平成 26 年度
原子力機構施設利用総合共同研究
成果報告集

東京大学大学院工学系研究科

原子力専攻 共同利用管理本部

目次

課題番号	研究課題目	所属	研究代表者	頁
1.14004	高精度宇宙用構造部材の耐放射線性評価とその性能変化機構	九州工業大学	岩田　稔	7
2.14005	SiOC系発光材料の機能制御に関する粒子線照射効果	大阪府立大学	成澤　雅紀	3
3.14006	石英のESR信号強度と結晶化度を利用した風成塵の供給源変遷の研究(Ⅲ) ～日本列島湖沼堆積物を用いた古環境復元～	東京大学	多田　隆治	3
4.14007	電子線・イオンビーム複合照射による高分子ナノワイヤーの径制御	東北大学	佃　諭志	5
5.14008	イオン注入法によるフラーレン・シリコン・チタン窒化不定比化合物薄膜の成長過程のその場観察	東北大学	粕壁　善隆	8
6.14011	プラズマ対向壁中の水素同位体移行に及ぼす高エネルギー粒子による照射損傷影響	静岡大学	大矢　恭久	3
7.14016	微小鉱物を用いた高精度カソードミネッセンス地質線量計の開発	岡山理科大学	西戸　裕嗣	9
8.14017	レーダー法による岩塩と氷を検出媒質としたとした超高エネルギーニュートリノ検出器の開発研究	首都大学東京	上條　敏生	7

1. 高精度宇宙用構造部材の耐放射線性評価とその性能変化機構

原研施設利用共同研究
一般共同研究

平成 24 年度～平成 26 年度
成果報告書

九州工業大学
岩田　稔

高精度宇宙用構造部材の耐放射線性評価とその性能変化機構

1.　目的および背景

炭素繊維強化複合材料（Carbon Fiber Reinforced Plastic，以下 CFRP）は近年，高精度な形状を要求される大型展開構造物に用いられるようになり，高い物性安定性が要求されるようになってきた．特に宇宙空間には放射線や熱サイクルなど，材料を劣化させる要因が多々あるため，部材の物性が変化し，高精度形状を維持できなくなる恐れがある．

本研究では宇宙環境要因の中から放射線に注目し，これらの環境要因による CFRP の物性変化挙動を明らかにすることによって将来の高精度大型展開構造のミッション成立性に寄与することを目的としている．

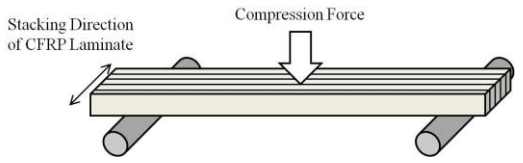
2.　炭素繊維複合材料の物性変化挙動

2.1　試験方法

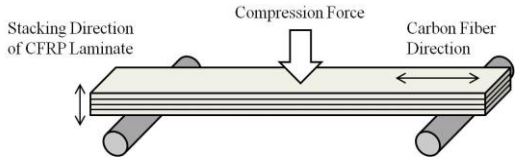
放射線環境負荷試験では表 1 に示す 6 種類の試験片を対象とした．試験片 1 および 2 は宇宙用大型展開構造を想定した CFRP 候補材であり，本研究の放射線環境負荷および熱サイクル環境負荷において共通して用いられている試験片である．試験片 3 および 4 はエポキシ系一方向性炭素繊維プリプレグを積層した一方向性 CFRP であり，試験片 3 と 4 の違いは炭素繊維方向である．試験片 3 は試験片の長手方向に配向（つまり 0°方向）しており，試験片 4 は試験片の幅方向に炭素繊維が配向（つまり 90°方向）している．試験片 5 は平織りの炭素繊維クロスと汎用エポキシ樹脂を用いて，ハンドレイアップにより成型した自作 CFRP である．エポキシ樹脂にビスフェノール A 型エポキシ樹脂（jER® 828，三菱化学（株）），硬化剤にヘキサヒドロ無水フタル酸（リカシッド®MH-700，新日本理化（株）），硬化促進剤に 1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7-オクチル酸塩（U-CAT SA® 102，サンアプロ（株））を用い，125℃で 10 時間加熱成型した．試験片 6 は試験片 5 に用いたマトリックス樹脂のみを硬化させた樹脂板である．試験片 1 および 2 は試験片積層方向が試験片幅方向に対応しており，試験片 3～5 は試験片積層方向が試験片厚さ方向に対応している．図 1 に試験片の構成（積層方向および炭素繊維方向）と試験条件との関係を示す．

表 1　各種試験片の諸元

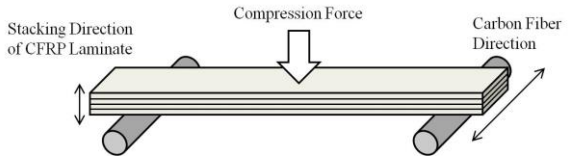
	炭素繊維	樹脂	試験片寸法 (L×W×T) (mm)
1	PAN 系	エポキシ系	70×3.6×1.5
2	ピッチ系	シアネート系	
3	PAN 系	エポキシ系 炭素繊維 0°方向	50×5.0×1.5
4		エポキシ系 炭素繊維 90°方向	
5	平織クロス TR-30S	jER® 828 (Epoxy) Rikacid® MH-700 U-CAT SA® 102	50×5.0×1.7
6	―		50×5.0×2.5



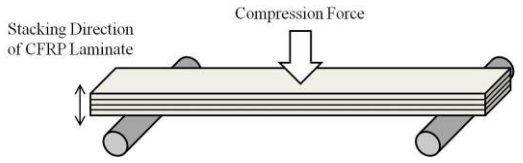
(a)　試験片 1 および 2



(b)　試験片 3



(c)　試験片 4



(d)　試験片 5

図 1　試験片構成と試験条件の関係

CFRP のガンマ線照射および電子線照射は日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所にて実施した．ガンマ線照射はコバルト 60 照射試験棟第 6 セルで実施した．表 1 のサンプル試験片をガラス管内に真空

封入し，最大 5 MGy の照射を実施した．サンプルの吸収線量はアミノグレイを用いて実測し，CFRP の吸収線量を算出した．電子線照射は 1 号加速器を用いて実施した．CFRP を水冷板に設置し，ヘリウムガス気流中で冷却しながら最大 100 MGy の照射を実施した．吸収線量は CTA フィルム線量計を用いて実測し，CFRP の吸収線量を算出した．

放射線照射前後の CFRP の弾性率は 4 点曲げにより測定した．弾性率測定には卓上型万能試験機（EZ-Test，島津製作所）を用い，上部支点間距離 10 mm，下部支点間距離 30 mm，試験速度 0.8 mm/min にて試験を行い，初期歪みを用いて弾性率を算出した．

2.2　結果および考察

試験片 1 および 2 の曲げ剛性変化を図 1 および 2 に示す．試験片 1 のエポキシ系 CFRP については 5 MGy における電子線およびガンマ線の曲げ剛性変化に差が生じている．これは電子線とガンマ線の線質効果によるものであると考えられ，更なる検討が必要である．5 MGy 以下の低吸収線量域において CFRP の曲げ剛性は一旦低下し，高吸収線量域では曲げ剛性が増加する傾向が認められる．シアネート系 CFRP についてもこの傾向は同様であるが，5 MGy 以下の低吸収線量域ではシアネート系 CFRP の方がエポキシ系 CFRP よりも曲げ剛性の低下が小さく，5 MGy 以上の高吸収線量域ではエポキシ系 CFRP の方がシアネート系 CFRP よりも曲げ剛性の増加が小さい．従って低吸収線量域ではシアネート系 CFRP の方が，高吸収線量域ではエポキシ系 CFRP の方が耐放射線性に優れていると言える．

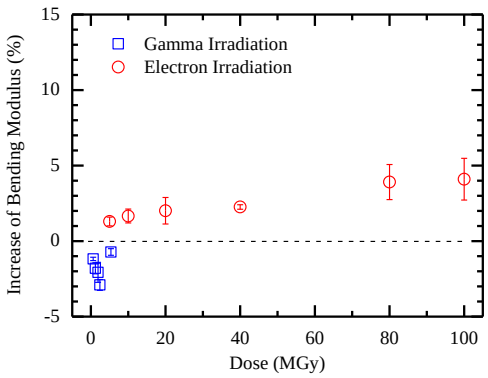


図 2　試験片 1（宇宙用エポキシ CFRP）の曲げ弾性率変化

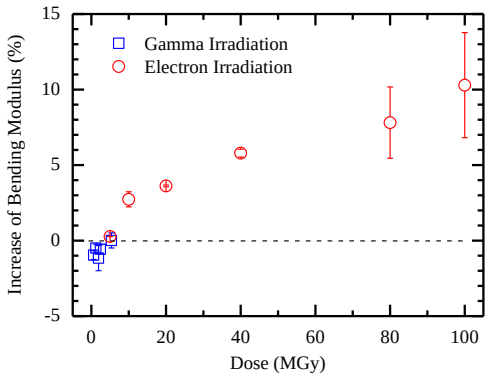


図 3　試験片 2（宇宙用シアネート CFRP）の曲げ弾性率変化

宇宙用 CFRP の曲げ剛性変化は図 1 および 2 に示した通り，一旦減少してから増加する傾向が認められた．この変化がマトリックス樹脂の物性変化に由来するものかどうかを明らかにするため，CFRP と，それに用いられているマトリックス樹脂の曲げ剛性変化について評価を行った．試験片 3 および 5 の曲げ剛性変化を図 3 および 4 に示す．いずれの CFRP も宇宙用 CFRP と同様に，一旦曲げ剛性が減少してから増加する傾向を示した．そこで試験片 3 および 5 に用いられた樹脂の曲げ剛性を評価した．試験片 3 については繊維と直交する方向に曲げることによって（試験片 4），試験片 5 についてはマトリックス樹脂のみで成型した試験片（試験片 6）を曲げることによって評価した．図 5 および 6 に試験片 4 および 6 の曲げ剛性変化を示す．マトリックス樹脂は吸収線量の増加と共に常に曲げ剛性が増加している．このことから CFRP の低吸収線量域における曲げ剛性の低下は，樹脂の物性変化に由来するものではなく，それ以外の原因，例えば炭素繊維の物性変化等に起因するものと考えられる．

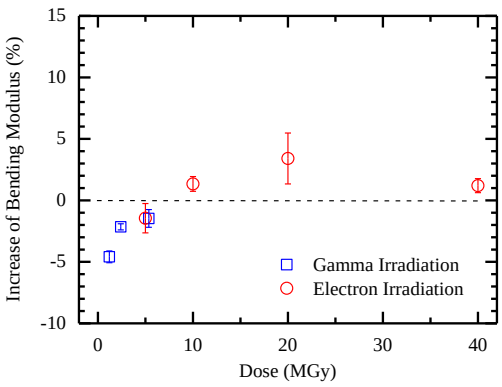


図 4　試験片 3（一方向性 0° CFRP）の曲げ弾性率変化

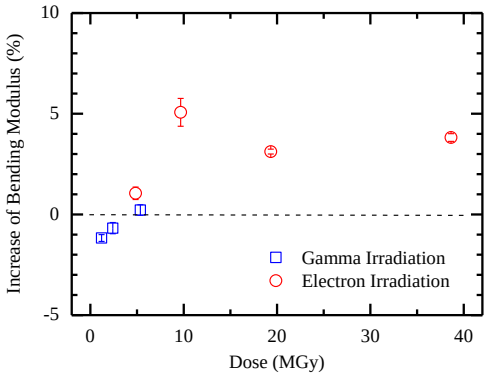


図 5　試験片 5（自作 CFRP）の曲げ弾性率変化

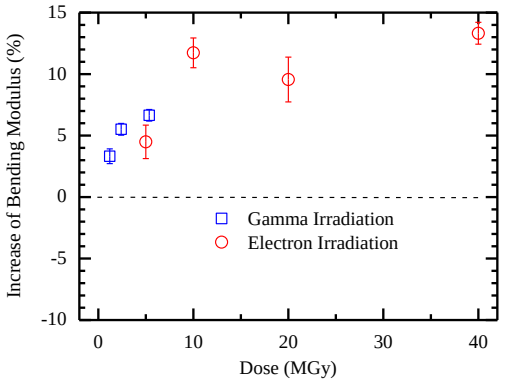


図 6　試験片 4（一方向性 90° CFRP）の曲げ弾性率変化

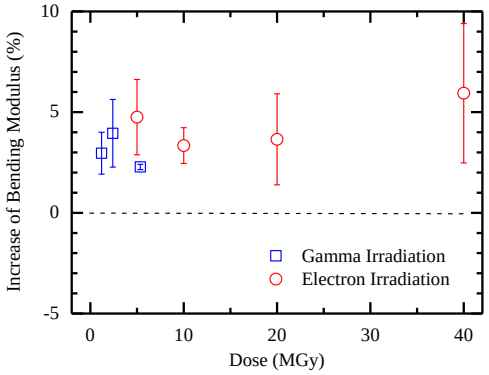


図 7　試験片 6（自作 CFRP の樹脂板）の曲げ弾性率変化

3.　弾性率の精密測定と炭素繊維の物性変化

前述のように炭素繊維強化複合材料の曲げ弾性率は放射線照射により一旦低下し，その後照射線量と共に増加する傾向を示す．このような放射線の線量に対する弾性率の変化挙動をより詳細に明らかにすると共に，低線量域で曲げ弾性率が低下する原因を究明するためには，弾性率の測定を精密に評価し，数%程度の微小な物性変化を有意なものとして定量する必要がある．このため本研究ではまず，弾性率の精密測定方法の確立を目指し，次いで，放射線による CFRP の弾性率変化挙動の原因究明を目指した．

3.1　弾性率の精密測定

(1)　曲げ試験による CFRP の弾性率精密測定

CFRP 及び樹脂板の弾性率測定は3点曲げにより行った．図 8 に曲げ試験の構成を示す．

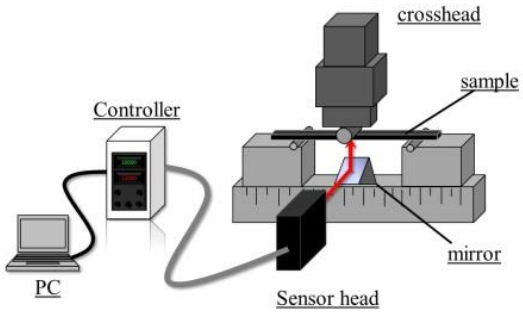


図 8　曲げ試験による弾性率精密測定

曲げ試験条件は JIS K 7074 [1] に基づいて行っており，変位量の測定にレーザー変位計を用い，同一サンプルに対する繰り返し測定を実施することによって標準偏差 3%以内での弾性率測定を目指した．

(2)　引張試験による炭素繊維の弾性率精密測定

炭素繊維の弾性率は引張試験により評価した．炭素繊維の弾性率を精密に測定するために，繊維束を複合材料化して測定するなどの方法を試みて，非常に長い時間をかけて精密測定の可否を検討したが，最終的には炭素繊維 1 本の引張試験を実施することとした．

引張試験は JIS R 7606 [2]，直径測定は JIS R 7607 の D 法 [3] に基づいて行った．炭素繊維は図 9 の電子顕微鏡の観察画像に示す通り，長さ方向の断面形状が不均一であることから，本研究では炭素繊維の長さ方向に対して，多点の直径測定を行い，その平均値から炭素繊維の実効断面積を算出した．炭素繊維直径は図に示すレーザー回折を利用した測定システムを用いて測定し，断面積は炭素繊維断面形状が円形であると仮定した．炭素繊維にレーザー光を照射し発生する干渉縞（図）の暗部の幅をイメージセンサで測ることにより炭素繊維直径の測定を行う．炭素

繊維を固定したステージを 0.5 mm 間隔で移動させながら長さ方向に全 35 点の多点測定を実施した．

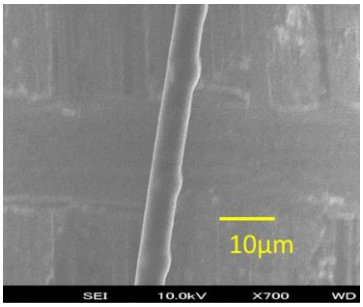


図 9　電子顕微鏡による炭素繊維の観察画像

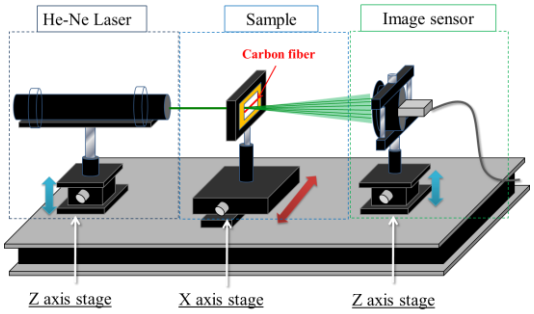


図 10　炭素繊維直径測定システム

引張試験は曲げ試験と同様に，同一サンプルに対して測定が実施され，高精度な弾性率の測定を目指した．

3.2　未照射サンプルに対する弾性率の測定結果

(1)　CFRP および樹脂板の弾性率

CFRP および樹脂板，合わせて全 90 個のサンプルに対する 5 回の繰り返し曲げ試験結果の標準偏差を図 11 に示す．図 11 の横軸はサンプル番号を示しており，1～60 番は CFRP，61~90 番は樹脂板を示している．図 11 に示すように，測定結果の標準偏差はすべてのサンプルで 1%以内に収まっており，目標を達成することができた．

(2)　炭素繊維の弾性率

炭素繊維の弾性率測定では，断面積変化測定用サンプルと引張試験用サンプルを分けて評価する．このため，直径測定および弾性率測定の標準偏差を評価した．

炭素繊維サンプル全 30 個に対する 3 回の繰り返し引張試験による弾性率測定結果の標準偏差を図 12 に示す．図 12 の横軸はサンプル番号を示している．標準偏差は 1%以下に収まっているため，放射線照射前後で炭素繊維の断面積が変化していないと仮定した場合，1%以内の精度で放射線劣化による炭素繊維の弾性率変化を評価可能である．

放射線照射前後で炭素繊維の断面積が変化する可能性があるため，炭素繊維直径も高精度で測定する必要がある．図 13 に炭素繊維直径を長さ方向に多点測定した結果を示す．測定は同一サンプルに対して 3 回繰り返した．図 13 に示した結果より，炭素繊維直径の平均値の標準偏差は 0.0169μm であった．この測定誤差による炭素繊維の弾性率値への影響は約 0.5%であり，十分な測定精度が得られた．また炭素繊維サンプル全 10 個に対する 3 回の繰り返し形状測定の標準偏差も同様に評価したところ，炭素繊維の弾性率値に与える影響は 1%以下であることが分かり，目標を達成することができた．

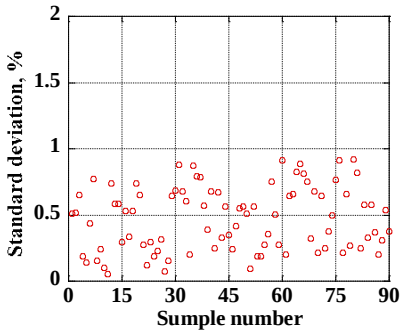


図 11　弾性率測定結果の標準偏差

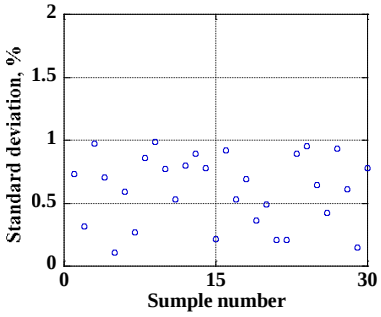


図 12　炭素繊維の弾性率測定結果

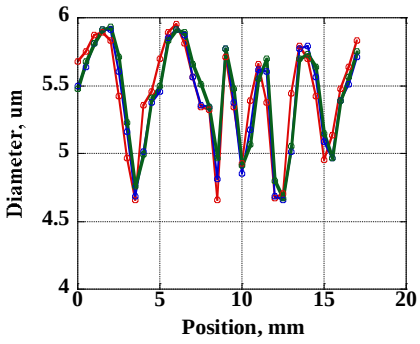


図 13　炭素繊維の直径測定結果

3.3　放射線劣化による炭素繊維の弾性率変化

ここでは PAN 系炭素繊維に対して放射線照射による弾性率変化を評価した．放射線照射後，炭素繊維の直径を計測したところ，照射前に比べて約 0.1 μm の直径増加が認められた．照射サンプルは 0.5，2.0，および 3.0 MGy の 3 種類であったが，2.0 MGy のサンプルは照射後のサンプルハンドリング等により破損したため，データがない．このため 2.0 MGy の場合は，その前後のデータである 0.5 および 3.0 MGy から内挿して直径変化を推定した．

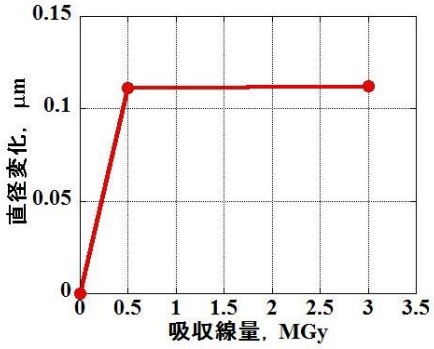


図 14　放射線照射前後の炭素繊維の直径変化

図 14 に示した直径変化を考慮した，放射線照射による炭素繊維の弾性率変化測定結果を図 15 に示す．図 15 に示すように炭素繊維の弾性率は放射線照射によって大きく低下した．CFRP の弾性率はマトリックス樹脂および炭素繊維の弾性率を考え合わせた複合則によって決まるが，その弾性率の違いを考えるとほぼ炭素繊維の弾性率によって CFRP の特性が決まる．炭素繊維の弾性率が放射線照射によって減少したことから，CFRP の低線量域における弾性率低下は炭素繊維の弾性率変化によるものであると考えられる．

