

研究発表要旨：9月29日（木）

2A01～2A08：口頭発表 A会場

2B01～2B08：口頭発表 B会場

長鎖を有するスピנקロスオーバー鉄(II)錯体

(九大院理¹、広大院理²) ○速水真也¹、日岐憲司¹、井上克也²、前田米藏¹

<序> 近年、多機能を有する分子が非常に注目を集めており、金属錯体液晶もその中の一ツである。液晶は機能材料として非常に有用なものであり、盛んに研究が行われている。また液晶材料としては有機液晶が用いられており、それらは電場に応答しディスプレイなどに用いられている。これらは磁場にも応答することが可能であるが、有機液晶の場合は反磁性であり、強磁場下での応答性を示す。金属イオンを取り込んだ液晶は、金属錯体液晶 (*metallomesogen*) と呼ばれているが、不対電子すなわちスピンを有する液晶は弱磁場でも容易に応答することができる。このような観点から金属錯体液晶の研究が、最近盛んにされ始めている。この金属錯体液晶の金属錯体部分にスピン転移錯体を組み込むと、スピン転移あるいは光誘起スピン転移に伴う液晶相転移の発現が可能となる。さらに長鎖アルキル基を有しているため、アルキル鎖の長さに依存した液晶特性および磁気特性などを詳細に検討することを目的に実験を行った。さらに金属錯体液晶は、有機液晶と異なり金属特有の電子スピンや電荷をもつため、それらを活用することで新しい機能を生み出す可能性がある。また長鎖アルキル鎖を有する金属錯体はLB膜を作製することができ、単分子膜での磁気的性質や分光学的性質についても興味深い。そこで今回、長鎖アルキル鎖を有する金属錯体を種々合成し、それらの磁気的性質や分光学的性質について研究を行った。

<実験> 鉄(II)スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{C15-abpt})_2](\text{BF}_4)_2$ (1), $[\text{Fe}(\text{1C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (2), $[\text{Fe}(\text{2C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (3), $[\text{Fe}(\text{3C16-bzimpy})_2](\text{BF}_4)_2$ (4) を合成した。これら得られた錯体の磁化率やメスバウアースペクトルの測定を行った。

<結果と考察> 長鎖アルキル鎖を有する鉄(II)錯体 $[\text{Fe}(\text{C15-abpt})_2](\text{BF}_4)_2$ (1) の磁化率を測定したところ $T_c = 185\text{K}$ でスピנקロスオーバー挙動を示した。5Kで光照射を行ったところ LIESST 挙動も観測することができた。長鎖アルキル鎖を有するスピנקロスオーバー錯体において LB 膜を作製し、メスバウアースペクトルの測定などを行っていく予定である。

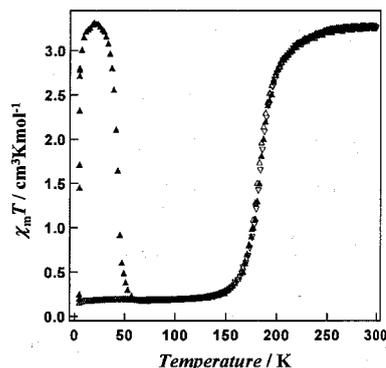


Fig. $\chi_m T$ versus T plots for complex 1. (∇) cooling mode, (\triangle) warming mode and (\blacktriangle) warming mode after illumination.

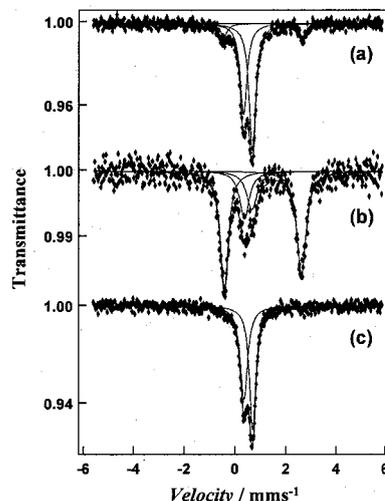


Fig. The ^{57}Fe Mössbauer spectra of complex 1. (a) Spectrum at 40 K. (b) Spectrum at 40 K under illumination. (c) Spectrum at 40 K after illumination.

Spin-Crossover Iron(II) Compounds with Long Alkyl Chains
HAYAMI, S., HIKI, K., INOUE K., MAEDA, Y.

メスバウアー分光法による集積型錯体の

スピנקロスオーバー現象の研究

(広島大N-BARD¹、広島大院理²)○中島 覚¹、森田高樹²、山田康治²、井上克也²

【はじめに】1,2-ビス(4-ピリジル)エタンは*anti-gauche*異性を有するが、異性を反映した一次元構造、二次元シート構造、相互貫入構造が得られる。本研究では、これらの集積型錯体に有機物を導入し、上記三構造のそれぞれに有機物を導入できるかどうか、これによりスピン状態の制御ができないかを検討した。

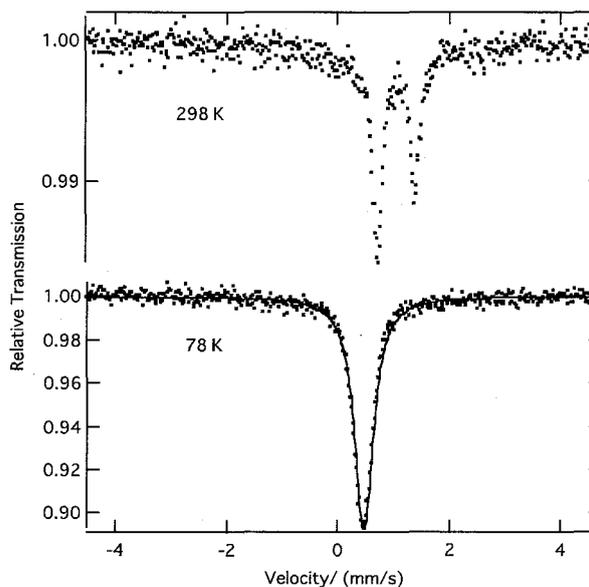
【結果と考察】X線構造解析より、有機物を包接した構造を確認した。ゲスト分子、アニオンの違いにより、集積構造が変わり、一次元構造、二次元シート構造、相互貫入構造の三構造

表 構造のまとめ

有機分子 (↓) アニオン (→)	NCS	NCS _e	NCBH ₃
biphenyl	シート(a)	一次元(b)	一次元(c)
2-nitrobiphenyl	相互貫入(d)	相互貫入(e)	シート(f)
1,4-dichlorobenzene	一次元(g)	一次元(h)	包接せず(i)
diphenylmethane	相互貫入(j)	相互貫入(k)	シート(l)

が得られた。その結果を表にまとめる。

代表的なメスバウアースペクトルを図に示す。メスバウアーパラメータより、室温で二価高スピンであったものが、液体窒素温度では二価低スピンとなることが分かった。このようなスピנקロスオーバー現象は、a, b, i以外の全ての錯体で観測された。その変化は集積構造を大きく反映した。相互貫入構造では80K付近でスピン状態の変化が見られたが、さらに低温でも約半分の鉄は高スピンのままであった。二次元シート構造では転移温度が180K付近まで上昇した。一次元構造では転移温度がアニオン、有機

図 c の ⁵⁷Fe メスバウアースペクトル

分子に大きく依存した。中でも、cでは5Kのヒステリシスが観測され、DSCより熱異常が観測された。

Mössbauer spectroscopic study on the spin-crossover phenomena of the assembled complexes

NAKASHIMA, S., MORITA, T., YAMADA, K., INOUE, K.

