



## 小特集 放射線照射環境下における材料物性値のその場測定

# 2. 材料の物性値に対する放射線照射誘起効果

## 2. Radiation-Induced Effects in Physical Properties of Materials

### 2.4 イオンビーム誘起発光測定

#### 2.4 Ion Beam Induced Luminescence Analysis

永田 晋二, 且井 宏和, 星 勝也<sup>1)</sup>, 土屋 文<sup>2)</sup>, 藤 健太郎<sup>1)</sup>, 四竈 樹男

NAGATA Shinji, KATSUI Hirokazu, HOSHI Kazuya<sup>1)</sup>,

TSUCHIYA Bun<sup>2)</sup>, TOH Kentaro<sup>1)</sup> and SHIKAMA Tatsuo

東北大学金属材料研究所, <sup>1)</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>2)</sup>名城大学理工学部

(原稿受付: 2013年11月5日)

セラミックス材料の放射線照射挙動を観察する方法として、イオンビーム誘起発光 (Ion beam induced luminescence: IBIL) を利用したその場測定法について解説する。放射線が半導体やセラミックスにあたると可視光を発する場合があり、この発光特性は結晶欠陥に敏感である。イオンがこれらの材料に入射すると飛跡に沿って欠陥が作られることから、発光挙動は解析イオンの照射量とともに変化する。すなわちイオンを入射した場合の誘起発光分析はイオン照射下における材料変化のその場測定を実現していることになる。また、高速イオンを用いる場合には、誘起発光と同時に散乱粒子のエネルギー分析をすることで、組成および結晶性の変化についても定量的に調べることが可能である。本節では、イオンビーム誘起発光、さらに高速イオン散乱を組み合わせたその場観察実験による核融合炉材料への応用例を紹介する。

#### Keywords:

Ion beam induced luminescence, Fusion reactor, blanket structural materials, tritium system

#### 2.4.1 はじめに

Geiger と Marsden が行った  $\alpha$  線の散乱実験では、金属片から後方散乱されてくる  $\alpha$  粒子を、当時から蛍光体として知られていた硫化亜鉛で受け止め、その発光をひとつひとつ勘定したといわれている [1]。金属は一般に放射線をあてても可視光を生じないが、蛍光体のように放射線をあてると光を発する材料に KeV~MeV のエネルギーを持つ水素素、ヘリウムイオンを入射させてその発光を観察することで、放射線照射下での材料の変化をしらべることができる。

イオン照射による発光現象は古くから知られていたが、材料の照射効果の研究に用いられるようになったのは小型加速器による高速イオンビーム分析手法が広まった1970年代 [2] であり、さらに IBIL という名称で呼ばれるようになったのは近年のことである。この測定で着目する可視領域の光は外殻電子の励起によるので、原子分子の結合状態に関する情報が得られる。代表的な高速イオンビーム分析法である、ラザフォード後方散乱 (Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS) が原子核衝突を利用し、粒子誘起蛍光 X 線分光 (Particle Induced X-ray Emission: PIXE) が内殻電離を利用しているために、一般に電子状態に関する知見が得られないことは対照的である。

イオンの電子励起による発光特性は、やはりイオンの飛跡に沿って作られる損傷に敏感に反応するので、おのずとイオン照射下その場観察をしていることになる。原子核に注目する高速イオン散乱とは相補的な関係にあることから、イオンチャネリング併用した後方散乱分析や反跳水素分析を組み合わせることで発光挙動と構造、組成変化を同時にとらえることも可能である。

本節では、イオンビーム誘起発光の概要を述べ、核融合セラミックス材料として代表的なシリカ、アルミナ、リチウム酸化物、高分子材料などへの応用例について筆者らのグループの研究結果を交えながら紹介する。

#### 2.4.2 イオンビーム誘起発光

イオンが固体内に入射すると、イオンのもつエネルギーの一部は弾性衝突により固体構成原子核に与えられ、また残りは非弾性衝突として原子の励起に費やされる。前者を核的エネルギー損失、後者を電子的エネルギー損失と呼ぶが、MeV 程度のイオンでは電子的エネルギー損失の割合が圧倒的に大きい。金属の場合には一般に電子励起に費やされたエネルギーはやがて格子振動となり、熱エネルギーとして散逸する。一方で半導体、絶縁体の場合には、電子—

Corresponding author's address: Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, MIYAGI 980-8577, Japan

