

光ガルバノ分光法による鉄鋼中の窒素、酸素分析

研究代表者名

名古屋大学・エコトピア科学研究所・北川 邦行

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・松田 秀幸

1. はじめに

酸素、窒素などの鋼中ガス成分を発光分光法で分析する場合、分析に使用できる発光線の波長は、酸素が 130.2 nm、窒素が 149.4 nm と真空紫外領域にある。真空紫外光は大気中の酸素により大きな吸収を受けるため、分析のための光路は排気もしくは窒素やアルゴンなど不活性ガスで置換する必要があり、分光には大型の真空分光器が必要となるため、分析のためのスペースに制限のある鉄鋼製造現場において酸素、窒素のオンサイト発光分析は困難な状況にあった。酸素や窒素原子は可視から近赤外域にも発光線を持つが、これらは前述の真空紫外の発光線に比べその励起エネルギーが大きいため高感度分析には適していない。ここで光ガルバノ分光法を用いれば、簡単な装置で（分光器が不要）可視から近赤外域での高感度分析が可能であるため、大気中で特別な工夫をしなくても酸素や窒素を容易に高感度分析できる可能性がある。本研究では、光ガルバノ分光法により鉄鋼中の窒素、酸素分析を実現するために必要な事項について研究を行っている。

2. 研究経過

本研究では、光ガルバノスペクトルを測定するための励起プラズマ源及び信号検出器として自作のグリム型グロー放電管を使用し、試料を放電管の陰極として実験を行った。励起用波長可変レーザーには、Nd:YAG レーザーの倍波(532 nm)で励起したチタンサファイアレーザーを使用した。前年度は、プラズマガスとして用いているアルゴンと酸素、窒素原子の光ガルバノスペクトルにおける分光干渉の予測、及び一般的に広く利用されている発光スペクトルと光ガルバノスペクトルの特性の違いを理解するために、アルゴングロープラズマの 735 nm から 850 nm の可視から近赤外に現れるアルゴン原子の光ガルバノスペクトルを測定しその帰属と特性について詳細に調べた。今年度は i) 光ガルバノ分光法の感度を上昇させるための試料陰極の形状の最適化を行い、ii) 試料に Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Fe_3N 粉末を導電性の接着剤で固めた物を陰極に形成し酸素原子、窒素原子の光ガルバノスペクトルの測定を行った。

3. 研究成果

研究経過に記述した i)、ii)の実験を行った結果、

i) 励起プラズマ源及び信号検出器として動作するグロー放電管の陰極として取り付けた試料の最適形状を検討したところ、通常のグリム型グロー放電管で用いている板状陰極に比べ、板状試料に直径 3 mm、深さ 5 mm の穴を開け中空陰極とした場合の光ガルバノ信号はその強度が約 10 倍増大することがわかった。この理由として、板状陰極の場合、この実験ではグロープラズマは直径約 8 mm 程度の円形に広がって発生するのに比べ、中空陰極とするとグロープラズマは直径 3 mm の穴の中に閉じこめられる形となり、励起レーザー光のビーム径が 2 mm であるため、効率よくプラズマ中の原子がレーザー光により励起されたため、光ガルバノ信号の強度が増大したものと考えている。

ii) 現在の直流放電でグロープラズマを発生させ、パルス波長可変レーザーとホックスカー積分器を用いて光ガルバノ信号を検出する分析装置では、試料形状が板状の場合に酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号はノイズレベル以下となり、確認することができなかった。しかし、i) で検討したように試料形状を中空陰極型にすることにより、分析感度が約 10 倍増大し、酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号を良い S/N で測定することができた。

4. ま と め

本研究に用いた光ガルバノ分析装置において、酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号を検出するための、試料陰極の形状を最適化することができ、酸素原子、窒素原子の光ガルバノ信号を測定することができた。次年度はCW（連続発振）外部共振器型半導体レーザーを励起用波長可変レーザーとして用いて、光ガルバノ分析装置の更なる高感度化を計り、試料に ppm オーダーの酸素、窒素を含んだ鉄鋼標準物質を用いて実験を行う予定である。

