

# 低速陽電子ビーム分析技術の現状と課題

満汐孝治\*

(2018年3月6日受理)

## Current status and issues on analytical techniques using slow positron beam

Koji MICHISHIO

### Abstract

Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) is a powerful technique to probe nano-scale pore structures such as defects and free-volumes of materials. PALS with a beam of mono-energetic positrons makes it possible to perform local scanning, both along the plane direction and, by varying the positron energy, depth distributions, of the pore properties in samples. This beam-based technique has been developed and utilized for the analysis of a wide variety of advanced materials. This survey describes the technical details and current status of the PALS technique based on a positron beam, together with issues facing industrial applications. Future prospects and possible research agendas emerging from this survey are also discussed.

### 1. はじめに

近年、原子・分子レベルでの制御・操作を行う、ナノテクノロジーの発展に伴い、材料中に含まれるサブナノ～ナノメートルサイズの微小空隙の分析技術が重要になっている。様々な電子機器に使用されている半導体デバイスの分野では、その製造過程で導入される微小空隙（空孔型欠陥）の濃度やサイズ、不純物が、半導体の電気的特性ひいてはデバイスの性能に大きな影響を及ぼす。鉄鋼材に代表される構造材料の分野では、材料中に含まれる原子空孔等のサイズや濃度が熱処理、時効のプロセスや、疲労脆化の過程で変化する。また、分離膜やガスバリア膜などの高分子膜の透過性能は、材料中の微小空隙のサイズによって大きく左右される。このため、金属、半導体、高分子など材料の適用範囲や、空隙の種類に応じて、微小空隙を定量分析する技術の開発が進められている。

種々の空隙分析手法の適用範囲を図1に示す<sup>1)</sup>。空隙

のサイズや開放性（閉鎖、開口型）、材料形態に応じて、適切な手法を選択する必要がある。ガス吸着法は、窒素ガス等を空隙内に導入し、ガス吸着の等温線から空隙サイズを求める手法である。一方で、水銀圧入法は、水銀を高圧で導入し、その圧力と空隙に導入された水銀量から空隙サイズ分布を求める。それぞれの手法を併用することで、幅広い領域の空隙サイズを評価できるが、ガスないし水銀を空隙内に導入する必要があるため、表面と連結した開放型の空隙にのみ適用できる。他にも、示差

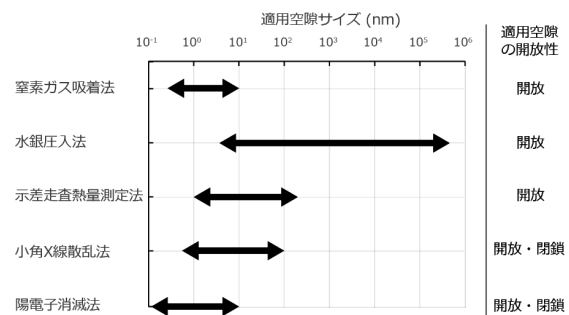


図1 微小空隙分析法の比較<sup>1)</sup>。

\*分析計測標準研究部門 X 線・陽電子計測研究グループ

走査熱量測定を利用したサーモプロメトリ法は、空隙内の水の凝固点がバルク水のそれと異なる現象を利用した手法であり、含水状態の試料測定に対応できる。また、小角X線散乱法では、小角散乱されたX線の強度測定から、空隙・粒子の構造情報を非破壊的に取得する。閉鎖・開放型両方の空隙に適用できるが、粒子と空隙の判別が困難である。

さて、本報告書で詳述する陽電子消滅法では、陽電子を試料に注入し、陽電子と電子が消滅するまでの時間や消滅成分強度を計測することで、試料中の空隙サイズや相対濃度の情報が得られる。本手法は、閉鎖・開放両方の空隙に適用でき、特にサブナノメートルサイズの空隙分析を得意とする。また、試料を壊さない非破壊的な手法である。金属、半導体、高分子等、様々な材料への分析実績があり、その有用性が示されている<sup>2),3)</sup>。

近年の材料創製の分野においては、薄膜や微小の試料、実際の動作環境におかれた試料の分析が求められており、陽電子消滅の分析技術もその要求に呼応する形で進化を遂げて行った。これまで、放射性同位元素から発生するエネルギー分布の広い白色の陽電子を用いて、バルクの平均情報を取得する方法が一般的であったが、注入エネルギー深さを揃えて調整可能な単色可変低速陽電子ビーム技術の開発が進み、基板上に形成された薄膜試料の測定や、表面・界面を探索する高度な測定に対応できるようになった。こうした陽電子ビームを用いた空隙評価法は、電子デバイス材料(Low-k材料<sup>4)</sup>、メッキ銅配線<sup>5)</sup>、イオン注入材料<sup>6)</sup>、太陽電池の封止材<sup>7)</sup>や機能性材料(逆浸透膜<sup>8)</sup>、半導体/高分子境界層<sup>9)</sup>、構造材料(水素脆化機構<sup>10)</sup>、加工損傷<sup>11)</sup>、応力腐食割れ<sup>12)</sup>、金属クラック<sup>13)</sup>)等に幅広く利用されている。

産業技術総合研究所(産総研)では、電子加速器で発生させた高強度の低速陽電子ビームを試料上に集束して走査することで、深さ情報に加えて、空間的な局所情報を兼ね備えた陽電子寿命イメージング技術<sup>14)</sup>を実現している。この技術を応用して、応力を負荷した鉄鋼材料の脆化機構解明<sup>15)</sup>や大気圧雰囲気下での多孔質材料の湿度応答解析<sup>16),17)</sup>など、実環境分析への展開が進んでいる。このように、陽電子ビームを用いた空隙分析技術の高度化、多様化が進んでおり、こうした先端分析法の高度化と確立が先端材料開発を後押しするものと期待されている。

本調査研究では、低速陽電子ビームを用いた空隙分析技術の現状を整理し、これをもとに当該技術の課題を調査する。また、今後の取り組むべき対策を考察し、産総研における陽電子ビーム分析技術を展望する。

## 2. 陽電子ビームを用いた空隙分析法

陽電子消滅を用いた空隙分析法の原理とその測定種別について概説するとともに、陽電子ビームを用いた測定法の詳細を紹介する。

### 2.1 陽電子寿命測定法

すべての素粒子には、質量やスピンの等しく、電荷の符号が反転した、反粒子が存在する。陽電子は電子の反粒子であり、正の電荷をもつ粒子である。陽電子が電子と衝突して消滅を起こすと、多くの場合2本のガンマ線が放出される(対消滅過程)。この時、陽電子と電子の重心系からみて、そのペアの質量エネルギー( $2mc^2=1.022\text{ MeV}$ )が全ガンマ線のエネルギーに転化されることになる。ここで、 $m$ は電子の静止質量、 $c$ は光速である。

陽電子が物質に入射すると、様々な散乱過程によって運動エネルギーを損失する。陽電子と電子の消滅断面積は、電子励起やイオン化、格子振動励起の断面積と比較すると遥かに小さいため、陽電子は消滅する前に散乱を繰り返し、物質との熱平衡に達する(熱化)。その後、陽電子は熱的に拡散され、100 ps ~ 200 ps 程度の寿命で電子と対消滅する。物質中での陽電子の寿命は、陽電子の近傍の電子密度に反比例する。

結晶中に原子核が抜けた空孔型欠陥が存在すると、図2に示すように、正の電荷をもつ陽電子は原子核からのクーロン斥力を受け、結晶中での陽電子の波動関数が空孔内に局在化する。すなわち、捕獲されて空孔内で消滅し易くなる。空孔中では伝導電子の密度は格子間よりも低くなっているため、そこに捕獲された陽電子の寿命は格子間でのそれと比べて長くなる。また、空孔のサイズ

