



格子間隙不純物による格子拡大

—稀薄短寿命同位元素のNMR—

南 園 忠 則*

1. はじめに

最近金属や半導体中の軽い格子間隙不純物の電子構造の解明が進められ¹⁻³⁾, またその応用についても興味を持たれている⁴⁾. 実験で用いた技術は我々^{5,6)}が大阪大学理学部で開発し発展させてきた, ベータ放射核の利用と新しい処方による核磁気共鳴法(NMR)である^{5,6)}. これは次に説明するように原子核研究のみでなく, 広く固体物理学や化学分野の分析的な研究に, また構造や相互作用の探索子としても有効と思われるので, ここにその方法と, いくつかの応用の例を紹介したい.

2. 非対称ベータ崩壊を指標とする NMR

超稀薄な不純物($\sim 10^{10}/\text{cc}$)のNMRは通常のLC電気回路を使った(核スピンの偏極による磁気モーメントを検出する)方法では不可能である. 資料核が小量であるから, 当然この量の二乗に逆比例する大きな偏極($\sim 10\%$)とこれを検出する新しい手法が要求される. よくしたもので自然はその二つとも可能にした, 即ち不純物を放射性同位元素に置き換えるのである. この大きな偏極は原子核反応で作られ, 偏極の検出には非対称ベータ崩壊を利用するのである⁵⁾. 実際にはこの生成した偏極ベータ放射核を一樣磁場中に置かれた資料中に埋込み, 高周波磁場によりこの偏極を崩したり, 変化させたりする⁶⁾(NMR)と, その共鳴線の位置, 共鳴線幅それにスピン格子緩和時間等がたちどころに得られる段取りになる. さて偏極核から放出されるベータ線は, その偏極軸方向に非対称に角度分布する. これは有名な「弱い相互作用に

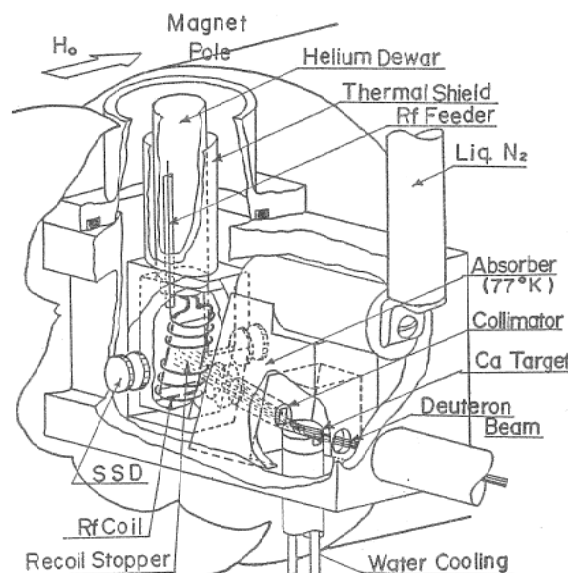


図1 非対称ベータ崩壊を指標とする新しいNMR装置. 室温での実験の場合ヘリウムライオススタットは不要であり, 装置は単純になる. Recoil stopperを置き換えるだけで新しい研究が始まる

おけるパリティ非保存」に起因している. 角度分布は, $W(\theta) \cong 1 + AP \cos \theta$, で与えられる. ここで θ は放出ベータ線方向と偏極の向きのなす角度, P はスピン偏極度である. また A は非対称係数であり, これはベータ崩壊機構と核構造に依存する. ここで取扱う ^{12}B ($I^\pi = 1^+$, $T_{1/2} = 20\text{msec}$), ^{12}N ($I^\pi = 1^+$, $T_{1/2} = 11\text{msec}$)の ^{12}C ($I^\pi = 0^+$)へのベータ崩壊の場合にはそれぞれ $A = -1, +1$ と理論的に与えられ最大の非対称が見られる. 例えば ^{12}B の崩壊では偏極方向には少ししか放出されずむしろ反対方向に放出され易いという非対称が起こるわけである. 核寿命 $T_{1/2}$ については, 偏極保持が可能かどうかという事から制限があり, 実際の応用上は $1\text{msec} \sim 100\text{sec}$ の核を扱う事になる. 我々が開発した⁶⁾図1に示す装置を用いると, 例えば, $^{11}\text{B}(d, p)^{12}\text{B}$, $^{10}\text{B}(^3\text{He}, n)^{12}\text{N}$ 核反応な

