

CODEN : KDCHEW
ISSN 0916-0892

九州大学中央分析センター報告

— 第15号 —

REPORT
OF

THE CENTER OF ADVANCED INSTRUMENTAL ANALYSIS
KYUSHU UNIVERSITY

NUMBER 15

1997

九州大学
中央分析センター

目 次

機器分析学の進歩

透射電子顕微鏡の器創一やくすけ中央中

1. 中性子スピニエコー法による量子スピン回転の観測 阿知波紀郎 2	横河回転X末傳忠中東 A 内田幸英)
研究報告	内田幸英)
1. インターカレーションによるヨウ化鉛系層状ペロブスカイト超格子薄膜 江良 正直, 力久 泰樹 17 シリサイド形成機構 筒井 哲夫	透射電子顕微鏡 X 内田幸英)
2. イオンビーム照射によるコバルト 馬場 昭好, 荒牧 宏隆 18 シリサイド形成機構 阿部 孝幸, 松下 篤志 佐道 泰造, 権丈 淳 森 純, 中島 寛 鶴島 稔夫	透射電子顕微鏡 X 内田幸英)
3. アゾ系色素をドープした高分子超薄膜積層体の電気光学効果 新留 康郎, 土屋 元 29 山中 俊介, 松尾 拓 山田 淳	透射電子顕微鏡 X 内田幸英)
4. ICP-MS による岩石試料中の極微量元素の定量 中西 哲也, 横山 拓史 36 井沢 英二	透射電子顕微鏡 X 内田幸英)
5. エネルギー分散型 HADDOX の開発と応用 藤井 義晴, 山田 浩志 42 垣永 貴光, 畠崎 篤 副島 雄児	透射電子顕微鏡 X 内田幸英)
6. ダイオキシンの光分解 河口 定生 50	透射電子顕微鏡 X 内田幸英)

中性スピニエコー法による量子スピン回転の観測

九大理 京大原子炉^A, 阿知波紀郎, 日野正裕^a, 海老沢徹^A

Quantum spin precessions observed by neutron spin interferometer

Norio ACHIWA, Masahiro HINO^A, Toru EBISAWA^A

(Department of Physics, Kyushu University, Kumatori, Osaka, 590-04)

We have developed new types of neutron spin interferometer based on coherent superposition of the two eigen states of \uparrow and \downarrow neutron spins in a magnetic field, similar to a neutron spin echo spectrometer. By means of the neutron interferometer, we have observed Larmor precession of neutron spin through a magnetic layer in tunneling region, a magnetic Fabry-Perot film in a bound state of \uparrow spin neutron, a magnetic multilayer at Bragg condition and a helical single crystal of holmium at magnetic Bragg condition. The observed spin precessions through these magnetic potentials are well reproduced by the phase differences of \uparrow and \downarrow spin wave-functions of neutron solved by Schrödinger equation based on the one dimensional rectangular magnetic potentials. We will discuss whether the observed phase velocity of neutron through such magnetic potential barriers can be interpreted as the group velocity of neutron or not.

1. はじめに

中性子光学分野では、中性子波を空間分波後再結合する中性子干渉計を用いた中性子波の位相シフトの観測により、中性子と種々の場との微弱な相互作用、中性子波のスピン干渉、観測問題等粒子波の基礎量子力学問題に取り組まれてきた¹⁾²⁾。我々は、中性子をスピン空間や、エネルギー空間に分波し、再結合する新たな中性子スピン干渉計の開発により、かならずしも空間分波を必要としない方式により、量子スピンプレセッション'や'量子ビート'、ラーモア時間を用いたトンネル時間などを観測した³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。これらは、中性子スピンエコー法⁷⁾⁸⁾、共鳴中性子スピンエコー法⁹⁾の原理を中性子光学に適用発展させ、磁気多層膜を中性子スピン制御デバイスとして用いたものである。

すなわち、中性子スピンのスピノールの性質に基づいた量子力学的描像では、ラーモア回転中性子は、量子化軸に関するスピン固有状態のコヒーレントな重ね合わせとして表され、スピンの回転角はスピン固有状態間の位相差に対応している。中性子スピンの 4π 回転スピノール特性は、Rauch, Zeilinger と Summhammar 等により中性子干渉計を用いて実証された¹⁾²⁾¹⁰⁾。このとき非磁性位相シフターを片方の分波にいれると、位相差 Θ の変化によるスピン回転が観測された。

$$|S_x(\Theta)\rangle = \frac{1}{2} \{ | \uparrow_z \rangle + e^{i\Theta} | \downarrow_z \rangle \} \quad (1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{i\Theta}{2}} \{ \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) | \uparrow_z \rangle - i \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) | \downarrow_z \rangle \} \quad (2)$$

$$\langle S_z : \phi \rangle = \cos \phi \quad (3)$$

ここでは Θ は回転角である。

位相差は必ずしもゼーマン分離状態にある二つのスピン固有状態間の運動量の差に由来するだけでなく、任意の方法で、両スピン波動関数に位相差をつけると、その位相差をスピン回転として、スピンエコー原理のスピン干渉計で測定できることが期待される。たとえば、磁気膜による中性子トンネル位相の測定などにこの方法を用いることが出来る。新しいスピン干渉計は、スピン状態の異なる部分波への分割、それらの重ね合わせの機能に加えて、研究目的に応じて冷中性子スピン依存光学素子を付加的に設置できるようになっており、多彩なスピン干渉現象を起こさせることが可能である。冷中性子光学素子としては、様々な特性の磁気多層膜ミラーあるいはスピンフリッパーが用いられる。この新しい

干涉計は、かならずしも空間分波でなく、スピンあるいはエネルギーの異なる固有状態への分波であるため、かならずしも空間分波する必要がなくスピン回転や位相のエコーを取ることにより強度の利得が大幅に期待できる。

以下の章で中性子スピン干渉計によるスピン回転観測の原理や、それを用いて新しく観測した、中性子磁気膜トンネル時間、中性子波の量子井戸束縛時間、磁気多層膜による動力学回折位相等の新しいスピンの量子回転の測定結果を紹介したい。

これらの回折現象における時間の概念は、むしろ中性子の粒子性に付随するので従来の中性子回折の波動性のみの考えとは、一致するかどうか興味あるところである。いづれにしろこの方法で求めた動力学回折位相は、位相時間とも解釈出来るもので、時間的および空間的に広がった↑および↓スピン波動関数の2つの中性子状態が物質中でそれぞれ別の磁気ポテンシャルと相互作用し、物質透過後再結合干渉出来るいくつかの実験事実を示す。

2. 均一磁場中の中性子ラーモア回転

中性子は核スピン $I=1/2$ を持つフェルミオンであるが故に物質波として自己分波とのみ干渉すると考えられている。磁場中で中性子の核スピンは、磁場に平行または反平行の2つのエネルギー固有状態に分裂する。中性子スピンが量子化磁場に垂直に偏極された状態では、中性子スピンは磁場の回りを歳差回転する。量子力学の解釈によれば、このラーモア回転状態は(4)式⁽¹⁾のように中性子の↑と↓スピン波動関数の重ね合わせであり、時間回転は、両波動関数の時間発展の位相差に起因する。

$$|\psi(r,t)\rangle = e^{ikr} \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} |\mu B| t\right) | \uparrow \rangle + \exp\left(\frac{i}{\hbar} |\mu B| t\right) | \downarrow \rangle \right] \quad (4)$$

$\pi/2$ フリッパーとアナライザーで測定される $S_z(t)$ の期待値は、磁場の関数として次式のように振動する。

$$\langle S_z(t) \rangle = \langle \psi(r,t) | \frac{\hbar}{2} \sigma_z | \psi(r,t) \rangle = \frac{\hbar}{2} \left(\exp\left(\frac{2i}{\hbar} |\mu B| t\right) + \exp\left(-\frac{2i}{\hbar} |\mu B| t\right) \right)$$

$$= \hbar \cos\left(\frac{2|\mu B| t}{\hbar}\right) = \hbar \cos(\omega_L t) \quad (5)$$

空間位相と時間位相の関係は、次式で与えられる。

$$|\psi(r,t)\rangle = \begin{pmatrix} e^{ik+r} \\ e^{ik-r} \end{pmatrix} = e^{ikr} \begin{pmatrix} e^{-i(\omega_L t)/2} \\ e^{i(\omega_L t)/2} \end{pmatrix} \quad (6)$$

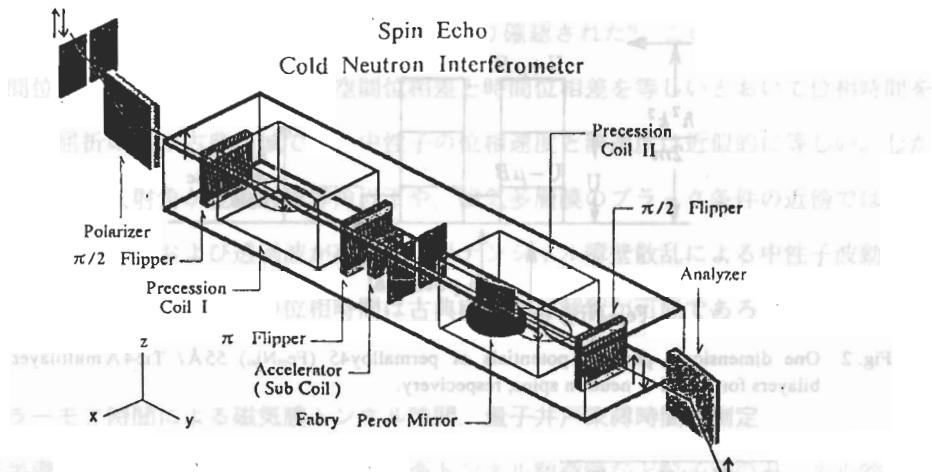


Fig. 1 The set up of the neutron spin interferometer based on the transverse NSE method.

中性子スピニエコー (NSE) や中性子スピニ干渉 (NSI) 実験 (Fig. 1 参照)において、 $\pi/2$ スピニフリッパーにより偏極中性子のスピニ方向は z 方向から xy 面内に倒されると、ラーモア歳差運動を始める。この xy スピニ成分の振動、つまりラーモア歳差回転は、2つの部分波 $\phi \uparrow$ と $\phi \downarrow$ の干渉より起こる。磁場中で $\pm \mu H$ だけポテンシャルエネルギーが異なる2つの部分波 $\phi \uparrow$ と $\phi \downarrow$ は、加速及び減速をそれぞれ受ける。

$$k_{\pm} = k_0 (1 \pm \mu H / E)^{1/2} \quad (7)$$

その結果2つの固有状態の中性子波の重心は縦方向に分裂し空間位相差が生じる。

$$\Delta\phi = (k_+ - k_-)r = k_0(n_+ - n_-)r \approx -k_0 \frac{\mu H}{E} r \quad (8)$$

ラーモア角振動数は $\omega_L = 2\mu H / \hbar$ である。従って、均一磁場中で走る中性子の (x, y) スピニ面での位相角は、ビーム上のある場所 r_0 と $r_0 + \gamma$ とでは

$$\phi(r) = \phi(r_0) + \omega_L r / \hbar \quad (9)$$

で進むことになる。すなわち、ラーモア時間と中性子の飛行時間とは均一磁場中では良い一致を示す⁸⁾。

3. 磁気ポテンシャル障壁による位相変化の中性子スピニ干渉計による観測

飽和した強磁性磁気膜に入射する↑↓ 中性子スピニは複屈折現象を示す。これは、膜に垂直な中性子波数ベクトル成分 k_z が次式に示すように、スピニの方向によって感じる磁気ポテンシャルの符号の違いにより異なる値を有するからである。

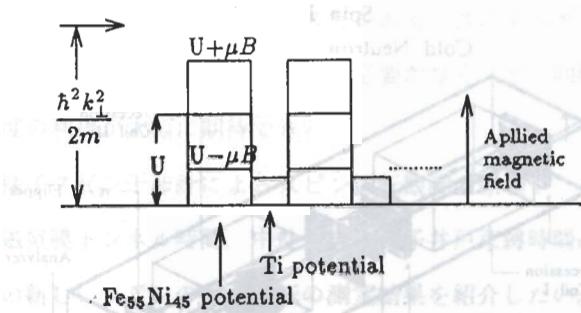


Fig. 2 One dimensional periodic potentials of permalloy45 (Fe₅₅Ni₄₅) 55 Å / Ti54 Å multilayer of 15 bilayers for ↑ and ↓ neutron spins, respectively.

子回折の波動関数の位相は、一層あたりの位相を考慮するまでは、各

この方程式は、位相時間とも解釈出来るもので、時間的位相は、
 $k_{\pm} = \frac{\sqrt{2m(E - (U \pm |\mu B|))}}{\hbar}$ (10)

ここで、 $E = \frac{(\hbar k_{\perp})^2}{2m}$ は真空中での膜に垂直な成分の運動エネルギーであり、 U と B は、それぞれ膜の平均核ポテンシャルおよび磁気ポテンシャルを表す。ラーモア中性子を磁気膜に入射させると、反射および透過に際してその↑↓スピン成分の波動関数には、それぞれ異なる位相が生じるが、これらの相違は、↑↓スピン成分に対する異なったポテンシャル障壁に起因する。これら2つの固有スピンスピン状態の波動関数の位相差は、中性子スピニエコー装置に強磁性膜を挿入することにより測定することが可能である。中性子スピニエコー装置の $\pi/2$ スピンフリッパーを中性子のスピン空間分渡器と考える⁹⁾。ラーモア中性子を強磁性膜に入射し↑と↓スピン中性子の波動関数に位相差をつければ、エコー後の $\pi/2$ フリッパーにより中性子スピンを再結合後、次式の中性子スピニエコー回転角シフト ΔN より、量子効果による波動関数の位相を求めることができる⁹⁾。

$$\delta N = N_0 - N_1 + \Delta N = \frac{\gamma_L}{2\pi} \left[\frac{H_0 l_0}{v_0} - \frac{H_1 l_1}{v_1} \right] + \langle \Theta(S_{xy}) \rangle = 0 \quad (11)$$

$$\Delta N = \langle \Theta(S_{xy}) \rangle \quad (12)$$

ここで $\gamma_L = 2.916 \text{ kHz/Oe}$, N はラーモア回転数, lH は磁場とその区間の長さの積, v は中性子の速度, 添字0および1は π フリッパー前後を現す。

このとき磁気膜による反射波が存在すれば、透過波のラーモア回転は、複屈折以外に磁気ポテンシャル障壁による↑↓波動関数の回折位相差の項を含む。極端な場合ラーモア中性子の↑成分が全反射角以下でトンネルする場合も、ラーモア中性子の回折位相の測定は可能である。通常の磁気膜複屈折による中性子のラーモア回転時間は中性子の磁気膜横断時

間と近似できに等しいことが、日野らの実験により確認された⁹。この位相差には、空間位相、時間位相がともに含まれるが、空間位相差と時間位相差を等しいとおいて位相時間を探した。複屈折のみの古典領域では、中性子の位相速度と群速度は近似的に等しい。しかし、磁気膜への入射角が全反射臨界角以下や、磁気多層膜のブラック条件の近傍では、スピン方向依存の反射および透過波が存在し、ポテンシャル障壁散乱による中性子波動関数の位相差が生じるが、この時の位相時間は古典実時間で解釈が可能であろうか。

3.1 ラーモア時間による磁気膜トンネル時間、量子井戸束縛時間の測定

近来半導体のトンネルダイオードや、走査トンネル顕微鏡など粒子波のトンネル効果は実用的に盛んに用いられている。しかし、トンネル時間に関しては定義すら研究者間でまだ一致を見ない。量子力学では、時間に対応する演算子は存在しない。そのなかで、Büttikerはトンネル障壁を通過する時間をスピンのラーモア時間を用いて定義した¹⁰。我々は全反射領域で磁気膜トンネル効果による透過($\psi_{\uparrow} + \psi_{\downarrow}$)中性子波について中性子のラーモア回転位相およびスピンフリップ偏極解析を調べ、トンネル・反射時間をそれぞれ求めた。Fe磁気膜およびパーマロイ45磁気膜では↑スピンはトンネル効果で透過し、↓スピンはそのまま透過する。このようなトンネル時間をラーモア時間で測定する実験的試みは世界最初である。Fe、及びパーマロイにおいて膜厚200Å、400Åのトンネル中性子のラーモア回転を調べた。

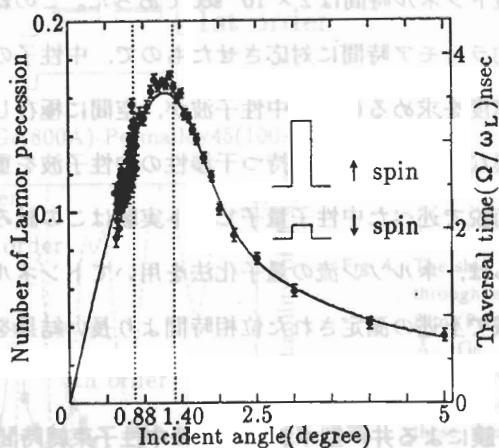


Fig. 3 The Shift of NSE singles transmitted through permalloy 45 film with thicknesses of 200Å as a function of incident angle. The closed circles are measured and the real lines are calculated from matrix analysis of the neutron spin rotation and one-dimensional rectangular potential in the Schrödinger equation. The broken vertical lines at 1.40° and 0.88° indicate the critical angles of total reflection for ↑ and ↓ spins, respectively for the wavelength of 12.6Å.