【はじめに】

フェリシアン化アルキルアンモニウムの $[(n-C_nH_{2n+1})_mNH_{4-m}]_3[Fe(CN)_6]$ 型化合物の研究はほとんど行なわれておらず、特にジアルキルアンモニウム ($m=2$) については報告例もない。 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ イオンはFeを中心にCN基が八面体に配位しているが、 $[(n-C_nH_{2n+1})_mNH_{4-m}]^+$ イオンのアルキル基鎖が長くなると、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ イオンの形状は影響を受けて歪むことが予測される。そこで本研究では、そのゆがみの程度やアルキル基鎖の分子運動による格子力学的な知見を得るために、メスバウアースペクトル温度変化測定や熱分析測定を行なった。

【実験】

試料は水または水-エタノール混合溶媒中で、塩化アルキルアンモニウムと $K_3[Fe(CN)_6]$ とを反応させて合成した。同定はC,H,N元素分析により行なった。粉末X線回折測定とDSC測定は昇温と降温の両モードを繰り返し行なった。メスバウアースペクトル測定は $^{57}Co(Rh)$ を線源として常法により行なった。

【結果と考察】

粉末X線回折の結果より、 $[(n-C_nH_{2n+1})_mNH_{4-m}]_3[Fe(CN)_6]$ 型化合物の $m=1,2$ の $n \geq 10$ ではアルキル基鎖が貫入した層状構造を有していることが分かった。そして、 $m=2$ の方が1より層間距離がやや長かった。このことは $m=2$ の方が $m=1$ に比べて、貫入の程度が十分でないことを示唆している。また、 $n=12$ のメスバウアースペクトル温度変化測定 (Fig.1) において $m=2$ は室温付近で測定できなくなった。このことは、 $m=2$ のアルキル基鎖の貫入が十分でないためアルキル鎖の運動により測定が困難になったと考えている。四極分裂の大きさも $n=12$ の場合、液体窒素温度において約 $1.8mm \cdot s^{-1}$ ($m=1$)と $0.9mm \cdot s^{-1}$ ($m=2$)で $m=1$ の方が大きな値を示し、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ イオンの歪みの程度が大きいことが示唆される。このことより、アルキル基の数の違いによって影響を大きく受けることが分かった。

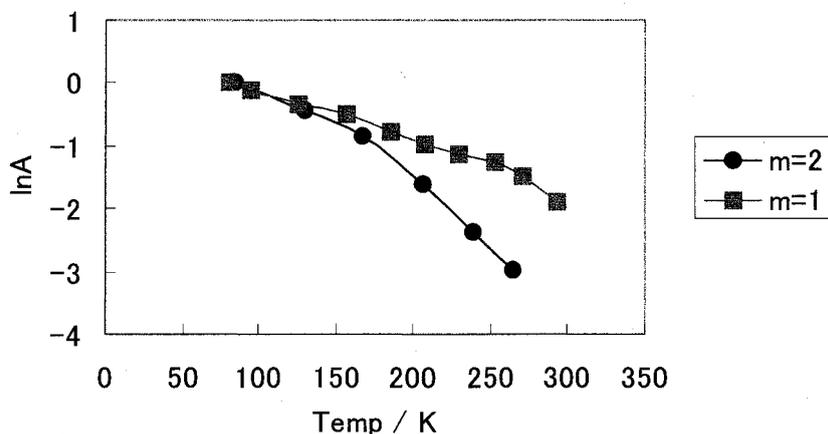


Fig.1. $[(n-C_nH_{2n+1})_mNH_{4-m}]_3[Fe(CN)_6]$ 型化合物の $n=12$ の面積強度温度依存性

π 共役配位子を架橋した二核金属錯体の磁性とメスバウアースペクトル
(甲南大理工¹、阪大基礎工²)

○土居内隆喜¹、藤井敏司¹、酒井 宏¹、森本正太郎²

【緒言】

π 共役配位子であるジハイドロキシベンゾキノン誘導体やシュウ酸は金属イオンと一次元鎖高分子錯体を形成することが知られている。これらの高分子化を抑制する配位子として四座配位であるtren [tris(2-aminoethyl)amine] や tpa [tris(2-pyridylmethyl)amine]などがあり、先に金属イオンと配位させることで二核金属錯体を形成することができる。我々は前回の討論会において、末端配位にtrenを用いた二核鉄(II)錯体の金属イオン間の相互作用、また架橋配位子がおよぼす磁氣的挙動の相違について報告した。今回、架橋配位子を前回同様、CA(chloranilic acid)、DHBQ(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone) およびOX(oxalic acid)とし、tpaを末端配位子とするニッケル(II)、鉄(II)の新規二核金属錯体を合成した。これら錯体の粉末XRD、FT-IR、元素分析、Fe-57 メスバウアースペクトル、磁化率などを測定し、構造と電子状態、末端配位子がおよぼす磁氣的挙動について検討した。

【実験】

tpa 配位子は2-クロロメチルピリジン塩酸塩および2-ピコリルアミンを用いて合成した。配位子の同定はFT-IR、¹HNMRで行った。合成したtpaを末端配位子とする二核ニッケル(II)、鉄(II)錯体はそれぞれ硫酸ニッケル(II)および硫酸鉄(II)水溶液にtpa、Na₂CA、Na₂DHBQ、Na₂OX、NaBPh₄を化学量論比で加えることにより錯体を結晶として得た。得られたニッケル(II)錯体はMeCN-diethyl etherから、鉄(II)錯体はMeCN-EtOHから再結晶を行った。二核鉄(II)錯体の合成およびろ過などすべての過程は嫌気性条件下で行った。

【結果と考察】

[Ni₂(tpa)₂L](BPh₄)₂ [L=CA (1), DHBQ (2), OX (3)]のそれぞれ3つの錯体は、FT-IR、元素分析および磁化率の測定から、Fig.1 に示すようなニッケル(II)二核錯体を形成していることを確認した。磁化率測定において、5Kから 300Kにおいて相転移やヒステリシスは観測されず、交換パラメータJ値の大きさは(3) > (1) > (2)の順になり、その傾向はtren錯体と一致した。全体的なJ値の大きさはtren錯体 > tpa錯体となった。 $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}}$ 値はFig.2 に示す通りである。一方、[Fe₂(tpa)₂L](BPh₄)₂ [L=CA (4), DHBQ (5), OX (6)]錯体の室温および液体窒素温度でのメスバウアースペクトルは、それぞれの錯体で一種類のダブルレットを観測した。異性体シフト(I.S.)、四極子分裂(Q.S.)の値は共に典型的なFe(II)高スピンの値を示した。これらFe錯体の磁化率との関連性については目下検討中である。

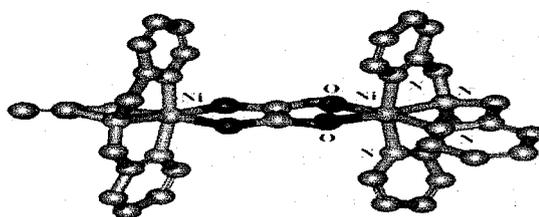


Fig. 1 H原子を省略した[Ni₂(tpa)₂OX]²⁺の構造

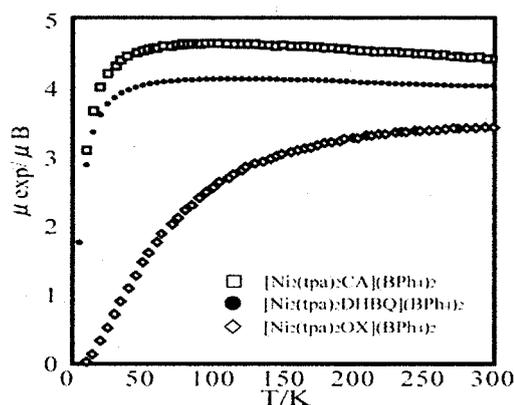


Fig. 2 Ni 錯体の磁化率

Mössbauer spectra and Magnetization of the dinuclear metal complexes with the bridging π conjugate ligands.

DOIUCHI, T., FUJII, S., SAKAI, H., MORIMOTO, S.