Corresponding author's e-mail: nagata@imr.tohoku.ac.jp

正孔対の生成や、励起された状態から光子の放出が起こる。

イオンビーム誘起発光測定では、イオン銃や小型加速器から得られる KeV~MeV のイオンビームを試料にあて、発生する光をレンズや光ファイバで真空外に取り出し、分光分析を行い、イオン照射下における発光挙動の変化を観察する。発光強度にもよるが、感度のよい CCD カメラを用いれば毎秒 1~10 スペクトルの収集を十分な波長分解能で行うことができる。

半導体荷電粒子検出器にイオンが飛び込んだ場合には入射イオンのエネルギーに比例した数の電子—正孔対が生成されるが、発光強度と入射エネルギーとの関係は一般には単純ではない[3]。ただし、MeV 程度の水素、ヘリウムイオンを入射イオンとして用いる場合には、材料中に様に発光中心が存在するときの発光強度は、イオンの投影飛程の大きさに比例することが多い[4]。このとき発光強度は電子的阻止能にはよらず、ほぼ一定であり、発光強度は発光中心の数に対応すると考えてよい。シリカは例外のひとつであり、水素イオンではエネルギー損失とともに発光強度が増加するが、ヘリウムでは阻止能が大きくなるとむしろ発光強度がやや減少する[5]。発光中心の濃度を定量的に考察する場合にはこの点に注意する必要がある。シリカやアルミナのように欠陥と光特性に関する研究の蓄積がある材料は数少なく、発光中心がどのような構造をもっているか特定されていない場合が多い。すでに述べたように、後方散乱、反跳水素検出など複数の手法を併用して取り組むことも重要である。

### 2.4.3 イオンビーム誘起発光の応用例

#### (1) シリカ

窓材、伝送用ファイバ、絶縁材料としてシリカは広範囲に用いられる材料である。代表的な欠陥である E'中心 ( $\equiv \text{Si}\cdot$ )、非架橋酸素ホール中心 (NBOHC,  $\equiv \text{Si}\cdot\text{O}\cdot$ )、過酸素ラジカル ( $\equiv \text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot$ ) は、常磁性であることから光吸収分光だけでなく電子スピン共鳴法 (ESR) によってもよく調べられている。一方で、ESR 不活性な酸素欠陥も多く存在することが指摘されており[6,7]、とくに原子はじき出しが起こる環境下ではこれら酸素欠陥が重要な役割を果たすことが予想される。この点、イオンビーム誘起発光は ESR 不活性な酸素欠陥を検出できることからシリカの損傷過程を調べるうえで役に立つと考えられる。シリカのイオンビーム照射誘起発光については比較的多くの報告がある[2,3,5,8-10]が、本節ではとくに OH 基に着目して話を進める。

シリカの照射特性は不純物によって大きく影響を受け、フッ素添加、水素処理などが放射線下での光透過吸収特性の改善に役立つことが知られている[11]。シリカに放射線をあてると青、赤双方にブロードな発光ピークが現れ、これらの発光挙動はやはり OH 基のような不純物濃度におおきく影響される[12]。たとえば高純度の溶融シリカでは 3.1 eV を中心に強い発光が得られるが、OH 基を多く含む合成シリカではこのピークは全くみられない(図 1)。この 3.1 eV の発光は、高純度の溶融シリカにのみ存在する

B2 $\beta$  とよばれる酸素欠陥といわれている。イオン照射では、3.1 eV 発光は照射初期に観察されるが、急激に微弱になるとともに発光の中心は 2.7 eV に移る。2.7 eV の発光は B2 $\alpha$  と呼ばれ、原子はじき出しによって形成される酸素欠陥である。照射とともに現れるもう一つの特徴的ピークは NBOHC に関連する 1.9 eV を中心とするものである。OH 基濃度が増加すると 1.9 eV ピークは増加する。イオン照射にともない OH 基の分解が起こり、NBOHC を形成していると考えるのは不都合でない。一方で、OH 基濃度が低いほど 2.7 eV ピークは大きく成長する(図 2)。OH 基濃度が高いシリカではガラスネットワークに余裕があるので B2 $\alpha$  中心が固定されにくいと予想される。また、OH 基より遊離した H 原子が酸素欠陥に捕捉され、E'中心になることも考えられる。

