解説 陽電子を用いた物性研究 兵頭 俊夫 東京大学総合文化研究科* Solid State Physics with Positrons Department of Basic Sciences, Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo Department of Basic Sciences, Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo Various experimental techniques of the positron annihilation spectroscopies have been used for the study of the condensed matter bulk and surfaces. In this review the basic theoretical background, especially for the 2y angular correlation method and the Doppler broadening spectroscopy is outlined, followed by some experimental results obtained by using these techniques. Then the experiments using variable energy positron beams combined with various positron and positronium spectroscopies and their results are described.

1. はじめに

電子の反粒子である陽電子を試料中に入射すると,多く の場合,陽電子は価電子と対消滅して2本のy線を放出 する。このいわゆる消滅y線の他,実験条件により試料か ら放出あるいは再放出される2次電子,オージェ電子, 陽電子,Psなどを検出して,多彩な研究が行われてい る¹⁻⁶⁾。

放射性同位元素のβ崩壊からの陽電子は、最大エネル ギーが1MeV程度の連続スペクトルを持っている。これ をそのまま利用して、バルクの電子状態や格子欠陥の研究 が行われている。線源としては²²Naが最もよく用いられ る。一方、放射性同位元素からの陽電子や加速器を用いて 生成させた連続スペクトル陽電子を、陽電子に対して負の 仕事関数を持つ金属に入射し、低エネルギーで再放出され た陽電子を再加速してエネルギー可変単色陽電子ビームと して用いることもある^{7,8)}。これは、原子分子の陽電子散 乱実験に使えることはもちろんのこと^{9,10)}、加速エネルギ ーを調節して固体試料への侵入深さを変えることにより、 表面や界面の研究や放射損傷の深さ依存性などの研究に用 いられる。

2. 2 光子角相関法

固体からの再放出で単色化が可能なことからわかるよう に、物質の奥深く入射された陽電子も、すぐに電子と対消 減するのではなく、種々のエネルギー散逸過程を経て、 10 ps 程度の短時間のうちに熱化した後に初めて対消滅する。陽電子の位置での電子密度が *p* であるとき,2光子 (2*y*) への消滅率は

$$\lambda_{2\gamma} = \pi r_o^2 c\rho \tag{1}$$

である。ここで, cは光速度, r_0 は古典電子半径である。 3 光子(3y)に消滅する確率は約1/370なので, ほとんど の場合無視できる。ただし, pには, 電子と陽電子の間の クーロン引力のために電子が陽電子のまわりに集まってく る効果も含まれる¹¹⁾。

試料に陽電子を入射してから消滅するまでの時間の分 布,つまり,陽電子寿命スペクトルを測定する陽電子寿命 法は¹²⁾,格子欠陥^{13,14)}や放射線化学¹⁵⁾の研究に有効な手法 である。一般に,空孔型格子欠陥や有機物質中の自由空間 内では電子密度が低いので,そこにトラップされた陽電子 は寿命が伸びる。また,陽電子がPsを生成してから消滅 する場合も寿命スペクトルが変化する。これを測定して材 料の特性を知るのである。ただし本稿では,陽電子寿命法 についての解説は割愛する。

2光子消滅で発生する2本のy線の間の放出角度は,対 消滅前後のエネルギーおよび運動量の保存則で決まる。従 って,その角度分布を測定すると,pの運動量成分,つま り,陽電子が消滅した位置の電子の運動量分布を知ること ができる。これが,陽電子消滅2光子角相関法である。

* 東京大学総合文化研究科 〒153-0041 東京都目黒区駒場 3-8-1 TEL/FAX 03-5454-6519 e-mail hyodo@phys3.c.u-tokyo.ac.jp 消滅した電子・陽電子対の重心系では、全運動量がゼロ であるから、発生する2本のy線は、互いに運動量の大 きさが(従ってエネルギーも)厳密に等しく、真反対方向 に放出される。しかし、実験室系で観測すると、y線の進 行方向は、真反対方向からわずかにずれる。ずれの大きさ θ は、電子陽電子対の全運動量の、y線の進行方向に対し て垂直な成分 p_{\perp} と

$$p_{\perp} = mc\theta \tag{2}$$

なる関係がある。mは電子質量である。一方、y線の進行 方向に平行な成分 $p_{||}$ は、y線にドップラーシフト、

$$\Delta E = p_{II} c/2 \tag{3}$$

を与える。

 $\theta \ge \Delta E$ の大きさを当たってみよう。いま仮に,バンド 質量がmに等しい伝導帯を考え,フェルミエネルギーが E_F =10 eV であるとする。フェルミ運動量の大きさは

$$p_F = \sqrt{2mE_F} \tag{4}$$

だから,

$$\theta \sim \sqrt{2mE_F}/mc = \sqrt{2E_F/mc^2} \sim 6 \times 10^{-3} \text{ rad} = 6 \text{ mrad} \quad (5)$$
$$\Delta E \sim c \sqrt{2mE_F}/2 = \sqrt{2mc^2E_F}/2 \sim 1.6 \text{ keV} \quad (6)$$

となる。 θ はかなり小さいが、10 m 離れた位置で 6 cm の ずれだから、大型の装置を用いればフェルミ運動量 p_F の 精密測定が可能である。 ΔE は E_F に比べてるとかなり大 きいが、511 keV 付近のエネルギー分解能は、最も分解能 の高い Ge 検出器を用いても 1 keV 程度であるため、ドッ プラー拡がりから p_F を精度よく決めることはできない。

3. 2光子角相関測定装置

消滅2光子の角度相関は、1次元または2次元の角度相 関装置で測定する¹⁶⁾。1次元角相関(1D-ACAR)測定装 置では、図1(a)のように、長いシンチレータをつけた光 電子増倍管の前に長い鉛スリットを置いた検出器1対を 試料をはさんで向かい合わせに置き、片方の検出器を長さ に垂直な方向にスキャンしながら、2本のy線を同時計測 する。この装置で測定するy線の角度分布は

$$N(\theta) \propto N(p_x) \propto \iint \rho_{2\gamma}(\boldsymbol{p}) \, \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z \tag{7}$$

である。ここで $\rho_{2y}(\mathbf{p})$ は2本の γ 線の全運動量の密度分 布であるが、次節で述べる電子・陽電子運動量密度分布 $\rho_{ep}(\mathbf{p})$ に等しい。 p_z 方向の積分は、 γ 線のドップラーシフ



Figure 1. (a) Schematic diagram of the 1D-ACAR apparatus. (b) Schematic diagram of the 2D-ACAR apparatus.

