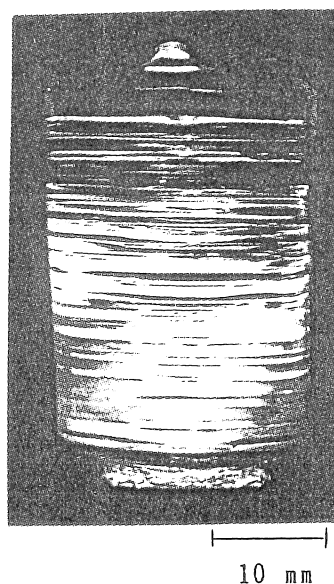


Fig.-2 NaCl-Mn crystal grown from the melt.

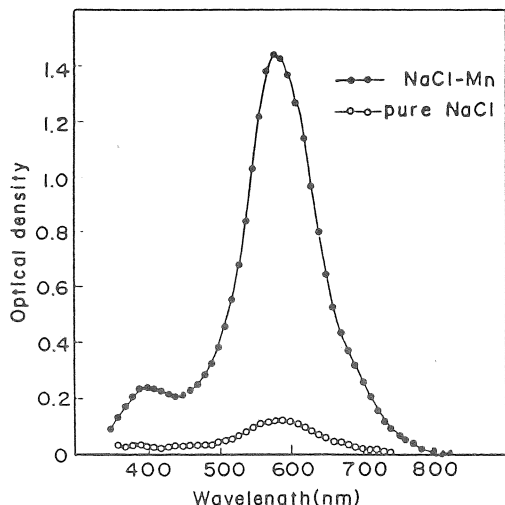


Fig.-4 Absorption spectra of pure NaCl and NaCl-Mn crystals after electron irradiation at 140 °C .

の2次電子の放出による電流測定 of 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。

2.3 結晶の熱処理

成長したままの結晶は室温まで徐冷された結晶であるが、これに対し種々の温度でアルゴンガス気流中で適当な時間熱処理を行い、その後室温まで急冷した。

2.4 光吸収及び電子スピン共鳴の測定

着色した試料の光吸収スペクトルは、350 nmから850 nmの波長範囲で測定した。成長したままの結晶及び熱処理後急冷した試料について、 Mn^{2+} イオンによる電子スピン共鳴スペクトルの測定をXバンドのマイクロ波を用いて測定した。

3. 研究結果

3.1 青色着色の吸収スペクトル

Fig.-4は、純粋なNaCl結晶とMnを添加した成長したままのNaCl結晶について、同一条件で電子線照射を行い青色に着色させた場合の光吸収スペクトルを比較して示す。明らかにMn添加による着色の大きな増感効果が認められた。これは他の2価金属イオンにつ

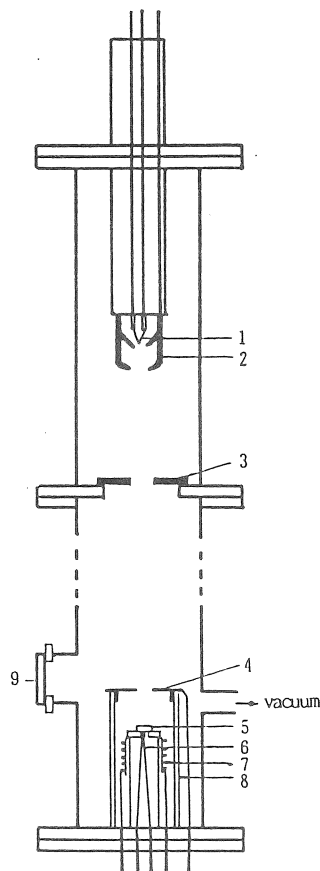


Fig.-3 Apparatus for electron irradiation. 1:tungsten filament, 2:Whemelt electrode, 3:anode, 4:secondary electron suppressor, 5:specimen, 6:thermojunction, 7:heater, 8:thermal shield and 9:viewing window.

