

## 論文

## イオンビームを用いた水素原子分析法の開発

中村 優\*

Determination of hydrogen atom by ion beam

Masaru NAKAMURA

**Abstract** An HVVEE 1.7MV Tandetron accelerator (Model HV4117HC) equipped with a negative sputter ion source (Model 860A) and a duoplasmatron ion source (Model 358) was employed for determination of hydrogen atom; particle elastic scattering analysis (PESA) and elastic recoil detection analysis (ERDA). An EG&G Ortec model TU-012-50-100 ion-implanted-silicon charge-particle detector with a resolution of 12keV at 5.486MeV alphas for  $^{241}\text{Am}$  to collect scattering and recoil particles was set in ion beam analysis chamber. This detector faced the target at an angle of  $30^\circ$  to the beam direction. For ERDA, typical incident beam energy and beam current were 4MeV  $\text{He}^{2+}$  and 3nA. For PESA, that energy and current were 3MeV proton and 3nA. Polycarbonate filter sample gave detection limits in the 0.6% for ERDA and 0.2% for PESA. In the case of using for proton beam, PESA provided data for hydrogen while another technique, RBS and PIXE, supplied information on elements heavier than helium. Thus, the ion beam analysis provided data for carbon and elements from hydrogen to uranium.

**Keywords** Hydrogen atom, Ion beam, Accelerator, ERDA, PESA

## 1. 緒言

鉄鋼の表面を処理しやすいように酸で洗ったり、めっきをしたりすると、その過程で水素が発生し原子やイオンとして鋼に入り込むとされている。鉄鋼中に水素が入ると鉄鋼自身もろくなり、最終的には鉄鋼自身を破壊してしまう現象(水素脆性)が起こるといわれている<sup>1)</sup>。これらの現象を解析し、鉄鋼の表面処理工程を検討するために水素の分析は重要である。しかし、水素原子を直接分析する方法は、即発ガンマ線分析など特殊な分析法に頼らざるを得ないのが現状である。

ここではイオン加速器を用いて材料中の水素原子を直接分析する方法について検討した。分析法として照射ビームの散乱を捕らえる方法(粒子弾性散乱分析法 Particle Elastic Scattering Analysis, PESA法<sup>2-5)</sup>)と、試料から反跳される粒子を捕らえる方法(反跳原子検出法 Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA法<sup>6)</sup>)を検討した。既設 PIXE 分析装置<sup>7)</sup>を改良して、PESA および ERDA 分析が可能な装置とした。また当所のイオン加速器の特徴である、重イオンビームを用いて、ERDA 分析を行うことを検討した。

## 2. 実験

2.1 装置<sup>8-10)</sup>

加速器は、ハイボルテージ・エンジニアリング・ヨーロッパ(HVVEE)社製 1.7MV タンデトロン加速器 HV4117HC 型を利用した。イオン源は、同社製デュオプラズマ型イオン源 358 型およびセシウムスパッタ型イオン源 860 型である。PESA 法と ERDA 法のビームラインおよび分析チャンパーは、既設のイオンビーム分析用のものを改良して用いた。PESA 及び ERDA 分析用の検出器には、EG&G ORTEC 社製 Si 荷電粒子検出器 (Model Tu-012-50-100, $^{241}\text{Am}$  の 5.486MeV のアルファ粒子を用いたときの分解能 12keV) を使用した。

## 2.2 検出器の配置

数 MeV のエネルギーを持つイオンビームの固体中での飛程は、数十 $\mu\text{m}$  程度である。従って、散乱粒子を検出するためには、試料はイオンビームが透過できる薄い試料であるか(透過型配置)、非常に浅い角度で入射させて試料表面で反射させるように置く(反射型配置)必要がある。

本研究で用いた装置は、PESA および ERDA 分析用の検出器をビーム方向に対して、 $10\sim 45$  度の任意の角度に設置できるようにした。また試料照射点と検出器の距離は

\*精密分析技術グループ



Photo.1 An HVVEE Tandetron Accelerator in Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

50~150mmに置くことができ、既設イオンビーム分析装置の試料ホルダーを用いると透過型配置の分析が可能である。さらに、試料をビーム方向に対して5度の角度に置くことのできる試料台を設置してあるので反射型配置の分析も可能である。当所の装置は透過型および反射型とも分析可能であるが、今回は透過型を検討した。

## 2.3 方法

### 2.3.1 プロトンビーム

PESA法に用いるプロトンビームは、セシウムスパッタ型イオン源を使用した。標準的なイオンビーム分析条件は、ビームエネルギー2MeV、ビーム電流は5nA、照射時間は600秒とした。これは既設イオンビーム分析装置の分析条件と同一とした。

