

入門講座

陽電子消滅同時計数ドップラー広がりによる元素分析法

Elemental analysis by coincidence Doppler broadening technique in positron annihilation

東北大学 金属材料研究所

井上 耕治*, 永井 康介

Abstract: Positron annihilation coincidence Doppler broadening (CDB) is a technique which involves detecting both of the two positron annihilation gamma-rays in coincidence and is particularly useful to observe the electron-positron momentum distribution in high momentum region due to the improved peak to background ratio. The high momentum part of the CDB spectra can be used to distinguish different elements, i.e., the shape of CDB spectra in the high momentum region arising from annihilation with different core electrons can be studied. The CDB technique enables us to analyse the elemental composition around local sites that trap positrons such as vacancy-type defects and positron affinitive precipitates. The basics of CDB technique and results from several case studies are described.

Keywords: coincidence Doppler broadening technique, elemental analysis, momentum distribution of core electrons

1. 緒言

陽電子・電子対の運動量分布を測定する方法として、ドップラー広がり法と2光子角相関法がある。多くの場合、陽電子は熱化してから消滅するため、測定される運動量分布は陽電子の消滅相手の電子の運動量分布を反映する。バルク結晶であれば純金属や高濃度合金におけるフェルミ面、欠陥に陽電子が捕獲される場合には欠陥周囲の電子状態を調べることができる。2光子角相関法では、2本の γ 線の角度を精密に測定するため、5 m以上の長さの設置空間、数百 MBq以上の強い陽電子線源を必要とするなど大掛かりな装置が必要である。これに対し、ドップラー広がり法は、陽電子消滅 γ 線のうち一方の γ 線のエネルギーを半導体検出器を用いて測定するだけであることから、比較的弱い線源で簡便に測定可能であることから広く用いられてきた。しかし、2光子角相関法よりも運動量分解能が1桁程度悪く、通常のドップラー広がり法は2光子角相関法以上の情報を与える手法ではなかった。

同時計数ドップラー広がり (coincidence Doppler broadening: CDB) 法は、1977年にLynnらによって最初に報告された^{1,2)}。2本の γ 線を半導体検出器で同時計測することでバックグラウンドを大幅に低減し、その結果、内殻電子(高運動量領域)を含めた広領域の運動量分布を調べることが可能になった。(詳しくは後述)。同方法は、その後しばらく用いられなかったが、1996年にAsoka-Kumar,

Lynnらによってリバイバルされた³⁾。内殻電子の運動量分布が元素固有であることから、陽電子の消滅サイトの元素分析が可能であることが示された。これは、例えば空孔型欠陥周囲のような、陽電子が消滅する特定のサイトの元素分析であり、試料の平均的な情報を与える通常の元素分析法とは異なる陽電子ならではの有用な情報を得ることができることから、注目を集めることとなった。現在では、様々な系における空孔型欠陥周囲の元素分析のみならず、(サブ)ナノスケールの溶質原子クラスターや析出物(陽電子親和性析出物)など、陽電子が局在するサイトの同定に幅広く用いられるようになっている⁴⁻⁷⁾。

本入門講座では、CDB法の原理や手法などの基礎的事項を解説し、陽電子を用いた局所領域の元素分析事例として、Al合金中の時効析出における空孔型欠陥挙動、Si中の空孔酸素複合体、陽電子親和性析出物であるFe中のCu析出物を紹介する。

2. 同時計数ドップラー広がり (CDB) 法

上で述べたように、CDB法は広い領域の運動量分布を測定することで、陽電子と対消滅する内殻電子の運動量分布を求め、その電子が属する元素を同定する方法である。ここでは、原理から測定方法、解析方法について詳しく解説する。なお、2本の γ 線の同時計数としては、半導体検出器(Ge検出器)とシンチレーション検出器による同時計数測定とGe検出器同士によるものが存在するが、ここでは最もS/B比が高い後者による同時計数ドップラー広がり法について解説する。

Koji INOUE* and Yasuyoshi NAGAI (Institute for Materials Research, Tohoku University),

〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田 2145-2

TEL: 029-267-3181, FAX: 029-267-4947,

E-mail: kinoue@imr.tohoku.ac.jp

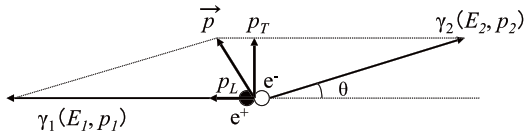


図1 陽電子・電子対消滅の概念図．ドップラー広がり法では陽電子・電子対の運動量 p の γ 線方向の運動量 p_L を，2光子角相関法では γ 線に垂直方向の運動量 p_T を測定する．

2.1 原理

陽電子・電子の対消滅はほとんどの場合2光子消滅する．この時，2本の γ 線はほぼ正反対方向に放出される．消滅前後のエネルギーと運動量の保存則によって，これら2本の γ 線のなす角 (π からのずれを θ とする) とエネルギー (E_1, E_2) が決まる．図1のように陽電子・電子対の運動量 p の γ 線に垂直方向成分を p_T ， γ 線方向成分を p_L とおくと，

$$p_T = mc\theta \quad (1)$$

$$E_1 = mc^2 - \frac{E_B}{2} + \frac{cp_L}{2} \quad (2)$$

$$E_2 = mc^2 - \frac{E_B}{2} - \frac{cp_L}{2} \quad (3)$$

となる．ここで， m は電子 (陽電子) の静止質量， c は光速， E_B は電子の束縛エネルギーである．陽電子は熱化していることから，この運動量は通常ほぼ電子の運動量とみなすことができる．式(1)より θ は p_T に比例するため，2本の γ 線のなす角度分布から γ 線に垂直方向の運動量分布が得られる．これを2光子角相関法という．一方，式(2)と式(3)から，消滅 γ 線のエネルギーは $mc^2 - E_B/2$ から運動量に比例する $cp_L/2$ だけシフト (これをドップラーシフトという) することから， γ 線方向成分の運動量分布を得ることができる．通常のドップラー広がり法は2本の γ 線のうち一方のエネルギーを測定し，運動量分布を得る．