Fig. 3に挿入された1次元磁気ポテンシャルにおいてトンネル状態の中性子波は(10)式で定義された波数ベクトルは虚数になり位相が定義出来ない。しかし、1次元磁気ポテンシャルを透過後の中性子波の位相は次式で与えられる。

$$\tan(\Delta\phi_+) = \frac{k_+^2 - \kappa_+^2}{2k_+\kappa_+} \tanh(\kappa_+d), \quad (13)$$

$$\tan(\Delta\phi_-) = \frac{k_-^2 \kappa_-^2}{2k_-\kappa_-} \tanh(\kappa_-d) \quad (13)$$

ここで波数は、 $k_\pm = \frac{\sqrt{2m(U + |\mu B|) - E}}{\hbar}$ for $E < (U + |\mu B|)$ で与えられる。

したがって、トンネル後の中性子のラーモア回転の位相は、 $\Delta\phi = \Delta\phi_+ - \Delta\phi_-$ で与えられる。

Figure 3は、筆者らにより測定された厚み 200 Å のパーマロイ磁気薄膜の透過中性子スピニ回転である。中性子の入射角は全反射臨界角以下まで変化させた⁹。実線は、1次元矩形障壁磁気ポテンシャルモデルによる Schrödinger 方程式の平面波解より求めた↑↓スピニ波動関数の位相差である。全測定範囲で理論と実線の一致は極めて良い。全反射臨界角以上では、角度の増加につれ中性子スピニ回転は単調に減少する。この曲線は、臨界角から離れたところでは古典的ラーモア時間と一致する⁶。一方、↑または↓スピニ中性子の全反射入射角以下では、入射角の増加につれ、中性子スピニ回転は増加し逆の傾向を示す。全反射入射角以下では、中性子のトンネル時間は、エネルギーの低い中性子ほど短い時間でトンネル障壁を通過すると言う一見奇妙な結果が得られた。このスピニ回転を古典的ラーモア時間で解釈すると、最短トンネル時間は 2×10^{-9} sec であった。この結果は、いわば、波動関数の位相差を、古典的ラーモア時間に対応させたもので、中性子の群速度を求めたものではない。中性子の群速度を求めるには、中性子波が、空間に極在した孤立波をつくる必要がある。このため、異なるエネルギーを持つ干渉性の中性子波を重ねた孤立粒子ビートをつくる必要がある。前説で述べた中性子量子ビート実験はこの試みに可能性があることを示した。最近、大場らは、ネルソン流の量子化法を用いてトンネル現象の実時間発展を求めたが、トンネル領域で上述の測定された位相時間より長い結果を得ている¹²。

3.2 磁気 Fabry-Perot 膜による井戸型ポテンシャル中性子束縛時間の測定

中性子波が磁気ファブリ・ペロー膜に束縛される時間は、ラーモア時間による物理的解釈が有効と思われる。なぜなら、パーマロイ(100 Å)/ゲルマニウム(800 Å)/パーマロイ(100 Å)量子井戸中で、ゲルマニウム層内では中性子波の実位相が定義されるからである。Fig.

4には、2連結量子井戸にトラップされる離散的中性子エネルギー準位に対応する異常中性子透過と中性子スピントルクが、中性子入射角の関数として示されている。この場合、↑スピントルク中性子の透過波には1次より5次までの量子束縛準位が観測された。↓スピントルク中性子は、束縛されずにそのまま透過する。透過後、↑および↓スピントルク分波間の位相差により中性子のスピントルクが生じる。このスピントルクは、入射角の変化に対して束縛角度を中心に正弦波状に波打ち、低角度ほど振幅は増加しているが、その振幅から中性子束縛時間が初めてラーモア時間として測定された。このようにして求められた第3次の束縛波の滞在ラーモア時間は、 3.3×10^{-9} secであった¹³⁾。この実験結果は、1次元ポテンシャルモデルに対するSchrödinger平面波解より求めた↑↓スピントルク波動関数の位相差と見事に一致した。この場合ラーモア時間と位相時間の対応は、トンネル領域の量子井戸束縛であるにもかかわらず、矛盾が少ないとと思われる。この実験では、2連結量子井戸間の共鳴により束縛エネルギー準位が2重に分裂し、その時の↑スピントルク波動関数の位相変化は横S字形に変調されている。この共鳴分裂の時間位相の観測は将来の課題である。

ラーモア時間で求めた磁気膜トンネル時間¹⁴⁾¹⁵⁾や、量子井戸束縛時間¹⁶⁾は、位相時間と云

うと

で与えられる。この形式は、單層磁気膜を含む一

回路に対するものである。

図4は、Permalloy45(100Å)-Ge(800Å)-Permalloy45(100Å)構造の干渉計で得られた結果である。

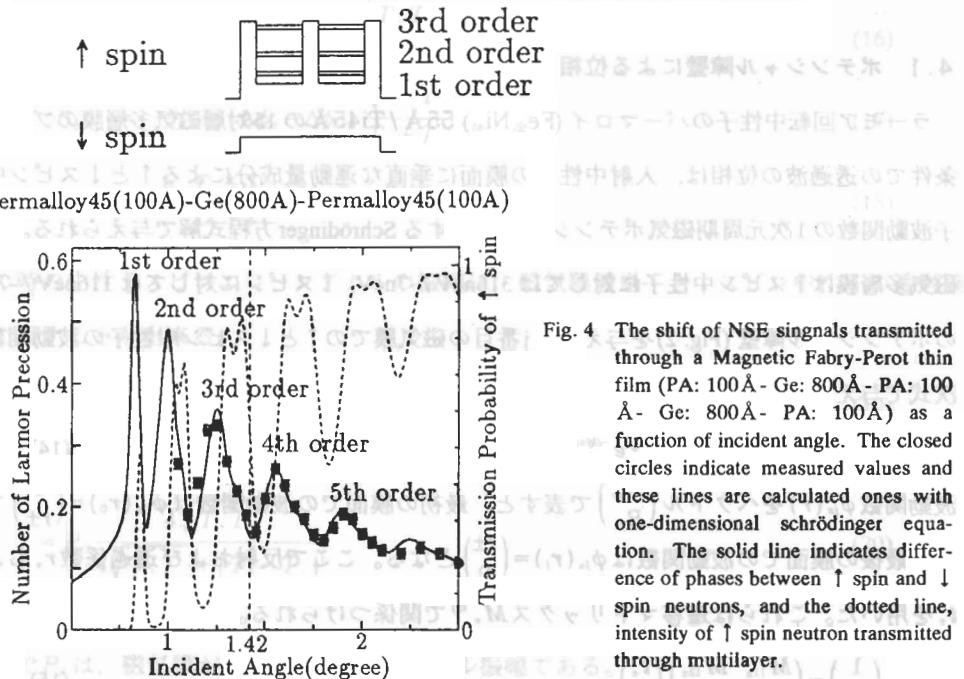


Fig. 4 The shift of NSE signals transmitted through a Magnetic Fabry-Perot thin film (PA: 100 Å - Ge: 800 Å - PA: 100 Å - Ge: 800 Å - PA: 100 Å) as a function of incident angle. The closed circles indicate measured values and these lines are calculated ones with one-dimensional schrödinger equation. The solid line indicates difference of phases between ↑ spin and ↓ spin neutrons, and the dotted line, intensity of ↑ spin neutron transmitted through multilayer.

えるが実時間とどの様な関係にあるか、今だに不明である。しかしながらラーモア回転より回折位相を求めるこの方法は一般的に磁性体結晶の動力学回折効果による位相決定に新しい方法となり得る¹⁴⁾¹⁵⁾。

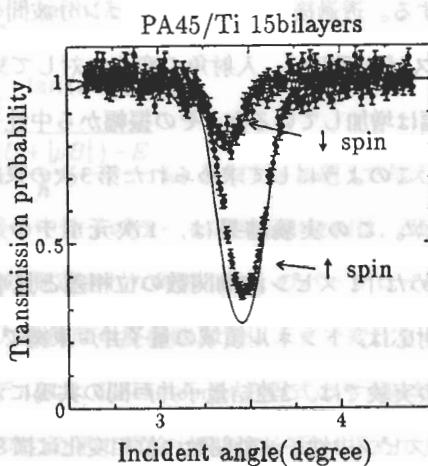


Fig. 5 Transmission probabilities of \uparrow (●) and \downarrow (○) spin neutrons through permalloy45 (55 Å)- Ti (54 Å) multilayer of 15 bilayers as a function of incident angles for the wavelength of 12.6 Å. The solid lines are the calculated transmission probabilities based on one-dimensional schrödinger equation with periodic rectangular potentials for \uparrow and \downarrow spins.

4. ラーモア中性子の磁気多層膜ブレッグ条件での透過中性子のスピン回転

4.1 ポテンシャル障壁による位相

ラーモア回転中性子のパーマロイ(Fe₅₅Ni₄₅) 55 Å / Ti45 Å の 15対層磁気多層膜のブレッグ条件での透過波の位相は、入射中性子の膜面に垂直な運動量成分による \uparrow と \downarrow スピン中性子波動関数の1次元周期磁気ポテンシャルに対する Schrödinger 方程式解で与えられる。この磁気多層膜は \uparrow スピン中性子に対しては 316 neV / -7 neV, \downarrow スピンに対しては 116 neV / -7 neV のポテンシャル障壁(Fig. 2)を与える。j番目の磁気膜での \uparrow と \downarrow スピン中性子の波動関数は次式で与えられる。

$$\phi_{j\pm}(r) = A_{j\pm} \cdot e^{i k_{j\pm} r} + B_{j\pm} \cdot e^{-i k_{j\pm} r} \quad (14)$$

波動関数 $\phi_{j\pm}(r)$ をベクトル $\begin{pmatrix} A_{j\pm} \\ B_{j\pm} \end{pmatrix}$ で表すと、最初の膜面での波動関数は $\phi_{0\pm}(r_0) = \begin{pmatrix} 1 \\ r_{\pm} \end{pmatrix}$ であり、最後の膜面での波動関数は $\phi_{j\pm}(r_j) = \begin{pmatrix} t_{\pm} \\ 0 \end{pmatrix}$ となる。ここで反射および透過係数 r_{\pm} および t_{\pm} を用いた。これらは遷移マトリックス M_{\pm} ¹⁵⁾ で関係つけられる。

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r_{\pm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11\pm} & M_{12\pm} \\ M_{21\pm} & M_{22\pm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{\pm} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

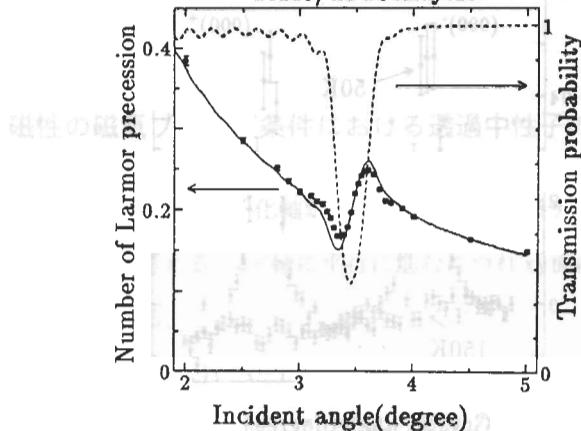


Fig. 6 The shift of NSE signals as well as calculated transmission probabilities of \uparrow spin neutrons through Permalloy 45 (55\AA)- Ti (54\AA) multilayer of 15 bilayers as a function of incident angle for the wavelength of 12.6\AA . The solid line is the calculated Larmor precession as well as the broken line the calculated transmission probability across the Bragg condition as a function of incident angle, on the basis of solving Schrödinger equations for one dimensional periodic potential of rectangular type for \uparrow and \downarrow spins.

これを解いて透過係数 $t_{\pm} = \sqrt{T_{\pm}} e^{i\Delta\phi_{\pm}}$ と求められる。ここで T_{\pm} は透過確率である。中性子の磁気多層膜透過量子回転は $\Delta\phi = \Delta\phi_+ - \Delta\phi_-$ で与えられる。この形式は、単層磁気膜を含む一般の量子化磁場方向に飽和した磁気多層膜に対して有効である。

$$\langle S_x \rangle = \hbar \cos(\Delta\phi_+ - \Delta\phi_-) \frac{\sqrt{T_+ T_-}}{T_+ + T_-} \quad (16)$$

$$\langle S_y \rangle = -\hbar \sin(\Delta\phi_+ - \Delta\phi_-) \frac{\sqrt{T_+ T_-}}{T_+ + T_-} \quad (17)$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{T_+ - T_-}{T_+ + T_-} \quad (18)$$

この時の中性子スピニエコーリングナルの振幅は、磁気膜透過 \uparrow と \downarrow スピン中性子の透過確率で表すことが出来る。

$$P = P_0 \frac{|\langle S_{x,y} \rangle|}{|\langle S_{x,y} \rangle| + \frac{1}{2} |\langle S_z \rangle|} \quad (19)$$

$$= P_0 \frac{4\sqrt{T_+ T_-}}{4\sqrt{T_+ T_-} + |T_+ - T_-|} \quad (20)$$

ここで P_0 は、磁気膜が無い時の NSE シグナル振幅である。

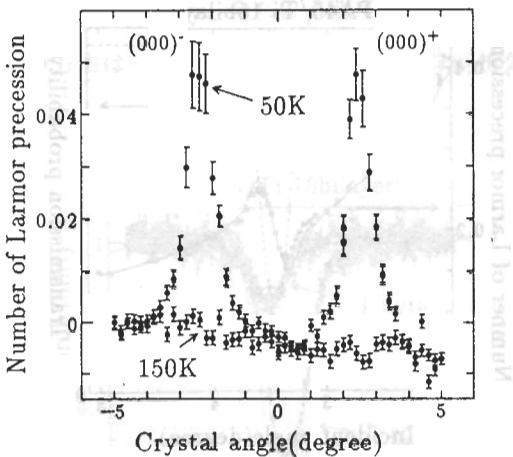


Fig. 7 The shift of NSE signals of forward scattering ($Q = 0$) neutrons through holmium single crystal plate across $(000)^-$ magnetic reflection by ω scan at 50K (●) (below T_N) and at 150K (○) (above T_N). The external field is applied along the helical magnetic axis parallel to the c-axis. The path length of Lamor neutron through the crystal is approximately 1.6mm.

4.2 中性子スピニ干涉計と実験方法

今回使用した中性子スピニ干涉計の配置を Fig. 1 に示す。挿入された磁気膜はシリコン基板上に蒸着されたパーマロン ($Fe_{3}Ni_{4}$) 55 \AA / $Ti45\text{ \AA}$ の 15 対層である。ラーモア回転する $12.6 \pm 0.4\text{ \AA}$ の中性子ビームは、発散角 $\Delta\omega \approx 0.7 \times 10^{-3}$ を有する。挿入した磁気膜に対する中性子の入射角を変化させて量子化方向に偏極した \uparrow と \downarrow スピニ中性子の磁気多層膜透過率を測定した。その実験結果を Fig. 5 に示す。 \uparrow \downarrow スピニ中性子はともにプラグ反射 H 波と前方回折は O 波に分かれる。透過波はプラグ反射による透過確率の減少が見られるが、 \uparrow \downarrow スピニ中性子のプラグ角には複屈折 k_z の影響で \uparrow 中性子が高角度である。実線はシミュレーションによる計算値で、実験との一致はほぼ実験誤差程度である。

次に中性子スピニエコー干渉計に磁気多層膜を挿入し、入射角の関数として中性子スピニの回転を測定した。 \uparrow \downarrow スピニ中性子の透過 O 波は Fig. 6 に示すようにプラグ反射条件の近傍で異常な回転を示す。

この実験結果は、前節の 1 次元ポテンシャルモデルによるシミュレーションと見事に一致し、その結果が Fig. 6 の実線に示されている。この結果は、完全結晶 Si のプラグ条件での透過波の位相変化と類似であり、磁性結晶の動力学回折位相の新しい研究手段を与えると思われる。磁性体結晶について動力学回折効果による波動関数の位相を直接測定することは、完全結晶が磁性体で得られていないので困難である。しかし、中性子スピニ干涉によ

る量子回転を用いれば、不完全結晶による動力学回折効果を測定出来る可能性がある。

（未分類）この手稿は日本語で書かれており、日本語の翻訳がなされています。本文の手

5 ヘリカル磁性の磁気ブレーキ条件における透過中性子のスピン回転

（未分類）この手稿は日本語で書かれており、日本語の翻訳がなされています。本文の手

¹⁶⁾ヘリカル軸と中性子スピンの量子化軸が平行な場合のラーモア中性子によるヘリカル結晶透過中性子スピン回転を考える。 z -軸に平行に進むにつれ xy 面内で回転する q ベクトルを持つヘリカル磁化を考える。

$$M(z) = M(i \cos qz + j \sin qz) \quad \text{（21）} \quad \text{（未分類）}$$

ヘリカル磁場中の中性子のハミルトニアンは次式である。

$$H = -\frac{\hbar \Delta^2}{2m} + \mu \sigma \cdot B \quad \text{（22）} \quad \text{（未分類）}$$

$$= \begin{pmatrix} -\frac{\hbar \Delta^2}{2m} & 4\pi\mu_r M_e e^{-iqz} \\ 4\pi\mu_r M_e e^{iqz} & -\frac{\hbar \Delta^2}{2m} \end{pmatrix} \quad \text{（23）} \quad \text{（未分類）}$$

$$M_{\perp}(z) = M_z(i \cos(qz) + j \sin(qz)) \quad \text{（24）} \quad \text{（未分類）}$$

ヘリカル磁場中の中性子の固有関数は、入射中性子の波数ベクトルを k とすれば、

$$|\psi_u(k, z)\rangle = \begin{pmatrix} C \\ 2k_u q e^{ik'z} \end{pmatrix} \quad \text{（25）} \quad \text{（未分類）}$$

$$|\psi_l(k, z)\rangle = \begin{pmatrix} e^{ik'z} \\ \frac{C}{2k_u q} e^{i(k'+q)z} \end{pmatrix} \quad \text{（26）} \quad \text{（未分類）}$$

$$k_u = k' - q/2 \quad \text{（27）} \quad \text{（未分類）}$$

$$k_l = k' + q/2 \quad \text{（28）} \quad \text{（未分類）}$$

$$k' = k + \frac{C^2}{4kq(k+q/2)} \quad \text{（29）} \quad \text{（未分類）}$$

$$k'' = k - \frac{C^2}{4kq(k-q/2)} \quad \text{（30）} \quad \text{（未分類）}$$

単位長さあたりの中性子スピン回転は

$$\alpha = k'' - k' = -\frac{C^2}{2q(k^2 - q^2/4)} \quad \text{（31）} \quad \text{（未分類）}$$

となる。この解は、完全ヘリカル結晶の磁気ブレーキ超格子反射に磁気結晶のロッキング角が近づくと回転角は \pm 方向にシフトが大きくなる¹⁸⁾。

ヘリカル磁性体の1つの磁気プラグ反射近傍においては、ヘリカル軸方向に量子化された↑↓スピン中性子の片方が、左(右)巻きヘリカル磁気構造と相互作用することが知られている¹⁷⁾。

ヘリカル磁性体ホロミウム単結晶を回転させながら、ラーモア回転中性子が(000)±磁気プラグ反射条件を横切る時のスピン回転を、透過法で測定した。ラーモア回転中性子の、たとえば↑スピン成分は、スピンフリップ磁気反射を受ける。この磁気反射を偶数回受け、前方にO-波として回折される成分は、そのまま結晶を透過する↓スピン中性子と平行な進路ならば結晶透過後に再結合する。この時の中性子スピン回転変化をFig. 7のように初めて観測した。結晶角ロッキング回転による中性子スピン回転位相変化は、反射強度にはほぼ比例しており、理論より予想される±方向の回転シフト、すなわち、1次動力学回折効果は結晶の不完全性により消滅するという結果が得られた。しかし、これを結晶内で離れた同じ巻きヘリックス磁区間の同時反射が原因と考えれば¹⁸⁾、ラーモア回転中性子の片方のスピニンが結晶中により長い時間滞在することによる位相遅れと解釈できる。なお、この実験は熱中性子スピンエコー装置を用いて行われた¹⁹⁾。

