

Title	陽電子消滅法によるNi-Ti合金のマルテンサイト変態前駆現象に関する研究
Author(s)	勝山, 仁哉
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2810">https://hdl.handle.net/11094/2810</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

陽電子消滅法による Ni-Ti 合金の  
マルテンサイト変態前駆現象に関する研究

2003 年

勝山 仁哉

陽電子消滅法による Ni-Ti 合金の  
マルテンサイト変態前駆現象に関する研究

2003 年

勝山 仁哉

## 目次

第1章 序論.....	1
1.1 本研究の背景.....	1
1.1.1 Ni-Ti 合金におけるマルテンサイト変態.....	1
1.1.2 マルテンサイト変態前駆現象.....	3
1.2 本論文の構成.....	5
参考文献.....	7
第2章 陽電子消滅法.....	9
2.1 歴史と概要.....	9
2.2 陽電子寿命.....	10
2.2.1 測定の原理.....	10
2.2.2 測定システム.....	14
2.2.3 陽電子寿命スペクトル解析.....	15
2.2.4 トラッピング・モデル.....	17
2.3 陽電子寿命計算.....	19
2.3.1 DV-X $\alpha$ 分子軌道法.....	19
2.3.2 陽電子-電子相関関係.....	20
2.3.3 陽電子寿命計算.....	21
2.4 2次元角相関.....	23
2.5 同時計数ドップラー幅広がり.....	24
参考文献.....	28
第3章 Ni-Ti 合金の陽電子寿命とその温度変化.....	30
3.1 緒言.....	30
3.2 実験方法.....	30
3.3 実験結果.....	31
3.3.1 マルテンサイト変態するNi-Ti 合金の陽電子寿命.....	31
3.3.2 マルテンサイト変態を抑制したNi-Ti 合金の陽電子寿命.....	34
3.4 考察.....	37
3.4.1 構造空孔の有無.....	37
3.4.2 陽電子寿命の温度変化と相変態前駆現象.....	38
3.5 結言.....	43
参考文献.....	44
第4章 2段変態するNi-Ti 系合金の陽電子寿命とその温度変化.....	47
4.1 緒言.....	47
4.2 実験方法.....	47
4.3 実験結果.....	48

4.3.1 B2-R-B19'相変態する Ni-Ti 系合金の陽電子寿命 .....	48
4.3.2 B2-B19-B19'相変態する Ni-Ti 系合金の陽電子寿命 .....	55
4.4 考察 .....	57
4.4.1 構造空孔、凍結空孔および変態誘起格子欠陥 .....	57
4.4.2 陽電子寿命の温度変化に及ぼす変態経路の影響 .....	59
4.5 結言 .....	60
参考文献 .....	61
<b>第 5 章 陽電子寿命の理論的検討 .....</b>	<b>63</b>
5.1 緒言 .....	63
5.2 計算方法 .....	63
5.2.1 計算手順 .....	63
5.2.2 計算条件 .....	63
5.3 計算結果 .....	65
5.3.1 状態密度 .....	65
5.3.2 陽電子密度分布 .....	66
5.3.3 陽電子寿命 .....	67
5.4 考察 .....	68
5.4.1 実験との比較 .....	68
5.4.2 Ni 原子の Ti-site への置換の影響 .....	69
5.4.3 Ni-Ti 系合金で観察された陽電子寿命の負の温度依存性 .....	71
5.5 結言 .....	73
参考文献 .....	74
<b>第 6 章 2 次元角相関および同時計数ドップラー幅広がり .....</b>	<b>76</b>
6.1 緒言 .....	76
6.2 2 次元角相関の温度変化 .....	76
6.2.1 実験方法 .....	76
6.2.2 実験結果および考察 .....	77
6.2.3 運動量分布の 3 次元への再構成 .....	81
6.3 同時計数ドップラー幅広がりの温度変化 .....	83
6.3.1 実験方法 .....	83
6.3.2 実験結果 .....	83
6.3.3 考察 .....	85
6.4 結言 .....	87
参考文献 .....	88
<b>第 7 章 総括 .....</b>	<b>89</b>
本研究に関する研究発表 .....	91
謝辞 .....	93

# 第1章. 序論

## 1.1. 本研究の背景

### 1.1.1. Ni-Ti 合金におけるマルテンサイト変態

「原子の拡散を伴わずにその連携的な運動により引き起こされる一次の構造相転移」は一般にマルテンサイト変態 (martensitic transformation) と呼ばれ、多くの純金属、合金、金属間化合物およびセラミックスなどで見出されている。

マルテンサイト変態の特徴は以下に示す通りである<sup>[1]</sup>。

- (1) マルテンサイト相は、置換型あるいは侵入型の単一固溶体である。
- (2) 無拡散変態である。したがって、長距離拡散を伴う変態とは異なり、母相とマルテンサイト相の間に濃度変化は存在しない。
- (3) せん断変形機構により変態するため、一定量の形状変化ならびに表面起伏を生じる。
- (4) 母相とマルテンサイト相の間には晶癖面と呼ばれる特定の界面が存在する。
- (5) 母相とマルテンサイト相の格子間には特定の結晶方位関係が存在する。
- (6) マルテンサイト相内には、変態機構に起因した、双晶、積層欠陥および転位などの格子欠陥が存在する場合がある。

このようにマルテンサイト変態は固相-固相間の1次の相変態として学問的に興味深く、結晶学的、速度論的および熱力学的観点から多くの研究がなされ、上述のような基本的特徴が明らかにされてきた。

形状記憶効果 (shape memory effect) は、1951年 Au-Cd 合金において発見された<sup>[2]</sup>。その後、In-Tl 合金<sup>[3]</sup>、Ni-Ti 合金<sup>[4]</sup>、Cu-Al-Ni 合金<sup>[5]</sup>など多くの合金で形状記憶効果が見出され、熱弾性型マルテンサイト変態 (正変態と逆変態が起きる温度差、すなわち温度ヒステリシスが小さく、温度変化によく対応して構造相転移するものを熱弾性型マルテンサイトと呼ぶ。これに対し、鋼の $\gamma$ - $\alpha'$ のように温度ヒステリシスの大きな変態は非熱弾性型マルテンサイトと呼ばれる) に起因する現象であることが知られている。これらの中でも Ni-Ti 合金は優れた形状回復能を有し、また擬弾性機能が極めて安定しており、加工性、強度なども優れた合金であることから、現在のところ実用化されている唯一の形状記憶合金である。

等原子比近傍の Ni-Ti 合金は、母相が B2 構造とよばれる bcc を基本とした金属間化合物 (組成範囲は 49.5 ~ 57.0 at.%Ni (Fig. 1-1)) を形成する。この Ni-Ti 系合金について、加工・熱処理を施したり第3元素、第4元素を添加したりすることによりマルテンサイト変態挙動はさまざまに変化し、それに伴い形状記憶効果に変化することが知られている。Ni-Ti 系合金を変態経路に基づき大別すると、次の3種類となる。

- (1) 立方晶 (cubic) 系の B2 相から単斜晶 (monoclinic) 系の B19' 相へとマルテン

サイト変態する。等原子比や Ni 過剰 Ni-Ti 合金について溶体化処理を施すとこの変態をする<sup>[6]</sup>。

(2) B2 相から三方晶 (trigonal) 系の R 相へ、さらに R 相から B19' 相へマルテンサイト変態する。等原子比付近の Ni-Ti 合金について B2-B19' 変態を何度も繰り返した後の状態や、Ni 過剰 Ni-Ti について適当な温度で時効処理し準安定な Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 相が析出した状態で、この変態をする。また、第 3 元素として Fe、Co、Cr、Mn あるいは Al を添加した合金も同様にこの変態をする<sup>[7]-[10]</sup>。

(3) B2 相から斜方晶 (orthorhombic) 系の B19 相へ、さらに B19 相から B19' 相へマルテンサイト変態する。Ni を適量だけ Cu、Pd あるいは Au で置換した Ni-Ti 合金はこの変態をする<sup>[11], [12]</sup>。

大きな形状変化を必要とする用途には B2-B19' 相変態が最適であり、温度ヒステリシスの小さい (約 2 K) B2-R 相変態は温度変化に対して敏感に反応するセンサーとして期待される。また、中間的な用途には B2-B19 相変態が適している。

このようなそれぞれの変態経路における形状記憶効果の特徴を活かし、コネクタ、アクチュエータ、固体熱エンジンなどの各種産業分野への応用がなされ、より高い信頼性、安全性が要求される医療分野まで実用に向けて研究が盛んである。また、同合金の優れた超弾性 (super elasticity) を利用した携帯電話用アンテナ、眼鏡フレームなども実用されている。

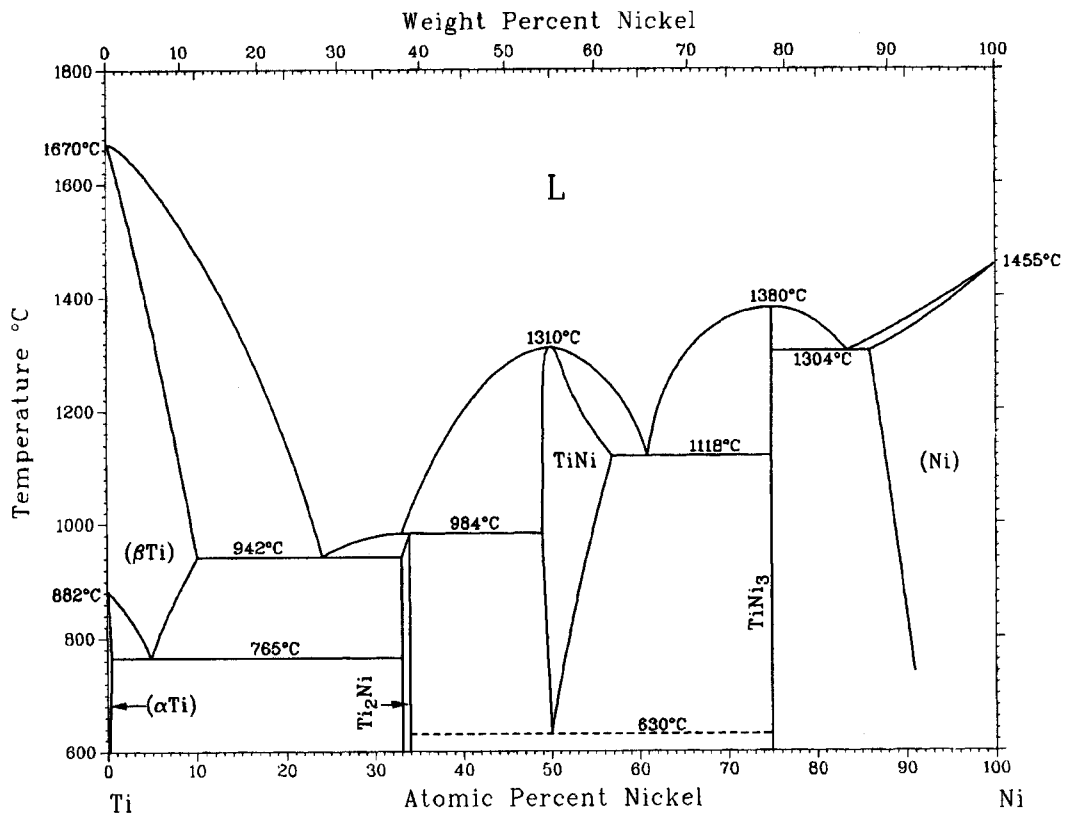


Fig. 1-1 Phase diagram of Ni-Ti alloy.

### 1.1.2. マルテンサイト変態前駆現象

無拡散で起きる固相-固相間の1次の相変態であるマルテンサイト変態は、その変態機構に不明な点が多いため基礎的興味からも研究が盛んであり、機構解明の糸口を探るために相変態の前駆現象についてもさまざまな研究報告がなされている。前駆現象としては、音速の減少<sup>[13], [14]</sup>、内部摩擦の増加<sup>[15], [16]</sup>、弾性定数のソフト化<sup>[17]</sup>、フォノンモードのソフト化<sup>[18]</sup>、電気抵抗の負の温度依存性<sup>[19]-[25]</sup>、あるいは電子顕微鏡 (TEM)、X線回折 (XRD) や中性子回折により散漫散乱の発現<sup>[23], [26]-[28]</sup>などが知られている。

Fig. 1-2 ~ Fig. 1-4 に、報告されているいくつかの例を示す。Fig. 1-2 は B2-B19' 相変態する Ni-Ti 合金の内部摩擦 (internal friction,  $Q^{-1}$ ) およびヤング率 (Young's modulus,  $E$ ) の温度変化である。内部摩擦は、ほぼマルテンサイト変態開始温度  $M_s$  点 (227 K) においてピーク  $P_{AM}$  を示し、それは  $M_s$  点よりも高い温度から増加する。ヤング率はさらに興味深い温度変化を示し、 $M_s$  点よりも高い温度にディップが存在する。これらは、 $\langle 110 \rangle$

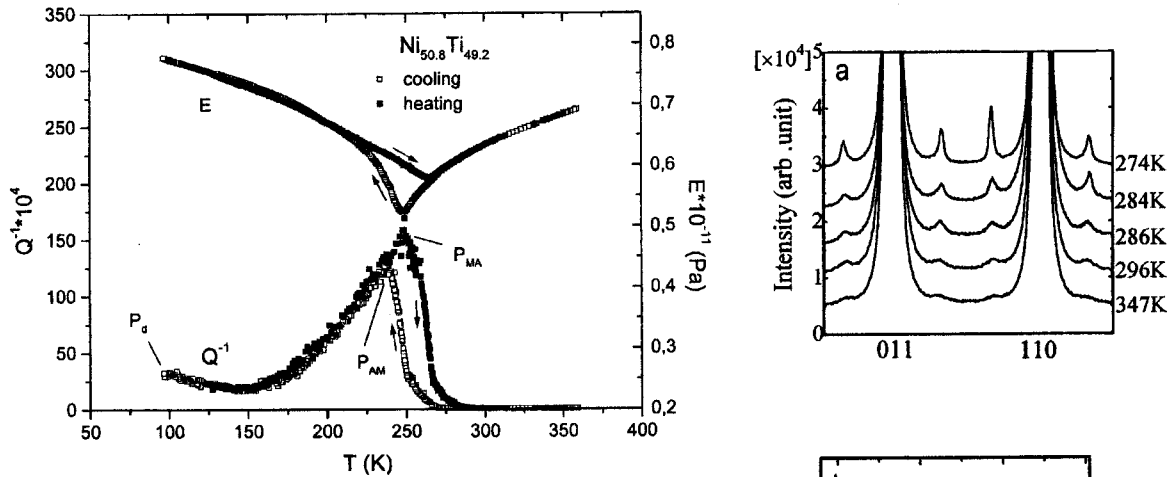


Fig. 1-2 Temperature dependence of internal friction and Young's modulus of  $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$  alloy<sup>[29]</sup>.

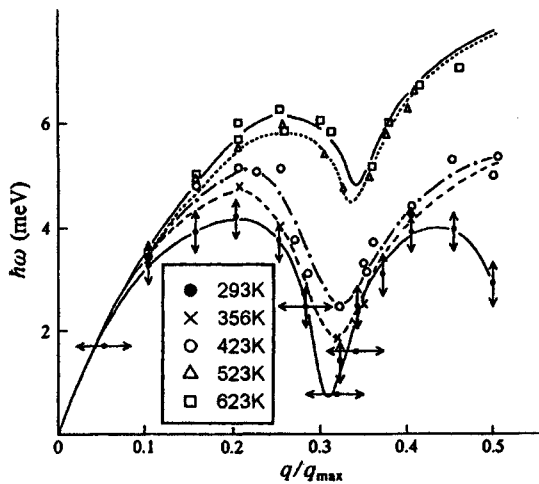


Fig. 1-4  $TA_2$  phonon branch of  $Ni_{47}Ti_{50}Fe_3$  alloy<sup>[30]</sup>.

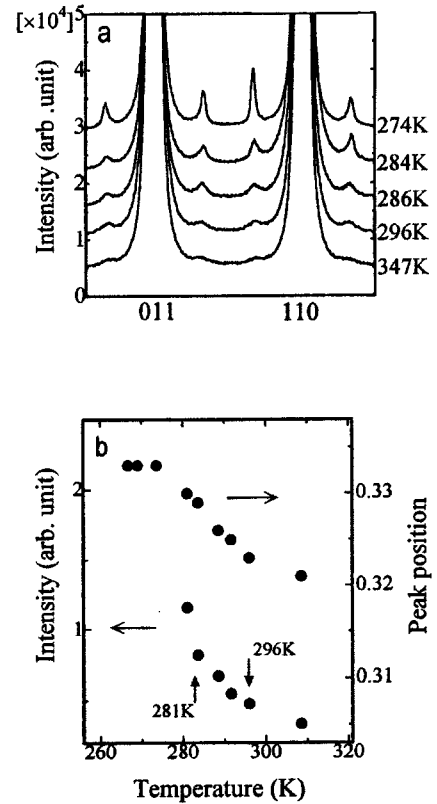


Fig. 1-3 Temperature dependence of intensity profiles, (a), and both intensity and peak position, (b), of satellite reflections of  $Ni_{48}Ti_{50}Fe_2$  alloy<sup>[28]</sup>.



タイプの双晶境界における振動モードにより解釈されているが、 $M_s$  点以上における増加は相変態の前駆現象であるとしか言及されておらず、その原因は明らかにされていない。Fig. 1-3 は B2-R 相変態する  $Ni_{48}Ti_{52}Fe_2$  合金における散漫散乱の温度変化であり、 $1/3\langle 110 \rangle$  に観察される散漫散乱の強度は温度の低下とともに強くなり、ピークは commensurate な位置に近づき、R 相中 ( $R_s = 278$  K, R 相変態開始温度) では完全に  $1/3\langle 110 \rangle$  の位置に存在する。この散漫散乱に相当するフォノン分散関係が Fig. 1-4 に示されている。この図は  $Ni_{47}Ti_{50}Fe_3$  合金 ( $R_s \sim 228$  K) のフォノン分散関係であり、 $TA_2$  フォノンブランチに  $q = 1/2$  および  $1/3$  にディップが存在し、ディップは温度の低下とともに深くなる。両者は、 $TA_2$  フォノンモードのソフト化に起因すると考えられており、フォノンのソフト化は電子-格子相互作用 (electron-phonon interaction) により解釈されている。しかしながら、この電子-格子相互作用が具体的にどのようなものかは明確にされていない。

また、Ni-Ti 合金における電気抵抗の温度依存性も特徴的である。Fig. 1-5 に、Ni 量の異なる Ni-Ti 合金の電気抵抗の温度依存性を示す。Ni-Ti 合金は、1273 K から急冷すると上述のように B2-B19' 相変態を示し、冷却過程におけるピークが  $M_s$  点に対応する。 $M_s$  点以上の温度において、温度の低下とともに電気抵抗が増加する負の温度依存性がマルテンサイト変態の前駆現象と関連すると考えられ、電気抵抗の負の温度依存性の起源について、Kakeshita らにより詳細に調べられている<sup>[32]</sup>。一例として Fig. 1-6 に彼らにより示された電気抵抗および比熱測定の結果を示す。図に示した  $Ni_{52}Ti_{48}$  合金は、Ni 量を増やすことによりマルテンサイト変態が抑制され、0 K でも相変態せず、電気抵抗は温度の低下とともに単調に増加する負の

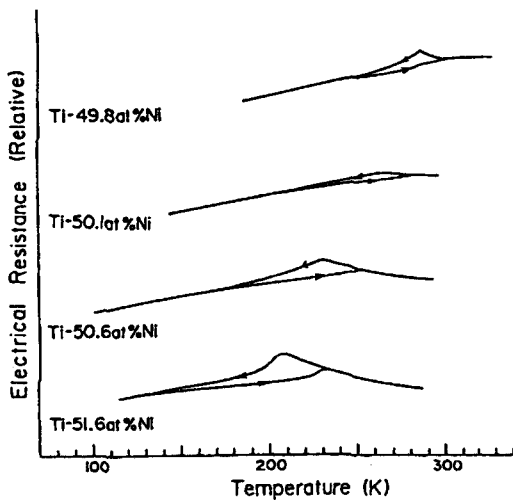


Fig. 1-5 Effect of Ni content on temperature dependence of electrical resistance of Ni-Ti alloys after quenched from 1273 K<sup>[31]</sup>.

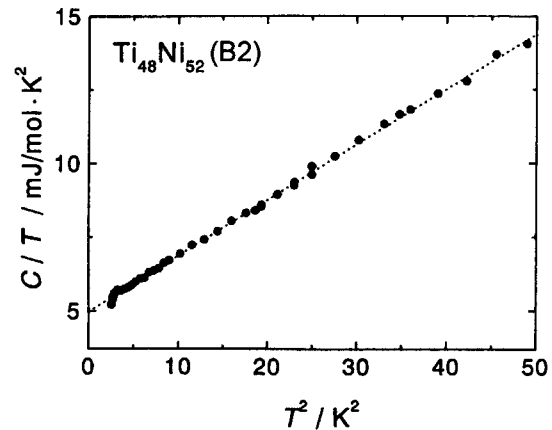
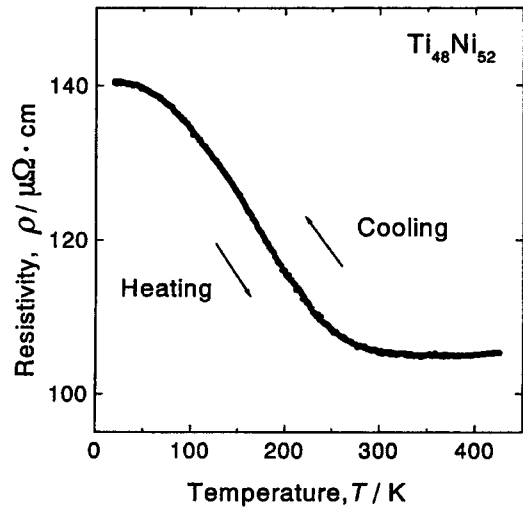


Fig. 1-6 Electrical resistivity and specific heat ( $C/T-T^2$ ) of  $Ni_{52}Ti_{48}$  alloy. Debye temperature  $\theta_D$  is calculated to be 217 K<sup>[32]</sup>.

温度依存性を示す。一方、電子比熱から Fermi エネルギーにおける電子の状態密度が  $14.2 \text{ Ry}^{-1} \text{ atom}^{-1} \text{ spin}^{-1}$  と求められ、この値はバンド計算により求められる値の約 1.5 倍であることから、Ni-Ti 合金の B2 相には強い電子-格子相互作用が存在することが示唆されている。さらに、同合金はバンド常磁性であることも分かっている<sup>[32]</sup>。しかしながら、電気抵抗の負の温度依存性の原因は未だ明らかではない。

このように、Ni-Ti 系合金におけるマルテンサイト変態の前駆現象に関する研究は数多くなされているにもかかわらず、それらの多くは格子状態の変化について観察されたものであり、マルテンサイト変態の核生成過程や電子-格子相互作用について包括的に理解するには、電子状態について十分な知見を得ることが必要となると考えられる。しかしながら、そのような研究例は少なく、上述した電子比熱測定および帯磁率測定、第一原理計算によるバンド構造や Fermi 面の解析に留まり、実験的に電子構造そのものについて調べられた例は少ない。

以前に、当研究室で  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  合金の B2-B19' 相変態において、陽電子寿命法を適用したところ、冷却過程において変態温度よりも数十 K も高い温度から陽電子寿命が長くなることを見出された。通常温度が低下すると格子収縮により、陽電子の対消滅相手である電子の密度は高くなることから、陽電子寿命は短くなるはずである（詳細については第 2 章で述べる）。それにも関わらず、陽電子寿命が長くなることは、マルテンサイト変態よりも前に電子密度が異常に低くなることを示唆している。しかしながら、その原因は明らかにされていない<sup>[33]</sup>。

そこで本研究は、電子状態に敏感な陽電子消滅法を用い、Ni-Ti 系合金のマルテンサイト変態の変態前後における電子構造の変化について詳細に調べることを目的として実施された。具体的には、第 2 章で述べる陽電子寿命法を用いて、変態挙動の異なるいくつかの Ni-Ti 系合金についてその場測定し、第一原理計算により求められる陽電子寿命と比較検討した。また、2 次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法を用いることにより、Ni-Ti 合金の電子の運動量分布を詳細に調べた。これら陽電子消滅法により得られる結果を総括し、Ni-Ti 系合金のマルテンサイト変態の前駆状態における電子状態の変化を考察する。あわせて、非化学量論組成からのズレにより生成される構造欠陥の有無や相変態により誘起される格子欠陥についても明らかにする。

## 1.2. 本論文の構成

本論文の構成は本章を含め 7 章からなる。

第 2 章では、本研究で用いた陽電子寿命法、2 次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法の実験原理と解析方法について述べる。また、第一原理計算を用いた陽電子寿命の計算方法についても述べる。

第 3 章では、2 元系 Ni-Ti 合金における陽電子寿命その場測定により観察された、マルテンサイト変態の前駆状態における電子状態の特異な温度依存性について述べる。ま

た、B2-NiTi 合金における構造空孔の有無や、相変態により誘起されると考えられる転位などの空孔型欠陥の有無について述べる。また、マルテンサイト変態が十分に抑制され相変態しない Ni-Ti 合金においても同様の特異な陽電子寿命の温度依存性が観察されたので、それについても述べる。

第4章では、時効処理を施した2元系 Ni-Ti 合金や3元系 Ni-Ti 合金における陽電子寿命の温度変化について述べる。これらは、変態経路が、第3章で述べた B2-B19'相変態が、B2-R-B19'相変態あるいは B2-B19-B19'相の2段変態へと移行したものである。この変態経路の違いが、2元系 Ni-Ti 合金で観察された陽電子寿命の特異な温度依存性に及ぼす影響について述べる。また、相変態により誘起される空孔型欠陥の有無についても述べる。

第5章では、第一原理計算である DV-X $\alpha$ 分子軌道計算法を用いて陽電子寿命を計算した結果について述べる。また、第3章および第4章で観察された陽電子寿命の特異な温度依存性について、実験結果と計算結果を比較考察する。

第6章では、Ni-Ti 合金における電子の運動量分布について2次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法を用いて調べた結果について述べ、Ni-Ti 合金における電子状態の温度変化について考察する。また、得られた運動量分布より Fermi 面の再構成を行った結果や、Ni-Ti 合金中での陽電子の異種原子間の消滅率および拡散係数についても述べる。

第7章においては、以上で得られた知見について総括する。

## 参考文献

- [1] 清水謙一、唯木次男：“形状記憶合金”，産業図書。
- [2] L. C. Chang and T. A. Read: *Trans. AIME*, **189** (1951), 47.
- [3] M. W. Burkart and T. A. Read: *Trans. AIME*, **197** (1953), 1516.
- [4] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Wiley: *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1467.
- [5] K. Otsuka and K. Shimizu: *Scripta Metall.*, **4** (1970), 469.
- [6] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: *Acta Metall.*, **33** (1985), 2049.
- [7] C. M. Hwang and C. M. Wayman: *Metall. Trans.*, **15A** (1984), 1155.
- [8] M. Matsumoto and T. Honma: *First Japan Institute of Metals International Symposium on Martensite, Kobe* (1976), 199.
- [9] C. M. Wayman, I. Cornelis and K. Shimizu: *Scripta Metall.*, **6** (1972), 115.
- [10] M. Nishida and T. Honma: *Scripta Metall.*, **18** (1984), 1299.
- [11] Y. Shugo, H. Hasegawa and T. Honma: *Bull. Res. Inst. Mineral Dress. Metall., Tohoku Univ.*, **37** (1981), 118.
- [12] N. M. Matveeva, V. N. Khachin and V. P. Shivokha: “Stable and Metastable Phase Equilibrium in Metallic System”, ed. M. E. Drits, Moskow, Nauka (1985).
- [13] F. E. Wang, B. F. DeSavage, W. J. Buehler and W. R. Hosler: *J. Appl. Phys.* **39** (1968), 2166-2175.
- [14] D. Bradley: *J. Acous, Soc. Am.* **37** (1965), 700-702.
- [15] R. R. Hasiguti and K. Iwasaki: *J. Appl. Phys.* **39** (1968), 2182-2186.
- [16] R. J. Wasilewski: *Trans. TMS-AIME* **233** (1965), 1691.
- [17] O. Mercier, K. N. Melton, G. Gremaud and J. Hägi: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 1833-1834.
- [18] S. K. Satija, S. M. Shapiro, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Phys. Rev. B*, **29** (1984), 6031-6035.
- [19] W. Bührer, R. Gotthard, A. Kulik and O. Mercier: *Proc. ICOMAT 82* (1982), 219.
- [20] D. P. Dautovich and G. R. Purdy: *Canadian Met. Quarterly* **4** (1965), 129.
- [21] F. E. Wang, B. F. DeSavage, W. J. Buehler and W. R. Hosler: *J. Appl. Phys.* **39** (1968), 2166.
- [22] C. M. Wayman, I. Cornelis and K. Shimizu: *Scripta Met.* **6** (1972), 115.
- [23] G. D. Sandrock, A. J. Perkins and R. F. Hehemann: *Met. Trans.* **2** (1971), 2769.
- [24] G. D. Sandrock: *Met. Trans.* **5** (1974), 229.
- [25] T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo, T. Takeuchi, M. Honda and Y. Miyako: *Physica B* **237-238** (1997), 609.
- [26] P. Moine, G. M. Michal and R. Sinclair: *Acta Metall.* **30** (1982), 109-123.

- [27] G. M. Michal, P. Moine and R. Sinclair: *Acta Metall.* **30** (1982), 125-138.
- [28] D. Shindo, Y. Murakami and Y. Ikematsu: *Materials Science and Engineering A* **312** (2001), 9–19.
- [29] B. Coluzzi, A. Biscarini, R. Campanella, G. Mazzolai, L. Trotta and F.M. Mazzolai: *Journal of Alloys and Compounds* **310** (2000), 300–305.
- [30] P. Moine, J. Allain and B. Renker: *J. Phy. F Met. Phys.* **14** (1984), 2517.
- [31] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Journal de Physique Colloque C4*, supplement au no 12, Tome 43, (1982), C4-255-260.
- [32] T. Kakeshita, T. Fukuda, H. Tetsukawa, T. Saburi, K. Kindo, T. Takeuchi, M. Honda, S. Endo, T. Taniguchi and Y. Miyako: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998), 2535-2539.
- [33] H. Araki, N. Mataka, P. Chalermkarnnon and Y. Shirai: *Materials Science Forum*, **327-328** (2000), 437.