CDB法では，2本の γ 線のエネルギーを同時計測する．式(2)，式(3)より2本の γ 線のエネルギーの和は，

$$E_1 + E_2 = 2mc^2 - E_B \quad (4)$$

となり，束縛エネルギーを除いて一定になるが，この条件下で，2つの γ 線のエネルギー差を取ると，

$$E_1 - E_2 = cp_L \quad (5)$$

となり， γ 線方向の運動量に比例する．これがCDB法の原理である．図2は2次元のCDBスペクトルの例である．左上から右下を結ぶ直線が $E_1 + E_2 = 2mc^2$ であり，この線の断面に沿って $E_1 - E_2$ を観測すればバックグラウンドのほとんどないデータを取ることができる．通常

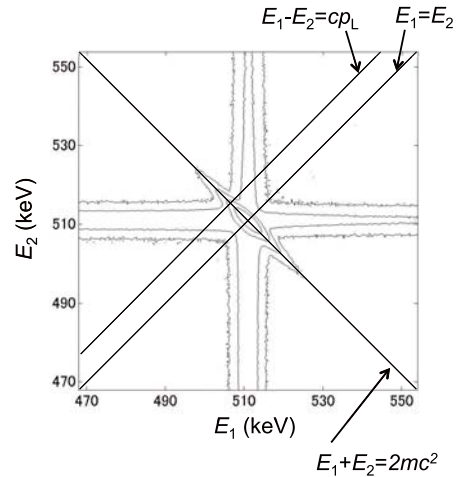


図2 2次元同時計数ドップラースペクトルの例．(試料はFe)

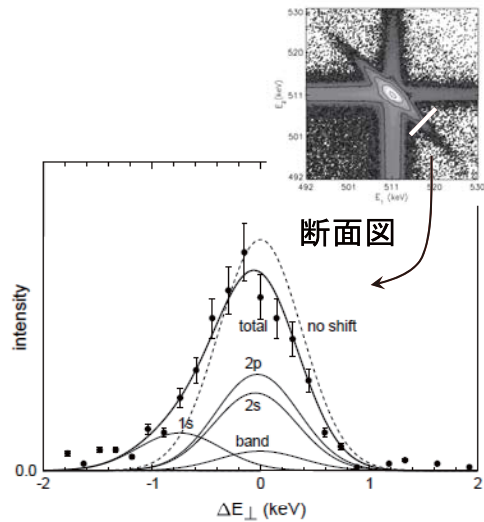


図3 Alの場合における同時計数ドップラースペクトルへの内殻電子の寄与を示した例⁹⁾．正確には挿絵の2次元同時計数ドップラースペクトルの $35 \times 10^{-3}mc$ 領域の $E_1 = E_2$ に平行な断面図 (白線で表示)． ΔE_{\perp} は断面方向のエネルギーの $2mc^2$ からのずれを表している．1s電子からの寄与が中心からずれているのは E_B の効果である．また2s, 2p電子からの寄与も E_B の値に応じて中心からわずかではあるがずれている．bandは伝導電子からの寄与である．no shiftは E_B の効果を見逃した場合に対応する．各電子からの寄与は第一原理計算結果である．

は $2mc^2 - 2 \text{ keV} < E_1 + E_2 < 2mc^2 + 2 \text{ keV}$ 程度の幅の領域を選択し，直線 $E_1 + E_2 = 2mc^2$ 上に射影してCDBスペクトルを得る．2 keV程度の幅は，Ge検出器のエネルギー

ギー分解能で決まるが、陽電子が消滅する電子の E_B がそれに比べて低いことも重要である。陽電子が消滅する内殻電子は、内殻電子といっても価電子直下のものが支配的であり、その E_B の値は小さく、Ge 検出器のエネルギー分解能よりも小さい場合がほとんどである。それについての詳細な検討は文献 8) にあるので参照されたい。Al の場合の例を図 3 に示す⁸⁾。図 4 に通常のドップラー広がり法と CDB 法によるスペクトルの違いを示す。ここで図 4 の横軸は運動量であり、運動量 p とエネルギーシフト ΔE の関係は $p [10^{-3}mc] = 3.91 \times \Delta E [\text{keV}]$ である。通常、Ge 検出器で測定した γ 線のエネルギープロファイルは両側に非対称なバックグラウンドを持っている。低エネルギー側のバックグラウンドは、 γ 線のエネルギーが電荷として 100% 集められなかったことがあるために生じ、高エネルギー側のバックグラウンドは、パイルアップや他の γ 線の散乱を同時に検出したり、 ^{22}Na 陽電子線源では 1.275 MeV の γ 線のコンプトン散乱があるために生じる。その結果、ピークの 1/100 程度のバックグラウンドはどうしても避けられない。しかし、同時計測することにより $E_1 + E_2 = 2mc^2$ の周りの狭いエネルギー範囲にあるイベントのみを抽出することでバックグラウンドが 3 桁程度減少していることがわかる。なお、CDB 法のエネルギー（運動量）分解能について述べておく。CDB 法では消滅イベント毎のエネルギーは 2 つの検出器の平均値として測定されるため、2 つの検出器の分解能をそれぞれ σ_1, σ_2 とすると、分散の加法性から実効分解能は $\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}/2$ になる。つまり、2 つの検出器の分解能が同じであれば、CDB 法の分解能は 1 つの検出器の場合に比べて $\sqrt{2}$ 倍良くなる。