このように中性子の量子回転は、磁性体による↑と↓スピン中性子波動関数の多重反射による位相差を直接観測する手段として大変有用である。

6 おわりに

中性子スピンエコー法による中性子スピン干渉計を提案製作し、中性子の磁気膜トンネル時間、磁気膜量子井戸束縛時間、磁気多層膜動力学回折位相、ヘリカル磁気結晶磁気プラグ反射時における透過中性子のラーモア回転位相等を観測した。これら磁気膜に入射するラーモア回転状態の中性子波は、磁気膜透過後↑↓スピン中性子が再結合して、磁気膜入射角の関数として新たなスピン回転をもたらす。この中性子スピン回転より、ポテンシャル障壁による↑↓スピン中性子の波動関数の位相差を実験的に求めたものである。これら観測された中性子スピン回転は1次元磁気ポテンシャル障壁による波動関数シミュレーションの結果と良い一致を見た。中性子スピン干渉実験が中性子の異なる固有状態に関する部分波への分割という新しい干渉現象に基づいて示された。この動力学回折位相を実時間の回折時間と解釈できるか証明は出来ていない。しかし、我々は中性子エネルギー固有

量子状態を干渉させる量子中性子ビード等の観測の観測にも成功しており、トンネル時間
を実時間(中性子波束の群速度)で観測するのも夢ではない。

7 謝 辞

本研究は科研費重点領域研究「超低エネルギー極限状態の中性子物理学研究」、山田科学
振興財団「ラーモア回転による磁気膜トンネル時間」の支援を受けた。実験の実施に当た
っては、京大炉、東大物性研付属中性子散乱研究施設、原研等、中性子散乱実験のための
諸研究機関の支援が不可欠であった。

Preparation of Oriented Thin Film of PbI-Based Layered Perovskite
Superlattice by Intercalation of Organic Ammonium Iodide into PbI₂

参考文献

- [1] H. Rauch, W. Treimer, U. Bonse, Phys. Lett. A47 (1974) 369.
- [2] A. Zeilinger, *Neutron interferometry*, edit by U. Bonse and H. Rauch, Clarendon Press Oxford (1979) 241.
- [3] T. Ebisawa, S. Tasaki, T. Kawai, M. Hino, N. Achiwa, T. Akiyoshi, Y. Otake, H. Funahashi, Suppl. J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. A65 (1996) 66.
- [4] N. Achiwa, M. Hino, S. Tasaki, T. Ebisawa, T. Kawai, T. Akiyoshi, J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. A65 (1996) 183.
- [5] M. Hino, N. Achiwa, S. Tasaki, T. Ebisawa, T. Kawai, T. Akiyoshi, J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. A65 (1996) 281.
- [6] M. Hino, N. Achiwa, S. Tasaki, T. Ebisawa, T. Kawai, T. Akiyoshi, J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. A65 (1996) 203.
- [7] F. Mezei, Physica B 151 (1988) 74.
- [8] F. Mezei, in *Imaging Processes and Coherence in Physics*, M. Schlenker et al., eds. *Lecture Notes in Physics* (Springer, Heidelberg, 1980) 282.
- [9] R. Gähler, R. Golub, T. Keller Physica B 180 & 181 (1993) 899.
- [10] J. Summhammer, G. Badurek, H. Rauch, U. Kishko, A. Zeilinger, Phys. Rev. A 27 (1983) 2523.
- [11] M. Büttiker, Phys. Rev. B 27 (1983) 6178.

インターライクによるヨウ化鉛系層状 ペロブスカイト超格子薄膜

九州大学総合理工学研究科 江良 正直, 力久 泰樹, 筒井 哲夫

Preparation of Oriented Thin Film of PbI₂-Based Layered Perovskite Superlattice by Intercalation of Organic Ammonium Iodide into PbI₂

Masanao Era, Yasuki Rikitisa, and Tetsuo Tsutsui

Graduated School of Engineering Sciences, Kyushu University

Department of Materials Science and Technology,

Graduated School of Engineering Sciences, Kyushu University

Oriented thin films of PbI₂-based layered perovskite having an organic-inorganic superlattice structure were successfully prepared by intercalation of organic ammonium iodide into lead iodide PbI₂ thin films. Vacuum-deposited PbI₂ films were exposed to vaporized phenetyl ammonium iodide in vacuo (at 10^{-5} torr). After the exposure, the film exhibited a strong exciton absorption at around 2.4 eV, demonstrating that the PbI₂ structure was converted to PbI₂-based layered perovskite structure by intercalating phenetyl ammonium iodide into PbI₂ film. From X-ray diffraction measurement, further, it is demonstrated that the layer structure was oriented parallel to the film plane in the intercalated film; only diffraction peaks corresponding to the layer spacing ((0 0 2n) peaks) were observed in the X-ray diffraction profile of the intercalated film.

b) Absorption spectra of PbI₂-based layered perovskite with phenetyl ammonium iodide (PbEPbI₄) and vacuum-deposited PbI₂ film (profile b) and vacuum-deposited PbI₂ film (profile a)

1. 緒 言

鉛ハライド系の層状ペロブスカイト化合物 $(RNH_3)_2PbX_4$ は、鉛ハライド PbX_4 の無機半導体層と有機アンモニウム RNH_3^+ 層とが交互に積層した超格子構造 (Fig. 1) を自己組織的に形成する。この化合物は、その低次元化された半導体構造 (量子井戸構造)に基づいて、室温においても安定な励起子を形成し、その励起子に起因した高効率の非線型光学効果、フォトoluminescenceやエレクトロルミネ

ッセンスを示すことが報告されており、非線型光学デバイスや発光デバイスの材料として興味が持たれる。¹⁻⁵⁾ また、最近 π 共役電子系などの機能性発色団を持つ有機アンモニウム分子を有機層として導入しできることが報告されており、機能性有機分子と無機半導体を組み合わせた新しい超格子材料としても興味が持たれる。⁶⁾

これまで層状ペロブスカイト化合物の作製法としては、溶媒蒸発法による結晶化やスピノコート法による薄膜化が用いられてきたが、本研究において、我々はヨウ化鉛 PbI_2 蒸着膜へのヨウ化アミンのインターカレーションにより PbI 系層状ペロブスカイト化合物薄膜が形成されることを見出した。ここでは、層状ペロブスカイト化合物薄膜の新しい作製法として、このインターカレーション法について報告する。

2. 実 験

インターカレーションさせる有機アンモニウム分子としてはヨウ化フェネチルアミン ($C_6H_5C_2H_4NH_3I$, PhEI と略) を用いた。真空間度 10^{-5} torr でヨウ化鉛 PbI_2 を 20 nm 程度の厚さに真空蒸着した後、そのまま真空間を破らずに PhEI を抵抗加熱により蒸発させ PbI_2 薄膜に PhEI 蒸気をさらすことによりインターカレーションさせた。層状ペロブスカイト構造の形成は、薄膜の吸収スペクトルを測定し、ヨウ化鉛系層状ペロブスカイトが示す特有の励起子吸収ピークの有無から確認した。また、膜の配向構造は X 線回折測定より評価した。

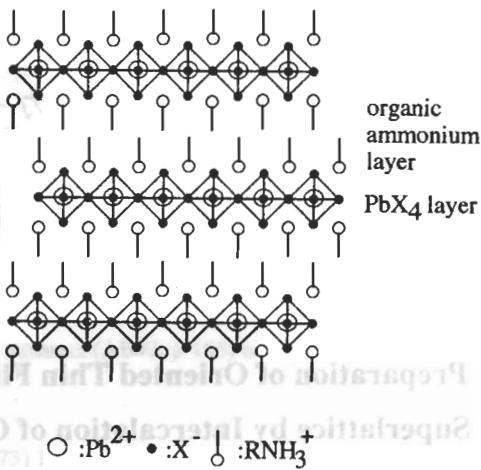


Fig. 1. Schematic structure of lead halide-based layered perovskite.

3. 結果および考察

Fig. 2 a)にインタカレーショングにより作製された薄膜の吸収スペクトルを示す。ヨウ化鉛およびヨウ化フェネチルアミンの蒸着膜の吸収スペクトルと比較すると、これらの蒸着膜に見られない鋭い吸収が2.4eV付近に見られることがわかる。またインタカレーショング膜の吸収スペクトルは、Fig. 2 b)に示したフェネチルアミンを有機層として持つヨウ化鉛系層状ペロブスカイト化合物 PhEPbI₄の単結晶の吸収スペクトルとよく一致している。この2.4 eV付近に見られる鋭い吸収は、ヨウ化鉛系層状ペロブスカイト化合物特有の励起子吸収であり、このことからインタカレーショング膜において層状ペロブスカイト構造が形成されていることがわかる。

Fig. 3にインタカレーショング膜のX線回折プロファイルを示す(profile a)。PhEPbI₄結晶粉末のプロファイル(profile b)との比較からわかるように、インタカレーショング膜においては(002n)面に対応した回折ピークのみが観測されている。このことは、インタカレーショング膜においてその層構造が膜面に平行に配向していることを示している。しかし、回折ピークのピーク幅が広いことから、得られた層状ペロブスカイトの構造的な揺らぎがかなり大

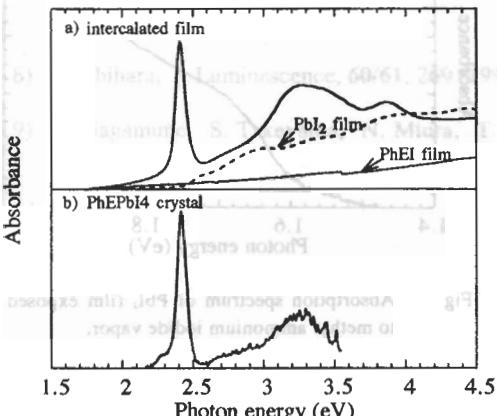


Fig. 2. a) Absorption spectrum of PbI_2 film exposed to phenetyl ammonium iodide vapor (solid line). Broken and dotted lines show absorption spectra of vacuum-deposited films of PbI_2 and phenetyl ammonium iodide (PhEI).
b) Absorption spectrum of PbI_2 -based layered perovskite with phenetyl ammonium layer as an organic layer (PhEPbI₄).

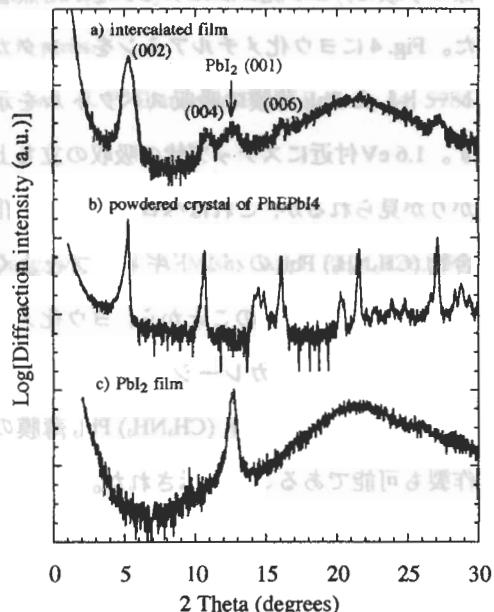


Fig. 3. X-ray diffraction profiles of PbI_2 film exposed to phenetyl ammonium iodide vapor (profile a), powdered crystal sample of PbI_2 -based layered perovskite with phenetyl ammonium layer as an organic layer (profile b) and vacuum-deposited PbI_2 film (profile c).

きいことが考えられる。さらに、 PbI_2 の(001)面に対応した回折ピークがわずかながら観測されており、層状ペロブスカイト構造に変換されていない PbI_2 が部分的に存在していることもわかる。現段階では充分に高品質の層状ペロブスカイト薄膜が得られているとは言えず、今後、製膜条件に関する詳細な検討が必要である。

次に、ヨウ化鉛の蒸着膜のX線回折プロファイル(profile c)について見てみる。このプロファイルにおいても(001)面に対応した回折ピークのみが観測されている。ヨウ化鉛は層間にファンデルワースギャップを持った層状構造を形成することが知られているが、⁷⁾ X線回折の結果は蒸着膜においてその層構造が膜面に平行に配向していることを示している。この結果より、配向したヨウ化鉛蒸着膜へ、そのファンデルワースギャップを通してヨウ化フェネチルアミンがインタカレートし、さらに構造を層状ペロブスカイト構造へ再構成することにより、配向した層状ペロブスカイト薄膜が形成されたことが予想される。

最後に、このインタカレーション法が、ヨウ化鉛系ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3 \text{PbI}_3$)薄膜の作製にも適用可能であることを示す。薄膜の作製は、層状ペロブスカイト薄膜の場合と同様の手順で、ヨウ化メチルアミンを PbI_2 蒸着膜へインタカレーションさせることにより行った。Fig. 4にヨウ化メチルアミンをインタカレートした PbI_2 薄膜の吸収スペクトルを示す。1.6 eV付近にステップ状の吸収の立ち上がりが見られるが、これはペロブスカイト化合物($\text{CH}_3\text{NH}_3 \text{PbI}_3$)のバンドギャップとよく一致している。⁸⁾ このことから、ヨウ化メチルアミンのインタカレーションによりヨウ化鉛系ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3 \text{PbI}_3$)薄膜の作製も可能であることが示された。

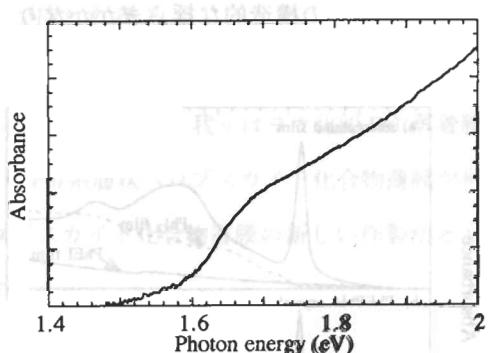


Fig. 4. Absorption spectrum of PbI_2 film exposed to methyl ammonium iodide vapor.

4. 結 論

ヨウ化鉛蒸着膜へのヨウ化アミンのインタカレーションにより、ヨウ化鉛系の層状ペロブスカイト配向薄膜およびペロブスカイト薄膜が得られることが明らかとなった。

ヨウ化鉛は層間がファンデルワース力で結びついた層状化合物であり、蒸着法によりモノレーヤレベルでの膜構造制御が可能な化合物である。⁹⁾ この特徴を利用すれば、ヨウ化鉛

薄膜の構造制御後にインターラーチュンにより層状ペロブスカイト構造へ変換することより、(1)エピタキシャル成長によりドメインサイズやその配向および配列を制御した量子ドット化、(2)モノレーヤーレベルでの層状ペロブスカイト薄膜およびペロブスカイト薄膜の積層による量子井戸層の厚さの制御等、より高度に構造を制御した超格子材料が得られるものと期待される。

参考文献

- 1) T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto, Solid State Commun., **69**, 933 (1989).
- 2) T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto, Phys. Rev. B, **42**, 11099 (1990).
- 3) C.-Q. Xu, S. Fukuta, H. Sakakura, T. Kondo, R. Ito, Y. Takahashi, and K. Kumata, Solid State Commun., **79**, 249 (1991).
- 4) K. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. J. Wang, J. Am. Chem. Soc., **113**, 2328 (1991).
- 5) T. Hitorii, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui, and S. Saito, Appl. Phys. Lett., **254**, 103 (1994).
- 6) M. Era, K. Maeda, and T. Tsutsui, Chem. Lett., in press.
- 7) V. Mehorotra, S. Lambardo, M. O. Thompson, and E. P. Giannelis, Phys. Rev. B, **44**, 5786 (1991).
- 8) T. Ishihara, J. Luminescence, **60/61**, 269 (1994).
- 9) Y. Nagamune, S. Takeyama, N. Miura, T. Minagawa, and A. Misu, Appl. Phys. Lett., **50**, 1337 (1987).

(C) (a) の成長機構について議論する。また、照射によるシリサイト層形成を

率の観点から論じる。参考文献リストハモニカ電気研究所学術講評会モード開催大学大阪

Department of Electronic Devices Engineering, Kyushu University

Department of Computer Engineering and Computer Science, Kyushu University

要 論

— 21 —

イオンビーム照射によるコバルトシリサイド形成機構

馬場 昭好*, 荒牧 宏隆*, 阿部 孝幸*, 松下 篤志*, 佐道 泰造*
権丈 淳*, 森 純**, 中島 寛***, 鶴島 稔夫*

Cobalt Silicide Formation at Room Temperature by Ion Beam Irradiation

A. Baba*, H. Aramaki*, T. Abe*, A. Matsushita*, T. Sadoh*, A. Kenjo*,

H. Mori**, H. Nakashima***, and T. Tsurushima*

Cobalt silicide layers formed by ion beam irradiation at a temperature in the range of room temperature to 500°C have been investigated. It was shown that silicidation was induced at lower temperature for Co/Si structures irradiated with ion beams than those without irradiation. CoSi and CoSi₂ phases were identified by x-ray diffraction for Co/Si samples irradiated with 25 keV argon ions to a dose of $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature and $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at 450 °C, respectively. The amount of intermixed silicon atoms in the CoSi layers was evaluated as a function of dose for samples irradiated with 40 keV focused silicon ion beams. It has been shown that the growth kinetics is diffusion-limited and can be attributed to radiation-enhanced diffusion with an activation energy of 0.16 eV.

