

イオン照射誘起発光を利用した固体機能発現プロセスの観察とその制御

名大・工 吉田朋子, 渡辺学, 小幡祥堂, 武藤俊介 九大・総理工 田辺哲朗,

1. はじめに

シリカガラスは光ファイバー、窓材等の光学材料として幅広い用途を持つ。しかし放射線、粒子線照射を受けると、シリカガラス内に欠陥や不純物が生じ、これによる光吸収や発光がその優れた透過性・絶縁性に影響を与えることが知られている。このため、原子炉・核融合炉中、または宇宙空間での使用を考えた際には、その寿命評価や放射線耐性の改善が必要となり、これにはシリカガラスの照射損傷メカニズムの解明が求められる。本研究では、幅広いエネルギー領域に渡る水素、重水素、ヘリウム各イオンを入射させた時に、シリカガラスから放出される発光（イオン照射誘起発光）をその場測定することによって、シリカガラスの損傷過程を理解することを目的とした。

2. 研究経過

名古屋大学または東北大学金属研究所において、加速電圧 18keV から最大 2.8MeV のエネルギー範囲に渡る H^+ 、 D^+ 、 He^+ を、室温、真空チャンバー（1Pa 以下）中で、シリカガラス表面に対して垂直に照射した。イオン照射中にシリカガラスから放出される発光を、レンズまたは光ファイバーを通して分光器に導き、CCD 検出器を用いて測定した。試料として 10mm 角、厚さ 0.1mm の有水合成シリカガラス（東芝セラミックス製 T-4040）を用いた。イオン照射に伴う発光スペクトルの形状や強度変化を追跡・解析することによって、イオン照射によって固体内に生成した欠陥の同定と定量的評価を行った。

3. 研究成果

イオン照射誘起発光スペクトルには、主に 1.9eV と 2.7eV を中心とする発光が現れたが、本研究では、 B_2 center 酸素欠陥に帰属される 2.7eV の発光成分に注目した。この発光強度は、18keV の H^+ 、 D^+ 、 He^+ 各イオン照射において、照射初期に急激に増加し、その後減少しながら一定値に収束した。200keV 以上の高エネルギーイオン照射においては、発光強度は照射時間とともに増加し、その後、飽和或いは緩やかに減少した。2.7eV の発光強度は、 B_2 center の数と、この酸素欠陥サイトを励起する電子の数に比例すると考えられる。後者は、シリカガラス中の電子エネルギー損失に比例することが知られており、これを SRIM2003 モンテカルロシミュレーションにより計算した。また、 B_2 center は生成した後、更なる照射により消滅するが、一部は熱的に回復するというモデルをたてた。即ち B_2 center の濃度は以下のような現象論的速度式に従うと仮定した。

$$\frac{dC_1}{dt} = -\sigma_1\phi C_1 + kC_2, \quad \frac{dC_2}{dt} = \sigma_1\phi C_1 - \sigma_2\phi C_2 - kC_2, \quad \frac{dC_3}{dt} = \sigma_2\phi C_2$$

ここで C_1 , C_2 , C_3 は、 B_2 center の前駆体、 B_2 center、照射により B_2 center が変化した他の欠陥の、それぞれの濃度を表している。 σ_1 , σ_2 は、 B_2 center の生成・消滅過程に関する断面積、 k は回復率、 ϕ はイオンフラックスである。これらの式を、照射時間に対する 2.7eV の発光強度変化に対してフィッティングしたところ、実験データとよく一致した。

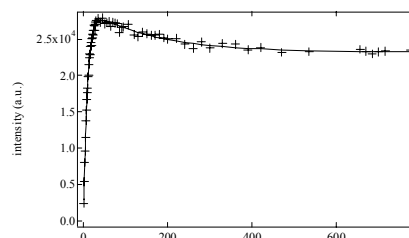


図 1 18keV 水素イオン照射における 2.7eV の発光強度の照射時間に対する変化とそのフィッティング

4. まとめ

シリカガラスに対して 18keV から最大 2.8MeV のエネルギー範囲に渡る H^+ 、 D^+ 、 He^+ イオンを照射したところ、主に B_{2a} 酸素欠陥種に由来する 2.7eV の発光が観測された。2.7eV の発光強度のイオン照射量に対する変化を調べ、 B_{2a} 酸素欠陥種生成消滅に関する速度方程式を立てフィッティングを行ったところ実験データとよく一致した。このフィッティングにより得られる各種パラメータを核的阻止能や電氣的阻止能と相互に比較し、今後詳細な検討を行う予定である。