同時計測してバックグラウンドが大幅に減少するこ

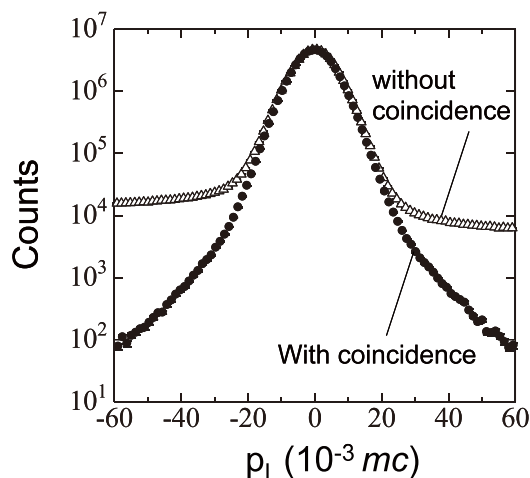


図 4 通常のドップラー広がり法と同時計数ドップラー広がり法の比較。(試料は Fe)

とで、通常のドップラー法や角相関法では測定困難な $15 \times 10^{-3}mc$ 以上の高運動量領域の測定が可能である。この領域は図 5 に示すように主に内殻電子の運動量分布を反映している⁸⁾。内殻電子の運動量分布は広く、内殻電子と陽電子との消滅率は伝導電子や価電子とのそれに比べて小さい。前者は、内殻電子が実空間では原子核付近に局在しているために運動量空間では広い分布を持つため（不確定性原理）、後者は正の電荷を持つ陽電子の波動関数が正電荷の原子核付近にあまり確率振幅を持たないためである。そのため十分にバックグラウンドの低い CDB 法によって、初めて内殻電子の運動量分布を測定できるようになった。内殻電子の運動量分布は、結合形式や結晶構造等にほとんど影響を受けない（元素固有）ため、内殻電子の運動量分布の形状を調べることで、陽電子が消滅する相手の元素を同定することができる。

2.2 測定方法

図 6 に、CDB 測定システムの概略図を示した。2 台の Ge 検出器を試料（および線源）を挟んで向かい合わせに置き、試料から反対方向に放出される 2 本の消滅 γ 線のエネルギーを 2 台の Ge 検出器でそれぞれ測定し、同時計数を行う。Ge 検出器の信号は増幅器 (amplifier: AMP) で増幅した後に、2 チャンネルの波高分析器 (two-parameter multi channel analyzer: 2-para MCA) に入力する。信号は MCA 内のアナログ-デジタル変換器 (analog-digital converter: ADC) でデジタル化され、2 本の γ 線のある時間内に検出したイベントのみを採用し、パソコンに記録される。最近では Ge 検出器の pre-amp からの信号を直接デジタル化処理することで CDB スペクトルを得る CDB 測定システムも存在する。この方式では AMP を用いないために Ge 検出器からの信号のパイルアップが低減する。その結果、より高カウントレートまで分解能が劣化せずに測定することができるメリットがある。

2.3 解析方法

図 4 で得られた CDB スペクトルの形状を詳しく調べるために、CDB スペクトルの比率曲線がよく用いられる。CDB の比率曲線は

$$R(p_L) = N(p_L)/N_0(p_L) \quad (6)$$

で定義する。これは総カウントで規格化された各 CDB スペクトル $N(p_L)$ を基準となる元素の CDB スペクトル $N_0(p_L)$ で割り算したものである。高運動量領域において $R(p_L)$ が一定であれば、陽電子は基準とした元素の電子のみと消滅していることを示し、一定でなければ、基準とした元素以外の元素の電子と消滅していることを意味する。基準とする元素は、目的に応じて適切に選択する。図 7 に純鉄を基準とした様々な単一元素からなる純物質の CDB 比率曲線を示す。高運動量領域の形状は元素固有である

