金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブの電気物性に関する研究

東北大・金研 岩佐 義宏、 都立大・理 見玉 健都立大・理 東 維成、 都立大・理 市川 岳史

1. はじめに

本研究においては、当初、高純度の金属内包フラーレンを内包させたカーボンナノチューブの電気 物性の測定を行うことを目的としていた。内包させる金属内包フラーレンとしては、生成量が比較的 多い Ce 内包フラーレンを選択した。これは、磁性を持った Ce を選ぶことで外部磁場に対する応答 も期待できたからである。

研究を進めるにあたり、Ce 内包フラーレンの中でも、2個の Ce を内包した Ce₂@C₈₀ に特に注目 した。その理由は、Ce₂@C₈₀ と構造及び性質が良く似た La₂@C₈₀ の1価のアニオンで、余分の電子 が内包金属上に分布することが見いだされたためである¹。Ce₂@C₈₀ の1価のアニオンでも、La₂@C₈₀ と同様に内包金属上に余分の電子が分布することが期待され、さらに Ce₂@C₈₀ の場合は La₂@C₈₀ と 違い、内包金属の Ce がf電子を持っているため、磁気的性質に違いが現れることが期待された。

本共同研究においては、Ce₂@C₈₀のアニオンの分子磁性を明らかにするための予備的実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 研究経過

La₂@C₈₀ と Ce₂@C₈₀ の合成及び精製を都立大学において行った。La₂@C₈₀ は、1価のアニオンの ESR スペクトルが既に報告されている¹ので、アニオン化の方法を検討するために利用した。今回、 アニオン化の方法としては混合溶媒法を用いた。実際に用いた混合溶媒は、トリエチルアミン(TEA) とアセトンの組み合わせとジメチルスルホキシド(DMF)と二硫化炭素(CS₂)の組み合わせの二通 り。

混合溶媒法で生成した La₂@C₈₀ アニオンの ESR スペクトルを金研の ESR にて測定し、アニオン化 の方法としての混合溶媒法の是非を検討した。

3. 研究成果

混合溶媒法で生成した La₂@C₈₀ アニオンの ESR スペクトルを図1に示す。非常に広い磁場範囲に おいて多数のシグナルが観測されていることが分かる。このスペクトルは、既に報告されている La₂@C₈₀ のアニオンのスペクトルと定性的に良い一致を示した。広い磁場範囲にシグナルが現れるの は、内包 La 上に余分の電子が分布するため、電子スピンと La の核スピンとの相互作用、すなわち、 超微細結合定数が大きくなったとして解釈することができる。用いた混合溶媒によって、スペクトル の形状が異なるのは、溶媒効果によるものである可能性が考えられた。

Ce₂@C₈₀については、混合溶媒に溶かしたものについて¹³C NMR の測定を都立大において行った。

中性状態で測定した NMR スペクトルとアニオン状態で測定したスペクトルは、ピークのシフト値の 温度による変化の仕方が全く異なっていた。この原因については、現在検討しているところであるが、 アニオン化することで内包された Ce の磁気的性質が変わったことが主たる原因であると考えている。



Magnetic Field / Gauss 図 1. 混合溶媒中の La₂@C₈₀の ESR スペクトル(測定温度:60K)

4. まとめ

本研究においては、実際にナノチューブに金属内包フラーレンを内包させて電気物性を測定することまではできなかったが、Ce2@C80の磁気的性質がアニオン化によって変わりそうだということを明らかにすることができた。今後、実際にナノチューブに内包させる金属内包フラーレンとして Ce2@C80 は有力な候補であると考える。

5. 発表(投稿)論文

なし

参照文献

1. T. Kato, S. Okubo, H. Matsuoka, K.-P. Dinse, Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices, The Electrochemical Society Inc., Pennington 2003, p. 564.

