陽電子でみるアルミニウム合金中の原子空孔の挙動

白井 泰治*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 11 (2006), pp. 629-634

Behavior of vacancies in aluminum watched by positrons

Yasuharu SHIRAI*

Keywords: vacancy, aluminum, age hardening, diffusion, vacancy-solute interaction

1. はじめに

アルミニウム合金の時効硬化は、原子空孔が過飽和の溶質原子を運び、溶質クラスタであるGPゾーンや準安定・安定析出物を形成する現象である。溶質原子（置換型）の拡散速度は、合金中に存在する原子空孔の量に比例する。したがって、とりわけ低温時効は、溶体化処理後の急冷処理によって材料中に凍結された原子空孔に支配されている。時効現象のkineticsを理解するためには、原子空孔の濃度や移動温度、なかでも凍結原子空孔の挙動を知ることが肝要である。

一方、陽電子は、材料中のナノメートルスケールの構造欠陥を極めて感度よく検知する。ナノ構造欠陥とは、別の言葉で言えば結晶格子欠陥であり、具体的には原子空孔¹⁾・空孔集合体・ボイド、転位²⁾等である。特に、原子空孔の評価技術として陽電子消滅は独自の高い能力を有しており、ほかに適切な測定手段は存在しない。

本稿では、陽電子消滅法による空孔計測の原理を簡単に解説した後、著者らの測定結果を中心に、アルミニウム合金中の原子空孔の挙動について、できるだけ平易に紹介する。アルミニウム中の置換型溶質原子の移動・拡散は、原子空孔機構で起こっていることに疑いの余地はない。以下では、原子空孔の挙動を中心に説明しているが、合金の場合には常に同時に溶質原子が拡散しGPゾーンのような溶質クラスタを形成していることを念頭に、読み進めていただきたい。

2. 陽電子消滅法の原理

陽電子 (e^+) とは、電子 (e^-) の反粒子であり、質量 (m) は電子と同じであるが正の電荷を持っている。陽電子は、市販の陽電子線源 (β^+ 崩壊核種) を購入すれば簡単に利用することができる。線源から放出される陽電子を直接試料に入射させる方法が最も簡便である。図1は最もよく用いられる陽電子線源 ^{22}Na を例に、基本的な陽電子消滅実験の原理を示したものである¹⁾。 ^{22}Na は、陽電子を放出するのとほぼ同時に 1.28 MeV のエネルギーをもった γ 線を放出する。材料に入射した陽電子は、有限の寿命 (約 $10^2 \sim 10^3$ ps) ののち材料中の電子と対消滅し、エネルギー 0.511 MeV ($=mc^2$, 電子・

陽電子の質量 m に対応, c は光速) の消滅 γ 線 2 本をほぼ正反対 (π ラジアン) 方向に放出する。陽電子の誕生を告げる 1.28 MeV のエネルギーをもつ γ 線を検出してから、陽電子の消滅を告げる 0.511 MeV のエネルギーをもつ γ 線を検出するまでの時間差を計測すれば、陽電子寿命が得られる (γ - γ 同時計測法)。陽電子寿命は、消滅位置における電子密度で決定され、それに反比例する。

一方、陽電子・電子対の運動量 p は陽電子・電子対の消滅後も保存される。したがって、 p の γ 線に垂直な成分 $p_\perp$ によって、2本の消滅 γ 線は π から $\Delta\theta$ のずれ ($\Delta\theta = p_\perp/mc$) をもって放出される (図1)。消滅前の陽電子の運動量は結晶中の電子のそれに比べて無視できる程度なので、このずれを測定すれば消滅前に電子が持っていた運動量がわかる。すなわち各 θ における消滅 γ 線の数 $N(\theta)$ (角相関曲線) を測定することによって材料中の電子の運動量分布を知ることができる。

陽電子・電子対の運動量の γ 線方向の成分 $p_\parallel$ は、消滅 γ 線のエネルギー E ($=0.511$ MeV) にドップラー・シフト ($\Delta E = p_\parallel c/2$) を与える (図1)。したがって、消滅 γ 線のエネルギー分布 $N(E)$ を精密に測定することによっても、材料

図1 陽電子消滅法の原理を示す模式図¹⁾。陽電子線源から放出され試料内に打ち込まれた陽電子は、試料内の電子と対消滅し2本の消滅 γ 線となって正反対方向に放出される。陽電子が試料に入射してから消滅するまでの時間を計測するのが陽電子寿命測定法であり、原子空孔があると陽電子寿命が長くなる。