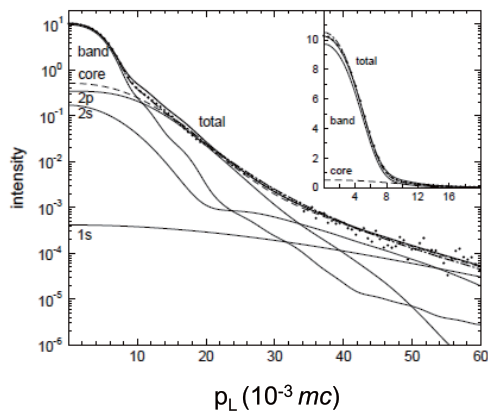


図5 Alの場合における同時計数ドップラー広がりスペクトルと計算による運動量分布との比較⁹⁾。Coreは1sと2sと2p電子からの寄与の和である。

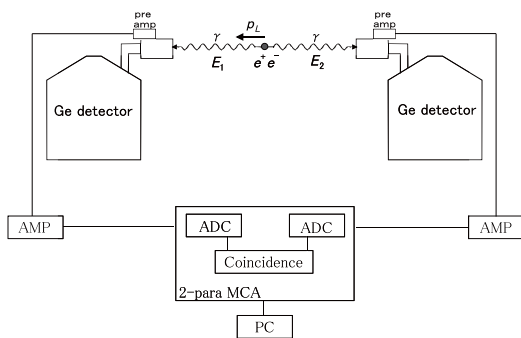


図6 2つのGe検出器を用いた同時計数ドップラー広がり測定装置の概念図。

ので、得られた比率曲線がどの元素の比率曲線に似ているか調べることによって、電子が属する元素が同定できる。ただし、原子番号の近い元素同士は内殻電子の運動量分布が類似しているために差異が小さく、原子番号が離れている場合に比べて消滅相手の元素の区別が難しくなる。

比率曲線を用いずに、スペクトルの形状の変化を系統的に調べる方法としてS-W相関プロットがある。Sパラメータはスペクトル全体の面積に対する低運動量領域の面積の割合を表し、Wパラメータは高運動量領域の面積割合を表す。例えば、陽電子が空孔型欠陥に捕獲された場合、非局在状態に比べてSパラメータは大きく、Wパラメータは小さくなる。これは、欠陥に局在した陽電子の波動関数が、内殻電子に比べて伝導電子や価電子の波動関数との重なりが相対的に大きくなることによる(伝導電子や価電子は空間に広く分布しているため運動量分布は狭く、前述のように内殻電子は空間的に局在して

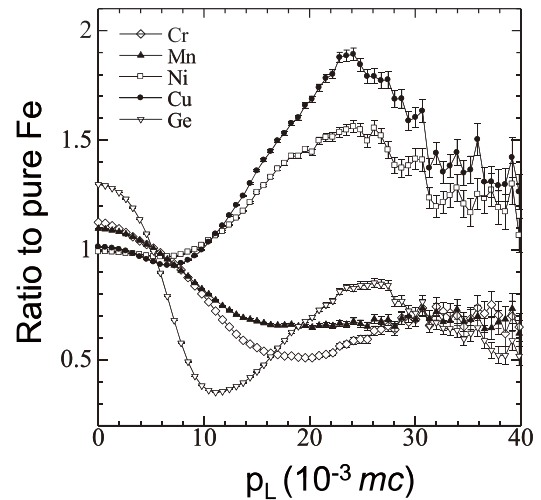


図7 種々の単一元素からなる純物質の同時計数ドップラースペクトルの(Feに対する)比率曲線。

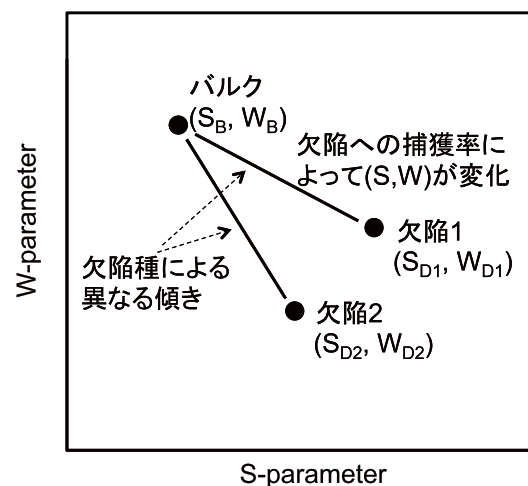


図8 欠陥が存在する場合のS-W相関の模式図。

いるために、広い運動量分布を持つことによる)。また半導体などでは、価電子の波動関数自体が空孔や空隙にしみ出し、価電子の運動量分布自体を先鋭化することもSパラメータを大きくする。

一種類のみの欠陥が存在する場合を例にとって、具体的に説明する。この場合には、陽電子が欠陥に捕獲される割合に応じて、S、Wパラメータは以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} S &= (1-f)S_B + fS_D \\ W &= (1-f)W_B + fW_D \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 S_B, W_B はバルクでのS、Wパラメータ、 S_D, W_D は全ての陽電子が欠陥に捕獲された時のS、Wパラ

メータである． f は陽電子が欠陥に捕獲される割合である．当然， $f = 0$ の時の S ， W パラメータはバルクでの S_B ， W_B であり， $f = 1$ の時は欠陥での S_D ， W_D に対応する． $0 < f < 1$ の時は，図 8 に示すように S - W 相関図上では陽電子が欠陥に捕獲される割合に応じて (S_B ， W_B) と (S_D ， W_D) を結ぶ線分上の内分点になる．(図 8 では，2 種類の欠陥の (S_D ， W_D) を，(S_{D1} ， W_{D1})，(S_{D2} ， W_{D2}) として表記)．この線分の傾きは陽電子が捕獲された欠陥が変化しなかりは一定であり，この線分の傾きの変化を詳しく調べることで陽電子が捕獲されている欠陥種が変化したかを判別することができる．つまり，線分の傾きが変化すれば，別の欠陥種に変化もしくは欠陥周囲の元素が変化したと判断できる．ただし，線分の傾きが同じだからといって欠陥種が変化していないとは言えないことに注意されたい．