いても共通して見られる現象である。²⁾しかし、スペクトルの形は純粋なNaCl結晶の場合とほとんど変わりなく、Mnによる特別の吸収は認められなかった。また熱処理後急冷した結晶についてのスペクトルも成長したままの結晶の場合とほとんど同じであった。

3.2 電子線照射による着色パターンの観察

Fig.-5は、成長したままの結晶の劈開面に対し電子線照射を行い、青色に着色させた試料の着色パターンの一例を示す。着色は一様でなく、亜結晶粒界に対応するとと思われる場所が太い線状のパターンとして観察された。

この着色パターンが、実際に亜結晶粒界に対応していることは、劈開の対応面を氷酢酸液でエッチングしたときに得られるエッチングパターンとの比較から明らかである。Fig.-6はその結果を示す。なお、エッチングパターンには、刃状転位によるエッチングビットの分布も観察されているが、着色パターンで、類似のパターンが認められることもあった。

Fig.-7は、他の試料での着色パターンを示すが、試料の角に剃刀の片刃をあてて劈開したさいに生じた歪みによると思われる着色パターンが得られた。Fig.-8及びFig.-9も他の試料で観察された着色パターンの例である。Fig.-8では結晶内に存在していた何らかの異物を中心にロゼットパターンが発生していることを示している。Fig.-9は、結晶

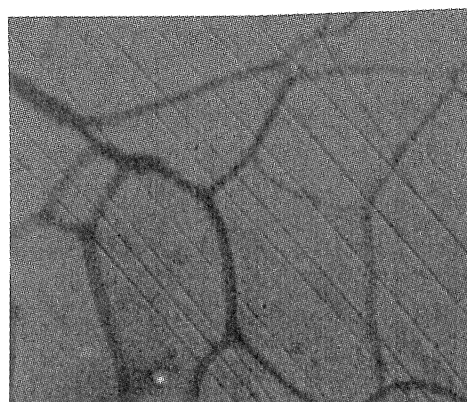


Fig.-5 Colored pattern of an as-grown NaCl-Mn crystal.

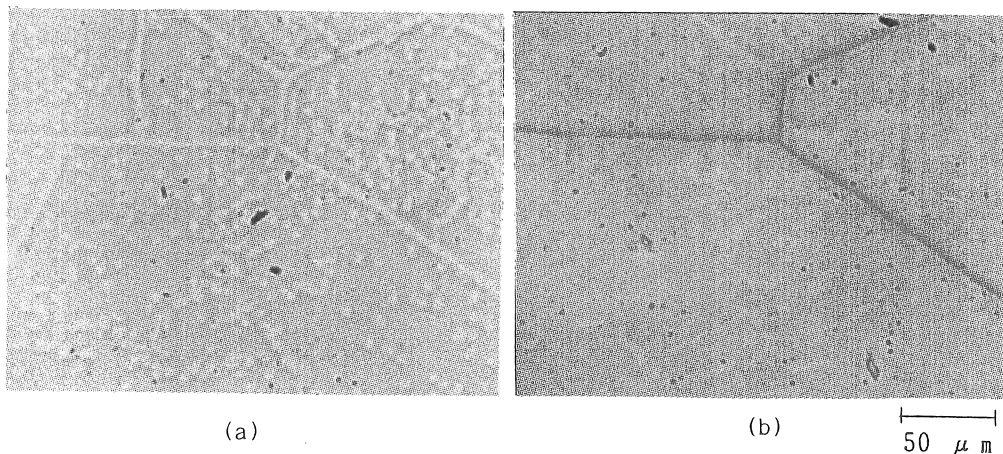


Fig.-6 Matching surfaces of a cleaved NaCl-Mn crystal.
(a) Etching pattern. (b) Colored pattern (reversed in printing).



Fig.-7 Colored pattern of an NaCl-Mn crystal which was cleaved using a single edge razor blade at the upper left corner.