* 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)。Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565-0871). E-mail: shirai@mat.eng.osaka-u.ac.jp
 受付日: 平成 18 年 10 月 4 日 受理日: 平成 18 年 10 月 16 日

図2 アルミニウム中の陽電子の状態 (計算)³⁾。上は完全結晶の(100)面上の陽電子の密度分布。陽電子はイオン殻を避け、格子間位置に広がる。下は中央のイオン殻を抜き取り原子空孔を導入した場合。陽電子は原子空孔に捕獲され、その位置に局在する。その結果、陽電子寿命はおおよそ70ps長くなる。

中の電子の運動量分布を知ることが可能である。最近、左右に放出される2本の消滅 γ 線を同時に計測し、バックグラウンドを下げて、高運動量部の情報を精度よく抽出することによって、空孔周辺や析出物の元素分析を行うことが可能となってきた(陽電子消滅 γ 線同時計測ドップラー幅広がり法)。これについては、いずれ稿を改めて紹介したい。

3. 空孔型欠陥を探る陽電子

欠陥の極めて少ない金属材料では、陽電子はその正電荷のゆえにイオン殻から離れた位置、すなわち格子間位置で存在確率が最も高い。図2上にアルミニウム結晶格子中の(100)面上の陽電子密度(計算)³⁾を示す。縦軸は陽電子密度(任意単位)である。図中の陽電子密度の低いところは、アルミニウム原子のイオン殻が存在する部分である。陽電子はクーロン反発力によりイオン殻を避け、主に格子間位置に広がっている。陽電子は主として結晶格子間にある伝導電子と対消滅し、この場合に観測される陽電子寿命(よく焼なまされたアルミニウム中の陽電子寿命) τ_f はおおよそ160ps(1.6×10^{-10} 秒)である³⁾。

一方、材料中に空孔やその集合体、転位などイオン殻密度が低い部分が存在すると、その部分は周囲に対し負に帯電しており、正の電荷を持つ陽電子はクーロン引力によってそこに捕獲され、その位置で電子と対消滅する。図2下にアルミニウム中の原子空孔に捕獲された陽電子の状態(計算)³⁾を示す。図2上と同様、アルミニウム結晶格子中の(100)面上の陽電子密度を示しているが、この場合は中央に原子空孔が存在する。陽電子はこの原子空孔に捕獲され、1個の陽電子が全部そっくり単一の原子空孔の中に納まっている。原子空孔内には内殻電子が存在せず、また伝導電子も密度が低いいため、陽電子寿命は長くなる。アルミニウムの単原子空孔中の陽電子寿命は、おおよそ230psであり、完全結晶中より約70ps長い³⁾。

図3 アルミニウムおよび鉄中の空孔・空孔集合体(マイクロボイド)中の陽電子寿命(計算値)⁴⁾。横軸は、マイクロボイドの大きさを、その中に含まれる原子空孔の数で表している。ボイドが成長すると陽電子寿命は500psに漸近する。

空孔が集まってマイクロボイドとなると、内部の電子密度が減少するため陽電子寿命は更に長くなり、ボイドの成長につれて自由表面での値(約500ps)に近づいてゆく。図3にアルミニウムおよび鉄の中の微小空孔集合体での陽電子寿命の値(計算)⁴⁾を示す。横軸は、マイクロボイドの大きさをその中に含まれる原子空孔の数で示してあり、縦軸は各サイズのマイクロボイドで消滅する陽電子の寿命である。

一般に金属中での陽電子消滅寿命スペクトル $T(t)$ は、次のような形で表される。

$$T(t) = (I_0 / \tau_0) \cdot \exp(-t / \tau_0) + \sum (I_i / \tau_i) \cdot \exp(-t / \tau_i) \quad (1)$$

ここで、 τ_i ($i=1, 2, \dots, n$) は各欠陥種における陽電子寿命、 I_i はそれぞれの寿命成分の相対強度である。第1成分 τ_0 は、マトリックス成分であり、格子欠陥が少ない場合(I_0 がほぼ1のとき)、完全結晶中での陽電子寿命 τ_f となる。この値は、アルミニウムの場合、上に述べたように約160psである。欠陥が陽電子を捕獲すると、見かけ上この値は τ_f より短くなる¹⁾。実測スペクトルの計算機を用いた成分解析によって各 τ_i 、 I_i を求め、 τ_i の値から欠陥種(図3参照)を、 I_i の値からその量を推定することができる¹⁾。金属中の原子空孔やその集合体に陽電子が捕獲される速度は大変速く、そのため1ppmの原子空孔の存在でも検出することが可能である。