*南園忠則 (Tadanori MINAMISONO), 大阪大学, 理学部, 物理学, 教授, 理学博士, 原子核物理学

どで反跳角度を選ぶ事が出来て $P=0.15$, $P=0.25$ というような大きな偏極と、高いベータ線の計数率 10^3 ケ/sec, 10^2 ケ/sec がそれぞれについて得られる。これは短時間での精密測定が行える事を意味する。生成核は核反応で得られる反跳エネルギー ($\leq 10^3$ keV) を利用して資料 (Recoil stopper) 中に埋込まれる。その深さは最大 $\sim 1 \mu\text{m}$ である。実際には反跳エネルギーの広がりのために、表面からこの深さまではほぼ一様の濃度で分布して、 $\sim 10^{10}/\text{cc}$ 以下となる。偏極方向に磁場 $H_0 \sim 10^3$ Oe をかけて、これを偏極保持と NMR に用いる。放出ベータ線のエネルギーは高く $\sim 8 \text{ MeV}$ (4 cm のプラスチックを突抜ける) もあるので、その検出が容易である。すなわち二対のプラスチックカウンターテレスコプ、または半導体検器 (SSD) 等で検出する。図中のヘリウム・クライオスタットは NMR を温度の関数でとるためのものである。室温以上の実験にはこれを用いないので装置はもっと簡素になる。さて同位元素生成の時間と測定時間即ちベータ線を計数する時間は分けてある (パルス・ビーム法)。NMR のための高周波磁場は二つの時間の間に数 msec かけてある。生成—計数時間の組を多数回繰り返して上下のカウンターで計数 N_u , N_d を得る。この比は $R = N_u/N_d = G(1 + AP)/(1 - AP) \sim G(1 + 2AP)$ と求まり非対称が検出される。ただしこの G は二つのカウンター系の違いによる非対称である。これは高周波磁場をかけて偏極を完全に崩した場合の比から $R_0 = G$ と求まる。この比 R を (H_0 を一定にして) 周波数の関数で測定すると (図2, 3) いわゆる NMR スペクトルが得られる。この場合偏倚磁場等を用いる必要がないので共鳴位置や幅等の決定が容易である。また偏極有り無しの R の比較から偏極の時間スペクトルが容易に測れてスピン格子緩和時間が求まる。このようにこの手法は非常に使いやすく多くの核モーメントの研究に使われてきた。現在他の分野へすぐ応用出来るベータ放射核 (探索子) を表1に示す。試験したい資料物質を Stopper として装置の中に置くだけでデータを取り始められるわけである。

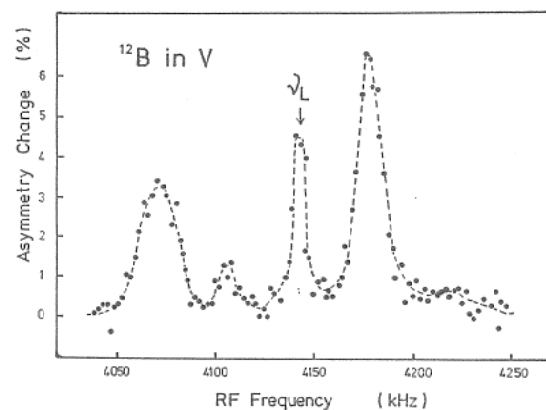


図2 ^{12}B を V 単結晶中に入れたときの NMR ν_L のまりの 2 対の四重極線から、 ^{12}B は主に格子間隙の等価な位置に止っていると結論される。 ν_L の線は図3に精密測定される

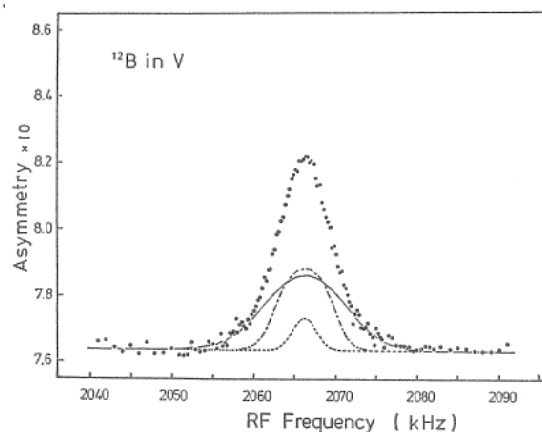


図3 二量子吸収線

スピンの $I = 1$ のとき二量子吸収線は Larmor 周波数 ν_L の位置に出る。図2の ν_L 線はここに示すように三成分からなる。一点破線は格子点に埋込まれた ^{12}B から、実線は図4中の II から、破線は I からと同定される (但し外部磁場 $\parallel$ C 軸)。