イオンの励起密度は高いので、はじき出し欠陥が電子励起によって形成されるという報告もある[13]。興味深い電子励起効果は水素、ヘリウムイオンビーム照射下での B2 $\alpha$  中心の生成曲線から発光中心の生成率を評価すると水素とヘリウムで著しく異なる。照射初期をみると、ヘリウムイオンの場合の B2 $\alpha$  中心生成率は水素にくらべ核的エネルギー付与の関数として急激に増加している。B2 $\alpha$  中心の消滅を加えて解析すると、生成率と消滅率の比がちょうど核的エネルギー損失と電子的エネルギー損失の比になっている[14]。この結果は、おもに核的衝突で酸素欠陥が生成さ

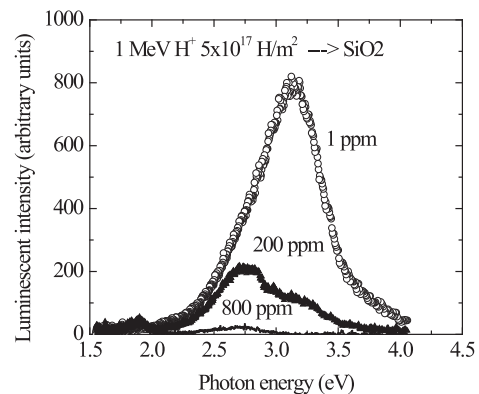


図 1 種々の OH 基濃度をもつシリカガラスの 1 MeV 水素イオン誘起発光スペクトル。

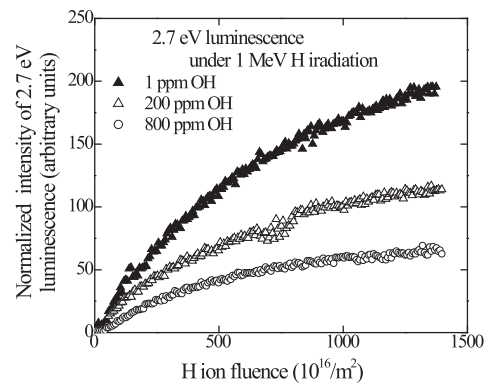


図 2 種々の OH 基濃度をもつシリカガラスの 2.8 eV 発光強度の 1 MeV 水素イオン照射量依存性。

れ、電子的能量付与によって回復がおこっていることに対応している。

シリカは放射線照射によって発光中心が形成され、光伝達としてだけでなく、発光材料としても興味のある対象である。OH基濃度によってシリカの光吸収特性を制御する方法は近年とくに紫外レーザーの発展に付随して研究が行われており、誘起発光特性についても不純物による制御が期待される。

### (2) $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ では酸素空孔に電子が捕捉されたいわゆるF,F+中心と呼ばれる酸素空孔が青色発光中心として知られており、これらの発光は熱ルミネッセンス放射線検出器にも利用されている。イオンビームを入射した場合にもこれら二つの発光がそれぞれ3.0, 3.8 eVを中心としたピークとして生成、消滅していく過程が観察されるので、複雑ではあるが、欠陥形成機構を検討することができる[14]。とくに照射誘起絶縁劣化(Radiation Induced Electrical Degradation: RIED)との関連から多くの考察がなされている[15, 16]。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ の特徴はルビー、サファイアなど、不純物として含まれる微量の遷移金属元素も発光中心としてふるまう点である。とくにクロムは高純度の結晶にもアルミの置換位置におさまった三価のイオンとして混入しており、693 nmに鋭いピークをもつ発光を示す。イオン照射によって $\text{Cr}^{3+}$ 発光中心も損傷をうけるので、アルミナの場合、イオン照射による酸素欠陥の生成消滅による青色発光が複雑に変化するのに対し、 $\text{Cr}^{3+}$ の発光強度は指数関数的に単調に減少していく。発光強度の減少率は核的エネルギー損失量に比例し、電子的能量損失には無関係である[4]。

### (3) 三元系リチウム酸化物

D-T反応を利用する核融合では燃料であるトリチウムの確保が不可欠であり現在のところ、炉心を囲むようにリチウム元素を含む材料をおくことで、中性子との核反応を利用したトリチウム増殖システムを構築する必要がある。なかでもリチウムを含む固体酸化物を用いた増殖材料は有望とされており、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ などの三元系酸化物に関する研究が進んでいる[17-21]。