## 第2章. 陽電子消滅法

### 2.1. 歴史と概要

陽電子 (positron,  $e^+$ ) は電子 (electron,  $e^-$ ) の反粒子であり、電子と同じ質量  $m_e$  を持ち、電荷の絶対値は同じであるが符号が反対の正電荷をもつ素粒子である。陽電子の存在は、1930年に Dirac により“Hole theory”の中で予言された<sup>[1]</sup>。その予言は 1933年に Anderson の宇宙線の観測 (霧箱の実験) により実証され<sup>[2], [3]</sup>、同年 Joliot 夫妻<sup>[4], [5]</sup>と Thibaud<sup>[6], [7]</sup>により陽電子-電子の対消滅 (pair-annihilation) が示された。1934年には Klemperer は陽電子-電子対の消滅時に 2本の約 0.5 MeV ( $1 \text{ eV} \doteq 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) の  $\gamma$  線がほぼ反対方向に放出されることを発見した<sup>[8]</sup>。1936年 Alichanian らは、この 2本の  $\gamma$  線は正反対方向から 1 steradian 内に放出されることを示し<sup>[9]</sup>、1942年には Beringer と Montgomery は Cu, Pb 中の陽電子消滅角相関を測定し、陽電子が消滅時には数 keV 以下の運動エネルギーになっていることを示している<sup>[10]</sup>。なお、この角相関は ACAR (Angular Correlation of Annihilation Radiations) と略称されることが多い。

第2次世界大戦後シンチレーション・カウンターが発明されて、1949年に DeBenedetti らにより固体中の電子との消滅が測定された<sup>[11]</sup>。同年 DuMond らは消滅  $\gamma$  線のエネルギーが 0.511 MeV からずれるのは電子の運動によるドップラー効果 (Doppler effect) によることを示した<sup>[12]</sup>。

陽電子寿命 (positron lifetime) は角相関より遅れて、1952年 DeBenedetti と Riching<sup>[13]</sup>、Deutsch ら<sup>[14]</sup>により気体中で、1953年には Bell ら<sup>[15]</sup>により固体中の寿命測定で束縛されていない陽電子とポジトロニウム (positronium,  $e^+e^-$ 原子) の2成分が測定されている。

以上のように陽電子の実験は角相関法、ドップラー幅広がり法、寿命法の3つの流れにそって、陽電子固有の特徴を利用し、Fermi 面 (Fermi surface) など電子構造の研究や、格子欠陥の研究へと発展していった。

陽電子は放射性同位体の  $\beta^+$  崩壊 ( $\beta^+$  decay) や高エネルギー光子による対生成などによって得られる。この放射性同位体は陽電子線源と呼ばれ、現在最も多く使われる陽電子線源は  $^{22}\text{Na}$  である。金属などの物質中に侵入した陽電子はイオン核や伝導電子と非弾性散乱を繰り返し、結晶中を  $10^{-7} \text{ m}$  程度拡散移動した後、やがて1つの電子と対消滅する。陽電子は正電荷をもつため、その存在確率は格子間で最大となり<sup>[16]</sup>、主に伝導電子とそこで対消滅する。一方、原子空孔 (vacancy) や空孔集合体 (void)、転位 (dislocation) などの空隙をともなう欠陥が存在すると、その位置では正イオンが欠けているため、完全結晶に比べて相対的に負に帯電していることから、正電荷を持つ陽電子は空隙部 (free volume) に捕獲 (trap) され、空隙部に陽電子が局在化し、そこで電子と対消滅する。対消滅の際、約 0.511 MeV のエネルギーを持つ2本の  $\gamma$  線がほぼ反対方向

に放出される。この $\gamma$ 線をさまざまな方法で検出することにより、Fig. 2-1 が示すように 3 つの陽電子消滅法、すなわち(1) 陽電子寿命、(2) 角相関、(3) ドップラー幅広がりなど、陽電子消滅特有の情報を得ることができる。次項以下では、これら 3 つの陽電子消滅法の特徴および原理について述べる。また、本研究では第一原理計算を用いた陽電子寿命計算も行ったので、これについても述べる。

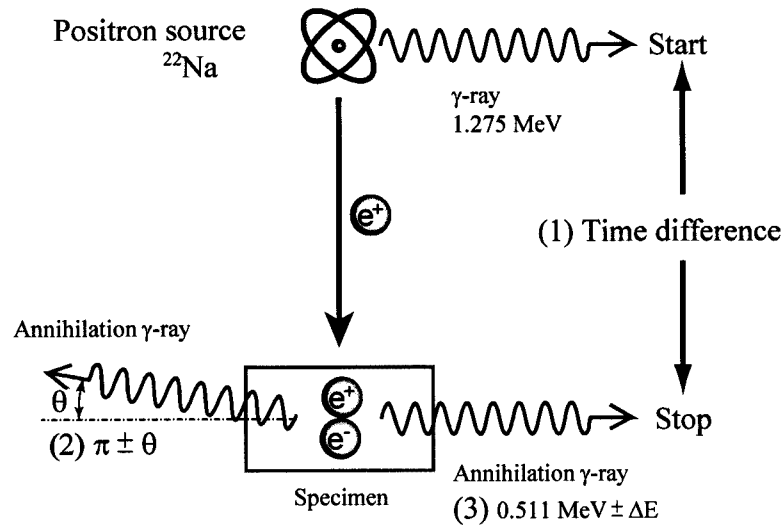


Fig. 2-1 Schematic diagram of the positron annihilation methods.

## 2.2. 陽電子寿命

### 2.2.1. 測定の原理

陽電子は陽子過剰の原子核の $\beta^+$ 崩壊によって得られ、陽電子線源として用いられるものとしては、 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{58}\text{Co}$ 、 $^{64}\text{Cu}$ 、 $^{55}\text{Co}$ 、 $^{57}\text{Ni}$ 、 $^{90}\text{Nb}$ 、 $^{68}\text{Ge}$  など多数の放射性同位元素が存在する。通常の実験室では、陽電子線源として  $^{22}\text{Na}$ 、 $^{58}\text{Co}$ 、 $^{64}\text{Cu}$  などの核種がよく用いられる。なかでも  $^{22}\text{Na}$  は半減期が 2.6 年 (約 82 Ms) と長く、また約 90 % という高率で  $\beta^+$  崩壊するので、現在最も多用されている線源であり、本研究でも  $^{22}\text{Na}$  を線源として用いた。 $^{22}\text{Na}$  の  $\beta^+$  崩壊の結果生じた陽電子は、最大エネルギー 540 keV (平均 220 keV) の連続スペクトルを持つ。このような白色陽電子は金属に入射すると、後述のように入射陽電子のエネルギーや物質の密度などに依存して約 100 ~ 1000  $\mu\text{m}$  まで侵入するため、得られる情報は試料表面ではなくバルク内からの電子情報である。

金属などの物質中に侵入した陽電子はイオン核や伝導電子と非弾性散乱を繰り返し、生成時にもっていた運動エネルギーは 2 ~ 3 ps の極めて短い時間内に熱エネルギー  $k_{\text{B}}T$  ( $k_{\text{B}}$ : ボルツマン定数、 $T$ : 絶対温度) 程度にまで失われ減速される。この現象を熱化 (thermalization) といい<sup>[17]</sup>、熱化された陽電子を熱化陽電子と呼ぶ。熱化陽電子は結晶中を  $10^{-7}$  m 程度拡散移動し、やがてその付近の 1 つの電子と対消滅する。その際、99 %

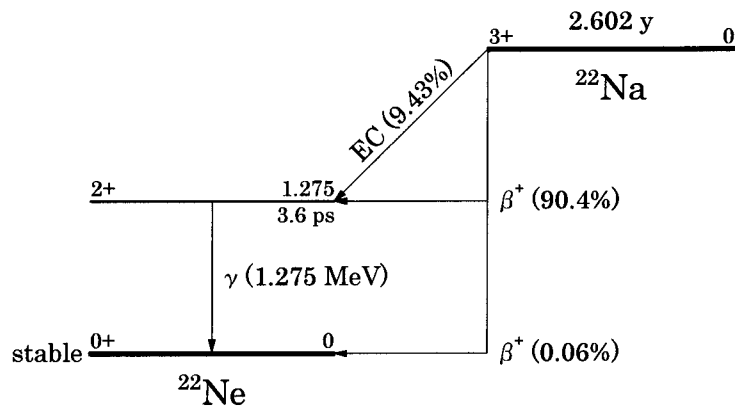


Fig. 2-2 Diagram of  $\beta^+$ -atomic disintegration of the  $^{22}\text{Na}$ <sup>[18], [19]</sup>.

以上の確率で2光子消滅し、2本の消滅  $\gamma$ 線 (エネルギー保存則と運動量保存則に従い、エネルギー  $E = m_0c^2 = 0.511 \text{ MeV}$ ;  $m_0$  は陽電子または電子の静止質量、 $c$  は光速) がほぼ正反対の方向に放出される。陽電子が試料に入射してから電子と対消滅するまでの時間を陽電子寿命  $\tau$ と呼ぶ。

$^{22}\text{Na}$  の崩壊図を Fig. 2-2 に示す。この図が示すように  $^{22}\text{Na}$  の原子核は  $\beta^+$ 崩壊によって陽電子を放出し、励起状態の  $^{22}\text{Ne}$  に遷移する。励起状態の  $^{22}\text{Ne}$  は不安定で、 $3 \times 10^{-13} \text{ s}$  程度の極めて短い時間で  $1.275 \text{ MeV}$  の  $\gamma$ 線を放出して安定な  $^{22}\text{Ne}$  に遷移する。励起状態から安定な  $^{22}\text{Ne}$  に遷移する時間は、陽電子の金属中における寿命に比べて極めて短いので、 $1.275 \text{ MeV}$  の  $\gamma$ 線が放出された瞬間を陽電子が発生した時刻とみなすことができる。陽電子は電子と対消滅する際  $0.511 \text{ MeV}$  の  $\gamma$ 線を放出するから、陽電子が発生してから電子と対消滅するまでの時間は、 $1.275 \text{ MeV}$  の  $\gamma$ 線を検出した時刻と  $0.511 \text{ MeV}$  の  $\gamma$ 線を検出した時刻の差として計測される。この方法は、スタートおよびストップの時刻を  $\gamma$ 線の検出により得ることから、 $\gamma$ - $\gamma$ 同時計測陽電子寿命測定法と呼ばれる。

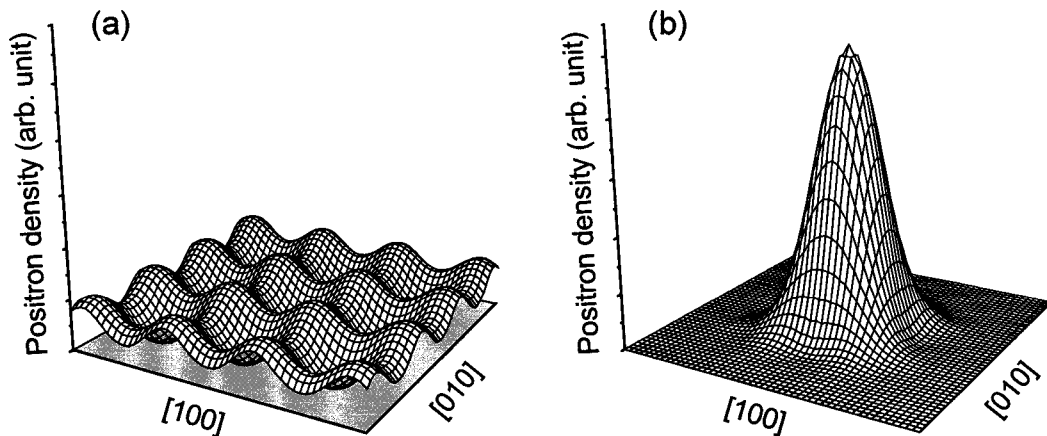


Fig. 2-3 Positron density in bulk, (a), and at a mono-vacancy, (b), for Al calculated by DV-X $\alpha$  method.



陽電子は正電荷をもつため、金属中の正イオン（核および内殻電子）とのクーロン相互作用により互いに反発する。したがって、完全結晶中の陽電子（非局在陽電子、Bloch 陽電子と呼ぶ）の存在確率は正イオンから離れた格子間で最大となり<sup>[16]</sup>、主に伝導電子とそこで対消滅する (Fig. 2-3 (a))。一方、結晶中に空孔やその集合体、転位などイオン核密度が低い部分が存在すると、その位置では正イオンが欠けているため、そこは完全結晶に比べて相対的に負に帯電していることになり、正電荷を持つ陽電子はそこに捕獲されて局在化し (Fig. 2-3 (b))、その位置で電子と対消滅する。このような空孔型欠陥においては内殻電子がなく、また伝導電子密度も低いため、陽電子寿命は長くなる。格子欠陥による陽電子の捕獲効果により、1 ppm 程度の非常に低濃度の格子欠陥を検知でき、試料内に 100 ppm 程度も存在すれば陽電子はほぼ 100 % がそこに捕獲される。このとき、空隙部の電子密度は完全結晶部のそれよりも低いため、空隙部での陽電子寿命は完全結晶部よりも長くなる。Fig. 2-4 が示すように、マイクロボイドでの陽電子寿命はマイクロボイド中の空孔数が多くなるにしたがい長くなる。転位での陽電子寿命は空孔のそれよりも短いですが、バーガスベクトル (burgers vector) が大きくなるとともに陽電子寿命は長くなる (Fig. 2-5)。このように、空隙部の自由体積が大きいほどその電子密度は低いため、陽電子寿命は長くなる。

金属における陽電子寿命  $\tau$  (ps) と陽電子消滅サイトの電子密度  $n_0$  (a.u.; atomic unit)

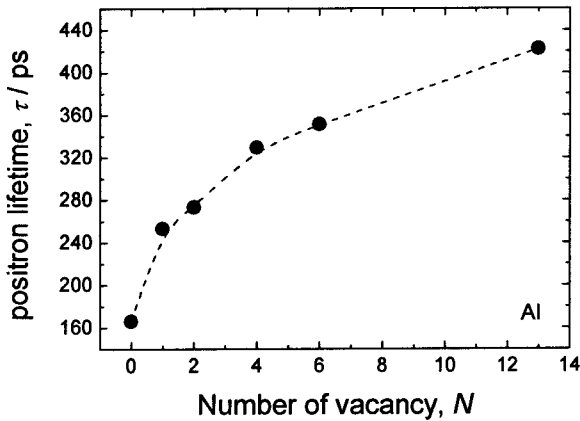


Fig. 2-4 Calculated positron lifetime as a function of number of vacancies in the vacancy cluster for iron<sup>[20]</sup>.

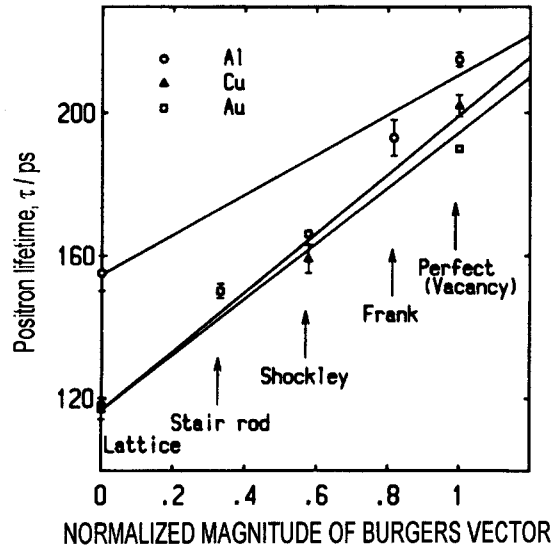


Fig. 2-5 Positron lifetimes at various dislocations in some fcc metals<sup>[21]</sup>.

は近似的に次のような反比例の関係にある<sup>[22]</sup>。

$$\tau = \frac{1}{2 + 134n_0} \times 10^3 \text{ (ps)} \quad (2.1)$$

この式は一様電子ガス近似から与えられるため厳密ではないが、陽電子寿命から陽電子の消滅サイトにおける電子密度  $n_0$  を知ることができることを示している。実際、金属

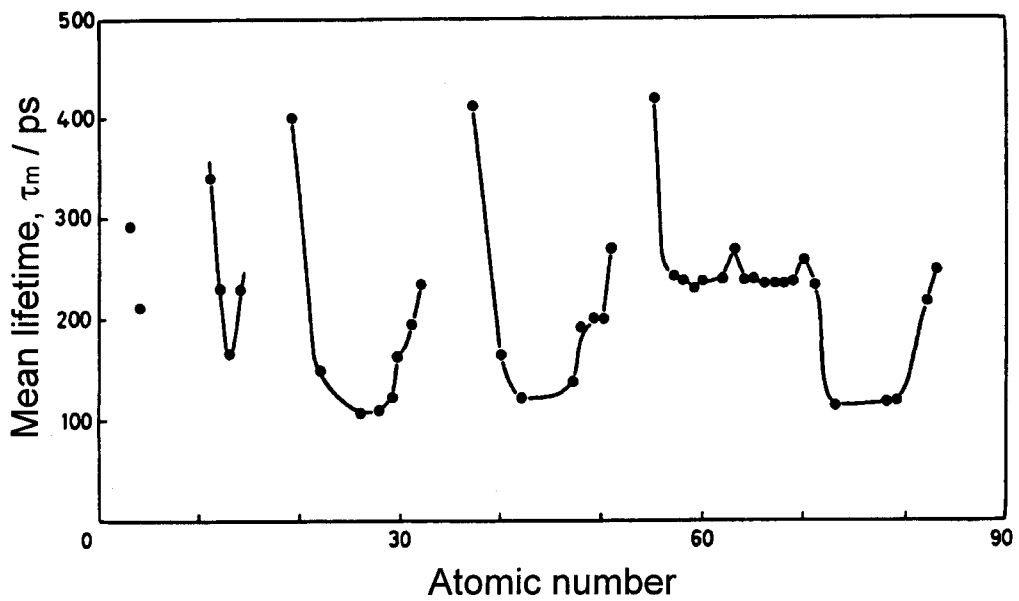


Fig. 2-6 Mean positron lifetime in metals<sup>[23]</sup>.

中の陽電子寿命は Fig. 2-6 に見られるように周期律表とよく対応し、電子密度に依存して金属固有の値を示す。

Fig. 2-7は温度の上昇にともなう純鉄の陽電子寿命の変化を示している。1000 K 付近までの陽電子寿命の増加は、格子の熱膨張による。(Fig. 2-7 は pure-Fe における陽電子寿命の温度依存性であり、1070 K 以上の陽電子寿命の増加は熱平衡空孔に陽電子が捕獲されるためである。1184 K および 1665 K の陽電子寿命の変化は $\alpha$ - $\gamma$ および $\gamma$ - $\delta$ 相変態による。)

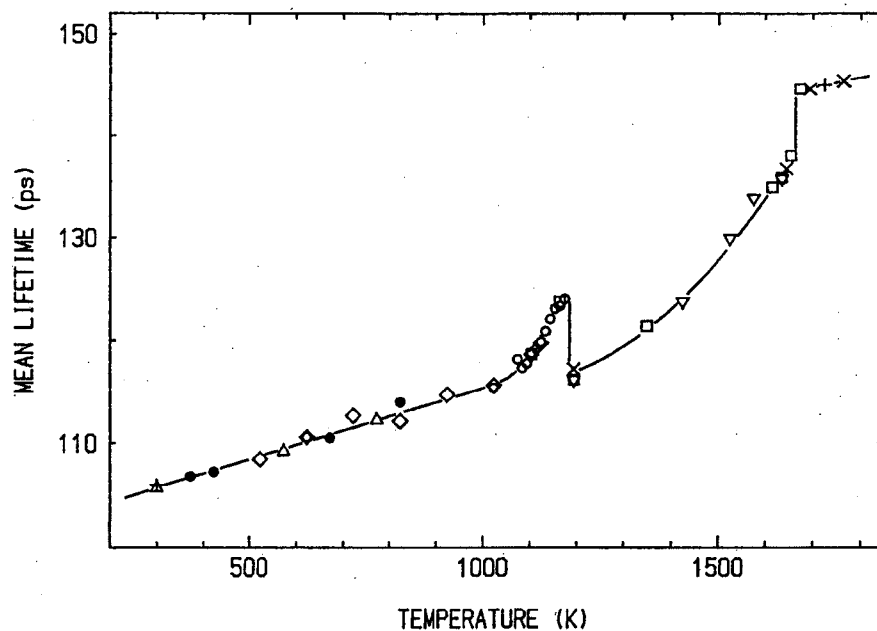


Fig. 2-7 Mean positron lifetime in pure iron<sup>[24]</sup>.

このように陽電子寿命は消滅サイトの電子密度を直接反映し、金属および金属中の各種欠陥に対してそれぞれ固有の値を持つことから、陽電子寿命スペクトルを成分解析することにより、試料中に複数種の欠陥が存在する場合でも、それらの欠陥種の同定および各欠陥の濃度変化を評価することが可能である

### 2.2.2. 測定システム

本研究で用いた陽電子寿命測定装置の模式図を Fig. 2-8 に示す。最近一般的に用いられている陽電子寿命測定システムの全体の構成と原理について、この図に従って述べる。

陽電子線源から 1.275 MeV の $\gamma$ 線とほとんど同時に放出された陽電子はそれを挟む試料中に入射し、その中の電子と対消滅し、2 本の消滅 $\gamma$ 線になる。陽電子の生成時刻と消滅時刻を知るためには $\gamma$ 線を検出すればよい。それには BaF<sub>2</sub> シンチレーター (scintillator) と光電子増倍管 (Photomultiplier Tube, PMT) の組み合わせを用いる。BaF<sub>2</sub> シンチレーターは、蛍光の減衰時間が短いため時間分解能が良く、光電効果を起こすためエネルギー分解能も良い。さらに密度が大きいため $\gamma$ 線吸収率が高く、計数効率

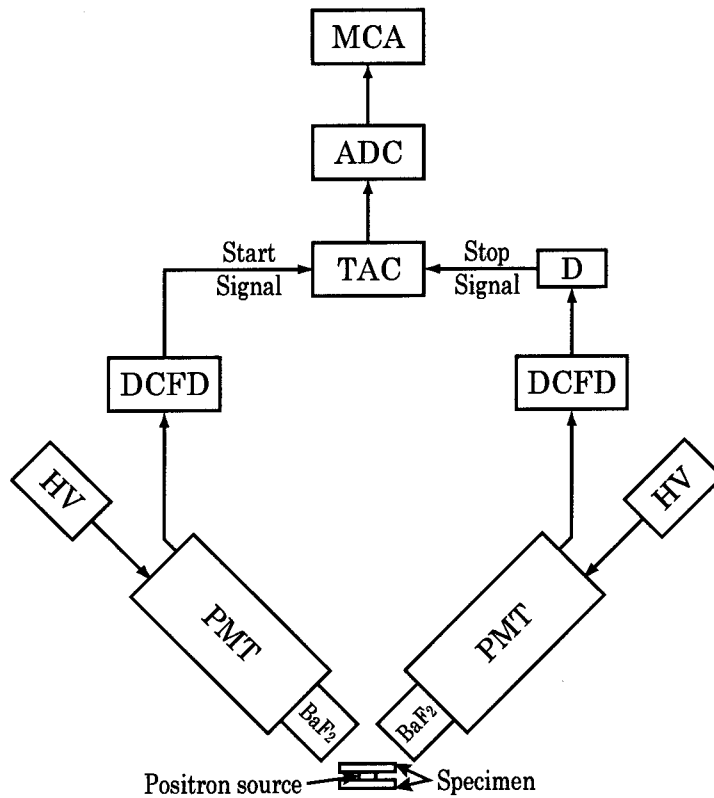


Fig. 2-8 Block diagram of fast-fast timing coincidence positron lifetime measurement system. (PMT, Photomultiplier Tube; HV, High Voltage power supply; DCFD, Differential Constant Fraction Discriminator; D, Nano Delay; TAC, Time-to-Amplitude Converter; ADC, Analog-to-Digital Converter; MCA, Multichannel Analyzer)

も向上する。

BaF<sub>2</sub>シンチレーターに入射したγ線は、約200～400 nmの波長の蛍光に変換され、それをPMTが光電子に変換し、電氣的に約10<sup>7</sup>倍程度に増幅し、入射γ線のエネルギーに対応した波高のパルス信号として取り出される。PMT から出力されるパルス信号は、ディファレンシャル・コンスタント・フラクション・ディスクリミネーター (Differential Constant Fraction Discriminator, DCFD) に送られる。スタート側のDCFDにはスタート信号 (1.275 MeV のγ線に対応する光電子ピークとコンプトン散乱による信号の一部)、ストップ側のDCFDにはストップ信号 (0.511 MeV のγ線に対応する光電子ピーク) のエネルギーに対応したエネルギー範囲を設定しておき、これによりそれぞれの信号を区別し、波形および波高依存のないスタートとストップのタイミングを得る。

このタイミング信号は時間差波高変換器 (Time-to-Amplitude Converter, TAC) に送られ、スタート側のタイミング信号とストップ側のタイミング信号の時間差が電圧 (波高) に変換される。このとき、装置の有限な時間分解能のために生じる負の時間差も測定されるため、ナノ・ディレイ (nano Delay, D) を用いてストップ側のタイミング信号を一定時間遅延させている。TAC の出力はアナログ・デジタル変換器 (Analog-to-Digital Converter, ADC) により A/D 変換され、マルチチャンネル・アナライザー (Multichannel Analyzer, MCA) に蓄積される。MCA に集積される陽電子寿命のヒストグラムが陽電子寿命スペクトルの実験データとなる。

### 2.2.3. 陽電子寿命スペクトル解析

陽電子が  $n$  個の異なるサイトで消滅する場合、理想的な陽電子寿命スペクトル  $T(t)$  は一般的に次式のような  $n$  個の指数関数の和として表わされる。

$$T(t) = \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (t > 0) \quad (2.2)$$

$$T(t) = 0 \quad (t < 0)$$

ここで、 $\tau_i$  は  $i$  番目の消滅サイトでの陽電子寿命、 $I_i$  は  $\tau_i$  成分の相対強度である。

ところが、実際には測定装置の時間分解能は有限であるために、測定される陽電子寿命スペクトル  $F(t)$  は、複数のガウス分布 (Gaussian distribution) の和で近似される装置の分解能関数  $G(t)$  と、理想的なスペクトル  $T(t)$  の合成積にバックグラウンド  $B$  を加えたものとなり、次式で表わされる。

$$F(t) = \int_0^{\infty} G(t-\tau)T(\tau)d\tau + B \quad (2.3)$$

$$G(t) = \sum_{j=1}^m \frac{K_j}{\sigma_j \sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{(t-t_j)^2}{\sigma_j^2}\right\} \quad (2.4)$$

ここで、 $\sigma_j/(2^{1/2})$  は  $j$  番目のガウス分布関数の標準偏差、 $t_j$  は  $j$  番目のガウス分布関数の

偏位、 $K_j$ は  $j$  番目のガウス分布関数の相対強度、 $m$  はガウス分布の数、 $B$  はバックグラウンドである。装置の分解能は (2.4)式の  $G(t)$  の半値幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) で評価される。

ここで、(2.3)式の  $F(t)$  を MCA の各チャンネルの時間幅について積分すると、各チャンネル  $k$  における計測数  $F_k$  が得られる。この計算値  $F_k$  と実験によって得られた測定値  $f_k$  とが最も適合するように重みつき最小自乗法により (2.2)式中の  $\tau_i$  および  $I_i$  が決定される。すなわち、

$$H = \sum_{k=1}^c w_k (f_k - F_k)^2 \quad (2.5)$$

により定義される  $H$  の値が最小となるように各成分の寿命  $\tau_i$  と相対強度  $I_i$  が決定される。ここで、 $c$  は解析に用いるチャンネル数、 $w_k$  は各データ点に対する統計的重みである。計測数が十分に大きい場合、測定値  $f_k$  は計算値  $F_k$  を中心とするポアソン分布 (Poisson distribution) に従うものとみなされ、そのばらつきの標準偏差は  $(F_k)^{1/2}$  に等しいと考えられる。したがって、重み  $w_k$  について次の近似式が成り立つ。

$$w_k = \frac{1}{F_k} \cong \frac{1}{f_k} \quad (2.6)$$

解析結果の妥当性を判断するためには、(2.5)式における  $H$  の最小値  $H_{\min}$  を用いる。(2.5)式と (2.6)式から明らかなように、 $H_{\min}$  は自由度  $q$  の  $\chi^2$  分布に従う。自由度  $q$  は、解析に用いたチャンネル数  $c$  と自由なパラメータ数  $p$  との差 ( $q = c - p$ ) として与えられるが、実際の解析条件では、 $c$  は  $p$  に比べて十分大きいいため、自由度  $q$  は解析に用いたチャンネル数  $c$  にほぼ等しい。今、 $q$  が十分に大きいことから、以上のことは次式のように表され、中心値が 1 で、標準偏差  $(2/q)^{1/2}$  の正規分布に従う。

$$\chi^2/q \cong H_{\min}/q \quad (2.7)$$

この  $\chi^2/q$  (variance of the fit) の値を解析結果の妥当性を評価するパラメータとして用い、解析を行えば良い。すなわち、実測スペクトルと計算スペクトルとが平均として統計誤差の範囲内で一致した場合、 $\chi^2/q$  の値は 0.9 ~ 1.1 の範囲内に収まるはずである。逆に  $\chi^2/q$  の値が 0.8 ~ 1.2 の範囲に収まらない場合には、その解析結果は実測スペクトルを十分に記述しないことを意味する。

陽電子寿命スペクトルの解析に用いる計算プログラムのうちで、現在最も汎用されているものは PATFIT-88<sup>[25]</sup> プログラムに含まれている POSITRONFIT および RESOLUTION である。POSITRONFIT<sup>[26]</sup> では与えられた装置分解能関数のもとに各寿命値及びその相対強度を計算し、RESOLUTION<sup>[27]</sup> では分解能関数  $G(t)$  もパラメータとして  $\chi^2/q$  が最小になるように内部計算できる。

実際の解析では、まず標準試料となる完全焼鈍試料 (1 種類の陽電子消滅サイトしか含まない試料) の陽電子寿命スペクトルを RESOLUTION で解析し、装置の分解能関数、線源成分 (試料中以外で消滅した陽電子に起因するわずかな寿命成分) の寿命お

よび強度を決定する。得られた分解能関数と線源成分は、その後の熱処理などを施した試料の一連の解析においては変化しないものとし固定して、POSITRONFIT によって以後の解析を行なう。また、バックグラウンド  $B$  は有意の計測数変化がみられないスペクトルの長時間成分の算術平均を用いる。

#### 2.2.4. トラッピング・モデル

通常の陽電子寿命測定において用いられる陽電子線源の放射能強度は約 1 MBq (30  $\mu$ Ci) 程度である。この陽電子線源から陽電子が生成される時間間隔 ( $\sim 1 \mu$ s) は、陽電子の金属中における寿命 ( $\leq 1$  ns) に比べて十分大きく、複数の陽電子が試料中に同時に存在することはほとんどない。このような場合、次々と試料中に入射した多数の陽電子について個々の陽電子の状態変化を考えると、すべての陽電子が  $t = 0$  で入射し、相互作用を考慮せず、全陽電子の状態変化を統計的に取り扱うのと同様である。金属中の陽電子消滅特性の変化を、陽電子を捕獲する欠陥の存在を仮定して反応速度論的に数式化されたものが次に示すトラッピング・モデル (trapping model) である<sup>[28], [29]</sup>。

簡単のために、結晶格子中に陽電子を捕獲する格子欠陥が 1 種類だけ存在する場合を考え、一度欠陥に捕獲された陽電子が再び自由な状態になること (detrapping) はないものとする。この時、完全結晶部と欠陥における陽電子数の時間変化は、次のような連立微分方程式で表わされる。

$$\frac{dn_f(t)}{dt} = -\lambda_f n_f(t) - \kappa n_f(t) \quad (2.8)$$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa n_f(t) \quad (2.9)$$

ここで、 $n_f(t)$  は時刻  $t$  において完全結晶部で自由な状態にある陽電子の個数、 $n_d(t)$  は時刻  $t$  において欠陥部に捕獲されている陽電子の個数、 $\lambda_f$  は自由な状態における陽電子の消滅速度、 $\lambda_d$  は格子欠陥に捕獲されている陽電子の消滅速度、 $\kappa$  は陽電子が格子欠陥に捕獲される速度である。捕獲速度 (trapping rate)  $\kappa$  は、欠陥濃度  $C$  と単位濃度の欠陥が陽電子を捕獲する速度 (比捕獲速度, specific trapping rate)  $\nu$  の積として、次のように表される。

$$\kappa = \nu C \quad (2.10)$$

熱化された直後 ( $t = 0$ ) の陽電子はすべて自由な状態にあると仮定し、試料中の総陽電子数を 1 と規格化すれば、上述の微分方程式の初期条件は次のように書ける。

$$n_f(0) = 1, \quad n_d(0) = 0 \quad (2.11)$$

この初期条件のもとに上述の微分方程式を解くと、陽電子寿命スペクトル  $T(t)$  は次式のようになる。

$$\begin{aligned}
T(t) &\equiv \lambda_f n_f(t) + \lambda_d n_d(t) \\
&= \frac{(\lambda_f + \kappa)(\lambda_f - \lambda_d)}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \exp\{-(\lambda_f + \kappa)t\} + \frac{\lambda_d \kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d} \exp(-\lambda_d t) \quad (2.12)
\end{aligned}$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned}
\tau_0 &= \frac{1}{\lambda_f + \kappa}, \quad \tau_d = \frac{1}{\lambda_d} \\
I_0 &= \frac{\lambda_f - \lambda_d}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d}, \quad I_d = \frac{\kappa}{\lambda_f + \kappa - \lambda_d}
\end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