別紙(作成書式)

テラヘルツ領域における超臨界水の吸収スペクトル理論予測と実証

分子研 猿倉信彦 小野晋吾 東北大 金研 川添良幸

1. はじめに

我々は今まで高輝度コヒーレント光源が存在していなかった遠赤外領域において、強磁場を印加した半導体基板を フェムト秒超短パルスレーザーで励起することによって、世界で初めて平均出力がサブミリワットのテラヘルツ電磁 波を発生させることに成功している。この光源をプローブとして用い、遠赤外領域におけるナノクラスターを内包す る超臨界水の分光計測を行い、吸収スペクトルの理論予測を実験的に証明することを目的としている。水の振動準位 にあたる遠赤外領域における超臨界水の分光を行うことにより、圧力及び温度制御による孤立系から連続系への連続 的な相変化が観測されることが予想される。

2. 研究経過

上記の光源を用いて、ナフトールのテラヘルツ電磁波の周波数帯における吸収スペクトルを測定し、高強度テラヘルツ電磁波を用いることにより、ナフトールの異性体の識別が可能であることを実証している。また同様の測定系においてナフトールを温度変化させた場合のテラヘルツ透過スペクトルを測定し、1,4ナフトールの一次相転移がテラヘルツ電磁波分光によって検出可能であることも示している。このときの透過スペクトルには2つの特徴的な吸収ピークが観測され、210 K での大きな変化が観測された。示差走査熱量法及び X 線回折法によっても温度依存測定を行った結果、240 K 付近で一次相転移を観測した。この転移温度のずれは、テラヘルツ電磁波が相転移の検出に関してより感度の高い計測が可能であり、相転移状態の前駆現象を検知していると考えられる。

3. 研究成果

15 Mpa までの高圧を加えることが可能な特殊光学セルを作製し、超臨界流体のサンプル には CHF₃を用いた。セルに加える圧力を制御することによって CHF₃の状態制御を行い、 異なる圧力下でのテラヘルツ透過スペクトルを測定した。検出器には液体ヘリウム温度で 動作するボロメータを用い、スペクトル測定にはマイケルソン干渉型フーリエ分光器を用 いた。このようなシステムによって測定を行った結果を図に示す。この結果から、超臨界 流体状態には液体的状態と気体的状態が混在していると考えられる。

4. まとめ

異なる圧力を加えることにより状態制御を行った CHF₃に対して高出力テラヘルツ電磁波 光源を用いたテラヘルツ分光装置及び超臨界水用高圧セルによって透過スペクトルの測定 を行った。その結果、CHF₃の各状態を識別することができ、超臨界状態においては液体的 状態と気体的状態が混在していると考えられる。

5 . 発表(投稿)論文

"Onset detection of solid-state phase transition in estrogen-like chemical via terahertz transmission spectroscopy," A. Quema, M. Goto, M. Sakai, G. Janairo, R. E. Ouenzerfi, H. Takahashi, S. Ono, and N. Sarukura, *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004) 3914-3916.

イオン照射誘起発光を利用した固体機能発現プロセスの観察とその制御

名大・工 吉田朋子,田辺哲朗,高原省五,渡辺学,小幡祥堂,武藤俊介

1. はじめに

セラミックスやガラス類特有の光学的性質を向上させるための有効な手法としてイオン注入技術が用いられてい る。しかし、イオン注入は、様々な照射損傷をともなうため、発現させる機能の制御は容易ではない。本研究の目的 は、イオン照射時に引き起こされる固体からの発光を測定、定量、解析することにより、付与される機能をその場で キャラクタライズすると同時に、その機能を制御することを目指したものである。具体的には、セラミックスやガラ スに様々な種類・エネルギーのイオンを照射し、照射により誘起される発光現象をとらえ、その分光解析を通じてイ オン注入或いは欠陥生成過程のその場観察を可能にすることを目的とする。

2. 研究経過

東北大学金属材料研究所のタンデム型加速器と名古屋大学所有の RF イオン源を用いて、各種イオン(H, He,等)を 10keV~20keV、或いは 400keV~1MeV に加速して OH 基濃度の異なる 3 種類のシリカガラス (無水溶融 (OH 基< 1ppm)、有水溶融 (OH 基 200ppm)、有水合成 (OH 基 800ppm)に照射し、その時詰料から放出する発光を測定分析し た。この時、イオン照射に伴う発光スペクトルの形状や強度変化を追跡し解析することによって、イオン照射によっ て固体内に生成した欠陥の同定と定量的評価を行った。

