

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18812

研究課題名（和文）ナノ空隙検出のためのサブミリメートル空間分解能を有する陽電子消滅装置の開発

研究課題名（英文）Development of a positron annihilation apparatus with sub-mm space resolution for the detection of nm-size open volume

研究代表者

上殿 明良（Uedono, Akira）

筑波大学・数理解物質系・教授

研究者番号：20213374

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：陽電子は電子の反物質で、固体に入ると電子と消滅し、 γ 線を放出する。消滅線のエネルギー分布や、陽電子と電子の消滅が生じるまでの時間（陽電子寿命）を測定することにより、空孔型欠陥（単一原子空孔からナノメートル程度の空隙）を非破壊で感度良く検出することができる。本研究の目的は、サブミリメートルのオーダーの空間分解能を持つ陽電子消滅実験装置を開発し、高分子材料の空隙の振る舞いを明らかにすることにある。本研究では、学外機関との共同研究により、エンジニアリング・プラスチックの自由体積と熱伝導性の関係や応力、温度による疲労の影響を研究した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

陽電子消滅を用いて自由体積を感度よく非破壊、かつサブミリメートル程度の分解能で測定できる装置を開発した。本装置を用いてエンジニアリング・プラスチック、炭素繊維複合材料（CFRP）等の評価を実施した。これらの材料は、精密機器機械部品、一般産業用機械部品、医療機器用部品、スポーツ用品などの分野で使用されており、材料の自由体積と材料特性の関係を評価することは大きな意義がある。本研究により、上記装置をもって企業や各種の研究所と共同研究し、材料開発を支援することが可能となった。

研究成果の概要（英文）：A positron is the antimatter of an electron, and when it enters a solid, it annihilates with an electron and emits γ -rays. From measurements of the energy distribution of annihilation γ -rays and the positron lifetime, vacancy-type defects and open spaces (single atomic vacancies to nanometer-sized voids) can be detected nondestructively and with high sensitivity. The purpose of this study is to develop a positron annihilation experimental apparatus with spatial resolution on the order of sub-millimeter and to clarify the behavior of open spaces in polymers. In collaborations with research institutions and companies, relationships between free volumes in engineering plastics and their thermal properties or impacts of stress or temperature on free volumes were studied using the technique developed by this program.

研究分野：陽電子科学

キーワード：ナノ空隙 陽電子消滅 サブミリメートル空間分解能

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

陽電子は電子の反物質で、電子と同じ静止質量 (m_0)、同じスピン角運動量を持つが、その電荷は正である。陽電子が固体に入るとその運動量を失った後、電子と消滅する。陽電子消滅は固体中の空孔型欠陥を非破壊で感度良く検出する手法として材料評価に使用されてきた。検出できる欠陥は単一原子空孔からサブ nm サイズの空隙程度まであり、電子顕微鏡等で観測が難しい領域の欠陥が検出可能である。また、高感度で、試料の温度、伝導性などの制限がない。このため金属、半導体、絶縁体、生体物質等に適用できる。加えて、試料最表面からマイクロメートル程度までの位置に存在する欠陥の深さ分布検出も可能である。

陽電子が電子と消滅した際、陽電子と電子の質量がエネルギーに変換され、主に2本の線が放出される。陽電子の固体中での寿命(入射から消滅までの時間)は陽電子が消滅した位置の電子密度に依存する。固体の原子空孔、空隙(自由体積)中では電子密度が低いため、陽電子がこれらの領域で消滅した場合、陽電子寿命は長くなる。よって、陽電子寿命を測定することにより、原子空孔や空隙についての情報を得ることができる^{1,2)}。陽電子を用いて空隙(自由体積)のサイズや密度の温度依存性、また空隙が関与する各種の物性(原子・分子拡散や吸着等)の研究が精力的に行われている。本報告では、高断熱性を持つ樹脂の自由体積とその熱特性の関係を評価した結果を報告する³⁻⁶⁾。

2. 研究の目的

サブミリメートルのオーダーの空間分解能を持つ陽電子消滅実験装置を開発し、高分子材料の空隙の振る舞いを明らかにすることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