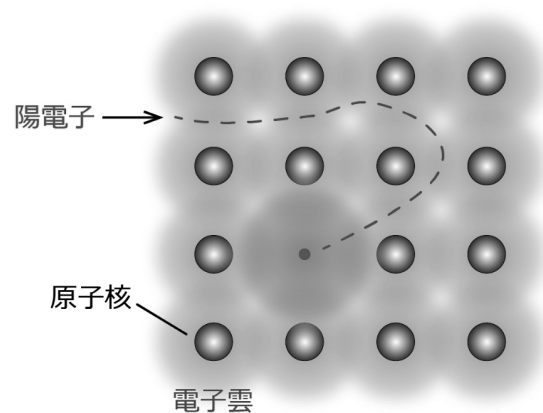


図2 空孔型欠陥に捕獲された陽電子の模式図。

が大きくなると、その内部の電子密度は希薄になるため、寿命は更に延びる傾向となる。すなわち、陽電子の寿命を測定することで、空孔のサイズを定量することが可能となる。これが陽電子寿命測定法の原理である。例として、Fe と Si における、陽電子寿命と空孔サイズの関連の例を図3に示す<sup>18), 19)</sup>。空孔サイズが大きくなるにつれて寿命値が延びていき、サイズがある程度の大きさになると飽和していく。これは、小さいサイズでは陽電子の波動関数が空孔内全域に局在していたものが、大きな空孔集合体（クラスター）ではその内表面に局在するようになり、そこで対消滅を起こすため、寿命値が一定値に近づくためである。陽電子寿命測定法は、他の手法では検出が困難な単一の空孔や空孔クラスターの非破壊分析に用いることができる。

実際の測定では、陽電子を物質に入射する任意の時間（スタート）と、物質中で対消滅した時に放出されるガンマ線の検出時間（ストップ）の差を繰り返し測定して、寿命のスペクトルを得る。このスペクトルにおいて、空孔フリーの完全結晶での寿命と空孔のある場合の寿命、それらのスペクトル強度比の情報からある特定の欠陥への陽電子捕獲率を算出することができる。この捕獲率は欠陥濃度に比例するため、その情報も抽出することができる。空孔に対する検出下限濃度は原子数比で ppm のオーダーであり、半導体で電気的にマイナスチャージした空孔がある場合には、クーロン引力が働いて捕獲率が更に上昇することもある。

絶縁体に陽電子を打ち込むと、陽電子と電子がクーロン力で結合した、ポジトロニウムと呼ばれる状態が形成され得る。金属や半導体の結晶中では、伝導電子によって、陽電子と電子の結合が阻害されてポジトロニウムは

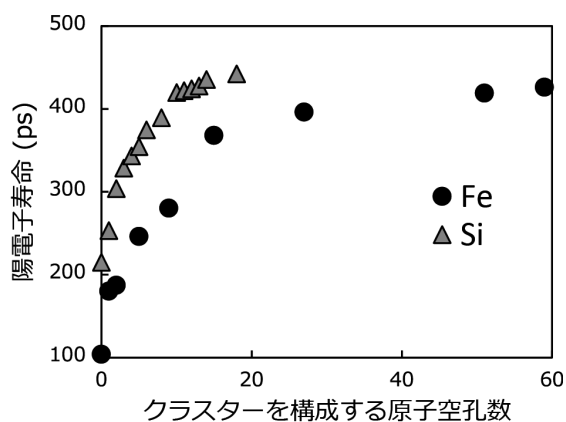


図3 陽電子寿命とクラスターを構成する原子空孔数の関係<sup>18), 19)</sup>。

形成されないが、伝導電子のない絶縁体中ではポジトロニウムの形成が可能となる。陽電子と電子の全スピン  $S$  に応じて二つの固有状態が存在し、パラポジトロニウム ( $S=0$ ,  $p$ -Ps) とオルトポジトロニウム ( $S=1$ ,  $o$ -Ps) に分けられる。多くの場合、 $p$ -Ps と  $o$ -Ps の形成比はスピンの統計重率によって決まり、1:3である。なお、 $o$ -Ps の真空中の寿命 (142 ns) は、 $p$ -Ps のそれ (125 ps) よりも約 1000 倍長く、以下のように物質中の情報を得る良いプローブとなり得る。高分子などの絶縁体中に自由体積や細孔などの空隙が存在すると、 $o$ -Ps はそこに局在し、空隙壁との衝突を繰り返す。この時、 $o$ -Ps 中の陽電子が空隙壁の電子と  $S=0$  の状態で消滅し、寿命が短くなる現象が起こる（ピックオフ消滅）。空隙のサイズによって、壁との衝突頻度、すなわちピックオフ消滅の消滅速度が変化するため、物質中での  $o$ -Ps の寿命から空隙のサイズを推定することができる。

図4に、 $o$ -Ps の寿命と空隙サイズの関係性を示す<sup>20)</sup>。プロットは実験の報告値、曲線はモデル関数を示している。1 nm よりも小さい空隙においては、空隙を球形として仮定して、その寿命  $\tau_{TE}$  (ns) と空隙の半径  $R$  (nm) を関係づけた Tao-Eldrup モデル<sup>21), 22)</sup>、

$$\tau_{TE} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right\}^{-1} \quad (1)$$

が適用できる（図4の破線）。ここで、 $\Delta R$  は電子層の空隙への浸み出し厚さに相当するパラメーターであり、0.166 nm と経験的に求められている。また、1 nm よりも大きな空隙に対しては、(1) 式に真空中での  $o$ -Ps の寿命 ( $\tau_{o-Ps} = 142$  ns) の影響を考慮に加えた、modified

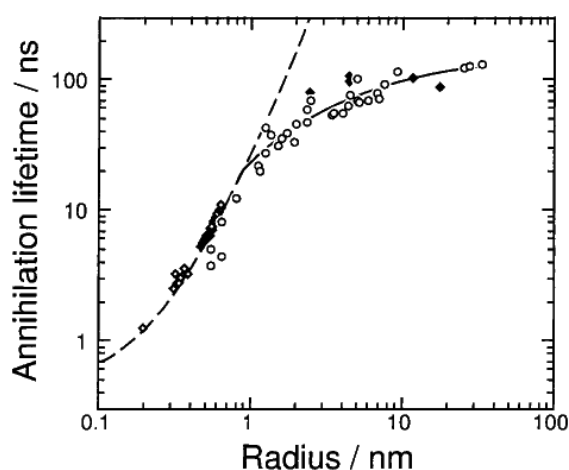


図4 高分子中での  $o$ -Ps の寿命と空隙半径との関係 (Reprinted with permission from Ref. 20). Copyright 1999 American Chemical Society).

Tao-Eldrup モデル<sup>20)</sup>が適用される (図4の実線). 測定で得られた *o*-Ps の寿命を, これらの式で変換することで, 空隙の半径が推定される. また近年, 古典的なモデルをベースに, *o*-Ps の平均自由行程を変数として, 空隙形状と *o*-Ps 寿命を対応づける形状フリーモデル<sup>23)</sup>も提案されている. *o*-Ps の寿命測定は, 他の手法では測定が出来ない, 外部から隔離された閉鎖型の空隙をプローブするユニークな分析手法である.

### 2.2 寿命測定の種別

寿命測定の種別として, バルクの平均情報が得られる線源法と, 深さ分解能を備えた陽電子ビーム法がある.

線源法では, 陽電子を放出する放射性同位元素が用いられ, 半減期の長い<sup>22</sup>Na 線源がよく利用される. これを同じ材料から切り出した試料片で挟み, 陽電子の放出と同時に線源から放出される崩壊ガンマ線をスタート信号に, 試料中での陽電子の対消滅ガンマ線をストップ信号として, 寿命測定を行う. 線源を試料で挟み込むのは, 試料外での陽電子の消滅を抑えるためである. <sup>22</sup>Na 線源の場合, 放出される陽電子の運動エネルギースペクトルは 540 keV にまで広がっているため, 陽電子は試料表面から 0.1 mm 程度の深さにまで侵入する. すなわち, この手法は, 多くの場合, 試料の平均的な陽電子寿命の情報を得るバルク測定に用いられる. この手法は, 陽電子線源と試料, ガンマ線検出システムがあれば良いので, 比較的簡便に測定を行うことができる. 近年, 材料を2つに切り出さずに, 単一の試料で測定を行うシステム (アンチコインシデンス法<sup>24)</sup>) の開発も進み, 普及型の空隙分析装置として製品化もなされている.

