

研究ノート

いおうを含んだNaCl結晶のX線着色

青森職業訓練短期大学校 柴田 清孝

Coloration by X-ray Irradiation in Sulfur-doped NaCl Crystal

Kiyotaka Shibata

**要 約** 放射線、宇宙線等の高エネルギー線の照射による半導体デバイス、結晶等に生ずる欠陥およびその生成機構の解明の一助として、いおうを含んだNaCl結晶へのX線照射の影響が、光吸収特性から調べられた。その結果、室温でのX線照射により、F中心の生成することが確認された。また、その生成機構として、伝導帯を介した電荷輸送が考えられた。

I まえがき

電気、電子材料あるいは新素材等の研究開発において、その基礎物性の解明は重要なテーマの一つである。特に半導体材料における格子欠陥は、素子特性に影響を与えるばかりでなく、光学メモリ、色中心レーザなどの新たなデバイスの可能性を持っている。また、極限環境下でのデバイス使用の観点から、宇宙線、放射線等の高エネルギー線の照射によるデバイスの照射損傷、特性劣化等の研究がなされている<sup>(1)</sup>。結晶への高エネルギー線照射の影響を解明する一助として、単純な結晶構造を持ち、かつ種々の格子欠陥（色中心）が見いだされ解明されている、アルカリハライド結晶を用いることが考えられる。また、アルカリハライド結晶は、エネルギーギャップが広いために光学的に透明であり、種々の欠陥の光吸収を容易に観測できる特徴を有している。本研究では、身近なアルカリハライドであるNaCl結晶に不純物としていおうを添加した場合について、欠陥の振る舞いの解明を試みる。

いおうを含んだNaCl結晶（以下NaCl-S結晶と略記する）における励起-発光および遷移に関する知見は、おもに紫外線等の低エネルギー励起により調べられており<sup>(2)</sup>、X線のような高エネルギー励起に関してはまだ調べられていない。高エネルギー励起においては、その高すぎるエネルギーの故に、複雑な付随欠陥の生成が予測さ

れるからである。本報告は、NaCl-S結晶に室温でX線を照射し、欠陥の生成およびその振る舞いを、光吸収特性から調べたものである。

II 実験方法および結果

NaCl-S結晶は、NaCl粉末（永松化学）と微量の脱水処理を施したNa<sub>2</sub>S（関東化学）を原料にして、横型ブリッジマン法により育成し<sup>(3)</sup>、3×5×0.8mm程度の大きさに劈開して切りだしたものを測定試料とした。試料への熱処理は、縦型の電気炉を用い、空気中で加熱後急冷して行った。電気炉の温度制御は、熱電対とスライダックを用いて、手動で行った。試料へのX線照射源として、X線ディフラクトメータ（デジタルXG、理学）のCu-Kα

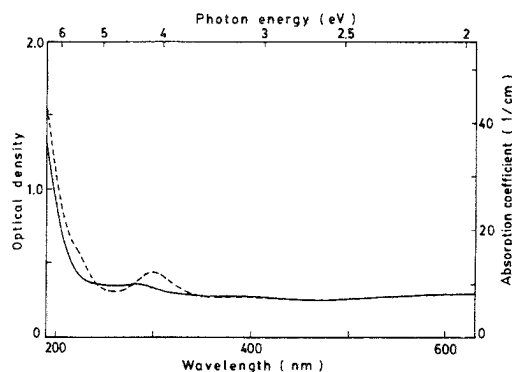


Fig. 1. Optical absorption spectra of sulfur-doped NaCl crystal (solid curve : as-grown, broken curve : quenched from 560°C)

線を用いた。光吸収特性は、ダブルビーム型の分光光度計 (UV-260、島津) に手製の試料ホルダーを取り付けて測定した。ビームは剃刀の刃を用いたスリットで 1 mm にしぼり、試料に照射した。

成長したままの NaCl-S 結晶は淡い乳白色を呈しているが、これは結晶中の Na<sub>2</sub>S 微析出物による散乱のためと考えられる。この結晶の光吸収特性は、図 1 実線に示すように、高エネルギー側から低エネルギー側にすそを引く吸収特性を示し、さらに 4.3 eV 付近に小さなピークを持っている。