陽電子を得るためには、崩壊する放射性同位元素が用いられることが多く、最もよく利用されるのが²²Naである。²²Naから放出された陽電子のエネルギー分布は広く、その最大エネルギーは約0.5 MeVである。このため²²Naから放出された陽電子を試料へ打ち込むと、その侵入深さは最大0.1 mm程度に達しバルクの情報が得られる。陽電子・電子対消滅の際に放出される線のエネルギー(E)はアインシュタインの方程式 $E = m_0 c^2$ に従い約511 keVである(c :光速)。ただし、対消滅の前後で、これらの粒子の運動量が保存されるため、消滅線は511 keVを中心にエネルギー拡がりを示す(ドップラー効果)。陽電子は消滅前に熱化されているため、その運動量は無視できる。よって、線のエネルギー分布を測定することにより消滅相手の電子の運動量分布を測定できる。また、²²Naは陽電子を放出するとほぼ同時に1.28 MeVの線を放出するため、1.28 MeVと511 keVのそれぞれの線の時間差を測定すれば、陽電子寿命が測定できる。陽電子は正の電荷を持つため、原子核からクーロン反発力を受け、原子密度が低い領域である原子空孔、空隙等に局在化する傾向がある。空隙中の電子の運動量分布と、結晶領域の電子の運動量分布は異なるため、消滅線のドップラー拡がり測定により、陽電子が空孔で消滅したことがわかる。また、空孔中の電子密度は結晶領域のそれに比較して低いので、陽電子の寿命は長くなる。陽電子がサブ nm 程度のサイズの空隙に捕獲された場合、陽電子は空隙中で電子と水素様の「原子」であるポジトロニウム(Ps)を形成して消滅する場合がある。Psのスピンの状態は1重項(パラ・ポジトロニウム: p -Ps)と3重項(オルト・ポジトロニウム: o -Ps)で、それらの生成確率の比は3対1である。真空中では、 o -Psは線を3本放出して消滅するが、 p -Psは2光子を放出して消滅する。Psの真空中の寿命は、 o -Psが約142 ns、 p -Psが約0.125 nsとなる。固体中のPs形成過程は、入射した陽電子の非弾性散乱とこれに伴う2次電子の発生、さらに2次電子と陽電子の熱的拡散と両者の相互作用を含む。図1にPs形成のプロセスを示した。

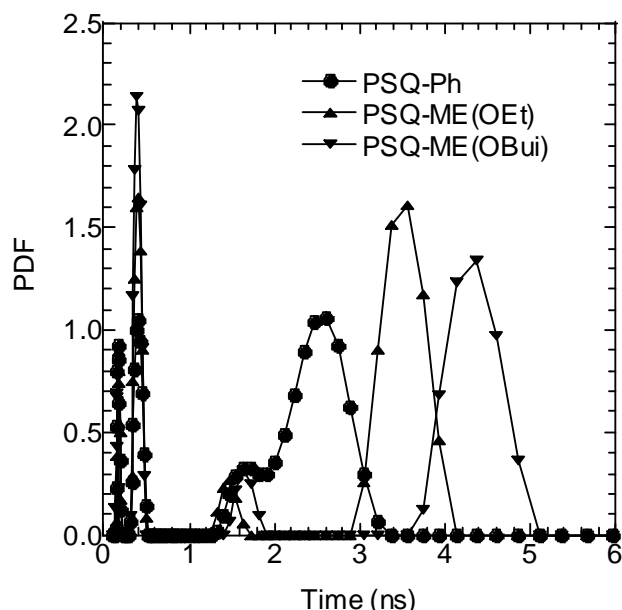


図4. PSQの陽電子寿命をラプラス逆変換し、寿命のパワースペクトルを求めた結果。

1.5 ns から 5 ns の寿命が、自由体積でピックアップ消滅した Ps の寿命に対応する。3 試料ともに、1.6 ns 付近にピークを持ち、また、PSQ-Ph、PSQ (MEt)、PSQ-ME(OBuⁱ) は 2.6 ns、3.6 ns、4.3 ns 付近にもピークを持つ。したがって、これらの試料では、2 種類のサイズの自由体積が共存しているが、小さい自由体積は共通して存在すると考えられる。図 2 より、1.6 ns 付近の陽電子寿命は自由体積直径が 0.49 nm (自由体積 : 0.062 nm³) に対応する。一方、PSQ-Ph、PSQ (MEt)、PSQ-ME(OBuⁱ) のより大きい自由体積の直径は 0.67 nm (0.16 nm³)、0.80 nm (0.27 nm³)、0.88 nm (0.36 nm³) に対応する。