3. 応用例

CDB 法を含む陽電子消滅法が他のプローブを用いた手法と大きく異なる点は，陽電子というプローブが持つサイト選択性とそのサイトを自ら探し回る探索性にある．固体に入射した陽電子は数 ps で熱化した後，拡散して自分(陽電子)の好きなところを探しまわり，それをみつけるとそこに局在して消滅し，そのサイト周囲だけの情報をもった消滅 γ 線を放出する．したがって，陽電子による元素分析は，他の手法のような試料の平均的な元素分析ではなく，陽電子が好きなサイトの元素分析である．このようなある特定の局所領域固有の情報は，他の手法ではバルクの情報に埋もれてしまうために得られないことが多く，陽電子を用いなければわからない有用な情報を高感度で与えてくれる．

陽電子の好きなサイトの典型的な例が，空孔型欠陥である．陽電子は正の電荷ゆえに原子核からクーロン反撥力を受けるため，原子核のない空孔やその集合体(ナノボイド)では陽電子の感じるポテンシャルが下がり，陽電子が捕獲される．また，陽電子はマトリクスよりも陽電子親和性の高い元素からなる析出物には，たとえ空孔型欠陥がなくても，陽電子が捕獲される．そのため，陽電子による元素分析によって，他の手法では検出が困難な空孔-溶質原子複合体などの微細な欠陥周囲の元素分析や析出物の元素分析などを行うことができる．CDB 法を用いて材料中の陽電子の捕獲サイトである空孔やナノ析出物の元素分析を行った結果を紹介する．

3.1 空孔周囲の元素分析例

3.1.1 金属材料中における元素分析例

ここでは空孔周囲の元素分析例として，Al 合金における空孔溶質原子複合体の例を紹介する^{4,9)}．Al-Cu-Mg 系合金は 2000 系 Al 合金とも呼ばれ，Wilm によって時効硬

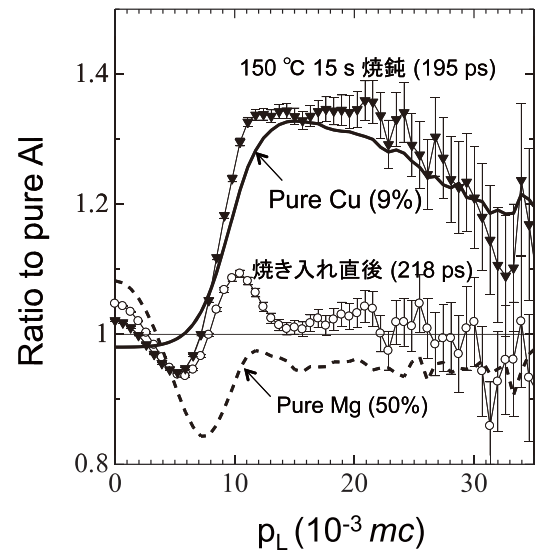


図 9 Al-1.7at%Cu-1.3at%Mg 合金の焼き入れ直後と 150 °C，15 s 時効後の Al に対する CDB 比率曲線と陽電子寿命．参考のため，純 Cu(振幅を 9% に縮小)と純 Mg(振幅を 50% に縮小)の比率曲線も示す⁴⁾．

化現象が見出された合金であり，有名な材料としてジュラルミンが存在する．この基本系である Al-Cu-Mg 合金では，150 °C-200 °C の時効により 1 min 以内の時効の極初期段階で急速に硬化することが知られている．この短時間時効における変化を CDB 法および陽電子寿命法で測定することで，硬化の原因を調べた．

図 9 に Al-1.7at%Cu-1.3at%Mg 合金の 530 °C から氷水へ焼き入れ直後と 150 °C，15 s 時効後の CDB 比率曲線と平均陽電子寿命を示す⁴⁾．焼き入れ直後は，平均陽電子寿命は 218 ps であり，バルクの 166 ps に比べて非常に長く，多量の焼き入れ空孔が残存していることを示す．一方，Al 中の単空孔は室温で動くことができると考えられているので，焼き入れ空孔は Mg や Cu といった溶質原子と複合体を形成し安定化していると考えられる．それを明らかにするために，CDB 比率曲線の形状を詳しく調べた．前述したように隣同士の元素である Al と Mg の運動量分布の差は小さいが，図 9 に示すように焼き入れ直後の CDB 比率曲線の形状は，Mg の運動量分布を反映した形になっており，空孔-Mg 複合体 (V -Mg 複合体) が形成されていることを示唆している．一方，Cu に関しては，運動量分布が Al や Mg とは大きく異なるため，もし複合体を形成して Cu の電子と消滅していれば CDB 比率曲線の形状はもっと大きな違いが出るはずである．このことは，焼き入れ空孔は Cu ではなく Mg に捕まって止まっていることを示している．

150 °C でわずか 15 s の時効をすると，陽電子平均寿命

は 195 ps へと急激に減少する．これは 150 °C において、V-Mg 複合体が急速に移動し、その多くがシンク（試料表面、粒界、転位といった欠陥の消滅場所）で消滅したことを示す．一方、CDB 比率曲線には Mg と共に Cu の信号が強く現れた．このことは、V-Mg 複合体がシンクへと移動する過程で、Cu 原子を捕まえて、V-Mg-Cu 複合体を形成したことを示唆する．

以上の結果から、初期硬化の原因は、空孔が Mg や Cu をシンクである転位まで運ぶことで、Mg や Cu 原子による転位のピン留めであることを示唆している．詳しくは文献 9) を参照されたい．