レーザー蒸着によって生成した鉄薄膜の基板との反応

(東理大理¹, 東大院工²) ○並木健太郎¹, 宮崎淳¹, 野村貴美²,
山田康洋¹

1. はじめに レーザー蒸着法はレーザーアブレーションによって原子を気化して基板上に蒸着する手法であり、鉄などの蒸気圧の低い物質の薄膜を容易に生成することができる。通常の抵抗加熱による気化では基底状態の鉄原子が生成するのに対し、レーザーアブレーションでは高いエネルギー（並進エネルギーと電子励起）を持った鉄原子やクラスターが生成するという特色があるため、得られる薄膜にも特異な物性が期待される。これまで、レーザー蒸着によって Al 基板や Si 基板上に生成した鉄薄膜の磁気配向や内部磁場分布に着目して報告してきたが、本研究ではレーザー蒸着時の基板との化学反応に着目し、様々な基板上に鉄薄膜を生成させ、メスバウアー分光法により測定した。また、これまでは Al 基板や Si 基板といった非磁性の基板を用いてきたが、基板が持つ磁性の、レーザー蒸着時の基板との化学反応や磁気配向に対する影響を調べるために Co 基板を用いた薄膜生成を行った。

2. 実験 YAG-laser (NewWave, TEMPEST 10, 532 nm, 85 mJ/pulse, 5 ns)からの光を凸レンズにより集光し、真空容器内 (10^{-5} Pa) に保持した金属鉄片 (^{57}Fe 濃縮) を照射した。レーザー蒸着した鉄原子を基板上に堆積させ薄膜試料を得た。基板温度は閉サイクル型ヘリウム冷凍機 (Iwatani CryoMini) と抵抗加熱型ヒータを用いて目的とする温度 (10~573 K) に保った。蒸着量はレーザーパルス数で制御し、基板試料の質量変化から α -Fe 結晶に換算した膜厚を見積もった。試料のメスバウアースペクトルは室温で、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源により透過法と散乱法で測定した。また、薄膜の表面形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) (HitachiS-5000) を用いて観察した。

3. 結果と考察 図1に Co 基板上に蒸着した鉄薄膜のメスバウアースペクトルを示す。蒸着時の基板温度の違いを比較した結果、基板温度 573K で蒸着した試料(a)には α -Fe による磁気分裂 (330 KOe) と2組のセクステット ($\delta = 0.20 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.04 \text{ mm/s}$, $H = 199 \text{ KOe}$)、($\delta = 0.20 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = -0.07 \text{ mm/s}$, $H = 114 \text{ KOe}$) の吸収が見られ、Co 固体中に占める Fe 原子のサイトが確定していることがわかった。一方、蒸着時の基板温度が 297K (b) や 10K (c) の試料には、 α -Fe による磁気分裂と内部磁場分布をもつ成分が観測され、Co 固体中の様々なサイトに鉄原子が捕らえられていることが明らかになった。このことから、Co 固体中で Fe の占めるサイトが確定するには基板上での熱拡散が重要であることが示された。また、蒸着時の基板温度 297K (b) と 10K (c) の試料の比較により、10K の試料の方が α -Fe による磁気分裂成分が大きく出ていることから、蒸着時の基板温度が低いほど Co 固体中に拡散する Fe の量が少なくなるため、同じ蒸着

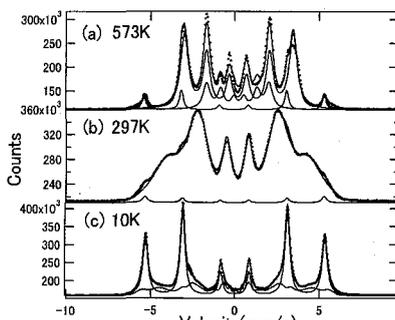


図1. レーザー蒸着によってCo基板上に生成した鉄薄膜のメスバウアースペクトル
蒸着時の基板温度 (a)573K (b)297K (c)10K

量でも 10K の試料の方が Co 基板表面に生成する α -Fe の膜の量が多くなると考えられる。Si 基板上に蒸着した鉄薄膜の基板温度の違いを比較した場合も、基板温度 573K で生成した試料には Fe と Si の合金 (FeSi と Fe_3Si と帰属) が生成し、基板温度が 297K や 10K の試料には内部磁場分布をもつ成分が観測され、Si 固体中の様々なサイトに鉄原子が捕らえられる。また、基板温度 573K で Si 基板上に蒸着した試料では膜厚の増大により α -Fe の相が生成し、同じ基板温度であっても Si 基板との化学反応は基板表面と鉄薄膜の界面付近のみで起こることが示された。

Chemical reactions of laser deposited iron films with substrate materials.

Namiki, K., Miyazaki, J., Nomura, K., Yamada, Y.

SrRuO₃ ペロブスカイトの置換効果とメスバウアースペクトル(2)

(東大院工¹、Hebrew 大²、Palacy 大³)○野村貴美¹、フェルナー・イスラエル²、ツボリ・ラデック³、マッシュラン・ミラスラブ³、リコフ・アレキサンドル¹、高坂 亘¹、大越慎一¹、橋本和仁¹

[はじめに]-- Felner らは鉄をドーピングすると 87K 以下で短距離的な磁気秩序¹⁾を示し、置換した Ca_{1-x}Sr_xRuO₃ は異なる磁気的性質を示すと報告している²⁾。これらを検証するためにゾル・ゲル法で Ca_{1-x}Sr_xRuO₃ 粒子を作製し、Felner らの焼結試料の磁気測定結果と比較した。また、Sr(Ru_{0.5}Fe_{0.5})O₃ において Sr の置換効果を調べるために磁気特性とメスバウアースペクトルを測定した。

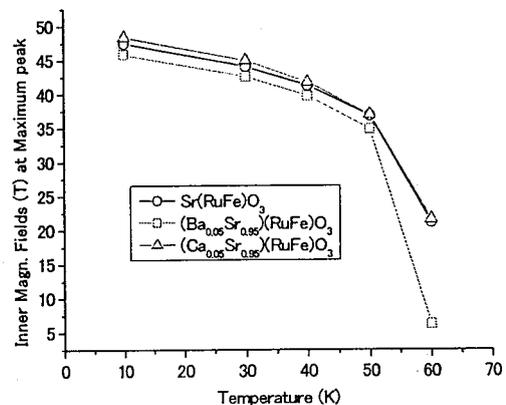
[実験]--ゾル・ゲル法により濃縮⁵⁷Fe2%を含む(Ca_{1-x}Sr_x)RuO₃、ならびに Sr(Ru_{0.5}Fe_{0.5})O₃ と 5%Ba²⁺ または Ca²⁺置換の Sr(Ru_{0.5}Fe_{0.5})O₃ 試料を作製した。XRD の測定および走査電子顕微鏡の観察により单相粉末(powder)が得られることを確認した。Ca_{1-x}Sr_xRuO₃ において x≤0.2 で斜方晶、x>0.2 で正方晶を示し、そのほかは正方晶であった。SQUID による磁気特性および⁵⁷Co/Cr 線源により低温メスバウアースペクトルを測定した。

[結果]----ゾル・ゲル法による粒径約 0.1μm の微粉末(powder)と焼結による数 10μm の粒子(bulk)の磁気特性を表 1 に示す。⁵⁷Fe をドーピングした(Ca_{1-x}Sr_x)RuO₃ では x=0.2 以下においてワイス温度が負で反強磁性を示す。粉末試料は保持力(H_c)が焼結試料よりかなり大きかった。Sr 置換量の増加とともに T_c 温度が上昇した。アイソマーシフト(IS)は 0.52-0.58mm/s であった。

表 1 ゾルゲル法による微粉末と焼結粒子の磁気特性

θ(K)		P _{eff} (μB)		M _{sat} (μB)		H _c (kOe)		T _c (K)		Material
Powd	Bulk	Powd	Bulk	Powd	Bulk	Powd	Bulk	Powd	Bulk	
152	161	2.68	2.77	0.88	0.86	10.4	2.4	164	165	SrRuO ₃
109	141	2.72	2.61	0.65	0.56	11.6	3.4	138	163	Sr _{0.8} Ca _{0.2} RuO ₃
95	106	2.25	2.38	0.42	0.31	13.5	9.0	115	158	Sr _{0.6} Ca _{0.4} RuO ₃
57	47	2.17	2.51	0.21	0.28	10.4	9.5	109	147	Sr _{0.4} Ca _{0.6} RuO ₃
-81	-70	3.17	2.80	0.08	0.04	4.75	0.45	99	107	Sr _{0.2} Ca _{0.8} RuO ₃
-140	-138	3.00	2.66	0.04	--	3.50	0.1	75	87	CaRuO ₃

SrRu_{0.5}Fe_{0.5}O₃ の磁化率の温度依存から反強磁性を示し、メスバウアースペクトルではブロードな磁気分裂ピークを示した。IS=0.42-0.48mm/s で高スピン Fe³⁺の状態に近いが、Ru⁴⁺(4d⁴:t_{2g}⁴e_g⁰, S=1)は、Fe³⁺(S=5/2)とすると酸素イオンを通じて Ru⁵⁺(4d³:t_{2g}³e_g⁰, S=3/2)になると考えられる。しかし、χT は計算値よりも小さく、外部磁場 5kG で 1.71 (Kcm³/mol) であった。Sr サイトに 5%Ca²⁺または Ba²⁺を置換するとそれぞれ 1.25、1.24 (Kcm³/mol)でさらに小さくなった。また、内部磁場がそれぞれ少し大きくなり、または小さくなった。Ru と Fe 原子は周期的な秩序配列をしていない。Ca 置換の場合には局所的には化学的圧力効果により磁気的相互作用が強め合っている。これら SrRu_{0.5}Fe_{0.5}O₃ は低温でスピングラス的になっていると考えられる。

図 1. Sr(Ru_{0.5}Fe_{0.5})O₃ の内部磁場の置換効果

[1] I. Felner, et al, Phys. Rev. B, 66, 054418 (2002), [2] I. Felner, et al, Physica B 337, 310 (2003), [3] K. Nomura, et al, ISIAM04, APS proceeding, Vol.765, pp108-113.(2005)

Substitution Effect and Mössbauer Spectra of SrRuO₃ perovskite

Nomura K., Felner I., Zboli D., Mashlan M., Rykov A., Kousaka W., Ookoshi S., Hashimoto K.

