

論文の内容の要旨

論文題目 金属酸化物中の水素同位体と欠陥との相互作用

氏名 谷川 尚

1. 緒言

固体増殖材におけるトリチウムの移行過程において、固体内の欠陥や表面状態が大きな影響を与えていることが明らかになっている。これらの現象を理解するためには水素同位体と欠陥、表面状態との相互作用を明らかにする必要があるが、既往の研究の多くは実験結果の現象論的解釈に留まっており、相互作用の機構については十分に理解されていない。不定比性や格子欠陥など、構造の不均一性が物質の挙動に及ぼす影響を解明することは、固体増殖材に限らず金属酸化物一般において重要な課題である。本研究においては Li_2O に対して赤外吸収分析と光電子分光測定を行い、固体内もしくは表面における水素同位体と欠陥との相互作用を明らかにすることを目的とする。透過法による FT-IR 測定からは固体内の O-H 伸縮振動について、XPS, UPS 測定からは表面近傍の電子状態について情報が得られる。また、実験で観察された現象を原子構造や電子移動の効果から理解するため、量子化学計算による解析を行った。

2. 赤外吸収分析による固体内-OD の観測

2.1. 実験方法

試料には Li_2O 単結晶を用い、試料への重水素の導入は熱吸収、イオン照射の 2 通りとした。熱吸収の場合には、973K, 約 0.5atm の D_2 ガス雰囲気中で 12hr 程度保持し、重水素を吸収させた後に室温まで試料を冷却した。酸素空孔密度を制御するために冷却速度を 680K/0.5min(急冷), 680K/200min(徐冷)の 2 通りとし、FT-IR を用いて透過測定を行なった。イオン照射の場合にはビームラインの末端にホルダーを設置し、照射下で透過測定を行った。1MeV, 約 5.0 μA の D^+ を 3hr 照射し、照射量は $3.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ に達した。

2.2. 熱吸収試料の赤外吸収スペクトル

D_2 ガスを熱吸収後、急冷と徐冷を施した試料の赤外吸収スペクトルをそれぞれ測定した。急冷試料のスペクトルを図 1 に示す。急冷、徐冷試料の両方に、室温において 2715cm^{-1} 、473K において 2510cm^{-1} にピークが観察された。これらのピークは加熱時の挙動から、それぞれ Li_2O 固体内で LiOD 相として存在している -OD、LiOD 相の分解後に固体内で分散して存在している D^+ による -OD($\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$)によるものと帰属された。また、室温において急冷試料には 2700cm^{-1} から 2550cm^{-1} の領域に複数のピークが観測された。これらのピークは F-center(電子を捕獲した酸素空孔)の回復温度である 523K 以上で消滅することから、急冷によって導入された F-center の影響を受けた -OD によるものであると帰属された。

2.3. イオン照射試料の赤外吸収スペクトル

D^+ を照射した試料については、熱吸収試料において $\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$ に帰属されたピークと、F-center の影響を受けた -OD に帰属されたピークとが観測された。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$ によるピークは照射中のみ観測され、照射停止とともに F-center の影響を受けた -OD によるピークの強度が増加した。

後に述べる量子化学計算による評価から、 Li_2O 固体内の -OH は Li 空孔に配向した形が最も安定であると考えられる。イオン照射下や試料が高温の状態では -OH の周りに Li 空孔が存在しうるので、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$ に帰属されたピークは Li 空孔に配向した -OD による可能性が高い。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{D}^+$ によるピークが照射中のみ観測されるのは、照射後に Li 空孔が緩和するためだと考えられる。 Li_2O における Li^+ の易動度は O^{2-} に比べて 2 桁以上大きいことが報告されているため、Li 空孔が回復した後も F-center の密度は高いと考

えられる。本実験の結果は、照射中には Li 空孔に配向していた-OH が、照射後の Li 空孔の回復にもなって F-center の影響を受けるサイトへと緩和する過程を反映していると考えられる。

