

陽電子寿命測定法を用いた
高分子材料表面解析装置の開発研究

濱田 栄作

博士(理学)

総合研究大学院大学
数物科学研究科
加速器科学専攻

平成11年度
(1999)

概要

本博士論文は、研究課題である「陽電子寿命測定法を用いた高分子材料表面解析装置の開発研究」についてまとめたものである。

陽電子の特徴的な現象に電子との対消滅がある。物質中に入射した陽電子は、原子・分子のイオン化や励起により熱エネルギー程度まで急速に減速される。熱化した陽電子は、物質中を拡散し、消滅位置の電子密度に逆比例する寿命で電子と対消滅する。この現象を検知することで、材料物性解析のプロブとして陽電子を利用することができる。高分子材料中では、ポジトロニウム(Ps)と呼ばれる電子と陽電子の水素結合様の束縛状態の形成・消滅過程が加わる。特に陽電子と電子のスピンの平行な状態のオルソ Ps(o-Ps) は、材料中の自由空間(空隙)に捕捉され、空隙の壁からしみ出た電子と相互作用し、1 ~ 4 ns の寿命で消滅する。この o-Ps の寿命とその形成率は、空隙のサイズや高分子の構造的・化学的特徴を反映したものである。これらの情報は陽電子が材料へ入射した時刻と、電子と対消滅した時刻を測定することで得られる(陽電子寿命測定法)。従来の陽電子寿命測定法では、放射性同位元素(RI)の β^+ 崩壊により得られる広範囲のエネルギー分布を持つ白色でかつ高速の陽電子(^{22}Na の場合、0 ~ 540 keV)を直接利用してきた。その結果、陽電子は材料表面から内部(数百 μm)まで広く分布し消滅するので、陽電子寿命測定法は材料のバルク分析法としてのみ認識されてきた。

陽電子を用いて材料の表面近傍の解析を行うためには、低速陽電子ビーム(0 ~ 数十 keV)が有用である。これは白色陽電子を減速材で熱化させ、拡散により再び減速材表面へ再放出した低速の陽電子(数 eV)を電場により引き出し、真空中を磁場輸送させることで得られる単色性に優れたビームである。したがって、加速電場により材料に対する陽電子の入射エネルギー(入射深さ)を任意に制御することができ、表面や界面、深さ方向に沿った物性解析、材料表面の欠陥等の研究に利用することができる。しかしながら、低速陽電子は減速材から時間的にランダムに発生するので、材料への入射時刻を検知することができず、時間情報を必要とする陽電子寿命測定法に適用することができない。

本研究では、陽電子寿命測定法を用いて高分子材料の表面解析を行うために、パルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発を行った。この装置は、あらかじめ定めた時間間隔(パルス間隔)で低速陽電子を材料へ入射でき、寿命測定に必要な陽電子の材料への入射時刻を決定することができる。

高分子材料中での o-Ps の寿命を測定するために、パルス化装置は以下の条件を満たす必要がある。

1. 高分子材料中の空隙に捕捉された o-Ps の寿命(1 ~ 4 ns)より、十分に短い装置時間分解能であること。
2. o-Ps の寿命より十分に長いパルス間隔(40 ns 以上のパルス化周期)であること。
3. 実験室レベルのコンパクトな装置にするため、陽電子源に RI を用いる。ただし、得ら

れる低速陽電子の数が少ないので、高いパルス化効率(全低速陽電子数に対して、時間的に集束された陽電子の割合)を達成すること。

これらの条件を満たすために、本装置は白色陽電子の低速化を行う減速材と接地したメッシュ電極との間に時間変化する加速電界を形成しパルス化を行うプレバンチャー、陽電子の通過・遮断を制御する電界反射型のチョッパー、高圧縮のパルス化を実現するRF(radio frequency)バンチング法を用いたメインバンチャーの3つのシステムから構成される。

本方式の特徴は、理想的なパルス化を行うプレバンチャーにより、高効率のパルス化を実現できるという点である。これは、RIを陽電子源とするパルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発を可能にし、実験室レベルのコンパクトな装置を開発することができた。本装置のパルス化効率は、40 nsのパルス化周期で50%の効率を達成した。このパルス化周期と効率は、荷電粒子のパルス化に用いられるRFバンチング法のみでは達成することが困難な値である。また、陽電子寿命測定システムの時間分解能は0.6 nsを達成し、本研究の目的である高分子材料中の空隙に捕捉された o -Psの寿命を測定できる十分な値である。

パルス化低速陽電子ビームを用いると、以下に述べるように陽電子寿命測定による研究の適用範囲をバルク試料解析から表面近傍解析へ広げることができる。

白色陽電子を用いる従来の陽電子寿命測定法では、フィルム状試料の測定は困難であったが、低速陽電子を用いる本装置はこれを可能にした。本研究では、低密度ポリエチレンフィルム(厚さ50 μm)の深さ方向(~ 1500 nm)に対する空隙サイズの測定を行い、表面近傍の空隙サイズがバルク中のものに比べ大きいことを示した。ポリエチレン基板に鉄層を蒸着した金属・高分子多層膜材料については、その境界面を検出し、非破壊的に蒸着膜の厚さを測定した。半導体材料の封止材として使用されるエポキシ樹脂にフィラー(ガラスビーズ)を充填した複合材料の測定では、表面近傍とバルク中でのフィラー分布の相違を明らかにし、複合材料の表面に樹脂層のみが存在することを非破壊的に確認した。また、エポキシ樹脂系硬化物材料表面での熱的特性を調べ、表面近傍での熱膨張係数の増大を実験的に確認した。

以上のように、本研究で開発したパルス化低速陽電子ビーム発生装置は、陽電子寿命測定による研究の適用範囲をバルク分析から表面近傍分析へ広げた。また、本研究で得られた高分子材料表面の情報は、従来の陽電子寿命測定法では得られないものであり、高分子材料の開発研究に重要な役割を果たすことが期待されるものである。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的とその意義	3
1.3 本論文の構成	4
第 2 章 陽電子物性研究の概要	5
2.1 陽電子の消滅過程	5
2.2 高分子材料中での陽電子の消滅過程	5
2.2.1 Ps の形成と消滅	7
2.2.2 物質中の Ps と原子・分子との相互作用	8
2.3 陽電子を用いた物性研究	9
2.3.1 陽電子寿命測定	9
2.3.2 消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定	12
2.3.3 低速陽電子ビーム	14
第 3 章 パルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発	17
3.1 プレバンチャー	18
3.1.1 プレバンチャーの原理	18
3.1.2 本方式の特徴	21
3.1.3 プレバンチャーのパルス化条件	22
3.1.4 パルス化バイアスの発生とその伝送系	25
3.1.5 パルス化バイアスの形成方法	26
3.1.6 焦点位置での陽電子の時間幅	28
3.1.7 プレバンチャーで用いるパルス化方式の特性	29
3.1.8 新パルス化方式の提案	37
3.2 チョッパー	38
3.2.1 チョッパーの原理	38
3.2.2 チョッパーの構造	38
3.3 メインバンチャー	40
3.3.1 RF バンチング	40
3.3.2 RF キャビティ (高周波空洞共振器)	40

3.3.3	RF キャビティの製作	40
3.3.4	RF キャビティの特性	41
3.4	パルス化低速陽電子ビームライン	45
3.4.1	低速陽電子ビームの発生と輸送	45
3.4.2	ターゲット部の構造	52
3.4.3	陽電子寿命スペクトルと入射時間プロファイルの測定系	53
3.5	パルス化低速陽電子ビーム発生装置の特性	55
3.5.1	パルス化低速陽電子ビーム発生装置の仕様	55
3.5.2	パルス化低速陽電子ビームの位相調整システム	56
3.5.3	パルス化低速陽電子ビーム発生装置の運転	56
第 4 章	陽電子寿命測定法を用いた高分子材料の表面解析	63
4.1	パルス化低速陽電子ビーム発生装置の最終調整	63
4.2	高分子材料ポリエチレンフィルムの表面解析	64
4.2.1	白色陽電子を用いた LDPE バルク解析	66
4.2.2	パルス化低速陽電子を用いた LDPE 表面近傍解析	67
4.3	金属・高分子多層膜の境界面測定	73
4.3.1	パルス化低速陽電子を用いた Fe/HDPE の陽電子寿命測定結果	73
4.3.2	低速陽電子ストップングプロファイルを用いた考察	77
4.4	パルス化低速陽電子を用いた複合材料解析	82
4.4.1	白色陽電子を用いた複合材料バルク解析	84
4.4.2	パルス化低速陽電子を用いた複合材料表面解析	85
4.5	エポキシ樹脂系硬化物材料表面の熱的特性	88
4.5.1	DSC を用いた熱分析	88
4.5.2	白色陽電子を用いた硬化物材料のガラス転移検出	90
4.5.3	パルス化低速陽電子を用いた硬化物材料表面解析	94
第 5 章	結論	100
付録 A	高周波空洞共振器	103
A.1	高周波空洞共振器の電磁気学的考察	103
A.1.1	空洞内の波動方程式	103
A.1.2	境界条件	104
A.1.3	空洞共振器内の電磁場	105
A.2	空洞共振器の特性	106
A.2.1	Q 値	107
A.2.2	シャントインピーダンス	109

目 次

2.1	陽電子寿命測定装置図	10
2.2	消滅 γ 線2光子角相関・エネルギードップラー広がり測定の原理	12
2.3	Sパラメーター, Vパラメーターの定義	13
2.4	材料表面で陽電子が感じるポテンシャルエネルギー	16
3.1	速度変調による時間集束の模式図	19
3.2	パルス化バイアス	20
3.3	理想的なパルス化バイアス	21
3.4	パルス化効率の比較	23
3.5	位相空間を用いたパルス化方式の比較	24
3.6	プレバンチャーで用いるパルス化バイアス	25
3.7	パルス化バイアスの伝送回路	27
3.8	モデレーター部の詳細図	27
3.9	パルス化バイアス自動形成システム	28
3.10	100 W 高速増幅器使用時のパルス化バイアス	31
3.11	275 W 高速増幅器使用時のパルス化バイアス	32
3.12	100 W, 275 W 高速増幅器使用時の陽電子入射時間プロファイル	33
3.13	100 W, 275 W 高速増幅器使用時のAl中の陽電子寿命スペクトル	34
3.14	275 W 高速増幅器使用時の陽電子入射時間プロファイル	35
3.15	パルス化バイアスにより計算した陽電子の入射時間プロファイル	36
3.16	チョッパシステムの構造	39
3.17	2次元電磁場解析プログラムSUPERFISHにより得られた計算結果	42
3.18	2次元電磁場解析プログラムSUPERFISHにより得られた電場分布	43
3.19	RFキャビティの設計図	44
3.20	メインバンチャー通過後の陽電子のエネルギー広がり	46
3.21	開発した低速陽電子ビームラインの全体図	47
3.22	開発した低速陽電子ビームラインの写真	48
3.23	減速電位差法による陽電子エネルギー分布測定	50
3.24	低速陽電子のエネルギー分布	51
3.25	ターゲット部の構造	52
3.26	各測定システム	53

3.27	低速陽電子ビームラインのブロック図	54
3.28	プレバンチャーに用いた理想波形と実際に与えたパルス化バイアス	57
3.29	プレバンチャーによる入射時間プロファイル	58
3.30	チョッパーシステムに用いたチョッパーバイアス	59
3.31	プレバンチャーとチョッパーシステムによる入射時間プロファイル	60
3.32	全システム通過後の陽電子のエネルギー分布	61
4.1	高分子材料カプトンの化学構造	64
4.2	カプトン表面近傍での陽電子寿命スペクトル	65
4.3	パルス化低速陽電子を用いたLDPEフィルムの陽電子寿命スペクトル	68
4.4	LDPEフィルム表面近傍の陽電子寿命解析結果(寿命)	69
4.5	LDPEフィルム表面近傍の陽電子寿命解析結果(強度)	70
4.6	LDPE表面近傍におけるS-parameter, V-parameterの変化	72
4.7	鉄50 nmを蒸着した高密度ポリエチレン試料の模式図	73
4.8	Fe/HDPE中の陽電子寿命スペクトル	74
4.9	入射エネルギーに対するFe/HDPE中の陽電子寿命成分の変化(寿命)	75
4.10	入射エネルギーに対するFe/HDPE中の陽電子寿命成分の変化(強度)	76
4.11	Fe/HDPE中でのS-parameter, V-parameterの変化	78
4.12	Fe/HDPE中の陽電子ストッピングプロファイル	79
4.13	入射エネルギーに対するFe/HDPEのHDPEに到達する陽電子の割合	80
4.14	測定と計算により得られた入射エネルギーに対する o -Psの強度変化	81
4.15	ビフェニル型エポキシ樹脂の化学構造	82
4.16	ノボラックフェノール樹脂の化学構造	83
4.17	複合材料の構造(YXPN-filler)	83
4.18	フィラー充填材料とエポキシ樹脂の陽電子寿命スペクトル	84
4.19	複合材料の断面像	86
4.20	複合材料の表面・バルク側での長寿命成分の変化	87
4.21	エポキシ環の化学構造	88
4.22	エポキシ樹脂の硬化剤による架橋反応	89
4.23	エポキシ樹脂系硬化物材料のDSC曲線	91
4.24	白色陽電子寿命測定によるガラス転移温度の検出(寿命)	92
4.25	白色陽電子寿命測定によるガラス転移温度の検出(強度)	93
4.26	硬化物材料表面での陽電子寿命成分の温度特性(寿命)	95
4.27	硬化物材料表面での陽電子寿命成分の温度特性(強度)	96
4.28	硬化物材料表面でのS-parameterの温度依存性	97
4.29	表面とバルク中での陽電子寿命の温度特性の相違	98
A.1	TM波の電磁場	106

表 目 次

2.1	陽電子を利用した分析法と得られる情報と特徴	6
2.2	W モデレーターの効率と得られる低速陽電子のエネルギー幅	15
3.1	任意波形発生器の主な仕様	26
3.2	10 W 高速増幅器の主な仕様	26
3.3	100 W, 275 W 高速増幅器の主な仕様	29
3.4	100 W, 275 W 高速増幅器使用時のパルス化条件	30
3.5	100 W, 275 W 高速増幅器を用いた場合の Al 中の陽電子寿命解析結果	30
4.1	白色陽電子を用いた LDPE フィルム中の陽電子寿命解析結果	67
4.2	フィラー充填材料, エポキシ樹脂の長寿命成分の比較	85

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景

1929年にP. A. M. Dirac[1]により存在を予言された陽電子は、1932年にC. D. Anderson[2]によって宇宙線の霧箱写真の中から発見され、反粒子の存在がはじめて検証された。陽電子の最も特徴的な現象に電子との対消滅がある。物質中に入射後、減速され、熱エネルギー程度になった陽電子は、消滅場所での電子密度に逆比例する寿命で消滅する。この現象を検知することで、材料物性解析のプロープとして陽電子を利用することができる。

金属、半導体中の陽電子消滅

上で述べたように消滅時の陽電子は熱化しており、その運動量は小さい。したがって、消滅時に放出される2本の消滅 γ 線の180°方向からのずれ(角相関)および消滅 γ 線のエネルギードップラー広がり、対消滅電子の運動量を直接反映したものとなる。特に前者の角相関測定はフェルミ面の測定に応用され、金属のフェルミオロジーの有力な研究手段となっている。また、原子の抜けた原子空孔型の欠陥や負に帯電した不純物原子にたいし、陽電子はその位置に選択的に捕獲され消滅するという特徴(欠陥敏感性)を持っており、格子欠陥に関する研究にも利用されている。この陽電子の欠陥敏感性は、半導体デバイスの電気的特性に悪影響を及ぼす半導体結晶中の格子欠陥(転位)の高感度検出を可能にする[3]。

高分子材料中での陽電子の消滅過程

絶縁体や分子性固体・液体・気体中の陽電子は、ポジトロニウム(Ps)と呼ばれる電子と陽電子の水素原子様の束縛状態を形成することがある。Psの真空中での結合エネルギーは6.8 eVと低く、その化学反応性は高い。この性質を利用すると、材料中の化学状態を知るプロープとしてPsを利用することができる。また、Psの消滅過程は材料中の分子との相互作用を反映するので、反応場所の情報を与えるプロープとしても利用され、このような現象を含めたポジトロニウム化学の分野が確立されている[3]。

高分子材料の陽電子消滅による研究は、金属や半導体の研究に比べ歴史は浅いが、高分

子の物性研究に有用であることが明らかになっている [4]。高分子材料中に入射した陽電子の一部は、スピンの平行な電子と結合してオルソ Ps(α -Ps) を形成する。真空中での α -Ps の寿命は、 142×10^{-9} s(ns) であるが、高分子の自由空間(空隙)に捕捉されると、空隙の壁からしみ出た電子と相互作用し、1 ~ 4 ns 程度の寿命で消滅する。陽電子寿命測定法は、この Ps の寿命やその形成率を測定し、空隙のサイズや高分子の構造的、化学的特徴についての情報を与え、Ps はナノメータープローブとして知られている [4]。

低速陽電子ビームの発生と表面研究の応用

従来の陽電子寿命測定法では、放射線同位元素 (RI) の β^+ 崩壊により得られる広範囲のエネルギー分布を持つ白色でかつ高速の陽電子 (^{22}Na の場合、0 ~ 540 keV) を直接利用してきた。その結果、陽電子は材料表面から内部(数百 μm) まで広く分布し消滅するので、陽電子寿命測定法は材料のバルク分析法としてのみ認識されてきた。

1970 年代から、陽電子に対して負の仕事関数を持つ物質を白色、高速陽電子の減速材として利用するようになった [5]。減速材中を熱化、拡散し、再び減速材表面に到達した熱化陽電子は、その負の仕事関数により低速陽電子(数 eV) として真空中に再放出される。この低速陽電子を電場、磁場輸送することで、単色性に優れた低速陽電子ビーム(0 ~ 数十 keV) が得られる [6]。この単色性に優れた低速陽電子ビームは、加速電場により材料に対する陽電子の入射深さを任意に制御することができ、表面や界面、深さ方向に沿った物性の解析、材料表面の欠陥等の研究に利用され、それまでの陽電子消滅研究の応用範囲を飛躍的に広げることになった [5]。

パルス化低速陽電子ビームの開発と陽電子寿命測定法への応用

陽電子寿命測定法は、陽電子を利用する研究者の大部分がバルク材料の解析法として利用してきた手法である。当然、表面解析に有用な低速陽電子ビームを陽電子寿命測定へ適用させることが望まれたが、低速陽電子の発生は時間的にランダムであるので(ビームの直流性)、材料への入射時刻が必要な寿命測定には適用できず、低速陽電子ビームの利用は消滅 γ 線のエネルギードップラー広がり測定等の対消滅電子の運動量測定がメインにならざる得なかった。

1980 年代から、低速陽電子ビームを寿命測定に用いる試みが行われてきた [7, 8, 9]。時間的にランダムに発生する低速陽電子ビームを陽電子寿命測定に用いるためには、寿命測定に必要な陽電子の入射時刻を検知しなければならない。そこで、一定の時間間隔で低速陽電子を材料に入射可能なパルス化低速陽電子ビームの開発が行われてきた。このパルス化の方式として、荷電粒子の加速に用いられる RF(radio frequency) バンチング法が主流である [10]。ドイツのグループ(陽電子源; ^{22}Na) [11, 12, 13, 14, 15] と日本の電子技術総合研究所(陽電子源; 電子線線形加速器から得られる低速陽電子) [16, 17, 18] では、直流の低速陽電子ビームを RF バンチング法を用いてパルス化を行い、寿命測定システムを運転している。しかしながら、材料表面解析のニーズは高く、誰もが自由に利用できる施設ではない。それゆえ、コンパクトな実験室レベルの低速陽電子ビームを用いた寿命測定システムの開発が強く望まれている(現在開発中のものは、文献 [19, 20, 21, 22, 23] を参照)。また、1996

年の『陽電子ビームのニーズ調査』では、陽電子利用技術の専門研究者だけでなく、産業界を中心とした一般材料、バイオ研究者にも陽電子ビームへの強い潜在ニーズが存在するという結果が得られており[24]、低速陽電子ビームを用いた寿命測定システムは、多くの分野で利用できる可能性を含んでいる。

1.2 本研究の目的とその意義

本研究の目的は、以下の2項目である。

1) パルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発研究

陽電子寿命測定法を用いて材料表面の解析を行うには、低速陽電子ビームのパルス化が必要となる。しかも、実験室レベルのコンパクトなシステムにするためには、陽電子源にRIを用いる必要がある。しかしながら、RIから得られる低速陽電子の数(約 10^4 e⁺/s)は、加速器を用いた方法よりも少ないので、得られた全低速陽電子数に対して、時間的に集束された低速陽電子数の割合(パルス化効率)を高くする必要がある。

これまで低速陽電子のパルス化方式に採用されてきたRFバンチング法は、パルス化に有効な領域が制限される正弦波の加速および減速電場を用いるので、パルス化効率は20～30%であった。RIベースのドイツのグループでは、低速陽電子と同じように非相対論的扱いができる重イオンのRFバンチングに利用された基本波と高調波の合成技術により[10]、パルス化周期(パルス化間隔)約25 nsのノコギリ波のRFを形成し、パルス化効率60%を達成している[15]。しかしながら、1～4 nsの長寿命成分をもつ高分子材料を測定する場合、このパルス化周期は不十分で、チョッパー等を利用しパルス化効率をさらに1/2まで下げる必要がある。

本研究では、RIベースのコンパクトなシステムでかつ高効率のパルス化を達成できる低速陽電子ビームのパルス化方式の提案とシステムの技術開発を目的とした。

2) 陽電子寿命測定法を用いた、高分子材料表面近傍の研究

これまで、陽電子消滅による高分子材料の研究が精力的に行われてきた。特に、陽電子寿命測定法はナノメータープローブとして注目されるPsの寿命を測定し、材料の特性に反映する空隙のサイズを測定することができる。

高分子材料の新素材開発とその利用は、多岐の分野にわたっている。例えば、高分子薄膜は、IC等の半導体素子の表面保護と回路絶縁のために用いられている。当然、このような薄膜材料の解析に陽電子寿命測定法が期待されるが、白色で高速の陽電子を直接用いる従来の寿命測定法はバルク材料の解析に限定されるため、薄膜や表面近傍の解析に適していない。そこで、本研究の目的の1つであるパルス化低速陽電子ビーム発生装置を用いることで、表面近傍での空隙サイズの測定、金属蒸着膜と高分子の境界面の測定、表面における熱的特性(ガラス転移温度、熱膨張係数等)の測定が可能となる。本研究では、いくつかの高分子材料の表面について上記の測定を行い、従来の陽電子寿命測定法で得られるバ

ルク解析結果と比較する。本研究で得られる情報は、高分子材料の開発研究に重要な役割を果たすことが期待されるものである。

1.3 本論文の構成

本論文は、以下の5章から構成される。

- 第1章では、陽電子消滅研究のこれまでの流れと現状について説明し、本研究課題の目的と意義について述べる。
- 第2章では、基礎的な陽電子の消滅過程とその性質について説明し、陽電子寿命測定法を中心に陽電子をプローブとする研究法について述べる。
- 第3章では、本研究課題を遂行するために必要な、パルス化低速陽電子ビームの原理と、開発した装置の特性について述べる。
- 第4章では、開発したパルス化低速陽電子ビーム発生装置を陽電子寿命測定法に適用し、高分子材料の表面研究に応用した結果について述べる。
- 第5章では、研究内容全体をまとめる。

第 2 章

陽電子物性研究の概要

表 2.1 に示すように、陽電子と電子の対消滅を利用する多種多様な研究が行なわれている [25]。本章では、基礎的な陽電子の消滅過程と高分子材料中でのポジトロニウム (Ps) の形成および消滅過程について述べ、本研究で用いる陽電子寿命測定、消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定、低速陽電子ビームについて述べる。

2.1 陽電子の消滅過程

一般に陽電子が固体や液体に入射すると、電子と対消滅する前に原子・分子と非弾性散乱を繰り返し、エネルギーを急速に失って周囲との熱平衡に達し、熱化陽電子となる。熱化された陽電子は、 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ s 程度の短い時間で電子と対消滅する。対消滅で発生する光子数は、消滅直前に構成された電子・陽電子対の軌道角運動量 l と合成スピン角運動量 s の値によって、偶数個の場合と奇数個の場合がある (詳細は次小節で述べる)。エネルギー保存則から、放出された γ 線の全エネルギー E_T は

$$E_T = 2mc^2 + E_+ + E_-$$

で与えられる。 m は電子および陽電子の静止質量、 c は光速度、 E_+ と E_- はそれぞれ陽電子と電子の消滅前の運動エネルギーである。

2.2 高分子材料中での陽電子の消滅過程

高分子材料等の絶縁体や分子性の固体・液体・気体中での陽電子の消滅過程は、上で述べた消滅過程に加え、Ps と呼ばれる電子と陽電子の水素原子様の束縛状態の形成・消滅過程が加わる [26]。

表 2.1: 陽電子を利用した分析法と得られる情報と特徴。

陽電子・電子対消滅を利用するもの	
1 陽電子消滅二次元角相関測定 (2D-ACAR)	電子運動量分布の測定, フェルミ面の決定
2 陽電子寿命測定	消滅位置の電子密度, 格子欠陥種の同定
3 消滅 γ 線ドップラー広がり測定	電子運動量分布の測定, 格子欠陥の研究等
4 単色ビームの利用による上記消滅現象の深さ関数測定 (低速陽電子ビーム)	薄膜および表面・界面近傍の欠陥分布測定
5 マイクロビームによる上記消滅現象の三次元微小領域の測定	三次元走査型陽電子消滅測定
6 陽電子消滅誘起オージェ電子分光 (PAES)	低バックグラウンド二次電子, 表面最表層の元素分析
7 陽電子消滅誘起イオン脱離	原子・分子の吸着に関する電子の研究
回折やエネルギー損失の現象を利用するもの	
1 低速陽電子回折 (LEPD)	多重散乱効果の小さい回折という点でX線と同等, 表面感度は電子と同等。小さい内部ポテンシャルのため超低エネルギーでの最低次指数面反射の観測可能
2 反射型高速陽電子回折 (RHEPD)	全反射領域の利用, 最低次指数面反射観測
3 低エネルギーポジトロニウム回折	表面最表層の構造解析
4 陽電子エネルギー損失分光 (PELS)	最放出陽電子の高エネルギー分解能利用
5 透過型陽電子顕微鏡 (TPM)	高透過能
6 陽電子チャネリング	チャネリング状態の量子化
7 陽電子線ホログラフィー	高分子の三次元形態の決定
負の陽電子仕事関数に由来する陽電子特有の表面過程を利用するもの	
1 最放出陽電子エネルギー分光	陽電子仕事関数, 表面欠陥の研究
2 ポジトロニウム放出エネルギー分光	表面最表層の電子運動量分布
3 陽電子再放出顕微鏡 (PRM)	表面近傍の原子空孔の可視化
4 陽電子トンネル顕微鏡 (PTM)	蒸着膜の構造
5 再放出粒子 (陽電子, Ps) の収率測定	陽電子拡散係数, 欠陥分布の測定

2.2.1 Psの形成と消滅

高分子材料中に打ち込まれた陽電子は、分子のイオン化や励起によってそのエネルギーを失い、減速した陽電子は、Psを形成するか、Psを形成せずに物質中を拡散する。Psの基底状態には、電子と陽電子のスピンが反平行な1重項状態 1S_0 (パラポジトロニウム; p-Ps, $l=0$, $s=0$, $m=0$)と3重項状態 3S_1 (オルソポジトロニウム; o-Ps, $l=0$, $s=1$, $m=0, \pm 1$)があり、その生成確率は状態数 $2s+1$ に支配され、1対3である。

この2種類の束縛状態からの消滅過程は次のように導かれる。陽電子—電子系の電荷パリティCは、

$$C = P_i \cdot P_l \cdot P_s$$

ここで、 P_i は電子と陽電子の内部パリティの積で、 -1 である。また、 $P_l = (-1)^l$ は空間パリティで、 $P_s = (-1)^{s+1}$ はスピンパリティである。したがって、p-Psでは $C = +1$ 、o-Psでは $C = -1$ となる。一方、 n 光子系の電荷パリティ C は $(-1)^n$ で、消滅の際には電荷パリティは保存されなければならないので、 1S_0 の状態の消滅は偶数個の光子を放出し、 3S_1 の状態の消滅は奇数個の光子を放出することになる。発生する光子の数が1個増すごとに消滅率は2桁以上減少し、p-Psは2光子消滅、o-Psは3光子消滅が支配的になる(1光子消滅の場合、消滅後の γ 線の運動量を受け止める第3の粒子、例えば原子核が必要であるが、その断面積は非常に小さい)。なお、真空中でのp-Psの平均寿命は0.125 ns、o-Psは142 nsである。

Psの形成機構は、Oreモデルとスパー反応モデルの2つのモデルで説明されている[26, 4, 27]。

Oreモデル

Oreモデルでは、十数 eV 程度の陽電子が分子から電子を引き抜き、



Psを形成すると考える。分子Mのイオン化エネルギーを I eVとすると、Psの真空中での結合エネルギーが6.8 eVであるから、この反応は $I - 6.8$ eVだけ吸熱反応となる。Psが形成されるためには、これだけの運動エネルギーが陽電子に必要となる。ただし、陽電子のエネルギーが大きすぎると、励起やイオン化が競合してくるので、Ps形成の割合は少なくなる。したがって、Ps形成が起こりやすいエネルギー範囲(Ore幅)は、

$$I - 6.8 < E < I \text{ eV}$$

となる。

スパー反応モデル

スパー反応モデルは、放射線化学の基礎過程であるスパー反応をPsの形成機構にあてはめたものである。陽電子は物質中に入射するとイオン化という形でエネルギーが蓄えられ

ている領域(スパー)をつくりながら減速していき、100～200 eVを失って最終スパーをつくりその中で停止する。陽電子を含む最終スパー(陽電子スパー)の中には、Ps形成に寄与できる過剰電子が存在するので、陽電子はこれと結合してPsを形成すると考えられる。

距離 r_0 離れている正負の荷電対が結合する確率 P は、理論的に

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right)$$

で与えられる[26]。 $r_c = e^2/\epsilon kT$ はOnsagerの限界長と呼ばれ、正負荷電対のクーロンポテンシャル $e^2/\epsilon r$ が熱エネルギー kT に等しくなる距離に相当する(ϵ は誘電率、 k はボルツマン定数)。多くの高分子中では、 $\epsilon \simeq 2$ なので、 $r_c \simeq 30$ nmとなる。陽電子スパーの大きさは10 nm程度と考えられ、上の限界長よりも短い。したがって、陽電子と陽電子スパー内の電子が結合しPsを形成する確率が高くなる。

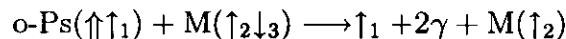
これまでの研究から、Ps形成の機構は、気相中では高密度の気体中でない限りOreモデルが支配的で、液相や固相中ではスパー反応モデルが支配的であると考えられている[26]。

2.2.2 物質中のPsと原子・分子との相互作用

α -Psの真空中での寿命はp-Psに比べ1000倍程度長いが、物質中ではそれ以前に周囲の分子と下記の相互作用により2光子消滅する[26]。

pick-off消滅

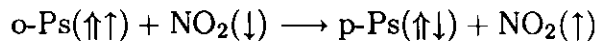
Psは、周囲の分子と衝突を繰り返しながら物質中を動き回っている。その際、陽電子と分子中の電子の波動関数の重なりは有限であるので、両者の対消滅(pick-off消滅)が起こりうる。Psを構成する陽電子のスピンに対して、外の電子のスピンはランダムであるので、陽電子の自由消滅と同じく2光子消滅が圧倒的に多く、 α -Psはpick-offによって平均寿命が著しく短くなり、凝集状態では数 ns 程度になる。pick-off消滅を模式的に表すと次のようになる。



ここで、 \uparrow は陽電子スピン(上向き)、 \uparrow は電子スピン(上向き)、 M は物質中の原子・分子を表す。

スピン交換反応

α -Psからp-Psへのスピン交換反応は、次のようになる。



スピン交換反応によってオルソからパラへ変換されたPsは、そこから0.125 nsの寿命で自己消滅する。

化学反応

Psの関与する化学反応には

- 置換・引き抜き反応 (例) $\text{Ps} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{PsCl} + \text{Cl}$
- 付加反応 (例) $\text{Ps} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{PsNO}_2$
- 酸化反応 (例) $\text{Ps} + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{e}^+ + \text{Fe}^{2+}$

などがある。反応生成物のPsClやPsNO₂では、陽電子周辺の電子雲密度が高く、0.3 ns程度の短い時間で消滅する。酸化反応で生成したe⁺は、自由消滅する確率が高い。

磁気クエンチング

磁場中では、o-Psの磁気量子数 $m = 0$ の状態と p-Ps とが混じりあい、o-Psの寿命が短くなる。これをo-Psの磁場による磁気クエンチングと呼ぶ。

2.3 陽電子を用いた物性研究

2.3.1 陽電子寿命測定

陽電子の消滅速度

束縛状態にない自由な陽電子と静止した電子との2光子消滅の断面積は、ディラックにより示されたように

$$\sigma_2 = \frac{\pi r_B^2}{\gamma + 1} \left(\frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 1} \ln[\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}] - \frac{\gamma + 3}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \right) \quad (2.1)$$

となる。ここで、

$$\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$$

であり、 v は陽電子の速度である。ここで、式2.1は、陽電子のエネルギーが低い場合、

$$\sigma_2 = \pi r_B^2 c / v \quad (2.2)$$

と書くことができ、断面積は陽電子の速度 v に反比例する。ここで、 r_B は電子のBohr半径である。物質中の陽電子位置での電子密度を n_e とし、陽電子が静止している座標系でみると、電子が $-v$ で動いていることになるので、単位時間、単位断面積当たりの電子の流束は $\phi = vn_e$ となる。これを式2.2に乗ずれば、単位時間当たり対消滅が起こる確率、すなわち消滅速度

$$\lambda = \sigma_2 \phi = \pi r_B^2 c n_e$$

が得られる。この消滅速度の逆数が陽電子の寿命となる。

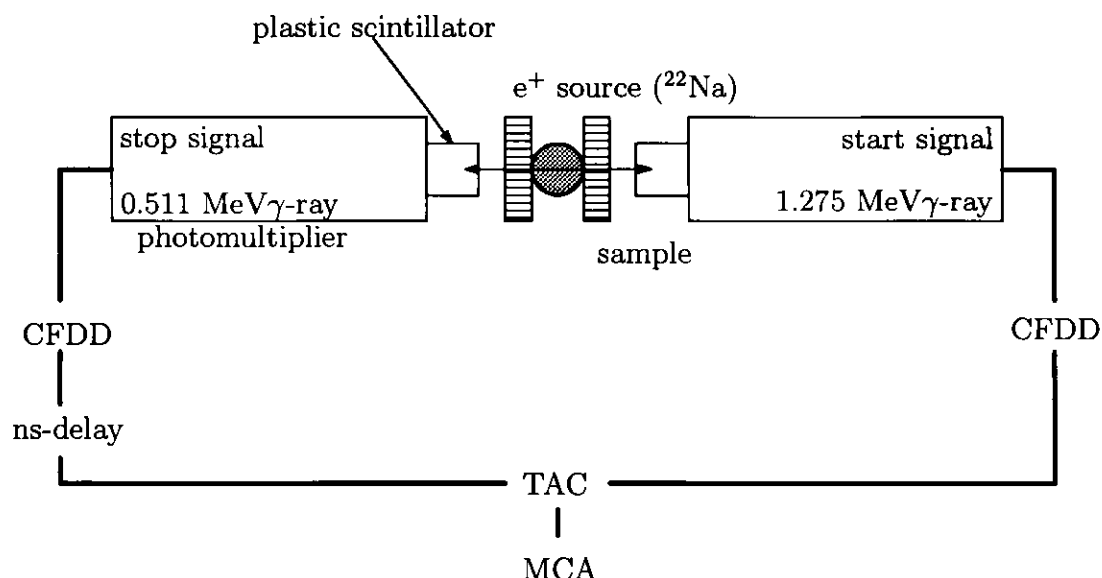


図 2.1: 陽電子寿命測定装置図。

陽電子寿命スペクトルと分解能

陽電子の寿命測定には、通常 ^{22}Na が用いられる。 ^{22}Na は β^+ 崩壊し陽電子を放出すると、 $^{22}\text{Ne}^*$ (^{22}Ne の励起状態)になる。 $^{22}\text{Ne}^*$ は 3×10^{-12} s程度の短い時間で1.275 MeVの γ 線を放出して ^{22}Ne の安定核になる。陽電子の材料中における寿命(10^{-10} s以上)に比べ、 $^{22}\text{Ne}^*$ の寿命は十分短いので、1.275 MeVの γ 線が発生したときを陽電子の生成時刻(材料への入射時刻)とみなすことができる。したがって、1.275 MeVの γ 線放出から、消滅 γ 線放出までの時間を測定すれば陽電子の寿命が測定できる(図2.1)。

陽電子寿命スペクトルは、指数関数で記述される i 種類の寿命成分(τ_i)とバックグラウンド($B.G.$)の重ね合わせで、

$$F(t) = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) + B.G. \quad (t \geq 0) \quad (2.3)$$

のように表現される。実際の測定により得られるスペクトルは、式2.3に測定系の時間分解能関数 $R(t')$ を組み込んだものになり、

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t') \times R(t') dt' \quad (2.4)$$

となる。PATFITプログラム[28]による寿命スペクトルの解析は、式2.4の最小2乗フィッ

ティングにより行う。時間分解能関数 $R(t')$ は,

$$R(t') = \sum_j w_j G_j(t', t, \delta t_j) = \sum_j \left(\frac{w_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{(t - \delta t_j - t')^2}{2\sigma_j^2}\right) \right)$$

のようにガウス分布の和で与えられると仮定している。ここで、 w_j は j 番目のガウス分布の相対強度、 σ_j は標準偏差、 δt_j はそれぞれのガウス分布の相対的なずれを表す。ただし、規格化のために

$$\sum_j w_j = 1$$

である。なお、時間分解能関数 $R(t')$ の半値幅 (FWHM; Full Width at Half Maximum) の値は測定系の時間分解能 (Γ_{system}) と呼ばれ,

$$\Gamma_{\text{system}}^2 = \sum_j w_j (2\sqrt{2\ln 2}\sigma_j)^2$$

である。時間分解能関数 $R(t')$ が1成分のガウス分布で表せる場合,

$$\Gamma_{\text{system}} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma_1 \simeq 2.35\sigma_1$$

となる。

^{22}Na からの白色陽電子を用いる従来の陽電子寿命測定的时间分解能 Γ_{system} は、0.3 ns 程度である。

陽電子寿命と高分子空隙との相関

陽電子寿命測定法を用いることで、高分子中の空隙の大きさを簡単に見積もることができる。高分子中での α -Ps の pick-off 消滅は、 α -Ps が捕捉され消滅した空隙の大きさ (球形と仮定) と下記の相関がある。

空隙にトラップされた α -Ps は無限大障壁を持つ半径 R_0 の井戸型ポテンシャル中に捕らわれていると考え、このポテンシャル中には、電子層がポテンシャルの壁から ΔR だけしみ出していると仮定する。 α -Ps の電子層中での存在確率と α -Ps の pick-off 消滅断面積から、寿命と自由体積 (半径 $R = R_0 - \Delta R$ の球) の関係は、

$$\frac{1}{\tau} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right] \quad (\text{ns}^{-1}) \quad (2.5)$$

によって表すことができる [29, 30]。電子層 ΔR については、過去の研究から 0.166 nm とすると実験値と良い相関が得られることが知られている [27]。

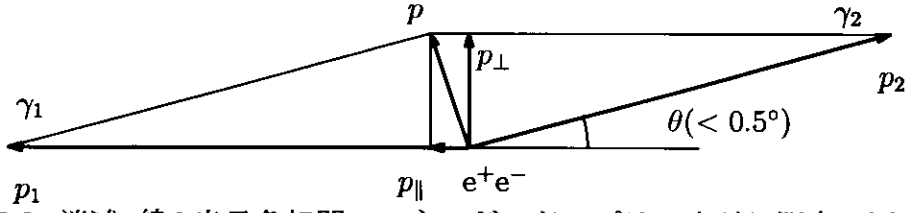


図 2.2: 消滅 γ 線2光子角相関・エネルギードップラー広がり測定の原理。

2.3.2 消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定

電子・陽電子対の2光子消滅時の2本の γ 線の間角は、エネルギーと運動量の保存則で決まる。図2.2のように、全運動量 p を持つ対が消滅して、運動量 p_1 , p_2 の2本の γ 線になった場合を考える(p , p_1 , p_2 は同一平面上)。 p を図のような、平行な成分 p_{\parallel} と垂直な成分 p_{\perp} に分け、エネルギーと運動量の保存則を考えると、

$$cp_1 + cp_2 = 2mc^2 \quad (2.6)$$

$$p_1 - p_2 \cos \theta = p_{\parallel} \quad (2.7)$$

$$p_2 \sin \theta = p_{\perp} \quad (2.8)$$

となる(c は光速, m は電子の静止質量, θ は p_1 と p_2 の間の 180° からのずれを表す)。式2.6は質量 M の粒子のエネルギーと運動量に関する相対論的な関係式 $E = \sqrt{M^2c^4 + p^2c^2}$ を $M = 0$ の光子と $M = m$ の電子と陽電子に適用し、電子、陽電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを mc^2 に対して無視すると得られる。式2.6と式2.7から p_1 を消去すると、

$$p_2(1 + \cos \theta) = 2mc - p_{\parallel} \quad (2.9)$$

が得られる。ここで、 $mc \gg p_{\parallel}$ を考慮すると、 $\sin \theta = p_{\perp}/p_2 \approx p_{\perp}(1 + \cos \theta)/2mc \ll 1$ となるので、式2.8は、

$$p_{\perp} = p_2 \theta = mc \theta$$

となる。つまり、 θ を測定することで、 p_{\perp} を知ることができる。これが、消滅 γ 線角相関測定の原理であり、電子の運動量の測定が可能になる。また、式2.9から

$$\begin{aligned} p_2 &= (2mc - p_{\parallel})/(1 + \cos \theta) \\ &= mc - p_{\parallel}/2 \end{aligned}$$