成長したままの NaCl-S 結晶に、空气中で 560°C、10 分間加熱後、急冷する処理 (以後熱処理と呼ぶ) を施すと光吸収特性が、図 1 点線のように変化する。すなわち、高エネルギー側 (> 5eV) の吸収が増大し、4.15eV にピークを持つ顕著な吸収帯が現れる。3 eV 以下のエネルギーでは、ほとんど変化はみられない。熱処理された試料は、微結晶の散乱による乳白色が消え無色透明となっていた。このことから、光吸収特性の変化は、結晶中に析出していた Na<sub>2</sub>S 微結晶が、熱処理により母結晶格子中に溶け出したためと考えられる。そのときいわゆる S<sup>-</sup>イオンの形で負イオン格子位置を占め、4.15eV の吸収帯は、この S<sup>-</sup>イオンに関係する欠陥の光吸収と考えられる。

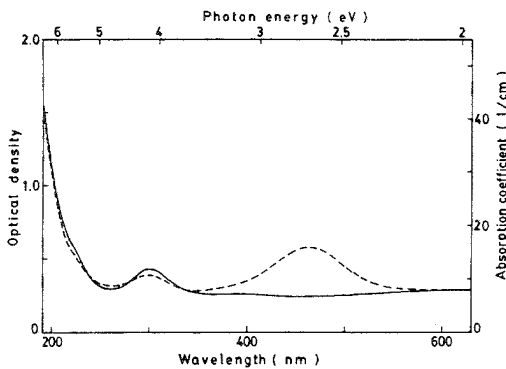


Fig.2. Optical absorption spectra of sulfur-doped NaCl crystal (solid curve : quenched from 560°C, broken curve : irradiated by X-ray).

熱処理を施した NaCl-S 結晶に X 線 (40 kV, 35mA) を 10 分間照射すると、光吸収特性は、図 2 点線のようになる。図には、比較のために、熱処理直後の吸収特性も示してある (実線)。高エネルギー側 (> 5eV) と 4.15eV の吸収帯がやや減少し、2.7eV 付近に新たな吸収帯が現れる。この新たな吸収帯により、試料は黄褐色に着色する。この新たな吸収帯のピーク位置は 2.68eV で、これは F 中心 (F center) のピーク位置 2.7eV<sup>(4)</sup> と一致していることから、F 中心の生成による吸収帯と考えられる。F 中心とは陰

イオン空格子点 (vacancy) に電子が 1 個捕獲されたもので、性質のよく調べられている色中心の一つである。

### III 検討

いわゆる不純物を含んだ NaCl 結晶において、成長したままの状態では、いわゆる Na<sub>2</sub>S の形で析出している。これは NaCl と Na<sub>2</sub>S の融点 (それぞれ 803, 978°C) の違いから、結晶育成時に Na<sub>2</sub>S が先に結晶化するためと解釈できる。4.3eV 付近の小さな吸収帯は、この Na<sub>2</sub>S 微結晶に関係した欠陥によるものと考えられるが、詳細は不明である。また、NaCl 中のいわゆる濃度は、比色検定から約  $10^{18} \text{ 1/cm}^3$  と見積もられる<sup>(3)</sup>。

成長したままの NaCl-S 結晶に熱処理を施すことで、Na<sub>2</sub>S がイオンに分離し、いわゆる陰イオンと置換すると考えられる。このことは、Cl<sup>-</sup>イオンと S<sup>-</sup>イオンのイオン半径が、それぞれ 0.181, 0.184nm<sup>(5)</sup> とほぼ等しいことから裏付けられる。いわゆるイオンは 2 個の陰イオンであるために、1 個の陰イオン位置を占めると電気的には負となるので、結晶中の電荷中性条件により、正の電荷を持つ欠陥が同時に結晶中に導入される必要がある。この欠陥としては、陰イオン空格子点が該当する。光吸収では、4.15eV の吸収帯が、いわゆるイオンの価電子のつくる基底、励起の電子状態に対応する基礎吸収に対応していると考えられる。

