

特集

放射線を利用した計測・評価技術

陽電子消滅を用いた材料中の空孔型欠陥の評価

上殿 明良^{*1} 大塚 崇^{*1} 伊東 健一^{*1} 森 和照^{*1}
 鈴木 良一^{*2} 大平 俊行^{*2} 石橋 章司^{*3}

1. はじめに

材料分析は産業の発展を支える基幹技術である。数多くの分析手法が開発、使用されているが、それらを「微量分析」と「状態分析」に分類してみる。微量分析とは、固体中の不純物、例えば環境ホルモンやダイオキシンなど、材料や環境に本来存在する物質とは異質の物質を検出するための手法である。一方、状態分析とは、その異質の物質がどのような状態で母体に入り込んでいるかを検出、分析するという意味で使われることが多いので、「化学状態分析」とすればより意味が明確になる。しかし、その母体を構成する原子や分子がどのような状態にあるかを分析する場合も状態分析に含めて良いだろう。陽電子消滅は、固体中の原子・分子がどのように配列しているかを調べる状態分析手法である¹⁻⁶⁾。特に、サブ・ナノレベルの空隙を感度良く非破壊で検出できるため、材料開発の指標を与える手法として使用されてきた⁷⁻⁹⁾。

陽電子を空孔型欠陥検出ツールとして用いた場合の特徴を以下に示す。

- 検出できる欠陥は単一原子空孔から空隙、ポア（サイズ：数10 nm³）程度
- 空孔検出手法としては高感度（ $\geq 10^{16}$ cm⁻³）かつ非破壊検査
- 試料の温度、伝導性などの制限がない（液体でも可能）。このため、陽電子で評価できる材料は、金属、半導体、絶縁体、高分子と広範囲
- 試料最表面から数 μ m までの欠陥深さ分布検出が可能

本稿では、陽電子消滅の原理について簡単に述べた後、高分子の自由体積の評価、半導体の点欠陥検出へ応用した例を紹介する。

2. 陽電子消滅の原理

陽電子は電子の反物質で、電子と同じ静止質量(m_0)を持つが、その電荷は正(+ q)である。通常、陽電子は β^+ 崩壊する放射性同位元素から得られる。陽電子は物質中に入射すると電子と対消滅するが、消滅により質量がエネルギーに転換され、主に2個の光子が反対方向に放出される。一つの光子のエネルギーはアインシュタインの方程式より $m_0 c^2$ (511 keV) となり γ 線に対応する。図-1に²²Naから放出された陽電子と電子が消滅し γ 線を放出する様子を示した。消滅前に電子が運動量を持つ場合（図中では右方向、消滅前後で運動量

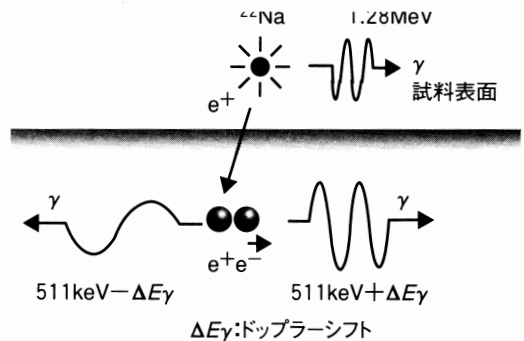


図-1 陽電子・電子対消滅の模式図
 β^+ 崩壊する²²Naから放出された陽電子と電子が消滅し、消滅 γ 線を放出する。

*1 筑波大学数理物質科学研究科 Akira Uedono, Takashi Otuka, Kenichi Ito, Kazuteru Mori
 *2 産業技術総合研究所計測フロンティア部門 Ryouichi Suzuki, Toshiyuki Ohira *3 産業技術総合研究所計算科学部門 Shouji Ishibashi

