陽電子をプローブとした ナノ・サブナノスケールの局所元素分析

永井 康 介* 長谷川 雅 幸**

1. はじめに

数多くの優れた元素分析法が存在する現在においても、金属材料内部のナノ・サブナノスケールの局所領域の元素分析には困難を伴うことが多く、金属材料ナノ構造の理解の妨げの一つになっている。例えば、溶質・不純物原子の析出機構を理解しようとするとき、多くの置換型原子の移動が空孔との位置交換によって行われるため、空孔-溶質・不純物原子複合体の同定、すなわち空孔周囲の元素分析が非常に重要である。しかしながら、空孔周囲という特定の局所領域の元素分析を可能にする手法は従来存在しなかった。また、析出の極初期段階あるいは析出物の前駆体のようなナノ・サブナノ寸法の溶質クラスターの元素分析に関しても、幾つかの有効な手法が存在するが、いずれもその検出限界に近く、溶質クラスター中の溶質濃度等について確定的な結論が出せない場合も多い。

最近、陽電子消滅測定技術の進歩によって、陽電子をプローブとしたこれら局所領域の元素分析が可能になってきた。陽電子は空孔型欠陥に敏感なプローブとして、古くから良く知られているが⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾、従来一般的に用いられてきた陽電子寿命法は、空孔型欠陥の寸法や数密度の情報が得られる一方、元素同定に関する直接の情報を持ち合わせていなかった。しかし、最近開発された陽電子消滅同時計数ドップラー広がり(Coincidence Doppler Broadening: CDB)法によって、陽電子の消滅サイトの元素同定が可能になり、様々な系の空孔周囲の元素分析が行われるようになった⁽⁶⁾⁻⁽¹²⁾。さらに、陽電子は、空孔型欠陥ばかりでなく、ある種のナノ・サブナノ寸法の溶質クラスターも敏感に検出できることが明ら

かになり⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾、その元素分析も可能になってきた。

本解説では、CDB法を含めた陽電子消滅法の原理とともに、陽電子を用いた局所領域の元素分析の応用例として、Al時効合金の析出機構⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾や、Fe中Cu不純物の照射促進析出機構⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾の研究例を解説し、陽電子消滅法の有用性を示す。

2. 陽電子消滅法

電子の反粒子である陽電子は、材料に入射すると材料中の電子の1つと対消滅し、多くの場合2本の γ 線をほぼ正反対方向に放出する。この消滅 γ 線を検出することによって、消滅前に陽電子が存在したサイトの電子の状態を調べる方法が、陽電子消滅法である。

(1) 陽電子の自己探索性とサイト選択性

材料に入射した陽電子は数psの短時間で熱化し、消滅までの間(約100ps程度の平均寿命)材料中を100~200nm程度拡散して自分の好きなナノスケールのサイトを自ら探し回る(自己探索性)。陽電子がそのサイトを見つけるとそこに局在して消滅し、そのサイトの情報のみを持った消滅 γ 線を放出する(サイト選択性)。このため、陽電子の好きなサイトが、我々が今調べたい対象である場合、陽電子は、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、金属内部のナノスケールの局所領域固有の情報を、高感度で与えてくれる(図1参照)。

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⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。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

* 東北大学助教授；金属材料研究所(〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田)

** 東北大学教授；金属材料研究所

Local Elemental Analysis of Nano- and Subnano-Scale Area by Positron Annihilation Spectroscopy; Yasuyoshi Nagai*, Masayuki Hasegawa** (Institute for Materials Research, Tohoku University, Higashi Ibaraki, Ibaraki)

Keywords: positron annihilation, local chemical analysis, vacancy, solute cluster, vacancy-solute complex

2005年2月17日受理

図1 材料中の陽電子の一生．(a) 陽電子の入射，(b) 熱化，拡散，(c) 空孔型欠陥や陽電子親和性溶質クラスター等への捕獲，対消滅．白丸はマトリックス原子，赤丸は溶質(不純物)元素原子を表す． γ_1, γ_2 はほぼ正反対方向に放出される消滅 γ 線(エネルギー $mc^2 = 0.511$ MeV)を示す．

