

JAERI-M
92-017

金属錯体の気相放射線分解に関する研究

1992年3月

中瀬 吉昭

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1992

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

金属錯体の気相放射線分解に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

中瀬 吉昭

(1992年1月27日受理)

金属カルボニルの気相放射線分解を試みた。鉄、クロム、コバルト等の金属カルボニルは、大気圧下で加熱すると容易に昇華し、気相における γ 線、電子線照射により微粉末を生成する。

電子線照射で得られたこれらの微粉末は、電顕観察、粒径測定などの物理的分析、熱分析、元素分析等の化学的分析結果から金属酸化物であることがわかった。これらの金属酸化物には、 CO_2 、 H_2O 及び若干の炭素化合物が含まれており、 400°C までの加熱により容易に重量減少が起る。紫外線分解についても同様に検討した。

Investigation on the Gas-phase Radiolysis of Metal Complexes

Yoshiaki NAKASE

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Mii-minami-machi, Neyagawa-shi, Osaka-fu

(Received January 27, 1992)

Gas-phase radiolysis of metal carbonyls has been performed. These carbonyls with iron, chromium and cobalt are sublimed easily by heating under atmospheric condition, and formed fine powder by gamma-ray-or electron-irradiation.

Chemical compositions of fine powders prepared by electron beam irradiation are estimated as metal oxide after physical analysis such as microscopic observation, particle sizing, thermal and chemical analysis.

These metal oxides thus obtained contain CO_2 , H_2O , and some carbonic compounds, and they are removed easily by heating up to 400°C .

Keywords: Metal Carbonyl, E-beam Irradiation, UV Irradiation, Fine Power, Metal Oxide, Physical Analysis, Chemical Analysis, CO_2 , H_2O , Carbonic Compounds.

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	1
2.1 試料及び照射方法	1
2.2 物理的, 化学的分析法	2
3. 結果及び考察	3
3.1 形態	3
3.2 粒径分布	4
3.3 結晶化度	5
3.4 磁性測定	6
3.5 加熱挙動	6
3.6 表面組成	10
3.7 化学組成	11
4. まとめ	14
文献	14

Contents

1. Introduction	1
2. Experimentals	1
2.1 Samples and Irradiation Method	1
2.2 Physical and Chemical Analysis	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Morphology	3
3.2 Particle Distribution	4
3.3 Crystallinity	5
3.4 Magnetic Properties	6
3.5 Heating Behavior	6
3.6 Surface Composition	10
3.7 Chemical Composition	11
4. Summary	11
References	14

1. はじめに

新素材、新材料としての超微粒子は、その特異な性質から単体としての使用¹⁾や、複合材料としての使用²⁾等に関心もたれるようになった。また、その製造方法も多岐に渡り、気相法、液相法により金属単体、合金、あるいは、酸化物、炭化物が調製されている¹⁾。最近、レーザー誘起反応による微粒子の研究も始められ、従来法では得られ難い物性を持つ微粒子金属等が調製された。例えば、CO₂レーザーによるγ鉄微粒子の製造がある³⁾。

本研究においては、上述のように超微粒子の応用が注目されていることから、放射線照射法により金属錯体蒸気から生成する微粒子固体について、その生成挙動、生成物の特徴等を明確にすることを目的とした。

金属錯体としては、蒸気になり易いカルボニル化合物を研究対象とし、Fe(CO)₅、Cr(CO)₆、Co₂(CO)₈を選んだ。なお、これらのカルボニル化合物の放射線分解に関する報告はほとんどなく、Fe(CO)₅について電子衝撃による解離、及び薄膜の生成に関する研究⁴⁾が認められるにすぎない。この理由として、上記カルボニル化合物は、紫外線で分解⁵⁾しやすく、エキシマレーザー⁶⁾あるいはシンクロトロン放射光⁷⁾によるCVD(Chemical Vapor Deposition)が起り易いことによると思われる。

放射線法においては、その高エネルギーの特徴を生かすことができるかどうかを明確にするとともに、紫外線法とは異った生成物を得る可能性に期待した。

2. 実験

2.1 試料及び照射方法

金属錯体として、昇華し易い下記のカルボニル化合物を対象とし、いずれも市販品をそのまま用いた。

試料	分子量 MW	融点 m. p.(°C)	沸点 b. p.(°C)
Fe(CO) ₅	195.9	-20	103
Cr(CO) ₆	220.1	152	(sub. 160), 70~75 °C/15 Torr
Co ₂ (CO) ₈	341.9	51	(分解)

1. はじめに

新素材，新材料としての超微粒子は，その特異な性質から単体としての使用¹⁾や，複合材料としての使用²⁾等に関心もたれるようになった。また，その製造方法も多岐に渡り，気相法，液相法により金属単体，合金，あるいは，酸化物，炭化物が調製されている¹⁾。最近は，レーザー誘起反応による微粒子の研究も始められ，従来法では得られ難い物性を持つ微粒子金属等が調製された。例えば，CO₂レーザーによるγ鉄微粒子の製造がある³⁾。

本研究においては，上述のように超微粒子の応用が注目されていることから，放射線照射法により金属錯体蒸気から生成する微粒子固体について，その生成挙動，生成物の特徴等を明確にすることを目的とした。

金属錯体としては，蒸気になり易いカルボニル化合物を研究対象とし，Fe(CO)₅，Cr(CO)₆，Co₂(CO)₈を選んだ。なお，これらのカルボニル化合物の放射線分解に関する報告はほとんどなく，Fe(CO)₅について電子衝撃による解離，及び薄膜の生成に関する研究⁴⁾が認められるにすぎない。この理由として，上記カルボニル化合物は，紫外線で分解⁵⁾しやすく，エキシマレーザー⁶⁾あるいはシンクロトロン放射光⁷⁾によるCVD (Chemical Vapor Deposition) が起り易いことによると思われる。

放射線法においては，その高エネルギーの特徴を生かすことができるかどうかを明確にするとともに，紫外線法とは異った生成物を得る可能性に期待した。

2. 実 験

2.1 試料及び照射方法

金属錯体として，昇華し易い下記のカルボニル化合物を対象とし，いずれも市販品をそのまま用いた。

試 料	分子量 MW	融 点 m. p.(°C)	沸 点 b. p.(°C)
Fe(CO) ₅	195.9	-20	103
Cr(CO) ₆	220.1	152	(sub. 160) , 70~75 °C / 15 Torr
Co ₂ (CO) ₈	341.9	51	(分解)

放射線源としては、Co-60 γ 線 (2000 Ci) と電子加速器 (0.6 ~ 1.5 MeV) を用い、比較のために水銀灯 (400 W) からの紫外線 (250 ~ 400 nm) も用いた。

γ 線照射の場合 (Fe系のみ)、室温で液体の鉄カルボニル中にキャリアーガス (N_2) を通し、照射容器内に導入後密封して、平均 350 kR/h の照射線量率で 17 h 照射した。茶褐色の微粉末が容器底に沈降するため、その微粉末の沈降速度から反応速度を知る目的で、水晶振動板式の膜厚計を設置したが、沈降物が振動板に密着しないため測定ができなかった。

電子線照射の場合、また、他の金属カルボニルの気相電子線分解の場合も同様に振動板に密着しなかった。

電子線照射の場合、照射容器内 (約 600 cc) に約 0.5 g 封入し、必要に応じて所定雰囲気調整後、0.3 ~ 1.5 MeV で照射した。なお、Fe系の場合は、室温における蒸気圧分の濃度であり、Cr系及びCo系の場合は、約 100°C の分圧分の濃度である。

鉄系に関しては、キャリアーガスとして N_2 を用いた場合、 γ 線照射生成物と電子線照射生成物とでは、大差は認められない。

比較のための紫外線源は、高圧水銀灯 (東芝 H 400 - P) である。

2.2 物理的、化学的分析法

形態観察は、光学顕微鏡及び電子顕微鏡で行った。後者では、主として走査型 (SEM) を用いたが、一部透過型 (TEM)、走査透過型 (STEM) を用いた。また、原子間力顕微鏡観察も一部の試料について行った。電顕観察に先立って、導電性を付与するため炭素、あるいは金を薄く蒸着したが、未蒸着でも観察が可能であり、大部分は未蒸着で観察した。

粒径については、粒径アナライザー (DLS - 600) を用い、水分散系で測定した。粒子の分散を良くするために、超音波 (45 kHz, 30 W) に約 5 分間かけた後、30 分間あるいは 24 時間放置し、その上澄液を用いた。

生成微粒子の結晶性を広角 X 線回折 (WAXD) で測定するとともに、磁性測定では、磁化率 (B) - 磁界 (H) 測定を行った。

生成微粒子の加熱挙動の研究においては、熱重量測定、示差熱分析及び発生ガスの質量分析を行った。

微粒子の表面組成については、C、O、金属原子に関する元素分析、エネルギー分散型 X 線分光分析 (EPMA - EDX) を行った。

測定、分析に用いた装置は、多種類であるので、その名称等は、取得データとともに示すことにした。

3. 結果及び考察

3.1 形態

鉄カルボニル (Fe 系) の窒素雰囲気下で放射線照射により生成した粒子の形態を図 1 に示す。光学顕微鏡 ($\times 800$) と電子顕微鏡 (SEM $\times 10,000$) の写真を γ 線照射 (γ -ray) と電子線照射 (e-beam) との場合について、対比して示した。いずれの場合も、鎖状につながったものがあるが、これは、後述するように粒子の静電的性質でつながったものであり、磁氣的なつながりではない。

外見上は、 γ 線分解生成物 ($\sim 200\text{nm}\phi$) の方が、電子線分解生成物 ($\sim 500\text{nm}\phi$) に比べて、より微小粒子と思われるが、電子線分解生成物を詳細にみると $\sim 100\text{nm}\phi$ の微粒子の集合により、 $\sim 500\text{nm}\phi$ が生成していることが推定できる。

SEM の高倍率写真を図 2 に示す。電子線分解生成物 (e-beam) の場合、 $50\sim 60\text{nm}\phi$ の微粒子が認められ、上述の推定を確認することができた。比較のために、紫外線分解生成物 (UV) の SEM 写真も示したが、この場合 $50\sim 60\text{nm}\phi$ の微粒子がさらに微小な粒子の集合体であることがわかる。

次に、透過型電子顕微鏡による観察結果を示す。

図 3 は、電子線分解生成物 (e-beam) と紫外線分解生成物 (UV) についての透過型電顕 (TEM) 写真である。マイクロームによる微粒子の切断が容易でないため、薄片を作成することは困難であり、粒子径を明確には確認できなかった。しかし、 $\sim 20\text{nm}\phi$ 程度の粒子が存在することと、粒子の重なっていない微粒子切片の像から、微粒子内に電子密度の片よりのないこと、すなわち、金属と金属酸化物との違いが明確になるほどの密度差がないことがわかった。

e-beam 生成物と UV 生成物のサイズの違いについては、SEM 写真で推定したと同様に、UV 生成物の場合 TEM 写真においても、より微小な粒子 ($\sim 10\text{nm}\phi$) の存在が推定できる。

このような観察結果から、Fe 系の電子線分解生成物の粒径は紫外線分解生成物より大きくなると考えられる。

放射線分解による微粒子の生成挙動について、クロムカルボニル、コバルトカルボニルについて検討した。両者とも、約 100°C に加熱することにより容易に昇華する錯体であり、照射時は気体となっている。

クロムカルボニルについては、磁気記録材料となる CrO_2 を得る目的で、酸素雰囲気 (ただしアルゴン 25 Vol/o ガス) を用いた。

図 4 は、電子線分解により生成した微粒子の SEM 写真と、紫外線分解により生成した微粒子の SEM 及び STEM 写真を示す。クロムカルボニルの場合は、鉄カルボニルの場合 (図 2, 3) と逆に、電子線分解の場合により細かい粒子 ($\sim 10\text{nm}\phi$) が、UV の場合に比べて生成していることが推定できる。また、STEM からは、その濃度差から、微粒子 1 個の中で

は、電子密度の差がないこと、すなわち、Cr 金属の偏析が起らず、ほぼ均一な組成の粒子となっていることが考えられる。

コバルトカルボニルについては、電子線分解生成物のみのSEM写真を図5に示すが、粒径 $\sim 30\text{ nm}$ の粒子の生成が推定できる。さらに、生成物の電子密度に分布があるかどうか反射電子(RE)による観察を行ったところ粒子の集合状態に比例する反射強度が認められ、電子密度がほぼ均一であることがわかった。

さらに、原子間力顕微鏡(AFM)による形状観察結果を示す。図6aは、測定時の倍率を12,000(buffer 1)から200,000(buffer 6)まで変化させたときの写真である。微粒子が重なっているために明確な写真が得られないので、buffer 6の観測線に従った形状(高低)を図6bに示す。

マーク1,2の2点における水平(h)・垂直(d)距離とその間の角度(a) (マーク1,2 = $h_{nm} = 10.56, 12.07, d_{nm} = 2.37, 3.41, a_{deg} = 12.66, 15.80$)から、これらが円(球)の一部を占めるとしてその半径を求めるとそれぞれ24,23 nmが得られた。すなわち、 $\sim 50\text{ nm}$ の粒子が存在すると考えることができる。

本AFM用試料は、ガラス板上にエポキシ系接着剤をうすく塗り、その上に試料を固定し未接着分はブラッシで除いて測定したため、微粒子の分散が不十分であった可能性がある。しかし、SEM等で得られた粒径と同一オーダーの値であり、最小粒径の確認は不可能であるが、中間の粒径は確認できたものと思われる。

3.2 粒径分布

上述の電顕観察より各種放射線分解生成物の粒径は $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲にあると考えられる。この領域の粒径測定の可能な測定法には、動的光散乱法がある。

本実験で得られた微粒子は、金属、金属酸化物等であり水分散状態で比較的安定に存在し、そのブラウン運動は粒子が小さくなるほど早くなることを利用して光散乱法による粒径測定を行うことにした。

試料系にレーザー光を照射し、粒子からの散乱光をピンホールを通して光電子増倍管で検出し、散乱光の粒径に対応したゆらぎを観測する。この散乱強度のゆらぎを光子相関法により解析することにより、粒径及び粒径分布を求めることができる。

レーザー光として、アルゴンレーザーの 488 nm を用い、キュムラント法による解析および、ヒストグラム法による粒径分布解析を行った。

図7は、クロムカルボニル(Cr系)の紫外線分解生成物(微粒子)の粒径及び粒径分布測定例である。左上のg(GAMMA)図は、光子相関関数(右下)のヒストグラム法による解析結果であり、右上の(Weight)図及び左下の(Number)図は、それぞれ重量平均、数平均に換算した結果である。下段のPARAMETER LISTは、測定試料の同定、光子相関関数の解析に必要な定数等を示す。LIST右下から3行目のResidual(ここでは0.0051)は、右下図の相関関数 $\ln(G_n - 1)$ と実測値との差を示し、 < 0.01 の場合、比較的良好に一致しているとみなすことができる。

図8は、Cr系試料を用いて粒径測定の実験性を検討した結果を示す。水分散系であり超音波5分間の後約15分間放置（第1回）した場合、30分間（第2回）放置した場合の結果（重量平均及び数平均の分布）である。

第1回の重量平均では、2つのピークが認められるが、大粒径（208nm）粒子の分布については、数の上では少ないため数平均では認められなくなった。第2回目の測定では、放置により大粒径の粒子が沈降したと思われる、重量平均においても、1つのピーク（粒径 23 ± 4 nm）になった。第1、2回の分布の平均値（重量平均では 20 ± 4 と 23 ± 4 、数平均では 18 ± 3 と 21 ± 3 ）は、誤差範囲内で一致していると考えられる。