* 九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻
Department of Electronic Device Engineering, Kyushu University

** 九州大学工学部電気情報工学科
Department of Electrical Engineering and Computer Science, Kyushu University

*** 九州大学先端科学技術共同研究センター
Advanced Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University

1. 序論

高融点金属シリサイドは、半導体デバイスの電極・配線材料として関心が持たれている。これは、従来より電極・配線材料として用いられている多結晶シリコンに比べて抵抗率が約1桁小さいこと、アルミなど金属系材料に比べて化学的・熱的安定性に優れるためである。特に CoSi_2 は、抵抗率が $13\sim20 \mu\Omega\text{cm}$ と小さく、またシリコン結晶との格子定数の整合性が良いなどの理由により活発に研究されている。一般的な VLSI デバイス製造工程において、高融点金属シリサイドは高温熱処理により形成される。特に、高融点金属堆積膜/シリコン結晶基板の固相反応により低抵抗率シリサイドを形成するためには、反応を十分に促進するために高温熱処理が必要である。しかし、高温熱処理を施すと、デバイスの電気特性を制御するためにシリコン結晶中に導入したドーパントの分布が乱れてデバイス構造が破壊され、デバイス動作性能を著しく低下させる原因となる。高融点金属/シリコン固相反応を誘起するためのエネルギーを、熱エネルギー以外の形態、例えば、イオン照射により補えば、熱処理のみの場合に比べて低温でのシリサイド形成が可能となる。このため、イオン照射によるシリサイド形成は、半導体デバイスの電極・配線の低温形成法として期待される。

固相反応により形成されるコバルトシリサイドには、熱処理温度の違いによって、 Co_2Si 、 CoSi 、 CoSi_2 の 3 つの相が存在することが知られている。熱処理によるコバルトシリサイドの成長機構は、全ての相について詳しく調べられている。一方、イオン照射によるシリサイド形成の基礎過程は十分には解明されていない。特に、コバルトシリサイドの成長機構は、 CoSi_2 の相についていくつかの報告がある [1] のみである。

本研究では、室温から 500°C の温度範囲においてイオン照射によって形成されるコバルトシリサイドの相と成長機構を調べた。イオン照射には、アルゴンイオンおよびシリコン集束イオンビームを用いた。コバルトシリサイドの相は、X線回折を用いて同定した。次に、形成されたコバルトシリサイド層厚に対するイオン照射量依存性を調べた。これらの実験結果に基づき、室温から 100°C の温度範囲のイオン照射によって形成されるコバルトシリサイド(CoSi 相)の成長機構について議論する。また、照射によるシリサイド層形成をプロセス効率の観点から論じる。

2. 実験

実験には、リンドープ、n 形、抵抗率 $8\sim12 \Omega\text{cm}$ の CZ-Si(100) ウェーハを使用した。この

ウェーハを 10×10 mmのチップに切断して洗浄し、分子線堆積槽に移送した。洗浄は、石坂等[65]によって提案された方法と同様に行った。800°Cで30分間のサーマルエッチの後、基板温度は室温で、シリコン表面にコバルトを70~140 Å堆積した。以上の工程により製作されたCo/Si構造試料に対してイオン照射を行った。イオン照射には、25 keVのアルゴンイオン(Ar^+)ビーム(照射量: 2.0×10^{15} ~ $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、照射温度:室温~500°C)、および40 keVのシリコン(Si^{2+})集束イオンビーム(照射量: 1.9×10^{14} ~ $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、照射温度:室温~100°C)を用いた。

アルゴンイオン照射試料は、試料を HNO_3 : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ の溶液に30秒間浸し、未反応Coを除去した。その後、低入射角X線回折測定により、形成されたコバルトシリサイド層の相を同定した。X線源には $\text{Cu K}\alpha$ を用い、X線入射角は 1.0° に固定して測定を行った。シリコン集束イオンビーム照射試料は、アルゴンイオン照射試料と同様に、未反応Coを除去した後、コバルトシリサイドを2%HF水溶液を用いて30~600秒間のエッティングにより除去し、触針型表面形状測定装置を用いてコバルトシリサイド層厚を測定した。

3. 結果及び考察

(1) シリサイド相の同定

照射基板温度 200~500°C の範囲でアルゴンイオン(照射量: $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)を照射した 70 Å-Co/Si 積層試料の X 線回折測定結果を Fig.1 に示す。400°C以下の照射温度では、 CoSi_2 に対応するピークは見られず、 $2\theta = 48.6^\circ$, 50.4° にそれぞれ Co_2Si (002), CoSi (211) に対応する小さなピークが観測される。一方、照射温度 450°C以上では、 $2\theta = 28.8^\circ$ に CoSi_2 (111) に

対応する顕著なピークが観測される。

以上より、 CoSi_2 はイオン照射を用いることにより 450~500°C で形成されることがわかった。この温度は、熱処理のみを用いて CoSi_2 を形成する場合と比べて約 150°C 低く、

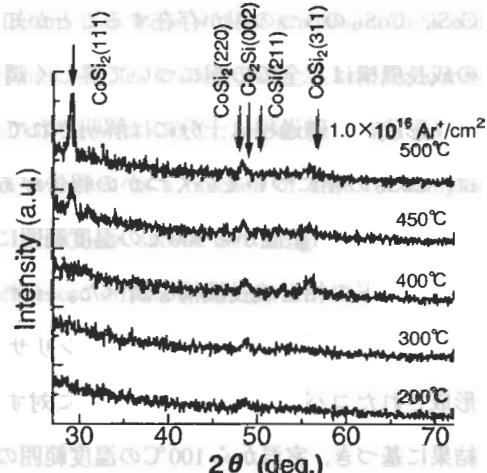


Fig. 1 Rocking curves of x-ray diffraction for samples irradiated with 25 keV argon ions to a dose of $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at a temperature in the range of 200~500 °C. The thickness of the initial cobalt films is 70 Å. The x-ray analysis was performed at an incident angle of 1.0° by using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Before the analysis, unreacted cobalt layers were removed from the samples.

より低温でシリサイド化反応が進行する。しかし、この温度範囲ではシリコン結晶とコバルト薄膜の熱反応が誘起され、CoSi相が形成されることもよく知られている。したがって、この温度範囲で形成されたコバルトシリサイドは、熱反応によるコバルトシリサイド形成とイオン照射によるコバルトシリサイド形成の両方の寄与を含んでいる可能性がある。これらの実験結果において、形成された CoSi_2 に対する熱処理の寄与とイオン照射の寄与を分離することは困難である。イオン照射による原子混合反応を理解するためには、熱エネルギーではシリサイド形成反応が進行しない低温でイオン照射を施し、形成されるシリサイド層の成長機構を調べる必要がある。そこで、室温から 100°C の低温度領域におけるイオン照射により形成されるシリサイド層の成長機構を詳しく調べた。その結果を次に示す。

(2) イオン照射による CoSi の成長機構

Gaiduk等 [2] は、Co/Si構造に対してクリプトンイオンを室温で照射し、コバルトシリサイド (CoSi) が形成されることを明らかにした。シリコン結晶とコバルト薄膜の熱反応は 350°C 程度の温度で誘起される。そのときに形成されるコバルトシリサイドの相は Co_2Si であり [9]、この温度以下の熱処理においてコバルトシリサイドの形成は生じないことが知られている。したがって、室温におけるイオン照射により形成されたコバルトシリサイドは、イオン照射の寄与により形成されたものであると考えられる。この節では、室温から 100°C の低温度領域においてイオン照射により形成される CoSi の成長機構を明らかにする。

室温から 100°C の低温領域で形成されるシリサイドの相を調べるために、 25keV -アルゴンイオンを $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ だけ照射した 70\AA -Co/Si積層試料のX線回折測定を行った。その結果を Fig.2 に示す。図には、比較のため、Co膜を堆積したのみの試料および 100°C で 30 分間熱処理のみを施した試料の結果も示

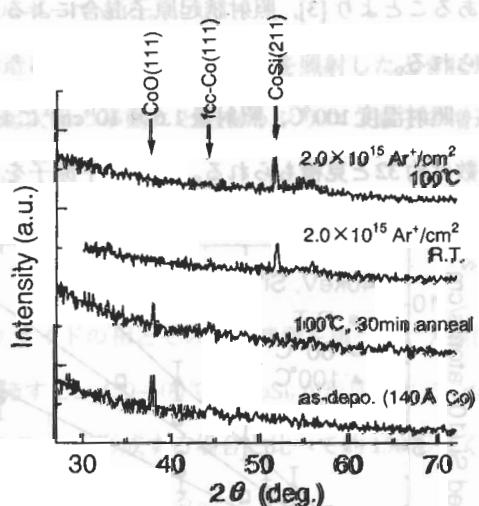


Fig. 2 Rocking curves of x-ray diffraction for samples irradiated with 25 keV argon ions to a dose of $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature and 100°C , and that heated at 100°C for 30 min without irradiation. The thickness of the initial cobalt films is 70\AA . The curve for the as-deposited 140\AA -Co/Si sample is also shown. The x-ray analysis was performed at an incident angle of 1.0° by using $\text{Cu } K\alpha$ radiation. Before the analysis, unreacted cobalt layers were removed from the samples.

した。照射温度室温および100°Cでイオン照射を施した試料には、 $2\theta = 52^\circ$ にCoSi(211)に対応するピークが観測される。一方、Co膜を堆積したのみの試料および100°Cで30分間熱処理のみを施した試料には、コバルトシリサイドに対応するピークは観測されず、fcc-Co (111)およびCoO (111)に対応するピークが観測される。以上より、100°C以下の熱処理によりシリサイド形成反応は進行しないこと、室温~100°Cの基板温度でイオン照射を施すとCoSi相が形成されることがわかった。

次に、照射誘起原子混合によりCoSi層に取り込まれたシリコン原子数の照射量依存性を調べた。ここでは、140 Å -Co/Si積層試料に40keV-シリコン集束イオンビームを、30, 60, 100°Cの基板温度で照射した。CoSi層に取り込まれたシリコン原子数は、CoSi層厚とその形成に要するSi層厚との比に基づき、CoSi層厚の測定値より推定した。その結果をFig.3に示す。それぞれの照射温度において、CoSi層に取り込まれた原子数は照射量の平方根に比例することがわかる。これは、照射誘起原子混合によるCoSi形成反応が、反応種の拡散により律速されることを示唆している。熱処理のみによるCoSi形成の拡散種はシリコン原子であることより[3]、照射誘起原子混合によるCoSi形成における拡散種もシリコン原子と考えられる。

照射温度100°C、照射量 $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ において、1入射イオン当たりのシリコン原子混合数は約32と見積もられる。コバルト原子をシリコン基板に直接注入してCoSiを形成する場

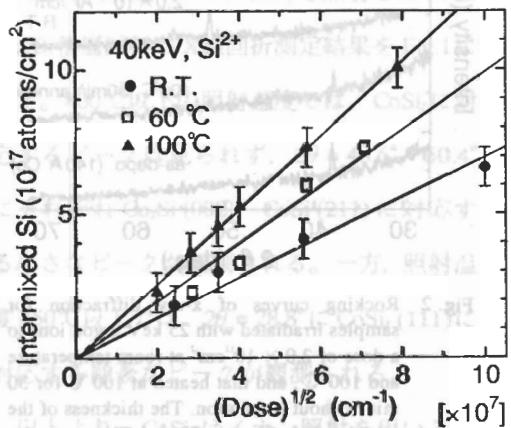


Fig. 3 Dose dependence of intermixed silicon atoms in CoSi layers. 140 Å -Co/Si samples were irradiated with 40 keV Si²⁺ FIB to a dose in the range of 1.9×10^4 - $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ at 30, 60, and 100 °C. The number of intermixed silicon atoms is proportional to the square-root of dose.

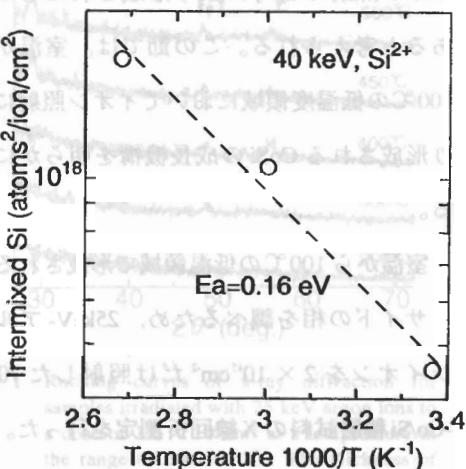


Fig. 4 Arrhenius plot of the slope of the square of the number of intermixed silicon vs dose. The best fit yields an activation energy of $E_a = 0.16 \text{ eV}$.

合と比較し、照射誘起原子混合を利用する CoSi 形成は高いプロセス効率を有する。これは、照射誘起原子混合の場合、照射により形成される一次欠陥の数に比例して現象が進行するためである。

単位照射量当たりのシリコン原子混合数の自乗を、照射温度の関数として、Fig.4 に示す。図中の直線の傾きより、この現象の活性化エネルギーが 0.16 eV と求められる。この値は、熱処理による CoSi 形成の活性化エネルギー 1.7~1.9 eV[4-6] と比べてかなり小さい。熱処理によって形成される CoSi の成長機構は、シリコン原子の拡散によって規定される。このときに得られる活性化エネルギー (1.7~1.9 eV) は、シリコン結晶中における空格子点-格子間シリコン原子対の生成エネルギー (2~3 eV)[7-9] に対応しているものと考えられている。照射誘起原子混合の場合も熱処理と同様な機構でシリサイド形成が進行すると仮定すれば、シリコン中に形成される空格子点-格子間シリコン原子対の生成エネルギーは、照射イオンのエネルギーによって補なわれていると考えられる。したがって、ここで得られた活性化エネルギー 0.16 eV は、イオン照射によって形成された点欠陥に起因する、CoSi 中での増速されたシリコン原子の移動に関わる実効的しきい値エネルギーである。

以上の結果は、低温度領域において Co/Si 構造に対しシリコンイオンを照射したときに形成される CoSi は、熱的に活性化された照射誘起欠陥の挙動とともにシリコン原子の増速拡散によって規定されることを示唆している。

4. 結 語

イオン照射によって形成されるコバルトシリサイドの相とその成長機構を調べた。X 線回折の結果より、Co/Si 積層構造にイオン照射を施すと、450~500 °C で CoSi₂ が形成されることがわかった。この温度は、熱処理のみを用いて CoSi₂ を形成する場合と比べて約 150 °C 低く、イオン照射を用いるとより低温でシリサイド化反応が進行する。

100 °C 以下の照射温度において形成されるコバルトシリサイドの相は、CoSi であることがわかった。この温度において、コバルトとシリコンの熱反応によるシリサイド形成は見られなかった。形成された CoSi 膜厚の照射量依存性を調べた結果、CoSi 膜厚は照射量の平方根に比例して増加する、すなわち、拡散律速反応であることがわかった。この CoSi 層の形成速度の温度依存性を調べた結果、この現象の活性化エネルギーは、0.16 eV であることがわかった。室温近傍でのイオン照射によって形成される CoSi の成長機構は、イオン照射誘

起反応の熱的運動に起因するシリコン原子の増速拡散によって生じるものであると推定される。また、この反応の活性化エネルギー 0.16 eV は、シリコン原子の移動エネルギーに対応すると考えられる。

イオン照射により Co/Si 界面に原子混合反応を誘起させ CoSi 層を形成するプロセスは、コバルトを直接注入してシリサイドを形成するプロセスに比べ、少ない照射量で大量のシリサイドを形成できる特徴を有する。

参考文献

- 1) R.A.Collins, S.C.Edwards, and G.Dearnaley, J.Phys.D:Appl.Phys. **24**, 1822 (1991)
- 2) P.I.Gaiduk, F.F.Komarov, A.Witzmann, A.Zentgraf, and S.Schippel, Nucl. Instrum. & Methods in Physics Research B **94**, 231 (1994)
- 3) G.J.van Gurp, W.F.van der Weg, and D.Sigurd, J. Appl. Phys. **49**, 4011 (1978)
- 4) G.J.van Gurp and C.Langereis, J. Appl. Phys. **46**, 4301 (1975)
- 5) S.S.Lau, J.Mayer, and K.N.Tu, J. Appl. Phys. **49**, 4005 (1978)
- 6) C.-D.Lien, M.-A.Nicolet, C.S.Pai, and S.S.Lau, Appl. Phys. A **36**, 153 (1986)
- 7) L.Elstner and W.Kamprath, Phys. Status Solidi **22**, 541 (1967)
- 8) J.C.Phillips and J.A.Van Vechten, Phys. Rev. Lett. **30**, 220 (1973)
- 9) J.A.Van Vechten, Phys. Rev. B **10**, 1482 (1974)

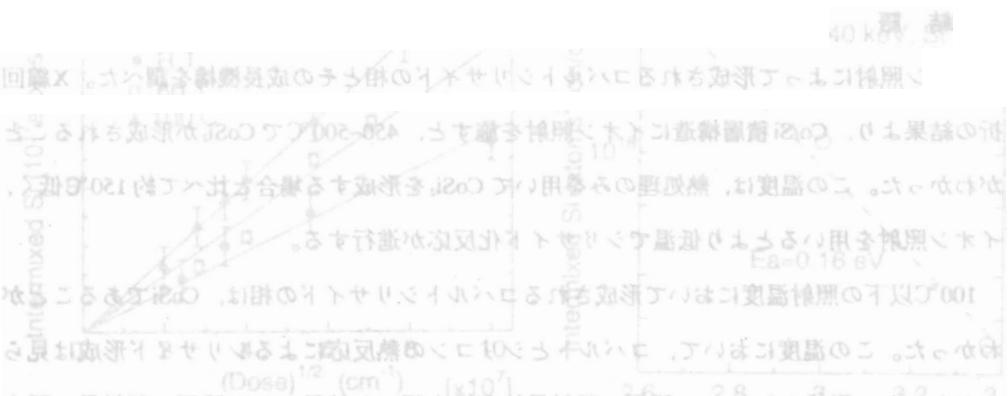


Fig. 1 Dose dependence of intermixed silicon atoms in CoSi at 1000 K. The number of intermixed silicon atoms was determined by the Arrenius plot of the slope of the square of the number of intermixed silicon atoms versus dose. The dose was determined by the dose rate of 40 keV Si⁺ ions to a dose in the range of 100 to 1000 cm⁻². The number of intermixed silicon atoms was determined by the dose rate of 40 keV Si⁺ ions to a dose in the range of 100 to 1000 cm⁻².

Temperature 1000/T (K)
Arrenius plot of the slope of the square of the number of intermixed silicon atoms versus dose. The best fit yields an activation energy of 0.16 eV.

アゾ系色素をドープした高分子超薄膜積層体の電気光学効果: 電場配向処理に対する異方性

九州大学工学部 新留 康郎, 土屋 元, 山中 俊介
松尾 拓, 山田 淳

Electro-optic (EO) effects in laminated Assemblies of Poly (methyl methacrylate) Films with an Azo Dye: Anisotropic Property for Poling.

Yasuro Niidome, Hajime Tsuchiya, Shunsuke Yamanaka, Taku Matsuo, and Sunao Yamada

Graduate School of Engineering, Kyushu University

Aluminum ITO Electrode Polymer Film

Very thin poly (methyl methacrylate)(PMMA) films containing an azo dye, as prepared by a casting-on-water method, were laminated on an ITO substrate. The electro-optic coefficient (r_{33}) multilayered film assemblies were measured in order to evaluate the orientation of dye molecules assisted by contact poling. The anisotropic property for poling was clearly observed; the EO coefficient was different in opposite directions of electric field for poling. Reversing the direction of film lamination caused no change in this anisotropic the dependence of r_{33} value on the direction of electric field. It is suggested that the anisotropic poling effects are ascribed to the noncentrocymmetric orientation of dye molecules at interface between the dye-doped PMMA film and electrode.