ド)では陽電子の感じるポテンシャルが下がり，陽電子の捕獲が起こる．同様に陽電子は，金属ガラス中に構造的に存在すると考えられている，原子間の比較的大きな隙間(自由体積と呼ばれる)等にも捕獲される⁽²¹⁾．また，最近我々は，元素によって陽電子の好き嫌いがあり，マトリックスよりも陽電子の好きな(陽電子親和性の高い)元素からなる溶質クラスターには，たとえ空孔型欠陥がなくても，陽電子が非常に敏感に捕獲されることを見いだした⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾．この他，金属材料ではないが，高分子材料中の極性基の負に帯電した部分にも，正の電荷を持つ陽電子は捕獲される⁽²²⁾．これらの捕獲サイトが，陽電子による局所元素分析が可能となるサイトである．

(2) 陽電子による元素分析法：CDB法

陽電子が消滅する相手の電子が属する元素の同定は，元素固有の状態をもつ内殻電子の運動量分布を測定することによって行う(同時計数ドップラー広がり(CDB)法)⁽⁶⁾⁻⁽¹²⁾．

陽電子・電子対が2光子対消滅すると，ほぼ正反対方向に2本の γ 線(γ_1, γ_2)が放出される．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本の消滅 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2のように，陽電子・電子対の運動量 $\vec{p}$ 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(m : 電子の静止質量， c : 光速， E_B : 電子の束縛エネルギー)．式(2)又は式(3)のどちらか一方を利用して，2本のうち一方の消滅 γ 線のエネルギー分布を測定することにより， p_L 方向の運動量分布を得る方法がドップラー広がり

図2 陽電子・電子対消滅の概念図．ドップラー広がり法では γ 線方向の運動量 p_L を測定する．

図3 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(CDB)法の比較(試料は純Fe)．同時計測によりバックグラウンドが3桁程度低下していることがわかる．

法である． $\vec{p}$ は正確には消滅した陽電子・電子対の運動量であるが，通常の場合，陽電子は十分熱化した後消滅するので，ほぼ電子の運動量と考えて差し支えない．

今調べたい内殻電子は，実空間では原子核近傍に局在しているため，不確定性原理により，運動量空間では幅広い分布を持つ．また陽電子は，同じ正電荷を持つ原子核の付近にはあまり近づけないので，主として格子間に高い分布をもつ伝導電子と消滅し，内殻電子と消滅する割合はかなり小さい．このため，減多に起こらない内殻電子との消滅を検出するためには，十分にバックグラウンドの低い測定が必要である．ところが，通常のドップラー広がり法では，バックグラウンドが高く内殻電子の運動量分布を精度よく測定することは難しい．

これを解決するために，CDB法では2本の消滅 γ 線のエネルギーを同時計測する．式(2)，(3)より，2つの 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 E_B を除いて一定になる．この条件下で2つの γ 線のエネルギーの差を取ると，

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

となり，再び γ 線方向の運動量を測定できる．これがCDB法の原理である．図3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．バックグラウンドが通常のドップラー広がり法に比べて約3桁減少したことがわかる．横軸は運動量であるが，内殻電子の運動量分布を反映するのは $10 \times 10^{-3} mc$ 程度以上の運動量領域(以下，高運動量

領域と呼ぶ)である。同時計数を取ることによって、初めて内殻電子を調べることが可能になったことがわかる。

CDB スペクトルの実際の解析では、その比率曲線：

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

を導入する。これはスペクトル全領域の総カウントで規格化された各 CDB スペクトル $N(p_L)$ を、基準となる元素固体の 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と同じ元素の電子とのみ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。高運動量領域の比率曲線の形状は元素固有であり、その形状から陽電子が消滅する相手の電子が属する元素の同定が可能となる。(なお、化学結合や結晶構造が内

殻電子の運動量分布に与える影響は非常に小さく、CDB スペクトルには殆ど反映されない。)