3. 量子化学計算による固体内-OH の状態解析

赤外吸収分析の結果が示している F-center と Li 空孔が-OH に与える影響について、量子化学計算によって評価した。

3.1. 計算方法

計算コードにはガウス型基底関数を用いる全電子 SCF コードである CRYSTAL98 と、平面波基底関数を用いる擬ポテンシャル密度汎関数法(DFT)コードである CASTEP とを用いる。CRYSTAL における計算には Hartree-Fock 法を用いた。CASTEP の計算では一般化密度勾配近似を用いた。第一原理に基づく量子化学計算における電子を捕獲した欠陥の取扱い方法は確立していないが、ここでは原理の異なるコードの結果を比較することで F-center が水素同位体に及ぼす影響の評価を試みる。

3.2. 欠陥が近傍に存在する-OH の存在状態

まず、欠陥近傍の構成イオンの緩和について 2 つの計算コードから評価し、計算の精度内で十分に一致することを確認した。次に完全結晶中と F-center, Li 空孔が近接位置に存在する場合の-OH の安定位置を求めた。その結果 F⁰center の場合には O-H 結合をした状態のみでなく、O-H 結合が切れて F⁰center に捕獲された状態をとることが示唆された。電子密度分布の評価から、各欠陥が生成した際の-OH の緩和は 2 つの効果、欠陥生成に伴う Li⁺の緩和によるクーロン斥力の変化と、F-center に捕獲された電子との相互作用とによって説明された。各々の場合について系から H を取り出すのに必要なエネルギーを評価すると、Li 空孔に配向した-OH と F⁰center に捕獲された H とが、他の場合と比べてはるかに安定であることが分かった。Li 空孔に配向した H が安定であることは、赤外吸収分析での議論を裏付けるものである。F⁰center に捕獲された H については、Mulliken の電子密度解析から F⁰center の電子が H へと移動したことが明らかになったが、これは F⁰center による H の還元反応だと考えることができる。

3.3. F⁰center によるプロトンの捕獲と拡散機構

中性子照射を受けた Li₂O 中でのトリチウムの拡散は、以下の反応式で示される酸化還元反応の繰り返しで進むと考えられている。



前節で議論した F⁰center による H の捕獲と還元は、上記の第 1 式に対応すると考えられる。そこで H が F⁰center に捕獲される反応についてポテンシャル曲線を計算し、この反応の活性化エネルギーとして 0.75eV を得た。この値は Li₂O 中のトリチウム拡散における活性化エネルギーの報告値の範囲内にあり、この捕獲反応が拡散に関わる可能性が量子化学計算から示されたと言える。

4. XPS, UPS による Li₂O 表面の電子状態観測

XPS による Li₂O 表面の O 1s スペクトルの観察では、表面に析出した LiOH, Li₂O 中の酸素によるピークがそれぞれ帰属され、水酸基の存在によるピークのブロードニングも明らかにされた。価電子スペクトルは内殻スペクトルに比べ、水酸基の吸着や欠陥の生成に対してより敏感に変化すると考えられる。そこで表面状態を変えた試料を水蒸気に曝露し、試料表面の価電子スペクトルを観察した。

4.1. 実験方法

試料には Li₂O 単結晶を用い、測定室と隔離された予備室において不純物除去のための 873K, 1day の加熱に加え、500eV, 210sec の Ar スパッタリング、10⁻³Pa の D₂ ガス下での 973K, 3hr の加熱を前処理として行った。Ar スパッタリングによっては表面に欠陥が、還元雰囲気下での加熱によっては酸素欠乏層