とおくと、陽電子寿命スペクトル  $T(t)$  ((2.12)式) は次式のように表される。

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \frac{I_d}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (2.14)$$

ここで、 $\tau_0$  は完全結晶部での見かけの陽電子寿命、 $\tau_d$  は格子欠陥での陽電子寿命、 $I_0$  は  $\tau_0$  成分の相対強度、 $I_d$  は  $\tau_d$  成分の相対強度である。 $\tau_0$  を”見かけの陽電子寿命”としたのは、この項には陽電子の格子欠陥への捕獲速度  $\kappa$  が含まれ ( $\tau_0 \equiv 1/\lambda_0 = 1/(\lambda_f + \kappa)$ )、完全結晶の陽電子寿命 ( $\tau_f \equiv 1/\lambda_f$ ) とは異なるからである。

(2.14)式より、測定される陽電子寿命スペクトルは、相対強度  $I_0$  および  $I_d$  を持つ2つの寿命成分  $\tau_0$  および  $\tau_d$  の項から成ることになる。一般に  $\tau_d > \tau_0$  であるから、測定された陽電子寿命スペクトルを2成分解析して得られた長寿命成分  $\tau_d$  の値から、試料中に含まれる欠陥種を同定することができる。さらに、(2.10)式および (2.13)式から次式の関係が得られる。

$$\kappa = I_d \left( \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_d} \right) = \nu C \quad (2.15)$$

この式より、陽電子寿命スペクトルの成分解析の結果から、その欠陥濃度  $C$  を評価できる。

以上は、試料中に欠陥が1種類だけ含まれる場合について述べたが、この考え方は  $n$  種類の欠陥が存在する場合についても拡張でき<sup>[30], [31]</sup>、この場合陽電子寿命スペクトル  $T(t)$  は次式のように  $(n+1)$ 個の指数関数の和で表わされる。

$$T(t) = \frac{I_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.16)$$

すなわち、このような場合でも、多成分解析によって各欠陥種の同定と定量が可能である。

陽電子の平均寿命 (mean positron lifetime)  $\tau_m$  は次式で表わされる。

$$\tau_m = \frac{\int_0^{\infty} t T(t) dt}{\int_0^{\infty} T(t) dt} = \sum_{i=0}^n I_i \tau_i \quad (2.17)$$

一方、陽電子寿命スペクトルを1つの指数関数で近似 (1成分解析) すると次式のよ  
うに表わされる。

$$T(t) = \frac{1}{\tau_{\text{one}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{one}}}\right) \quad (2.18)$$

消滅サイトが2種類以上存在する場合には、 $\tau_{\text{one}}$ に物理的根拠はないが (2.17)式で  
定義される平均寿命  $\tau_m$  にほぼ近い値を取ると考えられ、成分解析が困難な場合や大き  
な解析誤差を伴う場合にも極めて精度良く求めることができる  $\tau_{\text{one}}$  は試料中の欠陥種・欠  
陥量の変化の様子を概ね知ることができる便利なパラメータである。本研究では、便宜上  
1成分解析で得られた  $\tau_{\text{one}}$  を  $\tau_m$  と同じ平均寿命と呼ぶことにする。

実際の解析ではまず、得られた陽電子寿命スペクトルを (2.18)式で示されるように 1  
成分で解析を行い、必要に応じて ( $\chi^2/q$  の値が 0.8 ~ 1.2 の範囲に収まらない場合など)、  
多成分解析を行うこととした。その理由は、測定された陽電子寿命スペクトルの多成分解  
析が困難な場合でも、この平均陽電子寿命は精確で試料中の欠陥の変化に敏感である  
からである。

## 2.3. 陽電子寿命計算

### 2.3.1. DV-X $\alpha$ 分子軌道法

本研究では、電子状態の計算に DV-X $\alpha$ 分子軌道法を用いる。ここでは、DV-X $\alpha$ 法に  
ついては簡単に紹介するにとどめ、陽電子寿命計算に焦点を絞り述べることとする。  
DV-X $\alpha$ 法についての詳細は文献[32]-[34]を参照して頂きたい。

分子やクラスター中の電子状態は Schrödinger 方程式を解くことで求められる。  
Slater<sup>[35]</sup>の提案した交換相関ポテンシャルは

$$V_{xc\uparrow}(r) = -3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(r) \right]^{1/3} \quad (2.19)$$

であり、下向きスピンについても同様に表される。 $\rho_{\uparrow}$ は上向きスピンの電子密度であり、  
変数 $\alpha$ の値は X $\alpha$ 法の全エネルギーの値が Hartree-Fock 法の値と等しくなるようにして決  
めることができる。通常の分子軌道計算では、すべての原子について $\alpha = 0.70$ としても大  
きな誤差にはならない。

変分原理を適用すると解くべき一電子波動方程式である Hartree-Fock-Slater 方程式  
が導かれる。

$$h(r_1)\phi_k(r_1) = \varepsilon_k\phi_k(r_1) \quad (2.20)$$

$h$  および  $\varepsilon$  は一電子に関するハミルトニアンおよび交換相関ポテンシャルである。

ここで、分子軌道を原子軌道の線形結合で表す LCAO (linear combination of atomic



orbital) 近似を導入する。

$$\psi_k(r_1) = \sum_i c_{ik} \chi_i(r_1) \quad (2.21)$$

$\chi_i$  は原子軌道を表す波動関数でこれが基底関数となる。これを Hartree-Fock-Slater 方程式に代入すると次の永年方程式が得られる。

$$(H - \epsilon S)C = 0$$

$$H_{ij} = \int \chi_i^*(r_1) h(r_1) \chi_j(r_1) dr_1, S_{ij} = \int \chi_i^*(r_1) \chi_j(r_1) dr_1 \quad (2.22)$$

共鳴積分  $H_{ij}$  および重なり積分  $S_{ij}$  が得られれば、系の波動関数と軌道エネルギーは、この永年方程式を解くことにより求められる。

DV-X $\alpha$ 法ではこの積分を数値的に行う。3次元空間にいくつかのサンプル点を選び、その点での原子軌道やポテンシャルの値を求め、各点の重みをかけて全サンプル点の和をとる。

一方、原子  $\nu$  に対する Schrödinger 方程式は次式で表される。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^\nu(r) \right] \chi_i^\nu(r) = \epsilon_i^\nu \chi_i^\nu(r) \quad (2.23)$$

ここで、 $V^\nu(r)$  は原子  $\nu$  のポテンシャル、 $\chi_i^\nu$  と  $\epsilon_i^\nu$  は原子  $\nu$  の  $i$  番目の軌道の波動関数およびエネルギー固有値である。上式を数値的に解いて、セルフコンシステントなポテンシャル、波動関数およびエネルギー固有値を求めることにより、 $-1/2 \cdot \nabla^2 \chi_i^\nu(r)$  が任意の点で求まる。したがって、 $H_{ij}$  は

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^{\nu*}(r_\nu) [\epsilon_j^\mu - V^\mu(r_\mu) + V(r)] \chi_j^\mu(r_\mu) \quad (2.24)$$

$$V_i(r_1) = - \sum_\nu \frac{Z_\nu}{r_{1\nu}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_1(r_1) \right\}^{1/3} \quad (2.25)$$

として計算できる。ここで、 $r_k$  はサンプル点であり、 $\omega(r_k)$  はその点での重みである。軌道  $i$  は原子  $\nu$ 、軌道  $j$  は原子  $\mu$  に属するとし、 $r_\nu$  と  $r_\mu$  は  $\nu$  および  $\mu$  の原子核位置からみた  $r_k$  の座標である。また  $V$  は系のポテンシャルである。

### 2.3.2. 陽電子-電子相関関係

陽電子が完全結晶で非局在する Bloch 状態の場合、陽電子密度はあらゆる場所で小さい。したがって、陽電子は電子状態に影響を与えないと考えられ、電子状態は陽電子の存在しない純粋な電子系について計算される。電子の有効ポテンシャルは次のように表される。

$$v_{\text{eff}}(r) = -\phi(r) + v_{\text{xc}}(n_-(r)) \quad (2.26)$$

ここで、 $\phi(r)$  は原子核および電子からの Coulomb ポテンシャル、 $v_{\text{xc}}$  は純粋な電子系に

における LDA 交換相関ポテンシャルを表す。陽電子が固体中で感じるポテンシャルは次式のように消滅陽電子密度の極限で表される。

$$V_+(r) = \phi(r) + V_{\text{corr}}(n_+(r)) \quad (2.27)$$

相関ポテンシャル  $V_{\text{corr}}$  は陽電子-電子相関エネルギー  $E_{\text{corr}}[n_e, n_p]$  の陽電子密度についての導関数である。陽電子-電子相関エネルギーは消滅陽電子密度の極限で  $n_p$  に依存せず LDA を用いて

$$E_{\text{corr}}[n_e, n_p] = \int dr n_p(r) \varepsilon_c(n_e(r)) \quad (2.28)$$

と与えられる。ここで、 $\varepsilon_c$  は電子気体中の非局在陽電子の相関エネルギーである相関ポテンシャル  $V_{\text{corr}}(r)$  は  $\varepsilon_c(n_e(r))$  に等しいことが分かる。 $\varepsilon_c$  は Arponen と Pajanne<sup>[36]</sup> によって計算された電子気体の結果をもとにして、Boroński と Nieminen<sup>[37]</sup> によって  $r_s = [3/4\pi n_e]^{1/3}$  をパラメータとした関数が与えられている。

$$V_{\text{corr}}(r_s)[\text{Ry}] = \begin{cases} \text{for } r_s \leq 0.302 \\ \quad -1.56/\sqrt{r_s} + (0.051 \ln r_s - 0.081) \ln r_s + 1.14 \\ \text{for } 0.302 \leq r_s \leq 0.56 \\ \quad -0.92305 - 0.05459/r_s^2 \\ \text{for } 0.56 \leq r_s \leq 8.0 \\ \quad -13.15111/(r_s + 2.5)^2 + 2.8655/(r_s + 2.5) - 0.6298 \\ \text{for } r_s \geq 8.0 \\ \quad -179856.2768n_e^{-2} + 186.4207n_e - 0.524 \end{cases}$$

陽電子が欠陥に捕獲されて局在する場合、陽電子密度は電子密度と同じオーダーであるため、電子と陽電子の密度は同時にセルフコンシステントに解くべきである。しかしながら、非局在陽電子の場合と同様に陽電子は電子構造に影響を与えないとし、陽電子-電子相関ポテンシャルとエンハンスメント因子 (enhancement factor) は陽電子密度のゼロ極限で計算することによって計算を簡略化する手段が広く用いられている。このいわゆるコンベンショナルスキームは Boroński と Nieminen<sup>[37]</sup> による 2 成分計算によって支持されている。

### 2.3.3. 陽電子寿命計算

陽電子寿命  $\tau$  は陽電子消滅速度  $\lambda$  の逆数として計算される。

$$\lambda = \pi r_e^2 c \int dr n_p(r) n_e(r) g_0(n_e(r)) \quad (2.29)$$

ここで、 $r_e$  は古典電子半径、 $c$  は光速、 $g_0$  は陽電子の周りに電子が集まってくる効果を表す、陽電子密度のゼロ極限における enhancement factor である。

BorońskiとNieminenら<sup>[37]</sup>が、一様電子ガス中に1つの陽電子がある場合の理論計算値とのフィッティングで得た関数を用いると enhancement factor は

$$g_0(r_s) = 1 + 1.23r_s + 0.9889r_s^{3/2} - 1.482r_s^2 + 0.3956r_s^{5/2} + r_s^3/6 \quad (2.30)$$

で与えられる。

陽電子の Schrödinger 方程式は Kimballと Shortley<sup>[38]</sup>により提案された差分法に基づく方法を用いる。陽電子のポテンシャルは 3 次元メッシュの格子点で計算される。あるメッシュ点でのラプラス演算子 $\nabla^2$ は隣接するメッシュ点での値を用いて計算される。

すなわち、Schrödinger 方程式

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r) = \varepsilon\psi(r) \quad (2.31)$$

は、一連の代数方程式

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left( \frac{\psi_{i+1,j,k} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i-1,j,k}}{h_x^2} + \frac{\psi_{i,j+1,k} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i,j-1,k}}{h_y^2} \right. \\ & \left. + \frac{\psi_{i,j,k+1} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i,j,k-1}}{h_z^2} \right) + V_{i,j,k}\psi_{i,j,k} = \varepsilon\psi_{i,j,k} \end{aligned} \quad (2.32)$$

に置き換えられる。 $h_x, h_y, h_z$ は、それぞれ x, y, z 方向での隣接する格子点の間隔である。そして、陽電子波動関数 $\psi$ に対応するエネルギー固有値 $\varepsilon$ は次のように求められる。

$$\varepsilon = \sum_{i,j,k} \left[ \left\{ -\frac{1}{2}\psi_{i,j,k} \left( \frac{\psi_{i+1,j,k} + \psi_{i-1,j,k}}{h_x^2} + \frac{\psi_{i,j+1,k} + \psi_{i,j-1,k}}{h_y^2} + \frac{\psi_{i,j,k+1} + \psi_{i,j,k-1}}{h_z^2} \right) + \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} + V_{i,j,k} \right) \psi_{i,j,k}^2 \right\} \right] / \sum_{i,j,k} f_{i,j,k} \psi_{i,j,k}^2 \quad (2.33)$$

$f_{i,j,k}$ は重み付けの因子である。 $\partial\varepsilon/\partial\psi_{i,j,k}$ とおくことにより、

$$\psi_{i,j,k} = \frac{\frac{\psi_{i+1,j,k} + \psi_{i-1,j,k}}{h_x^2} + \frac{\psi_{i,j+1,k} + \psi_{i,j-1,k}}{h_y^2} + \frac{\psi_{i,j,k+1} + \psi_{i,j,k-1}}{h_z^2}}{2 \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} + V_{i,j,k} - \varepsilon \right)} \quad (2.34)$$

が得られ、上の 2 式を繰り返し用いることで最適化される。

非局在陽電子の場合、陽電子に対する境界条件は Wigner-Seitz 胞の表面での波動関数の法線方向の 1 階微分が 0 となることである。通常は、 $k = 0$  の状態のみが必要とされる。一方、局在化陽電子の場合は、捕獲サイトから十分離れた点での波動関数の値が"0"になることが要求される。

## 2.4.2 次元角相関

上述のように、物質中では陽電子は電子と対消滅し、多くの場合 2 本の $\gamma$ 線を放出する。これらはほぼ  $180^\circ$  の角度をなすが、消滅時の電子と陽電子の合成運動量を反映して  $180^\circ$  から  $\theta$  だけずれる。このときの正反対からのズレの角度  $\theta$  と消滅した陽電子-電子対の持っていた全運動量  $\mathbf{P}$  の  $i$  方向成分  $p_i$  との間には、Fig. 2-9 に示すように

$$p_i = m_0 c \theta \quad (2.35)$$

の関係がある。ここで、 $m_0$  は陽電子および電子の静止質量、 $c$  は光速度である。熱化陽電子の運動量は電子のそれに比べて十分小さく、全運動量は電子の運動量とみなすことができる。角度  $\theta$  を測定することにより、(2.35)式より電子の運動量を求めることができる。 $\theta$  はおよそ  $0.5 \sim 10$  mrad と小さく、(2.35)式の関係より、 $\theta = 1$  mrad は  $p_i = 10^{-3} mc = 0.137$  a.u. に相当する。

1980 年代になり、この 1 次元角相関とは比べものにならない詳細な運動量情報を与える 2 次元角相関装置が開発され、電子構造や格子欠陥の研究に多用されている。1 次元角相関では  $p_x$  および  $p_y$  方向運動量について積分した運動量分布を得るのに対し、2 次元角相関 (two dimensional-angular correlation of annihilation radiations, 2D-ACAR) では、面状の検出器を用いて、その面内のどこで消滅 $\gamma$ 線を検出するかを測定することにより  $p_z$  方向のみについて積分した運動量分布を得ることができる。

2 次元角相関装置は、Fig. 2-10 に示すように 2 次元の $\gamma$ 線位置敏感検出器を用いて、 $x$  方向だけでなく、 $y$  方向も同時に測定できるようにした装置である。本研究で用いられた装置は、NIMS 物質研に設置されているもので、医療用アンガーカメラが $\gamma$ 線位置敏感検

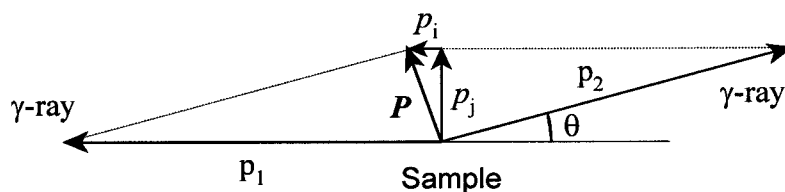


Fig. 2-9 Principle of 2D-ACAR.

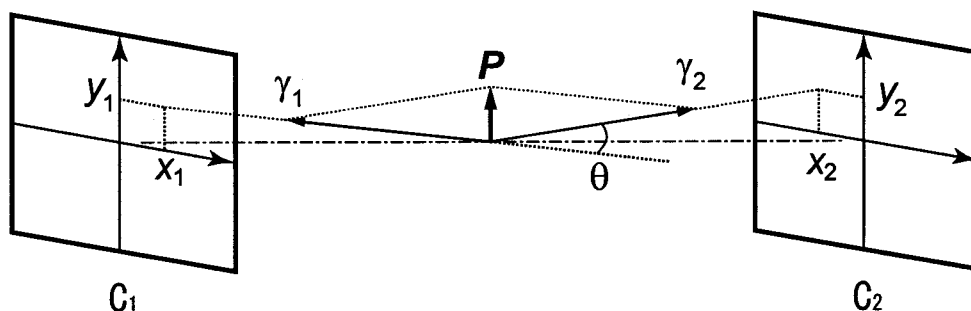


Fig. 2-10 Geometry of the experiment of two dimensional-angular correlation of annihilation radiations.

出器として用いられている。直径 400 mm 厚さ 9 mm の NaI (TI) シンチレーションカメラ (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) 2 組が試料からそれぞれ 7 m (距離  $L$ ) 離れて、向かい合うように設置されている (Fig. 2-10)。それぞれに 61 本の PMT が接続され、消滅 $\gamma$ 線がどこに入射したか読み取れる構造になっている。今カメラ C<sub>1</sub> の座標 ( $x_1, y_1$ ) に消滅 $\gamma_1$ 線が、カメラ C<sub>2</sub> の座標 ( $x_2, y_2$ ) に消滅 $\gamma_2$ 線が入射したとすると、

$$p_x = m_0 c \theta_x, p_y = m_0 c \theta_y \quad (2.36)$$

$$\theta_x = (x_1 + x_2) / L, \theta_y = (y_1 + y_2) / L \quad (2.37)$$

で与えられる運動量を持った陽電子-電子対の消滅が検出されたことになる。このようにして 2 次元角相関 (運動量) スペクトルが実験的に求められる。

このとき得られる情報は

$$N(p_x, p_y) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \rho(p_x, p_y, p_z) \quad (2.38)$$

である。この式から分かるように 2 次元角相関スペクトルは運動量密度関数を  $z$  方向に積分 ( $x$ - $y$  面に投影) したものである。

物質中の陽電子は熱化してから対消滅するので、角相関曲線は物質中の電子の運動量分布を表すことになる。このため、2 次元角相関法を用いると、金属中の Fermi 面の研究が可能である。また、金属中に原子空孔が存在すれば、陽電子はそこに捕獲され局在化し、角相関曲線の幅が狭くなり、スペクトルの低運動量成分のピークは高くなる。すなわち、伝導電子との対消滅割合が増加する。

2D-ACAR では実運動量が得られ、Fermi 面は結晶運動量空間で定義される。したがって、全運動量空間の分布を結晶運動量空間の第 1 ブリルアン・ゾーン (first- Brillouin zone) に平行移動し加え合わせれば、Fermi 面の情報が得られやすくなる。この操作は提案者 Lock, Crisp, West にちなみ LCW 理論と呼ばれる<sup>[39]</sup>。"波動関数効果"からくる構造は互いに打ち消しあい first-Brillouin zone 内での電子の占有率の分布が得られ、その急激に変化する境界から Fermi 面が得られる。Fermi 面の決定手段としてはドハース-ファンアルフェン (de Haas-van Alphen) 効果ほどの精度はないが、電子の平均自由行程に依存しないため、結晶合金のみならず液体やアモルファス合金に代表される不規則系にも適用できる点で優れた方法である。また磁場や低温実験を必要としないため、より簡便に広範な材料の電子状態を調べることのできる手法である。

## 2.5. 同時計数ドップラー幅広がり

上述した角相関法では、 $x$  方向あるいは  $x$  および  $y$  方向角度分布を精度よく求めるため、装置は約 5 m 以上の長さの設置空間、数 100 MBq 以上の強い陽電子線源を必要とする。これに対し、 $\gamma$ 線を高エネルギー分解能の半導体検出器により検出し、そのドップラー幅広がり (Doppler Broadening) を測定することにより、 $z$  方向の運動量成分スペクトル

が求められる。この方法は、分解能では角相関法に劣るが、簡便さにおいて優れており欠陥研究にはよく用いられる。

陽電子が元素を同定するためには、結合形式や結晶構造等に大きく影響される伝導電子 (価電子, valence electron) ではなく、ほとんど影響を受けない内殻電子を調べる必要がある。しかしながら、内殻電子の高運動量成分の運動量分布は広く、さらに陽電子との消滅率は伝導電子のそれと比べて小さい。そのため、十分にバックグラウンドの低い運動量分布の測定が必要となる。上述した 2 次元角相関法でもバックグラウンドが十分低くはなく、通常ドップラー幅がり法では S/N 比 (Signal / Noise ratio) がさらに悪く、原子の内殻電子の高運動量成分を精度よく測定することは難しい。

近年、半導体検出器の高精度化と併せて、2 本の消滅 $\gamma$ 線の同時計数率を求めドップラー幅がりを測定することにより、対消滅する電子の高運動量成分が検出されるようになった (Fig. 2-11)。この方法を同時計数ドップラー幅がり法 (Coincidence Doppler

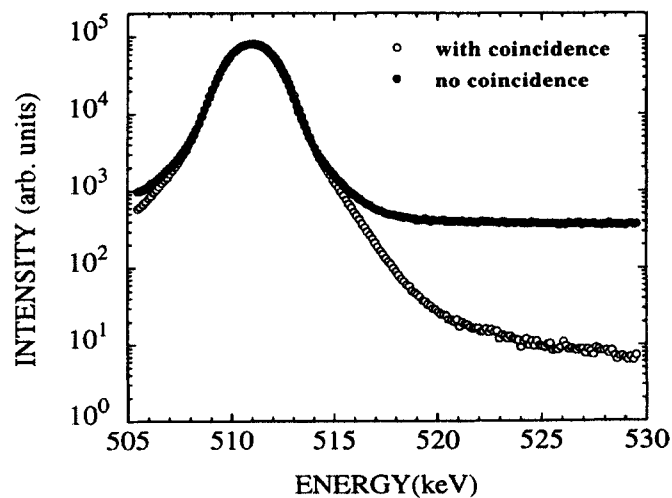


Fig. 2-11 Doppler Broadened annihilation line shapes measured with the Ge detector from as-grown defect free GaAs<sup>[40]</sup>.

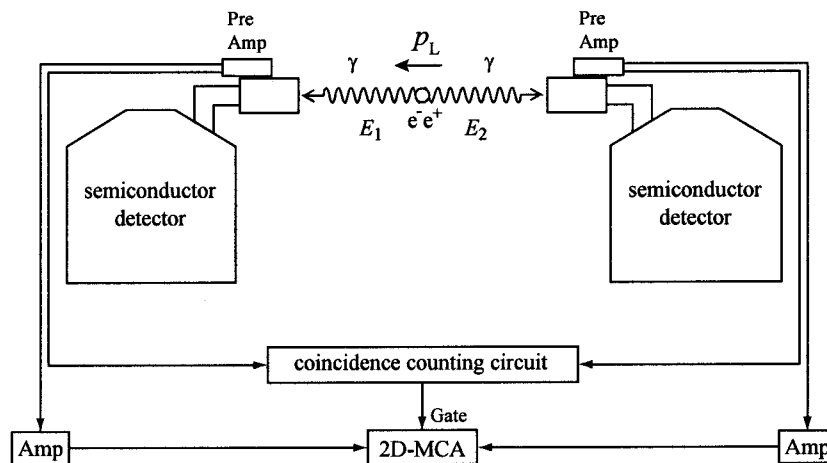


Fig. 2-12 Diagram of coincidence Doppler broadening measurement system.

Broadening, CDB) と呼ぶ。これにより、バックグラウンドは通常のドップラー幅広がり法に比べ約 2 ~ 3 桁減少し、広い運動量分布を持つ内殻成分の原子に関する情報が高精度に得られるようになった。最近では異種原子が陽電子消滅に及ぼす効果などの研究が盛んになってきており、試料内のどのサイトにおいて陽電子が対消滅するかを調べる方法として期待されている。

同時計数ドップラー幅広がり測定装置の模式図を Fig. 2-12 に示す。ほぼ正反対に放出される 2 本の  $\gamma$  線のエネルギー  $E_1, E_2$  は、陽電子-電子対の運動量  $P$  の  $\gamma$  線方向成分  $p_L$ 、電子の静止質量  $m_0$  および光速  $c$  を用いて次式のように表される。

$$E_1 = mc^2 + \frac{cp_L}{2} \quad (2.39)$$

$$E_2 = mc^2 - \frac{cp_L}{2} \quad (2.40)$$

となる。(2.39)式と (2.40)式より、2 本の  $\gamma$  線のエネルギーの和および差は、

$$E_1 + E_2 = 2mc^2 \quad (2.41)$$

$$E_1 - E_2 = cp_L \quad (2.42)$$

となり、(2.42)式より  $\gamma$  線方向の運動量を測定できる。Fig. 2-13 に 2 次元のドップラースペクトルの例を示す。左上から右下を結ぶ直線が  $E_1 + E_2 = 2m_0c^2$  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がほとんどない CDB スペクトルが得られる。

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 スペクトル  $N(p_L)$  の比率曲線は、

$$R(p_L) = N(p_L) / N_0(p_L) \quad (2.43)$$

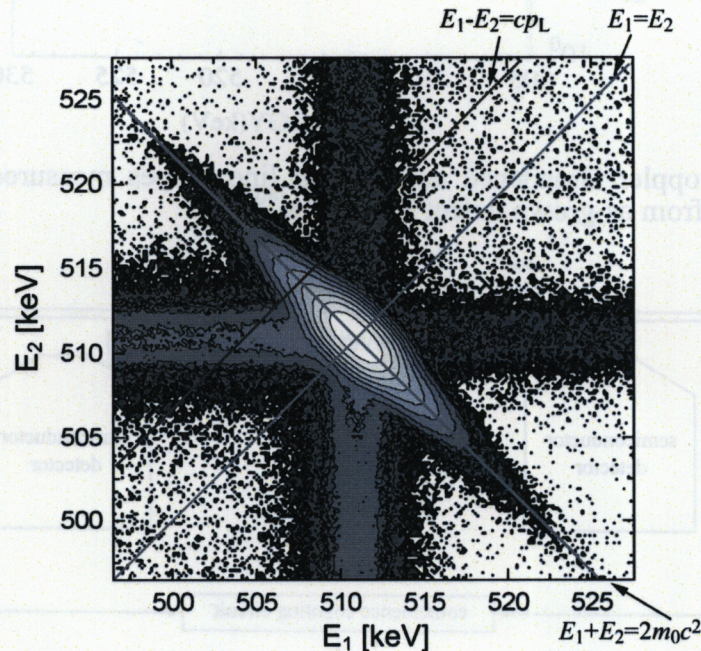


Fig. 2-13 Two dimensional coincidence Doppler broadening spectra of zinc-doped gallium arsenide<sup>[41]</sup>.

で表され、総カウント数で規格化された各 CDB スペクトル  $N(p_L)$  を、基準となる元素の CDB スペクトル  $N_0(p_L)$  で割ったものである。高運動量領域で  $R(p_L)$  が 1 で一定であれば、陽電子は基準とした元素の電子のみと対消滅していることを示している。高運動量成分のスペクトル形状は元素固有であるから、得られた比率曲線がどの元素のそれに類似しているかを調べることにより、陽電子が対消滅する電子が属する元素を同定することができる。



## 参考文献

- [1] P. A. M. Dirac: Proc. Camb. Phil. Soc. **26** (1930), 361.
- [2] C. D. Anderson: Science. New Series **76** (1932), 238.
- [3] C. D. Anderson: Phys. Rev. **43** (1933), 491-494.
- [4] F. Joliot: Compt. Rend. **197** (1933), 1622-1625.
- [5] F. Joliot: Compt. Rend. **198** (1934), 81-83.
- [6] J. Thibaud: Compt. Rend. **197** (1933), 1629-1632.
- [7] J. Thibaud: Phys. Rev. **45** (1934), 781-787.
- [8] O. Klemperer: Proc. Cambridge Phil. Soc. **30** (1934), 347.
- [9] A. I. Alichanian, A. I. Alichanow and L. A. Arzimovitch: Nature **137** (1936), 879.
- [10] R. Beringer and C. G. Montgomery: Phys. Rev. **61** (1942), 222-224.
- [11] S. DeBenedetti, C. L. Cowan and W. R. Konneker: Phys. Rev. **76** (1949), 440.
- [12] J. W. M. DuMond, D. A. Lind and B. B. Watson: Phys. Rev. **75** (1949), 1226-1239.
- [13] S. DeBenedetti and H. J. Riching: Phys. Rev. **85** (1952), 377-378.
- [14] M. Deutsch and S. C. Brown: Phys. Rev. **85** (1952), 1047-1048.
- [15] R. E. Bell and R. L. Graham: Phys. Rev. **90** (1953), 644-654.
- [16] R. P. Gupta and R. W. Siegle: J. Phys. F., **10** (1980), L7.
- [17] G. E. Lee-Whiting: Phys. Rev. **97** (1955), 1557-1558.
- [18] 村上悠紀雄, 團野皓文, 小林昌敏: 放射線データブック, (地人書館, 東京, 1982), 15-16.
- [19] R. B. Firestone and V. S. Shirley (eds.): *Table of Isotopes*, 8th ed., (John Wiley, New York, 1996), 42-43.
- [20] M. J. Puska and R. M. Nieminen: J. Phys. F, **13** (1983), 333.
- [21] Y. Shirai, K. Matsumoto, G. Kawaguchi and M. Yamaguchi: Materials Science Forum, **105-110** (1992), 1225-1228.
- [22] W. Brandt and J. Reinheimer: Phys. Lett., **35A** (1971), 109-110.
- [23] I. K. MacKenzie: *Positron Solid-State Physics*, ed. by W. Brandt, (North-Holland, Amsterdam, 1983), 196-260.
- [24] Y. Shirai, H. E. Schaefer and A. Seeger: in *Positron Annihilation*, eds. L. Doikens-Vanpraet, M. Dorikens and D. Segers, World Scientific, Singapore, (1989), 419-421.
- [25] P. Kirkegaard, N. J. Pedersen and M. Eldrup: PATFIT-88 – A Data Processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers. RISO-M-2740, (Riso National Laboratory, Denmark, 1989).
- [26] P. Kirkegaard and M. Eldrup: Comput. Phys. Commun. **7** (1974), 401-409.
- [27] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen and N. J. Pedersen: Comput. Phys. Commun. **23** (1981), 307-335.