例として、図 4(a) に Al に対する Cu, Ag, Mg の比率曲線を示す。Al 合金中の空孔-Cu, Ag, Mg 複合体に陽電子が捕獲されたとすると、陽電子の一部はそれぞれ Cu, Ag, Mg の電子と消滅する(図 5 参照)。このとき比率曲線が図 4(a) のどれに似ているかを調べることによって、空孔-Cu, Ag, Mg 複合体の同定を行うことができる。一般的に、CDB 法における元素分析感度は、元素間の内殻電子構造(運動量分布)の差異で決まるため、原子番号が離れている元素、特に周期律表で異なる周期の元素に対して高感度になる⁽⁸⁾。図 4(a) の例では、Mg の内殻電子構造は原子番号が 1 つしか違う Al と非常に似ているのに対して、Al と周期の異なる Ag, Cu のそれは大きく異なる。このため、Mg に比べて Ag, Cu の Al に対する CDB 比率曲線の変化は大きくなり、Al 中の Ag, Cu の元素分析感度は Mg よりも高くなる。

図 4(b) には Fe に対する Cu, および中性子照射した Fe の比率曲線を示す。同じ Cu であっても基準とした元素が異なれば、比率曲線も異なる。このため、Al 基合金の場合は Al を基準とした比率曲線を、Fe 基合金の場合は Fe を基準とした比率曲線を用いて比較しなければならない。また、中性子照射した Fe 中ではナノボイドが形成し、陽電子はそこに捕獲される。ナノボイドの内表面の元素はやはり Fe なので、陽電子は当然 Fe の電子と消滅する。このため、比率曲線の高運動量領域の分布は一定である。しかし、高運動量領域での分布は、全体として 1 より低下し、それを補うように低運動量領域($5 \times 10^{-3} mc$ 程度以下の領域)での分布が増加している。これは、陽電子が空孔型欠陥に捕獲されると、欠陥の中央部の原子の欠けたところに主として存在・消滅し、従って原子の芯に近いところ、すなわち内殻電子が主として存在するところでの存在・消滅が相対的に減少するためである(図 5 参照)。

図 4 Al に対する Cu, Ag, Mg の CDB 比率曲線(a), および Fe に対する Cu, および中性子照射した Fe の CDB 比率曲線(b). (a) の Cu, Ag に対しては Mg に比べて感度が高いため、比率曲線の振幅を 20% に縮小している。

図 5 Al 中の空孔-Cu (a), Mg (b), Ag (c) 複合体に捕獲された陽電子の模式図。このとき、陽電子の一部はそれぞれ Cu, Mg, Ag の電子と消滅する。

図6 Fe中の空孔，空孔集合体に捕獲された陽電子寿命の理論計算値。

(3) 陽電子寿命法

陽電子寿命法は，古くから最も一般的に用いられている測定方法であるが，CDB法とは別の有用な情報が得られるので，ここで簡単に説明する．陽電子の寿命は，陽電子の周りの電子密度に反比例する．空孔内では消滅の相手となる電子の密度は低いので(図5参照)，陽電子がそこに捕獲されるとその寿命は長くなる．図6にFe中の空孔，空孔集合体に捕獲された陽電子寿命の理論計算値を示す⁽²³⁾．3次元空孔集合体が大きくなるにしたがって，陽電子寿命が延びる．このことを利用して，陽電子寿命から空孔集合体の大きさを見積もることができる．また，空孔型欠陥の数密度が比較的低い場合(100 ppm程度以下)，一部の陽電子は空孔型欠陥に捕獲される前にバルクで消滅する．このためバルクと欠陥での全体としての陽電子平均寿命は，空孔濃度に依存し，空孔濃度が高ければ長くなり，低ければ短くなる．

3. 空孔周囲の元素分析

以上で説明した陽電子消滅法を用いると，従来の手法では困難であった，空孔周囲の元素分析が可能になる．その応用例として，Al時効合金の析出機構，Fe中Cu不純物の照射促進析出機構の研究例を紹介する．