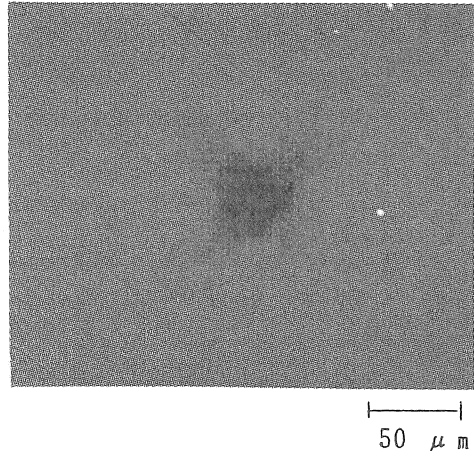


Fig.-8 Coloration of rosette pattern in an NaCl-Mn crystal.

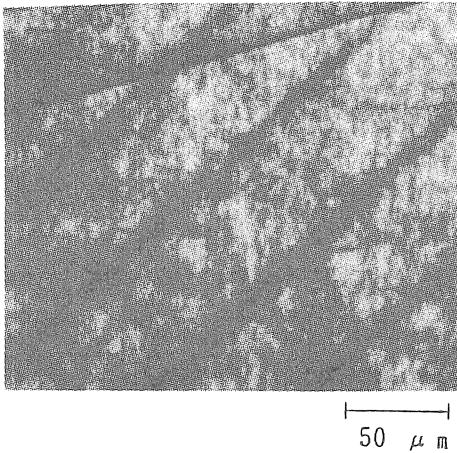


Fig.-9 Coloration of $\{110\}$ line pattern in an NaCl-Mn crystal.

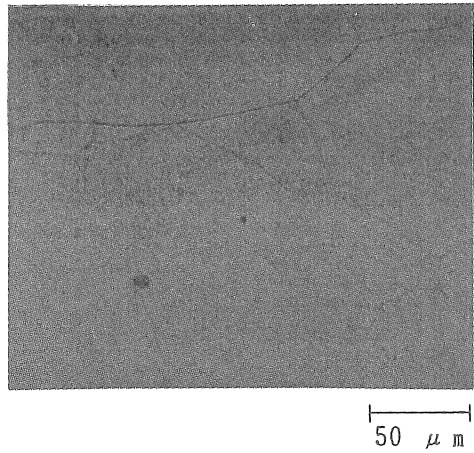


Fig.-10 Colored pattern of an NaCl-Mn crystal quenched after annealing at 650°C

の $\{110\}$ 方向に伸びる着色パターンを示しているが、この方向は結晶のすべり方向に対応しており、結晶のこの部分で機械的な応力によるすべりが起こったためのパターンと思われる。

このような明瞭な着色パターンは、純粋な結晶では観察されないものであり、結晶内のMnの偏析の結果と密接に関係している。

Fig.-10は、650°Cで、アルゴンガス中1時間熱処理後、室温まで急冷した結晶を劈開して電子線を照射した場合の青色着色パターンを示す。亜結晶粒界に相当する場所は細かい着色線として観察されているが、それ以外はほぼ一様な着色を示した。この場合にはFig.-5のようなMnの偏析による着色の局所的な増感効果は認められなかった。

3.3 電子スピン共鳴スペクトル

Fig.-11及びFig.-12は、Mnを添加した成長したままの結晶と、熱処理後室温まで急冷した試料についての電子スピン共鳴スペクトルの測定結果を示す。熱処理前後での大きな違いが認められる。この現象はすでにWatkins⁹⁾によって報告されているように、成長したままの結晶ではMnイオンの大部分は、MnCl₂のような形で凝集して、Mnイオン同士が接近した形になっており、お互い同士の相互作用の結果ブロードな単一の共鳴線を示す。一方、急冷した試料では、Mnは結晶内に分散して相互作用のない独立したスペクトルを示すようになる。このスペクトルはWatkinsの解析によると、電荷の中性を保つように正イオン格子点と結合したMn²⁺イオンによるものである。すなわち、成長したままの結晶では、大部分のMnイオンは平衡状態においてMnCl₂のような形で析出した状態にあり、高温では結晶内に分散して孤立した形で存在していることになる。

