

研究速報

UDC 539.172.2:539.143.078
546.811-165:669.715'6

メスbauer効果によるAl中Sn不純物の格子振動の研究

Mössbauer Analysis of Lattice Dynamics of Sn impurity in Al

谷 脇 雅 文*・梅 山 伸 二*・石 田 洋 一*・加 藤 正 夫*
Masafumi TANIWAKI Shinji UMEYAMA Yoichi ISHIDA Masao KATO

1. 序 論

この研究は、メスbauer測定によって、Al中に固溶した¹¹⁹Sn不純物原子の振動と、Al中で空孔と結びついた¹¹⁹Sn不純物原子の振動を直接測定したものである。

メスbauer効果によると核の振動のちがいは無反跳分率のちがいとなってあらわれるので、測定温度をかえてメスbauerピーク強度の変化をしらべ、これからAl中に固溶したSn、Al中で空孔と結びついたSnの有効デバイ温度をもとめた。さらにいくつかの仮定のもとに、得られたデータを用いて、Al中にSnが固溶したときのエントロピー変化、Al中でのSnと空孔の結合エントロピーを計算した。

2. 有効デバイ温度のもともめ方

無反跳分率はメスbauer核の振動数と温度によってきまり、デバイモデルで近似する¹⁾と

$$f = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2R\theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad \dots\dots(1)$$

- f 無反跳分率
- E_R 反跳エネルギー
- k ボルツマン定数
- T 温 度 (K)
- θ_D 有効デバイ温度 (K)

上式でθ_D、T以外は定数だから温度による無反跳分率の変化を測定して有効デバイ温度を求められるはずだが、実際の測定ではメスbauerγ線以外の放射線も測定に入ってくるし、また試料の有効厚みを十分に小さくすることがむずかしいという理由から、無反跳分率の温度による変化を直接とらえることが困難である。

実際の測定で得られるピーク強度εは

$$\epsilon = \frac{N_\infty}{N_\infty + B} \epsilon_\gamma = \frac{N_\infty}{N_\infty + B} f_s \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{T_A}{2} \right) J_0 \left(i \frac{T_A}{2} \right) \right\} \quad \dots\dots(2)$$

$$T_A = \sigma n f \quad \dots\dots(3)$$

- N_∞ メスbauerγ線のバックグラウンドレベル
- B メスbauerγ線以外の計数
- ε_γ 真のピーク強度
- f_s 線源の無反跳分率
- T_A 吸収体の有効厚み
- J₀($\frac{iT_A}{2}$) 0次のベッセル関数
- σ メスbauer断面積
- n 吸収体の単位面積あたりのメスbauer核の個数
- f 吸収体の無反跳分率 ((1)式のf)

(1)式を(3)式に、さらにそれを(2)式に代入すると実際のピーク強度は次の形であらわされる。

$$\epsilon = \frac{N_\infty f_s}{N_\infty + B} g(\theta_D, T) \quad \dots\dots(4)$$

ここでg(θ_D, T)は数値計算できる。吸収体実験ではf_sは一定とみなせるしN_∞/N_∞+Bは実験条件をかえなければ一定である。そこで温度T₀のときのピーク強度をε₀としてこの温度で(4)式を規格化すると

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{g(\theta_D, T)}{g(\theta_D, T_0)} \quad \dots\dots(5)$$

この式は、θ_Dをきめて数値計算するとT-ε/ε₀のグラフとしてあらわせるので、実験からもとめたT-ε/ε₀の関係にもっともよくあうθ_Dをさがすという方法によって有効デバイ温度を決定できる。