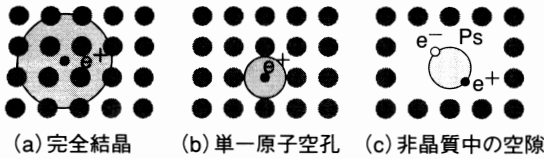


図-2 空孔型欠陥による陽電子の捕獲

陽電子はイオン殻から反発力を受け、格子間位置に存在しようとするが (a)、空孔型欠陥が存在するとこれに捕獲される可能性がある (b)。非晶質等に存在する空隙では (c)、ポジトロニウム (Ps) が形成されることがある。

も保存されるため、 γ 線のエネルギー (E_γ) はドップラー効果により511 keVから変化する。 E_γ とドップラー効果の関係は、 $E_\gamma = m_0 c^2 \pm \Delta E_\gamma$ で与えられる。ここで、 $\Delta E_\gamma = c p_L / 2$ で、 p_L は γ 線放出方向の電子の運動量分布である。

図-2には、陽電子が空孔型欠陥に捕獲される様子を模式的に示した。陽電子は正の電荷を持ち、イオン殻から反発力を受けるため、格子間位置に存在しようとする(a)。一方、陽電子は固体に入射した後、空孔型欠陥に捕獲される可能性がある (b)。この場合、空孔型欠陥中の電子と消滅することになるが、その電子運動量分布は、格子間位置の電子とは異なるので、ドップラー拡がりに変化が現れる。よって、消滅 γ 線のドップラー拡がりを測定し、完全結晶中のそれと比較すれば陽電子が欠陥に捕獲されたことがわかる。空孔型欠陥に母体の原子と異なる不純物が隣接した場合、欠陥中の電子構造が変化するため、ドップラー拡がりは変化する。また、空孔型欠陥中では電子密度が低いので、欠陥に捕獲された陽電子の寿命は長くなる。例えば、Si中の平均陽電子寿命は約220 psであるが、単一原子空孔では約260 ps、複空孔では約300 psとなる。よって、陽電子寿命を測定することによっても欠陥の同定が可能である。

陽電子が、高分子等の非晶質物質中に存在する空隙ないしは自由体積に捕獲された場合、電子と陽電子は水素様の原子、ポジトロニウム (Ps) を形成することがある [図-2 (c)]。Psはスピンが二重項 (パラ、p-Ps) と三重項 (オルソ、o-Ps) の場合で真空中の寿命が異なり、それぞれ0.125 ns 及び140 nsとなる。o-Psの寿命は長いため、固体試料中では種々の反応を経て消滅する。o-Psが空隙に捕獲された場合、陽電子はペアを組む電子

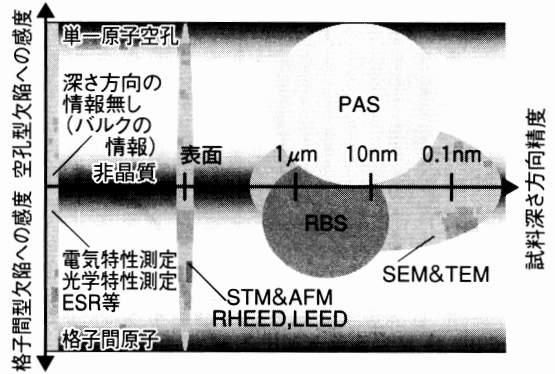


図-3 陽電子と他の状態分析手法の比較 (陽電子ポジシジョンマップ)

ではなく、空隙の壁面を構成する原子ないしは分子の電子と消滅する可能性がある。この現象はピックオフ消滅と呼ばれ、空隙サイズが小さいとピックオフ消滅の率が上がるので、o-Psの寿命から空隙サイズを見積もることができる¹⁰⁾。