5. 発表（投稿）論文

“ Observation of defect formation process in silica glasses under ion irradiation”, M. Watanabe, T. Yoshida, T. Tanabe, S. Muto, A. Inoue, S. Nagata Nucl. Instr. and Meth. B, (2006) in revision

“ Study of damaging process in silica by in-situ hydrogen-induced luminescence measurements”, T. Yoshida, T. Tanabe, M. Watanabe, S. Takahara and S. Mizukami, J. Nucl. Mater., vol. 329-333 (2004) 982-987.

強相関酸化物へテロ界面電子状態の観測と制御

東北大・金研 川崎雅司

東大・工 組頭 広志

1. はじめに

レーザー分子線エピタキシー（レーザーMBE）製膜技術の発展により、異なる強相関遷移金属酸化物を原子レベルで制御しながら自由自在に積み重ねることで、自然界には存在しない超構造を作製し、新たな物性を発現させる試みが精力的に行われている。相関の強い電子同士が互いに刺激しあうヘテロ界面では、我々が想像すらしていないような新しい異常量子現象が発現している可能性が高い。本研究では、コンビナトリアルレーザーMBE 法を駆使して強相関酸化物超格子・ヘテロ接合をパラレル合成し、強相関ヘテロ界面で生じる新規電子状態をその場（*in-situ*）での放射光分光測定を行うことにより高速評価する。これにより、新規な物性を示すヘテロ界面構造を提案することを目的とした。

2. 研究経過

川崎研で開発されたコンビナトリアルレーザーMBE 装置と高分解能光電子分光装置を組み合わせた複合装置を、KEK-PF のアンジュレータービームラインに設置し、光電子分光を用いたコンビナトリアル試料の電子状態高速評価を行った。これにより、一枚の基板上に組成・膜厚を連続的に変化させた試料を作製し、放射光光電子分光を用いて強相関界面電子状態について系統的な研究が可能になった。また、測定に用いた薄膜試料は、川崎研の一括 XRD や走査型摩擦顕微鏡を用いての結晶性やナノ構造の実空間観察を行うことにより、構造と電子状態の相関を系統的かつ高速に評価可能となった。

3. 研究成果

磁気抵抗素子材料として期待されている完全スピン偏極強磁性体である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) と絶縁バリアー材料である SrTiO_3 (STO) とのヘテロ界面電子状態を調べるために、膜厚をデジタル制御した LSMO 薄膜を STO 基板上に作製し、その *in-situ* 高分解能電子分光を行った。その結果、LSMO 薄膜を膜厚が ~ 12 ML 以下領域から Mn-3d e_g 軌道と t_{2g} 軌道とのエネルギー差 (10 Dq) が大きくなっていくことを見出した。このこと結果はヘテロ界面から約 ~ 12 ML の領域で基板応力による歪みの影響が大きいことを示しており、この歪み層の存在が LSMO/STO/LSMO スピントンネル接合の特性劣化の一因であると考えられる。

4. まとめ

コンビナトリアルレーザーMBE と高分解能光電子分光装置を超高真空中で連結した複合装置を建設し、一枚の基板上に組成・膜厚等を連続的に変化させた試料（コンビナトリアル試料）の界面電子状態 Mapping が可能となった。これにより、酸化物の極薄膜の電子状態、およびヘテロ界面のバンドダイアグラムの高速特性評価が可能になった。

5. 発表（投稿）論文

1. Hole-doping-induced changes in the electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$; soft x-ray photoemission and absorption study of epitaxial films; H. Wadachi, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* **72**, 035108 (2005).
2. *In vacuo* photoemission study on atomically-controlled $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films: Composition dependence of the electronic structure; K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* **71**, 155420 (2005).
3. Manifestation of Correlation Effects in the photoemission spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$; M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* **72**, 060404(R) (2005).
4. Thickness-dependent electronic structure of ultrathin SrRuO_3 films studied by *in situ* photoemission spectroscopy; D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi and M. Lippmaa, M. Takizawa, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 162508 (2005).
5. *In-situ* resonant photoemission characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ layers buried in insulating perovskite oxides; H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati and A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *J. Appl Phys.*, *in press*.