クロム及びコバルトカルボニル（Cr系及びCo系）は、室温では固体であるが、加熱すると昇華する。ここで、Co系をとりあげ、試料の昇華後、気相における電子線分解生成物の粒径について検討した結果を図9に示す。粒径分布では、重量平均と数平均を示したが、微小粒径粒子の解析を主目的とすることから、数平均分布で検討した。

照射容器にCo系を設置後、系の N_2 置換と同時に昇華状況を確認するために透明なポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムで封をした。

分解生成物は、このフィルムに若干付着するが、これは、主として静電的な原因である。この付着物の粒径と、容器の底に沈降した粒子とはほとんど同一の粒径と思われる。また、昇華位置より遠くなると、粒子が凝集することを示すデータである。気体状態で凝集しその後放射線分解して固体となったのか、微粒子として析出した後、凝集して沈降したのか明確ではないが、最小径微粒子の2ヶ、3ヶの凝集が推定できることがわかった。

図9は、Co系の例であるが、Cr系の場合も同様の結果となった。しかし、Fe系の場合には、室温における蒸気圧が高く、従って系中の濃度が高いため昇華位置からの距離の影響はほとんど認められなかった。

3.3 結晶化度

生成微粒子の結晶性について検討するため、X線回折測定を行った。

図10は、クロムカルボニル（Cr系）の電子線分解生成物について測定した結果であり(a)、非晶質ハローが弱く認められ結晶化はしていないことがわかる。次に、この微粒子を 850°C 、3h窒素気流中で加熱したところ淡緑色に変化しかつ回折ピーク(b)は、 Cr_2O_3 の六方晶形の特徴を示している。 N_2 ガス中であっても加熱により酸化が進行するとともに結晶化することがわかった。

一方、紫外線分解生成物についても同様の測定を行った結果、上記電子線分解生成物と同一の挙動を示した。

図11は、鉄カルボニル（Fe系）の電子線分解生成物のX線回折結果である(b)。ここで、試料が微量なため石英製無反射試料板上に付着させて測定したので、比較として無反射試料板のみの回折線(a)も示した。

比較的明確な非晶質ハローが認められ、クロム系の場合と同様に分解生成物の微粒子は非晶質であることがわかった。

コバルトカルボニル試料の場合も同様の結果となり、金属カルボニルの放射線分解を気相で

行って得られた微粒子は非晶質であると結論することができる。

なお、Fe系、Co系生成物の各種雰囲気下での加熱挙動については、後に述べる。

3.4 磁性測定

金属錯体の気相放射線分解により生成した微粒子の磁気特性について検討した。

図12は、クロムカルボニルから生成した微粒子の調製したままの場合(a)とN₂気流中で加熱した場合(b)の試料についての磁化曲線を示す。加熱前の試料(a)は、低い値(M_s)で飽和に達し、残留磁化(M_r)も非常に小さい。加熱後の試料(b)では、飽和に達しないので、10kOeの値をM_sとしたが、やはり低い値である。

鉄カルボニルの放射線分解生成物の磁化曲線は図13に示す。電子線分解(e)、紫外線分解(UV)のいずれの場合についても、一定の飽和値(M_s)を示さず、磁場Hの増加につれ微増する。残留磁化は図12(Cr系)の場合より1桁大きい、代表的な磁性材料γ-Fe₂O₃の場合(約35emu/g)と比較すると3桁の差があり、非常に小さい。

上述の結果、及び結晶化度測定結果(図10, 11)から、放射線分解で生成した微粒子は、非晶質でかつ磁性も非常に弱いことから、Cr系及びFe系いずれの場合も非晶性酸化物が生成したと推定できる。金属性Cr、あるいはFeはほとんど生成していないと考えられる。

3.5 加熱挙動

次に、上述の炭素化合物は、加熱により酸化して除くことが可能と思われる。そこで、空気流通下で加熱しその減量測定とともに示差熱分析を行った。

図14は、クロムカルボニルの電子線分解生成物で、分解時に照射容器の上部(ふた)に付着したもの(a)と容器の底に沈降したもの(b)について、熱重量測定(TG)及び示差熱分析(DTA)を行った結果を示す。

容器上部に付着した試料(a)は、加熱により100°C以下で極端に早く吸熱反応で減量する。容器底に沈降した試料(b)においても同様であるが、その減量の程度は小さく、200°C前後及び430°C前後で再度減量するが、これらはいずれも発熱を併っていることから酸化が起ることが考えられる。なお、TG-DTA測定後の試料は、白緑色に変化し、Cr₂O₃の色と類似である。

クロムカルボニルの気相における電子線分解で、100°C以下で分解する炭素化合物が生成すること、またこれらの炭素化合物のうち分解せずに残ったものは、200°C前後及び430°C前後で酸化分解を受け易いことが推定できる。ちなみに、1000°Cまで加熱したときの残量は、上部付着物(a)と沈降物(b)それぞれ6.5wt%、47wt%であった。

さらに、クロムカルボニルについて、N₂雰囲気下、気相放射線分解生成物のTG-DTA結果を図15に示す。これらの試料は、いずれも照射容器の底に沈降したものである。

電子線分解生成物(e)は、紫外線分解生成物(UV)に比べて、低温から分解することが明白である。また、200°C前後からの酸化反応は、UV生成物でより明確になり430°C前後の

重量減少が急激に起るとともに、発熱反応も短時間で終わっていることがわかる。UV照射によるクロム系分解生成物においては、100°C以下で分解散逸する成分がほとんど存在しないことは、(C-O)の切断に併なう不安定な炭素化合物の生成がなく、比較的熱分解は起り難いが、200°C前後で酸化反応を起し易い成分の生成はあるものと考えられる(加熱後残渣量、e系35.5%、UV系26%)。なお、空气中測定(950°Cまで)後の試料のTG-DTA測定(2nd run)では、その両者に変化はなく、TG、DTA曲線ともほとんど一定値(室温~950°C)を示した。

一方、上記加熱においてN₂等不活性ガス雰囲気下では、200°C前後及び430°C前後の酸化反応が起らないことが期待できる。そこで、クロムカルボニルについて、N₂気流中(50mℓ/min)で加熱挙動を検討したところ図15とほとんど同一の結果が得られた。また、鉄カルボニルの放射線分解生成物の空気流通下での加熱挙動も図15と類似であった。

次に、不活性ガス(Ar)雰囲気下での加熱挙動(TG-DTG)を図16に示す。

電子線及び紫外線分解生成物の両者において、約50°C以上になると重量減少が起るが、熱量変化はほとんど認められない。しかし、100°C以上から重量減少に併って発熱反応が起り、250°C前後で最高となる。また、430°C前後では、図15の場合と同様に急激な発熱反応とともに重量の急激な減少がある。なお、2nd runの測定では、重量変化及び熱変化はほとんど認められなかった。

コバルトカルボニルの電子線分解生成物についても、加熱挙動を検討した結果を次に示す。

図17は、生成微粒子の不活性ガス(N₂)下での測定結果を示す。生成微粒子そのままの加熱曲線(1st)は、市販Co₃O₄の加熱曲線(R2)と類似の挙動を示し、灰黒色の市販酸化コバルトの加熱曲線(R1)とは若干異なることを示している。このことは、生成微粒子は、Co₃O₄の組成に近いことを暗示している。一方、加熱曲線における2nd run(2nd)では、熱の出入りはほとんどない。

次に、2nd run後の試料を、より還元性の強いH₂気流中(H₂75Vol%, Ar25Vol%)で加熱した(3rd)。約350°Cで急激な発熱が認められ、雰囲気中のH₂の酸化反応の開始が推定できる。

Fe系微粒子、Co系粒子の両者において、不活性ガス又はH₂雰囲気下で加熱した後の試料は、黒色となり、かつ磁性挙動を示すようになった。すなわち、金属粒子になったことがわかる。しかし、Cr系微粒子の場合は緑色となり、外見上はCr₂O₃になったことを示している。

Fe系及びCo系における酸化金属の還元について結合エネルギー等を検討してみると、CoO(結晶)、FeO(結晶)の生成エンタルピーは240~270kJ/mole¹⁾であることから、金属-酸素の結合エンタルピーも同程度と考えられる。一方、炭素-酸素の結合エンタルピー²⁾は、OC-Oで532kJ/mole、H₃C-Oでは375kJ/moleと見積られている。また、H₂Oでは、462kJ/moleであり、いずれの場合も上述の金属-酸素の結合エンタルピーより大きく、熱力学的には、後者の方が安定であり、還元反応が、また炭素化合物、水素の酸化反応が進展するものと考えられる。なお、Cr-Oの結合エンタルピーは、380kJ/moleと比較的大きく、上述のC-O結合エンタルピーと同レベルであるためO原子の離脱は起らないものと考えられる。

これらの事象から、金属カルボニルの放射線分解生成物について次項が推定できる。

- 1) 生成物のうち分解・酸化される成分は炭素化合物。
- 2) 50°C程度から分解・揮発する成分があるが、この場合、熱の出入りはない。
- 3) 200°C前後から徐々に酸化分解を受ける成分がある。
- 4) 430°C前後では急激な酸化分解がある。一方、還元雰囲気では金属酸化物の還元も起る。

Cr系及びFe系の放射線分解生成物のうち、紫外線分解生成物は、加熱による重量減少の程度が少ない。これは、放射線エネルギーの差によるものと考えられる。電子線照射では全ての結合が切断され、各種の炭素化合物が生成する。一方、紫外線照射の場合には、CO単位での切断・分離が起り、固体形成の前にCO₂等の気体となり系外に放出されるため、残留する炭素化合物の量が少なくなるものと考えられる。

ここで、放射線分解生成微粒子中の炭素化合物等熱分解あるいは揮発成分について質量分析法による同定を行った。

先づ、分析装置内に鉄カルボニルをキャリアガス(Ar)とともに導入し、フィラメントからの電子による分解を試みた結果を示す。

生成フラグメントのマスペクトルを図18に示す。親イオンとしてのFe(CO)₅、及び順次COグループが外れたFe(CO)_n(n=0~4)が検出され、さらにCO、O、Cが検出されている。その他、Fe⁺⁺、CO₂の存在が推定でき、FeC(68)も生成する可能性は考えられる。しかし、H₂O(18)は、検出されていない。

次に、放射線分解生成物を分析装置内で加熱し、その揮発成分の質量分析を行った。

Fe系微粒子については、図19に示す。図19Aは、電子線分解物(as-prepared)の場合のマスペクトルであり、真空中400°C(20°C/min)まで加熱した時の揮発成分の発生状況を示す(曲線a)。加熱と同時にH₂O(M/z=17及び18)が、試料系より放出され、100°C以上になるとCO₂(44)が放出される。さらに、250°C以上になるとH₂O(17, 18)の放出率は低下し、逆にCO₂(44)の放出率が増加するとともに、O₂(32)、CO(28)の放出(生成)が認められる。次に、このまま400°Cに14分間放置し、その後冷却して分析系外の大気中で24h放置した後、再び質量分析を行った(CO₂の放出が多いことから、CO₂を吸蔵する可能性を考えた)。分析結果は、曲線bで示すように、H₂O、CO₂等の吸着がほとんど起っていないことを示している。

同様の検討を、紫外線分解生成物についても行った。結果を図19Bに示す。加熱による揮発成分の放出状況は電子線分解生成物の場合と同様であるが、CO₂の放出挙動が若干異なる。生成微粒子(as-prepared)ではCO₂の放出が、高温(250°C以上)ほど多いことがわかる(曲線a)。本試料についても、400°C、14分間放置後、大気中室温24h放置しても、H₂O、CO₂等の吸着はほとんど起っていない(曲線b)。

次に、図19の2種類、2条件調整試料(Fe系)のマスペクトルの定量的解析(マスペクトルの強度比較)を行った結果を表1に示す。

生成微粒子(as-prepared)中のH₂O、CO₂等の存在比は、紫外線分解系、及び電子線分解系においてそれぞれ74%、24%及び68%、30%であり、電子線系において若干CO₂が多い、しかしH₂Oは紫外線系の方がやや多い。次に、400°C、14分間加熱した試料を室温、空気中に放置した場合、H₂O、CO₂の吸着状況には両者間でほとんど差がなく、両試料はほぼ同一の物性になったものと思われる。一方、CO、O₂の放出量が、紫外線分解系電子線分解系の両者に

表1 Fe(CO)₅の紫外線及び電子線分解生成物中の揮発物分析
(マスペクトルの強度比較)

M/z	同定	紫外線分解系				電子線分解系			
		as-prepared		400℃, 14分(真空) 常温・常圧 24時間		as-prepared		400℃, 14分(真空) 常温・常圧 24時間	
		面積	存在比 (%)	面積	存在比 (%)	面積	存在比 (%)	面積	存在比 (%)
17 18	H ₂ O	700 ^{*1}	74.0	150 ^{*1}	79.8	885 ^{*1}	68.4	150 ^{*2}	81.5
28	CO	9	1.0	7	3.7	17	1.3	9	4.9
44	CO ₂	230 ^{*2}	24.4	29	15.4	383 ^{*2}	29.6	22	12.0
32	O ₂	4	0.4	2	1.1	9	0.7	3	1.6

* 1 M/z = 17の面積の5倍値

* 2 M/z = 44の2ピーク的面積の和

表2 Cr(CO)₆の紫外線及び電子線分解生成物中の揮発物分析
(マスペクトルの強度比較)

M/z	同定	紫外線分解系		電子線分解系	
		面積	存在比 (%)	面積	存在比 (%)
17 18	H ₂ O	584 ^{*1}	91.0	1536 ^{*2}	89.0
28	CO	10	1.6	24	1.4
44	CO ₂	47	7.3	98	5.6
30	NO	1	0.1	67	4.0

* 1 M/z = 17の面積の5倍値

* 2 M/z = 17の2ピーク的面積の和の5倍値

において as-prepared よりも多くなっているが、これは CO_2 の放出比の減少と関係しているものと思われる。

図20は、Cr系粒子についての揮発成分のマスペクトルである。図20Aは、電子線分解生成微粒子を真空系内で加熱 ($20^\circ\text{C}/\text{min}$, 10^{-6} Torr) したときの揮発成分を測定した結果である。50°Cになると H_2O ($M/z = 18, 17$) の放出が始まり、第一段は約 100°C で終了し、第二段が約 150°C から始まる。この温度域においては、 H_2O のみが放出される。一方、 200°C 以上になると、 CO_2 (44), NO (30), CO (28) がほぼ同時に放出される。

図20Bは、紫外線分解生成微粒子の場合であり、図20Aと大きく異なり、 H_2O (18, 17) の放出は 250°C 以上で顕著になり、他の CO_2 , NO , CO と同じ挙動を示す。微粒子中の H_2O の拘束状態が両試料で大きく異なることを示している。

ここで、 NO が検出されたことは、Fe系の場合 (図19) と異なり、Cr系酸化物の特性の違いを示すと考えられる。

次に、図20のマスペクトルの定量的解析を行った。その結果を表2に示す。図20A, Bの比較から、Cr系電子線分解生成物では、 $M/z = 18$ (H_2O) が加熱により2段階で放出されるが、紫外線分解生成物は、高温側の1段階放出のみであり、両者の化学的構造が異なることを示している。さらに、 CO_2 , H_2O の存在状態については、粒子表面に吸着されている場合、約 100°C 前後の加熱で放出され、粒子内部にとり込まれている場合には、 150°C 以上の加熱で放出されるものと考えられる。

