

電子線照射したAl中の ^{119}Sn のメスバウワースペクトルMössbauer Spectrum of ^{119}Sn in Electron Irradiated Al

梅山伸二*・佐々絃一*・石田洋一*・加藤正夫*

Shinji UMEYAMA, Koichi SASSA, Yoichi ISHIDA and Masao KATO

1) 序 論

^{119}Sn を含んだ Al を高温より焼入れるとメスバウワースペクトルに、固溶した Sn のピークの他に、新しいピークがあらわれ、これがピーク位置から、空孔あるいは二次欠陥と結びついた Sn によるものと考えられることを、前報¹⁾で報告した。急冷中におこる空孔や不純物の反応は複雑であって、急冷の実験からだけでは、このピークが、空孔と結びついた Sn によるものと結論するのは危険であり、他の方法によって空孔を導入した場合にも同じピークがあらわれるかどうかを確かめる必要がある。

金属中に空孔を導入する方法としては、急冷の他に、粒子線照射、塑性変形などがある。これらの方法では、空孔の他に格子間原子も導入され、別の複雑さが加わる。その回復過程は通常、5つの stage にわけられているが²⁾、各 stage がどのような欠陥の回復に対応するかは、形成される欠陥の種類、量、移動の活性化エネルギーなどを知るうえで重要であり、多くの研究がなされてきたが、現在以下に述べる2つの解釈が対立し、結論が得られていない。1つは、格子間原子に2種類あり、これが stage I と stage III で移動し、空孔は stage IV で移動すると考えるものであり³⁾、他は、格子間原子は1種類で stage I で移動し、stage III は空孔の移動であると考えたものである⁴⁾。これに関しても、メスバウワースペクトルの変化から結論を得る事が期待される。

塑性変形や重粒子による照射では、素点欠陥である空孔、格子欠陥の他に点欠陥集合体も形成される可能性があるため、今回は素点欠陥だけが形成されるとされている電子線照射を行ない、その回復過程における ^{119}Sn のメスバウワースペクトルの変化から、Sn と空孔の相互作用、空孔の移動する stage を調べた。

2) 実験方法

Al-0.01at% Sn合金を600℃に加熱後空冷したものに、1 Mev電子を 6×10^{17} electron/cm²照射した。照

射には、東大原子力総合センターのダイナミトロン加速器を用いた。試料をメスバウワースペクトルの測定に用いる光学用クライオスタットにとりつけ、液体窒素で冷却しながら照射したが、電子線による加熱のため照射中の試料温度は最高-100℃まで上昇した。この温度は、Alの stage II と stage III の温度の中間であり、今回の実験目的には影響はない。照射後、-90℃から150℃まで30℃間隔、10分間の等時焼鈍を行ない、各焼鈍後液体窒素温度でメスバウワースペクトルを測定した。測定および解析の方法は前報と同じである。

3) 結 果

表1に解析結果を、図1にスペクトルの例を示す。参考のため、急冷した場合の結果もともに示した。スペクトルはすべて3本のピークで説明できる。中央のピークは常に2.3mm/sec. にあり、これは Al 中に固溶した Sn 原子のピークとして前報で結論したものと一致している。他の2つのピークは強度が小さい場合、位置を精度よく定められないが、誤差を配慮すると、焼鈍による位置の変化はないと考えられる。すなわち、スペクトルはすべて、各2.2mm/sec., 2.3mm/sec., 2.4mm/sec. に位置する3本のピークから成っており、焼鈍によるスペクトルの変化は各ピークの強度の変化であらわすことができる。図2に、各ピークの強度の焼鈍による変化を示す。照射前の、空冷したままのスペクトルは、前報で示したものより、2.2mm/sec., 2.4mm/sec. のピーク強度が大きい。これは空冷中の冷却速度がより大きく、凍結空孔や Sn クラスターなどが多く存在しているため、Snの状態が複雑になっているためと考えられる。

4) 考 察

a) 空孔-Sn集合体のメスバウワースペクトル

2.2mm/sec. の位置にあるピークは、急冷した場合にあらわれるピークと一致する。急冷と電子線照射で、共通に試料に与える変化は、空孔の導入であり、急冷した場合にあらわれるピークと同じピークが電子線照射後の回復過程で大きく増加することは、このピークが空孔またはその集合体と結びついた Sn によるもの

