

# 光による無機固体の損傷

岸井 貫\*

## 1. 光損傷の分類

無機固体が光によって変質、損傷する機構を、次のように分類してみたい。

- 1) 光量子エネルギーを受け取ったことを原因とする原子構造の変化。
- 2) 原子やイオンが励起、イオン化されることが原因となったイオン価数変化、着色、変色。
- 3) 強く集束した電場の効果による誘電破壊。
- 4) 強い光束を受けた時の発熱による損傷。

これらのうち、2)のかなりの部分は別稿「電気光学的メモリー」に譲ることができよう。4)は発熱作用で説明できるから省略する。

## 2. 原子構造の変化

イオン化放射線（電磁波、粒子線のいずれでもよい）が物体に入射すると、原子を叩き出したり変位させたりし、欠陥と格子間原子を作り、体積変化と応力発生、破損を起こす。しかし、無機固体の放射線損傷のしきい値は通常 25eV、光波長換算 500nm であって、大気中を通る紫外線よりはるかに短波長、高エネルギーである。したがって、紫外、可視光による損傷が知られた例は少なく、今のところアルカリハライドとガラスとに限られる。

### 2.1 ガラスの光損傷<sup>1)</sup>

図1は、光化学反応用紫外線源に使われた水銀灯の保護管が、応力を発生し、き裂、破損したも

のである。ガラスの材質はホウケイ酸系で、断面の光弾性観察(図2)によって、内表面約0.2mmの厚さの層に張力があることを知った。張力は2 kg/mm<sup>2</sup>、体積収縮  $\Delta V/V$  は  $10^{-4}$  くらいと推

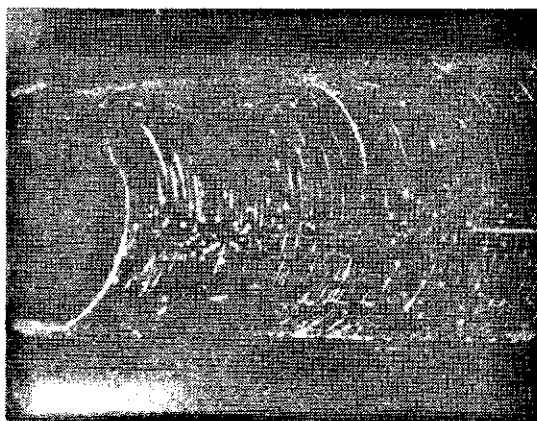


図1 内表面のクラックで破損したガラス管

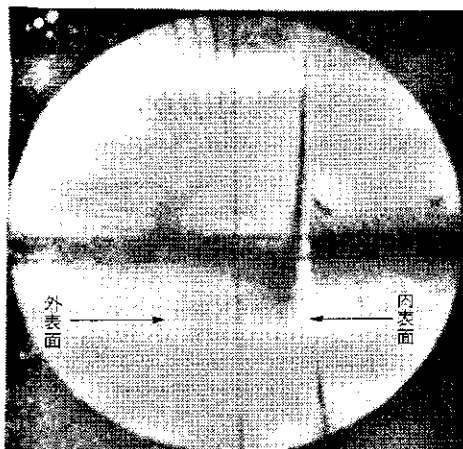


図2 ガラス管断面の光弾性写真。黒い干渉縞の上方への変位は表面に平行な張力の存在を示す。

\* TORU KISHII 東芝総合研究所 研究主幹  
工学博士  
Damage of Inorganic Solids by Light.

算された。これらの現象は、実験室的な紫外線照射でも再現され、次のようなことが明らかになった。  
 ▷ 損傷を起こすための光子エネルギーしきい値は約 5.5eV である。

▷ 損傷は  $B_2O_3$  または  $GeO_2$  を含むガラスに起きる。

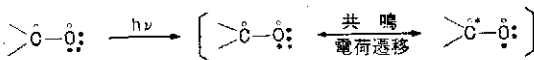
▷ ガラスへアルカリ、アルカリ土類酸化物を添加しても損傷は防げないが、ハロゲンや高原子量金属の酸化物の添加が損傷を妨げる傾向がある。

