

「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」  
平成 17 年度採択研究代表者

福谷 克之

東京大学生産技術研究所・教授

水素のナノスケール顕微鏡

## 1. 研究実施の概要

水素は容易に固体中に侵入し、固体の電氣的・力学的性質を大きく変えることがある。しかし多くの実験プローブは水素に対して小さな散乱能しか持たない。そこで本研究では、マイクロビーム核反応計測装置を開発し、実環境下での水素の3次元分布計測を目指している。昨年度は、初年度に開発を行ったビームラインにおいて、ガラスキャピラリーを用いたマイクロビーム発生装置の開発と核反応計測系の構築を行った。発生させた  $^{15}\text{N}$  イオンマイクロビームを用いて、試料中に埋め込んだ Y 細線中に吸収された水素の 3 次元空間分布計測に成功した。

19年度の研究のポイントは、空間分解能の向上とガス雰囲気中計測の実現である。空間分解能向上のため、イオンビーム光学系の改良と最適キャピラリー材質・構造の探索を行った。また、ガス雰囲気中計測のために排気系の改良と試料真空槽の開発を行った。空間分解能として  $10\mu\text{m}$  を達成し、さらに  $10^3\text{Pa}$  ガス中での核反応計測に成功した。今後は感度および空間分解能を向上させるため、金属キャピラリーの開発、核反応背景信号の低減、イオン光学系の改良を行う。また 1 気圧環境での測定を実現する。さらに水素純化膜などに用いられる Pd 膜水素透過のその場観測に取り組む。

## 2. 研究実施内容

本年度は、7回(各 5 日)のマシントime配分を受け、空間分解能の向上とガス雰囲気中の計測を目的として研究を行った。同時に同位体である重水素計測のための核反応の検討を行った。

### 1. 3次元分布計測

#### 1.1 ビーム光学系の改良

2 段四重極レンズの収束条件をシミュレーションし、ビーム形状モニターの位置を考慮して像縮小率をそれぞれ 0.76 と 8.7 に設定した。これに対応して試料真空槽の位置を調整し、同時にビーム光軸のアライメントを行った。加速器下流の分析電磁石後のビームサイズをスリットを利用して  $4 \times 4 \text{mm}^2$  に設定し、試料位置でのビームサイズを測定したところ  $600 \times 580 \mu\text{m}^2$  であり、シミュレーション通りのビームサイズが得られることがわかった。また収束点でのビーム広がり角を測定したところ、約  $\pm 0.5^\circ$  であることがわかった。

#### 1.2 キャピラリー開発

ガラスプラーのヒーター出力および引っ張り強度を調整することで、テーパー長の異なる (20-40mm) キャピラリーを作成した。ビーム透過率の評価を行い、30mm 程度が最適であることを明らかにした。続いて耐熱性の高いキャピラリーとして石英キャピラリーを検討した。石英は融点が高いため、通常のプラーでは作成することができない。そこでレーザー加熱方式プラーを借用し石英キャピラリーを作製した。従来のキャピラリーに比べて大強度のビームを入射可能であるが、形状の微調整が困難なため、ビーム透過率は向上しないことが判明した。現時点での最適形状キャピラリーを用いて、6.4 MeV 窒素イオンの Focusing factor (キャピラリー入口・出口でのビーム密度比) を見積もったところ 5.7 であることがわかった。2 MeV の He イオンでは Focusing factor が  $10^3$ - $10^4$  になることが知られており、それに比べて小さいことがわかった。また、キャピラリー周囲に電極を設置し、静電レンズ効果を試したが有意な効果は認められなかった。

#### 1.3 水素の3次元分布計測

上記の改良を経て、さらに細孔を併用することで水素の空間分布計測を行った。

幅  $20 \mu\text{m}$  ( $100 \mu\text{m}$  ピッチ) の Y 細線 (厚さ  $100 \text{nm}$ ) を Si 基板上に蒸着し、さらに  $100 \text{nm}$  厚の Pd を蒸着した試料を作成した。この試料を水素曝露した後、 $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギーを掃引しながら核反応計測を行ったところ、6.7 MeV 付近に強度