レーザー誘起プラズマを利用したスパーク放電発光の安定化、高輝度化の研究

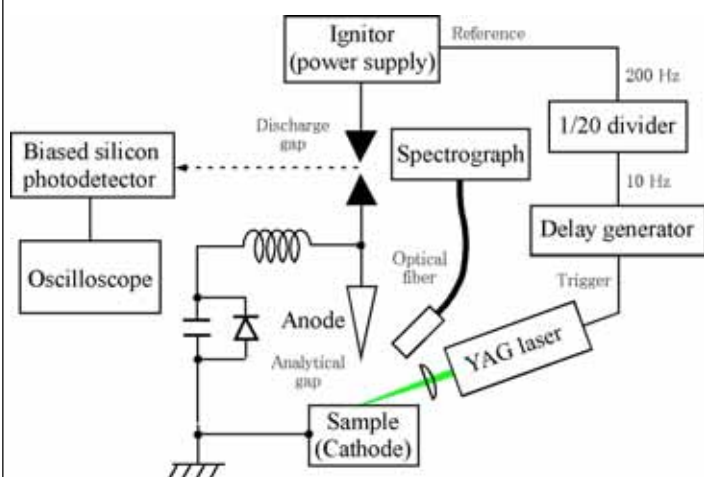
(名大・エコトピア科学研究所) 北川 邦行、 (東北大・金研) 松田 秀幸、我妻 和明

1. はじめに

製鋼過程の管理分析では迅速性が極めて重要であるが、広く用いられているスパーク放電発光分析装置の迅速化は、高速度発光、時間分解測光、コンピュータ利用によるシステム化などですでに限界に達しており、分析時間をなお一層短縮するには、分析時間の大半を占める試料調整の簡略化が必要となる。本研究では、荒れた試料表面でも安定なスパーク放電を得るために、鉄鋼試料表面にレーザー誘起プラズマを発生させて、放電を強制的にその場所から成長させて安定化を図り、またレーザーアブレーションによりスパーク放電単独の場合と比べてサンプリング量が増えることによる試料発光の高輝度化を目的として実験を行った。

2. 研究経過

実験装置は島津製スパーク放電発光スタンド (HPSG500) を改造して製作した。ブロック図を Fig. 1



に示す。陰極 (Fe 板) と陽極 (W 針) の間隔は 3 mm に設定し、YAG レーザー (パルス幅:10 ns) の倍波 (532 nm、9 mJ 以上) を平凸レンズ (焦点距離:100 mm) で陽極直下に集光し、試料上にレーザー誘起プラズマを発生させた。レーザーのトリガー信号は、スパーク放電の繰り返し信号 (200 Hz) を 1/20 に分周して 10 Hz とし、遅延を与えてスパーク放電と同期させた。発光スペクトルは ICCD 付の分光写真器で記録し、レーザー誘起プラズマが発生してからスパーク放電が進行する様子は、高速シャッター CCD カメラ (露光時間:1 μ s) により撮影した。

3. 研究成果

電極間に高圧が印加される 6~200 μ s 前に陽極直下にレーザー誘起プラズマ

マを発生させると、スパーク放電が安定して起こることが分かった。高速シャッター CCD カメラによりレーザー誘起プラズマが発生する様子を観測したところ、レーザー誘起プラズマはレーザー照射後約 20 μ s で消失しており、高圧印加前 6~20 μ s の期間にレーザーを照射した場合、スパーク放電は、レーザー誘起プラズマ中の電子により開始するものと考えられる。高圧印加前 20~200 μ s の期間にはプラズマは消失しているので、レーザーにより加熱された試料表面から発生する熱電子によりスパーク放電が開始するものと思われる。高圧印加前 0~6 μ s の期間にレーザーを照射すると、スパーク放電が不安定もしくは停止するのは、電子源であるレーザー誘起プラズマの圧力が、この程度の時間経過では高すぎたため (最大数百気圧) 電極に印加した電圧ではプラズマから放電を開始もしくは維持するのに十分な電子を引き出すのが困難であったためと考えている。