この新しい NMR の持つ特徴は次の五に要約出来る。まず 1) 放射線を検出するために感度が高く超稀薄な探索子として利用出来る、2) 格子間隙不純物が調べられる、3) 核スピンや磁気モーメント等の制限から自然には得られない同位元素が探索子として得られる、4) 資料と不純物の組合せが任意である、そして最後に 5) 不純物の核寿命 ($1 \text{ m sec} \sim 100 \text{ sec}$) 滞域の動的現象が見易い、等である。

3. 金属格子間隙中軽イオンと格子拡大

今までの我々の金属中の軽不純物についての研究から、植込まれた軽イオンはほとんど格子間隙に、しかも等価な位置に入り込み、ここでは

表 I ベータ放射核

非対称ベータ崩壊を指標とする NMR によって核モーメントの研究がおこなわれた核. これらの核種については偏極の作り方偏極の検出の仕方等が確立している

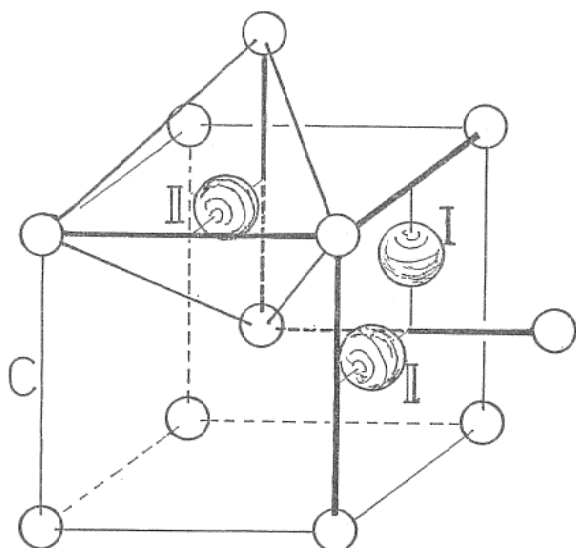
核	I^π	$T_{1/2}$	核 反 応	磁気モーメント (nm) 四重極モーメント (Q)	資 料 (テストされた)
^6Li	2^+	0.84sec	$^7\text{Li} (\vec{d}, p) ^8\text{Li}$	+1.65335 (35) $Q=24 (2) \text{ fm}^2$	Li, LiF LiIO ₃
^8B	2^+	0.56sec	$^8\text{Li} (^3\text{He}, n) ^8\text{B}$	1.0355 (3)	Pt
^{12}B	1^+	21msec	$^{11}\text{B} (d, p) ^{12}\text{B}$	+1.0031 (15) $Q=17.1 (16) \text{ fm}^2$	Pt, Cu, Al, Au Mo(x), TiB ₂ , ZrB ₂ Nb, Ta, Ta(x), Mo W, V(x) Ni, Fe, Fe(x) TiB ₂ , ZrB ₂
^{12}N	1^+	11msec	$^{11}\text{B} (\vec{d}, p) ^{12}\text{B}$ $^{10}\text{B} (^3\text{He}, n) ^{12}\text{N}$	+0.4573 (5)	Pt, Cu, Al, Au Nb, Ta, Ta(x), V(x) Mo(x) Ni
^{17}F	$5/2^+$	66sec	$^{16}\text{O} (d, n) ^{17}\text{F}$	+4.7223 (12) $Q=10 (2) \text{ fm}^2$	CaF ₂ MgF ₂
^{25}Al	$5/2^+$	4.0sec	$^{28}\text{Si} (\vec{p}, \alpha) ^{25}\text{Al}$	3.6455 (12)	Si(x)
^{29}P	$1/2^+$	4.2sec	$^{28}\text{Si} (d, n) ^{29}\text{P}$ $^{29}\text{Si} (\vec{p}, n) ^{29}\text{P}$	1.2349 (3)	Si(x), Red P Si(x), Red P
^{31}S	$1/2^+$	2.6sec	$^{31}\text{P} (\vec{p}, n) ^{31}\text{S}$	0.48793 (8)	Red P, P ₄ S ₇
^{39}Ca	$3/2^+$	0.6sec	$^{39}\text{K} (\vec{p}, n) ^{39}\text{Ca}$	1.02168 (12)	KBr, KCaBr ₃
^{41}Sc	$7/2^-$	0.54sec	$^{40}\text{Ca} (d, n) ^{41}\text{Sc}$	0.543 (2)	Pt (4.2K)

$\vec{p}$, $\vec{d}$ は偏極ビーム.

(x) は単結晶.