新規プラズマ表面窒化処理法の開発と形成される窒化膜の解析

研究代表者名

東洋大学・理工学部・岡本 幸雄

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・我妻 和明、東北大学・金属材料研究所・佐藤 成男

1. はじめに

プラズマ窒化による表面処理は耐摩耗性、疲労強度の向上、また、耐食性の向上に際だつ効果をもたらす。このため、鉄、チタン、アルミなどの多くの素材に表面処理がなされ、材料の高機能化に利用されている。プラズマ窒化処理は、低真空下で形成される窒素プラズマを、高温に保持された試料表面で窒化反応させることによりなされる。

形成される窒化層の化合物、結晶構造は窒素分圧に依存し、窒素分圧が低い場合、十分な窒化反応が生じず、期待される高い特性は望めない。ひるがえせば、高窒素圧により、短時間で高窒化反応を生じさせることが期待できる。本研究では、大気圧での窒素プラズマ形成が可能なマイクロ波誘導プラズマを利用した高窒素雰囲気プラズマを利用した窒化膜生成プロセスを開発する。この手法により、短時間での高窒化処理を実現することを目的としている。なお、この手法で開発された窒化膜について成膜時のプラズマ発光特性と形成される薄膜の構造・電子状態の解析から、窒化膜形成メカニズムについても詳細に解析する。

また、プラズマ窒化における素過程は、プラズマによる窒素ラジカルの励起とそれによる表面反応に基づく。したがって、この反応メカニズムの理解には窒素の励起状態の把握と最表面で生じる窒化反応の相関に関する基礎研究が必要となる。そこで、グロー放電発光分析装置を利用した窒化時におけるその場分光分析を行い、あわせて、X線光電子分光法（XPS）、オージェ電子分光法（AES）によるナノオーダー表面の化学状態を詳細に解析する。これら測定、解析に基づき窒素励起種と窒化膜形成のすることも目的の一つとする。

2. 研究経過

大気圧下における窒化膜形成を目指し、Okamoto-cavityを用いたマイクロ波誘導プラズマ窒化処理装置の開発を進めている（Fig.1）。安定なプラズマを得るために、プラズマトーチの試作、ならびに、窒化処理用試料チャンバーの開発を行い、大気圧雰囲気においても酸素レベルの低い窒化膜成膜の目処を立てた。

また、プラズマ励起による窒素ラジカルと窒化膜形成に関する研究においては、窒素ラジカル種の制御が必要となる。この課題に対しバランスガスにHe、Ne、Arを加えることでそれぞれのメタステーブル状態からのenergy transferに基づく励起窒素分子（ N_2^* ）および窒素分子イオン（ N_2^+ ）のpopulation制御が実現した。この現象を利用した窒素ラジカルコントロールにより、窒素ラジカルと表面窒化反応の素過程に関する詳細な情報を得るに至っている。

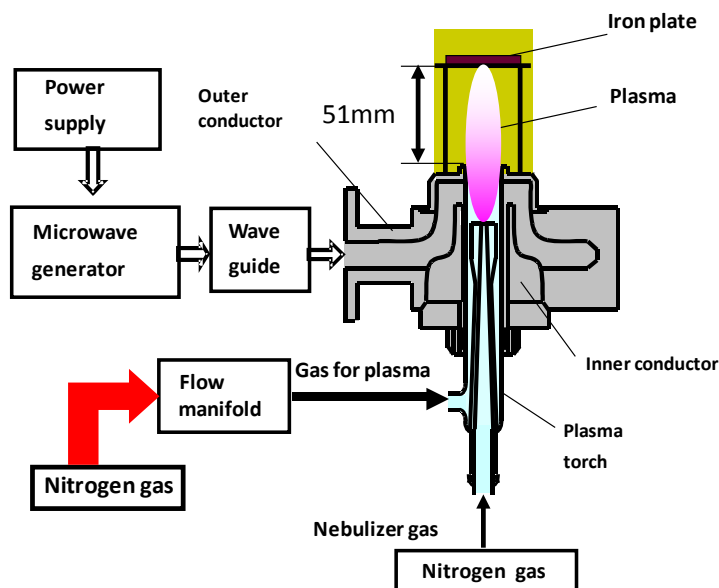


Fig. 1 Schematic diagram of Okamoto-cavity microwave-induced plasma apparatus.