トについて分解しないことに対応する。*py*方向の積分は, スリットの長さ方向のどこに y線が入射したかは検知しな いことに対応する。y線のドップラースペクトルからも同 じ量がわかるが,その場合は試料と検出器を結ぶ方向の成 分が,測定される*px*である。

一方 2D-ACAR 測定装置では,図1(b)のように,一対 の y 線入射位置敏感検出器を試料をはさんで向かい合わせ て置き,それぞれの検出器への y 線の入射位置から y 線の 間の角度を計算して,2次元的な角度分布

$$N(\theta, \phi) \propto N(p_x, p_y) \propto \int \rho_{2\gamma}(\boldsymbol{p}) \, \mathrm{d}p_z \tag{8}$$

を測定する。積分は, y線の進行方向のドップラーシフト 成分についてのみ残る。

2D-ACAR 装置に使用できる y 線位置敏感検出器は,1 対の y 線の同時計測ができなければならない。従来使われ てきたものは,多数の小型シンチレータ結晶のひとつひと つに小型光電子増倍管を取り付けた多検出器型,y線-電 子コンバータ付マルチワイア型 2 次元比例計数管,大き な面積の薄型シンチレータ結晶の裏面の多数の光電子増倍 管を取り付けて入射位置を判定するアンガーカメラなどで ある。

我々は最近,位置敏感光電子増倍管 HAMAMATSU-R3941に多数のシンチレータブロックを取り付けたコンパ クトな y 線位置敏感検出器(図2)を用いた 2D-ACAR 装置を開発した¹⁷⁾。HAMAMATSU-R3941は,有感領域 の面積が60 mm×55 mm であり,光電面の1点から出た 光電子は,メッシュ・ダイノードによって2次電子の分 布の重心を保存しながら増幅される。アノードはX方向 18本,Y方向16本の等間隔に張られたワイヤからなって いる。アノードワイヤは抵抗鎖につながれており,それぞ れの抵抗鎖からのた出力から2次電子分布の重心を計算

12



Figure 2. Position sensitive γ ray detector using a BGO scintillator array and a position sensitive photomultiplier tube¹⁷⁾.

して光の入射位置を判定する。シンチレータは BGO 結晶 で,2.2 mm×2.2 mm×15 mm の柱状に整形して0.1 mm 厚さの BaSO4 を塗布したものを,25×21=525個密着し て並べた。この構造では1個のシンチレータのどこに γ 線が入射したかは判別できず,どのシンチレータに入射し たかだけを判定する。実効位置分解能を測定してみると 2.7 mm×2.7 mm であった。2.2 mm×2.2 mm でないの は、コンプトン散乱によるクロストークや、シンチレーシ ョン光が弱いことによる光電子数の統計的なばらつきのた めである。現在,この検出器1対を試料からそれぞれ5 m離れた位置に置いて測定を行っている。

4. 電子·陽電子運動量分布

2光子角相関法で測定できる物理量,つまり電子-陽電 子運動量分布は,独立粒子近似では¹⁶⁾

$$\rho_{ep}(\boldsymbol{p}) \propto \sum_{i} n_{i} \left| \int \psi_{i}(\boldsymbol{r}) \phi_{+}(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \mathrm{d}^{3} \mathbf{r} \right|^{2}$$
(9)

である。ただし、 n_i は波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ で表される電子状態の占有数、 $\phi_+(\mathbf{r})$ は陽電子の波動関数である。

陽電子が結晶中の電子と消滅するときは、電子状態*i*は バンド指標αと波数ベクトル*k*で指定できるブロッホ波 だから

$$\psi_{i}(\boldsymbol{r}) = \psi_{\boldsymbol{k}}^{\alpha}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\boldsymbol{k}}^{\alpha}(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\boldsymbol{G}} A_{\boldsymbol{G}}^{\alpha}(\boldsymbol{k}) e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}}$$
(10)

と表される。Vは試料の体積, Gは逆格子ベクトルである。陽電子は熱化してバンドの底にある状態からの消滅だけを考えれば,

$$\phi_{+}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{G} B_{G} e^{iG \cdot \mathbf{r}}$$
(11)

である。ただし、波動関数の運動量成分は、規格化条件

$$\sum_{G} |A_{G}^{\alpha}(\mathbf{k})|^{2} = \sum_{G} |B_{G}|^{2} = 1$$
(12)

を満たす。このとき,

$$\rho_{ep}(\boldsymbol{p}) \propto \sum_{\alpha, k} n_k^{\alpha} \left| \int \psi_k^{\alpha}(\boldsymbol{r}) \phi_+(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r}/\hbar} \mathrm{d}^3 \mathrm{r} \right|^2$$
(13)

$$\propto \sum_{\alpha, \, \boldsymbol{k}, \, \boldsymbol{G}} n_{\boldsymbol{k}}^{\alpha} | C_{\boldsymbol{G}}^{\alpha}(\boldsymbol{k}) |^{2} \delta_{\boldsymbol{p}/\hbar, \, \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}$$
(14)

である。ここで,

$$C_{G}^{\alpha}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{G}'} A_{\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}'}^{\alpha}(\boldsymbol{k}) B_{\boldsymbol{G}'}$$
(15)

は,波動関数の積

Ų

$$\nu_i(\mathbf{r})\phi_+(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{c}} C^{\alpha}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$
(16)

の展開係数に他ならない。実際のバンド計算では, 収束上 の理由から, 以上のような平面波展開が用いられることは ないが, 運動量分布を直接測定する陽電子消滅角相関やコ ンプトンプロファイルのデータは, 結局, このような運動 量空間での波動関数を直接測定している。