3. 研究成果

各種シリカのH⁺照射誘起発光スペクトルには1.9、2.7、3.1eV付近にそれぞれピークを持つ発光が観測された。(Fig.1) これらの発光はそのピークのエネルギー位置からそれぞれ NBOHC(non-bridging oxygen hole center, Si-0・)、B2 (0-Si-0)及び B。(Si:Si)酸素欠陥に由来するものと考えられた。これらの発光の中で最も強い2.7eVの発光に注目 した。 2500

13keV に加速した H⁺を照射したところ、シリカガラスでは、2.7eV 付近の発 光強度は、H⁺照射初期に著しく増加し、最大に達した後、徐々に減少するこ とが分かった。無水溶融に比べて有水合成の方が常に 2.7eV の発光強度が 高いことから、B2 欠陥は有水合成の方が生成しやすいことも明らかとなっ た。照射初期では、この発光の強度は原子弾き出し数(dpa)にほぼ比例して 増加すると共に、半値幅は減少してゆくことから、原子の原子弾き出し効果に よって、B2 欠陥が生成し増加したことが示唆されている。H⁺照射量が1×10¹⁵ /m²を超えると、照射量に伴って2.7eV付近の発光の強度は減少し半値幅は 増加することから、複合欠陥など他の種類の欠陥が形成されたと推測される。 Fig. 1 H⁺ induced luminescence spectrum of low-OH fused

一方、400keV~1MeV に加速された H⁺を照射したところ、2.7eV 付近の発光 ^{silica glass and the decomposition of the luminescence} 強度は、H⁺照射初期に著しく増加し、最大に達した後、その後照射を続けて eV. も発光強度は一定に保たれることが分かった。



4. まとめ

シリカガラスに対して10keV以上に加速されたH*イオンを照射したところ、主にB。酸素欠陥種に由来する2.7eV の発光が観測された。2.7eVの発光強度のH+照射量に対する変化は、H+イオンの加速エネルギーによって大きく異な ることが見出された。加速エネルギーの違いによって、シリカガラス内での原子弾き出し効果と電子励起効果の割合 が異なることが発光強度の変化の違いとして現れているものと推測されるが、これについては今後の詳細な実験・検 討を要する。

5. 発表(投稿)論文

" XAFS study on silica glasses irradiated by energy particles ", T. Yoshida, T. Tanabe and H. Yoshida, Phys. Scrip (2004) in press

" Study of damaging process in silica by in-situ hyrogen-induced luminescence measurements ", T. Yoshida, T. Tanabe, M. Watanabe, S. Takahara and S. Mizukami, J. Nucl. Mater., vol. 329-333 (2004) 982-987.

強相関ナノ構造の表面電子状態解析

東北大・金研 川崎雅司 東大・工 組頭 広志

1. はじめに

電子間の相互作用が非常に強い強相関電子系酸化物では、スピン・軌道・電子の状態が劇的変化する「表面・界面」 という境界条件の制御が、それらを用いたデバイス構築に決定的に重要なファクターになる。そのため、本研究では コンビナトリアルレーザーMBEにより、強相関酸化物薄膜・超格子のライブラリーを作製し、その電子状態を高分解 能光電子分光により系統的に調べることで相関電子材料の境界条件に関する知見を得ることを目的とした。

2. 研究経過

川崎研で開発されたコンビナトリアルレーザーMBE 装置と高分解能光電子分光装置を組み合わせた複合装置を、 KEK-PFのアンジュレーターBL に設置し、光電子分光を用いたコンビナトリアル試料の電子状態高速評価を可能とした。これにより、一枚の基板上に組成・膜厚を連続的に変化させた試料を作製し、放射光光電子分光を用いて強相関界面電子状態について系統的な研究が可能になった。また、光電子測定によって電子状態を決定した薄膜試料は、川崎研の一括 XRD や走査型摩擦力顕微鏡を用いての結晶性やナノ構造の実空間観察を行うことにより、構造と電子状態の相関を系統的かつ高速に評価可能となった。