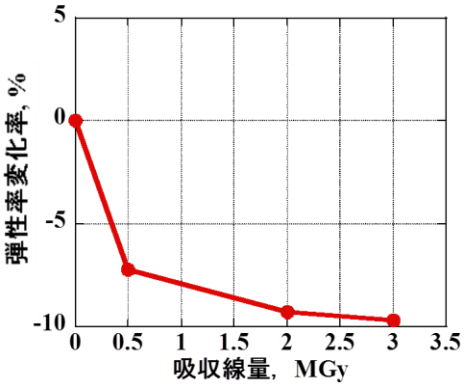


図 15　断面積変化を考慮した炭素繊維の弾性率変化

4.　まとめ

放射線照射により，CFRP の曲げ剛性は低吸収線量域において低下し，高吸収線量域において増加する傾向が認められた．この低吸収線量域における CFRP の弾性率変化は約数%という微小な変化であることから，本研究では弾性率を高精度に評価できる試験方法及び設備を構築し，約 1%の精度の弾性率測定を実現した．この手法を用いて炭素繊維の弾性率を計測したところ，PAN 系炭素繊維の弾性率は放射線照射により減少したことから，CFRP の低吸収線量域における弾性率低下は炭素繊維の物性変化によるものであることが分かった．

本研究では低吸収線量域における CFRP の弾性率低下が炭素繊維の物性変化によるものであることを明らかにしたが，CFRP の弾性率はその後，吸収線量と共に増加する傾向となる．今後は高吸収線量域における弾性率変化と炭素繊維の物性変化挙動について評価すると共に，炭素繊維の弾性率変化機構について，黒鉛化度などとの相関を調べながら探究してゆく予定である．また PAN 系の他にピッチ系炭素繊維についても評価し，炭素繊維および樹脂の種類の違いによる CFRP の弾性率変化の差を明らかにし，放射線照射による物性変化が小さい CFRP の設計指針を構築してゆく予定である．

平成 26 年度の年度末に各種 CFRP・樹脂板、および各種炭素繊維に対して放射線照射を実施したが、PAN 系炭素繊維に対してしか評価を終えることができなかった。今後は残りの放射線照射試料に対しても評価試験を完了した上で、次の研究段階に進む予定である。

参考文献

1)　“ 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法” JIS K 7074
2)　“炭素繊維-単繊維の引張特性の試験方法” JIS R 7606
3)　“炭素繊維－単繊維の直径及び断面積の試験方法” JIS R 7607

謝辞

本研究を進めるにあたり，三菱樹脂（株），新日本理化（株），サンアプロ（株）より材料を提供して頂きました．また三協製作所のスタッフの皆様には CFRP の成型作業において多大なるご助力を賜りました．ここに記して深謝いたします．またガンマ線および電子線照射では日本原子力研究開発機構高崎

量子応用研究所のスタッフの方々にご協力を頂きました．ここに記して謝意を表します．

本研究は原子力機構施設利用総合共同研究制度により行われました。東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の大学開放研究室のご協力に感謝いたします。

２．SiOC系発光材料の機能制御に関する粒子線照射効果

SiOC 系発光材料の機能制御に関する粒子線照射効果

Influence of Beam Irradiation on Functionality of Photoluminescence SiOC materials

成澤 雅紀[1)], 江夏 昌志[2)], 武山 昭憲[2)], 佐藤 隆博[2)], 外薗 洋樹[1)], 出崎 亮[2)], 杉本雅樹[2)], 岩瀬彰宏[1)]

Masaki NARISAWA[1)], Masashi KOKA[2)], Akinori TAKEYAMA[2)], Takahiro SATOH[2)], Hiroki HOKAZONO[1)], Akira IDESAKI[2)], Masaki SUGIMOTO[2)], Akihoro IWASE[1)]

[1)]大阪府立大学大学院工学研究科　[2)]日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所

（概要）

水素雰囲気焼成によって得られた 2 種類の発光性シリコンオキシカーバイド、H_2 800（800℃水素焼成）および H_2 1100（1100℃水素焼成）を Si 基板上にバインダーを用いて塗布し、1–3 MeV に加速したプロトンビーム照射下で、その場発光の観測を行った。紫外線励起下で見られる発光に比べるとピーク位置は長波長側の 520–540 nm に出現し、ビーム照射時間の経過とともに強度が減少することが分かった。ただし、同照射条件で比較すると、H_2 1100 の発光強度が H_2 800 よりも 5－10 倍ほど高い。また空気雰囲気にビームを取り出し、酸化条件下での発光を観察したところ、特に H_2 800 において、300 nm にピークを有する鋭い発光の存在が認められた

キーワード：

シリコンオキシカーバイド、イオンビームルミネッセンス、前駆体法、酸素欠損

１．目的

近年、余剰炭素量を低減し、白色性を改善したシリコンオキシカーバイドにおいて、その発光現象が注目を集めている。合成法はさまざまであるが、エネルギーの低い近紫外部で容易に励起され、広いスペクトル範囲をカヴァーする柔らかな白色光として観測されることから、LED などをはじめとする照明システムへの展開が提唱されている。[1)-4)]我々のグループでは、水素雰囲気を用いた脱炭焼成により、良好な白色性および発光性を有するシリコンオキシカーバイド粒子を簡便に合成できることを見出した。[5),6)]一方、アモルファスシリカやクォーツへのビーム照射による欠陥導入は、様々な色中心や発光中心を系内に導入し、シリカ材料の光学特性を左右することが知られている。[7)-10)]また粒子線照射環境は電子材料や光学材料にとって極めて過酷であり、そのような環境下における発光耐久性を評価することは、過酷環境下でも長時間、安定的に動作可能な光学デバイス製造へと道を開く、基盤的な技術情報を与えるものと期待される。

２．方法

H_2 800 および H_2 1100 の原料はシリコーン樹脂微粒子（Tospearl 120）であり、水素脱炭焼成の詳細は既報にて述べられている。得られた焼成粉末は 3 mass%のポリビニルアルコールと窒化ケイ素乳鉢内で混合され、少量の純水を加えて、塗布に適した粘度のスラリーになるように混捏された。調製されたスラリーを Si 基板上に塗布、乾燥して、照射試料とした。

プロトンおよびヘリウムビームは原子力研究機構高崎量子応用研究所のイオン照射研究施設 -TIARA-（Takasaki Ion Accelerators for Advanced Radiation Application）によって行った。一般的には 1.0×1.0 mm^2 の試料表面領域に 100 pA に相当するビームを照射し、200-980 nm 範囲の発光スペクトルを Solid Lambda UV-NIR（スペクトラコープ社）によって観測した（1 スキャン 5 秒）。[11)]照射室の真空度は 10^{-3} Pa とし、空気雰囲気下での照射の場合は、ポリカーボネートフィルム（厚さ 5 μm）を介して、ビームを系外に取り出し、試料表面へと照射している。

３．結果及び考察

真空環境で、プロトンビームを連続的に照射し、両試料の発光スペクトルの推移を観測した結果を図 1 に示す。スペクトルは 520-540 nm にピークを有するブロードな発光として現れる。特に H_2 800 のピーク位置は紫外照射下で見られる発光よりも大幅に長波長側にシフトしている。また、照射時間の経過とともに、強度が減衰しており、最初の一分での減衰が著しい。

また同じビーム条件で、空気雰囲気での発光を観測した結果を図２に示す。発光の主なピーク位置は真空環境の場合と等しく、照射時間の経過とともに見られる減衰の程度も同様であるが、特に H_2 800 において 300 nm の高エネルギー領域に鋭いスパイクとして、新たな発光ピークが現れている。H_2 1100 においても、このピークは初期に観察されるが強度が極めて弱く、短時間照射で速やかに消失している。このピークは基本的にシリカネットワークに導入される酸素欠損の一種に起因する発光（ODC(II)）に同定される。[12),13)]照射時に導入されたイオントラックへの酸素取り込みと周囲ネットワークの酸化が、アモルファスシリカに近い構造を局所的に生み出している可能性が考えられる。

各照射条件（真空中）での見かけの発光強度をカウント数として H_2 800 と H_2 1100 で比較した結果を表 1 に示す。同照射条件で比較すると、H_2 800 の発光強度は H_2 1100 よりも常に大幅に低い値となっている。図３に H_2 1100 試料に関して、領域スキャンの状態で発光面を CCD カメラにて撮影した結果を示す。短時間の照射条件の場合、目視にては緑白色の発光として現れている。一方、H_2 800 試料の発光性は弱く、CCD カメラではとらえることはできなかった。

紫外線励起の条件では、H_2 800 の発光強度は量子収率の観点からは、むしろ H_2 1100 よりも高いという結果が得られている。ピーク位置の大きなシフトから考えても、これは H_2 800 の主要な発光中心がビーム照射に極めて脆弱であることを示唆している。発光性を毀損する要因としては、イオントラック上に高密度に生成するダングリングボンド（不対電子）が候補として挙げられる。シリカネットワークの照射損傷において、不対電子を伴う酸素欠損は蛍光性を示さず、かえって強い色中心として働くことが知られている。[7),13)]本 Si-O-C ネットワークにおいても、不対電子生成部位が、励起状態からの無輻射失活過程を促進している可能性が高い。ただし本イオンビーム発光は、ビームエネルギーの減衰する極めて狭い深さ領域での現象を観測していることに留意する必要がある。たとえば、照射を行った後を観察すると、極めて大量のビームを領域を絞って照射した場合にのみ、蛍光性の若干減衰した照射痕が認められるにとどまり、通常の照射条件では、大半のネットワークはビーム損傷の影響を受けていないと考えられる。

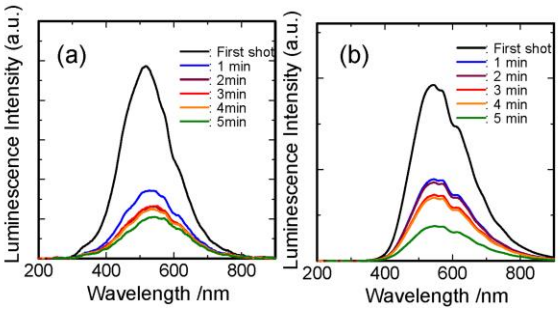


図1. Si-O-C(-H)セラミックスの真空中 H^+ ビーム発光スペクトル, (a) H_2 800, (b) H_2 1100.

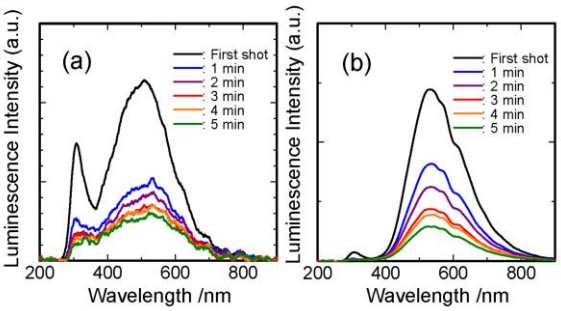


図2. Si-O-C(-H)セラミックスの空気中 H^+ ビーム発光スペクトル, (a) H_2 800, (b) H_2 1100.

表1. 種々のプロトンビーム照射条件下での Si-O-C(-H)セラミックスの見かけ発光強度の比較

Sample	1MeV, 10pA ($1\,mm^2$)	1MeV, 100pA ($1\,mm^2$)	3MeV, 100pA ($0.64\,mm^2$)
S800 (515-525nm)	588 (counts)	2220 (counts)	2866 (counts)
S1100 (535-545nm)	2773 (counts)	11587 (counts)	24471 (counts)

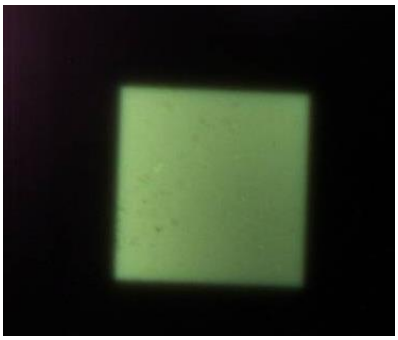


図3. H_2 1100 塗布発光面（$1\times1\,m^2$）のビーム照射時 CCD 観察.

４．引用（参照）文献等

1) Y. Ishikawa, A. V. Vasin, J. Salonen, S. Muto, V. S. Lysenko, A. N. Nazarov, N. Shibata and V.-P. Lehto, *J. Appl. Phys.*, **104**, 08522 (2008).
2) I. Menapace, G. Mera, R. Riedel, E. Erdem, R.-A. Eichel, A. Pauletti and G. A. Appleby, *J. Mater. Sci.*, **43**, 5790-5796 (2008).
3) A. Karakuscu, R. Guider, L. Pavesi and G. D. Soraru, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92,** 2969-2974 (2009).
4) S. Gallis, V. Nikas, H. Suhag, M. Huang and A. E. Kaloyeros, Appl. Phys. Lett., **97**, 081905 (2010).
5) M. Narisawa, S. Watase, K. Matsukawa, T. Dohmaru and K. Okamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 724-726 (2012).
6) M. Narisawa, T. Kawai, S. Watase, K. Matsukawa, T. Dohmaru, K. Okamura and A. Iwase, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 3935-3940 (2012
7) G. W. Arnold, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **20**, 220-223 (1973).
8) L. N. Skuja, A. N. Streletsky and A. B. Pakovich, *Solid State Commun.*, **50**, 1069-1072 (1984).
9) J. P. Vigouroux, J. P. Duraud, A. Lemoel, C. Legressus and D. L. Griscom, *J. Appl. Phys.*, **57**, 5139-5144 (1985).
10) H. Z. Song and X. M. Bao,Phys. Rev. B, 55, 6988-6993
(1997).
11) W. Kada, T. Satoh, A. Yokoyama, M. Koka and T. Kamiya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **318**, 42-46 (2014).
12) H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono and Y. Abe, *Phys. Rev. B*, **38**, 12772-12775 (1988).
13) L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids*, **239**,16-48 (1998).

５．関連発表成果リスト

「プロトンビーム照射下における低炭素 Si−O−C(−H)セラミックスのその場発光観察」
成澤雅紀，岩瀬彰宏，杉本雅樹，出崎亮，武山昭憲，佐藤隆博、日本セラミックス協会 2014 年年会（2014 年 3 月 17-19 日　日吉）.
「シリコンオキシカーバイドの発光性に対するビーム照射効果」
成澤 雅紀，外薗 洋樹，岩瀬 彰宏，杉本 雅樹，出崎 亮，武山 昭憲、第 9 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会（2014 年 7 月 25 日　大阪）.
“In-Situ Monitoring of Ion-Beam Luminescence of Si-O-C(-H) Ceramics under Proton-Beam Irradiation”, M. Narisawa, M. Koka, A. Takeyama, M. Sugimoto, A. Idesaki, T. Satoh, H. Hokazono, T. Kawai and A. Iwase, Journal of the Ceramic Society of Japan, in press (2015).

３．石英のESR信号強度と結晶化度を利用した風成塵の供給源変遷の研究(Ⅲ)
～日本列島湖沼堆積物を用いた古環境復元～

「石英の ESR 信号強度と結晶化度を利用した風成塵の供給源変遷の研究(Ⅲ)
～日本列島湖沼堆積物・揚子江河口堆積物を用いた古環境復元～」

Provenance study of Asian dust based on the ESR signal intensity and Crystallinity of quartz (Ⅲ): Paleoclimate reconstruction using lake sediments from Japan and subaqueous Yangtze delta sediments

東京大学 大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 多田隆治

［はじめに］

東アジア夏季モンスーン(EASM)にともなう降水は，東アジアにおける年間降水量の主体をなしており，その変動は水資源の供給や洪水・干ばつといった災害を通して東アジアに居住する人々の生活に大きな影響を与えている. 我々は, EASM やその季節進行を支配する偏西風をターゲットとし，これらが過去にどのように変動したのかを検証することにより，EASM の長期変動の実態やそのメカニズム解明を目指している.

平成 24 年度から 26 年度は，日本の湖沼から採取された年縞堆積物（樹木年輪のように毎年の堆積が縞模様に記録された堆積物）や揚子江河口部から採取された堆積物を用いて，これらの堆積物に含まれる石英にγ線照射を行い, さらに ESR（電子スピン共鳴）分析を行って石英の供給源推定を行った．こうした供給源推定により，年縞堆積物からは，風成塵の供給源を規定する偏西風の挙動について，揚子江河口の堆積物からは，揚子江集水域における EASM 降雨の変動について新たな知見を得ることが出来た．本報告書では，この 3 年で新たにスタートさせた，揚子江河口堆積物研究から得られた結果を報告する.

南中国を流れる揚子江は東アジア最大の河川であり, 流域の降水の大半が EASM によってもたされる．EASM の強度変動による降水分布の変動と揚子江の流域の位置を比較すると，EASM 強化時には揚子江の流域北部，弱化時には流域南部の降水量が多くなるという関係が見られる．一方，河川流量の観測から，揚子江流域では降水量と河川水流出量，河川水流出量と懸濁物流出量の間にそれぞれ強い正の相関があることが知られている．従って，ある地域で雨量が増加(減少)すると，その地域から流出する懸濁物も増加(減少)することになり，EASM 強度変化に伴って流域北部と南部の降水量比が変化すると，河口部の堆積物における流域北部由来と南部由来の堆積物の比も変化する事が期待される．そこで，揚子江河口部から採取された堆積物の供給源変動を分析することにより，過去 5000 年間にわたる降水分布変動した.

[手法]

揚子江デルタで掘削されたコア(YD13)試料と，比較のため揚子江の主な支流で採取した懸濁粒子について，石英のESR信号強度と結晶化度(CI)の分析を行った．石英のESR信号強度は石英中の酸素空孔の量を測定したものであり，酸素空孔が自然放射線により形成されて蓄積されることから，これまでに浴びた放射線の総量，すなわち石英の形成年代に比例するとされている．一方，石英のCI(結晶化度)は，岩石が形成される際の温度や冷却速度の指標となる．この2つの指標に基づいて揚子江の各支流から流出する懸濁物が識別可能であることを示し，それに基づいて河口部の堆積物の供給源変動の復元を試みた.

石英のESR信号強度測定においては，石英中の酸素空孔をE1’中心と呼ばれる状態に変換して測定しており，そのためにγ線の照射が必要である．本研究ではESR分析に先立ち，高崎量子応用研究所において2.5kGyの^{60}Co-γ線照射を行っている.

[結果および考察]

過去における揚子江河口部の堆積物の供給源

コバルト 60 ガンマ線照射施設（高崎），地球科学試料放射化分析

変動を推定するにあたり，まずは端成分として現在の揚子江において主な支流から流出している懸濁粒子のESR, CI値を分析することが必要となる．そこで揚子江の主要な支流から河床堆積物を採取し，懸濁物に相当する粒径(4-16μm)についてESR, CI分析を行った．その結果，ESR, CIの値に基づき主要な支流の堆積物が識別可能であることが示され，特に流域北部の支流ではESR信号強度が0～10程度であるのに対し，流域南部の支流では10以上という傾向があきらかとなった．EASMの強度変動に伴い，降水帯は流域の北部と南部の間で移動するため，流域の北部・南部それぞれに由来する堆積物を識別できることは降水帯の位置を復元する上で有用であると考えられる．

次に，現世の河川堆積物での分析結果を踏まえ，揚子江デルタで掘削されたコア(YD13)について同様の分析を行った．YD13コアは揚子江河口の約100km沖合で採取され，上部10mは貝化石の^{14}C年代から過去6000年に相当する堆積物であることが分かっている．

YD13の上部10mから110試料について石英のESR信号強度を分析した結果， 1.6-2.7kaの間はESR信号強度が他の期間よりも低いこと，2.7ka以前には値が高頻度に大きく変動していることが明らかとなった．前述の河川堆積物の分析結果から, ESR信号強度の低い石英は主に流域北部, ESR信号強度の高い石英は主に流域南部に由来すると考えられるため，1.6-2.7kaの間はEASMによる降水帯が流域の北側に移動していた，すなわちEASMが強くなっていたと推定される．一方，2.7ka以前については, 降水帯は主に南部に位置しつつ，北部に影響を及ぼすことも多く，EASMの強弱も高頻度に変化していたと考えられる．

[今後の方針]

YD13における石英のESR信号強度の分析から，1000年スケールでのEASMの降水帯の変動は明らかになったが，現時点では流域北部・南部のどちらの影響が大きいかという定性的な議論に留まっているため，より定量的に近い推定ができるような計算方法の開発が必要となる．また，YD13コアについては，より短周期の変動を捉えるため，年代モデルの向上と追加のESR,CI分析が必要になると考えられる．

[成果の公表（学術誌・書籍および国際学会）]

（学術誌・書籍）

・Wang, K., Zheng H., Tada, R., Irino, T., Zheng Y., Saito K., Karasuda, A. (2013), Millennial-scale East Asian Summer Monsoon variability recorded in grain size and provenance of mud belt sediments on the inner shelf of the East China Sea during mid-to late Holocene, Quaternary International, 349, 79-89 doi:10.1016/j.quaint.2014.09.014.

・Nagashima, K., Tada, R., Toyoda, S. (2013), Westerly jet-East Asian summer monsoon connection during the Holocene, Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14, 5041-5053, doi:10.1002/2013/GC004931.

・多田隆治，気候変動を理学する―古気候学が変える地球環境観，みすず書房，ISBN 978-4-622-07749-7 C1040, 2013 年 4 月 1 日発行.

・多田隆治，日本海堆積物と東アジア・モンスーン変動―IODP 日本海・東シナ海掘削に向けて―，第四紀研究，51，151－164, Jun 2012.

・長島佳菜，豊田新，風成塵から眺めた古気候研究，エアロゾル研究，27(3)，284-291.

（国際学会）

・Tada, R., Wang, K., Saito, K., Zheng, H., Irino, T., Luo, C., Mengying, H., Sugisaki, S., Kuboki, Y., Uchida, M. Millenial-scale Variation in East Asian Summer Monsoon Front Position Deduced from Provenance Changes in Yangtze River Delta

Sediments AGU fall meeting 2014, San Francisco, U.S.A. Dec. 18, 2014.