なお、コンプトンプロファイルでは、陽電子波動関数 $\phi_+(\mathbf{r})$ がないから、電子の運動量密度分布

$$\rho_{e}(\boldsymbol{p}) \propto \sum_{\alpha, \boldsymbol{k}} n_{\boldsymbol{k}}^{\alpha} \left| \int \psi_{\boldsymbol{k}}^{\alpha}(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} d_{\boldsymbol{k}}^{3} \boldsymbol{r} \right|^{2}$$
$$\propto \sum n_{\boldsymbol{k}}^{\alpha} |A_{\boldsymbol{G}}^{\alpha}(\boldsymbol{k})|^{2} \delta_{\boldsymbol{p}/\hbar, \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}$$

についての, 1D-ACAR と同じように積分 (式(7)) され た量を測定する。

4.1 金属・合金

ACAR の最も単純なデータの例は、アルカリ金属で、 球形に近いフェルミ面が直接観測される¹⁸⁾。Li に関して は、異方性も調べられており、その大きさは4.7±0.3%¹⁸⁾ で、最近の高分解能コンプトンプロファイルの結果4.6± $0.1\%^{19}$ と一致している。また、図3に示すように、高運 動量部分を拡大してみると、金属の種類によって高運動量 成分 $|C_6^*(k)|$ (G≠0)のk 依存性がかなり違う。これは、





Figure 3. Measured and calculated higher momentum components of the 2D-ACAR from Li and K¹⁸).

フェルミ面に最も近づく[110]ゾーン境界面の中点 (N 点) におけるエネルギーバンドの波動関数の対称性,つまり, N 点における最も低い伝導帯は,Liでは p 的な N₁ バンド であるのに対し,K では sd 的な N₁ バンドであることを 反映している。理論との一致もよく,ACAR が波動関数 についての情報ももたらすことがよくわかる。

貴金属では格子ポテンシャルの効果が大きく、フェルミ 面はネックを持つ。このネックをACAR法で直接観測で きることを、2D-ACARのプロトタイプとも言うべきク ロス・スリット型角相関装置による実験で藤原ら²⁰⁾が早 い時期に示したことはよく知られている。図4は、その後 Berkoらが開発した初期の2D-ACAR装置による、純銅 と Cuo.7Zno.3 合金のフェルミ面のデータ²¹⁾である。亜鉛添 加によって有効価電子数を増すとフェルミ面が大きくなる 様子がわかる。このように電子の平均自由行程が短い非希 薄合金でも容易にデータが得られることは、陽電子消滅法 の特長のひとつである。

4.2 高温超伝導物質

遷移金属や化合物など価電子数が多い物質では,解析は 単純ではない^{16,22)}。荷電子数が複数になると,当然複数の フェルミ面が重なって見えてくるし,d電子やf電子の寄 与が大きいバンドでは,高運動量成分が無視できないほど 大きくなる²³⁾。このため,第一ゾーンのフェルミ面位置 での運動量分布の不連続が顕著でなくなると同時に,高運 動量領域にもフェルミ面による不連続が見えてくる。ま た,方向性のある化学結合があると,高運動量成分のk 依存性が大きくなり,分子軌道をベースにした取り扱 い²⁴⁾の方が便利になる。さらに,複雑な化合物中では, 陽電子の分布に偏りができ,高運動量成分も大きくなる。 このため詳しい解析は,理論計算との比較が必要になる。 また,生のデータから等方的な成分を引き去った残りの異



Figure 4. Anisotropies of the 2D–ACAR from Cu (left) and $Cu_{0.7}Zn_{0.3}$ (right), which show the expansion of the Fermi surface on alloying²¹).

方性について検討したり,LCW法²³⁾と呼ばれる,データ を反復ゾーン形式に畳み込む解析法を利用したりすること が多い。

図5は、YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO)の, c軸に垂直な面へ 投影した 2D-ACAR の異方性部分である²⁵⁾。全体の大き な起伏は陽電子の波動関数の効果である。しかし, py ±12 mrad の付近で $p_x(\Gamma - X)$ 方向に伸びる不連続は、 Cu-O 鎖の電子が作るバンドの ridge と呼ばれるフェルミ 面がゾーン境界±4π/b付近に見えたものである。この部 分のフェルミ面がよく見えるのは,陽電子の波動関数の振 幅が Cu-O 鎖に沿って大きいからである。barrel と呼ばれ るフェルミ面を作っているのは Cu₂O 面の電子に由来する バンドであるが、この部分では陽電子の波動関数の振幅が 小さいので, ACAR で検出することはできない。いずれ にしても、YBCOのフェルミ面は、単一の手段でその全 貌を明らかにすることはできておらず,図6に示すよう に,角度分解光電子分光とド・ハース・ファン・アルフェ ン効果と陽電子消滅 2D-ACAR がそれぞれ得意な部分の データと,理論の比較がされている²⁶⁾。

4.3 半導体およびその格子欠陥

Si, Ge や化合物半導体 GaAs, InP, GaSb 等の2D-ACAR は Γ 点の付近の分布が平らな特徴的な形をしている¹⁶⁾。 これは,価電子のバンドの一部が,運動量空間の対称性の 高い位置には寄与しないからである²⁷⁻²⁹⁾。谷川らは 2D-ACAR のデータから 3 次元運動量密度分布 $\rho_{ep}(p)$ を再構 成して,確かに Γ 点では $\rho_{ep}(p)$ の値が小さくなっている ことを示した^{30,31)}。

陽電子は正の電荷を持っているために、空孔型の格子欠



Figure 5. Anisotroppy of the 2D-ACAR from $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}^{25}$.



Figure 6. Cross section of the calculated Fermi surface for YBa_2 Cu₃O_{7- δ} together with the experimental data obtained by the ARPES, ACAR, and dHvA methods²⁶).