3.6 表面組成

生成微粒子の構成元素の分析の第一歩として、X線光電子分光分析 (XPS) を行った。

ワイドスキャンスペクトルを図21に示す。いずれの試料の場合も両面粘着テープに付着させ、XPSの試料台に固定した。粘着テープ上一面に厚さ 0.1mm 以上になるようにしたが、スペクトルには粘着層のC, Oが検出されている可能性がある。いずれの試料においても、金属原子の存在量に対応するピークが非常に低い。この理由として、前述の炭素化合物が金属原子をカバーしていることが考えられるため、Fe系微粒子について酸素気流中 ($\text{O}_2 = \text{Ar} = 75 : 25 \text{ Vol } \%$) 400°C , 1h 加熱した試料についても測定したが、Feピークは、高くないことがわかった。また、同一試料を装置内で加熱 (200°C , 18h) した場合、さらにFeピークは低くなり、加熱前の約 $1/2$ 、一方、C, Oは10%前後増加した。したがって、図21においての金属元素のピークが低いことは、各試料そのものの特徴を示すと考えられる。

そこで、Cr系微粒子について、ナローズキャンを行いより詳しく検討した。Cr原子については $570\text{eV} \sim 595\text{eV}$ 、O, C原子については、それぞれ $522\text{eV} \sim 542\text{eV}$, $276\text{eV} \sim 296\text{eV}$ のスペクトルを図22に示す。

金属Crの結合エネルギーは、 574eV 前後であることから、生成した微粒子中には、金属Crはほとんどなく、大部分が酸化物 (Cr_2O_3 , CrO_3 等) として存在していることが推定できる。また、微粒子表面の不純物を除くために、先づ真空中で30分間で 100°C にまで加熱し、 100°C で10分間放置後、 Ar^+ (0.5keV) により1分間スパッタリングを行った (0.5nm 程度のエ

エッチング)。その結果として576～578eVの2ピークは、ややシャープになり低エネルギー側に移行するが、本質的な変化ではなく、金属Crが出現したとも考えられない。また、O原子に関するスペクトルにおいても、Crとの酸化物を示すピークであり、CO、H₂Oの吸着も推定でき⁹⁾、加熱及びスパッタリングによっても大きな変化はない。さらに、C原子については、285eV前後のC-Cに対応するピークが、加熱及びスパッタリングで減少することは、若干の炭素化合物が存在することを示し、また、288eV前後の小ピークはC=Oの存在を暗示する。

図23は、Fe系微粒子についてのナローキャンスペクトルを示すが、Cr系微粒子の場合と同様に、Fe原子の酸化物(FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄等)の存在を示すとともに、炭素化合物(C-C, C=O)の存在を示している。Fe系の場合、Ar⁺(8kV)によるスパッタリングのみ(約15nmのエッチング)を行ったが、スペクトルには、それほど大きな変化はなく、ただ、O原子に関して、スペクトル巾が狭くなり、鉄酸化物以外の酸素化合物が除去されたことを示すと考えられる。Cについては、スパッタリング前後でほとんど差がないスペクトルが得られたので、図23では省略した。

Co系微粒子についても上述の結果とほとんど同一の結果が得られたので図は省略した。ナローキャンスペクトルにおいて、Co酸化物が多くCo金属の存在はほとんど認められない。加熱により炭素化合物(C-C, C=O)が減少することも同様に認められた。

金属カルボニルの気相放射線分解による生成物として金属酸化物とC-C, C=O結合を持つ炭素化合物等が考えられる。後者の化合物は、加熱によりその一部を分解除去することが可能と思われるが、400°C前後で加熱しても除去できないものもある。

3.7 化学組成

C元素については、試料を酸素気流中で高周波加熱により、CO₂に変化させ、このCO₂量を赤外線吸収量から求めCの含有量を求めた(燃焼-赤外吸収法)。Cr系微粒子について得られた結果を表3に示す。同時にXPSスペクトル(図22)のピーク面積より求めた各元素の含有量(wt%)を示したが、O元素については、燃焼-赤外吸収法で求めた値とよく一致するので、Cr, Cについても、XPSスペクトルから得られた値を記入した。試料中のCr原子(45wt%)が全てCr₂O₃であると仮定すると、これは対応するO原子は約21wt%を占め、合計66wt%となる。一方、空气中で800°C、10分間加熱した場合(強熱残渣)や、熱重量測定(TG)で約900°Cまで加熱したときの残量は、それぞれ66wt%、65wt%でありこれらはよく一致する。また、紫外線分解生成物のCr系微粒子についても同様の考察が可能であり、O元素の量が電子線分解生成物の場合より約10%多いことから、Cr元素量も10%多いと仮定すると、強熱残渣及びTG測定後の残量との対応は十分認められることになる。すなわち、Cr系生成微粒子では、各種Cr酸化物及び炭素化合物が生成しているが、800°～900°C空气中で加熱することにより、大部分がCr₂O₃となり、炭素化合物は酸化除去されることが推定できる。紫外線分解生成物においては、電子線分解の場合に比べて、炭素化合物の生成割合は少ないと考えられる。

Fe系微粒子についても、同様の元素分析を行った結果を表4に示す。

Fe系の場合、酸で溶解することができたので、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP

表3 クロムカルボニルの放射線分解生成物の組成及び加熱による重量減少

(wt%)

試料	組成			強熱残渣 800℃ 10min in air	TG測定後 10℃/min~900℃ in air
	Cr	O ^{*2}	C		
電子線分解 (1MeV)	(45) ^{*1}	45(43) ^{*1}	(10) ^{*1}	66.4	64.6
紫外線分解	—	49	—	77.6	74.2

* 1 : XPSより換算, Cr, O, Cの他にN 2%検出。

* 2 : 燃焼-赤外吸収法

表4 鉄カルボニルの放射線分解生成物の組成及び加熱による重量減少

(wt%)

試料	組成			強熱残渣 800℃ 10min in air	TG測定後 10℃/min~900℃ in Ar
	Fe ^{*1}	O ^{*2}	C ^{*3}		
電子線 (1.5 MeV)	54	41	5	72.7	85.9
紫外線	61	37	2	87.0	91.0

* 1 : ICP発光分光分析法

* 2 : 燃焼-赤外吸収法

* 3 : Fe, Oの残分

-AES)により、Fe原子の定量を行った。本法は、アルゴンガスのプラズマ中に液体試料を導入し、励起発光させてその発光スペクトルの強度を定量する。ここで液体として導入するために試料を塩酸に溶解した。

Cr系微粒子の場合は、不溶解部がかなり存在したので本法によるCrの定量は不可能であった。

表4では、Fe原子は、ICP-AES法、O原子は燃焼-赤外吸収法で定量し、C原子はその残余分として求めた。

微粒子中のFe原子が、空气中加熱により全量が Fe_2O_3 に変化したとすると、電子線分解生成物の場合77wt%、紫外線分解生成物の場合87wt%となり、強熱残渣のそれぞれ72.7wt%、87.0wt%とよく一致する。一方、TG測定後の残量と一致しないが、これは不活性ガスAr中での加熱であるため酸化分解反応が不十分であったと推定する。

ここで、Cr系生成物とFe系生成物について、表3と表4を比較すると、いずれの場合も、紫外線分解生成物の加熱による重量減少が、電子線分解生成物の場合より約10%少ない。これは、熱分解を受け易い成分、あるいは揮発し易い炭素化合物等の成分の生成が電子線分解の場合より少ないことを示す。

次に、放射線分解生成物の組成について検討した。Cr系生成物については、表2及び表3、Fe系生成物については、表1及び4を考慮すると、主成分はそれぞれの金属酸化物であり、その他前述のように CO_2 及び H_2O が吸着等により存在する。

Cr系生成物については、

電子線分解の場合	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
紫外線分解の場合	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

が推定でき、

Fe系生成物については、

電子線分解の場合	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
紫外線分解の場合	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

が推定できる。微量の炭素化合物は無視した。

なお、400°Cまでの加熱による揮発成分の中の CO_2 と H_2O はモル数で1:2又は1:1になるはずであるが、質量分析結果は、Cr系生成物の場合、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=1/9$ 、Fe系生成物の場合、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=3/7$ であり、 H_2O が非常に多い。

この H_2O 成分が予想以上に多いことについては、表1で示されているように、真空中加熱後、常温常圧大気中で放置した試料においても、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=2/8$ であることから、粒子表面の吸着水が大部分であるために、上述の化学組成に対応する $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が得られなかったことも当然と考えられる。さらに、加熱による重量減少が、化学組成からの予想値以上であることから、 $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ 以外の炭素化合物等の不純物の存在を考えた妥当性もここにある。

4. ま と め

金属カルボニルの室温における気相放射線分解において、電子線及び紫外線の両者の場合で常に金属酸化物が微粒子として析出する。しかし、主としてカルボニル基、その他系中に存在する N_2 等の雰囲気ガスや微量の水等の放射線分解に基づく酸素により、析出金属は酸化物になるとともに、炭酸ガス、窒素酸化物等も生成する。なお、窒素酸化物は、紫外線照射の場合、ほとんど検出されなかった。

したがって、生成物は、非晶質であり、磁性、磁化等の特性を示さないが、酸化雰囲気下での加熱、また、不活性ガスあるいは還元雰囲気下での加熱により、重量減少とともに、金属酸化物の生成、また、金属粒子の生成（Fe 系及び Co 系）が起る。この重量減少は、 CO_2 , H_2O の存在以外に、揮発又は熱分解し易い炭素化合物の生成を示している。

金属カルボニルの放射線分解機構については、光分解の場合と同様に、CO 単位で離脱が起り、このCOと金属原子の反応で酸化物となる。これ以外に、COがさらに放射線分解を起し、発生機の酸素（O原子等）により金属その他を酸化させたと考えられる。

文 献

1. 例えば、賀集誠一郎 表面 26(1) (1988), 27
2. 例えば、山崎升 表面 26(11) (1988), 767
3. T.Majima, et al., J. Am. Chem. Soc., 111(7) (1989), 2417
4. Hale, B. C., Report 1983. LBL-15708
5. F.Keith Perkins, et al., Thin Solid Films, 198 (1991), 317
6. 例えば, ^{a)} Y. Ishikawa, et al., J. Phys. Chem., 1991, 94, 2404 ^{b)} K. A. Singmaster et al., *ibid.*, 6864
7. D. C. Mancini, et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 8 (6), 1804, 1990
8. 「化学便覧」基礎編 改訂版 1984 丸善
9. R. Nowak, et al., Appl. Sur. Sci., 43 (1989), 11

4. ま と め

金属カルボニルの室温における気相放射線分解において、電子線及び紫外線の両者の場合で常に金属酸化物が微粒子として析出する。しかし、主としてカルボニル基、その他系中に存在する N_2 等の雰囲気ガスや微量の水等の放射線分解に基づく酸素により、析出金属は酸化物になるとともに、炭酸ガス、窒素酸化物等も生成する。なお、窒素酸化物は、紫外線照射の場合、ほとんど検出されなかった。

したがって、生成物は、非晶質であり、磁性、磁化等の特性を示さないが、酸化雰囲気下での加熱、また、不活性ガスあるいは還元雰囲気下での加熱により、重量減少とともに、金属酸化物の生成、また、金属粒子の生成 (Fe 系及び Co 系) が起る。この重量減少は、 CO_2, H_2O の存在以外に、揮発又は熱分解し易い炭素化合物の生成を示している。

金属カルボニルの放射線分解機構については、光分解の場合と同様に、CO 単位で離脱が起り、このCOと金属原子の反応で酸化物となる。これ以外に、COがさらに放射線分解を起し、発生機の酸素 (O原子等) により金属その他を酸化させたと考えられる。

文 献

1. 例えば、賀集誠一郎 表面 26(1) (1988), 27
2. 例えば、山崎升 表面 26(11) (1988), 767
3. T.Majima, et al., J. Am. Chem. Soc., 111(7) (1989), 2417
4. Hale, B. C., Report 1983. LBL-15708
5. F.Keith Perkins, et al., Thin Solid Films, 198 (1991), 317
6. 例えば, ^{a)} Y. Ishikawa, et al., J. Phys. Chem., 1991, 94, 2404 ^{b)} K. A. Singmaster et al., *ibid.*, 6864
7. D. C. Mancini, et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 8 (6), 1804, 1990
8. 「化学便覧」基礎編 改訂版 1984 丸善
9. R. Nowak, et al., Appl. Sur. Sci., 43 (1989), 11