Fig.-13は、室温まで急冷した後、室温で放置しておく、Mnイオンが再び凝集を始めて行く様子を示したスペクトル図である。すなわち、これらのスペクトルは凝集した状態と孤立した状態が混在している様子を示しており、また時間の経過とともに凝集している割合が大きくなって行くことを示している。このことは急冷した状態は室温でも不安定であり、次第に凝集して室温における熱平衡状態に移行していることを示す。

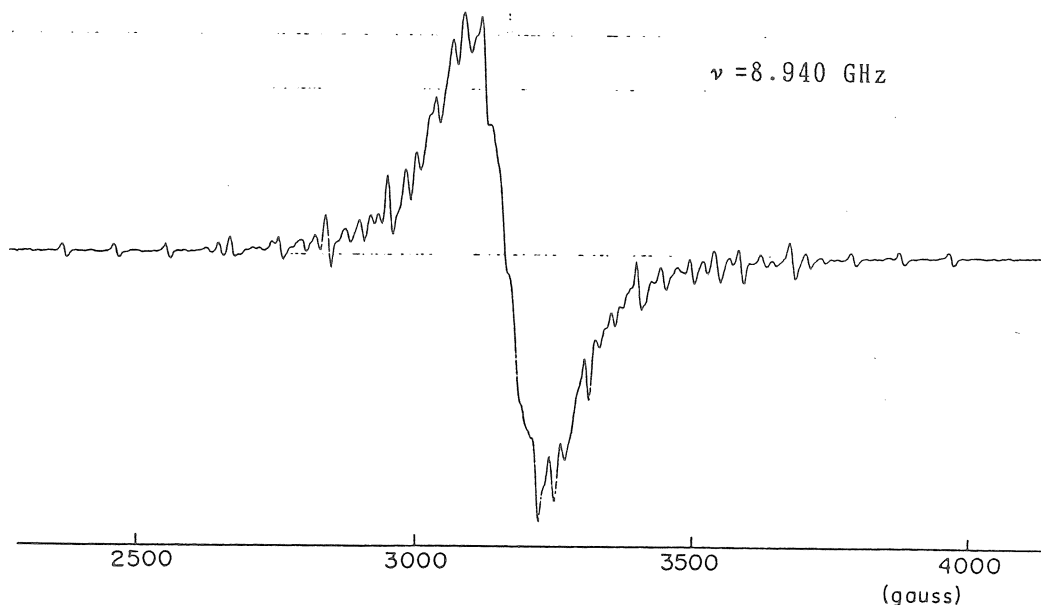


Fig.-11 ESR spectrum of Mn²⁺ ions in the as-grown NaCl-Mn crystal.