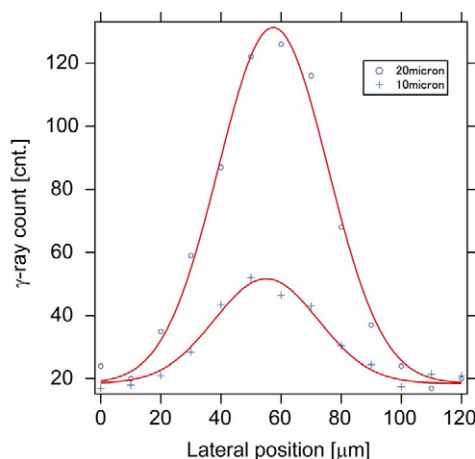


図1 水素曝露したY細線試料について測定した、 $\gamma$ 線強度の試料位置依存性。

6.7 MeV 付近に強度

の極大が観測された。水素曝露により、埋め込まれたY細線中に水素が吸収されたと考えられる。続いて $^{15}\text{N}$ イオンのエネルギーをYの深さに固定して、横方向に試料を移動させながら核反応計測を行った結果を図1に示す。Y細線をビームが横切る位置でガンマ線強度が極大を示すことがわかった。○と+は、ビームサイズを制限する細孔径を $20\ \mu\text{m}$ と $10\ \mu\text{m}$ にしたときの結果である。ビーム径が $10\ \mu\text{m}$ のときに水素の分布を測定できることがわかった。

さらに $20\ \mu\text{m}$ 程度のサイズのパターンをY蒸着で作製し、細線同様Pd膜を上部に蒸着し水素曝露を行った後、試料を2次的に掃引し2次元マッピング計測を試みた。

## 2. ガス雰囲気での核反応計測

キャピラリーのガスコンダクタンスは小さいため、試料真空槽にガスを導入してもビームラインへのガス流入を低く抑えることが期待される。出口径が $100\ \mu\text{m}$ のキャピラリーを設置し、試料真空槽を $10^3\text{Pa}$ の窒素ガスで満たしたところ、キャピラリーの上流側真空層の圧力は $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ になることがわかった。続いて、核反応計測を行った結果を図2に示す。測定した試料は、一様なY膜とPd膜をSi上に蒸着した後水素曝露したものである。○印は窒素ガスを導入する前に測定した結果であり、 $\gamma$ 線強度は $6.47\text{MeV}$ に極大を示す。これは、Y膜に水素が吸収されていることを示している。

●から▲は試料雰囲気を $10^3\text{Pa}$ の窒素ガスで満たし、キャピラリー先端から試料までの距離を1–21mmまで変化させて測定した核反応プロファイルの結果である。距離が離れるにつれて、プロファイルが高エネルギー側へシフトすることが見られ、解析から窒素ガスの阻止能は $7.0 \pm 0.15\text{keV/mm}$ であることがわかった。また、キャピラリー中へのガス侵入長は約1mmであると見積もられる。

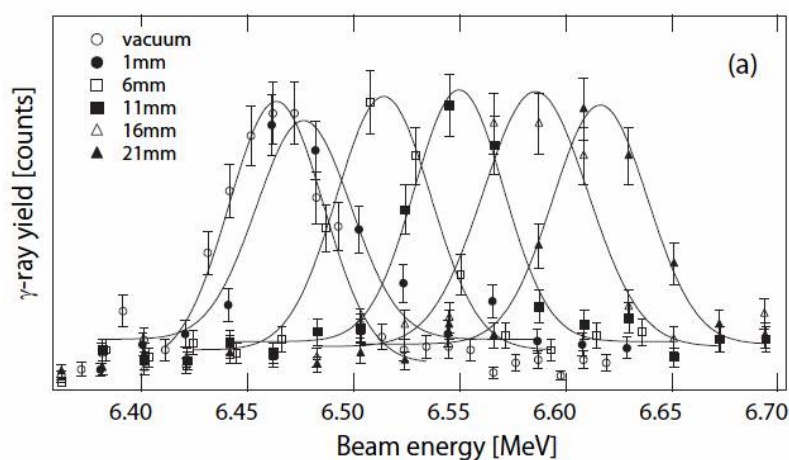


図2  $10^3\text{Pa}$ の窒素ガス雰囲気下で測定した核反応プロファイル。それぞれ、キャピラリーから試料までの距離を1-21mmまで変化させて測定した結果である。

## 3. 重水素計測の検討

水素の研究には、同位体である重水素検出が有効である。重水素と共鳴反応を起こす核種として $^7\text{Li}$ と $^3\text{He}$ を検討した。 $^7\text{Li}$ の反応は、 $1.26\text{MeV}$ 付近で共鳴幅が $10\text{keV}$ 程度と狭いが、エネルギーが高いためバックグラウンドが高くなることが予想される一方、 $^3\text{He}$ の反応は $650\text{keV}$ 付近の幅の広