このように、CDB 法はこの短時間時効における空孔周囲の元素変化を明瞭にとらえており、他の手法では観察困難な時効硬化極初期過程の研究に非常に有用であることを示している．

3.1.2 半導体材料中における元素分析例

半導体材料中における欠陥周囲の元素分析は Si から化合物半導体まで多くの研究例が存在し、教科書¹⁰⁾ や最近の review¹¹⁾ もある．ここでは、Si 中の空孔 (V) と酸素不純物の複合体の分析事例を紹介する⁵⁾．チョクラルスキー法によって育成した Si(Cz-Si) は、半導体デバイスの分野で最も一般的に使用されている．Cz-Si は結晶育成過程で石英 (SiO₂) るつばを用いるため、るつばからの酸素の混入が避けられず、10¹⁸ cm⁻³ 程度の O 不純物が含まれ、デバイス作製時における O クラスタ形成等が問題になる．クラスタ形成過程で重要な役割を果たすと考えられる空孔酸素複合体 V_mO_n (m 個の空孔 (V) と n 個の酸素原子 (O) の複合体) を陽電子消滅法で調べることができる．

まず、図 10 に様々な V_mO_n での陽電子寿命の第一原理計算結果を示す．V_mO_n における V と O の数の差 (m - n) で、陽電子寿命値が分類できる．これは V_mO_n の Si 空孔 (V) 位置を、O 原子がほぼ置換するように配置するからで

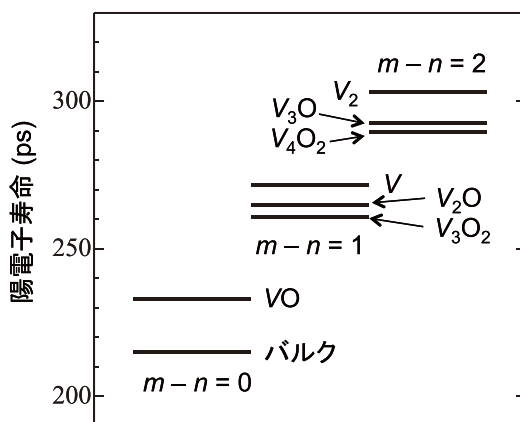


図 10 第一原理計算による Si 中の様々な空孔酸素複合体 V_mO_n に対する陽電子寿命値⁵⁾．

ある．つまり、実質的な空隙寸法は m - n の値でほぼ決まることを意味している．陽電子寿命を測定すると m - n の値はわかるが、同じ m - n に属する欠陥のどれに対応するかはわからない．そこで、この点を明らかにするために CDB 法を利用する．

図 11 に Si 中の V_mO_n における運動量分布の第一原理計算結果を示す．図 11(a) は空孔酸素不純物 (V₂, V₃O, V₄O₂) のバルク Si に対する CDB 比率曲線であり、図 11(b) は S-W 相関図である．図 11(a) の CDB 比率曲線の 10 × 10⁻³ mc 付近にみられるピークは、欠陥によって周期性が乱れることによるジョーンズゾーン付近の運動量分布のボケに対応する．V と O が複合体を形成するとこのピークが大きくなる．S-W 相関図上で、V_mO_n の種類によって位置が大きく異なることがわかる．このことを利用すると、V_mO_n の識別を行うことができる．なお、S-W 相関図上では V₂O と V₄O₂ がほぼ同じ位置に存在するが、これは先に述べたように陽電子寿命に違いがあるため識別できる．

図 12 は電子線照射 (室温, 3 MeV, 1 × 10¹⁸ cm⁻²) した Cz-Si (1.7 × 10¹⁶ cm⁻³ の P 添加) を 200 °C から 600 °C まで等時焼鈍した結果を示す．図 11(b) の計算による S-W 相関図との位置関係から (S, W パラメータ値は計算精度などが影響して計算と実験で異なるが、相対的な位置関係に注目してほしい)、照射後から 200 °C 焼鈍までは複空孔 V₂ に陽電子が捕獲されている (単空孔は室温以下で移動するため、室温では V₂ を形成し安定化することが知られている)．また、陽電子寿命測定で、m - n = 2 の欠陥捕獲に対応する約 300 ps の長寿命成分が観測されており、欠陥が V₂ であることと合致する)．300 °C では V₃O (V₂ は 200 °C 程度で消失することが知られており、解離した V₂ が不純物 O 原子と複合体を形成し安定化したと考えられる)、350 °C では V₄O₂ に陽電子が捕獲されている (陽電子寿命値から V₂O ではなく、V₄O₂ であることを確認)．そして 600 °C まで焼鈍すると欠陥は回復し、バルクの値と一致する．このように、S-W 相関から空孔不純物複合体の挙動を詳しく調べることが可能である．詳しくは文献^{12,13)} を参照されたい．

3.2 ナノ析出物の元素分析

試料中で熱化した陽電子は試料中を拡散するが、他の部分よりも陽電子親和力 A₊ (陽電子と電子の化学ポテンシャルの和)¹⁴⁾ の大きなナノ析出物が存在すれば、そこに捕獲されてから消滅する．例えば、Cu の陽電子親和力は Fe の場合よりも大きい (負で絶対値が大きい)．文献 15) の計算結果によると Cu に対する陽電子親和力 (-4.81 eV) は Fe に対するそれ (-3.84 eV) よりも約 1 eV 大きい．このことは、陽電子にとって Fe 中に Cu ナノ析出物は深さ約 1 eV の井戸型ポテンシャルであり、陽電子はその井戸に捕獲されてから対消滅する．ただし、ナノ析出物によるポテンシャル井戸の深さは空孔の場合ほ