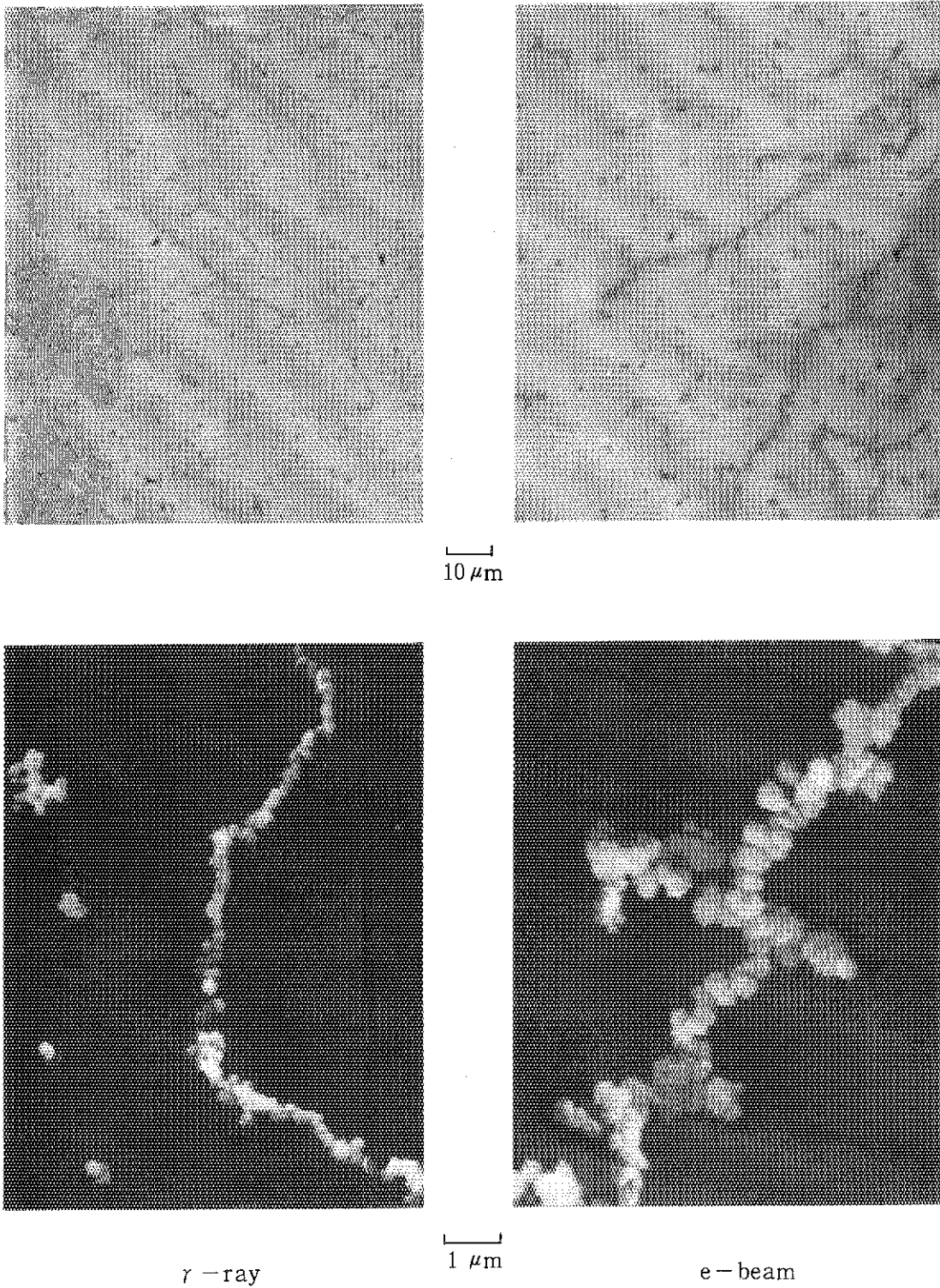
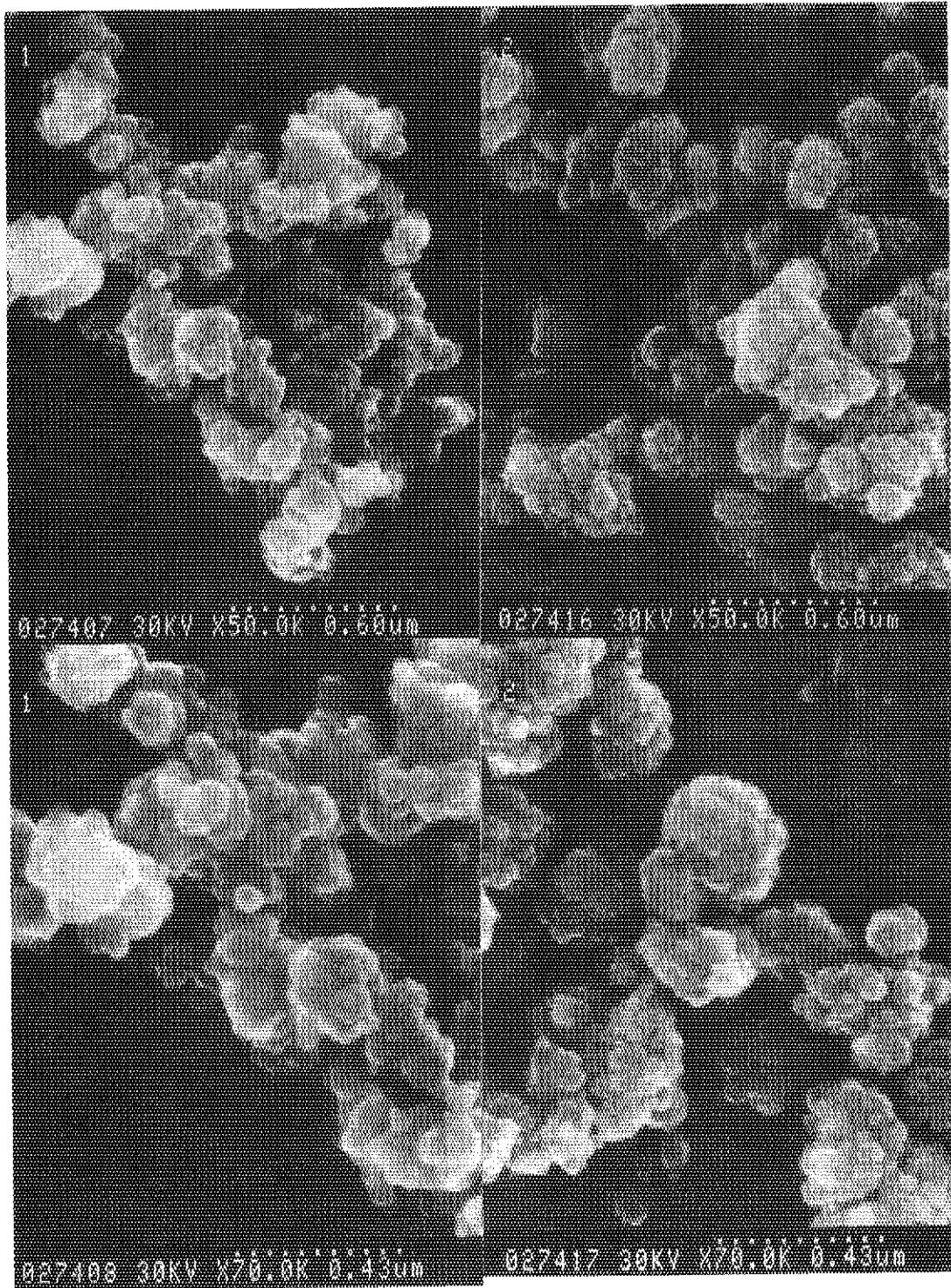


図1 鉄カルボニルの放射線分解生成物の光学顕微鏡写真(×800)及び走査型電子顕微鏡(ASM-ST)写真(×10,000)
 γ-ray = γ線分解生成物(約350kR/h×17h, 室温)
 e-beam = 電子線分解生成物(300keV, 50μA, 室温)
 照射は, 窒素雰囲気下で行った。



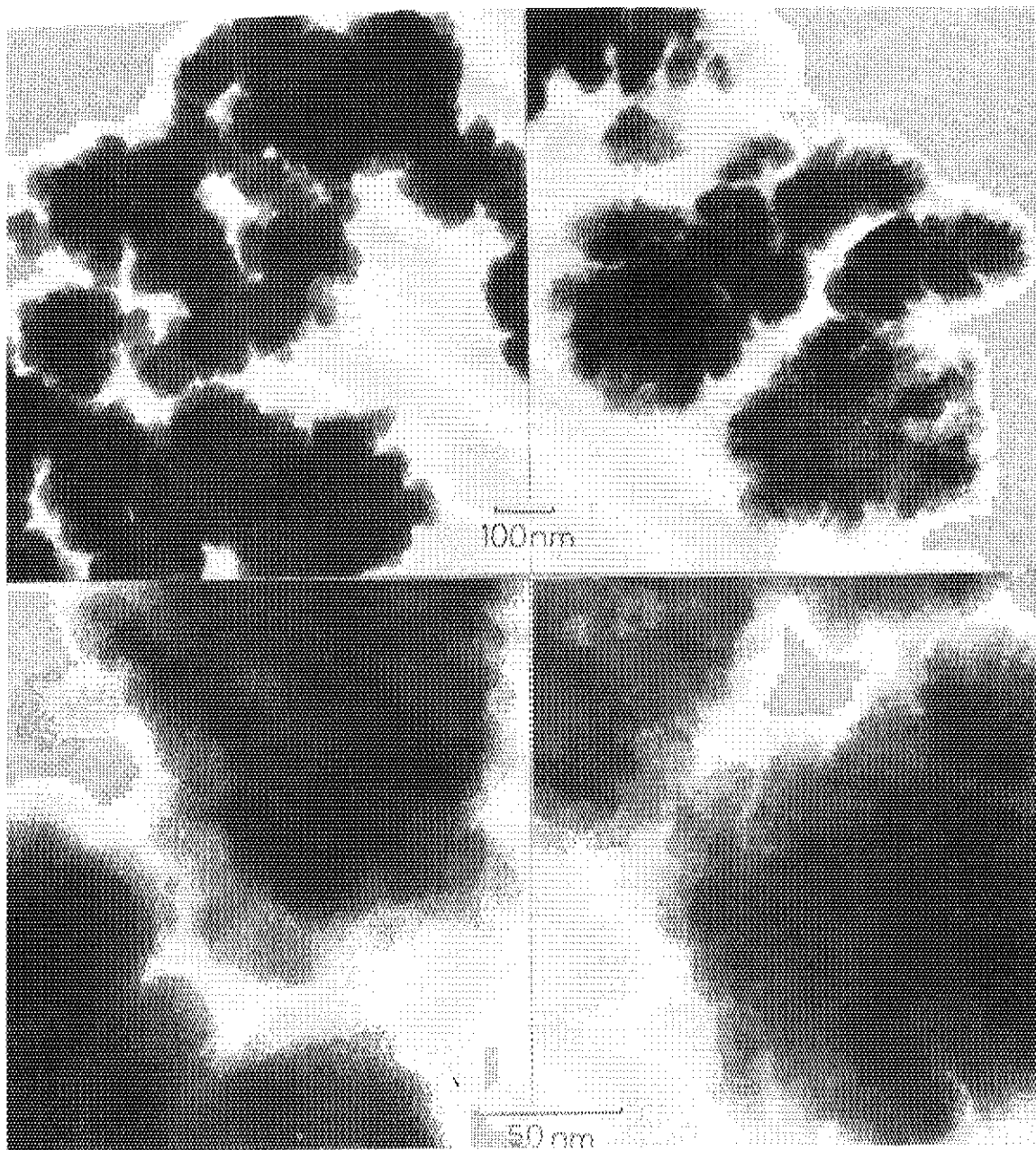
e-beam

UV

図2 鉄カルボニルの放射線分解生成物 (e-beam) 及び紫外線分解生成物 (UV) の走査型電顕 (S-800) 写真 ($\times 50,000$, $\times 70,000$)。水ペースト法で分散。

e-beam = 1.5 MeV, 50 μ A, N₂

UV = 水銀ランプ 320~400 nm, 400 W, N₂



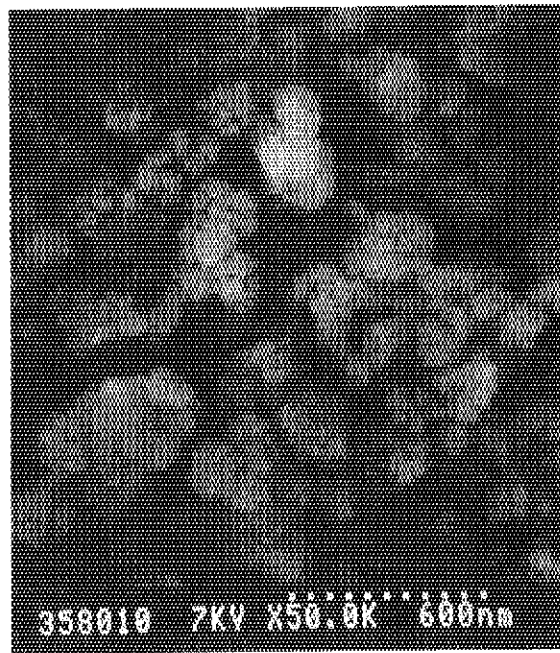
e-beam

UV

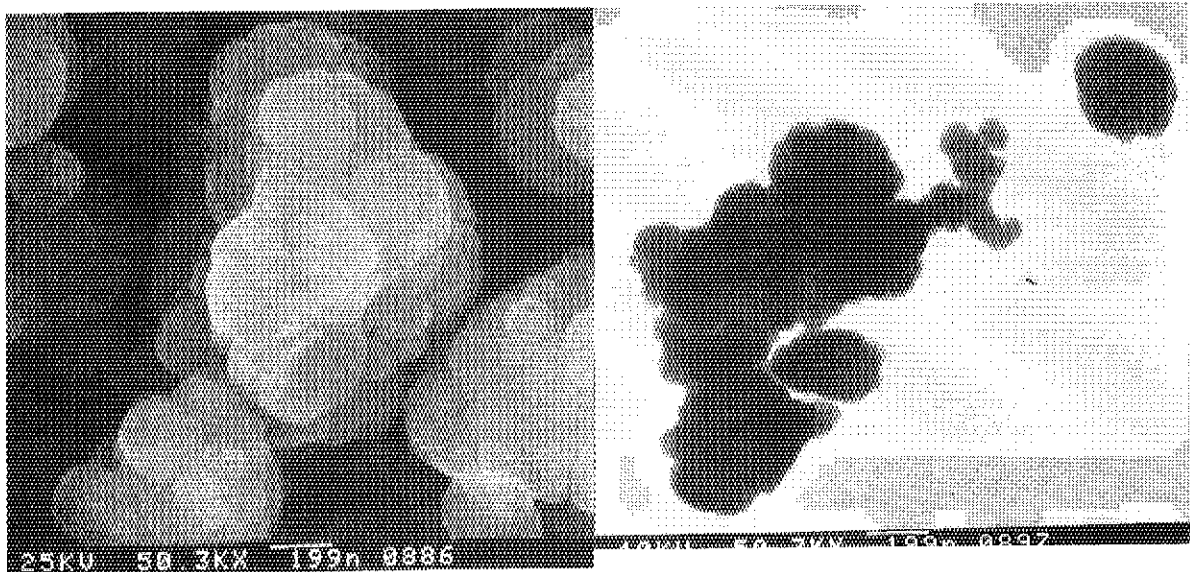
図3 鉄カルボニルの放射線分解生成物 (e-beam) 及び紫外線分解生成物 (UV) の透過型電顕 (JEM-100CX) 写真 ($\times 100,000$, $\times 500,000$)。マイクロームによる切断。

e-beam = 1.5 MeV, 50 μ A, N₂

UV = 水銀ランプ 320~400nm, 400W, N₂



e-beam

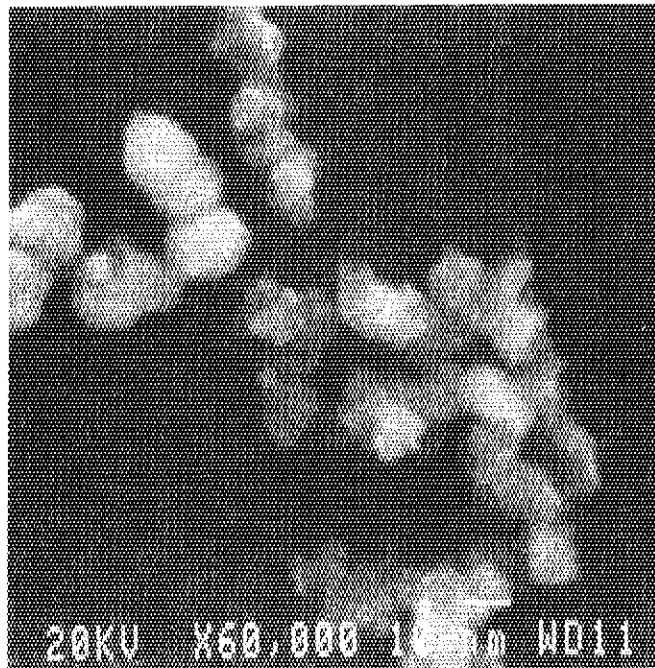


SEM

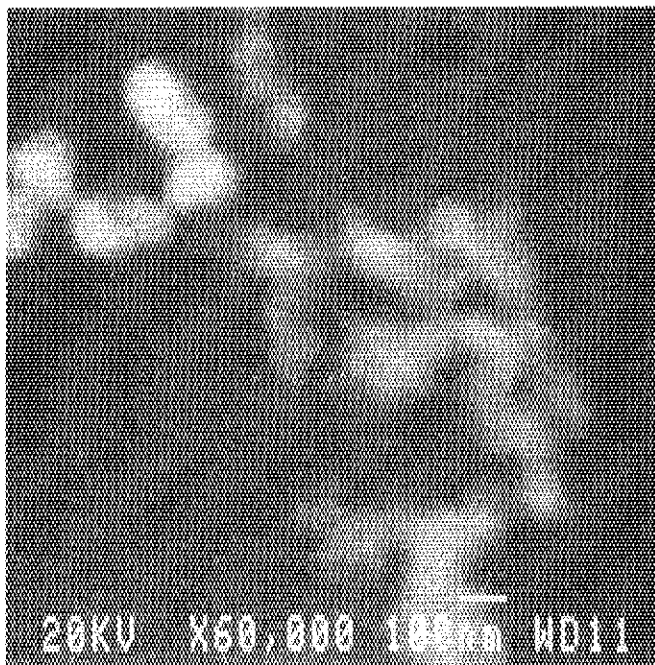
UV

STEM

図4 クロムカルボニルの放射線分解生成物 (e-beam) 及び紫外線分解生成物 (UV) の走査型電顕 (SEM, S-900, DS-130 S) と走査透過電顕 (STEM, DS-130 S) 写真 ($\times 50,000$)
 e-beam = 1.0 MeV, $50 \mu\text{A}$, Ar/O₂ (=25/75 v/o)
 UV = 水銀ランプ 320~400 nm, 400 W, Ar/O₂ (=25/75 v/o)