状態分析方法としての陽電子消滅のポジシジョンを主に無機物を評価する代表的な評価手法と共に図-3に示す。ここで、不純物など異種原子の状態分析方法と微量分析は除外してある。空孔型欠陥に感度がある手法ほど縦軸上部へ記入することにする。例えば、縦軸の最上部は単一原子空孔に感度がある検出手法を記入する。反対に縦軸 (下) は格子間原子への感度が高い手法を記入する (縦軸の原点付近は非晶質状態とする)。横軸は、深さ方向にどれだけ精度があるかを示す。たとえば、電気的特性はしばしば微量な点欠陥に影響を受けるが深さ方向に感度がない。AFMやRHEEDは表面の欠陥に敏感な手法である。断面SEM、TEMからは、高精度な深さ方向の情報を得ることができるが、点欠陥をこれらの手法で研究できる例は限られている。ラザホード後方散乱法 (RBS) からは、深さ方向の情報が得られるが、空孔型欠陥よりも格子間型欠陥に感度が高い。陽電子消滅 (PAS: Positron Annihilation Spectroscopy) はRBSと電子顕微鏡の中間程度に位置する。上記分析法の多くは、測定のために特殊な準備が必要であり (電極形成、薄膜化等)、また、破壊検査であることが多く、非破壊検査法である陽電子のユニークさは際立っている。

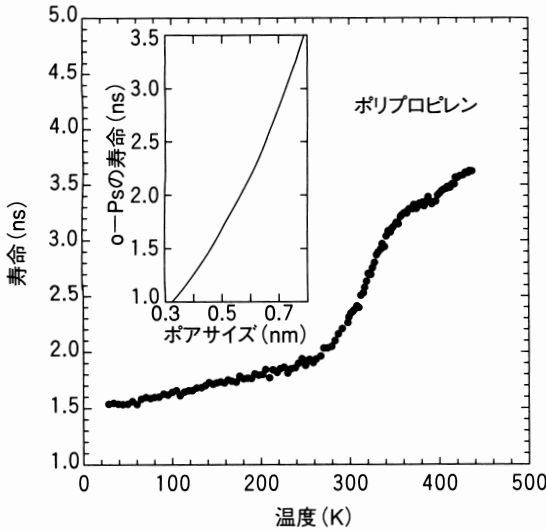


図-4 ポリプロピレンにおけるo-Psの寿命の温度依存性。寿命と自由体積サイズの関係を図中に挿入した。

3. 陽電子消滅を用いた空隙評価

本章では、陽電子消滅を用いた空隙評価の例として、高分子(ポリプロピレン: PP)とSiを評価した結果を紹介したい。図-4には、イソタクチックPP(分子量: $M_w = 2.5 \times 10^6$)の陽電子寿命スペクトルを解析することにより得られたo-Psのピックオフ消滅に対応する寿命値 (τ_3)の試料温度依存性を示す¹⁰⁾。図より30-260 Kでは、 τ_3 の温度係数はほぼ一定である。温度係数が増大し始める温度(260 K)は、通常、PPのガラス転移点(T_g)として測定される温度に一致する。 T_g 付近の τ_3 の振る舞いは T_g 以上で活発になるミクロブラウン運動により空隙サイズが温度に対して非線形に増大し始めることに対応する。 τ_3 と空隙サイズの関係を示す校正曲線を図-4中に示した¹¹⁾。30-260 Kでは、温度上昇に伴う空隙の熱膨張が τ_3 の温度依存性に表れていると考えられる。 T_g 以下の τ_3 の温度係数は、種々のポリエチレン(PE)、ポリエチレン、ポリスチレン(PS)ではほぼ一致し、分子量依存性もないため、これらの高分子では空隙サイズの熱膨張率は同一であると考えられる。ただし、 τ_3 の絶対値はPE、PP、PSの順に大きくなる。これはメチル基やフェニル基の存在により主鎖同士が接近できず、結果として空隙サイズ