(1) Al合金の時効析出機構における焼き入れ空孔の役割

近年，Al合金の時効析出機構の研究は，3次元アトムプローブ(3DAP)法の適用によって大きく進展した⁽²⁴⁾．3DAPは高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)でも観察できない微小な溶質クラスターを検出し，その形状を精度よく解析することができるため，様々な合金中のクラスターの形成過程が明らかになってきた．一方，前述のようにAl中の溶質原子は空孔との位置交換により移動する．このため，時効初期の溶質原子の振る舞いを理解するには，焼き入れ空孔の挙

図7 Al-1.1 at% Cu-1.7 at% Mg合金の時効硬化曲線．時効極初期段階での急速に硬化する(矢印)．

図8 Al-1.7 at% Cu-1.3 at% 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比率曲線と陽電子平均寿命．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．

動，特に空孔-溶質原子複合体の形成を併せて解明することが必要である．そこで，上記の陽電子消滅法が，以下に示すように活躍する．

(a) Al-Cu-Mg合金⁽¹⁷⁾

2000系Al合金の基本系であるAl-Cu-Mg合金では，図7に示すように，150～200°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．この初期硬化の原因として，GPBゾーンと呼ばれる溶質クラスター形成⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾や，S'相の転位上での不均一析出⁽²⁷⁾等の様々な説が提唱されてきた．しかしながら，最近の3DAPおよびHR-TEM観察の結果，GPBゾーン，S'相どちらも観察されないにもかかわらず硬化すること，GPBゾーンは長時間時効後に起きる第2段階の硬化に寄与していることが明らかになった⁽²⁸⁾．それでは，何が転位の移動を阻害し，硬

化をもたらしているのでしょうか？

図8にAl-1.7at%Cu-1.3at%Mg合金の530℃から氷水へ焼き入れ直後と150℃, 15s時効後のCDB比率曲線と陽電子平均寿命を示す。焼き入れ直後は、陽電子平均寿命(218ps)がバルクのそれ(166ps)に比べて非常に長く、多量の空孔(空孔での陽電子寿命は約245ps⁽²⁹⁾)が残存していることを示す。また、CDB比率曲線の形状は、図4(a)と比較すると、CuよりむしろMgに似ている。このことから、空孔(V)-Cu複合体ではなく、主としてV-Mg複合体が形成されていること、すなわち、焼き入れ空孔はMgに捕まって存在していることがわかる。

しかし、150℃で僅か15sの時効によって、陽電子平均寿命は195psへと急激に減少する。これは、150℃において、V-Mg複合体が急速に移動し、その多くがシンク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。空孔の主なシンクは転位であることから、150℃での短時間時効後は、転位にMg, Cu原子が偏析していると考えられる。

以上の陽電子消滅による結果は、Al-Cu-Mg合金の初期硬化の原因が、転位に偏析したMg, Cu原子による転位のピン留めであることを強く示唆している。また、GPBゾーンが長時間時効後に非常に遅れて形成すること⁽²⁸⁾は、このように短時間時効後によって空孔の多くが消滅し、溶質原子の拡散が遅くなったためであると考えられる。

(b) Al-Cu-Mg-Ag合金⁽¹⁸⁾

3元系Al-Cu-Mg合金に少量のAgを添加すると、時効中の溶質原子の振る舞いが大きく変わる。前述のように、Al-Cu-Mg合金では、短時間時効では3DAPでも溶質クラスターが全く観察されないのに対して、4元系Al-Cu-Mg-Ag合金では時効初期にAgとMg原子が複合クラスターを形成することが、3DAPによって明らかになっている⁽³⁰⁾。また、3元系では多数の転位ループが形成されるが、Agを含む4元系では転位ループは殆ど形成されない。このような大きな差異は、以下に示すように、空孔とAgの相互作用によって説明できる。