他方, 陽電子ビーム法では, 放射性同位元素や加速器

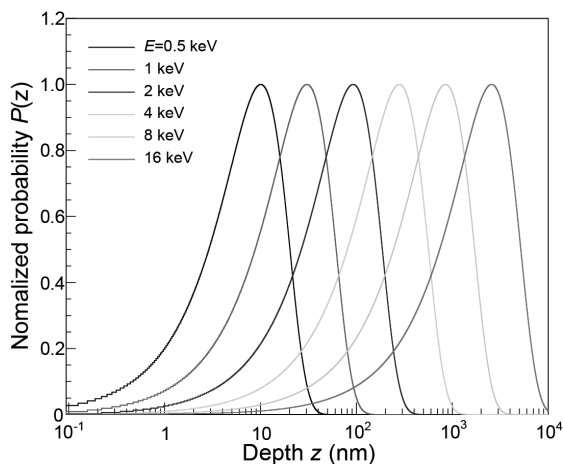


図5 陽電子の注入プロファイル ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ).

等を利用して発生させた白色陽電子をタングステン (W) 箔などで減速・単色化し, 得られた陽電子 (これを低速陽電子という) を電場で再加速してから試料に注入する. 物質への陽電子の注入プロファイル  $P(z)$  は, 物質の密度  $\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ) と注入エネルギー  $E$  (keV) に依存し, Makhovian 分布,

$$P(z) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp\left\{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m\right\} \quad (2)$$

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma\{(1/m)+1\}} \quad (3)$$

$$\bar{z} = AE^n \quad (4)$$

で解析されている<sup>25)</sup>. ここで,  $\Gamma$  は  $\Gamma$  関数であり,  $\bar{z}$  は陽電子の平均侵入深さである. 多くの材料で,  $m \approx 1.0 - 2.0$  と,  $A \sim 400/\rho$  ( $\text{\AA} / \text{keV}^n$ ) と  $n \approx 1.6$  が用いられており, それぞれシミュレーションと実験値から推定された経験的なパラメーターである. 図5に, 様々な注入エネルギーでの陽電子注入プロファイルを示す (密度は  $1 \text{ g/cm}^3$  とした). 陽電子の多くは平均侵入深さの近傍で熱平衡に達し, 拡散した後に対消滅する. このため, 試料への注入エネルギー, すなわち陽電子の侵入深さを変数として, 表面から任意の深さまでの陽電子寿命の情報が得られる. この手法は, バルク材の評価だけでなく, 薄膜や多層膜試料, 界面などの空隙評価に有用である.

### 2.3 陽電子ビームを用いた寿命測定

陽電子ビームを用いた寿命測定と解析の一連の流れを簡単に説明する (図6). 測定装置は, 基本的に, 陽電子ビームの発生源, パルス化装置, 検出システムから構成される.

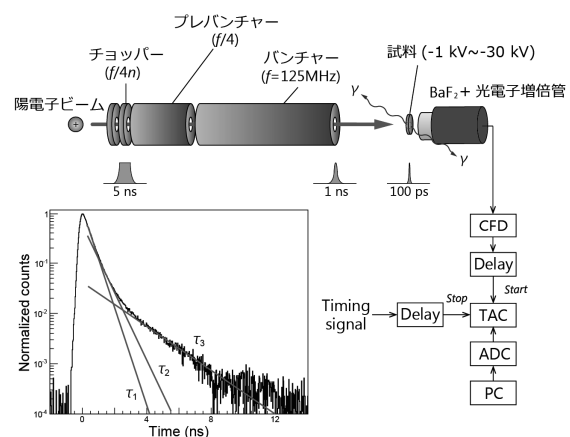


図6 陽電子ビームを用いた寿命測定の概念図.

陽電子の発生源としては、放射性同位元素や加速器、原子炉などが用いられ、発生した0～数100 keVまでの連続エネルギー分布の陽電子を金属などに打ち込んで減速させ、低速陽電子ビームを作り出す（詳細は後述する）。通常、陽電子ビームの時間強度分布は連続的であるが、寿命測定を行うためには、試料への陽電子の入射時刻を知らなければならないため、パルス状にする必要がある。そのためのパルス化装置として、陽電子ビームに適した様々なモジュールが開発されているが、広く応用されている産総研の例<sup>26)</sup>を紹介する。パルス化装置は、チョッパー、プレバンチャー、バンチャーから構成されている。チョッパーでは、陽電子を跳ね返すためのパルス状繰り返し電圧（周波数：数十MHz）をメッシュ電極に印加することで、連続的なビームをパルス列に変換する。プレバンチャーとバンチャーは、チョッパーからの陽電子パルスを時間的に更に圧縮するために用いられる。バンチャーでは、高周波（正弦波）を印加して、それが形成する電場によって陽電子パルスに変調（早い成分を減速し、遅い成分を加速する）を加える。プレバンチャーは、バンチャーで変調可能なパルス幅するために設けられている。これによって、試料位置で100～200 ps程度の最小時間幅となる陽電子パルスが形成される。試料への陽電子の注入エネルギーは、試料部に0～-30 kVの電圧を印加することで調節される。

試料中で発生した陽電子の対消滅ガンマ線は、BaF<sub>2</sub>結晶と光電子増倍管からなるシンチレーション検出器で検出される。ガンマ線がBaF<sub>2</sub>結晶に入ると、シンチレーション光が発生し、これが光電子増倍管で電気信号に変換される。BaF<sub>2</sub>の発光の減衰時間は0.8 nsと非常に短く、時間分解能が良いため、多くの寿命測定で用いられている。しかし、発光波長が210 nmの紫外領域にあるため、紫外線を透過する石英ガラス窓を持った光電子増倍管を用いる必要がある。

光電子増倍管からの電気信号は、波高弁別回路（Constant fraction discriminator, CFD）を用いて時間信号に変換される。この信号をスタート信号とし、チョッパーに同期した信号をストップ信号として、時間-波高変換回路（Time-to-amplitude converter, TAC）にそれぞれ入力し、その時間差を測定する。本来、陽電子の入射時刻に関係するチョッパーの同期信号をスタート信号とするべきであるが、その繰り返し周期が早いためにTACの数え落としが生じてしまう。このため、スタート信号とストップ信号を逆にして入力し、測定後にスペクトルの時間反転することで、寿命スペクトルが得られる（図6の挿入グラフ）。なお、線源法における陽電子

寿命測定では、これらのアナログ回路に替わり、オシロスコープやデジタイザーを使って電気信号波形を取得して解析を行う、デジタル式測定回路が開発されている<sup>27)</sup>。簡便であることや時間分解能が向上するといった利点がある。ビーム法の寿命測定にも、この測定方式を適用する試みが行われている。

物質中で消滅した陽電子ないしポジトロニウムの寿命スペクトルは、指数関数の線形和、

$$I(t) = \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5)$$

で表される。 $\tau_i$ は各過程での陽電子・ポジトロニウム消滅の寿命であり、 $I_i$ はそれぞれの相対強度である。データ解析では、(5)式に時間分解能関数を重畳させた関数を生成し、これを非線形の最小二乗法を使って寿命スペクトルに当てはめ、 $\tau_i$ と $I_i$ を推定する。時間分解能関数は、検出器の応答関数と陽電子パルスの時間構造分布で決まり、通常は、ガウス関数や多成分ガウス関数で近似されることが多い。

## 2.4 消滅ガンマ線のドップラー広がり測定法

陽電子寿命を測定することで、空隙を評価する一連の手法を紹介したが、対消滅ガンマ線のエネルギー分光によって評価する方法もある。物質に入射した陽電子が電子と対消滅すると、主に0.511 MeVのガンマ線が2本放出される。ドップラー広がり測定法は、この対消滅ガンマ線を高分解能Ge検出器で分光し、電子と陽電子対の運動量によるドップラー広がり（ドップラー効果によるガンマ線のエネルギー広がり）を観測する手法である。対消滅時には、熱平衡の陽電子は運動量が小さいため、物質中での電子の運動量に関する情報が得られる。空孔型欠陥などに捕獲された陽電子は、比較的大きな運動量を持つ内殻電子と消滅する確率が低下するため、運動量分布の違いが生じる。この違いから、欠陥サイズや濃度を定性的に調べることができる。また、電子の運動量分布は元素によって異なるため、ドップラー広がり測定から陽電子消滅サイトの元素情報を抽出することも可能である。