SEM

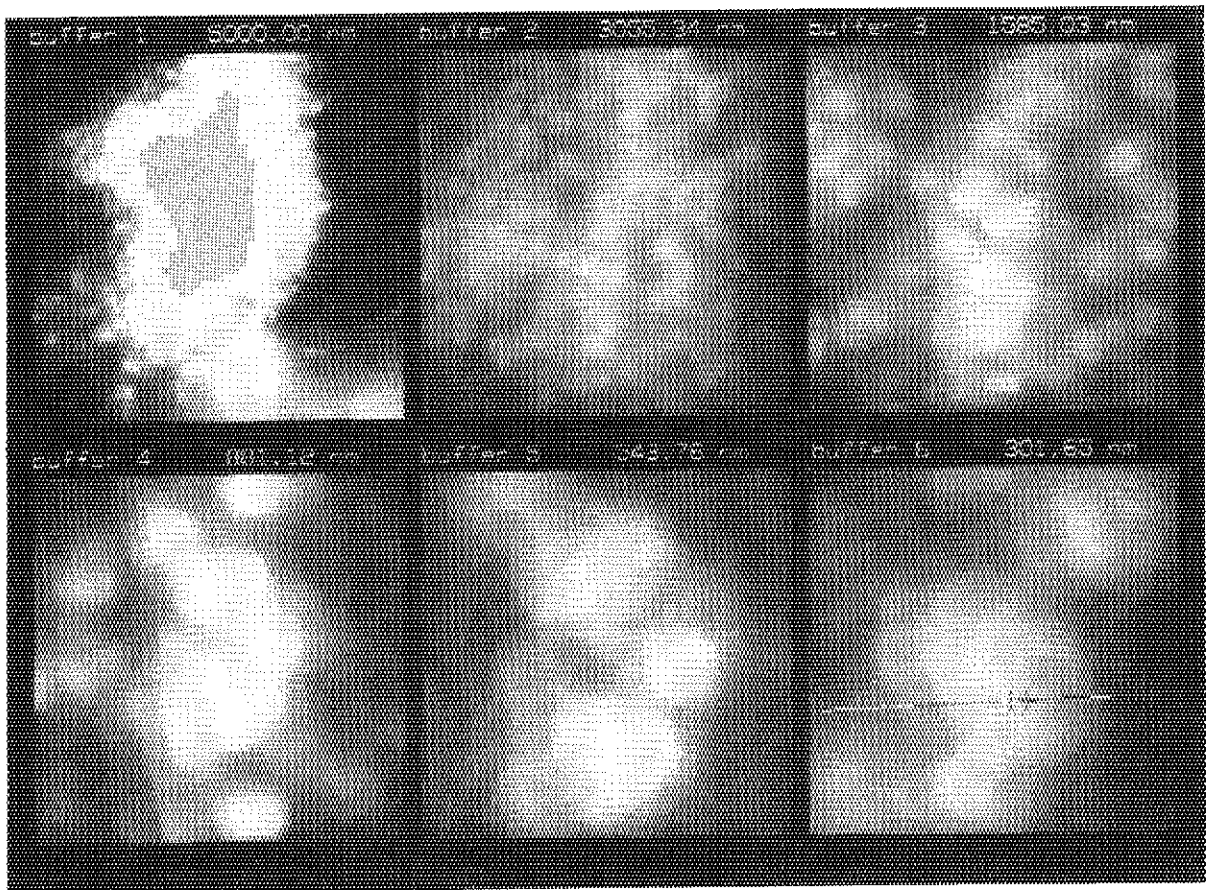


RE

図5 コバルトカルボニルの放射線分解生成物の走査型電顕 (SEM, JSM-6100) 写真及び反射電子 (RE) 像 ($\times 60,000$)
e-beam = 1.0 MeV, 50 μ A, N₂

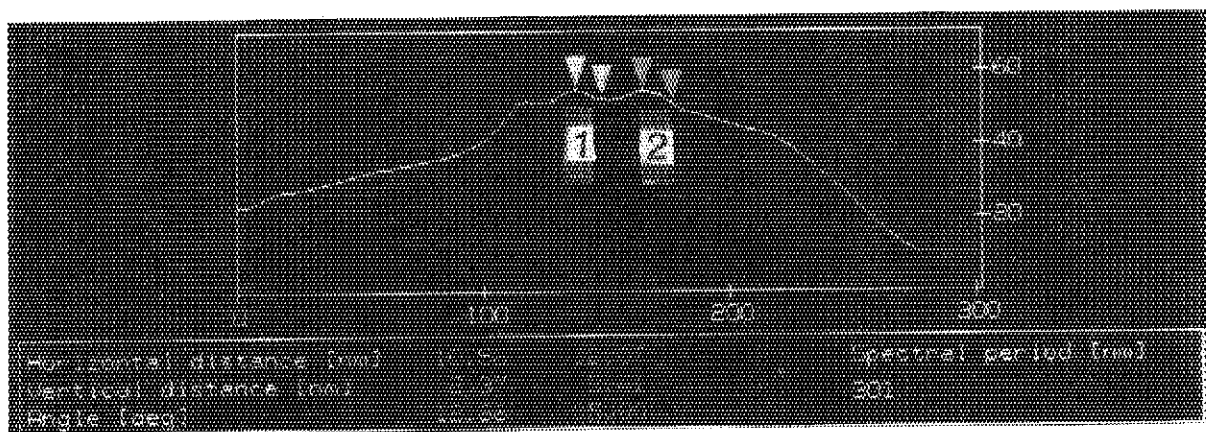
原子間力顕微鏡

表面観察



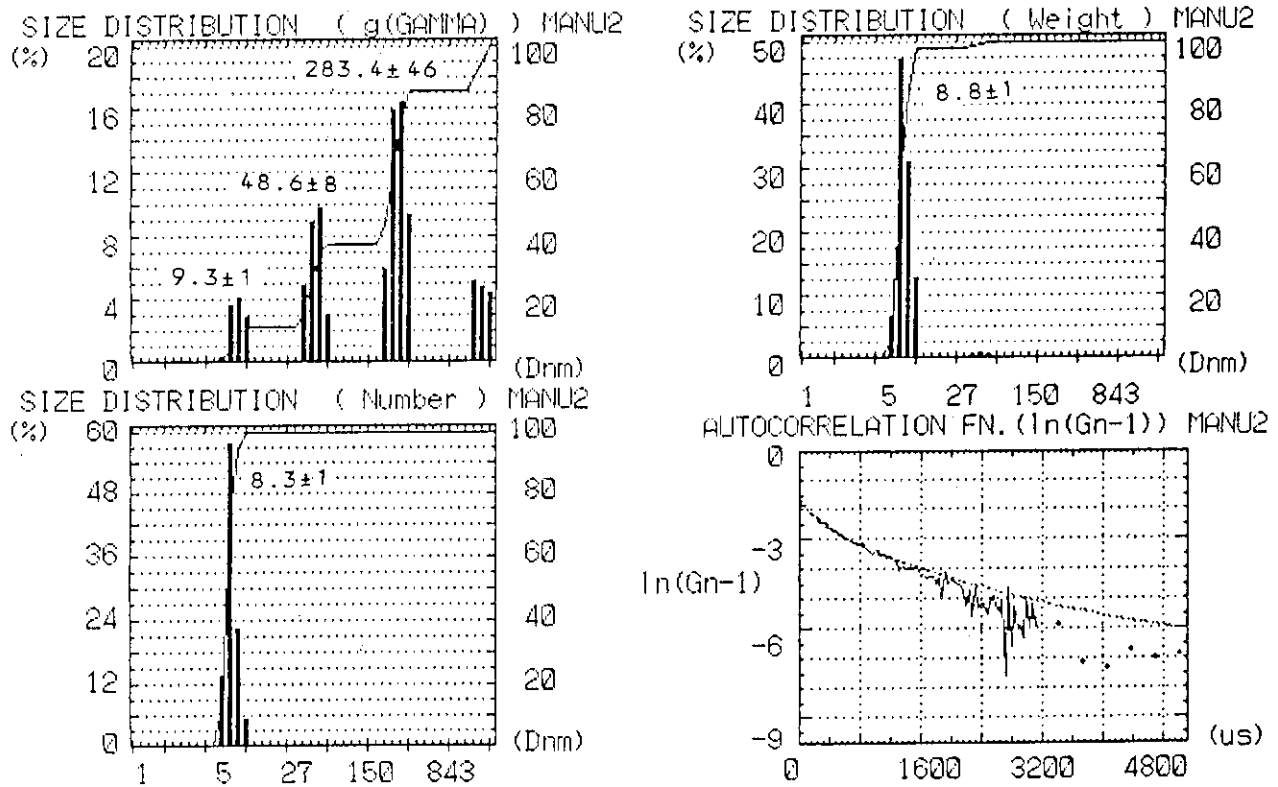
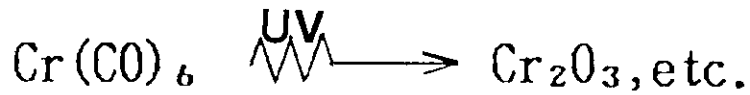
(a)

表面形状測定



(b)

図 6 クロムカルボニルの放射線分解生成物の原子間力顕微鏡 (AFM) による測定。(a)表面観察 (倍率変化) buffer 1= $\times 12,000$, 2= $\times 20,000$, 3= $\times 40,000$, 4= $\times 68,000$, 5= $\times 110,000$, 6= $\times 200,000$. (b)表面形状測定 ($\times 200,000$)



P A R A M E T E R		L I S T	
DATE	91/06/19	G =	1035.9 /sec
TIME	10:30:15	D =	2.9672D-08 cm ² /sec
DATA NAME	Cr-13FF5	d =	166.8 nm
SAMPLING TIME(usec)	20	u/G ² =	3.4357E-01
ACUUM.TIME(times)	50	CUT (N)	0.50%, (S) 0 (L) 0
CORRE.CH(channel)	256	D.min	1.0, D.max 2000
ANGLE (deg.)	90	Step	50
TEMPERATURE (°C)	25.3	Lambda	0.10
REFR.INDEX	1.3306	X-mode (log)	
VISCOSITY (cP)	.8836	Residual	0.0051
DATA TYPE	< T.I. >	DATA SET	odd
PHOTON COUNT	8915	RUN TIME	110 INTERVAL 0

図7 粒径アナライザーによる測定例（水中分散）
試料：クロムカルボニルの紫外線分解生成物

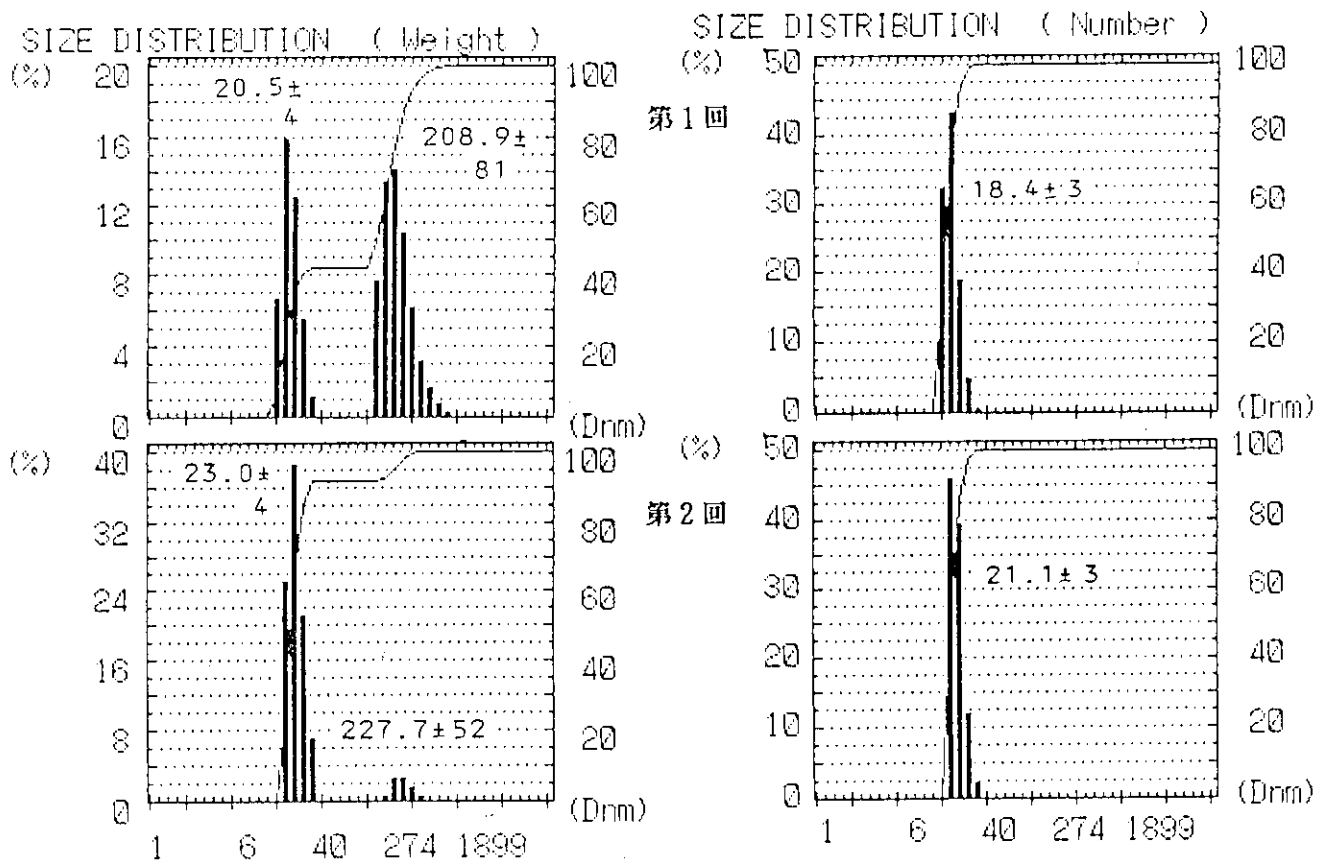
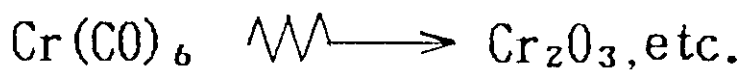


図8 粒径アナライザーの測定値の再現性
 試料：電子線（1.0 MeV, 50 μA, 30′）分解生成分
 第1回：水中に超音波分散5分間後15分放置
 第2回：同30分放置