ジホスフィンとジチオールで架橋した二核金(I)錯体の ^{197}Au メスバウアースペクトル

(東邦大理) 康 諭基泰, ○高橋 正, 竹田満洲雄

1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)は、フェロセン部位の配座の自由度が高く、架橋配位子としてもキレート配位子としても働くことができる。我々は、dppfが架橋した二核錯体[dppf(AuCl)₂] (I)を用いた多核錯体の構築をめざして研究をおこなってきた。IとS²⁻またはジチオール類(HS(CH₂)_nSH; n = 2-6)の反応によって、環状二核金(I)錯体が得られたので、その構造と ^{197}Au メスバウアースペクトルについて報告する。

Fig. 1に、1,3-プロパンジチオラト錯体(II)と1,6-ヘキサンジチオラト錯体(III)の結晶構造を示す。いずれもAu^I原子間をジチオラト配位子が架橋した構造であるが、IIではaurophilicityによってAu-Auが3.028 Åとなっている。同時にAu周りは歪みが大きな構造で、P-Au-S角は165.1°である。同様なAu-Au相互作用は、[dppfAu₂S]においても見られた。この相互作用は、1,4-ブタンジチオラトよりも長いジチオールでは、見られなくなった。IIIではAu-Auは7.070 Åにまで遠ざかっていた。IIIではAu周りの歪みは小さく、P-Au-S角は177.4°とほぼ直線である。

JRR-4 T_Bパイプで1時間照射して作成した $^{197}\text{Pt}/\text{Pt}$ を線源として、これらの錯体の ^{197}Au メスバウアースペクトルを12 Kで測定した。異性体シフト(線源基準: δ)と四極分裂(Δ_Q)は、ジチオールの長さが延びるにつれて少しずつ増加していて、メチレン鎖からの電子の供与が増加していることが確認できた。Shamの方法にしたがって、パラメータを解析すると、Au 6s軌道への供与の方が、6p軌道への供与よりも優勢であることがわかった。またメスバウアーパラメータから供与された電子数を見積もってみると、ホスフィン部位の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMRの化学シフトとよい相関が見られ(Fig. 2)、NMRよりもメスバウアーパラメータの方が変化に敏感であることがわかった。

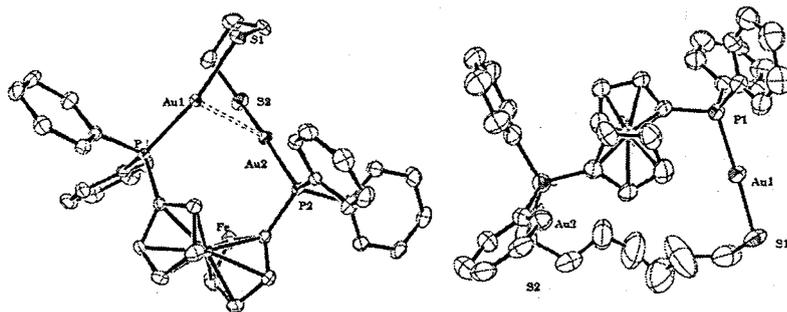
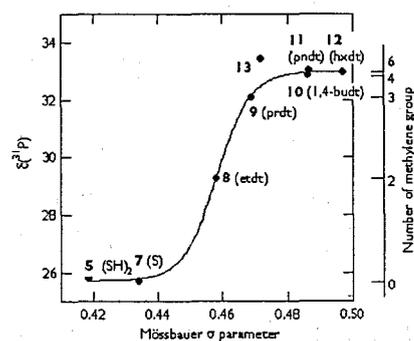


Fig. 1 Crystal Structure of II (left) and III (right)

Fig. 2 Relation between $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ chemical shifts and Sham's σ parameter ^{197}Au Mössbauer spectra of cyclometallated digold(I) complexes with dithiolates

Dep. of Chem., Toho Univ., KANG, Y., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M.

中性子捕獲反応によって二硫化鉄中に生成する鉄化学種の
インビームメスバウアー分光法による研究

(理研, 国際基督教大, 東京理大, 大同工大, 首都大東京, 阪大, 原研)

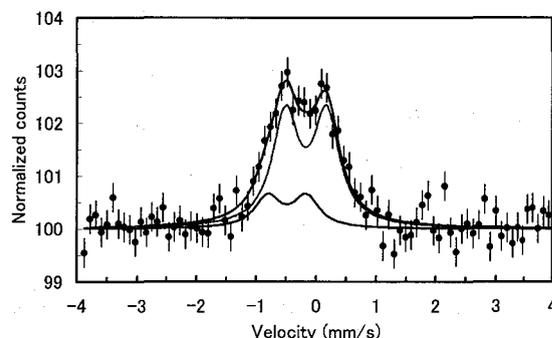
小林義男, 鶴岡洋児, 久保謙哉, 野中弘志, 山田康洋, 酒井陽一, ○渡辺裕夫,
荘司準, 佐藤渉, 篠原厚, 松江秀明

【はじめに】メスバウアー分光法は原子核の共鳴吸収法であり、物質の電子状態・化学結合・スピン状態・磁性・相変化などの情報を与える。特に ^{57}Fe メスバウアー分光法は、鉄が金属、磁性体、錯体や生体酵素まで広汎な化学形態をもつため非常に幅広く応用される。一般の分光法と同様にメスバウアー分光法にも発光法がある。この発光法によれば、壊変によって生成した短寿命化学種の状態や反応の非破壊的キャラクタリゼーションが可能である。インビームメスバウアー分光法は、粒子ビームを試料に照射して核反応で生成した核種が放出する γ 線を分光してその核種を含む化学種のキャラクタリゼーションを行う方法である。特に中性子インビームメスバウアー分光法では、固体中で特定の同位体が選択的に高励起状態である一方、周囲の原子は室温(25meV)やそれ以下であるような極端な非平衡条件下での化学反応を *in situ* で観察できるという特徴がある。今回半導体である二硫化鉄(FeS_2)の2つの結晶形、パイライトとマーカサイトを試料として中性子インビームメスバウアースペクトル測定を行ったので報告する。

【方法】実験は日本原子力研究所東海研究所の JRR-3M の即発 γ 線分析装置を利用した。 $^{56}\text{Fe}(n, \gamma)^{57}\text{Fe}$ 反応によって生成した ^{57}Fe の 14.4keV の第一励起準位を線源とした。熱中性子は収斂ビームを用い、強度は $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ であった。検出器は ^{57}Fe 用の平行平板型電子雪崩検出器を用い、パイライトは市販の粉末を、マーカサイトは鉱物試料を粉砕して加圧成型して約 0.1 gcm^{-2} 厚とした試料を中性子ビームと検出器双方に対して 45 度の角度で対するように配置し測定を行った。

【結果と考察】得られたマーカサイトのスペクトル(図1)はパイライトと同様に二組のダブルレットで解析され、原子核反応後の原子の反跳によって生成した新たな成分と考えられる、 $IS = -0.16 \pm 0.06 \text{ mms}^{-1}$ 、 $QS = 0.67 \pm 0.04 \text{ mms}^{-1}$ と、ターゲット化合物に近い状態の $IS = 0.42 \pm 0.11 \text{ mms}^{-1}$ 、 $QS = 0.67 \pm 0.10 \text{ mms}^{-1}$ の成分に分けられた。