3. 研究成果

3. 1 マイクロ波誘導プラズマ窒化処理装置の開発

窒化処理には Fig. 1 に示した大気圧マイクロ波誘導窒素プラズマ発生装置を用いた。マイクロ波電力により発生したマイクロ波電界(表面波)によって窒素ガスをプラズマ化した。窒素ガスの流量は 10L/min で、トーチ(放電管)に導入し、トーチの先端内部から前方にプラズマを発生させた。試料には 4N の高純度鉄の板を用い、プラズマ先端に設置して窒化処理を行った。トーチの先端から試料までの距離は 5.1cm とした。窒化膜作製のパラメータとしては、マイクロ波電力と窒化時間(プラズマ照射時間)とした。形成された窒化膜のデプスプロファイルは高周波グロー放電発光分析法を用いて、結晶相は X 線回折法を用いて調べた。

窒化時間に伴う窒化膜の窒素濃度の深さ分布の変化を Fig. 2 に示す。成膜時のマイクロ波電力は 700W である。窒化時間 20s で約 1 μm の窒化膜が形成された。短時間で窒化処理ができることが分かった。そして、窒化時間の増加に伴い、窒素濃度の深さ方向の勾配が緩やかになり、膜厚の増加につながるものが明らかになった。60s の比較的短い時間で 10 μm 以上の窒化膜を形成することができた。短時間で厚い窒化膜を形成できた理由は、プラズマが基板温度を上昇させ、窒素の拡散を促進させたためと考えられる。

窒化相としては、 Fe_4N が優先的に形成されることが X 線回折測定から明らかとなった。ただし、窒化時間の増加と共に、 $\gamma\text{-Fe}$ が形成された。今後、これらの結晶相の窒化時間による形成・遷移、およびこれら相の深さ分布に対する窒化膜形成のための諸条件について検討する。

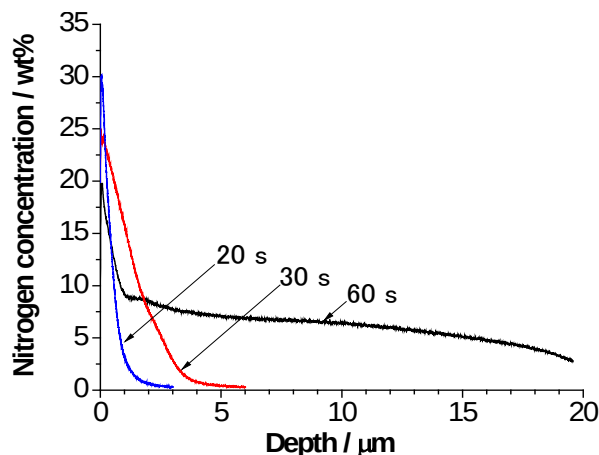


Fig.2. Depth distributions of the nitrogen concentration in the nitrided layer formed on the iron plate as a parameter of nitriding time.

3. 2 グロー放電発光分析装置を用いた窒素ラジカルコントロールによる表面制御

窒素励起状態のコントロールは、希ガス-窒素混合ガスを用いたグロー放電プラズマから行う。一般に希ガスプラズマはその準安定原子の状態密度が高い。このため、希ガスの準安定原子から窒素への energy transfer が生じうる。この際、希ガスの準安定原子のエネルギー準位はガス種により大きく変わるため、希ガス種を変えることで、窒素の励起状態を変えることが可能になる。例えば、アルゴン、ネオン、ヘリウムのメタステーブルのエネルギー準位を比較すると、 $E_{\text{He}} > E_{\text{Ne}} >> E_{\text{Ar}}$ となるため、このエネルギー準位に応じた、窒素励起状態の遷移が期待される。このような現象を系統的に調べるため、アルゴン、ネオン、ヘリウムを混合ガスとして加え、窒素励起状態を調べた。なお、形成された表面窒化層はオージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy: AES) による深さ方向の組成分布、ならびに X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) により各元素の化学状態を解析した。これらの情報をもとに、表面の窒化の強さを評価し、窒素の励起状態との相関を解析した。

