

(LNS Experiment : #2523, #2539)

光量子放射化分析法による $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 単結晶中の不純物分析鹿野弘二¹, 大槻 勤², 結城秀之², 藤浦和夫³, 笹浦正弘³¹函館工業高等専門学校 (042-8501 函館市戸倉町14番1号)²東北大学理学部附属核理学研究施設 (982-0826 仙台市太白区三神峯1-12-1)³NTTフォトニクス研究所 (243-0198 厚木市森の里若宮3-1)Photon Activation Analysis of Impurities in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ Single CrystalsK.Shikano¹, T.Ohtsuki², H.Yuki², K.Fujiura³, M.Sasaura³¹Hakodate National College Technology, Tokura-cho 14-1, Hakodate, Hokkaido 042-8501²Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, Mikamine, Taihaku-ku, Sendai, Miyagi, 982-0826³NTT Photonics Laboratories, Nippon Telegraph and Telephone Corporation, Morinosato, Atsugi, Kanagawa, 243-0198

The determination of Fe, Co, Ni, Cu, and Pt in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ single crystals for opto-electronics devices has been studied by using photon activation analysis. With this approach it was difficult to determine these impurities non-destructively because of the large activity of nuclides with long half-lives such as ^{182}Ta and $^{92\text{m}}\text{Nb}$ produced from matrices. Therefore, chemical separation was studied to remove such nuclear interferences as ^{182}Ta and $^{92\text{m}}\text{Nb}$. $^{92\text{m}}\text{Nb}$ and ^{58}Co were used as tracers. It was found that ^{58}Co could be separated by the extraction with TPB and by the anion exchange.

$\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) 結晶中の不純物 (Fe, Co, Ni, Pt) の光量子放射化分析法を検討した。その結果、マトリックから半減期が115dの ^{182}Ta と10.2dの $^{92\text{m}}\text{Nb}$ が生成し、これらの生成放射能が大きいことから非破壊分析が不可能であることが分かった。そこで、 $^{92\text{m}}\text{Nb}$ と ^{58}Co をトレーサにしてTPBによる溶媒抽出、陰イオン交換体による分離を試みた結果、Coのみを分離できる条件を明らかにした。

§ 1. はじめに

通信容量の増大にともないネットワークの大容量化・高機能化を目的とした光部品の小型化、省電力化、高機能化の開発がすすめられている。 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) 結晶は世界最高の電気光学効果を有し、光変調器や光スイッチなどの従来の LiNbO_3 光デバイスの駆動電圧やサイズを一桁改善できると共に、次世代の高機能デバイス期待されている [1]。一方、材料開発において材料特性を向上する方法の一つとして、材料中の不純物濃度を明らかにし、材料作製条件を改善することにより純度を高める高純度化があげられる。半導体、光ファイバなどの通信用材料も高純度化により材料特性が向上し、今日の光通信技術が確立されてき

た。KTN結晶についても同様であり、さらなる光学特性の向上には、高純度化が不可欠であり、したがって結晶中の不純物評価が重要な課題である。

本研究では、光量子放射化分析法により、KTN結晶中の不純物を定量し、材料特性との相関を明らかにする。目的元素として、製造過程で汚染が予想されるFe, Co, Ni, Ptの定量を進める。まず、①マトリックから生成する放射性元素を明らかにするとともに放射能強度を測定し、非破壊分析の可能性を検討する。②比較標準試料を照射し、検出限界値を明らかにする。③化学分離法の開発のため、トレーサ実験を行う。試料溶解法を検討する。

§ 2. 実 験

2.1 試 料

分析試料に用いたKTN結晶はNTTフォトニクス研究所で作製された [1]。サイズは約 $10 \times 10 \text{mm}^2$ で厚さは約 0.5mm である。比較のため、NTTフォトニクス研究所で作製された KTaO_3 (KT) 結晶も使用した。これらの結晶を約 $5 \times 5 \text{mm}^2$ に切断後、塩酸水溶液、蒸留水、アルコールにより超音波洗浄し、照射試料とした。また、標準試料には、市販のFe, Co, Ni, Pt箔を使用し、分析試料と同様に約 $5 \times 5 \text{mm}^2$ に切断し、照射試料とした。また、フラックスモニターには市販のCu箔を使用した。