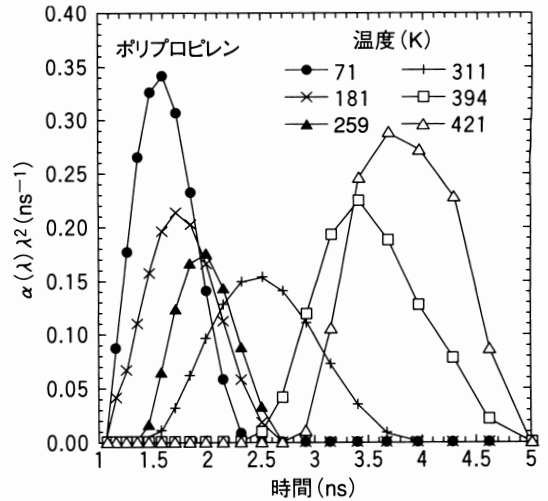


図-5 ポリプロピレンにおけるo-Psの寿命分布。それぞれの温度での分布が自由体積サイズ分布に対応する。

が上昇しているためであると考えられる。

図-5にPPの陽電子寿命スペクトルをラプラス逆変換し²⁾、o-Psの寿命分布を求めた結果を示す。縦軸は、それぞれの寿命値に対応するPsの形成率に関する。図より、 T_g 以上の温度では寿命の分布が広がるのがわかる。この結果はミクロブラウン運動により、空隙のサイズ分布が広がっていることを示唆する。 T_g 以下では、Psの形成率は高くなる傾向にあるが、試料温度が低下すると、陽電子とPsを形成するために使用できる電子の数が多くなるため、自由体積密度が上昇しているためではない。

高分子中の自由体積は高分子の力学的性質や化学反応、分子拡散に重要な役割を果たしている。陽電子を用いれば自由体積のサイズやその分布の見積もりを行うことができるので、機能性高分子の設計に重要な指針を与えることができる。また、近年その重要性を急速に増しているナノ・ハイテクノロジー分野におけるソフトマテリアルの開発にも貢献することができると考えられる。

陽電子消滅を結晶性の物質に適用した場合、原子が1個から数個抜けた程度の空隙型欠陥検出も可能である。図-6にはSiGe上へエピタキシャル成長させた単結晶Si薄膜(厚さ: 30 nm)に対応するドップラー拡がり分布を示す¹³⁾、図中、運動量分布が狭い領域($p_L < 1.2$ au)は、陽電子と

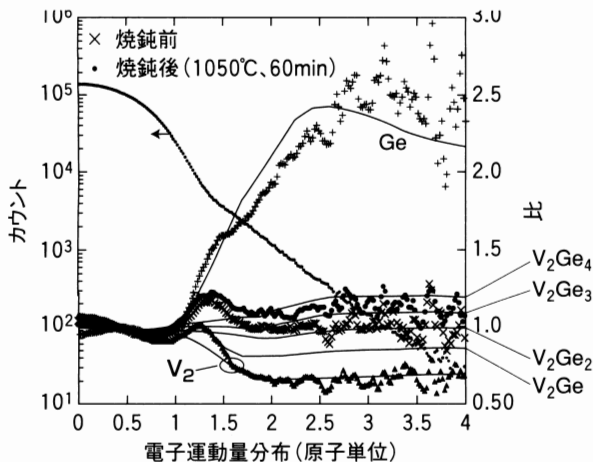


図-6 Siのドップラー拡がり(右横軸)とGe、Siの複空孔及びSiGe上に形成したSi薄膜のドップラー拡がりの比(左横軸)。図中、曲線は第一原理計算により得られた結果である。

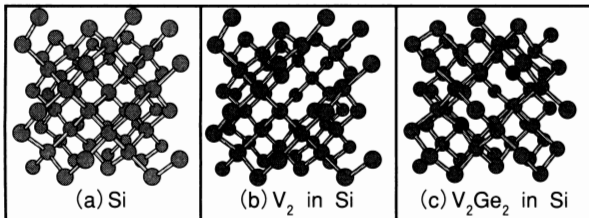


図-7 SiGe上に形成したSi薄膜の点欠陥の構造 (a) Si単結晶、(b) 複空孔、(c) 複空孔-Ge複合体(黒丸がGeを示す)