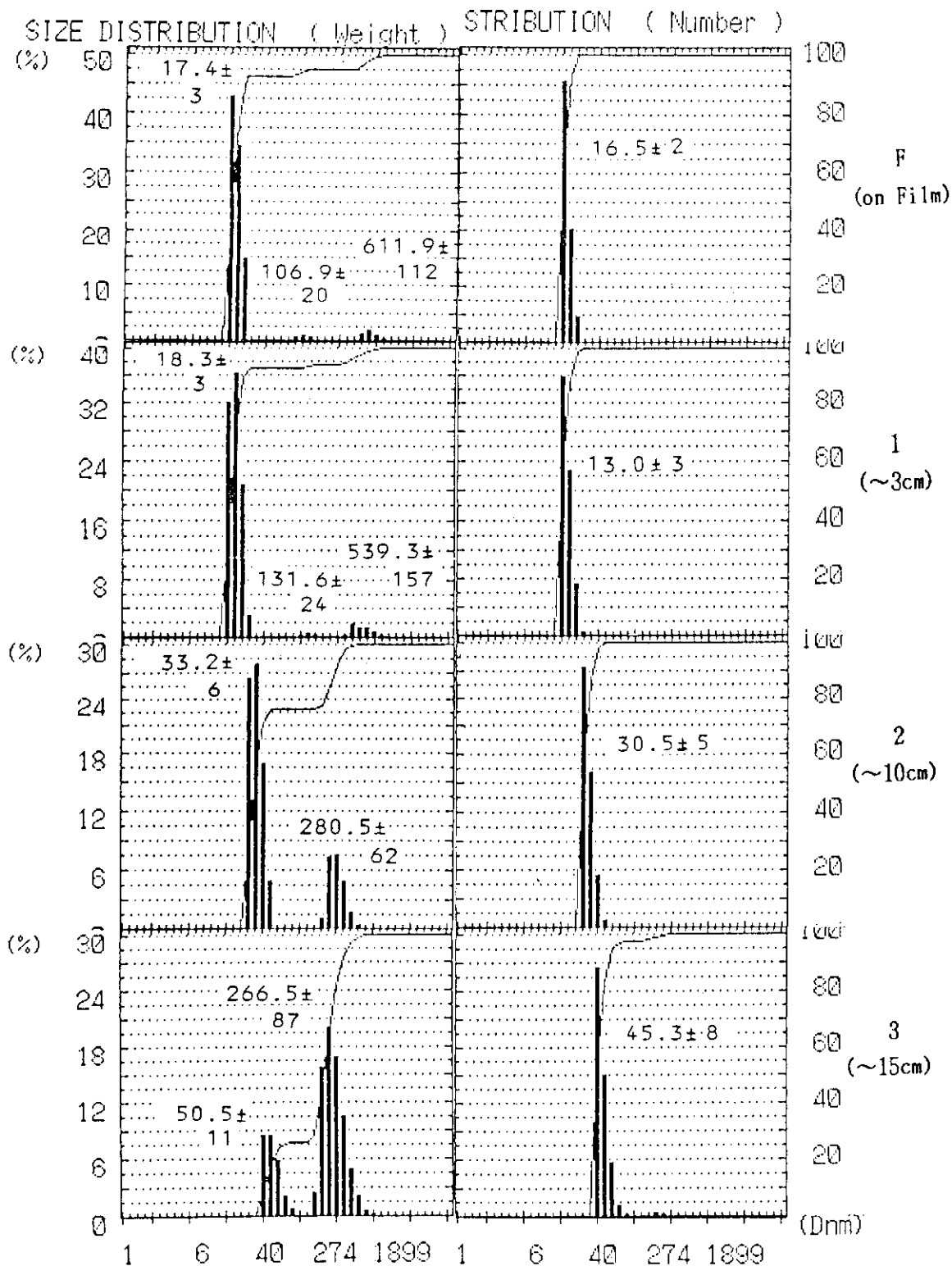


図9 コバルトカルボニルの昇華位置からの距離と粒径の関係
昇華温度：100°C，N₂雰囲気中。

試料：電子線分解生成物（1.0 MeV, 50 μA, 20'）

F (on Film) : 照射容器の上部のふたのPETフィルム

1 (~ 3 cm) : " の底, 試料の昇華位置から約3 cm

2 (~ 10 cm) : " " 約10 cm

3 (~ 15 cm) : " " 約15 cm

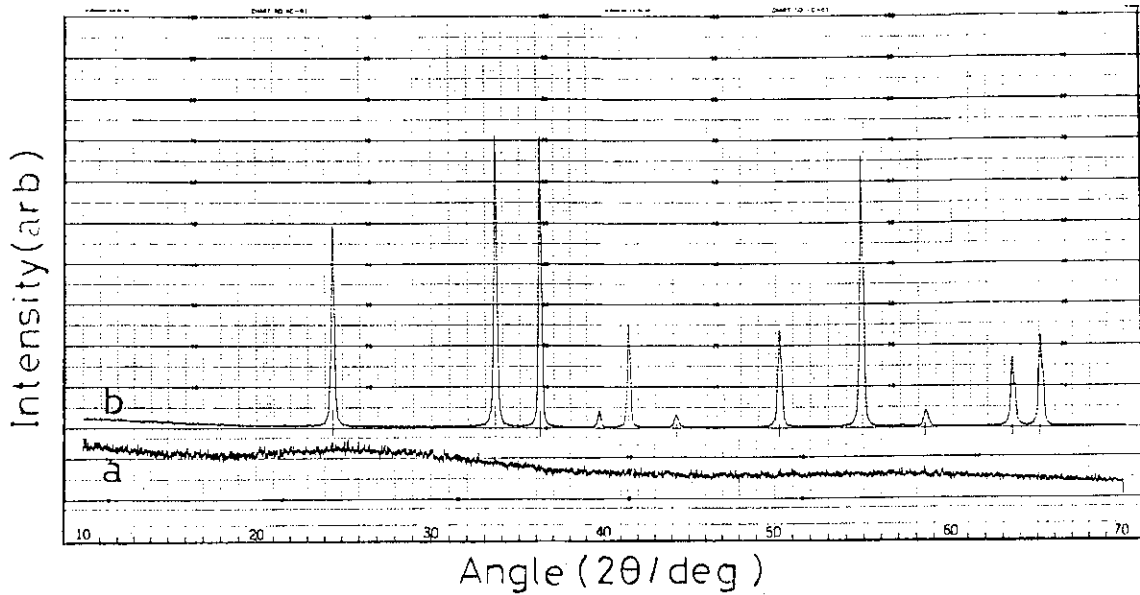


図10 クロムカルボニル (Cr系) の電子線分解生成物のX線回折 (RAD-Aシステム)

a : 生成微粒子 (1.0 MeV, 50 μ A, 30')

b : aをN₂気流中 (50ml/min) 850°C, 3h 加熱

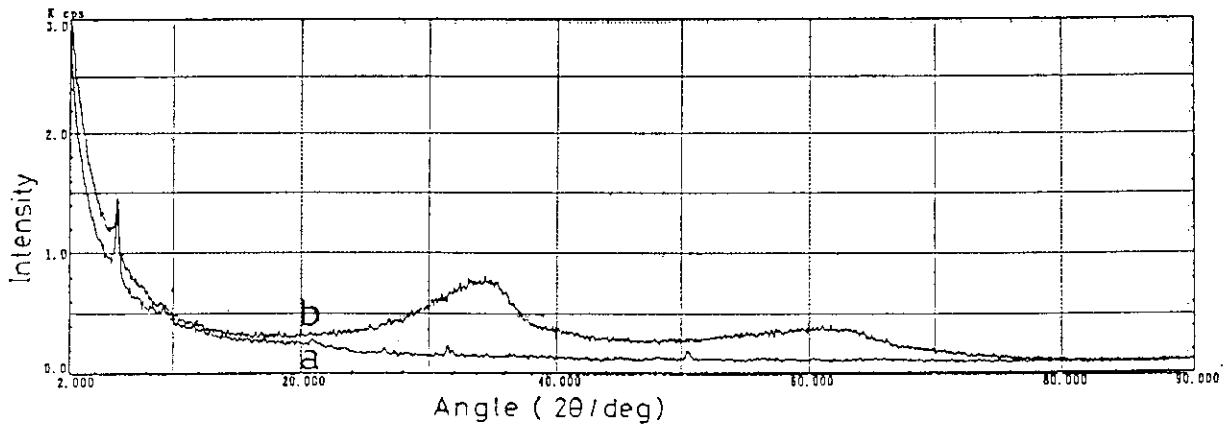
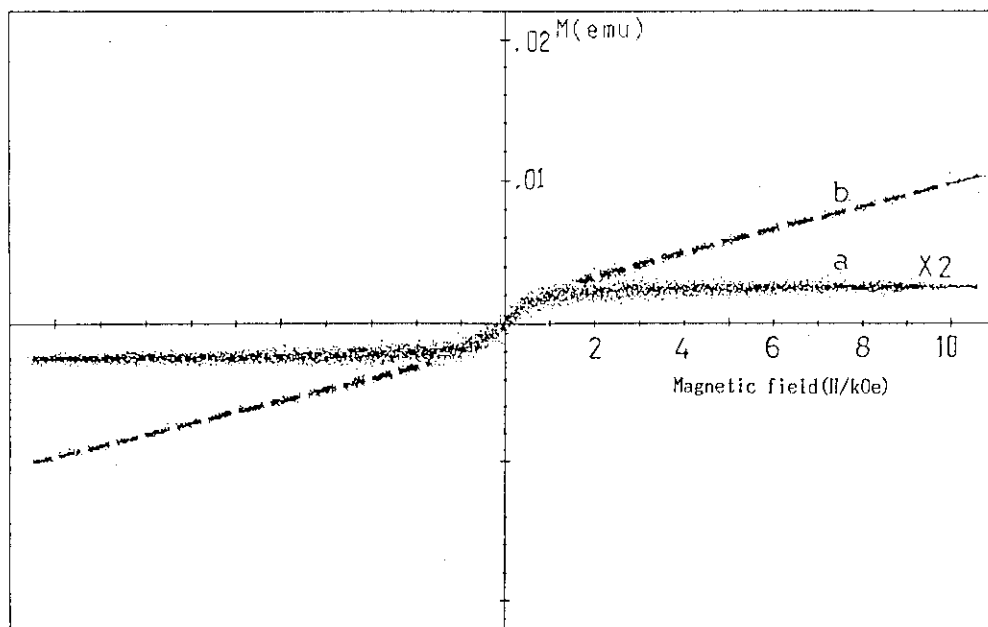


図11 鉄カルボニル (Fe系) の電子線分解生成物のX線回折 (RINT-1500 モノクロメータ付)

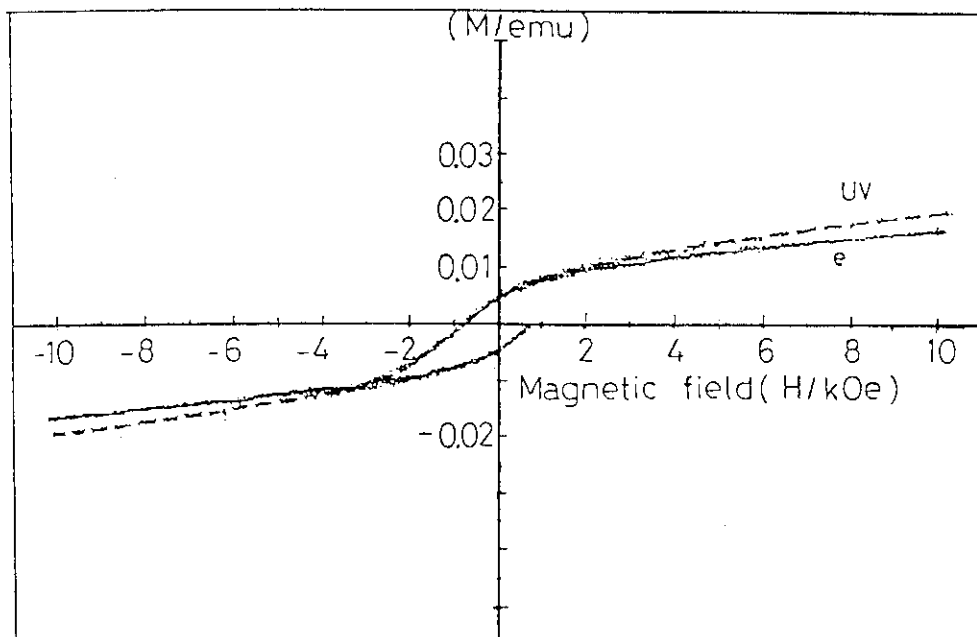
a : 無反射試料板 (石英単結晶)

b : a上の微粒子 (1.5 MeV, 30 μ A, 15')



	a:加熱前	b:加熱後
自発磁化 (Ms emu/g)	1. 2 E-1	2. 3 E-1
残留磁化 (Mr emu/g)	1. 3 E-2	1. 6 E-3
保磁力 (Hc/kOe)	3. 0 E-2	4. 2 E-2

図12 クロムカルボニル (Cr系) の電子線分解生成物の磁気特性 (VSMP-1S), 走査速度: 3 min/10kOe.
 a: 生成微粒子 (1.0 MeV, 50 μA, 30′)
 b: aをN₂気流中 (50 ml/min) 850°C. 3h 加熱



	e:電子線分解	UV:紫外線分解
自発磁化 (Ms emu/g)	3. 8 E-1	5. 5 E-1
残留磁化 (Mr emu/g)	1. 0 E-1	1. 2 E-1
保磁力 (Hc/kOe)	7. 1 E-1	7. 1 E-1

図13 鉄カルボニル (Fe系) の放射線分解生成物の磁気特性 (VSMP-1S)。走査速度: 3 min/10kOe
 e: 電子線照射 (1.5 MeV, 30 μA, 15′)
 UV: 紫外線照射 (高圧水銀灯, 15′)

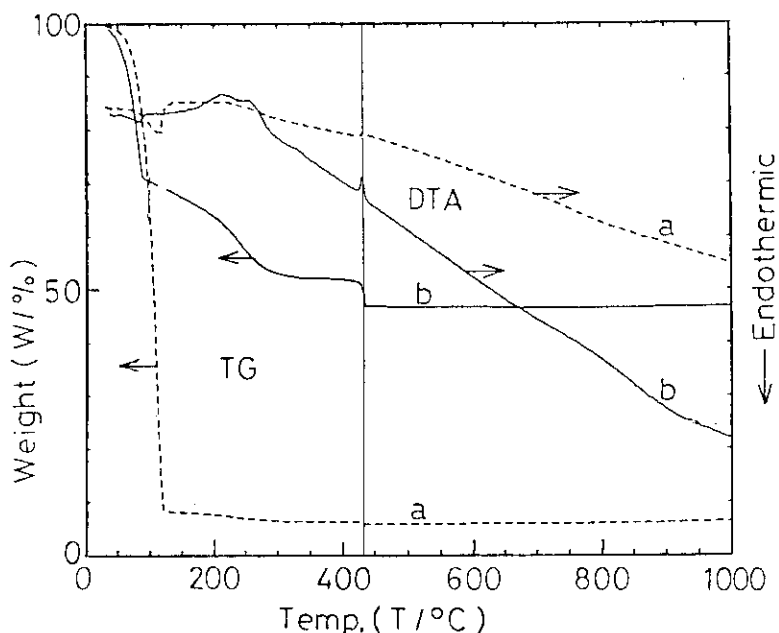


図14 クロムカルボニル (Cr系) の電子線分解生成物の熱重量測定 (TG) 及び示差熱分析 (DTA) (SSC5040)