### 2.3.2 ヘリウムイオンビーム

ERDA法に用いるヘリウムイオンビームは、デュオプラズマ型イオン源を用いた。このイオン源は、イオン源内部で発生させたヘリウムガスプラズマから、ヘリウムの正イオンを取り出し、これをリチウム蒸気で満たした荷電変換装置を通過させることにより、ヘリウムの負イオンを得る装置である。

イオン源で得られた負イオンは、加速器内部の荷電変換装置で正イオンに変換され加速されて、必要なエネルギーのイオンビームを得る。照射に用いたイオンビームは、 $\text{He}^{2+}$ イオンである。

### 2.3.3 照射試料

透過型配置の分析法を検討するには、イオンビームが透過可能で耐放射線性のある試料が必要である。本研究では、PIXE分析で従来よく用いられているポリカーボネート製メンブランフィルター（東洋濾紙株式会社製）を用いた。



Photo.2 Inside of ion beam analytical chamber. A white arrow indicates a detector for ERDA and PESA.

## 3. 結果と考察

### 3.1 PESA

#### 3.1.1 k-ファクター

照射する粒子の質量を  $M_1$ 、速度を  $v_1$ 、標的の粒子の質量を  $M_2$ 、速度を  $v_2$  とし、照射後の質量  $M'_1$ 、 $M'_2$ 、速度  $v'_1$ 、 $v'_2$  とする。散乱角度を  $\theta$  とする。運動エネルギー保存の法則と運動量保存の法則は

$$M_1 v_1 + M_2 v_2 = M_1 v'_1 \cos \theta_1 + M_2 v'_2 \cos \theta_2$$

$$\frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2'^2$$

$v_2=0$  などの条件を代入し、

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta_1 - M_2 v'_2 \sin \theta_2$$

$$v_2 = 0$$

整理すると

$$K = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

を得る。これはk-ファクターと呼ばれ、照射粒子のエネルギーに対する散乱粒子のエネルギーの比を示しており、RBS分析などでも用いる。たとえば、k-ファクターが0.5の時、照射粒子のエネルギーが2MeVの時の散乱粒子のエネルギーは1MeVであることを示す。

散乱角度を30度、照射ビームをプロトン、照射エネ

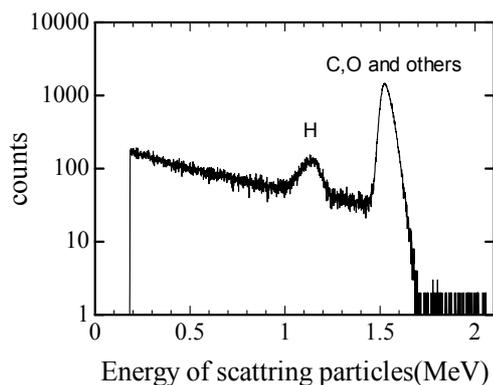


Fig.1 PESA spectrum for polycarbonate membrane filter

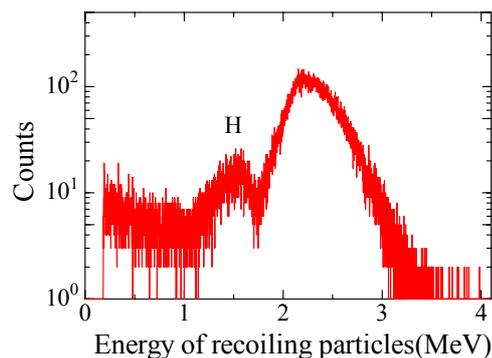


Fig.2 ERDA spectrum for polycarbonate filter Incident beam 4MeV He<sup>2+</sup> 500sec.

ルギー2MeVとしたとき、散乱する粒子のエネルギーは、標的が水素の場合は1.5MeVである。同様にヘリウム、リチウム、ベリリウムの場合はそれぞれ1.87MeV, 1.92MeV, 1.94MeVと計算できる。今回使用したシリコン荷電粒子検出器の分解能および試料によるビームエネルギーの減衰を考慮すると、ヘリウム以上の元素は一つのピークにまとまり、水素のピークとは完全に分離できることが計算から想定できる。

### 3.1.2 検出限界値

イオンビームが透過する試料としてポリカーボネート製フィルター(厚さ15 $\mu$ m)を用いて、PESA法で得られたスペクトルをFig.1に示す。照射イオンビームのエネルギーは2MeV、照射粒子はプロトン(水素の原子核)、照射電流量は1nAで、500秒間測定した。水素より重い元素は1.5MeV以上のエネルギーの高い領域に一つのピークとなり、水素のピークは1.1MeV付近に見える。

このピークの正味の計数値とポリカーボネート製フィルターの水素の含有量を用いて水素の感度を計算し、その感度とこのピークのバックグラウンド計数値の平方根の3倍に相当する量を検出限界値と定義した。その結果、水素の絶対量として約0.6 $\mu$ g、フィルター中の濃度として約0.2%の結果を得た。このことから、当所のイオン加速器を用いて、水素原子の検出が可能であることがわかった。