▷ 遷移族や稀土類金属の酸化物添加の効果は、種類や量により、損傷を助長したり防止したり多様である。

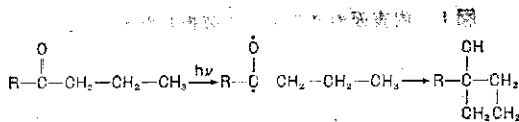
▷ 発生した応力は 350°C くらいの加熱により緩和される。

以上のように、有機光化学反応での重原子効果、増感、濃度消光効果などに類似した現象が観察された。収縮を説明する構造模型として、 $B^{3+}$  イオンが、周囲に配位する酸素イオンの数を 3→4 と変え、新しい B-O 結合を作って構造を緊密化するということを提案した(図3)。

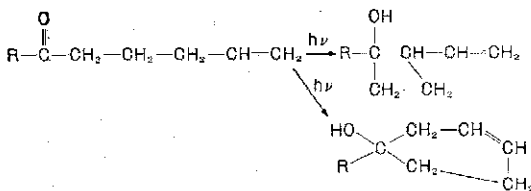
これらは、カルボニル基の関与する光化学反応と類似している。すなわち



また反応の実例としては



あるいは



がある。ここで○はπ電子、●是非結合電子、\*は反結合電子を示す。光励起によって基がラジカル様の反応性を持ち、分子内あるいは分子間で水

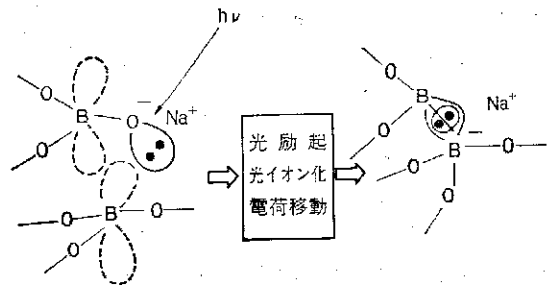


図3 ホウケイ酸ガラスの光損傷のモデル

素引き抜き、新結合形成反応を起こしている。

このような反応は、複原子価イオンを含む固体に潜在的には起こり得ようが、それが構造変化にまで進むのは、イオン配列に自由度のあるガラスに限られると解釈される。

なおその後、 $SiO_2$  だけから成る石英ガラスも、紫外線で応力を発生することが知られた<sup>2)</sup>。この場合には、 $\Delta V/V$  が  $10^{-8}$  であり、光子エネルギーのしきい値が 9eV 付近であった。また図4で見られるように、応力は深さとともに指数関数的に減少する分布ではなく、0.2mm 付近の深さで急激に立ち上がっていて、光束依存性が著しいこと、2光子吸収機構が関与している可能性があること、光束が極端に強い部分では応力の飽和があり、また緩和さえ起きることなどを推測させた。

石英ガラスには、原子価や周囲のイオンの配位数を変えやすいイオンが含まれていないということが、光エネルギーしきい値の高い原因である

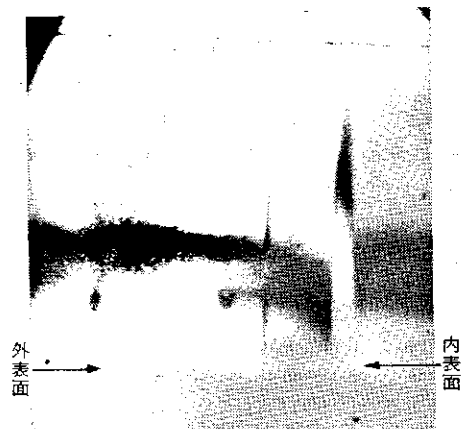


図4 石英ガラス管断面の光弾性写真。黒い干渉縞の上方への変位は表面に平行な張力の存在を示す。

う。9eV は Si-O 結合の強さにほぼ等しい。

## 2.2 アルカリハライドの光損傷<sup>3),4),5)</sup>

アルカリハライドは、X線、 $\gamma$ 線によって陰イオンが格子点から叩き出され、点欠陥、着色中心を作り、体積を増す。ヨウ化カリは、紫外線によってもこのような損傷を起こす。入射線が MeV, KeV 級であっても、直接、あるいは光電子を仲介として原子核に伝わる運動エネルギーは 1eV 以下なので、欠陥は別の間接的な機構によって作られると考えなければならない。いくつかの機構が提案された<sup>6)</sup>が、多くの議論の対象になったのは、パーレイ機構とプーレイ-ハーシュ機構である。

パーレイ機構——光子が陰イオンから電子を叩き出し、中性あるいは陽イオンに変える。陰イオンが存在すべき格子点には陽イオンは止まらず、追い出されて陰イオン空孔と格子間イオンを作る。