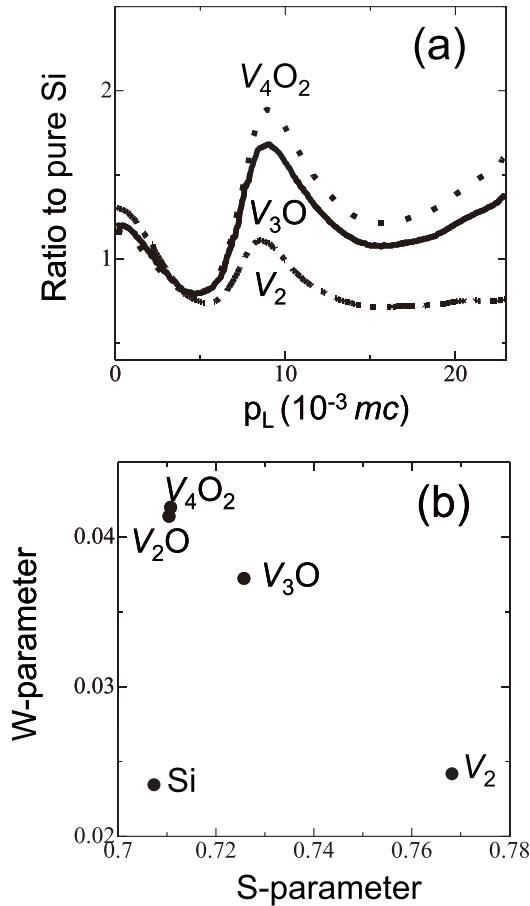


図 11 (a) 第一原理計算による Si 中の V_2, V_3O, V_4O_2 の CDB 比率曲線⁵⁾. (b) Si 中の様々な空孔酸素複合体 V_mO_n の S-W 相関図.

どには深くない．このためナノ析出物のサイズが小さいと、質量の小さい陽電子の零点運動エネルギーの影響で陽電子は捕獲されない．球対称の井戸型ポテンシャルを仮定すると陽電子を捕獲できる最小の析出物半径 r_c は $r_c = 0.31/\sqrt{\Delta A_+ [\text{eV}]}$ で与えられる¹⁵⁾．Fe 中に Cu ナノ析出物の場合は、 $r_c \approx 0.3 \text{ nm}$ で Fe の格子定数程度であり、陽電子は Cu 原子が 10 個程度からなるナノ析出物を検出できることを意味する．Fe 中の Cu 析出物は高分解能電子顕微鏡でも 2 nm 以上のサイズでないと観察できないため、それ以下の微細な Cu 析出物が陽電子によって観察できることは析出初期過程を研究する上で大変有用である．

図 13 は Fe-1.0wt%Cu を焼き入れした後 550 °C で焼鈍して得られた比率曲線である．焼き入れ直後の CDB 比率曲線は値が 1 で平坦であり、CDB スペクトルが純鉄のものと同じであることを示している．これは焼き入れ直後では、Cu は孤立して Fe に過飽和固溶しており、陽電子は孤立 Cu 原子には捕獲されず、Fe の電子と消滅していることを意味する．しかし、わずか 0.1 h 焼鈍でも比率曲線

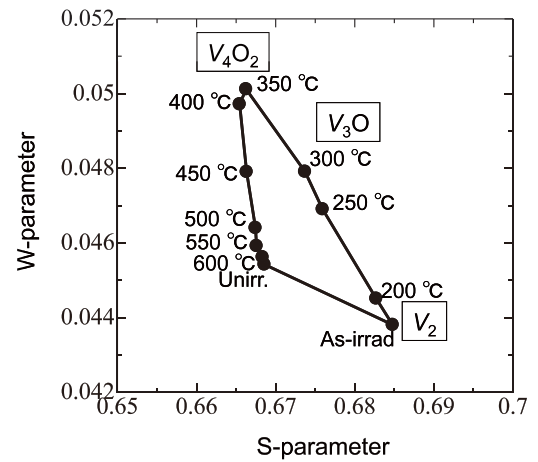


図 12 電子線照射(室温, 3 MeV, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$)した Cz-Si ($1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の P 添加)を 200 °C から 600 °C まで等時焼鈍した場合の S-W 相関図¹³⁾．

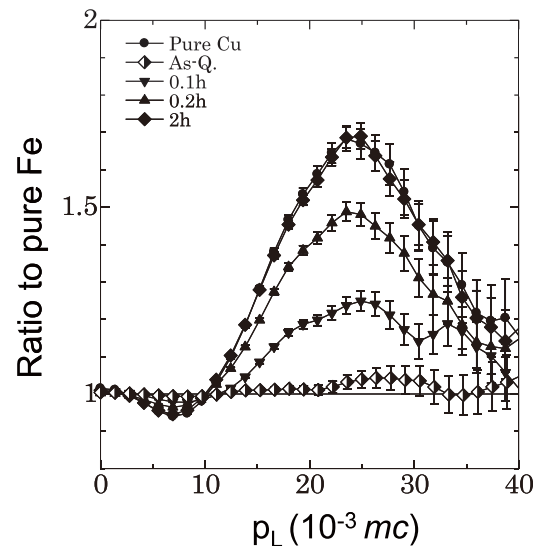


図 13 焼き入れ直後および熱時効 (550 °C, 0.1 h-2 h) した Fe-1.0wt%Cu 合金の CDB 比率曲線．(未発表データ)