となり、 γ_2 のエネルギーを E_2 とすると

$$E_2 = cp_2 = mc^2 - p_{\parallel}c/2$$

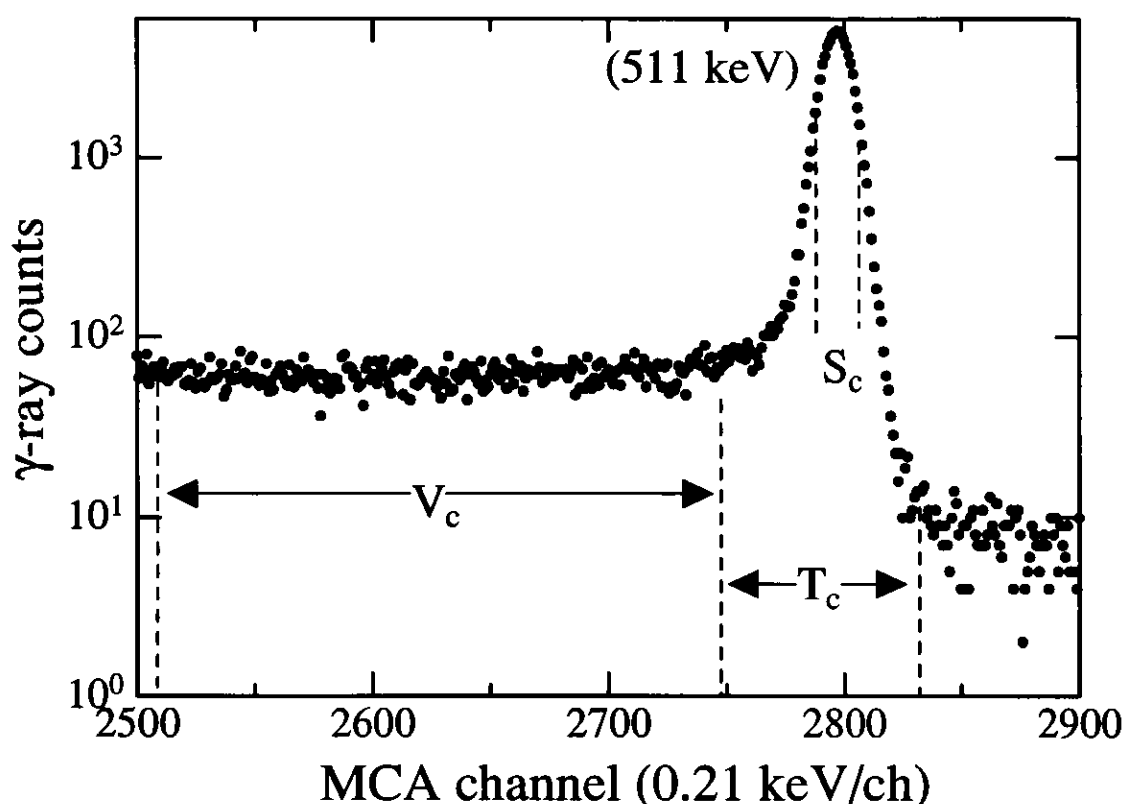


図 2.3: S パラメーター ($= \frac{S_c}{T_c}$), V パラメーター ($= \frac{V_c}{T_c}$) の定義。

となる。これは、ドップラー効果によって E_2 が mc^2 からずれることを意味し、 γ 線のエネルギースペクトルからも、対消滅電子の運動量がわかる。これが、消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定の実理である。

消滅 γ 線の測定には、Ge 検出器を利用する。Ge 検出器のエネルギー分解能は、511 keV の γ 線に対して半値幅で 1.7 keV 程度である。ドップラー広がりが多いときには対消滅電子の運動量が多いことを意味し、狭いときには電子の運動量も小さいことを意味する。

ドップラー広がりを経るために S-parameter を用いる (図 2.3 参照)。S-parameter ($= \frac{S_c}{T_c}$) とは 511 keV ピークのドップラー広がりの中核部分 (図 2.3 中の S_c) をピーク全体的なカウント (図 2.3 中の T_c) で割ったもので、ドップラー幅が狭いほど大きな値となる。また、 γ 線のエネルギースペクトルから、 α -Ps の 3 光子消滅の強度も見積もることができる。3 光子消滅の場合は、511 keV 以下の広いエネルギー領域に消滅 γ 線が観測されるため、V-parameter ($= \frac{V_c}{T_c}$) を用いて 3 光子消滅の強度を評価することができる。

2.3.3 低速陽電子ビーム

表面研究を目的としない一般の陽電子消滅実験では、放射性同位元素 (RI) の β^+ 崩壊から得られる高速の白色陽電子を直接用いる。この陽電子のエネルギーは、 $0 \sim E_{e^+}^{\max}$ (^{22}Na の場合、陽電子の最大エネルギー $E_{e^+}^{\max}$ は 0.54 MeV) に分布するので、陽電子の注入深さは、表面から数百 μm まで広がり、その消滅 γ 線の情報は、バルク全体を含んだものとなる。したがって、陽電子を表面研究に用いるためには、陽電子の低速化が必要となる。現在、低速陽電子源として、(1) RI の β^+ 崩壊を利用するもの、(2) 粒子加速器を用いて短寿命の RI を生成し、その β^+ 崩壊を利用するもの、(3) 電子線加速器等を用いて、陽電子-電子対生成を利用するものがある。以下に、本研究で用いる低速陽電子の発生法 (上の 1 に該当する) について述べる。

放射性同位元素を用いた低速陽電子の発生

RI の β^+ 崩壊により放出される高速の白色陽電子を減速材 (モデレーター) に入射させ、再放出される低速陽電子を利用する。

高速の陽電子が固体に入り込むと、熱エネルギー程度になるまで急速 (0.01 ns 程度) に運動エネルギーを失う。この陽電子の熱化時間は、固体物質内における陽電子の平均寿命に比べて十分短く、熱化した陽電子は消滅するまでにモデレーター中を拡散する。この陽電子の拡散現象を利用することで、表面に再放出した低速陽電子を得ることができる。モデレーターの幾何学的形には、主に入射面と再放出面が同一の背面反射方式と、金属薄膜を利用する透過方式がある。

減速材の良い条件とは、

1. 陽電子の仕事関数が負であること (次項で述べる)
2. 陽電子の拡散定数が多いこと (再放出のために表面まで拡散しやすいこと)
3. 表面に拡散してきた陽電子の再放出確率が多いこと
4. 密度、原子番号が大きく、陽電子の入射深度が浅いこと
5. 陽電子をトラップする格子欠陥が少ないこと

などである。これまで、様々な物質が、低速化効率 (ϵ ; β^+ 崩壊から得られる総陽電子数に対する低速陽電子数の割合) とビームの単色性 (ΔE ; 得られる低速陽電子のエネルギー幅) の点からモデレーターとしての性能評価がなされてきた。なお、各材料の ϵ と ΔE は、Schultz 等によりまとめられており、表 2.2 にモデレーターとして良く用いられるタングステンの各値を紹介する [5] (ただし、これらの値は材料の表面状態、真空度、焼鈍条件により左右される)。

表 2.2: W モデレーターの効率と得られる低速陽電子のエネルギー幅 (代表値)。

方式	材料の状態	ϵ	ΔE
背面反射方式	単結晶	$2.0 \sim 3.0 \times 10^{-3}$	$\sim 0.5 \text{ eV}$
透過方式	単結晶	$\sim 6.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \sim 2.0 \text{ eV}$
透過方式	多結晶	$\sim 2.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \sim 2.0 \text{ eV}$

陽電子と材料表面の相互作用

材料表面で陽電子が感じるポテンシャルエネルギーを金属について説明する。金属の表面では、正イオンが表面で急激になくなるのに対し、表面近傍の電子ガスの一部は外 (真空中) にしみだしている (ジェリウムモデル)。したがって、正味の電荷は金属内側に正、外側に負の電氣的2重層ができ、双極子障壁 $\Delta\phi (> 0)$ が生ずる。この $\Delta\phi$ は、電子を固体内に閉じ込める作用をするが、陽電子に対しては逆に陽電子を固体外に締め出す作用をする。陽電子の仕事関数 ϕ^+ (陽電子を固体外に取り出し、真空準位に持つていくために必要なエネルギー) は、

$$\phi^+ = -\Delta\phi - E_0 + E_{corr}$$

となる。ここで、 $E_{corr} (> 0)$ は陽電子の回りにクーロン力により電子が集まることによる相関相互作用エネルギーであり、 $E_0 (> 0)$ は、規則正しく配列した原子核 (正電荷) からの反発力に由来するものである。このように、 ϕ^+ は、陽電子に対しての $\Delta\phi$ と、材料中での陽電子が感ずるポテンシャルとの総和により決定され、陽電子仕事関数が負になることがある (図 2.4 参照)。これが、前項のモデレーターの条件で述べた負の仕事関数であり、このような条件を満たすモデレーターを用いると、表面に拡散した陽電子は自発的に真空中へ再放出することになる。

電子の仕事関数 ϕ^- は、金属の場合 $4 \sim 6 \text{ eV}$ の範囲であるが (アルカリ金属の場合 $\sim 2 \text{ eV}$)、陽電子の場合は Al, Cr, Cu, Ni, Si, W では、負の値となることが報告されている [5]。

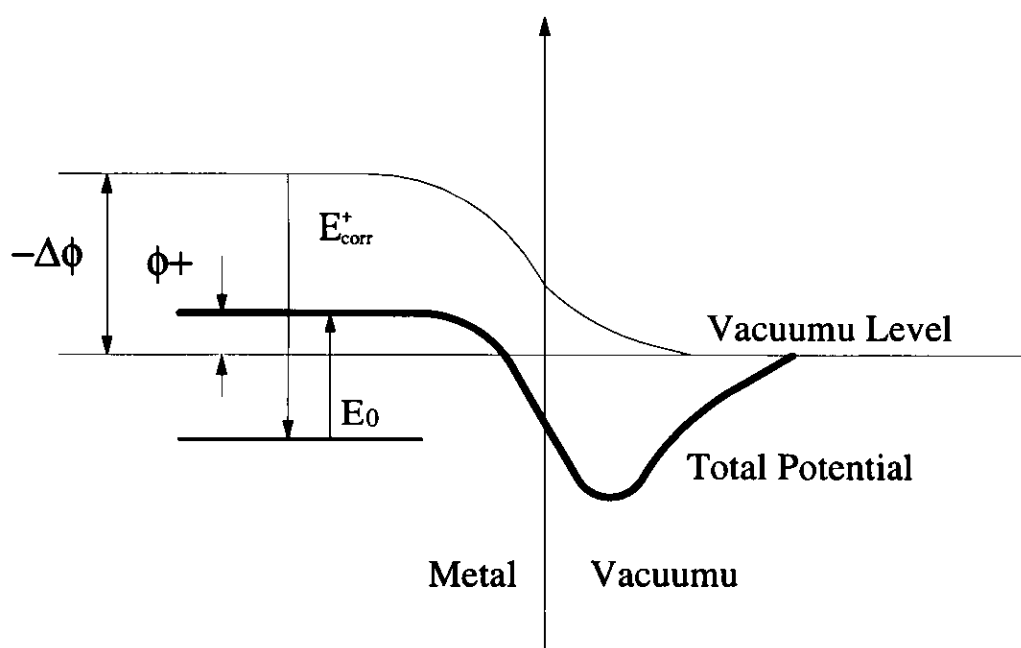


図 2.4: 材料表面で陽電子が感じるポテンシャルエネルギー。

第 3 章

パルス化低速陽電子ビーム発生装置の開発

従来の陽電子寿命測定法では、広範囲のエネルギー分布 (^{22}Na の場合, $0 \sim 540 \text{ keV}$) をもつ白色陽電子を直接利用するので、陽電子は材料表面から内部 (数百 μm 程度) まで分布し消滅する。その結果、バルク全体についての情報は得られるが、材料の表面近傍及びその深さ方向の情報については得ることができない。材料の表面解析には、入射エネルギー可変の低速陽電子ビームが有用であるが、この陽電子は時間的にランダムに材料へ入射するので、寿命測定に必要な入射時刻を検知することができない。そこで、表面研究に有用な低速陽電子ビームを陽電子寿命測定法に適用するために、一定の時間間隔で低速陽電子を試料に入射できる低速陽電子ビームのパルス化装置が必要となる。さらに高分子材料中の陽電子寿命を測定するためには、以下の条件を満たすものでなければならない。

1. 高分子材料中の自由空間 (空隙) に捕捉された $o\text{-Ps}$ の寿命 ($1 \sim 4 \text{ ns}$) より、十分に短い装置時間分解能であること。
2. $o\text{-Ps}$ の寿命より十分に長いパルス間隔 (パルス化周期, 40 ns 以上) であること。
3. 実験室レベルのコンパクトな装置にするため、陽電子源に放射性同位元素 (RI) を用いる。RI から得られる低速陽電子の数は少ないので、高いパルス化効率 (全低速陽電子数に対して、時間的に集束された陽電子数の割合) を達成できること。

本研究では、これらの条件を満たす (1) プレバンチャー、(2) チョッパー、(3) メインバンチャーからなるパルス化低速陽電子ビーム発生装置を開発した。

以下に、各システムの動作原理を簡単に説明する。

1. プレバンチャー (動作周波数; 25 MHz)

RI の β^+ 崩壊により放出される白色の高速陽電子を単色化、低速化する減速材 (モデレーター) と接地したメッシュ電極の間に、時間変化する電場を形成し、時間的にランダムに発生する低速陽電子に対して速度変調を与え、焦点位置までの飛行時間を調整することで時間的に集束させる。本方式は、任意波形発生器と高速増幅器により形成されるパルス化に理想的な電圧 (パルス化バイアス) をモデレーターに印加してパルス化を行うので、高効率のパルス化を実現できる。

2. チョッパー(動作周波数; 25 MHz)

両端を接地した3枚のメッシュ電極により構成され、中央の電極に矩形波電圧を印加することで電界反射型のチョッピングを行う。これにより、プレバンチャーで高効率に圧縮されたパルス化低速陽電子とバックグラウンド低速陽電子の通過、遮断を制御する。

3. メインバンチャー(動作周波数; 75 MHz)

プレバンチャー、チョッパーシステムにより、時間的に集束されたパルス化陽電子を、RF(radio frequency)バンチング法を用いてさらに集束させる。

本章では、各システムの原理、特性を詳細に述べ、陽電子寿命測定も含めた全システムの運転について述べる。

3.1 プレバンチャー

3.1.1 プレバンチャーの原理

時間的にランダムにモデレーターから発生する低速陽電子のパルス化を行うためには、それぞれの陽電子に速度変調を与え、焦点距離までの飛行時間を調整する必要がある。

プレバンチャーでは、モデレーターに t^{-2} の関数で表されるパルス化バイアス $V(t)$

$$V(t) = \frac{mL^2}{2et^2} \quad (t < 0) \quad (3.1)$$

を印加する。ここで m は陽電子の質量、 e は陽電子の電荷、 L はモデレーターから焦点までの距離を表す。式3.1のように時間とともに増加するパルス化バイアスは、モデレーターと接地したメッシュ電極との間に時間変化する加速電場を形成し、時間的にランダムに発生する低速陽電子に対して速度変調を与える。例えば、モデレーターから時間的に遅れて発射した低速陽電子は、先に発射した陽電子よりも飛行速度が大きくなり、焦点位置までの飛行時間が短くなるので、同時刻に焦点位置に到着することができる(図3.1参照)。

パルス化バイアスの例として、 $L=1.915$ mのとき、 $t=0$ に到着するするための $V(t)$ 曲線を図3.2に示す。実際には、パルス化バイアスを任意波形発生器と高速増幅器により形成するが、その出力電圧には限界があるので、ある領域を繰り返し使用する。そのため、パルス化バイアスが下降する領域 $V_{dec}(t)$ が生じる。この $V_{dec}(t)$ により加速された陽電子は、バックグラウンド陽電子として各パルスの間に均等に分布されるのが望ましい。原理的には、バイアス $V_{dec}(t)$ が次の式を満たすものであれば良い。

$$V_{dec}(t) = \frac{mL^2}{2eT_0^2} \quad (t_{max} \leq t \leq t_{min2})$$

ここで、

$$T_0 = -t_{max} + T_{inc} \left(\frac{t - t_{max}}{T_{dec}} \right)$$

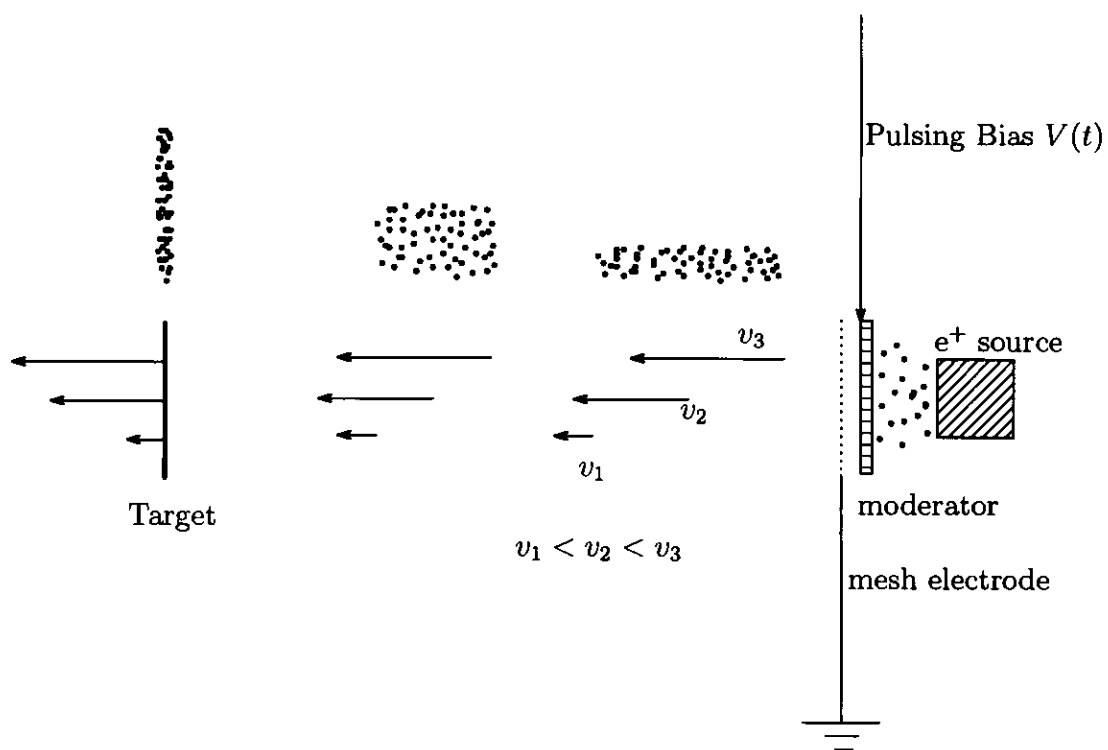


図 3.1: 速度変調による時間集束の模式図。

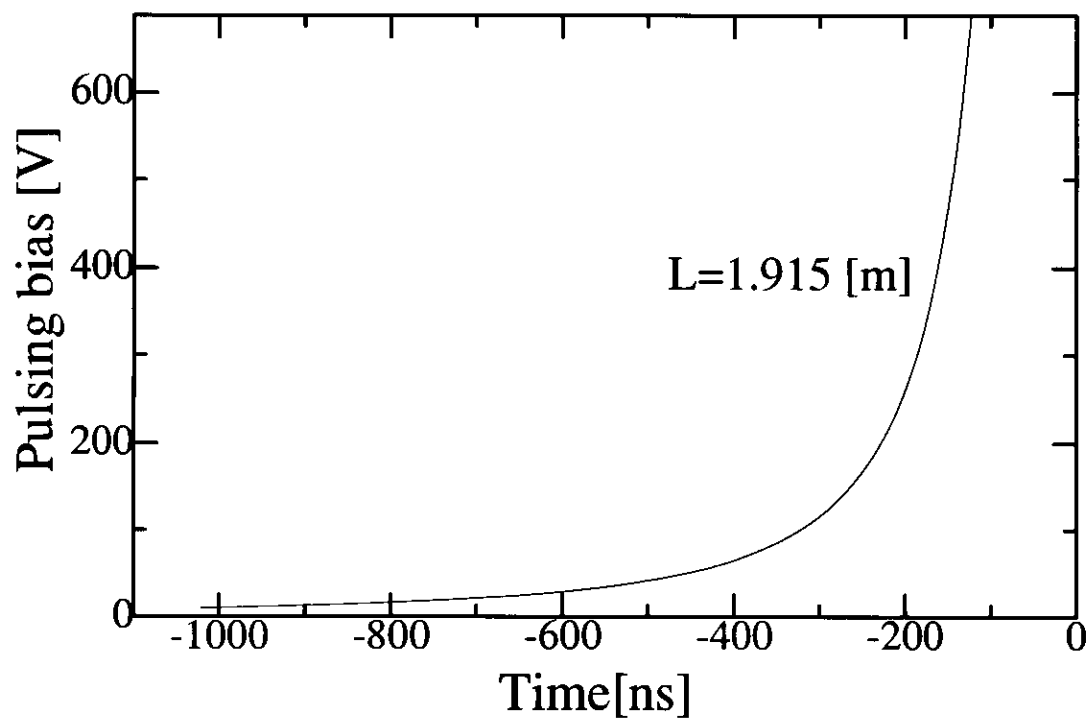


図 3.2: パルス化バイアスの例 ($L = 1.915$ m)。

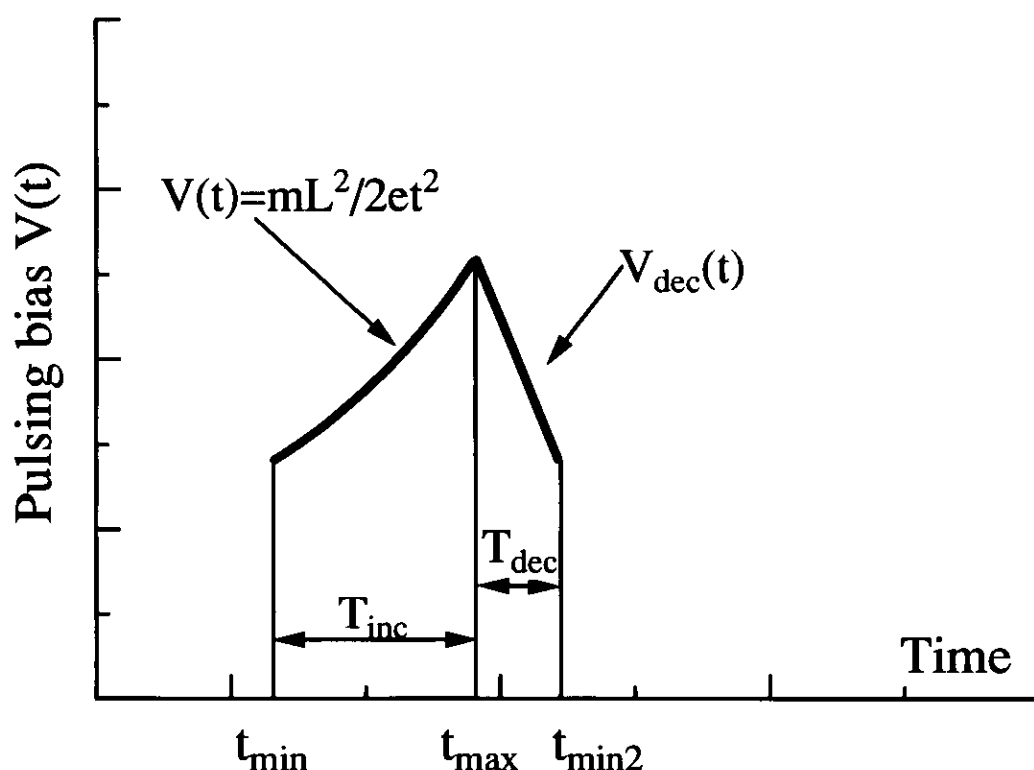


図 3.3: 理想的なパルス化バイアスの例。実際に用いるパルス化バイアスは、次のパルス化のために下降する $V_{dec}(t)$ を含んだものになる。

$$T_1 = t_{max} - t_{min}, \quad T_2 = t_{min2} - t_{max}$$

であり、 t_{max} , t_{min} , t_{min2} のそれぞれの定義を図 3.3に示す。

3.1.2 本方式の特徴

プレバンチャーで用いるパルス化方式の最大の特徴は、式 3.1に示したパルス化バイアス $V(t)$ を任意波形発生器と高速増幅器を用いて形成する点である。これにより、(1) 任意のパルス化周期を設定でき、(2) 高効率のパルス化が達成でき、(3) 理想的なパルス化バイアスによるパルス化が可能になる。

任意のパルス化周期の設定

任意波形発生器の出力電圧は、1 ns ステップでの設定が可能であり、ソフトウェアで自由にパルス化周期を設定できる。例えば、陽電子の寿命が短いものについては、短いパルス化周期 (~ 10 ns) を設定し、本研究のように長寿命成分 (1 \sim 4 ns) をもつ高分子材料の測

定には、パルス化周期を十分に長く設定(40 ns以上)することができる。この特徴は、共振周波数が決まったRFキャビティを用いるRFバンチング法では、不可能である。

高効率のパルス化

上記のパルス化周期の自由度は、高効率のパルス化の達成も可能にする。本方式とRFバンチングとのパルス化効率の比較は、図3.4を見ると明らかである。一般に、RFバンチングで用いる加速電場は、正弦波的に時間変化するので、パルス化に有効な領域は周期の20～30%程度に限られる。そのため、有効な領域以外(70～80%)の陽電子については、削除しなければならない。一方、本方式では任意波形発生器を用い、パルス化に有効な領域を広くすることができ、高効率のパルス化を達成することができる。例えば、パルス化周期40 nsの条件で、 $T_{\text{inc}} = 38$ nsの間、式3.1に従うパルス化バイアスを印加し、残りの $T_{\text{dec}} = 2$ nsを次のパルス化のために用いるとすると、パルス化効率($T_{\text{inc}}/(T_{\text{inc}} + T_{\text{dec}})$)は、95%となり、高効率のパルス化が可能になる。

理想的なパルス化の実現

本方式では、式3.1で表される理想的なパルス化バイアスを使用するのにたいし、RFバンチングでは正弦波の一部(近似的にパルス化に有効な領域)を使用する。図3.5は、焦点距離 $L=1.915$ mとした時の、モデレーターに $V(t)(-280 \text{ ns} \leq t \leq -242 \text{ ns})$ を与えた場合(実線)と正弦波の一部を与えた場合(破線)の低速陽電子が時間集束される様子である。1回のパルス化について、モデレーターにそれぞれのパルス化バイアスを与えた直後の状態($t = -280$ ns)から、ターゲット部でパルス幅が空間的に最小になる $t = 0$ までの状態を280/4 nsステップで示している。正弦波については、

$$V(t)_{\text{sin}} = 155.5 + 22.5 \times \sin(\theta) \quad (-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2)$$

をモデレーターに $t = -280$ nsから -242 nsの間に与えたと想定している。 $V(t)$ によるパルス化の場合、パルス幅 ΔZ は初期($t = -197$ ns)に約26 cmの広がりを持つが、時間の経過とともに集束されていく様子を視覚的に確認できる。この計算では、陽電子はエネルギーの不確定さを持たないと仮定したため、 $t=0$ (ターゲット部)での広がり ΔZ は0である。一方、正弦波 $V(t)_{\text{sin}}$ によるパルス化の場合、陽電子の時間幅は時間とともに集束されているのが確認できるが、理想波形ではないので原理的に $\Delta Z = 0$ にならない。

3.1.3 プレバンチャーのパルス化条件

本研究で用いるプレバンチャーのパルス化条件を以下に示す。

- 動作周波数は、メインバンチャーの動作周波数の1/3の25 MHzとする(パルス化周期は40 ns)。
- パルス化バイアスの最大振幅は、チョッパーの矩形波電圧を考慮し約40 Vとする。

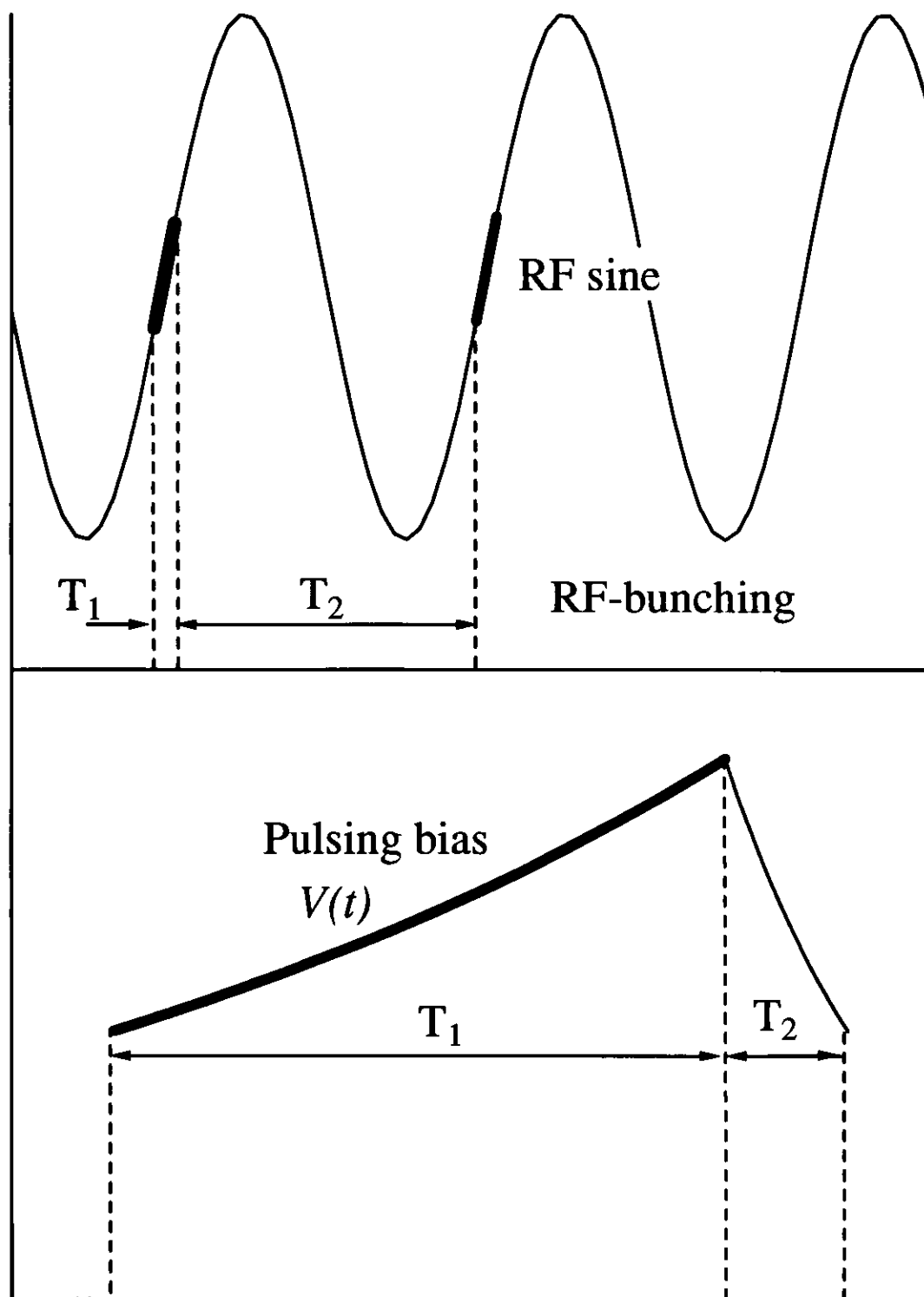


図 3.4: 本方式と RF バンチングのパルス化効率の比較。

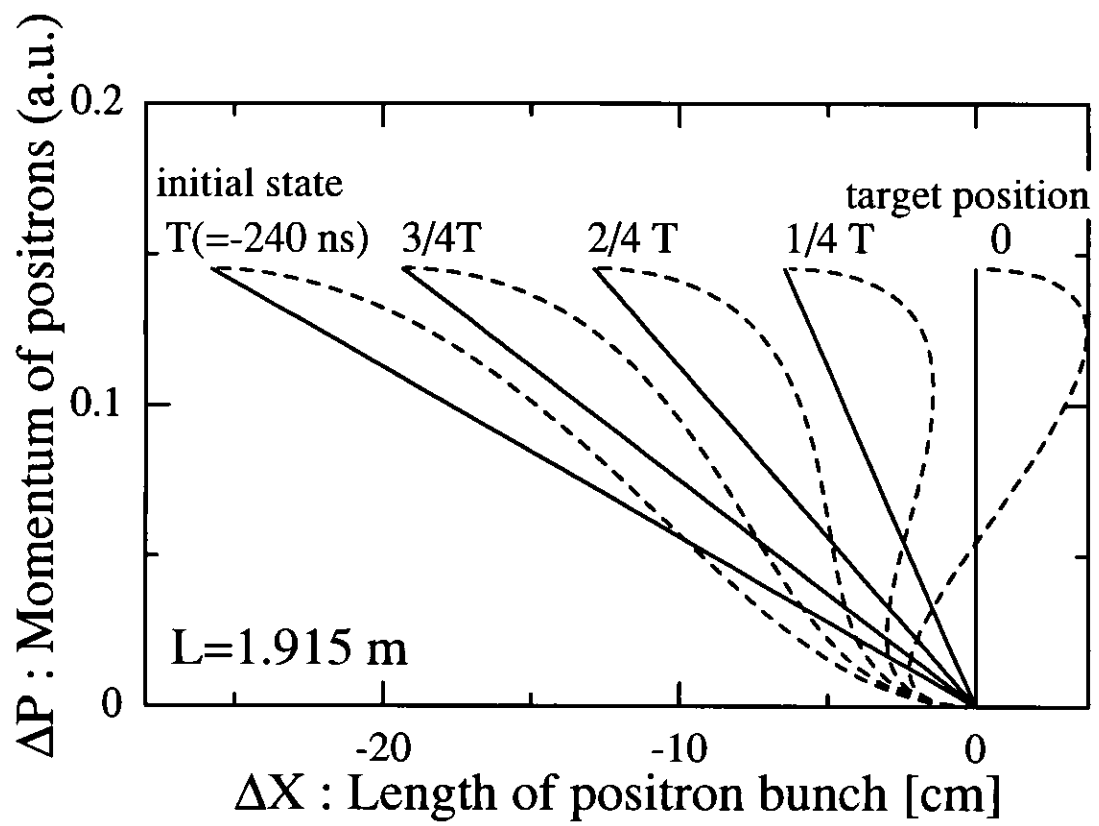


図 3.5: 位相空間を用いたパルス化方式の比較。

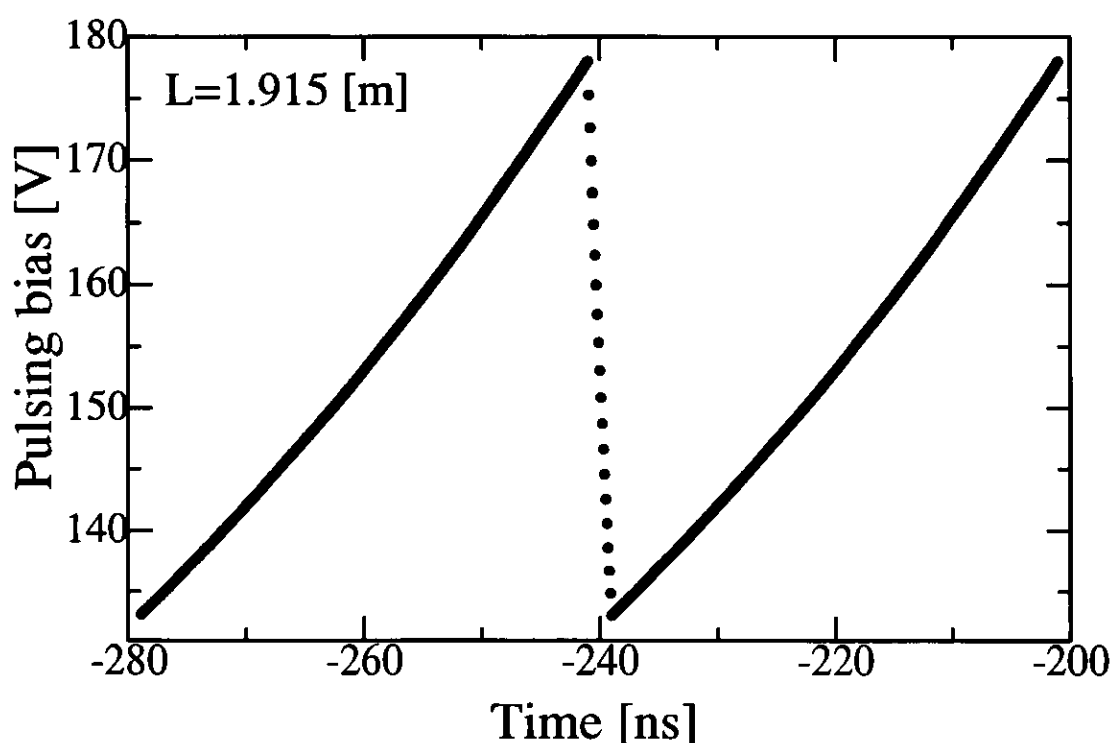


図 3.6: プレバンチャーで用いるパルス化バイアス (理想波形)。

- メインバンチャーの加速ギャップを焦点位置 ($L = 1.915$ m) とする。

上記条件を満たすパルス化バイアス $V(t)$ として、図 3.2 中の $t = -280 \sim -242$ ns の領域を繰り返し用いることにした。残りの 2 ns は、次のパルス化のために下降する (V_{dec})。図 3.6 は、プレバンチャーで用いるパルス化バイアスの理想波形である。 $t = -280 \sim -242$ ns の 38 ns の間、133 V から 178 V まで上昇し、残りの 2 ns で次のパルス化のために下降する。

3.1.4 パルス化バイアスの発生とその伝送系

モデレーターに印加するパルス化バイアス $V(t)$ は、任意波形発生器と高速増幅器により形成する。それぞれの主な仕様を、表 3.1 と表 3.2 に載せる。

任意波形発生器からの波形は、最大振幅 ± 1 V で、1 ns ステップ毎に出力電圧を設定できる (分解能; 0.1 dB)。任意波形発生器の出力インピーダンスと高速増幅器の入出力インピーダンスは、 50Ω であるので、波形の伝送には 50Ω 特性インピーダンスケーブル (BNC) と 50Ω の終端抵抗を用いている。終端抵抗が 50Ω の場合、正弦波に対する増幅器の最大電圧振幅は、63 V となる。このように増幅器の出力電圧には限界があるので、モデレーターに与えるパルス化バイアス $V(t)$ には、パルス化条件 (パルス化周期と出力電圧) に見合った領域を繰り返して用いる必要がある。そのため、任意波形発生器と高速増幅器からの同軸

表 3.1: 任意波形発生器の主な仕様。

形式	YOKOGAWA AG5100
最大クロック周波数	1 GHz
周波数帯域	400 MHz
出力電圧範囲	-2 V ~ +2 V
最大出力振幅	2 V _{p-p}
出力インピーダンス	50 Ω

表 3.2: 10 W 高速増幅器の主な仕様。

形式	THAMWAY T142-4029
周波数帯域	100 k ~ 350 MHz
出力電力 (CW)	10 W
利得	40 dB
入出力インピーダンス	50 Ω
入力レベル	+5 dBm Max

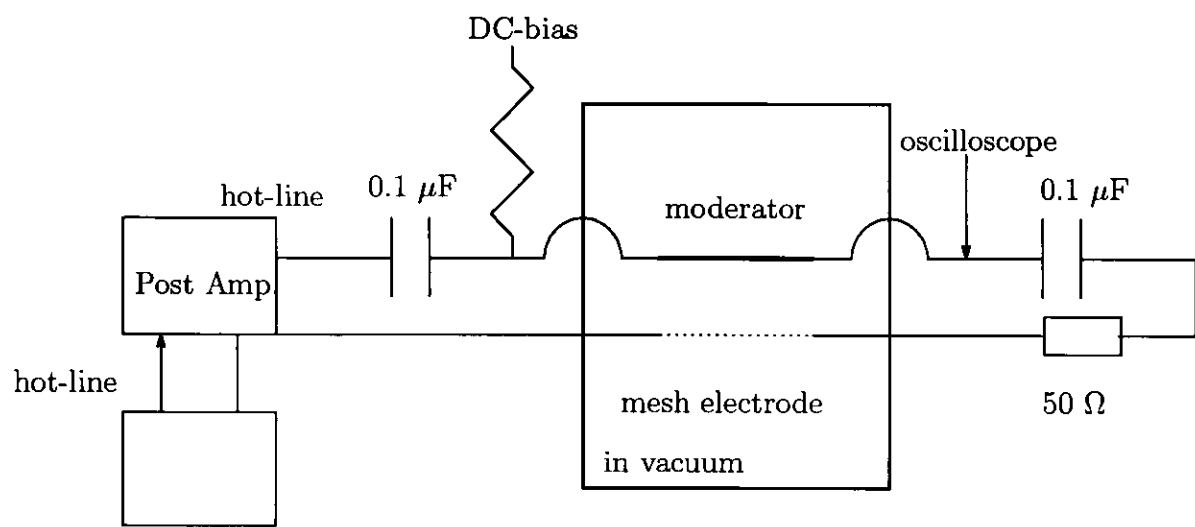
ケーブルのホットラインを村田製作所製のポリプロピレンフィルムコンデンサー (0.1 μF, 耐電圧 1 kV) により DC 的にモデレーター部と絶縁し、オフセット電圧を印加している。また、真空外から真空容器内への伝送は、50 Ω インピーダンス整合がとられた同軸タイプのフィールドスルー (KYOCERA, BNC-JJ) を用いている (図 3.7 参照)。

モデレーター部の詳細を図 3.8 に示す。モデレーターは、グラウンドのメッシュ電極と 1 mm の間隔を隔て設置されているので、約 4 pF の電気容量 ($\epsilon \frac{S}{d}$, ϵ は真空中の誘電率, S はモデレーター部の面積 400 mm², d はモデレーターとメッシュ間の距離) をもつコンデンサー構造をしている。つまり、使用した回路系の CR 時定数は約 0.2 ns であり、モデレーターのパイアスの時定数の上限は 0.2 ns 程度と推測できる。

3.1.5 パルス化バイアスの形成方法

任意波形発生器から高速増幅器の利得を考慮したパルス化波形を高速増幅器に入力した場合、得られる出力波形は、 $V(t)$ の形状を正確に増幅したものとは異なる。これは、高速増幅器の周波数特性、モデレーター部でのインピーダンスの不整合が原因と考えられる。そこで、モデレーターに与えられるバイアス波形が $V(t)$ に近い形状となるように、以下のようなフィードバックを用いたパルス化バイアス自動形成システムを構築した (図 3.9 参照)。