加熱速度: 10°C/min, 空気 200ml/min, Ptセル使用

電子線: 1.0MeV, 50 μ A, 15'

a: 照射容器のふたに付着した生成物

b: " の底に沈降した生成物

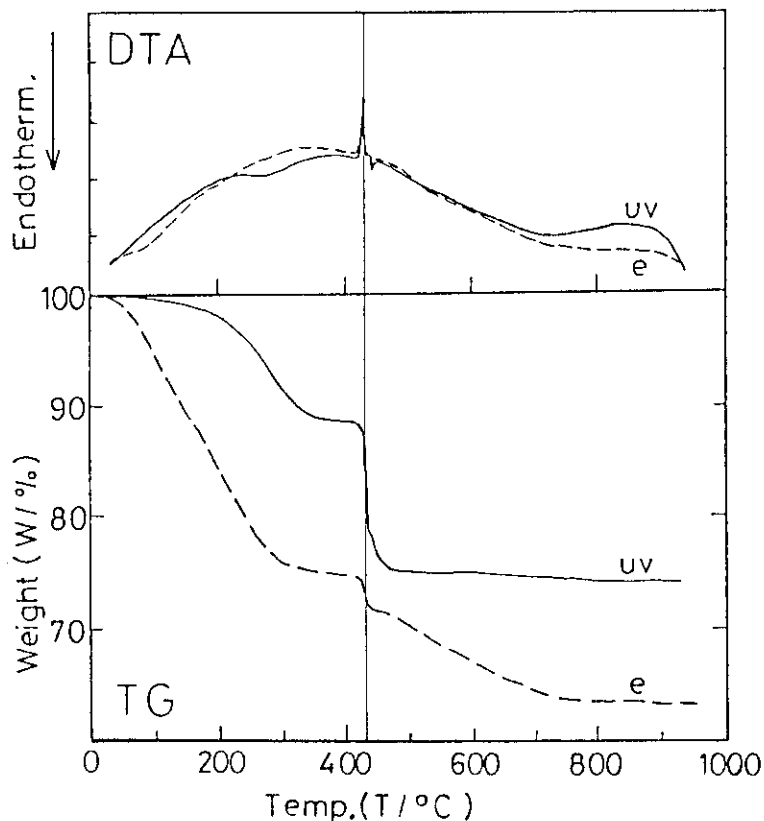


図15 クロムカルボニル (Cr系) の放射線分解生成物の熱重量測定 (TG) 及び示差熱分析 (DTA) (SSC5040)

加熱速度: 10°C/min, 空気 200ml/min, Ptセル使用

e: 電子線照射 (1.0MeV, 50 μ A, 30')

UV: 紫外線照射 (高圧水銀灯, 15')

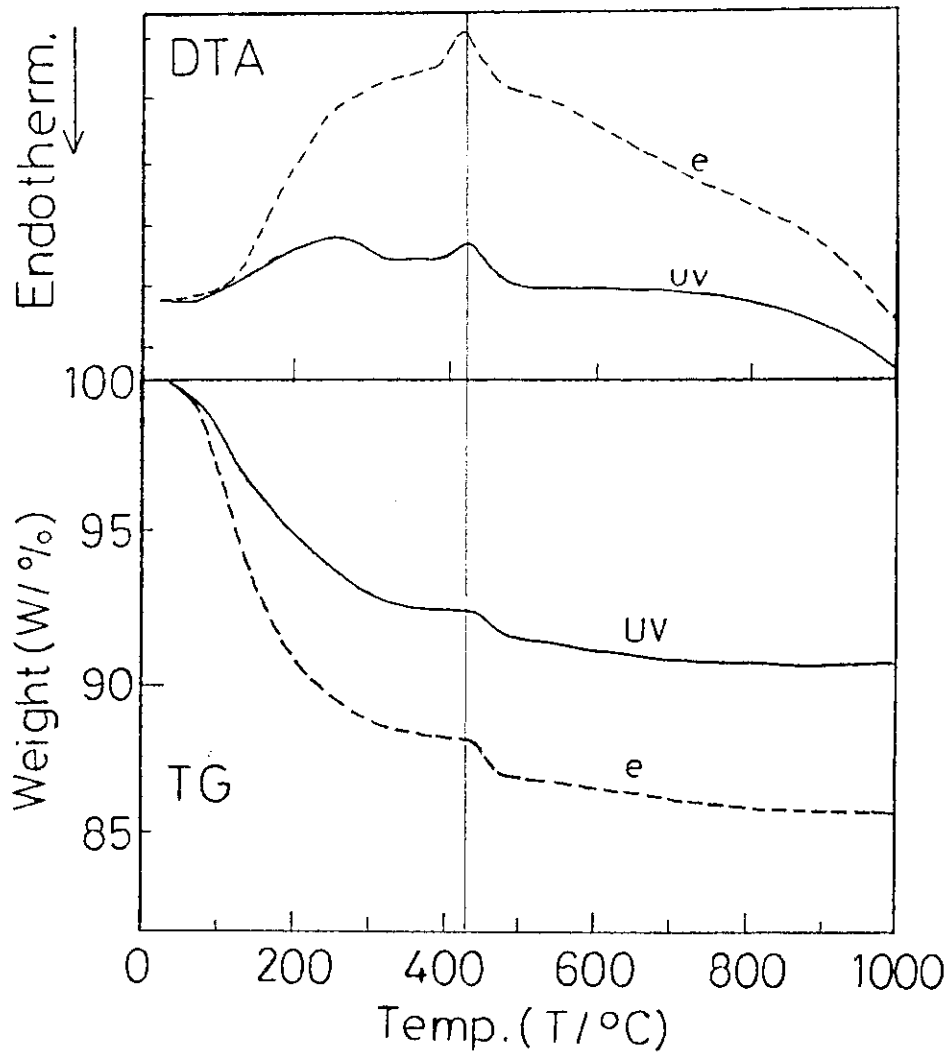


図16 鉄カルボニル (Fe 系) の放射線分解生成物の熱重量測定 (TG)
 及び示差熱分析 (DTA) (SSC 5040)
 加熱速度 : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Ar. $200\text{ml}/\text{min}$, Ptセル使用
 e : 電子線照射 (1.5MeV , $50\mu\text{A}$, $15'$)
 UV : 紫外線照射 (高圧水銀灯, $15'$)

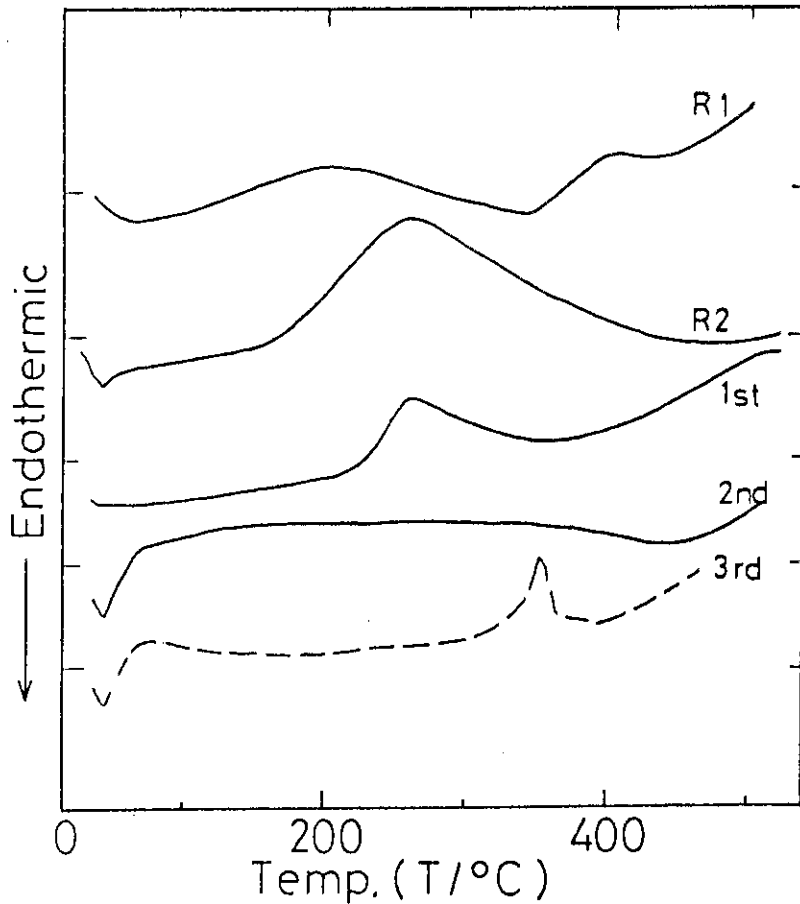


図17 コバルトカルボニル (Ce系) の電子線分解生成物の示差熱分析
 加熱速度: 20°C/min, N₂ガス 50ml/min. Alセル
 1st : 生成微粒子 (1 MeV, 50 μA, 20')
 2nd : 1st 後 500°C からの冷却試料
 3rd : 2nd 後 500°C からの冷却試料 (雰囲気 Ar (25%) + H₂ (75%))
 R1 : 市販酸化コバルト (灰色粉末)
 R2 : 市販 Co₃O₄ (黒色)

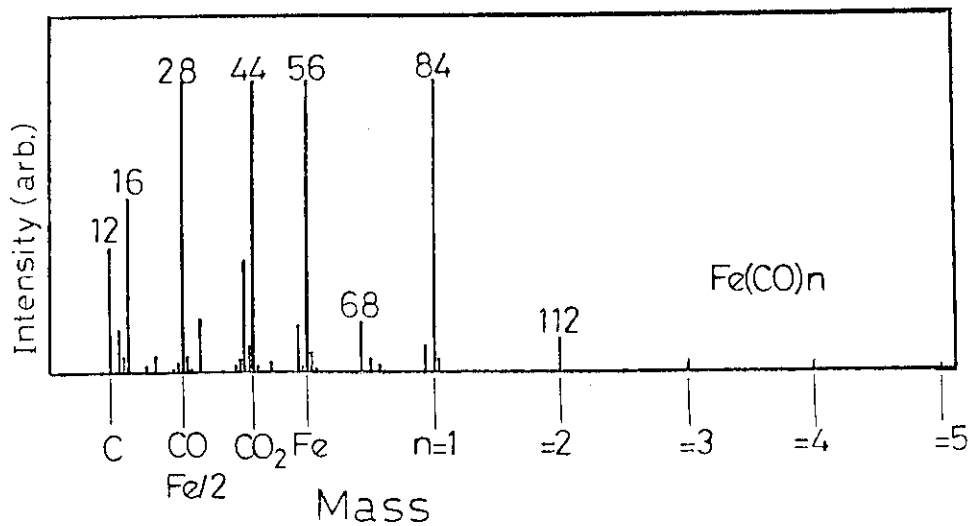


図18 鉄カルボニル (Fe系) の質量分析 (Quadrex-200)
 質量数 (Mass) 及びその質量に対応する化合物標示

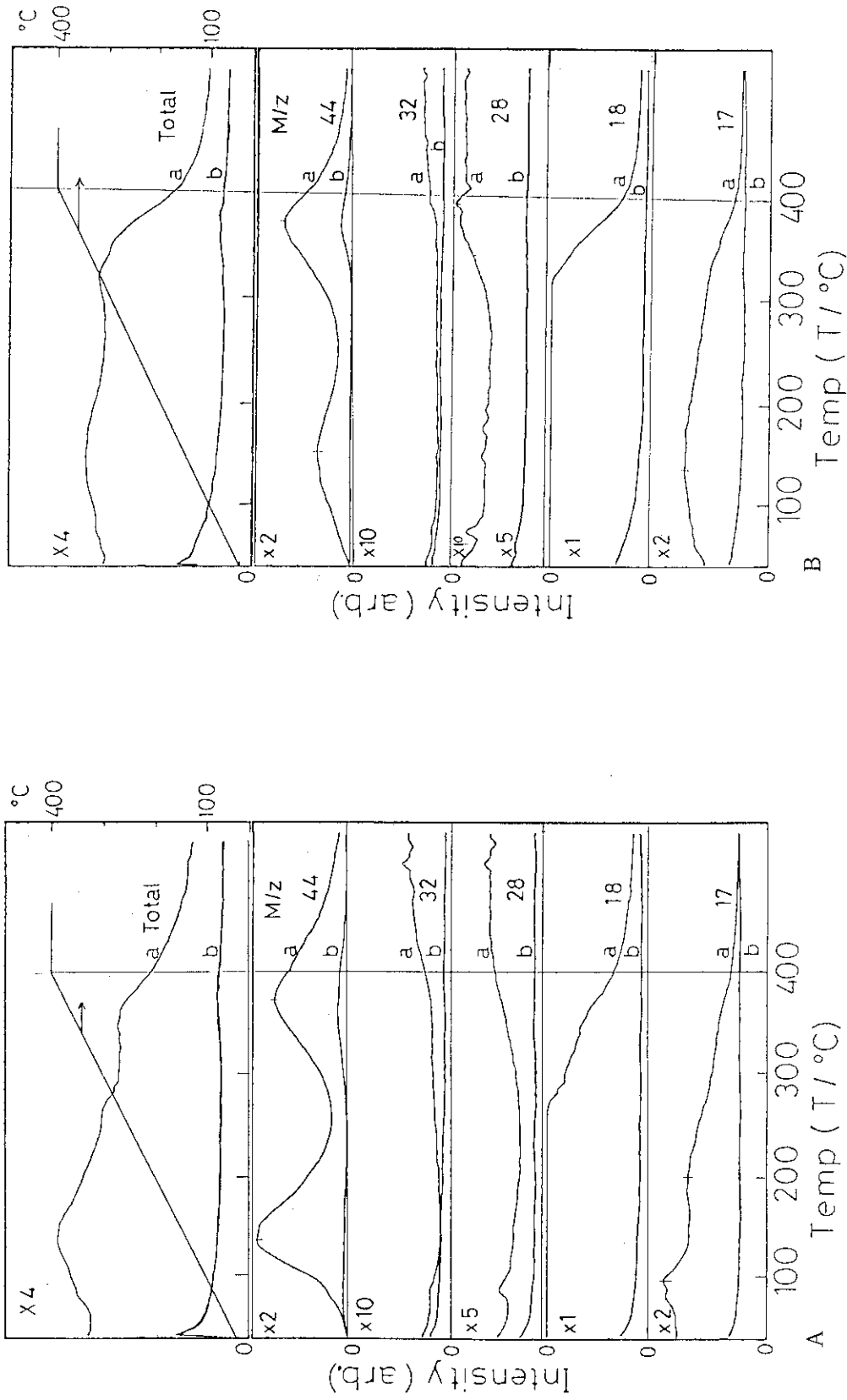


図19 鉄カルボニルの放射線分解生成物中の揮発成分の質量分析 (JMS-D300)。加熱速度: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 10^{-6}Torr
 (縦軸の $\times 2$, $\times 3$, 等は, $M/z = 18$ のスケールに対する拡大率を示す。)

A : 電子線照射 (1.0 MeV, $50 \mu\text{A}$, 15')