窒化膜はプラズマにより励起される Ar^+ 、 Ne^+ によるスパッタ効果より、表面エッチングと窒化が同時に進行する。つまり、連続的に無垢な基材表面での窒化現象が生じることになり、表面窒化の素過程を捉えていることになる。 $\text{Ne} + \text{N}_2$ より作製された窒化層の窒素濃度は $\text{Ar} + \text{N}_2$ より高い実験結果が AES より明らかとなった。つまり、 $\text{Ne} + \text{N}_2$ 混合ガスプラズマはより高い窒化能を持つことが理解できる。また、 $\text{He}(1.33\text{kPa}) + \text{Ar}(27\text{Pa}) + \text{N}_2(67\text{Pa})$ 混合ガスプラズマで窒化した場合についても、窒素濃度の高い表面窒化層が形成されることが確認された。さらに XPS による窒化膜の化学状態の評価から、窒素が高配位で金属と結合していることが明らかとなった。これらの実験事実は窒素の励起状態の差異が形成される窒化膜の化学状態に密接な関係を有していることを示唆している。同時に、窒素の励起状態コントロールより、窒化膜形成制御の可能性を明示している。

4. まとめ

従来のプラズマ窒化は減圧雰囲気下での処理を要した。一方、本研究で開発しているマイクロ波誘導プラズマ窒化処理装置は、大気圧下で安定なプラズマ発生とそれによる窒化処理が可能であることをいくつかの実験結果より立証することができた。今後、窒化処理に対する諸条件(ガス種、プラズマ出力等)の制御により窒化膜の最適化を行い、本手法の実用への展開を狙う。

また、プラズマにより励起された窒素のラジカル種は窒化膜形成に密接な関係を持つことが明らかとなった。この点を踏まえ、マイクロ波誘導プラズマにおける窒素励起状態の評価も行っていく予定である。

光電子分光および光吸収分光の原子スケール分析への応用

研究代表者名

京都工芸繊維大学・工学科学・高廣克己

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・永田晋二，土屋文，京都工芸繊維大学・工学科学・川口和弘

1. はじめに

ナノ粒子から構成される新規機能性材料の創製が注目されているが，その分析法は，従来通り透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡等の直接観察が主流である。これらの方法は，研究室レベルで非常に有用な分析法であるが，試料作製の困難さや，観察領域の制限があるため，すべての研究者に対して有用な分析法ではない。本研究では，以上の問題点を克服すべく，X線光電子分光（XPS）および光吸収の分光学的手法により，簡便，迅速かつ正確に原子レベルのクラスターからナノ粒子に至る広範囲のサイズ領域のキャラクタリゼーション法を開発・確立することを最終目標にして，その基礎研究を行う。とくに，マトリックスに埋め込まれたクラスター，ナノ・サブナノ粒子のサイズや存在状態分析など，キャラクタリゼーション法を確立し，それらの三次元状態分析の可能性を探索。

2. 研究経過

本研究は平成21年度から開始した。本年度では， SiO_2 中にAgおよびAuイオン注入を用いて，AgおよびAuクラスター，ナノ・サブナノ粒子を作製し，透過型電子顕微鏡の断面観察により深さ方向の存在状態・サイズ分布を観察した。マトリックスに埋め込まれたクラスター，ナノ・サブナノ粒子のXPSと光吸収分光を行い，スペクトルとクラスターサイズや粒径との相関を見出すことを目標とした。