図9にAl-1.9at%Cu-0.3at%Mg-0.2at%Ag合金の焼き入れ直後と180℃, 15s時効後のCDB比率曲線と陽電子平均寿命を示す。焼き入れ直後の陽電子平均寿命(219ps)は、3元系Al-Cu-Mg合金のそれ(218ps)にほぼ等しく、多量の焼き入れ空孔が残存していることを示す。また、CDB比率曲線には、3元系の場合と異なり、陽電子とAg電子との消滅に対応する $12 \times 10^{-3} \text{ mc}$ 付近のピーク(図4参照)が見られる。このことは、空孔の一部はAgと複合体を形成していることを意味する。ところで、2元系Al-Ag合金では、焼き入れ空孔が殆ど凍結されないことがわかっている⁽¹⁸⁾、空孔はAgのみでは安定化しない。よって、空孔はAgだけでなくMgとも結合し、空孔-Mg-Ag複合体を形成して安定化していると考えられる。(前述のように、Al中ではMg

図9 Al-1.9at%Cu-0.3at%Mg-0.2at%Ag合金の焼き入れ直後と180℃, 15s時効後のAlに対するCDB比率曲線と陽電子平均寿命。

に比べてAgに対する感度が高いため、図9のCDB比率曲線ではMgの成分がAgの成分によって埋もれてしまい、Mgの寄与は明瞭でない。)

180℃, 15s時効では、CDB比率曲線におけるAgに由来するピークがさらに強くなる一方、陽電子平均寿命(208ps)は3元系の場合(195ps)に比べて長く、空孔がより高い確率で残存していることを示す。これは、焼き入れ直後から存在する(未だAgとは結合していない)V-Mg複合体が180℃で移動する過程でAgを捉え、V-Mg-Ag複合体、さらには空孔を含んだMg, Ag複合クラスターを形成することによって安定化することを示唆している。これらの結果は、3DAPによるMg-Ag複合クラスターの観察とよく対応する。また、空孔の移動が抑制されることによって、その集合体である転位ループの形成も抑制されることが理解できる。

以上に紹介した例は、陽電子消滅法によるAl合金の時効析出機構研究の一部である。その他の最近の研究に関しては文献⁽³¹⁾を参照されたい。

(2) 中性子照射したFe-Cu合金中のCuに覆われたナノボイド⁽¹⁹⁾

約30年前に製造された初期の原子炉圧力容器鋼に0.3mass%程度含まれるCu不純物原子は、長期間の中性子照射によって析出し、それが圧力容器鋼の脆化の主因の1つとなると考えられている⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾。このため、Fe中Cu不純物の照射促進析出機構の解明は重要である。ここでは、圧力容器鋼のFe-Cuモデル合金を原子炉温度の約300℃で照射し、その結果形成する空孔-Cu原子集合体について説明する。

中性子照射後のFe-0.3mass%Cu合金の陽電子寿命は、長寿命300ps(約30%)と短寿命170ps(約70%)の2成分に解

図10 中性子照射直後および照射後400℃焼鈍した Fe-0.3 mass % Cu 合金の Fe に対する CDB 比率曲線。参考のため、純 Cu の比率曲線も示す。

析される。これは、殆ど全ての陽電子が、約10個程度の空孔集合体(ナノボイド、300ps に対応、図6参照)や、空孔や転位(170ps に対応)に捕獲されていることを示している。

図10に CDB 比率曲線を示す。低運動量領域($5 \times 10^{-3} mc$ 以下)では1よりも大きくなり、高運動量領域で低くなっているのは、2.(2)でも述べたように、陽電子が空孔、ナノボイドなどの空孔型欠陥へ捕獲され、伝導電子との消滅割合が相対的に増加し、内殻電子との消滅割合が減少したことによる。しかし、この内殻電子との消滅が減少している高運動量領域において、Cu の内殻電子との消滅に固有の $24 \times 10^{-3} mc$ 付近のピーク(図4参照)が明確に観察されている。さらにこのピーク強度の解析から、殆ど全ての陽電子が Fe の電子ではなく Cu の電子と消滅していることがわかった(ピーク強度の定量解析については文献(19),(22)を参照)。

これらのことは、中性子照射によって、空孔と共に Cu 原子が集合体を形成したこと、さらに、その集合体は、内部に空孔(あるいはナノボイド)、その外側を Cu 原子が覆うような構造をしていることを示す(図11(a),(b)参照)。別の言い方をすれば、ナノボイドの内表面の(世界最小の?)“Cu メッキ”であろう。空孔-Cu 原子集合体がこのような構造をとる理由は、Cu の表面エネルギーが Fe のそれよりも小さいためである⁽³⁵⁾。