1. 緒 言

両親媒性化合物とポリマーの混合溶液を水面上に滴下して薄膜を得る方法(水面展開法と呼ぶ)は湿式の製膜法の一つである。この手法により得られるポリマー薄膜(水面展開膜)は、親水的な表面と疎水的な表面を持つ表面非対称性の薄膜である。また、光第2高調波発生(SHG)の測定などから、混合した両親媒性化合物は製膜時の水面側に局在化し、その配向方向も非等方的であることが明らかにされている¹⁻⁴⁾。精密な分子配向制御が可能であることが知られているLB法と比較すると、水面展開法には以下のような特徴がある。1) 製膜に特殊な装置を必要としない。2) 1秒程度の時間で数十cm²の面積の膜が作成可能である。3) 両親媒性化合物はポリマーの膜中に拘束されているため、分子配向の安定性が高い。4) 両親媒性化合物自身が水面で安定な単分子膜を作る必要がないため、機能性分子の分子設計に制約が少ない。5) 積層して 1μm程度の厚みの膜を作成出来るので、基板が不要で薄膜自身を導波路として用いることが可能である。これらの特徴を持つ水面展開法は、非線形薄膜の新しい作製法として期待できる。

本研究では、導波路型の電気光学(Electro-optic: EO)デバイス材料としての水面展開膜の適性を評価することを試みた。EO効果は電場に比例して屈折率が変化する現象であり、2次の非線形光学現象の一つである。したがって、EO効果を発現させるためには、高い分極率を持つ分子を反転対称性を持たないように配向制御する必要がある。そこで、非線形光学活性な色素を含む水面展開膜を積層化し、電場配向処理を併用することにより色素分子の配向を向上させることを試みた。その結果、電場の印加方向によって EO係数が異なることが見いだされた。積層化膜における色素分子の特異的な電場配向特性について、水面展開膜の構造や電極界面の性質と関連づけて考察する。

2. 実 験

非線形光学活性な色素として Disperse Red 1(DR1: Aldrich)を、高分子として poly (methyl methacrylate) (PMMA: Wako, 重合度~6000)を用いた。製膜は既報⁵⁾に準拠して行った。すなわち、PMMA(0.11g)と DR1(25μmol)を 1ml のクロロホルムに溶解した後、1ml のトルエンと展開補助用の界面活性剤 poly (ethyleneglycol) (25) dodecylether を約 0.4μmol 加え、展開溶液とした。

水中に ITO 基板を沈めた状態で水面に約 10μl の展開溶液を滴下して製膜し、溶媒が揮発

した後に、基板を斜めに引き上げることで膜を基板に移し取った(Fig. 1a)。移し取った基板を乾燥させると膜が収縮し、基板に密着する。この操作を繰り返すことで、基板上に膜を積層化した。このようにして積層化した多層膜では、膜の親水面がITO基板側を向いている。これとは逆に疎水面がITO基板側に向いた多層膜も作成した。この場合、大きな枠を用いて水面上の膜を裏返しに置き直した後にITO基板を水中から引き上げることで膜を基板上に移し取った。

多層膜試料は、色素を含まない膜(1枚)、色素を含む膜(10枚)、色素を含まない膜(1枚)、の順で合計12枚の膜を基板上に同方向に移し取ることにより得た。作成した試料はデシケーター中で充分に乾燥した。

上部電極としてアルミニウムを真空蒸着し、アルミニウム-ITO間に電場をかけ、コントラクト法による電場配向処理(ポーリング)をおこなった(Fig. 1b)。また、アルミニウム電極とITO電極との間のキャパシタンスを測定し、PMMAの誘電率と電極面積から膜厚を見積もり、電場配向処理の際に印加する外部電圧を決定した。通常の試料作成では、80°Cに加熱した状態で50MV/mの電場を印加した。

EO係数(r_{33})の測定はHe-Neレーザーを用いた反射法^{5,6)}により行った。この測定法は装置構成が簡便であり再現性にも優れているので、薄膜のEO効果の評価に広く用いられている。

3. 結果と考察

一つの多層膜試料について、電場配向処理の際の印加電場の符号を逆転して4回の測定を繰り返し、電気光学係数 r_{33} 値を評価した。その結果をFig. 2に示す。縦軸は r_{33} 値をポーリング電場の大きさで割った値である。 r_{33} 値は、ITO側がプラスになるように電場をかけた場合

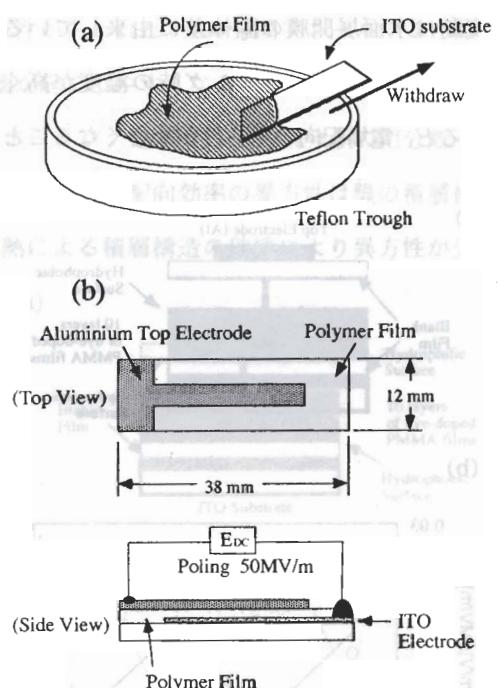
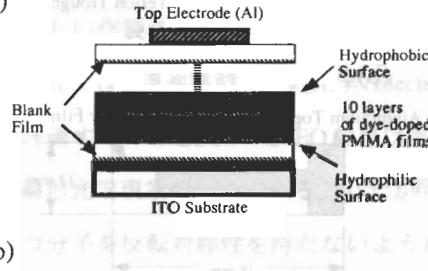


Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of a thin polymer film by casting-on-water method (a), and the configuration of laminated film assembly and electrodes for poling (b).

の方が、マイナスになるようにかけた場合よりも小さいことがわかる。電場の方向を反転させながらポーリングを繰り返すと、電場の方向に応じて r_{33} 値が規則的に変化していることがわかる。このように、 r_{33} 値が可逆的に変化していることから、この現象が色素分子の分解や不可逆な化学吸着ではなく、ITO電極側がプラスになるように電場を印加した方が色素分子のポーリング処理による配向効率が高いことを強く示唆している。このようなポーリング祭の電場の反転により発生する配向効率の異方性は、1μm 以上 の厚さを持つ PMMA-DR1 スピンコート膜では観察されなかった。

ポーリングの際の温度を変えた場合の r_{33} 値の変化を Fig. 3a に示す。比較的大きな r_{33} 値の変動は水面展開膜の固体差に由来していると考えられる。ポーリング時の温度が高くなると、電場配向の異方性が小さくなること

(a)



(b)

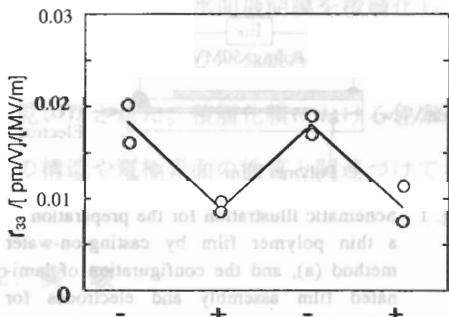
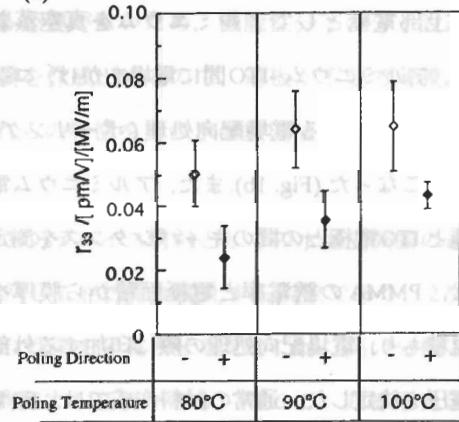


Fig. 2 Schematic illustration of a laminated film assembly for the measurements of EO effects (a), and changes in r_{33} values on reversing the direction of electric field for poling (b). The horizontal axis shows the polarity of electric field on the ITO substrate. The sample was poled for four times by reversing the direction of electric field. The r_{33} values were measured at two points of the sample.

(a)



(b)

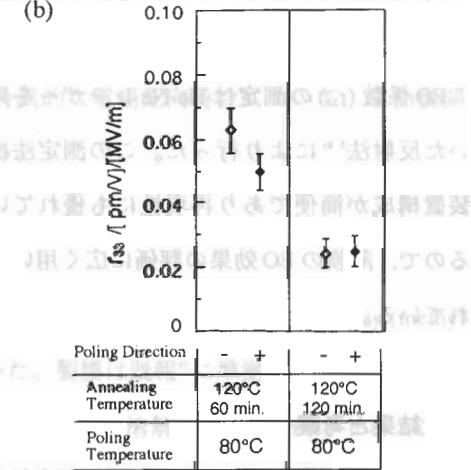


Fig. 3 Dependence of r_{33} values on the direction of electric Field for poicing. Effects of poling temperature (a), and annealing at 120 °C (b).

がわかる。示差走査熱量測定法(Differential Scanning Calorimetry (DSC))によると、PMMA水面展開膜のガラス転移点は約77°Cであった。したがって、Fig. 3の結果は、ガラス転移点以上の温度、すなわちPMMA鎖と色素分子が十分に動ける温度でも、依然として電場配向効果に異方性が認められており、色素の非等方的配向を維持する何らかの要因が存在することを示している。また、ポーリング時の電場強度を強くしてゆくと次第に電場配向の異方性が小さくなっていく傾向が認められた。

多層膜試料を120°Cでアニールした後、さらに80°Cでポーリング処理をおこなった場合の r_{33} 値をFig. 3bに示す。120°Cで60分アニールした試料では、電場配向効率の異方性がかなり小さくなり、120分アニールするとほぼ異方性が失われた。120分間アニールすると蒸着したアルミニウム電極とITO電極との絶縁破壊が起こりやすくなることや、アニール後に r_{33} 値が小さくなることから、高温での長時間のポーリング処理では、色素分子の相分離を含む膜構造の大きな変化が生じるものと推察される。電場配向効率の異方性は膜の積層構造が多少なりとも残っている場合に発現し、加熱による積層構造の破壊により異方性が失われてしまうものと解釈される。

色素を含む膜をFig. 2とは逆向きに積層した試料について、繰り返し電場配向処理を施した場合の r_{33} 値の変化をFig. 4に示す。この場合もFig. 2bと同様に、ITO電極をプラスにしてポーリングしたときの方が、逆方向に電場をかけた場合よりも小さな r_{33} 値を示した。水面展開膜の非対称な構造特性ならびにPMMA積層膜における膜界面は、電場配向効率に影響を与えないことが分かった。水面展開積層膜の膜界面は、室温で製膜した高分子膜が単に物理的に接しているだけである。

しかし、PMMA膜で構成した積層膜試料では、ガラス転移点を越える温度でのポーリング処理によって膜界面が融合し、界面としての性質が失われていくものと考えられる。

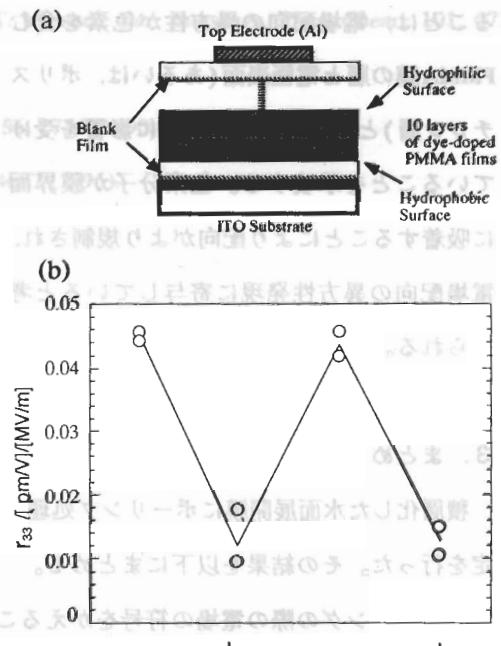


Fig. 4 Schematic illustration of a laminated film assembly for measurements of EO effects (a), and changes in r_{33} values on reversing the directions of the electric field for poling (b). The polymer films were laminated in the reversed orientation from Fig. 2(a).

両電極とPMMA積層膜との間にポリスチレンの水面展開膜を5枚挟んだ構造の試料の r_{33} 値をFig. 5に示す。ポーリング電場の強さは同様に50MV/mである。PMMA膜だけで構成した積層膜試料と同様に、電場配向効率の異方性(a)性が見られることがわかる。しかしながら、PMMA積層膜試料(Fig. 2, 4)と比較すると、ITO電極側をプラスにしてポーリングを施した場合の r_{33} 値が明らかに小さい。すなわち、ポリスチレン膜を挟むことで、ITO電極をプラスにしてポーリングを施した場合の分子の配向効率が低下することを示している。

色素を含む膜が同じPMMAであっても、ITO電極とPMMA膜の間にポリスチレン層が挟まることで電場配向の異方性の程度が異なることは、電場配向の異方性が色素を含むPMMA膜の層と電極表面(あるいは、ポリスチレン層)との間の界面の存在に影響を受けていることを示唆する。色素分子が膜界面に吸着することにより配向がより規制され、電場配向の異方性発現に寄与していると考えられる。

3.まとめ

積層化した水面展開膜にポーリング処理をおこない、反射法による電気光学係数(r_{33})を測定を行った。その結果を以下にまとめる。

1. ポーリングの際の電場の符号をかえることにより、電場配向効率の異方性が観測された。
2. ガラス転移点を大きく超える温度でのポーリング、あるいは長時間のアニールにより電場配向効率の異方性が失われた。
3. 膜の積層方向を逆方向にしても同様の異方性が観測された。

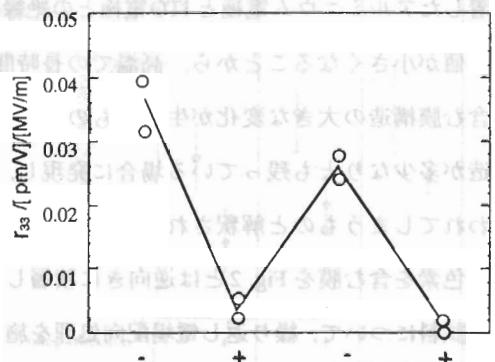
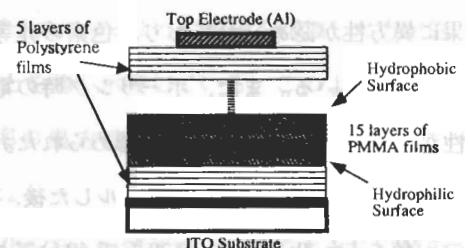


Fig. 5 Schematic illustration of a laminated film assembly for the measurements of EO effects (a), and changes in r_{33} values on reversing the directions of electric field for poling (b). Five layers of laminated polystyrene films were inserted between the PMMA film assembly and the electrodes.

4. 電極と色素を含む PMMA 積層膜との間にポリスチレン膜を挟んだ場合でも、電場配向効率の異方性が観測された。これらの結果から、電場配向効率の異方性は PMMA 膜-電極(あるいはポリスチレン膜)界面へ色素が選択的に吸着することに由来していることが示唆された。

4. 謝 辞

本研究を行うにあたり、DSC測定などで中央分析センター工学分室にご協力を賜わった。付して謝意を表したい。

5. 参考文献

1. T. Matsuo, H. Nakamura, T. Nakao, M. Kawazu, *Chem. Lett.*, 2363 (199).
2. S. Yamada, H. Iida, and T. Matsuo, *Chem. Lett.*, 655 (1995).
3. S. Yamada, H. Iida, and T. Matsuo, *Ber. Bunsengs. Phys. Chem.*, **100**, 1729 (1996).
4. S. Yamada, Y. Shimada, M. Kawazu and T. Matsuo, *Ber. Bunsengs. Phys. Chem.*, **101**, 672 (1997).
5. C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1734 (1990).
6. Y. Shuto and M. Amano, *J. Appl. Phys.*, **77**, 4632 (1995).

本研究に使用した装置は、IM-01 (日本電子)、ICP-MS (島津製作所)、DSC (島津製作所)、

電場配向装置 (自作)、AAS (島津製作所)、XRD (理学電機)、SEM (日立)、TEM (日立)、

AFM (日立)、UV-vis (島津製作所)、IR (島津製作所)、NMR (日本電子)、GPC (島津製作所)、

EDS (日本電子)、EDX (日本電子)、XPS (日本電子)、AES (日本電子)、AES-ICP-MS (島津製作所)、

FT-IR (島津製作所)、GC (島津製作所)、GC-MS (島津製作所)、DSC (島津製作所)、

GPC (島津製作所)、GPC-MS (島津製作所)、GPC-ICP-MS (島津製作所)、GPC-GC (島津製作所)、

ICP-MSによる岩石試料中の極微量金の定量

九州大学工学部*, 九州大学理学部**

中西 哲也*, 横山 拓史**, 井沢 英二*

Determination of trace gold in rock samples by ICP-MS

* Faculty of Engineering, Kyushu University*

** Faculty of Science, Kyushu University**

Tetsuya Nakanishi*, Takushi Yokoyama**, Eiji Izawa*

An accurate determination method of trace gold in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed.

For the sample preparation, 0.5g of rock powder sample was decomposed by the addition of 20 ml HF and 1 ml HClO₄ at 120 °C, and the resulting solution was evaporated nearly to dryness at 140 °C. The residue was completely dissolved by 4 ml aqua regia, and the solution is evaporated to 1 ml at 80 °C. Then gold was extracted into 20ml diethyl ether after the addition of 9 ml HBr (1.5N) and 0.5 ml H₃PO₄. Separated ether solution was evaporated at room temperature. The same extraction was repeated twice to almost completely remove iron which interfere the determination of gold. Finally, the residue was dissolved and diluted with a 0.1 N HCl solution to 10 ml.

The detection limit of gold (blank+3σ) was 0.004 ppb in solution (0.08 ppb in rocks) and the precision (C.V.) was 3.2% (at 0.2 ppb). The gold concentration of geological standard rocks (JB-1, JB-2 and JB-3) measured by this method was in close agreement with the recommended values.

金鉱床の形成メカニズムに関する研究において、地殻中の金の分布とその濃集プロセスを議論する上で、岩石試料中の ppb~サブ ppb レベルの金を定量することは不可欠である。これまでにも、岩石中の微量金の定量に関する研究として、放射化分析 (NAA)^{1), 2)} や黒鉛炉原子吸光分析 (GFAAS)^{3), 4)} 等による報告がある。しかし、NAA の感度は低く、前処理で金を濃縮した場合でも ppb レベルまでの分析が限界である。また、GFAAS でサブ ppb レベルの分析を行う場合は、微少量の有機溶媒への金の濃縮が必要となり、分析精度の低下が否めない。本研究では ICP-MS が高感度であることを活かし、岩石を一般的な酸分解により水溶液試料とし、極微量金を精度よく定量する分析法を検討した。

ICP-MS で極微量金の分析を行う際の主な問題点は、岩石中に比較的多量に含まれる鉄による溶液の粘性の変化、¹⁹⁷Au の同重体である TaO の生成およびメモリー効果である。本研究では、有機溶媒へ金を選択的抽出することで鉄を分離し、その影響を除いた。また、Ta に対する TaO の生成比を求め、Au 濃度の補正を行った。さらに、メモリー効果の軽減についても検討を行った。

2. 実験方法

装置

本研究に使用した装置は、九州大学中央分析センターに設置された誘導結合プラズマ質量分析装置 Model PMS-2000 (横河アナリティカルシステムズ) である。分析条件を Table 1 に示す。

試薬および標準溶液

分析に用いた試薬は、すべて和光純

Table 1. Operating conditions of ICP-MS.