3. 実験方法

試料は99.999%pure Alに0.01at%の¹¹⁹Snを入れた厚さ1.49mmの板で、この試料に2とおりの熱処理を行い、それぞれの場合について測定温度をかえてメスbauer測定を行った。このときメスbauerγ線とそれ以外の放射線の計数比を一定に保つために、γ線範囲、線源駆動装置の作動条件、線源-試料-検出器の位置関係等の実験条件をまったく固定したまま、連続して測定を行った。(1)まず試料を600°Cに約90分間おいたのち空冷し、これを83K、136K、158K、220K、286Kで測定し、次に(2)試料を590°Cで約10分間加熱し氷水中に急冷し、88K、116K、151.5K、181.5Kで測定した。はじめの熱処理によって、Al中で大部分

* 東京大学生産技術研究所 第4部

の ^{119}Sn が固溶していることが期待され、あの場合にAl中でかなりの ^{119}Sn と空孔が結合していることが期待される²⁾

なお、線源は $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ 、温度制御はヒーターを内蔵した液体窒素用クライオスタットで滴下窒素量とヒーター加熱によって行った。

4. 実験結果

得られたスペクトルは、いくつかのローレンツ型ピークのかさなりとして最小二乗法によって解析し、ピークの同定は梅山等の研究にもとづいて行った²⁾

(1) 空冷した試料のメスバウエースペクトル ; いずれの温度のスペクトルも1個のピークとして解析して良い結果が得られた。結果を図1に示す。さらに2ピー

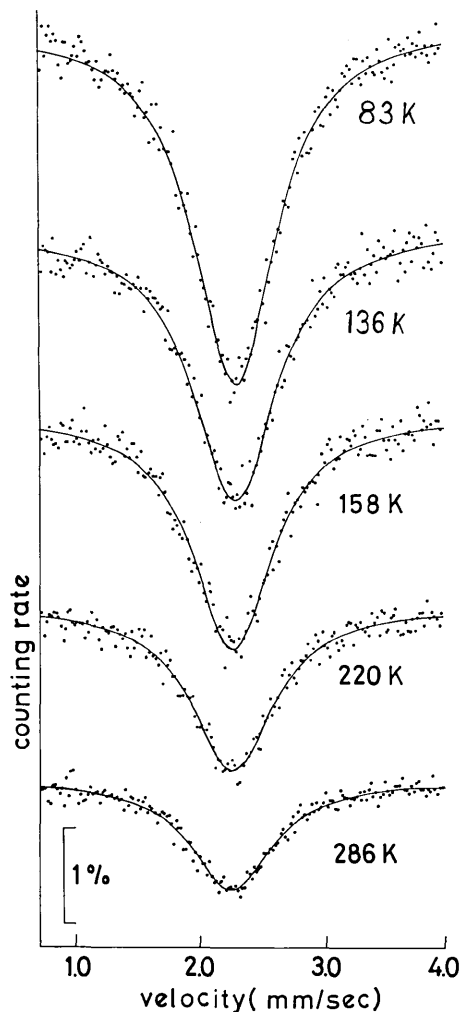


図1 空冷試料のメスバウエースペクトル(温度による変化)

クとして解析すると近似はほとんど良くならないのに、スペクトル半値巾が物理的にあり得ないほど小さくなり、温度によるピーク位置シフトが逆になるという結果になった。以上のことから、スペクトルは1ピーク、すなわち ^{119}Sn の状態は1とおりでであると考えてよい。

83Kにおいてこのピーク位置は $2.30 \pm 0.01 \text{ mm/sec}$ であり、梅山等の研究にもとづいて、このピークはAl中に固溶した孤立 ^{119}Sn のピークであると決定できる。

(2) 急冷した試料のメスバウエースペクトル ; いずれのスペクトルも1本のピークとしては半値巾が大きすぎる。そこで3つのピークが重なったものとして解析し、この結果を図2に示す。88Kでのこれらのピーク位置は、左から、 $2.19 \pm 0.04 \text{ mm/sec}$, $2.30 \pm 0.03 \text{ mm/sec}$, $2.66 \pm 0.05 \text{ mm/sec}$ であり、それぞれAl中で空孔1個と結びついた ^{119}Sn 、Al中で固溶した孤立 ^{119}Sn 、 ^{119}Sn クラスターのピークである²⁾