次に Fe I 373.5 nm の発光強度について、レーザー誘起プラズマ単独の場合 (LIBS に相当) と本法を比較したところ、本法の方が約 30 倍発光強度が大きく、高圧印加前 6~20 μ s の期間にレーザーを照射した場合 (スパーク放電+レーザーアブレーション) と 50~200 μ s の期間に照射した場合 (スパーク放電のみに相当) の発光強度を比較したところ、レーザーアブレーションによるサンプリング量増加分に伴う高輝度化は 50% 程度であることが分かった。

最後に、W 針陽極を試料と水平方向に ± 2 mm 動かしても、スパーク放電はレーザー誘起プラズマ発生地点に誘導されることから、試料表面の研磨を省略するなど試料調整を簡略化しても、本法により、安定したスパーク放電発光分析による迅速分析が可能であるものと期待できる。

減圧レーザ誘起プラズマを励起源とする分光分析の粒子組成評価への応用

東北大・金 研 我 妻 和 明 岐阜大 義 家 亮

1. はじめに

高炉、石炭燃焼あるいは廃棄物焼却等の灰分の溶融を含む高温プロセスにおいて、Pb、Cd 等の揮発性有害重金属は揮発する傾向にあり、その後排ガス中でサブミクロンの粒子状物質へ濃縮して、環境や生物に悪影響をおよぼすことが懸念されている。よって、高温プロセスからの有害重金属放出を監視・制御するには、プロセスを通した物質収支のほかに、排ガス中のダスト粒径分布及び各粒径範囲への重金属の分配を定量的かつ継続的に評価する必要がある。こうした背景に対して、本研究では ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) によって捕集・分級された微粒子試料の組成分析に LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) を利用することによって、簡便で短時間の飛灰粒径別元素分析を実現することを目的とした実験的検討を行っている。

2. 研究経過

2. 1 分析装置概要

ELPI はガス中ダスト粒径分布のリアルタイム測定を実現するカスケードインパクトの一種であり、粒径別に 12 段に分級された後の微粒子は各段のプレート上に捕捉されて残るので、その元素分析により各粒径範囲の重金属分配を調べることが可能である。Fig.1 に ELPI のインパクションプレートの写真に重ねて粒子が付着した様子を表した模式図を示す。一方、LIBS はレーザ励起プラズマを用いた発光分光分析であり、固体試料の直接分析法の一種として知られる。試料の溶解等の前処理が不要なため、ELPI 捕捉後粒子の分析が速やかに行われる。Fig.1 に ELPI プレート表面スキャン用ステージ付き LIBS 測定系の概要を示す。本研究では、廃棄物ガス化溶融炉飛灰（平均粒径 16.9 μm ）を空気搬送（室温）によって浮遊させ、これを ELPI に導入した。そして、ELPI によって測定される飛灰質量の粒径分布と、各粒径範囲ごとに LIBS によって行われた粒子組成に関する直接分析の結果から、各粒径における重金属濃度評価を行った。

