

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350039

研究課題名（和文） 原子空孔二次元イメージング計測

研究課題名（英文） Two dimensional vacancy map measurement by a positron microprobe

研究代表者

藤浪 真紀 (FUJINAMI MASANORI)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50311436

研究成果の概要(和文): 空孔型格子欠陥の高感度プローブである陽電子をマイクロビーム化することに成功し, 欠陥の二次元マップを取得可能な陽電子プローブマイクロアナライザーを開発した。磁場輸送された陽電子ビームの磁場切離, 透過型輝度増強法が開発要素である。ビーム径は 14.5 μm で, 対消滅 γ 線の形状の位置依存性から欠陥マップを求める。純鉄の塑性変形誘起欠陥分布計測を行い, 空孔クラスターの局所形成の実証や破断箇所の予測可能なことを示した。

研究成果の概要(英文): Positron probe microanalyzer (PPMA) for two-dimensional defect map has been developed. We have succeeded in extracting the magnetically-guided positron beam from the magnetic field and enhancement of brightness of the positron beam in transmission geometry. The present beam size was estimated to be 14.5 μm . This method has been applied to the study of the deformation-induced defect in pure iron. It has been proven that the vacancy clusters are formed at the fractured points and they can be anticipated using this technique.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：陽電子, マイクロビーム, 原子空孔, 二次元分布, 塑性変形, 転位, 金属

1. 研究開始当初の背景

結晶の不完全性の基本要素として原子空孔およびそのクラスターがある。それらの力学的特性や電気的特性などへの影響は認識されているが, 観察手段の不足からその挙動は必ずしも明らかになっていない。そのような空孔型欠陥の高感度プローブとして陽電子がある。陽電子の寿命や対消滅 γ 線の形状を測定する陽電子消滅法は, 金属では原子数

比で 10^{-7} から 10^{-3} の検出範囲で原子空孔の直接観測が可能である。陽電子が固体中に入射され電子と対消滅するまでの時間である陽電子寿命から原子空孔のサイズや濃度が決定でき, その際放出される二本の 511 keV 消滅 γ 線のスペクトル形状から原子空孔の半定量的評価や空孔と結合した不純物の同定といった空孔化学状態の情報が得られる。一般的には, 陽電子の発生源として β^+ 崩壊する

放射性同位元素 ^{22}Na が利用されるが、その場合数百 keV の白色の陽電子が試料に入射される。従って、観察領域は線源サイズの数 mm となり、陽電子は試料内数百 μm まで侵入することから得られた結果はバルクの平均情報となる。一方で単色ビーム化した陽電子を試料に入射することにより μm 以下の表面層のみの情報を選択的に検出するエネルギー可変陽電子消滅法が開発されているが、空間分解能は線源の大きさ程度で数 mm である。

力学的性質である変形、破壊、疲労といった現象にみられるように材料の解析ニーズはその局所的な構造変化に帰する 경우가多く、陽電子消滅法の局所観察手法への展開が強く期待されている。そこで筆者らは陽電子をマイクロビーム化して試料に入射・走査することにより空孔型欠陥の二次元分布計測を可能とする陽電子プローブマイクロアナライザー (Positron probe microanalyzer, 以下 PPMA と略す) を開発してきた。陽電子と電子との違いは電荷のみであるから、マイクロビーム化の基本的な光学系は電子と同じであり、極性を変えるだけでよい。しかしながら、電子源と比較して輝度が $1/10^{16}$ 程度と非常に低いため輝度を向上するための光学系での工夫が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、その問題点を解決することにより PPMA を開発し、次に高純度鉄の塑性変形誘起欠陥の観察結果について報告する。

3. 研究の方法

使用する放射性同位元素 ^{22}Na から放出される陽電子は 540 keV を最大エネルギーとした白色であり、強度はせいぜい 10^9 /s 台、その大きさは数 mm である。そのため電子同様の静電系で集束していくと、試料には一個も陽電子は到達しない。そこで陽電子がある種の物質に対して負の仕事関数をもつことを利用した単色化や輝度増強法と電子光学系を組み合わせてマイクロビーム化を行う(図1, 2)。