陽電子寿命の絶対値は、それ自身が物理量で、実験値と第1原理計算から理論的に予測される値とを直接比較することが可能である^{5),6)}。そのため、実験で得られた陽電子寿命スペクトルの成分解析(上式の各 τ_i 、 I_i を求める)から、材料中に存在する各欠陥の種類と量を独立に知ることができる^{5),6)}。

本稿では、陽電子寿命法によるアルミニウム合金中の原子空孔計測に話題を限定する。また細かい議論を避けるために、主に平均陽電子寿命変化のみを示す。結晶中に陽電子を捕獲する欠陥として原子空孔のみが存在する場合、平均陽電子寿命 τ_M は次式のように表される。

$$\tau_M = I_0 \cdot \tau_0 + I_V \cdot \tau_V, \quad (I_0 + I_V = 1) \quad (2)$$

ここで、 τ_V は原子空孔における陽電子寿命、 I_V は原子空孔に捕獲されて電子と対消滅した陽電子成分の相対強度である。

図4 アルミニウム中の陽電子寿命のその場測定結果⁷⁾。
500 K 過ぎから融点にかけての寿命値の大幅な上昇は、
熱平衡原子空孔による。

原子空孔濃度が十分低い場合、ほとんどの陽電子は格子間位置で消滅し ($I_0 \approx 1$)、平均陽電子寿命は約 160 ps となる。空孔濃度が原子比でおよそ 1 ppm 以上に上昇すると、空孔に捕獲されて長い陽電子寿命 (τ_V) で消滅する陽電子の割合が増加するために、平均陽電子寿命 τ_M は上昇してゆく。空孔濃度が 100 ppm に近づくと τ_M は τ_V に漸近してゆく。空孔濃度が 100 ppm 以上になるとほとんどすべての陽電子が空孔に捕獲されて ($I_V \approx 1$)、平均陽電子寿命 τ_M は τ_V (およそ 230 ps) に等しくなる (飽和する)。

4. アルミニウム中の熱平衡原子空孔

アルミニウム合金の時効中の空孔挙動を知るためには、まずアルミニウムの熱平衡原子空孔について知る必要がある。図4は、純アルミニウム中の平均陽電子寿命の温度変化を示している⁷⁾。その場測定の結果であり、横軸は試料温度である。加熱時と冷却時の値が一致しているため、この変化は熱平衡状態での値である。室温では、アルミニウム完全結晶格子中の陽電子寿命約 160 ps を示している。室温から 500 K 付近までの直線的で緩やかな寿命上昇は、結晶格子の熱膨張によって少しずつ電子密度が低下するためである。この変化から、通常の時効温度 (摂氏 250 度以下) におけるアルミニウム中の熱平衡原子空孔濃度は、陽電子消滅の検出限界以下であることが明らかである。

500 K を超えると陽電子寿命は格子の熱膨張による上昇をはるかに超えて、大きな上昇を見せる。この上昇が熱平衡原子空孔によるものである。熱平衡原子空孔濃度 C_V は、以下の式に従って、温度上昇に伴って指数関数的に増大することはよく知られている。

$$C_V = A \cdot \exp(-H_F/kT) \quad (3)$$

ここで、 A は定数 (2~5)、 H_F は原子空孔形成エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。アルミニウムの場合、500 K 付近で C_V は 10^{-6} のオーダーに到達し、陽電子寿命に影響を与える濃度となる。すなわち、一部の陽電子が熱平衡原子空孔に捕獲され、230 ps の長い寿命で消滅する。その結果、(2) 式に従って平均陽電子寿命 (縦軸) は急上昇を始める (図4参照)。

700 K を越えた付近で、平均陽電子寿命の上昇は鈍くなり、230 ps に漸近してゆく。これは、空孔濃度の上昇が鈍るため

図5 高温での熱平衡空孔を速い急冷速度で材料中に凍結させるために作成した急冷炉⁸⁾。試料は自由落下により、再現性よく冷浴中に急冷される。

ではない。空孔濃度は (3) 式に従って増え続けるが、すべての陽電子が空孔に捕獲されて 230 ps で消滅するようになり、平均寿命が 230 ps に飽和してしまうためである。これは (2) 式から自明であろう。このような飽和現象は、空孔濃度が原子比で通常 10^{-4} のオーダーに到達すると観測される。図4の変化から、原子空孔形成エネルギー H_F として、0.69 eV が求められている。この値を用いれば、各温度での熱平衡空孔濃度は (3) 式から計算できる。融点での平均陽電子寿命の更なる上昇は、融解に伴う変化である。すなわち、液体アルミニウム中の陽電子寿命は、単一原子空孔中のそれよりも 10 ps 程度長いことがわかる。