3. 研究成果

ジョセフゾン接合における金属バリアーや酸化物エレクトロニクスにおける電極材料として期待されている SrRuO₃ (SRO)の極薄膜における電子状態の膜厚依存性について調べるために、膜厚をデジタル制御した薄膜を作製 しその *in-situ* 高分解能電子分光法を行った。その結果、SROの膜厚には、(1)4から5 ML で絶縁体から金属に相転 移する、(2)12 ML 以上でスペクトル(電子状態)の変化が飽和する、といった2つの特徴的な厚さが存在すること が明らかになった。また同時に、基板(SrTiO₃(STO))の内殻スペクトルを測定することにより SRO/STO のバンドダ イアグラムを決定した。また同時に、この測定手法を他の酸化物にも適応し、極薄膜における特性評価にコンビナト リアル手法が有効であることを示した。

4. まとめ

コンビナトリアルレーザーMBE と高分解能光電子分光装置を超高真空下で連結した複合装置を建設し、一枚の基板 上に組成・膜厚等を連続的に変化させた試料(コンビナトリアル試料)の高速電子状態 Mapping が可能となった。こ れにより、酸化物の極薄膜の電子状態、およびヘテロ界面のバンドダイアグラムの高速特性評価が可能になった。

5. 発表(投稿)論文

1. "Hole-doping-induced changes in the electronic structure of La_{1-x}Sr_xFeO₃; soft x-ray photoemission and absorption study of epitaxial films", H. Wadachi, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma, Phys. Rev. B **71**, 035108 (2005).

2. "Inherent charge transfer layer formation at La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ heterointerface", H. Kumigashira, D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, N. Nakagawa, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **84**, 5353-5355 (2004).

3. "High-resolution synchrotron radiation photoemission characterization for atomically-controlled SrTiO₃(001) substrate surfaces subjected to various surface treatments" D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, J. Appl. Phys. **96**, 7183-7188 (2004).

4. "Nature of Well-Screened State in Hard X-ray Mn 2*p* Core-Level Photoemission of La_{1-x}Sr_xMnO₃ Films", K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Awaji, A. Takeuchi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi, and S. Shin, Phys. Rev. Lett. **93**, 236401 (2004).

5. *"In situ* photoemission study on atomically-controlled La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films: Composition dependence of the electronic structure" K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Phys. Rev. B, in press (condmat/0406315).

高周波グロー放電発光分析法における深さ方向元素分析の

情報分解能の向上

東北大多元研 鈴木 茂、 東北大金研 朴 賢國、我妻 和明

1.はじめに

グロー放電発光分光分析法(GD-OES)は、グロー放電プラズマ中で起こる一連の素過程、 すなわち、陰極スパッタリング / 励起 / 脱励起時の原子発光を利用するものである。試料 原子を表面から逐次サンプリングすることができるため、各種表面薄膜に対して元素存在 量の深さ方向への変化(depth profile)を得るために広範に使用されている。特に、測定条件と して超高真空を要しないことから、高速に分析結果の応答が可能な迅速分析法として、素 材産業の工程管理への適用が期待されている。

GD-OESの一般的な測定条件では、サンプリング速度は比較的大きく1µm/min程度である ため、従来は比較的厚い皮膜の分析に応用されてきた。最近、製膜技術の飛躍的な進歩に より、薄膜をベースとした新しい機能性材料の開発が進展してきたことから、厚さが 10-100 nm程度の極薄膜の分析の必要性が高まってきている。GD-OESをこのような極薄膜 の分析に適用するためには、スパッタリング速度の制御と分析感度・精度の向上が重要な 研究課題であり、スパッタリング速度を従来法より1桁低下させた条件での測定が求めら れる。