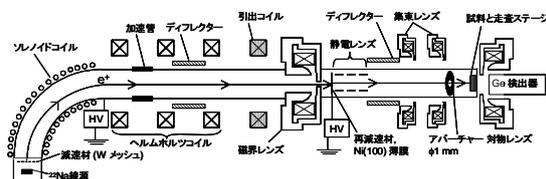


図1 陽電子プローブマイクロアナライザーの概略図

線源から発生した白色の陽電子は、W メッシュ等の減速材に入射される。W の陽電子に対する仕事関数は - 3.0 eV であるため、いったん入射された陽電子は表面に拡散して仕事関数の絶対値である 3.0 eV で再放出される。そのようにして単色化された陽電子を引き出して利用する。W 中に含まれる欠陥を除

去してあれば、その効率(線源から発生した陽電子数に対する再放出陽電子の割合)は 10^{-4} であり、これは電子分光器等で弁別するより数桁以上も高い。

引き出された単色陽電子は、数十 mT の静磁場中をらせん運動しながら輸送される。その場合、輸送効率は 90% 以上となるが、ビーム径は線源の大きさである $\square 4$ mm 程度となる。従来は線源の電位あるいは試料の電位を変化させることにより試料に入射する陽電子エネルギーを可変とし、表面層の格子欠陥分析に利用してきた。一方でこの磁場輸送陽電子ビームを集束するには静電系に変換する必要がある。そこで再び陽電子の再放出現象を利用して輝度の向上と静電系への変換の同時達成を実現した。

磁場発生には均等間隔で配置したヘルムホルツコイルを利用しているが、その終端後に磁界レンズとその焦点位置に単結晶 Ni(100) 薄膜 (150 nm 厚、陽電子仕事関数: - 1.0 eV) を設置する。輸送磁場が下流側の静電系に影響を与えず、かつ磁界レンズを通過した陽電子が Ni 薄膜に集束するように終端のヘルムホルツコイルの電流を調整する。それにより Ni 薄膜に $1/10$ 程度 (0.35 mm 径) に陽電子を集束することができる。Ni 薄膜に入射された陽電子は、薄膜内で熱化し入射と反対側の面まで拡散して再放出される。再放出する際に陽電子は単色化され、かつ出射方向が表面に対して法線方向になるという性質のため集束にともなう角度広がりがキャンセルされる。単なる磁界レンズによる集束では、角度広がりがあがる(輝度保存則)ためにビーム強度の損失が大きいが、この陽電子の再放出現象を利用すればその効率(入射した陽電子強度に対する再放出陽電子の割合)は 10% 程度であり、輝度としては向上する。これが電子光学系にはない輝度増強法である。

Ni 薄膜から再放出された陽電子は、静電系に変換され、加速レンズ、二組の集束レンズ、アパーチャーを通過し、最終の対物レンズで集束される。線源を 30 kV、Ni 薄膜を 24.5 kV、



図2 陽電子プローブマイクロアナライザーの写真

試料をグラウンドとすると、陽電子は 24.5 keV で試料に入射され、そのときのビーム径をナイフエッジ法で求めると 14.5 μm であった。試料に入射された陽電子は熱化する際に広がり、その後拡散して消滅するため、PPMA の空間分解能はそれらにより規定される。したがって、原理的な空間分解能は数 μm となる。なお、陽電子のエネルギーを変化させることにより深さ方向の情報も付与できる。次節の応用例では陽電子のエネルギーはすべて 24.5 keV とした。その場合、鉄や銅では陽電子の平均注入深さは約 900 nm であり、表面から 2 μm までの平均情報ということで、最表面の影響はほぼ無視できる。表面は一種の欠陥であり、陽電子の打ち込みエネルギーが数 keV 以下であると、表面の影響を考慮する必要がある。

4. 研究成果

塑性変形、そして最終的に破断にいたる際に、初期に生成した格子欠陥はどのように変化していくのであろうか。純鉄試料において、転位形成から空孔クラスターへと変化していく様子を PPMA により観察した例を紹介する。

ダンベル型に加工した純鉄 (99.997%) に 23%ひずみ付与した試料と破断した試料を作製した。陽電子のエネルギーは 24.5 keV で、 S はバルクの値が 0.5 となるよう 511 ± 1.1 keV の範囲の面積比とした。