放射線損傷の悪い影響が小さいことが判明している⁸⁾. 当初は避け難い放射線損傷による静的, または動的な振舞いが, 線幅を広げ, そして緩和時間を致命的に短くする可能性があるとして心配されていたが, これらが, 少なくともイオンが最終的に止った位置の近傍では無視し得る程小さいのである. これは次のような現象であると考えられている. 即ち高いエネルギーを持って植込まれるイオンは, 資料中を進みながらエネルギーを失って減速する. すなわち放射線損傷を多数作るが, その減速の最終段階ではほとんど損傷を作らず, それ自身の作った損傷の海から離れてゆき, ついには少なくとも数格子以上離れてから止まる. 次に判明した事は, もちろんこれは結晶と不純物の物性に強く依存するが, 室温以下ではこの損傷がまたは不純物が, その生成されまたは止った位置に核寿命の間凍結されてしまうのである. もちろん完全に凍結されるまでの短い時間に働く動的な相

互作用は (主として 電気四重極相互作用), これには減偏極作用があるので, 外部磁場 ($\leq 2 \text{ kOe}$) を偏極方向にかけて核磁気モーメントの強い磁気相互作用で結合を切り離してやる必要がある. これ等の事情は偏極を保持するための磁場の強さ, 緩和時間, 狭い線幅等から結論される. 例えば fcc 銅単結晶を例にとると, ^{12}B と ^{12}N の線幅と型は理論から与えられる核双極子幅と定量的に比較された⁸⁾. その結果 80% の ^{12}B は格子間隙の八面体位置に入り, まわりの最近接 Cu 格子を $(11 \pm 2)\%$ も押広げている. 残りの 20% は格子点に入っていると判明している. 面白い事に全ての ^{12}N は同じ八面体位置のみに入る. 格子点に何故入らぬのか未だ明確な説明はない. ^{12}N も回りの最近接格子を $(13 \pm 6)\%$ も押広げている. 同様に格子間隙不純物による回りの再現格化が bcc V 結晶でも見られたのでスペクトルを図 2, 3 に示した. これは資料温度を 120 K 以下にして,

図4 bcc V 中 ^{12}B の植込位置

I, IIは四面体位置で等価である。 H_0 をC軸に平行にかけたとき四重極スペクトルの分離に着目すればIとIIのグループに分類される

^{12}B の結晶内での運動を止めて動的な効果をなくして測ったものである。図2中 ν_L のまわりの2対の線で示される四重極スペクトルの、磁場とc軸のなす角度への依存性から、間隙にいる ^{12}B は全て等価な位置にいると結論される。残念ながらこの線幅は電場勾配の広がりのため双極子幅の10倍になり、精度の高い幅の測定が出来ず、これから位置決定は出来なかった。しかしながら幸にも、スピン $I=1$ の場合には2量子吸収による線幅の効率の良い測定が可能である。しかもこの線幅は電場勾配の広がりの影響が小さいことが示されるので双極子幅が決められる。これは実際 ν_L 線の高周波強度、結晶角度依存性から図3に示すような三成分からなる事が示された。一点破線は格子点に入った25%の ^{12}B による一量子吸収線であり、実線と破線は図4に示す四面体位置IIとIに入った ^{12}B に

よる線である。この線幅の尖鋭化の程度からまわりの最近接V格子は大きく $(21 \pm 4)\%$ も押広げられていると結論された。

4. 強磁性鉄格子間隙中 ^{12}B

ここで述べたV結晶中の ^{12}B の NMR は鉄 (bcc) 中 ^{12}B の超微細相互作用を定量的に理解する一助とするために、即ちその系統性を見るために行ったのである。我々の測定によると³⁾⁻⁸⁾ 鉄中 ^{12}B の位置には格子点 (20%) と間隙 (80%) の2種類がある (表II)。この同定はVの実験からの類推によって可能である。超微細磁場 B_{hf} , 緩和時間 T_1 も表IIIのように精度良く決められている。さて、これ等の値は第一原理にもとづく金森達¹⁾ の電子構造計算によるとよく説明されて格子点と間隙の ^{12}B が良く理解出来る。しかしながら間隙の ^{12}B の緩和時間は理論値とはほど遠い。また ^{12}B が四面体位置に入るとすると中心からずれた所に安定するという予言は我々のVから得た四面体位置の中心であるという実験結果とは合わない。ここで求めた格子拡大を取入れるとより良い一致が得られると思われる。

格子間隙にある ^{12}B はそのまわりの Fe 原

表II bcc 金属中 ^{12}B の植込位置と占有率⁺⁺

Location	bcc metal		
	Fe	V	Ta
Substitutional (%)	$(20 \pm 5)^*$	25 ± 5	25 ± 5
Interstitial Tetrahedral (%)	$(80 \pm 5)^*$	75 ± 5	75 ± 5
Octahedral (%)		—	
Lattice expansion (%) $\Delta a/a$		21 ± 4	

*位置は V と Ta 中 ^{12}B からの類推。

⁺⁺Ref, Hyperfine Interaction 15/16 (1983) 547.