自由体積は PSQ-ME(OBuⁱ) のほうが PSQ-ME (OEt) より大きい。一般に空隙が導入されることにより熱伝導性は低下すると考えられるが、上記に示した熱伝導性のように、PSQ-Me(OBuⁱ) のほうが熱伝導性は PSQ-Me (OEt) より低くなっている。ブトキシ基が残留しているほうが、かさ高くなり、分子間の空隙が増大すると考えられる。両方で観測されている大きい自由体積サイズの増大量は約 30% [(0.36-0.27)/0.27] であり、自由体積の導入が熱伝導率を低下させたと考えられる。一方、PSQ-Ph は最も自由体積サイズが小さいが、熱伝導率は最も低い。すなわち、熱伝導率は自由体積のサイズや密度だけで決まるのではなく、他の要因が関係していることがわかる。高分子に芳香族化合物を導入した場合、そのサイズから本来利用できていた自由体積が陽電子にとって見かけ上小さくなることは十分考えられる。また、PSQ 単体の分子構造が芳香族化合物の導入により異なるネットワークを構成するならば、異なる熱伝導率が発現する可能性は十分あると考えられる。

本稿では、陽電子消滅を PSQ の空隙評価へ適用した例を紹介した。電子顕微鏡や X 線では測定できないサブ nm 程度の空隙の評価に陽電子消滅は有効であると考えられる。また、炭素繊維強化プラスチック等の劣化現象の研究においても自由体積に関して有効な実験結果が得られた。高分子の分子鎖の挙動と各種の特性は密接に結びついており、陽電子消滅で得られる空隙についての知見は、エンジニアリング・プラスチックの特性向上、また、製造プロセスの最適化、製品開発のスピードアップ、コスト削減に有効であると考えられる。今後、高分子材料を取り扱う研究者が、より手軽に陽電子を使える環境を整備し、その研究開発に寄与したいと考えている。

では、PSQ をベースにエトキシ基、ブトキシ基等で修飾することにより、自由体積を変化させ、その熱伝導性と自由体積の関係を評価した。作成方法、本報告で使用する試料の記号は論文 9-11 に準拠する。試料の分子構造と記号の関係を図 3 に示す。

測定した試料の残留エトキシ基、ブトキシ基の残留値は、PSQ-Me(OEt)、PSQ-Me(OBuⁱ)、PSQ-Ph でそれぞれ 14%、14%、2% であった。また、これらの試料の熱伝導性は、それぞれ 1.24×10^{-7} m²/s、 1.18×10^{-7} m²/s、 0.94×10^{-7} m²/s であった。図 4 に測定した寿命スペクトルをラプラス逆変換し、陽電子寿命のパワースペクトルを求めた結果を示す。1.5 ns から

<参考文献>

1. 上殿明良,日本包装学会誌 **22**, 5 (2012).
2. 上殿明良,応用物理 **84**, 402(2015).
3. T. Hamada, Y. Nakanishi, K. Okada, S. Tsukada, A. Uedono, J. Ohshita, *Acs Applied Polymer Materials* **3**, 3383 (2021).
4. S. Takase, T. Hamada, K. Okada, S. Mineoi, A. Uedono, and J. Ohshita, *Acs Applied Polymer Materials* **4**, 3726 (2022).
5. T. Hamada, T. Goto, S. Takase, K. Okada, A. Uedono, and J. Ohshita, *Acs Applied Polymer Materials* **4**, 2851 (2022).
6. T. Hamada, S. Takase, A. Tanaka, K. Okada, S. Mineoi, A. Uedono, and J. Ohshita, *Acs Applied Polymer Materials* **5**, 743 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hamada Takashi, Nakanishi Yuki, Okada Kenta, Tsukada Satoru, Uedono Akira, Ohshita Joji	4. 巻 3
2. 論文標題 Thermal Insulating Property of Silsesquioxane Hybrid Film Induced by Intramolecular Void Spaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 3383 ~ 3391
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.1c00344	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Uedono Akira, Takino Junichi, Sumi Tomoaki, Okayama Yoshio, Imanishi Masayuki, Ishibashi Shoji, Mori Yusuke	4. 巻 570
2. 論文標題 Vacancy-type defects in bulk GaN grown by oxide vapor phase epitaxy probed using positron annihilation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126219 ~ 126219
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2021.126219	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 A. Uedono, M. Dickmann, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi
2. 発表標題 Open spaces and vacancy-type defects in solid state materials probed by means of positron annihilation
3. 学会等名 Nuclear probes for materials, medicines and industry, Mumbai（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上殿明良, 大島永康, 満汐孝治
2. 発表標題 陽電子消滅による配線材料の空孔検出—後工程材料評価への応用—
3. 学会等名 第4回量子ビーム計測クラブ研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------