2.2 照射と測定

光量子照射は東北大学理学部附属核理学研究施設の電子線ライナックにより行った。KTN結晶とKT結晶を $\text{HF}-\text{HNO}_3$ 系のエッチング液と蒸留水により超音波洗浄した後、フラックスモニターのCu箔とともにアルミニウム箔に包み、 30MeV 、 $100 \mu\text{A}$ の条件で 20min 、 1hr 、 8hr の条件で照射した。照射後、表面汚染を除去するため $\text{HF}-\text{HNO}_3$ 系のエッチング液と蒸留水により超音波洗浄した後、Ge検出器-4096ch波高分析装置により放射能測定を行った。また、標準試料として、Fe, Co, Ni, Pt箔を分析試料と同様の方法で照射した。

2.3 化学分離

照射後、表面汚染を除去した分析試料を Na_2CO_3 とともに白金るつぼ中で熔融した。得られた溶融物は温水、 HNO_3 で溶解し、テフロン蒸発皿上で蒸発乾固した。これにHF溶液を加え、イオン交換分離、溶媒抽出に用いた。これら分離法の分配係数はこれまで多く報告されている。ここでは、HF系溶液による陰イオン交換分離 [2] ならびに $\text{HF}-\text{HCl}$ 系溶液 / TPBによる溶媒抽出 [3, 4] を採用することとし、以下の操作で分離を行った。

陰イオン交換体としてDowex1-8 (50-100mesh)の約 5g を文献 [5] にしたがって洗浄後、カラムに挿入し、 1MHF 溶液を流して前処理した。このカラムに分析試料溶液を加え、 1M フッ酸溶液を 0.3ml/min の速度で流し、溶離液の放射能をGe検出器-4096ch波高分析装置により測定した。

溶媒抽出は以下のように行った。蒸発乾固物を $7 \text{MHF}-5 \text{MHCl}$ 溶液に溶解後、TPB溶液とともに 30分 振とうした。有機相、水相の一定量を分取し、Ge検出器-4096ch波高分析装置により放射能測定した。

§ 3. 結果と考察

3.1 非破壊分析の可能性

標準試料のFe, Co, Ni, Ptから (γ, n) 反応により ^{58}Co , ^{57}Ni , ^{191}Pt , $^{195\text{m}}\text{Pt}$ が、また、 (n, γ) , $(\gamma,$

第1表 Nuclear reaction of Fe, Co, Ni, Pt and nuclear interference produced by the matrix by Bremsstrahlung bombardment

Nuclear reaction	Half-life	Decay mode	E_γ , keV (%)
$^{54}\text{Fe} (\gamma, 2n) ^{52}\text{Mn}$	5.6d	EC, β^+ ,	1434.1 (100)
$^{57}\text{Mn} (\gamma, p) ^{56}\text{Mn}$	2.6h	β^-	846.8 (98.9)
$^{59}\text{Co} (\gamma, n) ^{58}\text{Co}$	70.8d	EC, β^+	810.8 (99.4)
$^{59}\text{Co} (\gamma, 2n) ^{57}\text{Co}$	78.8d	EC, β^+	846.8 (99.9), 1238.3 (67.0)
$^{58}\text{Ni} (\gamma, n) ^{57}\text{Ni}$	35.9h	EC, β^+	1377.6 (77.6)
$^{58}\text{Ni} (\gamma, 2n) ^{56}\text{Ni}$	6.1d	EC	811.9 (74.1)
$^{192}\text{Pt} (\gamma, n) ^{191}\text{Pt}$	2.8d	EC	538.9 (13.7)
$^{196}\text{Pt} (\gamma, n) ^{195m}\text{Pt}$	4.0d	IT	129.7 (2.81)
$^{41}\text{K} (n, \gamma) ^{42}\text{K}$	12.4h	β^-	1524.7 (17.9)
$^{181}\text{Ta} (n, \gamma) ^{182}\text{Ta}$	115d	β^-	1121.3 (35.0), 1189.1 (16.5), 1221.4 (27.4)
$^{181}\text{Ta} (\gamma, n) ^{180m}\text{Ta}$	8.1h	EC, β^-	103.4 (0.6), 500.7 (12.8)
$\rightarrow ^{180m}\text{Hf}$	5.5h	IT	215.3 (81.7), 332.3 (94.4), 443.2 (85.3)
$^{180}\text{Ta} (\gamma, 2n) ^{178B}\text{Ta}$	2.4h	EC	331.7 (31.8)
$\rightarrow ^{178m1}\text{Hf}$	4.0s	IT	213.4 (82.4), 325.6 (94.1), 426.4 (97.0)
$^{93}\text{Nb} (\gamma, n) ^{92}\text{Nb}$	10.2d	EC, β^+	912.8 (1.7), 934.5 (99.2), 1847.3 (0.9)