プーレイ-ハーシュ機構——照射によって励起電子が生じ、これはやがて空孔(電子の抜けた孔)と再結合して基底状態に落ちる。この時の余剰エネルギーは非輻射的に陰イオンの [110] 方向への運動エネルギーに移され、陰イオンはかなりの距離を動いて格子間イオンとなり、陰イオン空孔も同時に発生する。

現在は後者の方が有力とされている。KI ではエネルギーしきい値が 3eV、波長 4000nm である。照射された表面からはヨウ素イオンが飛散してくるのが観察された<sup>7)</sup>。KCl:I も光損傷を越す。

アルカリハライドの光損傷は、実用との関連は今のところないようであるが、固体物性論上では興味ある研究対象といえる。また、光をあてると塑性変形が促進される現象があり、その本質は光と応力との作用による欠陥生成とされる。これについては文献<sup>8)</sup>を記すに止める。

## 3. 光-屈折率効果<sup>9)</sup>

電場を加えると複屈折や通過光の偏光面回転などを起こす結晶を、電気光学結晶という。LiNbO<sub>3</sub>、ニオブ酸リチウム、K(Nb, Ta)O<sub>3</sub>、ニオブ酸タンタル酸カリ、(Sr, Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、ニオブ酸ストロンチウムバリウムなどがその例で、光変調器、高調波

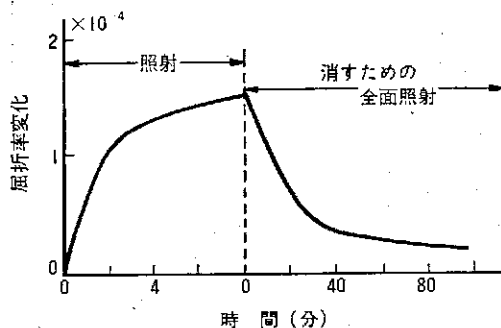


図5 ニオブ酸リチウムの光=屈折率効果<sup>9)</sup>

発振器、パラメトリック発振器などの光エレクトロニクスの素子として重要である。ところがこれらでは、紫外光や強いレーザー光によって屈折率が変化することがわかった。狭義の「光損傷」はこの現象を指す<sup>9),10),11)</sup>。上記の素子用としては不都合な現象であるが、逆に光メモリー、ホログラム用としての利用が研究されている。光によって電子が励起され格子中を移動して、照射されていない部分に捕えられ、その結果発生した電場によって屈折率が変化するものと考えられる。

屈折率変化の大きさは  $1.5 \times 10^{-4}$  が観察された。また全面照射によって変化が消される(図5)が、そうでなければ変化は2週間くらい保持されるので、可逆、多重記録可能、現象定着操作不要という利点がある。ホログラムとして読み出し効率が低い。

添加物は、もし電子供与体の働きをするならばこの効果を強め、トラップの役をするならば効果の保持時間が長くなる。このような方向で、実用材料を探す努力が続けられている<sup>12)</sup>。

## 4. ガラス、アルカリハライドの着色中心

イオン化放射線によって、固体物質はしばしば着色中心を生じ変色する。この現象はブラウン管用ガラスのX線(管内の電子線衝撃で発生する)による黒化、放射性物質取扱い用ホットセルの窓ガラスの黒化などで、実用と関連がある。ガラスに関する研究は横田によって始められた<sup>13)</sup>が、ついで紫外線による中心形成を Stevels らが観察した<sup>14)</sup>(図6)。

紫外線による黒化は、 $\gamma$ 線、X線によるものと本質的な差はないとみられる。紫外光源用放電

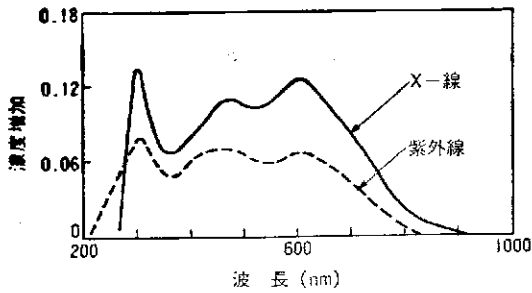


図6 アルカリハライドへのX線、紫外線照射による着色の比較

灯、紫外線用撮像管、光電管、光で励起する固体レーザーなどで問題になる。ガラス成分にセリウムを添加すると黒化防止に有効であるが、セリウムは紫外線を吸収するので、紫外線透過用ガラスには適用できない。アルカリイオン含量を減らす方法は効果がある。着色中心には、陰イオンのあるべき所が欠けている欠陥に、放射線で叩き出された電子が捕えられた構造のものや、逆に陽イオンの欠けた所に正孔が捕えられたものがあり、その他にも多種のものがありうる<sup>15)</sup>。