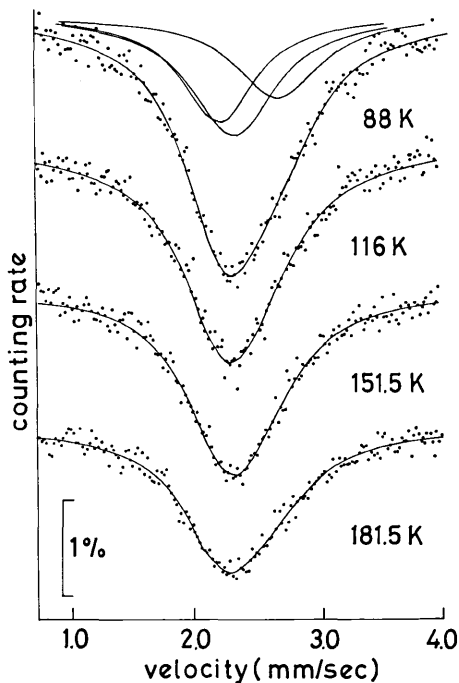


図2 急冷試料のメスバウエースペクトル(温度による変化): 88Kの測定についてのみピークを3つにわけている。

5. 考察

5・1 有効デバイ温度 ; 2章の方法によって、空冷試料のピーク強度変化からAl中に固溶した孤立Sn原子の有効デバイ温度をもとめ、急冷試料のピーク強度変化から、Al中で空孔と結びついているSn原子と

研究速報

Sn クラスターの有効デバイ温度をもとめた。

図3の丸印は空冷試料の実験結果で、実線はそれぞれ有効デバイ温度を150K, 160K, 170Kとして数値計算した $T-\epsilon/\epsilon_0$ の関係である。測定データは160Kを中心として $\pm 10^\circ$ の間によくおさまっているの、Al中に固溶した孤立Sn原子の有効デバイ温度 $\theta_D = 160K \pm 10^\circ$ と決定した。Al-Snの力定数とAl-Alの力定数の比は $\lambda'/\lambda = M'/M(\theta_D/\theta_D)^2$ であらわされるので、ここで得た値 $\theta_D = 160K$ から $\lambda'/\lambda = 0.65$ が得られる。ここに M' は固溶原子の質量、 M はマトリックス原子の質量、 θ_D はマトリックス原子のデバイ温度⁴⁾ である。

図4に急冷試料からもとめた $T-\epsilon/\epsilon_0$ の関係をそれ

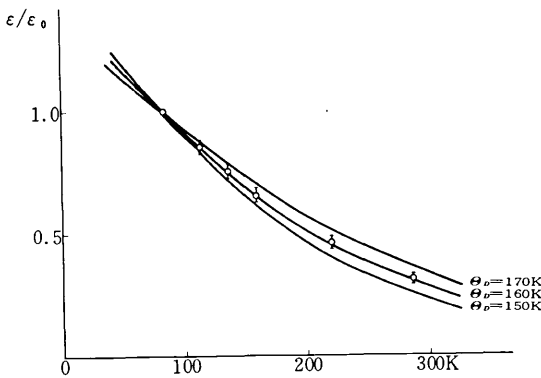


図3 空冷試料の温度—強度の関係

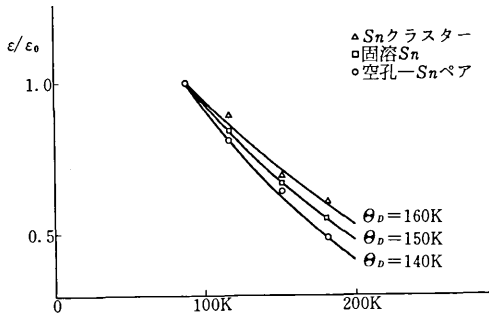


図4 急冷試料の温度—強度の関係

ぞれ示す。実線は θ_D が140K, 150K, 160Kの時の $T-\epsilon/\epsilon_0$ 曲線である。空冷試料のときに較べて固溶Snの有効デバイ温度が約10K低い、これは無反跳共鳴吸収に参与するメスバウアー核が減少し(2)式の T_A が小さくなったためであろう。このことを考慮したとき、Al中で空孔と結びついたSnの有効デバイ温度は150K程度と考えられる。この値は固溶した孤立Snの値160Kよりもやや小さく、Al中でSnは空孔がとりにくると振動がわずかにゆるやかになることを意味している。