1. 高速増幅器の利得を考慮したパルス化波形 ($V_{p-p} < 2$ V) を任意波形発生器より出力し、これを高速増幅器で増幅する。



Arbitrary Waveform Generator

図 3.7: パルス化バイアスの伝送回路。

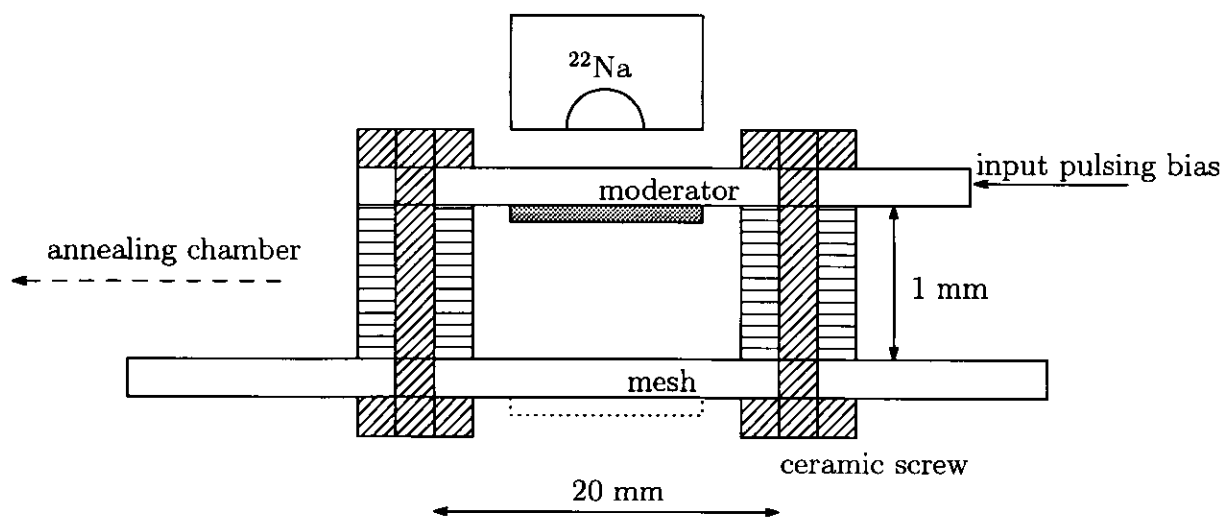
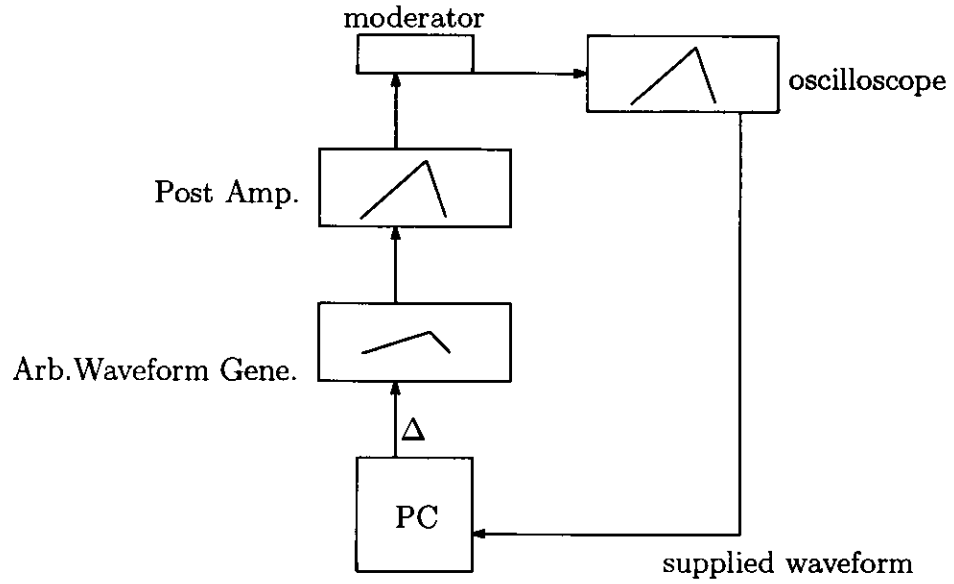


図 3.8: モデレーター部の詳細図。



$\Delta = \text{ideal waveform} - \text{supplied waveform}$

図 3.9: パルス化バイアス自動形成システム。

2. デジタルオシロスコープ (SONY Tektronix, TDS380P, 周波数帯域; 400 MHz, サンプルレート; 2 GS/s) を使い, モデレータ部に印加されている波形を観測し, その波形データを PC に取り込む。
3. PC に取り込まれた波形データを理想波形と比較し, 任意波形発生器の出力波形を補正する。

この一連の作業を, PC からの GPIB コントロールにより繰り返し行うことで, モデレータに印加するパルス化バイアスを標準偏差 0.8 V 以内の誤差で形成することができる。

3.1.6 焦点位置での陽電子の時間幅

パルス化された陽電子の, 焦点位置での到着時刻のずれは, 主に陽電子エネルギーの不確かさから生じる。エネルギー誤差 ΔE から生じる到着時刻のずれ $\Delta T(t)$ は,

$$\Delta T(t) = \left| \frac{L}{\sqrt{2(eV(t) + \Delta E)/m}} - \frac{L}{\sqrt{2eV(t)/m}} \right|$$

となる。 $|\Delta E/eV(t)| \ll 1$ の場合,

$$\Delta T(t) = \frac{\Delta E}{\frac{\partial eV(t)}{\partial t}}$$

となる。つまり, パルス化低速陽電子の入射時刻のずれ ΔT は, エネルギー誤差 ΔE に比例し, $\partial eV(t)/\partial t$ に反比例する。この ΔE は, 次の 2 つに効果に起因するものである。

- モデレーターに印加したパルス化バイアスの理想波形 $V(t)$ からのずれ。
- モデレーターから真空中に再放出する低速陽電子のエネルギー広がり。

つまり、モデレーター放出時の低速陽電子のエネルギー広がりを小さくし、理想的なパルス化バイアスをモデレーターに印加し、パルス化バイアスの傾きを大きくすることで、焦点位置での陽電子の到着時刻のずれを小さくすることができる。この到着時刻のずれの最小化は、陽電子寿命測定システムの時間分解能の向上につながる。

モデレーター放出時の低速陽電子のエネルギー広がりについては、小節3.4.1で述べるモデレーターのアニーリングチャンバーの設置により、低速陽電子の単色性を高めている。また、理想的なパルス化バイアスの印加については、前小節3.1.5で述べたようなパルス化バイアスの自動形成システムを用いることで、標準偏差0.8 V以内の誤差で形成できるようになっている。

3.1.7 プレバンチャーで用いるパルス化方式の特性

当初、低速陽電子ビームのパルス化は、プレバンチャーで用いるパルス化方式のみを採用し、高分子材料の測定に必要な十分に長いパルス化周期と高効率のパルス化を試みた。特に、小節3.1.6で述べたパルス化バイアスの傾きを大きくすることで、焦点位置での陽電子到着時刻のずれ ΔT の狭幅化を試みてきた。本小節では、プレバンチャーのみを用いたパルス化システムのパルス化結果とその特性について述べる。

100 W, 275 Wの高速増幅器を用いた場合のパルス化結果

本項では、出力電力100 W, 275 Wの高速増幅器を用いた場合のパルス化条件とパルス化結果について述べる。それぞれの増幅器の仕様を表3.3に示す。終端抵抗が50 Ω の場合、

表 3.3: 100 W, 275 W 高速増幅器の主な仕様。

形式	THAMWAY T142-5059	AMPLIFIER RESEARCH 250A250
周波数帯域	5 M ~ 220 MHz	10 k ~ 250 MHz
出力電力 (CW)	100 W	275 W(nominal) 250 W(minimum)
利得	50 dB	54 dB(minimum)
入出力インピーダンス	50 Ω	50 Ω
入力レベル	+5 dBm Max	+1 dBm Max

正弦波に対する各増幅器の最大電圧振幅は、それぞれ200 Vと331 Vである。

それぞれのパルス化条件を表3.4に示す。各条件で期待されるパルス化効率($\frac{\Delta T_c}{\Delta T}$)は、そ

表 3.4: 100 W, 275 W 高速増幅器使用時のパルス化条件。P, L, ΔT , ΔT_e , ΔV はそれぞれ, 出力電力, 焦点までの距離, パルス化周期, パルス化に有効な時間(パルス化バイアスが上昇する時間), パルス化バイアスの振幅電圧である。

P (W)	L (m)	ΔT (ns)	ΔT_e (ns)	ΔV (V)
100	1.9	82	80	130
275	0.9	44	36	240

それぞれ98%(100 W)と82%(275 W)である。

それぞれの理想的なパルス化バイアス(点線)と実際に与えられたパルス化バイアス(実線)を図3.10(100 W)と図3.11(275 W)に示す。モデレーターに印加したパルス化バイアスの標準偏差は, いずれも0.8 V以内の誤差である。焦点位置でのパルス化低速陽電子の入射時刻のずれに反比例するパルス化バイアスの傾き $\frac{\Delta V}{\Delta T_e}$ は, それぞれ1.75(100 W)と6.67(275 W)となり, その違いは図3.10(100 W)と図3.11(275 W)からもあきらかである。

各条件でパルス化された低速陽電子の焦点位置での入射時間プロファイルを図3.12に示す(測定法は, 小節3.4.3に述べる)。ピークのネットカウントからパルス化効率, それぞれ97%(100 W)と60%(275 W)となり, 高効率のパルス化を実現できた。ただし, 100 Wの高速増幅器を用いた場合のパルス化効率は期待される値とほぼ一致するのに対し, 275 Wの場合は期待値からずれている。これは, 実際にモデレーターに印加したパルス化バイアス(真空中)と観測点(モデレーター後の波形を大気中で観測)では, 異なることから生じると思われる。このような傾向は, 275 Wを用いた場合のようにパルス化バイアスの傾きが大きいときに現れる。

高出力増幅器によるAl中の陽電子寿命測定

図3.13は, 表3.4に示したそれぞれのパルス化条件で, 実際にアルミニウム材料について陽電子寿命測定を行い, 得られた寿命スペクトルである(測定法は, 小節3.4.3に述べる)。陽電子の入射エネルギーは, 表面での陽電子の寿命が影響しないように, 10.2 keV(10 W)と10.3 keV(275 W)に設定した。

PATFITプログラム[28]による解析結果と装置の時間分解能を表3.5にまとめる。解析は,

表 3.5: 100 W, 275 W 高速増幅器を用いた場合のAl中の陽電子寿命解析結果。陽電子の入射エネルギーは, それぞれ10.2 keVと10.3 keVである。

P (W)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns) / Intensity(%)	時間分解能(FWHM) (ns)
100 W	1.2	20. 2 / 3.6	1.8
275 W	0.44	4.5 / 4.0	0.8

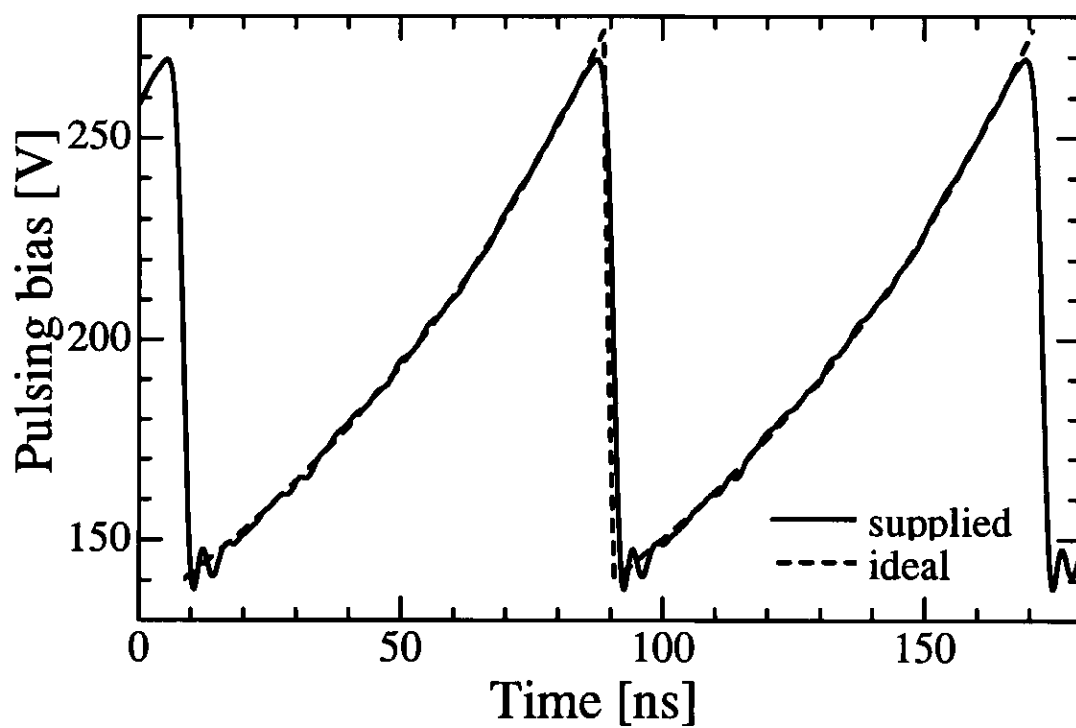


図 3.10: 100 W 高速増幅器使用時のパルス化バイアスの理想波形(破線)と実際に与えた波形(実線)。

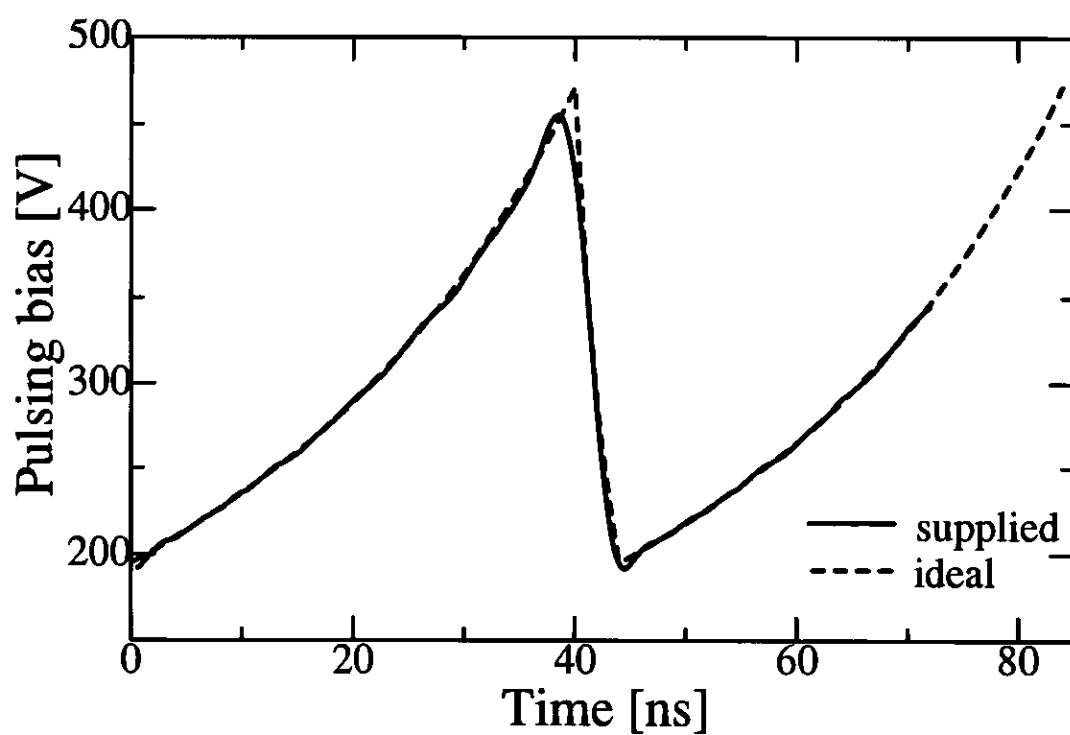


図 3.11: 275 W 高速増幅器使用時のパルス化バイアスの理想波形(破線)と実際に与えた波形(実線)。

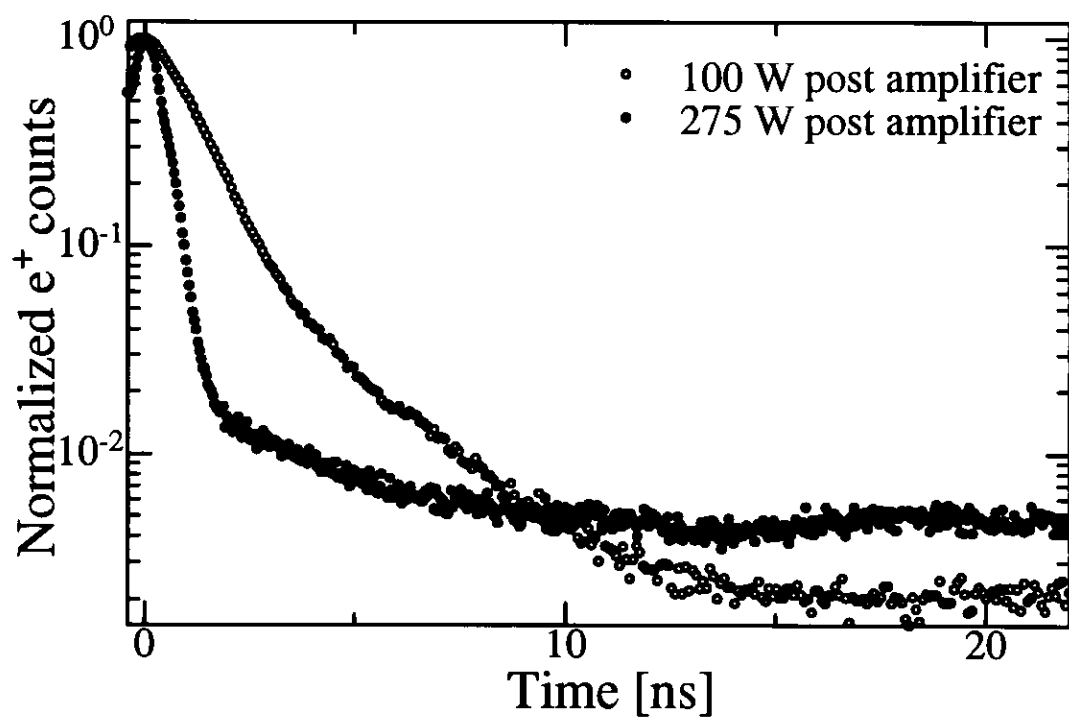


図 3.12: 100 W(白丸), 275 W(黒丸) 高速増幅器使用時のパルス化陽電子の陽電子入射時間プロフィール(MCP 測定)。

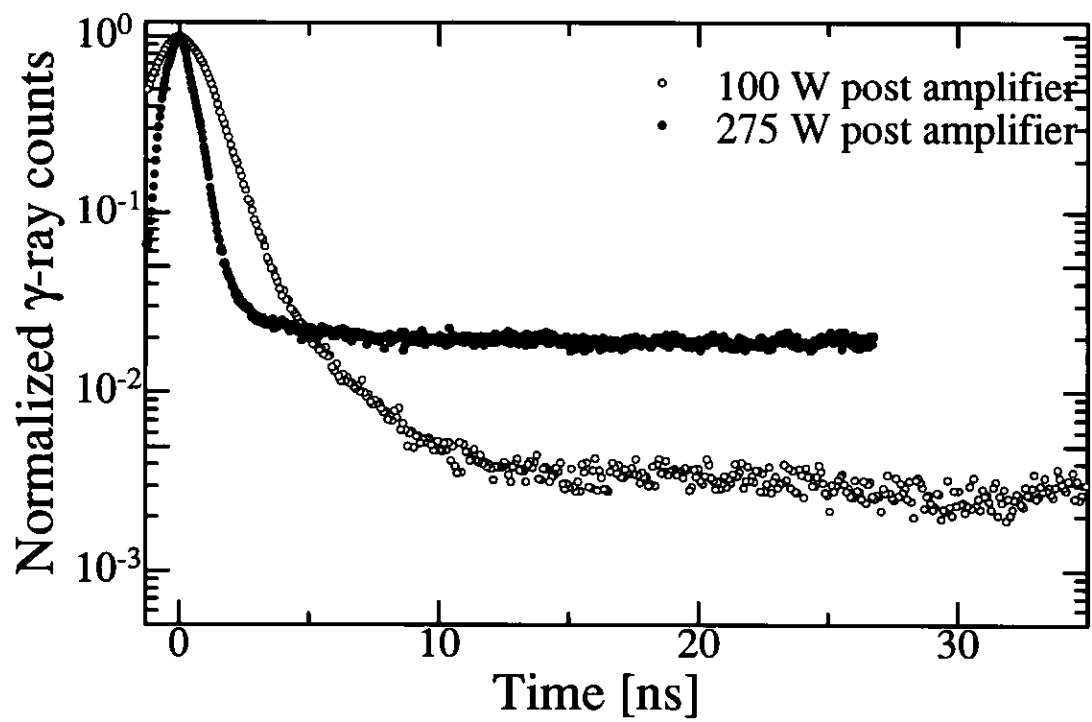


図 3.13: 100 W(白丸), 275 W(黒丸) 高速増幅器使用時の Al 中の陽電子寿命スペクトル。

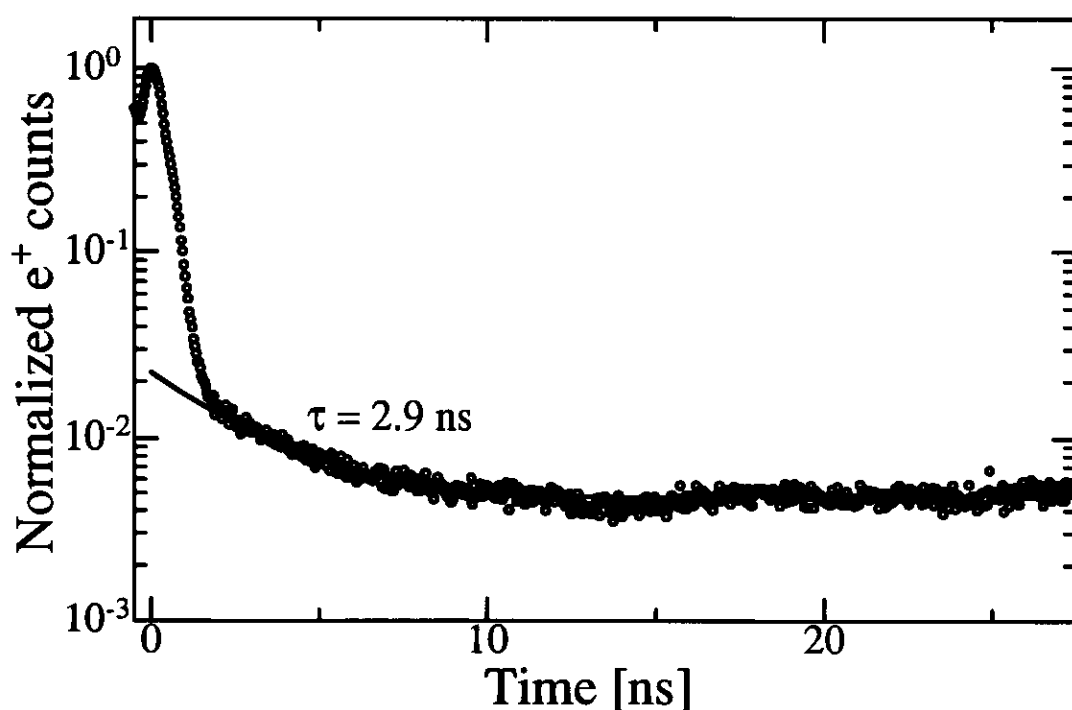


図 3.14: 275 W 高速増幅器使用時の陽電子の入射時間プロファイル。2.9 ns の長寿命成分が存在する。

時間分解能関数が1つのガウス分布により構成されると仮定し、2成分解析を行った。それぞれの装置の時間分解能 (FWHM) は、それぞれ 1.8 ns と 0.8 ns と決定され、パルス化バイアスの傾きを大きくすることで、装置の時間分解能が向上することが分かる。

表面近傍を除いた Al バルク中の陽電子の寿命は、完全結晶中では 0.16 ns であり、原子空孔に陽電子が捕捉された場合でも約 0.3 ns である。いずれの寿命スペクトルも装置の時間分解能から、Al 本来の寿命については測定できていない。また、いずれも第2成分として、4%程度の長寿命成分が引き出されている。このような長寿命は、Al 中の陽電子の寿命と考えにくく、何らかのパルス化装置の特性が反映した擬似的な長寿命成分だと考えられる。

擬似的長寿命成分の考察

両パルス化条件で得られた擬似的長寿命成分の解釈について、275 W のパルス化条件を用いて考察する。まず、MCP を用いて測定した陽電子入射時間プロファイル (測定法は、小節 3.4.3 に述べる) を PATFIT プログラムにより解析を行った結果、2.9 ns の長寿命成分が存在することがわかった (図 3.14)。このことから、Al 中の陽電子寿命スペクトルから引き出された長寿命成分は、パルス化装置の特性が影響していると考えられる。また図 3.11 に示した、実際に与えたパルス化バイアスを用いて、焦点位置での陽電子の入射時間プロファイルを計算すると、同じように長寿命成分を含んだスペクトルが得られた (図 3.15, 実線)。

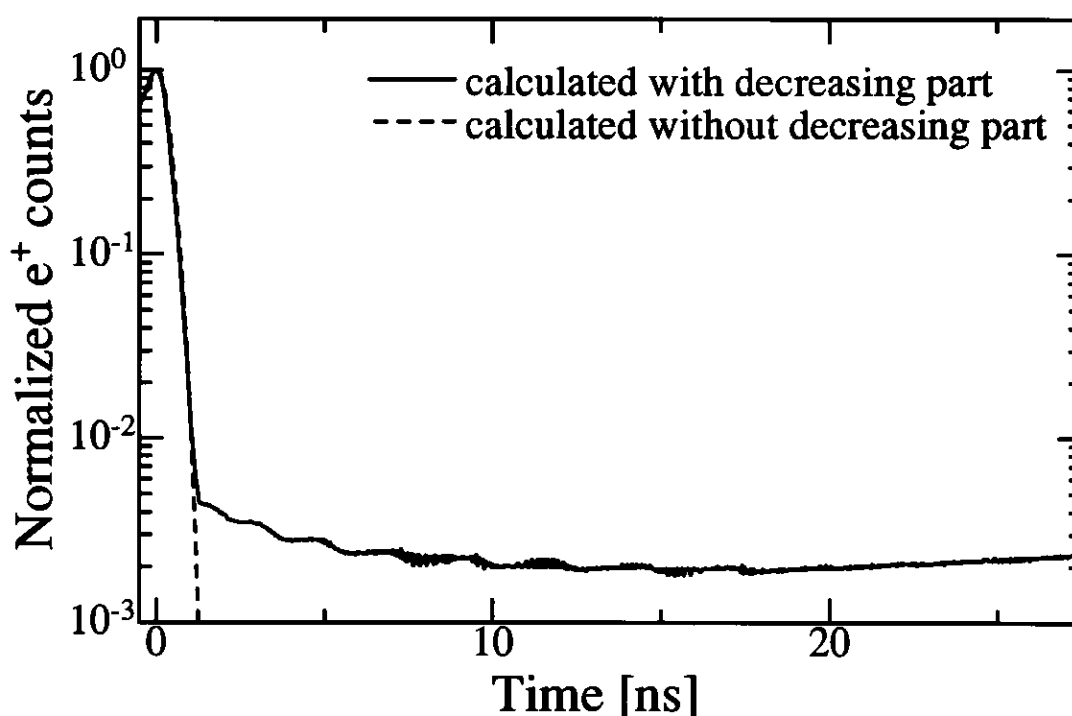


図 3.15: 実際に与えられたパルス化バイアスにより計算した焦点位置での陽電子入射時間プロファイル。実線は、パルス化バイアスの全領域を計算し、破線は上昇する領域のみを計算し得られた入射時間プロファイルである。

次にパルス化バイアスの上昇する領域のみを用いて計算を行うと、図3.15(破線)に示すように、長寿命成分は削除される。したがって、陽電子寿命スペクトルに存在した長寿命成分は、陽電子の入射時間プロファイルを反映した擬似的な長寿命成分であり、それはパルス化バイアスの下降する領域で加速された陽電子が形成したものである。

プレバンチャーで用いるパルス化方式の利点と問題点

前項で述べたように、装置の時間分解能は高出力的高速増幅器 (275 W) を導入し、パルス化バイアスの傾きを大きくすることで向上する。この条件で得られた、装置の時間分解能は高分子材料中の o -Ps の寿命を測定可能な値であり、高効率のパルス化と十分なパルス化周期という条件も満足している。しかしながら、陽電子寿命スペクトルには、擬似的な長寿命成分が現れ、しかもその値は高分子材料中の空隙に補足された o -Ps の寿命と近い値であり、正確な評価を困難にしてしまう。

このような擬似的な長寿命成分を削除するためには、チョッパースystemを用いてパルス化バイアスの下降する領域で加速された陽電子を削除する必要があるが、これを高時間分解能達成と両立して行うことは難しい。例えば 275 W の高速増幅器を用いた場合 $\Delta V = 240$ V であり、擬似的な寿命成分を形成する陽電子のエネルギーも $\Delta E = 240$ eV に広がってい

る。メッシュ電極を用いた電界反射型チョッパーを用いて[16]、寿命測定に有効な陽電子のみを通過させ、擬似寿命を形成する陽電子を削除するためには、形成された低速陽電子のパルス幅(1 ns)以下で、 $\Delta V = 240$ V以上の矩形波電圧をメッシュ電極に印加しなければならない。一般に、このような繰り返し25 MHz程度のパルス電源は市販されておらず、開発にも多額の費用が必要になる。

以下に、本方式の利点と問題点についてまとめる。

利点

1. 任意のパルス化周期を設定可能。
2. 高効率のパルス化が可能。

問題点

1. 正確な評価を困難にする擬似的な長寿命成分が寿命スペクトルに現れる。
2. 更なる高時間分解能の達成のためには、500 W以上の高出力増幅器が必要であり、非常に高価な装置になる。

3.1.8 新パルス化方式の提案

任意波形発生器と高速増幅器により形成されるパルス化バイアスをモデレーターに印加し、メッシュ電極(接地)との間の時間変化電場により、低速陽電子のパルス化を行う方式は、十分なパルス化周期と高効率のパルス化という開発条件を満足するものであった。また、高出力の高速増幅器(275 W)を導入しパルス化バイアスの傾きを大きくすることで、時間分解能0.8 ns(FWHM)を達成することができた。しかしながら、高効率のパルス化と十分なパルス化周期を満足し、更なる高時間分解能を達成するためには、高速増幅器の高出力化(500 W以上)を行い、パルス化バイアスの傾きを大きくする必要があった。また、パルス化バイアスの下降時に加速されたバックグラウンドとなるべき低速陽電子は、ターゲット位置で擬似的な寿命成分(約4 ns)を形成し、高分子材料中の長寿命成分の正確な評価を困難にしてしまった。

このように、この方式のみで高効率、高時間分解能、十分なパルス化周期という3つの条件を満たすパルス化装置の開発は困難となり、新しいパルス化方式を採用する必要があった。そこで、

- (1) これまでの方式を用いたプレバンチャー、
- (2) 擬寿命成分を形成するバックグラウンド低速陽電子を削除するチョッパー、
- (3) RFバンチングを行うメインバンチャー

から構成される新しいパルス化方式を提案した。

各システムの大まかな動作は、以下のとおりである。プレバンチャーでは、これまでと同様に高効率を保ちながらパルス幅2 ns(FWHM) 程度のパルス化を行う。これは、パルス化バイアスの傾きを小さくすることができる($\Delta V \sim 40$ V)。このパルス化バイアスの傾きの低減は、プレバンチャーでの速度変調による陽電子のエネルギー広がりが小さくなることを意味し、プレバンチャーで形成される擬寿命成分を与えるバックグラウンド低速陽電子を削除するチョッパースystem ($\Delta V \sim 40$ V 程度の矩形波) の導入が容易になる。ただし、チョッパー動作後のパルス幅は広いままなので、再度パルス化を行うためにメインバンチャーを導入する。メインバンチャーには、既に低速陽電子のパルス化に成功しているRFバンチングを採用する。一般に、RFバンチングのパルス化効率は30%程度であるが、この新しい方式では、RFバンチングの加速ギャップ位置直前で高効率のパルス化が既に行なわれているため、高効率のパルス化を維持できる。

3.2 チョッパー

低速陽電子ビームのパルス化システムには、チョッパーが必要になる。それは、前節で述べた擬似的な長寿命成分を形成してしまうバックグラウンド低速陽電子の除去が目的である。本節では、チョッパースystemの構造とチョッパーバイアスの印加について述べる。

3.2.1 チョッパーの原理

一般的な荷電粒子のチョッパーは、ビームに対して横方向の電界を与えビームを偏向することでチョッピングを行うが、輸送に磁場を用いる低速陽電子の場合、磁場中でのサイクロトロン運動により、偏向を受けた陽電子が再び軌道上に戻る可能性がある。ドイツのグループでは、偏向型のチョッパーを使用しているが、上のような不都合を避けるためにビーム径を3 mm ϕ とし、動作周波数200 MHzで運転している[12]。本装置の場合、ビーム径は8 mm ϕ で、十分なパルス化周期(40 ns, 動作周波数25 MHzに相当)という条件を満たすためには、この方式によるチョッピングは困難である。そこで、電子技術総合研究所が用いる、メッシュ電極に矩形波電圧を印加し、ビーム進行方向のパルス電界によりビームをチョッピングする方式を採用した[16]。この方式は、陽電子ビームのエネルギーがメッシュ電極の電位より低い場合には陽電子をビームライン上流へ反射させ、高い場合には通過させる。したがって、ビーム形の大きさ、動作周波数に制限されることなく、低速陽電子のチョッピングが可能になる。

3.2.2 チョッパーの構造

図3.16は、チョッパーの構造である。チョッパーは、ビームに不必要な速度変調を与えないように、両端を接地した3枚のメッシュ電極(0.02 mm ϕ , 50 mesh/1 inch, 透過率; 80%)からなる。各メッシュ間の距離は、3.5 mmである。

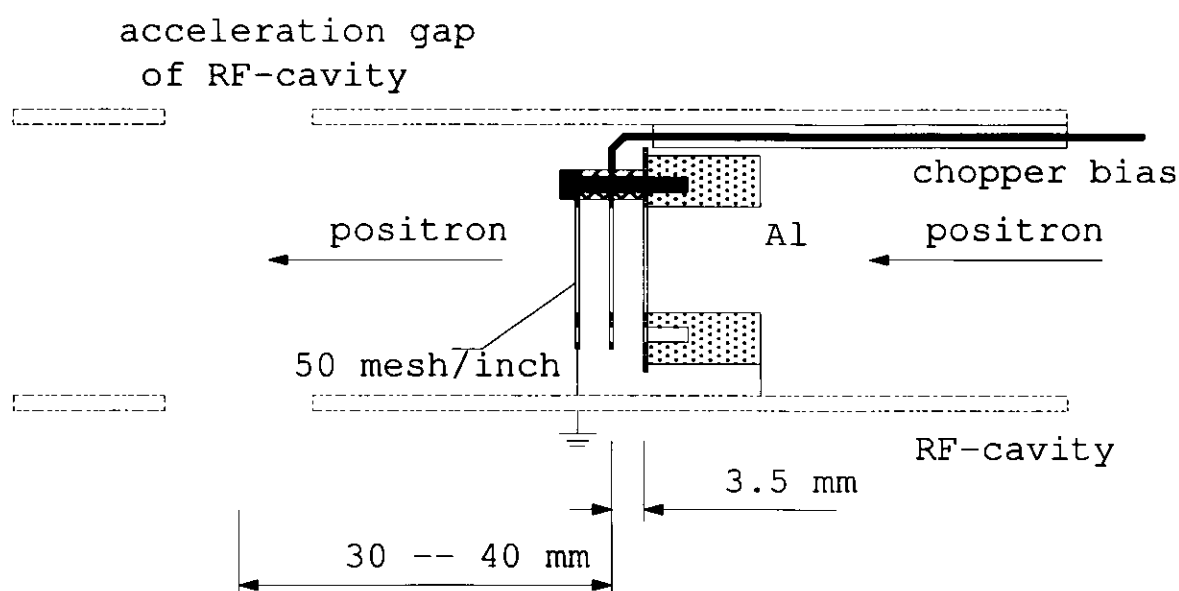


図 3.16: チョッパーシステムの構造。

チョッパーは、プレバンチャーとメインバンチャーの間に設置しなければならないが、低速陽電子が各メッシュ間を通過する時間内に、チョッパーバイアスも時間変化するので、中央メッシュ電極を通過する前に受けた速度変調(減速)と通過後に受けた速度変調(加速)は、必ずしも一致しない。このチョッパーシステムで受ける速度変調の偏りは、プレバンチャーで加速されたパルス形成中の通過させるべき陽電子に対しても影響を与えるので、パルス化の妨げになる。そこで、チョッパーシステムは、この影響を極力避けるために、プレバンチャーによるパルス化が終了するメインバンチャーの加速ギャップ直前(3 ~ 4 cm)に設置した。

中央のメッシュ電極に与えるチョッパーバイアスは、任意波形発生器からパルス化周期毎に出力する $\Delta V = 1.0 \text{ V}$ の矩形波電圧($\Delta T = 5 \text{ ns}$)を用いる。これを、nsDelay(ORTEC, 425A)で遅延を、抵抗減衰器で波高を調整し、100 Wの高速増幅器を用いて増幅する。また、プレバンチャーにより加速された陽電子のエネルギー分布は、プレバンチャーでのオフセット電圧を基準にパルス化バイアスの振幅だけ広がっているので、チョッパーシステムも同様に、同軸ケーブルのホットラインを村田製作所製のポリプロピレンフィルムコンデンサー($0.1 \mu\text{F}$, 耐電圧 1 kV)によりDC的に絶縁している。また、真空外から真空容器内への伝送は、50 Ω インピーダンス整合がとられた同軸タイプのフィールドスルー(KYOCERA, BNC-JJ)を用いている。

3.3 メインバンチャー

プレバンチャーとチョッパースystemにより、高効率に時間集束された陽電子プロファイル(FWHM; 約2 ns)に対し、メインバンチャーによりさらに集束を行う。本節では、メインバンチャーに用いるRFバンチング法と同軸共振型のRFキャビティの原理、製作、特性について述べる。

3.3.1 RFバンチング

RFバンチングを用いた非相対論的荷電粒子ビームのパルス化技術は、イオン加速器の分野で盛んに研究されてきた[10]。低速陽電子も非相対論的荷電粒子として扱いが可能であるので、RFバンチングを適用することができる。

RFバンチングの原理は、基本的にはプレバンチャーの方式と同じで、焦点までの距離(ドリフト距離)の飛行時間を調整することにより、パルス化を実現する。ただし、プレバンチャーでは、全ての陽電子に対して加速するのに対し、RFバンチングでは減速と加速の両方を行う。つまり、時間的に早い陽電子は時間変化する電場によって減速し、時間的に遅い陽電子は加速し、あるドリフト距離を飛行させることにより、ターゲット位置で時間的に集束させる。与えるエネルギーは、次式のように表すことができる。

$$\delta E(t) = E_0[(1 - t/\tau_0)^{-2} - 1]$$

ここで、 E_0 と τ_0 はそれぞれ陽電子がバンチャー電極(加速ギャップ)へ入射するときの初期エネルギーと E_0 の陽電子が焦点位置まで飛行に要する時間である。一般に、高周波でこのような波形の電界をバンチャーの電極に加えることは難しく、理想波形に近い正弦波のある位相の部分のみを使用してパルス化を行う。

3.3.2 RFキャビティ(高周波空洞共振器)

ある導波管の一端を金属(完全導体)でふさいでしまうと、導波管内に入力されたマイクロ波はこれを通過できず完全反射し、導波管内に完全な定在波が立つ。そして、終端から管内波長の半分の位置では、電場がゼロになっている。そこで、この位置にも導体板を設置すると、定在波の形には影響せず理論上マイクロ波を閉じ込めることができる。これを空洞共振器(RFキャビティ)という。波長の1/4の位置では、電場が最大となり、ここで誘起される電場を用いることで荷電粒子の加速、減速が可能になる。キャビティ内にRFを入れるために、同軸ケーブルにつながるループ(カップリングループ)を接続する。このループに高周波電流が流れるとループ内に誘導電磁場が発生し、これを利用してキャビティ内にRFを引き込むことができる(詳細は付録A.1を参照)[31, 32, 33, 34, 35]。

3.3.3 RFキャビティの製作

RFキャビティを製作するにあたり、2次元電磁場解析プログラムSUPERFISH[36, 37]によるシミュレーションを行った。SUPERFISHでは、与えられたキャビティの内部を

細かなメッシュで分割し、メッシュの各点上で逐次近似計算を行うことで、キャビティ内の電場分布を計算することができる。

本研究では、75 MHz の RF キャビティの製作を行うので、75 MHz に対する波長の 1/4 程度の長さ (1 m) が、管長であることが予想できる。そこで、キャビティの構造を仮定し、SUPERFISH を用いて計算を行った。計算結果を図 3.17 に示し、キャビティ内の電場分布を図 3.18 に示す。図 3.17 の計算結果をもとに、設計 (図 3.19)、製作した。計算では、材質を全て銅と仮定したが、実際に製作した RF キャビティの内同軸 (銅を使用) 以外は全てステンレス材料 (SUS316) を使用した。また、SUPERFISH による計算では、カップリングループ等の設計上の穴などは考慮していない。さらに、内同軸の支えのために空洞内にはセラミック製の支持台を設置した。これらの理由から、実際に得られる共振周波数および Q 値は計算結果と異なると予想され、共振周波数を微調整できるようにチューナーを導入した。

3.3.4 RF キャビティの特性

RF キャビティの特性評価は、湿度 55%、温度 25°C に保たれたテストルーム内のネットワーク・アナライザ (HEWLETT PACKARD, 8510C, 8514B S-parameter test set) を用いて大気中で評価した (詳細は付録 A.2 を参照)。実際の RF キャビティは、真空中で運転される。このような測定環境 (温度、湿度、気圧) の変化は誘電率の変化をもたらし、共振周波数に影響を与える。RF キャビティ内の誘電率 k_e , k'_e のときの共振周波数をそれぞれ f_0 , f'_0 とすると、

$$\frac{f'_0}{f_0} = \sqrt{\frac{k_e}{k'_e}}$$

の関係がある [38]。絶対温度 T (K)、水蒸気圧 P_w (mmHg)、気圧 P_a (mmHg) の環境下での誘電率 k_e は、実験式

$$k_e = 1 + 210 \times 10^{-6} \frac{P_a}{T} + 180 \times 10^{-6} \left(1 + \frac{5580}{T}\right) \frac{P_w}{T}$$

で与えられる [38]。これらの関係式から、実際に RF キャビティを運転する環境 ($P_w = P_a = 1.0 \times 10^{-6}$ Torr, $T = 298$ K) での共振周波数のずれを求めると、テストルーム環境下と実際の運転環境下での共振周波数のずれは約 0.04% であるが、チューナーによる共振周波数の調整可能範囲は 74.65 ~ 75.05 MHz であるので特に問題ない。