・Wang, K., Tada, R., Irino, T., Zheng, H., Sugisaki, S.,Saito, K., and Kuboki, Y., Provenance changes of the Yangtze Delta core sediments and their implications for precipitation changes in the Yangtze River drainage during the Holocene, 11th Annual Meeting of Asia Oceania Geosciences Society (AOGS), Sapporo, Japan, July 30, 2014.

・Tada, R., Wang, K., Saito, K., Kubota, Y., Zheng, H., Irino, T., Kimoto, T., Uchida, M., Holocene Migration of East Asian Summer Monsoon Front Deduced from Provenance Changes in Suspended Sediments from Yangtze River and Sea Surface Salinity Changes in the Northern East China Sea 11Th Annual Meeting of Asia Oceania Geosociety, Royton Sapporo Hotel, Sapporo, Hokkaido, July 30, 2014.

・Nagashima, K., Nakagawa, T., Suzuki, Y., Tada, R., Sugisaki, S., 他 12 名, High-resolution detrital flux and provenance records from the Lake Suigetsu (SG06/12 cores) and climate changes in Central Japan during the last deglaciation, 2013 AGU Fall meeting, San Francisco, USA, 9th December 2013. Poster.

・Sugisaki, S., Murray, A. S., Buylaert, J. P., Tada, R., Suzuki, Y., Nagashima, K., Schwenninger J-L., Haraguchi T., Gotanda K., Nakagawa T., OSL dating as a possible tool for provenance study of fine grained quartz/feldspar from Lake Suigetsu sediments, 2013 AGU Fall meeting, San Francisco, USA, 9th December 2013. Poster

・Irino, T., Saito, K., Suzuki, Y., Tada, R., Luo, C., He, M., and Zheng, H., Seasonal variability of concentration and mineral composition in suspended material in the Yangtze River, 4th Annual Symposium of IGCP-581 on “Evolution of Asian river systems – Tectonics, landscape and the river systems of Asia,” Hanoi, Vietnam, 12th November 2013.

・Wang, K., Zheng, H., Tada, R., and Irino, T., Millennial-scale East Asian Summer Monsoon variability recorded in grain size and provenance of mud-belt sediments on the inner shelf of the East China Sea during Mid-to Late Holocene. 4th Annual Symposium of IGCP-581, “Tectonics, landscape and the river systems of Asia”, Army Guest House, Hanoi, Vietnam, 12th November 2013.

・Wang, K., Zheng, H., Irino, T., Tada, R., and Zheng, Y., Variation in the Yangtze River discharge during the Holocene based on sedimentological records from the East China Sea inner shelf, The 3rd International IMAGES/PAGES Workshop of Western Pacific Paleoceanography, National Sun-Yat-Sen University, Kaohsiung, Taiwan, 21st January 2013.

・Irino, T., Saito, K., Suzuki, Y., Tada, R., Luo, C., He, M., and Zheng, H., Relationship among water discharge, oxygen isotope ratio, and suspension load in the Yangtze River, 3rd Annual Symposium of IGCP-581 on “Response of Asian Rivers to Climate Change – Past, Present and Future Scenario”, CSIR – National Geophysical Research Institute, Hyderabad, India, 15th November 2012.

４．電子線・イオンビーム複合照射による高分子ナノワイヤーの径制御

電子線・イオンビーム複合照射による高分子ナノワイヤーの径制御（14007）

東北大学多元物質科学研究所　佃諭志、日本原子力機構高崎量子応用研究所　杉本雅樹

はじめに

高エネルギーのイオンビームは「単一のイオン」においても、その飛跡に沿ったイオントラックと呼ばれるナノオーダーの局所領域に高エネルギーを付与することが可能である。高分子などを照射対象として選択することにより、このエネルギー付与場は十分に反応場として利用することが可能である。そのため架橋型の高分子薄膜への単一イオン照射によりその飛跡に沿った円柱状の局所領域でのみ架橋反応を引き起こすことができ、円柱状のナノゲル（ナノワイヤー）が形成される [1-2)]。一方で、電子線は、物質中で散乱されながら離散的にエネルギーを付与する。そのため大面積の均一照射を行うことにより、高分子薄膜中で均一な反応（架橋反応）を誘起することに適している。本研究では、イオンビーム、電子線による「局所」と「均一」といった単一粒子におけるまったく異なるエネルギー付与過程に注目し、両者の複合利用を行い、高分子薄膜中での架橋点空間分布を制御し、形成される架橋高分子ナノワイヤーのサイズを精密に制御することを目的とした。照射対象高分子として poly(vinylpyrrolidone) (PVP)薄膜を、架橋反応制御を行うため架橋剤として *N*,*N*-Methylenebis(acrylamide (MBA)を添加した薄膜に、第一段階として、イオンビーム照射を行い、単一イオン飛跡に沿ったイオントラック内での架橋反応による円柱状の局所領域（ナノワイヤー部）に架橋点が導入し、次いで、この薄膜に膜全体で均一な架橋反応が引き起こすことを目的とした電子線スキャン照射を行った。架橋反応を起こしゲル化した領域は、溶媒現像過程を経てナノワイヤーとして単離されるため、そのサイズを定量評価することにより、イオン飛跡を中心とした架橋反応分布について考察を行った。

実験項

PVP を 5 wt%でメタノールに溶解させた後、架橋剤(MBA)を PVP に対して 1.0, 2.0, 5.0 wt%加えた溶液を用い、スピンコート法により Si 基板上に薄膜を作製した。これらの薄膜に日本原子力研究開発機構・高崎両市応用研究所・TIARA の AVF サイクロトロンより 490 MeV Os イオンビームを真空中で 10 x 10 cm スキャンで照射した。フルーエンスは 1.0×10^{8} ions/cm^{2} とした。次に、イオンビーム照射後の各薄膜に、日本原子力研究開発機構・高崎両市応用研究所・1 号加速器において、2 MV, ～0.71 MGy で電子線照射を行った。照射後の試料は、イソプロピルアルコール(IPA)中で溶媒現像処理を行い、乾燥後、基板上に独立に形成されたナノワイヤーを、SPI-4000 型原子間力顕微鏡(AFM)により直接観察、及び断面測定を行いワイヤー径の値を定量測定した。

結果と考察

図 1 に、PVP に対して MBA を~ 5.0 wt%添加した薄膜にイオンビーム照射、及び電子線を~0.71 MGy 照射した試料の AFM 像を示す。まず、MBA 無添加、及び電子線未照射で、イオンビームのみを PVP 薄膜に照射した場合には、ナノワイヤーが観察されなかった。これは、イオントラック内での PVP 高分子鎖間での架橋反応が引き起こされるが、ゲル化に必要な架橋点が十分に導入されなかったため、溶媒現像過程において、照射部も溶媒へと溶解し、ナノワイヤーとして単離できなかったためと示唆される。一方、MBA が増加するに従いイオントラック内での架橋反応が促進され、導入される架橋点も増加するため、現像後においても不溶化した円柱状のゲル化体として基盤上に単離されナノワイヤーの形成が確認された。さらに、架橋剤無添加の薄膜にイオンビーム照射後、

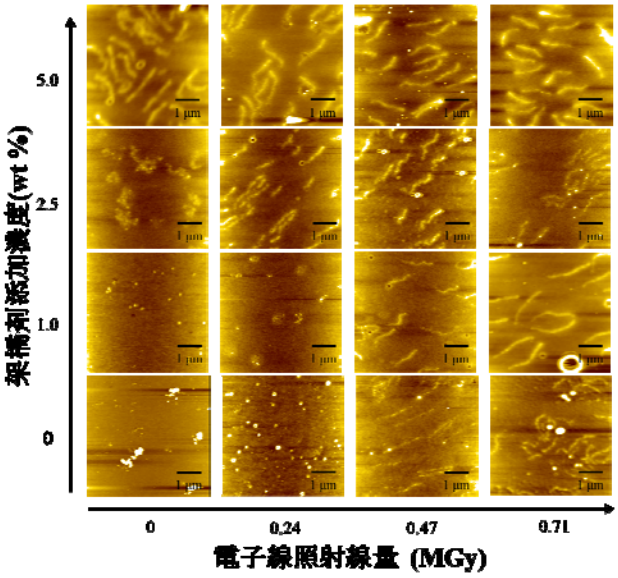


図 1. 各 MBA 添加量・電子線照射線量で形成された PVP ナノワイヤーの AFM 像。

電子照射を行った場合、0.47 MGy 以上の照射線量の時に、ナノワイヤーの形状が確認されており、イオンビーム照射時に潜在秘跡中に導入された架橋点に、電子線照射により追加の架橋点が導入されることにより、ワイヤーとしてゲル化、単離に至ったと考えられる。次に、各 MBA 添加量の PVP 薄膜にイオンビーム照射と電子線 0~0.71 MGy 照射した際に形成されたナノワイヤーの断面半径の値を図 2 に示す。各 MBA 添加濃度においてすべて電子線照射量の増加に伴いワイヤーの径が増加することが確認された。

単一イオンの飛跡に沿ったイオントラック内中での架橋反応により、ナノワイヤーを形成する本

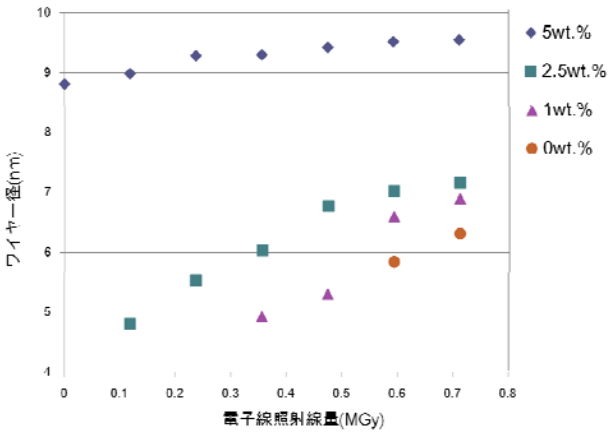


図 2. 各 MBA 添加量・電子線照射線量で形成された PVP ナノワイヤーの断面半径。

手法において、ワイヤーの断面半径のサイズ（太さ）は、以下の因子により決定される。イオントラック内中へのエネルギー付与は、入射イオンの衝突によるエネルギー付与過程と付随して発生する二次電子によって起こる。特にイオントラックの断面方向でのエネルギー付与は、入射イオンの衝突によりエネルギーが付与されるコア（core）と、イオンの飛跡を中心とし発生した二次電子が拡散しエネルギーを付与していくペナンブラ(penumbra)と呼ばれる領域に分けられる。そのため、エネルギー分布は中心ほど高く、また飛跡中心から離れるに従い付与エネルギーは減衰する不均一な分布をもつ。入射粒子飛跡を中心とした動径方向のエネルギー付与密度分布が Magee らにより以下の通り提案されている [3]。

$$\rho_c = \frac{LET}{2}\left[\pi r_c^2\right]^{-1} + \frac{LET}{2}\left[2\pi r_c^2 \ln\left(\frac{e^{1/2} r_p}{r_c}\right)\right]^{-1} \quad r \le r_c \quad (1)$$

$$\rho_p(r) = \frac{LET}{2}\left[2\pi r^2 \ln\left(\frac{e^{1/2} r_p}{r_c}\right)\right]^{-1} \quad r_c < r \le r_p \quad (2)$$

r_c と r_p は、コアとペナンブラの半径、LET: Linear Energy Transfer（線エネルギー付与率）はエネルギーをもった粒子が物質中を通過する際に、飛跡に沿って単位長さあたりに失うエネルギーのことを表す。イオントラック内中で引き起こされる架橋反応は、この初期のエネルギー分布を反映すると予測される。つまり、中心ほど密な架橋反応が起きることを意味する。形成手法の観点から、架橋反応を起こしゲル化した部位が溶媒洗浄過程において溶媒に不溶となり、基板上に単離されナノゲルとして残ることから、イオントラック内中で、架橋反応を起こしゲル化した領域がナノゲルの太さと一致する。ゲル化の境界領域はイオントラック内中のペナンブラ領域に存在することより式(2)と、各高分子でのゲル化に必要な閾値エネルギーから、形成されるナノゲルの断面半径（太さ）を下記式として提案している [4,5]。

$$r'^2 = \frac{LET \cdot G(x) mk}{400 \rho \pi A}\left[\ln\left(\frac{e^{1/2} r_p}{r_c}\right)\right]^{-1} \quad (3)$$

ここで、ρは高分子の密度、Aはアボガドロ数、mはモノマーの分子量、kは重合度、$G(x)$は架橋のG値（放射線科学反応において化学反応効率を定義するパラメーター：100eVの吸収エネルギーにあたりの架橋点の個数で定義される）である。故に、ワイヤーの太さはLET, G値、高分子の分子量によって決定される。本研究においては、同一条件のビーム(490 MeV $^{192}Os^{30+}$)を用い、同じ分子量のPVP(Mw = 40,000)に照射しているため、G(x) によってワイヤー径が決定される。添加することにより架橋反応を促進する架橋剤を加えることで高分子薄膜内のG(x)が増加するため、架橋剤添加によるワイヤー径の増加が図2においても確認された。また、電子線照射効果についても同様に電子線照射量が増加するに従い、ナノワイヤー径も増加する傾向が示された。さらに、MBA添加（1.0 ~ 5.0 wt%)と電子線照射を複合して使用した場合の効果を比較してみると、架橋剤添加量が少ない方が、電子線照射によるナノワイヤー径の増加幅が大きいことがわかる。電子線照射効果には①ワイヤー内部への架橋点導入による構造安定化、②ワイヤー周辺部への架橋点導入によるワイヤー径の増加、の2つが挙げられる。架橋剤添加量が0 ~ 2.5 wt%の試料では、電子線照射量が十分でない場合、ワイヤー内部の架橋点密度が不十分なために現像処理によって高分子鎖は溶出し、結果としてワイヤー径は小さくなる。そこに追加で電子線を照射し、架橋剤添加量の少ないワイヤー内部にも十分な架橋点が導入されると、現像処理における高分子鎖の溶出を抑制でき、その結果としてワイヤー径が増加する(効果①)。さらに電子線照射によりワイヤーの外側にも架橋点が新たに導入される。ナノワイヤー周辺近傍に新たに導入された架橋点はゲル化に関与するため、結果としてワイヤー径が増加したと考えられる(効果②)。一方、MBA 5 wt%の試料では架橋剤による効果によってワイヤー内部にも十分な架橋点が存在するため、電子線照射による①の効果の寄与は小さい。5 wt%のMBA添加の場合には、ワイヤー径増加に関しては主に②の効果しか得られず、ワイヤー径の増加幅は小さいと考える。これらのことから、ワイヤー径に関して①と②両方の効果を示す架橋剤添加量が少ない試料の方が、主に②の効果しか得られない架橋剤添加量の多い試料と比較してワイヤー径増加幅が大きくなると考える。

次に、単一粒子ナノ加工法では、高分子と無機粒子前駆体（金属塩や金属アルコキシド）を溶かした溶液より作製した有機・無機複合薄膜にも適用でき、無機粒子を内包したハイブリッド材料を作成できることを報告している[6)]。図3に示すように、PVPと$HAuCl_4$の共溶解液より作製した複合膜中で、単一粒子飛跡に沿ったイオントラック内での、高分子の架橋反応と還元反応が同時に引き起こされることにより、金ナノ粒子を内部に取り込んだPVPハイブリッドナノワイヤーが形成された。

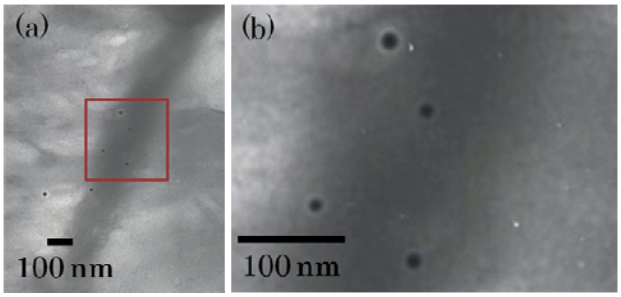


図3. 490 MeV $^{192}Os^{30+}$ ビーム照射により形成されたAuナノ粒子を内包したPVPナノワイヤーのTEM像

TEM像より内部に固定化された金ナノ粒子も観察され、ナノワイヤー内部の架橋3次元ネットワーク構造がナノ粒子を強く束縛していることが示唆される。また、内包する金ナノ粒子のサイズ、粒子数は、薄膜形成時の$HAuCl_4$の添加量に依存して増加するが、一方で、$HAuCl_4$の添加量は、ハイブリッドナノワイヤーの形状、特にワイヤー径に影響をおよぼす。図4に示すように、$HAuCl_4$の添加量の増加に従い、ワイヤー断面半径が減少した。形状も$HAuCl_4$添加量が1.25 wt%の場合は、連続的な形状を保持しているが、7.5 wt%においては部分的な切断が生じ、不連続な形状としてAFMで観察された。図4で示したPVP/Auハイブリッドナノワイヤー径の減少について考察すると、入

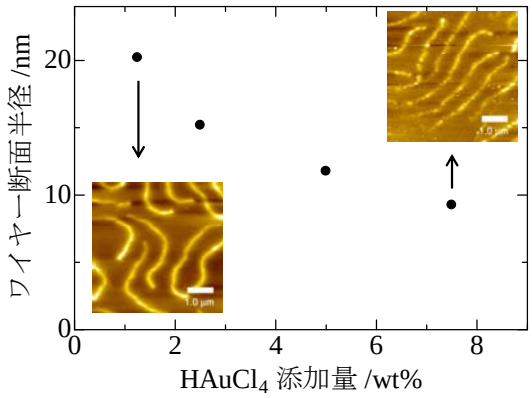


図 4. PVP/Au ハイブリッドナノワイヤー形成における塩化金酸添加量に対するワイヤー径依存性。

射粒子の飛跡を中心とした局所領域には、付与されたエネルギーによりラジカルを含む中間活性種が高密度に生成する。これら中間活性種は、PVP 同士の架橋反応を引き起こし､架橋点を形成する。しかしながら、金属イオンが存在する有機無機複合膜中では、生じた中間活性種が金属イオンの還元に使用される分、PVP 同士の架橋反応が阻害され、結果として PVP の架橋効率が減少し、形成されるワイヤー半径の減少が引き起こされたと示唆される。

金属塩の添加によるワイヤー径の減少、及び付随して起きるワイヤーの切断を防ぐことを目的とし、イオンビーム照射と電子線照射を組み合わせた複合照射を行った。図 5 に示したように、電子線の照射線量の増加と共に径の値も増加する結果

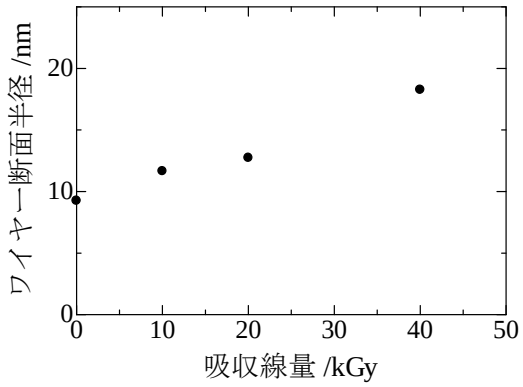


図 5. ワイヤー断面半径の電子線照射線量依存性

が顕著に表れた。このワイヤー径の増大は、電子線によりワイヤー内部及び、周辺部に新たな架橋点を形成することで、1）ナノワイヤー内部の網目構造を補強し、未反応高分子鎖の溶出を抑えたこと 2）生成した金属粒子を網目構造によりしっかりと補足し、ワイヤー外へ放出するのを防ぐことにより、径の向上につながったと考察される。

まとめ

イオンビーム利用による単一のイオン飛跡に沿ったイオントラック内中での局所的な高分子架橋反応を誘起と、電子線スキャン照射による膜全体での均一架橋点導入とを目的としたイオンビーム・電子線複合照射により、固体薄膜中での架橋反応分布を制御し、溶媒現像後に単離される高分子ナノワイヤーの径を精密に制御することに成功した。特に、架橋効率の低い高分子材料や、架橋反応を阻害する無機塩を含むハイブリッド材料などにおいて、追加の架橋点を照射線量により綿密に制御できる電子線照射は、ゲル化の促進、サイズの制御に効果的であることを明らかとした。

参考文献

1) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, and H. Shibata, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 1663.

2) S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tanaka, and A. Oshima, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 3407.

3) J. L. Magee, A. Chattarjee, Kinetics of Nonhomogenious Processes, G. R. Freeman Ed., Chapter 4, p.171 (1987) (John Wiley & Sons, New York).

4) S. Seki, S. Tsukuda, K. Maeda, Y. Matsui, A. Saeki, and S. Tagawa, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 144203.

5) S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, and M. Sugimoto: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 233119-1-3.

6) S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, A. Idesaki, and S.-I. Tanaka, *Surf. Coat Technol.*, **206** (2011) 825-828

論文発表

1. S. Tsukuda, R. Takahasi, S. Seki, M. Sugimoto, A. Idesaki, M. Yoshikawa, and S.-I. Tanaka, , *Radiat. Phys. Chem.* In press, doi:10.1016/i.radphyschem.2015.05.029

学会誌

2. 佃諭志, 田中俊一郎, 単一粒子による励起反応場を利用したハイブリッドナノ材料の創成, *金属*, 84(11) (2014) 859-864.