5. 急冷アルミニウム中の凍結空孔

アルミニウム合金の初期時効は、溶体化処理後の急冷によって試料中に閉じ込められた熱平衡空孔、すなわち凍結空孔の働きによる。これは、時効温度における熱平衡空孔濃度は溶体化温度における熱平衡空孔濃度に比較すると桁違いに低いこと、ならびに、溶質原子の拡散速度は原子空孔濃度に比例することを考え合わせれば、自明である。陽電子消滅寿命法を用いると、凍結空孔濃度や、凍結された空孔が移動を始める温度を直接見ることができる。

図5は、アルミニウム合金中の凍結空孔を研究するために作成した縦型炉⁸⁾である。マグネットで固定された鉄片からモリブデン細線でつるされた試料は、炉の均熱部にセットされる。溶体化焼なまし後、内部を大気圧のアルゴンガスで満たし、底のゲートバルブを開き、直ちにマグネットをはずす。試料は自由落下し、直下の急冷浴に焼き入れられる。焼入れ浴は、純アルミニウムの場合は -20°C に冷却した飽和食塩水を、合金の場合は氷水を用いた。この炉を用いれば、再現性よく高速焼入れ状態を得ることができる。溶質原子の種類や

図6 高純度アルミニウム中の凍結空孔とその挙動⁸⁾。
横軸は等時焼なまし温度。空孔は室温以下で移動し、
一部は二次欠陥（転位ループ）になる。

濃度が異なる試料について、同一の急冷条件を与えることは、凍結空孔の挙動を比較研究する上で、極めて重要である。

図6に、純アルミニウム中の凍結空孔の、等時焼なましに伴う回復挙動⁸⁾を示す。5N (99.999%)の純アルミニウムを図5の急冷炉を用いて、678 Kから253 Kの食塩水中に焼入れ、260 Kから560 Kまで30 Kごとに各15 minの焼なましを施し、陽電子寿命を測定した。陽電子寿命の測定温度は110 Kであり、測定中の試料内部の変化は無視できる。横軸は焼なまし温度、縦軸は平均陽電子寿命である。急冷直後の陽電子寿命は約200 psであり、熱平衡空孔が凍結されていることがわかる。室温以下に見られる平均陽電子寿命の減少は、凍結空孔がこのような低温でも、移動・消滅することを明瞭に示している。純アルミニウム中の空孔は室温以下で移動・消滅し、一部は2次欠陥として転位ループを形成することが知られている^{1),6),9)}。転位ループになると比較的安定になるが、図6でも見られるように、転位ループも400 Kから500 K付近で分解消滅する^{1),9)}。500 K以上で陽電子寿命が再び上昇するのは、等時焼なまし温度における熱平衡原子空孔が再び試料中に凍結されるためである（等時焼なまし後その温度から急冷している）。

6. アルミニウム中の空孔挙動に与える溶質原子の効果 (Snの例)

溶質原子は、原子空孔の移動に極めて大きな影響を与える。ここでは、アルミニウム合金の時効現象に大きな効果を持つ、Snの例を示す。図7は、希薄Al-Sn合金中の凍結空孔の、等時焼なましに伴う回復挙動を示す⁸⁾。試料として、図6の実験に用いたものと同じ5Nの純アルミニウムに5Nの純Snを添加し、Al-0.018at%Sn合金を作成した。純アルミニウムの場合と同様に図5に示した急冷炉を用い、778 Kから氷水中に急冷した。急冷温度を上げたのは、Snの固溶限を確実にクリアし、固溶を保障するためである。等時焼なまし条件ならびに陽電子寿命の測定条件は、前項の純アルミニウムの場合と同じである。

純アルミニウムの場合（図6）と、Sn添加材の場合（図7）を比較して、まず目に付くのは、急冷直後の値がSn添加材の場合、約230 psと高い点である。この原因は、単に急冷温