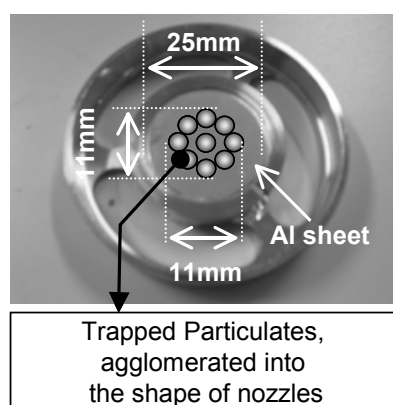


Fig.1 粒子付着インパクションプレート模式図

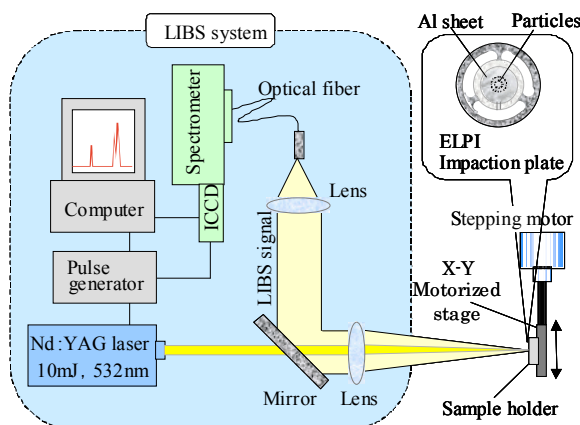


Fig.2 光学ステージ付き LIBS 測定系概要

2. 2 分析結果

まず、常圧の可視光域にて Pb (405.8nm), Mn (403.1nm), Ti (399.9nm) の分析が行われた。Fig.3 に ELPI で捕捉された飛灰粒子質量及び飛灰中 Pb 質量の粒径分布を示す。粒子質量分布における 2 μm 付近のピークは、供給飛灰の粒径分布と空気搬送における分級効果に依存する。Pb 質量は微量ではあったが、粒子質量と同様に 2 μm 付近に小さなピークが見られた。一方、1 μm 未満で粒径が小さくなるにつれて飛灰の質量が減少するにつれ、Pb の質量も明らかに減少する事が確認された。0.2 μm 以下の 2 点を除いて検出限界 (LOD) よりは高かった。さらに、これらの結果に基づく各粒径での Pb 濃度分布の結果を Fig.4(a) に示す。また、同様の解析によって得られた Ti および Mn の濃度分布を Fig.4(b),(c) に示す。Fig.4(a) では、供給飛灰の Pb 濃度平均値（破線）と比較して、1 μm 未満の粒子の Pb 濃度は明らかに数倍以上高く、Pb の濃縮傾向が示唆されている。同様の濃縮傾向は Fig.4(c) の Mn にも確認される。Mn は通常の燃焼プロセスでは揮発性重金属に分類されないが、本研究で取り扱ったガス化溶融炉飛灰等においては溶融プロセスにおける温度の高さ (>1200 $^{\circ}\text{C}$) のために、Mn が揮発性としての挙動を示したものと推測される。一方、Ti の分析結果にはサブミクロン微粒子への濃縮は確認されず、典型的な不揮発性の挙動を示した。