本研究では、グロー放電プラズマにおいて印加電力を振幅変調することによりスパッタ リング速度を抑制し、かつ、変調測光法を応用することにより検出感度を改善する新しい 測定法の開発を目的とする。また、depth profileを二次イオン質量分析法(SIMS)やオージェ 電子分光法(AES)との相互比較を行い、測定結果の妥当性を検証する。

2.研究計画

本課題は平成15年度から開始したものであり、本年が2年目となり研究成果を報告度 終了する予定である。平成15年次には、変調型グロー放電分析装置の組み立てと基本特 性の評価と、共同実験用の薄膜試料についてSIMS及びAESによるdepth profile測定を行っ た。試料は鋼板上にニッケルを0.1μm程度電気メッキを行った後、熱処理を行いFe-Ni合金 薄膜としたものであり、自動車用溶融亜鉛メッキ鋼板の下地処理材である。

SIMSによるdepth profileおよびスパッタリング厚さの評価より、表層のニッケル層ほぼ全体にわたって鉄が共存して存在しており、メッキ層の合金化が起こっていることが確かめられ、また酸素の信号強度の変化より極表面は酸化層となっていることがわかった。また、ニッケル合金層の厚さは200-300nmと見積もられ、ニッケルの目付量からの推定値0.1 μmと対応することが確かめられた。

平成16年度は、変調型GD-OESによるこの試料のdepth profileを測定したのでその結果を 報告する。



Fig 1 Experimental set-up of voltage modulation GD-OES



3.研究成果

Fig. 1は変調型GD-OES測定装置の ブロック図であり、またFig. 2は試料 に印加された電圧波形を示したもの である。Fig.2に示すように、直流バ イアス電圧に重畳された交流電圧を 試料にかけることにより、実効電力 を抑制してスパッタリング速度を1 桁程度低下させることが可能とな る。同時に、発光強度に周期的に変 動する成分が生じるため、交流電圧

の周波数を参照して、位相敏感検波法により試 料原子からの発光信号を雑音等から分離して選 択的に検出することができる。これにより、従 来測光法では実効スパッタリング速度(サンプ リング量)の減少による発光強度の低下やSN 比の劣化が避けられなかったのに対して、変調 測光法では逆にS/N比の高い発光信号が得られ

分析精度が向上する。Fig.1に示すように、交流電圧の波高値、周波数、デューティ比を制 御するためにPC信号発生器を用い、交流増幅器の参照信号として用いた。実際の放電電 圧はこの交流増幅器と直列接続した直流電源により発生させる。PC信号発生器からの制



Fig 3 Depth profiles of 100-nm-order Ni-electroplated steel sample

御信号は、発光強度の選択検出のために用 いられたロックインアンプの参照信号とな る。

Fig.3は変調型GD-OES測定装置により得 られた供試料のニッケル発光強度のdepth profileである。図は直流バイアス電圧を 175-250Vに変化させた場合のデータであ り、いずれも良好なS/N比でdepth profileが 得られており、スパッタリング時間は 125-250 secとなった。これはスパッタリン グ速度に概算すると0.1 μ m/min以下とな

り、従来GDS法に比較して1桁程度のスパッタリング速度の抑制が実現された。

口頭発表

・日本鉄鋼協会第149回講演大会:材料とプロセス、18 (2005) 648-649.

高出力マイクロ波誘導プラズマを用いたオンサイト元素分析法の開発

東洋大工 岡本 幸雄, 東北大金研 前田 哲男,我妻 和明

1.はじめに

近年,素材製造業における環境保全や資源循環への対応は極めて重要性の高い課題となって きており,それに伴い,分析対象も排ガスや粉塵等の副生物や廃油等の廃棄物に拡大してきて いる.現在,金属元素の定量分析法として広範に使用されているものは,高周波誘導結合プラ ズマ(ICP)発光分析法であるが,分析できる試料が水溶液にほぼ限られており,様々な形態の試 料を直接導入して分析の迅速化を図ることは難しい.このような方途を実現するために,発光 分析用の"堅牢な(高いロバストネスを持つ)プラズマ"が必要とされる.