*東京大学生産技術研究所 4部

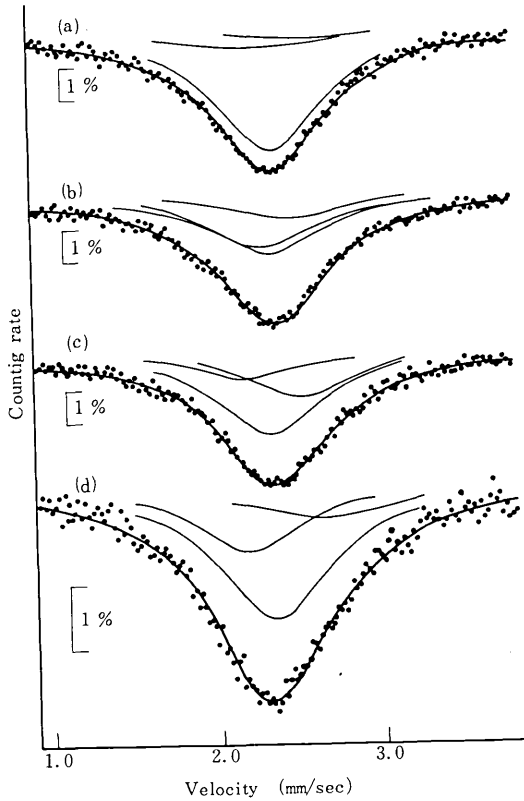


図1 Al-0.01at% Sn中の¹¹⁹Snメソパウースペクトル

- (a) 電子線照射直後
- (b) 0℃10分焼鈍
- (c) 150℃10分焼鈍
- (d) 580℃より氷水中に焼入れ

である事を示している。以下に、Snと結びついている空孔の数について、定量的な検討を行なう。

ピークの強度Aは、近似的に(1式)のようにあらわすことができる。⁵⁾

$$A = C \cdot f \cdot n \quad (1)$$

- C …測定条件より決まる定数
- f …無反跳分率
- n …原子数

同一スペクトル内での各ピークの間での比較では、Cは一定、fは原子の状態により変化するが、一般に、低温では変化は少ないので、一定と仮定すれば、強度Aは原子数nに比例することになり、スペクトル中の各ピークの強度の割合と、試料中の原子数から、そのピークの示す状態にある原子数が求まる。

表1より、2.2mm/sec.のピークに対応するSn原子の、照射後の焼鈍による増加量は約22ppmとなる。これに、Sn1個にとらえられている空孔の数をかければ、全空孔濃度が求まる。

表1 解析結果

ピーク位置、半値巾はmm/sec. 単位
位置は室温のBaSnO₃に対するものである。
ピーク強度は、絶対値を任意単位で示す。

試料 (焼鈍温度)	ピーク位置	ピーク 半値巾	ピーク強度	χ ²
照射前	2.21±0.04	0.66±0.08	0.46±0.11	1.03
	2.30±0.04	0.79±0.06	1.38±0.18	
	2.45±0.05	0.85±0.06	0.75±0.13	
照射後	2.17±0.10	1.08±0.19	0.41±0.16	1.24
	2.31±0.01	0.77±0.03	2.26±0.20	
	2.50±0.10	0.87±0.19	0.15±0.11	
(-90℃)	2.14±0.10	1.08±0.19	0.39±0.15	1.36
	2.32±0.02	0.80±0.03	2.39±0.15	
	2.70±0.30	0.92±0.25	0.13±0.08	
(-60℃)	2.22±0.09	0.90±0.18	0.45±0.23	0.99
	2.31±0.04	0.81±0.09	2.19±0.40	
	2.42±0.09	0.76±0.18	0.24±0.20	
(-30℃)	2.20±0.04	0.83±0.09	0.90±0.15	1.31
	2.32±0.02	0.81±0.04	1.28±0.12	
	2.62±0.10	0.64±0.19	0.20±0.10	
(0℃)	2.27±0.03	0.73±0.09	1.05±0.20	1.03
	2.31±0.02	0.80±0.04	1.37±0.15	
	2.56±0.09	1.16±0.30	0.40±0.12	
(30℃)	2.26±0.03	0.83±0.05	1.07±0.14	1.04
	2.31±0.02	0.81±0.05	1.16±0.14	
	2.43±0.05	0.83±0.19	0.45±0.15	
(60℃)	2.24±0.04	0.85±0.07	0.89±0.15	1.04
	2.29±0.03	0.75±0.05	1.29±0.14	
	2.56±0.05	0.79±0.19	0.43±0.16	
(90℃)	2.19±0.06	0.72±0.09	0.46±0.11	0.99
	2.32±0.02	0.74±0.04	1.72±0.15	
	2.58±0.04	0.72±0.09	0.28±0.09	
(120℃)	2.21±0.05	0.77±0.05	0.38±0.16	0.93
	2.30±0.02	0.77±0.03	1.60±0.15	
	2.45±0.07	0.76±0.19	0.58±0.20	
(150℃)	2.15±0.08	0.66±0.19	0.35±0.14	1.15
	2.29±0.03	0.73±0.04	1.42±0.14	
	2.48±0.04	0.78±0.18	0.77±0.25	
急冷	2.20±0.04	0.74±0.06	0.61±0.09	1.12
	2.33±0.02	0.82±0.04	1.37±0.12	
	2.61±0.09	1.00±0.20	0.39±0.14	