学会発表

3. S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S.-I. Tanaka, Formation of hybrid nanowires based on Poly(vinylpyrrolidone) including metal nanoparticles by single particle nano-fabrication technique, *The 11th meeting of the ionizing radiation and polymers symposium (IRaP 2014)*, Korea, Jeju island, (2014.10.5-9)
4. S. Tsukuda, Y. Ono, M. Sugimoto, A. Idesaki, M. Yoshiikawa, S. Seki, S.-I. Tanaka, Control of radial size of poly(vinylpyrrolidone) nanowires by ion and electron beam irradiation, *The13th Pacific Polymer Conference (PPC13)*, Taiwan, Kaohsiung, (2013.11.17-22)
5. R. Takahashi, S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S.-I. Tanaka, Poly(vinylpyrrolidone) Nanowires in including Pt Nanoparticles and their radii dependence on H2PtCl6 Concentration, *10th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium*, Poland, Krakow (2012.10.14-19)
6. S. Tsukuda, R. Takahashi, A. Asano, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Seki, S.-I. Tanaka, Control of radial size of polymer nanowire formed by high energy ion beam irradiation, *8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Mater*, Japan, Kyoto (2012.10.24-27)
7. 原崇, 佃諭志, 田中俊一郎, 関修平, 杉本雅樹, Poly(vinylpyrrolidone) –Pd ハイブリッドナノワイヤーの形成とサイズ制御, *日本金属学会 2014 年春期大会*, 東京工業大学 (2014.3.21-23)
8. 佃諭志, 田中俊一郎, 関修平, 杉本雅樹, 吉川正人, 単一粒子ナノ加工法を用いた金属ナノ粒子高分子ハイブリッドナノワイヤーの形成と制御, *日本金属学会 2014 年秋期大会*, 名古屋大学,(2014.9.24-.26)
9. 高橋亮太, 佃諭志, 田中俊一郎, 関修平, 杉本雅樹, 吉川正人, 高エネルギーイオンビーム照射による金属粒子内包ハイブリッドナノワイヤーの形成と制御, *日本金属学会 2013 年春期大会*,東京,(2013.3.27-.29)
10. 佃諭志,高橋亮太,関修平,麻野敦資,杉本雅樹, 吉川正人,田中俊一郎, Poly(vinylpyrrolidone)ナノワイヤー表面に修飾した Ag ナノ粒子のサイズ制御, *日本金属学会 2012 年秋期大会*,(2012.9.17-19)
11. 高橋亮太,佃諭志,田中俊一郎, 関修平,杉本雅樹, 単一イオン照射法による金属内包高分子ナノワイヤーの内包粒子サイズ制御, *日本金属学会 2012 年秋期大会*,(2012.9.17-19)

5．イオン注入法によるフラーレン・シリコン・チタン窒化不定比化合物薄膜の成長過程のその場観察

イオン注入法によるフラーレン・シリコン・チタン窒化不定比化合物薄膜の成長過程のその場観察

In-situ Observation of Growth Processes of non-stoichiometric compound fullerene, Silicon, Titanium Nitride Thin Films due to Ion Implantation

東北大学高度教養教育・学生支援機構/大学院工学研究科　粕壁善隆

１．はじめに

フラーレンを構成する炭素と窒素の化合物が高硬度、高融点材料として大変注目を集めている。また、チタン-窒素-炭素（Ti-N-C）系化合物はN、Cの量を調節してより高融点、高硬度の素材として期待される一方、その触媒特性にも注目が向けられている。チタン(Ti)は、配位子として窒素(N)を取り込むことにより構造変態を起こし、Nとの不定比化合物を作る。不定比化合物チタン窒化物(TiN_y)は、窒素の量が増加するにつれてhcp構造からNaCl型構造に変化し、共有結合性、金属結合性、イオン結合性を合わせ持ち応用上からも興味ある物性を示す[(1)-(5)]。例えば、共有結合性はTi窒化物の硬度や高温特性を向上させ、切削工具等の被覆材としての耐摩耗性の向上等に寄与する[(2)(4)]。また、金属結合性による電気伝導性と共有結合性による化学的安定性を合わせ持つ特性は、シリコン基板のアルミニウム系配線デバイスの電気伝導性拡散障壁層への応用の際に重要となる[(6)-(13)]。イオン注入法、イオンビームアシスト蒸着法、マグネトロンスパッタリング法等により作製されたTi窒化物薄膜のこれまでの研究から[(1)-(13)]、これらの耐摩耗特性、拡散障壁特性、電気伝導特性あるいは弾性特性がTi窒化物薄膜層の基板との配向性に依存することが明らかとなってきている。しかしながら、Ti窒化物薄膜の配向性の制御およびエピタキシャル窒化Ti薄膜の優先配向性の形成機構に関する研究は十分ではなく、とりわけ注入過程での最大窒素濃度、注入温度と窒化物形成機構との関係は明らかではない[(8)(10)-(13)]。

そこで、本研究では、窒素イオン注入法によるチタン窒化薄膜の形成過程を透過電子顕微鏡(TEM)法及び電子エネルギー損失分光（EELS）法でその場観察･評価し、離散的変分（discrete variational（DV））-Xα法による分子軌道計算による電子状態の評価と合わせて、窒化Ti薄膜の形成機構における注入過程での最大窒素濃度、注入温度の役割及び配向の制御性に関する知見を得て、チタン・フラーレン・シリコン窒化薄膜の機能性材料としての応用に関する情報を引き出すことを目的としている。なお、実験に際してTiは大気との反応性が高いため、イオン注入後大気に曝すことなく薄膜の構造および電子状態をその場観察･評価する必要があり、日本原子力研究開発機構イオン照射研究施設（TIARA）の加速器結合型多機能分析電子顕微鏡[(14)]を主に使用した。

２．実験方法

超高真空中でNaCl(001)基板表面を400℃で20分間加熱清浄化した後、この基板上に室温で市販の多結晶バルクチタン（純度99.5%）を電子ビーム加熱蒸着法により蒸着した。蒸着速度は10nm/min、膜厚は100nmであった。イオン注入は主として日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所イオン照射研究施設（TIARA）の加速器結合型400kV多機能分析電子顕微鏡内で行った[(14)]。蒸着Ti薄膜に室温で62keVの窒素イオン（N_2^+）を試料表面の垂線に対して30°の角度で注入した。これらの注入イオンの100nmのTi膜内での平均飛程と深さ分布をTRIMコードを用いたモンテカルロシミュレーションにより評価し、ほとんどの注入粒子が膜内に留まっているエネルギーとして注入エネルギーを設定した。Ti薄膜中の注入原子濃度はファラデーカップの電流値から計算される注入量から見積もった。本研究におけるイオンの最大注入量は6×10^{17}個/cm^2であり、これは注入原子とチタン原子の比率が1.06の場合に相当

する。加速器結合型 400kV TEM（JEOL 4000FX）中で窒素イオンを Ti 薄膜に注入しながらその場観察を行い、結晶構造の変化を明らかにした。また、400kV TEM に付属する電子エネルギー損失分光装置（EELS）により、電子状態の評価もその場で行った。

３．結果と考察

3-1. イオン注入による蒸着 Ti 薄膜の窒化

室温で作製した蒸着 Ti 薄膜の TEM 観察結果の一例を図 1 に示す。(a)は(b)の明視野像の領域

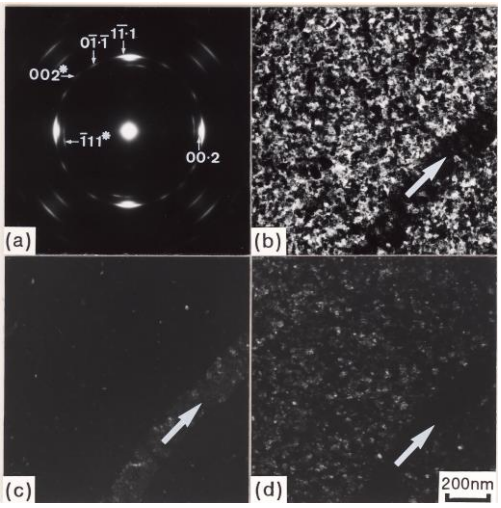


図１　室温で作製した蒸着 Ti 薄膜の TEM 観察。(a)は(b)の明視野像の領域からの電子回折図形。(c)は TiH_x の 002 反射を用いた暗視野像。(d)はそれぞれ (03·5)配向の hcp-Ti の1$\bar{1}$·1反射を用いた暗視野像。(b)-(d)で矢印で示す帯状の領域はそれぞれ対応している。

からの電子回折図形である。この回折図形を解析した結果、蒸着 Ti 薄膜は(110)配向の CaF_2 型 TiH_x(x≒1.5[15]；格子定数：a=0.441 nm)と(03·5)配向および($\bar{2}$1·0)配向の hcp-Ti（格子定数：a=0.296 nm, c=0.471 nm)からなることが分かった。ここで、3 指数表示で示す反射は TiH_x からのもので、4 指数表示で示す反射は hcp-Ti からのものである。(03·5)配向および($\bar{2}$1·0)配向の hcp-Ti はそれぞれ1$\bar{1}$·1および00·2、0$\bar{1}$·$\bar{1}$反射をもたらす。(110)配向の TiH_x の配向関係は(110)TiH_x//(001)NaCl かつ [001]TiH_x//[$\bar{1}$10]NaCl であり、(03·5)配向および($\bar{2}$1·0)配向の hcp-Ti の配向関係はそれぞれ(03・5)Ti //(001)NaCl かつ [2$\bar{1}$・0]Ti //[$\bar{1}$10] NaCl および($\bar{2}$ 1・0)Ti//(001)NaCl かつ [00・1]Ti//[$\bar{1}$10] NaCl である。反射強度から、(03·5)配向の hcp-Ti は($\bar{2}$1·0)配向のそれよりはるかに優先的に成長していると判断される。図 1(c)は TiH_x の 002 反射を用いた暗視野像である。図 1(b)に矢印で示す帯状の領域が(c)では明るい帯状の領域として出現している。これらから、この帯状の領域に(110)配向の TiH_x が成長していて、その伸びている方向が TiH_x の<$\bar{1}$10>方向であると判断される。図 1 の(d)は(03·5)配向の hcp-Ti の1$\bar{1}$·1反射を用いた暗視野像である。これらから hcp-Ti は矢印で示す帯状の領域の外側に成長していると結論づけられる。

TIARA の加速器に結合した TEM 内で、蒸着 Ti 薄膜に 62keV の N_2^+イオンを注入し、窒素の注入過程における薄膜の構造と電子状態の変化を TEM と EELS によりその場で観察･評価した。室温で作製した Ti 薄膜にN_2^+イオンを N/Ti＝1.06 まで注入した時の TEM 観察結果の一例を図 2 に示す。図 2(a)は(b)の明視野像の領域からの電子回折図形である。この回折図形を解析した結果、この窒化 Ti 薄膜には NaCl 型 TiN_y(格子定数：a=0.423 nm)のみが成長していて、優先的に成長した(001)配向の TiN_y と(110)配向の TiN_y のみが存在していることが分かった。前者は４回対称性の強い反射（たとえば 200 反射）を、後者は 002、 で示すような弱い反射をもたらす。それらの配向関係は前者が(001) TiN_y//(03·5)Ti かつ[$\bar{1}$10]TiN_y//[2$\bar{1}$・0]Ti、後者は (110)TiN_y //(110)TiH_x かつ [001]TiN_y//[001]TiH_x である。200 反射を用いた暗視野像が(d)である。これより、(001)配向の TiN_y は(b)で矢印で示す帯状の領域の外側に、未注入の蒸着 Ti 膜では 配向の hcp-Ti が成長していた領域に、優先的に成長していると判断される。これは、後で述べるように、(001)配向の TiN_y が(03・5)配向の hcp-Ti の窒化による“エピタキシャル”変態過程により形成されることを示している。(110)配向の TiN_y には面内で±9°回転した

結晶粒が存在しており、(a)では＋9°回転したものを下付の”A”で、－9°回転したものを下付の”C”で示してある。±9°回転した結晶粒からの反射を含めた 002、002_A、002_C による暗視野像が（c）である。

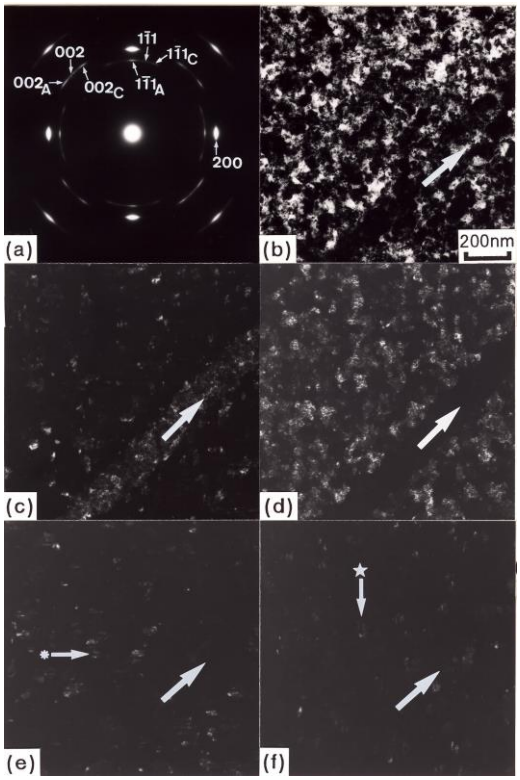


図２　室温で作製した蒸着 Ti 薄膜の窒化膜（N/Ti=1.06）の TEM 観察。(a)は(b)の明視野像の領域からの電子回折図形。(c)は TiN_y の 002,002_A,002_C 反射を用いた暗視野像。(d)は TiN_y の 200 反射を用いた暗視野像。(e)と(f)は、それぞれ、TiN_y の 002_A と 002_C による暗視野像。*、☆をつけた矢印の方向にそれぞれ伸びた結晶粒が成長している。

(e)と(f)は、それぞれ 002_A と 002_C による暗視野像である。これらから、(110)配向の TiN_y は(b)で矢印で示す帯状の領域に成長していて、回転した(110)配向の TiN_y は帯状の領域の外側で、(03・5)配向の hcp-Ti が成長していた領域に、成長していると判断される。(110)配向の TiN_y は窒素注入前の TiH_x から水素が脱離し、不安定となった fcc-Ti 副格子の八面体位置に窒素を取り込むことで作られると考えられる。一方、回転した(110)配向の TiN_y は($\bar{2}$ 1・0)配向の hcp-Ti の窒化による“エピタキシャル”変態過程により形成されることが明らかとなった。

3-2. 蒸着 Ti 薄膜の窒化過程での EELS 観察

図３に室温で蒸着した Ti 薄膜を加熱したときの EELS スペクトルの変化を示す。図２(a)で示したように、室温で成長した蒸着 Ti 薄膜には TiH_x と hcp-Ti の領域がある。hcp-Ti 領域と TiH_x 領域の加熱過程での EELS スペクトルの変化をそれぞれ図３(a)と図３（ｂ）に示す。両図とも Ti3p-3d で示す損失ピーク（約 47eV）は Ti の 3p と 3d の電子による共鳴光電子放出、すなわち 、

$$\mathrm{Ti}\,3p^6 3d^2 \rightarrow \mathrm{Ti}\,3p^5 3d^3 \rightarrow \mathrm{Ti}\,3p^6 3d^1 + e^-$$

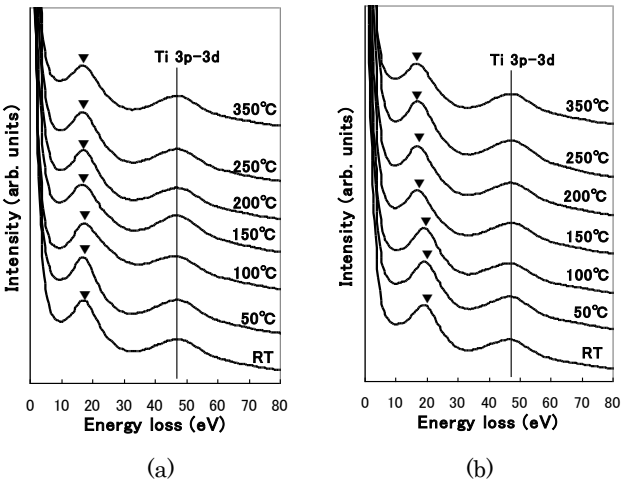


図３　hcp-Ti と TiH_x 領域を持つ蒸着 Ti 薄膜の加熱過程での EELS スペクトル変化。(a) hcp-Ti、(b)TiH_x 領域。

によるものである[16]。このピーク位置にほとんど変化がないことから、過熱過程で Ti の 3p 以下の内殻電子の電子状態には変化がないと判断される。図３(a)の室温のスペクトルにおける 17.5eV の損失ピークは Ti のバルクプラズモンの励起によるピーク（プラズモンピーク）であり[17]、このピークは加熱過程で変化しないことが分かる。一方、図３(b)の未注入のスペクトルにおける 20.0eV の損失ピークは Ti 3d と H 1s 軌道の結合性軌道からなる価電子帯の電子のプラズモンピークであり、このピークは加熱の初期段階の 100-150℃に加熱するとともに低損失エネルギー側に移動している。これは、加熱により Ti 3d と

H 1s による結合性軌道の電子が反結合性軌道に励起され、H が Ti から解離し Ti と H の結合軌道が減少し、プラズモン励起に寄与する電子が減少したことによる。Ti と配位子である H 原子との結合状態によってプラズモンのピークがダイナミックに変化することが分かり、Ti と配位子との結合状態を知る指標となると考えられる。

室温の hcp-Ti への窒素注入過程での EELS 変化を図４に示す。Ti3p-3d で示す損失ピーク（約 47eV : Ti の 3p と 3d の電子による共鳴光電子放出ピーク）の位置にほとんど変化がないことから、窒素注入過程で Ti の 3p 以下の内殻電子は窒素との結合にほとんど寄与していないと判断される。図４(a)の未注入のスペクトルにおける 17.5eV の損失ピークは Ti のバルクプラズモンの励起によるピーク（プラズモンピーク）であり[17]、このピークは注入とともに高損失エネルギー側に移動している。N/Ti=0.962 のプラズモンピーク値(24.5eV)は、Pflüger et al. による TiN のバルクプラズモンの値(24.9eV)とほぼ一致している[1]。

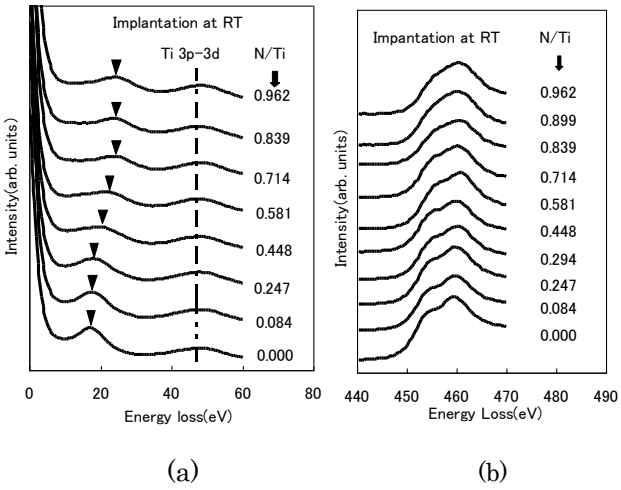


図４　(a)窒素注入過程でのプラズモンピーク（▼）の変化。(b) 窒素注入過程での Ti2p（$L_{2,3}$）電子励起による損失ピークの変化。

これは、窒化の進行に伴い Ti と N の結合軌道が増え、Ti 3d と N 2p 軌道の混成軌道からなる価電子帯の電子密度が増加し、プラズモン励起による損失エネルギーが大きくなったことによる。窒素注入過程での Ti2p（$L_{2,3}$）電子励起による損失ピークの変化を図４(b)に示す。Ti2p（$L_{2,3}$）電子励起による損失ピークの分解能は通常より明瞭ではないが、これは薄膜の厚さが 100nm と厚く、多重散乱が起こっているためである。図４(b)から Ti2p（$L_{2,3}$）電子励起による２つの損失ピークそれぞれ半値幅が窒素注入とともに広くなり、ピークの分離が曖昧となってきていることが分かる。これは、Ti2p 電子の励起先の Ti3d 軌道が N2p 軌道との混成のために半値幅が広くなることによる、言い換えれば窒化の進行によると考えられる。Ti3d 軌道が N2p 軌道との混成のために半値幅が広くなり、フェルミレベル近傍の電子密度が増えるように電子状態が変化することが、電気伝導性の向上に寄与することが分かった。

図２に示した hcp-Ti 領域と TiH_x 領域の窒化過程でのそれぞれの EELS スペクトルの N1s と Ti3d 電子に関するエネルギー損失ピークの面積の比を比較した結果を図５に示す。図５の縦軸は、それぞれの注入段階における、TiH_x 領域における N 1s (K)のピーク面積と Ti 2p (L2,3)のピークの面積との比 (N のピーク面積を Ti のピーク面積で割

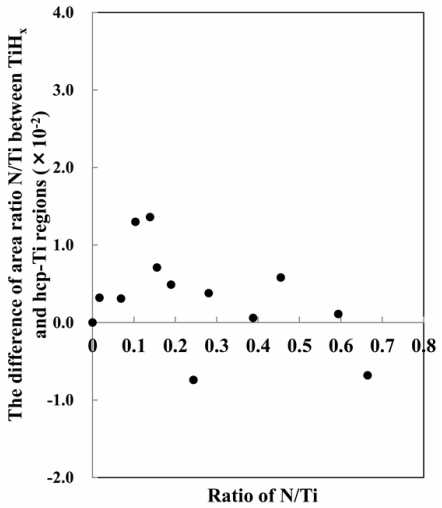


図５　それぞれの注入段階における、TiH_x 領域における N 1s (K)のピーク面積と Ti 2p (L2,3)のピークの面積との比（N のピーク面積を Ti のピーク面積で割った値）と hcp-Ti 領域におけるそれぞれのピークの面積の比との差（TiH_x 領域の面積比から hcp-Ti 領域の面積比を引いた値）である。