RF power	1.2 kW
Argon gas flow rate	
Outer gas	14 l/min
Auxiliary gas	0.8 l/min
Nebulizer gas	0.7 l/min
Load coil sampling aperture distance	5 mm
Sampling aperture diameter	1.0 mm
Skimmer aperture diameter	0.5 mm
Solution uptake rate	0.3 ml/min
Data acquisition	500 ms dwell time 10 sweeps
Measurement	5 times

薬製の精密分析用試薬および特級試薬である。Au および Ta の標準溶液には、それぞれ 1000 mg/l 原子吸光分析用を使用した。溶液の調製には Millipore Mili-Q SP ultra pure water system により作成した超純水を使用した。

溶液試料の作成

粉末試料 0.5g をテフロンビーカーに分取し、過塩素酸 (1ml)、フッ化水素酸 (20ml) を加えてホッとプレート上で 120 °C で加熱分解し、140 °C で蒸発乾固する。さらに王水 (4ml) を加えて金を溶解し、溶液が 1ml 程度になるまで 80 °C で蒸発させる。残りの溶液に臭化水素酸 (1.5N, 9ml) を加え、分液ロートに移す。リン酸 (0.5ml) を添加し、ジエチルエーテル (20ml) を加え、3 分間よく振り金をエーテル層に抽出する。分離したエーテル層をビーカーに移し、室温で蒸発させる。鉄をできるだけ除くために、もう一度臭化水素酸を加え、同様の抽出操作を行う。残留物を塩酸 (0.1N) で溶解し、10ml メスフラスコに移し塩酸 (0.1N) で定容する。以上の操作により作成した溶液試料を ICP-MS で測定する。Au の検量線溶液は、原子吸光分析用標準溶液を用いて、試料と同様の抽出操作を行い調製した。なお、溶液試料の作成に用いる器具類は、すべて王水洗浄を行った後に使用した。

3. 結果および考察

Fe の影響

Au の定量における Fe の影響を把握するために、Au 標準溶液 (1ppb, 0.1N HCl) に 0-500 ppm の Fe を添加して分析を行った (Fig. 1)。溶液中に 500 ppm の Fe が存在する場合、Au の測定値は実際の約 1/2 の値となり、粘性の変化の影響が顕著に現れている。

通常の岩石には多いもので 10% 前後の Fe が含まれているが、5000 ppm の Fe (岩石中に換算して 50%) の溶液を用いて 2 回の抽出を行った結果は 290 ppm (除去率 99.4%) となった。2 回抽出における Au の回収率は約 90% であり、Fe の影響を効果的に除去できることことが確認できた。

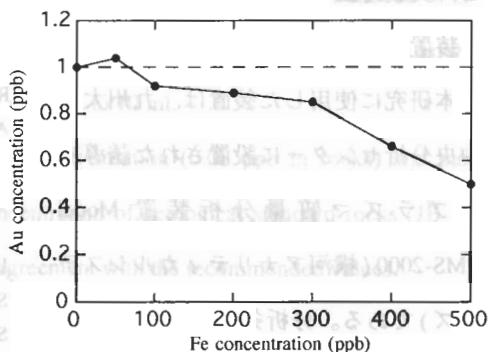


Fig. 1 Effect of Fe concentration on the measurement of Au.

TaOの影響

¹⁹⁷Auの同重体であるTaOは、岩石中に含まれる¹⁸¹Taがプラズマ内で酸素と結合して生じる。そのため、197m/zのチャンネルで得られたカウントにはAuの他にTaOのカウントが加算される。Taの標準溶液(0-200ppb)を分析した際のTaおよびTaOのカウントをFig. 2に示す。このグラフから得られたTaOの生成比(TaO/Ta)は0.0028であった。

本研究では、Auと同時にTaのカウントを

測定し、生成比から算出されるTaOカウントをAuのカウントから差し引くことでAu濃度の補正をおこなった。なお、補正是TaOのカウントがAuの分析誤差を超える場合に行なった。

メモリー効果

機器分析の際に分析種の一部が試料導入ラインに残留し、次の試料のシグナルに正の誤差を与えることがある。この現象はメモリー効果と呼ばれ、微量分析では深刻な問題となる。そのためICP-MSによる分析では、メモリーを除去するために通常0.1N硝酸による洗浄が奨励されている。

本研究では、1ppbのAuを導入した後、

0.1N硝酸および0.1N塩酸を流しながらAuのカウントの変化を連続的に測定し、メモリーに対する洗浄効果を調べた。初めに硝酸を流し、途中から塩酸に切り替た場合(Fig. 3)，硝酸で除去できなかったメモリーが、塩酸を流した際にAuのカウントとして現れてい る。この結果から、分析の際のAuのメモリーの除去には塩酸による洗浄が効果的であると考えられる。

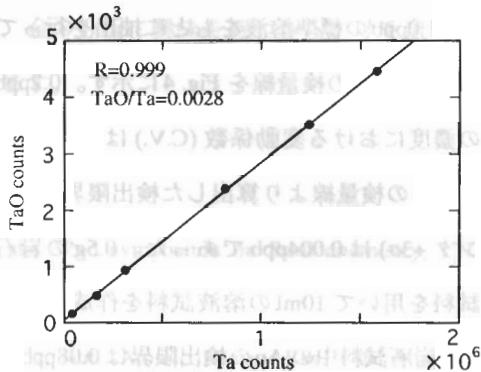


Fig. 2 Relationship between Ta and TaO.

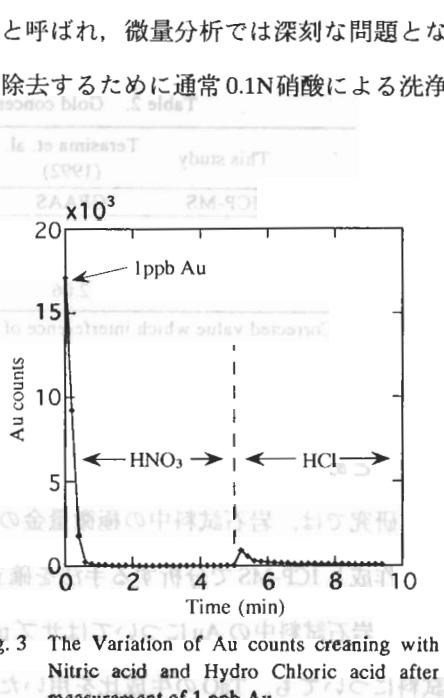


Fig. 3 The Variation of Au counts creaning with Nitric acid and Hydro Chlorig acid after measurement of 1 ppb Au.

0-1.0 ppb の標準溶液をもとに抽出を行って作成した Au の検量線を Fig. 4 に示す。0.2 ppb の濃度における変動係数 (C.V.) は 3.2% であり、この検量線より算出した検出限界 (ブランク +3σ) は 0.004 ppb であった。0.5 g の岩石試料を用いて 10 ml の溶液試料を作成した場合、岩石試料中の Au の検出限界は 0.08 ppb となる。すなわち岩石試料中の ppb~サブ ppb レベルの Au を精度良く定量することが可能である。

標準岩石の定量結果

日本地質調査所の玄武岩標準岩石試料 (JB-1, JB-2 および JB-3) の分析を行った結果を Table 2 に示す。本研究で得られた分析値は、TaO の補正を必要とした JB-1 を含め、他の研究^(1, 2, 3, 4) の値と良く一致し、分析法の妥当性が確認できた。

Table 2. Gold concentration of rock reference samples.

This study	Terasima et. al. (1992)	Yokoyama et al. (1996)	Arai et al. (1998)	Sakurai et al. (1991)
	ICP-MS	GFAAS	GFAAS	INAA
JB-1	0.6*	0.85	—	—
JB-2	5.1	5.36	6.5	6.31
JB-3	2.5	2.06	3.1	2.36

*Corrected value which interference of TaO was removed.

4.まとめ

本研究では、岩石試料中の極微量元素金の定量法として、酸分解と溶媒抽出を用いて試料溶液を作成し ICP-MS で分析する手法を確立した。試料溶液中の Au の検出限界は 0.004 ppb であり、岩石試料中の Au についてはサブ ppb レベルまで分析可能である。Ta 濃度の高い岩石試料についても、TaO の生成比を用いた補正により正確な定量値を得ることができた。また、Au のメモリーの除去には、硝酸よりも塩酸が効果的であることが確認できた。

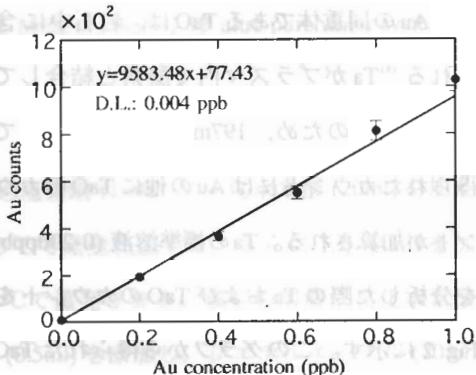


Fig. 4 Calibration curve for Au.

謝 辞

本論文の執筆にあたり、著者のひとり中西は、金の分析に興味を持つきっかけを頂いた
故林秀氏に深く感謝し、心から追悼の意を表します。

参考文献

- 1) K. Arai, Y. Saito and K. Kimura, Abstract of the 32nd symposium on Radiochemistry, 171 (1988)
- 2) H. Sakurai, K. Watanabe, E. Izawa and T. Honda, Bull. Atomic Energy Res. Lab. Musashi Institute Tech., 17, 97 (1991)
- 3) S. Tereshima, S. Itho and A. Ando, Geostandards Newsletter, 16, 9 (1992)
- 4) T. Yokoyama, T. Yokota, S. Hayashi and E. Izawa, Geochem. J., 30, 183 (1996)

配置による高分離能特性を維持したままエネルギー分散測

定法の HADOX とは逆に、第一結晶に試料納入

XRD 装置

条件は、試

エネルギー分散型 HADOX の開発と応用

九州大学理学部物理学科

藤井 義晴, 山田 浩志, 垣永 貴光, 岡崎 篤, 副島 雄児

Energy-Dispersive HADOX and Its Application

Yoshiharu Fujii, Hiroshi Yamada, Takamitsu Kakinaga, Atsushi Okazaki and Yuji Soejima

Department of Physics, Kyushu University

The high-angle double-crystal X-ray diffractometry (HADOX) has been modified for the energy dispersive mode of operation using white X-rays. In this mode, the first crystal (the specimen crystal) is fixed so that the diffraction occurs for appropriate wavelengths; the X-ray beams diffracted by the specimen pass through a slit at a fixed position, and impinge on the second crystal (the analyzer crystal). Therefore, a change in the lattice constant of the specimen crystal results in a change in the wavelength of the diffracted beams passing the slit; this change can finally be measured as a change in the Bragg angle at the analyzer. The resolution is discussed in terms of the divergence of incident and diffracted beams, the difference between the Bragg angles at two crystals, and the quality of the crystals. The advantages of this method are shown by applying to the phase transition in a superconductor.

1. はじめに

格子定数の温度依存性および結晶性評価の高精度測定法として高角度2結晶X線回折法(HADOX)が実用化されている。^{1,3)}この方法の特徴は、高角度回折(Bragg角 > 70°)を用いることにより格子定数変化の検出感度を高め、2結晶(1つは monochromator 結晶、もう一つは試料結晶)をいわゆる(+, -)配置に設定することで回折X線の分散をおさえ、測定ロッキングカーブの半値幅を可能な限り小さくすることにある。これらの特徴を活用することにより格子定数の温度依存性に対しては相対精度 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ を実現できる。通常の単結晶4軸回折計による格子定数測定精度が、細心の注意を払った場合でも $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 止まりであり、HADOXはその100倍の精度を持っている。特に、結晶の構造相転移臨界領域における格子定数の異常な振る舞い、^{4,5)}対称性変化に伴う結晶の乱れ、^{6,7)}ドメイン分布の温度依存性^{8,9)}など、通常の分解能では明らかにできなかった情報を提供した。HADOXについては文献10)および11)に詳しい解説がある。

HADOXの高分解能実現のためには、しかしながら回折強度については大きな犠牲を払っている。一般に、原子形状因子の減少、および温度因子からの影響によって、高角度回折では回折強度が低角のそれに比べて格段に弱い。このために、従来の HADOX では、主として特性X線を利用せざるを得なかった。しかし、特性X線を利用すると、Bragg条件を満足する高角度回折は希にしか存在しない。このことは、高角度回折を必要とする HADOX の適用に対して大きな制限となる。従って、白色X線の利用が可能であれば、試料結晶の格子定数の大小にかかわらず Bragg角を高角度に選ぶことが可能で、測定精度を実験の目的に応じた値に設定した測定が実行できる。最近、X線発生装置のフィラメントについてファインフォーカス規格のものが実用化され、低出力ながら高輝度のX線源が得られるようになったこと、さらに、将来的にはシンクロトロン光の利用の可能性も念頭に置き、白色X線を利用する HADOX(エネルギー分散型 HADOX)の再検討を試みた。

2. 原理

高角度2結晶(+,-)配置による高分解能特性を維持したままエネルギー分散測定法を導入するために、従来の HADOX とは逆に、第一結晶に試料結晶を、第二結晶にアナライザ結晶を配置する。Fig. 1に原理図を示す。X線発生装置(Auターゲット)からの白色X線は、試料結晶(第一結晶)によって任意の高角度で回折される。このときの Bragg条件は、試

料の回折面間隔を d_1 、設定した Bragg 角を

θ_1 とすると、

$$2d_1 \sin\theta_1 = \lambda_1 \quad (1)$$

となり、回折 X 線の波長は λ_1 である。回折

X 線はアナライザー結晶(第二結晶)によつて再び回折される。アナライザー結晶の回

折面間隔を d_2 と表すと、この場合の Bragg

条件は、

$$2d_2 \sin\theta_2 = \lambda_1 \quad (2)$$

である。試料結晶の格子定数 d_1 を温度変化などによって d'_1 に変化させた場合、回折角 θ_1 固定の場合の Bragg 条件は、

$$2d'_1 \sin\theta_1 = \lambda'_1 \quad (3)$$

となり、格子定数の d_1 から d'_1 への変化に対応して回折 X 線の波長が λ_1 から λ'_1 に変わる。従って、アナライザー結晶での Bragg 条件は、この結晶の格子定数が一定に保たれておれば、

$$2d_2 \sin\theta_2' = \lambda'_1 \quad (4)$$

となる。従って、第一結晶での回折 X 線の波長変化を、回折角の変化(θ_2 から θ'_2 への変化)としてとらえることができる。すなわち、試料結晶の格子定数変化を先ず回折 X 線の波長の変化に変換し、これをアナライザー結晶の回折角変化として検出することができる。

3. 分解能

エネルギー分散型 HADDOX の分解能は、幾つかの因子で決まる。すなわち、入射白色 X 線の発散角、第一結晶(試料結晶)の回折ビーム発散角、第一結晶と第二結晶での回折角の差、アナライザー結晶の品質の良否、などである。発散角は、スリット S_0 および S_1 で決まる。ここでは詳細な議論は避け、Fig. 2~5 に実測例を挙げて分解能の変化をみる。なお、エネルギー分散型 HADDOX では、本来試料結晶の Bragg 角周りでの回転走査(ω_1 scan)は必要ではないが、アナライザー結晶の回転走査(ω_2 scan)との併用によって、 $\omega_1 - \omega_2$ 空間での 2 次元強度分布を見る方が分解能の変化を理解しやすいので、以下の例ではすべてこの 2 次元強度測定を行った。

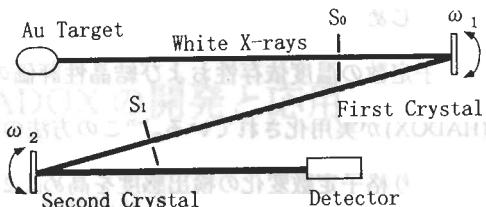


Fig. 1 Schematic view of the apparatus of Energy-Dispersive HADDOX: the first and second crystals are respectively the specimen and analyzer, and S_0 and S_1 the slits for limiting the angular divergence, and hence the energy width, of incident and diffracted X-rays, respectively.