熱処理を施した NaCl-S 結晶に室温で X 線照射して生じた F 中心の濃度を、Sumakura の式<sup>(4)</sup>,

$$f \cdot n_f = 1.31 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} K_{\max} \cdot H \text{ (1/cm}^2\text{)},$$

から求めることができる。上式で、 $f$  は F 中心の振動子強度、 $n_f$  は F 中心濃度、 $n$  は母結晶の屈折率 (15°C, 546.1nm において 1.5475)、 $K_{\max}$  は F 吸収帯のピーク吸収係数として  $H$  は半値幅である。測定結果から、 $K_{\max} = 8.31/\text{cm}$ ,  $H = 0.47 \text{ eV}$  である。さらに  $f = 0.81$ <sup>(6)</sup> と仮定すると、本試料の F 中心濃度は約  $5 \times 10^{16} \text{ 1/cm}^3$  となる。これは、母結晶中のいわゆる濃度の約 1/20 である。

F 中心の生成には、陰イオン空格子点とそれに捕獲される電子の存在が必要不可欠である。陰イオン空格子点は、いわゆる結晶中に溶け出すと同時に導入されるか、あるいは X 線の照射により生成されるのかは、現在のところ不明である。また、捕獲される電子としては、S<sup>-</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンの価電子が考えられる。F 中心生成の過程の一つとして考えられるのは、X 線照射により伝導帯に励起された電子が、緩和過程の後に陰イオン空格子点に捕獲されるという、伝導帯を介した電荷輸送である。

紫外線の照射によってもF中心が生成すること<sup>(3)</sup>から、F中心生成に必要な励起エネルギーはたかだか10eV程度と予想される。NaClの吸収端は7.8eVから立ち上がるので、紫外線によっても伝導帯への電子の遷移は可能である。このことから、F中心の生成が、伝導帯を介した電荷輸送により生じている可能性が示唆される。しかし、この遷移エネルギーは、今回の実験に用いたX線のエネルギー(8keV)に比べてはるかに小さなものであることから、X線照射によるF中心の生成には、より深い準位の電子が関与している可能性も考えられる。また、残りのエネルギーは、本測定範囲外の欠陥生成、過渡的な欠陥生成、格子緩和および欠陥生成以外の発光現象などに費やされているものと考えられるが、詳細については今後の課題である。特にX線励起によるけい光測定は、NaCl-S結晶における励起-発光の過程解明の手だてとして重要である。

#### IV まとめ

いおうを含んだNaCl結晶への室温におけるX線照射の影響が、光吸収特性の測定から調べられた。その結果、X線照射によるF中心の生成が確認された。また、その生成機構として、伝導帯を介した電荷輸送が考えられるが、詳細は今後の検討を必要とする。

#### 謝 辞

貴重な試料を快く提供くださいました岩手大学工学部助教授 馬場 守 博上に感謝いたします。

#### 文 献

- (1) D.B.Brown: IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol.NS-33 (1986) pp.1240-1244.  
A.A.Whittleless and M.L.Eisenberg : IEEE Trans. Nucl. Sci., vol.NS-17 (1970) pp.173-177.
- (2) M.Baba, N.Kimura and T.Ikeda: Jpn.J. Appl.Phys., Vol.25 (1986) pp.841-846.  
M.Baba, T.Ikeda and S.Yoshida :Jpn.J.Appl.Phys., Vol.15 (1976) pp.231-235.
- (3) M.Baba, T.Ikeda and S.Yoshida: Jpn.J. Appl.Phys., Vol.14 (1975) pp.1273-1279.
- (4) A.J.Dekker: Solid State Physics, Prentice-Hall Inc. (1957) p.378.
- (5) 乾 利成, 中原昭次, 山内 脩, 吉川要三郎: 化学, 化学同人 (1980) p.171.

- (6) J.H.Schulman: Color Centers in Solids, Pergamon Press (1962) p.58.