具体的には、図7に示すSパラメーターを導入して評価を行う。空孔型欠陥などに捕獲された陽電子は、内殻電子よりも運動量の小さい外殻電子と消滅する確率が高いため、ドップラー広がり狭くなる。すなわち、Sパラメーターが大きくなる。また物質中でPsが形成される場合を考えると、寿命の短いp-Psは主に自己消滅するため、放出されるガンマ線のエネルギーはほぼ0.511 MeVとなり、ドップラー広がり狭くなる（Sパ

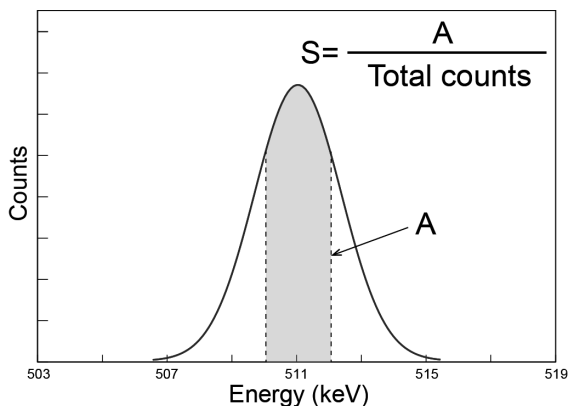


図7 消滅ガンマ線のドップラー広がり測定におけるSパラメーターの概念。Sパラメーターは、対消滅ガンマ線エネルギースペクトルのピーク中央部分の面積を全体の面積で規格化した値として定義される。

ラメーターは大きくなる)。一方で、寿命の長い $\rho$ -Psは、その消滅過程が周囲の原子内の電子とのピックオフ消滅であるため、ドップラー広がりも広がる（Sパラメーターは小さくなる）。

## 2.5 陽電子寿命・運動量相関測定法

陽電子寿命・運動量相関測定法は、既述の陽電子寿命と消滅ガンマ線のドップラー広がりの両方の相関を取る測定法である。陽電子-電子の対消滅時に放出される2本のガンマ線の内、一方をドップラー広がり測定システム、もう一方を寿命測定システムで同時計測し、消滅ガンマ線のエネルギーと検出時間の二次元スペクトルを得る。スペクトルの解析によって様々な情報が抽出できるが、例えば、Sパラメーターの時間依存性から、陽電子の経時消滅挙動やポジトロニウムの形成・消滅過程を観察することができる。本手法は、時間分解した陽電子消滅サイトの元素情報が抽出できるため、異なる消滅過程（空孔と不純物など）が混在した系の解析において特に有効である。

## 3. 低速陽電子ビームの発生技術と開発動向

陽電子ビーム法での寿命測定には、その発生源と低速陽電子ビームの生成技術が不可欠である。低速陽電子ビームの開発は1980年頃から始まり、白色陽電子を低エネルギーかつ単色化する減速材や、ビームを輸送・集束する技術の開発が進められてきた。放射性同位元素を用いた陽電子源だけでなく、加速器や原子炉を利用して

高強度の陽電子を発生する技術の開発も進められてきた。得られた高強度陽電子ビームを用いて、従来の陽電子寿命測定に加えて、複合的な機能（量子ビーム照射や温度制御、3次元イメージング等）を持たせた計測も可能になりつつある。本章では、低速陽電子ビームの発生技術について概説するとともに、拡張性の高い加速器や原子炉を用いた高強度陽電子ビームの利用施設と開発動向についてまとめる。

## 3.1 陽電子ビームの発生

### 3.1.1 発生源

陽電子の発生法は、(1)放射性同位元素（Radioisotope, RI）の $\beta^+$ 崩壊（ $p \rightarrow n + e^+ + \nu$ ; p: 陽子, n: 中性子,  $e^+$ : 陽電子,  $\nu$ : ニュートリノ）を利用する方法と、(2)高エネルギーガンマ線の電子・陽電子対生成過程（ $\gamma \rightarrow e^- + e^+$ ）を利用する方法に分類される。

(1)では、多くの場合、半減期が2.6年と比較的長い $^{22}\text{Na}$ 線源が用いられる。ビームの発生に利用できる $^{22}\text{Na}$ 線源カプセルは、2018年現在、南アフリカのiThemba LABSで製品化されている。放射線強度は0.1~1 GBqであり、これを用いて $10^5 \sim 10^6 \text{ e}^+/\text{s}$ の低速陽電子ビームを作り出すことができる。このビーム強度は、後述する加速器や原子炉を使用する場合と比較すると2-3桁程低い。このため、適用できる測定法は限られるが、大学の研究室規模で比較的容易に扱うことができる。 $^{22}\text{Na}$ 線源ベースの低速陽電子ビームとパルス化装置を組み合わせた陽電子寿命測定装置も開発されており、普及型装置として市販化されている<sup>28)</sup>。

また、サイクロトロンや原子炉を使って、半減期は短いが高強度のRI、例えば、 $^{64}\text{Cu}$ （半減期：12.7時間）や $^{56}\text{Co}$ （半減期：71日）を生成し、これをその場ないし輸送して利用する取り組みも実施されている。

(2)では、ガンマ線を重金属標的に照射して起こる電子-陽電子対生成過程を利用する。この過程を起こすガンマ線のエネルギーは、エネルギー保存則の要請から、電子と陽電子の質量エネルギーに相当する $2mc^2 (= 1.022 \text{ MeV})$ 以上でなければならない。このため、高エネルギーのガンマ線源が必要であり、電子加速器や原子炉などの大型設備が必要となる。

電子加速器を用いる場合、10-100 MeVまで高周波加速した電子を重金属標的に照射して制動放射X線を発生させ、追従する対生成過程によって陽電子が生成される。対生成過程の断面積は金属標的の原子番号の2乗に比例するため、原子番号の大きなタンタル（Ta）やタングステン（W）が用いられる。加速に用いられる電子

ビームの時間構造がパルス状であることを反映して、発生する陽電子も同等のパルス状となる。

原子炉の場合には、炉から放出されるガンマ線に加えて、熱中性子をカドミウム (Cd) に吸収させて<sup>113</sup>Cd(*n*, *γ*)<sup>114</sup>Cd 反応を起こし、ガンマ線を発生させる。これを重金属標的に入射させて、陽電子を生成する。原子炉内の核反応は、時間的に連続であるため、陽電子ビームも連続的なビームとなる。

いずれの方法も、高強度かつ高エネルギーのガンマ線を利用することで、 $10^7$ - $10^9$  e<sup>+</sup>/s の高強度低速陽電子ビームが得られる。こうしたビームの高強度特性を活かして、従来の寿命測定法の超高速化やその産業利用、また新しい先端分析技術の開発に取り組むことができる。

### 3.1.2 減速材

RI や高エネルギーガンマ線を用いて生成される陽電子のエネルギー分布は、白色 (0 - 数 100 keV までの連続分布) であり、これをそのままバルク材以外の分析に利用することはできない。このため、減速材と呼ばれる物質に陽電子を打ち込んで減速・単色化し、低速陽電子ビーム (数 eV 程度) として引き出す必要がある。

減速材には、表面が陽電子に対して負の仕事関数をもった金属がよく用いられる。2.1 で述べたように、陽電子が物質中に入射すると、様々なエネルギー損失過程を経て格子との熱平衡に達する。この陽電子が熱的に拡散され、その一部は表面に戻るものもある。物質中と真空中での陽電子が感じるポテンシャルエネルギーの差が陽電子の仕事関数であり、多くの金属でこの値が負値 (-数 eV) になることから、外から仕事を与えなくても表面に戻った陽電子は真空中へ数 eV のエネルギーで自発的に放出される。これが負の仕事関数を利用した減速材の原理である。

減速材の効率は、入射陽電子数に対する放出低速陽電子数の比で定義され、密度が大きく (侵入距離が短い)、

拡散長が長い物質の効率高い。様々な物質に対する減速効率が調べられており (表 1)、比較的効率の高い W 箔や多層の W メッシュがよく用いられる。また、減速材の配置や陽電子の入射エネルギー分布によって効率は大きく変化するため、対象となる陽電子発生源のエミッタンスを考慮して、適切な減速材料と配置、デザイン形状を選定する<sup>35)</sup>。