三元系酸化物のなかでも $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ は2.9 eV近傍に強い発光を示す。発光の起源は明らかではないが、F中心型の酸素欠陥に電子が捕獲されたものであろうという意見もある。また、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ は空气中に放置することで水素を容易に取り込む性質があり、イオン注入などで強制的に水素を導入しなくても室温で約20 at.%程度まで水素を吸蔵する。興味深いことに $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ の青色発光は、水素濃度が増えるとともに発光強度が減少する(図3)。発光が酸素欠陥に由来すると仮定すれば、やはり酸素欠陥と水素との相互作用が重要であることを示す結果である。

三元系リチウム酸化物は一般に白色の粉末として得られるものが多いが、 $\text{LiAlO}_2$ や $\text{LiTaO}_3$ などは透明単結晶製作技術も確立している。このような単結晶試料を用いれば、イオン誘起発光とイオン散乱を併用して、分光分析と結晶性変化を同時にとらえることが可能である。 $\text{LiTaO}_3$ は高温でも安定した三元系リチウム酸化物であり、イオン照射

下では1.5-3.5 eVの範囲にわたるブロードな緑色発光がみられる。発光はTa原子を中心とし酸素を頂点とする八面体構造に関連すると考えられている。イオン照射を行うと誘起発光強度は減少する一方で、イオンチャネリングで観測されるはじき出し原子の数は増加する。1 MeV水素イオン照射では発光強度の減少とはじき出し原子数の変化に対応が見られ発光中心の損傷が核的衝突と直接関係している。一方で、1 MeVの酸素イオン注入の場合には、電子励起の効果が示唆され、はじき出された原子が<001>方向の原子列中の格子間原子として存在する可能性を示している(図4)。

### 2.4.4 高分子材料

高分子材料もまた荷電粒子の飛跡にそった電子励起によって分子軌道間の電子の遷移が起こり、可視光領域で強い発光を示すものがある。発光効率がよく、安価な高分子材料はプラスチックシンチレータとして柔軟な放射線モニタリングシステムへの応用に希望がもたれている[22, 23]。

ペットボトル、透明フィルムなどとして我々の身近で使用されるポリエステル高分子材料であるポリエチレンテレフタレート(Polyethylene terephthalate, PET)やポリエチレンナフタレート(Polyethylene naphthalate, PEN)も紫外線をあてると強い青色発光を生じる。PETおよびPEN膜のイオンビーム誘起発光は400~600 nmにわたるブロードなスペクトルとして現れ、初期状態ではPENのほう

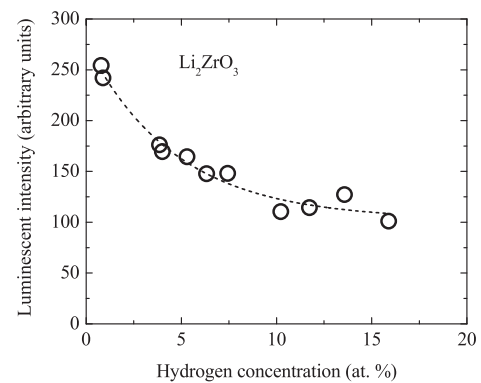


図3  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ における1 MeV水素イオン誘起発光強度の水素濃度依存性。

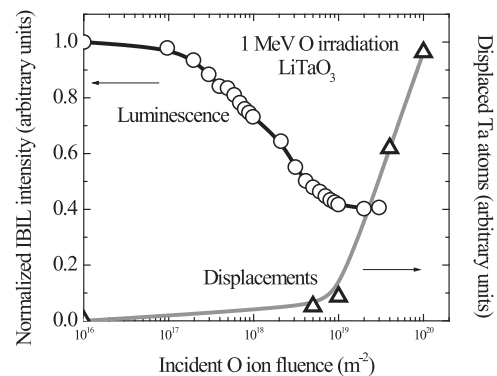


図4  $\text{LiTaO}_3$ における1 MeV酸素イオン誘起発光強度と、はじき出しTa原子数の照射量依存性。

がPETの数十倍以上の発光強度をもつ[24]。照射とともに急激に発光強度は減少しスペクトルの形状も変化する。発光強度の減少曲線(図5)はイオンの核的エネルギー損失ではなく、電子的エネルギー損失によって説明できる[25]。