3. 研究成果

350 keV Ag^+ イオンを単結晶Si上の熱酸化膜 SiO_2 に注入した。注入量は 1.2×10^{17} ions/cm²である。 Ag^+ イオン電流密度は10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であり，注入中の試料温度は150 °C程度であった。ラザフォード後方散乱法（RBS），X線光電子分光法（XPS），X線回折（XRD）および透過電子顕微鏡（TEM）観察により，注入後の試料のキャラクタリゼーションを行った。RBSによるAg濃度分布測定では，注入Agイオンの投影飛程である125 nm近傍にAgが集中することが分かった。また， SiO_2/Si 界面近傍にも，Agの存在を確認した。XPSおよびXRDでは，Agは酸化されていないことが分かった。Fig. 1はAgイオン注入試料の断面TEM像である。深さ125 nmを中心に，粒径30 nm程度の粒子が規則的に2次元配列している。さらに， SiO_2/Si 界面に沿って，粒径2 nm程度の粒子が配列していることが観察された。このように， SiO_2/Si 基板へのAgイオン注入では，ほぼ均一粒径を有するAgナノ粒子が規則配列することが分かった。規則配列の機構は不明であるが，規則配列ナノ粒子は，単電子デバイスなどへの応用が期待されるため，その機構解明と再現性の確認が必要である。

500 keV Au^+ イオン注入では，Au濃度分布に応じたAuナノ粒子粒径分布が得られた。また，Arスパッタエッチングを用いて，深さ方向のXPS Au 4f内殻準位結合エネルギーと価電子帯幅の変化を調べた結果，ともにAu濃度依存性を見出すことができた。

4. ま と め

ナノ粒子生成のためにイオン注入を用いた結果，Agナノ粒子の規則配列を見出すことができた。次年度では，規則配列機構の解明を進めるとともに，本来の目的である，イオン注入で生成したクラスター・ナノ粒子の光電子分光および光吸収分光を行う予定である。これにより，マトリックスに埋め込まれたクラスター，ナノ・サブナノ粒子のサイズや存在状態分析などのキャラクタリゼーション法の確立を目指す。

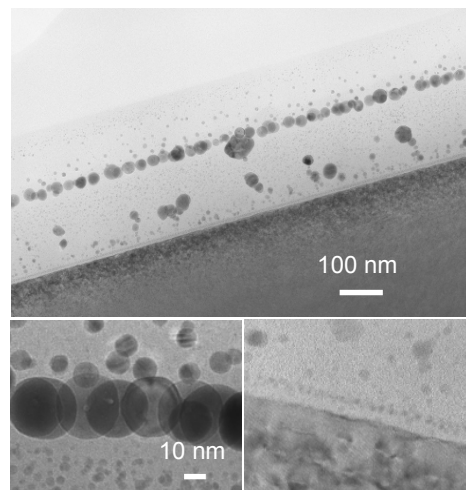


Fig. 1 XTEM micrographs of Ag-implanted SiO_2/Si at depths of (a) 0–300 nm, (b) ~125 nm and (c) ~300 nm.

第一原理計算による THz パラメトリック増幅用 BBO 結晶のフォノン解析

研究代表者名

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・猿倉 信彦

研究分担者名

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・清水 俊彦

1. はじめに

テラヘルツ波(0.1-10THz)発生源は、新規的な周波数光源として近年急速に開発が進められ、既にいくつかの発生メカニズムをもつ多種の光源が活用されている。しかし、光源や分光機器の開発が進む一方で、THz 帯の増幅器は未だに実現していない。もし、THz 増幅器が実現すれば、高強度 THz 波を用いた非線形効果のような未開拓領域の応用研究が可能になるなど、その意義は非常に大きい。

その実現のためには、増幅器の候補となる結晶の THz 領域における光学特性を知る必要がある。そこで、我々のグループでは、 β -バリウムボレート(β BBO; β -BariumBorate)等の THz 帯特性を調べてきた。その結果、THz 帯特性には、主に集団的なフォノン挙動が関与していると推測されたために、密度汎関数法を用いたフォノンモードの算出を試みている。

本研究では、THz 波増幅用結晶として KTP に注目し、KTP の擬似位相整合を利用した差周波発生による THz 発生を目指した。

2. 研究経過

まず初めに、THz 領域における KTP の光学特性を調べるため、透過スペクトルを測定した。続いて、 $1.21\ \mu\text{m}$ に波長を固定した光と、 $1.199\ \mu\text{m}$ から $1.21\ \mu\text{m}$ の範囲で波長を変えた光との差周波として発生する THz 波の振動数を計算により求めた。