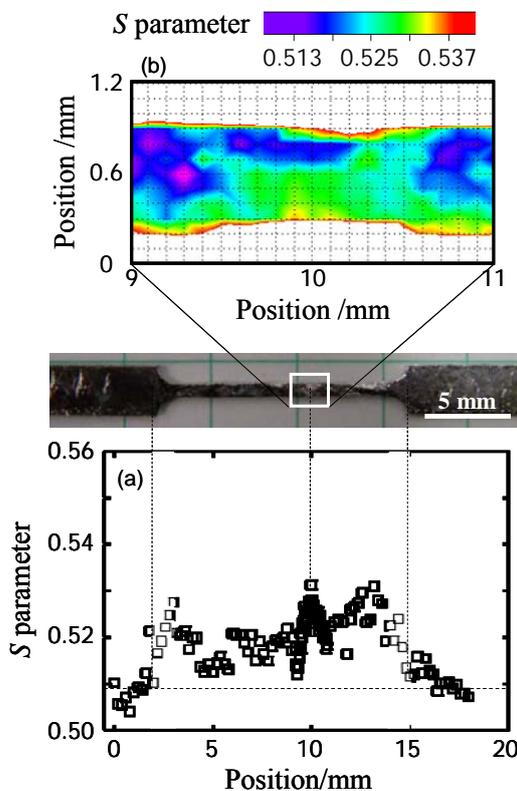


図3 23%ひずみを付与した純鉄のPPMA結果

23%ひずみを付与した試料の一次元測定の結果を図 3(a)に示す。チャック部での S の値が無欠陥のものであり、ゲージ部での値がそれよりも上昇している。 S 値のみでは欠陥種の同定は困難であるが、これは転位を主成分とした欠陥形成によるものと考えられる。注目すべきは、 S の値は場所により大きく変動していることであり、極大値も観察される。極大値を示す場所を中心として S の二次元マップ (図 3(b)) を示すが、数百 μm 領域で S が大きな値を与えることがわかる。本結果は、生成している欠陥量が不均一であることを示しており、また極大を示す箇所は特に局所的な欠陥量の増大によるものであり、そこが延性破壊箇所となる可能性が高いことを示唆している。

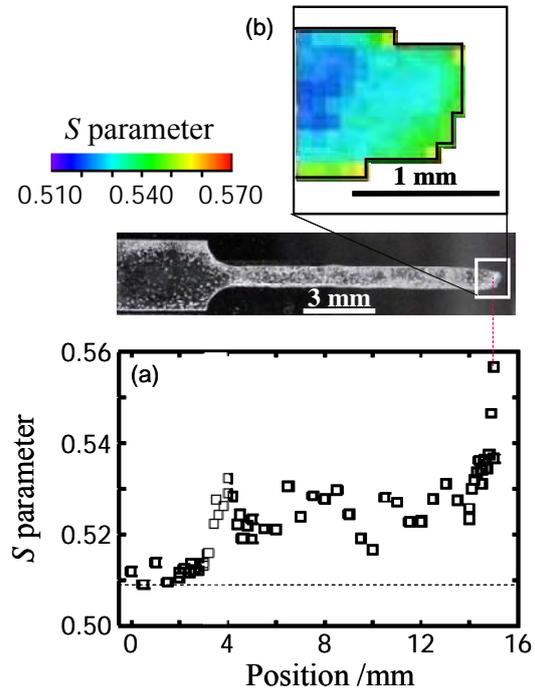


図4 破断した純鉄のPPMA結果

破断試料における一次元走査の結果および破断部周囲の S マップを図 4 に示す。ゲージ部の S は 23%ひずみ付与に比較して全体的に若干増加しただけであり、欠陥の主成分は依然として転位と考えられる。それに対して、破断近傍では S が約 10% という大幅な上昇を示し、空孔クラスターの形成の可能性が示唆される。また、その上昇領域は数百 μm に広がっていた。延性破壊時には緩やかにくびれが生じ、転位から空孔クラスター、ポイドそして破断といったと考えられるが、本結果はその際に形成する原子レベルの空孔クラスターの観察に初めて成功したものと考えている。なお、同試料を産総研の PPMA により陽電子寿命の測定したところ、250 ps 程度の寿命成分が観測され、これは本考察を支持している。