同時に散乱分析を行うことで、発光特性の劣化と組成変化を同時に観察することができる。H, C, Oいずれの構成元素も照射とともに膜から放出されるが、とくにO原子の減少は照射前の30%にも達する[26]。真空中でイオン照射した試料を大気にさらすと発光強度は回復する。大気暴露では、イオン照射表面から、吸着水分子の解離によって膜中に取り込まれることにより回復が起こると予想される。PEN膜の発光強度は紫外線照射によっても減少するが、照射後数時間を経ても室温における回復は起こらない。

高分子材料は一般に放射線損傷による発光特性の変化が大きい。安価で様々な形状に対応できる点は魅力である。照射後の回復がおこないとすれば、発光の減衰と吸収線量との関係をあきらかにすることで、発光量から吸収線量を評価し得るので、高分子フィルムを用いた放射線イメージングシステムの構築も可能であろう。

#### 2.4.5 まとめ

酸化物セラミックスの動的照射効果を観察する方法としてイオンビーム誘起発光測定の概要と応用例を紹介した。高速イオンビームを利用することで、イオン照射下における損傷過程を直接観察できることに加え、組成や結晶性の変化についても同時に分析することで、定量的な検討を行うとともに、酸素欠陥と水素の相互作用についても考察を加えることが可能である。一方で、イオン誘起発光をはじめとする高速イオンビーム分析は発光中心の構造や発光機構に対する情報を直接与えてくれるものではないことに注意する必要がある。また、発光効率がイオンエネルギーや温度依存性をもっていること、誘起発光が試料中で吸収される場合があること、原則としてイオンの飛跡にわたる積分量を計測していることなど、複雑な状況を念頭に置いて実験を工夫していくことが大切である。

#### 参考文献

[1] E. Segre, *From X-ray to Quarks* (W.H. Freeman and Company, New York, 1980) p. 106.

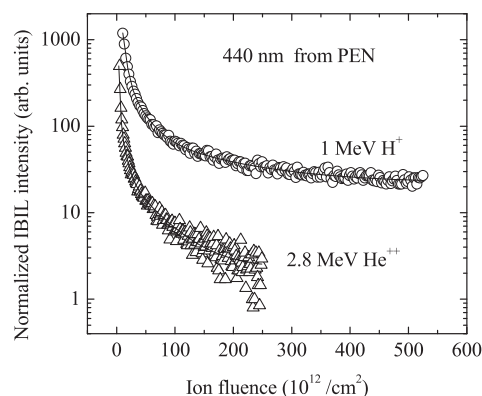


図5 PEN膜における1 MeV水素および2.8 MeVヘリウムイオン誘起発光強度の照射量依存性。

- [2] P.J. Chandler *et al.*, *Rad. Eff.* **42**, 45 (1979).  
 [3] M. Fujiwara *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth.* **B116**, 536 (1996).  
 [4] A. Inouye *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **367-370**, 1112 (2007).  
 [5] S. Nagata *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **386-388**, 1045 (2009).  
 [6] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).  
 [7] A.N. Truhkin, H.-J. Fiting, *J. Non-Cryst. Solids* **248**, 49 (1999).  
 [8] F. Jaque and P.D. Townsend, *Nucl. Instrum. Meth.* **182/183**, 781 (1981).  
 [9] T. Tanabe *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **258-263**, 1914 (1998).  
 [10] K. Moritani *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **312**, 97 (2003).  
 [11] H. Imai *et al.*, *Phys. Rev. B* **38**, 12772 (1988).  
 [12] S. Nagata *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **329-333**, 1507 (2004).  
 [13] H. Hosono *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 317 (1988).  
 [14] S. Nagata *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **367-370**, 1009 (2007).  
 [15] A. Al Ghamdi and P.D. Townsend, *Nucl. Instrum. Meth.* **B46**, 133 (1990).  
 [16] T. Tanabe *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **233-237**, 1344 (1996).  
 [17] K. Moritani *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **373**, 157 (2008).  
 [18] H. Moriyama *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **258-263**, 587 (1998).  
 [19] H. Katsui *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **386**, 1074 (2009).  
 [20] H. Katsui *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 2735 (2010).  
 [21] H. Katsui *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **417**, 735 (2011).  
 [22] A. Quaranta *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **191**, 680 (2002).  
 [23] H. Nakamura *et al.*, *Proc. R. Soc. A* **466**, 2847 (2010).  
 [24] S. Nagata *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **267**, 1553 (2009).  
 [25] S. Nagata *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 3099 (2010).  
 [26] M. Saito *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 2918 (2010).