2n) および (γ, p) 反応により ^{52}Mn , ^{56}Mn , ^{57}Co , ^{56}Ni , が生成することがわかった。これらの核種の核データを第1表に示す。第1表に示したように, ^{56}Mn の放出する γ 線のエネルギーは846.8keVで ^{57}Co からの γ 線と同じであり, 共存すると互いに妨害となり得る。しかし, 半減期が2.58hrと短いため, 照射後数日冷却することにより妨害は除去できる。

一方, マトリックからの妨害を検討するため, KTN結晶とKT結晶の γ 線照射を行った。その結果, KT結晶からは, (n, γ) 反応により ^{42}K , ^{182}Ta が, (γ, n) 反応により ^{180m}Ta , ^{178B}Ta が, また, その壊変核種である ^{180m}Hf と $^{178m1}\text{Hf}$ が生成することがわかった。また, 600keV以上の γ 線領域では生成放射能が比較的小さいことがわかる。一方, KTN結晶ではこれらの核種に加え, (γ, n) 反応により ^{92m}Nb が生成することがわかった。また, 700keV以下の領域では, ^{92m}Nb からの934keVの γ 線によるコンプトン散乱によりバックグラウンドが増大し, 放射能測定妨害となることがわかった。これら核種の核データも第1表に示す。

以上の結果から, マトリックから生成する半減期115dの ^{181}Ta と10.2dの ^{92m}Nb が放射能測定妨害核種といえる。これに対して, Fe, Co, Ni, Ptから生成した半減期が約1.5dから約300dまでの核種を目的核種として, 長時間照射して数日冷却後, 放射能測定することにより, 非破壊分析が可能と推測された。そこで, 以下の検討を行った。

KT結晶およびKTN結晶の100~200mgを8hr照射し, 表面汚染を化学エッチングにより除去した後, 1週間冷却した。これを約1週間ごとに30000秒測定し, γ 線スペクトルの変化を調べるとともに, ^{52}Mn , ^{58}Co , ^{57}Co , ^{57}Ni , ^{56}Ni , ^{191}Pt , ^{195m}Pt について測定可能かどうかあわせて調べ, 非破壊分析の可能性を検討した。第1図, 第2図に照射から1週間後, 3週間後, 5週間後のKT結晶およびKTN結晶からの γ 線スペクトルを示す。第1図と第2図から, KT結晶では200~500keVにおける γ 線は1週間以上冷却することで減衰することがわかった。一方, 1000keV以下の領域で ^{182}Ta の1121~1221keVの γ 線によるコンプトン散乱の影響が生じ, 測定妨害になることがわかった。これに対し, KTN結晶では, Nbが入ることにより生成放射能が γ 線エネルギー全体で一桁以上増加すること, 5週間の冷却により約一桁減少することがわかる。これは, ^{92m}Nb の半減期が10.2dであることから, ^{92m}Nb の影響が約一桁減少したことによる。