図7 Snを0.018at%添加したアルミニウム中の原子空孔挙動⁸⁾。空孔の移動温度が純アルミニウムの場合（図6参照）に比べて大きく高温側にシフトしている。

度が高いせいではなく、固溶しているSn原子と原子空孔の強い相互作用の結果、多量の原子空孔が凍結されたせいである。溶体化温度でアルミニウム中に形成された熱平衡原子空孔は、急冷中に温度低下に従ってsinksに消えようと拡散するが、その途中で固溶Sn原子と結合し、足止めされる。そのため、純アルミニウムの場合と比較すると、はるかに多量の原子空孔が材料中に凍結されている。また、ほとんどの凍結空孔が単一空孔-溶質複合体の形で試料中に凍結されているため、陽電子寿命値はほぼ230 psに飽和している。

アルミニウム中の原子空孔と固溶Sn原子との強い相互作用は、その後の回復挙動に更に明確に現れている。まず、図7から明らかなように凍結空孔はSn原子に捕獲され350 K付近まで移動できない。これは、250 Kでも空孔が移動する純アルミニウムの場合（図6参照）と大きく異なる。アルミニウムにSnが添加された場合、室温時効が抑制される現象は知られていたが、この測定結果は、その原因はSn原子が原子空孔を捕獲しその移動を強く抑制するためであることを、疑いの余地なく示している。詳細は研究論文⁸⁾に譲るが、その後も原子空孔とSn原子は相互作用を持ち、400 K付近で一度平均寿命が上昇したあと、450 Kを越えてからようやく大量の過剰空孔が移動・消滅に向かう（図7参照）。低温時効では時効を遅らせるSn原子が、高温時効では析出を促進すると期待されるが、その理由はここにある。

わずか180 at ppmの溶質を添加しただけで、原子空孔の移動温度が200度も上昇する理由は、原子空孔とSn原子との直接相互作用以外にあり得ない。析出による影響など他の解釈の可能性をなくするために、あえて0.018at%Snという超希薄合金を作成し、測定対象とした。本実験条件では凍結空孔の量は数十 ppmのオーダーであり、180 at ppmのSn原子から十分に劇的な影響を受ける。他の溶質原子と原子空孔との相互作用については別の機会に譲る。

7. 空孔挙動に与える析出の影響 (Al-Cu合金の例)

析出物がある場合の空孔挙動を見るために、最も基本的なアルミニウム-銅二元合金の例¹⁰⁾を図8に示す。Al-4mass%Cu合金を803 Kで溶体化処理した後、直ちに氷水中に焼入れた。ただし、この場合は図5の急冷専用炉を用いて

図8 Al-4mass%Cu 合金中の空孔挙動¹⁰⁾。空孔移動温度の高温側へのシフト以外に、析出物形成に伴い空孔が導入されることが示唆されている。

いないため、急冷速度は純アルミニウム（図6）や希薄 Al-Sn 合金の場合（図7）よりも遅い。それでも、急冷直後の値は完全結晶の陽電子寿命より約 40ps 高く、過剰空孔が材料中に凍結されていることがわかる。

その後の等時焼なまし（この場合は 30K ごとに各 200 分焼なまし）過程の変化（図8）に目を移すと、アルファベットの W の形をしていることが特徴である。まず、室温から 380K 付近にかけての平均陽電子寿命の下がり、凍結空孔が移動し、sinks に消滅する過程を見ている。この空孔移動の温度は、室温以下で空孔が移動する純アルミニウムの場合（図6）に比べて 100°C 程度高い。しかし、希薄 Al-Sn 合金の場合（図7）に比べると、100°C 以上低い。つまり、アルミニウム中の銅原子も空孔と結合エネルギーを有し、空孔の移動温度を高温側にシフトさせるが、その程度は、Sn 原子の場合ほど大きくはないことを示している。

673K 以上に見られる平均陽電子寿命の上昇は、各焼なまし温度における熱平衡空孔が、再び材料中に凍結されているせいである。図8の変化で、純アルミニウム（図6）や希薄 Al-Sn 合金の場合（図7）と最も異なる特徴は、400~500K に見られる平均陽電子寿命の異常な上昇である。これが、銅原子の析出に伴う変化であることは、疑いの余地はない。何が起きているかを明らかにするために、陽電子消滅スペクトルの成分解析を行い、形成されている欠陥の種類を調べると、急冷直後と同じ種類の欠陥すなわち単原子空孔が形成されていることが明らかとなった¹⁰⁾。