塑性変形時の転位の発生からその切り合

いによる空孔型欠陥の形成・成長といった段階を非破壊的に観測可能な手法は本法のみと考えられる。また、破断箇所予測まで可能となることを示した。今後、欠陥形成の粒内分布、粒方位による欠陥形成の違いなどを調べていくことを計画している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, S. Kubota, H. Watanabe, K. Tenjinbayashi, A. Uedono, M. Fujinami, "Imaging of the distribution of average positron lifetimes by using a positron probe microanalyzer", J. Phys: Conf. Series **262**, 012044-1-6 (2011) (査読有)。

藤浪真紀, 河島祐二, 柳響介, 神野智史, 打越雅仁, 一色実, 鈴木茂, "陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形した純鉄の空孔型欠陥マップ", 鉄と鋼, **97**, 266-272 (2011) (査読有)。

N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono, M. Fujinami, "Three-dimensional imaging of defect distributions using a high-intensity positron microbeam", Appl. Phys. Lett. **94**, 194104(1-3) (2009) (査読有)。

N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono, M. Fujinami, "Positron annihilation lifetime measurement system with an intense positron microbeam", Rad. Phys. Chem. **78**, 1096-1098 (2009) (査読有)。

T. Oka, S. Jinno, M. Fujinami, "Analytical methods using a positron microprobe", Anal. Sci. **25**, 837-844 (2009) (査読有)。

神野智史, 岡壽崇, 大塚岳志, 井上雅夫, 松谷幸, 栗原俊一, 藤浪真紀, "透過型陽電子顕微鏡の開発", PF News, **27**, 26-29, (2009) (査読有)。

[学会発表](計11件)

藤浪真紀, 久保祐介, 野尻繁広, 土信田知樹, 高井健一, 陽電子消滅法による純鉄中の水素誘起原子空孔分析, 日本鉄鋼協会平成23年秋季(第162回), 2011年9月22日, 大阪大学

藤浪真紀, 原憲太, 峯井俊太郎, 小野円佳, 伊藤節郎, シリカ系ガラスの空隙評価手法の開発, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日, 名古屋大学

久保祐介, 野尻繁広, 藤浪真紀, 土信田知樹, 高井健一, 陽電子消滅法による純鉄中の水素誘起された原子空孔分析, 第

48回アイソトープ・放射線研究発表会, 2011年7月8日, 日本科学未来館
藤浪真紀, 河島祐二, 神野智史, 打越雅仁, 鈴木茂, 陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形した鉄試料の欠陥分布計測, 日本分析化学会第71回分析化学討論会, 2010年5月15日, 島根大学

柳響介, 河島祐二, 神野智史, 藤浪真紀, 陽電子プローブマイクロアナライザーの光学系改造, 第47回アイソトープ・放射線研究発表会, 2010年7月8日, 日本科学未来館

M. Fujinami, Two-dimensional defect mapping on the deformed Iron by positron probe microanalyzer (PPMA) (Invited), 12th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques, 2010年8月1日 - 6日, オーストラリア, マグネティック島

M. Fujinami, Two-dimensional defect mapping on the deformed iron by positron probe microanalyzer (PPMA) (Invited), 39th Polish Seminar on Positron Annihilation, 2010年6月20日 - 25日, ポーランド, ルブリン

M. Fujinami, Development of positron probe microanalyzer for a two-dimensional defect mapping, Pacificchem2010, 2010年12月19日, アメリカ, ホノルル

藤浪真紀, 神野智史, 岡壽崇, 河島祐二, 鳴海貴允, 上殿明良, 大島永康, 大平俊行, 鈴木良二, 鈴木茂, 陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形を加えた鉄鋼試料の原子空孔分布計測, 日本顕微鏡学会第65回学術講演会, 2009年5月26日, 仙台国際センター

藤浪真紀, 神野智史, 打越雅仁, 鈴木茂, 陽電子プローブマイクロアナライザーによる変形した高純度鉄の二次元空孔マッピング, 日本鉄鋼協会第158回秋季講演大会, 2009年9月15日, 京都大学

神野智史, 河島祐二, 鈴木茂, 藤浪真紀, 陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形した鉄系試料の欠陥分布計測, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月28日, 熊本大学

[図書](計1件)

藤浪真紀ら化学同人編集部編「化学のブレイクスルー」(2011, 化学同人) pp.253-257

[その他]

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb11/research.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤浪 眞紀 (FUJINAMI MASANORI)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50311436

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

鈴木 良一 (SUZUKI RYOICHI)
産業技術総合研究所・計測フロンティア研
究部門・副部門長
研究者番号：80357300