陥に非常に敏感で,そこにトラップされた状態から消滅する。この性質を利用して,金属・合金の格子欠陥研究が行われ成果を挙げている^{14,32,33)}。半導体においても同様のことが期待できるが^{13,22,34,35)},本格的な取り組みは比較的遅れて始まった。

Si中では、不純物のドープ濃度を変えてフェルミレベ

ルを調節した試料を電子線照射することにより、+1から -2 までの荷電状態の複空孔を選択的に作ることができ る。このうち、荷電状態が0または負の V_2^0 , V_2^- , V_2^{2-} が 陽電子をトラップする。複空孔は〈111〉方向に隣り合った 2 個の空孔からなっているので異方性が期待できるが、等 価でない4種類の方位の寄与が平均され、観測される異 方性は小さい²²⁾。最近 Tangらは³⁶⁾, V_2^{1-} 導入した試料 を、[011]方向に圧力170 kg/cm²をかけた状態で170°Cに 1時間保持することにより、(011)面内の[1-11]などの向 きを持つ複空孔の密度を[111]などの向きを持つものに比 べて増加させて、2D-ACAR による観察を行い、第1原 理計算との比較を行った。

4.4 ポジトロニウム (Ps)

ポジトロニウム(Ps)は、陽電子と電子の水素原子様 束縛状態である。陽電子と電子のスピンが1重項状態の パラポジトロニウム(p-Ps)と3重項状態のオルソポジ トロニウム(o-Ps)がある。真空中では、p-Psは2光子 に消滅するがo-Psは3光子にしか消滅しない。しかも後 者の寿命は前者の1000倍ほど長い。

Psの波動関数の空間部分を $\phi(\mathbf{r}_{e}, \mathbf{r}_{p})$ とすると、p-Ps の自己消滅によるy線の運動量分布は

$$\rho^{\text{s.a.}}(\boldsymbol{p}) \propto \left| \int \phi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} d^3 \boldsymbol{r} \right|^2$$
(17)

であり、ACARからは、Psの並進運動量分布あるいは波動関数の包絡関数に関する情報が得られる³⁷⁾。o-Psの陽電子は、物質中では、物質の電子と2y対消滅する。これをピックオフ消滅という。このy線の運動量分布は、

$$\rho^{\text{p.o.}}(\boldsymbol{p}) \propto \sum_{i} n_{i} \int \left| \int \phi(\boldsymbol{r}_{e}, \boldsymbol{r}) \psi_{i}(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r} \right|^{2} \mathrm{d}^{3}\boldsymbol{r}_{e} \qquad (18)$$

である。したがってこの場合は、Psを作らない陽電子からの情報と区別がつきにくい。このため、ACAR法では p-Psの自己消滅からの情報に注目する。(これに対して、 陽電子寿命法では逆に o-Psに関する情報に注目するのが 普通である。)

固体中では Ps は熱化してから消滅するので,非局在の ブロッホ状態にあるか,何らかの局在状態にあるかで,デ ータの様子が異なる³⁷⁾。ブロッホ状態にある場合はデル タ関数的な運動量分布が,Γ点および各逆格子点に観測さ れる。一方,局在していると,その局在範囲に対応した拡 がりを持つ運動量分布が観測される。

図7は、室温と14Kにおけるヨウ化カリウム単結晶か らの2D-ACARのデータである。14Kのデータにみられ るシャープな主ピークと[200]逆格子点に相当する運動量 の副ピークは、Psがブロッホ状態にあることを示してい る。おもしろいことに、[200]以外の副ピークはほとんど 見えない。このことから Ps は、ともに閉殻構造であると はいえ電子構造のかなり異なる K⁺ イオンと I⁻ イオンを ほとんど区別せず, Bloch 変調は極めて単純なものである ことがわかる³⁸⁻⁴⁰⁾。温度を上げていくと40 K 付近で変化 が始まり、60 K 付近で図 7(b)に示す室温のデータとほと んど同じになる。これは、温度が上がると Ps が局在する ことを示している。この転移については、1 次元角相関法 を用いて詳しく調べらている⁴¹⁾。

o-Psが常磁性中心や常磁性分子・イオンに出会うと, スピン交換反応を起こして p-Ps に変換し,自己消滅す る。ことを利用して,スピンを持つ分子の研究が可能であ る^{37,42)}。例えば,[Fe(pt2)₆](BF₄)₂はよく知られたスピ ンクロスオーバー錯体で,130 Kを境に高温で高スピン状 態,低温で低スピン状態に転移するが,その前後での 1D-ACAR は図8のようになり,高スピン状態で o-Ps が p-Ps に転換している様子がはっきりと分かる⁴³⁾。これは, o-Ps が高温状態において高スピン状態にある Fe(II)と相 互作用して p-Ps に転換するためである。

上記の鉄錯体と同じ構造を持つ $[Zn(ptz)_6](BF_4)_2$ の ACAR で最近面白い現象が見いだされた。この錯体には, スピンクロスオーバー転移はもちろん,何の相転移もない とされているが,陽電子寿命にだけは大きな温度依存性が 見られている⁴⁴⁾。cに沿って測定した 1D-ACAR もほと んど変化を示さず,陽電子消滅法のデータの間でも矛盾が あるかのように見えていた。しかし,2D-ACAR で*c*軸と それに垂直な方位について測定したところ,図9のように Psの運動量分布が異方性を持っており,*c*軸に平行な成 分 p_{\parallel} は変化しないが,垂直な成分 p_{\perp} は140 K 付近を境 にして大きく変化することが分かった⁴⁵⁾。これは,これ までの粉体を用いた結晶構造解析では見いだされていない 構造変化があって,それを Ps が検出しているのではない かと考え,詳しいX 線構造解析を計画している。

シリカなどの絶縁体の微粒子の集合体では, Ps が間隙 に生成することがある⁴²⁾。これを用いて, 微粒子表面の 常磁性中心の研究⁴⁶⁾や, Ps の原子物理の研究^{47,48)}が行わ れている。

5. 低速陽電子ビームの利用

高エネルギー陽電子は、表面状態に左右されないバルク の電子状態を研究するには便利であるが、表面状態や薄膜 ・界面の研究には不便である。低エネルギーの陽電子ビー ムが望まれる所以であるが、β線を分光して減速したので は、強度が弱すぎる。しかし、1970年代に、多くの金属 で陽電子の仕事関数が負であることが見いだされ、これを 利用することでこの問題が解決された^{5,7,8)}。仕事関数が負 であるとは、固体中の陽電子のバンドの底のエネルギー準 位が、真空レベルに対して正であることを意味する。この 効果を利用して高エネルギー陽電子から低速陽電子を取り







Figure 8. Temperature dependence of 1D-ACAR from $[Fe(ptz)_6]$ $(BF_4)_2^{43}$.