Q 値については、ネットワーク・アナライザを用いて、透過法による Q 曲線から算出し、loaded Q = 800 の値を得た。SUPERFISH では、unloaded Q = 4732 を得たが、この値は RF キャビティの材質を全て銅 (電気抵抗率; $\rho_{Cu} = 1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) として計算した値である。実際には内同軸以外は全てステンレス (SUS316, 電気抵抗率; $\rho_{SUS} = 74 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) を使用しているので、ジュール熱による損失を考慮する必要がある。ジュール熱による損失は、電気抵抗に比例する。ここで、内同軸表面の電気抵抗を R_{in} 、外同軸表面の電気抵抗を R_{out} とすると、RF キャビティ内の電気抵抗は、

$$R = R_{in} + R_{out}$$

```

Problem name = 75MHz,L110.4,GL1.0,big-cvy
SUPERFISH calculates the frequency [f] to at most six place accuracy
depending on the input mesh spacing.
Full cavity length [2L] = 217.8000 cm      Diameter = 13.4200 cm
Mesh problem length [L] = 108.9000 cm
Full drift-tube gap [2g] = 20.0000 cm
Beta = .6953000      Proton energy = 367.189 MeV
Frequency [f] (starting value = 65.000) = 74.403336 MHz
Eo normalization factor (CON(74)=ASCALE) for 1.000 MV/m = 133656.2
Stored energy [U] for mesh problem only = 13652.16602 mJ
Power dissipation [P] for mesh problem only = 1348604.38 W
Q (2.0*pi*f(Hz)*U(J)/P(W)) = 4732
Transit time factor [T] = .99452
Shunt impedance [Z] mesh problem only, ((Eo*L)**2/P) = .87937 Mohm
Shunt impedance per unit length [Z/L] = .808 Mohm/m
Effective shunt impedance per unit length [Z/L*T*T] = .799 Mohm/m
Magnetic field on outer wall = 35477 A/m
Hmax for wall and stem segments at z=108.90, r= 2.00 cm = 119164 A/m
Emax for wall and stem segments at z= 11.70, r= 1.95 cm = 232.049 MV/m
Beta      T      Tp      S      Sp      g/L      Z/L
.69529998 .99452 -.00583 -.10026 .05989 .091827 .807501
ISBG  zbeg  rbeg  zend  rend  Emax*epsrel  Power  df/dz  df/dr
      (cm)  (cm)  (cm)  (cm)  (MV/m)  (W)  (MHz/mm)
Wall-----Wall
5 108.9000 1.8000 40.0000 1.8000 .0000 .0000 .0000 .0000
6 40.0000 1.8000 11.7000 1.8000 135.1441 1.0205 .0000 .0404
7 11.7000 1.8000 11.7000 2.0000 232.0486 2.0433 .1405 .0000
8 11.7000 2.0000 40.0000 2.0000 202.7614 49344.5703 .0000 .8793
9 40.0000 2.0000 108.9000 2.0000 39.2888 952283.3125 .0000 -.8180
10 108.9000 2.0000 108.9000 3.5000 17.6281 22298.2715 -.0325 .0000
11 108.9000 3.5000 108.9000 6.7100 2.0840 25943.2969 -.0396 .0000
12 108.9000 6.7100 40.0000 6.7100 11.6967 283800.5000 .0000 -.2439
13 40.0000 6.7100 10.0000 6.7100 13.0856 14799.0850 .0000 .1966
14 10.0000 6.7100 10.0000 3.5000 17.3792 86.5292 .0092 .0000
15 10.0000 3.5000 10.0000 2.0000 22.4373 30.7498 .0116 .0000
16 10.0000 2.0000 10.7000 2.0000 104.7926 12.6341 .0000 .0244
17 10.7000 2.0000 10.7000 1.8000 161.5751 1.4377 .0731 .0000
18 10.7000 1.8000 10.0000 1.8000 114.6164 .7531 .0000 .0291
19 10.0000 1.8000 .0000 1.8000 13.1338 .0848 .0000 .0011
Wall-----Total = 1348604.3750-----Wall

```

図 3.17: 2次元電磁場解析プログラムSUPERFISHにより得られた計算結果。

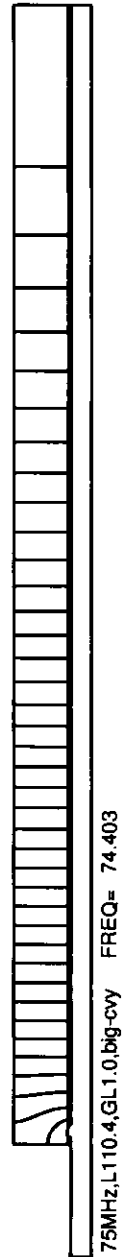


図 3.18: 2次元電磁場解析プログラムSUPERFISHにより得られたキャビティ内の電場分布。

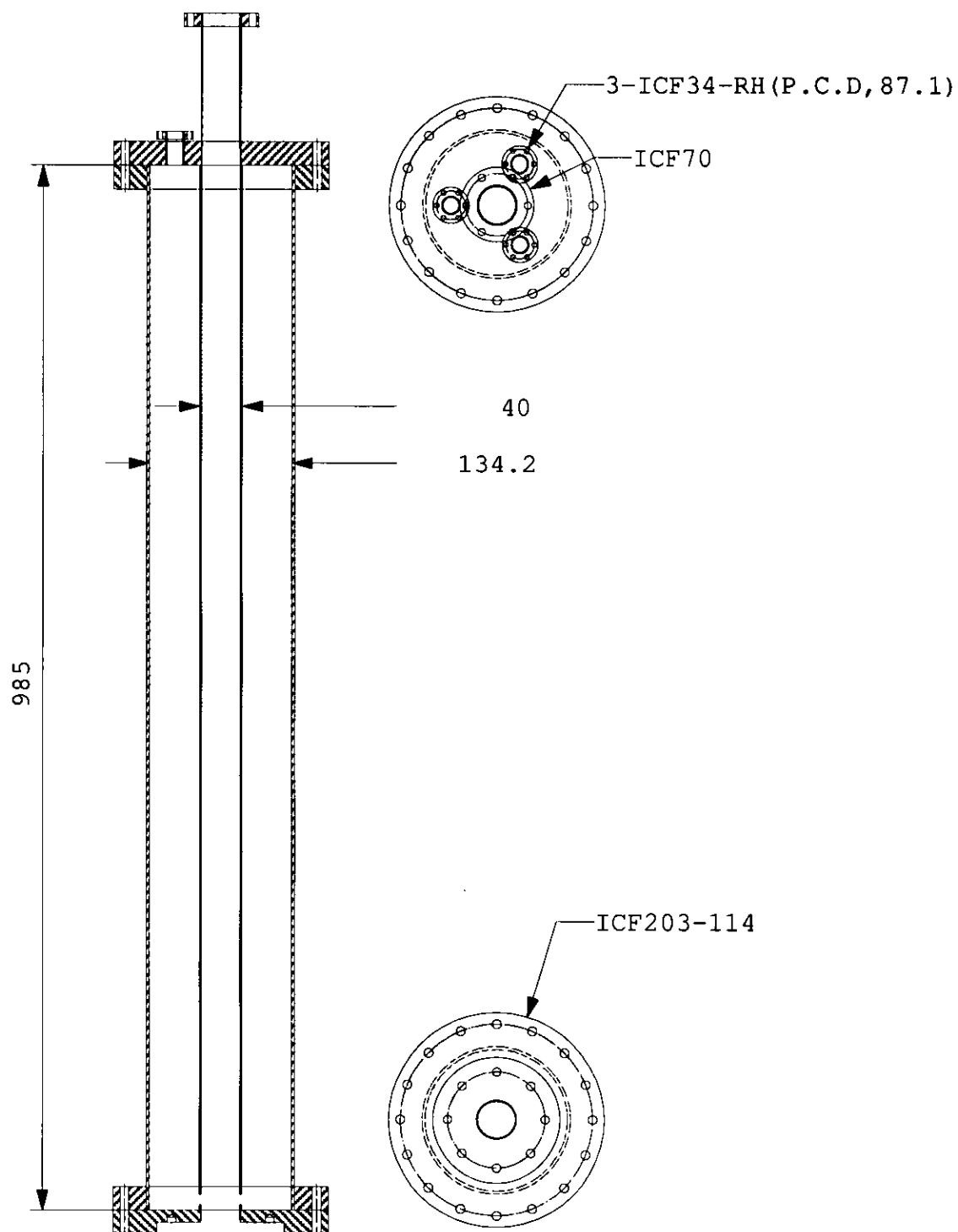


図 3.19: RF キャビティーの設計図。

となる(ただし、計算の簡略化のために側面の抵抗は無視している)。ここで管長 l のRFキャビティの中心軸から内および外同軸表面までの距離を r_{in} (20 mm), r_{out} (70 mm)とし、電気抵抗率 ρ と表皮効果(式A.9)を考慮すると、

$$R = \rho \frac{l}{2\pi r_{in} \delta_{in}} + \rho \frac{l}{2\pi r_{out} \delta_{out}}$$

となる。RFキャビティの材質がすべて銅の場合(SUPERFISHの計算条件)と内同軸のみが銅で外同軸がステンレスの場合(作製した条件)の抵抗をそれぞれ R_{Cu} と $R_{Cu\&SUS}$ とすると、抵抗比 $R_{Cu\&SUS}/R_{Cu}$ は、

$$\frac{R_{Cu\&SUS}}{R_{Cu}} = \frac{r_{out}\rho_{Cu}^{1/2} + r_{in}\rho_{SUS}^{1/2}}{r_{out}\rho_{Cu}^{1/2} + r_{in}\rho_{Cu}^{1/2}}$$

となる。実際のRFキャビティでは、 $\frac{R_{Cu\&SUS}}{R_{Cu}} = 2.24$ となるので、

$$\text{unloaded}Q = 4732/2.24 = 2112$$

となる。さらに、測定で得られるloaded Q は、式A.15より約1050程度の値となるべきである。測定で得られた Q 値の計算値からのずれは、内同軸支持のための誘電体(セラミック製支持台)の挿入、キャビティ内の内壁の汚れや傷、キャビティを組み立てるさいのネジの緩み、カップリングループやピックアップループを取り付けるさいのネジの緩みが起因していると考えられる。

加速空洞の性能を表す指標であるシャントインピーダンス R_{sh} は、次のように測定した。直流の低速陽電子ビームを P (W)のマイクロ波を入力したRFキャビティに入射し、通過後のエネルギー分布を減速電位差法により測定することで(図3.23参照)、加速電圧 V を得る。図3.20は、その計測結果である。例えば、163.7 mWのRF入力に対し、陽電子のエネルギー幅が 195×2 eVに広がっているのがわかる。測定結果と式A.17より、シャントインピーダンス 0.117 M Ω を得た。

3.4 パルス化低速陽電子ビームライン

本節では、パルス化低速陽電子ビームライン、ターゲット(サンプル)部の構造、陽電子寿命スペクトルと陽電子入射プロファイルの測定法について述べる。開発した低速陽電子ビームラインの全体図を図3.21に、装置の写真を図3.22に示す。

3.4.1 低速陽電子ビームの発生と輸送

陽電子の発生法には、RIを用いる方法と加速器を用いる方法とがあるが、本研究では実験室レベルのコンパクトな装置開発を目的としているので、陽電子源に ^{22}Na (約20 mCi, デュポン製)を用いる。モデレーターには、低速化効率(陽電子源から放出される全白色陽

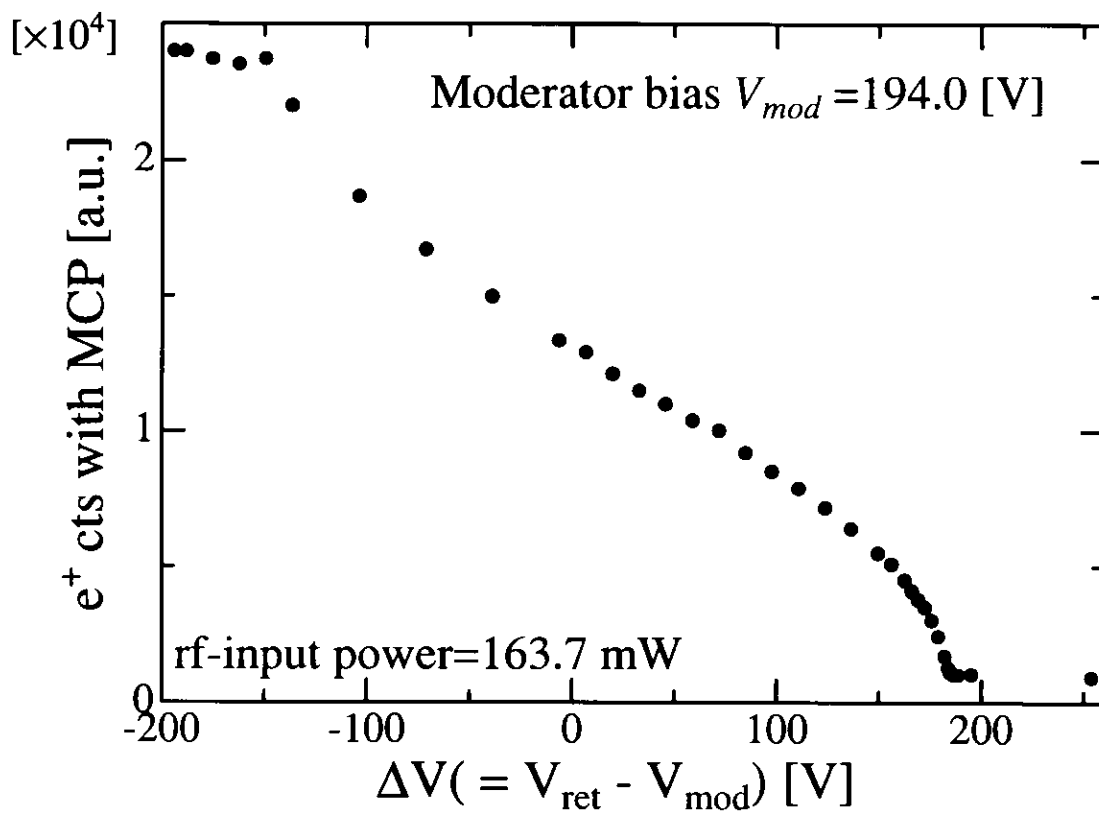


図 3.20: メインバンチャー通過後の陽電子のエネルギー広がり。163.7 mW の RF 入力にたいし、陽電子のエネルギー幅は、 195×2 eV に広がっている。

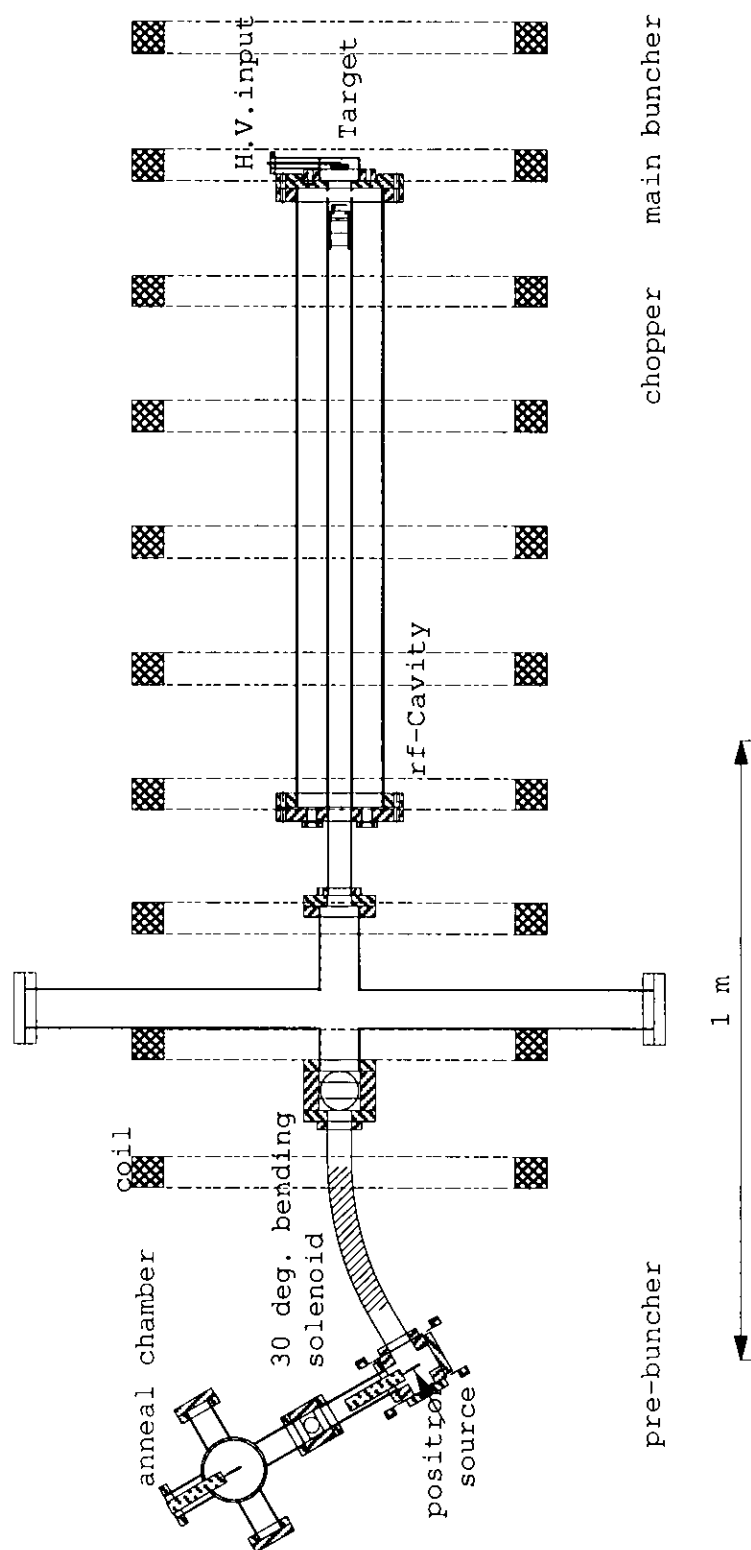


図 3.21: 開発した低速陽電子ビームラインの全体図。

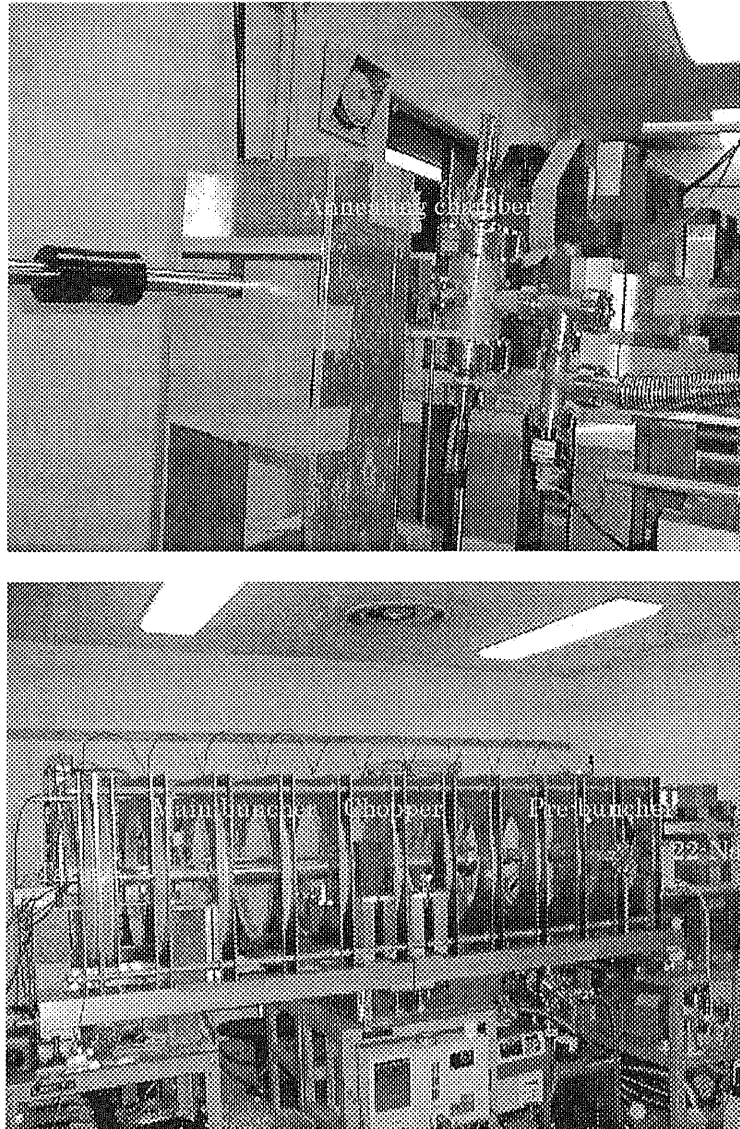


図 3.22: 開発した低速陽電子ビームラインの写真。

電子数に対し得られる低速陽電子数の割合)を重視し、厚さ2 μm のタングステン(W)単結晶(001)箔(Moderator foils provided by J.Chevalier, Denmark)を使用している。

このモデレーターに正電圧を印加し、接地したメッシュとの間に加速電場を形成することで、低速陽電子を引き出すことができる。低速陽電子は、ソレノイドコイルと空芯コイルの磁場(それぞれ34 Gと72 G)を用いて、約2 m離れたターゲットまで輸送される。

輸送中の低速陽電子は、ビームラインに垂直な方向(磁場に垂直な方向)へはローレンツ力により発散せず、モデレーター位置でのビーム径を保ち輸送される。途中には、モデレーターで熱化されず透過した高エネルギー陽電子とモデレーター部での消滅 γ 線を除去するために、30°(曲率半径50 cm)の湾曲したソレノイドコイルを設置している。また、低速陽電子ビームの軌道修正のために、偏向コイルを2カ所設置した。ビームライン下流まで到達する低速陽電子ビーム(DC)の強度は、 $5 \times 10^4 \text{ e}^+/\text{s}$ である。ただし、パルス化装置運転時には、そのパルス化効率により50%の強度に減少する。

本装置では、低速陽電子ビームの輸送に磁場を用いるため、ビームの平行性を表すエミッタンスの測定は困難である。ただし、イオン銃や電子銃と同様に、モデレーター部直後の二次元規格化エミッタンスは、

$$\varepsilon_{2n} = 2r \sqrt{\frac{E_{e+}}{m_0 c^2}}$$

で求まる[35, 39]。ここで、 r と E_{e+} は、それぞれモデレーター放出時の低速陽電子のビーム径の半径(3 mm)とエネルギー広がり(約2 eV, 次小節参照)である。上式より、本ビームの規格化エミッタンスは、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{rad}$ となる。

ビームラインは排気速度250 l/minのターボ分子ポンプとロータリーポンプの一对を2箇所配置し、 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ Torr}$ の真空度に保たれている(一对は主にアニーリングチャンバーに使用)。

低速陽電子のエネルギー分布の測定

陽電子のエネルギー分布の測定を減速電位差法により行った。図3.23に測定原理を示す。ビームライン中にリターディンググリットと呼ばれるメッシュ電極を設置し、この電極に直流電圧($V_{\text{ret}} > 0$)を印加し、陽電子の透過率を計測する。陽電子の透過率は、リターディンググリッド下流のマикроチャンネルプレート(MCP)により測定した(MCPについては小節3.4.3を参照)。この測定で得られる、低速陽電子のエネルギー分布(積分分布)を微分することで、低速陽電子のエネルギーに対する密度分布が得られる。

モデレーター焼鈍装置の開発

一般に、モデレーター放出時の低速陽電子のエネルギー分布は、その材料に対する陽電子の仕事関数程度の広がりをもつ。前出の表2.2で見られるように、本装置で用いるWモデレーターから得られる低速陽電子のエネルギー分布は、透過方式の場合、1.0 ~ 2.0 eV(FWHM)である。陽電子のエネルギー広がり、モデレーターの状態、特に表面状態の影響を受ける[40]。例えば、表面に不純物が存在すると、陽電子の低速化効率が減少する

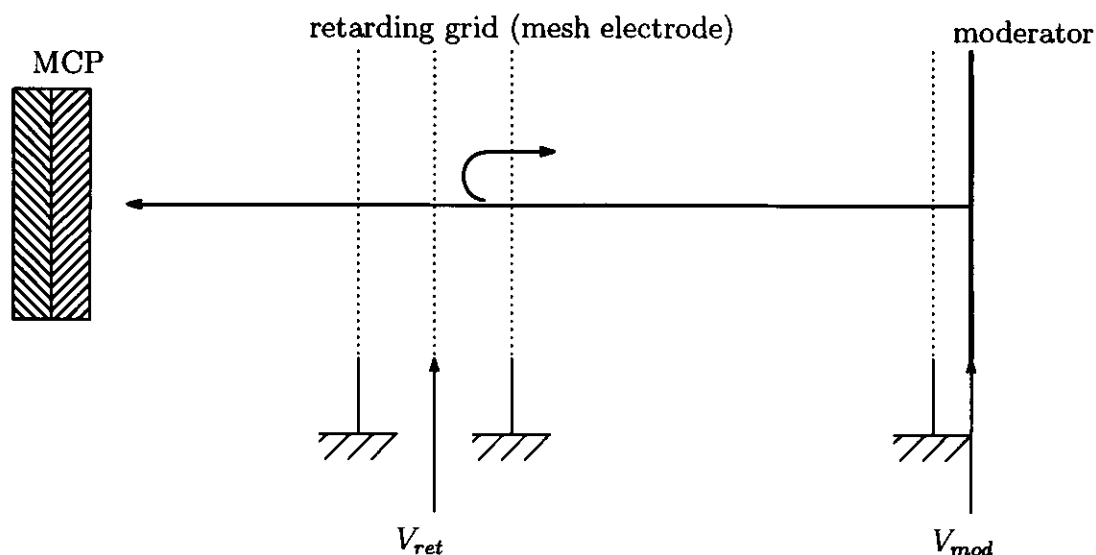


図 3.23: 減速電位差法による陽電子エネルギー分布測定。

のみでなく，放出時に受ける弾性散乱により低速陽電子のエネルギー分布が大きくなると考えられる。

当初，モデレーターの熱処理は専用の焼鈍装置（アニーリングチャンバー）で熱処理（真空度 10^{-7} Torr，熱源に電子銃を使用）を行い，室温まで冷却したモデレーターを大気中を移動させ，パルス化低速陽電子ビームラインのプレバンチャー部に設置していた。2300 Kで数分焼鈍し，上記の過程を経たときの低速陽電子のエネルギー分布は，2.1 eV(FWHM)であった。

熱処理を行ったモデレーターを大気にさらすことなく，陽電子線源部（プレバンチャー）に設置できるように，同一のビームライン中でモデレーターの熱処理が行えるアニーリングチャンバーを開発した（図3.21）。熱処理は，通電加熱を用いる。モデレーター基板と接地用のメッシュ基板の間隔は1 mmと狭く，直線導入器によるモデレーター基板単独の移動は極めて困難であるので，これら二つの基板をセットとして，プレバンチャー部とアニーリングチャンバーを移動させる。そのため，モデレーター基板と接地用のメッシュ基板の絶縁には，全て窒化アルミ製セラミック材料（三井鉱産マテリアル，製品名；シェイパルM，最高使用温度；2100 K）を使用した。

図3.24に示すように，同一ビームラインのアニーリングチャンバーで熱処理したモデレーターから得られる低速陽電子のエネルギー分布は1.8 eV(FWHM)で，大気にさらしたものに比べ単色性に優れた陽電子が得られた。

本研究では，プレバンチャーの調整のために，モデレーターの交換が頻繁に行なわれる。これまでは陽電子線源と消滅 γ 線遮蔽用鉛ブロックの除去作業が必要であったが，このアニーリングチャンバーを設置することで，直線導入器によるモデレーターの移動とゲートバルブによるプレバンチャー部の真空保持が可能になり，短時間の作業が可能となった。

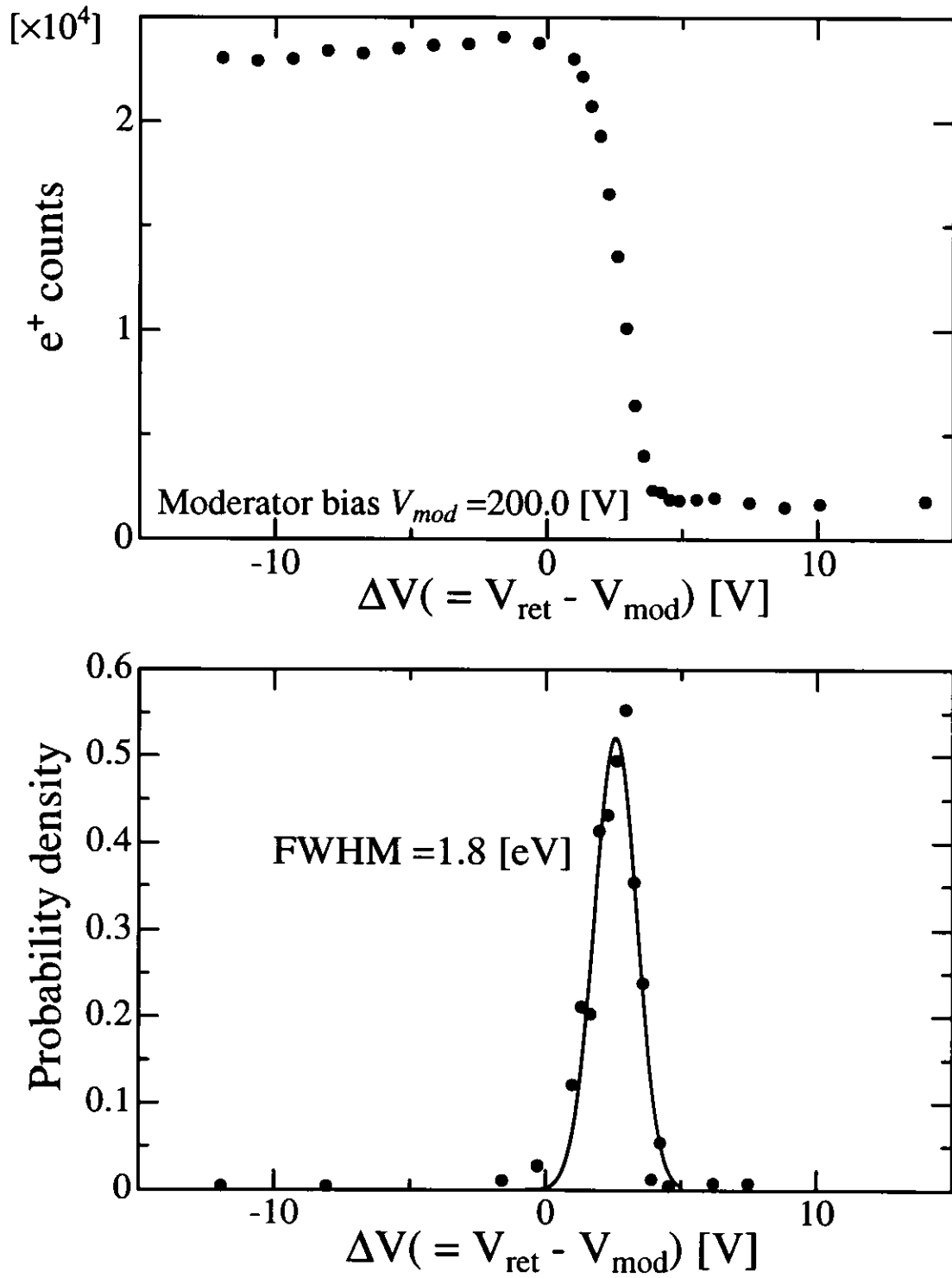


図 3.24: 低速陽電子のエネルギー分布。

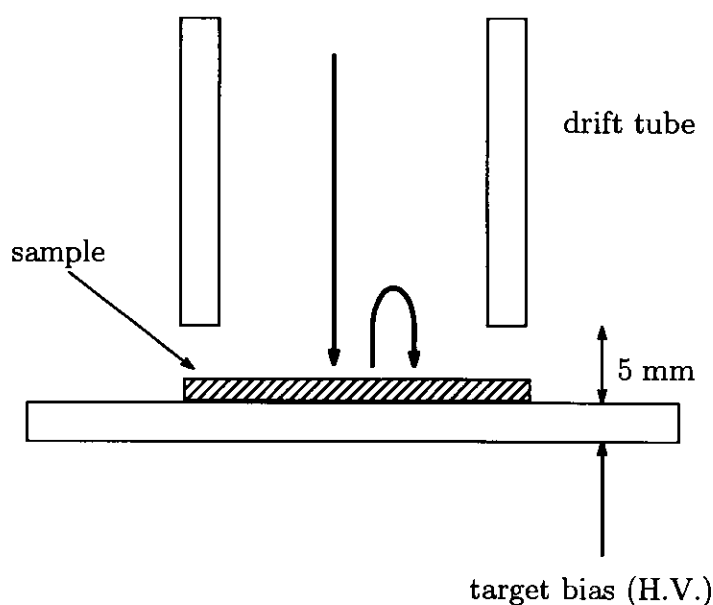


図 3.25: ターゲット部の構造。

3.4.2 ターゲット部の構造

ターゲット部に負の直流電圧を印加すると、時間的に集束された低速陽電子の入射エネルギーを任意に設定することができる。ターゲット部の構造を図3.25に示す。メインバンチャーで速度変調を受けたパルス化陽電子は、ターゲットの5 mm手前まで続く接地されたチューブ(ドリフトチューブ)内を飛行し、バンチを形成する。ドリフトチューブが、ターゲット直前にまでおかれているのは以下の2つの理由によるものである。

1) パルス化低速陽電子ビームを陽電子寿命測定に用いる場合、試料に打ち込まれた陽電子の一部が後方に散乱され、再び静電場によりターゲットに再入射する現象が起きる。後方散乱した陽電子は、パルス化陽電子がターゲットに入射した時刻よりも遅れて試料に入射するため、陽電子寿命スペクトル中に遅延した小ピーク(サテライトピーク)を形成する。このサテライトピークは、陽電子寿命スペクトルを歪め、正確なスペクトル解析を困難にする。

この陽電子後方散乱の影響を少なくするために、接地されたドリフトチューブをターゲットから5 mmの位置まで設置し、加速静電場の形成場所をターゲットに近づけることにより、後方散乱した陽電子を1 ns以下の短時間内に試料に再入射させる。この方法は、短寿命成分(1 ns以下)の評価を困難にしてしまうが、本研究が目的とする高分子材料中の長寿命成分の評価については有効である。

2) 低エネルギーと高エネルギー入射時のそれぞれのパルス化条件を同一にすることができる。低エネルギーと高エネルギー入射時のターゲット位置までの飛行時間は異なる。この飛行時間の違いは、入射エネルギーを可変にするために形成した加速静電場中で生じ、低エネルギーと高エネルギー入射時のパルス化条件(RFの入力電力)を個別に設定する必要

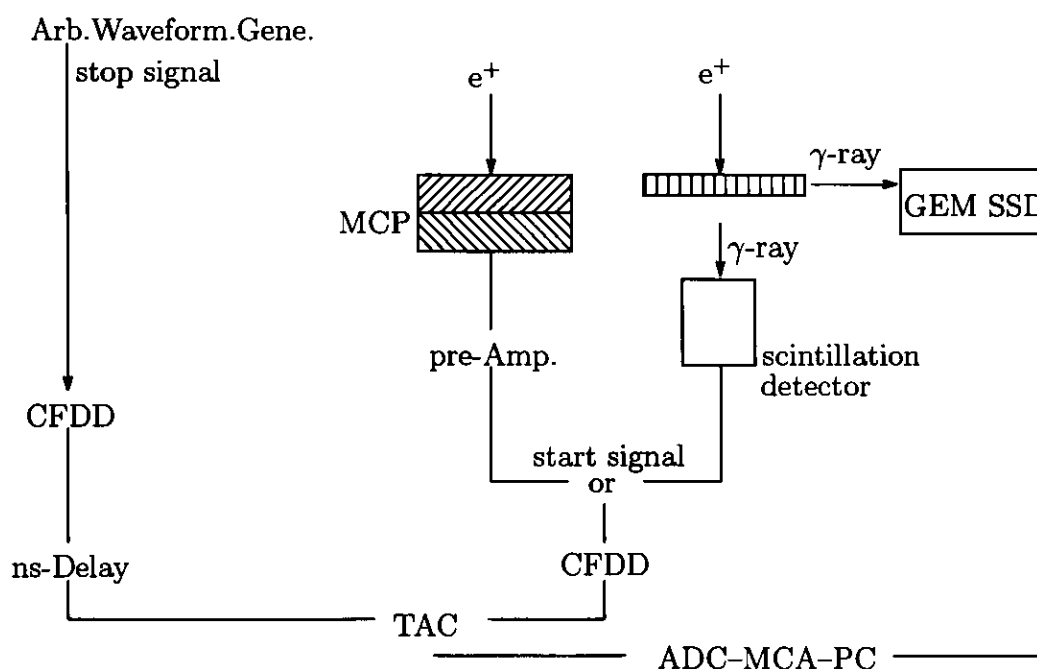


図 3.26: 各測定システム。

がある。しかしながら、本システムのようにターゲット直前の5 mm程度の空間に加速静電場を形成すると、飛行時間の差異を小さくでき、全エネルギーに対して同一のパルス化条件で良い事になる。

3.4.3 陽電子寿命スペクトルと入射時間プロファイルの測定系

図3.26は、陽電子寿命スペクトル(入射時間プロファイル)の測定システムである。目的に応じて、三つの検出器を用いる。

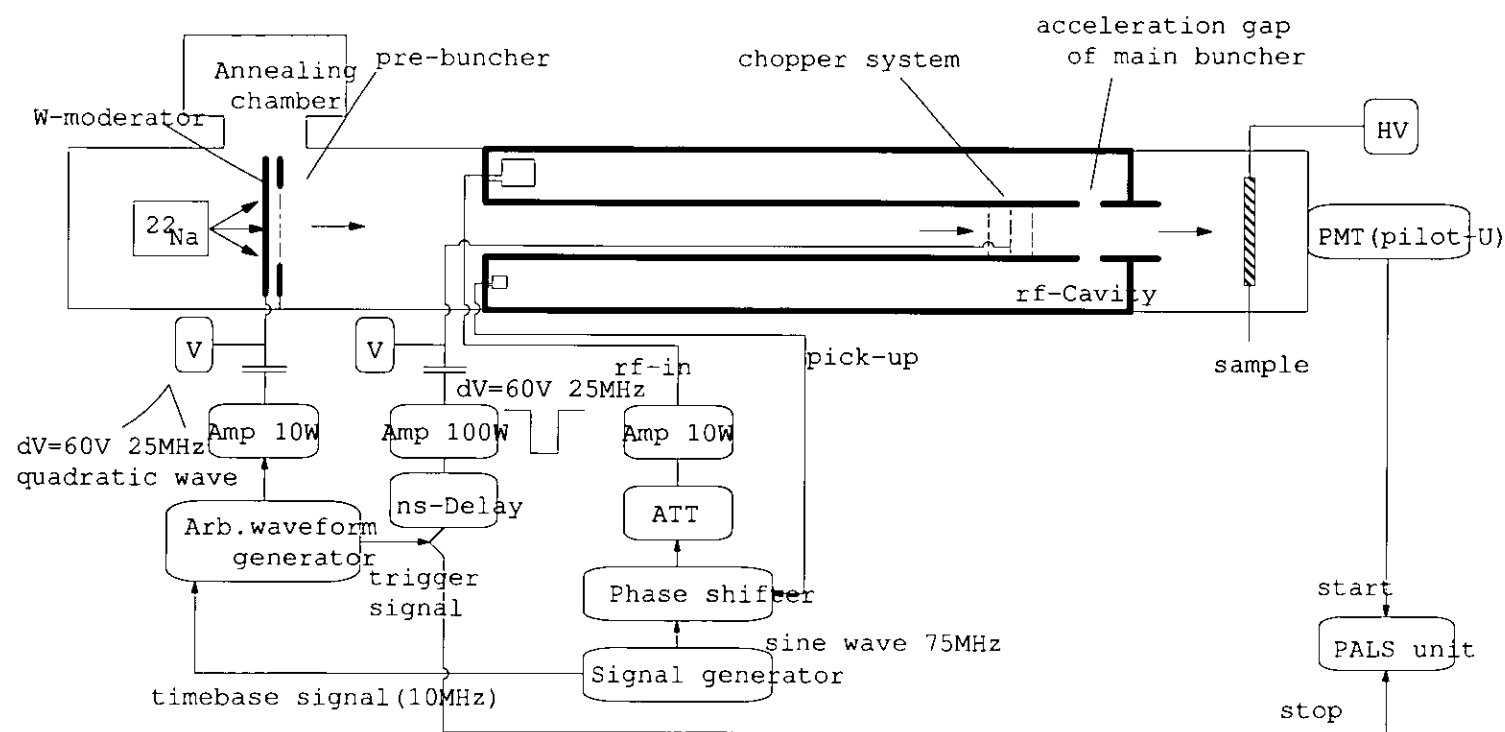
Ge検出器 消滅 γ 線のエネルギー分布の測定。

Ge検出器(ORTEC, GEM-15180-P)のエネルギー分解能は、約1.7 keV(FWHM)である。エネルギー分解能は、放射性同位元素 ^{137}Cs の662 keVの γ 線を測定し、その線スペクトルの半値幅から求めた。

Micro Channel Plate(MCP) 陽電子の入射時間プロファイルの測定。

MCPの荷電粒子に対する検出感度は高い。例えば約2 keVの電子に対する検出効率は50%程度である。一方、消滅 γ 線に対する感度は低く、50 keV以下の硬X線に対し1%以下であるので、時間的に集束された陽電子がターゲットに到達した時刻(タイミングシグナル)を検知することができる。これを陽電子寿命測定系のシステムと併用することで、陽電子の入射時間プロファイルを測定できる。MCP(HAMAMATSU, F4655-12)のタイミング

図 3.27: 低速陽電子ビームラインのブロック図。



シグナルの上昇時間は、0.5 ns 以下である。また、アノードの代わりに、蛍光面をとりつけた MCP (HAMAMATSU, F2221) を用いれば、陽電子ビームのプロファイルを視覚的に観察でき、ビーム輸送の調整に用いることができる。

シンチレーション検出器 陽電子寿命スペクトルの測定。

シンチレーターには上面 30 mm ϕ 、底面 40 mm ϕ 、高さ 80 mm のプラスチックシンチレーター Pilot-U (応用光研、密度; 1.032 g/cm³、屈折率; 1.58、融点; 75 度、減衰時間; 1.36 ns、最大発光波長; 391 nm) を使用する。磁場中で用いるため、光電子増倍管 (HAMAMATSU, H1949) には磁気シールド (HAMAMATSU, PC, PB) が必要となる。検出器の時間分解能は、約 0.2 ns 程度である。

陽電子寿命スペクトルおよび入射プロファイルの測定システムでは、消滅 γ 線 (シンチレーション検出器) と陽電子の入射時刻 (MCP) をスタート信号とした。ストップ信号は、いずれの場合も任意波形発生器からパルス化周期毎に出力されるトリガーシグナルを使用する。各測定系には、検出器の他に以下の製品を使用している。CFDD (ORTEC, 583)、光電子増倍管用高圧電源 (ORTEC, 556)、TAC (ORTEC, 457)、DELAY (ORTEC, 425A)、MCA (ORTEC, 921)、MCP 用高圧電源 (ORTEC, 660)、Ge 検出器用 MCA (ORTEC, 92X)、高速プリアンプ (ORTEC, 9306)。

3.5 パルス化低速陽電子ビーム発生装置の特性

3.5.1 パルス化低速陽電子ビーム発生装置の仕様

本研究で開発した低速陽電子ビームのパルス化装置は、プレバンチャー、チョッパー、メインバンチャーからなり、それぞれの仕様は以下のとおりである。

プレバンチャー

- モデレータにパルス化バイアス $V(t) = \frac{mL^2}{2et^2}$ を印加し、メインバンチャーの加速ギャップ位置でパルス幅約 2.0 ns (FWHM) 程度のパルス化を行う。
- 動作周波数; 25 MHz