った値）と hcp-Ti 領域におけるそれぞれのピークの面積の比との差（TiH_x 領域の面積比から hcp-Ti 領域の面積比を引いた値）である。この差が正である時には、hcp-Ti 領域よりもむしろ TiH_x 領域の八面体位置を優先的に N 原子を占有していることを意味する。図５において、N/Ti≒0.18 で極大値を取ったのち、N/Ti≒0.25 以降でほぼ 0 に近い値を取っている。そこで、この N/Ti=0.25 を臨界値と定義する。この臨界値よりも低注入側では、面積比の差が正の値を取っており、hcp-Ti 領域中のチタン副格子よりもむしろ TiH_x 領域のチタン副格子の八面体位置に窒素原子がより多く存在していることを示している。TEM の解析結果から、TiH_x 領域への窒素注入は窒素の脱離を誘起するが、hcp-Ti への変態は起こさないことが示されている。すなわち、水素を脱離した TiH_x はエネルギー的に不安定になっており、注入された窒素を積極的にそのチタン副格子の八面体位置に取り込もうとしていると考えられる。これは、(110)配向 TiH_x が窒素注入により、その配向性を維持したまま(110)配向 TiN_y に変態成長している TEM の結果とも一致している。

一方、平衡状態において hcp-Ti 格子の八面体位置に窒素が侵入する量は、窒素の固溶限が存在するため TiH_x 領域の水素原子を放出した fcc-Ti 副格子に侵入する窒素原子の数に比べて少なくなると考えられる。hcp-Ti の窒素の固溶限は 20at％であり[18]、これは臨界値 N/Ti=0.25 に相当する。この臨界値 N/Ti=0.25 を超えて、窒素原子が hcp-Ti 格子の八面体位置を占めるためには、fcc-Ti 副格子を持つ TiN_y に変態しなければならない。この hcp-fcc 格子変態はエネルギーを要するため、窒素注入の初期段階で容易に起こるものではないと考えられる。これらのことから、図５の N/Ti＜0.25 の注入初期段階では面積比の差は正の値を示す、すなわち、八面体位置を占有する窒素原子の数は TiH_x 領域よりも hcp-Ti 領域の方が少なくなるということができる。

ところで、図５において、臨界値 N/Ti=0.25 を超えると、面積比の差はほとんど見られなくなる。これは、hcp-fcc 格子変態が起こることで TiN_y が成長し、その結果として、その八面体位置を占有する窒素原子の数が増加したためと考えられる。ここで、hcp-Ti から変態した fcc-Ti 副格子は、水素を脱離した TiH_x の fcc-Ti 副格子と同じであり、それゆえ臨界値以降の高注入領域では面積比の差がなくなるものと考えられる。

なお、臨界濃度比 N/Ti=0.25 は、以下のように窒素注入による hcp-fcc 変態メカニズムと密接に関連していることが見出されている。図５は黒丸で示す hcp-Ti の２つの単位胞 BKFE-LMNO と

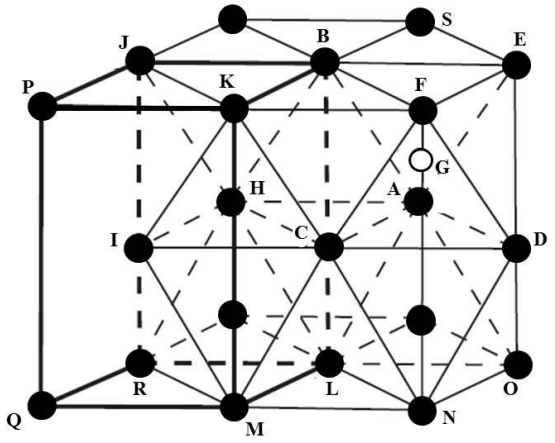


図６　黒丸で示す hcp-Ti の２つの単位胞 BKFE-LMNO と JPKB-RQML に１つの窒素原子（白丸 G で示す）を占有する状態。

JPKB-RQML 中に１つの窒素原子（白丸 G で示す）を占有する状態を示している。窒素原子 G は八面体 ABCDEF の中心（八面体位置）を占有している。この２つの単位訪中にはチタン原子が４個あることになり、濃度比としては、N/Ti=1/4=0.25 となる。この値は原子数濃度（at％）では 1/(4+１)=20at%で、hcp-Ti の窒素の固溶限に相当する。この臨界濃度 N/Ti=0.25 からさらに窒素注入量を増やすと、窒素を占有しない単位胞の８面体位置を占有することになる。このとき、次の窒素が八面体 HJICBK の中心（八面体位置）を占有することで原子面 BEFKJ と原子面 ADCIH の間の結合力が弱くなり、原子面 BEFKJ の滑りが起こり始め、この原子面全体の集団的な滑り、その結果としての hcp-fcc 変態が起こると考えられる。すなわち、

この原子面BEFKJの滑りがhcp-fcc格子変態の核となるということができる。なお、DV-Xα法[19]による分子軌道計算による電子状態の評価[20]から、図6の八面体ABCDEFのように中心を窒素原子が占めるような八面体のTi-Ti結合は弱くなり、八面体ACDHIJのような窒素原子が占有しない八面体のTi-Ti結合は変わらないか少し強くなる。八面体位置の窒素の占有によるTi-Ti結合の弱まりは格子面間隔、特にc軸方向の膨張をもたらす。この格子膨張はTEM観察で確認されている。図6のA-G、F-G 結合は八面体ABCDEFのTi-Ti結合と比較して相対的に大きい。従って、A-G、F-G 結合が強くなることにより、(00·1)面上のFL 方向に応力が誘起される。この応力によりF原子が図６の三角形BEFの重心に移動することでhcp-fccの格子変態を誘起すると考えられる。このhcp-fcc変態過程でエピタキシャル配向をもたらすものは正方形の原子配列、たとえば図6のCDOLの正方形の原子配列が、hcp-fcc変態後のfcc-Tiの正方形の原子配列へ継承されることであると考えられる。hcp-Tiの八面体位置の窒素の占有による強いTi-N結合の形成とTi-Ti結合の弱まりによる(00・1)面の集団的原子の移動とhcp-fcc変態過程での局所的正方形の原子配列の継承がhcp-fcc変態およびTiN_yのエピタキシャル形成の起源であると結論づけられる。

４．まとめと今後の課題

窒素イオン注入によるチタン薄膜の“エピタキシャル”変態は、hcp-Ti格子の２つの(00・1)面間の局所的な原子配列を引き継ぎながら、隣接する(00・1)面間の八面体位置に窒素が侵入することで誘起される原子移動を伴って起こることが分かった。また、注入過程においてこの臨界濃度N/Ti=0.25からさらに窒素注入量を増やすと、窒素を占有しない単位胞の八面体位置を占有することになる。このとき、(00・1)面間の結合力が弱くなり、(00・1)面の滑りが起こり始め、この原子面全体の集団的な滑り、その結果としてのhcp-fcc変態が起こることが分かった。これらの結果から、イオン注入過程で起こる侵入原子と母格子との化学結合性の相互作用により母格子の原子配列と密接な関係を保ちながら構造の変態が誘起されるという“エピタキシャル”変態過程を、原子レベルで制御することで、これまでは合成が困難であったバンドギャップ制御型機能性TiN_yC_{1-y}/ TiN_xO_{1-x}多層薄膜等が創製できるようになると期待される。TiN_yC_{1-y}/ TiN_xO_{1-x}多層薄膜の成長を制御するためには、窒化・炭化・酸化反応、侵入イオンの拡散、集合、化学結合形成、結晶構造の変化等を電子状態変化の定量的な評価を通じてより詳細に解明していかなければならない。なお、フラーレン、シリコン窒化物系を含めたこれらの不定比化合物の詳細なデータの収集と解析は今後の課題となっている。

Ti不定比化合物の新しい機能性の探索は、現在の材料工学・イオン工学および薄膜・表面物理学分野の大きな関心事の一つである。今後、“エピタキシャル”変態過程の制御が、新たな高機能性薄膜材料を創製する分野で重要なプロセスに発展すると期待される。

参考文献

(1) J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. -P. Bohnen and G. Crecelius: Phys. Rev. B, 30(1984), 1155-1163.
(2) J. E. Sundgren: Thin Solid Films, 128(1985), 21-44.
(3) F. Elstner, A. Ehrlich, H. Giegengack, H. Kupfer and F. Richter: J. Vac. Sci. & Technol. A, 12(1994), 476-483.
(4) L. Jiang, H. Hanninen, J. Paro and V. Kauppiene: Metall. & Mater. Trans. A, 27(1996), 2796-2808.
(5) D. C. Kothari, P. Scardi, S. Gialanella and L. Guzman: Philos. Mag. B, 61(1990), 627-637.
(6)K.-Y. Min, M. Tarutani, M. Inoue and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994), 3566-3570.
(7)K.-Y. Min, S. Hohmann and R. Shimizu: Thin

Solid Films, 295(1997), 1-4.
(8) J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury and T. Zheleva: Appl. Phys. Lett., 61(1992), 1290-1292.
(9) C. G. H. Walker, J. A. D. Matthew, C. A. Anderson and N. M. D. Brown: Surf. Sci., 412/413(1998), 405-414.
(10) R. Banerjee, K. Singh, P. Ayyub, M. K. Totlani and A. K. Suri: J. Vac. Sci. & Technol. A, 21(2003), 310-317.
(11) C.-S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov and J. E. Greene: J. Appl. Phys., 93(2003), 6025-6028.
(12) K. Sano, M. Oose and T. Kawakubo: Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995), 3266-3270.
(13) J. Bϕttiger, j. Chevallier, J. H. Petersen, N. Schell, W. Matz and A. Mcklich: J. Appl. Phys., 91(2002), 5429-5433.
(14) H. Abe, H. Naramoto, K. Hojou and S. Furuno: JAERI-Research, 96-047(1996), 1-18.
(15) A. Chre′tien, W. Freundlich, and M. Bichara: Compt. Rend., 238(1954), 1423-1424.
(16) I. leR. Strydom and S. Hofmann: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 56(1991), 85-103.
(17) J. L. Robins and J. B. Swan: Proc. Phys. Soc. (London), 76(1960), 857-869.
(18) Phase Diagram of Binary Titanium Alloys, edited by Joanne L. Murray, Metals Park, ASM International, 1990, p. 176.
(19) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn., 45(1978) 875.
(20) Y. Kasukabe, H. Shimoda, Y. Chen, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 315(2013) 131-135.

Publications

1. Epitaxial Transformation of hcp-fcc Ti sublattices during Nitriding Processes of Evaporated-Ti Thin Films due to Nitrogen-Implantation.

   Yu Chen, Xiaoyi Feng, Yoshitaka Kasukabe, Shunya Yamamoto, Masato Yoshikawa and Yutaka Fujino

2013 年・Journal of Alloys and Compounds, 577S (S18–S24).

2. Characterization of Epitaxial Transformation Phenomena Induced by the Interaction of Implanted N-Ions with Ti Thin Films

   Yoshitaka Kasukabe, Hiroyuki Shimoda, Yu Chen, Shunya Yamamoto, Masahito Yoshikawa and Yutaka Fujino

2013 年・Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **315** (131-135).

６．プラズマ対向壁中の水素同位体移行に及ぼす高エネルギー粒子による照射損傷影響

プラズマ対向壁中の水素同位体移行挙動に及ぼす高エネルギー粒子による照射損傷影響

Influence of irradiation damages produced by heavy ion on hydrogen isotopes dynamics for plasma facing materials

大矢恭久 [1], 桜田翔大 [2], 藤田啓恵 [2], 植村有希 [2], 湯山健太 [3], 佐藤美咲 [3], 李小椿 [4], 近田拓未 [1]
静大学術院理 [1], 静大院総理 [2], 静大院理 [3], 静大理 [4]

Introduction

タングステン(W)は高融点、低スパッタ率という優れた特性により、将来の DT 核融合炉において、プラズマ対向機器への利用が検討されている。W には炉心プラズマから核反応で生成した速中性子や高エネルギーのヘリウム、燃料であるトリチウム(T)や重水素(D)照射による負荷を受け、原子空孔や照射欠陥が形成される。W の水素同位体滞留量はグラファイトに比べて、非常に小さいが、これらの照射欠陥は水素同位体の安定な捕捉サイトとなるため、水素同位体滞留量の増加が予想される。トリチウムインベントリー制御の観点から、W における高エネルギー粒子照射による照射欠陥形成挙動と水素同位体滞留挙動の相関理解は重要である。

核融合炉環境における照射欠陥影響を明らかにするには、核融合中性子を用いて欠陥を導入することが最も良い。しかし、中性子照射では放射化により実験手法が制限される。そこで本研究では、鉄イオン(Fe^{2+})照射によって欠陥を導入することにより、中性子による欠陥形成を模擬した。Fe^{2+}の照射量を変化させて欠陥導入し、昇温脱離法(TDS)を用いて重水素滞留挙動を評価した。

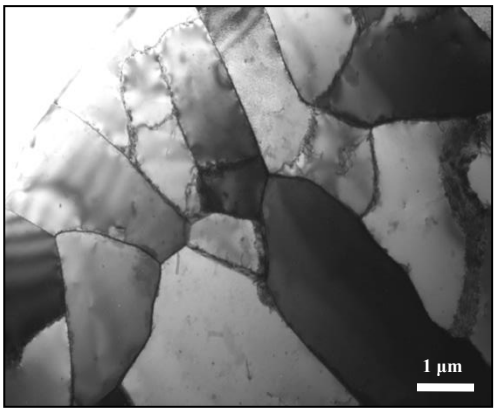


Fig. 1 非照射タングステン試料の TEM 写真

Experimental

アライドマテリアル社製歪取加工済 W 試料(10 mm^{φ}×0.5 mm^{t}, 3 mm^{φ}×0.5 mm^{t})を鏡面研磨した後、不純物と研磨時に生成した欠陥を除去するために超高真空下(<10^{-6} Pa)で 1173 K にて 30 分間の加熱処理を行った。3 mm^{φ} の試料は透過型電子顕微鏡(TEM)で観察するために電解研磨により薄膜化した。Fig. 1 に非照射 W の TEM 写真を示す。

すべての試料を高崎量子応用研究所の 3MV タンデム加速器(TIARA)を用いて、6 MeV の Fe^{2+}を室温にて 3.0×10^{-4}-1.0 dpa まで照射した。その後、10 mm^{φ} 試料は静岡大学にて、1.0 keV の D_2^{+}をフラックス 1.0×10^{18} D m^{-2} s^{-1} で、フルエンス 5.0×10^{21} D m^{-2} となるまで室温で照射し、TDS を昇温速度は 30 K min^{-1} で 1173 K まで行った。脱離した D_2 はスタンダードリークで構成した四重極型質量分析計で定量し、重水素滞留挙動を評価した。

欠陥の熱安定性を観察するために、3 mm^{φ} の試料にも同様に Fe^{2+}照射を行い、TEM による観察を室温から 1173 K まで行った。

Simulation

TDS スペクトルのシミュレーションするために、新たに Hydrogen isotope Diffusion and Trapping(HIDT)コードに作成した。Fig. 2 は水素のタングステン中における水素拡散のポテンシャル模式図であり、E_D と ΔE_B はそれぞれ拡散の活性化エネルギーと結合エネルギーを表している。[1-3] バルク中の水素の拡散は拡散方程式によって記述される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathrm{D}\nabla^2 c - \sum \frac{\partial c_T}{\partial t} + s$$

ここで、c は拡散できる水素の濃度、t は時間、D は拡散係数、c_T は水素に占有される捕捉サイトの濃度である。照射された水素のパラメータである s は次のように表される。

$$s = (1-r)I_0\Phi(x)$$

I_0 は入射フラックス、r は反射率、$\Phi(x)$は入射された水素の深さ分布である。時間経過にともなう c_T の変化は捕捉/脱捕捉過程の計算することで、記述できる。捕捉過程において、格子サイトからの水素の放出頻度 γ は次のように計算される。

$$\gamma = \nu \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

ν はデバイ振動数、k はボルツマン定数、T は絶対温度である。格子サイトの隣の捕捉サイトに水素が捕捉される確率は次のようになる。

$$P_{tr} = \frac{N_T - c_T}{N_L - c_L - c_T} \approx \frac{N_T - c_T}{N_L}$$

N_L は格子間サイトの全濃度、N_T は捕捉サイトの全濃度、c_L は占有された格子間サイトの濃度、c_T は占有された捕捉サイトの濃度である。捕捉率は次のように決定できる。

$$\left.\frac{\partial c_T}{\partial \mathrm{t}}\right|_{T\to L} = \gamma c_L \frac{N_T - c_r}{N_L}$$

一方で、脱捕捉過程における水素の捕捉サイトからの放出頻度は次のように表される。

$$\lambda = \nu \exp\left(-\frac{E_D + \Delta E_B}{kT}\right)$$

隣接するサイトが格子サイトである確率は

$$P_{detr} = \frac{N_T - c_T}{N_L - c_L - c_T} \approx 1$$

となり、脱捕捉率は

$$\left.\frac{\partial c_T}{\partial t}\right|_{T\to L} = \lambda c_L$$

と計算できる。

時間経過による占有された捕捉サイトの濃度変化は次の方程式によって記述される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \gamma c_L \frac{N_T - c_r}{N_L} - \lambda c_r$$

$$= \nu \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)\left[c_L \frac{N_T - c_r}{N_L} - \exp\left(-\frac{\Delta E_B}{kT}\right) c_r\right]$$

W 最表面では水素の溶解と再結合が起こる。金属表面における二原子分子の溶解は Sievert 則に従うので、溶解の境界条件は

$$c = S\sqrt{p}$$

となる。c はガス圧、p は溶解度である。真空下での水素透過は水素原子の再結合による分子の再放出率によって制限される。再結合の境界条件は次のように記述される。

$$J = K_r c^2$$

J は再放出のフラックス、Kr は再結合率の平均である。

シミュレーションにあたり、捕捉エネルギーが 0.65, 1.25, 1.55 eV の三つの捕捉サイトを設定した。溶解度と拡散係数は Frauenfelder によって報告されたものを、再結合率の方程式は Pick が報告したものを用いた。[4, 5]他のパラメータは Table 1 に示す。このコードの検証は James Ambrosek と Longhurst が報告した TMAP7 の結果との比較によって行われた。[6]

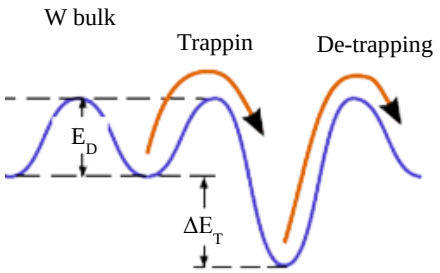


Fig. 2 捕捉/脱捕捉過程模式図

Table 1 シミュレーションで用いたパラメータ

Variable	Value
Thickness	0.5 mm
Density of W atoms	6.3×10^{28} m^{-3}
Lattice density	3.8×10^{29} m^{-3}
Diffusivity : D_o	2.9×10^{-7} m^2 / s
Activation energy : E_D	0.39 eV
Trapping energy 1	0.65 eV
Trapping energy 2	1.25 eV
Trapping energy 3	1.55 eV
Implantation depth for Fe^{2+}	1.1 μm
Implantation depth for D^+	10 nm

Result & Discussion

Fig. 3 に種々の損傷量まで Fe^{2+}照射した W 試料の TDS スペクトルを示す。全滞留量は損傷量が大きくなるにしたがって増加することがわかった。重水素の放出ピークは主に 400 K、600 K、800K に見られた。過去の研究[7, 8]より、(1)表面吸着された重水素および転位ループに捕捉された重水素の放出、(2)原子空孔からの放出、(3)ボイドからの放出であるとそれぞれ帰属し、放出温度領域をそれぞれ(1)350 ~500 K, (2)500 ~700 K, (3)700~920 K とした。

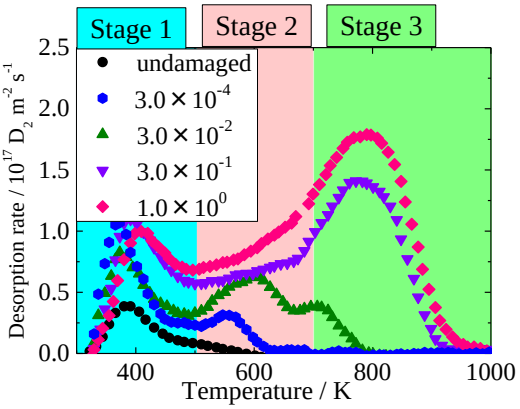


Fig. 3 種々の損傷量まで欠陥導入された W 試料における D_2 TDS スペクトル

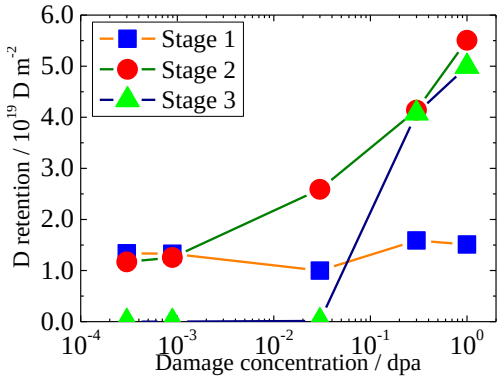


Fig. 4 各 Stage における重水素滞留量の損傷量依存性

Fig. 4 に各 Stage における重水素滞留量を示す。欠陥導入された W 試料は非照射試料に比べ Stage 1 における重水素滞留量が増加している。しかし、損傷量が 3.0×10^{-4} dpa から 1.0 dpa まで増加しても、Stage 1 における滞留量はほとんど増加しなかった。また、Fig. 5 に 0.1 – 3.0 dpa まで照射した試料における転位ループの TEM 写真を示す。写真上の黒点が転位ループを表している。転位ループの密度はどの試料でもほとんど同じであったが、その大きさは損傷量が増加することで大きくなった。この結果から、転位ループの密度は 0.1 dpa 以下で飽和することがわかった。

Stage 2 における重水素滞留量は損傷量が増加するにつれて増加するとともに、脱離ピークが高温側にシフトした。一方で、非照射試料においては Stage 2 における重水素の脱離はほとんど見られなかった。