Figure 9. Momentum distribution of positronium in $[\rm Zn\,(ptz)_6]\,(BF_4)_2^{45)}.$

出す材料を減速材とよぶ。減速材から外に放出される陽電 子は、熱化した後、拡散して表面にたどりついたものだけ であり、その割合の典型的な値は10⁻⁵~10⁻⁴ である。減 速材としては W や Ni の単結晶や多結晶がよく用いられ ている。最近では、希ガス固体や化合物を用いた効率の高 い減速材の開発も進んでいる。

さて、そのようにして再放出された陽電子は仕事関数に よって決まる1eV前後のエネルギーを持ち、エネルギー の幅は理論的には熱エネルギー程度である。これで電子の 場合のフィラメントに相当する部分ができたと考えてよい から、欲するエネルギーまで自由に加速して、可変エネル ギー単色陽電子ビームを得る。

当然のことながらこの低速陽電子を金属に入射すると, 減速材で起こったことと同じことが起こる。しかし今度は 入射エネルギーが低い分だけ,多くが表面に戻ってくる。 実は,仕事関数が負の物質の表面に戻ってきた陽電子はす べてが低速陽電子として放出されるわけではない。一部 は,表面のイメージポテンシャルの井戸に捕獲される。ま た,金属中では伝導電子によるクーロン遮蔽が大きすぎる ために陽電子は Ps を作ることができないが,表面から外 へ飛び出す瞬間に電子と結合し,Ps として放出される。 この3つの過程は室温ではほぼ同程度の確率で起こる。 ただし温度を上げると表面状態にある陽電子が Ps として 熱脱離する確率が急速に大きくなり,表面状態からの消滅 は事実上観測されなくなる。低速陽電子を用いたさまざま な実験では,これらのことを念頭に置きながらデータの解 析を行うことになる。

6. 低速陽電子ビームを用いた実験

以下では,可変エネルギー単色陽電子ビームを利用した 実験の例を,分析手段で分類しながら見ていこう。

6.1 ドップラースペクトル法

低速陽電子ビームの応用の中心は,表面近傍の格子欠陥 や界面の研究である⁴⁹⁾。分析手法は,主にドップラー幅 の測定^{12,50)}が用いられる。これは,空孔型格子欠陥にトラ ップされた状態から消滅する陽電子の消滅相手は,完全結 晶領域からの消滅に比べて内殻電子の割合が減少するため に,運動量分布全体の幅が狭くなり,また,不純物のクラ スターに捕獲されたときは原子の種類によって幅がことな ることを利用する。ただし,エネルギー分解能は低いの で,運動量分布の詳細を議論することはできないから,概 形の特徴を表すSパラメタと呼ばれる量を利用するのが 普通である。例えば,空孔型格子欠陥からの消滅が増加す れば,スペクトルは細くなるから,Sパラメタは増加す る。

低速陽電子の入射エネルギーを変化させると,平均の侵 入深さが変化する。陽電子はイオンのように決まった飛程 で止まることはないが,それでも,侵入深さの変化に従っ て,表面付近の深さ方向の欠陥の分布や界面の存在を検出 できる⁵¹⁾。さらにこの実験を温度などの処理条件を変化 させながら行うことにより,その処理による欠陥や界面の 様子の変化を調べることができる^{50,52)}。

(a) 半導体中のイオン注入による欠陥の分析

最近の例をひとつ紹介すると⁵³⁾,図10は、p型のCz-Si(100) ウエハに酸素イオンを5×10¹⁵/cm² 注入した試料 を300℃から800℃まで焼鈍しながら、入射エネルギー 0.1-29 keV の間で変化させた単色陽電子に対して、Sパ ラメタを測定したものである。酸素イオン照射後は、表面 付近から1000 nm 付近まで S パラメタの増大が見られ, 空孔型の欠陥が生成していることが分かる。Sパラメタの 大きさと、焼鈍に対する安定性から、その欠陥は主に多空 孔-酸素複合中心 V_nO(n≤3) である。これらは、400℃ま で安定であるが、500℃焼鈍でイオン注入領域より深い部 分から変化してくる。注入酸素密度の低い表面近傍はほと んど変化せず空孔型欠陥が残ることから、この変化は注入 酸素が関与していると思われる。600℃でも表面近傍のS パラメタは変化しないが、注入領域のSパラメタは急減 し、注入領域で多空孔多酸素クラスタができたことを示 す。これは700℃でも変わらない。800℃で焼鈍すると表 面近傍のSパラメタも下がり、この部分にあった空孔型 欠陥が消失したことを示す。注入領域のSパラメタは未 照射 Si の値より顕著に下がるが、これは、複合中心が数 十個の酸素を含む酸素クラスタに変化して陽電子をトラッ



Figure 10. The S parameter vs positron incident energy curves for Si implanted with oxygen after annealing at different temperatures⁵³⁾.