Fig.3 ELPI で測定された飛灰粒子中の
粒径分布および LIBS で測定された粒径
別 Pb 質量分布

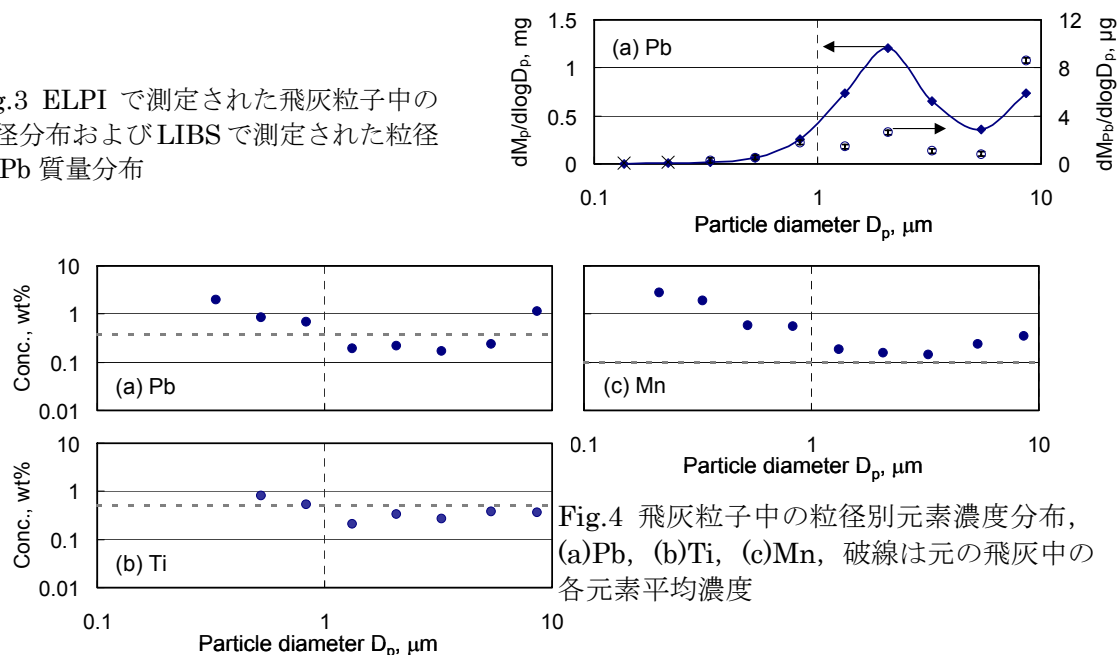


Fig.4 飛灰粒子中の粒径別元素濃度分布,
(a)Pb, (b)Ti, (c)Mn, 破線は元の飛灰中の
各元素平均濃度

次に常圧の紫外光域で Cd の分析が行われた。まず、飛灰試料からの LIBS シグナルにおける Cd 線スペクトル (228.8nm) が確認され、標準試料を用いた検量線が作成された。しかし、実際の飛灰を用いた分析条件では、プラズマブレイクダウンから Cd 線スペクトルの緩和時間が短く、相対的にバックグラウンドノイズが高いため、本研究で ELPI インパクションプレート上に付着する微量な飛灰中の Cd 含有量の測定には LIBS の精度が不足することが確認された。すなわち、粒径別 Cd 濃度分析においては定量的に確からしい結果がえられなかった。これにより今後の精度向上のためには減圧条件による「緩和時間の拡大」「バックグラウンドノイズの低減」が必須であることが分かった。この分析精度の不足は研究当初から予想されたことではあったが、紫外光域での減圧条件の重要性は改めて実験的に確認されたかたちとなった。本研究では既に金属材料研究所我妻教授、松田助手の協力を得て、分光分析用減圧チャンバーの準備、チャンバー内へのインパクションプレート設置用のアダプタの作製を終えている。

3. 研究成果

簡便かつ短時間で排ガス中微粒子に濃縮する重金属の粒径別測定を行う方法として、ELPI と LIBS を組み合わせた分析手法を提案し、実際にガス化溶融飛灰を用いた分析実験によって、Pb や Mn 等の揮発性重金属の微粒子への濃縮傾向を確認することができた。

4. まとめ

可視光域の線スペクトルを用いた分析では、本研究で提案する手法にて定量的な微粒子中元素の粒径別濃度分布が可能であることを実証した。しかし、紫外光域を用いる場合には検出感度の向上が不可欠であり、減圧条件での分析の重要性が改めて確認された。当初、本年度中に減圧条件での分析実験に入る予定であったが、減圧チャンバー、光学系のセットアップにとどまった。幸いにして H18 年度継続研究の機会が得られたので、今後直ちに減圧条件での分析条件の確立を行う予定である。

5. 発表(投稿)論文

- (1) "Simple and Rapid Analysis of Heavy Metal in Sub-Micron Particulates in Flue Gas", Yusuke YAMAMOTO, Ryo YOSHIIE, Shigeyuki. UEMIYA, Shinji KAMBARA and Hiroshi MORITOMI, The 6th International Symposium and Exhibition of Gas Cleaning at High Temperatures, Osaka, Japan (Oct., 2005)
- (2) "Analysis of heavy metals in sub-micron fly-ash particulates from waste incineration", Ryo YOSHIIE, SOLS2005: 13th International Symposium on Laser Spectroscopy, Daejeon, Korea (Nov., 2005) (invited)
- (3) "Analysis of heavy metals in sub-micron fly-ash particulates from waste incineration", Ryo YOSHIIE, ATA2005: 11th International Symposium on Advanced Techniques and Applications, Topic: Environment & Energy, Masan, Korea (Nov., 2005) (invited)
- (4) "LIBS を用いた廃棄物焼却飛灰の粒径別元素分析", 山本裕介, 義家亮, 上宮成之, 西村誠, 守富寛, 平成 17 年度日本分光学会秋季講演会 (平成 17 年 11 月)
- (5) "LIBS を用いた廃棄物焼却飛灰微粒子の粒径別重金属濃度評価", 蛸島義瑛, 山本裕介, 義家亮, 上宮成之, 西村誠, 守富寛, 日本鉄鋼協会第 151 回春季講演大会, シンポジウム「次世代鉄鋼迅速オンライン分析の実用化」(平成 18 年 3 月)