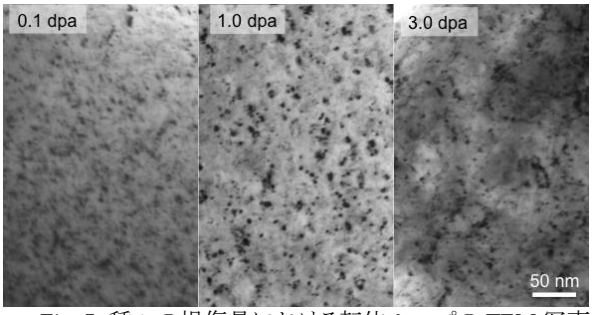


Fig. 5 種々の損傷量における転位ループの TEM 写真

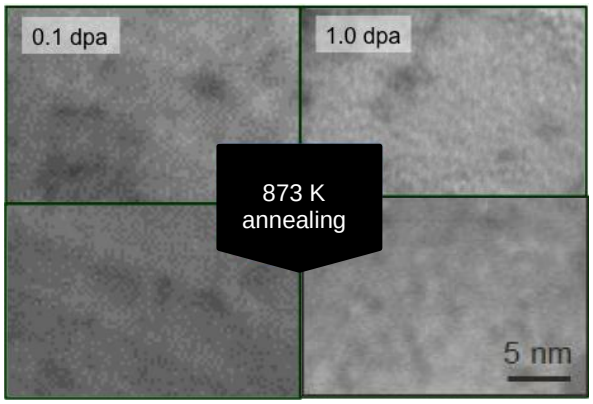


Fig. 6 0.1 dpa と 1.0 dpa 試料のボイドに注目した TEM 写真

0.03 dpa 以下の損傷量では、Stage 3 における重水素の放出はなかった。しかし、欠陥濃度が 0.03 dpa より大きくなると Stage 3 における重水素の放出量は非常に大きくなった。Fig. 6 に 0.1 dpa と 1.0 dpa まで照射した試料におけるボイドに注目した TEM 写真を示す。0.1 dpa 試料ではナノサイズのボイドは見られなかったが、1.0 dpa 試料ではナノボイドが見られた。両試料を 873 K で 30 分加熱すると、1.0 dpa 試料中のボイドが大きくなり、この温度にて空孔が集合することが示唆された。欠陥濃度が 0.1 dpa より大きくなると、ボイドが重水素の主要な捕捉サイトとなると言える。Stage 3 における重水素放出ピークに注目すると、欠陥濃度が 0.03 dpa から 0.3 dpa に上昇すると放出温度が高温側にシフトし、ボイドの成長に伴い重水素捕捉エネルギーが増加することが示唆された。0.3 dpa と 1.0 dpa の試料では、主要な重水素放出ピークが 800 K にあり、この結果は中性子照射した W 試料における主要な重水素放出温度と一致する[9-12]。

HIDT コードを使った重水素脱離スペクトルのシミュレーション結果を Fig. 7 に示す。0.65, 1.25, 1.55 eV の三つの捕捉エネルギーは、それぞれ三つの放出 Stage と対応している。このシミュレーションより、欠陥密度の高い領域の捕捉サイトに捕捉された重水素は捕捉/脱捕捉を繰り返し、これによって Stage 2 と 3 における放出ピークがシフトすることがわかった。そのため、核融合炉内環境下では、高損傷量のタングステンにおける重水素捕捉/脱捕捉過程は非常に重要であり、またタングステンの照射損傷分布によって重水素の放出挙動が決定されると考えられる。

HIDT シミュレーションの結果は高い捕捉エネルギーを持つ捕捉サイト(Stage 2, 3)については実験結果とよく一致した。一方で、Stage 1 においては一致しなかったが、これは結晶粒界のような低捕捉エネルギーの様々な捕捉サイトが実際の W の損傷領域中に存在するためであると考えられる。そのため、TDS シミュレーションの精度を上げるためには、特に低温領域における HIDT コードの最適化がさらに必要となる。

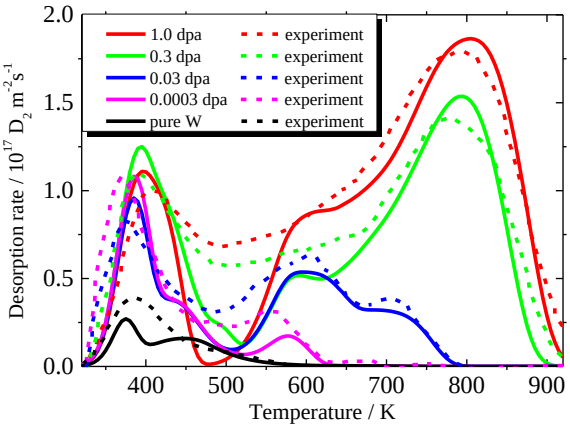


Fig. 7 実験結果とシミュレーションの比較

References

[1] J. Crank, The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1975.
[2] O.K. Brice and B.L. Doyle, J. Nucl. Mater. 120 (1984) 230.
[3] B.L. Doyle and D.K. Brice, J. Nucl. Mater. 123(1984) 1523..
[4] R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1968) 388.
[5] M. A. Pick and K. Sonnenberg, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 208.
[6] James Ambrosek and Glen R. Longhurst, Verification and validation of TMAP7, INEEL/EXT-04-01657 Rev. 2 (2008).
[7] R. Miura, T. Fujishima, H. Uchimura, et al., Fusion Eng. Des. 88 (2013) 1827.
[8] H. Eleveld, A. Van Veen, J. Nucl. Mater. 191 (1992) 433.
[9] Y. Hatano, M. Shimada, T. Otsuka, et al., Nucl. Fusion 53 (2013) 073006.
[10] Y. Oya, M. Shimada, M. Kobayashi, et al., Phys. Scr. T145 (2011) 014050.
[11] M. Shimada, G. Cao, Y. Hatano, et al., Phys. Scr. T145 (2011) 014051.
[12] Y. Hatano, M. Shimada, Y. Oya, et al., Mater. Trans. 54 (2013) 437.

7．微小鉱物を用いた高精度カソードルミネッセンス地質線量計の開発

微小鉱物を用いたカソードルミネッセンス地質線量計の開発

Development of a geodosimeter for micro-mineral samples using cathodoluminescence spectroscopy

西戸裕嗣[1]・鹿山雅裕[2]・豊田新[3]・小室光世[4]
（[1]岡山理科大学生物地球学部, [2]神戸大学大学院理学研究科惑星学専攻,
[3]岡山理科大学理学部, [4]筑波大学生命環境科学研究科）

Hirotsugu Nishido[1], Masahiro Kayama[2], Shin Toyoda[3], Kosei Komuro[4]
（[1]Department of Bio-Geosphere Sciences, Okayama University of Science, [2]Department of Planetology, Graduate School of Science, Kobe University, [3]Department of Applied Physics, Okayama University of Science, [4]Life and Environmental Science, University of Tsukuba）

1. はじめに

福島第一原発事故により環境中に大量放出された放射性物質は炉心近くの高濃度放射性廃棄物ばかりでなく、東日本大震災で発生した災害廃棄物も含め、莫大な低レベル放射性廃棄物が生じた。これら放射性廃棄物を長期にわたり外界と隔離し保持管理する必要があり、最終処分に関しては「高レベル放射性廃棄物」は深地層への「地層処分」が計画され、「低レベル放射性廃棄物」ではそれらの物性により「浅地中処分」および「地層処分」の施策が提案されている。「地層処分」と「浅地中処分」はいずれも遮断型処分ではあるが、人工バリアによる完全な放射能の遮断を管理期間中継続させることは困難であり、放射能の漏洩による影響を最小限にするために場所（地質・地層、水脈など）および地中深度などを精査する必要がある。そのために、地中での放射性核種の移動やその線量を正確に評価することが重要な課題となるものの、未だ汎用できる精度の高い地質線量計の開発はなされていない。

本研究では、地殻を構成する主要な造岩鉱物（主に長石と石英）を対象として、放射線損傷により形成される構造欠陥をカソードルミネッセンス（CL と略す）特性から定量評価し、これを線量モニターの指標として採用することにより、精度の高い地質線量計への応用を図ることを目的としている。先ず、自然界で普遍的に存在する長石に規定線量の放射線（α 線を模擬した He^{+}イオン）を照射し比較標準試料を作製した。照射試料の CL スペクトルを解析することにより、生成した放射起源構造欠陥の濃度を定量し、線量応答を求め地質線量計の妥当性を検証した。長石の CL は、地質環境（生成温度や圧力）を鋭敏に反映することから地質線量計への活用が期待されるが、その発光中心は複雑なため多くの困難を伴う。CL による線量計測のために最も重要なことは、放射線損傷に関係する構造欠陥の関係する発光を特定し強度をいかに定量的に評価できるかに掛かっている。これまでに各種長石について実証してきた新たなスペクトル波形分離法を用いることにより、重複するスペクトルピークから目的の発光ピークを特定して CL 強度を定量化することが可能となった（例えば、Kayama et al. 2013; Kayama et al., 2014）。また、結晶構造の評価には顕微ラマン分光法による方法が有効であることも検証できた。

2. 試料と実験方法

長石は、広い固溶体領域を有するとともに熱履歴により多くの多形が存在、大きくカリ長石グループ（$KAlSi_3O_8$）と斜長石グループ（$NaAlSi_3O_8$-$CaAl_2Si_2O_8$）に分けられる。本研究に用いた試料を表 1 に示す。各長石名は、以下のように略した。

Sa: Sanidine; Or: Orthoclase; Mi: Microcline; Ab: Albite; Ol: Oligoclase; Ad: Andesine;
By: Bytownite; An: Anorthite

これら試料を板状に加工したものを鏡面研磨し照射試料とした。日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所イオン照射研究施設のダンデム加速器を用いて各々10 試料に対して線量の異なる（表 1 を参照）$4He^+$イオンを照射した。加速エネルギーは ^{238}U 核種による α 線を模擬し 4 MeV とした。

カラーCL 画像撮影には、光学顕微鏡に電子銃発生装置を組み込んだ冷陰極型の Nuclide 社製ルミノスコープ ELM-3R を使用した。加速電圧 15 kV、電流値 0.5 mA の電子線を側方から照射し CL 画像を撮影した。CL スペクトル測定には、走査型電子顕微鏡カソードルミネッセンス装置（SEM-CL）を用いた。これは、走査型電子顕微鏡（日本電子社製 JSM-5410）に回折格子分光器（Oxford Instruments 社製 MonoCL2）を組み込んだシステムからなる。300 から 800 nm の波長範囲において得られた CL スペクトルデータは標準光源を用いて感度補正した。スペクトル測定条件は、各試料とも加速電圧 15 kV、照射電流 2.0 nA とした。なお、装置の構成・特性・操作法などの詳細については、池永ほか（2000）が、また感度補正については奥村（2002）が報告している。高分解能の CL 像観察には、SEM-CL に組み込まれている MiniCL 画像撮影装置（Gatan）を用いた。同装置には、浜松フォトニクス社製のマルチアルカリタイプ R1463 型光電子増倍管が使用されている。CL スペクトルデータを基に、バンドパスフィルターにより単色化した CL 像も併せて観察した。高分解能 CL 像観察は加速電圧 15 kV、照射電流 2.0 nA の条件で行った。MiniCL 画像システムの性能や操作方法については鹿山ほか（2005）に詳細な報告がある。Raman 分光分析には YAG レーザー（波長 532 nm）を励起光とした Nicolet Almega XR（Thermo Fisher Scientific Inc）を用い、スポットサイズ 1 μm（出力 20 mW）の条件下で計測した。

Table 1. Feldspar samples for He^+ ion implantation experiments.

斜長石

Ab: Minas Gerais産 Albite ($Or_0Ab_{99}An_1$)
Ol: Inabu産 Oligoclase ($Or_0Ab_{76}An_{23}$)
Ad: Betroka産 Andesine ($Or_2Ab_{51}An_{47}$)
By: Bekily産 Bytonite ($Or_1Ab_{21}An_{78}$)
An: Chihauahua産 Anorthite ($Or_0Ab_3An_{97}$)

カリ長石

Sa: Eifel産 Sanidine ($Or_{87}Ab_{13}An_0$)
Mi: Naegi産 Microcline ($Or_{89}Ab_{11}An_0$)
Or: Karlovy産 Orthoclase ($Or_{93}Ab_7An_0$)

He^+イオン照射線量

Ab: 2.18×10^{-6} — 6.33×10^{-4} C/cm^2
Ol: 5.37×10^{-6} — 5.01×10^{-4} C/cm^2
Ad: 5.37×10^{-6} — 5.01×10^{-4} C/cm^2
By: 2.18×10^{-6} — 6.33×10^{-4} C/cm^2
An: 2.18×10^{-6} — 6.33×10^{-4} C/cm^2

He^+イオン照射線量

Sa: 2.18×10^{-6} — 6.33×10^{-4} C/cm^2
Mi: 4.83×10^{-6} — 4.64×10^{-4} C/cm^2
Or: 4.83×10^{-6} — 4.64×10^{-4} C/cm^2

3. 結果と考察

・カリ長石

高倍率のパンクロマティック CL 像観察から He^{+}イオン照射試料には、いずれも表面から 12-15 μm に発光が弱い帯状の暗線がみられた（図 1）。これは照射線量が高くなるにしたがって顕著になるが、二次電子像（SEM）や後方散乱電子像（BSE）においては観察できない。この幅は ^{238}U の壊変により放出される α 線粒子の飛程と一致することから、荷電粒子の侵入に伴う比電離のエネルギー消失過程を反映し、放射線ハロが形成されたことを示す。この領域を CL スペクトルおよびラマン分光法によりライン分析を行った結果、CL 発光強度ならびに各長石の主要ラマンスペクトルピーク強度は表面から内部に向かい減少し、暗線付近で急激に低下するのが認められ、それ以深ではバルクの強度に急回復する。この傾向はいずれの照射試料にも共通してみられ、照射線量の増加ともに顕著になる。これらの結果より、CL 分析は放射線ハロを鋭敏に検出できることがわかる。

CL スペクトル測定から Sa および Mi は青色領域（~410 nm）と赤色領域（~730 nm）に比較的強いブロードな発光バンドをもち、また Or は主に UV－赤色発光（~320, ~410 nm）からなるが青色発光は微弱であった。いずれの照射試料ともハロ部分の CL は未照射の試料と比べ青色領域の発光が約半分程度まで低下し、一方 550-600 nm の黄色領域および赤色領域の発光の増加が認められ、照射線量の増加に伴いこの傾向は著しくなった。

一般にルミネッセンス発現の原因になる不純物中心や欠陥中心は、エネルー単位で表した CL スペクトルにおいて各々ガウス関数により特定できる成分として求めることができる。鉱物については、Stevens-Kalceff (2009)および Kayama et al. (2010)により実証されている。したがって、今般の CL スペクトルデータについて、ガウス関数を用い波形分離解析を行った。アルカリ長石から報告されている発光成分の結果（Kayama et al., 2010）を参考に、青色領域（~410 nm）のバンドスペクトルは、3.05 eV に中心エネギーを持つ Ti^{4+}不純物中心および 2.81 eV に $Al\text{-}O^{-}\text{-}Al/Ti$ 欠陥中心からなり、赤色領域（~730 nm）は不純物の Fe^{3+}イオンが Si(Al)-O 四面体構造の T1 または T2 席を占める二つの発光成分（1.73 nm, 1.68 nm）からなることが判明した（図 3）。しかしながら、2.09 eV に中心エネルギーをもつ黄色発光は従来の発光成分とは一致せず、また He^{+}イオンの照射線量が増すにしたがって発光強度の増大が認められることから、照射により誘起され生じた構造欠陥中心に帰属された。

いずれの試料とも He^{+}イオンの照射線量の増加に伴い、Ti^{4+}不純物中心（3.05 eV）による発光成分強度の低下が認められた。遷移金属元素である Ti の場合、その不純物発光には結晶場が強く影響することが知られており（例えば Blasse and Grabmaier, 1994）、発光効率の低下は配位子である酸素との結合距離の変化や一部結合の切断に起因する可能性がある。EPMA 分析の結果から、照射により構造中の Na イオンが移動拡散してハロ部分において濃度が低下していることが示されている。したがって、He^{+}イオンの照射により結晶構造の一部破壊を起こすことにより Ti-O の結合が切断され、その過程で Na イオンが移動し Ti に配位している酸素原子位置が変位したことにより、Ti^{4+}不純物中心の成分強度が低下したと推測された。また、いずれの試料においても He^{+}イオンの照射線量により $Al\text{-}O^{-}\text{-}Al/Ti$ 欠陥中心成分の低下がみられた。構造中の Al は、Si を置換しているため電荷のバランスを補償するため酸素を介して正イオン（Na, K, Ca）に連結する。

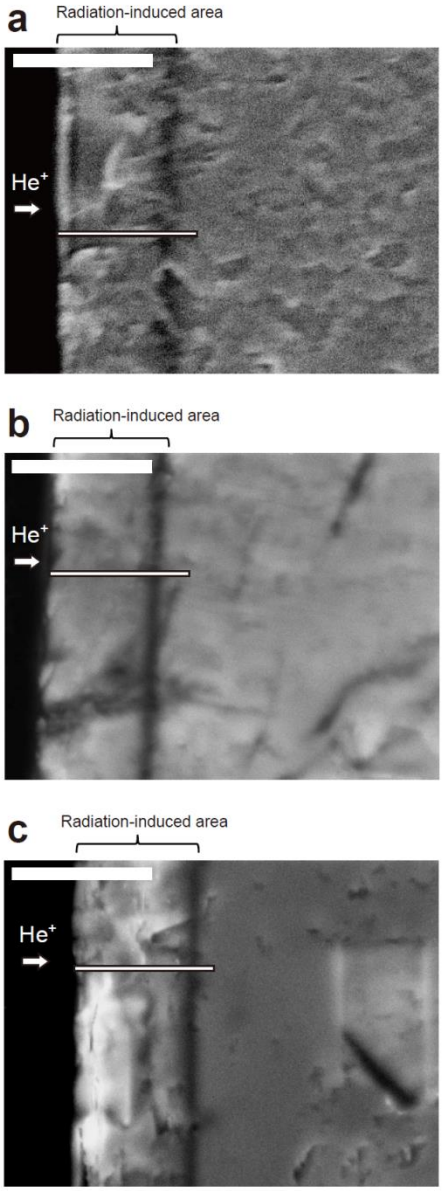


Figure 1. (a) Panchromatic CL image of a cross-section of He^{+}-ion implanted (a) sanidine, (b) orthoclase and (c) microcline. White lines indicate trace of CL and Raman line analyses for the alkali feldspars.
Scale bars are 20 μm.

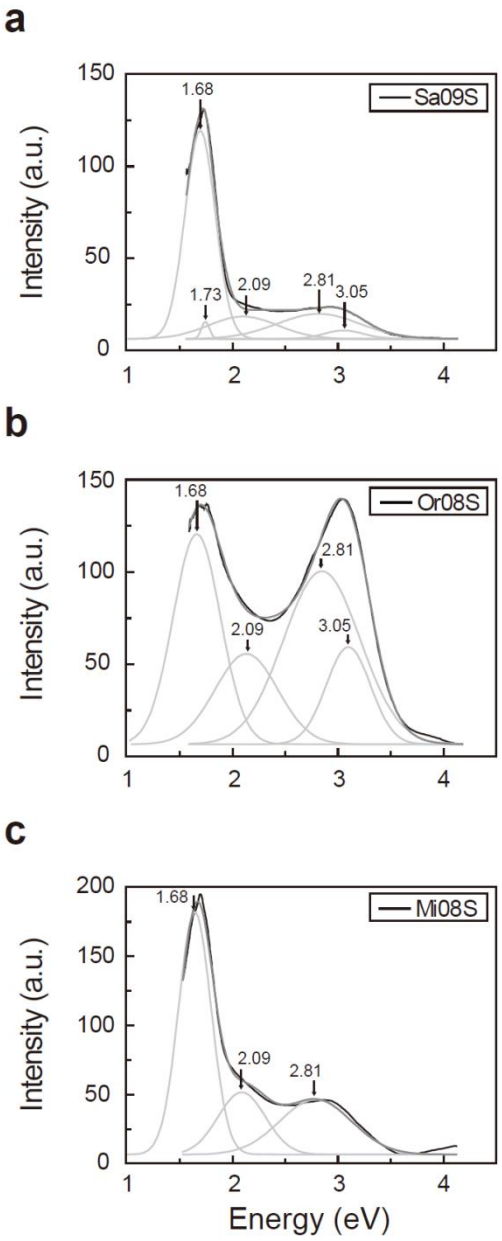


Figure 2. Deconvolution of CL spectra in energy units obtained from He^{+} ion implanted (a) sanidine, (b) orthoclase and microcline. Data are fitted by several Gaussian curves.