B : 紫外線照射 (高圧水銀灯)

a : 生成微粒子 (as-prepared)

b : 400°C , 14 min in vacuo, 大気圧下空温 24 h 放置

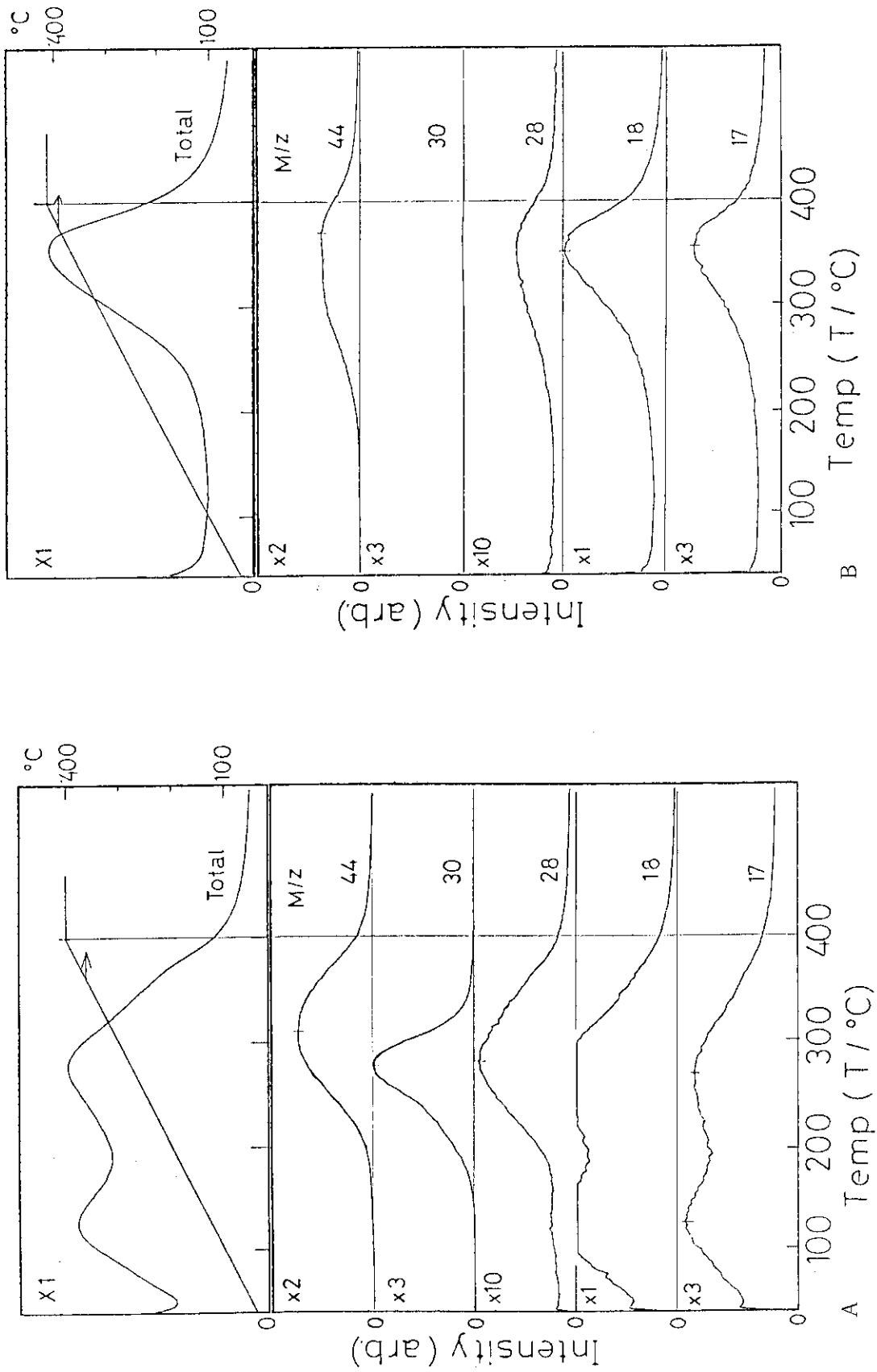


図20 クロムカルボニルの放射線分解生成物中の揮発成分の質量分析 (JMS-D300)。加熱速度：20°C/min. at 10⁻⁶ Torr. (縦軸の×2, ×3等は, M/z = 18のスケールに対する拡大率を示す。)

A : 電子線 (1.0 MeV, 50 μA,) 分解生成物

B : 紫外線 (高圧水銀灯) 分解生成物

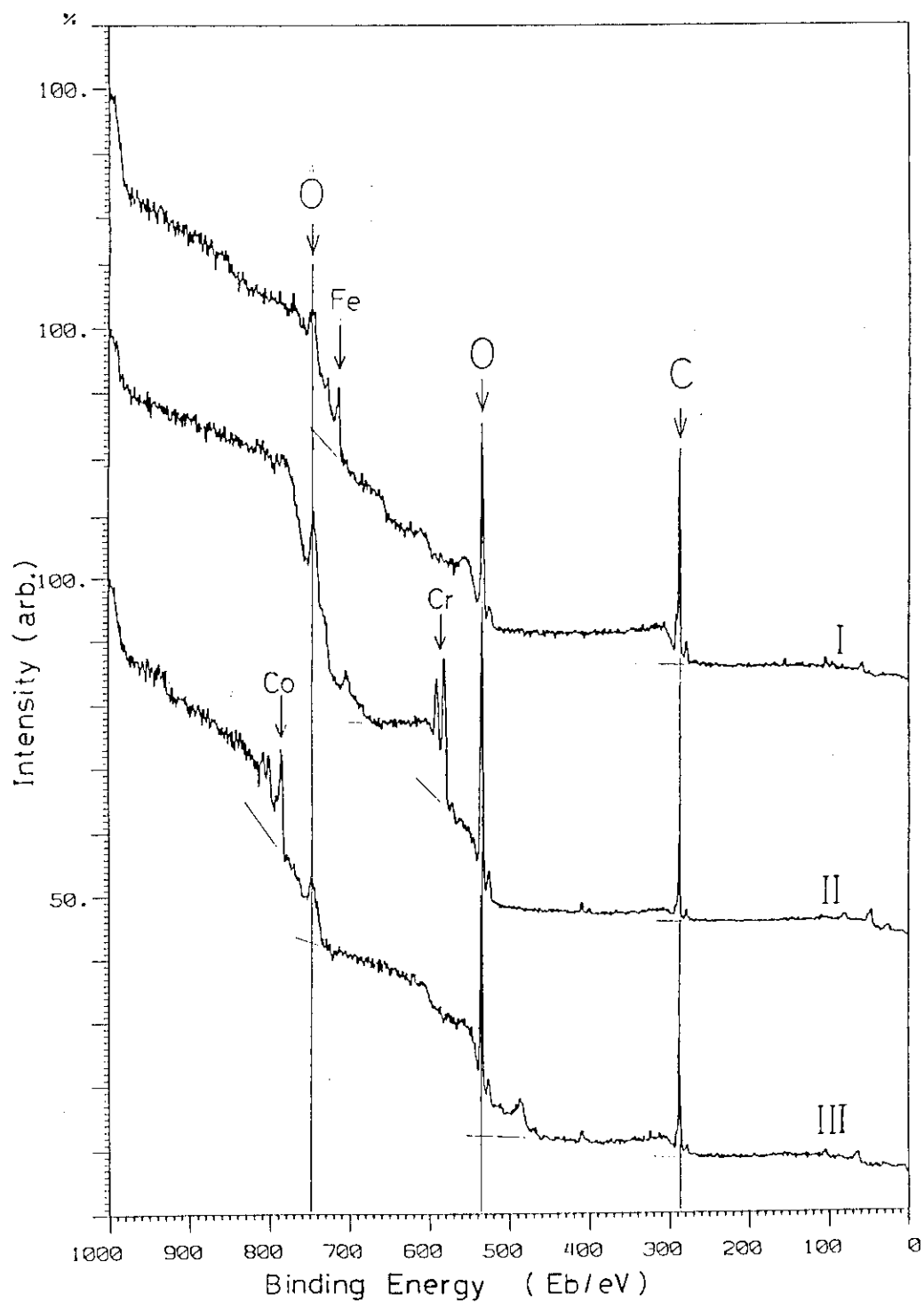


図21 金属カルボニル電子線分解生成物のX線光電子分光分析，ワイドスキャンスペクトル，Mg アノード（360 W-12kV）。

I：鉄カルボニルの電子線分解生成物（1.5 MeV, 30 μ A, 15'）をO₂（ただし25 vol/o Ar）気流中で加熱（400°C, 1h）

II：クロムカルボニルの電子線分解生成物（1.0 MeV, 50 μ A, 30'）

III：コバルトカルボニルの電子線分解生成物（1.0 MeV, 50 μ A, 20'）

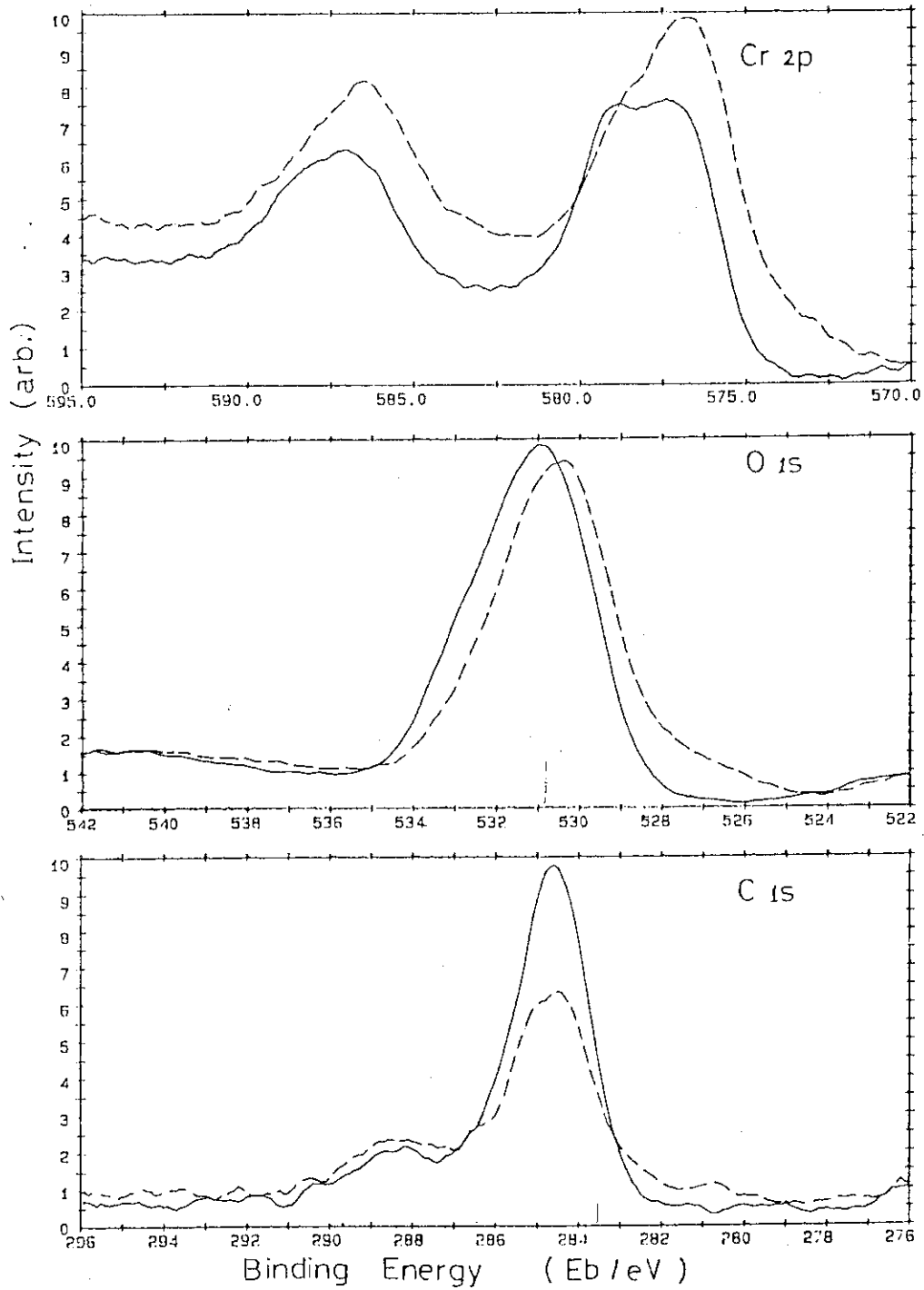


図22 クロムカルボニルの電子線分解生成物のX線光電子分光分析，ナロー
 スキャンスペクトル (Cr2p, O1s, C1s), Mg アノード (400 W, 15kV)
 ————: 生成微粒子 (1.0 MeV, 50 μ A, 30')
 - - - - : 100°C (3.3°C/min) \times 10min, その後 Ar⁺ (500 V, 25mA)
 照射

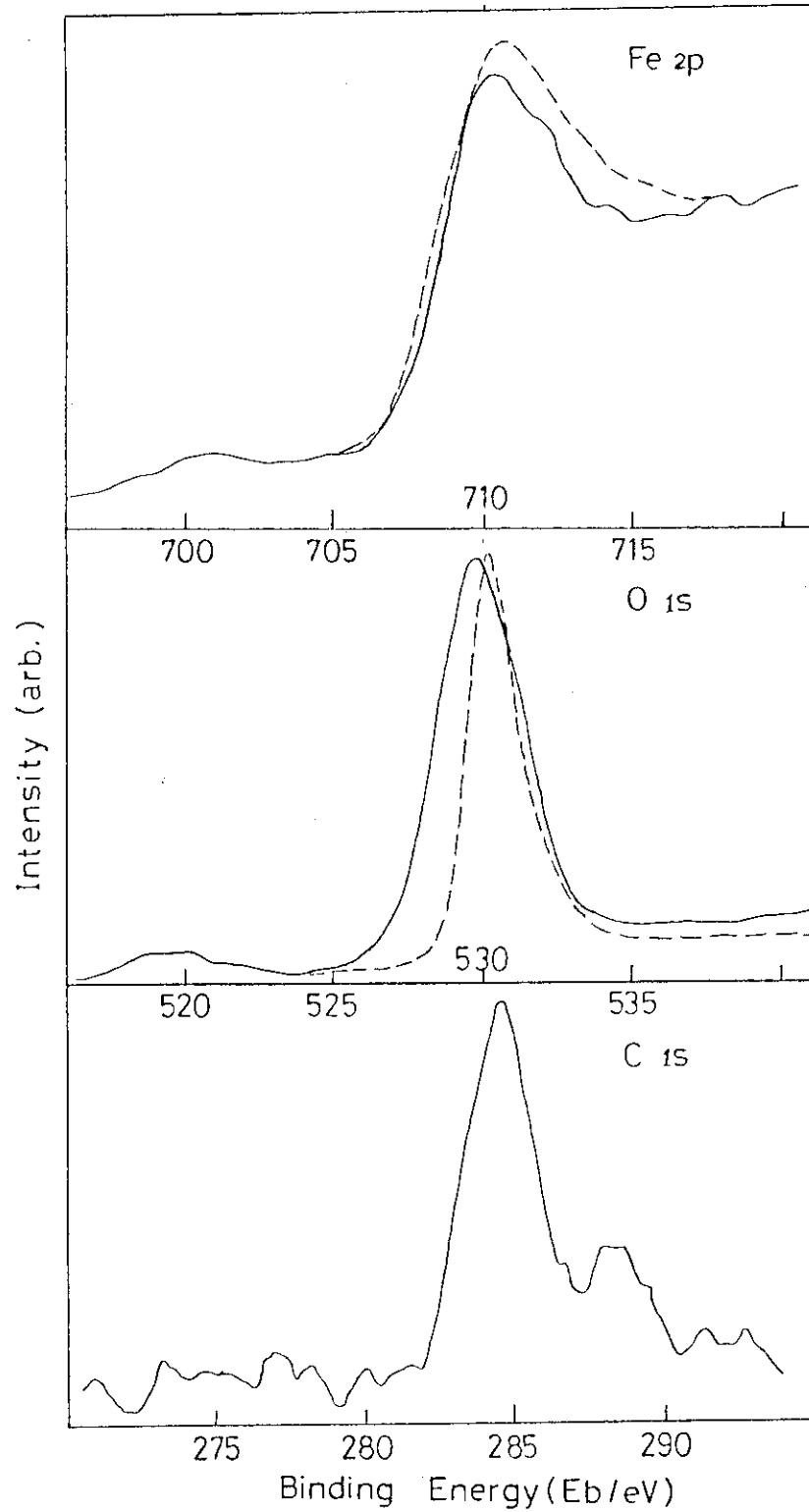


図23 鉄カルボニルの電子線分解生成物のX線光電子分子分析，ナローキャン (Fe 2p, O 1s, C 1s), A1 アノード (130 W, 13 kV)
 ———— : 生成微粒子 (1.5 MeV, 30 μA, 15′)
 - - - - - : Ar⁺ (8 kV, 30′) 照射