圧力容器鋼の脆化の主因は、Cu の照射促進析出の他に、P の粒界偏析、それ以外を総称してマトリックス欠陥と分類されている。マトリックス欠陥の実態は、未だに解明されていないが、その候補としてここで述べたナノボイドや転位ループが挙げられている。従来、Cu 析出物とナノボイドの形成は別々に議論されてきたが、上記の結果は、両者は一体として形成されるものであり、単純に分類することができないことを示している。本解説の冒頭で述べたように、そもそも

図11 中性子照射により形成する空孔と Cu の集合体の模式図。Cu で覆われた(a) 空孔、(b) ナノボイド、(c) は照射後焼鈍で生成する Fe マトリックスに整合な BCC 構造の Cu 析出物。

Cu 原子は、空孔(この場合は中性子照射によって導入された空孔)との位置交換によって移動し、その結果として Cu 集合体が形成する。Cu を運んできた空孔は300℃では Cu 集合体から完全に解離・消失しないため、Cu 析出物と空孔が一体となって存在していること自体は、非常に自然である。

4. ナノ析出物の元素分析

前節(3.(2))で述べた中性子照射した Fe-Cu 合金を400℃で焼鈍すると、空孔は消失する(陽電子寿命に空孔、ナノボイドに対応する長寿命成分がなくなり、110ps 程度になる)。しかし、Cu 原子集合体は残存し、直径 1 nm 程度の Fe マトリックスに整合な(空孔型欠陥を含まない)BCC 構造の Cu 析出物となる(図11(c)参照)⁽¹⁹⁾。陽電子親和性が Fe よりも Cu の方が高いため、1 nm 程度の Cu 析出物内部に陽電子は捕獲され、析出物内部の電子と対消滅する。そこで、CDB 法により陽電子の消滅相手の元素分析を行えば、それが析出物の元素分析になる。

図10に400℃、30 min 焼鈍後の中性子照射した Fe-Cu 合金の CDB 比率曲線を示す。純 Cu の CDB 比率曲線と殆ど同じであることがわかる。このことは、Cu 析出物がマトリックスの Fe 原子を殆ど含まず、ほぼ全て Cu 原子のみから成ることを示す。

本研究と同様な Cu 析出物に関しては、過去に 3DAP による観察報告がある⁽³⁶⁾。それによると、中性子照射によって形成した Cu 析出物は Fe が数十%程度混入した Cu “富裕”析出物であるとされている。しかし、上記の陽電子消滅の結果は、3DAP がその位置分解能の限界により、実際よりも Cu 濃度を低く見積もっている可能性が高いことを示唆する。Cu 析出物中の Cu 濃度が100%に近いことは、転位と Cu 析出物との相互作用が析出物中の Cu 濃度に強く依存することから、原子炉圧力容器鋼の機械的特性を議論する上で重要であり、マトリックスに Cu がどれだけ残存固溶するかと併せて今後の脆化を予測する上で大切である。析出物の寸法が同

本解説では、紙面の都合上、他のナノ析出物の元素分析の例は割愛するが、一般的に、マトリックスよりも陽電子親和性の高い元素からなる溶質クラスターであれば、全て適用できることを付記しておく。

陽電子は非常に個性的なプローブである。我々測定者の意志とは関係なく、陽電子自らが好きなサイトを探し回り、そのサイトのみの情報を与えてくれる。この陽電子の性質を良く理解し、陽電子がどのサイトにいるのかを正しく判断できれば、本稿で示したように、他の手法では得られない、ナノ・サブナノスケールの局所領域の貴重な情報を得ることができる。また、本稿では、局所領域の“元素分析法”としての陽電子消滅法に特化して解説したが、陽電子を用いて局所領域の原子・電子構造も調べることができる。例えば、陽電子消滅2光子2次元角相関法を用いると、伝導電子の詳細な電子構造(フェルミ面)を直接観測できるし⁽³⁷⁾、陽電子消滅時間-運動量相関測定法を用いると、ナノ析出物の数密度等に関する情報も得ることができる。さらに、陽電子を含んだ系の第一原理計算と実験を比較することによって、実験結果の解釈の信頼性をより高めることができる。勿論、陽電子消滅法のみでは解明できないことは数多くあり、従来の手法と陽電子消滅法のお互いの得意分野を上手く組み合わせることによって、材料科学の多くの問題が解決できると期待される。