研究速報

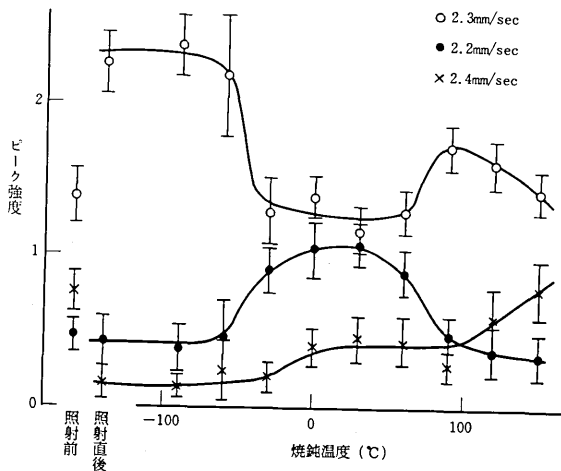


図2 ピーク強度の焼鈍による変化

一方、電子線照射によって形成される空孔濃度は次式であらわされる。⁶⁾

$$Cv = \sigma \cdot I \cdot m \quad (2)$$

σ …衝突断面積

I …電子線強度

m …1個の電子により作られる空孔数

1 Mevの電子をAlに照射された場合、 $\sigma = 25.4 \times 10^{-24}$ cm², $m = 2.2$ と報告されており、これから、今回の実験の場合、 $Cv \approx 33$ ppmとなる。形成された空孔の一部は、格子間原子と消滅し、一部は他のsinkに消滅するので、実際に試料中に残留し、Snと結びついている空孔の濃度はこれより少ないと考えられる。この空孔濃度と、2.2mm/sec.のピークを示すSnの濃度22ppmとを比較することからSnと結びついている空孔は、1個のSnあたりせいぜい1個と考えられる。

急冷した場合についても同様な考察を行なうことができる。急冷温度である580°Cで熱平衡に存在している空孔濃度は、空孔の形成エネルギー $E_f^v = 0.70$ ev, 形成エントロピー $S_f^v = 1.65k$ (k …ボルツマン定数)⁷⁾を用いて計算すると、340ppmとなる。急冷の場合、冷却速度によって凍結される空孔量⁸⁾⁹⁾が変化することが報告されているが⁸⁾⁹⁾、実際に凍結される割合を求めることは極めて困難である。J. Bassの実験結果⁹⁾から推定すると、 1×10^4 deg/sec程度の冷却速度で600°C付近から急冷した場合、凍結される空孔は、熱平衡濃度の1/10程度となる。我々の実験では冷却速度は測定されておらず、また純Alと稀薄合金とでは冷却速度依存性は異なると思われるが、熱平衡濃度の1/10が凍結されると仮定すると、凍結空孔濃度は、34ppmとなり、2.2mm/sec.のピークに対応するSn濃度25ppmとほぼ

等しい。したがって、この場合もSn1個あたりの空孔は1個と考えても、実験結果を説明できる。

以上の考察から、2.2mm/sec.のピークに対応するのはSnと1個の空孔のペアと結論される。

b) 空孔の回復過程 2)

図2に明らかなように、回復過程には、-30°C, 60°C, 150°Cの3つのstageがある。

Alの回復過程に関するこれまでの研究結果から、Al stage IIIは-100°C~30°Cの範囲にあることが知られているので¹⁰⁾¹¹⁾、-30°Cのstageがstage IIIに対応すると考えられる。このstageで2.2mm/sec.のピークが増加するのは、(a)で考察したことから、空孔-Snペアの形成である。このためには、Snが空孔の移動がおこななければならないが、Snが単独で移動することはおこり得ず、空孔の移動がおこなったことを示している。合金系は異なるがManselらは¹²⁾、⁵⁷C.を含むAlを液体ヘリウム温度で中性子照射し、メスバウワースペクトルを測定して、照射により新しいピークが形成され、これが-200°Cで増加し、-23°Cで消滅することを見出し、このピークが格子間原子と結びついたC.によるものであると報告している。-200°CはAlのstage Iの最終段階であり、ここで格子間原子の移動がおこなったことを意味する。-23°Cでピークが消滅したことは、格子間原子-C.ペアの解離または空孔の移動による格子間原子の消滅と考えられるが、われわれの実験結果とあわせて考えると、後者の可能性が大きい。C.-空孔ペアの形成は見られないが、Al中の⁵⁷Feのメスバウワースペクトルが急冷によってほとんど変化せず、Fe-空孔間の相互作用は小さいと考えられており¹³⁾¹⁴⁾、C.についても、空孔との相互作用は小さいと考えられる。