- [28] D. C. Connors and R. N. West: *Phys. Lett.* **30A** (1969), 24–25.
- [29] B. Bergersen and M. J. Stott: *Solid State Commun.* **7** (1969), 1203–1205.
- [30] M. Doyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (1972), 1495.
- [31] A. Seeger: *Appl. Phys.* **4** (1974), 183–199.
- [32] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill: *J. Chem. Phys.*, **65** (1976), 3929.
- [33] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, (1978), 875.
- [34] H. Adachi: *Materials Transactions, JIM* **38** (1997), 485.
- [35] J. C. Slater: “*Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol.4, McGraw-Hill (1974).
- [36] J. Arponen and E. Pajanne: *Ann. Phys. (N.Y.)*, 121 (1979), 343.
- [37] E. Boroński and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B* **34** (1986), 3820.
- [38] G. E. Kimball and G. H. Shortley: *Phys. Rev.* **45** (1934), 815.
- [39] D. G. Lock, V. H. C. Crisp and R. N. West: *J. Phys. F* **3** (1973), 561-570.
- [40] M. Alatalo, H. Kauppinen, K. Saarinen, M. J. Puska, J. Makinen, P. Hautajarvi and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B* **51** (1995), 4176-4185.
- [41] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner: “*Positron Annihilation in Semiconductors*” (Springer Series in Solid-State Sciences, 1998), 20.

## 第3章. Ni-Ti 合金の陽電子寿命とその温度変化

### 3.1. 緒言

第1章で述べたように、Ni-Ti 合金のマルテンサイト変態における変態前後の電子状態の変化は、同合金のマクロな物理特性や相変態のメカニズムを支配するにも関わらず、それに関する研究報告は少なく、実験により詳細に調べられた例は皆無といってよい。第2章で述べたように電子状態、特に陽電子の消滅サイトにおける電子密度に敏感な陽電子寿命法を用いることにより、相変態前後の電子状態の変化について新たな知見が得られることが期待される。

本章では、2元系 Ni-Ti 合金について陽電子寿命法を適用し、マルテンサイト変態前後の電子状態の変化について調べた結果について述べる。Ni-Ti 合金の変態温度の決定には DSC および電気抵抗測定を用いた。Ni-Ti 合金は合金組成、加工・熱処理、熱サイクルあるいは試料形状などにより変態挙動がさまざまに変化するところから、それらによる曖昧さを取り除くために、本研究では、後述のように陽電子寿命と電気抵抗を同一の試料で同時に測定した。さらに、相変態にともなう格子欠陥の形成の有無、あるいは化学量論組成からのズレによる構造欠陥の有無についても議論する。

### 3.2. 実験方法

純 Ni (99.97 wt.%) および純 Ti (99.8 wt.%) より、さまざまな組成の  $\text{Ni}_{50+x}\text{Ti}_{50-x}$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ ) 合金をアーク溶解にて溶成し 1273 K で  $8.64 \times 10^4$  s 均質化処理を施した後、氷水中に焼き入れた。得られたインゴットから  $10 \times 10 \times 1.0 \text{ mm}^3$  に試料片を各 2 枚切り出し、石英管に Ar 雰囲気中で封入し 1273 K で  $7.2 \times 10^3$  s の溶体化処理を施した後、氷水中に焼き入れた。これらを熱処理の際に生じた酸化膜を除去するため、メタノール:硫酸 = 5:1 の電解研磨液で電解研磨あるいは 5%以下のフッ酸過酸化水素水 ( $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$ ) を用いて化学研磨し陽電子寿命測定用の試料とした。

本研究の陽電子寿命測定は外部線源法により行われ、カプトン箔で密封された  $^{22}\text{Na}$  線源をこれら 2 枚の試料でサンドイッチすることにより測定が行われた。これら 2 枚のうち 1 枚を電気抵抗測定用試料とした。測定は 4 端子法で行い、測定端子はスポット溶接にて固定した。試料をこのように準備することにより陽電子寿命と電気抵抗が同じ試料について同時にその場測定された。測定はクライオスタット内で窒素雰囲気にて行われ、温度範囲は 100 ~ 400 K の間であった。

変態温度の決定はこの電気抵抗測定その他、走査示差熱分析 (DSC) により行われた。20 ~ 40 mg の試料片を上述と同様の方法で用意し、150 ~ 350 K の温度範囲にて昇温・降温速度はともに 10 K/min で測定された。

なお、作製された試料は EPMA により公称組成で得られていること、また単相であることが確認されている。

### 3.3. 実験結果

#### 3.3.1. マルテンサイト変態する Ni-Ti 合金の陽電子寿命

Fig. 3-1 に  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  合金について DSC 測定した結果を示す。マルテンサイト変態を経験していない試料を用い、まず 350 K まで加熱し、その後 150 K まで冷却した。その後再び 350 K まで加熱され、その間 DSC 測定が行われた。冷却過程に観察される発熱ピークが B2 相から B19' 相への正変態、加熱過程の吸熱ピークが B19' 相から B2 相への逆変態を示している。 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$  および  $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$  合金においても同様のピークが観察され、変態温度はそれぞれ Table 3-1 に示すように決定された。これら変態温度は以前の研究結果のそれとよく一致する。また、温度ヒステリシスはそれぞれ 30 K ほどであった。

Fig. 3-2 に  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  合金の平均陽電子寿命の測定結果を示す。図には同じ試料で同時に測定された電気抵抗測定の結果も示した。電気抵抗の変化はこれまでの研究結果とよく似た変化である<sup>[1]-[6]</sup>。以前の研究から  $M_s$  点は、冷却過程において電気抵抗が増加し、その後減少し始める温度で決定されることが知られており<sup>[5]</sup>、変態温度よりも高い温度で B2 構造を保持するにも関わらず、温度の低下にともない電気抵抗が増加するいわゆる負の温度依存性を示すことは非常に興味深い現象である。この電気抵抗の変化から、

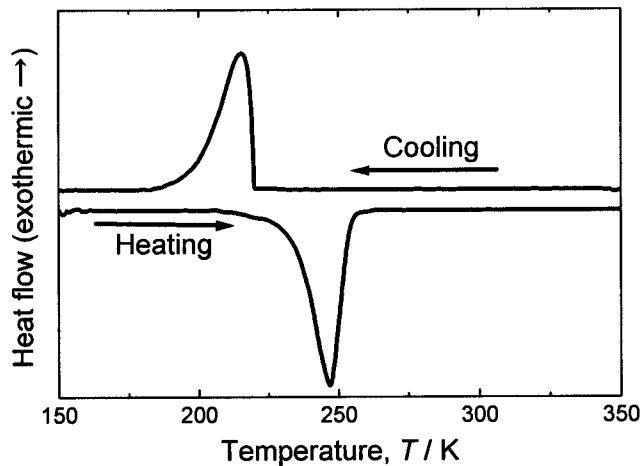


Fig. 3-1 DSC curve of  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  alloy quenched from 1273 K. The cooling and heating rate are 10 K/min, respectively.

Table 3-1 Transformation temperatures for NiTi alloys measured by DSC. The cooling and heating rate are 10 K/min, respectively.

	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$	316	301	329	349
$\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$	293	272	301	324
$\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$	220	190	227	253

$M_s$  点は 219 K であることが分かる。他の変態温度 ( $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) も図中の矢印で示す温度で決定でき、Table 3-1 に示す DSC で得られたそれとほぼ一致する。

平均陽電子寿命は、350 K よりも高い温度で約 120 ps を示す。この陽電子寿命は第 5 章で述べるように第一原理計算により求められる B2 構造の陽電子寿命 118.1 ps とよく一致する (Table 3-2、陽電子寿命計算については第 5 章で詳細に述べる)。一方、Würschum らによると  $Ni_{51.7}Ti_{48.3}$  の B2 構造について研究報告した電子線照射により導入された空孔の陽電子寿命  $\tau_v$  は 197 ps であり、完全結晶部の陽電子寿命  $\tau_c$  は 132 ps である<sup>[7], [8]</sup>。したがって、この約 120 ps の陽電子寿命は完全結晶部の陽電子寿命であり、空孔型欠陥は存在しないことが分かる。さらに、解析の妥当性を示す  $\chi^2/q$  が全ての測定温度においてほぼ "1" であることから、陽電子の消滅サイトは常に 1 つしか存在しないことを示唆している。すなわち、Ni-rich Ni-Ti 合金は化学量論組成からの組成のズレを、Ti 空孔を形成することなく、Ti サイトに過剰 Ni 原子を不正原子として置換することにより、B2 構造を保持する。この結論は、Kato らの解釈と一致し<sup>[9]</sup>、初めて実験により証明された。

温度を 350 K から 220 K まで冷却すると、平均陽電子寿命  $\tau_m$  は 120 ps から単調に 153 ps まで増加する。220 K からさらに冷却すると平均陽電子寿命はわずかに減少し始める。加熱過程における平均陽電子寿命は冷却過程のそれとほぼ一致し、DSC 測定や

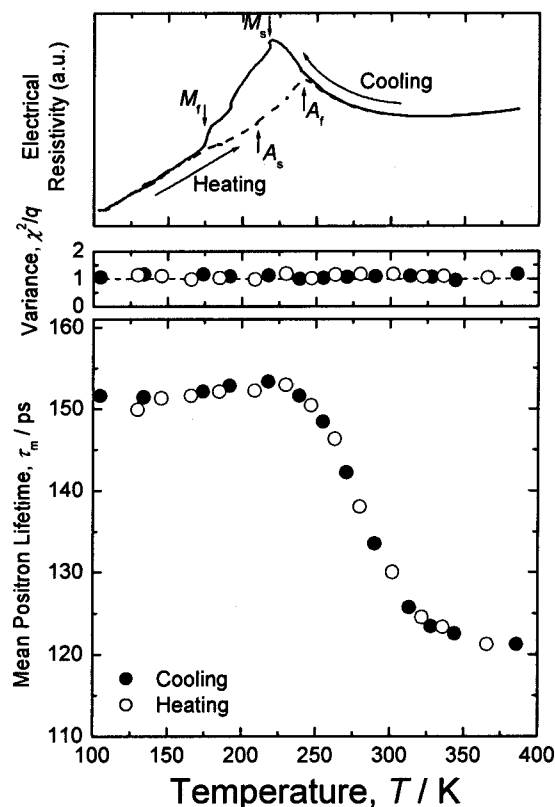


Fig. 3-2 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $Ni_{51}Ti_{49}$  alloy quenched from 1273 K.

Table 3-2 Calculated positron lifetime for the B2-, B19'- structure in NiTi and Ti-vacancy in the B2-NiTi.

	Positron lifetime
B2-NiTi perfect crystal	118.1 ps
B19'-NiTi perfect crystal	122.8 ps
Ti-vacancy in B2-NiTi	207.4 ps

電気抵抗測定で観察された 30 K もの温度ヒステリシスは認められない。ここで (2.1) 式を考慮すると、一般に陽電子寿命は温度の低下に伴う格子収縮により短くなることから、変態温度よりも高い温度で観察される温度の低下にともなう陽電子寿命の増加は特異な現象であり、マルテンサイト変態より前に電子構造が何らの変化を起こしていることを示しており、変態の前駆現象であると考えられる。

Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> および Ni<sub>50.5</sub>Ti<sub>49.5</sub> 合金における平均陽電子寿命  $\tau_m$  と、それと同時測定した電気抵抗の測定結果をそれぞれ Fig. 3-3 および Fig. 3-4 に示す。電気抵抗は以前の研究報告<sup>[10]</sup>と同様の変化を示し、変態温度も DSC 測定の結果 (Table 3-1) とほぼ一致する。平均陽電子寿命は変態温度よりも高い B2 相において、(変態温度が高いため十分な温

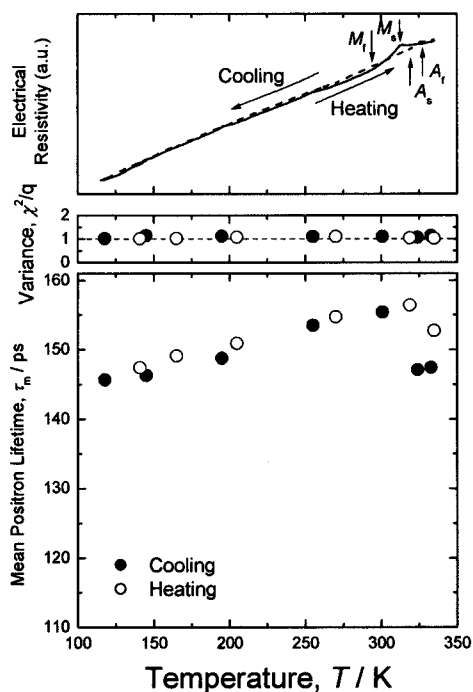


Fig. 3-3 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> alloy quenched from 1273 K.

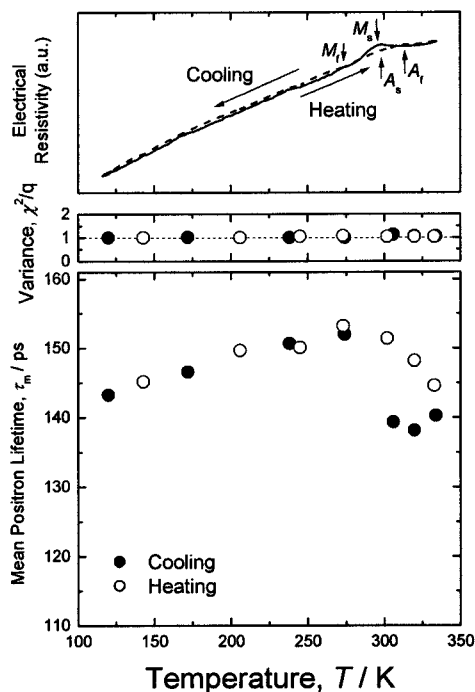


Fig. 3-4 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in Ni<sub>50.5</sub>Ti<sub>49.5</sub> alloy quenched from 1273 K.

度範囲ではないが、) 温度の低下にともない増加する。しかしながら、Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>合金とは異なり、B2相において冷却過程の平均陽電子寿命と加熱過程のそれとが一致せず、また測定温度範囲で最も高い350 Kにおいても陽電子寿命はNi<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>合金で測定された120 psよりも長い。120 psの平均陽電子寿命は、第一原理計算により求められるB2-NiTiの陽電子寿命と一致することからB2相の完全結晶部における寿命値であると考えられ、すなわち前駆現象が起きる前の”正常な”陽電子寿命である。したがって、Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>およびNi<sub>50.5</sub>Ti<sub>49.5</sub>合金において変態温度よりも高い温度で観察される約150 psの陽電子寿命はマルテンサイト変態の前駆現象を示していると考えられ、より高温において陽電子寿命が測定されれば前駆現象が起きる前の正常な陽電子寿命が測定されると期待される。これら両合金と上述のNi<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>合金との陽電子寿命やその温度ヒステリシスの有無の違いの原因は今のところ明らかではない。

B2相とB19'相の格子構造と原子容 (atomic volume) の違いは陽電子寿命の差の原因となる。しかしながら、それらの違いだけではB2相の120 psとB19'相の150 psの約30 psもの大きな平均陽電子寿命の増加は説明できない。なぜならば、B2相からB19'相へのマルテンサイト変態にともなう原子容の変化は-0.2 ~ -0.34 %ほどであり<sup>[11], [12]</sup>、この体積収縮により陽電子寿命は短くなると予想されるからである。Table 3-2で示されるB2相およびB19'相の陽電子寿命の計算結果は、現時点で最も信頼できる格子定数および原子位置を用いたため、同一組成のNi-Ti合金のデータではなく、この原子容の変化を厳密には比較できないが、実験値が計算値よりも約30 psも長いことは非常に興味深い。これらの予想に反して、Ni-Ti合金のB2相における平均陽電子寿命は温度低下とともに長くなり、その異常な増加はM<sub>s</sub>点より高い温度で観察される。Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>合金では、変態温度よりも100 K以上も高い温度から平均陽電子寿命が長くなり始める。この平均陽電子寿命の増加は、B2相における格子間の電子密度が相変態に先駆けて低下することを示している。電気抵抗は伝導電子密度の減少により増加することから、特にNi<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>合金で観察されたようなM<sub>s</sub>点以上の電気抵抗の異常な増加と陽電子寿命の増加はよく対応すると考えられる。両者の変化はB2相の不安定性が電子構造の変化に由来し、陽電子寿命測定と電気抵抗測定によりマルテンサイト変態の前駆現象として観察されたものであると考えられる。

### 3.3.2. マルテンサイト変態を抑制した Ni-Ti 合金の陽電子寿命

Ni-Ti合金はNiの組成により変態温度が変化することが知られており、Ni量が増えるにともないM<sub>s</sub>点は低下する (Table 3-1 参照)。Ni量が52 at.%以上になるとM<sub>s</sub>点は十分に低下し、たとえ0 Kまで冷却したとしてもマルテンサイト変態しない。3.3.1項で述べたB2相において観察された陽電子寿命の温度低下にともなう異常な増加の原因について調べるために、よりNi過剰なNi-Ti合金を作製し、陽電子寿命および電気抵抗をその場測定した。(本項で述べるNi-Ti合金は、DSC測定により150 ~ 350 Kの温度範囲で

は変態しないことが確かめられている<sup>[13]</sup>。)

Fig. 3-5 に Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金の平均陽電子寿命  $\tau_m$  と電気抵抗を同時に測定した結果を示す。電気抵抗は温度の低下にともない単調に増加し、加熱過程の電気抵抗の変化は冷却過程のそれと一致する。この電気抵抗の温度変化は、電気抵抗の負の温度依存性として Fukuda らにより報告されており<sup>[14]</sup>、その原因は未だ明らかにされていないが、得られた Ni-Ti 合金は十分にマルテンサイト変態が抑制され測定温度範囲内でマルテンサイト変態しないことが分かる。B2 構造を保持したまま、電気伝導率が温度に対して逆依存性を有することは、Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金はマルテンサイト変態しないにも関わらず、その B2 相が不安定であることを示唆している。

平均陽電子寿命は 350 K から 200 K まで冷却するにともない長くなる。その後、電気抵抗は 100 K まで単調に増加するのに対して、陽電子寿命はおおよそ 200 K で約 150 ps まで増加した後、わずかに減少し始める。加熱過程の平均陽電子寿命は冷却過程のそれと一致する。室温より高い温度における平均陽電子寿命  $\tau_m$  (約 120 ps) は、第一原理計算により求められる B2 構造の陽電子寿命 118.1 ps とよく一致することから、本合金には等原子比からのズレにより導入される構造空孔は存在せず、ほとんどの陽電子は完全結晶部で対消滅する。冷却により平均陽電子寿命は増加するにもかかわらず、すべての温

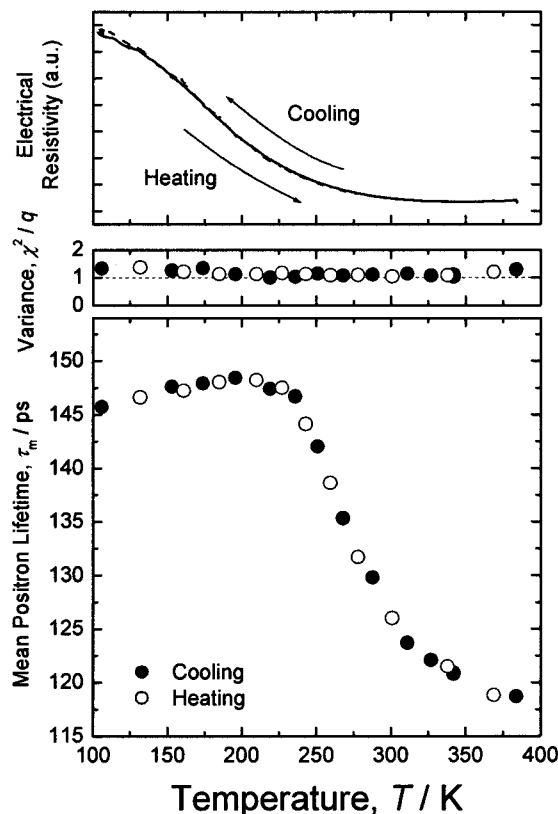


Fig. 3-5 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> alloy quenched from 1273 K.



度で $\chi^2/q$ がほぼ"1"であることから、主な陽電子は1つの消滅サイトで対消滅すると考えられる。この平均陽電子寿命の温度変化から、陽電子が電子と対消滅する格子間の電子密度は温度の低下にともない減少することが分かる。

Fig. 3-6 および Fig. 3-7 に、さらに Ni 過剰の  $\text{Ni}_{53}\text{Ti}_{47}$  および  $\text{Ni}_{54}\text{Ti}_{46}$  合金における平均陽電子寿命  $\tau_m$  と電気抵抗の結果を示す。電気抵抗は、 $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金と同様に温度の低下にともない単調に増加する。この結果からこれら合金はマルテンサイト変態しないことが分かる。 $\text{Ni}_{53}\text{Ti}_{47}$  および  $\text{Ni}_{54}\text{Ti}_{46}$  合金の平均陽電子寿命は、両合金とも  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金とよく似た温度変化を示し、335 K でそれぞれ 130 ps および 135 ps の寿命値であり、そこから冷却するにしたがい約 200 K まで、それぞれ約 150 ps まで長くなり、その後わずかに減少する。Fig. 3-5 ~ Fig. 3-7 を比較すると分かるように、平均陽電子寿命は合金組成によらず低温において 150 ps で飽和し、また Ni 量の増加にともない室温付近の陽電子寿命が増加する。これにより温度の低下にともなうその増加の勾配は Ni 量の増加にともない緩やかになる。また、電気抵抗は温度の低下により単調に増加する一方、陽電子寿命は 150 ps で飽和した後ほぼ一定となることも特徴的である。以上のように、陽電子寿命は温度の低下とともに増加する、いわゆる負の温度依存性を示すことから、より Ni 過剰になりマルテンサイト変態しない Ni-Ti 合金の B2 相においても、B2-B19' 相変態する Ni-Ti 合金と同様の不安定性を有することが示唆される。詳細については以下で考察する。

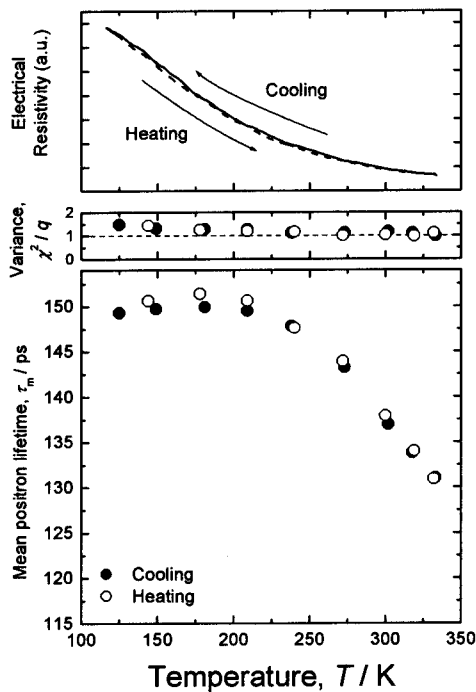


Fig. 3-6 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{53}\text{Ti}_{47}$  alloy quenched from 1273 K.

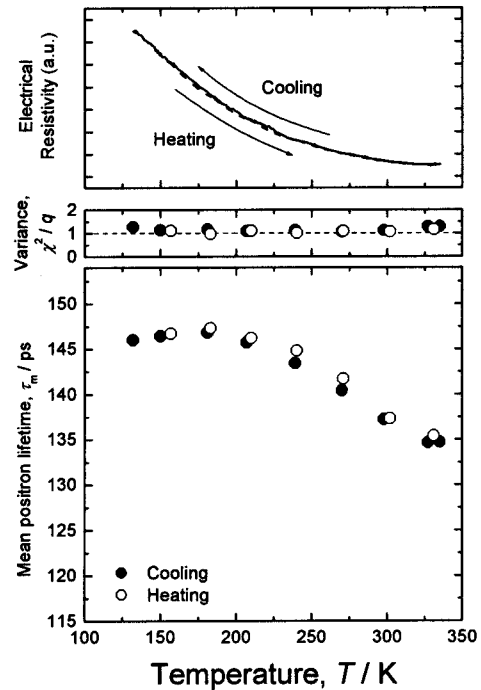


Fig. 3-7 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{54}\text{Ti}_{46}$  alloy quenched from 1273 K.

### 3.4. 考察

#### 3.4.1. 構造空孔の有無

B2 構造を有する Ni-Ti 合金について、化学量論組成からのズレにより生じる構造空孔の有無について検討する。本合金は Fig. 1-1 に示したように、およそ 900 K 以上の温度で 49.5 ~ 57.0 at.%Ni の広い組成範囲をもつ。単一相の組成範囲内において化学量論組成からのズレは点欠陥を導入することにより構造が保持される。例えば AB 型の金属間化合物において A 原子が過剰な場合、格子欠陥の種類は A 原子が B 原子サイトに置換する不正原子 (anti-site atom)、B 原子サイトの空孔 (構造空孔, structural vacancy)、またはそれらの組み合わせなどが挙げられる。化学量論組成から 1 %組成がずれた  $A_{51}B_{49}$  合金では、不正原子の場合は 1 %、構造空孔の場合 2 %もの点欠陥が導入される。

2.2.1 項で述べたように、陽電子寿命法は原子空孔に非常に敏感であり、 $10^{-6}$  (1 ppm) 程度の空孔が存在すれば検出され、 $10^{-4}$  (100 ppm) 程度も存在すれば全ての陽電子はそこに捕獲され、空孔で電子と対消滅する。この場合、平均陽電子寿命は原子空孔固有の値に飽和する。したがって、 $10^{-2}$  程度も試料内に構造空孔が存在すれば、陽電子寿命は熱処理によらず常に空孔での固有の値で一定値を示す。

ところで、詳細については第 5 章で述べるが、第一原理計算によると Ni 空孔は陽電子を捕獲しない。本合金は Ni が過剰に含まれる合金であることから、Ni 空孔が導入されるとは考えにくく、もし存在するとしても陽電子を捕獲する Ti 空孔は Ni 空孔よりも多量に存在するはずであるから、陽電子寿命は Ti 空孔の寿命値で飽和する。

2 元系 Ni-Ti 合金の急冷直後の B2 相での陽電子寿命は、いずれも 120 ps から 135 ps であった。また、変態温度の高い Ni-Ti 合金で、変態前駆状態と思われる陽電子寿命でもせいぜい 145 ps である。どの場合も  $\chi^2/q$  がほぼ "1" であることから、陽電子の消滅サイトは 1 つしか存在しない。もし試料中に構造空孔が存在したとすると、ほとんどの陽電子は Ti 空孔に捕獲され、陽電子寿命は空孔の値で飽和するはずである。

ここで、B2 相の陽電子寿命については次に示す Würschum らの報告と本研究で行った陽電子寿命の計算結果の 2 つが挙げられる。

- (1) B2 構造をもつ  $Ni_{51.7}Ti_{48.3}$  合金について電子線照射により導入された空孔の寿命値は 197 ps であり、一方、完全結晶部のそれは 132 ps と報告されている<sup>[7], [8]</sup>。
- (2) 第一原理計算により求められる B2 相の完全結晶部の寿命値は 118.1 ps であり、Ti 空孔のそれは 207 ps である (Table 3-2)。

本研究で得られた 120 ps 程度の陽電子寿命は、Würschum らにより求められた完全結晶部の寿命値よりも短く、また完全結晶部の理論計算値 118.1 ps とよく一致することから B2 構造の完全結晶部の陽電子寿命と決定される。したがって、Ni-rich Ni-Ti 合金には化学量論組成から組成がずれても構造空孔は存在しないと結論される。

次に、熱平衡空孔について考察する。 $Ni_{51}Ti_{49}$  および  $Ni_{52}Ti_{48}$  合金において 350 K 以上の温度で示された陽電子寿命は約 120 ps であった。第一原理計算により求められた

計算結果と比較すると、B2相完全結晶部の陽電子寿命は118.1 psと算出され、この計算値は実験により求まる陽電子寿命とよく一致する。したがって、両合金では1000 Kで存在する熱平衡空孔は本研究で用いた急冷操作（急冷速度は約1000 K/s）では凍結されないことが分かる。

Ni<sub>53</sub>Ti<sub>47</sub> および Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> 合金では、335 K 付近の実験値が Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> および Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金の実験値および計算値 (118.1 ps) よりも10 および15 psほど長い。これはNi量の増加により合金中に構造空孔や熱平衡空孔が導入されるためではなく、完全結晶中で陽電子が局在化するためであると考えられる。ここで、金属元素と陽電子の親和力 (positron affinity,  $A_+$ ) に着目すると、Ni および Ti の affinity は純金属においてそれぞれ -4.46 および -4.06 eV であり<sup>[16]</sup>、Niの方が陽電子との affinity が強い。例えば Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> の場合、陽電子との親和力の強い Ni が4% Ti-site に置換され、置換した Ni の最近接 Ni 原子は8個存在するから、9個の Ni クラスターとみなすことができる。Nagai ら<sup>[17]</sup>によると Fe-Cu 合金において、Fe ( $A_+ = -3.84$  eV) 中に5個以上 Cu ( $A_+ = -4.81$  eV) クラスターが形成されれば、陽電子はその近傍に局在化している。したがって、NiTi 合金においても Fe 中の Cu クラスターと同様に Ni クラスターに陽電子が局在化すると推測され、陽電子寿命の増加はそのサイト近傍の電子密度が低下するためであると考えられる。この陽電子の局在化や陽電子寿命の増加の詳細については、第一原理計算を用いて第5章で考察する。

以上から、Ni-rich Ni-Ti 合金には構造空孔は存在せず、過剰 Ni 原子は Ti サイトを置換すると結論される。

### 3.4.2. 陽電子寿命の温度変化と相変態前駆現象

第1章で述べたように、これまでに Ni-Ti 合金のマルテンサイト変態前駆現象として以下のことが報告されている。温度の低下にともない、X線の Debye Scherrer pattern において B2 相の(110)ピークが2つに分離する<sup>[18]</sup>、電気抵抗が  $M_s$  点に至るまで増加する<sup>[4], [5], [19]</sup>、TEM による電子線回折において散漫散乱が発現する<sup>[20]-[22]</sup>、内部摩擦が増加する<sup>[23]-[25]</sup>、弾性定数  $c'$  および  $c_{44}$  また特定のフォノンモードがソフト化する<sup>[26]-[32]</sup>などの現象が報告されている。これらを包括的に解釈するためには電子状態について知見を得る必要があると考えられる。

3.3項で述べたように、本項で述べる Ni-Ti 合金における各温度での平均陽電子寿命は完全結晶部の陽電子寿命である。 $\chi^2/q$  がほぼ"1"であることから、マルテンサイト変態の際に導入される微量の格子欠陥は陽電子寿命にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。もし相変態により陽電子により検知されるほどの格子欠陥が生成されたとすると、相変態を経験した試料の陽電子寿命は長くなると考えられるが、測定温度のような低温下では格子欠陥は回復しないため、陽電子寿命の温度変化は非可逆なはずだからである。実際、Ni<sub>47.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>2.5</sub> 合金は B2-R-B19'相変態を経験することにより転位などの格子欠陥

が導入され、相変態後陽電子寿命は長くなる。かつ、その転位は 823 K まで完全には回復しない (第 4 章、Fig. 4-8 参照)。したがって、Ni-Ti 合金における相変態前後の陽電子寿命の変化は相変態前後の陽電子の消滅サイトにおける電子構造 (電子密度) の変化を示している。一般に、金属は温度の低下にともない格子収縮により電子密度は高くなり、陽電子寿命は減少することから、変態に先駆けて  $M_s$  点よりも高い温度から陽電子寿命が大きく増加することは異常な温度変化である。本項では、この陽電子寿命の負の温度依存性について考察する。