以上の結果から, マトリックスの放射能強度が1ヶ月の冷却後でも大きく, 非破壊分析は困難であると結

論した。そこで、化学分離法による定量を検討した。

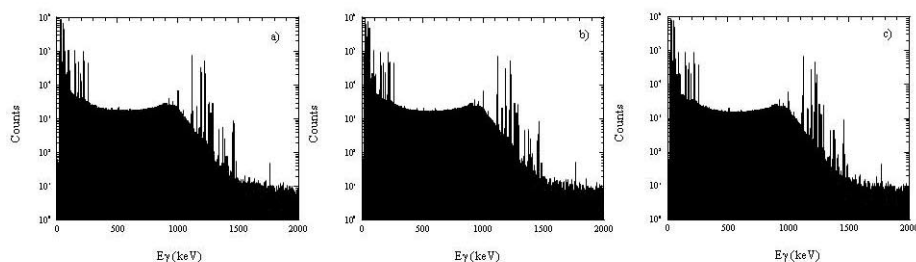


Fig.1. γ -ray spectra of KTaO_3 single crystal. Cooling for a) about 1 week, b) 3.4 weeks and c) 5.4 weeks after irradiation.

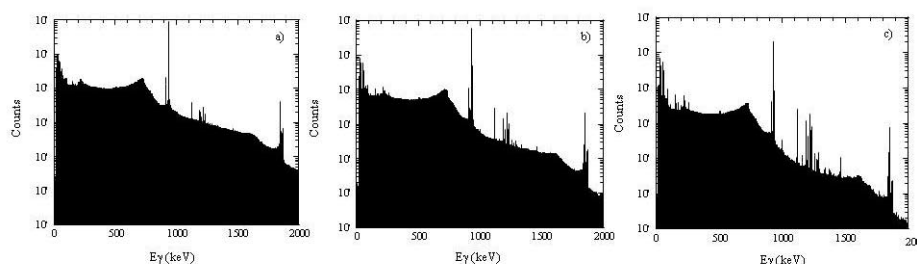


Fig.2. γ -ray spectra of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ single crystal. Cooling for a) 1.4 weeks, b) 3 weeks and c) 5.1 weeks after irradiation.

3.2 化学分離法の検討

3.2.1 溶解法の検討

化学分離を行うには、試料の迅速溶解が必要である。KT結晶、KTN結晶いずれも無機酸に溶解しにくいことは知られている。そこで、 Na_2CO_3 によるアルカリ溶解を検討した。ここでは、KTN結晶について検討した結果を示す。約80mgのKTN結晶を Na_2CO_3 0.5g, 1g, 1.5g, 2gにより白金のつぼ中で加熱、溶解し、溶解時間を調べた。その結果、 Na_2CO_3 2gを用いることにより、約2時間でほぼ溶解することがわかった。その後、温水と硝酸により溶解物を溶解した。

3.2.2 イオン交換法の検討

3.1の結果から、 ^{181}Ta , $^{92\text{m}}\text{Nb}$ から ^{52}Mn , ^{58}Co , ^{57}Co , ^{57}Ni , ^{56}Ni , ^{191}Pt , $^{195\text{m}}\text{Pt}$ を分離する必要がある。そこで、30分間照射したKTN結晶を用いて分離条件を検討することとした。その結果、アルカリ溶解物を温水と HNO_3 により溶解後、蒸発乾固したところ透明の結晶が析出した。これは、 NaNO_3 が析出したと思われる。これに1MHF 2mlを加えた後析出物を遠心分離し、沈殿物と上澄み液の放射能を測定した。その結果、マトリックス中の $^{92\text{m}}\text{Nb}$ のうち、約60%が沈殿物に含まれ、約40%が上澄み液に残留することがわかった。この上澄み液を再度蒸発乾固したところ、再度透明の結晶が析出した。これに1MHF約2mlを加えて析出した結晶を溶解後、前処理した陰イオン交換体のカラムに注入、1MHF溶解液を0.3ml/minの速度で流し、溶解液の放射能を測定した。その結果、はじめの3フラクションまでは何も検出されず、第4フラクション目から $^{92\text{m}}\text{Nb}$ が測定された。このことから、KTN結晶中の不純物濃度が低く、照射時間が30分程度では検出できないこと、また、上澄み液中の $^{92\text{m}}\text{Nb}$ の放射能が大きいこと比較的に早くに分離し測定の妨害になり得ることがわかった。そこで、イオン交換分離の前にTPB溶媒抽出による $^{92\text{m}}\text{Nb}$ の除去を検討した。