プしているものと考えられる。

(b) 2 検出器法による元素分析

必ずしもビームを必要としないが、最近ビームを利用し て行われた54),検出器を2個用いてドップラー拡がりを 同時計測する新しい手法を紹介する。通常, Ge 検出器で 測定した y 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もっている。低エネルギー側のバック グラウンドは、y線のエネルギーが電荷として100%集め られない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y線の散乱を同時に 検出することがあるために生じる。その結果ピークの1/ 200程度のバックグラウンドはどうしても避けられないが, 2個のGe検出器を向かい合わせに置いて同時計数を行 い, $E_1 + E_2$ が 2 mc² 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と、バックグラウンドが劇的に減 少する。消滅 y 線の片方が $\Delta E_1 = p_{II}c/2$ だけシフトしたと き,他方のy線は当然 $\Delta E_2 = -p_{//}c/2$ だけシフトする。し たがって、 $p=(\Delta E_1 - \Delta E_2)/c$ からも運動量を知ることが できる。図11に、Siの例を示す⁵⁴⁾。このようにバックグ ラウンドがピークの10-5程度に低いと、陽電子との重な りが低いために消滅率が低い内殻からのイベントが見えて くる。内殻電子は固体になっても孤立原子の内殻とあまり 変わらないから、その運動量分布や陽電子との重なりの様 子は孤立原子を用いる近似で計算でき、その理論と比較す ることで、原子の同定が可能になる。この方法は特に格子 欠陥の周りの原子の識別に利用することが期待されてい る。

6.2 2D-ACAR 法

白色陽電子を用いた研究の場合と同様に、解析手段とし



Figure 11. Doppler broadened annihilation radiation spectrum of Si with (a) single HPGe detector, (b) single detector in coincidence with NaI detector, and (c) two detectors in coincidence. Spectrum of Ge (d) is also included⁵⁴.

て 2DACAR を用いると、試料の状態について最も詳しい 情報が得られる。Peng ら⁵⁵⁾は、Cz 法で作成した Si(100) 単結晶の表面上に1170 AのSiO2層を熱生成させた試料 に、エネルギー可変単色陽電子を注入し、2D-ACAR を 測定した。図12(a)(b)(c)はそれぞれ,入射エネルギー2 keV (平均侵入深さ500Å), 14.5 keV (同12000Å), 4 keV (同1500 Å) に対する 2D-ACAR データである。陽 電子は(a)は主に SiO₂ 層, (b)は主に Si 基盤, (c)は界面 のまわりで消滅している。同じ結晶から切り出した試料を 使って測定したドップラースペクトルのSパラメタの解析 から、それぞれの入射エネルギーに対する表面層、SiO2 層,界面,Si基盤からの寄与の割合を定め,ACARのデ ータの解析を行っている。(a)と(c)は中央に細いピークが 見える。これは Ps によるもので、その幅から、SiO2 層の Psは10.4(6) Aのマイクロボイド中にトラップされてい ることが分かる。これは、TEM による測定結果と一致し ている。ボイド密度は10¹⁶/cm³と推定された。界面の Ps からは11.9(9) A のマイクロボイドが生成していることが 分かった。また、界面の ACAR には、2 回対称の空孔的 な成分が見られる。これは、界面領域からSiO2領域に突 き出したダングリングボンド(P_b中心)によるものであ る可能性がある。

ところで、金属や合金の場合、Ps 生成は表面第1層で のみ起こる。金属表面における Ps 生成が断熱的に瞬時に 起こる過程ならば、試料には1個の正孔が残されるだけ であり、放出される Ps の運動量密度分布は、全系の運動 量保存則から

$$\rho_{Ps}(\boldsymbol{p}) \propto \sum_{\alpha, \boldsymbol{k}} |M_{\alpha, \boldsymbol{k}}|^2 n_{\boldsymbol{k}}^{\alpha} \delta\{E(\boldsymbol{p}) + [E_F + E_{\alpha}(\boldsymbol{k})] + \varepsilon_{Ps}\} \quad (19)$$

で与えられる⁵⁶⁾。ただし, *M_{a,k}*は遷移行列要素である。 つまり, Ps 生成角度分解分光は, 角度分解光電子分光と 同様の,表面電子状態に対する有効な研究手段となる⁵⁷⁾

6.3 飛行時間 (Time-of-Flight) 法

Psのエネルギーは飛行時間(TOF)法によっても測定 可能である。ACAR法で観測するのは p-Psの2光子消 滅であるが、TOF法では、長寿命の o-Psの飛行時間を 測定する。ただしTOF法の場合は、飛行方向の以外の運 動量成分については積分されてしまうので、1D-ACAR の測定に相当する。TOF法はまた、原子・分子と陽電子 の散乱の実験にも広く用いられている^{9,10)}。この場合は主 に陽電子の飛行時間を測定してそのエネルギーを知る。

TOF 法の例として、最近の我々の結果を紹介する^{58,59}。 SiO₂ は単結晶でもアモルファスでもバルク中に Ps が生成 することが知られている。単色陽電子ビームを使った単結 晶の実験では約3 eV にピークを持つエネルギー分布の Ps が放出されることが観測されている⁶⁰⁾。一方、アモル



Figure 12. Positron 2D–ACAR spectra for the SiO₂–Si sample measured with the positron beam energy of (a) 2.0 KeV (oxide region), (b) 14.5 keV (bulk Si region), and (c) 4.0 keV (region including the interface). (d) The interface spectrum calculated from (a)–(c)⁵⁵.

ファス状態にある超微粒子を用いた実験では、約0.8 eV にピークを持つエネルギー分布の Ps が微粒子間の空隙に 放出されることが観測されている⁴⁷⁾。この違いの原因を 解明するために, KEK のフォトンファクトリーの低速陽 電子ビームを使って、単結晶とアモルファスの試料から放 出される Ps のエネルギー分布を測定した。図13は、用い た TOF システムを示す。低速陽電子は右側から、エネル ギー9keV,幅23nsのパルスとして入射する。入射エネ ルギーは試料直前の減速電極で制御する。試料から放出さ れた Ps は飛行中に 3 y に消滅するが、それを前方に置か れた幅4.5 mm の鉛スリットを通して,同心円状のプラス チックシンチレータで検出し、光電子増倍管の出力を、電 子ライナックからのパルスでトリガーしたデジタルオシロ スコープで観測する。データの例を図14に示す。微妙な差 はあるが、単結晶、アモルファスとも、1 eV と3 eV 付近 ピークを持つ2個の成分があることがわかる。つまり, 従来観測されていた2個の成分はどちらも存在したので ある。片方は,バルクで生成した Ps が表面に達して放出 されたもの、他方は、表面まで戻ってきた陽電子が表面で Ps を生成して放出されたものと解釈することができる。



Figure 13. Schematic diagram of the positronium time-of-flight measurement apparatus at $\text{KEK}^{58)}$.