Fig. 3-2 に示される  $M_s$  点以上の温度における陽電子寿命の負の温度依存性の原因は、(2.1)式が示すように陽電子の消滅サイトの電子密度が低下するためと考えられる。この消滅サイトの電子密度の低下は、上述のような B2 相の格子構造や電子構造の不安定性に起因すると考えられる。陽電子は、そのほとんどが伝導電子と対消滅するため、陽電子寿命は Fermi 準位近傍の電子の状態密度に影響されると考えられる。Ye ら<sup>[33]</sup>の第一原理計算により、B19'相の Fermi 準位の状態密度は B2 相のそれよりも低いことが示された。このことから、B19'相の消滅サイトの電子密度は B2 相のそれよりも小さくなり、B19'相の陽電子寿命は B2 相のそれよりも長くなることが考えられる。しかしながら、第 5 章で述べるように第一原理計算により陽電子寿命を計算すると、B19'相における陽電子寿命は 123 ps であり、実験結果 (約 150 ps) は計算結果よりも約 25 ps 長い。したがって、B2 相および B19'相において陽電子が電子と対消滅するサイト近傍の電子密度は、通常では考えられないほど低下している。このことは、B19'相および B2 相の電子構造だけでは、陽電子寿命の変化を説明できず、後述のような陽電子固有の現象が影響を及ぼしていることを示している。

Ni-Ti 合金では相変態せず B2 構造が保持される組成の合金においても陽電子寿命の負の温度依存性が見出された。比較のため  $Ni_{52}Ti_{48}$ 、 $Ni_{53}Ti_{47}$  および  $Ni_{54}Ti_{46}$  合金の結果をあわせて Fig. 3-8 に示す。ここで示した  $Ni_{52}Ti_{48}$  合金の結果は Fig. 3-5 と異なるが、Ni 過剰になるほど準安定相である  $Ni_4Ti_3$  相が増す<sup>[34]</sup>ことを考慮し、また電気抵抗率を比較するため、試料形状、熱処理および測定温度範囲などの条件を  $Ni_{53}Ti_{47}$  と  $Ni_{54}Ti_{46}$  合金のそれと同じとしたときの結果である。まず電気抵抗率について比較すると、室温付近では Ni 量が増えるにしたがい電気抵抗は増加する。一方、温度低下にともなう電気抵抗率の増加量は Ni 量の増加にともない減少し、各合金とも 100 K 付近でほぼ同じ電気抵抗率を示す。電気抵抗率は形状因子がその絶対値に影響し、3.2 項で述べたように試料形状 ( $10 \times 10 \times 1.0 \text{ mm}^3$ ) は電気抵抗率測定には不向きであるため、絶対値の厳密な比較は難しいが、この図に見られる各合金の温度変化は特徴的である。

まず、平均陽電子寿命について室温より少し高い 335 K 付近に注目すると、Ni 量が 52 at.%から 54 at.%に増えるにしたがい、約 120 ps から 135 ps まで長くなる。このことは、Ni 量が増えると陽電子の主な消滅サイトである格子間の電子密度が減少していることを

示しており、室温付近の電気抵抗率が増加する傾向と一致する。この原因として格子膨張が考えられるが、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x$  合金は  $x = 0.45 \sim 0.51$  の組成範囲で格子定数が  $a = 0.2986 \sim 0.3012 \text{ nm}$  と、Ni 量が増えると格子定数は線形的に短くなる<sup>[35]</sup>。したがって、Ni 量が増えると格子定数が短くなるため電子密度が高くなり、陽電子寿命および電気抵抗率は減少するはずであり、実験結果と矛盾する。また、3.4.1 項で述べたように Ni-rich Ni-Ti 合金における化学量論組成からのズレにより構造空孔は導入されない。

陽電子寿命が長くなる原因として、準安定相である  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  の析出の影響が考えられる。上述のように 900 K 以上の高温では組成範囲が広く B2 単相であり、それ以下の中間的な温度では相図 (Fig. 1-1) に記載されない準安定な  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  相が析出することが知られている<sup>[15]</sup>。この析出物  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  の陽電子寿命は長い、あるいは析出物と母相界面にミスフィット転位が導入されることが、陽電子寿命が長くなる原因として考えられる。Ni 量が最

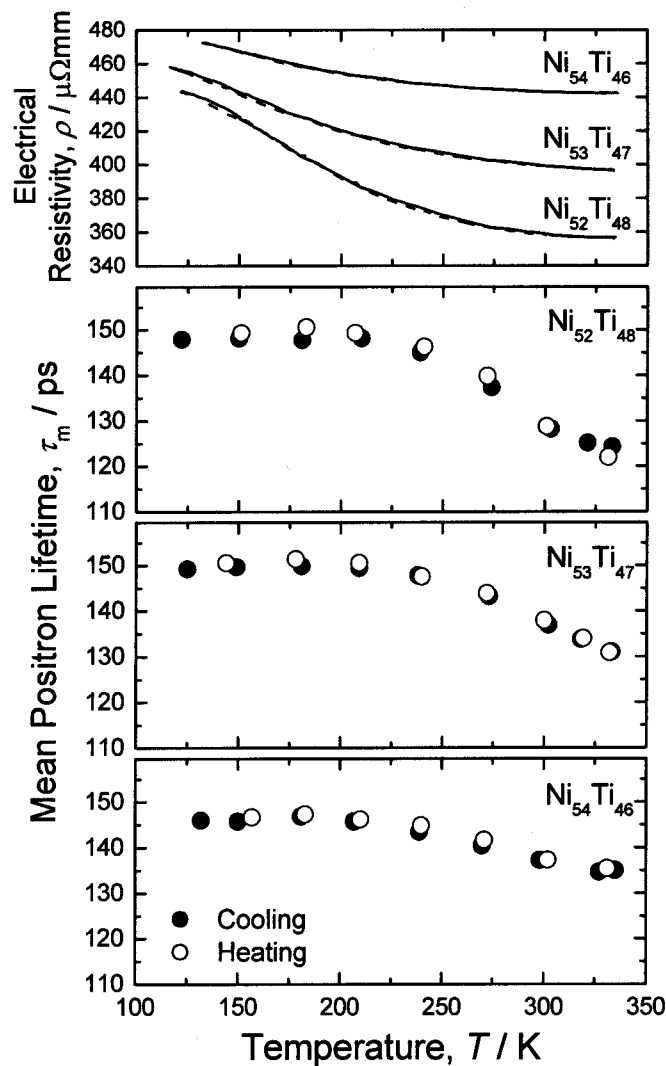


Fig. 3-8 Temperature dependence of electrical resistivity (upper) and positron mean lifetime (lower) in  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$ ,  $\text{Ni}_{53}\text{Ti}_{47}$  and  $\text{Ni}_{54}\text{Ti}_{46}$  alloys quenched from 1273K.

も多い  $\text{Ni}_{54}\text{Ti}_{46}$  合金は 335 K において 135 ps の陽電子寿命を示す。Ni-rich Ni-Ti 合金には急冷した場合でもこの  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  が析出し、その大きさは半径約 1.3 nm であり、体積割合は約 7 %程度である<sup>[34]</sup>。したがって、陽電子は  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  と母相のいずれにも局在化しないと仮定する (independent particle model, IPM、2.2.4 項で述べた Trapping model と異なり、陽電子が捕獲される空孔型欠陥が存在せず、A および B 相の 2 相が共存するときの平均陽電子寿命は A および B 相の体積割合の加重平均により求められる) と、陽電子の約 7 %は  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  において対消滅することになる。ここで、第一原理計算によると  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  相の陽電子寿命は 122.8 ps と求められ、B2-NiTi の陽電子寿命 118.1 ps とほぼ一致した。このことから前者の析出物の陽電子寿命が長いことは原因ではないと考えられる。一方、Kompatscher らによると  $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}$  合金に 553 K で 3600 s の時効処理を施すと  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  の半径は 1.5 nm まで成長し、その体積割合は 17 %まで増加する<sup>[34]</sup>。  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  合金を 573 K で  $1.8 \times 10^4$  s 時効処理したときの陽電子寿命は、335 K において 117 ps であり、ほぼ完全結晶部の陽電子寿命であった (Fig. 4-2)。したがって、 $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  は上述の大きさまで成長しても母相との界面にミスフィット転位が導入されない、あるいはミスフィット転位の濃度が陽電子の検出限界よりも小さいと考えられる。

以上のように、Ni 量の増加にともなう平均陽電子寿命の増加は、格子定数から予想される結果と明らかに相反しており、析出物や格子欠陥からでは説明できない。他の原因として、3.4.1 項で述べた陽電子との affinity が強い Ni-rich クラスターの影響が考えられ、このことについては第 5 章において考察する。

次に、平均陽電子寿命  $\tau_m$  が温度の低下にともない長くなる陽電子寿命の負の温度依存性について考察する。  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金に代表される  $\tau_m$  の温度変化は、温度が低下すると B2 構造を保持したまま格子間の電子密度が低下することを示している。(2.1)式より、完全結晶部の寿命値と考えられる 120 ps から 150 ps までの陽電子寿命の増加について簡単に概算すると、電子密度  $n_0$  はおよそ 20 %も減少することになる。Ni-Ti 合金の B2 格子の体積は一般の金属と同様に温度低下により小さくなる (Fig. 3-9) ため、この電子密度の変化は体積膨張では説明できない。それ故、我々は異常な陽電子寿命の増加の原因として、これまで観察されたことのない電子構造の変化および陽電子固有の現象が存在することを考慮に入れなければならない。

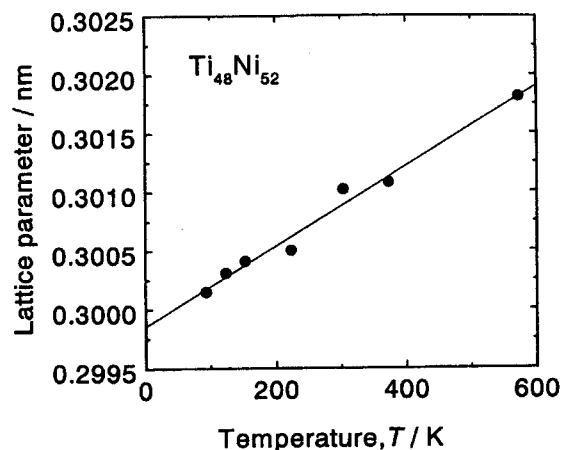


Fig. 3-9 Lattice parameters of the B2-phase as a function of temperature for  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$ <sup>[36]</sup>.

上述のようにマルテンサイト変態前の Ni-Ti 合金では、相変態にともなったある特定の

フォノンモードがソフト化することが報告されている<sup>[37]</sup>。また、Ni-Ti-Fe 合金でも同様にフォノンはソフト化し、フォノン分散曲線により TA<sub>2</sub> モードが  $q = 1/3[110]2\pi/a$  付近でソフト化し<sup>[28]-[32]</sup>、また LA モードが  $q = 1/3[111]2\pi/a$  でソフト化する<sup>[28]</sup>ことが明らかとなっている。このフォノンモードのソフト化は、電子-格子相互作用 (electron-phonon interaction) により格子に静的なひずみを与え、電荷密度波を発生させ、これにともない Fermi 準位近傍にエネルギーギャップを生じ得る。これらは Ni-Ti 合金の B2 相の不安定性と関連すると考えられている。具体的には次に挙げる 3 つのことが、陽電子寿命の負の温度依存性の原因の可能性として考えられる。

- (1) フォノンのソフト化により電荷密度波が発生し、それにより陽電子の消滅サイトの電子密度が低下し、陽電子寿命が長くなる。
- (2) 陽電子が局在化する (捕獲される) サイトが存在し、そのサイトの捕獲速度または消滅速度が温度変化する。
- (3) 格子軟化により、格子間に侵入した陽電子と周囲の正イオン間にクーロン反発が生じ、陽電子の周りの正イオンが外側に緩和する。その結果、陽電子周りの電子密度が低下し、陽電子寿命が長くなる。(陽電子のセルフトラップ)

まず、電荷密度波の発生が陽電子寿命に与える影響について述べる。Ni-Ti 合金においては、第一原理計算により Fermi 面にネスティングベクトルが存在することが報告されており<sup>[38]-[41]</sup>、電荷密度波 (CDW, Charge Density Wave) が生じることが期待される。例えば NbSe<sub>3</sub> や 1T-TaS<sub>2</sub> などでは電荷密度波が生じる相変態は電荷密度波転移 (CDW transition) と呼ばれ、NbSe<sub>3</sub> において Ni-Ti 合金と同様の電気抵抗の負の温度依存性が報告されている<sup>[42], [43]</sup>。一方、この CDW 相変態について陽電子消滅法を用いて調べられた研究報告もなされている<sup>[44]-[48]</sup>。Jean らは 2H-TaSe<sub>2</sub> の陽電子寿命およびドップラー幅拡がり法により求められる S-parameter の温度変化を求めた結果、両者は CDW 相変態に敏感ではないと結論し、その理由は格子定数の変化が小さいためであると述べている<sup>[47]</sup>。CDW 相変態時の体積変化が 2H-TaSe<sub>2</sub> よりも大きい 1T-TaS<sub>2</sub> でさえ、S-parameter の変化はわずか 0.1 % と小さい<sup>[46]</sup>。このように、いずれの報告でも本研究で見出されたような大きな陽電子消滅特性の温度変化は認められず、陽電子寿命の負の温度依存性は CDW では十分に説明できないと考えられる。

次に陽電子が局在化するサイトについて考察すると、よく知られるように陽電子は空孔型欠陥に捕獲されるが、上述のように Ni-rich Ni-Ti 合金には構造空孔は存在せず、融点直下である 1273 K の熱平衡空孔も 1000 K/s の急冷速度では凍結されない。また、相変態により転位は導入されない、あるいはその濃度は陽電子の検出限界よりも小さいと考えられる。したがって、陽電子が捕獲される空孔型欠陥は Ni-rich Ni-Ti 合金中には存在しない。しかしながら、陽電子との Affinity が強い Ni が不正原子として Ti-site に置換すると最近接位置の Ni をあわせて Ni が 9 個集まったクラスターと見なすことができ、この Ni-rich なサイトが陽電子にとって有効な捕獲サイトとなり、陽電子はそこに局在化する可

能性があることは 3.4.1 項でも述べたとおりである。このような Ni-rich クラスタでは、正イオン間の相互作用により格子緩和することが考えられる。この相互作用により、もし最近接の Ni が外側へ緩和するとすれば、そのサイト近傍の電子のポテンシャルが低下し、陽電子の捕獲速度は増加すると考えられ、自由体積の増加により消滅速度は減少し、陽電子寿命は長くなる。(この局所的な電子ポテンシャルの低下は、同時に電気抵抗の増加にも寄与すると考えられる。) Ni-rich Ni-Ti 中の Ni-rich クラスタへの陽電子の局在化の可能性、格子緩和および陽電子が局在化した場合の陽電子寿命を実験により調べることは難しい。これらのことについては、第 5 章で第一原理計算を用いて評価することとする。

最後に、Ni-Ti 合金における B2 相の相安定性と陽電子の相互作用 (陽電子-格子相互作用, positron-phonon interaction) が陽電子寿命に与える影響について検討する。結晶格子中に陽電子が侵入すると、陽電子は正の電荷をもつため、結晶格子中の正イオンとのクーロン相互作用により斥力が生じる。Ni-Ti 合金の相変態前駆現象としてフォノンがソフトモードを有することが知られており、十分に軟化した格子においては、この斥力による歪みが大きくなり、陽電子の消滅サイト近傍の正イオンが外側へ緩和し、その結果陽電子の周囲の電子密度は低下すると考えられる。この現象を陽電子の自己捕獲 (セルフトラップ, self trap) と呼ぶこととする<sup>[49]</sup>。イオン-イオン間の相互作用より陽電子-イオン間のそれは強いことから<sup>[50]</sup>、陽電子が侵入することにより格子歪みが生じることは十分に考え得る。また、Fig. 3-5 ~ Fig. 3-7 に示されるように、陽電子寿命が約 150 ps で飽和することは、この格子歪みが陽電子寿命の温度変化に影響しており、陽電子の感じる自由体積がこの値で最大であることを示唆している。陽電子のセルフトラップは、これまで NaF、KCl<sup>[51]</sup>や MgO<sup>[52], [53]</sup>において、ポジトロニウム ( $e^+e^-$ ; positronium) となった状態やエントロピー効果による陽電子のセルフトラップ<sup>[54], [55]</sup>などの研究例がある。しかしながら、ここで予想しているような相の不安定性に起因する陽電子のセルフトラップが示された例は皆無であり、2 次元角相関法やドップラー幅広がり法を用いて電子の運動量分布などを詳細に調べる必要がある。その結果については第 6 章で述べる。

### 3.5. 結言

2 元系 Ni 過剰 Ni-Ti 合金について、陽電子寿命法を適用しその温度変化を調べた。これにより得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 化学量論組成からの組成のズレは構造空孔ではなく Ni 不正原子が Ti サイトに置換されることで、Ni-Ti 合金の B2 構造は保持される。
- (2) 陽電子寿命はマルテンサイト変態開始温度よりも 100 K 以上も高い温度から温度の低下とともに異常に 30 ps も増加する。
- (3) より Ni 過剰のマルテンサイト変態しない Ni-Ti 合金においても陽電子寿命は温度の低下にともない増加する。



## 参考文献

- [1] W. Bühner, R. Gotthard, A. Kulik and O. Mercier: Proc. ICOMAT 82 (1982), 219-224.
- [2] D. P. Dautovich and G. R. Purdy: Canadian Met. Quarterly, 4 (1965), 129.
- [3] F. E. Wang, B. F. DeSavage, W. J. Buehler and W. R. Hosler: J. Appl. Phys. 39 (1968), 2166-2175.
- [4] C. M. Wayman, I. Cornelis and K. Shimizu: Scripta Met. 6 (1972), 115.
- [5] G. D. Sandrock, A. J. Perkins and R. F. Hehemann: Met. Trans., 2 (1971), 2769.
- [6] G. D. Sandrock: Met. Trans., 5 (1974), 229.
- [7] R. Würschum, K. Badura-Gergen, E. A. Kueimmerle, C. Grupp, and H.-E. Schaefer: Phys. Rev. B 54 (1996), 849.
- [8] R. Würschum, P. Donner, E. Hornbogen and H.-E. Schaefer: Mater. Sci. Forum 105-110 (1991), 1333.
- [9] H. Kato, T. Yamamoto, S. Hashimoto and S. Miura: Mat. Trans., JIM, 40 (1999), 343.
- [10] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: Journal de Physique 43 (1982), C4-255-260.
- [11] 牧正志: 材料組織学 (朝倉書店).
- [12] S. N. Kulkov and Yu. P. Mironov: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 359 (1995), 165-169.
- [13] J. Katsuyama, T. Kobayashi, P. Chalermkarnnon, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: Mater. Trans. 43 (2002), 1489-1493.
- [14] T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo, T. Takeuchi, M. Honda and Y. Miyako: Physica B 237-238 (1997), 609-611.
- [15] T. Saburi: "Shape memory materials", ed. K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge, Cambridge University Press (1998), 49-96.
- [16] M. J. Puska, P. Lanki and R. M. Nieminen: J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989), 6081-6093.
- [17] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, and M. Saneyasu: Phys. Rev. B, 63 (2001) 134110-134114.
- [18] F. E. Wang, S. J. Pickart and H. A. Alperin: J. Appl. Phys. 43 (1972), 97-112.
- [19] T. Kakeshita, T. Fukuda, H. Tetsukawa, T. Saburi, K. Kindoh, T. Takeuchi, M. Honda, S. Endo, T. Taniguchi and Y. Miyako: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998), 2535-2539.
- [20] W. Caia, Y. Murakami and K. Otsuka: Materials Science and Engineering A 273-275 (1999), 186-189.
- [21] D. Shindo and Y. Murakami: Science and Technology of Advanced Materials 1 (2000), 117-124.
- [22] D. Shindo, Y. Murakami and Y. Ikematsu: Materials Science and Engineering A 312 (2001), 9-19.

- [23] R. R. Hasiguti and K. Iwasaki: *J. Appl. Phys.* **39** (1968), 2182-2186.
- [24] R. J. Wasilewski: *Trans. TMS-AIME* **233** (1965), 1691-1693.
- [25] B. Coluzzi, A. Biscarini, R. Campanella, G. Mazzolai, L. Trotta and F.M. Mazzolai: *Journal of Alloys and Compounds* **310** (2000) 300–305.
- [26] X. Ren and K. Otsuka: *Scripta Metall.* **38** (1998), 1669-1675.
- [27] O. Mercier, K. N. Melton, G. Gremaud and J. Hägi: *J. Appl. Phys.* **51** (1980), 1833-1834.
- [28] G. L. Zhao and B. N. Harmon: *Phys. Rev. B* **48** (1993), 2031-2036.
- [29] S. K. Satija, S. M. Shapiro, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Phys. Rev. B* **29** (1984), 6031-6035.
- [30] P. Moine, J. Allain and B. Renker: *J. Phys. F, Met. Phys.* **14** (1984), 2517.
- [31] H. Tietze, M. Müllner and B. Renker: *J. Phys. C* **17** (1984), L529-L532.
- [32] T. Ohba, S. M. Shapiro, S. Aoki and K. Otsuka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994), L1631.
- [33] Y. Y. Ye, C. T. Chan and K. M. Ho: *Phys. Rev. B* **56** (1997), 3678-3689.
- [34] M. Kompatsher, B. Deme, G. Kostors, Ch. Somsen and E. F. Wassermann: *Acta Materialia* **50** (2002), 1581-1586.
- [35] G. B. Purdy and J. G. Parr: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **221** (1961), 636-639.
- [36] T. Kakeshita, T. Fukuda, H. Tetsukawa, T. Saburi, K. Kindo, T. Takeuchi, M. Honda, S. Endo, T. Taniguchi and Y. Miyako: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998), 2535-2539.
- [37] 大庭卓也, 福田隆, 田端哲郎, 掛下知行, 宮田義一: *日本金属学会春期大会講演概要* (2001), 351.
- [38] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman: *Philos. Mag.* **47** (1983), 9.
- [39] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman: *Philos. Mag.* **47** (1983), 31.
- [40] C. M. Wayman: *Phase Transformation* (1988), 16.
- [41] T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Houjoh, S. Shiraishi and T. Saburi: *Mat. Sci. Eng. A* **273-275** (1999), 166-169.
- [42] Y. T. Tseng, G. X. Tessema and M. J. Skove: *Solid State Communications*, **94** (1995), 867-872.
- [43] S. Yasuzuka, Y. Okajima, S. Tanda, K. Yamaya, T. Nakanishi, H. Mitamura, N. Takeshita and N. Mori: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2002), in press.
- [44] A. Suzuki, T. Hatano, R. Yamamoto, M. Doyama, K. Endo, H. Ihara and S. Gonda; *Solid State Comm.*, **43** (1982), 307-309.
- [45] S. M. Sharma, S. C. Gupta: *J. Phys. F*, **13** (1983), L7-L11.
- [46] E. Sato, K. Ohtake, R. Yamamoto, M. Doyama, K. Endo; *Solid State Comm.*, **54** (1985), 45-48.
- [47] Y. C. Jean: *Positron Annihilation* (1985), 134.

- [48] T. Hatano K. Ohtake, E. Sato, A. Suzuki, R. Yamamoto, M. Doyama, K. Endo, H. Ihara, K. Kaneko and S. Gonda: *Positron Annihilation* (1985), 599.
- [49] A. Seeger: *Appl. Phys.*, **7** (1975), 85.
- [50] S. Tanigawa and H. Hinode: *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Positron Annihilation*, (1979), 9A-II-5.
- [51] T. Hyodo and A. T. Stewart: *Phys. Rev. B* **29** (1984), 4146-4166.
- [52] M. A. Monge, R. Parejam and R. Gonzalez: *Phys. Rev. B* **55** (1997), 243-249.
- [53] M. A. Monge, R. Parejam, R. Gonzalez and Y. Chen: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60** (1999), 291-297.
- [54] A. Seeger: *Appl. Phys.* **7** (1975), 85-92.
- [55] W. Puff, P. Mascher, P. Kindl and H. Sormann: *Appl. Phys. A* **27** (1982), 257-261
- [56] G. M. Michal and R. Sinclair: *Acta Crystallographica B*, **37B** (1981), 1803-1807.

## 第4章. 2 段変態する Ni-Ti 系合金の陽電子寿命とその温度変化

### 4.1. 緒言

2 元系 Ni-Ti 系合金は溶体化処理後焼き入れた場合には、立方晶の B2 相から単斜晶の B19'相へ直接相変態する。この合金に以下に示すような処理を施すと、B2-B19'相変態は 2 段階変態へ移行することが知られている。Ni 過剰 Ni-Ti 合金について適当な温度で時効処理した状態や、第 3 元素として Fe、Co、Cr、Mn あるいは Al を添加した合金は B2 相から三方晶系の R 相へ、さらに R 相から B19'相へマルテンサイト変態する<sup>[1]-[4]</sup>。また、Ni を Cu、Pd あるいは Au で置換した Ni-Ti 合金は B2 相から斜方晶系の B19 相へ、さらに B19 相から B19'相へマルテンサイト変態する<sup>[5], [6]</sup>。変態経路の違いにより、回復可能な最大形状変化量と変態の温度ヒステリシスは、おおよそ Table 4-1 に示されるとおりである<sup>[7]</sup>。この変態経路と変形能および温度ヒステリシスの違いは、相変態のメカニズムの違い (母相-マルテンサイト相間の格子対応関係やそれにともなう核生成-成長過程などの違い) によると考えられる。しかしながら、相変態前後の電子状態の変化は明らかにされていない。また、相変態により格子欠陥が導入されるかどうかについても実験的に確かめられた研究例は少ない。

Table 4-1 Shape Change and hysteresis of transformation in Ni-Ti alloys<sup>[1]</sup>.

	Shape change (%)	Hysteresis (K)
B2-B19'	7	50
B2-R	0.8	2
B2-B19	3	10

本章では、変態経路の異なる Ni-Ti 系合金における陽電子寿命の温度依存性に及ぼす影響について調べ、相変態前駆状態の電子構造の変化について調べるとともに、相変態にともなう格子欠陥形成の有無について、時効処理を施した Ni 過剰 Ni-Ti 合金および Ni-Ti-Fe 合金などの B2-R-B19'相変態する Ni-Ti-X (X=Fe, Mn, Co)合金、また B2-B19-B19'相変態する Ni-Ti-Cu 合金を用いて陽電子寿命法を用いて調べた結果について述べる。まず、これら変態経路の異なる Ni-Ti 系合金の実験結果について述べた後、最後にそれらの結果についてまとめて 4.4 項にて考察する。

### 4.2. 実験方法

Ni (99.97 wt.%), Ti (99.8 wt.%), Fe (99.96 wt.%), Mn (99.9 wt.%), Co (99.99 wt.%) および Cu (99.99 wt.%) より、Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>、Ni<sub>47.5</sub>Ni<sub>50</sub>Fe<sub>2.5</sub>、Ni<sub>46</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>4</sub>、Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Mn<sub>2</sub>、Ni<sub>46.5</sub>Ti<sub>50</sub>Co<sub>3.5</sub>、Ni<sub>40</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>10</sub>、Ni<sub>35</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>15</sub> および Ni<sub>30</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub> 合金をアーク溶解にて溶成し 1273 K で  $8.64 \times 10^4$  s 均質化処理を施した後、氷水中に焼き入れた。得られたインゴツ

トから  $10 \times 10 \times 1.0 \text{ mm}^3$  に試料片を各2枚切り出し、石英管に Ar 雰囲気中で封入し 1273 K で  $7.2 \times 10^3 \text{ s}$  (Ni-Ti-Cu 合金については 1323 K で  $7.2 \times 10^3 \text{ s}$ ) 溶体化処理を施した後、氷水中に焼き入れた。Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> 合金については、その後 573 K で  $1.8 \times 10^4 \text{ s}$  時効処理を施し氷水中に焼き入れた。これらを熱処理の際に生じた酸化膜を除去するため、メタノール:硫酸 = 5:1 の電解研磨液で電解研磨し陽電子寿命測定用の試料とした。

これら2枚のうち1枚を電気抵抗測定用試料とし、電気抵抗は陽電子寿命と同時にその場測定された。測定はクライオスタット内で窒素雰囲気にて行われ、温度範囲は 125 ~ 335 K (時効処理した Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> および Ni-Ti-Cu 合金については 100 ~ 400 K) であった。

変態温度の決定はこの電気抵抗測定その他、DSC によりなされた。150 ~ 350 K の温度範囲にて昇温・降温速度はともに 10 K/min で測定された。なお、作製された試料は EPMA により公称組成で得られていること、また単相であることが確認されている。

### 4.3. 実験結果

#### 4.3.1. B2-R-B19'相変態する Ni-Ti 系合金の陽電子寿命

##### 4.3.1.1. DSC 測定

Fig. 4-1 に 573 K で  $1.8 \times 10^4 \text{ s}$  時効処理を施した Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> 合金、1273 K から急冷され

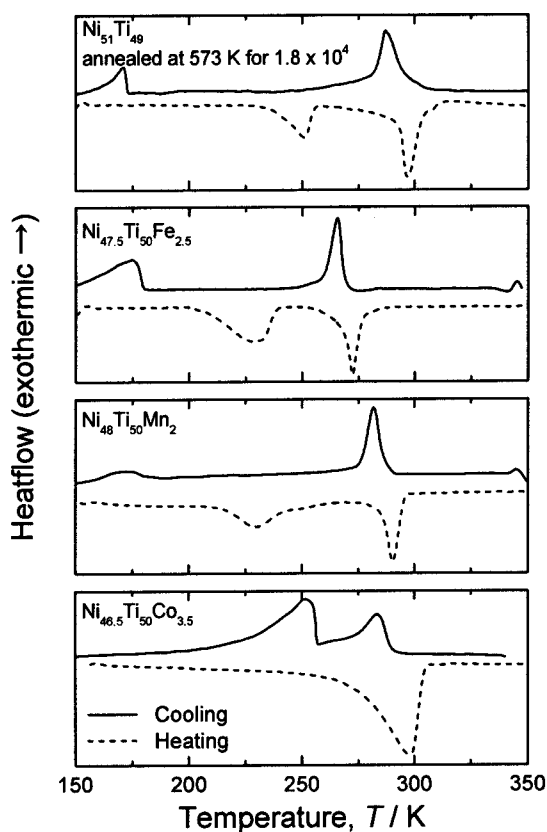


Fig. 4-1 DSC curves of Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub> alloy annealed at 573 K for  $1.8 \times 10^4 \text{ s}$ , and Ni<sub>47.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>2.5</sub>, Ni<sub>48</sub>Ti<sub>50</sub>Mn<sub>2</sub> and Ni<sub>46.5</sub>Ti<sub>50</sub>Co<sub>3.5</sub> alloys quenched from 1273 K.

た  $\text{Ni}_{47.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{2.5}$ 、 $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{50}\text{Mn}_2$  および  $\text{Ni}_{46.5}\text{Ti}_{50}\text{Co}_{3.5}$  合金の DSC 測定した結果を示す。これら合金はマルテンサイト変態を経験する前にまず 350 K まで加熱され、その後 150 K まで冷却された。その後再び 350 K まで加熱され、その間 DSC 測定が行われた。冷却過程に観察される 2 つの発熱ピークがそれぞれ B2 相から R 相および R 相から B19' 相への正変態、加熱過程の吸熱ピークが B19' 相から R 相および R 相から B2 相への逆変態を示している。ただし、Ni-Ti-Co 合金の逆変態時では B19' から R 相への変態と R から B2 相への変態温度がそれぞれ近いいため吸熱ピークは 1 つしか観察されないが、以前の研究<sup>[8]</sup>により、それぞれの合金で B2-R-B19' 相 2 段変態することが確認されている。

#### 4.3.1.2. 時効処理を施した Ni 過剰 Ni-Ti 合金の陽電子寿命の温度依存性

Fig. 4-2 に 573 K で  $1.8 \times 10^4$  s 時効処理を施した  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  合金の平均陽電子寿命  $\tau_m$  の測定結果を示す。図には同じ試料で同時に測定された電気抵抗測定の結果も示した。電気抵抗の変化はこれまでの研究結果とよく似た温度変化であり<sup>[9]-[11]</sup>、冷却にともない B2 相から R 相へ変態するとともに増加し、R 相の温度範囲で高い電気抵抗値が保持された後、R 相から B19' 相へ変態するとともに再び減少する。次に加熱するとある温度ヒステリシスをもって逆変態することが分かる。変態温度は図中の矢印で示されるように決定

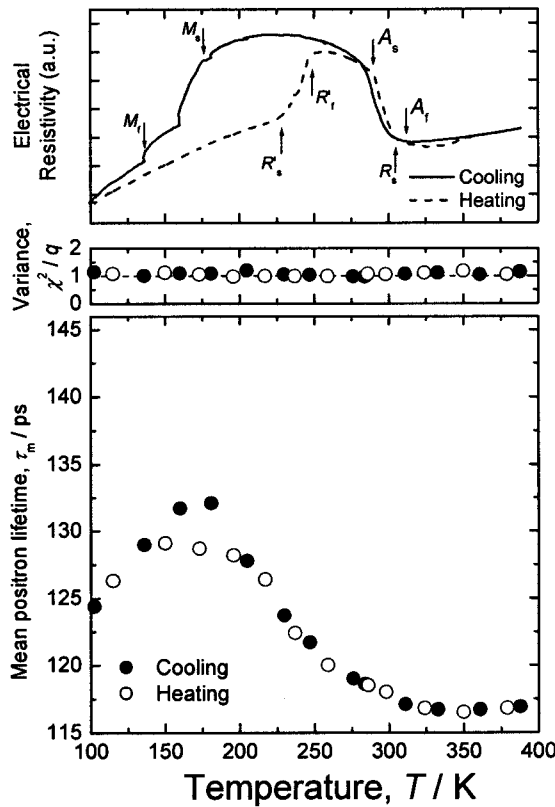


Fig. 4-2 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  alloy annealed at 573 K for  $1.8 \times 10^4$  s after quenched from 1273 K.