ガラス以外では、アルカリハライドで詳しく研究された。この場合、光(X-, r-線を含む)によっても欠陥が生ずるので、これが電子を捕えて着色中心になることもありうる。アルカリハライドの着色のカイネチックスは、この考えを取り入れて解析された<sup>16)</sup>。

## 5. レーザーに関連した固体の破壊

固体レーザーの構造と動作について、一例について始めに簡単に記したい(図7)。

レーザー棒はNd<sup>3+</sup>イオンを含むガラス、タングステン酸カルシウム単結晶、Cr<sup>3+</sup>イオンを含む酸化アルミナ単結晶(ルビー)などである。励起光源には水銀放電灯、キセノン放電閃光灯などが使われる。励起光で照らされると、Nd<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>などの活性物質のうちの一部は励起状態になる。励起状態から低いエネルギー準位へ落ちる時に、

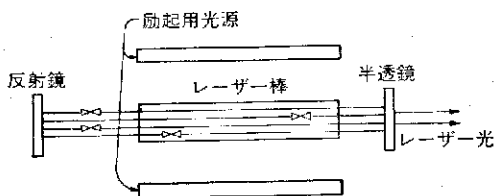


図7 固体レーザー装置

活性イオンは余分なエネルギーを光子の形で放出する。しかし一方では、励起されたイオンに放出光と同じ波長の光があたると、低エネルギー準位への遷移が誘導、促進され、この時の誘導放出光は誘導した光と振動方向、伝播方向、位相が同じだという性質がある。レーザー棒が2つの反射鏡から成る光学的共振器の中にあると、時間とともに、誘導する光も、放出される光も、また放出された光でつぎに誘導、放出される光も、すべて共振器内を往復する形のものに揃ってしまい、その一部は半透鏡を通過して、外部へレーザー光として射出される。

レーザー作用で得られた光は、1) 光束が強い、2) 平行光束が得られる、3) 光束断面内では光の位相が揃っている、4) 場合によっては、光の振動方向も揃っている、などの特徴がある。したがって、光束内の光電場は10<sup>8</sup>V/cm以上に達する。また固体レーザーからの光はp sec~n secの幅のパルスであることが多く、その全出力は数Jであっても、出力はMW、GW級に達する。そのため、レーザー光は固体との相互作用で古典物理学的には予測できない効果を示し、破壊させる。

### 5.1 熱弾性効果による固体レーザーの破壊

吸収された励起光エネルギーの一部は無輻射的に遷移して熱となる。発熱の分布が不均一であり、かつ発熱がパルス的に起きるので、レーザー内に熱弾性的な応力が発生して破壊する(図8)。レーザーの大きさ、熱伝導率、冷却法によって破壊のしきい値が決まる。ガラスは結晶に比べ熱伝



図8 ネオジウム添加イットリウムアルミニウムガーネット(YAG:Nd)レーザー棒の端面の破壊

導率が低い一方で、大出力用に使われるので、レーザーの構成にいろいろの注意と工夫が払われた<sup>17)</sup>。

### 5.2 金属粒子発熱によるガラスレーザーの破壊

均質で純粋なガラスを得るため、ガラスは白金るつぽで熔融される。少量の白金はガラス中に溶けコロイドを作る。レーザー発振中の光はコロイドに吸収され、計算上はコロイドは1万度以上に加熱される。そのため、周囲に変質、熱応力と破面の形成、発泡などの悪影響を生ずる。窒素気流中で熔融すると白金の溶け込みが減る<sup>18),19)</sup>。

### 5.3 誘電破壊<sup>20)</sup>

レーザー光内の電場が強いと、光電子の放出(多光子吸収が関与することもある)、加速(逆制動輻射効果)、増殖が繰り返され、電子なだれとなって誘電破壊を起こす。着色中心や不純物は電子の有効な供給源になる。