He^{+}イオンの照射は Na イオンの移動拡散を引き起こすため、Na イオンに結合していた O-Al の変位が生じ Ti^{4+}不純物中心の場合と同様に発光効率が減少したと考えられる。一方、赤色領域の Fe^{3+}発光成分は T1 席または T2 席を占める場合を区別できるが、He^{+}イオンの照射による影響は鉱物種および線量に大きく依存し、また両者の成分が一部重複する。したがって、この効果を正確に評価できず、電子スピン共鳴（ESR）法やエネルギーを異にするイオン照射実験などにより検証する必要がある。

2.09 eV に中心エネルギーをもつ黄色発光は、いずれの照射試料からも検出され He^+イオンの照射線量が増すと強度が増加することから、明らかに照射による構造破壊を伴い生じた欠陥中心である。照射線量と黄色発光成分（2.09 eV）強度の関係を図 3 に示す。いずれの試料ともわずかな He^+イオンの照射でも、この発光成分の発現が認められる。したがって、アルカリ長石の CL は α 線被曝の有無を鋭敏に検出できる。照射の効果は鉱物種により相違がみられ、特に飽和 CL 強度は Sa が 4.02×10^{-5} C/cm^2、Or が 2.41×10^{-5} C/cm^2、Mi が 4.83×10^{-5} C/cm^2 と大きく異なる。アルカリ長石は晶出後の冷却過程に依存し複雑な離溶組織や双晶を形成するため、この過程で $Si(Al)O_4$ 四面体の連結組み合わせに程度の異なる Si-Al 秩序無秩序配列を生じる。この発光中心の飽和強度は、Si-Al の秩序度が低い鉱物種ほど増える傾向が認められた。したがって、この関係を地質線量計として活用するには He^+イオン照射効果を鉱物種ごとに再評価する必要がある。

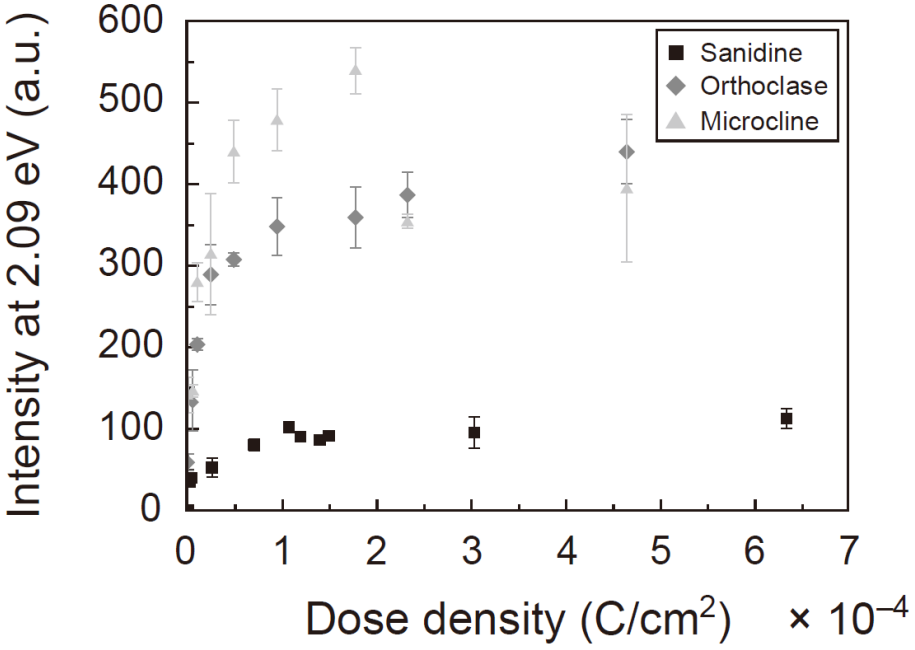


Figure 3. Plots of intensities of Gaussian components at (a) 3.05 eV, (b) 2.81 eV, (c) 1.68 eV and (d) 1.73 eV obtained using CL spectral deconvolution for the microcline (Mi00S to Mi08S) against dose density of He^+ ion implantation.

・斜長石

パンクロマティック SEM-CL 像観察によれば、Ab および Ol の照射試料の一部は表面から 12-15 μm に CL 発光を伴うハロが認められたものの、他の照射試料は表面から 12-15 μm の位置に幅 1 μm ほどの暗線を生じていた（図 4）。この暗線は He^+イオン照射したアルカリ長石からも見出され、飛程もほぼ等しいことからも、4.0 MeV の He^+イオンが侵入し比電離のエネルギー消失過程により形成されたハロと考えられる。これらのハロは、通常の偏光顕微鏡での観察および電子顕微鏡による SEM や BSE において識別できなかった。また、ハロの程度は He^+イオンの照射線量の増加とともに顕著になる傾向がみられた。

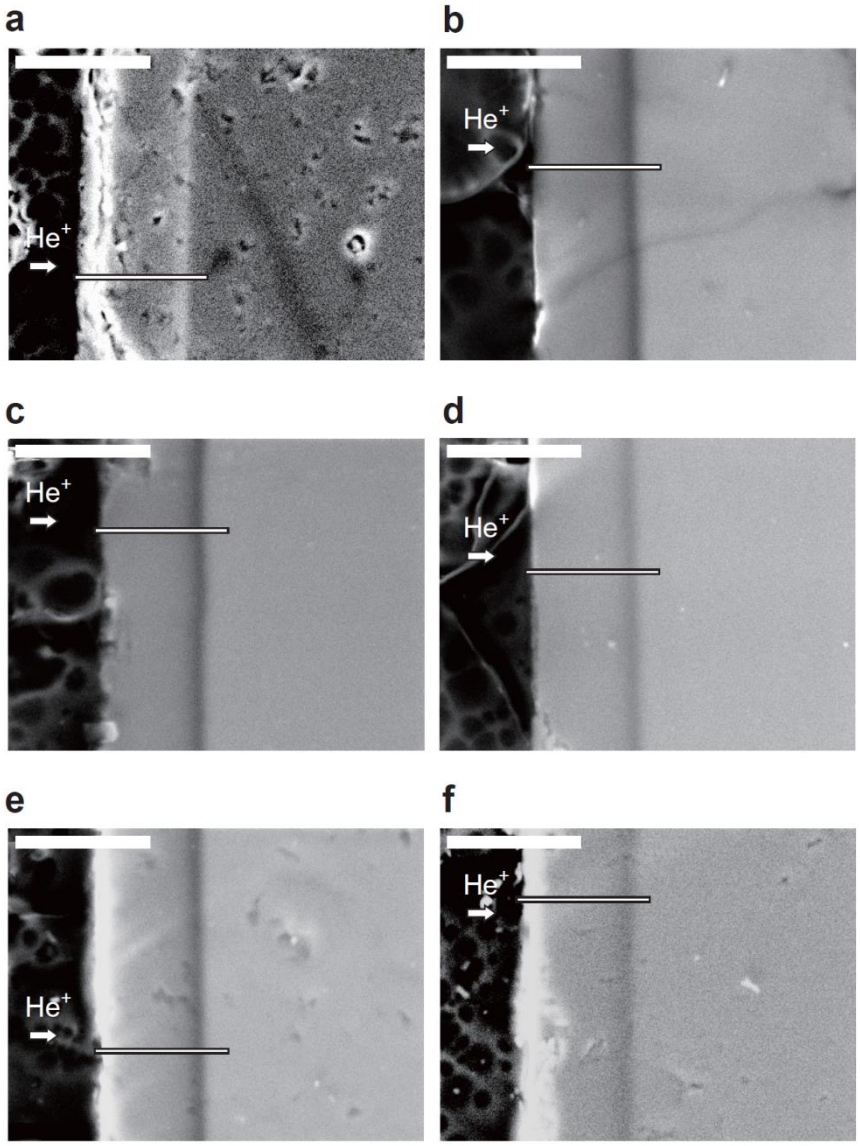


Figure 4. (a) Panchromatic CL image of a cross-section of He^{+} ion implanted albite, (b) oligoclase, (c) andesine, (d) labradorite, (e) bytownite and (f) anorthite. Scale bars are 20 μm.

各鉱物の CL スペクトル分析から、300-400 nm の UV-青色領域、500-600 nm の黄色領域、700-800 nm の赤色-IR 領域のバンド発光が認められた。これらのスペクトルデータをガウス関数を用いて波形分離し、以下の通り発光成分を帰属できた（図 5）。
UV：Pb^{2+}、320, 350 nm：Ce^{3+}、320-420 nm：Eu^{2+}, Ti^{4+}, Al-O^{-}-Al/Ti、560-580 nm：Mn^{2+}、720-760 nm：Fe^{3+}

He^{+}イオン照射は多くの試料で構造の破壊やイオンの移動を引き起こし、これが結晶場を大きく変化させ不純物中心の発光効率を弱め、暗線を生じさせたと推察される。このメカニズムはアルカリ長石の場合と同様であろう。一方、Ab および Ol の照射試料からは、He^{+}イオン照射による構造損傷に起因する欠陥中心が赤色領域（666 nm: 1.86 eV）に検出された。

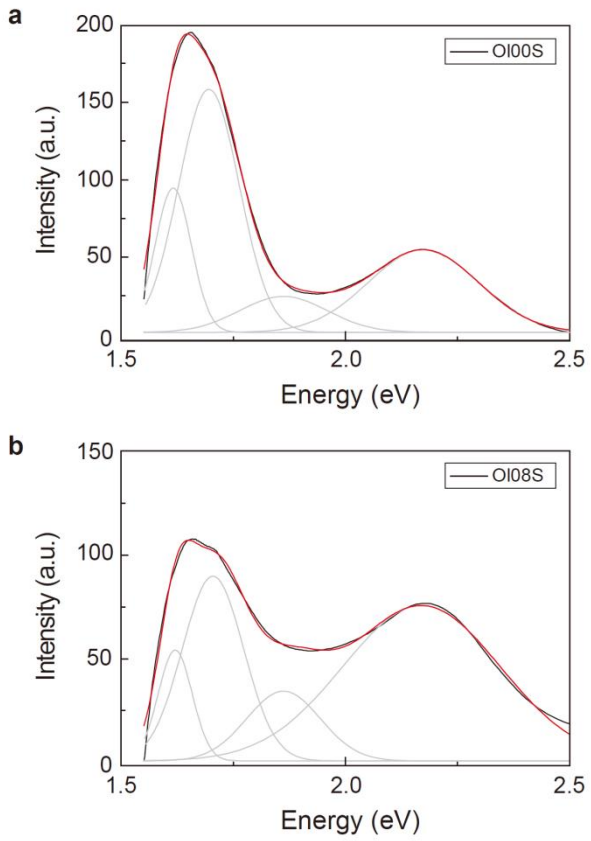


Figure 5. Deconvolution of CL spectra in energy units obtained from (a) unimplanted (Ol00S) and (b) He^{+}-ion-implanted oligoclase at 5.01 × 10^{-4} C/cm^2 (Ol08S). Data are fitted by several Gaussian curves.

Ab の照射試料における放射線損傷による発光成分（1.86 eV）の強度と照射線量の関係を図 6 に示す。照射線量の増加に伴い CL 発光強度は増える。プロットは線形近似することができ、各データセットの誤差は少ないと評価できる。石英においても同様に CL ハロの発光強度と照射線量に相関は認められるものの、その増加率は照射線量の増加に伴い低下し、約 1 ×10^{-4} C/cm^2 以上の線量で発光強度は飽和する（Komuro et al., 2002; Okumura et al., 2008）。一方、Ab における 1.86 eV の成分強度は照射線量と直線関係にあることから、6.33 ×10^{-4} C/cm^2 までの線量範囲において構造欠陥の生成効率は飽和しないことがわかる。したがって、長石は石英と比べ、広い線量範囲にわたって地質線量計として応用することが可能である。また、石英の CL ハロにおける発光強度は照射線量だけでなく、不純物の含有量、構造欠陥密度、石英の生成条件ならびに He^{+}イオンの照射条件にも依存する。一方、Ab の場合、産状を異にする試料においても同様の感度直線を得ることができ、1.86 eV の積分強度は不純物の含有量、構造欠陥密度、Si-Al 秩序度、化学組成に依存しない。したがって、長石の CL を用いることにより、従来の方法より精度の高い、線量範囲の広い地質線量計への応用が期待される。

Ol の場合、1.86 eV の CL 成分は低線量下においても強度上昇として認められるが、約 5 ×10^{-5} C/cm^2 以上の線量で発光強度は飽和する（図 6）。また、Na 成分がより低い Ad、By および An からは 1.86 eV の成分が検出できないことより、この発光成分は Na イオンに関係した放射線誘起構造欠陥によると推定される。

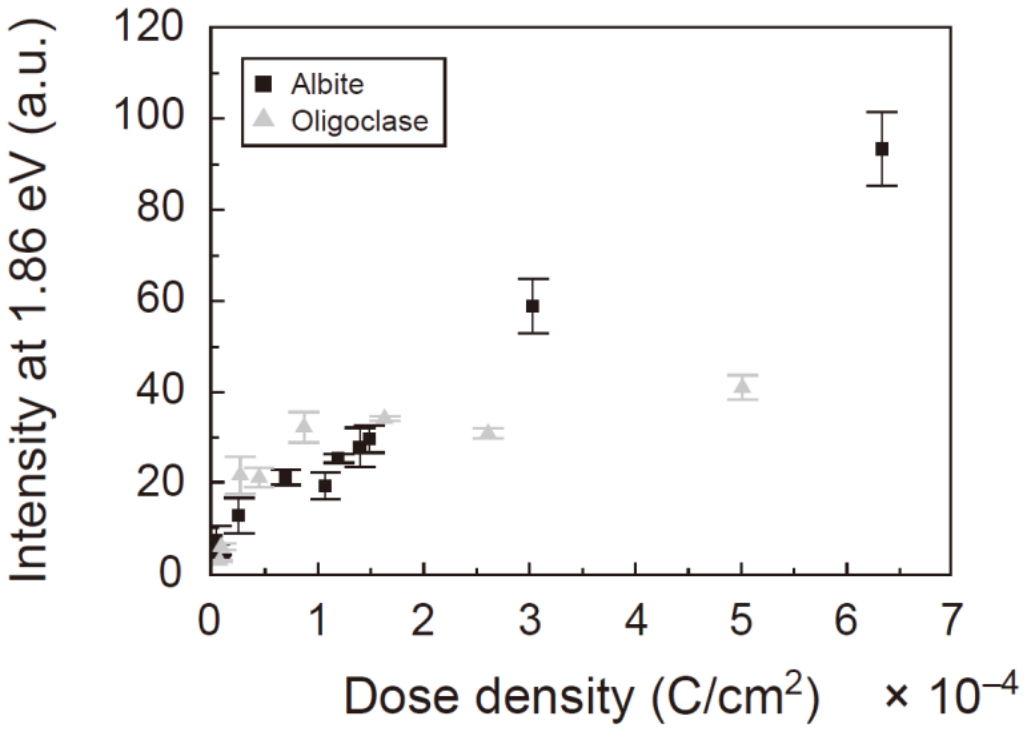


Figure 6. A plot of the intensity of the Gaussian components at 1.86 eV obtained using CL spectral deconvolution against dose density of He^+ ion implantation for the albite (Ab00S to Ab10S) and oligoclase (Ol00S to Ol08S).

しかしながら、約 1 ×10^{-4} C/cm^2 以上の線量領域で顕著でありが、それより低線量域の Ol においては他の構造破壊による CL の消光効果との競合により発光が抑制された可能性もある。特に、Na イオンの移動拡散は CL 測定のための電子線照射中にも発生しており、鉱物種により効果が異なることも認められるため、1.86 eV 発光成分の評価は慎重にしなければならない。

以上の結果から、アルカリ長石（Mi, Or）や斜長石（Ab, Ol）の CL は放射線（α 線）被曝を鋭敏に検出でき、広い線量応答範囲をもつことから地質線量計としての活用が期待できる。これら成果は、Kayama et al. (2013a)、Kayama et al. (2013b)、Kayama et al. (2014)にまとめられ公表されている。

ここで研究対象とした長石は地殻を構成する主要な造岩鉱物（60%を占める）であることから、長石の CL による地質線量計実現できれば、地球科学ならびに放射線物理学における様々な応用が期待される。また、CL 分析はマイクロメーター・オーダーの空間分解能を有することから、微小鉱物粒子の被曝線量を定量できる可能性があり、断層岩の微小部年代測定による変形履歴（活断層）の解明および堆積岩構成鉱物の後背地推定など新たな地球科学分野への活用も考えられる。

4.　謝辞

本研究を遂行するにあたり東京大学院工系研究科原子力専攻共同利用研究費を使用させていただき、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所においてタンデム加速器を用いてHe^+イオン照射実験を行うことができた。また、実際の照射実験にあったては高崎量子応用研究所の多くのスタッフのご協力を仰いだ。関係者の皆様に深く感謝いたします。

5. 引用文献

Blasse, G. and Gramaier, C. (1994) Radiative return to the ground state: emission. in Luminescent Materials, 52, Springer, Berlin, 33-70.

池永勝・西戸裕嗣・蜷川清隆 (2000) カソードルミネッセンス走査電視顕微鏡(CL-SEM)の性能および分析条件, 岡山理大自然科学研究所報告, 26, 61-75.

Kayama, M., Nakano, S. and Nishido, H. (2010)　Characteristics of emission centers in alkali feldspar: A new approach by using cathodoluminescence spectral deconvolution, American Mineralogist, 95, 1783-1795.

Kayama, M., Nishido, H., Toyoda, S., Komuro, K., Finch, A.A., Lee, M.R. and Ninagawa, K. (2013a) Response of cathodoluminescence of alkali feldspar to He^+ ion implantation and electron irradiation, Geochronometria, 40, 244-249.

Kayama, M., Nishido, H., Toyoda, S., Komuro, K., Finch, A., Lee, M. and Ninagawa, K. (2013b) He^+ ion implantation and electron irradiation effects on cathodoluminescence of plagioclase, Physics and Chemistry of Minerals, 17, 1-15.

Kayama, M., Nishido, H., Toyoda, S., Komuro, K., Finch, A., Lee, M. and Ninagawa, K. (2014) Cathodoluminescence properties of radiation-induced alkali feldspars, American Mineralogist, 99, 65-75.

Komuro, K., Horikawa, Y. and Toyoda, S. (2002) Development of radiation-damage halos in low-quartz: cathodoluminescence measurement after He^+ ion implantation, Mineralogy and Petrology, 76, 261-266.

奥村輔・西戸裕嗣・蜷川清隆 (2002) 試料温度制御による鉱物のカソードルミネッセンス測定, 岡山理大自然科学研究所報告, 28, 11-18.

Okumura, T., Nishido, H., Toyoda, S., Kaneko, T., Kosugi, S. and Sawada, Y (2008) Evaluation of radiation-damage halos in quartz by cathodoluminescence as a geochronological tool, Quaternary Geochronology, 3, 342-345.

Stevens-Kalceff , M. A. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of point defect in α-quartz, Mineralogical Magazine, 73, 585-605.

８．レーダー法による岩塩と氷を検出媒質とした超高エネルギーニュートリノ検出器の開発研究

レーダー法による岩塩と氷を検出媒質とした超高エネルギーニュートリノ検出器の開発研究

Ultra-High-Energy-Neutrino Detector using Rock Salt and Ice as Detection Media

首都大学東京大学院理工学研究科物理学専攻　千葉　雅美、上條　敏生、谷川　孝浩、壺井　仁将、矢吹　文昭、矢野　浩之
成蹊大学理工学研究科　近　匡、清水　裕、近重　悠一
東海大学工学部　内海　倫明、金岩　潤一郎
島根大学医学部　藤井　政俊

研究の目的と意義：

Berezinsky and Zatsepin [1]は超高エネルギーニュートリノが Greisen, Zatsepin and Kuzmin (GZK) カットオフ過程 [2, 3]で発生することを予測しました。超高エネルギー宇宙線（E ≥10^{19} eV)の発生機構はいまだ確定していませんが地球上で観測されています。超高エネルギー宇宙線（陽子）は 50Mpc（1.63 億光年）程度の距離の伝搬中に宇宙背景輻射（3K)と衝突しΔ^+粒子を生成し、それがπ^+粒子へ崩壊してエネルギーを失い地球に到達した時点で E ≤ 10^{19} eV となります。近年 GZK カットオフ過程から期待されたように超高エネルギー宇宙線(E ≥10^{19} eV)の頻度が低下することが観測されています。従ってπ^+粒子が崩壊して超高エネルギーニュートリノ(E = 10^{16}〜10^{20} eV)が生成され観測されることが推測されていますが我々の検出器の測定原理とは異なる幾つかの実験　[Ice Cube（可視光チェレンコフ放射検出）や ANITA （干渉性電波チェレンコフ放射)実験等]が南極氷床を利用して行われていますが、未だ検出されていません。本研究は我々が発見した電波反射効果を利用した超高エネルギーニュートリノ検出器の開発を目的にしています。そして従来から重要な研究課題となっている超高エネルギー宇宙線の起源の解明と超高エネルギーニュートリノ検出は密接な関連を持っています。宇宙物理学においては超高エネルギーニュートリノの飛来方向とエネルギーの測定値から超高エネルギー宇宙線の発生点と加速機構の解明に寄与出来る可能性があります。素粒子物理学において超高エネルギーニュートリノは宇宙論的距離な長距離を伝搬した後に検出されますので、ニュートリノ振動により３種類のニュートリノフレーバーが１：１：１の割合で十分混合し、同じ割合で検出されることが期待されます。測定結果からニュートリノの性質に関する情報が得られます。さらにこの反応の運動量中心系のエネルギーは CERN の世界最高エネルギーの LHC 加速器で得られるより高いエネルギーとなり、素粒子物理学の超高エネルギー反応断面積に関する情報を与えます。超高エネルギー陽子や光子の宇宙における伝搬距離が宇宙のサイズに比べて短いために超高エネルギー状態の情報は全宇宙サイズを伝搬可能な超高エネルギーニュートリノによってのみ得ることが可能です。

超高エネルギーニュートリノは飛来頻度が 1/(km^2・day)と極度に低いと推定されています。年間 10 事象を検出する為にはスーパーカミオカンデの百万倍以上の巨大質量(50Gt)の検出媒質を必要とします。岩塩体積では 3×3×3 km^3 となります。このような巨大質量の検出媒質は天然の物質に求める以外に方法がありません。巨大質量検出媒質中での超高エネルギーニュートリノ反応によって発生する電磁シャワー及びハドロンシャワーが検出媒質中に消費する熱エネルギーによる温度上昇部位をレーダー装置によって測定するための検出器の開発研究を行いました。検出媒質となりうる天然の巨大質量を持つ物質として電波減衰長の長い天然岩塩鉱や

南極氷床に注目しました。電磁及びハドロンシャワーは岩塩あるいは氷中で約直径 5cm、長さ 5m 程度の棒状に発達します。巨大質量の検出媒質を利用して小型の検出装置を用いて効率よく超高エネルギーニュートリノを検出する方法を考案しました。レーダー電波を検出媒質内部にスキャンして棒状のシャワーのエネルギー損失による僅かな温度上昇による微量の屈折率の増加による屈折率の不連続状態からの微弱な電波反射を測定するものです。高指向性のパルスレーダー波は位相アレーアンテナシステムで放射及びスキャンされ、反射波の時間と位相が記録されます。その情報から超高エネルギーニュートリノによって生成されたシャワーの検出媒質中の位置、ニュートリノの入射方向とエネルギーが推定されます。