文 献

- (11) Z. Tang, M. Hasegawa, Y. Nagai, M. Saito and Y. Kawazoe: Phys. Rev. B, **65**(2002), 045108–1–10.
- (12) Z. Tang, M. Hasegawa, Y. Nagai and M. Saito: Phys. Rev. B, **65**(2002), 195108–1–8.
- (13) 永井康介, 長谷川雅幸: *ぶんせき*, **7**(2003), 374–381.
- (14) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai and F. Kano: Phys. Rev. B, **61**(2000), 6574–6578.
- (15) M. J. Puska, P. Lanki and R. M. Nieminen: J. Phys., Condens. Matter, **1**(1989), 6081–6093.
- (16) G. Dlubek: Mater. Sci. Forum, **13–14**(1987), 11–32.
- (17) Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono and M. Hasegawa: Acta Mater., **49**(2001), 913–920.
- (18) Y. Nagai, T. Honma, Z. Tang, K. Hono and M. Hasegawa: Phil. Mag. A., **82**(2002), 1159–1572.
- (19) Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai and M. Saneyasu: Phys. Rev. B, **63**(2001), 134110–1–5.
- (20) 永井康介, 長谷川雅幸: 金属, **71**(2001), 742–748.
- (21) K. M. Flores, D. Suh, R. H. Dauskardt, P. Asoka-Kumar, P. A. Sterne and R. H. Howell: J. Mater. Res., **17**(2002), 1153–1161.
- (22) Y. Nagai, T. Nonaka, M. Hasegawa, Y. Kobayashi, C. L. Wang, W. Zheng and C. Zhang: Phys. Rev. B, **60**(1999), 11863–11866.
- (23) H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara and M. Kiritani: Mat. Sci. Eng. A, **350**(2003), 95–101.
- (24) K. Hono: Mater. Sci., **47**(2002), 621–729.
- (25) J. M. Silcock: J. Inst. Metals, **89**(1960–61), 203–210.
- (26) S. P. Ringer, T. Sakurai and I. J. Polmear: Acta Mater., **45**(1997), 3731–3744.
- (27) P. Ratchev, B. Verlinden, P. De Smet and P. van Houtte: Acta Mater., **46**(1998), 3523–3533.
- (28) L. Reich, S. P. Ringer and K. Hono: Philos. Mag. Lett., **79**(1999), 639–648.
- (29) M. J. Puska and R. M. Nieminen: J. Phys. F, **13**(1983), 333–346.
- (30) L. Reich, M. Murayama and K. Hono: Acta Mater., **46**(1998), 6053–6062.
- (31) A. Dupasquier, G. Kogel and A. Somoza: Acta Mater., **52**(2004), 4707–4726.
- (32) W. J. Pyhthian and C. A. English: J. Nucl. Mater., **205**(1993), 162–177, and references therein.
- (33) P. J. Othen, M. L. Jenkins and G. D. W. Smith: Philos. Mag. A, **70**(1994), 1–24.
- (34) G. R. Odette, C. L. Liu and B. D. Wirth: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **439**(1997), 457–469, and references therein.
- (35) L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver and J. Kollar: Surf. Sci., **411**(1998), 186–202.
- (36) P. Auger, P. Pareige, S. Welzeland and J.-C. van Duysen: J. Nucl. Mater., **280**(2000), 331–344.
- (37) Y. Nagai, T. Chiba, Z. Tang, T. Akahane, T. Kanai, M. Hasegawa, M. Takenaka and E. Kuramoto: Phys. Rev. Lett., **87**(2001), 176402–1–4.

★★

長谷川雅幸