され、以前の研究や DSC 測定の結果とよく一致する。(ここでは、B2→R、R→B19'、B19'→R および R→B2 相変態開始温度をそれぞれ  $R_s$ 、 $M_s$ 、 $R'_s$  および  $A_s$  とし、それぞれの変態終了温度を  $R_f$ 、 $M_f$ 、 $R'_f$  および  $A_f$  と呼ぶこととする。)

平均陽電子寿命  $\tau_m$  は B2-R 相変態より高い 350 K から冷却とともに 118 ps から徐々に長くなり始め、R 相の温度範囲では単調に増加し、 $M_s$  点で最大の 133 ps を示す。その後 B19' 相へと変態すると減少し始め、100 K では 125 ps まで短くなる。加熱の際は逆変態温度  $R'_s$  点までは冷却時よりも低い陽電子寿命を示し、R 相および B2 相の陽電子寿命は冷却時のそれと一致する。加熱過程の 140 ~ 200 K の温度範囲において陽電子寿命が冷却過程のそれよりも短いのは、それぞれ R 相と B19' 相の陽電子寿命の違いであり、B19' 相の陽電子寿命が R 相のそれよりも短いためであると考えられる。室温付近における陽電子寿命は第一原理計算により求められる B2-NiTi の陽電子寿命 (118.1 ps) とよく一致することから、主な陽電子は完全結晶部で対消滅していると考えられる。このことは陽電子のほとんどは空孔型の格子欠陥に捕獲されないことを示しており、時効処理により析出する準安定相  $Ni_4Ti_3$  は母相と整合性を保ちながら析出し、相界面にミスフィット転位や空孔は形成されないと考えられる。

平均陽電子寿命の温度変化は、B2 相および R 相では加熱過程および冷却過程でよく一致し、B2-R 相変態において DSC 測定や電気抵抗測定で観察された 5 K ほどの温度ヒステリシスは陽電子寿命には認められない。150 ~ 200 K における冷却時と加熱時の陽電子寿命の差は、R 相および B19' 相中の陽電子寿命の差に起因すると考えられる。また、解析の妥当性を示す  $\chi^2/q$  が全ての温度においてほぼ "1" であり、陽電子の消滅サイトは常に 1 つしか存在しないことを示唆している。したがって、 $R_s$  および  $M_s$  点以上の温度で、冷却にともない陽電子寿命が増加するのは、完全結晶部において格子間の電子密度が低下するためと考えられ、マルテンサイト変態の前駆現象であると考えられる。しかしながら、Fig. 4-2 で示される B19' 相で測定された陽電子寿命は、1273 K から急冷した後時効処理を施さない  $Ni_{51}Ti_{49}$  合金 (Fig. 3-2) で求められた 150 ps よりも 25 ps ほど短く、第一原理計算により求められる陽電子寿命 (122.8 ps) とほぼ一致する。実験結果と計算結果が一致することは、陽電子が "正常" な状態で格子間の電子と対消滅することを示唆している。この熱処理の異なる  $Ni_{51}Ti_{49}$  合金における B19' 相の陽電子寿命が異なる原因は時効処理による  $Ni_4Ti_3$  の析出の影響が考えられる。 $Ni_4Ti_3$  (trigonal 構造) は c 軸方向に Ni 層と Ti 層が交互に積層し Ni 原子が一部の Ti 原子を置換した構造をもつ。両相の格子構造を比較すると  $Ni_4Ti_3$  の (001) 面と B2 構造の (111) 面がよく似ており、レンズ状  $Ni_4Ti_3$  は B2 相の {111} 面に沿って析出する<sup>[12]</sup>。本研究とよく似た合金組成および時効処理である  $Ni_{51.5}Ti_{48.5}$  に 553 K で  $3.6 \times 10^3$  s 時効処理を施した場合、 $Ni_4Ti_3$  は半径 1.55 nm であり、析出相間距離は 5.78 nm、密度は  $11.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-3}$  である<sup>[13]</sup>。この  $Ni_4Ti_3$  の析出による B2 相の歪み場が R 相の発現および陽電子のセルフトラップに影響を及ぼしていると考えられる。

### 4.3.1.3. Ni-Ti-Fe の陽電子寿命の温度依存性

Ni-Ti-Fe 合金は、B2-R-B19'相 2 段変態する Ni-Ti 系合金の中でも、形状記憶特性に優れ、Fe の添加量により変態温度を容易に制御できることなどから、研究例が最も多く、R 相変態の前駆現象の研究はもっぱら Ni-Ti-Fe 合金によりなされているようである<sup>[14]-[17]</sup>。そのため、本研究で得られた結果とこれらの研究報告を比較し、議論することができる。

Fig. 4-3 に  $\text{Ni}_{47.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{2.5}$  合金の平均陽電子寿命  $\tau_m$  の測定結果を示す。図には同じ試料で同時に測定された電気抵抗測定の結果も示した。4.3.1.2 項で述べたように、本合金の変態温度は図中の矢印で示されるように決定され、以前の研究や DSC 測定の結果 (Fig. 4-1) とよく一致する。

平均陽電子寿命  $\tau_m$  は B2 単相である 350 K から冷却とともに 125 ps から徐々に長くなり始め、R 相の温度範囲では単調に増加し、 $M_s$  点付近で最大の 137 ps となる。その後 B19' 相へと変態すると  $\tau_m$  はわずかに減少する。加熱過程では B19'-R 相変態の逆変態開始温度  $R'_s$  点まで増加し 142 ps で最大となった後、R 相および B2 相の温度範囲では単調に減少する。加熱時の陽電子寿命の傾きは冷却時のそれとほぼ等しいが、加熱過程の方が寿命値が長く、マルテンサイト変態を経験した後の 350 K 付近で比較すると 8 ps ほど増加している。マルテンサイト変態を経験する以前の室温付近における陽電子寿命は第一原理計算により求められる B2-NiTi の陽電子寿命 (118.1 ps) にほぼ一致し、

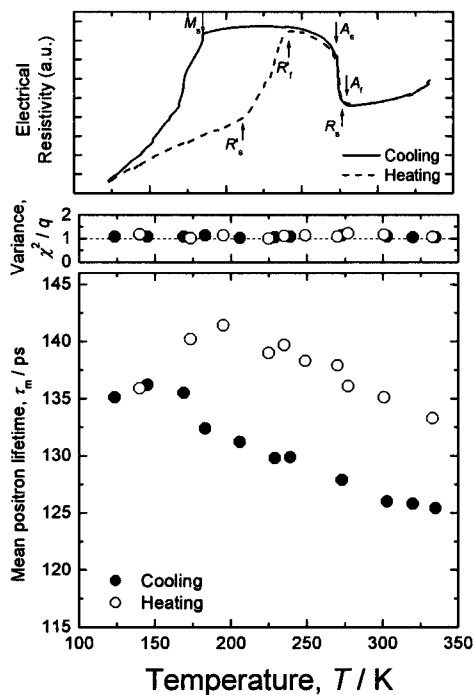


Fig. 4-3 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{47.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{2.5}$  alloy quenched from 1273 K.

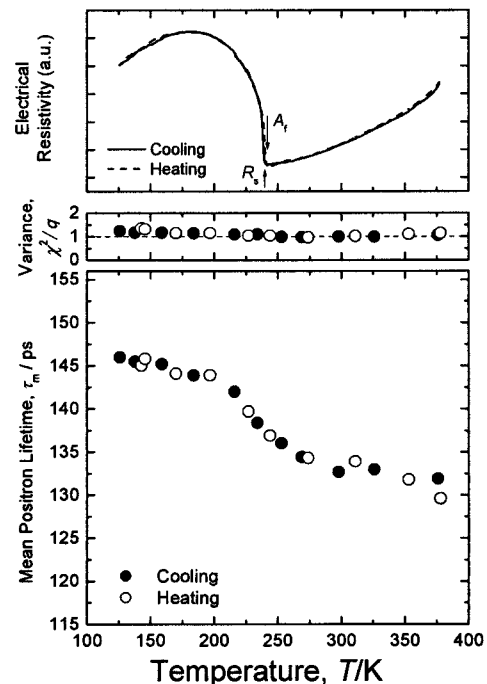


Fig. 4-4 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_4$  alloy quenched from 1273 K.



Ni-Ti 合金の空孔での陽電子寿命よりも十分に短いことから、主な陽電子は完全結晶部で対消滅し、空孔型欠陥は存在しないことが分かる。解析の妥当性を示す  $\chi^2/q$  が全ての測定温度においてほぼ"1"であり、陽電子の消滅サイトは常に 1 つしか存在しないと考えられる。したがって、 $R_s$  および  $M_s$  点以上で見られる冷却による陽電子寿命の増加は、マルテンサイト変態の前駆現象と関連すると考えられる。しかしながら、R 相および B19' 相変態を経た Ni-Ti-Fe 合金の陽電子寿命は相変態前のそれよりも長いことから、相変態時に何らかの格子欠陥が導入されたと考えられることができる。

Ni-Ti-Fe 合金では、添加元素の Fe が増えると  $R_s$  および  $M_s$  点が低下し、Fe 量が 4 at.% 以上になれば例え 0 K まで冷却しても B19' 相変態せず B2-R 相変態のみを示す合金を得ることができる。Fig. 4-4 に  $Ni_{46}Ti_{50}Fe_4$  合金の平均陽電子寿命  $\tau_m$  の測定結果を示す。電気抵抗測定の変化から、本合金では B2-R 相変態のみ起きることが分かり、変態温度は図中の矢印で示されるように決定される。変態における温度ヒステリシスは約 1 K である。

平均陽電子寿命  $\tau_m$  は B2 相の温度範囲において 380 K から温度の低下にともない徐々に長くなる。 $R_s$  点付近において急激に増加した後、R 相下では再びなだらかな増加を示す。加熱過程の平均陽電子寿命は冷却過程のそれとよく一致した温度変化を示す。陽電子寿命は B2 相の温度範囲で負の温度依存性を示している。また、ほとんどの陽電子は完全結晶部で対消滅していると考えられる。 $\chi^2/q$  が全ての測定温度においてほぼ"1"であり、陽電子の消滅サイトは常に 1 つしか存在しない。R 相においても同様に、陽電子寿命の値は完全結晶部のそれであると考えられる。

#### 4.3.1.4. Ni-Ti-X (X = Mn, Co) の陽電子寿命の温度依存性

$Ni_{48}Ti_{50}Mn_2$  合金の平均陽電子寿命  $\tau_m$  は、急冷直後の B2 相で約 160 ps、冷却するとともに R 相で 154 ps、B19' 相では 155 ps であった。この高い陽電子寿命は、高温から急冷すると空孔と Mn との結合力が強く、Ni-Ti 中の Mn の拡散速度が遅いため空孔移動が遅くなり熱平衡空孔が凍結されたためであると考えられる。そこで、以前に ALCHEMI 法の研究報告を参考<sup>[18]</sup>にして、第 3 元素 (ここでは Mn) が Ni サイトを占有する 873 K で 900 s の焼鈍を施すことにより凍結空孔の除去を試みた。この熱処理により第 2 相は析出せず、電気抵抗や変態温度は変化しない。得られた平均陽電子寿命の測定結果を Fig. 4-5 に示す。この焼鈍により室温付近の B2 相では 122 ps の陽電子寿命が得られ、ほとんどの陽電子が完全結晶で対消滅するようになったことが分かる。Fig. 4-6 に  $Ni_{46.5}Ti_{50}Co_{3.5}$  合金の平均陽電子寿命の測定結果を示す。これらの図には同じ試料で同時に測定された電気抵抗測定の結果も示した。これら合金の変態温度は図中の矢印で示されるように決定され、DSC 測定の結果 (Fig. 4-1) とよく一致する。

$Ni_{48}Ti_{50}Mn_2$  合金の B2-R および R-B19' 相変態温度は  $Ni_{47.5}Ti_{50}Fe_{2.5}$  合金のそれとほぼ一致し、平均陽電子寿命の温度変化もよく似ている。B2 相単相である 350 K から冷却

とともに 120 ps から徐々に長くなり始め、R 相の温度範囲では単調に増加し、 $M_s$  点付近で最大の 127 ps となる。その後 B19'相へと変態すると減少する。加熱過程では B19'-R 相変態の逆変態開始温度  $R'_s$  点まで増加し 138 ps で最大となった後、R 相および B2 相の温度範囲では単調に減少する。変態温度が  $\text{Ni}_{47.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{2.5}$  合金とほぼ一致する  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{50}\text{Mn}_2$  合金では、B2 相および R 相において陽電子寿命の負の温度依存性が観察された。一方、 $\text{Ni}_{46.5}\text{Ti}_{50}\text{Co}_{3.5}$  合金は R 相の温度範囲が狭く (Ni-Ti-Co 合金の変態温度は組成依存性が小さく Co 量を変えても適切な変態温度をもった合金は得られなかった)、R-B19'相変態の変態温度が高い。そのため測定可能な B2 相および R 相の温度範囲は小さいが、観察された平均陽電子寿命の温度変化は冷却過程において B2 および R 相で約 130 ps でほぼ一定であり、B19'相へとマルテンサイト変態すると 147 ps まで長くなる。その後加熱過程の陽電子寿命は、B19'相の温度範囲では冷却過程のそれと一致するが、R 相および B2 相への逆変態にともない陽電子寿命は長くなり、B2 相において 155 ps が測定された。

相変態を経験する以前の Ni-Ti-Mn および Ni-Ti-Co 合金は、第一原理計算により求められる B2-NiTi の陽電子寿命 (118.1 ps) とほぼ一致することから、空孔型欠陥は存在せず、陽電子は完全結晶部において対消滅していると考えられる。R 相および B19'相変態を経ることにより、Ni-Ti-Mn および Ni-Ti-Co 合金の B2 相の陽電子寿命は相変態前の

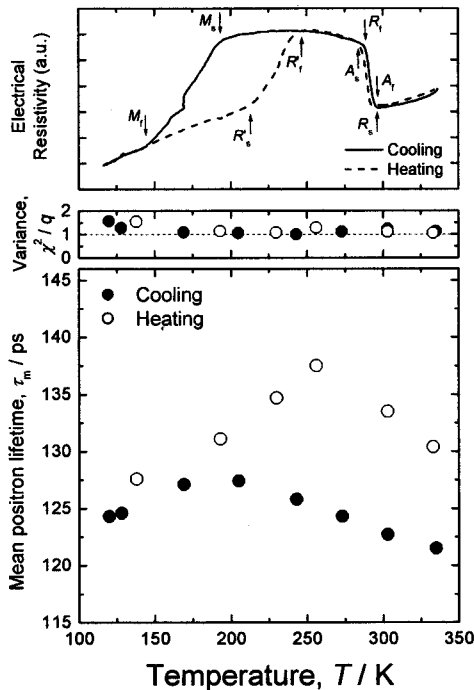


Fig. 4-5 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{50}\text{Mn}_2$  alloy annealed at 875 K for 900 s after quenched from 1273 K.

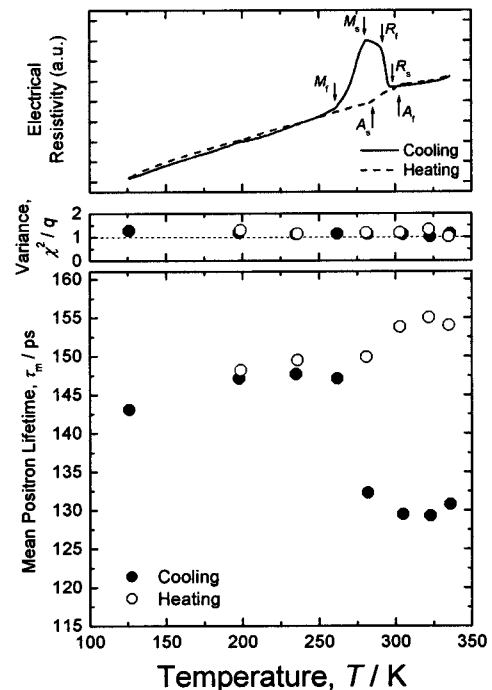


Fig. 4-6 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{46.5}\text{Ti}_{50}\text{Co}_{3.5}$  alloy quenched from 1273 K.

それよりも長くなる。これは相変態時に格子欠陥が導入されたためと考えられる。

#### 4.3.1.5. 相変態により導入される格子欠陥の回復挙動

Feなどの添加元素を加えた3元系Ni-Ti合金ではFig. 4-3、Fig. 4-5およびFig. 4-6に示されるように、B2-R相変態およびR-B19'相変態を経験すると $\tau_m$ は増加する。この増加は相変態時に格子欠陥が導入されたためと考えられる。相変態により導入された格子欠陥を同定するため、さらに格子欠陥の濃度を増やした後、回復焼鈍を施しながら逐次陽電子寿命を測定した。Ni<sub>47.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>2.5</sub>合金についてB2-R-B19'相2段変態を50回繰り返すことにより、陽電子寿命を焼入れ直後の123 ps (測定装置が異なるため、Fig. 4-3の125 psよりも短い寿命が求められた。) から158 psまで増加させた。相変態による陽電子寿命の増加はこの寿命値でほぼ飽和する。十分に格子欠陥が導入されたこのNi<sub>47.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>2.5</sub>合金について50 K間隔で15 minの等時焼鈍を施し、室温下で陽電子寿命測定を行った。

1成分解析を行った結果についてFig. 4-7に示す。焼鈍温度の上昇とともに、 $\tau_m$ が減少し、823 Kでほぼ完全結晶の陽電子寿命123 psが得られ、相変態により導入された格子欠陥が完全に回復したことが分かる。導入された格子欠陥を同定するため多成分解析を行った結果をFig. 4-8に示す。567 K以上の温度で2成分に分けられ、 $\tau_d$ はほぼ149 ps

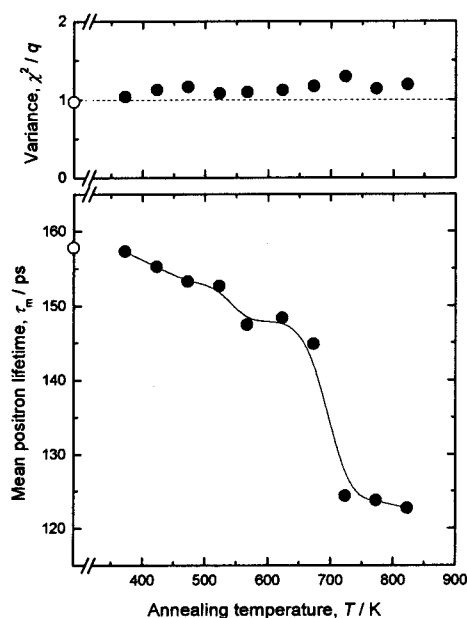


Fig. 4-7 Positron mean lifetime  $\tau_m$ , and variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , as a function of isochronal annealing temperature of Ni<sub>47.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>2.5</sub> alloy after 50 martensitic transformation cycles.

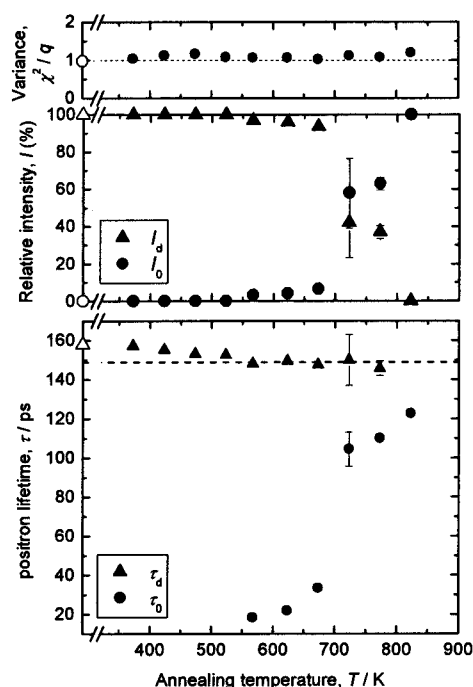


Fig. 4-8 Positron lifetime at defects  $\tau_d$ , at the matrix  $\tau_0$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , as a function of isochronal annealing temperature of Ni<sub>47.5</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>2.5</sub> alloy after 50 thermal cycles.

で一定であった。この $\tau_d$ の値は完全結晶の123 psよりも長く、Ni<sub>51.7</sub>Ti<sub>48.3</sub>合金の単一空孔の197 psよりも短い<sup>[19], [20]</sup>。また、 $\tau_d$ 成分の相対強度 $I_d$ が減少するにもかかわらず一定の寿命値であることから、この $\tau_d$ 成分は転位であると考えられる。相変態により導入された転位は723 Kから急激に移動し始め、823 Kで完全に回復することが分かる。523 K以下の温度では多成分に分けて解析することができないが、転位の切り合いにより生じた空孔か転位の寿命に近い転位ループのような2次欠陥が回復する過程であると考えられる。(  $\tau_0$ は、2.2.4項で述べたように、“完全結晶部での見かけの陽電子寿命”であり、空孔や転位のように陽電子を捕獲する空孔型欠陥が試料内に存在する場合、完全結晶の陽電子寿命より短くなる。823 Kにおいて $\tau_0$ が完全結晶の陽電子寿命123 psを示すことは、この温度で空孔型欠陥が完全に回復したことを示している。)

#### 4.3.2. B2-B19-B19'相変態する Ni-Ti 系合金の陽電子寿命

Fig. 4-9 に Ni<sub>40</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>10</sub>合金の平均陽電子寿命 $\tau_m$ の測定結果を示す。図には同じ試料で同時に測定された電気抵抗測定の結果も示した。本合金の変態温度は図中の矢印で示されるように決定され、以前の研究報告とよく一致する<sup>[21]</sup>。(ここでは、B2→B19、B19→B19'、B19'→B19 および B19→B2 相変態開始温度をそれぞれ  $M'_s$ 、 $M_s$ 、 $A'_s$  および  $A_s$

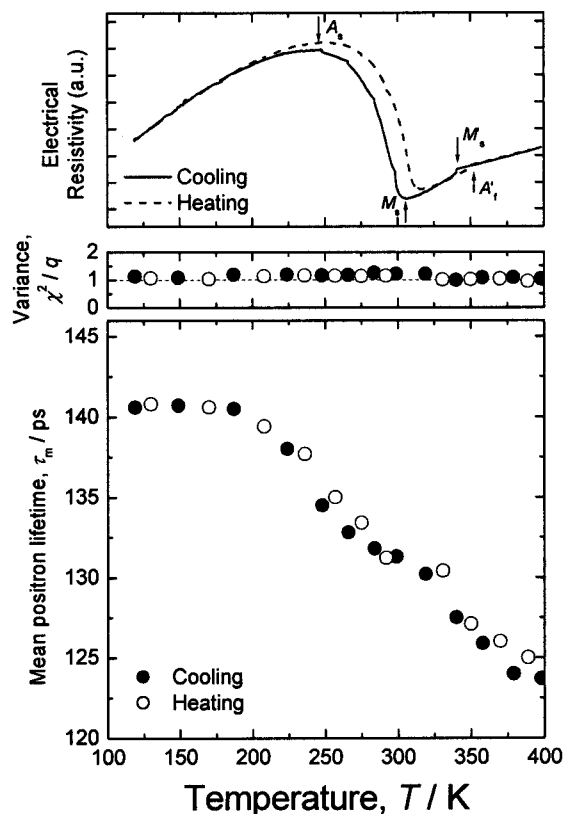


Fig. 4-9 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in Ni<sub>40</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>10</sub> alloy quenched from 1323 K.

とし、それぞれの変態終了温度を  $M'_f$ ,  $M_f$ ,  $A'_f$  および  $A_f$  と呼ぶこととする。)

平均陽電子寿命  $\tau_m$  は B2 相の 400 K から冷却とともに 125 ps から長くなり始め、B19 および B19' 相に変態後も増加し続け、200 K 付近で最大の 142 ps となった後はほぼ一定となる。加熱過程の陽電子寿命は、電気抵抗で観察される変態の温度ヒステリシスの影響が見られる。Fig. 4-10 に Cu 量を増やすことにより  $M_s$  点を低下させた  $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{15}$  合金の平均陽電子寿命  $\tau_m$  の測定結果を示す。 $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{10}$  合金と同様に、冷却とともに 400 K 付近の約 126 ps から長くなり始める。陽電子寿命は B19 相に変態した後も増加し続け、 $M_s$  点 (235 K) 付近で最大となった後は徐々に減少する。また、電気抵抗で観察される 5 K の温度ヒステリシスは陽電子寿命では観察されない。両合金ともに室温付近における陽電子寿命が第一原理計算により求められる B2-NiTi の陽電子寿命 118.1 ps とほぼ一致することから、陽電子は完全結晶部で対消滅しており、空孔型欠陥は存在しないと考えられる。解析の妥当性を示す  $\chi^2/q$  が全ての測定温度においてほぼ "1" であり、陽電子の消滅サイトは常に 1 つしか存在しない。 $M'_s$  および  $M_s$  点以上の温度において、冷却にともない陽電子寿命が増加するのは、マルテンサイト変態の前駆現象と関連する考えられるが、Fig. 4-9 で示された B19' 相へ変態した後も陽電子寿命が長くなる現象は、これまでに見出されない現象であり興味深い。

Ni-Ti-Cu 合金では、B2-B19 相変態開始温度  $M'_s$  点は組成依存性が小さく、添加元素の Cu の増加によりわずかに高くなる一方、B19-B19' 相変態開始温度  $M_s$  点は Cu が増え

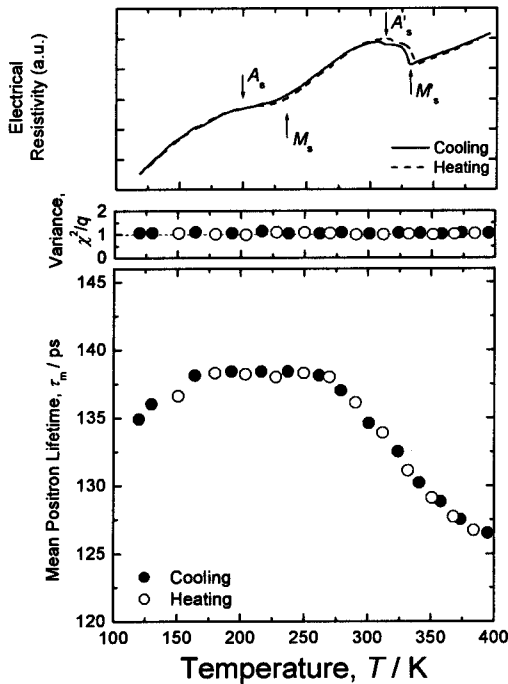


Fig. 4-10 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{15}$  alloy quenched from 1323 K.

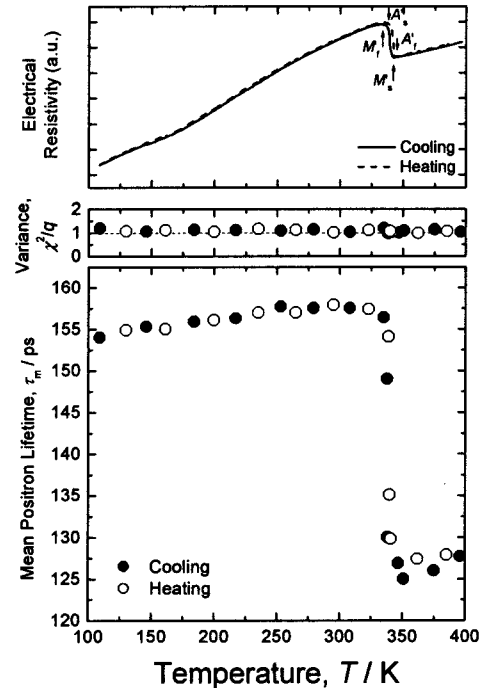


Fig. 4-11 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}$  alloy quenched from 1323 K.