Alのstage IVは通常ははっきりあらわれないが、60°Cのstageが対応すると考えられる。ここで、空孔-Snペアが減少しているが、ペアの解離またはペアの移動による消滅の2つが考えられる。後者ならば、このstageでSnクラスターが形成されることになる。2.4mm/sec.のピークが位置から考えてSnクラスターの示すピークと思われるが、このピークの増加は120°C以上であり、60°Cでは、Snのクラスターはできていない。したがって60°CのstageはSn-空孔ペアの単なる解離と考えると良いと思われる。

150°CのstageはSnのクラスター形成、析出の過程であり熱平衡空孔による通常の拡散によっておこるものと考えられる。

Federighiらのグループは、Al-Sn合金を中性子照射¹⁵⁾、または塑性変形¹⁶⁾を行ない、その回復過程を電気抵抗測定により調べて、-50°Cで空孔-Snペアの形成、30°Cでペアの解離がおこると報告している。こ

研究速報
 の温度は我々の実験結果より低温にずれており、また回復は広い温度範囲にわたって連続的におこっており、われわれのように明瞭な stage を示さない。電気抵抗測定では、試料の全欠陥濃度が測定されるのに対し、われわれの実験は Sn の近接位置での変化を見ているので、直接比較する事はできないが、Sn と空孔の相互作用に関するかぎり、われわれの実験の方がより直接的であり、信頼できると思われる。

Federighi らは、Sn-空孔ペアの解離する温度から次式を用いて、Sn-空孔間の結合エネルギーを求めた¹⁶⁾

$$\tau = (\alpha \nu_0)^{-1} \exp[(E_B^V + E_M^V)/kT] \quad (3)$$

τ … 焼鈍時間

T … 焼鈍温度

α … 幾何学因子およびエントロピー項

ν_0 … 格子振動の振動数

E_B^V … 結合エネルギー

E_M^V … 空孔の移動エネルギー

実験結果から $\tau = 120 \text{sec.}$, $T = 303 \text{K}$ であり、 $\alpha = 10$, $\nu_0 = 10^{13} \text{sec}^{-1}$, $E_M^V = 0.62 \text{eV}$ として、 $E_B^V = 0.35 \text{eV}$ を得ている。われわれの実験結果を用いると、 $\tau = 600 \text{sec.}$, $T = 330 \text{K}$ より、 $E_B^V = 0.47 \text{eV}$ となる。(3)式は極めてあらい近似であり、また、 α , ν_0 を正確に評価する事も困難であるので、これから結合エネルギーを正確に求める事は不可能であるが、Sn-空孔ペアが 60°C 付近まで安定であることは、結合エネルギーが小さくはない事を意味している。

5) 結 論

Al-Sn合金を電子線照射すると、急冷した場合と

同様に、 2.2mm/sec. の位置に新しいピークがあらわれ、これは、空孔とペアを作った Sn によるピークと考えられる。このピークが stage III で成長することから、stage III で回復する点欠陥は空孔であること、また、このピークが 60°C 付近まで存在することは、Sn-空孔間の結合エネルギーが小さいものではないこと、を意味している。

謝 辞

電子線照射にあたり、多くの助言と協力をいただいた東大原子力センター・ダイナミロン実験室の方々に感謝いたします。
 (1974年11月26日 受理)

参考文献

- 1) 梅山, 佐々, 石田, 加藤: 生産研究
- 2) van Buerens: Imperfections in Crystals (1961)
- 3) W. Bauer et. al.: Phys. Letters 24A (1967) 195
- 4) C. Ceresara et. al.: Acta Met. 15 (1967) 1250
- 5) 佐野: メスバウワー分光学 (講談社)
- 6) K. Shiraishi et. al.: J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 964
- 7) 古川, 高村, 安部: 日本物理学会27回年会予稿集 (1972)
- 8) T. Mori et. al.: J. appl. Phys 33 (1962) 2776
- 9) J. Bass: Phil. Mag. 15 (1967) 77
- 10) K. R. Garr, A. Sosin: Phys. Rev. 162 (1967) 681
- 11) Y. N. Lwin et. al.: Phys. Rev. 165 (1968) 787
- 12) W. Mansel et. al.: Phys. Rev. Letters 31 (1973) 359
- 13) C. Janot, H. Gibert: Phil. Mag. 27 (1973) 545
- 14) 佐々, 石田, 加藤: 未発表
- 15) C. Ceresara et. al.: Phil. Mag. 10 (1964) 893
- 16) G. Fiorito et. al.: Acta Met. 14 (1966) 452