この結果、マーカサイトにおいてもパイライトの場合と同様に、原子核反応後の原子の反跳に伴う極端な非平衡状態であっても、新たな生成化学種はメスバウアースペクトル上では一種類であった。



In-beam Mössbauer Spectroscopic Study of Iron Species Produced in Neutron-irradiated Iron Disulfides

KOBAYASHI, Y., TSURUOKA, Y., KUBO, M. K., NONAKA, H., YAMADA, Y., SAKAI, Y., WATANABE, Y., SHOJI, H., SATO, W., SHINOHARA, A., MATSUE, H.

k_0 標準化法を用いた中性子放射化分析
(首都大) ○大浦泰嗣, 海老原充

中性子放射化分析法での定量に用いられる k_0 標準化法はシングルコンパレータ法の一つであるが、汎用性を追求したため、絶対法に近い実験手順が必要である。すなわち、あらかじめ照射場の特性取得と検出器の計数率校正を正確に行なう必要がある。ヨーロッパを中心に普及しているが、中国やベトナムをはじめアジア各国でも導入が進んでいる。日本では、原研グループと東京大・大学開放研により原研炉で導入されている。我々は、5年前より原研炉ならびに原研所有検出器を利用した k_0 法による定量を行なってきた。また、首都大所有検出器の校正を行ない、長時間照射の場合はこれを利用している。

k_0 法による定量は、校正と定量を行なう専用のソフトウェア(市販または自家開発)を利用するのが通常である。我々はオランダ DSM 社の KAYZERO/SOLCOI (ver. 5, k_0 -DSM) を購入し、利用している。最近、IAEA が開発したソフトウェア (k_0 -IAEA) が無償公開された。これ入手し、試用したので、我々の経験と定量値の確度について KAYZERO/SOLCOI と k_0 -IAEA の比較を中心に報告する。

検出器の校正として、基準位置での計数効率測定とピーク対トータル(PTT)比測定を行なった。PTT比測定のための線源は(n, γ)または(γ , p)反応により製造した。 k_0 -IAEA用にさらにエスケープピーク率も測定した。 k_0 -DSMは基準位置とともに各測定位置にてPTT比の測定が必要なのに対し、 k_0 -IAEAでは基準位置のみでの測定でよい。両ソフトウェアとも幾何効率は計算によって得る。 k_0 -IAEAの方が検出器校正は簡便であった。

照射場の特性は、ZrならびにAuモニタにより求めた。これらより、熱中性子束/熱外中性子束比: f と熱外中性子束分布の1/E則からのずれ: α を得ることができる。 k_0 -IAEAでは、さらに熱中性子のマックスウエル分布を表す中性子温度: T も必要である。これはLuモニタより得られる。また、 k_0 -IAEAでは速中性子束の測定も可能である。

標準試料であるGSJ JS0-2(土壌)とNIES No. 9(ホンダワラ)をJRR-4 Tパイプにて20分間照射し、適当な冷却時間をおいて4回 γ 線を測定した。 γ 線ピーク面積をHypermet-PCにより計算し、 k_0 -DSMと k_0 -IAEAにより濃度を比較した。図1に定量値の一部を推奨値との比として示した。 k_0 -DSMではほぼ推奨値と一致する定量値を得た。一方、 k_0 -IAEAによる定量値は、特にCr~Znにおいて系統的に高くなった。また、同一試料を用いた測定位置に対する k_0 -IAEAによる定量値は、検出器に近くなるほど系統的に高くなることわかった。Cr~Zn濃度が系統的に高いのはこの影響と考えられるが、その原因については検討中である。

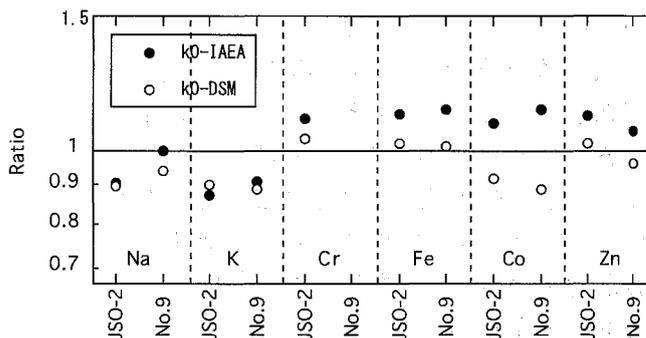


図1 k_0 法による定量値。推奨値との比で示した。

Neutron activation analysis using k_0 standardization method.

OURA, Y., EBIHARA, M.

養殖マガキ軟体部の中性子放射化分析

(石巻専修大理工¹, 京都大原子炉², Dalhousie Univ. SLOWPOKE-2 (CANADA)³) ○福島美智子¹, 中野幸廣², Amares CHATT³

宮城県石巻市の沿岸で養殖されているマガキの軟体部について、養殖条件のひとつである水深別に元素濃度の比較を試みた。元素分析は中性子放射化分析で行った。また、韓国産のマガキについても中性子放射化分析を行い、得られた元素濃度について石巻産のものとの比較を行った。

<試料>

宮城県石巻市東名浜において垂下式で養殖されていたマガキを、1本のロープごと海水からひきあげた。ロープに付着していたマガキのうち、海面から1m、6m、11mの水深付近のものを採取した。水道水で表面を洗浄後、軟体部を殻からはずし、閉殻筋と肝すい腺、エラと外套膜を組み合わせて分離した。韓国産のマガキについては閉殻筋、肝すい腺、エラ、外套膜を分離した。蒸留水のなかで振り洗い、一夜凍結乾燥した。ミルで粉末にして、0.3-0.5gを照射用試料にした。

<中性子放射化分析>

元素分析は、京都大学原子炉実験所とダルハウジー大学・SLOWPOKE-2の研究用原子炉による中性子放射化分析で行われた。京都大学原子炉実験所では1時間照射、1月間冷却、20-30分間のガンマ線測定を行った。SLOWPOKE-2では12秒間照射、20秒間冷却、1分間アンチコインシデンス計測システムを用いてガンマ線測定を行った。元素定量に用いた核種を表1に示す。

<結果>

得られた結果の一例として、東名浜の異なる水深で養殖されたマガキ軟体部の元素濃度について以下に示す。Ag, Co, Fe, Se, Zn濃度は深い水深で養殖されたマガキほど高濃度であったが、1個体あたりの含有量に換算すると、Fe, Se, Znは浅い水深で養殖されたものほど高含有量を示した。また異なる水深のマガキの濃度範囲は元素によっては2倍くらい異なることがわかった。このことより、垂下式で養殖されたマガキのグループを濃度で識別することは困難であることが予想される。結果の詳細は当日述べる。

また、異なる水深がマガキに与える主な影響は、プランクトン由来であると考えられる。今後異なる水深でのプランクトン由来の元素濃度分布を検討したい。

Table 1. Nuclides used for neutron activation analysis			
Elements	Nuclide	Gamma ray (keV)	Half-life
Ag	Ag-110	657.8	24.6s
Br	Br-80	616.3	17.68m
Co	Co-60	1173.2	5.27y
Cr	Cr-51	320.1	27.7d
Cu	Cu-66	1039.2	5.10m
Fe	Fe-59	1099.3	44.5d
Mn	Mn-56	846.8	2.58h
Mg	Mg-27	1014.4	9.46m
Na	Na-24	1368.6	14.96h
Rb	Rb-86	1076.6	18.66d
Sb	Sb-124	602.7	60.2d
Sc	Sc-46m	142.5	18.75s
	Sc-46	889.3	83.81d
Se	Se-77m	161.9	17.45s
V	V-52	1434.1	3.75m
Zn	Zn-65	1115.6	243.9d

Neutron Activation Analysis of Cultivated Oysters
FUKUSHIMA. M., NAKANO. Y., CHATT. A.