3.2.3 溶媒抽出による ^{92m}Nb の除去

3.2.1と同様に、照射したKTN結晶の溶融、溶融物の溶解、蒸発乾固、析出結晶の遠心分離を行った後、上澄み液を再度蒸発乾固し、7MHF-5MHC1溶液を6ml加えて析出結晶を溶解した。この溶液にTPB 15ml加え、15分振とうした。遠心分離後、水相、有機相の放射能を測定した。その結果、 ^{92m}Nb の約90%がTPBにより抽出され、水相の ^{92m}Nb が1/10まで除去できることがわかった。

3.2.4 Coの分離

続いて、 ^{58}Co と ^{92m}Nb をトレーサに用い、溶媒抽出とイオン交換分離を組み合わせた分離操作でCoが化学分離できることを確認する実験を行った。

3.2.3と同様に、照射したKTN結晶の溶融、溶融物の溶解、蒸発乾固、析出結晶の遠心分離を行った後、上澄み液に HNO_3 を加え、別に照射したCo箔(13.61mg)を入れ、溶解した。溶解液を蒸発乾固した後、TBP溶媒抽出をおこなった。水相を蒸発乾固した後、1MHF溶液とし、3.2.2と同様にしてイオン交換分離を行った。第3図に、溶離液フラクション毎の ^{58}Co と ^{92m}Nb の放射能強度の変化を示した。図に示したように、第1から第5フラクションまで1%から最大50%まで ^{58}Co が溶離した。第1から第5フラクションまでの ^{58}Co 放射能の合計から、Coが溶媒抽出とイオン交換を組み合わせた分離操作によりほぼ100%溶離し、損失のないことが分かった。一方、 ^{92m}Nb はいずれものフラクションにおいても検出限界以下であった。以上のことから、TBP溶媒抽出とイオン交換分離を組み合わせた分離操作により ^{92m}Nb から ^{58}Co を分離できることが分かった。

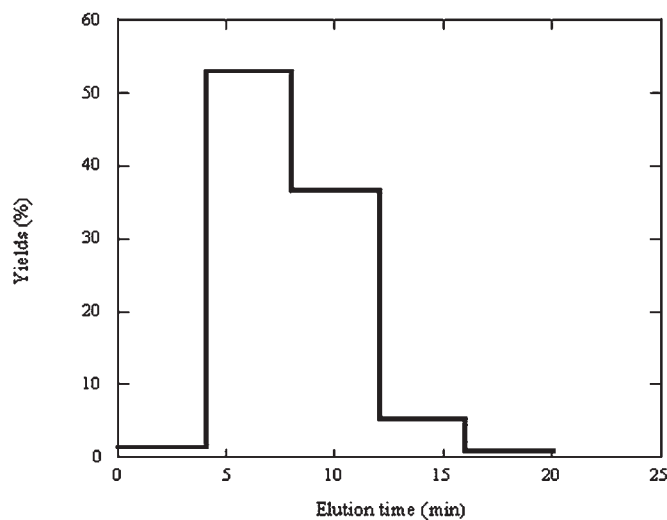


Fig.3. Elution curve for Co. Flow rate of 1 M HF solution was 0.3 ml/min.

§4 まとめ

KT結晶、KTN結晶中のMn, Fe, Co, Ni, Cu, Ptなどの不純物を分析するため、非破壊光量子放射化分析を検討した。その結果、マトリックスら生成する ^{181}Ta と ^{92m}Nb の放射能強度が大きく非破壊分析が不可能であることが分かった。そこで、 ^{58}Co と ^{92m}Nb をトレーサに用い、溶媒抽出とイオン交換分離を組み合わせた化学操作を検討した結果、 ^{58}Co を収率ほぼ100%で分離できる条件を明らかにした。

今後は、他の不純物元素に対する本分離操作の有用性を検討するとともに、放射化分析における収率補正法について検討を進める。

参 考 文 献

- [1] M. Sasaura *et al.*: *J. Cryst. Growth* **275** (2005) e2099.
- [2] J.P. Paris: *Anal. Chem.* **32** (1960) 520.
- [3] T. Ishimoti *et al.*: *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** (1960) 636.
- [4] S.M. Gasita *et al.*: Translated from *Radiokhimiya*, **26** (1984) 143.
- [5] 日本化学会編著：新実験化学講座1（基本操作I）(1975) 472.