チョッパー

- 3 枚のメッシュ電極による電界反射型チョッパー
- 動作周波数; 25 MHz

メインバンチャー

- 同軸共振器型 RF キャビティーを使用した RF バンチング法
- 動作周波数; 75 MHz

3.5.2 パルス化低速陽電子ビームの位相調整システム

プレバンチャー、チョッパー、メインバンチャーの全システムを用いてパルス化装置を運転する際、運転中の全システムの位相を制御、ロックしなければならない。本装置では、PLL(Phase Locked Loop)回路、位相調整器(THAMWAY, 移相量; $-180 \sim +180$ deg.)を用いて、運転中の位相を常にロックしている(図3.27参照)。

プレバンチャー信号源の任意波形発生器は、タイムベース基準信号(10 MHz)をシグナルジェネレータ(メインバンチャーの信号源, HEWLETT PACKARD, ESG-1000A)のものと共有することで、PLL回路により常に位相はロックされる。これにより、チョッパーシステムが利用する任意波形発生器のトリガー出力とも位相がロックされ、全システムの位相がロックされることになる。また、メインバンチャーでは、シグナルジェネレータの出力とRFキャビティのピックアップ出力は、位相調整器により位相は常にロックされている。

各システムの位相調整には、チョッパーシステムにnsDelay回路(ORTEC, 425A)を使用し、メインバンチャーにはシグナルジェネレータの位相オフセット機能を利用している。また、波形の伝送には全て50 Ω 特性インピーダンスケーブル(BNC)を使用している。

3.5.3 パルス化低速陽電子ビーム発生装置の運転

本小節では、高分子材料を実際に測定する際の各システムのパルス化条件について述べる。

プレバンチャー

プレバンチャーでは、メインバンチャーの加速ギャップ位置を焦点とし、パルス化を行う。モデレーターから加速ギャップ位置までの距離は、 $L = 1.915$ mである。パルス化バイアスの波形形成には、任意波形発生器と出力電力10 Wの高速増幅器を使用した。図3.28は、パルス化バイアスの理想波形と実際にモデレーターに与えられた波形である。理想波形にパルス化バイアスの $t = -280$ nsから $t = -242$ nsを用い、パルス化バイアスの電圧振幅を45 Vとしたが、実際にモデレーターに印加したパルス化波形は34 nsで40 V(133 Vから173 V)上昇し、残りの6 nsで次のパルス化のために下降している。また、任意波形発生器と高速増幅器の出力電圧は、0 Vを基準に振幅するため、目的のパルス化バイアスを印加するためにオフセットバイアス(153 V)を印加している。

本条件でパルス化を行った場合の陽電子の焦点位置での時間幅は、図3.29のように2.2 ns(FWHM)となり、パルス化効率は約80%であった。

チョッパー

チョッパーバイアスは、任意波形発生器からのトリガーシグナル(パルス幅; 5.0 ns, 出力電圧; 1.0 V)を抵抗減衰器(-6 dB)で減衰したものを100 Wの高速増幅器を用いて増幅した。得られたバイアス波形を図3.30に示す。プレバンチャーのパルス化バイアスと同様に、

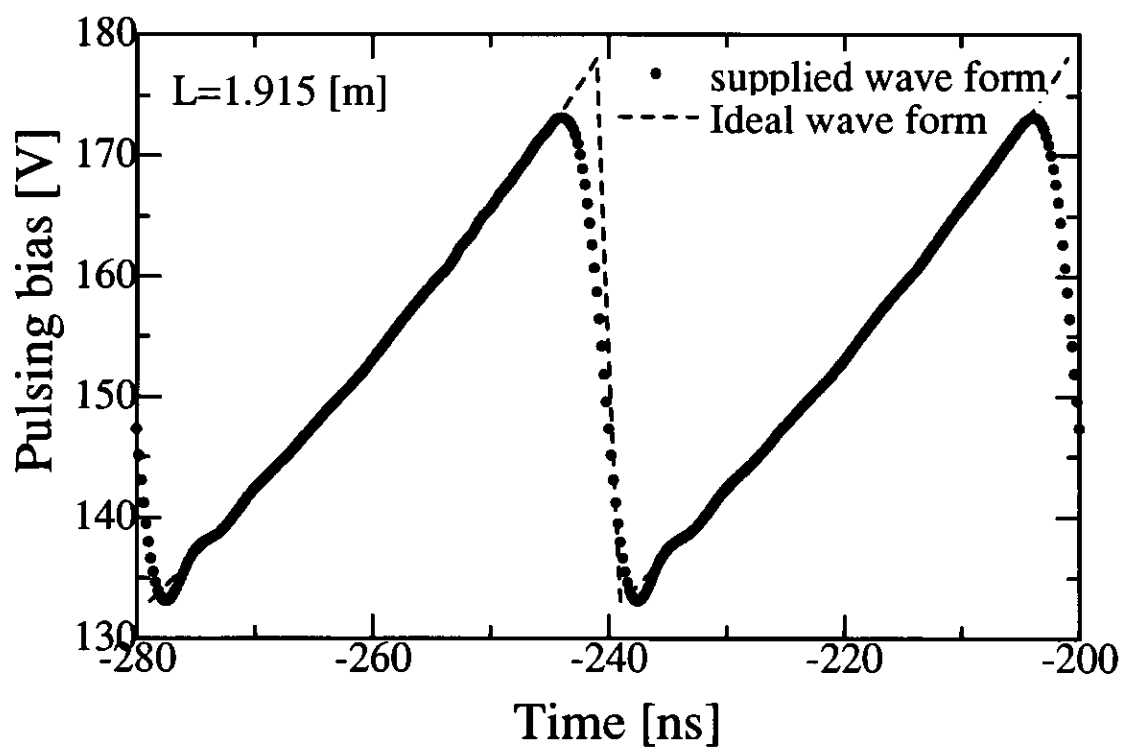


図 3.28: プレバンチャーに用いた理想波形 (破線) と実際に与えたパルス化バイアス (黒丸)。

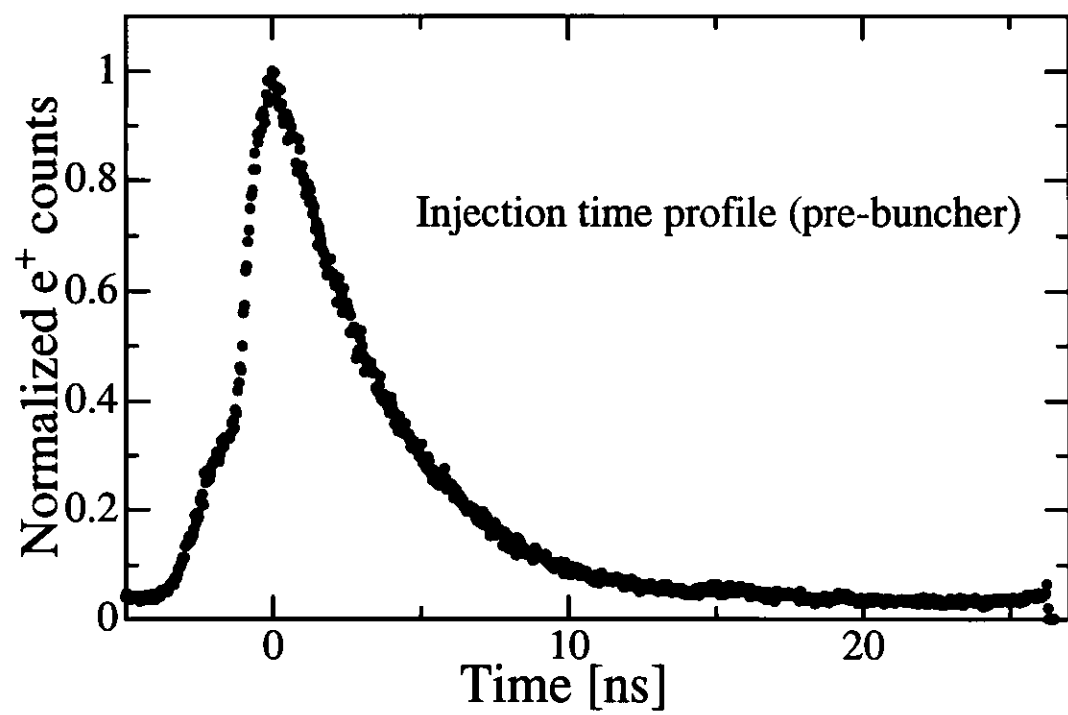


図 3.29: プレバンチャーのみを用いたパルス化陽電子の入射時間プロファイル。

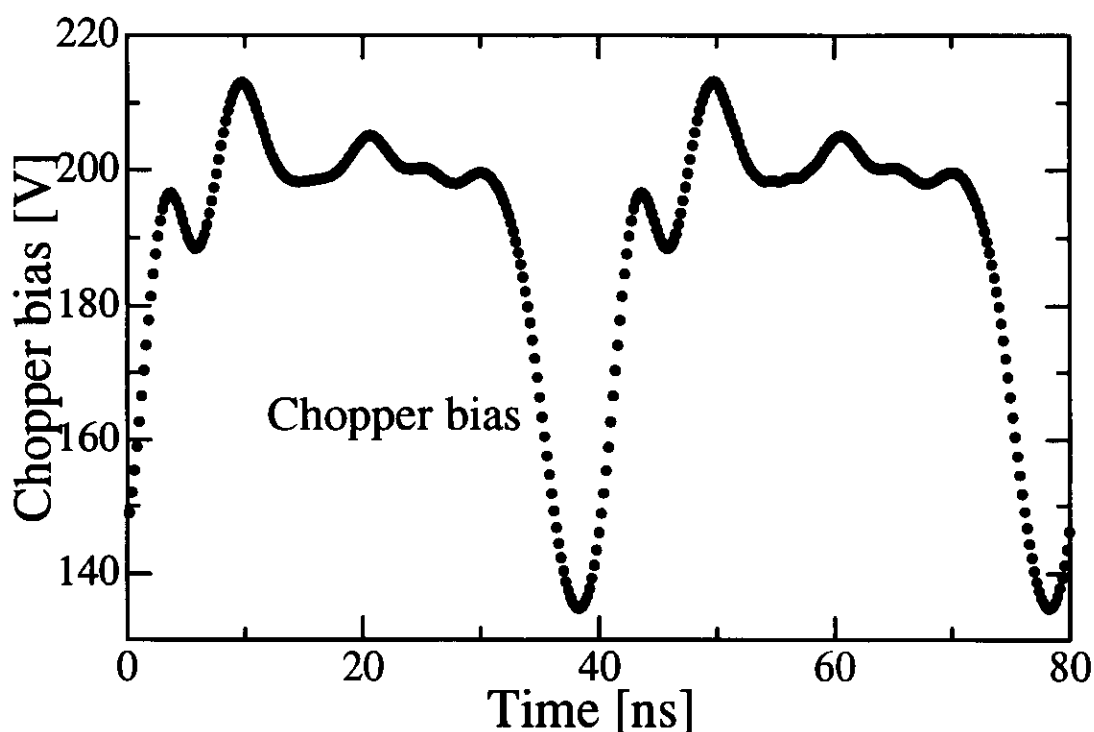


図 3.30: チョッパーシステムに用いたチョッパーバイアス。

バイアスにはオフセットバイアス (175 V) が印加されている。バイアスの最低電位は、プレバンチャーのパルス化条件を考慮し 135 V である。

プレバンチャーとチョッパーシステムを動作した結果得られた陽電子の入射時間プロファイルは、図 3.31 のようになった。バックグラウンド陽電子が、完全に削除され、プレバンチャーで形成されていた長寿命成分も削除されている。この時点のパルス化効率は約 50% になった。

メインバンチャー

メインバンチャーでは、RF シグナルジェネレータの出力 (0 dBm) を抵抗減衰器 (AN-RITSU, MN510C) と 10 W の高速増幅器で調整し得られた 500 mW の正弦波を RF キャビティに入力した。シャントインピーダンスより、加速ギャップでは、振幅 342 V の正弦波の加速 (減速) 電圧が形成されることになる。

図 3.32 は、全システム通過後の陽電子のエネルギー分布である。測定には、図 3.23 に示した減速電位差法を用いた。メインバンチャー通過前の陽電子エネルギーは、チョッパーシステムから受ける速度変調を無視した場合、プレバンチャーのパルス化バイアスにより、133 ~ 173 eV に広がっている (図 3.28 を参照)。図 3.32 から、最終的なパルス化陽電子のエネルギーは、200 ~ 550 eV まで広がっている。これより、プレバンチャーとチョッパーにより時間的に集束された陽電子が、さらにメインバンチャーにより速度変調を受けている

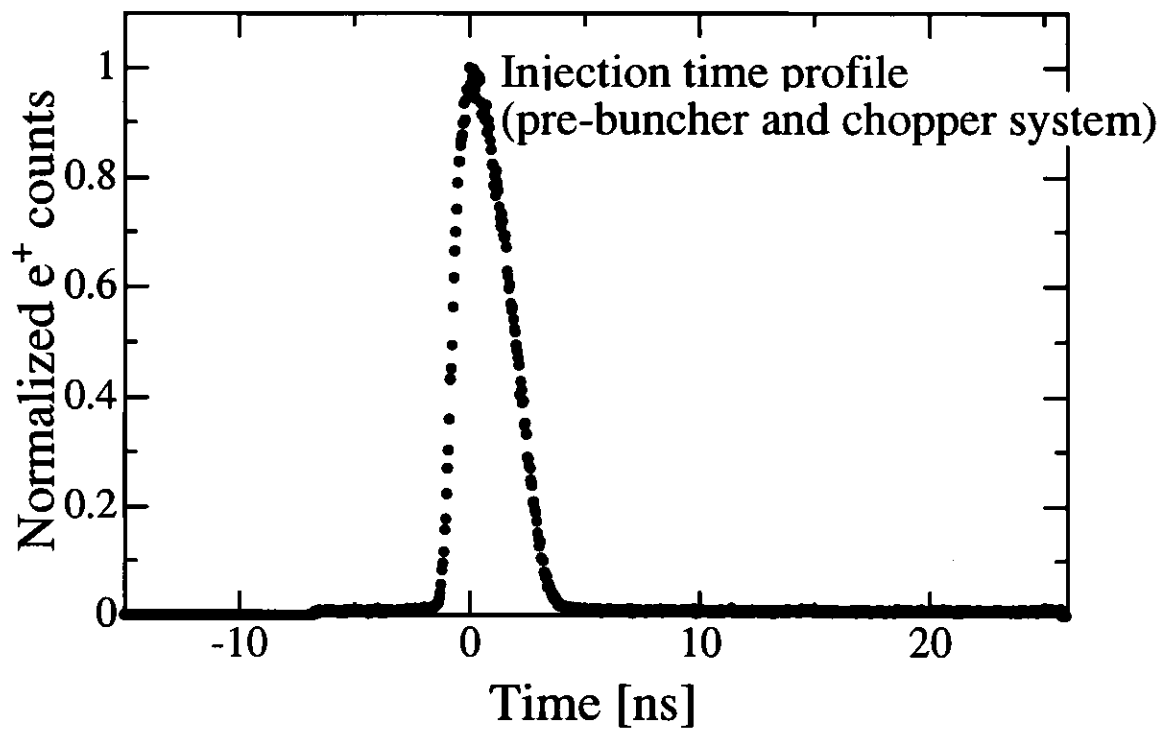


図 3.31: プレバンチャーとチョッパーシステムを動作した結果得られた陽電子の入射時間プロファイル。

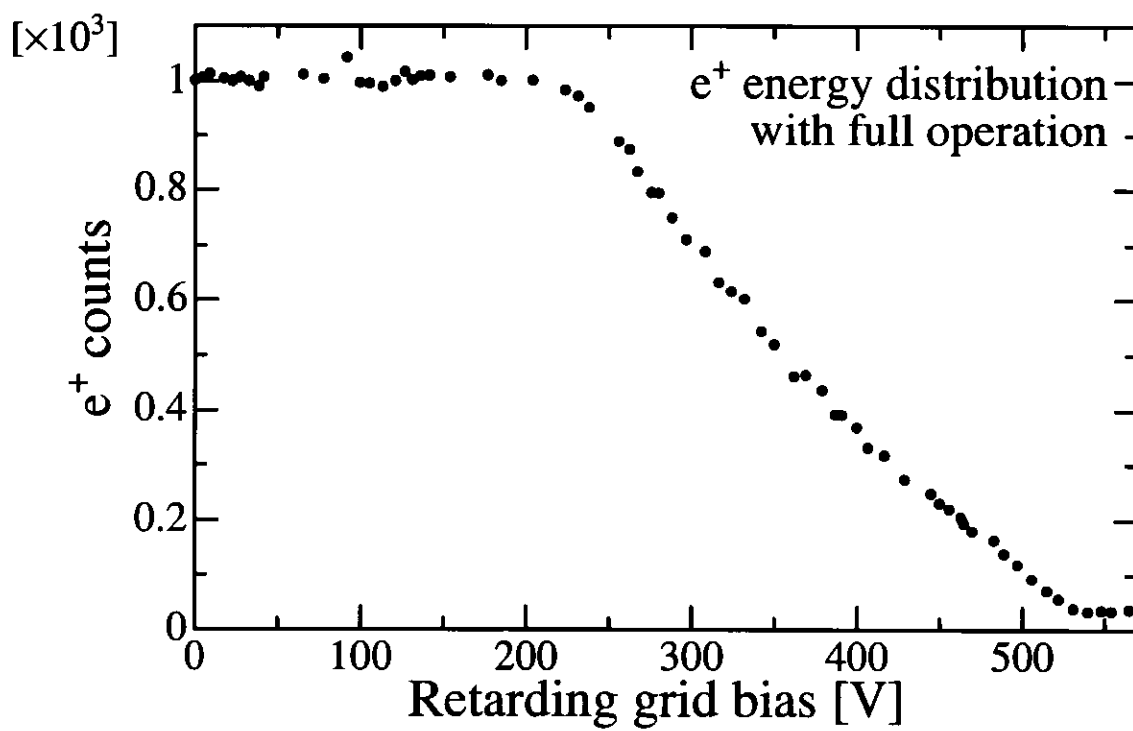


図 3.32: 全システム通過後の陽電子のエネルギー分布。

ことが確認できる。

プレバンチャー，チョッパ，メインバンチャーの全システムを運転し得られた陽電子寿命スペクトルについては，次章で述べる。

第 4 章

陽電子寿命測定法を用いた高分子材料の表面解析

本章では、開発したパルス化低速陽電子ビーム発生装置を陽電子寿命測定法に適用し、高分子材料の表面研究に応用した結果について述べる。

4.1 パルス化低速陽電子ビーム発生装置の最終調整

前小節 3.5.2 で運転中の位相安定性について述べたが、発生装置の運転開始時には以下の理由により位相の最終調整を行わなければならない。

プレバンチャーとチョッパーは、任意波形発生器からの出力波形および同期したトリガースIGNALを信号源としているので、一度、チョッパーシステムの nsDelay 回路を用いてパルス化に適した位相調整 (プレバンチャーにより時間的に集束した低速陽電子とバックグラウンド低速陽電子の通過・遮断をチョッパーにより制御) を行えば、回路系やパルス化条件が変わらない限り、プレバンチャーとチョッパーの位相は、起動時から常にパルス化に最適な状態でロックされていることになる。しかしながら、メインバンチャーの信号源には、RF シグナルジェネレータを用いるので、起動時から位相調整システム (小節 3.5.2) によりプレバンチャー、チョッパーとの位相はロックされてはいるが、必ずしもパルス化に最適な位相とは限らない。そこで、全システム (プレバンチャー、チョッパー、メインバンチャー) の運転開始時には、最終的な調整としてプレバンチャーとチョッパーにより時間的に集束した陽電子の位相を、メインバンチャーのパルス化波形 (正弦波) のパルス化に有効な領域 (位相) に合わせる必要がある。この位相調整に、RF シグナルジェネレータの出力信号の位相を 0.1° ステップで -180° から $+180^\circ$ の範囲で調整できる位相オフセット機能を用いる。ただし、この操作は陽電子とパルス化波形の調整であるため、位相の調整具合は実際に試料を焦点位置に設置し、得られる寿命スペクトルで確認しなければならない。

本研究では、最終的な位相調整の確認を高分子材料のカプトン (厚さ $130\text{ }\mu\text{m}$) を用いて行った。商品名カプトンは、イミド基 (-CONCO-) を主鎖に含む図 4.1 のような化学構造をもつ全芳香族ポリイミドである。カプトンについて陽電子寿命測定を行うと、Ps 形成を反

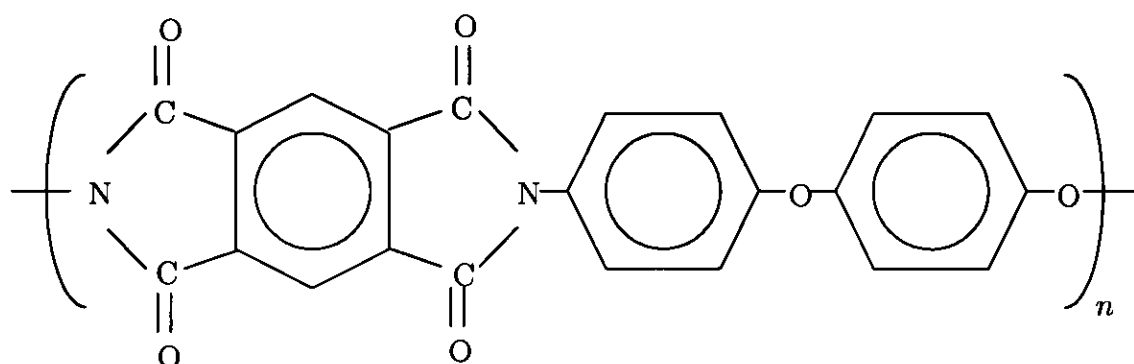


図 4.1: 高分子材料カプトンの化学構造。

映した長寿命成分は得られない[41]。これは、以下のように説明されている[42]。イミド基に挟まれた芳香環の大きな電子親和力(1.9 eV)により、最終スパー内に存在する過剰電子は分子と再結合してしまい、Psの形成が抑制される。またPsが形成されたとしても、この高い電子親和力は α -Psの化学反応(酸化)を引き起こし、生成した陽電子は自由消滅する。一般に、カプトン中での陽電子寿命スペクトルには、0.5 ns程度の単一寿命成分のみが存在する。このような特徴をもつカプトンをテスト試料として用いることで、メインバンチャーの位相のずれにより形成される寿命スペクトルの歪み(擬似的長寿命成分)の有無を識別することができる。

上記の方法で、メインバンチャーのパルス化波形の位相を調整し、高い時間分解能でかつ全入射エネルギーに対して得られる寿命スペクトルに歪みが無い条件を本装置の最適条件とし、全システムの位相をロックした。1.2 keVと9.2 keVの入射エネルギーに対するカプトン材料中の陽電子寿命スペクトルを図4.2に示す。PATFITプログラムを用いて解析を行った結果、いずれのスペクトルにも長寿命成分が存在しないことを確認した。寿命測定システムの時間分解能は約0.6 ns(FWHM)であった。

4.2 高分子材料ポリエチレンフィルムの表面解析

炭素鎖に水素がついた高分子材料ポリエチレン(PE)の化学構造式は $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ と表される(n ; 重合度)。PEは重合法により、軟質PEと硬質PEに分類される[43, 44]。

軟質PEは、エチレン($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)を200℃, 1000気圧の高温高压下で重合させたもので、高压法PEとも呼ばれる。密度は、0.91 ~ 0.92 g/cm³で、他の重合法のものに比べ低いので低密度PE(low density polyethylene; LDPE)と呼ばれる。

硬質PEには、中圧法PEと低圧法PEがある。中圧法の場合は20 ~ 30気圧, 125 ~ 175℃の比較的低温低压の条件下で重合させたものであり、低圧法の場合はさらに低温低压下(60 ~ 80℃, 1 ~ 10気圧)で重合されたものである。それぞれの密度(g/cm³)は、0.94 ~ 0.96(中圧法)と0.92 ~ 0.94(低圧法)で、高密度PE(high density polyethylene; HDPE)と呼ばれる。

PEは、代表的な結晶性ポリマーである。PEの結晶構造は斜方晶系で、格子定数は、 $a =$

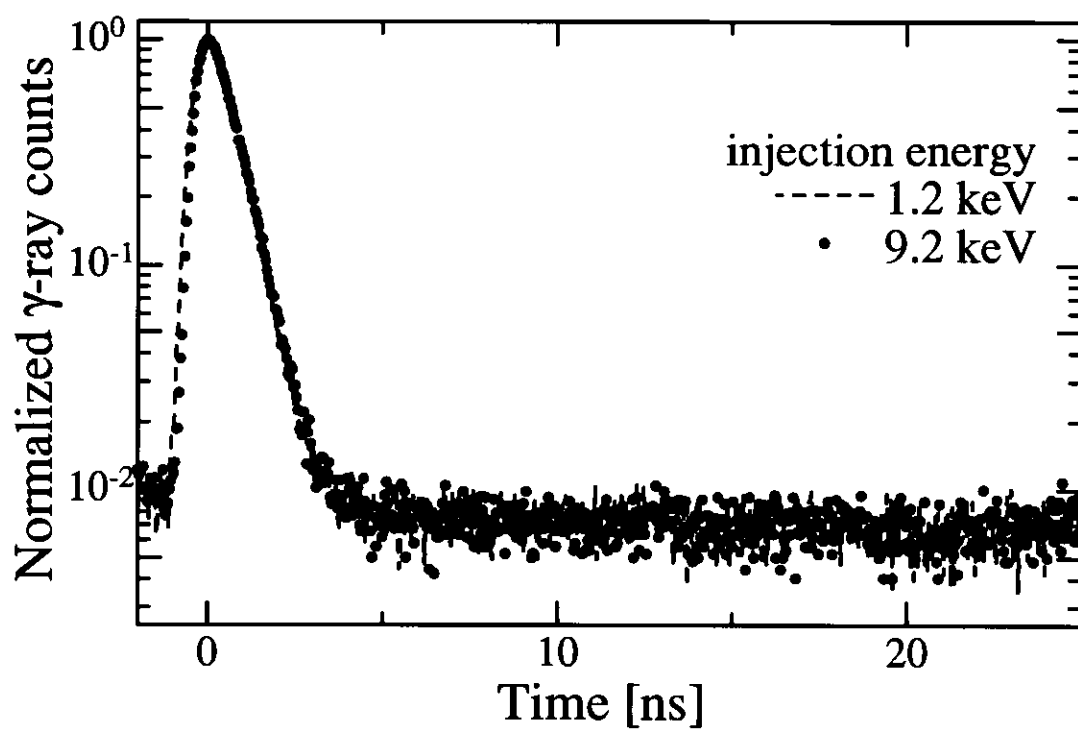


図 4.2: カプトン表面近傍での陽電子寿命スペクトル。入射エネルギーは、それぞれ 1.2 keV(破線)と 9.2 keV(黒丸) である。

0.74 nm, $b = 0.493$ nm, $c = 0.2534$ nm である (c 軸は主鎖方向)。分子鎖が規則正しい周期で板面に垂直に折りたたまれている単結晶 (折りたたみラメラ結晶) の生成も可能だが [45, 46], 一般に市販されている PE は, 結晶領域と非晶質領域が混在している。結晶化度 ($\chi\%$) と密度 d には次の関係

$$d^{-1} = d_a^{-1} - \frac{\chi}{100}(d_a^{-1} - d_c^{-1}) \quad (4.1)$$

が成り立つ。ただし d_a と d_c は非晶質部と結晶部での密度で, $d_a = 0.850$ g/cm³, $d_c = 1.014$ g/cm³ である。

陽電子消滅法を用いた PE 材料のバルク解析, 例えば結晶化度 (密度) に対する Ps の形成率 [47], 熱的特性 [48, 49], 照射効果 [50] 等の研究が行なわれてきた。PE の陽電子寿命スペクトルには, 寿命値が異なる 2 つの長寿命成分が存在する。これは, 非晶質部と結晶部またはその周囲 (以下では, 結晶部の周囲を含んだものを結晶部と呼ぶ) の異なる空隙サイズに起因するものと考えられ, 非晶質部での寿命値は結晶部での値に比べ 2 倍程度長い。結晶化度に対する非晶質部, 結晶部での Ps の形成率は, 各部の存在比と正の相関があるが, 完全な比例関係ではない。これは, 結晶部で形成された Ps が非晶質部に存在するより大きな空隙に再捕捉されるトラッピングモデルにより説明されている [47]。最近では, 結晶化度 99% 以上の多結晶 PE について寿命測定が行われ, 結晶粒界に非晶質部での空隙サイズと同程度の空隙が存在することも示唆されている [50]。

陽電子寿命測定法を用いた PE 材料の表面解析は, 超低密度 PE (very-LDPE, 密度; 0.9 g/cm³) のみが行なわれており, 表面から深さ 3 μ m までに存在する空隙サイズが, バルク中のものに比べ大きいことが報告されている [51]。本研究でも, 開発したパルス化低速陽電子発生装置を用いて, LDPE フィルムについて表面解析を行った。

4.2.1 白色陽電子を用いた LDPE バルク解析

従来の陽電子寿命測定法 (白色陽電子を使用) を用いて, LDPE フィルムのバルク解析を行った。ただし試料の厚さ 50 μ m は白色陽電子の平均透過厚さ (約 300 μ m) より薄いので, 全陽電子が試料中で消滅するようにフィルムを数枚重ねて測定を行った。結晶化度 χ は, X 線回折パターンの非晶質部と結晶部の存在比により算出し, 密度 d は式 4.1 と $\chi (= 21.2\%)$ により, $d = 0.88$ g/cm³ を得た。

得られた寿命スペクトルについて, PATFIT プログラムを用いて解析を行った。前小節に述べたような結晶部, 非晶質部での α -Ps の寿命成分を分離し引出すためには, 高い統計精度が必要で, 解析条件に成分値の値を仮定 (固定) せずに解析を行うことは困難であった。そこで, 寿命成分数を 3 つとしいずれの値も固定せずに解析を行った結果と, 寿命成分数を 4 つとし p -Ps の短寿命成分 (0.12 ns) と結晶部での α -Ps の寿命値 (1.1 ns, 文献 [47] を参照) を固定 (Fix) し解析を行った結果を, 表 4.1 に示す (表中の括弧内は誤差を示す)。3 成分解析の第 2 成分 (2 番目に短い寿命成分) および 4 成分解析の第 2 成分は, 陽電子の自由消滅と線源成分 (陽電子線源 ²²Na をカプトン箔により密封) の寿命を反映している。また 3 成分解析で得られた第 3 成分 (長寿命成分) は, 結晶部と非晶質部での α -Ps の寿命の平均寿命を意味する。

表 4.1: 白色陽電子を用いたLDPEフィルム中の陽電子寿命解析結果。

LDPE-film $\chi = 21.2, d = 0.88, t = 0.05$ mm				
3 components	1st.	2nd.	3rd.	—
Lifetime ns	0.18 (0.003)	0.46 (0.01)	2.46 (0.01)	—
Intensity %	37.2 (1.1)	37.6 (1.0)	25.3 (0.1)	—
4 components	1st.	2nd.	3rd.	4th.
Lifetime ns	0.12 (fix)	0.34 (0.01)	1.1 (fix)	2.64 (0.02)
Intensity %	18.7 (0.4)	50.3 (0.3)	9.3 (0.6)	21.7 (0.3)

4.2.2 パルス化低速陽電子を用いたLDPE表面近傍解析

本研究で開発したパルス化低速陽電子ビームを用いて、LDPEフィルム表面近傍について陽電子寿命測定を行った。陽電子の入射エネルギーは、1.6 keV から 9.1 keV まで可変した。入射エネルギー 9.1 keV のときに得られた陽電子寿命スペクトルを図 4.3 に示す。時間分解能約 0.3 ns (FWHM) の従来の寿命測定システムでは、3 成分または 4 成分に解析することが出来たが、時間分解能約 0.6 ns (FWHM) の本システムでは、2 成分解析が可能であった (時間分解能関数を単一のガウス分布であると仮定)。得られた 2 つの寿命成分のうち短い寿命成分は、全ての入射エネルギーで 1 ns 程度の一定の値であり、表 4.1 (4 成分解析) に示した第 1, 第 2, 第 3 寿命成分を含んだ値だと考えられる。一方、長寿命成分の寿命値は、表 4.1 の 4 成分解析で得られた第 4 寿命成分の寿命値とほぼ一致し、LDPE フィルム表面近傍の非晶質部での α -Ps の寿命と考えられる。図 4.4 (寿命値) と図 4.5 (寿命成分の強度) に、入射エネルギーから算出した陽電子の平均入射深さ (後述の式 4.2 参照) に対する陽電子寿命解析結果を示す。

α -Ps の寿命値は空隙のサイズを直接反映するので、図 4.4 は LDPE フィルム表面近傍での空隙サイズの表面からの深さ依存性を示していることになる。陽電子の平均入射深さ 200 nm 以下での α -Ps の寿命は、表 4.1 に示したバルク中での α -Ps (非晶質部) の寿命 2.6 ns に比べ、高い値を示している。陽電子の入射深さが深くなると、 α -Ps の寿命値は減少し一定の値となるが、その値 (2.7 ~ 2.8 ns) はバルク中に比べ大きい値である。したがって、LDPE フィルムの表面近傍 (表面から 1500 nm) の空隙サイズは、バルク中でのサイズに比べ大きく、特に表面から 200 nm 以下の領域ではその傾向が強い。

図 4.5 の α -Ps 強度の深さ依存性は、図 4.4 で示したものと反対の依存性を有している。表面での α -Ps の寿命値の増加は、空隙サイズの増大を反映したもので、表面近傍でのミクロブラウン運動の高い易動度を意味し、空隙密度の増加による α -Ps 強度の増加を示唆する。しかしながら、図 4.5 はこれとは全く逆の傾向を示しているので、表面での α -Ps 強度の減少は空隙密度ではなく、他の要因を反映していると考えられる。このような傾向は、他の高分子材料についても測定されており [52, 53, 51, 54, 55]、以下のように説明されている。

小節 2.2.1 で述べたように、Ps の形成モデルには、Ore モデルとスパー反応モデルがある。

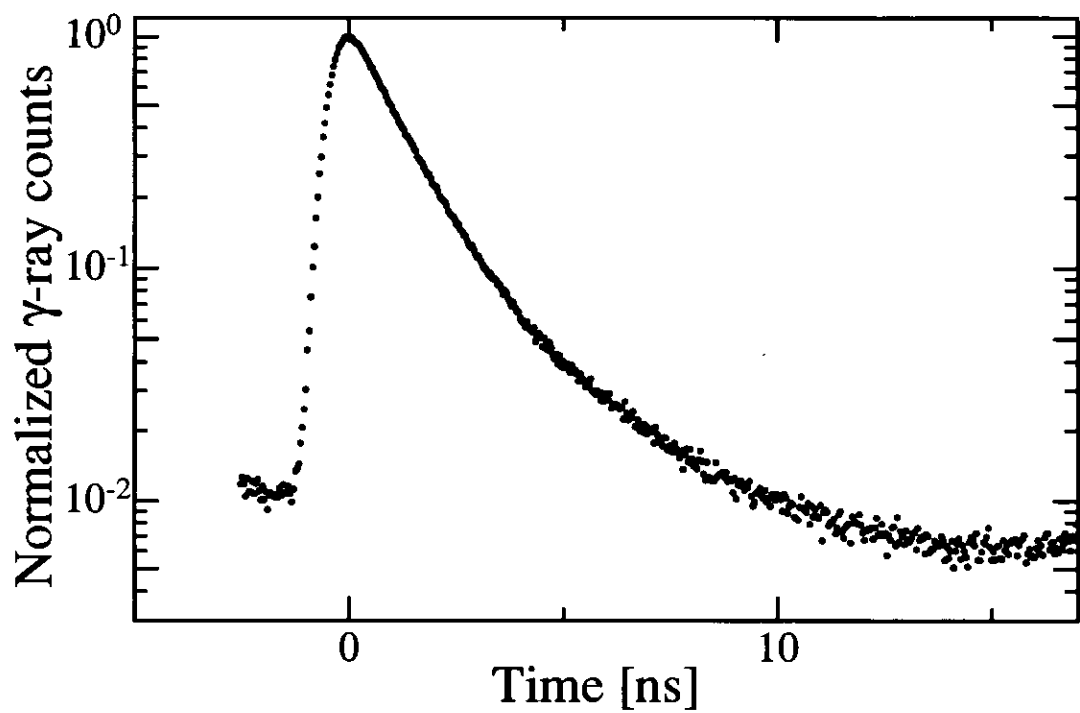


図 4.3: パルス化低速陽電子を用いたLDPEフィルムの陽電子寿命スペクトル。図中のスペクトルは、入射エネルギー9.1 keVで得られたものである。

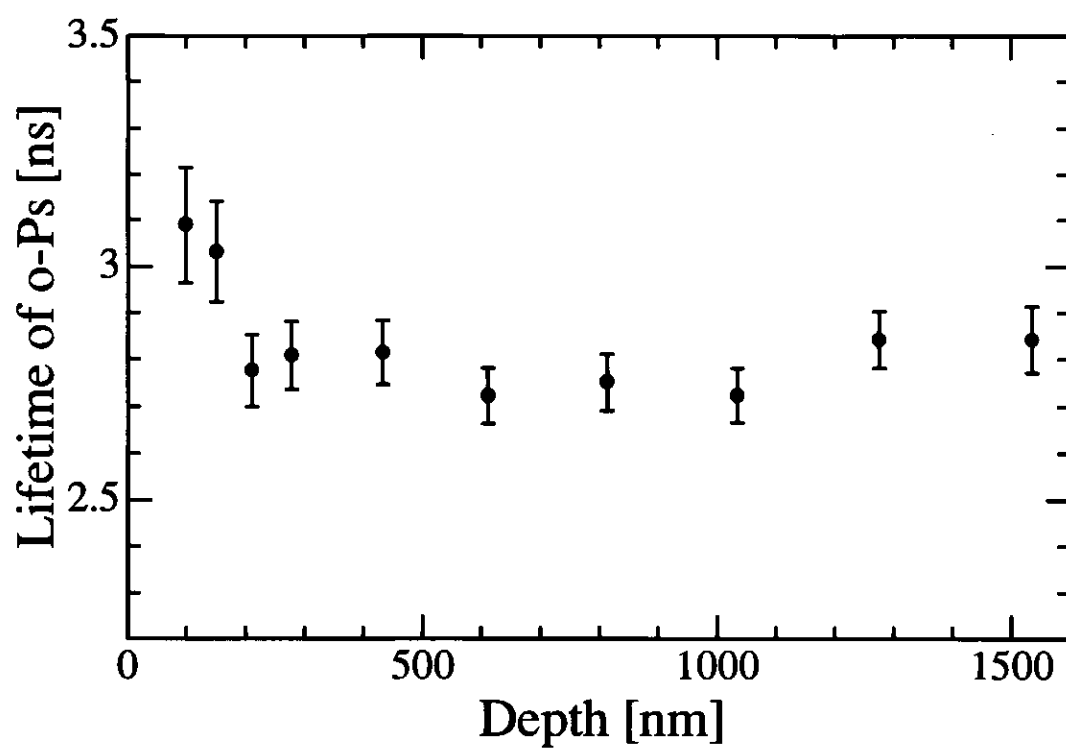


図 4.4: LDPE フィルム表面近傍の陽電子寿命解析結果。各入射エネルギーで得られた寿命スペクトルを2成分解析し、得られたo-Psの寿命値を縦軸に示す。横軸は、入射エネルギーから算出した陽電子の平均入射深さである。

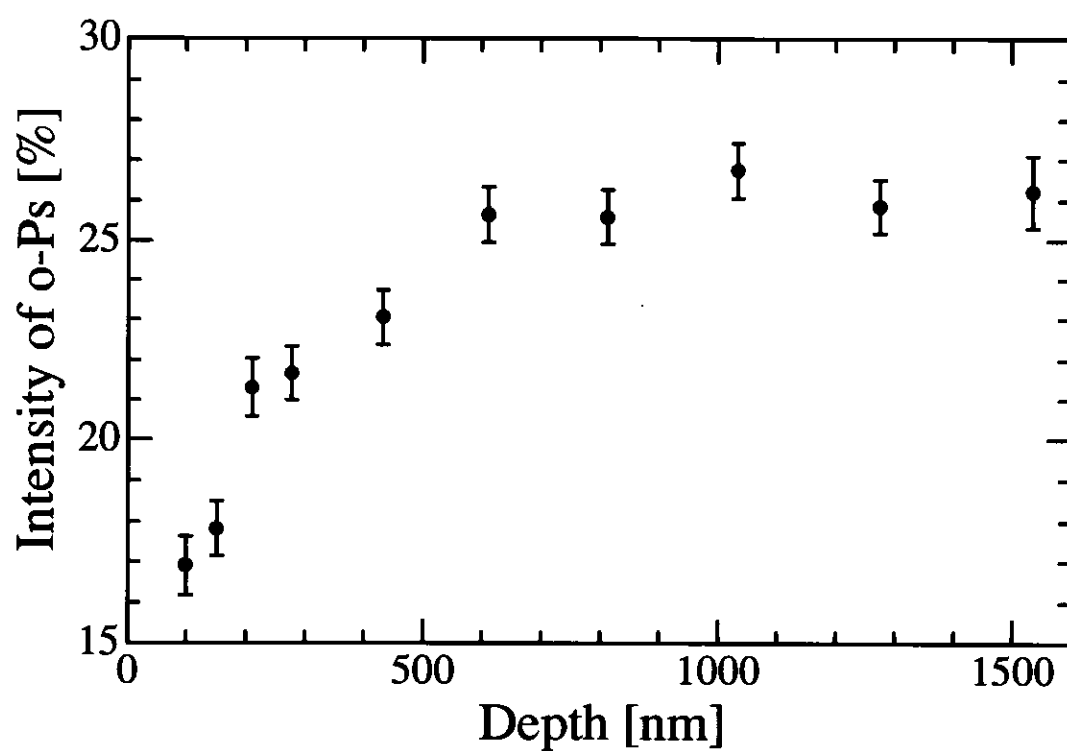


図 4.5: LDPE フィルム表面近傍の陽電子寿命解析結果。各入射エネルギーで得られた寿命スペクトルを2成分解析し、得られた長寿命成分の強度を縦軸に示す。横軸は、入射エネルギーから算出した陽電子の平均入射深さである。

Oreモデルでは、減速過程にあるエネルギー十数 eV 程度の陽電子がPsを形成すると考える。本測定での陽電子の入射エネルギーは、Psを形成するエネルギーよりも十分に高いので、全ての入射エネルギーについてPsを形成する可能性は等しいはずである。したがって、Oreモデルでは図4.5に示した α -Ps強度の深さ(入射エネルギー)依存性を説明することができない。一方、スパー反応モデルでは、陽電子の減速過程で形成された最終スパー内の過剰電子と陽電子が結合し、Psを形成すると考えるので、最終スパー内の過剰電子密度が入射エネルギーに依存すると考えれば、図4.5に示した α -Ps強度の深さ(入射エネルギー)依存性を説明することができる[52]。Xie等は、ポリスチレン等の高分子材料について測定を行い、入射エネルギー E と α -Ps 強度 $f(E)$ を

$$f(E) = f(0) + [f(\infty) - f(0)](1 - e^{-E/E_0})$$

でフィットし、最終スパーを形成するエネルギー E_0 を求めた(ポリスチレンの場合、 $E_0 = 1.4$ keV)。ここで、 $f(\infty)$ と $f(0)$ は、 α -Ps 強度の上限と下限である(特に、 $f(\infty)$ はバルク中での α -Ps 強度である)。図4.5に上式を適用すると、LDPEの場合 E_0 は、1.7 keV となる。これは、陽電子の入射エネルギーが E_0 より低い場合には、スパーの形成が困難である、もしくはPs形成に必要なスパー内の過剰電子が減少することを意味する。したがって、入射エネルギーに対して α -Ps 強度は正の相関を示すと考えられる。ただし、これらの E_0 値はこれまで考えられていた値(100 ~ 200 eV[26])に比べ非常に大きく、更なる検証が必要である。