Fig. 2 は第一、第二結晶での回折が、ともにシリコンの 444 回折の場合の強度分布を、 $S_0 =$

2mmで測定したもので、 S_1 は、(a)では0.5 mm、(b)では8 mmである。図から明らかなように、 S_1 が小さいと分布がシャープであり、従って分解能が高い。 ω_1 を固定した通常の測定では、ある ω_1 について、 ω_2 軸に平行な直線上での強度分布をロッキングカーブとして観測することになる。 S_1 によって制限される回折角幅を $\Delta\theta$ すると、これに対応する格子定数の相対的な幅は $\Delta d/d \propto \Delta\theta / (\tan\theta + \Delta\theta)$ 、スリットを通過可能なX線の波長の相対的な幅は $\Delta\lambda/\lambda \propto \Delta\theta \cdot \cot\theta$ である。シリコン単結晶からの444回折は、ロッキングカーブの半値幅が10秒以下であることが知られている。図に見られる強度分布幅はこれよりも遥かに大きく、結晶性の本質以外の要因(例えば、 S_0 によって決まる入射白色X線のサイズと発散角)を見ていることが明らかである。Fig. 3ではFig. 2の例とは逆に、 S_1 を固定し($S_1 = 8\text{mm}$)、 S_0 を変化させた場合の例を示す。 S_0 は、(a)では0.5 mm、(b)では2 mmである。 S_0 は入射X線の発散角を決めるので、結晶のモザイク度を調べるような測定では可能な限り小さくしなければならない。結晶のモザイク度は通常数百秒なので、0.5 mmのスリット幅に対しては、X線源と S_0 との距離を300 mm以上にする必要がある。Fig. 1の配置では760 mmである。シリコンからの幅10秒の回折線を正しく測定するには、この距離を10⁴ mmにする必要がある。Fig. 4には、試料結晶とアナライザー結晶におけるBragg角の違いによる分解能の違いを示す。 $S_0 = 5\text{ mm}$ 、 $S_1 = \text{open}$ で第一結晶、第二結晶ともにシリコンを用いている。それぞれの回折指

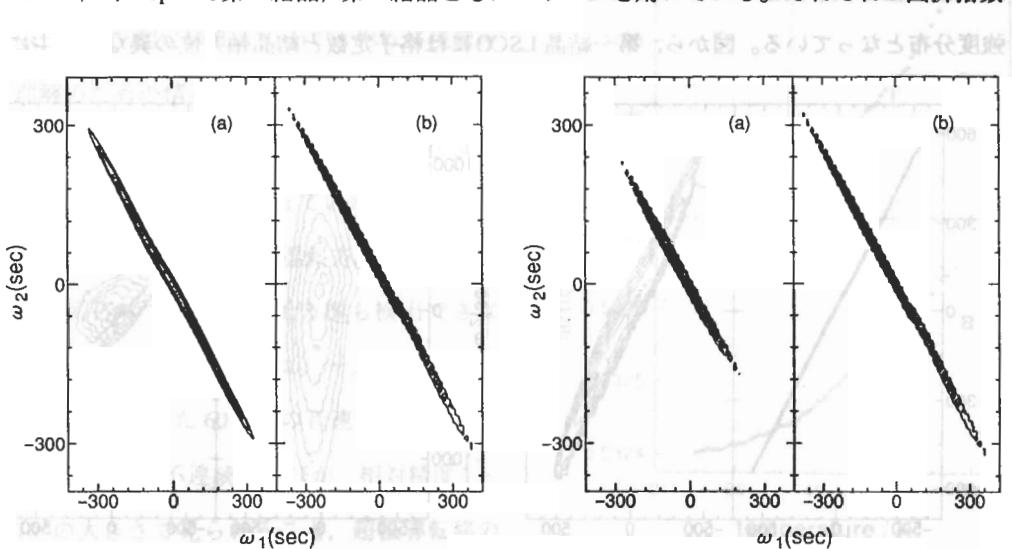


Fig. 2 Examples of two-dimensional intensity distribution in the ω_1 - ω_2 space with the setting of Si (444)-Si (444): (a) with $S_1 = 0.5\text{ mm}$ and (b) with $S_1 = 8.0\text{ mm}$, while $S_0 = 2\text{ mm}$ for both the cases.

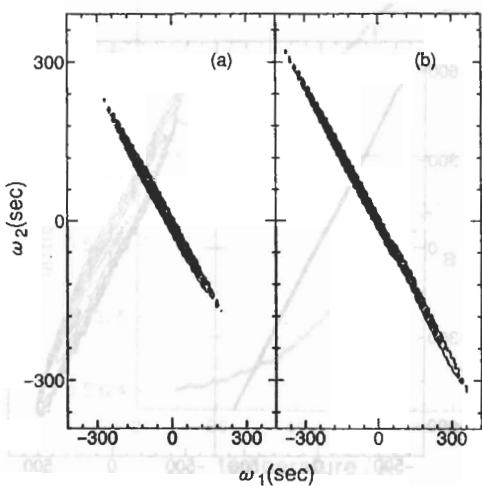


Fig. 3 Examples of two-dimensional intensity distribution in the ω_1 - ω_2 space with the setting of Si (444)-Si (444): (a) with $S_0 = 0.5\text{ mm}$ and (b) with $S_0 = 2.0\text{ mm}$, while $S_1 = 8\text{ mm}$ for both the cases.

は(a)では444($\theta = 79.3^\circ$)と444, (b)では444と333($\theta = 47.5^\circ$)の組み合わせである。入射白色X線に角度 $\pm\alpha$ の発散があると、第一結晶からの回折X線は回折角の発散 $\pm\alpha$ と同時に波長の分散 $\pm\Delta\lambda$ を持ち得るので、アナライザー結晶によって試料の格子定数dは $d \pm \Delta d$ にばやけで測定される。格子定数測定のばやけ Δd は θ_1, θ_2 に対して、 $\Delta d = \alpha \cdot d |\cot\theta_1 - \cot\theta_2|$ で与えられることが導かれる。この式は、 $\theta_1 = \theta_2$ で Δd が0になること、すなわち入射角の発散が格子定数測定に悪影響をおよぼさないことを示している。(a)では $\theta_1 = \theta_2$ が満たされ厳密に波長分散の影響が解消されているので、シャープな強度分布がみられている。一方、(b)ではこの関係が崩れるので分布は広がっている。最後に、アナライザー結晶の質の違いによる分解能の違いの例をFig. 5に示す。 $S_0 = 0.5\text{mm}$, $S_1 = \text{open}$ である。(a)では第一結晶、第二結晶とともに $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (以下LSCOと略す)を用いて、ともに0014回折($\theta = 71.5^\circ$)を用いた場合、(b)では第二結晶をシリコンで置換して440回折($\theta = 68.7^\circ$)を用いた場合を示す。LSCO単結晶のモザイク度は300秒程度であることが確かめられている。^{12, 13)}この図から分かるように、試料結晶が同じでも、アナライザー結晶の結晶性が劣ると回折強度分布の幅を大きくする。(a)では、アナライザー結晶からのロッキングカーブが、試料結晶の結晶性を表す関数とアナライザー結晶のそれとのconvolutionになっており、(b)ではアナライザー結晶の結晶性を表す関数はデルタ関数的であるので、試料結晶の結晶性をそのまま反映した強度分布となっている。図から、第一結晶LSCOには格子定数と結晶軸方位の異なる、主に

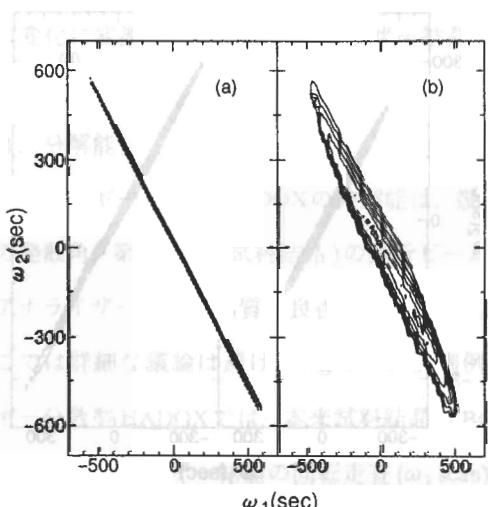


Fig. 4 Examples of two-dimensional intensity distribution in the ω_1 - ω_2 space with the settings of (a) Si (444)-Si (444) and (b) Si (444)-Si (333).

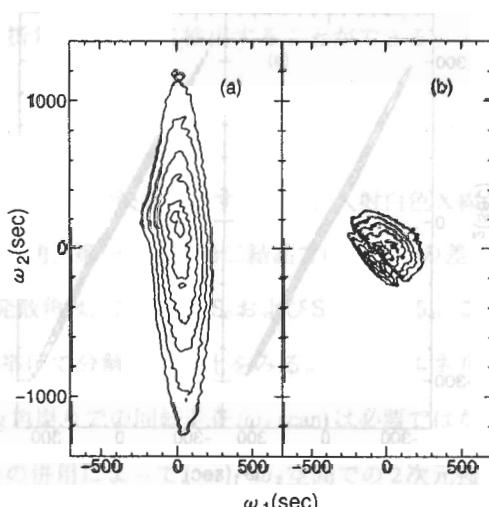


Fig. 5 Examples of two-dimensional intensity distribution in the ω_1 - ω_2 space with the setting of (a) LSCO (0 0 14)-LSCO (0 0 14) and (b) LSCO (0 0 14)-Si (440).

3つのゲレインがあることが分かる。実験では良質のアナライザ結晶を用いることが、分解能の点でも、また回折強度を大きくする点でも重要である。

4. 応用

エネルギー分散型 HADDOX の実用性を検証するために、九州大学中央分析センターの回転対陰極型 X 線発生装置(理学電機製 RU-200)上に Fig. 1 の装置を設置し、応用例として高温超伝導体 LSCO の格子定数 a と c を、超伝導転移付近で温度の関数として測定した。第一結晶として用いた LSCO 試料は、溶媒移動浮遊帯域法(TSFZ 法)により育成された円筒状単結晶¹⁴⁾から切り出した直径 5.3 mm、厚さ 1.0 mm のペレット状で、広い面が(110)面に平行である。アナライザ結晶にはシリコン単結晶を用い、440 回折を利用した。 S_0 , S_1 はどちらも 1.0 mm、それぞれの結晶からの回折角は、格子定数 a の測定に対して $\theta_1 = 80.4^\circ$, $\theta_2 = 66.2^\circ$ 、格子定数 c の測定に対して $\theta_1 = 71.5^\circ$, $\theta_2 = 68.7^\circ$ である。測定したロッキングカーブの ω 値は、ピーク幅の 100 分の 1 程度で決定可能と判断し、 a および c の相対精度をそれぞれ 1.7×10^{-6} 、および 3.6×10^{-7} と推定した。測定結果を Fig. 6 に示す。これまで LSCO の単結晶が得にくかったこともあり、格子定

数の測定例^{15, 16)}は少なく、しかも測定温度間隔、および測定精度の両面で、相転移現象の理解のための情報としては不充分であった。

今回の測定により、超伝導転移点より 30 K 高温で観測されるとされていた構造相転移が検出できること、低温斜方相に共存すると考えられている低温正方相も検出できないことが明らかとなった。一方、超音波測定^{17, 18)}に見られた 60 K での音速異常に対応する格子定数の不連続な跳びが、相対精度 $1 \times$

10^{-5} の大きさで見られること、超伝導転移の低温側で格子の c 方向での熱膨張係数が極端に小さくなることを見出した。

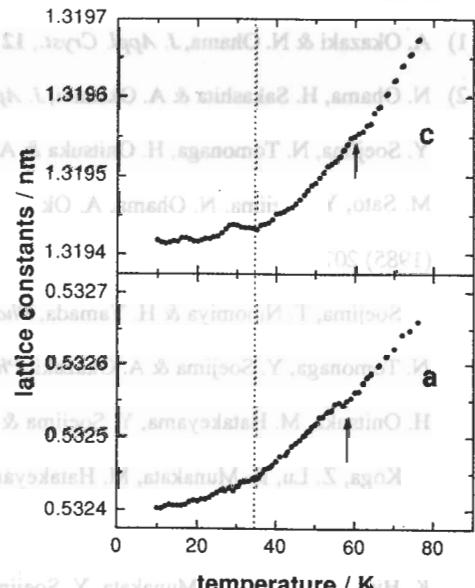


Fig. 6 Lattice constants of LSCO as a function of temperature. Dashed line indicates the critical temperature at 35 K, and the arrows show small discontinuous changes in the lattice constants at 60 K.

5. 結 び

試料結晶の格子定数と特性 X 線の波長の関係から生ずる HADOX 法の適用限界を克服するため、エネルギー分散型 HADOX 法を開発・実用化した。白色 X 線を利用する点で回折強度に関する問題点は依然残るが、用いる結晶が良質の場合は実用可能であるといえる。この方法の開発によって、特定の特性 X 線に対して適切な高角度回折がなく従来の HADOX 法では対象と出来なかった結晶試料について、高分解能測定が可能となった。この方法の特徴は、試料結晶からの回折角を測定の目的によって自由に選択できること、アナライザー結晶に良質な単結晶を用い、この結晶からの回折角を試料結晶の回折角に近づけることによって回折強度と分解能をコントロール出来る点にある。従って、今後幅広い適用が期待できる。現在、SrTiO₃ および高温超伝導体 YBa₂Cu₃O_{6+δ} の格子定数測定を実行中である。

試料およびアナライザーとして用いたシリコンと LSCO 単結晶は、それぞれ、信越半導体(株)、山梨大学工学部無機合成研究施設、児嶋弘直教授・田中功助教授からの提供によるものである。ここに深く感謝致します。

参考文献

- 1) A. Okazaki & N. Ohama, *J. Appl. Cryst.*, **12** (1979) 450.
- 2) N. Ohama, H. Sakashita & A. Okazaki, *J. Appl. Cryst.*, **12** (1979) 455.
- 3) Y. Soejima, N. Tomonaga, H. Onitsuka & A. Okazaki, *Z. Kryst.*, **195** (1991) 161.
- 4) M. Sato, Y. Soejima, N. Ohama, A. Okazaki, H. J. Scheel & K. A. Müller, *Phase Transitions*, **5** (1985) 207.
- 5) Y. Soejima, T. Ninomiya & H. Yamada, *Phase Transitions*, **54** (1995) 123.
- 6) N. Tomonaga, Y. Soejima & A. Okazaki, *Phase Transitions*, **28** (1990) 51.
- 7) H. Onitsuka, M. Hatakeyama, Y. Soejima & A. Okazaki, *Phase Transitions*, **47** (1994) 93.
- 8) T. Koga, Z. Lu, K. Munakata, M. Hatakeyama, Y. Soejima & A. Okazaki, *Phase Transitions*, **54** (1995) 109.
- 9) K. Hirakawa, Z. Lu, K. Munakata, Y. Soejima & A. Okazaki, *Phase Transitions*, **60** (1997) 131.
- 10) 副島雄児, 山田浩志, 呂志力, 岡崎篤, 日本分析化学会編「X 線分析の進歩」第 26 集, (1995) 141.
- 11) 副島雄児, 朝長成之, 鬼塚博徳, 岡崎篤, 九州大学中央分析センター報告第 8 号, (1990)

- 12) N. Aomine, H. Yamada, Y. Soejima, A. Okazaki, I. Tanaka & H. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4959.
- 13) Y. Fujii, Z. Lu, Y. Soejima, A. Okazaki, I. Tanaka & H. Kojima, *J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 4593.
- 14) I. Tanaka and H. Kojima, *Nature (London)*, **337** (1989) 21.
- 15) H. Maeta, T. Kato, F. Ono, K. Haruna, I. Tanaka & H. Kojima, *Physica C*, **185-189** (1991) 1383.
- 16) Y. Ono & S. Narita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L224.
- 17) M. Nohara, T. Suzuki, Y. Maeta, T. Fujita, I. Tanaka & H. Kojima, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 3447.
- 18) M. Nohara, T. Suzuki, Y. Maeta, T. Fujita, I. Tanaka & H. Kojima, *Phys. Rev.*, **B52** (1995) 570.

環境中の動態と安全性の検定に関する

μ-装置 (The Southern N. E. Ultraviolet

を用いた。本装置は、太陽光類似の光

280nm, 5×10^{-3} erg sec⁻¹ cm⁻² を有す

URULランプを装着し、検体が光照射

gh performance liquid
ogram (Lichromosorb PK-1%, 25
5mm, ID. Du Pont) of the photo
1,2,3,4-tetrachlorodibenzo- ρ -dioxi

ダイオキシンの光分解

九州大学農学部農芸化学科 河口 定生

Photodegradation of Polychlorinated Dibenzo - ρ - Dioxins

Sadao Kawaguchi

Laboratory of Soil Microbiology and Biochemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University

A series of polychlorinated dibenzo - ρ - dioxins ranging from null to eight atoms in chlorine contents was studied in regard to their photochemical degradations. The compounds containing chlorine atoms at lateral (2,3,7,8) ring positions were found to have the preferential breakdown rather than those at the peri (1,4,6,9) ring positions in methanol solution at wavelength $> 280\text{nm}$. Reductive dechlorination to produce less chlorinated dibenzo - ρ - dioxins consecutively occurred, and their photolytic rate of polychlorinated dibenzo - ρ - dioxins was found to be first order reaction.

Munakata, Y. Soetima & A. Okazaki, *Phase Transitions*.

岡崎等、日本分析化学会編「X線分析の進歩」第26集

ダイオキシンは、ポリ塩化ジベンゾー-*p*-ダイオキシンの通称であり、動物に強い急性毒性をもち、人に催奇形性や発ガン性が疑われている (Poland *et al*; 1976, Wahba *et al*; 1988)。ダイオキシンは2,4,5-Tなどの農薬の製造過程や塵芥焼却施設から生成し、薬剤の不純物や燃焼排ガス、フライアッシュとして排出されるため、ダイオキシンの環境汚染に対して高い関心が集まっている (Buu-Joe *et al*; 1972)。ダイオキシンは、難分解性、高蓄積性を有する難分解性有機汚染物質の一つであり、地球的規模における環境汚染の問題点からも、健康リスクに対する軽減が求められている (環境庁ダイオキシンリスク評価研究会; 1997, Masuda; 1987, Morita *et al*; 1987, Nishizumi; 1987)。さらに、ダイオキシンの毒性は、塩素化の程度と置換位置によるダイオキシンの異性体によって著しく異なる (Poland *et al*; 1976)。

本研究では、ダイオキシンの環境中での動態と安全性の査定に関する基礎的知見を得るために、太陽光類似の光照射によるダイオキシン異性体の光分解、その分解速度と置換塩素の位置、数および残留毒性との関係について検討した。

実験方法

1. 試薬

2,3,7,8四塩素ジベンゾー-*p*-ダイオキシン (TCDD) は Dow Chemical, Midland, MI. より、他のポリ塩化ジベンゾー-*p*-ダイオキシン異性体は Analabs, Inc., Conn. より入手した。

2. 光照射装置

ダイオキシンの光分解に、Rayonnette型光化学反応装置 (The Southern N. E. Ultraviolet Co. 製) を用いた。本装置は、太陽光類似の光照射 $> 280\text{nm}$, $5 \times 10^{-3} \text{ erg sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ を有する4本のRULランプを装着し、検体が光照射を均一に受けるようにメリーゴーランド方式を採用した。

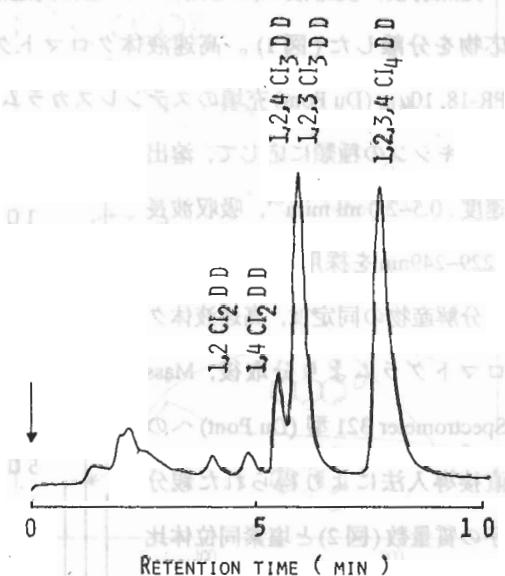


Fig. 1 Reversed phase high performance liquid chromatogram (Lichromosorb PR-18, 250 mm x 4.6mm, ID. Du Pont) of the photolysate of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin

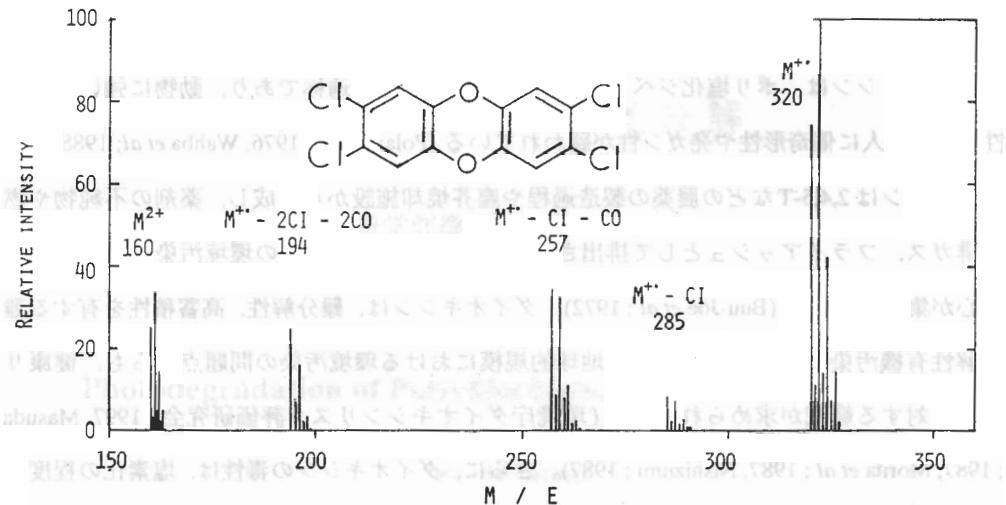


Fig. 2 Mass spectrum of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin

3. 光分解と光分解産物の同定

10ppm ダイオキシンのメタノール溶液、2mlを、石英管(50×11mm)に入れ、0.5から180分間、光照射を25°Cで行った。

光照射後、反応液20μlを用いて、逆相高速液体クロマトグラフィーにより未反応物と反応物を分離した(図1)。高速液体クロマトグラフィーの分離条件として、Lichromosorb PR-18, 10μm (Du Pont)充填のステンレスカラム(250×4.6mm)、溶離液：メタノール、検体ダイオキシンの種類に応じて、溶出

速度: 0.5~2.0 ml min⁻¹、吸収波長
: 229~249nmを採用した。

分解産物の同定は、高速液体クロマトグラムより分取後、Mass

Spectrometer 321型(Du Pont)への直接導入法により得られた親分子の質量数(図2)と塩素同位体比率(図3)から行った。

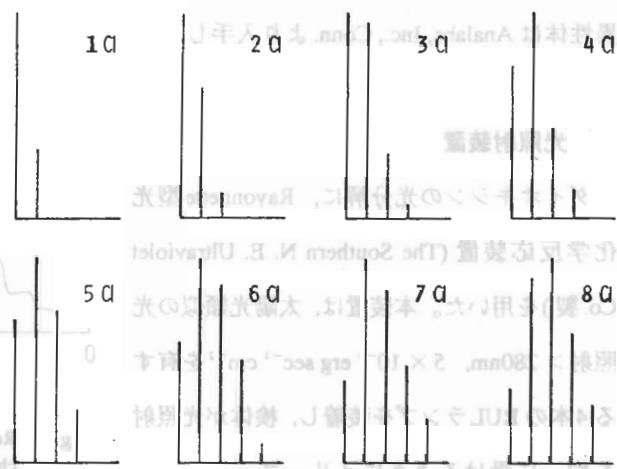


Fig. 3 Isotopic abundance ratio for polychlorinated benzo-*p*-dioxin

結果及び考察

1. ポリ塩化ジベンゾ- ρ -ダイオキシンの光分解速度

未反応のポリ塩化ジベン

ゾ- ρ -ダイオキンの \ln は光

照射時間との間に高い負の

相関があり、ダイオキンの

光分解は一次反応であるこ

とが明らかになった(表1,

図4)。これらの反応速度は

以下的一次反応速度式より

算出した。

Tab.1 Photolytic rate constant and half-life of polychlorinated dibenzo- ρ -dioxins

Polychlorinated dibenzo- ρ -dioxins	Rate constant ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)	Half-life (min)	Linear regression (γ)
DD*	48.6	1.4	0.9994
1-Cl1DD	3.9	17.8	0.9996
2-Cl1DD	44.8	1.6	0.9991
2,3-Cl2DD	15.7	4.4	0.9998
2,7-Cl2DD	46.7	1.5	0.9999
1,2,4-Cl3DD	2.4	28.9	0.9988
1,2,3,4-Cl4DD	1.7	40.8	0.9990
2,3,7,8-Cl4DD	11.4	6.1	0.9998
1,2,3,4,6,7,8,9-Cl8DD**	7.6	9.1	0.9972

* : Dibenzo- ρ -dioxin

** : 1,2,3,4,6,7,8,9-Octachloro dibenzo- ρ -dioxin

$$C_t = A e^{-kt}$$

ここで、 C_t は t 分照射後における未反応ダイオキン濃度、 k は一次反応定数、 A は定数。

なお、ダイオキン光反応分解における半減期は $\ln 2/k$ より求めた。

置換塩素をもたないジベンゾ- ρ -ダイオキン(DD)は、かなり速い光分解反応を示した

(表1)。DDの1位に一塩素が置換され

た1-塩素ジベンゾ- ρ -ダイオキン

(1-Cl1DD)の光分解速度は、DDとほぼ

同等であったが、2位に塩素が置換さ

れた2-塩素ジベンゾ- ρ -ダイオキン

(2-Cl1DD)の光分解の一次反応定数

はDDより約1/10に小さくなり、著し

く光分解が受けにくくなかった。DDの2

及び3位への塩素置換(2,3-Cl2DD)は、

光分解を遅滞させるが、対照的な位置

にあるベンゼン環の2と7位への塩素

置換(2,7-Cl2DD)は光分解速度に影響

しなかった。2,3-Cl2DDと2,7-Cl2DD

に、同等位であるベンゼン環のlateral

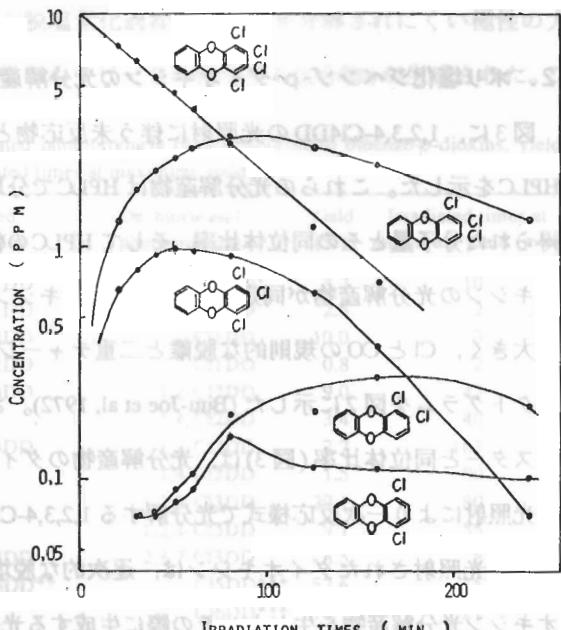


Fig. 4 Photodecomposition of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo- ρ -dioxin and photoproduction of less chlorinated dibenzo- ρ -dioxin

位への二塩素置換($2,3 \rightarrow 2,3,7,8$ あるいは $2,7 \rightarrow 2,3,7,8$)された $2,3,7,8$ 四塩素ジベンゾ- ρ -ダイオキシン($2,3,7,8\text{-Cl}4\text{DD}$, いわゆるTCDD)は、半減期は、1.4～4.1倍に大きくなつた。また、peri位のベンゼン環への二塩素置換($2 \rightarrow 1,2,4$ あるいは $2,3 \rightarrow 1,2,3,4$)の $1,2,4\text{-Cl}3\text{DD}$ $1,2,3,4\text{-Cl}4\text{DD}$ では、光反応性が著しく低下し、おのの半減期は、18倍、9倍に増大した。 $1,2,3,4\text{-Cl}4\text{DD}$ の対照的位置の $6,7,8,9$ をさらに塩素化された $1,2,3,4,6,7,8,9$ 八塩素ジベンゾ- ρ -ダイオキシン($1,2,3,4,6,7,8,9\text{-Cl}8\text{DD}$)の光分解は、照射光と塩素の衝突確率が増えるためにむしろ加速された。本実験で得られた9種のダイオキシン異性体の太陽光による分解速度は下記の通りである。DD \approx $2\text{-Cl}1\text{DD} \approx 2,7\text{-Cl}2\text{DD} > 2,3\text{-Cl}2\text{DD} > 2,3,7,8\text{-Cl}4\text{DD} > 1,2,3,4,6,7,8,9\text{-Cl}8\text{DD} > 1\text{-Cl}1\text{DD} > 1,2,4\text{-Cl}3\text{DD} > 1,2,3,4\text{-Cl}4\text{DD}$.

Crosbyら(1971)は、 $2,7\text{-Cl}2\text{DD}$, $2,3,7,8\text{-Cl}4\text{DD}$, $1,2,3,4,6,7,8,9\text{-Cl}8\text{DD}$ のメタノール溶液に紫外線照射した光分解から、ポリ塩化ジベンゾ- ρ -ダイオキシンの光分解速度は、塩素化により遅延されることを明らかにした。著者も、これらのダイオキシン異性体間では、Crosbyらと同様の結果を得た。さらに、本研究の詳細なダイオキシン異性体の光分解実験から、 $1,4,6,9$ 位置を塩素化されたダイオキシン異性体は、 $2,3,7,8$ 位の塩素置換ダイオキシンより著しく光分解を受けにくくなることが明らかにされた。

2. ポリ塩化ジベンゾ- ρ -ダイオキシンの光分解産物

図3に、 $1,2,3,4\text{-Cl}4\text{DD}$ の光照射に伴う未反応物と短い保持時間でもつ光分解産物の逆相HPLCを示した。これらの光分解産物はHPLCで分取され、質量分析計への直接導入により得られた分子量とその同位体比率、そしてHPLCの保持時間からポリ塩化ジベンゾ- ρ -ダイオキシンの光分解産物が同定された。ダイオキシン(例として $2,3,7,8\text{-Cl}4\text{DD}$)は分子イオンが大きく、ClとCOの規則的な脱離と二重チャージ分子イオン(M^{2+})をもつ特徴的なマススペクトグラムを図2に示した(Buu-Joe et al, 1972)。さらに、特徴的な分子イオンの同位体クラスターと同位体比率(図3)は、光分解産物のダイオキシンの同定に大いに有効であった。

光照射により一次反応様式で光分解する $1,2,3,4\text{-Cl}4\text{DD}$ とその光分解産物の消長を図4に示した。光照射されたダイオキシンは、逐次的な脱塩素過程で塩素が一元素づつ少ないダイオキシン光分解産物を生じた。その際に生成する光分解化合物の種類やそれらの消長パターンは、関与するダイオキシンの脱塩素化され易さに影響された。

ダイオキシンの一塩素置換体から八塩素置換体が脱塩素過程で生成される光分解化合物

の最大収量(%)とそれに要する照射時間を表2に示した。位置異性体の1-Cl1DDと2-Cl1DDは、脱塩素によって同一の光分解産物であるDD、また、2,3-Cl2DDと2,7-Cl2DDも光分解により同一ダイオキシンの2-Cl1DDが生成された。しかし、半減期の長い1-Cl1DDや2,3-Cl2DDは最大の光分解産物を得るのに長い照射時間を要したが、それらの光分解産物の最大収量は、半減期の短い2-Cl1DDや2,7-Cl2DDより多かった。2,3,7,8-Cl4DDは主要な光産物として一塩素の還元的脱離反応により2,3,7-Cl3DDが生成され、その後に生成される他の光分解産物は僅少であった。これは、逐次的な脱塩素過程で生成するダイオキシン異性体、 $2,3,7\text{-Cl}3\text{DD} \rightarrow 2,3\text{-Cl}2\text{DD} \rightarrow 2,7\text{-Cl}2\text{DD} \rightarrow 2\text{-Cl}1\text{DD} \rightarrow \text{DD}$ において置換塩素が一元素づつ少ないダイオキシンになるほど、光分解がますます速やかになるためと推察された。検体ダイオキシンの中で最も光分解を受けにくい1,2,3,4-Cl4DDは、光照射により1,2,4-Cl3DDと1,2,3-Cl3DDが、次に1,4-Cl2DDと1,2-Cl2DDが生成されることが図4より明らかに示された。また、1,2,3,4,6,7,8,9-Cl8DDの光分解では、光照射に伴って逐次的に七塩素→六塩素→五塩素置換体への脱塩素過程が生じた。上記の結果より、ダイオキシンの2,3,7,8位の塩素は1,4,6,9位よりも優先的に還元的脱塩素され、逐次的に一塩素づつ少ないダイオキシンの光分解産物を生じることが明らかにされた。

ポリ塩化ジベンゾ- ρ -ダイオキシンの脱塩素化過程の後に、光分解されにくい極性の大きい産物(図3において1~3分の保持時間で示すピークに相当する化合物)が生成された。この極性化合物は、

DDの光分解産物と

そのジアゾメタンに

よるメチル誘導体の
質量分析により、ダ
イオキシン環の開裂
によるフェノール化
合物であることが示
された。DD光分解
産物の主要なフラグ

Tab. 2 Dechlorinated photoproducts of polychlorinated dibenzo- ρ -dioxins, yields and irradiated times at maximum yields

Polychlorinated dibenzo- ρ -dioxins	Dechlorinated photoproducts	Yield (%)	Irradiated times at maximum yield (min)
1-Cl1DD	DD*	3.7	10
2-Cl1DD	DD	2.6	2
2,3-Cl2DD	2-Cl1DD	10.0	3
2,7-Cl2DD	2-Cl1DD	0.8	2
1,2,4-Cl3DD	1,2-Cl2DD	9.0	45
	1,4-Cl2DD	3.4	40
1,2,3,4-Cl4DD	1,2-Cl2DD	2.7	163
	1,4-Cl2DD	1.5	80
	1,2,3-Cl3DD	29.1	80
	1,2,4-Cl3DD	9.7	55
2,3,7,8-Cl4DD	2,3,7-Cl3DD	8.5	8
1,2,3,4,6,7,8,9-Cl8DD**	Cl5DD***	57.6	15
	Cl6DD***	18.7	21
	1,2,3,4,6,7,9-Cl7DD	10.5	30

メンテーションイオ
ンは、m/e: 186 (M+)

* : Dibenzo- ρ -dioxin

** : 1,2,3,4,6,7,8,9-Octachloro dibenzo- ρ -dioxin

*** : Cl positions are not determined.

2H, 100%), m/e:168 (M-H₂O, 37%), m/e:158 (MCO, 29%), m/e:157 (m/e:158-H, 34%), m/e: 139 (m/e:168-HCO, 29%)であった。DD 光分解産物の分子量は 186 であり、そのメチル誘導体の分子量は 200 であり、また、そのフラグメンテーションイオン様式より、DD の光分解産物としてフェノキシフェノールが同定された(図 4)。なお、DD 光分解産物のメチル誘導体の主要なフラグメンテーションイオンは、m/e : 200 (M, 100%), m/e : 185(M-CH₃, 27%), m/e: 170(M-OCH₃, 10%), m/e : 169 (m/e : 170-H, 32%), m/e : 157(m/e : 185-CO, 18%)であった。

ポリ塩化ジベンゾ - *ρ*-ダイオキシンの毒性は広範囲にわたり、また、高い毒性の発現にはダイオキシンの 2,3,7,8 位のうち少なくとも三個の位置が塩素で置換されることが必須条件である。Poland ら (1976) は、動物毒性試験から、最も毒性の高いダイオキシンは 2,3,7,8-Cl₄DD(相対毒性:100) であり、2,3,7-Cl₃DD, 2,3-Cl₂DD 及び DD の相対毒性は、おのの 0.06, 9×10^{-8} , 9×10^{-8} であることを示した。本報告で既に述べたように、猛毒 2,3,7,8-Cl₄DD は脱塩素により 2,3,7-Cl₃DD になるので、光分解は 2,3,7,8-Cl₄DD の毒性を激減した。さらに、表 1 で明らかにしたように、2,3,7,8-Cl₄DD の光分解産物である一連の低塩素化ダイオキシン、2,3,7-Cl₃DD, 2,3-Cl₂DD 及び DD の半減期は、漸次小さくなるので、光分解産物のダイオキシンの光分解はますます加速される。焼却炉ファイアッシュのダイオキシンの中で、その大部分は低毒性の 1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈DD である。土壌表面や家屋の床や壁などを汚染した 1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈DD の光分解過程では 2,3,7,8 位の塩素が選択的に脱離するので、1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈DD から猛毒性の 2,3,7,8-Cl₄DD が生成する可能性は極く僅少であり、もし、低い確立で 2,3,7,8-Cl₄DD が生成されても、それは太陽光により速やかに低毒性化、さらにはダイオキシン環の開裂により無毒化されると推察された(図 5)。

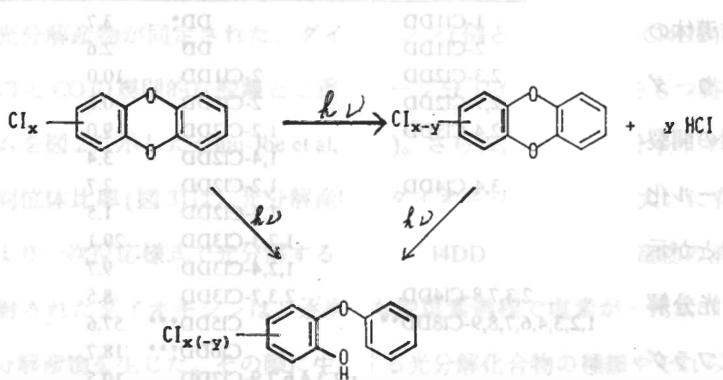


Fig. 5 Photolytic pathways of polychlorinated benzo-*ρ*-dioxin

参考文献

Buu-Joe, N. P., G. Saint-Ruf and M. Mangane 1972

J. Heterocycl. Chem., **9**, 691-693

Crosby, D. G., A. S. Wong, J. R. Plimmer and E. A. Woolson 1971

Science, **173**, 748- 750

環境庁ダイオキシンリスク評価研究会 1997

ダイオキシンのリスク評価, pp.196, 中央法規出版

Masuda, Y. 1987

Toxicology Forum, **10**, 553-555

Morita, M., A. Yasuhara and H. Ito 1987

Chemosphere, **16**, 8-9

Nishizumi, M. 1987

Toxicology Forum, **10**, 575-582

Poland, A., E. Glover and A. S. Kende 1976

J. Biol. Chem., **251**, 4936-4939

Wahba, Z. Z., T. A. Lawson, and S. J. Stohs 1988

Cancer Lett., **29**, 489-496