Figure 14. Time-of-flight spectra for positronium emitted from crystalline and amorphous SiO_2 surfaces⁵⁸).

6.4 陽電子オージェ分光法

陽電子オージェ分光法 (PAES, positron-annihilation-induced Auger-electron spectroscopy)⁶¹⁻⁶³⁾は,低エネルギ ーで入射した陽電子が表面原子の内殻電子と対消滅したと きに発生するオージェ電子を分光するもので、2 次電子が 発生しないので SN 比が極めて高く,通常の電子励起オー ジェ分光 (EAES, electron-induced Auger-electron spectroscopy) では見えない表面不純物を検出できる。

図15に、EAES と PAES を模式的に示す。EAES では、 電子衝撃によって内殻をイオン化して正孔をつくるため、 keV オーダーの電子で試料を照射する。その正孔が価電 子によって埋められ、同時に別の電子(オージェ電子)が 表面から放出される。PAESは、内殻に正孔を作る過程 が全く異なる。もちろん EAES 同様、高エネルギーの陽 電子を入射させて内殻を励起することも可能であるが、こ れでは陽電子の特徴を活かせないので行われない。陽電子 は可能な限り低エネルギーで試料に入射させる。これによ って、オージェ分光のバックグラウンドとなる2次電子 の発生を押さえることができる。陽電子の入射エネルギー 以上のエネルギーを持つ2次電子が放出されることは原 理的にあり得ないからである。陽電子は表面に戻ってき て、表面ポテンシャルにトラップされ、ここで表面層の電



Figure 15. Comparison of the (a) EAES (electron-induced Auger-electron spectroscopy) and the (b) PAES (positron-annihilation-induced Auger-electron spectroscopy).

子と消滅する。陽電子は原子核からクーロン反発を受ける ので、その波動関数と内殻電子の波動関数との重なりは少 ないが、それでも数%は内殻電子と消滅する。このため、 表面に陽電子トラップ状態が存在する物質では、表面第 1層の感度が非常に高い。

図16に、MoS₂(0001)表面からのPAESのデータを示 す⁶⁴⁾。(a)は空気中で劈開したもの、(b)は500℃で焼鈍し た後300℃測定したもの、(c)は500℃のデータ、(d)は 600 Lの酸素にさらした後のデータである。PAES が表面 酸素に敏感な様子がよく分かる。

7. 終わりに

以上,陽電子を用いた物性研究の一部を紹介した。放射 性同位元素からのβ線をそのまま用いる研究と,可変エ ネルギー単色ビームとして用いる研究が,これからもとも に発展するだろう。前者は手軽さに特徴があり,後者は表 面研究などへの可能性に特徴がある。ただし,後者は陽電 子を単色化する段階で強度が数桁失われる。これを補償す るためにはどうしても強力な1次ビームが必要である。 我が国でも,加速器を利用した高強度の可変エネルギー陽 電子ビーム共同利用施設の整備が望まれる。



Figure 16. Positron-annihilation-induced Auger-electron spectra for MoS_2 (0001) surface (a) cleaved in air, (b) at 300°C after annealing at 500°C, (c) at 500°C, and (d) after exposure to 600 L O_2^{64}).

参考文献

- 特集「陽電子消滅法による材料評価の最近の進展」まてり あ(日本金属学会誌)35 (1996).
- 2) 金沢育三, 末岡 修: 固体物理 30, 702 (1995).
- Positron Spectroscopy of Solids, ed. by A. Dupasquier and A. P. Mills Jr.: (IOS Press, Amsterdam, 1995).
- M. J. Puska and R. M. Nieminen: Rev. Mod. Phys. 66, 841 (1994).
- 5) P. J. Schultz: Reviews of Modern Physics 60, 701 (1988).
- Positron Solid-State Physics, ed. by W. Brandt and A. Dupasquier, (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- 7) A. P. Mills: in ref. 6, 432.
- 8) A. P. Mills Jr., 兵頭俊夫:科学 57, 35 (1984).
- 9) 末岡 修:日本物理学会誌 42,825 (1987).
- 10) G. Laricchia: in ref. 3, 401.
- 11) J. P. Carbotte: in ref. 6, 32.
- 12) I. K. MacKenzie: in ref. 6, 196.
- 13) P. Hautojarvi and C. Corbel: in ref. 3, 491.
- 14) 長谷川雅幸: in ref. 1, 93.
- 15) 伊藤泰男:放射線化学 63 2.
- 16) N. R. West: in ref. 3, 75.
- 17) Y. Nagai, H. Saito, T. Iwata *et al.*: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **378**, 629 (1996).
- 18) A. A. Manuel, L. Oberli, A. K. Singh *et al.*: J. Phys. Condens. Matter 5, 8703 (1993).
- 19) Y. Sakurai, Y. Tanaka, A. Bansil et al.: Phys. Rev. Lett. 74,

2252 (1995).