低速陽電子を材料に入射した場合、その一部は拡散により材料表面から再放出するので、空隙に捕捉される α -Psの強度は減少する。陽電子の拡散距離 L_+ は、

$$L_+ = \sqrt{D_+ \times \tau}$$

となる。ここで、ポリエチレン材料中での陽電子の拡散定数 D_+ (0.8 cm²/s, [56]) と自由消滅陽電子の寿命値 τ (0.4 ns) より、陽電子の拡散距離は約 170 nm となる。これは、2.4 keV の陽電子の平均入射深さに相当する。

上記の2つの効果が、図4.5のような α -Ps強度の深さ依存性に起因したと考えられる。現在、 α -Ps強度の深さ(入射エネルギー)依存性について明確な説明はないが、本研究で開発したシステムは、上記の現象のみでなく表面近傍における陽電子・電子の挙動の解明に貢献が期待されるものである。また、白色陽電子を用いる従来の寿命測定法は、プローブとなる陽電子のエネルギー高速性により、フィルム状試料の測定の場合、フィルムを数枚重ねる等の工夫が必要であった。しかしながら、パルス化低速陽電子を用いることで、フィルム状試料の測定が容易になり、陽電子寿命測定の適用範囲を広げることになる。

陽電子寿命測定と同時に測定された消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定の結果を次に述べる。評価には、S-parameter と V-parameter を用いた。各入射エネルギーでのそれぞれの値の変化を図4.6に示す。真空中に再放出した α -Psの3光子消滅を反映するV-parameterは、低エネルギー側で高い値を示している。S-parameterについても、Ps強度の減少を反映し表面付近で値が減少している。ただし、S-parameter と V-parameter の変化は、陽電子寿命測定から得られる変化に比べて小さく、消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定は、陽電子寿命測定の補足的な役割をしている。

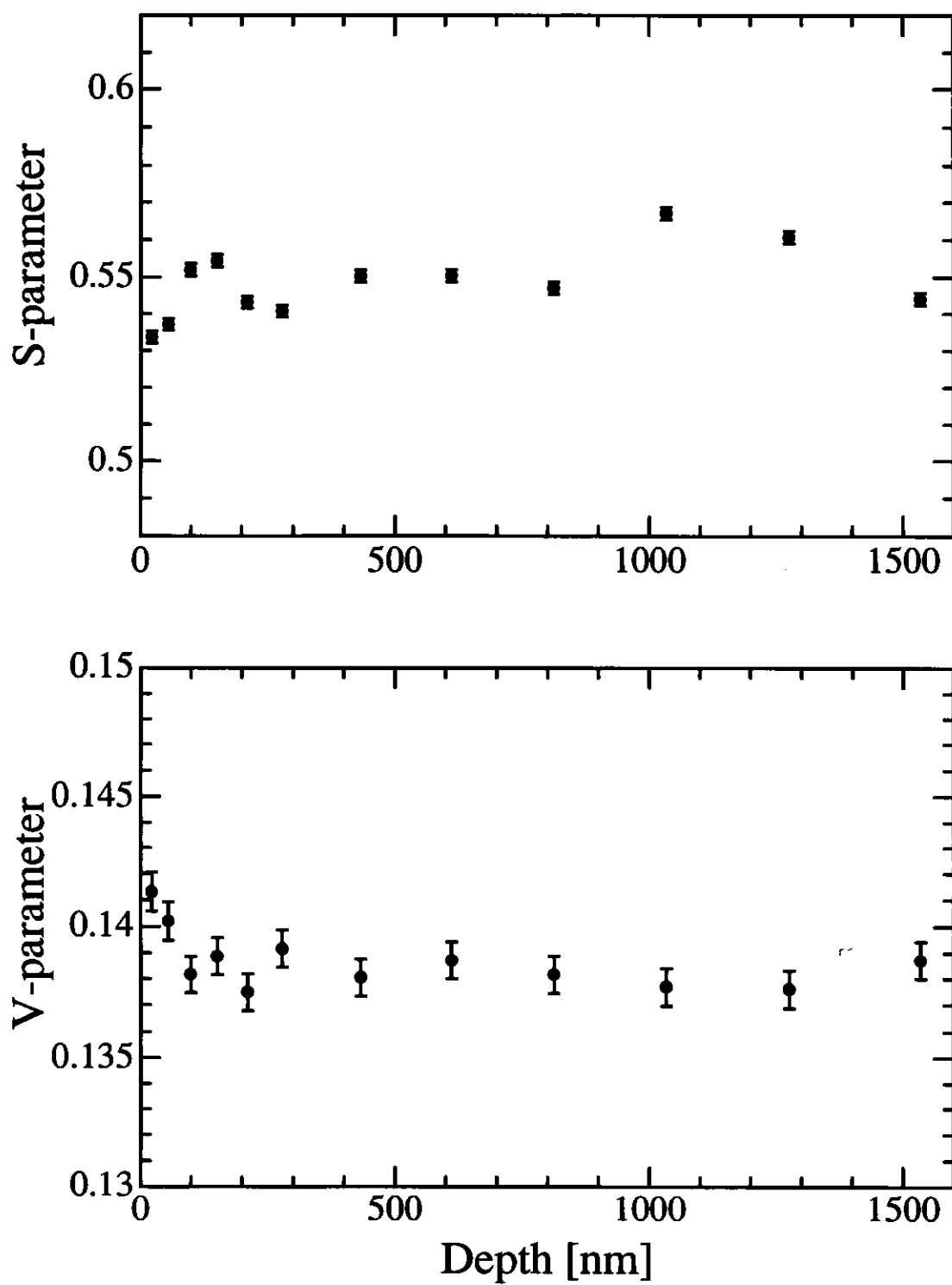


図 4.6: 高分子材料LDPE表面近傍における陽電子の入射エネルギーと S-parameter, V-parameter の変化。横軸は、入射エネルギーから算出した陽電子の平均入射深さである。

以上のように、LDPE フィルム表面近傍の解析をパルス化低速陽電子を用いた陽電子寿命測定と消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定により行った。陽電子寿命測定の結果から、LDPE フィルム表面から 1500 nm までの空隙のサイズは、バルク中の空隙に比べ大きいことが分かった。

4.3 金属・高分子多層膜の境界面測定

パルス化低速陽電子ビームを用いて、鉄 50 nm を蒸着した高分子材料の境界面測定を行った。

基板には、厚さ 2 mm の高密度ポリエチレン (HDPE, $\chi = 59.7\%$, $d = 0.94 \text{ g/cm}^3$) を使用した。Fe 層の蒸着は、東京学芸大学の蒸着装置 (真空蒸着 MBE 法) を用い、 9.0×10^{-10} Torr の真空中で行なわれた。蒸着膜の厚さは、水晶振動子計と走査電子顕微鏡を用いて確かめられており、誤差は 10% 程度である。試料の模式図を図 4.7 に示す。

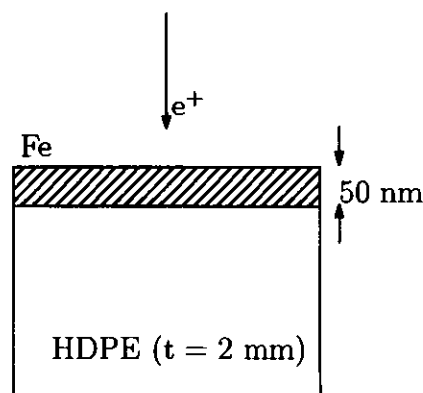


図 4.7: 鉄 50 nm を蒸着した高密度ポリエチレン試料の模式図。

4.3.1 パルス化低速陽電子を用いた Fe/HDPE の陽電子寿命測定結果

エネルギー可変 (0.9 ~ 7.15 keV) のパルス化低速陽電子ビームを用いて、Fe/HDPE 試料の陽電子寿命測定を行った。入射エネルギー 0.9 keV と 7.15 keV で得られた寿命スペクトルを図 4.8 に示す。Fe 層を透過し、HDPE 中に到達する陽電子の割合は、陽電子の入射エネルギーにより異なることが期待される。つまり、低い入射エネルギーで得られた寿命スペクトルよりも、高い入射エネルギーで得られたスペクトルの方が、HDPE の特徴 (o -Ps の寿命成分) をより反映することが予想され、図 4.8 からその違いを確認できる。

各入射エネルギーで得られた陽電子寿命スペクトルについて 2 成分解析を行ない、入射エネルギーに対する寿命値とその強度変化を図 4.9 (寿命) と図 4.10 (強度) に示す。全入射エネルギーで、寿命値は 0.5 ns と 2.4 ns のほぼ一致した値が得られている。一方、入射エネル

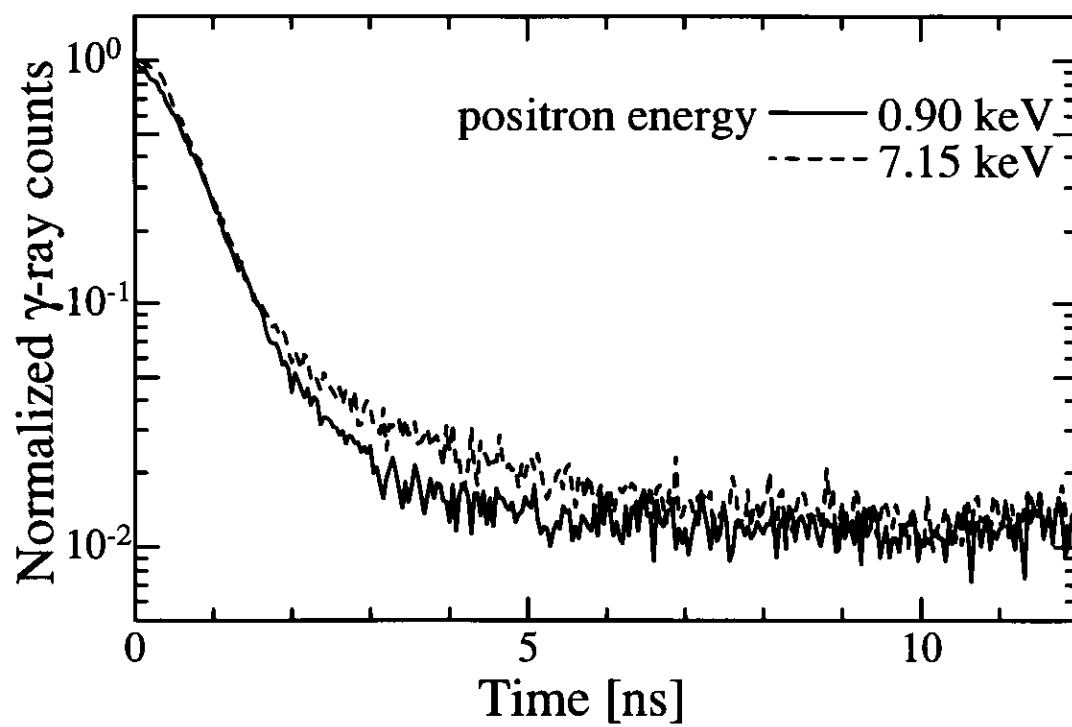


図 4.8: Fe/HDPE の陽電子寿命スペクトル。入射エネルギーは、0.9 keV(実線), 7.15 keV(破線) である。

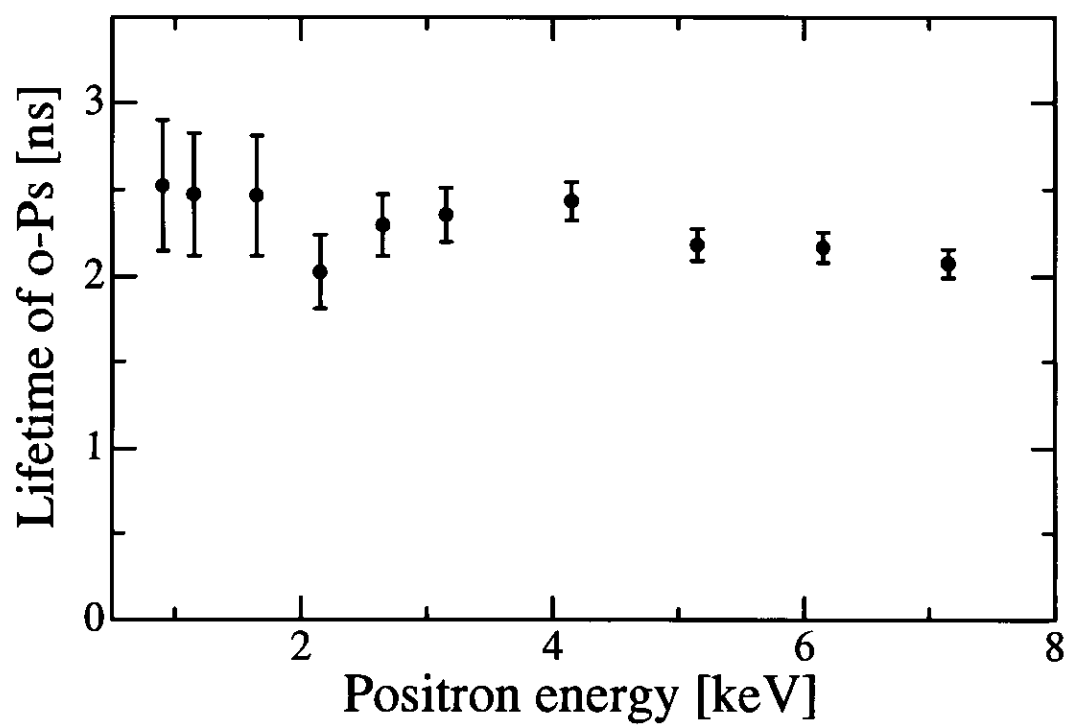


図 4.9: 入射エネルギーに対する Fe/HDPE 中の長寿命成分の寿命変化。

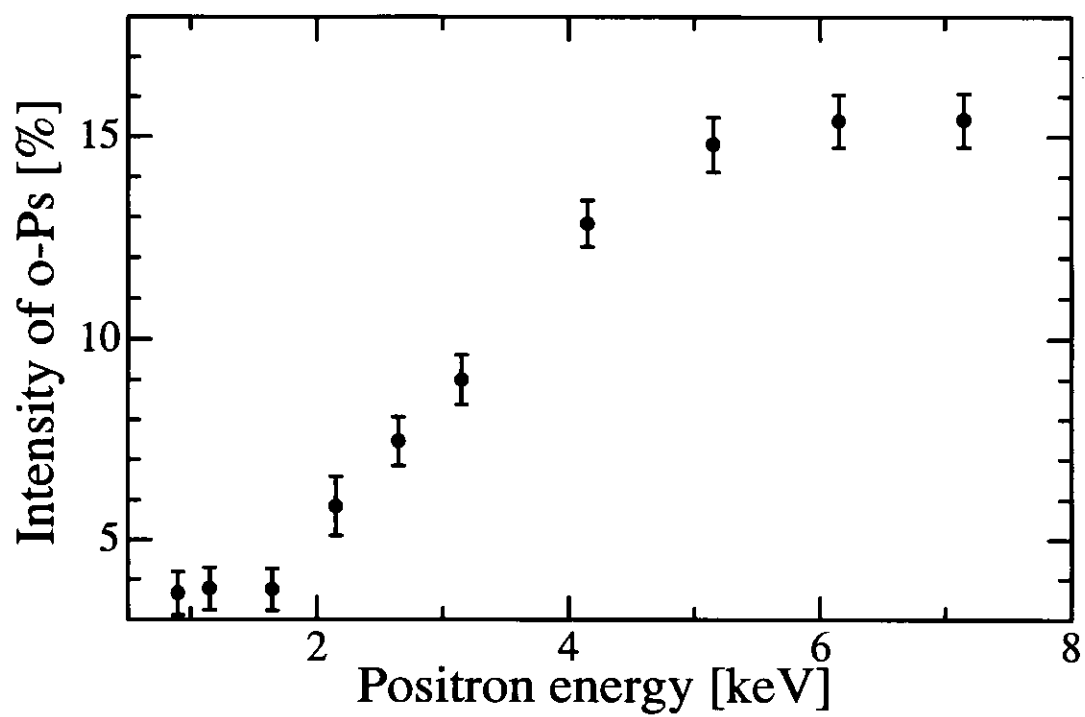


図 4.10: 入射エネルギーに対する Fe/HDPE 中の長寿命成分の強度変化。

ギー2 keV以上では、入射エネルギーの増加に伴い長寿命成分の強度が増加する。Feのバルク中での陽電子の寿命は0.1 ns程度であるが、Fe蒸着層には多くのマイクロボイド(0.5 ns程度)が含まれていると考えられる。したがって、引出された短寿命成分は、Fe層のバルク、マイクロボイドでの陽電子寿命とHDPE中のp-Ps、陽電子の自由消滅の寿命を反映した値であると考えられる。長寿命成分については、白色陽電子を用いた従来の寿命測定で得られるo-Psの寿命(3成分解析, 2.4 ns, 19.4%)と一致している。しかしながら、低エネルギー側(2 keV以下)で得られた長寿命成分(約3%)については、Fe層表面(真空側)で形成されたPsの寿命、本システムに固有の寿命成分(擬似的寿命成分)等の要因が考えられるが、特定することは出来ない。また、本試料は作製から約2年を経ているため、表面の劣化(蒸着膜の剥離)を反映している可能性もある。入射エネルギー(2 keV以上)の増加に伴う長寿命成分強度の増加は、Fe層を透過する陽電子の増加、つまりHDPE中で消滅する陽電子の割合が増えたことを意味する。

陽電子寿命測定と同時測定された消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定の結果を次に述べる。評価には、S-parameterとV-parameterを用いた。各入射エネルギーでのそれぞれの値の変化を図4.11に示す。S-parameterの値は、2 keVを境に変化していることがわかる。これは、入射エネルギー2 keV以上の陽電子がHDPE中でPsを形成したことを反映していると考えられるが、この変化は寿命測定の変化に比べ小さく、消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定のみで境界面検出を決定するのは困難である。また、V-parameterのエネルギー依存性は得られなかった。

4.3.2 低速陽電子ストップングプロファイルを用いた考察

Fe(50 nm)/HDPE試料に打ち込まれた場合のFe中あるいはHDPE中に止まる陽電子の割合は、ストップングプロファイルを用いた計算から見積ることができる。エネルギー E keVで打ち込まれた低速陽電子の物質中(密度; ρ g/cm³)におけるストップング・プロファイルは、

$$P(z, E) = -\frac{d}{dz} \exp \left[-\left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right]$$

と表せる[5]。ここで z は、

$$z = z_0 \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) = A \frac{E^n}{\rho} \quad (4.2)$$

と表される平均入射深さで、単位はnmである。各パラメーターは多くの物質に対して $n \simeq 1.6$, $m \simeq 2.0$, $A \simeq 40$ である。エネルギー E keVで打ち込まれた陽電子がFe蒸着層50 nmに止まる確率 $S_{Fe}(E)$ は、

$$S_{Fe}(E) = \int_0^{50nm} P(z, E) dz = 1 - \exp \left[-\left(\frac{50}{z_0} \right)^m \right] \quad (4.3)$$

であるから、Fe層を透過しHDPE中に止まる確率 $S_{HDPE}(E)$ は、

$$S_{HDPE}(E) = 1 - S_{Fe}(E) = \exp \left[-\left(\frac{50}{z_0} \right)^m \right] \quad (4.4)$$

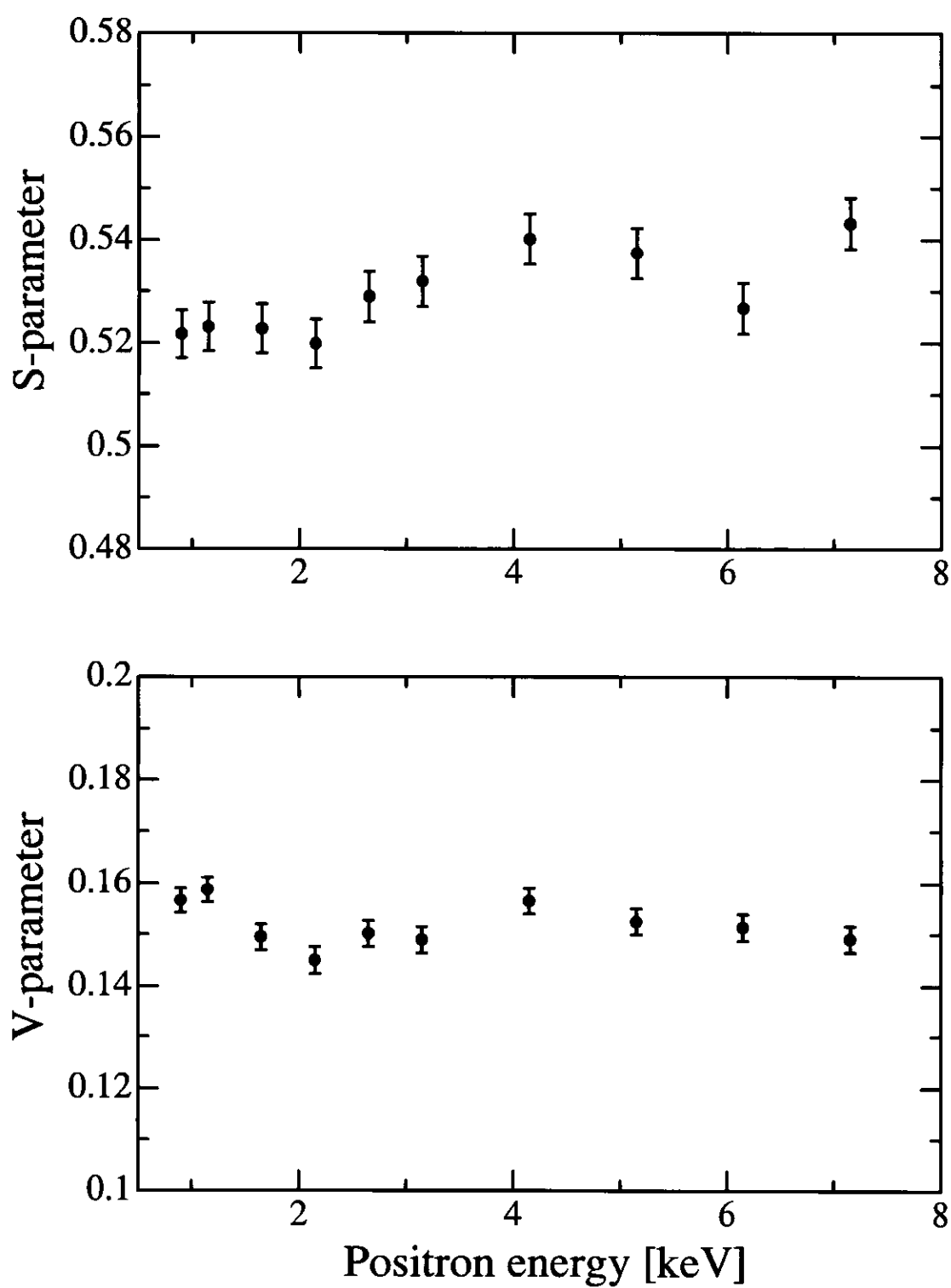


図 4.11: 陽電子入射エネルギーに対する Fe/HDPE 中での S-parameter, V-parameter の変化。

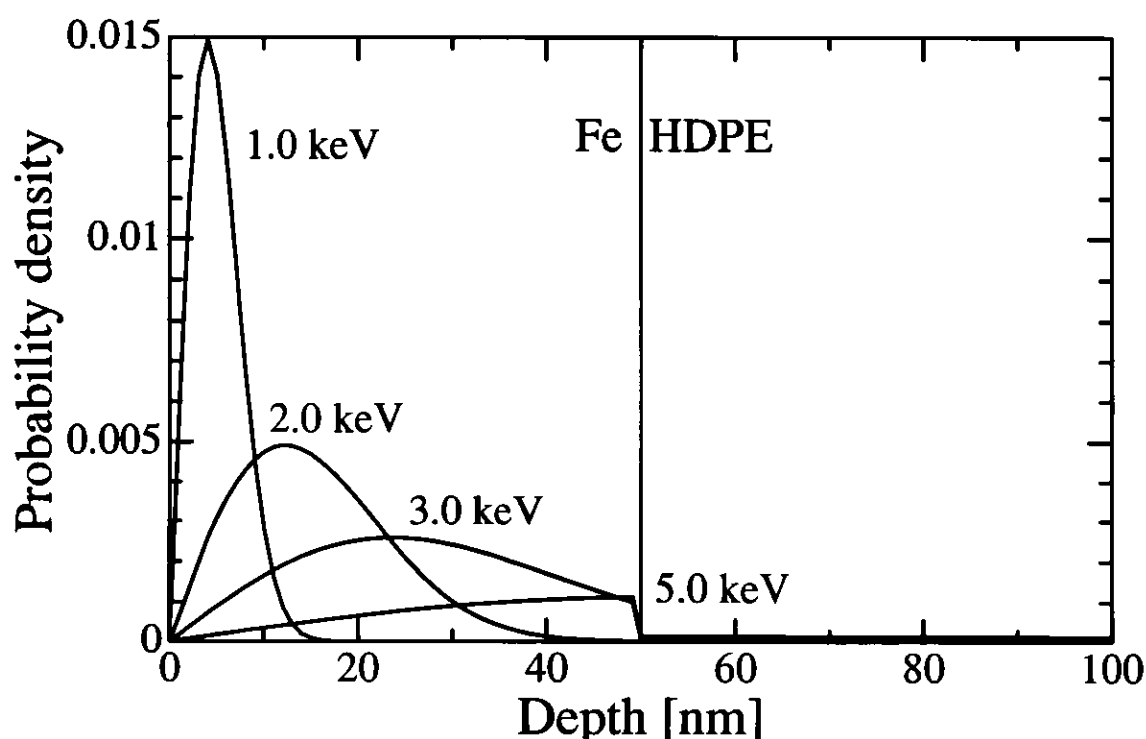


図 4.12: Fe(50 nm)/HDPE 中の陽電子ストッピングプロファイル。入射エネルギー 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 keV について計算を行なっている。

となる。HDPE の密度は 0.94 g/cm^3 、Fe の密度は 7.86 g/cm^3 である。

図 4.12 は、Fe(50 nm)/HDPE に 1.0 ~ 5.0 keV の入射エネルギーで陽電子を打ち込んだ場合のストッピングプロファイルである。また、入射エネルギーに対する HDPE に到達する陽電子の割合を図 4.13 に示す。上記の計算より、陽電子が Fe 層を透過し HDPE に到達するのは、2.0 keV 以上の入射エネルギーであることが推測される。これは、測定により得られた長寿命成分の強度が上昇し始める入射エネルギー 2.15 keV とほぼ一致している。

本測定で得られた入射エネルギーに対する α -Ps の強度 (図 4.10) と、陽電子が HDPE に到達する割合 (図 4.13) に α -Ps の形成率を考慮した強度を図 4.14 に示す。ただし、低エネルギー入射 (2 keV 以下) で得られた長寿命成分の強度 (約 3%) をバックグラウンドとして扱い、全エネルギーで得られた強度値から差し引いている。また、 α -Ps の形成率については、高エネルギーで入射した時の強度値と計算値が一致するような定数を掛けている (実線)。 α -Ps の強度が上昇し始めるエネルギーは、上でも述べたように一致しているが、入射エネルギーに対する強度の増加率は一致していない。そこで、Fe 蒸着層の厚さを 40 nm (破線) および 30 nm (点線) と仮定した場合についても、上記と同様の計算を行なった。その結果、Fe 蒸着層を 30 nm の厚さとして得られた計算値が、測定で得られた値 (入射エネルギーに対する強度変化) と良く一致するので、今回測定した Fe/HDPE 試料の Fe 蒸着層の厚さは約 30 nm (平均) と推定できる。これは、本測定で使用した試料 (約 2 年前に作製) の蒸着層

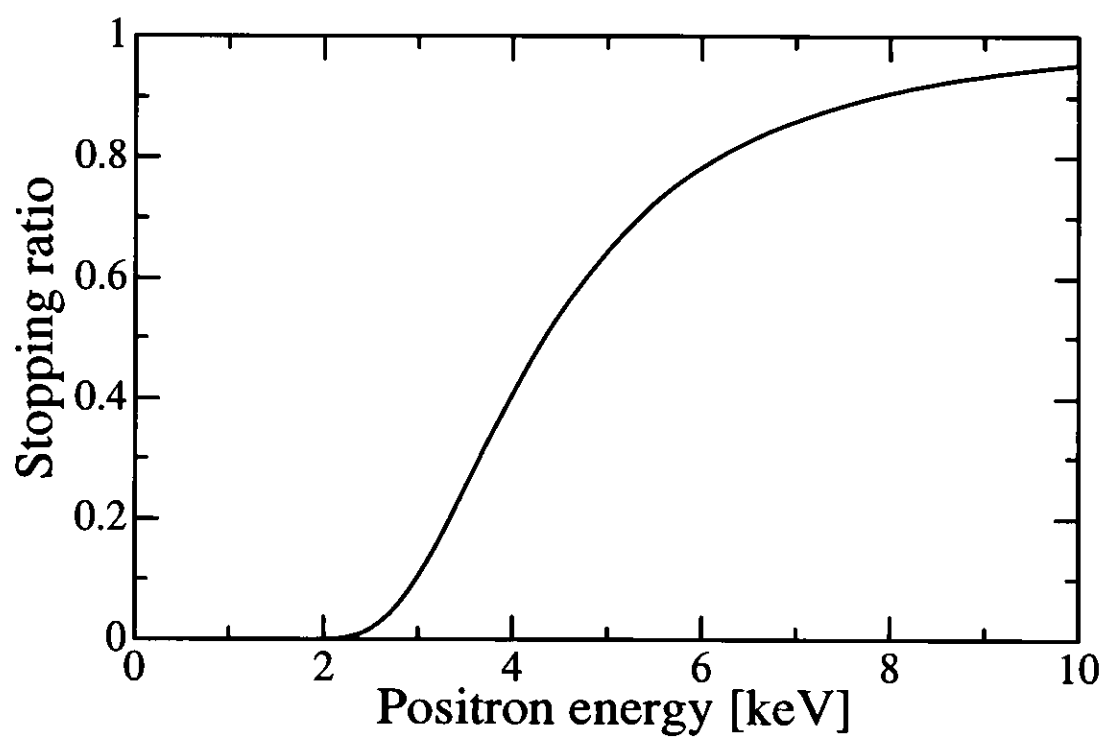


図 4.13: 入射エネルギーに対する Fe(50 nm)/HDPE の HDPE に到達する陽電子の割合。

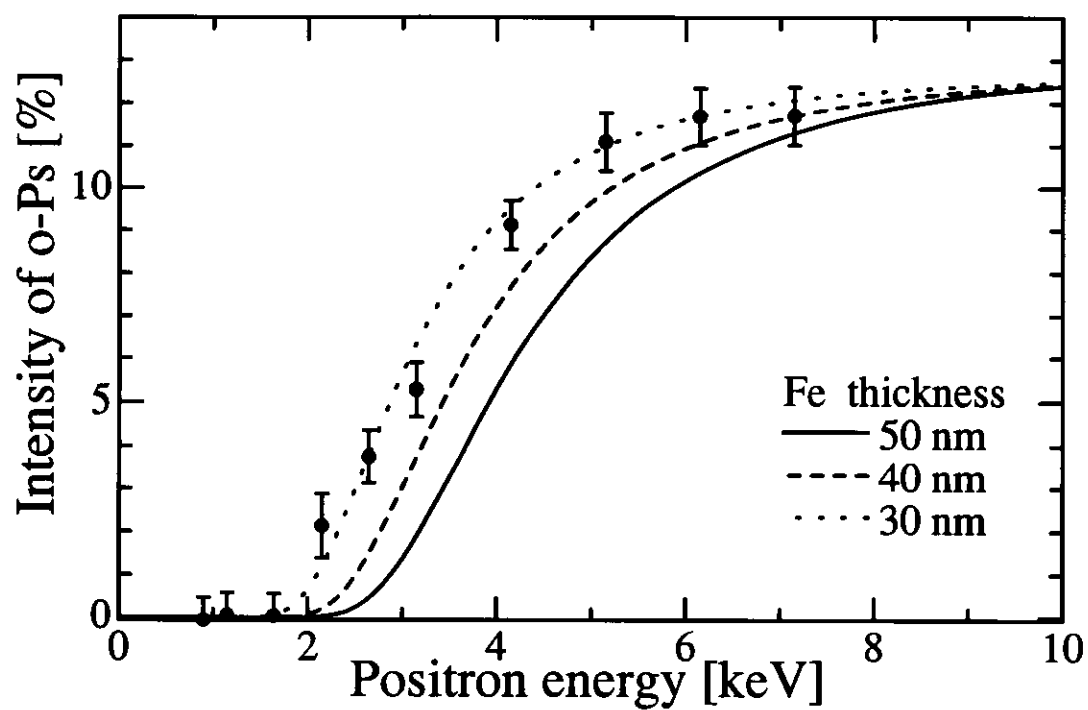


図 4.14: 測定と計算により得られた入射エネルギーに対するo-Psの強度変化。計算は、蒸着層の厚さを50(実線), 40(破線), 30(点線) nmと仮定して行なった。

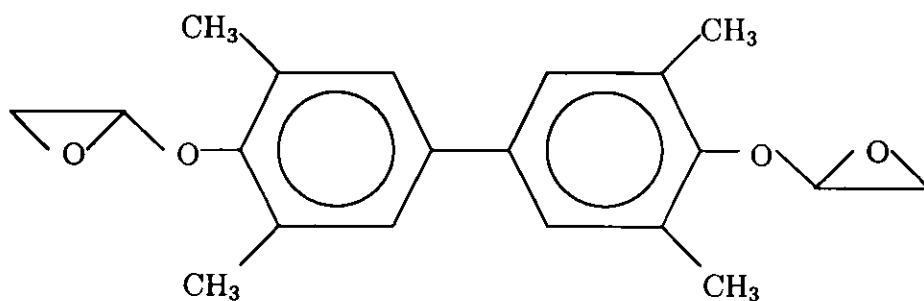


図 4.15: ビフェニル型エポキシ樹脂の化学構造。

が、剥離等の劣化により平均的な厚さが減少したことを意味する。したがって、低エネルギー側 (2 keV 以下) で得られた長寿命成分 (約 3%) は、劣化によって蒸着膜が完全に剥離した部分に入射した陽電子が HDPE 中で形成する α -Ps を反映したものと考えられる。

測定後、希硝酸により Fe 蒸着層と HDPE 基板を分離させ、グラファイト炉原子吸光分析法により Fe の蒸着量を定量分析した結果、Fe 蒸着層の平均厚みは 29.8 nm と見積もられ、上で述べた結果とよい一致を示した (高エネルギー加速器研究機構 放射線科学センターに分析を依頼)。

以上は、本装置が金属・高分子境界面の検出に有用で、非破壊的に薄膜の厚さを見積もることが出来るという特徴を示したものである。

4.4 パルス化低速陽電子を用いた複合材料解析

複合材料とは、2 種以上で構成されそれぞれの材料が持つ固有の性質を複合することによって作られた新しい材料である [43]。複合材料は、(1) 無機質の粒子が母体高分子中に分散された粒子分散型、(2) 繊維が分散された繊維充填型、(3) 2 種以上の高分子の分子鎖網目が、絡み合った相互侵入網目構造型、(4) 2 種以上の材料を混合したポリマーアロイに大別される。

本研究では、ビフェニル型エポキシ樹脂 (図 4.15) を硬化剤ノボラックフェノール樹脂 (図 4.16) で硬化した硬化物 (YXPN) に充填剤 (フィラー) を分散させた粒子分散型の複合材料 (YXPN-filler, 体積充填率; 60%, 厚さ; 3 mm, 密度; 1.8 g/cm³, 日立化成工業株式会社から提供して頂いた) について測定を行った。フィラーを配合することによって得られる物性上の主な利点は、弾性率の向上、硬化等の補強硬化でフィラー強化と呼ばれる。フィラーには、粒径が 0.1 ~ 100 μm (平均粒径約 20 μm) のガラスビーズを用いている。複合材料の模式図を図 4.17 に示す。この複合材料は、半導体パッケージの封止剤として半導体チップを外的刺激から保護する目的で利用される。パルス化低速陽電子を用いた寿命測定を行う本研究の目的は、表面付近とバルクでのフィラー分布の差異を検証することである。

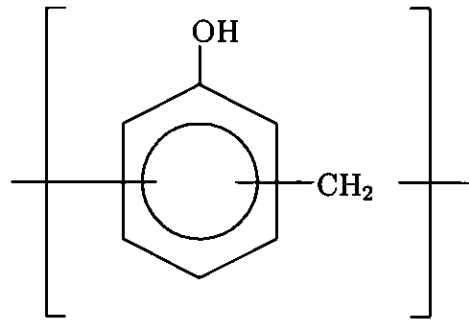


図 4.16: ノボラックフェノール樹脂の化学構造。

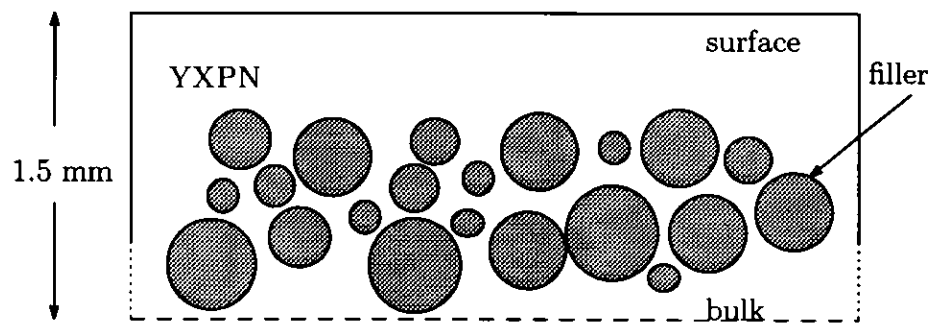


図 4.17: 複合材料の構造 (YXPN-filler)。

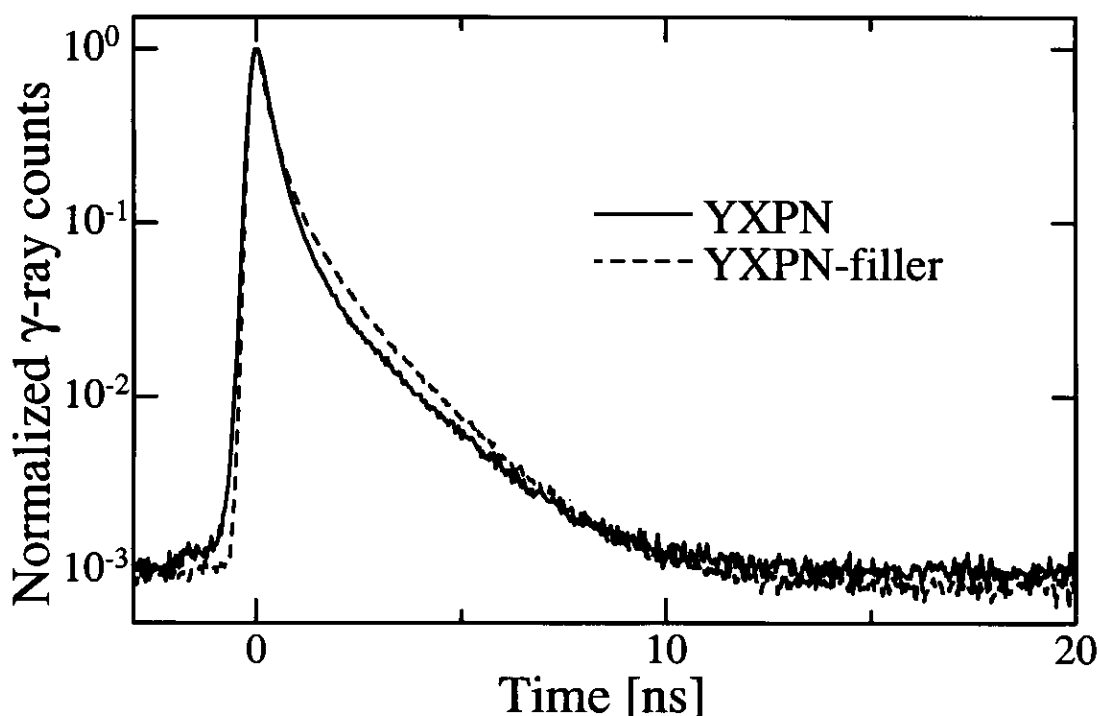


図 4.18: フィラー充填材料とエポキシ樹脂の陽電子寿命スペクトル。いずれも白色陽電子を用いた従来の陽電子寿命測定システムを使用し、破線はフィラー充填した複合材料 (YXPN-filler)、実線は充填していないYXPNである。

4.4.1 白色陽電子を用いた複合材料バルク解析

フィラーの充填による陽電子寿命の変化を知るために、フィラーを充填した複合材料 (YXPN-filler) と充填していないYXPNについて、白色陽電子を使用する従来の陽電子寿命測定を行なった。また、フィラーとして用いているガラスビーズについても同じように測定を行なった。得られた寿命スペクトル(図4.18)を3成分解析し、引出された長寿命成分 (o -Psの寿命成分)の寿命値とその強度を表4.2に示す。両試料中の o -Psの寿命は、1.7 ~ 1.8 ns程度であった。しかしながら強度は、フィラーを充填した複合材料の方が約1.4倍大きい値が得られており、フィラーを充填することでPsの形成率が上昇することがわかる。さらに、フィラーを充填した複合材料とフィラー(ガラスビーズ)のみの長寿命成分の寿命とその強度は、ほぼ一致した値が得られた。本研究で用いた複合材料のフィラーの充填率(体積)は60%であるので、フィラー充填によるPs形成率の上昇は、フィラー内で形成されるPsが寄与していると考えられる。

表 4.2: フィラー充填材料とエポキシ樹脂の長寿命成分の比較。白色陽電子を用いて測定されたフィラー充填材料 (YXPN-filler) と YXPN および フィラー (ガラスビーズ) のみの長寿命成分について示す (括弧内は誤差)。

	lifetime ns	intensity %
YXPN	1.77(0.01)	23.0(0.3)
YXPN-filler	1.71(0.01)	32.1(0.2)
filler	1.70(0.01)	33.0(0.4)

4.4.2 パルス化低速陽電子を用いた複合材料表面解析

図 4.19 は、走査型電子顕微鏡 (SEM) でみた複合材料の断面像 (日立化成工業株式会社から提供して頂いた) である。この断面像では $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の識別は困難であるが、表面付近 ($0\sim 5\ \mu\text{m}$) にはガラスビーズが存在しない樹脂のみの層がみられる。