ヘリウムイオン照射による炭化ケイ素中での水素同位体滞留挙動への影響

(東大RIセ¹、静岡大理放射研²、東大院工³)

○大矢恭久¹、宮内英夫²、中畑俊彦²、西川祐介²、大西祥広²、田中知³、奥野健二²

1. はじめに

核融合構造材料候補材のひとつとして炭化ケイ素(SiC)が検討されているが、核融合炉環境では高エネルギーのトリチウムを含む水素同位体およびヘリウム・中性子が構造材料へ照射される。核融合炉安全の観点から水素同位体ホットアトム挙動を核融合炉特有の高エネルギー粒子照射環境下で理解することは重要な問題である。そこで本研究ではヘリウムイオン照射による水素同位体滞留量変化およびSiCの化学状態評価について検討した。

2. 実験

試料として旭硝子株式会社製の β -SiC(ROICERAM-HS)を用いた。あらかじめ1273 Kで真空焼鈍を行い、残留不純物を取り除いた後、室温にて1.0 keV重水素(D₂⁺)イオンをフラックス 1.3×10^{18} D⁺ m⁻² s⁻¹にてフルーエンス 1.01×10^{22} D⁺ m⁻²まで照射した後に1.3 keVヘリウム(He⁺)イオンを重水素イオンと同じ実験条件にて照射した。ヘリウムイオン照射時のSiCの化学状態変化をX線光電子分光法(XPS)にて明らかにした。また照射後に重水素およびヘリウム滞留量および放出過程を昇温脱離法(TDS)にて評価するとともに等時加熱実験によりSiC構造変化についても調べた。

3. 結果および考察

図1にヘリウムイオン照射時におけるC 1sおよびSi 2pのXPS化学シフトの結果をまとめた。重水素イオン照射によりC 1sは高エネルギー側へ、Si 2pは低エネルギー側へシフトするとともに、ヘリウムイオン照射によりさらに低エネルギー側へシフトした。このことから捕捉された重水素がヘリウムイオンによりはじき出され、欠陥構造が導入されたと考えられる。次に図2に重水素イオンのみを注入したSiCと、重水素イオン注入後ヘリウムイオン照射を 2.1×10^{21} He⁺ m⁻²まで行ったSiCのTDSスペクトルを示す。主要な放出過程は900 Kおよび1050 K付近の二つであり、それぞれSiに捕捉された重水素およびCに捕捉された重水素の脱離と考えられる。これらの結果より、ヘリウムイオンを照射した場合には900 Kのピークのみが減少していることがわかった。このことより、ヘリウムイオン照射によりSiC中に捕捉された重水素のうちSiに捕捉された重水素が主に影響を受けることが明らかとなった。

これらの結果からSiC中での水素同位体挙動について検討した。

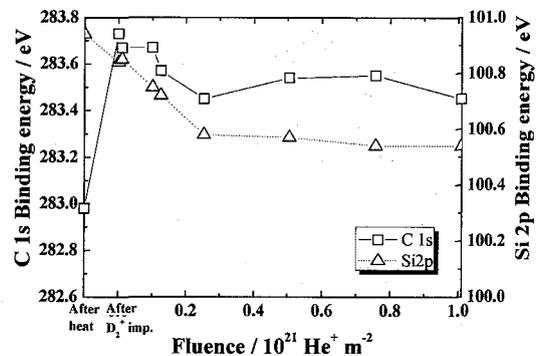


図1 ヘリウムイオン照射における化学シフト

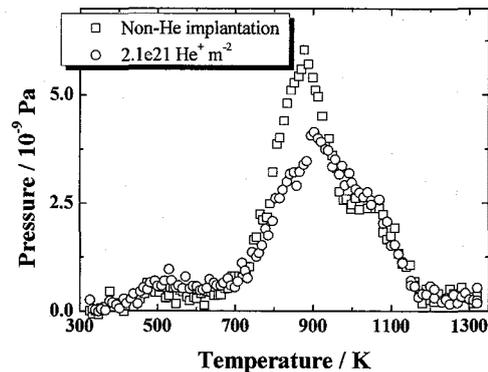


図2 ヘリウムイオン照射有無におけるSiCからの重水素TDSスペクトル変化

Effects on helium ion implantation for hydrogen isotope retention behavior in SiC

OYA, Y., MIYAUCHI, H., NAKAHATA, T., NISHIKAWA, Y., ONISHI, Y., TANAKA, S., OKUNO, K.

固体における高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程に関する研究(VIII)
 ~酸素含有ボロン薄膜に照射された高エネルギー重水素の化学的挙動の解明~
 (静岡大放射研¹、東大RIセンター²、核融合研³) ○吉河 朗¹、宮内 英夫¹、
 小柳津 誠¹、大矢 恭久²、相良 明男³、野田 信明³、奥野健二¹

- はじめに: D-T 核融合炉内において、第一壁コンディショニングとしてボロン (ホウ素) を蒸着させるボロニゼーションが検討されている。壁に蒸着されたボロンは壁及び真空容器内部に存在する酸素を始めとする不純物を取り込むため、D-T プラズマへの不純物の混入を抑制する。一方、酸素を含有したボロン膜には、プラズマから高エネルギーのトリチウムや重水素などが打ち込まれるが、膜内に打ち込まれた際の化学状態および捕捉状態に関する知見を得ることは核融合炉安全上にとって重要な研究課題となっている。
 これまでの研究において、高純度ボロン膜中に照射された重水素は B-D-B および B-D 結合を形成し、膜内に存在していることが明らかになっているが、酸素の存在により、重水素の捕捉状態および滞留量に変化することが考えられる。そこで本研究では、高純度ボロン膜および酸素を様々な割合で含有したボロン膜を調製し高エネルギーの重水素イオンを照射したものに対し、X 線光電子分光法(XPS)および昇温脱離法(TDS)を用いることで、酸素の存在における水素同位体の捕捉状態および滞留量への影響を評価した。
- 実験: ボロン膜の調製は、シリコン基板にデカボラン($B_{10}H_{14}$ 純度 99.99%、第一化成社製) 蒸気 2.5 sccm をヘリウムガスで 3.8 sccm 希釈し、酸素ガス導入ラインより酸素ガスを、流したガス全体のうち、酸素の割合を 0, 13, 22, 41%と変化させて流し、プラズマ化学蒸着法(P-CVD)により蒸着したものを試料として用いた。その後、調製したそれぞれの膜について 793 K で 10 分間加熱した後、室温で 1.0 keV の重水素イオンをフラックスおよびフルエンスをそれぞれ $2.0 \times 10^{18} D^+ m^{-2} s^{-1}$ 、 $7.3 \times 10^{21} D^+ m^{-2}$ で照射した。次に、照射されたそれぞれの膜について XPS 及び TDS を行った。

- 実験結果および考察: XPS による組成分析の結果、ボロン膜内に酸素が各試料でそれぞれ 1% から 38% 含まれることがわかった。また、すべての膜において B-B に由来するピークが確認された。加えて 0 及び 13% の時に見られなかったピークが 22 及び 41% の時には見られた。文献値よりこのピークは B_2O_3 に由来するピークであると考えられる[1]。また、重水素イオン照射後の XPS の結果、全ての酸素流量において半値幅の増加が見られ、22 及び 41% 流した試料については B-B に由来するピークが高エネルギー側へシフトしたが、 B_2O_3 に由来するピークは低エネルギー側にシフトした。

図に各酸素流量で調製したボロン膜の重水素 TDS スペクトルを示す。図より、13, 22, 41% において、0% に比べ高温側に広がりが見られる。ピーク分離の結果 B-D-B 及び B-D 結合に由来するピークの他により高温側に新たな脱離ピークが現れた。さらに、酸素を含有させることにより B-D-B 結合が優先的に生成されることがわかった。また、重水素滞留量に関しては、0 および 13% で大きな差は見られなかったが、22 及び 41% においては、0% に比べ大きな減少が見られた。また、重水の TDS スペクトルにおいては、酸素濃度が多い試料ほど放出量は減少した。以上 XPS 及び TDS の結果より、 B_2O_3 の生成によりボロンと重水素との結合が阻害され、さらに、酸素を含んだことにおいて重水素との新たな結合が示唆された。

[1] M.M. Ennaceur, B. Terreaux J. Nucl. Mater. 280 33-38 (2000).

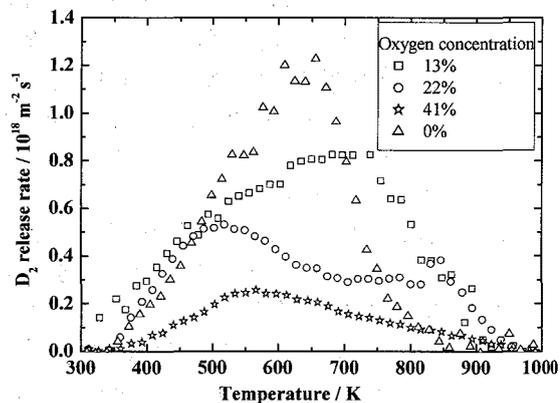


図 各酸素流量における TDS スペクトル

Studies on hot atom chemical behavior of energetic ions in solids (VIII)

~Clarification of chemical behavior of energetic deuterium implanted into oxygen contained boron thin film~

YOSHIKAWA, A., MIYAUCHI, H., OYAIIDZU, M., OYA, Y., SAGARA, A. NODA, N. and OKUNO, K.