がそれぞれ形成されると期待される。紫外光源としては He II 線(40.8eV)を用い、観測中の測定室は He ガスで 10^{-6} Pa に保った。

4.2. 表面状態による水の付着性の変化

水蒸気に曝露した試料の価電子スペクトルを各温度で測定し、得られたスペクトルを Li_2O 中の O 2p の成分、表面に解離吸着した水酸基の 1π と 3σ 軌道とにそれぞれ帰属した。異なる前処理を行った試料の測定からは図 2 に示すように、真空中で加熱した試料には水酸基によるピークが観察されない条件において、Ar スパッタリングと D_2 ガス下での加熱を施した試料には水酸基によるピークが観察され、スパッタリングや還元処理によって表面に活性な吸着サイトが形成され、水の吸着が容易になったことが示された。

5. まとめ

Li_2O 中の水素同位体と欠陥との相互作用について、赤外吸収分析と量子化学計算による評価から、F-center と Li 空孔の影響を受けた水素同位体の存在状態を明らかにし、F-center と Li 空孔が水素同位体に与える影響をイオン間のクーロン相互作用と、欠陥が捕獲した電子と水素同位体との相互作用とで説明した。また照射試料における拡散に、 F^0 center によるプロトンの還元反応に関わる可能性を示した。

表面における反応については光電子分光測定から、表面に生成した欠陥や酸素不足層が水分子の解離吸着に対して活性なサイトとしてはたらくことを明らかにした。

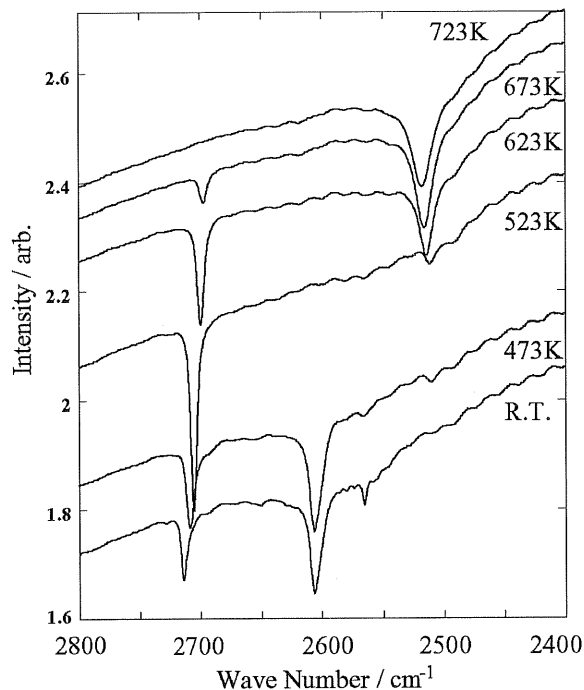


図 1 IR spectra of D_2 absorbed and quenched Li_2O single crystal

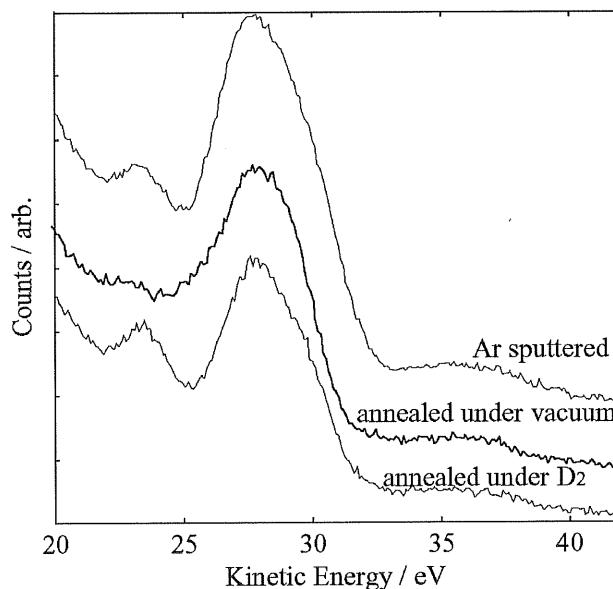


図 2 Valence-band spectra of Li_2O surface with different pretreatments