ルビーレーザーは発振強度がレーザー棒の断面積当り  $10\sim 30\text{ J/cm}^2$ 、あるいは  $200\text{ MW/cm}^2$  程度になると破壊する。レーザー光で照らされた固体は、光電場が  $0.5\sim 1\text{ MV/cm}$ 、エネルギー密度で  $0.5\sim 40\text{ GW/cm}^2$  になると破壊する。

### 5.4 自己集束<sup>21),22)</sup>

強電場下での固体の屈折率は、電場の強さとともに増す。強いレーザービーム内で電場勾配があると、光は屈折率の高い部分に集中するよう経路を変え、ますます勾配を増し集中するという繰り返して細いビームになり、強電場のため誘電破壊を起こす。ガラスレーザーの場合、 $\text{p sec}$  級の幅で高出力パルスが発生するので、この効果が重要になる。屈折率の電場依存性が小さい組成を選び、ケイ酸塩系からリン酸塩系として、大出力化をはかっている。現在得られている破壊のしきい値は、レーザー棒体積当り  $30\text{ n sec}$  のパルスで  $400\text{ J/cm}^3$  である<sup>19)</sup>。

### 5.5 表面損傷

固体表面では電場の急変、異物の存在などによる電場の不均一と集中、レーザー光の回折現象による集束などが起き、誘電破壊しやすい。ガラスレーザーの場合、これによる発振強度のしきい値は、前記の自己集束による内部損傷のそれより1桁小さく、 $25\sim 80\text{ J/cm}^3$  程度である<sup>19)</sup>。また光学素子に使われる結晶類で、数  $\text{MW/cm}^2$  とされて

いる<sup>23)</sup>。

### 5.6 誘導ブリルアン効果

位相の揃ったレーザー光が固体中を通過すると、格子振動と相互作用をして超音波を発生し、光の振動数は変わる。この弾性応力のため固体が破壊すると考えられた。しかし現在、この効果は重要とはされていない。

## 6. 結 び

固体の光損傷は、最近における光源やレーザーの高出力化にともなって実用と関連してきた。非線形光学現象や量子論的效果によらないと説明できないことが多く、これらの解明の過程自体が重要な理論的発展でありうる。将来の新現象の発見を期待したい。

### 引用文献

- 1) 岸井 貫, 大岡一夫, 窯業協会誌, **76**, 6 (1968)
- 2) 岸井 貫, 小林啓二, 窯業協会ガラス部会討論会予稿(昭52); 窯業協会誌掲載予定.
- 3) J.H. Crawford, *Adv. Phys.* **65**, 93 (1968)
- 4) B.S.H. Royce, *Prog. Solid State Chem.* **4**, 213 (1967); *Chem. Abst.* **71**, 7216z (1969)
- 5) F. T. Goldstein, *Phys. Stat. Solidi*, **20**, 379 (1967)
- 6) D. Pooley, *Proc. Phys. Soc.* **87**, 245 (1966)
- 7) P.D. Townsend, D.J. Elliott, *Phys. Letters*, **28A**, 587 (1969)
- 8) 前田康二, 応物, **46**, 609 (昭52)
- 9) 石田 晶, 三上 修, 光学, **6**, 75 (昭52)
- 10) 古畑芳男, 日本物理学会誌, **32** [11] 目次裏 (昭52)
- 11) F.S. Chen, *J. Appl. Phys.* **40**, 3389 (1969)
- 12) 通研報告 **24**, 575 (1975); N. OHNISHI, *Jap. J. Appl. Phys.*, **16**, 1451 (1977)
- 13) 横田良助, *Phys. Rev.* **95**, 1145 (1954)
- 14) J.M. Stevels, A. Kats, *Philips Res. Rep.* **11**, 103, 115 (1956)
- 15) J.M. Stevels, 窯業協会誌, **75**, 63 (昭42)
- 16) C.Z. Doorn, *Philips Res. Rep. Supplements*, No. 4 (1962)
- 17) 吉川省吾, レーザーハンドブック, p. 210(昭48) 朝倉書店
- 18) 山中千代衛, 電気学会雑誌, **90**, 1271 (昭45)
- 19) 泉谷敬郎, 化学と工業, **30**, 338 (昭52)
- 20) 大石嘉雄, 八十島義行, 電気学会雑誌, **90**, 1023 (昭45); レーザーハンドブック, p. 714 (昭48) 朝倉書店
- 21) 矢島達夫, レーザーハンドブック, p. 402(昭48)
- 22) 高辻正基, 同前 p. 458
- 23) 吉川省吾, 同前 p. 543