固体におけるホットアトム化学的過程に関する研究(VII)
 -タングステンカーバイド中に注入された高エネルギー重水素
 の化学的挙動-

(静岡大理放射研¹ 東大RI総セ²) ○五十嵐恵美¹, 中畑俊彦¹,
 宮内英夫¹, 小柳津誠¹, 大矢恭久², 奥野健二¹

緒言 核融合炉において、プラズマ中の高熱粒子束を受けるダイバータが考えられている。このダイバータは非常に高い熱フラックスを持つプラズマに曝されるため、候補材料として炭素とタングステンが考えられている。高温・長時間放電でのプラズマ曝露により、両物質は表面層でタングステンカーバイド(WC)の再堆積層を形成すると考えられている。また、プラズマから漏出するホットアトム領域のエネルギーを持つトリチウムなどの粒子がWC中に打ち込まれる。そこで、WC中におけるホットアトム化学の観点からの水素同位体の捕捉や熱放出挙動の解明は非常に重要な研究課題である。

実験 試料として多結晶WC(アライドマテリアル製)を用いた。初めに、水素や水などの不純物ガスを除去するために、加熱処理を1373 Kで10分間行った。その後、重水素イオン(D₂⁺)照射をエネルギー1.0 keV、フラックス1.0×10¹⁸ D⁺ m⁻² s⁻¹、フルエンス0-1.0×10²² D⁺ m⁻²で323 Kにて照射した後、昇温脱離(TDS)測定を昇温速度0.5 K s⁻¹として1400 Kまで行った。また、各フルエンスでの重水素イオン照射後にX線光電子分光(XPS)測定を行うことで、炭素およびタングステンの組成分析および化学状態分析を行った。

結果・考察 各フルエンスにて重水素イオン照射した試料に関して、TDS測定を行った。このTDSスペクトルから300-700 K、900-1100 Kに大きなピークが確認できた。このピークを解析すると、それぞれ400、470、550、1000 Kにピークトップをもつ4つのピークに分離することができた。また、これらのピークを過去に行われた高配向性熱分解グラファイト(HOPG)における同様な実験条件での結果と比較すると、1000 Kのピークは炭素にトラップされた重水素であることが示唆された。

各フルエンスでのスペクトルを比較したものを右図に示す。これより、高温側(炭素に捕捉された重水素)のピークはフルエンスの増加に対して大きな変化は見られないのに対して、低温側(タングステンに捕捉された重水素)のピークはフルエンスの増加につれ、重水素の保持量も増加しているのがわかった。

本発表ではXPS測定から得られた結果もふまえ、高エネルギー重水素の化学的挙動に関して詳細に議論する予定である。

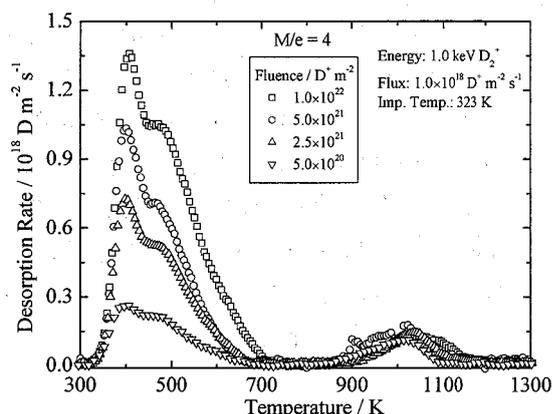


図 各フルエンス重水素イオン照射した際のTDSスペクトル

Studies on Hot Atom Chemical Behavior of Energetic Ions
 in Solids(VII)

-Chemical Behavior of Energetic Deuterium Implanted into Tungsten Carbide-

IGARASHI, E.¹, NAKAHATA, T.¹, MIYAUCHI, H.¹, OYAZU, M.¹, OYA, Y.², OKUNO, K.¹

中性子照射したメタケイ酸リチウム中に生成する
照射欠陥の消滅過程とトリチウム放出過程との相関関係

(静岡大放射研¹, 九大総理工²) ○須田泰市¹, 小柳津誠¹, 西川祐介¹
宗像健三², 西川正史², 奥野健二¹

<緒言>

核融合炉を実現する上で、炉内でのトリチウム増殖は不可欠である。そのため、核融合炉内にはトリチウムを増殖するためにブランケット構造体が組み込まれる。このブランケット構造体はトリチウム増殖材料となるリチウム材料を含んでおり、その候補材の一つにメタケイ酸リチウム(Li_2SiO_3)が挙げられている。

${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応により生成するトリチウムは反跳エネルギー2.73 MeVの高エネルギー粒子であるため、トリチウム増殖材料中でホットアトム反応を起こし、様々な化学状態で存在すると考えられる。本研究では、トリチウム増殖候補材である Li_2SiO_3 について、トリチウムの化学的挙動に密接に関係すると考えられる照射欠陥の消滅過程を電子スピン共鳴(ESR)法を用いて解明した。

<実験>

試料は Li_2SiO_3 ペブルを用い、京都大学原子炉実験所の圧気輸送管Pn-2にて中性子照射を行った。この照射における中性子フルエンスは $3.3 \times 10^{15} \text{ n cm}^{-2}$ とした。照射した試料はESR測定用セルに移し換え、真空封入した後、等時及び等温加熱実験を行った。等時加熱実験では、試料を室温から623 Kまで段階的に昇温し、各温度で5分間加熱した。一方、等温加熱実験では、423、473、523、573 Kの各温度で最大8時間加熱した。各実験において加熱後、ESR(日本電子株式会社製JES-TE200)測定を液体窒素温度にて行った。

<結果・考察>

中性子照射した試料についてESR測定を行った結果、中性子照射により欠陥が生成したことが確認された。欠陥はESRスペクトルから得られたg値よりE'-センターの存在が示唆された。図は等時加熱実験の結果である。この図より450 K付近からESRピーク面積が急激に減少していることがわかった。この結果から照射欠陥が消滅する温度領域は、約400~600 Kであることがわかった。

照射欠陥の消滅過程を速度論的に解明するため、等温加熱実験を423~573 Kの各温度にて行った。本発表では、 Li_2SiO_3 の照射欠陥消滅過程の速度論的考察を行う予定である。

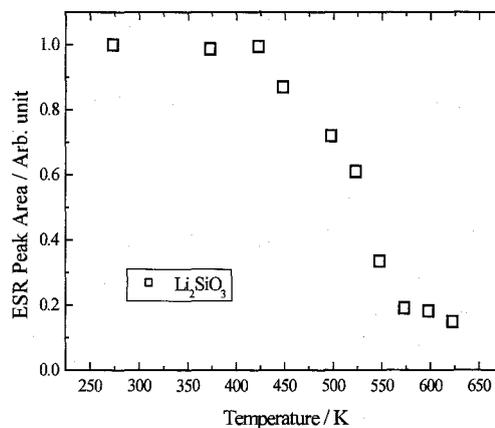


図 Li_2SiO_3 における等時アニーリング実験による中性子照射欠陥の消滅挙動

Correlation Between Thermal Annealing Behavior of Radiation Defects
and Tritium Release Behavior in Neutron-Irradiated lithium meta-silicate

SUDA, T., OYAIIDZU, M., NISHIKAWA, Y., MUNAKATA, K., NISHIKAWA, M., OKUNO, K.,

超臨界流体中におけるオルトポジトロニウムの消滅過程

(東北大理¹、東北放射線科学セ²、高エネ研³) ○木野康志¹、
関根勉¹、二瓶英和¹、工藤博司²、鈴木健訓³、伊藤泰男³

物質中に入射された陽電子の振舞いを系統的に調べるため、気相から超臨界流体相を経て液相に至る幅広い密度範囲で連続的に陽電子寿命を測定した。今回対象とした二酸化炭素(CO₂)および亜酸化窒素(N₂O)は、ともに直線三原子分子で、電子数も等しく臨界条件も似通っている(CO₂; 臨界密度 6.42 nm⁻³, 温度 304.1 K, 圧力 7.38 MPa, N₂O; 同 6.19 nm⁻³, 309.6 K, 7.24 MPa)。ステンレス製高圧セル中に陽電子源(²²Na)を設置し、セル内の温度(288–333 K)、圧力(6–30 MPa)を制御し、BaF₂ シンチレーション検出器を用い、同時計数法(時間分解能 FWHM=0.25 ns)により陽電子寿命測定を行った。POSITRONFIT による陽電子寿命解析の結果、パラポジトロニウム(p-Ps, $\tau \sim 0.12$ ns)、自由陽電子(0.5 < τ < 1 ns)、オルトポジトロニウム(o-Ps, $\tau > 1$ ns)に由来する寿命成分が得られた。