超高エネルギーニュートリノのエネルギー(約 1 J)に対応するＸ線あるいは電子ビームによるエネルギー損失を誘電体（岩塩あるいは氷）に与えて電波反射測定実験を行いました[4 - 7]。KEK - PF - AR において連続マイクロ波を導入した 9.4 GHz 導波管中に設置した 2 × 2 × 10 mm^3 の岩塩試料へパルス幅 1.7 s の放射光Ｘ線を照射しました。ここでは立体回路において零位法を用いて微小電波電力反射率（約 10^{-6}）を測定しました。誘電体に対する放射線照射における電波反射効果を初めて見出しました[4]。電波反射の減衰時間は 8 s で減衰の時間が岩塩試料の温度の減衰時間に類似していたので電波反射の原因は温度と関連があることが示唆されました。電波反射率（電力）はＸ線強度の２乗に比例して増加しました。岩塩試料なしの反射波強度は試料ありの場合の 10 %以下であることを確認しました。しかし X バンド導波管中の岩塩試料へ放射線を照射した場合、導波管の温度が上昇して導波管の機械的歪による反射波の発生の恐れがありました。導波管の機械的歪による反射波ではないことを確認する為に岩塩を放射化しない加速エネルギーの範囲（約 10 MeV 以下）の電子ビームを利用しました。それに適した日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の１号加速器の最大 2 MeV 電子ビームを利用する実験を行いました。導波管を利用しない自由空間に設置した岩塩 10 cm 立方体へ６素子八木宇田アンテナによる 435 MHz 電波による零位法を用いて反射電波を測定しました。岩塩試料に対する照射エネルギーは 2 MeV, 1mA 電子ビームの場合 167 J/s でした。電子ビームの照射に伴う電力反射率は約 10^{-6} であり、電子ビーム照射による温度上昇と共に観測しました。導波管なしでも電波反射効果を測定できたことから、9.4 GHz 導波管自身の歪による電波反射現象でないことを確認できました。この電波反射効果を利用した検出器を Radar Chamber と名付けました。この報告では氷あるいは岩塩粉の充填同軸管を使用して電波反射を測定しその結果をシミュレーションと比較して推定する電波反射機構で説明可能[9] であるかを調べました。さらに岩塩充填導波管の電子ビーム照射位置を移動して、反射電波の位相と照射位置との関連性から照射位置測定分解能を求めました。

研究方法と結果：

日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の１号加速器の最大2 MeV電子ビームを利用する実験を平成２４年度～平成２６年度の原子力機構施設利用総合共同研究課題として行いました。検出媒質として有力候補である氷あるいは岩塩に対する反射電波を測定して南極氷床あるいは岩塩ドームの利用可能性を調べる実験[9]を行いました。開放端に電子ビームを照射する 435 MHz 電波の反射測定が可能な図１のような直径約 20 mm の開放端同軸管（WX-20D）を製作しました。氷あるいは岩塩充填同軸管としても使用可能です。中心導体直径は氷あるいは岩塩粉を充填した時にインピーダンス 50Ω と

なるように選びました。氷充填の場合には図２のように 300 mm ×300 mm× 100mm のドライアイス冷却箱中心に同軸管を設置しました。

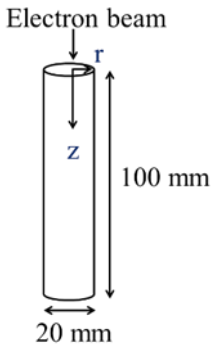


図１

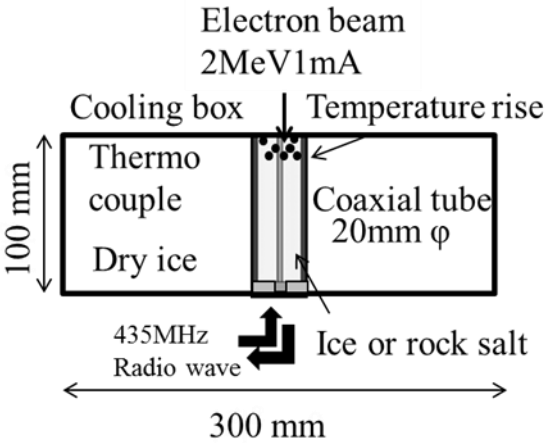


図２

温度測定用アルメル・クロメル熱電対は７本使用しました。図１の r = 6, 9 mm にそれぞれ z = 2, 7, 12 mm の位置に設置し、残りの１本は同軸管外壁の温度測定としました。金属である熱電対 r = 6 mm は同軸管内にあると電波の反射を妨げるので、電波反射測定用同軸管とは別に温度測定用同軸管を用意し、温度測定と電波反射測定は別の電子ビーム照射を行いました。氷あるいは岩塩粉に対する 2 MeV 電子の飛程はそれぞれ約 10 mm と 5mm です。電場は開放端で最大となり温度上昇に伴う屈折率上昇検出感度が大きくなります。この同軸管に対する氷と岩塩粉に対するエネルギー消費量は 2 MeV, 1mA 電子ビームに対して約 4 J/s = 2×10^{19} eV/s です。開放端同軸管の為に電子ビームを照射しない時の開放端からの反射波の振幅は氷や岩塩粉による電波伝搬損失は十分小さい為にほぼ入射波と等しくなります。電子ビームを照射した時には約 10^{-6} の反射電力の増加および約 0.1° の位相の減少が観測されます。微小変化を測定する為に自由空間法と同じ零位法を用いました。零位法において入射波の位相を基準とした反射波の位相変化量を測定する為に図３のような National Instruments 社の LabVIEW system による自動振幅負帰還装置を構築しました。測定した振幅値をゼロとするように参照信号の可変減衰器と可変位相器を同時調整します。可変位相器の位相値から反射電波の位相を求めます。振幅測定の場合は電子ビーム照射直前に自動振幅負帰還装置によるゼロ調整を中止します。この振幅測定により電波反射率（電力）を得ます。振幅測定と位相変化量測定による電波反射機構の解明を行いました。図３は基本機能のみを抽出して簡略化してあります。例えば可変移相器の前に可変減衰器がありますが、可変量が少なくても良いために省略してあります。

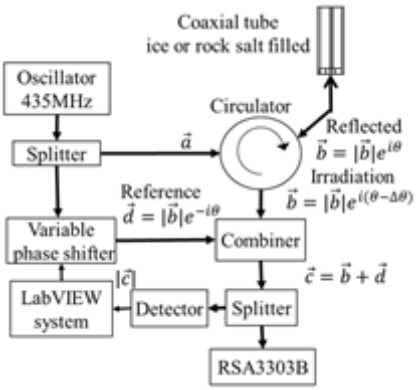


図３

発振器(Oscillator)の 435 MHz 信号は分配器（Splitter）により同軸管と可変移相器（Variable phase shifter）へ分岐されます。同軸管へは反射波が発振器へ戻らないようにサーキュレータを通して供給されます。さらにサーキュレータは反射信号(reflected)への送信波の

混入を百分の一以下に抑制します。可変移相器を通過後の信号は参照信号（reference）として合成器（Combiner）で反射（reflected）信号と合成されます。合成器出力は分配器によりTextronix 社のリアルタイムスペクトラムアナライザ RSA3303B (RSA) と検波器（Detector）へ分岐されます。RSA3303B はタイムドメインで合成器出力を測定します。検波された信号はLabVIEW system の ADC でディジタル化されます。ディジタル化された信号は外部コンピュータに記録されます。その大きさに応じて制御プログラムが計算した可変移相器供給用電圧は外部コンピュータに記録されます。電圧出力値は LabVIEW system の DAC よってアナログ変換された制御電圧は可変位相器へ供給され参照信号の位相を制御します。図４に振幅測定の場合の位相制御方法を詳しく示します。電子ビーム照射前に参照信号の振幅を反射信号と等しく、かつ位相差を 180° として合成信号ベクトル c の振幅をゼロとなるように図３の可変移相器を調整する為の LabVIEW system の自動負帰還プログラムを動作させます。電子ビーム照射開始時には自動負帰還プログラム動作を停止させます。すると合成信号ベクトル C の振幅が測定されます。

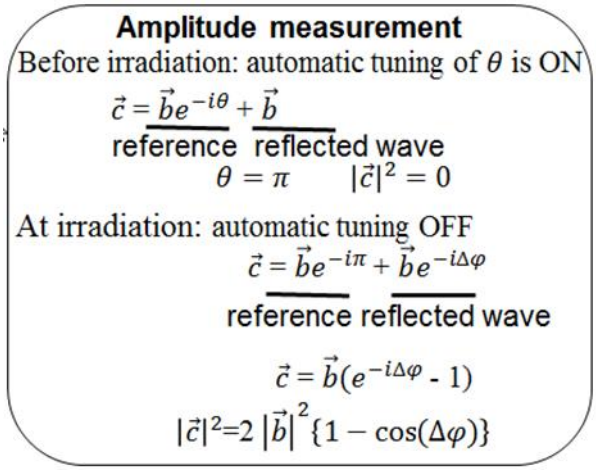


図４

図５には位相測定方法が詳しく説明されています。電子ビーム照射前から自動負帰還プログラムを動作させます。動作させた状態（ベクトル c の振幅をゼロに保持）で電子ビーム照射を開始します。自動調整された位相器の位相変化量（コンピュータに記録）は反射波の位相変化量と等しいことが示されています。

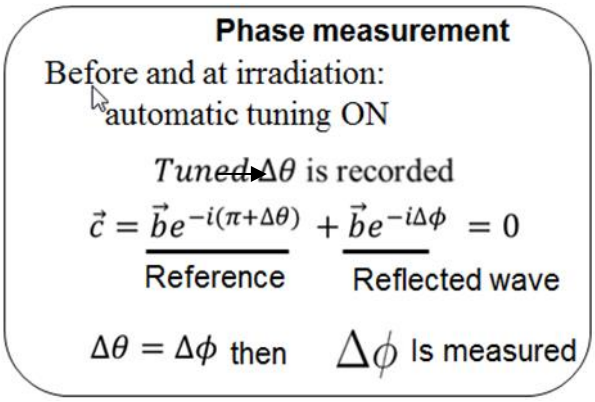


図５

この１号加速器実験環境に於いて検波器出力による振幅測定は 50 Hz ノイズが信号に重なります。それを改善するために同時に測定されているリアルタイムスペクトラムアナライザ RSA3303B で測定されたタイムドメインの 128 ms 中の 1024 点のデータにごとに FFT 変換を行い、隣接する 435 MHz ± 8 Hz 以上周波数の離れたノイズを除去しました。従って 128 ms ごとのデータ点が得られます。

電子が図１の氷充填同軸管に z 軸方向（r 方向に面積当たり一様）に入射した深さ方向の吸収線量をモンテカルロシミュレーション Geant4 (CERN) で計算した結果が図６に示されています。電子運動エネルギー2 MeV の時には深さ約 5 mm で最大の吸収線量となっています

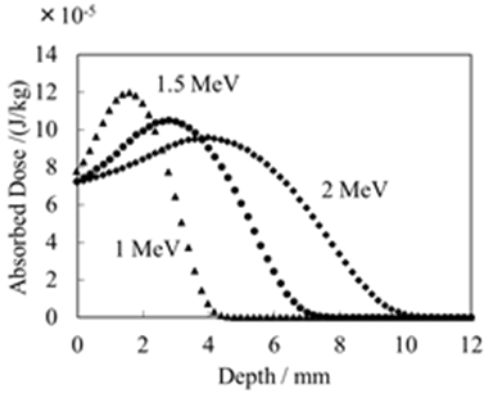


図６

吸収線量のｒ方向依存性は図７に示されています。同軸管の外壁 r = 10 mm に近づくと放射線の同軸管外への漏れのために吸収線量は減少します。

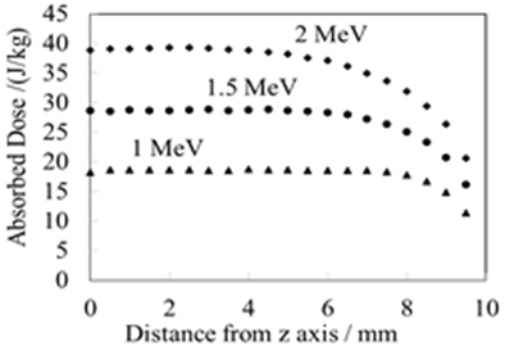


図７

図６と図７の 2 MeV, 1 mA の電子ビームによる吸収線量分布からドライアイス温度、銅製同軸管、真鍮中心導体及び図２のアルミニウム冷却箱と断熱材の比熱と熱伝導率を考慮したシミュレーションを Multiphysics (3 次元有限要素法, COMSOL AB Co. Ltd.)を使用して行いました。熱伝導と電波反射は結合解析手法が使用されました。同軸管外壁そばｒ = 9 mm でｚ = 2, 7, 12 mm の温度を実験結果とシミュレーション結果の時間依存性を図８に示しました。電子ビーム照射時間 0 - 60 s の間の最大値に於いて実験(Experiment)はシミュレーション(Simulation)より約 10 %温度が高い結果となりましたが、最大値で規格化したときは両者の時間依存性は似た形状が得られました。

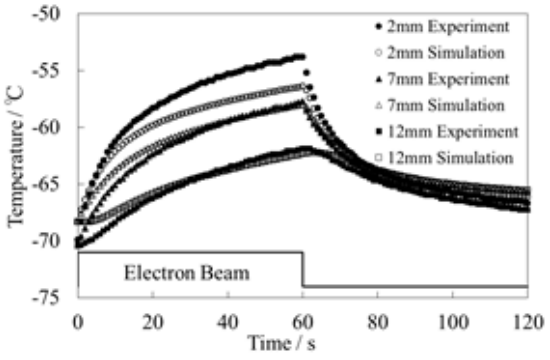


図８

電波反射率（電力）の時間依存性は実験(Experiment)と測定された反射波の位相変化から計算によって求めた値(Experiment-Δθ)と Multiphysics によるシミュレーション結果(Simulation)を図９に示します。Multiphysics は屈折率の非一様性部位からの反射電波振幅と位相を与えます。シミュレーションは時間ごとに同軸管の氷の温度上昇とそれに伴う屈折率の増加［8］による氷中の屈折率の非一様性に起因する電波反射率（電力）を求めたものです。ビーム照射開始後 60 s でシミュレーションが実験より約４倍大きいのは同軸ケーブルから導波管へ信号を供給する同軸導波管変換部影響をシミュレーションに取り入れていないのが原因と推定されます。Experiment-Δθが Experiment より約２倍大きい原因は電波反射率を動径長とし位相変化を原点からのベクトル回転角度としてベクトル図を描いた際にベクトル回転中心を原点と仮定したことに起因すると推定されます。しかしながら何れも最大値で規格化すると似た時間依存性の形状が得られました。

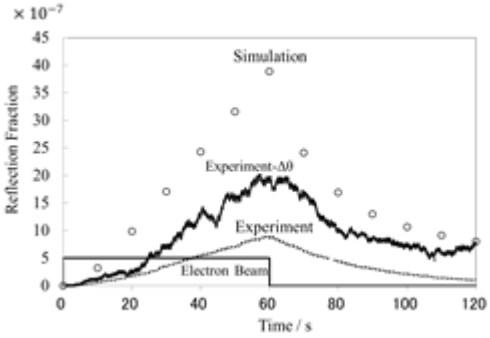


図９

電子ビーム照射に伴う測定された反射電波の位相変化(Experiment)と Multiphysics による シミュレーション結果（Simulation）を図１０に比較しました。

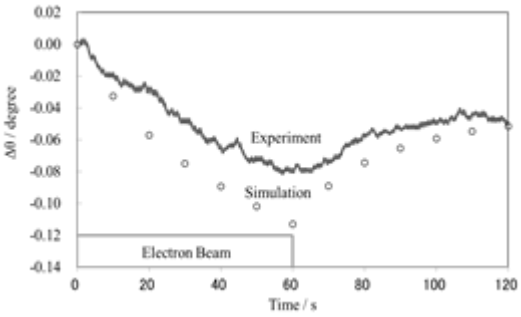


図１０

照射開始直後の積算ビーム照射エネルギーが小さい短時間で電波反射率（電力）の測定結果を図１１に温度変化と共に示します。RSA での測定は 50 Hz のノイズ除去目的の FFT を行うために一秒に 128ms 毎に５点を測定しました。その結果ビーム照射開始から 128 ms 後に 1×10^{16} eV の電子ビーム照射エネルギーに対応する反射電波信号が得られました。

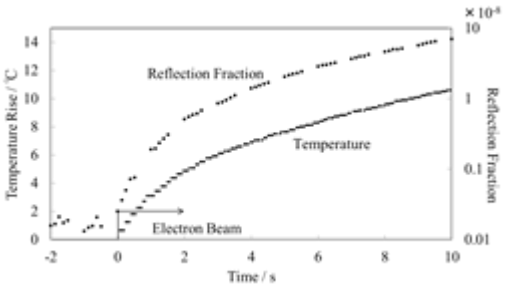


図１１

このレーダー装置（図３）は反射波の位相を測定することが可能なので、アルミニウム製岩塩充填導波管を使用して電子ビーム照射位置と反射電波の位相との関係を測定して電子ビーム照射位置の分解能を求めました。電子ビームを電波進行方向に垂直方向 200mm 長、平行方向 10 mm 幅のスリットを通って岩塩充填導波管上面アルミニウム 0.5 mm 厚のビーム照射窓から照射しました。

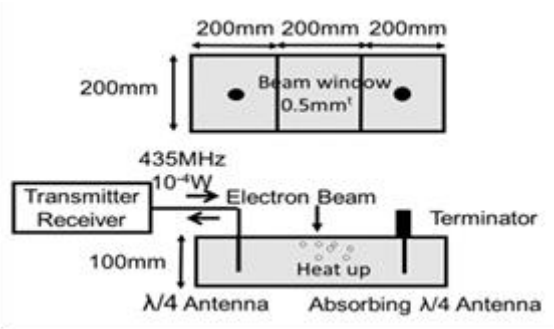


図１２

ビームスリットを固定して、岩塩充填導波管を自動直動ステージで移動することによって照射位置を変更して、反射電波の振幅と位相を測定しました。送受信用λ/4 Antenna と照射位置との距離が変わります。照射位置と照射時間 60 s における位相変化量を図１３に示します。最小２乗法で求めた直線からのズレの標準偏差は 2.2 mm となりました。照射位置が 0 - 10 mm において位相測定の直線からのバラつきが大きい原因は電波反射率が低く位相の決定精度が悪いためです。

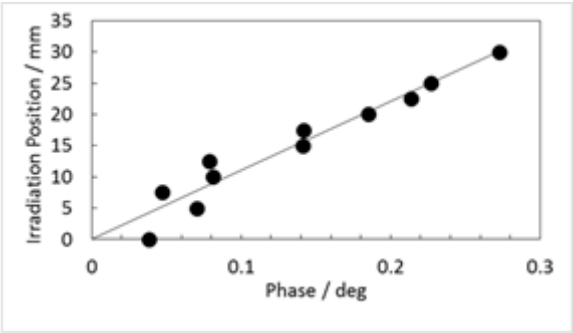


図１３

まとめ：

電子ビームを氷あるいは岩塩充填同軸管へ照射して反射電波強度と反射電波位相の測定を行いました。その測定結果と３次元有限要素法を用いたシミュレーション結果と比べたところ、絶対値では最大４倍の食い違いはあるものの、照射時間経過の振舞は最大値で規格化した場合はほぼ再現することが出来ました。この意味するところは観測した電波反射効果は我々の推定している電波反射機構が正しいことを示しています。すなわち電子照射した検出媒質の部位及び熱伝導による周辺の温度上昇が起きます。そしてその温度上昇に応じた屈折率の増加が起きます。電子ビーム照射された部位と周辺の屈折率はそれ以外の部位より屈折率が大きくなることから電波反射現象を惹起します。

岩塩充填導波管の電子ビーム照射位置と反射電波位相の関係を測定しました。測定した位相から照射位置が 2 mm 程度の精度で測定可能であることが判明しました。この結果から電波反射効果の利用は放射線測定のみならず適当な周波数を選択すれば電波減衰長程度の大きさの誘電体の内部を探査する可能性を秘めています。例えば人体内へ深さ 5cm の電波減衰長を持つ 10MHz の電波を利用すれば、人体内の誘電率分布の画像化の可能性があります。さらに水の屈折率の温度依存性が大きいことから臓器温度のダイナミックな時間変化測定への発展性が示唆されます。

参考文献

[1] Berezinsky and Zatsepin, Phys. Lett.B **28**(1969)423.

[2] K. Greisen, Phys. Rev. Lett. **16** (1966) pp. 748 - 750.

[3] G.T. Zatsepin, V.A. Kuzmin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis’ma Red. **4** (1966) 114 (Sov. Phys. JETP Lett. **4** (1966) 78).

[4] M. Chiba et al., Proceedings of The 15th international Conference on Supersymmetry and the Unification of fundamental Interactions, Volume I, pp. 850-853, Published by the University of Karlsruhe in collaboration with Tibun EU s.r.o. First Edition, Bruno 2008, ISBN-978-80-7399-268-2, http://arxiv.org/pdf/0710.4186.

[5] M. Chiba et al., Nuclear Instr. and Meth., **A604** (2009) pp. S233-S235, doi:10.1016/j.nima.2009.03.066.

[6] M. Chiba et al., Nuclear Instr. and Meth, **A662** (2012) pp. S222-S225. doi:10.1016/j.nima.2010.11.165

[7] M. Chiba et al., AIP Conf. Proc. 1535, pp. 45-50; doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.4807519, http://arxiv.org/abs/1307.1767

[8] T. Matsuoka, S. Fujita and S. Mae, J. Appl. Phys. **80** (1996) pp. 5885 - 5890.
J. C. Owens, Phys. Rev. **181**(1969) 1228.

[9]To be published in JPS Conference Proceedings for the 7th Intl. Workshop on Very High Energy Particle Astronomy in 2014 (VHEPA2014).