凝固点以下に冷却した希ガス固体 (Ne, Ar, Kr など) の減速材も開発されている<sup>34)</sup>。希ガスはバンドギャップが大きいので、そのギャップ以下に減速された陽電子のエネルギー損失過程は格子振動励起に限られ、結果として拡散長が大きくなる。このため、減速効率はおよそ 1 % と非常に高い。一方で、熱平衡に達していない陽電子も放出され得るため、得られる陽電子のエネルギー分布は広がる傾向になる。

減速材の効率は陽電子ビームの強度を決定する因子の一つである。高強度で複合機能を備えた陽電子ビーム分析装置を開発する上で、陽電子発生源の強度が限られている以上、減速効率を向上させる工夫が必須となる。このため、高効率減速材料の開発が今後一層重要になると想定される。

### 3.2 高強度陽電子ビーム利用施設

電子加速器や原子炉を利用して発生させた高強度の陽電子ビームを用いて、材料の空隙分析やその他の陽電子分析、新たな分析技術の開発が進められている。2018 年現在に稼動し、共同利用に供している陽電子ビーム利用施設を表 2 にまとめた。陽電子ビームの強度や時間構造に応じて、研究・分析の用途が異なる。国内の施設を見てみると、KEK (SPF) では陽電子を利用した特色ある表面構造解析法が展開されており、同時に基礎科学研究も推進されている。一方、産総研では、陽電子を用いた材料の空隙分析に注力しており、こうした材料研究を

表 1 代表的な減速材の効率

減速材	陽電子源	幾何学配置	減速効率 (%)
多結晶 W	電子加速器	反射型ブラインド	$\sim 9 \times 10^{-4}$ <sup>29)</sup>
多結晶 Pt	原子炉		$3.5 \times 10^{-4}$ <sup>30)</sup>
W(100)	<sup>22</sup> Na線源	透過型	0.06 <sup>31)</sup>
W(100)	<sup>22</sup> Na線源	反射型	0.32 <sup>32)</sup>
多層 W メッシュ	<sup>22</sup> Na線源	透過型	0.075 <sup>33)</sup>
固体 Ne	<sup>22</sup> Na線源	直接吸着	0.7 <sup>34)</sup>

表2 稼働中の陽電子ビーム利用施設

施設	陽電子源	強度 (slow e <sup>+</sup> /s)	利用可能測定
POSH <sup>36)</sup>	原子炉 (2 MW)	$8 \times 10^7 \sim 2 \times 10^8$	2次元角相関法
NEPOMUC <sup>37)</sup>	原子炉 (20 MW)	$1 \times 10^9$	陽電子寿命測定 同時計数ドップラー広がり法 陽電子消滅誘起オージェ分光
PULSTAR <sup>38)</sup>	原子炉 (1 MW)	$5 \times 10^8$	陽電子寿命測定 同時計数ドップラー広がり法 Ps飛行時間測定
EPOS <sup>39)</sup>	超伝導電子線形加 速器 (35 MeV, 最大 40 kW)	-	陽電子寿命測定
KEK SPF <sup>40)</sup>	電子線形加速器 (55 MeV, 600 W)	$5 \times 10^7$	全反射高速陽電子回折 Ps飛行時間測定
AIST <sup>41)</sup>	電子線形加速器 (70 MeV, 300 W)	$\sim 10^7$	陽電子寿命測定 陽電子マイクロプローブ

積極的に推進している。また近年、京大原子炉においては、原子炉ベースの陽電子ビーム装置の開発が進行しており、今後、陽電子分析の新たな共同利用拠点になるものと期待されている。

世界的に見てみると、高いパワーの加速器や原子炉が建設され、新たな陽電子分析法の開発、陽電子寿命・分光測定が積極的に行われている。各利用施設の特徴と状況を以下に示す。

### 3.2.1 POSitron at the HOR reactor (POSH)<sup>36)</sup>

オランダの TU Delft に設置された研究用原子炉 (2 MW) が用いられている。原子炉内で発生したガンマ線を4層に重ねた井桁状 W 箔に照射して、 $\sim 10^8$  /s (ビーム径 3.3 mm (FWHM)) の低速陽電子ビームを作り出し、共同利用に供している。ビームラインには、2つの消滅ガンマ線の角度を精密に測定することによりドップラー広がり測定よりも高い分解能で材料中の電子運動量分布を測定でき、金属ではフェルミ面の情報が得られる陽電子消滅2次元角相関装置が設置されている。

### 3.2.2 Neutron induced positron source Munich (NEPOMUC)<sup>37)</sup>

NEPOMUC は、ドイツの TUM に設置された研究用原子炉 FRM-II (20 MW) をベースとした陽電子ビーム利用施設である。原子炉からの熱中性子を Cd (80%

の<sup>113</sup>Cd濃縮) キャップに照射してガンマ線に変換し、これをプラチナ製のコンバーター/減速材に照射して、低速陽電子を作り出している (図8)。原子炉の高いパワーを利用して、世界最高強度である  $1 \times 10^9$  /s (ビーム径 9 mm (FWHM)) の低速陽電子ビームが得られている。ビームの高強度性を活かして、同時計数ドップラー広がり測定、最表面の元素情報を分析する陽電子消滅誘起オージェ電子分光等の特色ある装置が配備されている。陽電子寿命測定装置も利用可能であり、共同利用に供されている。また、陽電子寿命を試料平面上で走査する陽電子顕微鏡の開発も進められている。

### 3.2.3 PULSTAR<sup>38)</sup>

アメリカの NCSC が保有する PULSTAR 原子炉 (1 MW) では、陽電子寿命測定用の低速陽電子ビーム装置が開発されている。陽電子発生部は、熱中性子をガンマ線に変換する Cd キャップと、2層の井桁状 W 箔 (外径 8 インチ) の陽電子コンバーター/減速材から構成される。陽電子ビーム強度は、 $5 \times 10^8$  /s (ビーム径 2.3 cm) と報告されている。共用設備として、空隙分析用の寿命測定装置とドップラー広がり測定装置、Ps の飛行時間測定装置が配備されている。

### 3.2.4 ELBE Positron Source (EPOS)<sup>39)</sup>

ドイツの HZDR では、超伝導電子加速器 (35 MeV, 最



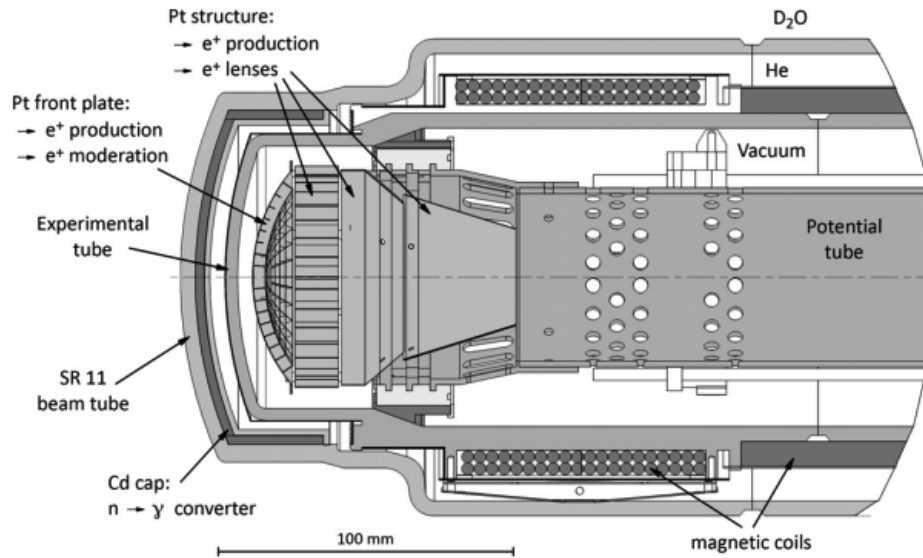


図8 NEPOMUCの低速陽電子ビーム発生部 (Reprinted from Ref. 42)).