3. 研究成果

透過スペクトル測定の結果、 $0.5\sim 2\ \text{THz}$ で 40% の高い透過率を持つことが分かった。光源の仕様を考慮すれば $0.3\ \text{THz}$ くらいまで高透過率であることが期待される。

続いて、差周波として発生する THz 波の振動数を東北大金属材料研究所のスーパーコンピューター等を利用して計算した。その結果、発生する THz 波の振動数は $0.3\sim 2\ \text{THz}$ であった。THz 波発生にあたって、KTP 結晶はわずか 0.08 度しか回転させる必要がないことも明らかにした。

4. ま と め

今回、擬似位相整合 KTP 結晶の差周波発生による THz 源を考案した。その結果、KTP の透過率と運動量保存則より、計算の結果 $0.3\sim 2\ \text{THz}$ の範囲で THz 波が発生することを示し、また、その際 KTP 結晶は 0.08 度しか回転させる必要がないことを示した。

以上から、今回考案した擬似位相整合 KTP 結晶を用いた差周波発生による THz 波発生は、波長可変 THz 源としての可能性を持つことを示すことに成功した。このことは、同じ非線形結晶である BBO 結晶を利用した THz 増幅を初めとして、高強度 THz 波の実現に向けて非常に意義のある成果であると言える。

有機酸存在下で生成した 4 価アクチノイド水酸化物固相の状態分析

研究代表者

京都大学大学院・工学研究科・佐々木隆之

研究分担者

京都大学大学院・工学研究科・小林大志

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物処分の安全評価において、アクチノイド元素の 4 価イオンは地下水中に存在する様々な有機アニオンと相互作用し、錯体および固相を形成する複雑な挙動を示す。安全評価の信頼性向上には、地下水環境中でのこれらの化学反応の解明、溶解度の予測に基づいて、核種移行量を定量的に把握することが必要である。4 価イオンは、水溶液中において加水分解する傾向が非常に強く、有機アニオン共存下における溶解度制限固相の形成は、有機アニオンとの錯生成反応と加水分解の競争反応であると考えられる。これまで我々は、アクチノイド元素の 4 価イオンとしてトリウム、有機アニオンとしてカルボン酸を用い、溶解度の決定と熱力学的な予測モデルの確立を進めてきた。カルボン酸共存下でのトリウム溶解度は、カルボン酸を含まないときのそれより数桁低い。このことから、トリウムとカルボン酸が形成した新たな固相の溶解度積によって溶解度が支配されているとの仮説を提案した。このような仮説を証明する目的で、金研アルファ放射体実験室に設置されている元素分析装置を用いて固相の組成のうち、特に、トリウムに対するジカルボン酸の存在比を明らかにした。

2. 研究経過

Th 溶液に種々のカルボン酸を添加し、pH を調整、沈殿を生成させた。試料溶液を一定期間静置し、平衡 pH を測定した後、遠心沈降により固液を分離した。上澄み液を捨てた後、固相を湿潤させたまま取り出し、容器に封入した。一連の操作は、京都大学原子炉実験所内の実験施設において行った。固相試料を貴施設に移送した後、開封して乾燥後、試料を秤量し、元素分析装置により含有 C、H などの存在比を測定した。さらに、試料の一部を硝酸に溶解し、直ちに溶解液に含まれる Th および Na 濃度を ICP-AES により定量した。

3. 研究成果

構造の異なる直鎖状のジカルボン酸であるシュウ酸およびマロン酸存在下で生成する固相に含まれる Th, Na, C, H 元素の含有量から推定した固相の組成は、既に得られている固相の熱重量分析 (TGA) および示差熱分析 (DTA) の結果と一致した。すなわち、シュウ酸存在下の酸性 pH 条件では、OH を含まない