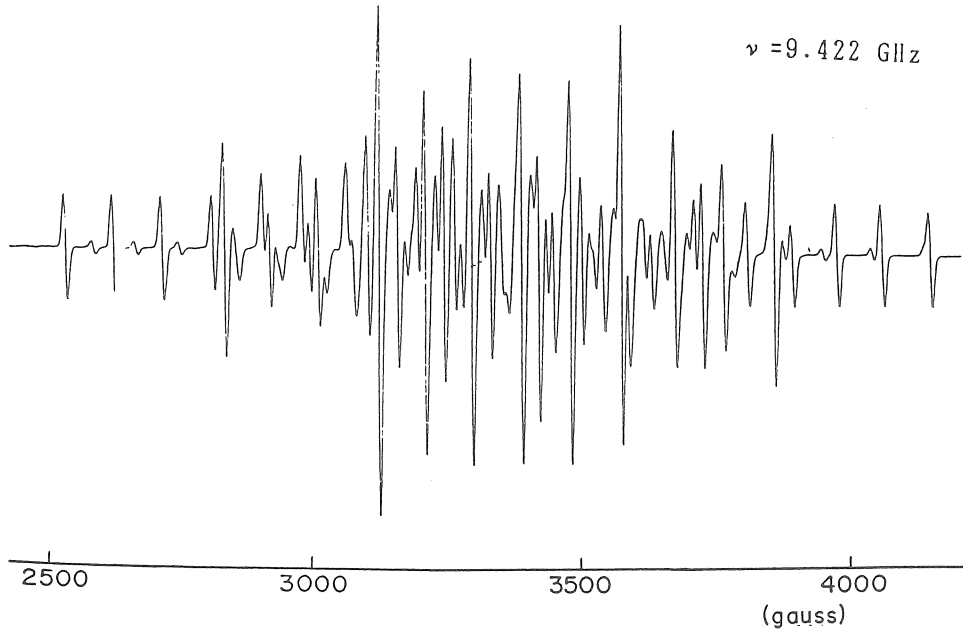


Fig.-12 ESR spectrum of Mn^{2+} ions in the quenched NaCl-Mn crystal (measured immediately after the quenching).

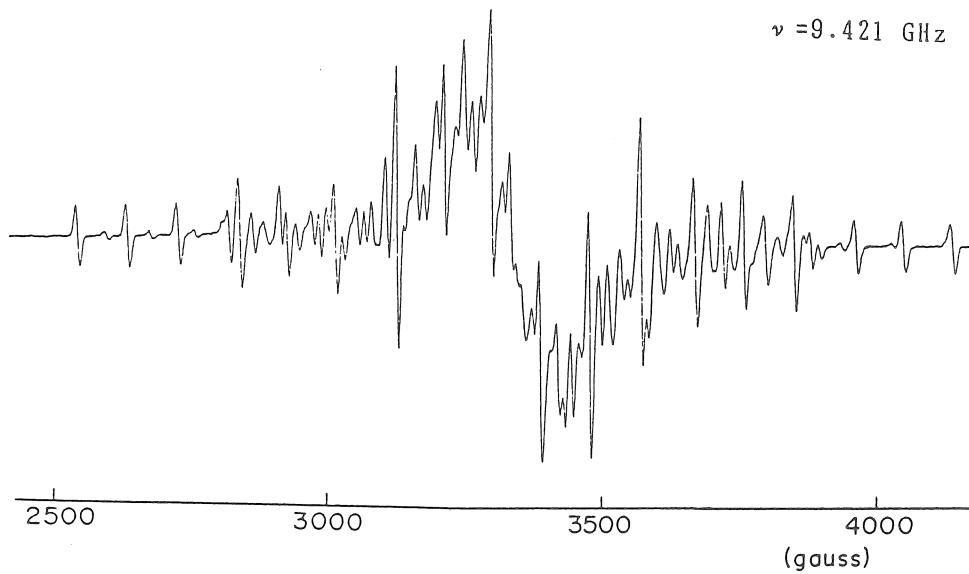


Fig.-13 ESR spectrum of Mn^{2+} ions in the quenched NaCl-Mn crystal (measured 20 days after the quenching).

4. 考察

4.1 青色着色の色中心

100~200°Cの温度での電子線照射によって作られるNaCl結晶における青色着色は、それより低温での照射によって作られるF中心と、それよりも高温での照射によって作られるコロイド中心の中間的な状態の色中心によるとされ、X中心と呼ばれてきた。¹⁾F中心は負イオン空格子点に電子がトラップされたものであり、この電子により460 nmにピークをもつ光吸収帯が作られて黄褐色の着色を示す。コロイド中心は金属コロイドNa微粒子による光の吸収と散乱による着色を示し、吸収スペクトルのピーク位置はコロイド粒子径に依存して変化する。すなわち最小の粒子径の極限における560 nm付近のピーク位置から、粒子径70 nm程度のコロイドによる650 nm付近のピーク位置まで変化する。従って着色は青色がかった色であり、X中心による着色と混同されることが多かった。F中心による光吸収帯の位置や形が温度によって大きく変化することや光照射によって容易に退色して行くことが、電子捕獲中心に特有な現象であるのに対し、X中心やコロイド中心による吸収帯の形やピーク位置は温度によって変化せず、光照射の下でも極めて安定であるのが特徴である。