大1 mA)を利用して低速陽電子ビームを作り出し、これを共同利用に供している。超伝導加速器は、常伝導加速器と比較して、電子ビームを高い繰り返し数で加速することが可能であり、高計数率の測定に対応させることができる。陽電子寿命測定装置に対応させるために、 $26/n$  MHzの周期で稼働されている ( $n$ は分周比)。加速した電子ビームを50枚重ねたW箔(100  $\mu$ m厚)に照射して低速陽電子ビームを作り出し、これを電場と磁場で引き出して利用される。ビームラインには寿命測定装置が整備されており、高い計数率( $25 \times 10^3/s$ )で測定を実施できる(図9)。

### 3.2.5 KEK IMSS Slow Positron Facility (SPF)<sup>40)</sup>

日本のKEK IMSS SPFでは、専用の常伝導加速器(55 MeV, 600 W)を利用して低速陽電子ビームを発生させ、共同利用に供している。運転の繰り返し周波数は50 Hzである。ショートパルスモード(パルス幅1~10 ns)とロングパルスモード(1  $\mu$ s)の運転モードがあり、測定の用途によって使い分けられる。陽電子ビームの強度は運転モードによって異なり、ショートパルスで $5 \times 10^6/s$ 、ロングパルスで $5 \times 10^7/s$ と報告されている。ショートパルスモードでは、ビームの短パルス性を利用して、Psの飛行時間測定やPsの基礎科学実験が行われている。ロングパルスモードでは、ビームの高強度性を活かして、全反射高速陽電子回折(TRHEPD)や低速陽電子回折(LEPD)といった特色ある表面科学研究が行われている。

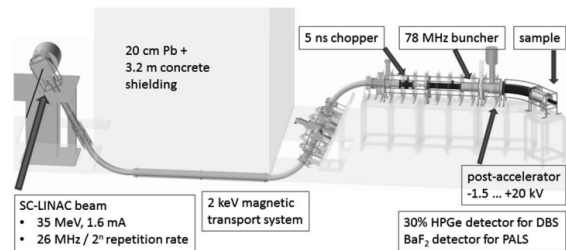


図9 EPOSの低速陽電子ビーム発生部とビームライン部(Reprinted from Ref. 39)).

### 3.3 産総研での取り組み

産総研の低速陽電子ビーム利用施設では、専用の常伝導電子加速器(70 MeV, 300 W)を用いて低速陽電子ビームを作り出し、これを共同利用に供している。高周波加速した電子ビーム(繰り返し50 Hz, パルス幅1  $\mu$ s)をTa製ブロック(6 mm厚)に照射して陽電子を発生させ、これを背後に配置された2層の井桁状W箔で減速・単色化し、低速陽電子ビームを作り出す。ビーム強度は、 $\sim 10^7/s$ (ビーム径20 mm)と報告されている<sup>41)</sup>。得られるビームの時間構造は、電子ビームの時間構造を反映してパルス状(パルス幅1  $\mu$ s)であるので、寿命解析に対応させるために、これを電磁トラップで一旦蓄積してから引き出し、準連続的なビームとして整えて、測定装置に輸送される(図10)。

高強度の陽電子ビームを利用した、陽電子寿命測定が可能であり、公開利用制度(IBECやナノテクノロジー

プラットフォーム) や共同研究を通して、種々の材料の空隙分析が行われてきた。LSI用の半導体、化合物半導体、分離膜やガスバリア膜等の機能材料の評価に用いられ、多くの分析実績がある。一方、産業界においては、コンベンショナルな陽電子分析だけでなく、実用環境下に置かれた試料の分析ニーズが高まっている。例えば、構造材料であれば、実用環境と同様に応力を与えて延伸させた材料の欠陥分布評価が挙げられる。応力負荷材の脆化・破断の初期過程においては、空隙型欠陥が形成されると考えられ、その空間分布や時間発展の関連性評価が期待されている。しかし、従来の陽電子ビームのサイズ(空間分解能)は10 mm程度であり、試料全面の情報しか得られず、空間分解測定を行うことは困難であった。加えて、空間分解能の制限から、適用できる試料サイズが限られていた。また、高分子材料であれば、ガスバリア膜や分離膜等、高分子薄膜のナノ空隙サイズの実環境測定が挙げられる。こうした材料は気相や液相中で実際に使用される場合が多く、機能性を発揮している環境下での空隙サイズ評価や、ガス種や湿度、温度等に対する環境応答性解析が重要である。しかし、従来の陽電子ビーム法では、測定が真空中に限られるため、実用とは異なる真空環境での分析にしか適用できなかった。

産総研では、こうした実用環境下での材料のその場分析や微小試料分析を目的として、陽電子のマイクロビーム開発を進めてきた(図11)。これは、加速器で生成される高強度陽電子ビームを、電磁レンズと再減速材を用いて数十μmのビーム径まで集束して試料に打ち込み、試料平面上を走査させ、寿命測定を行う手法である。陽電子ビームのエネルギーを変えることで、局所的な空隙サイズ、分布の3次元イメージングに利用することができる。本手法は、延伸破壊した鉄鋼材の欠陥分布解析<sup>15)</sup>

や高強度鋼の水素脆化と空隙型欠陥の関連性評価<sup>10)</sup>、延伸高分子の構造変化評価<sup>45)</sup>等に応用され、その有用性が確認されている。また、陽電子のマイクロビームを、30 nm厚のSiN真空窓(面積0.3 mm<sup>2</sup>)を通して真空から大気に取り出す技術も開発されている<sup>16)</sup>。ビームサイズが小さいため、真空窓の面積を小さく、かつ厚さを薄く抑えられるため、表面解析に適用できる低エネルギービームを効率良く大気中へ取り出すことができる。これにより、大気圧において湿度等の環境制御下で薄膜材料の陽電子寿命その場測定が可能となった。親水性高分子薄膜<sup>17)</sup>のナノ空隙の湿度応答性評価に適用されており、環境制御その場分析への展開が進んでいる。以上のように、こうした陽電子マイクロビームを使った空隙分析技術が、今後の材料開発を後押しするものと期待される。

#### 4. 陽電子マイクロビーム

##### 4.1 陽電子ビームの集束技術

陽電子のマイクロビーム化には、集束化技術が必要不可欠である。電子顕微鏡法では、微小なエミッタ(<10 μm)から放出される電子を電磁レンズとアパーチャプレートを組み合わせて集束する。一方、陽電子ビームの場合には、ビーム強度が電子と比べて桁違いに低く、また減速材から放出される陽電子は空間的に広がっている(<φ10 mm)のために、同様の方法を適用すると、強度が低くなり、実用レベルに至らない。このため、陽電子ビームの集束には、ビームを効率良く集束する固有の方法が利用されている(図12)。この集束系は、電磁レンズと再減速材から構成される。レンズは、軸対称な電界ないし磁界の集束作用を利用して、ビームを縮小する(倍率をMとする)。しかし、ビームのエミッタンスは

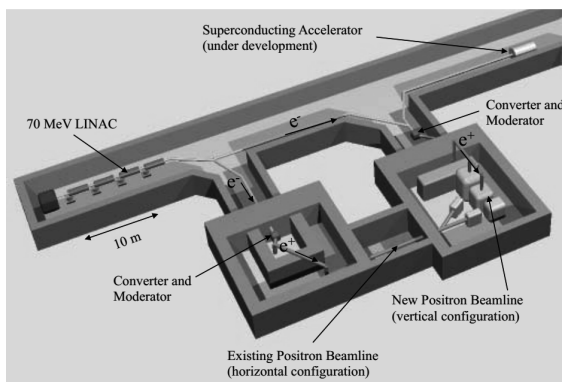


図10 産総研の低速陽電子ビームライン (Reprinted from Ref. 43)).