は変化し、Cu の内殻電子固有の形状である $24 \times 10^{-3} \text{ mc}$ 付近の幅の広いピークが観察される．そして、焼鈍時間が長くなるとともに純 Cu のものに近づいていき、2 h で (Cu は僅か 1 % しか含まれていないにもかかわらず) ほぼ Cu のものと一致する．これは焼鈍時間とともに Cu がナノ析出物を形成し陽電子を捕獲するようになり、2 h の焼鈍後はほとんどの陽電子が Cu ナノ析出物に捕獲されて対消滅することを示している．比率曲線がほぼ Cu のものと一致することから、この Cu 析出物がマトリクスを

含まず、全て Cu 原子のみから成ることがわかる。またこの時の陽電子寿命の値は Fe や Cu での陽電子寿命とほぼ同じ 109 ps 程度と短いことから欠陥は存在しておらず、陽電子親和性捕獲であることを示している。0.1 h, 0.2 h 程度のごく初期段階では、微小析出物の検出でこれまで最も敏感と考えられている 3 次元アトムプローブでも Cu 析出物を検出できていない。このことは、陽電子が 3 次元アトムプローブでも観察困難な超微小析出物の検出に非常に有用であることを示している。ちなみに、2 光子角相関法を用いると超微小析出物のサイズを、陽電子消滅時間運動量相関測定を用いると超微小析出物の組成や数密度を定量評価することができるが、興味ある方は文献^{16,17)}を参照されたい。

4. 結 言

CDB 測定によって、特に高運動量領域における運動量分布の形状を調べることで、陽電子による元素分析法について基礎から応用例まで解説した。陽電子は材料中で自ら好きなところを探しまわり、それをみつけるとそこに局在して消滅し、そのサイト周囲だけの情報をもった消滅 γ 線を放出する。したがって、陽電子による元素分析は、他の手法のような試料の平均的な元素分析ではなく、陽電子が好きなサイトを選択的にみるため、そのサイトがどこなのかを正しく理解する必要がある。それゆえ、陽電子寿命だけではなく、消滅サイトの元素がわかる CDB 測定を組み合わせることで解釈し、陽電子の捕獲サイトを同定することが、最近の研究では必須になりつつある。

謝 辞

図の作成に協力いただきました外山 健氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) K. G. Lynn, J. R. MacDonald, R. A. Boie, L. C. Feldman, J. D. Gabbe, M. F. Robbins, E. Bonderup, J. Golovchenko: Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 241.
- 2) J. R. MacDonald, K. G. Lynn, R. A. Boie, M. F. Robbins: Nucl. Instr. Meth. **153** (1978) 189.

- 3) P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen, K. G. Lynn: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 2097.
- 4) 永井 康介, 長谷川 雅幸: までりあ **44** (2005) 667.
- 5) 永井 康介, 長谷川 雅幸: 日本物理学会誌 **60** (2005) 842.
- 6) 永井 康介, 長谷川 雅幸: 金属 **71** (2001) 742.
- 7) 兵頭 俊夫, 長嶋 泰之: 固体物理 **43** (2008) 63.
- 8) P. E. Mijnders, A. C. Kruseman, A. van Veen, H. Schut, A. Bansil: J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 10383.
- 9) Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono, M. Hasegawa: Acta. Mater. **49** (2001) 913.
- 10) R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner: Positron Annihilation in Semiconductors (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- 11) F. Tuomisto, Ilja Makkonen: Rev. Mod. Phys. **85** (2013) 1583.
- 12) Z. Tang, T. Nonaka, Y. Nagai, M. Hasegawa: Mater. Sci. Forum **363-365** (2001) 67.
- 13) M. Hasegawa, Z. Tang, Y. Nagai, T. Nonaka, K. Nakamura: Appl. Surf. Sci. **194** (2002) 76.
- 14) 永井 康介, 長谷川 雅幸: ぶんせき **7** (2003) 374.
- 15) M. J. Puska, P. Lanki, R. M. Nieminen: J. Phys.: Condens. Matter. **1** (1989) 6081.
- 16) T. Toyama, Z. Tang, K. Inoue, T. Chiba, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa: Phys. Rev. B **86** (2012) 104106.
- 17) K. Inoue, Y. Nagai, Z. Tang, T. Toyama, Y. Hosoda, A. Tsuto, M. Hasegawa: Phys. Rev. B **83** (2011) 115459.

(2015 年 12 月 29 日受付)

著 者 紹 介



井上 耕治: 現在、東北大学金属材料研究所准教授。最近は、陽電子消滅法もやっているが、主に透過電子顕微鏡と 3 次元アトムプローブと試料加工法を組み合わせた微細組織観察を行っている。



永井 康介: 1998 年 3 月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了(理学博士)。同年 4 月より東北大学金属材料研究所助教。その後、助教授、准教授(名称変更)を経て 2009 年 4 月より現職(東北大学金属材料研究所材料照射工学研究部門教授)。電子顕微鏡では見えない微小な欠陥や材料の変化に関する陽電子や 3 次元アトムプローブなどの手法を用いた研究に従事。日本陽電子科学会 理事。