マイクロ波誘導プラズマ(MIP)は原子発光分析法の励起源として研究が進められてきたが,従 来型のMIPはプラズマを発生させるための共振器(cavity)の構造・材質上の制限から印加電力と して500 W程度が限界であり,溶液試料を直接導入できないという問題点があった.この欠点 を克服するため様々な方法が提案されてきたが,そのなかで1979年にOkamotoにより発表され た高出力窒素MIPは,従来のMIPに比較して格段に優れた分析特性を有するものである. Okamoto Cavityは,扁平導波管の中心部に円錐状の内導体と円筒状の外導体の先端に置かれた前 面板から構成されるモード変換器と,その中心軸に置かれた二重構造の放電管トーチから成 る.内導体と前面板の間に誘起されるマイクロ波電界により,放電管トーチの外周に沿って表 面波が生じ,この波にマイクロ波電場強度が集中する形で伝搬する.このときの半径方向の電 場分布は,中心部が周辺部より弱くなり環状のプラズマが生起する.このような構造により, 大電力(1.5 kW程度)の供給が可能となり,またICPと同様に,プラズマ中央部に溶液試料を直 接導入することができる.

窒素 - 酸素混合ガスを用いたOkamoto-cavity MIPプラズマは,工業用途の迅速分析のための励 起源としてとりわけ興味深いものである.空気の直接導入ができるため試料の前処理が不要と なることや,酸化性のプラズマを作ることからプラズマ内での燃焼反応により試料中の共存物 質の除去ができると考えられる.例えば,大気試料中の微粒子の直接分析や有機物試料中の微 量含有金属の定量など多くの分析応用が期待できる.また,有機溶媒に対して直接分析が可能 となると,溶媒抽出を含む分析手法において分析時間の短縮や試薬使用量の削減などの利点が ある.

本研究では、Okamoto-cavity MIPを有機溶媒直接分析に適用するために、試料溶液中にethanol を添加した場合の分光特性を検討した.さらに、鉄鋼試料の微量元素分析に幅広く応用されて いる、4-methyl-2-pentanone(MIBK)を用いた抽出操作を行った後の水相と有機相を共に直接分析 した結果を報告する.

2.実験

本研究に使用した測定装置については既報において報告した.使用したプラズマガスは

窒素-28%酸素混合ガスである.ガス混合器を使用して,窒素ガスと酸素ガス容器からの導入流量を個別に制御することにより調製した.またキャリアガスは純窒素ガスを使用した.窒素及び酸素ガスの純度は共に99.995%である.

測定対象元素であるAl, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pbそれぞれに関して,純度99.9-99.99%の 純金属を塩酸あるいは硝酸(試薬特級)に溶解し,溶液濃度10g/L(酸濃度約1mol/L)の保 存用溶液を調製した.使用した試料溶液は,保存用溶液を脱イオン水で希釈して溶液濃度1 g/Lとしたものを用いた.MIBKは特級試薬(和光純薬)を用いた.MIBK抽出操作のための 試料として,上記の8元素の試料溶液(1g/L)から等量(2.5, 1.0, 0.5, 0.1 mL)を分取して混合し たもの4種を準備した.最初にホットプレート上で試料溶液を乾固状態になるまで加熱 し,その後固形物を6 mol/Lの塩酸50 mLで溶解した.更にMIBK 50 mL添加し,自動撹拌機 を用いて30分間振とうした後静置して有機相と水相を分離した.

3.研究成果

MIBK抽出操作後の有機相と水相を直接MIPプラズマに導入して,それぞれの元素に関し て発光線強度の濃度依存性を測定した.下図は、CrI425.43nmを用いて測定した検量線で ある.水相に関しては発光強度と濃度に直線相関のある検量線が得られるのに対して,有 機相では発光強度が極めて小さく殆ど観察できないことがわかる.これは,CrがMIBK相に 殆ど抽出されないためであり,同様の結果がAl,Co,Ni,Pbに関しても得られた.一方,Fe, Moに関しては全く逆の結果となり,有機相において直線相関のある検量線が得られた.こ れらの結果は,MIBKの各元素に対する分配挙動により説明することができる.