希薄な気相領域で o-Ps のピックオフ消滅速度(λ_{oPs})は、文献値を再現した。 λ_{oPs} は低密度では密度(ρ)と線形関係($\lambda_{oPs} = C\rho$, $C = 4\pi r_0^2 c Z_{\text{eff}}$ = 定数)にあるが、密度の上昇と共に直線($\lambda_{oPs} = C\rho$)から下方にずれ、臨界密度を超えた辺りでそのずれが最大になり、高密度ではもとの直線に近づいた。これは Ps の自己束縛(self-trapping)または Ps バブルとして理解されている。今回さらに高密度まで測定したところ、CO₂ および N₂O のどちらの場合も消滅率は急激に上昇しこの直線を上回る高い値を示した。この現象は自己束縛では説明できない。

高密度の気相の領域で、上述の o-Ps 成分(長寿命 o-Ps, 10 < τ < 100 ns)より短い寿命を持つ別の o-Ps 成分(短寿命 o-Ps, 2 < τ < 15 ns)が出現し、その強度は密度の増加と共に増加した(下図)。気相より高い密度では o-Ps に対し異なる 2 つの環境が存在すると考えられる。陽電子の消滅時刻毎にドップラー幅の測定を行ったところ、この τ_3 成分に対し CO₂ 中では化学反応を、N₂O 中ではスピン転換反応による o-Ps のクエンチングを示唆する結果を得た。

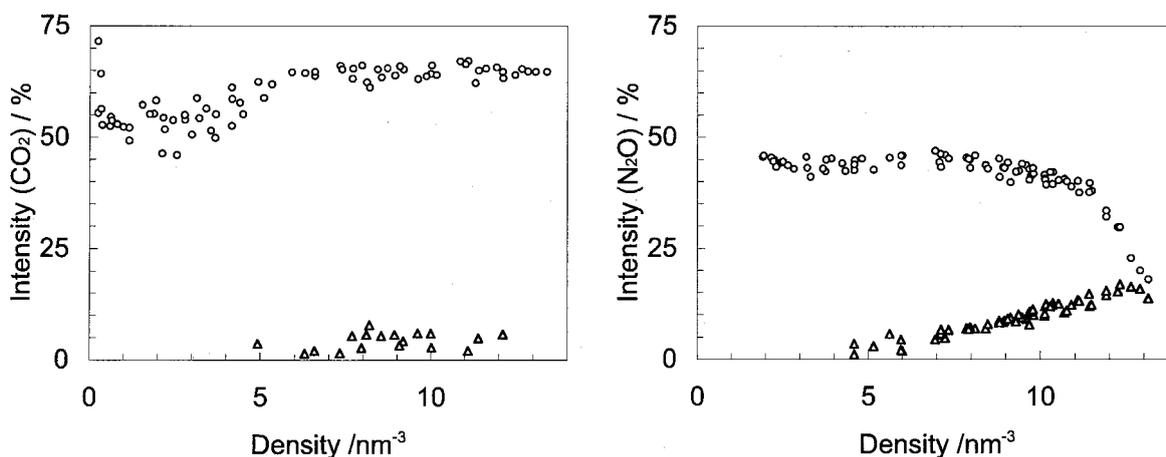


図. CO₂(左)および N₂O(右)中における長寿命 o-Ps 成分強度(○印)と短寿命 o-Ps 成分強度(△印)の密度依存性。

Ortho-positronium annihilation processes in supercritical fluids

KINO, Y., SEKINE, T., NIHEI, H., KUDO, H., SUZUKI, T., ITO, Y.

γ 線摂動角相関法による酸化亜鉛中の局所場観察

(阪大院理) ○齋宮芳紀, 佐藤渉, 高橋成人, 篠原厚

【はじめに】

酸化亜鉛は、圧電性・光電気伝導性・透明性など様々な物性を持つセラミックスで、光電素子・可視～紫外光領域の発光素子などへの応用が注目されている。この多様な物性は、酸化亜鉛を燃焼した際に酸素が抜け $Zn_{1+x}O$ という金属過剰の不定比を取ることに起因すると言われている。しかし、この不定比が酸素空孔を作り出すのか、あるいは格子間亜鉛を作り出すのかについてはいまだに統一された見解に達していない。従って、酸化亜鉛の物性と不純物による格子欠陥の生成との関係を調べるには、原子レベルの視点で物性を観察することが必要である。そこで本研究では、酸化亜鉛の格子欠陥に関して微視的な情報を得るために、摂動角相関法を用いて酸化亜鉛中にドーパしたプローブの挙動を観察することによって欠陥種の同定を試みた。

【実験】

格子欠陥の存在による物性の違いを調べるため、インジウムを 5000(ppm)ドーパした ZnO(In-doped ZnO)とドーパしないZnO(undoped ZnO)の二種類を測定試料とした。In-doped ZnOは、 $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ をエタノールに溶かし、ZnOを加えて攪拌した後電気炉で焼鈍(1100°C)を行うことにより合成した。二種類の測定試料に ^{111}In ($\rightarrow^{111}Cd$)を取り込ませて角相関測定を行った。 γ 線の検出には、4本のBaF₂シンチレーターを用いて 90°方向と 180°方向の相関を測定した。また、10K~673Kまで温度を変化させて、電場勾配の温度依存性を調べた。

【結果】

角相関の異方性の時間変化を図1に示す。undoped ZnOとIn-doped ZnOの摂動角相関測定により室温下で異なる周波数成分が得られた(undoped ZnO : 31.1MHz, In-doped ZnO : 113MHz)。これは、Inをドーパしたことにより、 ^{111}Cd プローブ周辺の環境が大きく変化したことを示している。また、In-doped ZnOについては振幅・周波数成分に一樣な温度依存性が観測されたのに対し、undoped ZnOではスペクトルに顕著な温度変化が見られなかった。本発表では、Inをドーパしたことによる電場勾配の変化、スペクトルの温度依存性などについて報告する。

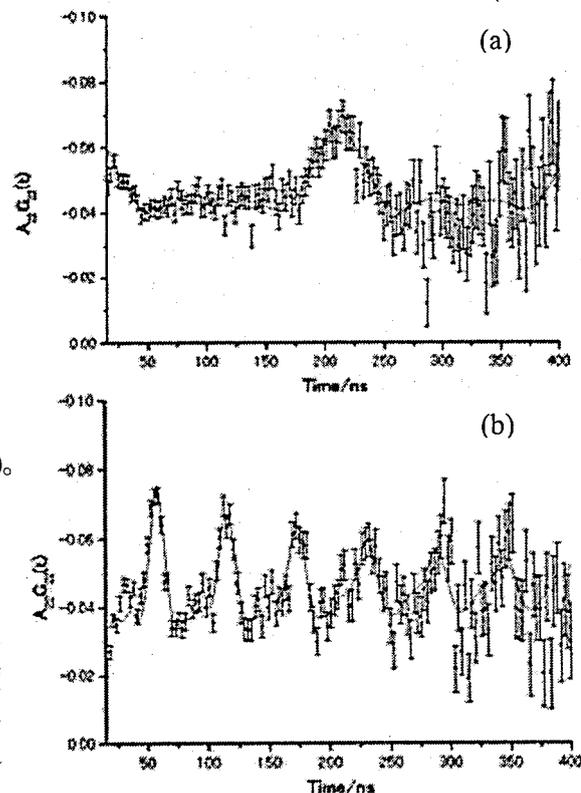


図1. (a)undoped ZnOと(b)In-doped ZnOの摂動角相関スペクトル(室温)

Perturbed angular correlation studies of ZnO

ITSUKI, Y., SATO, W., TAKAHASHI, N., SHINOHARA, A.