X中心は、F中心が凝集したNa過剰の状態に対応すると考えられてきたが、最近粒子が極めて小さく、従って光の散乱もほとんど示さないコロイドNa微粒子であるという説も出されている。¹⁰⁾いずれにしても、X中心もコロイド中心もその生成のためには、F中心の凝集が必要であり、本研究においては、不純物や結晶の構造的欠陥の場所が、F中心の凝集の核として働くという観点で結晶の評価を行ってきた。

F中心が2個結合したものがF₂中心、3個結合したものがF₃中心であり、それぞれが可視部領域に特有の吸収帯をもっている。X中心は一般にはF_n中心とも書かれるが、その凝集の機構も光吸収の機構も不明のままである。

4.2 X中心の生成に対するMnの効果

MnはFig.-4が示すように他の不純物と同様に、電子線照射によるX中心生成にさいして大きな増感効果をもっている。すなわち、電子線照射によって結晶内に一次的に作られるF中心が凝集してX中心を生成するときの核になり得る。Mnは作成されたままの状態と熱処理後急冷された状態とは、その状態が大きく異なっている。すなわち、Fig.-11及び12の電子スピン共鳴スペクトルが示すように、生成されたままの状態では、室温での熱平衡状態に近い状態にあり、ほとんどのMnイオンはMnCl₂のような形で結晶中に析出している。このときの電子線照射による青色着色パターンは、結晶内で一様ではなく、主として亜結晶粒界のような構造欠陥の場所で濃く着色している(Fig.-5~9)。このことは、Mnが析出する場合において、亜結晶粒界やその他の構造欠陥の場所が析出の核になっていることを示している。このような現象は、シリコン結晶におけるCuの析出が、転位線に沿って観察されている¹¹⁾ことや、Agハライド結晶において感光によ

一方、650°Cで熱処理後急冷された結晶では、着色パターンは、亜結晶粒界に対応する細い線状の濃い着色以外は一様な着色であり (Fig.-10)、Fig.-12に示した電子スピン共鳴スペクトルが示すように、Mnは結晶内でお互い同士十分離れた状態で分散して存在していることがわかる。この状態はいわば高温での熱平衡状態がそのまま室温まで持ち越されたことに対応している。しかしこの状態は室温では不安定であり、Fig.-13が示すように時間の経過とともにMnはふたたび亜結晶粒界のような結晶の構造欠陥の場所に凝集して行く。このプロセスにおいては、電子線照射による青色着色の様子も変化することが予想される。

4.3 X中心の生成に対する結晶構造欠陥の効果

Mnが MnCl_2 のような凝縮した形で、亜結晶粒界のような結晶の構造欠陥の場所に析出してX中心生成のさいの核になっていることが本研究で明らかになったが、構造欠陥自体がX中心生成に対してどのような効果をもつかについては明らかでない。Fig.-12が示すように、十分な高温での熱処理によりMn不純物は結晶格子中に分散して行って、欠陥部分に凝縮していないことは明らかであるが、Fig.-10が示すように、亜結晶粒界は細い濃い着色線として識別された。この現象は、Mnを含まない亜結晶粒界自体がX中心生成の核になっていることを示しているように見える。実際、Amelinckx¹³⁾は、Na蒸気中でNaCl結晶を熱処理する付加着色の方法で結晶内に金属コロイド微粒子(コロイド中心)を生成させるさいに、コロイド粒子が転位線に沿って析出することを観察した。

しかし、純粋なNaCl結晶では、逆に亜結晶粒界が無着色の白線として観察されることもある。³⁾また、白色の太い線のように見えても線の中心では細い線状の着色線が走って見えることもある。³⁾このような矛盾した現象が観察されているが、これらは、実験に用いた結晶の純度や履歴にも関連する他、電子線照射の条件にも依存するらしく、今後さらに検討を要する課題である。