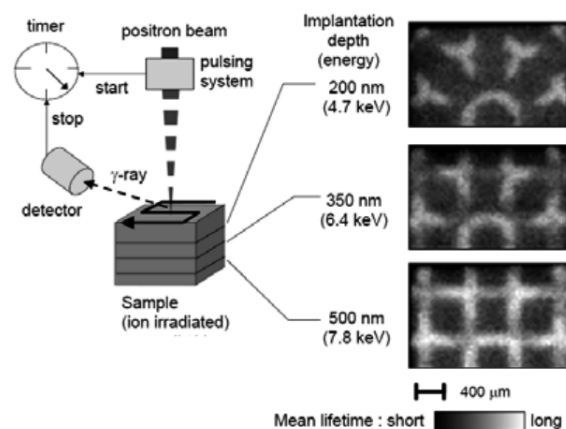


図11 陽電子マイクロプローブの測定概念図と寿命マッピングの測定例<sup>14)</sup>。

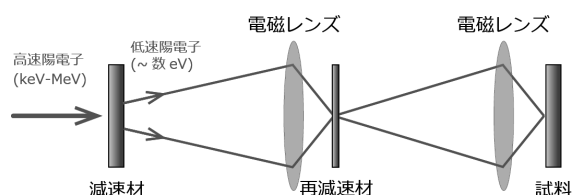


図 12 高輝度陽電子ビームの収束レンズ系<sup>46)</sup>。

保存されるために、空間的な広がりが狭まると、角度(運動量)広がりが増加する。ビームの焦点位置にアパーチャーを設置すれば、角度が広がった成分を除去できるが、次のレンズへの輸送効率は $1/M^2$ に低下してしまう。このため、レンズの焦点位置に再減速材が設置される。再減速材は、3.1.2で述べた減速材と動作原理は同じであり、陽電子ビームを入射すると、ほぼ同じビーム径で低速の陽電子が放出される。再放出陽電子の角度広がりは狭いため、これをレンズで更に集束して試料に打ち込むことが出来る。再減速材には、W や Ni の薄膜が用いられる。その典型的な効率率は10%程度であり、 $M=10$ と仮定した場合でも、アパーチャーを通す場合と比較するとおよそ10倍効率が高い。産総研では、減速材から放出される10mm径の陽電子ビームを、図12の2段集束方式を用いて、数十 $\mu\text{m}$ にまで縮小することに成功している。

## 4.2 実用化への課題

陽電子マイクロビームの開発は世界各国で行われており、RIや加速器ベースの低速陽電子ビームを使って、ビーム径1 $\mu\text{m}$ -10 $\mu\text{m}$ のものが実現されている<sup>14), 47)-50)</sup>。ただし、RIを用いる場合には陽電子ビームの強度が弱く、データを量産できない課題があり、研究開発の用途に限られる。先端材料の開発においては、ナノマテリアルのような粒径が<100nmの材料や、構造材料のマイクロメートルスケールの粒内欠陥分布、高分子ブレンドの相分離等の空隙評価が求められており、空間分解能の向上が望まれている。

更なるビーム集束化の方法として、従来式の2段のレンズに更にレンズを増設する方法が有効である。ビームの空間電荷の影響がない範囲では、原理的には、レンズの倍率Mの冪でビームが縮小されていくため、レンズと再減速材のユニットを増設することで $\mu\text{m}$ を切るビームが実現できる。しかし、一方で、再減速材の効率分(10%)だけビーム強度が低下し、長時間の測定を要することになる。

産総研での例を見ると、数十 $\mu\text{m}$ のビームを使って、

図11の陽電子の平均寿命マッピング(3500画素)を取得するためには、1画素1秒として、およそ1時間の測定を要する<sup>51)</sup>。深さ方向の走査を加えると、1つの試料で一日近い測定時間が必要となる。さらに、レンズと再減速材を1段加えた場合には、およそ10倍の時間を要し、研究用途に限られてしまう。このため、高計数率と高分解能を有する実用的な陽電子マイクロビームを実現するには、当然のことながら、大元のビームの高強度化が求められる。

加速器や原子炉のパワーをアップグレードできれば、ビームの強度は向上するが、それ相応の高いコストが必要となり現実的ではない。そのため、低速陽電子を形成するための減速材や再減速材の効率を上げる方策が有効である。減速材には、多くの陽電子ビーム利用施設ではW箔、NEPOMUCではPt箔が用いられている。これを、RI線源で実績のある希ガス減速材に置き換えることが出来れば、1桁の効率向上が見込まれる。しかし、希ガス減速材を形成するには、希ガスの凝固点以下まで冷却する必要があり、加速器・原子炉のシステムと組み合わせた場合に、陽電子発生部からの放射線や熱輻射による熱流入で、低温を維持できるか課題がある。熱や放射線シールド等で入熱を遮断できるか検討が必要である。また、陽電子発生源に合った減速材形状をシミュレーションで最適化する必要がある。

高効率減速材の候補として、電界アシスト減速材<sup>52)</sup>が提案されている。これは、半導体を薄い金属電極で挟み込み、電極間に電圧を印加して半導体内に電場を誘起する。これに陽電子を入射させ、半導体中で熱化した陽電子が電界によってドリフト運動して表面に引き出される。原理的には、10%に達する減速効率<sup>53)</sup>が得られる見込みである。しかし、現実には金属電極-半導体界面に形成される欠陥に陽電子が捕捉され、そこで消滅していることが実験的に示唆されており、実現に至っていない<sup>54)</sup>。半導体や金属電極の材質の検討や、界面欠陥の制御によって、電界アシスト減速材を実現できないか今後検討したい。

また、再減速材として、ワイドバンドギャップ化合物半導体(SiCやGaN)を利用する研究が進んでいる<sup>55)</sup>。これらの半導体中では陽電子の拡散長が大きいため、低い入射エネルギー(1keV)では再放出効率が50-60%に達するという報告があり、従来のW箔やNi箔と比べると3-5倍の効率である。しかし、効率が特に高いSiCでは、真空中で再減速材効率が経時的に不安定になることが知られており、実用上の課題が残っている。また、特にバンドギャップの大きいダイヤモンドも高効率

再減速材として有望視されている<sup>56)</sup>。これらの材料では、バンドギャップが大きいために放出エネルギー広がり金属材料の減速材と比べて大きくなる傾向となる。こうしたエネルギー広がりや角度広がりを評価し、集束レンズに適用できるか検証が必要となる。今後、こうした再減速材の研究開発と実装が重要になる。

## 5. まとめ

低速陽電子ビームを用いた微小空隙の分析技術の現状と課題について調査を行った。陽電子消滅を利用した空隙評価法の原理、陽電子ビームの発生技術を概説し、世界各国の陽電子ビーム利用施設の状況を整理した。当該技術の有用性を確認するとともに、材料開発の一層の支援に向けて陽電子マイクロビームを用いた陽電子寿命イメージング技術、その場測定（温度、大気、湿度）等の先端技術開発やスループット向上のための陽電子源高強度化の重要性を理解した。今後、高効率減速材の開発を通して、陽電子マイクロビームの計数率と空間分解能を向上化させて、実用的な陽電子寿命イメージング技術の普及と公開を進めていきたい。

## 【謝辞】

本調査研究を行うにあたり、ご指導・ご助言いただきました、X線・陽電子計測研究グループの大島永康氏、小林慶規氏、オロークブライアン氏、分析計測標準研究部門の鈴木良一氏に深く感謝いたします。また、インタビュー調査にご協力くださいました、株式会社東レリサーチセンターの細身博之氏、吉本茂氏、東洋精鋼株式会社服部兼久氏、上杉直也氏、フジ・インバック株式会社の小林洋一氏、高輪正夫氏、ナノ構造化材料評価研究グループの山脇正人氏に厚くお礼申し上げます。