ると大きく低下し、Cu 量が 20 at.%以上になれば B19'相変態せず B2-B19 相変態のみを示す合金が得られる<sup>[21]</sup>。Fig. 4-11 に Ni<sub>30</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>20</sub> 合金の平均陽電子寿命の測定結果を示す。電気抵抗測定の変化から、本合金は B2-B19 相変態のみを示すことが分かり、変態の温度ヒステリシスはほぼ 2 K である。

平均陽電子寿命  $\tau_m$  は B2 相の温度範囲では温度の低下にともない短くなる。 $M_s$  から  $M_f$  点にかけて相変態が進むとともに長くなり、B19 相下では約 155 ps で一定となる。加熱過程の平均陽電子寿命は冷却時のそれとほぼ同じ温度変化を示し、温度ヒステリシスは約 2 K であった。B2 相における陽電子寿命から、ほとんどの陽電子は完全結晶部で対消滅していると考えられる。B19 相における陽電子寿命は第 5 章で述べるように計算により求まる陽電子寿命 115.6 ps よりも 40 ps も長い。しかしながら、B2-B19 相変態中の両相が共存する温度範囲（陽電子寿命が中間的な値の温度範囲）においても  $\chi^2/q$  がほぼ "1" であることから、陽電子の消滅サイトは常に 1 つしか存在しない。したがって、B19 相においても陽電子は B2 相と同じ消滅サイトで対消滅していると考えられる。Fig. 4-9 および Fig. 4-10 で示されたような  $M_s$  点以上の温度における陽電子寿命の負の温度依存性は認められない。NiTiCu 合金において Cu 量の増加にともなう特徴的な変化は、Ren らが指摘するように弾性定数  $c'$  が減少することであるから<sup>[22]</sup>、陽電子寿命の負の温度依存性の原因として挙げられるセルフトラップは、フォノンのソフト化と関連すると考えられる。

#### 4.4. 考察

##### 4.4.1. 構造空孔、凍結空孔および変態誘起格子欠陥

金属間化合物は化学量論組成からのズレを不正原子あるいは構造空孔を導入することにより構造を維持することは上述のとおりである。B2 構造をもつ Ni-Ti 合金においても、添加元素を加えると B2 構造を維持するためいずれかの点欠陥が導入される。まず、Ni-Ti 合金に Fe、Mn、Co および Cu が添加された際の構造空孔の有無について述べる。

Fig. 4-3 ~ Fig. 4-11 に示されるように、Ni を Fe、Mn、Co および Cu に置き換えた 3 元系 Ni-Ti-X 合金の陽電子寿命は室温において、それぞれ 120 ~ 125 ps であり、B2 構造について第一原理計算により求められる計算値 118.1 ps とよく一致し、Ni<sub>51.7</sub>Ti<sub>48.3</sub> 合金の空孔の陽電子寿命 197 ps よりもはるかに短い<sup>[19], [20]</sup>。したがって、本研究で用いた 3 元系 NiTi 合金には構造空孔は存在せず、過剰な元素はいずれかの原子サイトに置換されることにより B2 構造が維持されると考えられる。

Nakata らは ALCHEMI 法により添加元素の優先な置換サイトを調べた<sup>[18]</sup>。それによると Fe および Co は組成によらず Ni サイトに置換され、Mn および Cu は組成に依存し原子位置は変化し、Mn は空いている原子サイトを占有する傾向にある。また、Cu は Ni<sub>20</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>30</sub> まで Cu が Ni サイトに置換されることが分かっている<sup>[23]</sup>。本研究で用いた Ni-Ti-X 合金は、第 3 元素がすべて Ni サイトに置換するような合金組成で作製した。これら合金では、これらの報告どおり第 3 元素が完全に Ni サイトに置換され、構造空孔は存

在しないことが分かった。

第3章で述べたように、Ni 過剰 2 元系 Ni-Ti 合金では 1273 K から 1000 K/s の急冷速度により熱平衡空孔は陽電子が検知できるほど凍結されない。ところで、合金中に空孔との親和力の強い元素が添加されると、添加量が微量であっても低温で固溶した元素と空孔が結びつき V-S (Vacancy-Solution) ペアを形成する<sup>[24]</sup>。Ni-Ti 合金に Mn を添加し 1273 K から急冷した直後に観察された 160 ps は、Mn と空孔が急冷中に結びつき室温下まで凍結されたことを示している。他の添加元素も熱平衡空孔の凍結に影響を及ぼすことが考えられ、実際 Fe を 4 at.% だけ添加した  $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_4$  合金において急冷速度を遅くする (約 500 K/s) と、Fig. 4-12 に示されるように急冷直後の B2 相における陽電子寿命は 120 ps と短くなる。Fig. 4-4 で示された 380 K における 130 ps の陽電子寿命は、わずかながら熱平衡空孔が凍結されたため 120 ps よりも長くなったと考えられる。Fig. 4-12

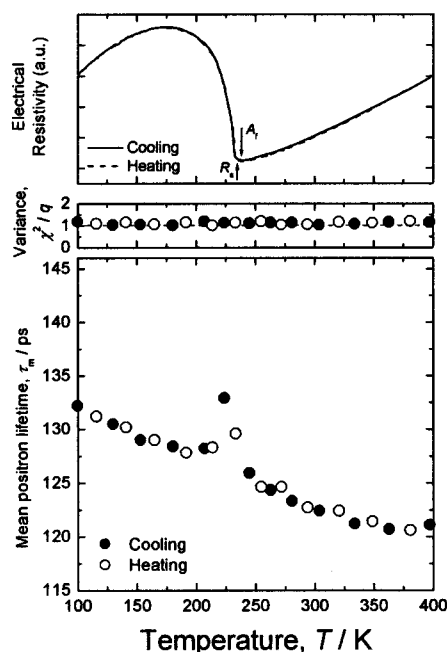


Fig. 4-12 Temperature dependence of positron mean lifetime  $\tau_m$ , variance of the fit for the analysis of positron lifetime spectra  $\chi^2/q$ , and electrical resistivity in  $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_4$  alloy quenched from 1273 K.

において変態温度付近で見られる陽電子寿命の 5 ~ 10 ps ものピークの原因は、 $\chi^2/q$  が常に 1 近傍であることから新たに陽電子の消滅サイトが生成されるためではないと考えられる。B2-R 相変態においてもフォノンがソフト化することが知られており、弾性定数は変態温度付近で極小となる。このように弾性定数が低下し結晶格子が柔らかくなった箇所に陽電子が侵入すると、正電荷をもつ陽電子と正イオンとのクーロン相互作用により格子が外側へ緩和し陽電子のセルフトラップが起きると考えられる。フォノンのソフト化および弾性定数は変態温度で極小となるから、Fig. 4-12 で示された陽電子寿命の温度変化は、これらが陽電子のセルフトラップに影響を及ぼすことを強く支持する変化であると考えられる。Fig. 4-4 で示された陽電子寿命の温度変化は、完全結晶部の陽電子寿命がわずかに凍結された空孔のそれにマスクされ、完全結晶部の電子構造の変化に伴う空孔周りの電子構造の温度変化であると考えられる。

4.3.1.5 項において、 $\text{Ni}_{47.5}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{2.5}$  合金のように B2-R-B19' 相変態する 3 元系 Ni-Ti-X 合金では、B2-R および R-B19' 相変態を経ると転位を主とした格子欠陥が導入されることを明らかにした。一方、B2-B19' 相変態する Ni-Ti 合金および B2-B19-B19' 相変態する Ni-Ti-Cu 系合金では空孔型欠陥は陽電子に検知されるほど導入されない。なぜならば、Ni-Ti 系合金中の転位は Fig. 4-8 に示されるように 823 K で回復することから測定温度範囲のような低い温度では相変態により導入された格子欠陥が十分に回復すると考え難い

からである。同じ Ni-Ti-Fe 合金であっても、B2-R 相変態しか経験しなければ格子欠陥は導入されないことから、それらは R-B19' 相変態の正変態または逆変態時に導入されると考えられる。しかしながら、ここで変態経路の違いによる相変態誘起格子欠陥の有無の原因について明らかにすることは難しい。

#### 4.4.2. 陽電子寿命の温度変化に及ぼす変態経路の影響

変態経路の異なる B2-B19'、B2-R-B19' および B2-B19-B19' 相変態において、変態温度よりも高い温度から陽電子寿命の負の温度依存性が観察されたことは、マルテンサイト変態する以前から電子構造が何らかの変化を起こしていることを示しており、相変態の前駆現象であるといえる。これまでに Ni-Ti 系合金のマルテンサイト変態前駆現象についていくつかの研究報告がなされているが、3 つの変態メカニズムを比較して最も顕著な違いはソフトフォノンモードと弾性定数<sup>[25]-[27]</sup>に現れている。

フォノン分散関係によると、格子軟化が観察されるのは  $TA_2$  フォノンブランチで、B2-R-B19' 相変態する Ni-Ti-Fe 合金では  $q = 1/3, 1/2$  にディップが観測される<sup>[17]</sup>一方、B2-B19-B19' 相変態する NiTiCu 合金では  $q = 1/2$  にだけそれが存在する<sup>[28]</sup>。また、弾性定数は Fig. 4-13 ( $c' = (c_{11}-c_{12})/2$ ,  $A = c_{44}/c'$ ) に示されるように温度変化することが Renらにより報告されている<sup>[22]</sup>。彼らによると、これらを統一的に解釈するとそれぞれの変態経路について、 $[qq0]$  方向において次のフォノンモードのソフト化が必要であるとしている。

- (1) B19' 相変態:  $TA_2$  ( $q = 1/2$ ) モードおよび  $TA_1$  ゾーンセンター ( $c_{44}$  に相当)

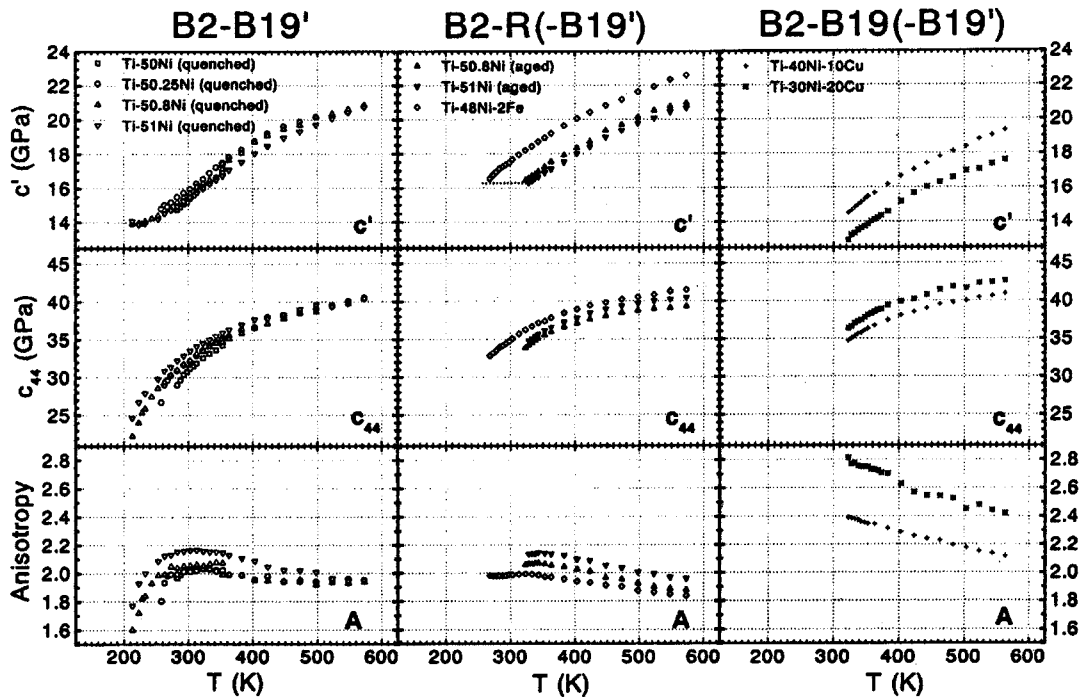


Fig. 4-13 Single crystal elastic constants as a function of temperature in B2 prior to B2-B19', B2-R and B2-B19 transformations<sup>[20]</sup>. ( $c' = (c_{11}-c_{12})/2$ ,  $A = c_{44}/c'$ )



- (2) R 相変態:  $TA_2$  ( $q = 1/3$ ) モード
- (3) B19 相変態:  $TA_2$  ( $q = 1/2$ ) モード

本章で観察された陽電子寿命の負の温度依存性は、第3章で述べたように陽電子のセルフトラップがその原因として挙げられる。正電荷の陽電子が格子間に侵入すると正イオン間との斥力により格子が外側へ緩和し、陽電子はそこへ捕獲されると考えた。そこで、本章の実験結果とフォノンのソフトモードおよび弾性定数 (Fig. 4-13) を比較すると、 $c_{44}$  および  $c'$  の格子軟化だけでなくそれら異方性 (Anisotropy,  $A$ ) の減少が陽電子寿命の増加に寄与すると考えられる。B2 相の陽電子寿命の変化に着目すると B2-B19' 相変態において陽電子寿命の増加が最も大きいこと、B2-B19 相変態において異方性の小さい  $Ni_{40}Ti_{50}Cu_{10}$  合金で B2-R 相変態と同程度の増加が観察されることなどがその理由として挙げられる。この弾性定数の減少は、陽電子が格子中に侵入したとき、格子が陽電子を中心に外側へ緩和しやすくなることを示しており、陽電子のセルフトラップを指示する変化であると考えられる。

しかしながら、R 相変態後も R 相の温度範囲で温度の低下にともない陽電子寿命が長くなることや B19 相の陽電子寿命が異常に長い原因については、今のところはっきりと結論されない。

#### 4.5. 結言

時効処理した  $Ni_{51}Ti_{49}$  合金および 3 元系 Ni-Ti 合金について、陽電子寿命法を適用しその温度変化を調べた。これにより得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 3 元系  $Ni_{50-x}Ti_{50}X_x$  合金 ( $X = Fe$  ( $x < 4$ ),  $Mn$  ( $x < 2$ ),  $Co$  ( $x < 3.5$ ) および  $Cu$  ( $x < 20$ )) では、構造空孔は存在しない。
- (2) Fe, Mn および Co を添加し 2 段変態を示す Ni-Ti 系合金は B2-R および R-B19' 相変態時に転位が導入される。一方、時効処理した 2 元系 Ni-Ti 合金や Cu 添加された Ni-Ti-Cu 合金はマルテンサイト変態時に格子欠陥が導入されない。
- (3) 時効処理により B2-R-B19' 相変態へ移行した  $Ni_{51}Ti_{49}$  合金および Fe, Mn および Co の添加により B2-R-B19' 相変態へ移行した 3 元系 Ni-Ti 系合金において、B19' 相変態温度よりも高い温度で陽電子寿命は負の温度依存性を示す。また、Fe 添加量を増やし B2-R 相変態する Ni-Ti-Fe 合金においても R 相変態温度よりも高い温度で陽電子寿命は負の温度依存性を示す。一方、Cu を Ni と置換した B2-B19-B19' 相変態へ移行した Ni-Ti-Cu 系合金では、B19' 相変態温度よりも高い温度で陽電子寿命は負の温度依存性を示すにもかかわらず、Cu 添加量を増やし B2-B19 相変態する Ni-Ti-Cu 合金では B19 相変態温度よりも高い温度範囲で負の温度依存性は存在しない。これら相変態経路の違いと陽電子寿命の温度依存性は、相変態時のフォノンのソフトモードと関連すると考えられる。

## 参考文献

- [1] C. M. Hwang and C. M. Wayman: *Metall. Trans.* 15A (1984), 1155.
- [2] M. Matsumoto and T. Honma: *First Japan Institute of Metals International Symposium on Martensite, Kobe (1976)*, 199.
- [3] C. M. Wayman, I. Cornelis and K. Shimizu: *Scripta Metall.* 6 (1972), 115.
- [4] M. Nhisida and T. Honma: *Scripta Metall.* 18 (1984), 1299.
- [5] Y. Shugo, H. Hasegawa and T. Honma: *Bull. Res. Inst. Mineral Dress. Metall., Tohoku Univ.*, 37 (1981), 118.
- [6] N. M. Matveeva, V. N. Khachin and V. P. Shivokha: “Stable and Metastable Phase Equilibrium in Metallic System”, ed. M. E. Drits, Moskow, Nauka (1985).
- [7] T. Fukuda: 博士論文、大阪大学 (1998).
- [8] H. Sitepu, W. W. Schmahl, J. K. Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, D. M. Toebbens and M. Tovar: *Scripta Materialia* 46 (2002) 543–548.
- [9] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Journal de Physique Colloque C4, supplement au no 12, Tome 43, (1982)*, C4-255-260.
- [10] T. Saburi, T. Tatsumi and S. Nenno: *Journal de Physique Colloque C4, supplement au no 12, Tome 43, (1982)*, C4-261-266.
- [11] S. K. Wu and H. C. Lin: *Materials Chemistry and Physics* 64 (2000), 81-92.
- [12] T. Saburi: *Shape memory materials* ed. By K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, (1998), 49-96.
- [13] M. Kompatscher, B. Demé, G. Kostorz, Ch. Somsen and E. F. Wassermann: *Acta Materialia* 50 (2002) 1581–1586.
- [14] S. K. Satija, S. M. Shapiro, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Phys. Rev. B* 29 (1984), 6031-6035.
- [15] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, C. M. Wayman; *Phil. Mag. A* 47 (1983), 9-30.
- [16] D. Shindo, Y. Murakami and Y. Ikematsu: *Materials Science and Engineering A* 312 (2001), 9-19.
- [17] P. Moine, J. Allaian and B. Renker: *J. Phys.F. Met. Phys.* 14 (1984), 2517.
- [18] 中田芳幸: *日本金属学会会報* Vol. 32 No. 12 (1993), 858.
- [19] R. Wüerschum, K. Badura-Gergen. E. A. Kuemmerle, C. Grupp, and H.-E. Schaefer: *Phys. Rev. B* 54 (1996), 849.
- [20] R. Wüerschum, P. Donner. E. Hornbogen and H.-E. Schaefer: *Mater. Sci. Forum* 105-110 (1991), 1333.
- [21] T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu: *Materials Transactions, JIM* 31 (1990), 959-967.
- [22] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu. I. Chumlyakov and M. Asai: *Materials Science and Engineering A* 312 (2001), 196-206.

- [23] K. N. Melton and O. Mercier: *Metall. Trans.* 9A (1978), 1487.
- [24] J. Takamura: *Point Defects and Defect Interactions in Metals* ed. By J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1982), 431.
- [25] O. Mercier, K. N. Melton, G. Gremaud and J. Hägi: *J. Appl. Phys.* 51 (1980), 1833-1834.
- [26] V. N. Khachin, S. A. Mulsov, V. G. Pushin and Y. I. Chumlyakov: *Sov. Phys. Dokl.* 32 (1987), 606.
- [27] T. M. Brill, S. Mitterlbach, W. Assmus, M. Mullner and B. Luthi: *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991), 9621-9627.
- [28] 任曉兵, 井波亮, 張じん松, 大塚和弘, 森井幸生, Yu. I. Chumlyakov, 浅井真人: 日本

## 第5章. 陽電子寿命の理論的検討

### 5.1. 緒言

陽電子消滅法は、陽電子が分布する領域での電子構造を反映するため、陽電子寿命は理論計算により求められる<sup>[1]-[3]</sup>。(2.1)式で示した電子密度  $n_0$  と陽電子寿命は一様電子ガス近似、すなわち陽電子は結晶格子中に均一に存在するとした近似により求められるため、結晶格子構造や電子構造は反映されていない。したがって、より詳細に実験結果について検討するためには第一原理計算から求められた電子密度およびポテンシャルと陽電子の相互作用を考慮していく必要がある。第一原理計算の中でも完全結晶の電子状態計算に有利なバンド法よりも、結晶の周期性が破綻し波動関数が局在化するような欠陥状態、すなわち空孔や転位などの電子状態計算では、クラスター法が有利である。

本章では、Ni-Ti 合金の陽電子寿命について、クラスター法を用いた DV-X $\alpha$ 分子軌道法<sup>[4]-[6]</sup>によりB2相およびB19'相、結晶内に空孔が導入された際の陽電子寿命を計算し、実験と比較することにより電子状態の変化について考察する。また、Ni-Ti合金のR相およびB19相についても同様の計算を行った。

### 5.2. 計算方法

#### 5.2.1. 計算手順

Ni-Ti合金のB2, B19', R および B19 構造における完全結晶部の寿命値と単空孔の寿命を計算するためにまずDV-X $\alpha$ 分子軌道法で電子状態を計算した。DV-X $\alpha$ 法の原理については、2.3 項で述べた。そこで得られた電子状態をもとに陽電子寿命を計算する。陽電子が電子状態に与える影響を無視したコンベンショナルスキームと呼ばれる方法を用いたが、陽電子-電子相互作用を考慮しそれぞれの状態をセルフコンシステントに求める方法と比べても、数 ps 程度の誤差しかない<sup>[7]</sup>。また B2 相における Ni および Ti 空孔についても同様の計算を行った。

#### 5.2.2. 計算条件

DV-X $\alpha$ 法の計算は、非相対論、電子スピンを考慮しない non spin、井戸型ポテンシャルは幅 3.5 a.u.深さ-1.0 Hrで行い、DV サンプル点の数は1原子あたり500点とした。分子軌道は、Ni は 1s から 4p、Ti は 1s から 4p までとした。

クラスターサイズは、一般的にクラスターサイズが小さくなるほど陽電子の広がりが若干抑えられるために寿命値が実際より高くなることを考慮し、格子の対象性の違いにより計算可能なクラスターサイズに計算上の制限があるため可能な範囲で大きく、各構造で同程度の原子数となるようにクラスターモデルを作成した。B2, B19', R および B19 構造

Table 5-1 Crystal system, space group and lattice parameter of the B2, B19', R and B19 structure for Ni-Ti alloy.

	Crystal system	Space group	Lattice parameter (Å)
B2	cubic	Pm-3m, 221	$a = 3.003317$ [8]
B19'	monoclinic	$P2_1/m$ , 11	$a = 4.6623, b = 4.211, c = 2.885$ $\gamma = 96.8^\circ$ [9]
R	tetragonal	P3, 143	$a = 7.35801, c = 5.28552$ [10]
B19	orthorhombic		$a = 4.582, b = 4.078, c = 2.859$ [11]*

\*理論計算により求められた格子定数

でそれぞれ 113 (Ni: 57, Ti: 56)、88 (Ni: 46, Ti: 42)、93 (Ni: 50, Ti: 43)および 108 (Ni: 56, Ti: 52)とした。それぞれの空間群および格子定数は Table 5-1 に示すとおりである。

完全結晶における陽電子の波動関数の計算は周期的境界条件を用い、ユニットセルが周期的に並んでいるとして行った。空孔がある場合における局在陽電子の波動関数の計算では、空孔を中心とする球領域について、計算半径が十分であるかに注意を払い、陽電子寿命計算を行った。陽電子の波動関数の計算は、メッシュ数が x, y, z 方向について 51 のメッシュ数で行われた。

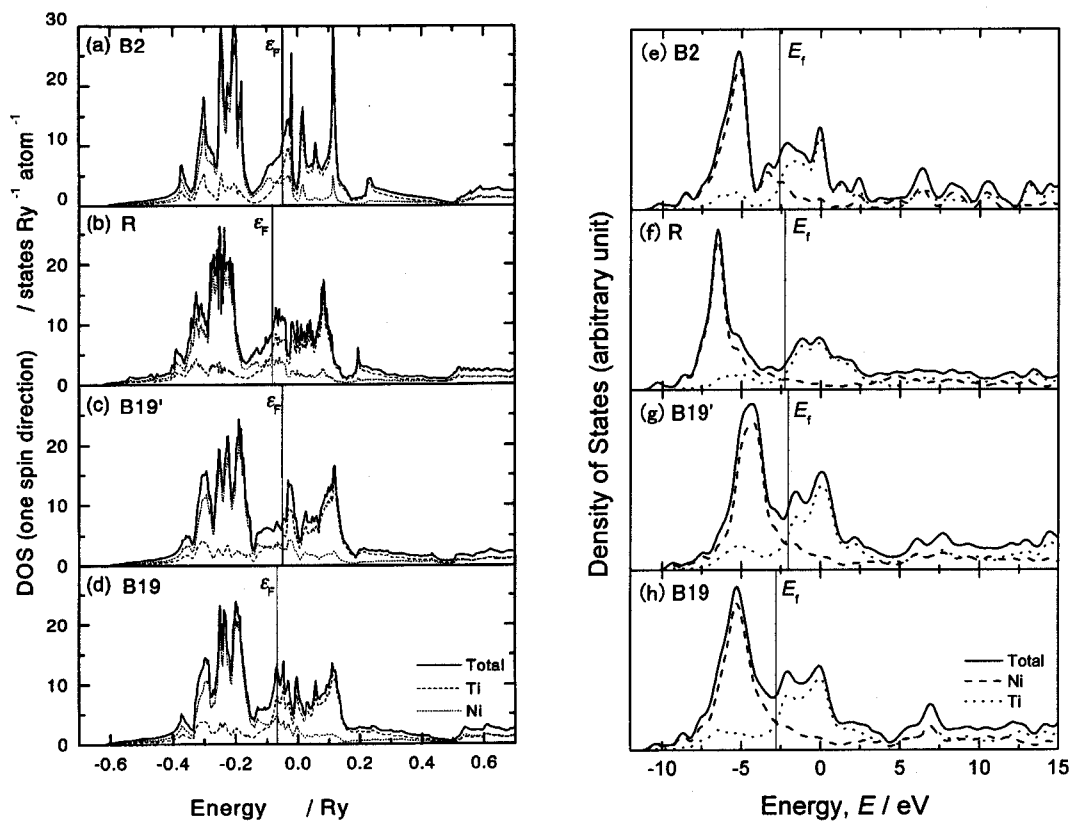


Fig. 5-1 Density of states in NiTi calculated by TB-LMTO (tight-binding linear muffin-tin orbital) method<sup>[14]</sup>, (a)-(d) and DV-X $\alpha$  method, (e)-(h).

### 5.3. 計算結果

#### 5.3.1. 状態密度

Ni-Ti 合金について、電子状態計算に有利なバンド計算法により状態密度 (Density of States, DOS) が計算された研究報告は数多くなされている<sup>[12]-[14]</sup>。それによると B19' 構造における Fermi 準位付近の状態密度は B2 構造のそれよりも低い。バンド計算法はこのような DOS や全エネルギーの計算に適しているのに対し、DV-X $\alpha$ 分子軌道法は化学環境に柔軟な基底関数を発生させ、内殻を含む全ての原子軌道を精度良く計算する。両者で得られた状態密度の比較を Fig. 5-1 に示す。TB-LMTO (Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbital) 法および DV-X $\alpha$ 法により求められた状態密度は、特に Fermi エネルギー付近でよく一致することが分かる。Fermi エネルギーは R 構造において大小が異なるが、DOS と比べるとピーク位置に対してよく似た位置に Fermi エネルギーが存在する。しかしながら、DV-X $\alpha$ 法により求まる Fermi エネルギーにおける状態密度は、これまでの報告と逆に、B19'構造の方が B2 構造のそれよりも大きい。

B2 構造のクラスターモデルに Ni および Ti 空孔を導入したときの空孔近傍の状態密度を Fig. 5-2 に示す。Ni 空孔の場合は状態密度のピーク位置と Fermi エネルギーが完全結晶のそれとほとんど変わらないのに対し、Ti 空孔の場合は両者ともそれより高い。このことから、Ti 空孔の陽電子捕獲速度へ及ぼす影響は、完全結晶や Ni 空孔よりも大きいことが予想される。

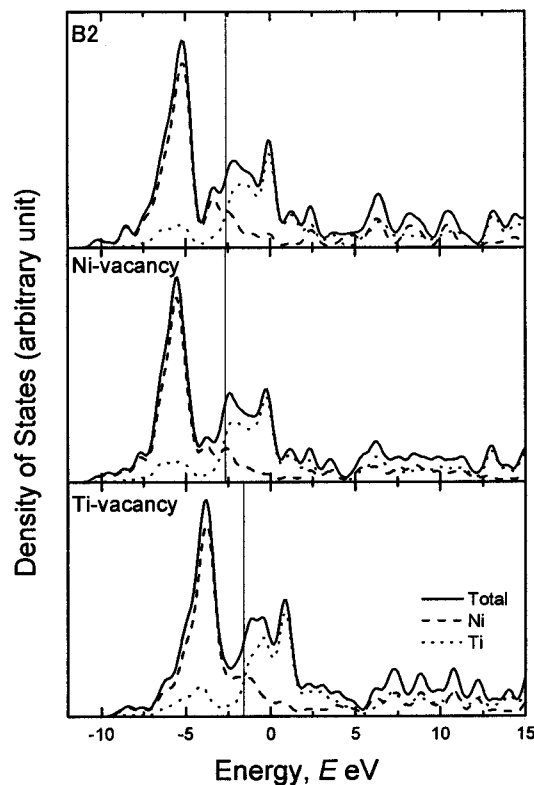


Fig. 5-2 Density of states for perfect crystal (a), Ni-vacancy (b), and Ti-vacancy (c), in B2-NiTi alloy.

### 5.3.2. 陽電子密度分布

Fig. 5-3 に Ni-Ti 合金の B2 構造 (Ni が中心のクラスターモデル)、B2 構造中の Ni 空孔および Ti 空孔について計算で得られた陽電子密度を示す。これらは(011)面内の陽電子密度分布であり、目盛は 0.001 atomic unit である。図(a)より、完全結晶の場合、陽電子は格子間に広く分布する。また、Ni 空孔における陽電子の分布は Ni 空孔付近でわずかに高くなるが、Ti 空孔のように完全には局在化しないことが分かった。

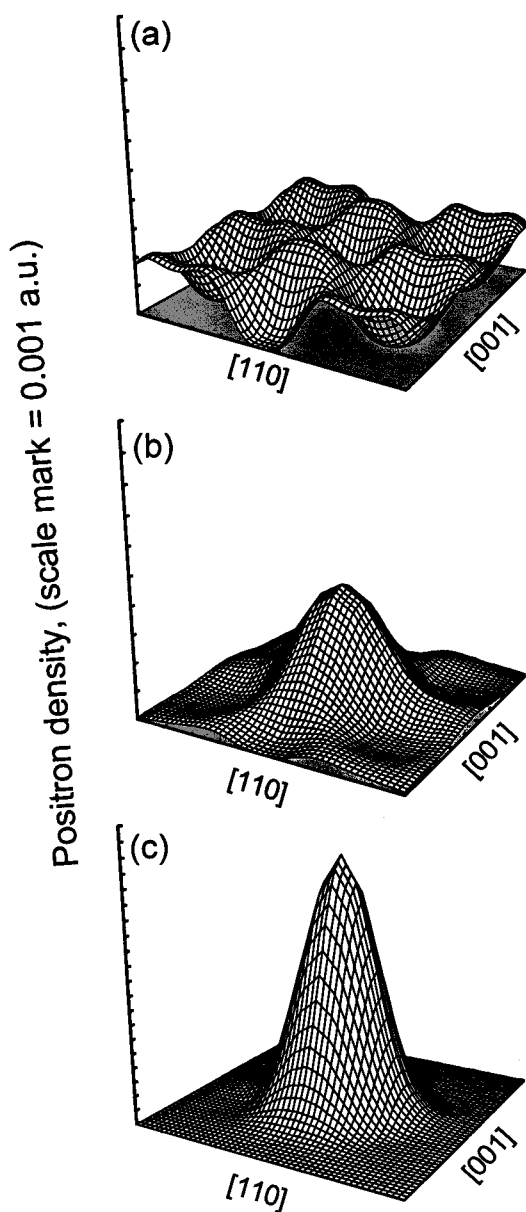


Fig. 5-3 Positron density for perfect crystal (a), Ni-vacancy (b), and Ti-vacancy (c), in B2-NiTi alloy.

### 5.3.3. 陽電子寿命

以上の計算により得られた陽電子寿命の結果を Table 5-2 に示す。表には、陽電子が対消滅する電子が所属する原子の割合も示した。いずれの構造においても Ni 原子と消滅する割合が Ti のそれよりも高い。Ni 空孔についても同様であり、Ti 原子が空孔の第 1 近接に存在するにも関わらず、陽電子の多くは Ni 原子と対消滅すると予測される。5.3.2 項で述べたように、Ni 空孔に陽電子が捕獲されないのは、陽電子が Ti 原子よりも Ni 原子と多く対消滅するためである。陽電子と純 Ni および純 Ti の親和力 (affinity) を比較すると、それぞれ -4.46 eV および -4.06 eV であるから<sup>[15]</sup>、Ni との親和力の方が Ti のそれよりもわずかに強いただけである。DV-X $\alpha$  計算によると Ni および Ti 原子の有効電荷は、クラスターモデルの中心付近においてそれぞれ -2.341 および 1.931 であることから、Ni と Ti から金属間化合物 NiTi 合金が形成されると、Ti から Ni へと電子が引き寄せられイオン結合に近い結合状態となる。そのため、Ni 原子と対消滅する陽電子が Ti のそれよりも多くなると考えられる。

陽電子寿命は、B2 構造において 118.1 ps であり、B19' 構造ではそれよりも少し長い 122.8 ps と求められた。B2 構造の計算結果は第 3 章で示した室温における B2 相の実験結果 120 ps とよく一致する。しかしながら、B2 相において 200 K で測定された 150 ps は計算結果よりも 30 ps 以上長い。また、B19' 構造の実験結果約 145 ~ 155 ps は計算結果 122.8 ps よりも 22 ~ 32 ps ほど長い。また、中間相である R 構造において最も長い陽電子寿命 127.8 ps が得られた。一方、同様の中間相である B19 構造においては最も短い陽電子寿命 115.6 ps が求められた。

完全結晶においては、Ti 原子との消滅割合が増えるほど陽電子寿命が長い傾向にある。純 fcc-Ni の陽電子寿命が約 96 ps (計算結果: 99.4 ps) であり、純 hcp-Ti の陽電子寿命が約 146 ps (計算結果: 150.6 ps) であることから、Ni-Ti 合金の各構造における陽電子寿命の違いは、格子間の電子密度の違いによるだけでなく、陽電子の消滅相手となる原子種の違いも影響していることを示唆している。

Table 5-2 Calculated positron lifetime and annihilation ratio for the B2-, B19'-, R- and B19 structure in Ni-Ti alloy. Those of the Ni- and Ti-vacancy in the B2-NiTi structure are also listed.