<u> 口頭発表</u>

・日本分析化学会第53年会:講演要旨集 (2004) p11.

論文発表

• T. Maeda, Y. Okamoto, K. Wagatsuma: Anal. Bioanal. Chem, (2005) in press.

超清浄度鋼中の非金属元素迅速分析を指向した新しいスパーク放電発光分析法の研究

(名大・エコトピア科学研究機構) 北川 邦行、 (東北大・金研) 松田 秀幸、我妻 和明

1. はじめに

スパーク放電発光分光法は試料表面近傍にスパーク放電プラズマを生起させることにより試料原子の蒸発、気化お よび励起を行う分析手法である。スパーク放電発光分光法は鉄鋼業を中心とした素材産業において、多元素同時定量 分析を短時間で行うことができるためルーチン分析の実用法として広く使われている手法である。しかし、スパーク 放電は不連続な発光を与えるためスペクトルパターンを詳細に測定することが難しく、全体のスペクトルを測定して の詳しい解析はほとんど行われていない。そこで、本研究では広い波長範囲のスペクトルを測定し励起機構などの検 討を行うことにした。本研究では Cuを試料に用いて、Ar および He を雰囲気ガスに使用してスペクトルパターンを 調査することにした。

2. 研究経過

実験はArおよびHe 雰囲気ガス中で試料Cuに対してスパーク放電発光分光法による測定を行い、Cuの原子線およびイオン線について調査した。発光源には島津製作所製 HPSG-500 を用いて、放電電圧は 500V、放電周波数は 330Hz の条件の下でスパーク放電を行った。広範囲のスペクトルは光ファイバーによってプラズマ発光全体を取り 込んだ後、分光写真器(SOLAR TII MS3504)に ICCD 検出器(ANDOR TECHNOLOGY DH501-18F-03)を取り付け 記録した。露光時間は 0.019 s から 1 s で。個々の波長範囲に応じて最適な条件で設定した。また、個々の発光線強度の時間変化は、波長走査分光器(島津製作所、SPG-100UV)を用いて、波長固定モードにより記録した。

3. 研究成果

プラズマガスを変えることにより、プラズマガスをArにした時とHeにした時のスペクトルパターンに大きな違いが見られた。下図にプラズマガスにArとHeを用いた時の結果を示す。図よりArを用いた時だけに現れるスペクトル線とArおよびHeを用いた時の両方で現れるスペクトル線があることが分かる。表にArの時だけに表れるスペクトル線とArとHe両方で現れる代表的なスペクトル線の帰属を示す。8eV台のイオン線はAr,Heの両方のガスを用いた時に発光が起こっているが、7eV台の比較的励起エネルギーの高い原子線はArをプラズマガスに用いた時だけ発光が起こる。Arを用いた時だけ原子線が発光することは、Cuイオンや高速のCu原子とArが非弾性衝突を起こしてエネルギーの再配列が起こるためと思われる。



Plasma Gas	W1	Assignment	
	wavelength / nn	Upper / eV	Lower / eV
Ar	Cu I 219.975	$4p^2D_{3/2}(7.2766)$	4s ² D _{3/2} (1.6422)
	Cu I 221.566	$4p^2P_{1/2}(7.2364)$	4s ² D _{3/2} (1.6422)
	Cu I 222.778	$4p^2F_{5/2}(7.2057)$	$4 s^2 D_{3/2} (1.6422)$
Ar, He	Cu II 219.225	4p ³ F ₃ (8.4862)	4s ² D ₂ (2.8326)
	Cu II 221.810	4p3P ₁ (8.4204)	$4s^2D_2(2.8326)$
	Cu II 224.700	4p ³ P ₂ (8.2347)	4s ³ D ₃ (2.7187)

Table. Observed emission lines of copper and their assinment