## 【参考文献】

- 1) 吉本茂, 細見博之, The TRC NEWS No.118, 21-23 (2014).
- 2) D. W. Gidley, H. G. Peng, and R. S. Vallery, *Ann. Rev. Mat. Res.* 36, 49-79 (2006).
- 3) R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies* (Springer Series in Solid-State Sciences, 1999).
- 4) A. Uedono, P. Verdonck, A. Delabie, J. Swerts, T. Witters, T. Conard, M. R. Baklanov, S. V. Elshocht, N. Oshima and R. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 106501 (2013).
- 5) A. Uedono, T. Kirimura, C. J. Wilson, K. Croes, S. Demuyne, Z. Tókei, N. Oshima, and R. Suzuki, *J. Appl. Phys.* 114, 074510 (2013).
- 6) M. Fujinami, T. Miyagoe, T. Sawada, R. Suzuki, T. Ohdaira, and T. Akahane, *Phys. Rev. B* 68, 165332 (2003).
- 7) H. Hagihara, M. Kunioka, H. Suda, Y. Hara, A. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 102302 (2016).
- 8) T. Fujioka, N. Oshima, R. Suzuki, W. E. Price, and L. D. Nghiem, *J. Memb. Sci.* 486, 106-118 (2015).
- 9) C. Ohrt, K. Rätzke, N. Oshima, Y. Kobayashi, B. E. O'Rourke, R. Suzuki, A. Uedono, F. Faupel, *Macromolecules* 48, 1493 (2015).
- 10) T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade, *ISIJ International* 52, 198 (2012).
- 11) J. Dryzek, S. Nojiri, M. Fujinami, E. Dryzek, K. Siemek, W. Pachla, *Tribology Letters* 60, 16 (2015).
- 12) A. Yabuuchi, M. Maekawa, and A. Kawasuso, *J. Nucl. Mater.* 419, 9 (2011).
- 13) W. Egger, G. Kögel, P. Sperr, W. Triftshäuser, S. Rödling, J. Bär, H.-J. Gudladt, *Appl. Surf. Sci.* 194, 214-217 (2002).
- 14) N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono, and M. Fujinami, *Appl. Phys. Lett.* 94, 194104 (2009).
- 15) 窪田翔二, 渡邊宏理, 上殿明良, 大島永康, 木野村淳, 大平俊之, 鈴木良一, 藤浪真紀, 打越雅仁, 鈴木茂, 「陽電子科学とその理工学への応用」専門研究会報告書(白井泰治, 義家敏正(編)), 19 (2009).
- 16) N. Oshima, B. E. O'Rourke, R. Kuroda, R. Suzuki, H. Watanabe, S. Kubota, K. Tenjinbayashi, A. Uedono and N. Hayashizaki, *Appl. Phys. Exp.* 4, 066701 (2011).
- 17) W. Zhou, Z. Chen, N. Oshima, K. Ito, B. E. O'Rourke, R. Kuroda, R. Suzuki, H. Yanagishita, T. Tsutsui, A. Uedono, and N. Hayashizaki, *Appl. Phys. Lett.* 101, 014102 (2012).
- 18) T. E. M. Staab, M. Haugk, A. Sieck, Th. Frauenheim, H. S. Leipner, *Physica B* 273-274, 501 (1999).
- 19) H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara, M. Kiritanic, *Mat. Sci. Eng. A* 350, 95-101 (2003).
- 20) K. Ito, H. Nakanishi, Y. Ujihira, *J. Phys. Chem. B* 103, 4555 (1999).
- 21) S. J. Tao, *J. Chem. Phys.* 56, 5499 (1972).

- 22) M. Eldrup, D. Lightbody, J. N. Sherwood, *Chem. Phys.* 63, 51 (1981).
- 23) K. Wada and T. Hyodo, *J. Phys.: Conf. Ser.* 443, 012003 (2013).
- 24) M. Yamawaki, Y. Kobayashi, K. Hattori and Y. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 086301 (2011).
- 25) P. J. Schultz and K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.* 60, 729 (1988).
- 26) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and T. Tomimasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L532 (1991).
- 27) H. Saito, Y. Nagashima, T. Kurihara, T. Hyodo, *Nucl. Instrum. Methods, A* 487, 612–617 (2002).
- 28) T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Takanawa, N. Hashimoto, K. Takao and Y. Kobayashi, *Phys. Stat. Sol. (c)* 4, 4020 (2007).
- 29) R. Ley, K. D. Niebling, A. Osipowicz, A. Picard and G. Werth, in: *Positron Annihilation (Proc. of ICPA-7, New Delhi, 1985)*, eds. P.C. Jain, R.M. Singru, K.P. Gopinathan (World Scientific, Singapore 1985).
- 30) C. Hungen Schmidt, K. Schreckenbach, D. Habs, P. G. Thirolf, *Appl. Phys. B* 106, 241–249 (2012).
- 31) E. Gramsch, J. Throwe, and K. G. Lynn, *Appl. Phys. Lett.* 51, 1862 (1987).
- 32) A. Vehanen, K. G. Lynn, P. J. Schultz, M. Eldrup, *Appl. Phys. A* 32, 163–167 (1983).
- 33) F. Saito, Y. Nagashima, L. Wei, T. Hyodo, *Appl. Surf. Sci.* 194, 13–15 (2002).
- 34) A. P. Mills and E. M. Gullikson, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1121 (1986).
- 35) P. J. Coleman, *Positron Beams and Their Applications* (World Scientific, Singapore 2000).
- 36) H. Schut, A. van Veen, C. V. Falub, J. de Roode and F. Labohm, *Mat. Sci. Forum* 363–365, 430–432 (2001).
- 37) C. Hungen Schmidt, H. Ceeh, T. Gigl, F. Lippert, C. Piochacz, M. Reiner, K. Schreckenbach, S. Vohburger, J. Weber and S. Zimnik, *J. Phys: Conf. Ser.* 505, 012029 (2014).
- 38) A. I. Hawari, D. V. Gidley, J. Moxom, A. G. Hathaway and S. Mukherjee, *J. Phys.: Conf. Ser.* 262, 012024 (2011).
- 39) A. Wagner, W. Anwand, A. G. Attallah, G. Dornberg, M. Elsayed, D. Enke, A. E. M. Hussein, R. Krause-Rehberg, M. O. Liedke, K. Potzger, *J. Phys.: Conf. Ser.* 791, 012004 (2017).
- 40) K. Wada, T. Hyodo, T. Kosuge, Y. Saito, M. Ikeda, S. Ohsawa, T. Shidara, K. Michishio, T. Tachibana, H. Terabe, R. H. Suzuki, Y. Nagashima, Y. Fukaya, M. Maekawa, I. Mochizuki, and A. Kawasuso, *J. Phys.: Conf. Ser.* 443, 012082–1–6 (2013).
- 41) T. Akahane, T. Chiba, N. Shiotani, S. Tanigawa, T. Mikado, R. Suzuki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and T. Tomimasu, *Appl. Phys. A* 51, 146–150 (1990).
- 42) C. Hungen Schmidt, C. Piochacz, M. Reiner and K. Schreckenbach, *New J. Phys.* 14, 055027 (2012).
- 43) B. E. O'Rourke, N. Oshima, A. Kinomura, R. Suzuki, *JJAP Conf. Proc.* 2, 011304 (2014).
- 44) N. Oshima, *The 29th International Brand Ritchie Workshop (BRW2011) on Particle Penetration Phenomena and Excitations of Solids abstract*, Matsue, Japan (2011).
- 45) T. Oka, N. Oshima, R. Suzuki, A. Uedono, M. Fujinami and Y. Kobayashi, *App. Phys. Lett.* 101, 203108 (2012).
- 46) 大島永康, 鈴木良一, 藤浪真紀, *陽電子科学*, 1, 27–30 (2013).
- 47) A. David, G. Kögel, P. Sperr, and W. Triftshäuser, *Phys. Rev. Lett.* 87, 067402 (2001).
- 48) H. Greif, M. Haaks, U. Holzwarth, U. Männig, M. Tongbhoyai, T. Wider, and K. Maier, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2115 (1997).
- 49) M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Hirade, Y. Miwa, *Mat. Sci. Forum* 607, 266 (2009).
- 50) M. Fujinami, S. Jinno, M. Fukuzumi, T. Kawagushi, K. Oguma, T. Akahane, *Anal. Sci.* 24, 73 (2008).
- 51) 大島永康, 鈴木良一, *顕微鏡* 47, 4, 241–244 (2012).
- 52) K. G. Lynn and B. T. A. McKee, *Appl. Phys.* 19, 10 (1979).
- 53) C. D. Beling, R. I. Simpson, M. Charlton, F. M. Jacobsen, T. C. Griffith, P. Moriarty, S. Fung, *Appl. Phys. A* 42, 111–116 (1987).
- 54) Y. Y. Shan, H. L. Au, C. C. Ling, T. C. Lee, B. K. Panda, S. Fung, C. D. Beling, Y. Y. Wang, H. M. Weng, *Appl. Phys. A* 59, 259–273 (1994).
- 55) R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Uedono, Y. K. Cho, S. Yoshida, Y. Ishida, T. Ohshima, H. Itoh, M. Chiwaki, T. Mikado, T. Yamazaki, S. Tanigawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 37, 4636 (1988).
- 56) G. R. Brandes, A. P. Mills, Jr. and D. M. Zuckerman, *Mater. Sci. Forum* 105–110, 1363–1366 (1992).