- 20) K. Fujiwara and O. Sueoka: J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1947 (1966).
- 21) S. Berko: in ref. 6, 64.
- 22) 千葉利信: in ref. 1, 122.
- 23) 塩谷亘弘:固体物理 19,526 (1984).
- 24) T. Chiba: J. Phys. Chem. Solids 53, 1677 (1992).
- 25) H. Haghighi, J. H. Kaiser, S. Rayner *et al.*: Phys. Rev. Lett. 67, 382 (1991).
- W. E. Pickett, H. Krakauer, R. E. Cohen *et al.*: Science 255, 46 (1992).
- 27) R. Harthoon and P. E. Mijnarends: J. Phys. F 8, 1147 (1978).
- 28) M. Saito, A. Oshiyama and S. Tanigawa: Phys. Rev. B 44, 10601 (1991).
- 29) P. E. Mijnarends and A. Bansil: in ref. 3, 25.
- 30) S. Tanigawa, A. Uedono, L. Wei et al.: in ref. 3, 729.
- 31) 谷川庄一郎: in ref. 1, 165.
- 32) 蔵本英一: in ref. 1, 110.
- 33) 白井泰治: in ref. 1, 117.
- 34) C. Corbel and P. Hautojarvi: in ref. 3, 533.
- 35) 河裾厚男, 長谷川雅幸: in ref. 1, 130.
- 36) Z. Tang, M. Hasegawa, T. Chiba et al.: Phys. Rev. Lett. 78, 2236 (1997).
- 37) 兵頭俊夫: in ref. 1, 103.
- 38) J. Kasai and K. Fujiwara: J. Phys. Soc. Jpn. 51, 3077 (1982).
- 39) C. G. Zhang and K. S. Song: J. Phys. Condens. Matter 6, 1 (1994).
- 40) Y. Nagai, H. Saito, Y. Nagashima *eti al.*: J. Phys. Condens. Matter 9, 11239 (1997).
- J. Kasai, T. Hyodo and K. Fujiwara: J. Phys. Soc. Japan 57, 329 (1988).
- 42) T. Hyodo: in ref. 3, 419.
- 43) H. Saito, Y. Nagai, T. Hyodo *et al.*: Mat. Sci. Forum 175– 178, 765 (1995); H. Saito, Y. Nagai, T. Hyodo *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 37, 111 (1998).
- 44) A. Vértes, K. Süvegh, R. Hinek *et al.*: J. Chem. Solids 55, 1269 (1994).
- 45) T. Hyodo, Y. Nagai, H. Saito *et al.*: Mat. Sci. Forum 255–257, 488 (1997); Y. Nagai, H. Saito, T. Hyodo, *et al.*: to be published.
- 46) H. Saito, Y. Nagashima and T. Hyodo: Phys. Rev. B 52, R689 (1995).
- 47) Y. Nagashima, M. Kakimoto, T. Hyodo *et al.*: Phys. Rev. A 52, 258; Y. Nagashima, T. Hyodo, K. Fujiwara *et al.*: to be published in J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 31, 329 (1998).
- 48) 兵頭俊夫,長嶋泰之:日本物理学会誌 52,248 (1997).
- 49) P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn and D. O. Welch: J. Appl. Phys. 76, 4935 (1994).
- 50) 上殿明良, 谷川庄一郎: in ref. 1, 140.
- 51) V. J. Ghosh, K. G. Lynn and D. O. Welch: in ref. 3, 683.
- 52) 藤浪真樹: in ref. 1, 154.
- 53) M. Fujinami: Phys. Rev. B 53, 13047 (1996).
- 54) P. Asoka-Kumar, M. Alataro, V. J. Ghosh *et al.*: Phys. Rev. Lett. **77**, 2097 (1996).
- 55) J. P. Peng, K. G. Lynn, P. Asoka-Kumar et al.: Phys. Rev. Lett. 76, 2157 (1996).
- 56) D. M. Chen, S. Berko, K. F. Canter *et al.*: Phys. Rev. B 39, 3966 (1989).
- 57) A. P. Mills Jr., in ref. 3, 209. A. P. Mills, Jr., E. D. Shaw, R. J. Chichester *et al.*: Phys. Rev. B 40, 2045 (1989).
- 58) Y. Morinaka, Y. Nagashima, Y. Nagai *et al.*: Mat. Sci. Forum. 255–257, 589 (1997).
- 59) 森中康弘, 長嶋泰之: Photon Factory News 14-5 (1997).
- 60) P. Sferlazzo, S. Berko and K. F. Canter: Phys. Rev. B 35,

5315 (1987).

- 61) A. Weiss: in ref. 3, 259.
- 62) 鈴木良一:まてりあ 35,147 (1996).
- 63) R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado et al.: Appl. Surf. Sci.

100/101, 279 (1996).

64) T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado *et al.*: Appl. Surf. Sci. 100/101, 73 (1996).

きいわーど

ポジトロニウム

電子と陽電子のクーロン力による水素原子様束縛状態。 「原子」記号は Ps。電子と陽電子のスピンが平行な3重状態 のオルソポジトロニウムと反平行な1重状態のパラポジト ロニウムがある。真空中では,前者は寿命142 ns で消滅し て3本のy線に,後者は寿命125 ps で消滅して2本のy線 になる。ポジトロニウムは金属中には生成しないが,多くの 絶縁体中で生成する。物質中ではオルソポジトロニウムもピ ックオフ消滅によって2本のy線になり,寿命が1 ns 前後 に短くなる。

ピックオフ消滅

陽電子の電子との対消滅の確率は、相手の電子のスピンが 自分のスピンと反平行の時は平行の時の約1000倍高い。従 って、オルソポジトロニウムが物質中にあるときは、陽電子 はポジトロニウム構成相手の電子と消滅するよりは、周りの 物質の電子の中から自分とスピンが反平行な電子を選んで 2本のy線に消滅する。これをピックオフ消滅といい、これ によってオルソポジトロニウムの寿命は真空中の100分の1 程度に短くなる。

Sパラメタ

陽電子消滅 y 線のドップラー拡がりを半導体検出器で測定 すると,消滅した電子・陽電子対の運動量分布が手軽に分か る。しかし,2光子角相関法に比べて分解能が悪いので,分 布の形の詳細を議論することはできない。そこで,Sパラメ タと呼ばれるパラメタを定義して,運動量分布の概形を議論 する。定義は,S=(分布の中心部のカウント数の和)/(分布 全体のカウント数の和)である。従って,陽電子が格子欠陥 にトラップされたりして運動量分布の幅が狭くなると,.Sは 大きくなる。Sパラメタは、「中心部」の範囲が任意である ために,同一の研究の中での相対値にしか意味がないことに 注意すべきである。

陽電子オージェ分光法

陽電子が内殻電子と消滅したときに生じる内殻準位の正孔 が関与して起こるオージェ電子を観測する分光法。内殻励起 に陽電子の運動エネルギーを使わないので、低エネルギーの 陽電子を用いることができ、2次電子バックグラウンドを極 端に低くすることができる。