この点をより明確にするために、同じ Al-4mass%Cu 合金を 803K から焼入れ、403K で等温焼なましを行った結果¹⁰⁾を図9に示す。横軸は焼なまし時間、縦軸は平均陽電子寿命を示す。急冷操作によって凍結された空孔は、0.25 時間以内に急激に減少するが、それ以降平均寿命は上昇に転じ、128 時間で急冷直後よりも高い 216ps まで上昇する。成分解析を行うと、この平均寿命の上昇は、空孔もしくはそのクラスターが形成されていることが示唆される¹⁰⁾。一方、従来の研究によれば、図9で平均陽電子寿命の上昇が観察されている時間域は、まさに GPI ゾーンが形成される時効条件である。この

図9 403K で等温焼なましされた Al-4mass%Cu 合金中の空孔挙動¹⁰⁾。GPI ゾーン形成に伴い空孔が導入されることが示唆されている。

観察結果から、われわれは GPI ゾーンの形成に伴って、新たに（凍結空孔とは別に）原子空孔が形成されると考えている。従来の教科書には記述のない新しい空孔形成機構であるが、我々は類似の異常空孔形成現象を、他の相変態（規則・不規則変態^{11),12)}、水素吸蔵^{13)~15)}など）でも明らかにしており、「相変態誘起空孔」と名付けている。詳細はここでは述べないが、内部ひずみが主要原因である¹⁶⁾。Al-Cu 合金の場合は、GPI ゾーンが持つ大きな内部ひずみが、空孔濃度を増大させていると考えられる。

最近、いくつかの 6000 系のモデル合金についても、本稿で述べたような測定を行い、空孔や析出物の挙動を調べているが、その成果については、紙面の関係で別の機会に譲りたい。

8. おわりに

1970 年前後に、陽電子は物質中の原子空孔型欠陥に捕獲され、その位置で電子と対消滅することが正しく認識された。空孔型欠陥中では電子密度が低いため陽電子寿命は長くなり、それぞれの欠陥種に固有の値（150ps~500ps）をとる。検出感度は、原子空孔の場合通常 1ppm 程度でも測定に掛かり、100ppm あればほぼすべての陽電子は原子空孔に捕獲されて消滅する。つまり、陽電子は微弱な欠陥の信号をおよそ 10⁴ 倍に増幅してくれる訳で、この手法の持つ優れた特徴となっている。

陽電子寿命法は元来非破壊で、高感度にその場測定が可能であり、しかも各欠陥種とその濃度を独立に求めることができる。この特徴は、陽電子が物質を構成する電子の反粒子であり、正の電荷を持つという点から生じており、原子空孔研究に関して、今後も独自の有用性を発揮してゆくと期待される。さらに、陽電子消滅 γ 線同時計数ドブラー広がり法の出現により、空孔周辺の元素分布や、溶質ナノクラスターそのものの研究も可能となりつつある。今後アルミニウム合金についてもより詳細な研究が可能になると期待される。

参 考 文 献

- 1) 白井泰治：日本金属学会会報, **27** (1988), 869-877.
- 2) Y. Shirai, K. Matsumoto, G. Kawaguchi and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Forum, **105-110** (1992), 1225-1228.
- 3) M. Mizuno and Y. Shirai: unpublished.
- 4) M. J. Puska and R. M. Nieminen: J. Phys. F, **13** (1983), 333.
- 5) 白井泰治：まてりあ, **39** (1998), 567-570.
- 6) 白井泰治：まてりあ, **37** (2000), 61-67.
- 7) W. Eckert and H.-E. Schaefer: in Positron Annihilation 8, (eds. L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers), World Scientific, Singapore, (1989), p. 407.
- 8) 木原照夫, 荒木秀樹, 水野正隆, 白井泰治：未出版.
- 9) 白井泰治, 山口正治：バウンダリー, **5** (1989), 22-27.
- 10) 見角幸一, 荒木秀樹, 水野正隆, 白井泰治：未出版.
- 11) Y. Shirai, F. Nakamura, M. Takeuchi, K. Watanabe and M. Yamaguchi: in Positron Annihilation 8, (eds. L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers), World Scientific, Singapore, (1989), p. 488.
- 12) P. Chalermkarnnon, H. Araki and Y. Shirai: Materials Transactions JIM, **43** (2002), 1486-1488.
- 13) Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura and K. Sakaki: J. Alloys and Compounds, **330-332** (2002), 125-131.
- 14) K. Sakaki, T. Yamada, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: Materials Transactions JIM, **43** (2002), 1486-1488.
- 15) 白井泰治, 荒木秀樹, 榊 浩司：金属, **72** (2002), 660-663.
- 16) Y. Shirai et al.: to be published.