表III 鉄中 ^{12}B の超微細磁場と緩和時間

Location	B_{hf}		$T_1 \cdot T$	
	Experiment ⁺⁺ (kG)	Theory (kG)	Experiment ⁺⁺ K · sec	Theory* K · sec
Substitutional	— (6.86 ± 0.01) ($T=103\text{K}$)	—0.56	(189 ± 3)	360
Tetrahedral	— (45.82 ± 0.01)	—50.7	(46 ± 1)	1200
Octahedral	($T=92\text{K}$)	—40.5		

*Ref 1.

⁺⁺Ref 3, 8.

子の配列が異方性を持つために、当然双極子磁場 $B_{dip} \sim (3 \sim 10 \text{ kG})$ を受ける筈である。

これは結晶の磁場に対する向きに依存するので検出が容易である。それにもかかわらず、驚いた事にこの B_{dip} が実験的に観測されないのである。V 中の ^{12}B の結果から類推して近接格子が20%拡大しているとしても消え失せた B_{dip} は説明不可能である。V 中の ^{12}B では四重極スペクトルが見えて明らかにまわりの分布の異方性が見えたのだから Fe 中 ^{12}B の場合には、これを打消す磁性に関連した異常があるのかもしれない。未解決の問題として残されている。さらに系統的な研究が必要である。

5. ま と め

新しい NMR 法とその応用の一部を紹介した。新しい探索子を用いると、良く研究されて理解されている強磁性鉄についても興味ある未解決の問題が見えてきた。これは超稀薄な不純物の格子間隙中での電子構造と資料結晶そのものの解析的研究に有効な事を示す一例だろう。もちろん次の段階が重要な事は実用化する場合に当然であろう。すなわち、これまでの孤立した不純物と資料との相互作用から一步進んで不純物間の相互作用も無視出来ない場合への実験的そして理論的な研究の延長が重要だろう。またここでは述べなかったが、化合物や結晶中の安定同位元素と短寿命核を置換するという植込み過程があり、その有効な事が、核四重核モーメントの研究等で示されている⁹⁾¹⁰⁾。この過程は特に化学物質、材料等の診断に、そして新しい予見等に役立つと思われる。このように新し

い NMR の方法は十分開発されたので、これからの新しい分野への応用が期待される。

ここに述べた研究は各文献であげた方々の成果です。中でも杉本健三先生、中井浩二教授、野尻洋一博士の御指導御協力に負うところが大きいものです。紙面を借りて感謝します。

文 献

- 1) H. Katayama, K. Terakura, and J. Kanamori, Solid State Communication 29 (1979) 431; J. Kanamori, Hyperfine Interactions 9 (1981) 363; J. Kanamori H. Akai, and M. Akai, Hyperfine Interactions 17/19 (1984) 287.
- 2) H. Hamagaki, Y. Nojiri, K. Sugimoto, and K. Nakai, J. Phys. Soc. Japan 47 (1979) 1806.
- 3) T. Minamisono and Y. Nojiri, Hyperfine Interactions 9 (1981) 437
- 4) H. Katayama-Yoshida and K. Shindo, Hyperfine Interactions 15/16 (1983) 539; T. Minamisono, Y. Nojiri, B. I. Deutch, and K. Asahi Hyperfine Interactions 15/16 (1983) 543.
- 5) K. Sugimoto, A. Mizobuchi, K. Nakai, and K. Matuda, Phys. Lett. 18 (1965) 38.
- 6) T. Minamisono, J. Phys. Soc. Japan 34 Suppl. (1973) 324.
- 7) K. Sugimoto, T. Minamisono, Y. Nojiri, and Y. Masuda, J. Phys. Soc. Japan 44 Suppl. (1978) 801.
- 8) T. Minamisono, Y. Nojiri, and K. Matsuta, Phys. Lett. 94A (1983) 312; Hyperfine Interactions 15/16 (1983) 547; ibid 17/19 (1984) 35.
- 9) T. Minamisono, Y. Nojiri, and K. Sugimoto, Nucl. Phys. A236 (1974) 416.
- 10) T. Minamisono, S. Kogo, K. Okajima, and K. Sugimoto, Hyperfine Interactions 4 (1978) 224.