複合材料 (YXPN-filler) の表面付近とバルク中のフィラー分布を比較するために、パルス化低速陽電子を用いて寿命測定を行った。バルクの測定は、厚さ $3\ \text{mm}$ の試料を水平に切断 (厚さ $1.5\ \text{mm}$) し、切断面 (図 4.17 中のバルク側) にパルス化低速陽電子を入射して行った。

各入射エネルギー ($2\sim 9\ \text{keV}$) で得られた寿命スペクトルを 2 成分解析し、引出された長寿命成分 ($o\text{-Ps}$ の寿命成分) の寿命値とその強度を図 4.20 に示す。表面側での寿命値は、特に低エネルギー入射の場合、バルク面での値より大きな値が得られ、表面近傍の空隙サイズが大きいことを示している。表面ほどではないが、バルク面でもその傾向が見られ、試料の切断加工が構造 (空隙) に対して影響を与えたと推測される。長寿命成分の強度は、いずれの測定面でも入射エネルギーと正の相関が得られた。これは、低密度ポリエチレンフィルム表面解析結果 (小節 4.2.2 を参照) と同様である。入射エネルギーが $8\ \text{keV}$ 以上になると両者とも一定の値を示した。この時の長寿命成分の強度比 ($I_{\text{bulk}}/I_{\text{surface}} = 1.5$) は、フィラーを充填した複合材料と充填していないエポキシ樹脂の白色陽電子寿命解析結果で得られた強度比とほぼ一致している。陽電子の平均入射深さは、 $9\ \text{keV}$ のとき約 $0.8\ \mu\text{m}$ である。したがって、複合材料の表面付近 ($0\sim 0.8\ \mu\text{m}$) にフィラーは存在せず、エポキシ樹脂 (YXPN) のみの層が存在していると考えられる。

本研究では、パルス化低速陽電子を用いて非破壊的に、表面近傍でのフィラー分布の測定を目的としたが、本システムの最大陽電子入射エネルギーは約 $10\ \text{keV}$ で、表面から内部約 $1\ \mu\text{m}$ の領域のみに評価が制限されてしまった。しかしながら試料部の電気絶縁性を向上させ、高エネルギー ($30\ \text{keV}$ 、平均入射深さ約 $5\ \mu\text{m}$) の陽電子入射を可能にすれば、フィラー分布の測定は十分に可能である。

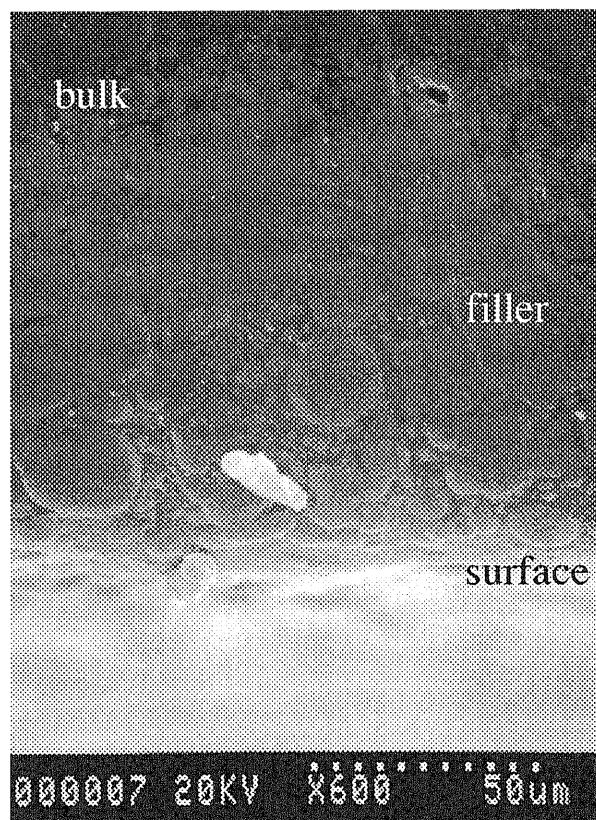


図 4.19: SEM を用いた複合材料の断面像。写真下方にあるスケールのドット間隔は $5\ \mu\text{m}$ である。

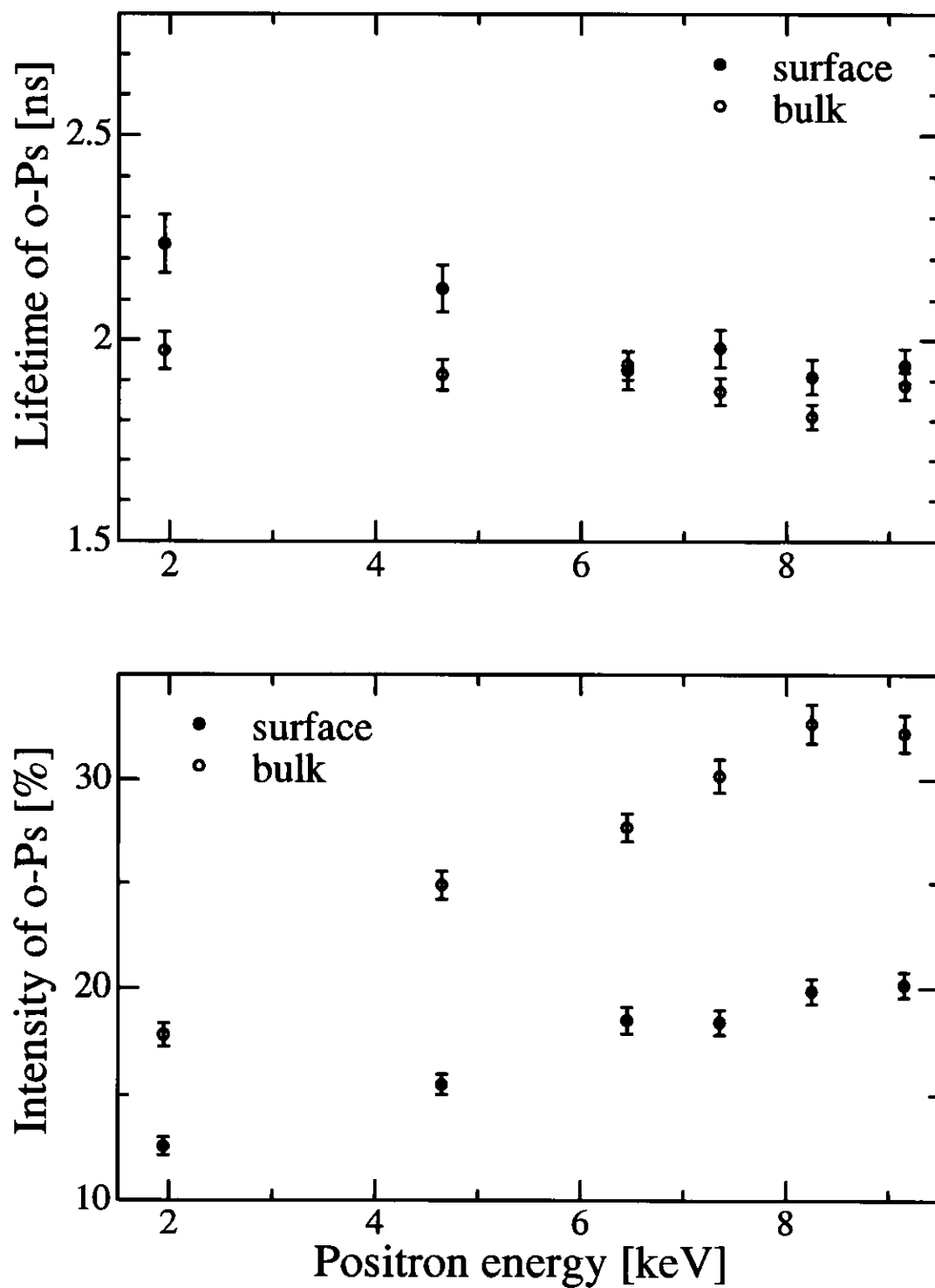


図 4.20: 陽電子入射エネルギーに対する表面・バルク側での長寿命成分の変化。黒丸は表面、白丸はバルク側を測定して得られた値である。

4.5 エポキシ樹脂系硬化物材料表面の熱的特性

本研究では、陽電子寿命測定法および示差走査熱量測定法 (differential scanning calorimetry, DSC) を用いて、エポキシ樹脂系硬化物材料のバルクと表面での硬化反応や硬化後の樹脂の構造および熱的特性について研究を行った。

エポキシ樹脂とは、1分子中に2個以上のエポキシ環 (図4.21) を含有する樹脂の総称である。エポキシ環は様々な官能基と反応し、硬化剤で処理すると不溶不融の3次元に架橋し

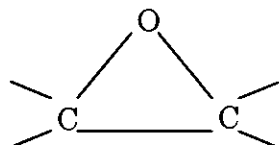


図 4.21: エポキシ環の化学構造。

た熱硬化性ポリマーとなる。このエポキシ樹脂には、優れた耐薬品性、耐腐食性、機械特性、熱特性、種々な基材に対する優れた接着性、電気特性等の特徴があり、幅広い用途 (例えば、塗料、接着剤、電気・電子分野、土木建築分野等) に用いられている。

陽電子消滅法による研究も盛んに行なわれてきた。その内容は、主にガラス転移温度測定、硬化反応による構造変化、樹脂の吸水特性等で、Psをプローブとした空隙測定による研究である [57, 58, 59]。

本研究では、エポキシ系急速硬化接着剤として市販されているアラルダイトラピッド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社) を使用した。これは、主剤のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ARALDITE AW 2104) と硬化剤の変性ポリチオール (メルカプタン系硬化剤, HARDENER HW 2934) を等量に混合し、接着剤として使用するものである。主剤のエポキシ樹脂単独では低分子量 (300 ~ 4000) で、もろく実用性がないが、硬化剤により末端のエポキシ環が開環し、3次的に重合 (架橋) することで網状構造となり (図4.22を参照)、接着剤として使用できる。

本研究では、上のエポキシ系急速硬化接着剤を室温で硬化させ、そのバルク (DSC, 白色陽電子を用いた従来の陽電子寿命測定法) と表面 (パルス化低速陽電子ビームを用いた陽電子寿命測定法) での硬化反応や硬化後の樹脂の構造および熱的特性について研究を行った。

4.5.1 DSC を用いた熱分析

DSC とは、物質の温度を連続的に変えていったときに生じる物理・化学的变化に伴う熱の出入りを、定量的に測定する手法である。

常に均一な温度になっている電気炉内の金属プレート上に測定試料と熱的に相変化しない基準試料 (α - Al_2O_3) を設置し、炉の温度を一定の速度で上昇 (または下降) させると、温度上昇に伴い試料も同じ温度で上昇する。しかしながら、測定試料が吸熱や発熱反応を伴

$$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \left[\text{R}_1 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{R}_1 - \text{CH} - \text{CH}_2$$

$\xleftrightarrow{\text{R}}$

$\text{R}_1: \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2$

$$\begin{array}{c} \text{CHO} - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n - \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SH} \\ | \\ \text{CHO} - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n - \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

←————— R₂ —————→

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CHO} - \text{R}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - & \text{CH} & - \text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{R}_2 \cdots \\ | & | & & & & & \\ \text{CHO} - \text{R}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - & \text{CH} & - \text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{R}_2 \cdots \\ | & | & & & & & \\ & \text{OH} & & & & & \\ & | & & & & & \\ & \text{OH} & & & & & \end{array}$$

89

う相変態を起こすと基準試料との間に温度差が生じ、やがてこの温度差は金属プレートを通る熱量によって緩和される。単位時間あたりに流れこむ(または出ていく)熱量は、試料と周囲(基準試料)の温度差 ΔT に比例するので、この ΔT について温度差の発生時から緩和され $\Delta T = 0$ になるまで、時間について積分すると測定試料に出入りした熱量を知ることができる。本研究では市販されているDSC装置(Rigaku, DSC8230D, 熱流束形タイプ)を用いた。

大気中で等量の主剤と硬化剤を混合し、室温で十分な時間(1日以上)放置した後に、炉内の温度(横軸)を室温から150℃まで上昇(1℃/min)させながらDSC測定を行った(図4.23(a))。図4.23(b)は、図4.23(a)のDSC測定後、室温まで除冷したものを同じ条件で再度昇温し、得られたDSC曲線である。縦軸は熱量の変化を意味し、基線(基準試料と測定試料が熱力学的に平衡な状態)から下向きに変化した場合、測定試料は吸熱反応を起したことになる(上向きの場合は発熱反応)。

図4.23の(a), (b)ともに、30℃前後で、ガラス状態からゴム状態への転移(ガラス転移)に固有なDSC曲線の変化(下向きの変化、つまり吸熱反応)がみられる。さらに、図4.23(a)ではこのガラス転移に引き続き、硬化(後硬化)による発熱が観測されている。これは、ガラス転移により分子運動が可能となり、未硬化領域での硬化反応が進行したことを意味する。一方、図4.23(b)では、第一回目の昇温で硬化反応が十分に進行したので、顕著な後硬化反応(発熱)は観測されていない。

4.5.2 白色陽電子を用いた硬化物材料のガラス転移検出

図4.24と図4.25に、大気中で等量の主剤と硬化剤を混合し、室温で十分な時間(1日以上)放置した硬化物材料(厚さ2mm)について、225 Kから365 Kまで試料温度を上昇させながら、陽電子寿命測定を行った結果を示す。温度の上昇速度は10 K/hで、30分ごとに寿命スペクトルを取得している。図中の温度(横軸)は、測定中の温度変化(5 K)の中間値を代表し、縦軸は、3成分解析により得られた長寿命成分(o-Ps)の寿命(図4.24)と強度(図4.25)を示している。

各図の(a)は試料作成後、昇温し得られた寿命スペクトルの解析結果で、(b)は(a)の測定後冷却し、再度同じ昇温条件で得られた解析結果である。

図4.24(b)で、220 Kから280 Kでの寿命値の温度係数(温度上昇に伴う寿命値の増大率)はほぼ一定であるが、290 Kを境に温度係数は増大し始め、300 K以上で再び一定になる。この温度係数が増大し始める温度は、前節でDSCを用いて測定したガラス転移温度(T_g)と近い値を示している。このような寿命値の温度係数変化は、他の高分子においても測定されており、 T_g とほぼ一致することが知られている[4]。 T_g ではマクロブラウン運動が始まり、空隙サイズの温度係数が変化する。その結果、空隙サイズを反映するo-Psの寿命値も温度係数が変化する。ただし、陽電子寿命測定で得られた T_g は、DSC等の熱力学的手法で決定された値に比べ低い傾向にある。これは、高分子のバルク構造でのマクロブラウン運動を反映するDSCに対し、陽電子寿命測定では、プローブとなるPsは空隙に捕獲されており、空隙周辺の分子・原子、側鎖、セグメントのミクロブラウン運動を直接反映するからである。例えばエポキシ樹脂の場合10～30 K程度低い値が得られることが報告されている[60]。本

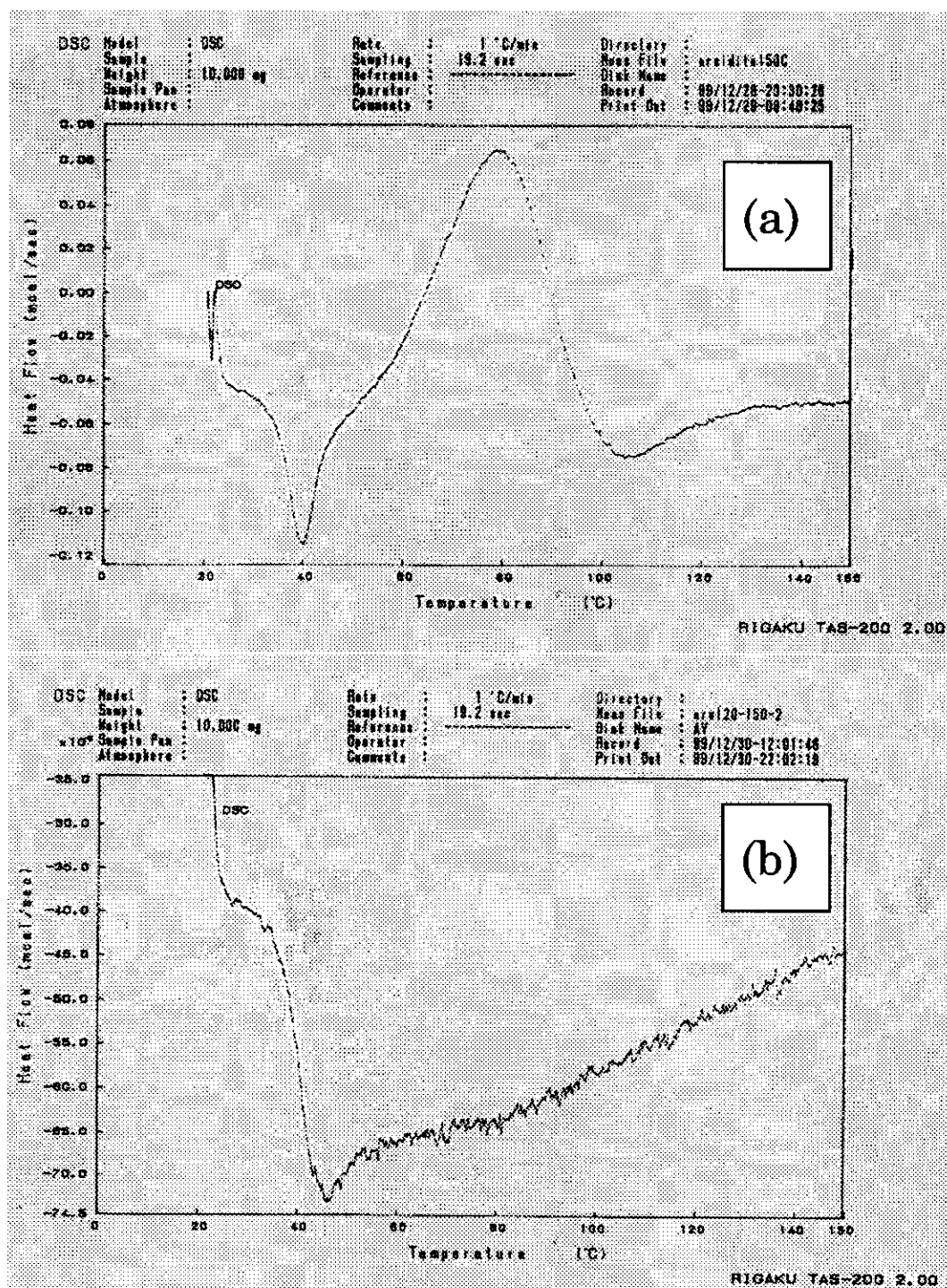


図 4.23: エポキシ樹脂系硬化物材料のDSC曲線。(a)は、大気中で等量の主剤と硬化剤を混合し、室温で十分な時間(1日以上)放置した試料について、室温から150℃まで1℃/minで昇温し得られたDSC曲線である。(b)は、(a)の測定後除冷し、再度同じ昇温条件で得られたDSC曲線である。

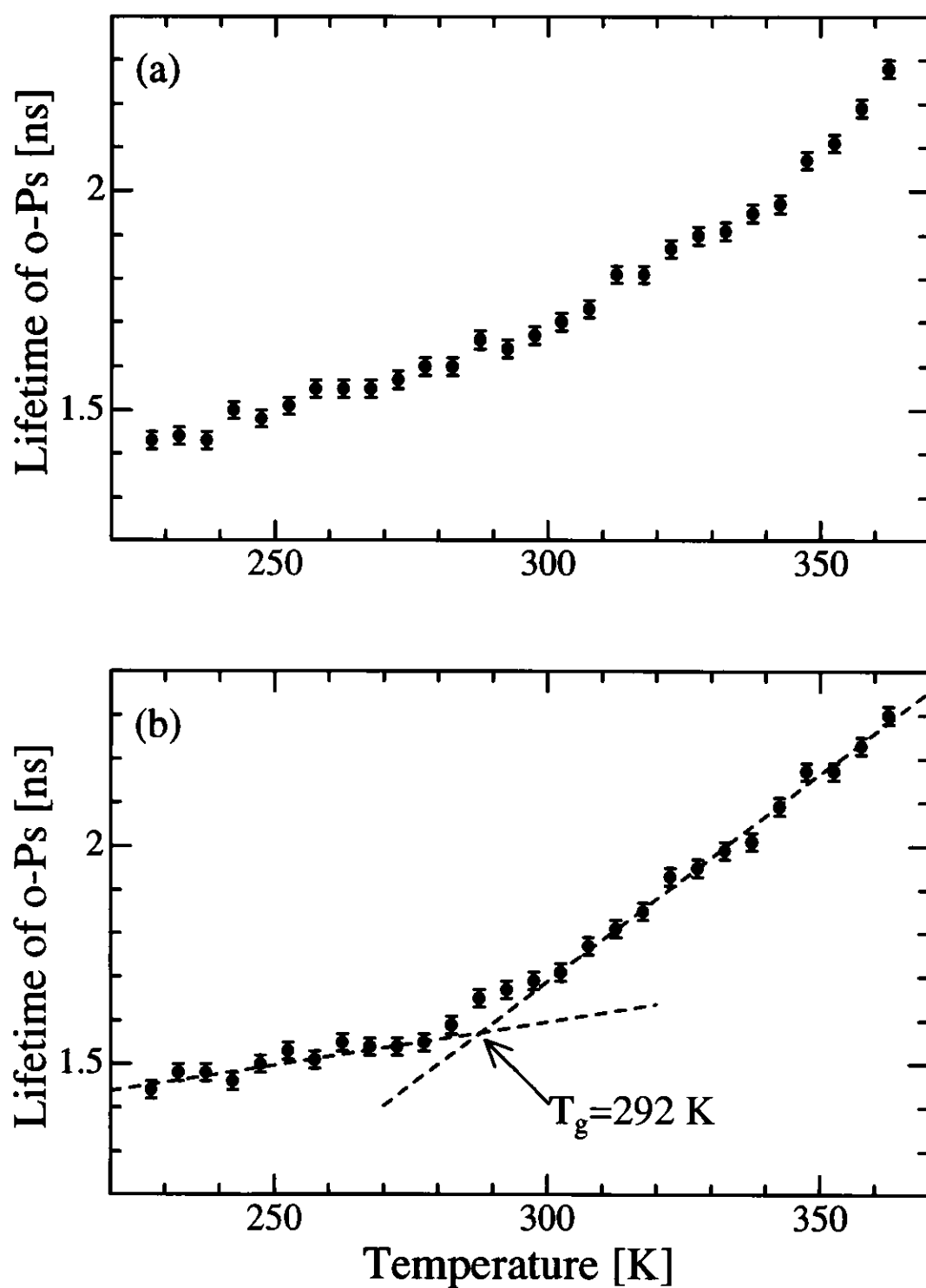


図 4.24: 白色陽電子寿命測定によるガラス転移温度の検出(寿命)。(a)は、試料を225 Kから365 Kまで10 K/hで昇温し得られた寿命スペクトルの解析結果である。(b)は、(a)の測定後冷却し、再度同じ昇温条件で得られた解析結果である。

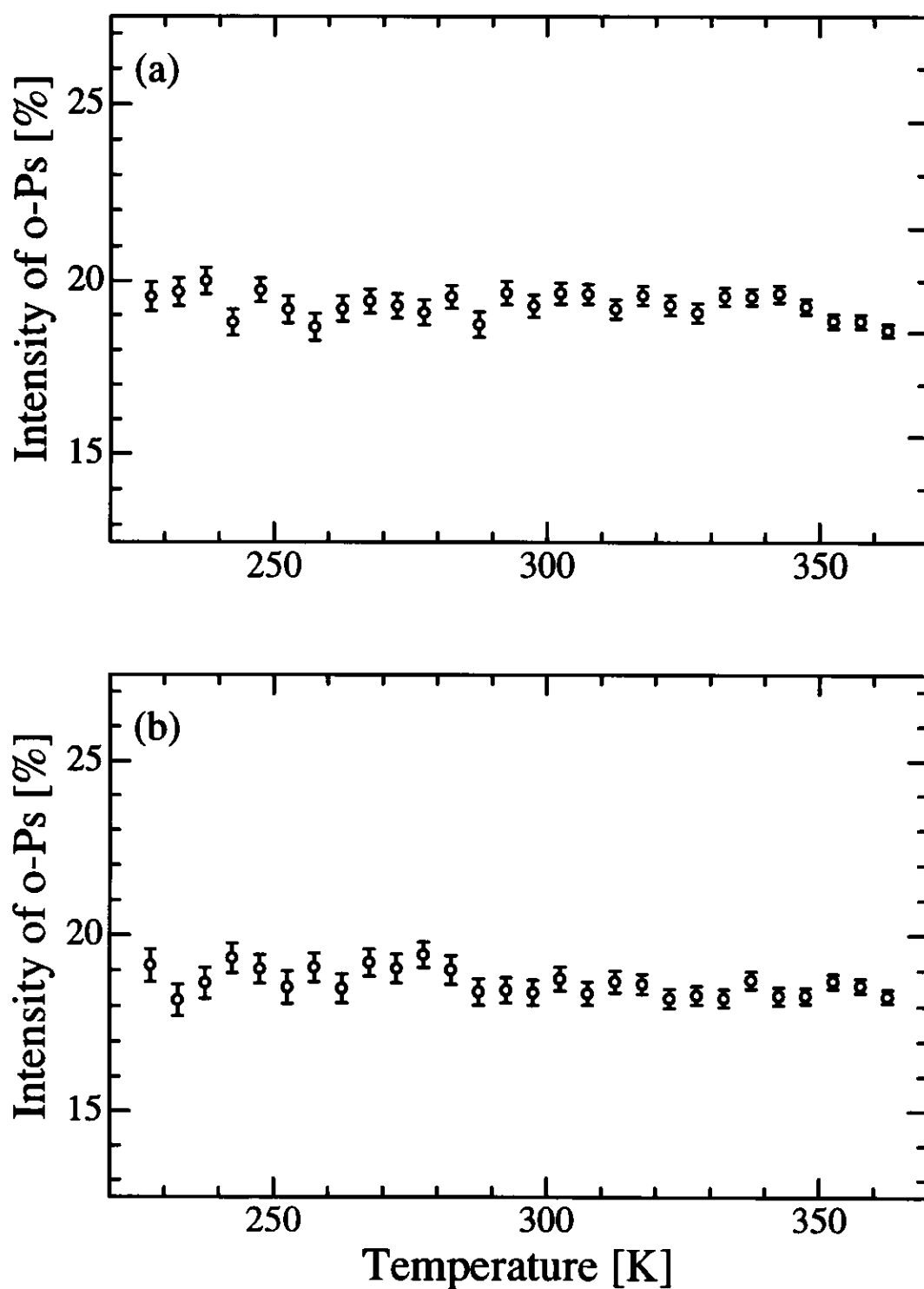


図 4.25: 白色陽電子寿命測定によるガラス転移温度の検出(強度)。(a)は、試料を 225 K から 365 K まで 10 K/h で昇温し得られた寿命スペクトルの解析結果である。(b)は、(a)の測定後冷却し、再度同じ昇温条件で得られた解析結果である。

測定でも、DSCで決定した値より約10 K低い値が得られた。

図4.24(a)でも、図4.24(b)と同じように T_g 近傍で寿命値の温度係数の変化がみられるが、 T_g 以降の温度係数は一定ではない。これは、DSC測定で観測された後硬化反応(架橋)により空隙が縮小し、熱膨張による空隙サイズの線形的な増大が鈍化したことに起因する。

T_g 以上では、マクロブラウン運動により空隙密度が増大するので、空隙密度と正の相関をもつ α -Psの強度も増大する[60]。しかしながら、本測定で得られた α -Psの強度は、熱履歴に関係無く一定の値を示している(図4.25)。これは、本研究で測定した硬化物材料の化学構造(図4.22)が寄与していると考えられる。主剤(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と硬化剤(変性ポリチオール)が架橋反応を起こす架橋点が離れているので、本試料の架橋密度は低いと思われる。その結果、架橋反応にともなうPs形成率の上昇が不明瞭になったと考えられる。

4.5.3 パルス化低速陽電子を用いた硬化物材料表面解析

熱源には、電気絶縁性と熱伝導性に優れた窒化アルミニウム製の基板に抵抗体(Si + Ti + Mo, $\sim 240 \Omega$)をペーストしたセラミックスヒーター(三井鉱産マテリアル)を使用し、温度制御ユニット(CHINO, SU12)を用いて試料の温度制御を行った。試料は大気中で等量の主剤と硬化剤を混合したものをセラミックスヒーター上に設置した銅板に塗り、接着・硬化させたものである。試料の厚さは、0.4 mmである。測定中は、入射エネルギーに相当した負の電圧(-3.0 kV)を銅板に印加するので、試料表面に熱伝対を設置することが出来ない。そこで、測定中はセラミックスヒーター上に設置した熱伝対を用いて温度制御を行い、全測定終了後に再度同じ条件で温度制御を行い、試料表面に設置した熱伝対により試料表面温度を測定した。陽電子の入射エネルギーは、3.1 keVで、陽電子の平均入射深さは、約200 nmである。

図4.26と図4.27に、硬化物材料を室温(290 K)から360 Kまで試料温度を上昇(10 K/h)させながら、パルス化低速陽電子を用いて陽電子寿命測定を行った結果を示す。測定は3回繰り返され、各図の(1)は第1回目、(2)は第3回目の解析結果である。縦軸は、2成分解析により得られた長寿命成分(α -Ps)の寿命値(図4.26)とその強度(図4.27)である。本測定では、 T_g 近くから測定を行っているために、 T_g を反映した寿命値の屈曲点はみられない。図4.24(a)で示した後硬化反応により、図4.26(1)の α -Psの寿命値の温度係数は一定ではないが、第3回目の寿命(図4.26(2))は、温度に対し一定の傾きで上昇している。強度については、図4.27の(1)、(2)とも全温度領域で一定の値を示しており、これは白色陽電子を用いたバルク解析結果と同じである。

陽電子寿命測定と同時に消滅 γ 線エネルギードップラー広がり測定も行った。得られたS-parameterの結果を、図4.28に示す。空隙のサイズやPs形成率が増大すると、S-parameterの値は上昇する。本測定でも、試料温度とS-parameterの値に正の相関がみられるが、陽電子寿命測定で得られた結果ほど顕著なものではなかった。

図4.29は、図4.26(b)の寿命値と白色陽電子を用いて測定した寿命値を同じグラフにプロットしたもので、下図は寿命と空隙の関係式(式2.5)より、空隙の半径をプロットしたものである。両試料の熱履歴は同じである。図4.29の下図は、試料温度に伴う空隙半径の変

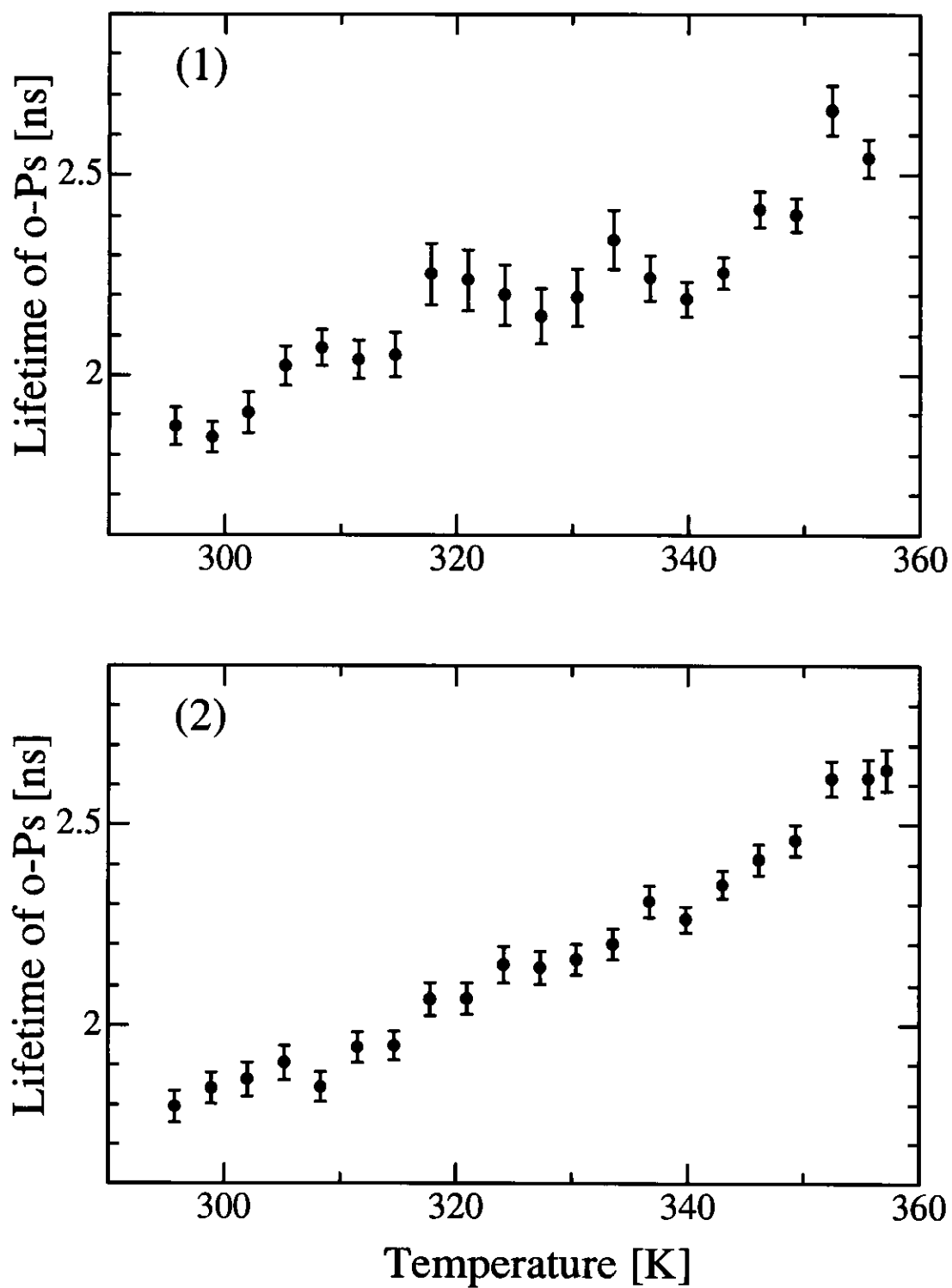


図 4.26: 硬化物材料表面での陽電子寿命成分の温度特性。(1)は第1回目、(2)は第3回目の測定で得られた長寿命値である。

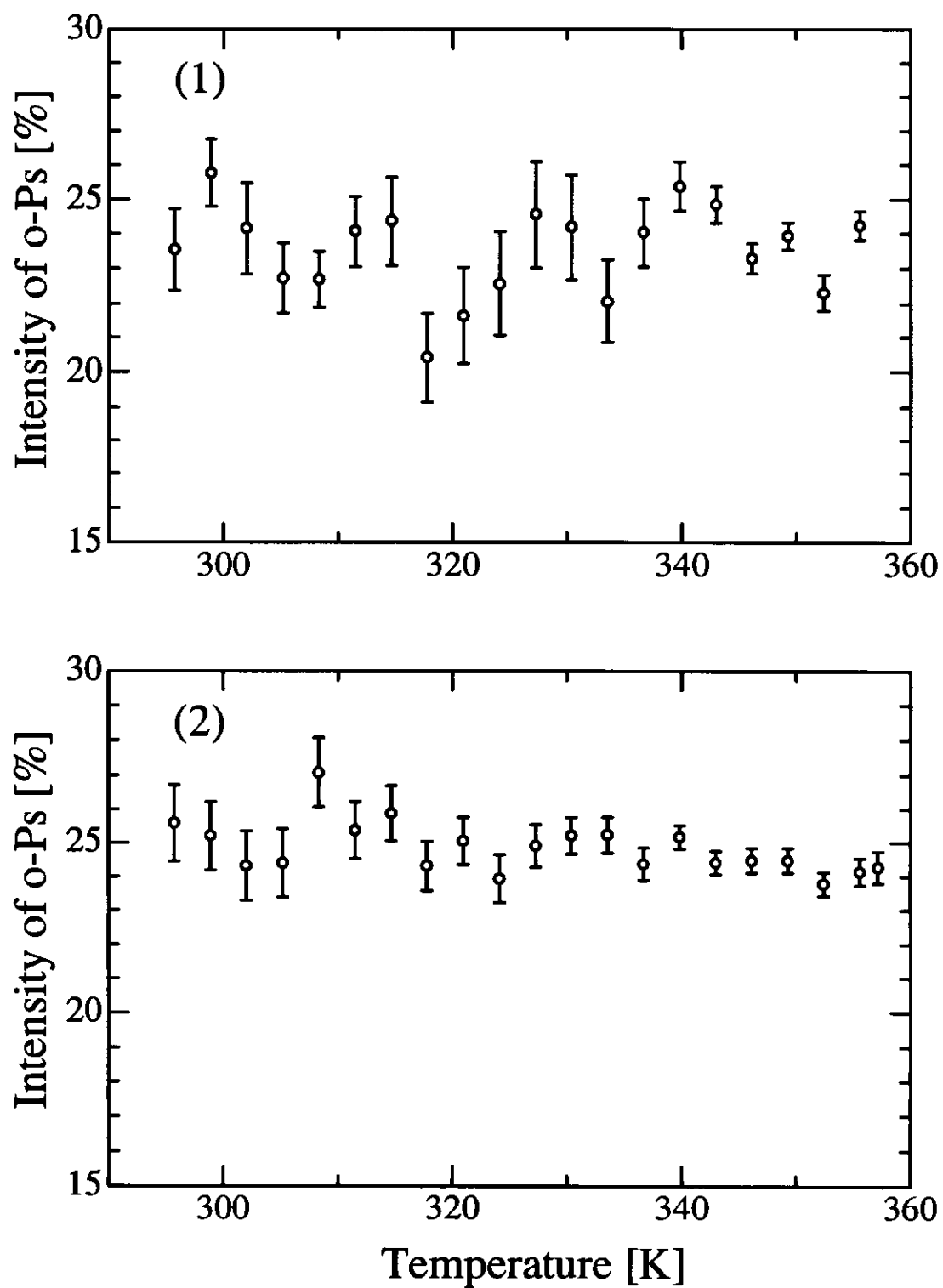


図 4.27: 硬化物材料表面での陽電子寿命成分の温度特性。(1) は第1回目, (2) は第3回目の測定で得られた長寿命成分の強度である。

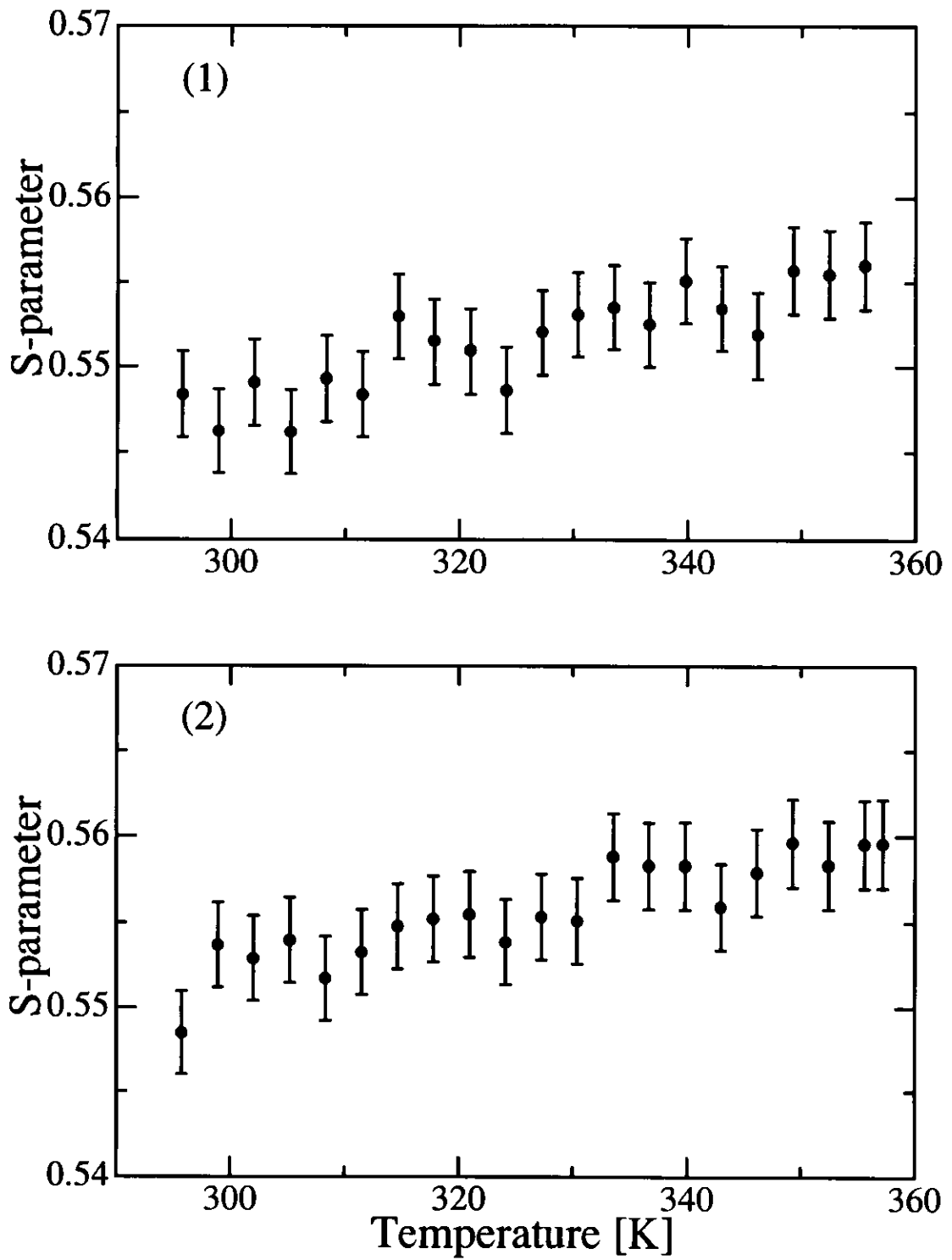


図 4.28: 消滅 γ 線ドップラー広がり測定を用いた硬化物材料表面での S-parameter の温度依存性。陽電子寿命測定と同時に測定している。図中の (1), (2) の測定条件は, 図 4.26 と図 4.27 中の (1), (2) と同じである。