価電子の消滅に対応し、広い領域は内殻電子との消滅に対応する。Ge、Siの複空孔、及びSi薄膜のドップラー拡がりを測定し、Siとの比を計算した結果も図に示した(左横軸に対応)。複空孔中では内殻電子との消滅確率が下がる様子がわかる(内殻電子に対応する領域で値が1より小さい)。一方、原子番号がSiより大きいGeでは内殻電子との消滅確率が高くなるため、この領域の値は大きくなる。図中の曲線は、projector augmented-wave (PAW) 法^{14,15)}を用いて計算した結果で、実験と理論が良く一致することがわかる。Si薄膜については、成長直後と1050℃焼鈍後の試料を評価した結果を示す。焼鈍前では、複空孔の場合に比較して、内殻電子との消滅確率が上がっており、この傾向は焼鈍温度が上昇すると顕著になる。Si中

の複空孔とGe原子の空孔複合体のドップラー拡がりを計算した結果、Ge原子の数が多くなるほど内殻電子との消滅確率は上昇し、実験結果を説明するには、焼鈍前で2個程度、焼鈍後で3-4個のGe原子が複空孔と複合体を形成している必要があることがわかった。実験と計算の比較により求めた欠陥の構造を図-7に示す。ただし、Siの複空孔の焼鈍温度は200-250℃程度であるため¹⁶⁾、1050℃焼鈍後に複空孔が単独で存在しているとは考えられない。よって、Si薄膜膜に存在する転位や析出物等に関する空隙のサイズが複空孔程度のサイズになっていると考えられる。

4. 結語

陽電子消滅を用いれば無機物、有機物を問わず空孔型欠陥の評価が可能である。今後、有機物と無機物の複合体が新機能材料として開発、使用されるケースが増えてゆくと予想されるが、陽電子消滅は双方に過不足なく適用できるポテンシャルを秘めている。今後も陽電子消滅をツールとして、材料開発の現場に有意義な情報を提供してゆきたい。 ■

参考文献

- 1) 谷川庄一郎: 物理学最前線 5、共立出版(1983)。
- 2) 伊藤泰男、鍛冶東海、田端米穂、吉原賢二: 素粒子の化学、学会出版センター(1985)。
- 3) 白井泰治: 日本金属学会会報 27、869 (1988)。
- 4) 堂山昌男: あたりあ 34、559 (1995)。
- 5) 長谷川雅幸: あたりあ 35、93 (1996)。
- 6) R. Krause-Rehberg and H.S. Leipner: Positron Annihilation in Semiconductors, Solid-State Sciences (Springer-Verlag, Berlin, 1999) vol. 127。
- 7) 上殿明良、谷川庄一郎: 高分子 44、136 (1995)。
- 8) 上殿明良、後藤正和、樋口恵一、池内恒平、Abdul Hamid Alaa Salaa、山部紀久夫、白石賢二、知京豊裕、山田啓作、北島洋、三橋理一郎、堀内淳、鳥居和功、有門経敏、鈴木良一、大平俊行: 表面科学 26、268 (2005)。
- 9) 上殿明良、鈴木良一、大平俊行、石橋章司: 応用物理 74、1223 (2005)。
- 10) A. Uedono, T. Kawano, S. Tanigawa, M. Ban,

- M. Kyoto and T. Uozumi: *J. Polym. Sci. B* 35, 1601 (1997).
- 11) H. Nakanishi, S.J. Wang, and Y.C. Jean: *Positron Annihilation Studies of Fluids*, S.C. Sharma, Ed., (World Scientific, Singapore, 1988) p. 292.
- 12) R.B. Gregory, *Nuclear Inst. & Meth. A* 303, 496 (1991).
- 13) A. Uedono, N. Hattori, H. Naruoka, S. Ishibashi, R. Suzuki and T. Ohdaira: *J. Appl. Phys.* 97, 023532 (2005).
- 14) P. E. Blöchl: *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- 15) S. Ishibashi: *Materials Science Forum* 445-446, 401 (2004).
- 16) A. Uedono, Y. Ujihira, A. Ikari, H. Haga, and O. Yoda: *Hyperfine Interactions* 79, 615 (1993).