### 3.1.3 イオンビーム分析との同時計測

前項の照射条件は、従来、東京都立産業技術研究所で行われてきたイオンビーム分析の条件とほぼ同一であり、この条件で、PIXE法、PIGE法、RBS法を行った例をすでに報告している<sup>11)</sup>。今回の検出器はこのイオンビーム分析装置に新たに検出系を加えた物であるので、一回の照射で、4つの分析スペクトル(PIXE法、PIGE法、RBS法、PESA法)の同時計測が可能となった。

## 3.2 ERDA

### 3.2.1 照射ビームエネルギーの検討

ERDA法のための重イオンビームとしては、RBS法で非常によく用いられるヘリウムイオンビームを用いることを検討した。東京都立産業技術研究所のイオン加速器は、加速電圧を比較的容易に変更することができることが特徴の一つである。ヘリウムイオンビームのエネルギーを2MeV(ターミナル電圧666kV)、3MeV(同1MV)、4MeV(同1.33MV)と変化させて、ピークの形状、分離状態などを検討した。照射試料は、PESA法の場合と同じポリカーボネート製フィルターを用い、検出器角度30度、照射点からの距離10cm、照射電流3nA、照射時間300secとした。その結果、2MeV、3MeVでは水素原子に対する十分な感度が得られずピークの同定はできなかった。4MeVのヘリウムイオンビームを用いた場合には水素のピークが観察できた。

Fig.2にポリカーボネート製フィルターを試料として、ERDA法で得た分析スペクトルを示す。ポリカーボネート製フィルターではふた山型のスペクトルとなった。ERDA法のKファクターの値は、照射イオンがヘリウム、検出角度30度の時、<sup>1</sup>Hは0.48、<sup>4</sup>Heで0.75と計算できる<sup>6)</sup>。このことから、1.5MeV付近のピークが水素のピークで、同2.3MeV付近のピークが散乱したヘリウムによるピークと考えられる。

### 3.2.2 検出限界値

前項の条件で、PESA法で算出したのと同じ定義を用いたときの検出限界値を計算した。その結果、水素の絶対量として約1.4 $\mu$ g、フィルター中の濃度として約0.6%の結果を得た。照射条件など完全に同一ではないが、PESA法とERDA法の検出限界値に顕著な差異は認められなかった。

### 3.2.3 イオンビーム分析との同時計測

前項の照射中に既設の PIXE 法の検出器を動作させ、蛍光エックス線分析用の薄膜標準物質に、4MeV のヘリウムイオンビームを照射して、PIXE 法による分析スペクトルの計測を行った。

標準試料として、アルミニウム、硫黄、塩素、カリウム、鉄、銅を使用した。その結果、PIXE 法による分析は十分に可能であることがわかった。しかし、その分析感度はプロトンビームを用いた場合と比較すると低かった。

## 4. まとめ

当所のイオン加速器を用いて、水素原子の検出が可能であることがわかった。照射ビームにプロトンを用いた場合には、RBS分析、PIXE分析を組み合わせることによって水素からウランまでの同時分析ができるようになった。ERDA法およびPESA法を水素の分析法として用いる方法は、照射ビームのエネルギーが大きいと感度が良くなるので、当所の加速器よりも大型の加速器で精力的に研究されている。技術移転に向けて、測定感度の向上をはかり、小回りの利く分析法を目指したい。

## 参考文献

- 1) 深井 有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属一次世代への材料学, 内田老鶴圃 (1998).
- 2) David. D. Cohen: Nucl. Instr. and Meth. B136-138,14 (1998).
- 3) David. D. Cohen: Nucl. Instr. and Meth. B79, 385 (1993).
- 4) Z. Nejedly, J. L. Campbell, S. N. Rogak, R. M. Hoff W. J. Teesdale: Nucl. Instr. and Meth. B150, 398 (1999).
- 5) J. Voltr, J. Kral, Z. Nejedly: Nucl. Instr. and Meth. B150, 554 (1999).
- 6) J. R. Tesmer and M. Nastasi: Handbook of Modern ion beam materials analysis, Materials research society (1995).
- 7) M. Nakamura, H. Ise: Nucl. Instr. and Meth. B189, 520 (2002).
- 8) M. Nakamura, H. Ise: Intern. J. PIXE 9, 381 (1999).
- 9) M. Nakamura, H. Ise: Intern. J. PIXE 7, 253 (1997).
- 10) M. Nakamura, H. Ise: Intern. J. PIXE 7, 87 (1997).
- 11) 中村 優, 伊瀬洋昭: 東京都立産業技術研究所研究報告, 4, 69-72 (2001).

(原稿受付 平成15年7月29日)