5・2 振動エントロピー；固溶によるエントロピー変化や不純物原子と空孔の結合エントロピーは主として振動エントロピー $S = -k \sum \ln \nu_i / RT$ によるものとする⁵⁾ Al中にSnが固溶したとき、Snの振動とSnのまわりの12個のAlの振動が変化するとすれば、固溶によるエントロピー差 ΔS^S は

$$\Delta S^S = (S_{Sn-Al} - S_{Sn}) + 12(S_{Al-Sn} - S_{Al})$$

ここに、 S_{Sn} , S_{Sn-Al} , S_{Al-Sn} , S_{Al} はそれぞれAlに固溶したSn, 純Sn, SnのとなりのAl, 純Alの振動エントロピーである。 S_{Sn-Al} は今回の実験から、 S_{Sn} はA, J, F, Boyle等のもとめたSnの有効デバイ温度142K⁶⁾ からもとめ、Snが1個そばにいる時のAlの力定数は11個のAl-Alボンドと1個のAl-Snボンドの力定数の平均として近似すると、 $\Delta S^S = 0.17k$ を得る。

結合エントロピー ΔS^B は N 個のAl中で1個のSnと1個の空孔が別々に存在しているときと、となりあっているときの振動エントロピーの差である⁷⁾ Alに固溶したSn, SnのまわりのAl, 空孔のまわりのAl, 空孔と結びついたSn, 空孔とSnの両方の最近接位置にあるAlによる振動エントロピーをそれぞれ S_{Sn} , S_{Al-Sn} , S_{Al-v} , S_{Sn-v} , $S_{Al-Sn-v}$ とすると、

$$\Delta S^B = |S_{Sn} + 12S_{Al-Sn} + 12S_{Al-v} + (N-24)S_{Al}|$$

$$- |S_{Sn+v} + 4S_{Al-Sn-v} + 7S_{Al-Sn} + 7S_{Al-v} + (N-18)S_{Al}|$$

ここで固溶エントロピーをもとめたときと同じ近似を行うと $\Delta S^B = -0.03k$ となる。あらい近似計算であるが、これによってAl中のSnと空孔との結合エントロピーはかなり小さいと考えてよい。

6. 結論

(i) Al中に固溶した孤立Sn原子の有効デバイ温度は、160Kであり、Al-Alに対するAl-Snの力定数比は0.65である。

(ii) Al中で1個の空孔と結びついているSnの有効デバイ温度は、孤立Sn原子のそれよりやや小さく、約150Kである。

(iii) Al中でのSnの固溶によるエントロピー差は0.17k, Snと空孔の結合エントロピーは小さいと考えられる。
(1975年12月20日受理)

参考文献

- 1) 佐野：メスバウアー分光学 (講談社)
- 2) 梅山, 佐々, 石田, 加藤：生産研究27 (1975) 76
- 3) P. D. Mannheim：Phys. Rev. 165 (1968) 1011
- 4) R. K. Sharma; R. D. Gupta：Z. Phys. Chem. 242(1969)341
- 5) H. B. Huntington, G. A. Shirma and E. S. Wajda：Phys. Rev. 99 (1955) 1085
- 6) A. J. F. Boyle et al.; Proc. Phys. Soc. 77 (1961) 129
- 7) F. Nakamura, J. Takamura, M. Chikasaki; Journal of Material Science 8 (1973) 385