い共鳴反応である。また断面積としては後者が有利であり、ビームの安定度も勘案し、本研究では、 ${}^3\text{He} + {}^2\text{D} \rightarrow {}^4\text{He} + \text{p}$ の反応を利用して、放出粒子のエネルギー分析により深さ分布計測を行うこととした。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「福谷研究」グループ

- ① 研究分担グループ長: 福谷 克之 (東京大学、教授)
- ② 研究項目
  - (1) 水素 3 次元分布測定装置の開発と応用
  - (2) 波動関数観測装置の開発
  - (3) 圧力診断・ビーム診断用のレーザー誘起蛍光法の開発
  - (4) 測定用ソフトウェアの開発

#### (2)「成沢研究」グループ

- ① 研究分担グループ長: 成沢 忠 (高知工科大学、教授)
- ② 研究項目
  - (1) 窒素ビーム用キャピラリーの開発
  - (2) 高エネルギーイオンに対するキャピラリーの評価
  - (3) キャピラリー収束機構の考察

#### (3)「岩村研究」グループ

- ① 研究分担グループ長: 岩村 康弘 (三菱重工業株式会社、主席研究員)
- ② 研究項目
  - (1) 試料真空槽・駆動機構に関する設計
  - (2) 重水素計測のためのイオン源・加速器の仕様検討と開発
  - (3) 水素透過・吸蔵実試料の作製

#### (4)「松崎研究」グループ

- ① 研究分担グループ長: 松崎 浩之 (東京大学、准教授)
- ② 研究項目
  - (1) 低エネルギー加速器入射系の設計と開発
  - (2) マイクロビームの開発

(5)「笠木研究」グループ

① 研究分担グループ長:笠木 治郎太(東北大学、教授)

② 研究項目

- (1)  $\gamma$ 線・ $\alpha$ 線検出器の開発
- (2) 放射線検出系の構築
- (3) 重水素計測反応の検討

(6)「関場研究」グループ

① 研究分担グループ長:関場 大一郎(筑波大学、講師)

② 研究項目

- (1) 水素透過・吸蔵試料の作製
- (2) マイクロビーム核反応を利用した実試料中水素の3次元分布計測

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- [1] D. Sekiba, H. Yonemura, T. Nebiki, S. Ogura, M. Wilde, M. Matsumoto, T. Okano, J. Kasagi, T. Narusawa, S. Kuribayashi, Y. Iwamura, T. Ito, H. Matsuzaki, K. Fukutani:  
Development and Application of Micro-beam Nuclear Reaction Analysis for Observation of Hydrogen Distribution, Journal of Vacuum Society of Japan, 50, 574-578, 2007.
- [2] T.Nebiki, D.Sekiba, H.Yonemura, M.Wilde, S.Ogura, H.Yamashita, M.Matsumoto, K.Fukutani, T.Okano, J.Kasagi, Y.Iwamura, T.Itoh, S.Kuribayashi, H.Matsuzaki and T.Narusawa:  
Taper angle dependence of the focusing effect of high energy heavy ion beams by glass capillaries, Nucl. Instr. Methods B (2008) in press.
- [3] M. Fukuoka, M. Okada, M. Matsumoto, S. Ogura, K. Fukutani, T. Kasai :  
Location of Hydrogen Adsorbed on Rh(111) Studied by Low-Energy Electron Diffraction and Nuclear Reaction Analysis, Phys. Rev. B 75 (2007) 235434.
- [4] K. Fukutani, S. Ogura, M. Wilde, M. Matsumoto:  
Doppler analysis of hydrogen motion on Pt(111)-Sn surface alloys using the  $^1\text{H}$  ( $^{15}\text{N}, \alpha\gamma$ ) $^{12}\text{C}$  nuclear reaction, Nucl. Instr. Meth. B 261 (2007) 494.
- [5] S. Iwata, Y. Sato, K. Nakai, S. Ogura, T. Okano, M. Namura, A. Kasuya, K. Tohji, K. Fukutani:  
Novel method to evaluate the carbon network of single-walled carbon nanotubes by hydrogen physisorption, J. Phys. Chem. C Lett. 111 (2007) 14937-14941.