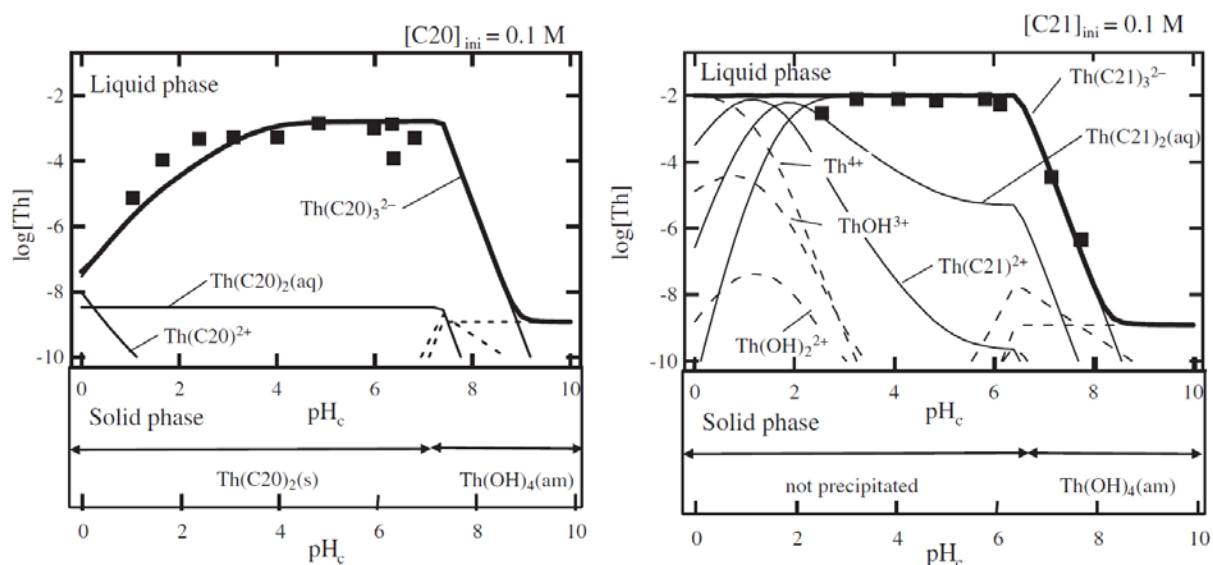


図 1. 0.1 mol/dm³シュウ酸(左)およびマロン酸(右)存在下でのTh(IV)溶解度と溶解度制限固相¹⁾

Thとシュウ酸の2元系の固相の存在が確認され、既報の熱分析やX線回折法(XRD)による結果を支持することが分かった。さらに、Thとこれらジカルボン酸(C2x)との2元固相(Th(C2x)₂)を酸性pH領域における溶解度制限固相、水酸化物(Th(OH)₄(am))を中性pH領域における溶解度制限固相と仮定し、ジカルボン酸存在下におけるThの見かけの溶解度を解析することで、溶解度の定量的評価に必要な熱力学データである溶解度積を求めることができた(図1)。

4. ま と め

アクチノイド元素の4価イオンの地下水環境中における移行評価の信頼性向上には、地下水中に存在する様々な有機アニオンとの錯生成および固相形成反応を理解する必要がある。特に、見かけの溶解度から溶解度制限固相を仮定する場合、元素分析による固相組成の推定は大きな役割を果たす。本年度の研究では、2種類の直鎖状のジカルボン酸存在下での酸性、中性およびアルカリ性pH条件で生成した固相の組成を推定し、溶解度制限固相設定の根拠とすることができた。このとき、固相組成は溶液条件により変化していることが確認され、今後、信頼性の高い溶解度評価に向けて、構造の異なる他の有機酸で、同様の研究を継続することが重要であり、また固相組成の溶液条件による変化についてより詳細な考察を行う必要がある。本研究は、緊急課題として採択していただき、貴施設の関係各位のご協力のもとで効果的に成果を上げることができた。ここにお礼申し上げます。

1) Taishi KOBAYASHI, Takayuki SASAKI, Ikuji TAKAGI and Hirotake MORIYAMA, J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 46, p.1085-1090 (2009).