Fig.-7で示した劈開のさいの歪みによるパターンは、たまたま劈開がうまく行われず結晶にかなりの歪みの力が加わったための構造欠陥の生成によるものである。この場合にも、電子線照射のさいの温度で、Mnがこの場所に短時間で偏析したことによる着色の増感効果によるものであるのか、あるいはMnの存在とは関係のない構造欠陥自体によるものなのかは不明のままである。一方、Fig.-8及びFig.-9で示した着色パターンは、結晶の劈開以前にすでにMnがこの欠陥の場所に凝縮している可能性が大きい。事実、熱処理後急冷した結晶では、この種の着色パターンは観察されなかった。

5. 今後の課題

電子線照射による青色着色に対して顕著な増感効果をもち、かつ電子スピン共鳴を示すMnに着目して、Mnが結晶の構造欠陥の場所に偏析している様子と、それらが熱処理によって結晶内に分散して行く様子を観察することができたが、結晶の構造欠陥自体が青

色着色の生成に果たす役割についてはまだ不明の点が多い。そのためには、不純物の効果を完全に除去した状態での観察が必要である。Mn不純物に関しては、高温での熱処理によって、欠陥から抜け出して分散していることを確認できたが、他の微量の不純物が欠陥の場所に偏析して残って着色に関与している可能性がある。精製された結晶でのよくコントロールされた状態での観察が必要である。

本質的な問題としては、X中心の生成機構並びにその光吸収機構の解明がある。F中心の生成機構については多くの研究がなされ、その全容が明らかになりつつあるが、それらが凝集してコロイドNa中心に至る過程は不明である。X中心はその中間の段階での生成物であるが、鮮明な青色着色が熱的にも光学的にも安定であり、情報記録やディスプレイ材料としての応用も考えられる。

結晶学的には、水溶液からの結晶の育成過程に対する不純物の効果に関する研究や天然産岩塩結晶の鉱床学的研究への応用等が考えられる。

〔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) 池田俊夫, 馬場守:平成4年度ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告書
- 4) J.H.Schlman and W.D.Compton: Color Centers in Solids (Pergamon Press, 1963), Chapter IX.
- 5) 吉田重知, 池田俊夫:東北大学科学計測研究所報告 9 (1960) 161.
- 6) T.Ikeda:J.Phys.Soc.Jpn. 19 (1964) 858.
- 7) S.Ezure and T.Ikeda:J.Phys.Soc.Jpn. 62 (1993) 3150.
- 8) D.A.Patterson:Rev.Sci.Instr. 33 (1962) 831.
- 9) W.Watkins:Phys.Rev. 113 (1959) 79.
- 10)K.Inabe, M.Adachi and N.Takeuchi:Jpn.J.Appl.Phys. 32 (1993) L1429.
- 11)W.G.Dash:J.Appl.Phys. 29 (1958) 705.
- 12)J.M.Hedges and J.W.Mitchell:Phil.Mag. 44 (1953) 223, 357.
- 13)S.Amelinckx:Phil.Mag. 1 (1956) 269.

Decoration of NaCl Crystals Using Blue Coloration
with Electron Irradiation

Toshio IKEDA and Koji OHTA

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

We found that blue coloration is produced by electron irradiation above about 100 °C in NaCl crystals and the coloration is very sensitive to the presence of some kind of impurities. In this investigation we introduced manganese ions into the NaCl crystals by the Kyropoulos method and decorated the cleaved surfaces with this blue coloration. The as-grown crystals showed the complex pattern decorated with the blue coloration. The sub-grain boundaries were decorated as the thick dark lines. The Electron-Spin-Resonance spectra (ESR spectra) showed that a large part of manganese ions were in the form of aggregated Mn ions, perhaps, in the form of $MnCl_2$ molecules. Therefore, the decorated thick dark lines are due to the sensitization by the selectively precipitated $MnCl_2$ molecules at the sub-grain boundaries.

On the other hand, the quenched NaCl-Mn crystals showed almost homogeneous blue coloration by electron irradiation. Only sub-grain boundaries were decorated as the thin dark lines. The analysis of the ESR spectra showed that the manganese ions were dispersed in the crystal in the form of isolated lattice ions associated with positive ion vacancies. Therefore the observed thin dark lines at the sub-grain boundaries may be decorated by the sensitization effect of the structural imperfection of the crystal lattice.