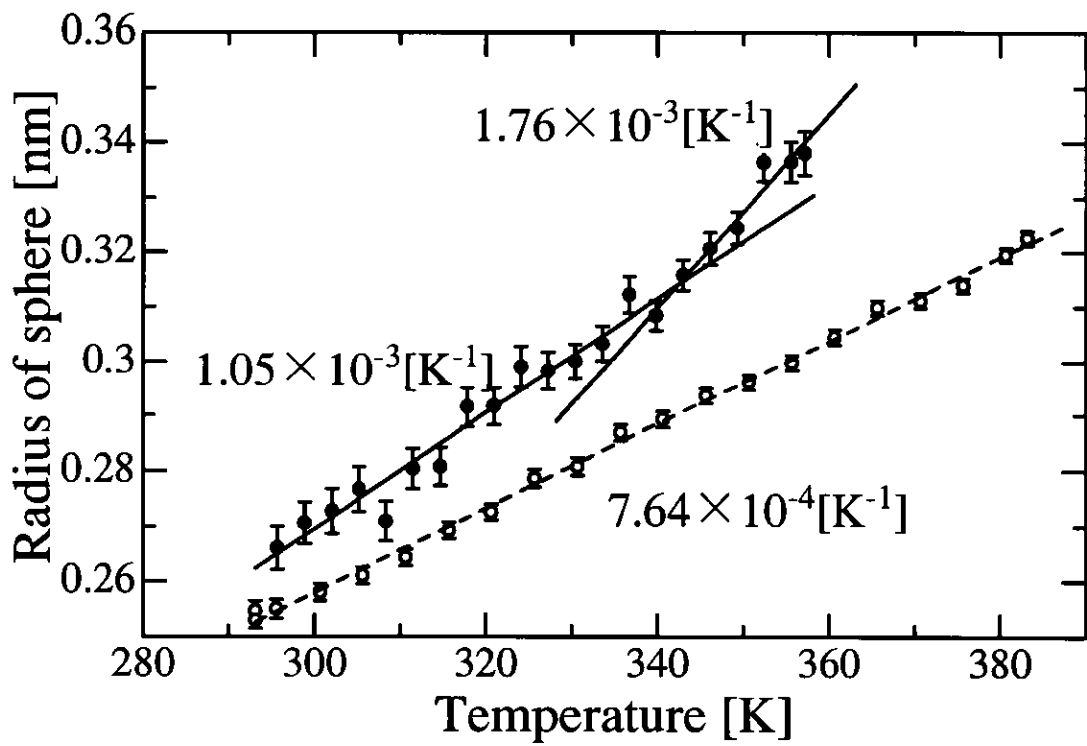
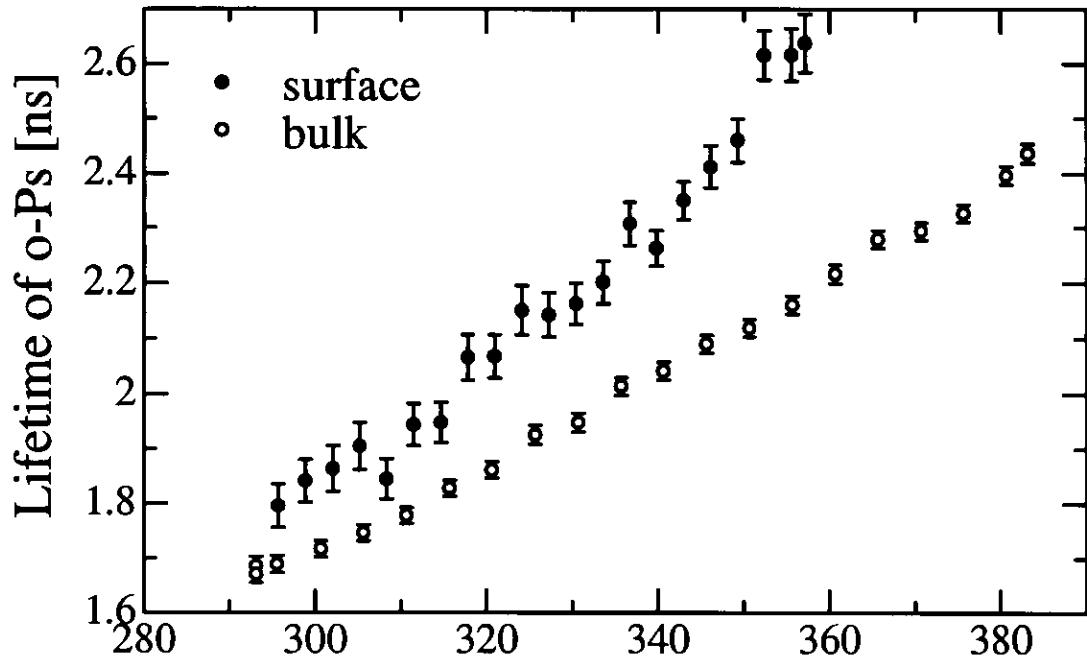


図 4.29: 表面とバルク中での陽電子寿命の温度特性の相違。黒丸と白丸は、それぞれ表面とバルク中での寿命と半径の値である。

化と空隙の熱膨張係数(線膨張係数; 一定の圧力下で温度を1 K 上げることによる空隙径の増加割合)を示す。表面での熱膨張係数がバルク中での値に比べ大きいことがわかる。特に表面では, 345 K 付近で熱膨張係数の変化が観測されている。ただし, 陽電子寿命測定により求めた熱膨張係数は, 下記の理由により熱力学的手法(DSC等)から求めた値に比べ一桁大きい値を示す[60]。体膨張係数を例に説明する(体膨張係数 = 3 × 線膨張係数)。熱力学的手法を用いる場合, 得られる体膨張係数 α は, 占有体積 V_0 と自由体積(空隙) V_f を含むバルク全体を反映した値

$$\alpha = \frac{1}{V_0 + V_f} \frac{\partial(V_0 + V_f)}{\partial T}$$

である。一方, 陽電子寿命測定の場合, 得られる体膨張係数 α_{Ps} はPsの存在場所である空隙を反映したもので,

$$\alpha_{Ps} = \frac{1}{V_f} \frac{\partial(V_f)}{\partial T}$$

となる。容積比 $V_0/V_f \simeq 10$ であるので, α_{Ps} は α に比べ一桁大きい値になる。

高分子材料表面の熱的特性研究で, α -Psの寿命の温度依存性について詳細に調べられたのはポリスチレンフィルムのみで, T_g がバルク中での値より低いことが報告されている[61]。また, 詳細には測定されてはいないが, ポリエチレン[51]とエポキシ樹脂[53]についても, そのような T_g の下降傾向があることが予想されている。これは, 表面の α -Psの寿命値がバルク中に比べ大きいことから予想されたもので, バルク中よりも表面での分子・原子, 側鎖, セグメントのミクロブラウン運動が活発であることを意味している。本研究では, 測定開始温度が予想される T_g に近く, その値(寿命値の温度係数の屈曲点)を決定することは困難であったが, 表面での α -Psの寿命値がバルク中の値よりも常に大きいことから, 本研究で測定した硬化物材料も同じように, T_g がバルク中での値より低いことが予想される。また, 図4.29の表面近傍とバルク中での熱膨張係数の比較からも, 表面構造がバルク構造に比べ高い易動度を有していることが容易に予想され, 上記の T_g についての見解を支持する結果が得られている。

第 5 章

結論

本研究で得られた研究成果と今後の展望について以下に述べる。

本研究では、実験室レベルのコンパクトなサイズで、高効率のパルス化低速陽電子ビーム発生装置を開発した。本装置の特徴は、時間的にランダムに発生する低速陽電子を時間変化する電場を用いて、メインバンチャーの加速ギャップに高効率に時間集束させ、これをRFバンチング法を用いて、高効率を維持したまま、さらに集束させるという方法をはじめて実現したことである。

本装置は、次の3つのシステムから構成される。

プレバンチャー 放射性同位元素から放出される白色の陽電子を低速化単色化する減速材に、時間変化する理想的なパルス化バイアスを印加することにより、焦点位置までの飛行時間を調整しパルス化を行う。これは、任意波形発生器と高速増幅器により形成される理想的なパルス化バイアスを用いるので、高効率のパルス化を達成できる方式である。

チョッパー チョッパーシステムは、両端を接地した3枚のメッシュ電極からなる電界反射型チョッパーで、プレバンチャーにより高効率に時間集束されたパルス化低速陽電子とバックグランド低速陽電子の通過、遮断を制御する。

メインバンチャー プレバンチャーとチョッパーシステムにより時間的に集束された低速陽電子を、RFバンチング法を用いてさらに集束させる。

本研究で開発したパルス化装置は、次の2点を達成した。

1. 40 ns のパルス間隔で、50% のパルス化効率を達成した。これは、正弦波を用いる RF バンチング法のみでは達成することが困難な値である。
2. 開発した装置を用いた陽電子寿命測定システムの時間分解能は、高分子材料中の空隙測定に十分な 0.6 ns(FWHM) を達成した。

本研究で開発したパルス化低速陽電子ビーム発生装置を用いて、高分子材料の表面近傍を陽電子寿命測定法により解析を行った。

- 高分子材料低密度ポリエチレンフィルム(厚さ 50 μm)について、深さ方向(~ 1500 nm)に対する空隙サイズの測定を行い、表面近傍の空隙サイズがバルク中に比べ、大きいことを明らかにした。白色(高速)陽電子を用いる従来の陽電子寿命測定法では、白色陽電子の深い入射深度(数百 μm)によりフィルム状試料の測定が困難であったが、低速陽電子を用いる本システムはこれを可能にした。
- 高密度ポリエチレン基板に鉄層を蒸着し、本装置を用いてその境界面を検出した。これは、低速陽電子の入射プロファイルによる計算結果と一致し、高分子多層膜の境界面検出に有用であることを示した。
- エポキシ樹脂にフィラー(ガラスビーズ)を充填した複合材料に本装置を適用し、表面近傍とバルク中でのフィラーの分布の相違を明らかにし、複合材料表面(~ 800 nm)に樹脂のみの層が存在することを非破壊的に検出した。これは、半導体材料の封止材として使用される複合材料の特性、開発研究に有用な情報となる。
- 陽電子寿命測定法を用いて、エポキシ樹脂系硬化物材料表面の熱的特性を調べ、表面近傍での熱膨張係数がバルク中より高いことを示した。陽電子をプローブとしてエポキシ樹脂表面の熱膨張係数の増大を実験的に確認したのは、本研究が最初である。

以上のように、本研究で開発したパルス化低速陽電子ビーム発生装置は、陽電子寿命測定による研究の適用範囲をバルク分析から表面近傍分析へ広げた。

今後の展望について以下に述べる。

本研究のパルス化方式の金属・半導体材料への適用

本研究では高分子材料測定を目的としたため、十分に長いパルス化周期(40 ns)を満足しなかった。そのため、従来の陽電子寿命測定レベルの時間分解能(FWHM; 約 0.3 ns)を達成することが困難であった。しかしながら、1 ns 以下の陽電子寿命を持つ金属や半導体材料の測定を目的とする場合、パルス化周期を 10 ns 程度に小さくできるので、時間分解能に反映するプレバンチャーのパルス化バイアスの傾きを大きくすることができる。したがって、本装置のパルス化方式は高分子材料のみでなく、金属・半導体材料の表面研究にも適用できるものである。

更なる高効率パルス化の実現

本研究では、50%の高効率を達成したが、この値は期待される値(85%)に比べ小さいものであった。このパルス化効率の減少は、プレバンチャー部のモデレーターに理想的なパルス化バイアスが与えられていないことに起因する。したがって、理想的なパルス化バイアスをモデレーターに印加できるシステムを構築することで、さらに高効率のパルス化が実現できる。

パルス化装置の位相調整

本装置の運転中は、各システムの位相を常に同期させる位相調整システムを用いている。しかしながら、1つの信号源を各システムに分配する一般のRFバンチングシステムとは異なり、本方式は任意波形発生器(プレバンチャー、チョッパー信号源)とシグナルジェネレータ(メインバンチャー信号源)の2つの信号源を用いる。そのため、最終的な全システムの位相調整を手動で行わなければならない。この信号源の問題を解決することで、容易にセットアップ可能なパルス化装置になる。

陽電子寿命測定法を用いた高分子材料表面解析

本研究で開発したパルス化低速陽電子ビーム発生装置は、ターゲット部の改良のみで高分子材料表面解析の応用範囲を容易に広げることができる。例えば、ターゲット部に冷却装置を組み込みむことで、本研究では測定できなかった表面近傍のガラス転移温度の測定が可能になる。また、このような温度変化をとまなう測定には多くの時間を必要とするので、加速器等を利用した大規模な装置による測定は困難である。しかしながら、本研究で開発した実験室レベルのコンパクトな装置は、これを可能にするものである。

付録 A

高周波空洞共振器

A.1 高周波空洞共振器の電磁気学的考察

A.1.1 空洞内の波動方程式

高周波空洞の電磁気学的な性質は、すべて Maxwell 方程式により解析できる。誘電率 ϵ 、透磁率 μ 、電気伝導率 σ の媒質中では、

$$\text{rot} \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{rot} \mathbf{H} = \mathbf{J} + \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{div} \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{div} \mathbf{H} = 0 \quad (\text{A.4})$$

と書くことができる。ここで、 \mathbf{E} (V/m)、 \mathbf{H} (A/m) は電場と磁場ベクトル、 $\mathbf{J} (= \sigma \mathbf{E})$ 、 ρ は電流と荷電分布である。

誘電体や真空中では $\mathbf{J} = 0$ となり、さらに真空中では $\rho = 0$ となる。この場合、ベクトル公式 $\text{rot rot} \mathbf{E} = \text{grad div} \mathbf{E} - \nabla^2 \mathbf{E}$ により、

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (\text{A.5})$$

の電磁波の波動方程式が得られる。磁場についても同様に、

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} \quad (\text{A.6})$$

を得る。ここで、 ϵ_0 と μ_0 は、それぞれ真空中の誘電率と透磁率である。

A.1.2 境界条件

高周波空洞は、自由空間への電磁波のエネルギー損失を抑制するため、電気伝導度の高い金属(導体)で電磁波を閉じ込める。通常、空洞内は真空であり、空洞内の電磁波は、式 A.5, A.6を金属表面での境界条件を満たすように解く必要がある。

空洞壁が完全導体の場合、導体内部では電流が有限であるから $E = 0$ でなければならない。また、真空側(空洞内)に電場が存在し、それが導体表面に平行であると、導体内に無限の表面電流が生じるので、電場は導体面に垂直でなければならない、

$$\mathbf{E} \times \mathbf{n} = 0 \quad (\text{A.7})$$

となる。磁場の場合、導体内部に存在しうが、変化する磁場は電磁誘導の法則により電場を形成してしまうので、導体内部には変化する磁場は存在しない。また、導体面に垂直な磁場成分は、導体面に平行な電場を誘起し、境界条件 A.7 を満たさなくなる。したがって、磁場は導体面に平行でなければならない、

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{A.8})$$

となる。ここで、 \mathbf{n} は、導体表面から空洞内部への法線ベクトルである。

以上より、空洞内部では有限な電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} が存在し、他方、導体内部(空洞外部)では、 $\mathbf{E} = \mathbf{H} = 0$ である。これは、電場、磁場とも導体表面で不連続であることを意味する。

電場の場合、境界条件 A.7 より xy 面に導体面があるとする、電場は空洞内部では導体面に直角(z 方向)な有限値 E_z で、導体内部では $E_z = 0$ となり、電場は導体表面で不連続である。これは δ 関数を用い、 $\partial E_z / \partial z = E \delta(z)$ と表せる。ただし、Maxwell 方程式 A.3($\epsilon \partial E_z / \partial z = \rho$) を満たすためには、

$$\rho = \epsilon E \delta(z)$$

の電荷密度が導体表面に存在しなければならない。つまり、電束密度(ϵE)の不連続は、表面電荷密度(σ_s)に等しい($\sigma_s = \epsilon E$)。

磁場の場合も同様に xy 面に導体面があるとし、磁場の方向を y 軸にとると、導体表面で不連続になる。したがって、 $\partial H_z / \partial z = H \delta(z)$ となり、 $\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{J}$ (Maxwell 方程式 A.2) を満たすためには、

$$J_x = -H \delta(z)$$

の電流密度が導体表面に存在しなければならない。つまり、磁界の接線成分の不連続は電流密度に等しく、表面電流 $i_s = H$ と定義する。

先に述べた、式 A.5 と式 A.6 は、導体表面を含まない空間での波動方程式であり、導体表面を含めると表面電荷と表面電流を考慮しなければならない。ただし、空洞内の電場は導体表面の表面電荷により遮蔽され導体内部には電場はなくなり、磁場の場合も同様に表面電流が磁場を遮蔽して導体側に磁場がなくなるようになっている。

上に述べたように、電気伝導率 σ を ∞ と考える完全導体中では、電磁波は存在できない。しかしながら、実際の導体では電気伝導度は有限値であるので、電磁場が存在し得る。電流 \mathbf{J} を無視できない場合、金属中の電磁場(電場)の波動方程式は、

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu \left(\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \right)$$

となる(磁場についても同様である)。ここで、電磁場の時間依存性を $e^{j\omega t}$ とすると、

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = j\omega \mathbf{E}$$

となり、

$$\nabla^2 \mathbf{E} = j\omega\mu(\sigma + j\omega\epsilon)\mathbf{E} = \gamma^2 \mathbf{E}$$

となる。ここで、 $\gamma = \sqrt{j\omega\mu(\sigma + j\omega\epsilon)}$ で伝搬定数となる。導体の場合、 $\sigma \ll \omega\epsilon$ であるから、

$$\gamma \approx \frac{1+j}{\sqrt{2}} \sqrt{\omega\mu\sigma}$$

となり、減衰定数 $\alpha(= \sqrt{\omega\mu\sigma}/2)$ となる。これは電磁波が導体中を伝搬すると、有限な電気伝導度 σ のために $e^{\alpha z}$ なる因子をもって減衰することを意味する。電磁界の強さが導体表面 $z=0$ での値から $1/e$ に減衰する距離 $z=\delta$ を表皮の厚さ

$$\delta = \sqrt{2/\omega\mu\sigma} \quad (\text{A.9})$$

とする。

A.1.3 空洞共振器内の電磁場

荷電粒子の加速(減速)に用いる加速空洞は、基本的に両端が導体で仕切られた円筒形の空洞共振器である。本小節ではこのような形状の空洞共振器内の電磁場を考える。

中心軸方向に z 軸をとり、空洞の長さを d 、半径を R とする。空洞内部の電磁場が正弦的に時間変化するとき、定常的に存在できる電磁場は次の2種類である。

TM波 空洞内の磁場は常に中心軸方向に垂直である。電場の z 成分(中心軸成分) E_z は

$$E_z(\rho, \phi) = J_m\left(\frac{x_{mn}}{R}\rho\right)e^{\pm im\phi} \cos\left(\frac{p\pi z}{d}\right)e^{j\omega t} \quad (m, p = 0, 1, 2, \dots; n = 1, 2, \dots)$$

で与えられる。ここで x_{mn} は、 m 次ベッセル関数 J_m の n 個目の零点であり、周波数 ω は、

$$\omega_{mnp}^{TM} = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\frac{x_{mn}^2}{R^2} + \frac{p^2\pi^2}{d^2}} \quad (m, p = 0, 1, 2, \dots; n = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.10})$$

を満たす。

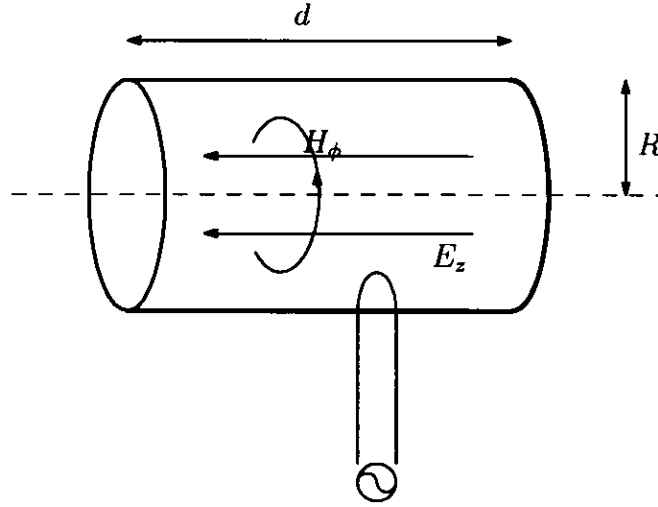


図 A.1: TM 波の電磁場。

TE 波 空洞内の電場は常に中心軸方向に垂直である。磁場の z 成分 (中心軸成分) B_z は

$$B_z(\rho, \phi) = J_m\left(\frac{x'_{mn}}{R}\rho\right)e^{\pm im\phi} \sin\left(\frac{p\pi z}{d}\right) \quad (m = 0, 1, 2, \dots; n, p = 1, 2, \dots)$$

で与えられる。ここで x'_{mn} は、 m 次ベッセル関数の導関数 J'_m の n 個目の零点であり、周波数 ω は、

$$\omega_{mnp}^{TE} = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\frac{x'^2_{mn}}{R^2} + \frac{p^2\pi^2}{d^2}} \quad (m = 0, 1, 2, \dots; n, p = 1, 2, \dots) \quad (\text{A.11})$$

を満たす。

角周波数が式 A.10, A.11 を満たす ω である波が、定常波として存在できる。この ω を共振 (角) 周波数と呼ぶ。TM 波の最小の共振周波数は、式 A.10 で $m = p = 0; n = 1$ のとき、TE 波の場合は式 A.11 で $m = p = n = 1$ のときで、それぞれ、

$$\omega_{010}^{TM} = \frac{2.405}{\sqrt{\mu\epsilon}R}; \quad \omega_{111}^{TE} = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}R} \sqrt{1.841^2 + \frac{\pi^2 R^2}{d^2}}$$

となる。

TM₀₁₀ モードは、図 A.1 のように E_z と H_ϕ のみが存在し、電場は軸上が一番強く、荷電粒子の加速に用いられるモードである。一方、磁場は空洞壁表面近くで最大になる。また、図 A.1 のように側面のループでこのモードを励起することができる。

A.2 空洞共振器の特性

空洞共振器の性能を表すパラメーターに、Q 値とシャントインピーダンスがある。

A.2.1 Q値

完全導体で密閉されている理想的な空洞共振器の場合、一旦空洞内にマイクロ波が入るといつまでも減衰することなく振動を続ける。しかし実際の空洞共振器の場合、エネルギーの損失があるため、マイクロ波は時間とともに減衰する。そこで、空洞内にあるマイクロ波のエネルギーに対するエネルギー損失の割合を表す量Q値

$$Q = \omega_0 \frac{W}{P} \quad (\text{A.12})$$

を定義する。ここで ω_0 は共振周波数、 W は空洞内に蓄えられているマイクロ波のエネルギーの時間平均、 P は周期当りの空洞のエネルギー損失である。Q値が大きいほど、空洞共振器のエネルギー損失は少ない。

空洞内に蓄えられているエネルギー W は損失 P で減衰するので

$$P = -\frac{dW}{dt}$$

の関係がある。これに式A.12を代入し、 $t=0$ のとき $W=W_0$ として解くと

$$W = W_0 \exp(-\omega_0 t/Q)$$

が得られ、エネルギーが時間とともに減衰することがわかる。

損失 P の原因として、実際の空洞(壁)の材質が完全導体でないことが挙げられる。電気伝導度が有限であるために、内壁の表面を流れる高周波電流がジュール熱として消失し、エネルギー損失を与える。この避けることができない損失を P_0 とする。この他にも損失の原因がいくつか挙げられる。たとえば、空洞内に誘電体を挿入すると、それによる損失が加わり、また空洞内に荷電粒子を入れるための穴を壁に開ければ、この穴から外部にマイクロ波が洩れ、損失を与える。さらに、空洞の製作上の不手際によるものもある。これらは全て本質的な損失 P_0 を増加するものとして扱い、以上を含めた損失を P_u とする。

次に、空洞共振器を外部と結びつける結合用の窓について考察する。窓は、外部からのマイクロ波の入口の役目をするが、逆に空洞内部に蓄えられているマイクロ波の一部は、この窓を通して外部へ放出してしまう。これは高周波エネルギー W にとって壁に吸い込まれて消失するものと同じく損失であり、これを結合による損失 P_c とする。したがって、全損失 P は

$$P = P_u + P_c \quad (\text{A.13})$$

となる。式A.12は、結合に起因する損失 P_c に対し

$$Q_c = \omega_0 \frac{W}{P_c}$$

となり、これを結合のQ(coupling Q)と呼び、それ以外の損失 P_u に対する

$$Q_u = \omega_0 \frac{W}{P_u}$$

を無負荷の Q (unloaded Q) と呼ぶ。全損失を考慮した Q は式 A.13 より

$$1/Q = 1/Q_u + 1/Q_c \quad (\text{A.14})$$

となり、これを負荷時 Q (loaded Q) と呼ぶ。実際に直接測定できるのは、loaded Q である。ただし、 P_u に含まれる高周波がジュール熱として失う損失 P_0 は、空洞 (壁) の材料が分かれば原理的には計算可能であり、これに対する量

$$Q_0 = \omega_0 \frac{W}{P_0}$$

は、本来の Q (intrinsic Q) と呼ばれる。

臨界結合 ($Q_u = Q_c$) の場合、式 A.14 より

$$\text{loaded } Q = \frac{1}{2} \text{unloaded } Q \quad (\text{A.15})$$

が成り立つ。

結合用の窓から単位振幅のマイクロ波を空洞内に投入した場合、反射により戻ってくる振幅 (振幅反射率) は、朝永によって与えられている。共振周波数 ω_0 と異なる周波数 ω を持ったマイクロ波に対する反射率を位相も含めて (複素数を用いる) r とすると

$$r = \left(\frac{\omega_0/Q_c}{(\omega - \omega_0) - i(\omega_0/2Q)} - i \right)$$

となる。電力としての反射率 R は、 r の複素共役を r^* とすると $|r|^2 = r^*r$ で与えられ、

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0$$

とすると

$$R = \frac{(\Delta\omega/\omega_0)^2 + \{(1/2Q) - (1/Q_c)\}^2}{(\Delta\omega/\omega_0)^2 + (1/2Q)^2} \quad (\text{A.16})$$

となる。特に、 $\Delta\omega = 0$ の時の電力反射率を R_0 とすると

$$R_0 = \left(\frac{(1/Q_u) - (1/Q_c)}{(1/Q_u) + (1/Q_c)} \right)^2$$

となる。これは、臨界結合の時 $P_u = P_c$ すなわち $Q_u = Q_c$ であるから、 $R_0 = 0$ となって、無反射になることを示している。この最小値 R_0 と $R = 1$ との中間の反射が起こるまでのずれに相当する周波数の幅 $\Delta\nu$ を共振の半幅といい、その2倍 $\Delta\nu_{1/2}$ を半値幅という。この共振の鋭さを示す半値幅は、空洞共振器の損失を示す Q 値と密接な関係がある。式 A.16 で、 $(2\Delta\omega/\omega_0) = (1/Q)$ の時の反射 R は完全反射 $R = 1$ と $\omega = \omega_0$ の時の反射 R_0 との中間の値である $(1 + R_0)/2$ となるので、この $\Delta\omega$ が共振の半幅 $\Delta\nu$ の 2π 倍である。空洞の共振周波数 $(\omega_0/2\pi)$ を ν_0 とすれば $(\Delta\nu/\nu_0) = (1/2Q)$ なので

$$\Delta\nu_{1/2}/\nu_0 = 1/Q$$

となる。臨界結合 ($Q_u = Q_c$) の時、 $\Delta\nu_{1/2}$ は $(\Delta\nu_{1/2})_{\min}$ の2倍になる。

A.2.2 シャントインピーダンス

空洞共振器内で発生させた加速電圧の2乗と周期当りのエネルギー損失 P は比例関係にあるはずであり、この比例定数がシャントインピーダンス R_{sh}

$$R_{sh} = \frac{V^2}{P} \quad (\text{A.17})$$

で定義される。一般に、シャントインピーダンスの測定には、Beadpull により測定を行う。Beadpull とは、空洞内部に金属球 (bead) を通し、それによって生じる共振周波数の変化を利用して電場分布を調べ、シャントインピーダンスを算出する。本研究では、単色の低速陽電子に対し空洞共振器により速度変調を与え、通過後の陽電子のエネルギー広がり測定することにより、 R_{sh} を求めている。

参考文献

- [1] P.A.M.Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, Vol. 26, p. 361, 1930.
- [2] C.D.Anderson. *Science*, Vol. 76, p. 238, 1932.
- [3] 日本アイソトープ協会（編）. 陽電子計測の科学. 丸善, 1993.
- [4] O.E.Mogensen. *Positron Annihilation in Chemistry*, Vol. 58 of *Chemical Physics*. Springer-Verlag, 1995.
- [5] Peter J.Shultz and K.G.Lynn. *Rev. mod. Phys.*, Vol. 60, p. 701, 1988.
- [6] A.P.Jr.Mills. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 41, p. 1828, 1978.
- [7] K.G.Lynn, W.E.Friese, and PeterJ.Schultz. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 52, p. 1137, 1984.
- [8] Jr A.P.Mills. *Appl. Phys.*, Vol. 22, p. 273, 1980.
- [9] W.S.Crane and Jr A.P.Mills. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 56, p. 1723, 1985.
- [10] F.J.Lynch, R.N.Lewis adn L.M.Bollinger, W.Henning, and O.D.Despe. *Nucl. Inst. and Meth.*, Vol. 159, p. 245, 1979.
- [11] P.Willutzki, J.Störmer, G.Kögel, P.Sperr, D.T.Britton, R.Steindl, and W.Triftshäuser. *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 5, p. 548, 1987.
- [12] D.Schödlauer, P.Sperr, G.Kögel, and W.Triftshäuser. *Nucl. Instrum. Meth. B*, Vol. 34, p. 258, 1988.
- [13] D.Schödlauer, G.Kögel, P.Sperr, and W.Triftshäuser. *Phys. Stat. Sol. a*, Vol. 102, p. 549, 1987.
- [14] P.Willutzki, P.Sperr, D.T.Britton, G.Kögel, R.Steindl, and W.Triftshäuser. *Mater. Sci. Forum*, Vol. 105–110, p. 2009, 1992.
- [15] P.Sperr, G.Kögel, P.Willutzki, and W.Triftshäuser. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 116, p. 78, 1997.

- [16] R.Suzuki, Y.Kobayashi, T.Mikado, H.Ohgaki, M.Chiwaki, T.Yamazaki, and T.Tomimasu. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, p. L532, 1991.
- [17] R.Suzuki, T.Mikado, M.Chiwaki, H.Ohgaki, and T.Yamazaki. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 85, p. 87, 1995.
- [18] R.Suzuki, T.Mikado, M.Chiwaki, H.Ohgaki, and T.Yamazaki. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 116, p. 1997, 1997.
- [19] M.Hirose, T.Nakajyo, and M.Washio. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 116, p. 63, 1997.
- [20] J.Xu, R.Suzuki, L.D.Hulett Jr, and T.A.Lewis. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 116, p. 34, 1997.
- [21] J.P.Merrison, M.Charlton, and G.Laricchia. *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 2, p. 175, 1991.
- [22] A.Zecca. *Mater. Sci. Forum*, Vol. 175-178, p. 125, 1995.
- [23] R.H.Howell, T.E.Cowan, J.Hartley, P.Sterne, and B.Brown. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 116, p. 7, 1997.
- [24] 滝本正人. 陽電子ビームのニーズ調査. 理研シンポジウム加速器を用いた陽電子利用技術の展開. 理化学研究所, 1996.
- [25] 東京大学物性研究所 (編). 物性科学辞典. 東京書籍, 1996.
- [26] 伊藤泰男, 鍛冶東海, 田畑米穂, 吉原賢二. 素粒子の化学. 学術出版センター, 1985.
- [27] D.M.Schrader and Y.C.Jean, editors. *Positron and Positronium Chemistry*, Vol. 57 of *Studies in physical and theoretical chemistry*. Elsevier, 1988.
- [28] P.Kirekegaard, N.J.Pederson, and M.Eldrup. *PATFIT-88*, Riso-M-2740.
- [29] S.J.Tao. *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, p. 5499, 1972.
- [30] M.Eldrup, D.Lightbody, and J.N.Sherwood. *J. Chem. Phys.*, Vol. 63, p. 51, 1981.
- [31] 中島将光. マイクロ波工学-基礎と原理-. 森北電気工学シリーズ, No. 3. 森北出版, 1975.
- [32] J.C.Slater and N.H.Frank. 電磁気学. 丸善株式会社, 1961.
- [33] 山崎良成. 高周波加速装置. 高エネルギー加速器入門, OHO'84. KEK, 1984.
- [34] 肥後寿泰. 高周波空洞の設計. 高エネルギー加速器セミナー, OHO'85. KEK, 1985.
- [35] 小林仁. 電子線形加速器. 高エネルギー加速器セミナー, OHO'88. KEK, 1988.
- [36] K.Halbach and R.F.Holsinger. *Part. Accel.*, Vol. 7, p. 213, 1976.

- [37] T.Higo. *Users guide to SUPERFISH at KEK*. KEK Internal 86-10, 1986.
- [38] C.G.Montgomery, editor. *Technique of microwave measurements*. DOVER PUBLICATIONS, INC, 1947.
- [39] 電気学会 (編) . 電子・イオンビーム工学. 電気学会, 1995.
- [40] R.Suzuki, G.Amerendra, T.Ohdaira, and T.Mikado. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 149, p. 66, 1999.
- [41] F.M.Jacobsen. *Risoe-R-433*, 1981.
- [42] K.Okamoto, K.Tanaka, M.Katsube, O.Sueoka, and Y.Ito. *Radiat. Phys. Chem*, Vol. 41, p. 497, 1993.
- [43] 栗原福次. 高分子材料大百科. 日刊工業新聞社, 1999.
- [44] 岡叡太郎, 山形京. ポリエチレン樹脂, プラスチック材料講座, 第4巻. 日刊工業新聞社, 1969.
- [45] P.H.Till. *J. Polymer Sci.*, Vol. 17, p. 447, 1957.
- [46] A.Keller. *Phil. Mag.*, Vol. 2, p. 1171, 1957.
- [47] J.Serna, J.Ch.Abbe, and G.Duplatre. *phys. stat. sol. (a)*, Vol. 115, p. 389, 1989.
- [48] A.Uedono, T.Kawano, S.Tanigawa, M.Ban, M.Kyoto, and T.Uozumi. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, Vol. 34, p. 2145, 1996.
- [49] P.Kindl and G.Reiter. *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 104, p. 707, 1987.
- [50] T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo, and Y.Ito. *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 45, p. 797, 1995.
- [51] A.Uedono, R.Suzuki, T.Ohdaira, T.Uozumi, M.Ban, M.Kyoto, S.Tanigawa, and T.Mikado. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. phys.*, Vol. 36, p. 2597, 1998.
- [52] L.Xie, G.B.DeMaggio, W.E.Friese, J.DeVries, D.W.Gidley, H.A.Hristov, and A.F.Yee. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, p. 4947, 1995.
- [53] Y.C.Jean, H.Cao, G.H.Dai, R.Suzuki, T.Ohdaira, Y.Kobayashi, and K.Hirata. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 116, p. 251, 1997.
- [54] H.Cao, R.Zhang, J.P.Yuan, C.M.Huang, Y.C.Jean, R.Suzuki, T.Ohdaira, and B.Nielsen. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 10, p. 10429, 1998.

- [55] H.Cao, J.P.Yuan, R.Zhang, C.S.Sundar, Y.C.Jean, R.Suzuki, T.Ohdaira, and B.Nielsen. *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 149, p. 116, 1999.
- [56] W.Zheng, Y.Kobayashi, K.Hirata, and T.Suzuki. *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 51, p. 269, 1998.
- [57] T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo, N.Oshima, and Y.Ito. *Polymer*, Vol. 37, p. 5524, 1996.
- [58] 鈴木健訓. ネットワークポリマー, Vol. 18, p. 121, 1997.
- [59] T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo, Y.Shimori, and Y.Ito. *Polymer*, Vol. 37, p. 3025, 1996.
- [60] T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo, Y.Shimori, and Y.Ito. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 49, p. 1921, 1993.
- [61] G.B.DeMaggio, W.E.Friese, D.W.Gidley, M.Zhu, H.A.Hristov, and A.F.Yee. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, p. 1524, 1997.

参考資料

学術雑誌

申請者による発表

1. New system for a pulsed slow-positron beam using a radioisotope,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, H.Kobayashi, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito,
To be published in: Radiat, Phys. Chem.
2. Development of a pulsed slow-positron beam using time-varying pulsing-bias,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, H.Kobayashi, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito,
Applied Surface Science 149, p.40-43 (1999).
3. Positron annihilation studies of icosahedral AlCuRu and AlCuFe alloys,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, K.Sato, I.Kanazawa, M.Nakata and S.Takeuchi,
Materials Science Forum 255-257, p.451-453 (1997).

共同研究者による発表

1. Radiation effect on positronium formation in low-temperature polyethylene,
T.Suzuki, Y.Ito, K.Kondo, E.Hamada and Y.Ito,
To be published in: Radiat, Phys. Chem.
2. The effect of visivle light irradiation on positronium formation in polyethylene at low
temperature,
Y.Ito, T.Hirade, E.Hamada, T.Suzuki and Y.Ito,
Acta Physica Polonica A. 95, p.533-538 (1999).
3. Application of a pulsed slow-positron beam to polymer,
N.Oshima, E.Hamada, T.Suzuki, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito,
J. Radional. Nucl. Chem. 239, p.329-333 (1998).
4. Performance report of a newly developed slow positron pulsing apparatus,
N.Oshima, E.Hamada, T.Suzuki, I.Kanazawa and Y.Ito,

Materials Science Forum 255-257, p.629-631 (1997).

5. Relaxation behavior of poly(methylphenylsilylenemethylene) at low temperature studied by positron annihilation,
T.Suzuki, N.Oshima, E.Hamada, T.Ogawa, M.Murakami and Y.Ito,
Materials Science Forum 255-257, p.351-353 (1997).
6. Positron-annihilation study of icosahedral AlPdMn alloys,
I.Kanazawa, E.Hamada, T.Saeki, K.Sato, M.Nakata, S.Takeuchi and M.Wollgarten,
Phys. Rev. Lett. 79, p.2269-2272 (1997).

申請者によるプロシーディング・研究会等報告書

1. Development of a pulsed slow positron beam using a radioisotope,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, H.Kobayashi, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito,
Proceedings of the international workshop on advanced techniques of positron beam generation and control, December 16-18, 1998, RIKEN, Wako, Japan, Organized by Committee of Crossover Research Program for Basic Nuclear Science, p. 27-30.
2. Development of a pulsed slow-positron beam using a radioisotope,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, H.Kobayashi, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito,
KEK Proceedings 98-4, p.172-181 (1998).
3. 放射性同位元素を用いた短パルス化低速陽電子ビームの高分子材料への応用,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 小林仁, 近藤健次郎, 金沢育三, 伊藤泰男,
KEK Proceedings 98-6, p.133-135 (1998).

申請者による学会・研究会における口頭・ポスター発表

口頭発表

1. RI ベースの短パルス化低速陽電子ビーム開発,
京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子ビームの形成と物質科学への応用」, 京都大学原子炉実験所, 1999/10/28-29,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 小林仁, 近藤健次郎, 金沢育三, 伊藤泰男
2. 放射性同位元素を用いたパルス化低速陽電子ビームの開発,
第36回 理工学における同位元素研究発表会, 国立教育会館, 1999/7/5-7/7,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 小林仁, 近藤健次郎, 金沢育三, 伊藤泰男

3. 放射性同位元素を用いた短パルス化低速陽電子ビームの開発,
第13回 研究会「放射線検出器とその応用」, 高エネルギー加速器研究機構, 1999/2/8-10,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 小林仁, 近藤健次郎, 金沢育三, 伊藤泰男
4. Development of a pulsed slow positron beam using a radioisotope,
International workshop on advanced techniques of positron beam generation and control, RIKEN, 1998/12/16-18,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, H.Kobayashi, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito
5. 低速陽電子の短パルス化 (III),
第35回 理工学における同位元素研究発表会, 国立教育会館, 1998/6/29-7/1,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 小林仁, 近藤健次郎, 金沢育三, 伊藤泰男
6. 放射性同位元素を用いた短パルス化低速陽電子ビームの高分子材料への応用,
PF 低速陽電子実験施設研究会 (The PF Slow-Positron Facility Workshop), 高エネルギー加速器研究機構, 1997/12/24-25,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 近藤健次郎, 金沢育三, 伊藤泰男
7. 陽電子消滅法による低温におけるポリスチレンの特性の研究,
第40回 放射線化学討論会, 日本原子力研究所, 1997/10/14-16,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 伊藤泰男
8. 放射性同位元素を用いた低速陽電子ビームによる陽電子寿命測定,
第34回 理工学における同位元素研究発表会, 国立教育会館, 1997/6/30-7/2,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 金沢育三, 伊藤泰男

ポスター発表

1. Application of pulsed slow-positron beam to polymer,
6th International workshop on positron and positronium chemistry, TSUKUBA, 1999/6/7-11,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, H.Kobayashi, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito
2. Development of pulsed slow positron beam using time-varying pulsing bias,
8th international workshop on slow positron beam techniques for solid and surfaces, CAPE TOWN, 1998/9/6-12,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, H.Kobayashi, K.Kondo, I.Kanazawa and Y.Ito
3. 放射性同位元素を用いた短パルス化低速陽電子ビームの開発,
第12回 研究会「放射線検出器とその応用」, 高エネルギー加速器研究機構, 1998/1/21-23,
濱田栄作, 大島永康, 鈴木健訓, 近藤健次郎, 金沢育三, 伊藤泰男

4. Positron annihilation studies of icosahedral AlCuRu and AlCuFe alloys,
11th International conference on positron annihilation, KANSAS CITY, 1997/5/25-30,
E.Hamada, N.Oshima, T.Suzuki, K.Sato, I.Kanazawa, M.Nakata and S.Takeuchi

謝辞

本研究の機会と多くの有益な御助言をいただきました高エネルギー加速器研究機構の鈴木健訓先生に深く謝意を表します。また、私が研究者として自立できるよう忍耐強く御指導をいただき、心から感謝しております。さらに、高エネルギー加速器研究機構共通研究施設長の近藤健次郎先生、並びに放射線科学センター長の柴田徳思先生には、研究が前進するよう御指導いただき深く感謝致します。また、低速陽電子ビーム、チョッパーシステムおよびRFキャビティー等の設計、開発に多くの御指導をいただきました高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設の小林仁先生に深く感謝致します。

高エネルギー加速器研究機構放射線科学センターの諸先生方には、御教示と御協力をいただき深く感謝致します。特に、三浦太一先生、沖雄一先生、沼尻正晴先生、伊藤寛先生には、常に研究に対し多くの御指導をいただきました。また、佐々木慎一先生には、検出器や回路等について御指導をいただきました。さらに、神田征夫先生、別所光太郎先生には、原子吸光分析、X線回折測定、化学エッチング等について御指導と御協力をいただきました。また、公私共に御世話になりました放射線科学センターの皆様にも心から感謝致します。

高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設の大澤哲先生、山口誠哉先生には、RFキャビティーの設計、製作、特性テストにおいて、御指導をいただきました。また、飛山真理先生には、高出力高速増幅器の導入について、御指導と御協力をいただきました。深く心から感謝致します。

実験装置の設計と製作に御協力いただきました高エネルギー加速器研究機構工作センターの皆様にも心から感謝致します。また、東京ニュークリアサービス(株)の皆様と総合研究大学院大学の斎藤究君にも心から感謝致します。

東京大学の伊藤泰男先生と東京学芸大学の金沢育三先生には、適切な御助言と御指導、さらに貴重な試料と数多くの装置を貸していただき、深く謝意を表します。低速陽電子ビームラインとプレバンチャーの開発を行った理化学研究所の大島永康先生には、常に有意義な議論と御指導をいただき、心から感謝致します。

最後に、これまで支えてくれた素敵な友人と家族に感謝します。

濱田 栄作