	Positron lifetime	Ni ratio	Ti ratio
B2 bulk	118.1 ps	0.7854	0.2146
Ni-vacancy in B2	128 ps	0.6898	0.3102
Ti-vacancy in B2	207.4 ps	0.9204	0.0796
B19' bulk	122.8 ps	0.6436	0.3564
R bulk	127.8 ps	0.6249	0.3751
B19 bulk	115.6 ps	0.7077	0.2923



## 5.4. 考察

### 5.4.1. 実験との比較

2 元系 Ni-Ti 合金の B2 相において完全結晶と考えられる陽電子寿命は、350 K 以上の温度で測定された約 120 ps と考えられる (Fig. 3-2, Fig. 3-5)。一方、B19'相では、約 150 ps の長い陽電子寿命が測定された (Fig. 3-2 ~ Fig. 3-4)。Table 3-2 に示した計算結果とそれらを比較すると、B2 相については両者がよく一致するが、B19'相については、実験値が計算値よりも 22 ~ 32 ps ほど長い。また、Würschum らの報告によると  $\text{Ni}_{51.7}\text{Ti}_{48.3}$  の B2 構造における空孔の陽電子寿命は  $\tau_v = 197$  ps である<sup>[16], [17]</sup>。この陽電子寿命は、Ni-Ti 合金の B2 構造中の Ti 空孔での陽電子寿命の計算値 207.4 ps よりも 10 ps ほど短い。一般の金属や合金に空孔が存在する場合、空孔周りの原子が格子緩和により内側に数%ほど緩和することから、空孔での陽電子寿命の違いはそれにより説明される。格子が空孔に向かって内側に緩和すると、自由体積が小さくなり電子密度が高くなる。その結果、陽電子寿命は短くなると考えられる。したがって、Würschum らの実験結果は Ti 空孔の陽電子寿命であると考えられる。

B2 および B19'相の中間的な構造をもつ R 相では、いずれの合金においても温度の低下にともない B19'相への相変態前駆状態と考えられる陽電子寿命の増加が観察されるため、実験から完全結晶の寿命値を決定することは難しいが、おおよそ実験値と計算値は一致する (Fig. 4-2 ~ Fig. 4-5)。同じく B19 相では、B19 相の温度範囲が狭く、B2 および B19'相の熱力学的エネルギーと B19 相のそれが同程度であり、B19 相が B2 相および B19'相に比べて十分に安定な状態ではない場合には、両相の中間の陽電子寿命値が得られ (Fig. 4-9, Fig. 4-10)、一方 B19'相のエネルギーが十分に高くなり、B19'相変態が抑制された場合は、B19 相固有と思われる陽電子寿命は 155 ps であった (Fig. 4-11)。この寿命値は計算値よりも約 40 ps ほど長い。

陽電子寿命は、(2.29)式が示すように陽電子密度、電子密度および enhancement factor の積を空間的に積分した逆数で与えられる。したがって、陽電子が波動関数に影響を及ぼす電子構造 (電子密度、ポテンシャルおよび両者の勾配) だけでなく、結晶格子の密度が陽電子寿命に大きな影響を及ぼす。本研究で用いたクラスターモデルにおいて、B2、B19'、R および B19 構造で単位原子あたりが占める体積は、Table 5-1 から分かるように、それぞれ 13.54、14.06、15.90 および 13.36 Å<sup>3</sup>/atom であり、陽電子寿命の計算値の大小とよい相関がみられる。これは、陽電子の波動関数 (陽電子密度および運動量分布) が電子構造に強く影響を受けるにも関わらず、陽電子寿命法はその波動関数を積分した情報を取り出すため、同一の元素からなる格子の場合にはその電子構造よりも結晶格子の密度の影響が大きいことを示している。本研究では、当初、電子構造の違いが陽電子寿命に強い影響を与えると考え、Table 5-1 のようなクラスターモデルを作成し計算を行った。Ni-Ti 合金は温度の低下にともなう格子収縮により B2-B19'相変態で 0.34 %程度収縮する<sup>[18]</sup>ため、実際に同一組成の Ni-Ti について計算すると B19'構造で

は Table 5-2 に示した値よりもさらに短い寿命値が求められると考えられる。

陽電子寿命の計算には次に挙げるいくつかの問題点が残されており、結晶格子の密度だけでなく、これらのことについても考慮しなければならない。

- (1) 内殻部分への適用: イオン核からの反発のために、内殻電子付近での陽電子密度が低いため、内殻電子と消滅する割合が小さい。
- (2) 半導体、絶縁体への適用: バンドギャップの存在により電子による遮蔽が不十分なため、一様電子ガスの理論計算をそのまま適用すると寿命値が短くなる。
- (3) 遷移金属への適用: s 軌道や p 軌道に比べ、局在している d 軌道に対しては電子密度勾配の影響による誤差が大きくなる。

これら問題点はそれぞれ、(1) 内殻電子のみ enhancement factor を 1 とし、Enhancement 効果なしで計算する、(2) 光学誘電率  $\epsilon_0$  をパラメータとして加えた enhancement factor を用いる<sup>[19]</sup>、(3) 電子密度勾配を考慮し、enhancement factor をスクーリングする<sup>[20]</sup>などの方法で解決されると考えられる。

陽電子寿命の計算については以上のことに注意する必要があるが、B2 構造において実験結果と計算結果がよく一致し、空孔における陽電子寿命も格子緩和を考慮すると計算により実験結果がよく再現されると考えられる。したがって、B2 相の低温における約 150 ps の陽電子寿命や B19' および B19 相の陽電子寿命が、計算結果のそれよりも長い原因については、上述の陽電子-電子相互作用、すなわち enhancement factor ではなく、第 3 章で述べたような Ni 原子の Ti-site への置換の影響や、陽電子-格子相互作用 (positron-phonon interaction) などを考慮しなければならないと考えられる。

#### 5.4.2. Ni 原子の Ti-site への置換の影響

第 3 章で述べたように、Ni-rich Ni-Ti 合金では、化学量論組成からのズレは過剰 Ni 原子が Ti-site に置換されることで B2 構造が保持される。置換された Ni の最近接位置には Ni 原子が 8 個存在するため 9 個の Ni クラスターが形成されると見なすことができ、また Ni の陽電子との affinity (-4.46 eV) は Ti の affinity (-4.06 eV) よりも大きいことから、陽電子は、この擬 Ni クラスター近傍に局在化することが予想される。Fig. 3-8 で示された 335 K における陽電子寿命の増加は、この Ni の Ti-site への置換の影響であると考えられるが、このことを実験により調べることは困難である。そこで、本章で述べた計算方法と同様の方法を用いて、この陽電子寿命の増加について検討する。

計算手順および計算条件は 5.2 項で述べたとおりである。計算には、まず Ti を中心とする 169 個のクラスターモデル (Ni: 88, Ti: 81, 格子定数は Table 5-1 に示す) を作成し、中心の Ti を Ni に置き換えたクラスターモデル (Ni: 89, Ti: 80) を用いた。また、Ni が Ti-site に置換されると Ni を中心として格子緩和することが予想される。第一原理計算の一種である VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package, 擬ポテンシャルを用いたバンド

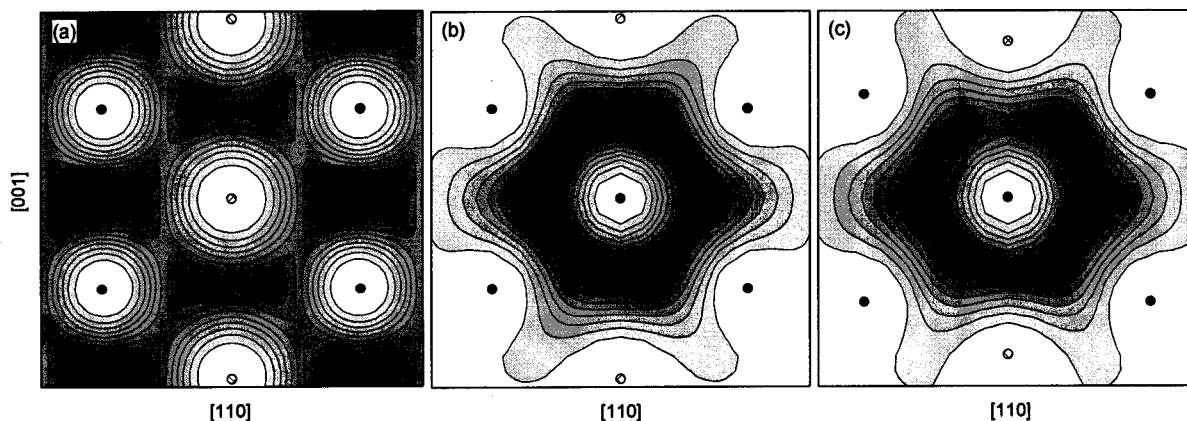


Fig. 5-4 Contour map of calculated positron density for B2-perfect crystal of NiTi. (a) a Ti atom is centered in the 169 cluster model. (b) a Ni atom is substituted for the central Ti atom of the same cluster of (a). (c) The same lattice structure relaxed by VASP.

計算および分子動力学計算) を用いて、構造を最適化した後、DV-X $\alpha$ 法にその構造を適用し陽電子寿命計算を行った。VASP の計算は、Ni<sub>28</sub>Ti<sub>26</sub> (Ni: 51.9 at.%に相当) のスーパーセルについて行った。その結果、第1近接の Ni は外側へ 9.218 %、第2近接の Ti は内側へ 7.591 %緩和することが分かった<sup>[21]</sup>。

Fig. 5-4 に計算により得られた陽電子密度の(011)面内の等高線図を示す。等高線間隔は 0.00025 a.u. で示している。Fig. 5-4 (a) は Ti が中心にあるクラスターモデルの陽電子密度であり、Ni-Ni 間の陽電子密度が Ti-Ti および Ni-Ti 間のそれよりも高いが、陽電子はほぼ Bloch 状態で分布することが分かる。このとき陽電子寿命は 119.1 ps と求められた。中心の Ti を Ni に置換すると、陽電子密度は Fig. 5-4 (b) のように置換した Ni の周囲に局在化することが分かった。このとき陽電子寿命は 119.8 ps と求められた。局在化しても陽電子寿命がほぼ等しい理由は Ni を Ti-site に置換することにより陽電子は局在化するにもかかわらず、自由体積は変化しないためであると考えられる。Fig. 5-4 (c) は VASP により求められる格子緩和を DV-X $\alpha$ 法のクラスターモデルに適用し求めた陽電子密度である。第一近接の Ni が外側へ緩和するため、陽電子の感じる自由体積が増加していることが分かる。このとき求められる陽電子寿命は 124.2 ps であった。以上のことから、過剰 Ni 原子が Ti-site に置換すると、陽電子は局在化し、さらに第一近接の Ni が外側へ緩和することにより陽電子寿命は長くなることが分かる。ここでは陽電子の波動関数をクラスターモデル内に取り入れて計算することが困難であるため、その影響は考慮していないが、陽電子-イオン間にはイオン-イオン間よりも大きなクーロン斥力が働くため格子緩和はさらに大きくなると考えられる<sup>[22]</sup>。そのような状況下では、電子のポテンシャルが低下することから、電子が流れ込み、さらに陽電子のポテンシャルが低下し、陽電子の affinity が増加すると考えられる。その結果、陽電子はそこに捕獲され、自由体積が大きくなることにより陽電子寿命はさらに長くなる。Fig. 3-8 で示した 335 K における Ni 量の増加にともなう陽電子寿命の増加は、この Ni-rich クラスターの濃度が増加するためであると考えられる。

### 5.4.3. Ni-Ti 系合金で観察された陽電子寿命の負の温度依存性

これまで、陽電子寿命の負の温度依存性についていくつか報告がなされている。それについて簡単に紹介した後、Ni-Ti 系合金で観察された陽電子寿命の温度依存性異常の原因について、陽電子寿命の実験結果と本章で得られた計算結果を比較し検討する。

Fermi 準位付近にバンドギャップが存在する半導体、例えば Si において、温度の低下にともない陽電子の複原子空孔への捕獲速度が増加することが知られている。これまでの研究報告によると、Si 中における中性価および負価の複空孔の陽電子捕獲速度は、300 K 以下で温度の低下とともに増大することが示されている<sup>[23]-[25]</sup>。この捕獲速度の増加は陽電子の 2 段階捕獲により説明される。すなわち、浅い準位における捕獲 (10 ~ 50 meV) と基底状態の捕獲が存在し、自由な状態にある陽電子はまず欠陥の作る浅い準位に捕獲される。浅い準位に捕獲された陽電子はある確率で基底状態に遷移し、温度が高いときは自由な状態へ熱脱離する。その結果、高温では陽電子の捕獲速度は小さく、低温では大きくなる。

一般に金属中の空孔、空孔クラスターおよび転位では、陽電子寿命は温度依存性をもたない。ところが、Shirai らにより Au および Cd において格子欠陥への陽電子の比捕獲速度が低温で速くなることが報告された<sup>[26]</sup>。この比捕獲速度の負の温度依存性は共鳴捕獲モデル (resonance trap model) により解釈される<sup>[27], [28]</sup>。これによると、熱化された陽電子の捕獲断面積は s, p および d 軌道の共鳴により決定される。陽電子のエネルギーが低くなると s 共鳴付近の捕獲速度が速くなる一方、p および d 共鳴近傍では中間のエネルギーで捕獲速度が最大となる。その結果、平均陽電子寿命は長くなるというものである。このモデルにより、Au における積層欠陥四面体 (Stacking Fault Tetrahedra) での捕獲速度の負の温度依存性や、Cd における pre-vacancy 効果が定量的に評価された<sup>[26]</sup>。

さて、Ni-Ti 系合金における陽電子寿命の負の温度依存性は、どのような現象に起因するのであろうか。Ni-Ti 系合金は変態温度よりも高い温度にてフォノンがソフト化し<sup>[29]-[34]</sup>、また Fermi 面にネスティングベクトルが存在する<sup>[14], [35]-[37]</sup>ことから、電荷密度波が発生し、Fermi エネルギー近傍にバンドギャップが生じ得る。また、Table 5-3 に示されるように、Ni-Ti 合金中の各軌道に対する陽電子の消滅速度は、Ni では Fermi エネルギー付近の 3d 電子で高く、Ti では 3d 電子だけでなく内殻の 3s (-57 eV) および 3p (-35 eV) 電子でも高い。したがって、Ni-Ti 合金では上に挙げた 2 段階捕獲と共鳴捕獲が陽電子寿命の

Table 5-3 Calculated positron annihilation rate for B2-NiTi alloy.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
Ni	0.00001	0.00146	0.00319	0.13239	0.50854	2.52396	1.24798	1.95179
Ti	0.00002	0.00291	0.00691	0.23970	0.95857	0.61292	0.08358	0.19665

温度変化に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

第3章で述べたように、Ni-rich Ni-Ti 合金では構造空孔は存在せず、熱平衡空孔もほとんど凍結されないため、陽電子が捕獲されるサイトは存在しないことから空孔型欠陥への比捕獲速度の温度変化が陽電子寿命の温度変化に影響を及ぼすとは考えられない。しかしながら、5.4.2 項で述べたように Ni-rich Ni-Ti 合金においては過剰 Ni 原子が Ti-site に置換されたサイト近傍に局在化すると考えられることから、陽電子寿命の負の温度依存性はこの Ni-rich クラスタへの陽電子の比捕獲速度が共鳴捕獲などにより温度の低下にともない増加することが原因であると考えられる。

一方、第4章で述べたように陽電子寿命の負の温度依存性は、Ni-site に Fe、Mn、Co および Cu を置換した  $Ni_{1-x}TiX_x$  合金においても観察された。各元素と陽電子の affinity ( $A_+$ ) は、Table 5-4 から分かるように Mn、Fe および Co は Ni および Ti よりも小さいことから、陽電子が局在化するサイトは存在しないと考えられる。一方、Cu と陽電子の affinity は最も大きいことから、陽電子は Cu の周りに局在化することが期待される。実際、Ni-Ti-Cu 合金はこれら  $Ni_{1-x}TiX_x$  合金の中で最も大きい陽電子寿命の負の温度依存性を示し、 $Ni_{35}Ti_{50}Cu_{15}$  合金では、B19' 相変態温度よりも高い温度において冷却にともない 400 K の 126 ps から  $M_s$  点の 138 ps まで増加する (Fig. 4-10)。しかしながら、より Cu 過剰の  $Ni_{30}Ti_{50}Cu_{20}$  合金では、B19 相の陽電子寿命は長いにもかかわらず、B2 相において陽電子寿命の負の温度依存性は観察されない。

これら陽電子が局在化しないと考えられる  $Ni_{1-x}TiX_x$  合金 ( $X = Mn, Fe, Co$ ) の場合や、Ni-Ti-Cu 合金における陽電子寿命の温度依存性の違いを考慮すると、比捕獲速度の温度変化だけではなく、Ni-Ti 系合金でよく知られるフォノンのソフト化の影響を考慮に入れなければならない。Ni-Ti 系合金はマルテンサイト変態温度まで冷却されるとともにフォノンはソフト化し、弾性定数が減少する<sup>[38]</sup>。そこに陽電子が侵入すると陽電子-格子間のクーロン相互作用 (斥力) により、格子が陽電子消滅位置から外側へ緩和し、空孔ほどは大きくない自由体積が作られる (セルフトラップ: self trap) ことが予想される<sup>[22], [39]</sup>。仮に Ti 原子を中心とした B2 構造のクラスタにおいて、第1近接の Ni 原子を中心の Ti 原子から反対方向に数%だけ緩和させた際の陽電子寿命を計算した。5、10、15 %と緩和量が増すにしたがい、陽電子寿命は緩和しないときの 118 ps から 121、127、135 ps と長くなる。格子がソフト化するモード(110)面内<110>方向に1つの Ti 原子と2つの Ni 原子をそれぞれ反対側へ5%ずつ緩和させたときの陽電子寿命は 128 ps であった。これらは捕獲状態が浅く十分な計算結果とは言えないが、空孔や Ni-rich なサイトが存在しな

Table 5-4 Calculated positron affinity  $A_+$  (eV) for elemental metals<sup>[13]</sup>.

Ti	Ni	Mn	Fe	Co	Cu
-4.06	-4.46	-3.72	-3.84	-4.18	-4.81

い場合でも、格子軟化にともなう格子緩和により陽電子はそこに局在化し、陽電子寿命は長くなることを示唆している。

以上のことから、B19'相の長い陽電子寿命とB2相におけるその負の温度依存性は、フォノンのソフト化にともなう電子構造の変化および陽電子のセルフトラップにより陽電子の比捕獲速度が温度変化の競合によると考えられる。

## 5.5. 結言

DV-X $\alpha$ 分子軌道法によりNi-Ti合金におけるB2, B19', RおよびB19構造の電子状態を計算し、陽電子寿命を求めた。その結果より得られる結論は以下のとおりである。

- (1) Ni-Ti合金におけるB2相の完全結晶部の陽電子寿命は118.1 psである。第3章および第4章で実験により得られたB2相における約120から125 psの寿命値は完全結晶部のそれであることを支持している。
- (2) Ni-rich Ni-Ti合金では、過剰Ni原子がTi-siteに置換されることにより、TiよりもNiとのaffinityが強い陽電子がNi-richクラスターに局在化することが推測される。また、このようなサイトでは、第1近接のNiが外側へ緩和することから、陽電子寿命は長くなると考えられる。
- (3) Ni-Ti合金で観察された陽電子寿命の負の温度依存性は、B2-B19'相間の電子状態の変化だけでは十分な説明は得られない。Ni-richクラスターへの陽電子の局在化および陽電子-電子相互作用を考慮する必要があると考えられる。

## 参考文献

- [1] E. Boroński and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B* 34 (1986), 3820-3831.
- [2] M. J. Puska and R. M. Nieminen: *Reviews of Modern physics*, 66 (1994), 841.
- [3] M. J. Puska, A. P. Seitsonen and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B* 52 (1995), 10947-10961.
- [4] A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill: *J. Chem. Phys.* 65 (1976), 3929.
- [5] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: *J. Phys. Soc. Jpn*, 45, (1978) 875.
- [6] H. Adachi: *Materials Transactions, JIM* 38 (1997), 485.
- [7] 松村昌基: 修士論文 大阪大学 (1999).
- [8] G. B. Purdy and J. G. Parr: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 221 (1961), 636-639.
- [9] G. M. Michal and R. Sinclair: *Acta Crystallographica B*, 37B (1981), 1803-1807.
- [10] T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi and K. Otsuka: *Materials Transactions, JIM* 38 (1997), 11-17.
- [11] Y. Y. Ye, C. T. Chan and K. M. Ho: *Phys. Rev. B* 56 (1997), 3678-3689.
- [12] M. Sanati, R. C. Albers and F. J. Pinski: *Phys. Rev. B* 58 (1998), 13590-13593.
- [13] J. Y. Rhee, B. N. Harmon and D. W. Lynch: *Phys. Rev. B* 59 (1999), 1878-1884.
- [14] T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Houjoh, S. Shiraishi and T. Saburi: *Materials Science and Engineering A* 273-275 (1999), 166-169.
- [15] M. J. Puska, P. Lanki and R. M. Nieminen, 1989, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989), 6081.
- [16] R. Würschum, K. Badura-Gergen, E. A. Kuemmerle, C. Grupp, and H.-E. Schaefer: *Phys. Rev. B*, 54 (1996), 849.
- [17] R. Würschum, P. Donner, E. Hornbogen and H.-E. Schaefer: *Mater. Sci. Forum* 105-110 (1991), 1333.
- [18] 牧正志: 材料組織学 (朝倉書店).
- [19] M. J. Puska, S. Makinen, M. Manninen and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B* 39 (1989), 7666-7679.
- [20] Mercier, K. N. Melton, G. Gremaud and J. Hägi: *J. Appl. Phys.* 51 (1980), 1833-1834.
- [21] M. Mizuno: Private discussion.
- [22] S. Tanigawa, K. Hinode and M. Doyama: *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Positron Annihilation*, (1979), 9A-II-5.
- [23] S. Dannefaer, G. W. Dean, D. P. Kerr and B. G. Hogg: *Phys. Rev. B* 14 (1976), 2709-2714.
- [24] M. Shimatomi, Y. Phgino, H. Fukushima, Y. Nagayasu, T. Mihara, K. Inoue and M. Doyama: *Int. Phys. Conf. Ser. No59* (1981), 241.
- [25] W. Brandt and L. J. Cheng: *Phys. Lett.* 50A (1975), 439.
- [26] Y. Shirai, J. Takamura and K. Furukawa: *Materials Science Forum*, 15-18 (1987), 137.
- [27] Y. Shirai and J. Takamura: *J. Phys. Matter* 1 (1989), SA125-129.

- [28] Y. Shirai and J. Takamura: *Materials Science Forum* 37 (1989), 123-138.
- [29] G. L. Zhao and B. N. Harmon: *Phys. Rev. B* 48 (1993), 2031-2036.
- [30] S. K. Satija, S. M. Shapiro, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Phys. Rev. B* 29 (1984), 6031-6035.
- [31] P. Moine, J. Allain and B. Renker: *J. Phys. F, Met. Phys.* 14 (1984), 2517.
- [32] H. Tietze, M. Müllner and B. Renker: *J. Phys. C* 17 (1984), L529-L532.
- [33] Barbiellini, M. J. Puska, T. Torsti, and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B* 51 (1995), 7341-7344.
- [34] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu. I. Chumlyakov and M. Asai: *Materials Science and Engineering A* 312 (2001), 196-206.
- [35] M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman: *Philos. Mag.* 47 (1983), 9.
- [36] M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman: *Philos. Mag.* 47 (1983), 31.
- [37] C. M. Wayman: *Phase Transformation* (1988), 16.
- [38] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu. I. Chumlyakov and M. Asai: *Materials Science and Engineering A* 312 (2001), 196-206.
- [39] A. Seeger: *Appl. Phys.* 7 (1975), 85.



## 第6章. 2次元角相関および同時計数ドップラー幅広がり

### 6.1. 緒言

これまで述べてきたように、Ni-Ti系合金中の陽電子寿命は特異な温度依存性を有する。この原因について、本合金の格子のソフト化やそれにともない電子構造が変化するためであると述べてきた。しかしながら、実際には陽電子寿命法が示す電子構造の変化とは、陽電子の消滅サイトにおける電子密度の変化を示すに限られており、より詳細に電子構造の変化について調べる必要がある。

Ni-Ti合金の電子構造については、第一原理のバンド計算により状態密度や Fermi面が示され、 $2/3[110]\pi/a$ のネスティングベクトルがNi-Ti合金の相変態に関与すると示唆されている<sup>[11]-[13]</sup>。しかしながら、それらについて実験的に確かめられた例は少なく、また電子の運動量分布の温度変化について調べられた実験例もまた皆無である。そこで本章では、陽電子寿命に大きな変化がみられたNi<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub>合金を用いて、2次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法によりNi-Ti合金のB2相の電子構造について調べた結果について述べる。

2次元角相関法では、陽電子が対消滅する電子の運動量分布が求められる。また得られた運動量分布をLCW法によりfirst-Brillouin zoneに畳み込むことによりFermi面を再構成することができ、<sup>[4]-[6]</sup>ネスティングベクトルについて知見が得られると期待される。

同時計数ドップラー幅広がり法は、陽電子が対消滅する電子の高運動量成分を精度良く測定できることから、陽電子の消滅サイト近傍の原子種に関する情報を与えてくれることが期待される<sup>[7]-[9]</sup>。また、低速陽電子を用いることにより陽電子の拡散係数についても推測することができる。

### 6.2. 2次元角相関の温度変化

#### 6.2.1. 実験方法

純Ni (99.97 wt.%) および純Ti (99.8 wt.%) よりNi<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub>合金をアーク溶解にて溶成し1273 Kで $8.64 \times 10^4$  s均質化処理を施した後、氷水中に焼き入れた。Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub>単結晶は、FZ法 (Floating Zone melting method) によりAr雰囲気下で作製された。試料はフォノンソフトモードが観察される(110)面が試料面となるように $\phi 15 \times 1.5 \text{ mm}^3$ の板状に切り出された。その後、1273 Kで $7.2 \times 10^3$  s溶体化処理を施し氷水中に焼き入れ、電解研磨し2次元角相関測定用の試料とした。

2D-ACAR測定は、NIMS物質研において千葉利信氏によりなされた<sup>[10], [11]</sup>。測定温度範囲は15 ~ 380 Kであり、測定された2D-ACARの結果は異方性分解能約 $1.5 \times 0.6 \text{ mrad}^2$ でスムージング化された。本実験で用いたNi<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub>単結晶は変態温度が低温ヘンフトし、測定温度範囲ではマルテンサイト変態しない。

### 6.2.2. 実験結果および考察

2次元角相関法 (2D-ACAR) は結晶構造や空孔型欠陥のような自由体積における電子の運動量分布を直接反映する。Fig. 6-1 に  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金において 15 K および 380 K で得られた 2D-ACAR の等高線図を示す。実線は高強度、点線は低強度のカウント率を示している。また、( ) および  $\langle \rangle$  内の指数は陽電子が入射する試料面および軸方向を表している。図が示すように 15 K でのピーク高さは 380 K のそれよりも高い。すなわち、低温では陽電子と伝導電子が対消滅する割合が増加することが分かる。一般に低温では陽電子のエネルギーが相対的に高くなり内殻電子との消滅割合が増加する。したがって、この伝導電子と対消滅する陽電子の増加は逆の温度依存性であり、2D-ACAR でも

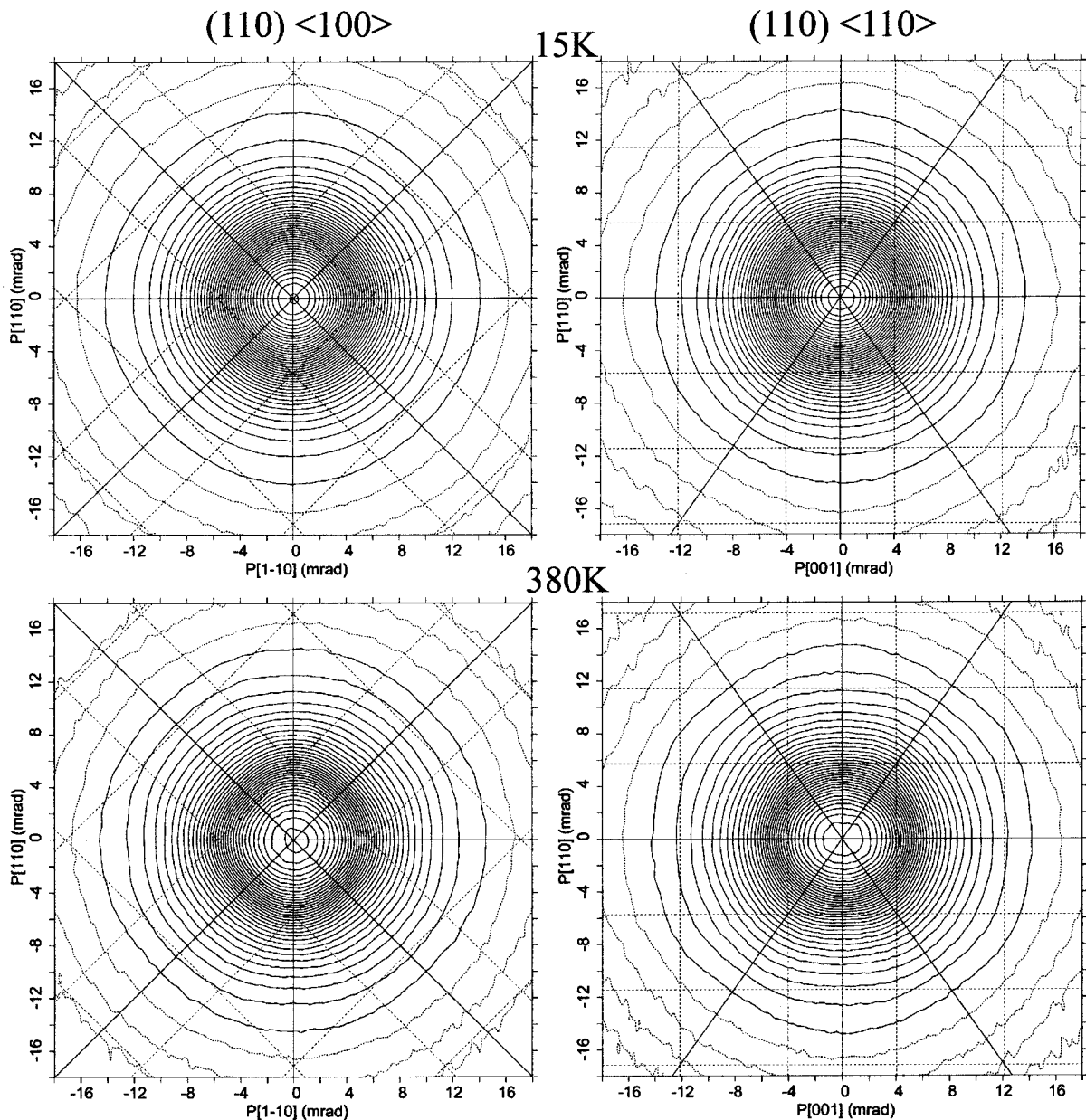


Fig. 6-1 Contour map of intensity for 2D-ACAR in  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  alloy on (110) $\langle$ 100 $\rangle$  and (110) $\langle$ 110 $\rangle$  measured at 15 and 380 K.

Ni-Ti 合金における電子状態の異常な温度変化が観察された。

また、380 K でみられる B2 構造に依存した異方性 ( $\langle 100 \rangle$  で 4 回対称、 $\langle 110 \rangle$  で 3 回対称) が、15 K ではほとんど認められなくなる。この異方性の変化についてより詳細に調べるために、B2 構造 (格子定数;  $a = 3.0 \text{ \AA}$ ) による等方成分を除去して求めた電子運動量分布の異方性を Fig. 6-2 に示す。一般に異方性は、低温になるほど結晶格子の熱振動が減るため増加する。しかしながら、図が示すように 380 K から 15 K まで冷却すると、陽電子の感じる異方性が 60 % 減少することが分かる。このことは、低温になるにしたがい陽電子は格子構造の影響を受けないところ、すなわち結晶格子点あるいは原子核から離れた電子と対消滅するようになることを示唆している。

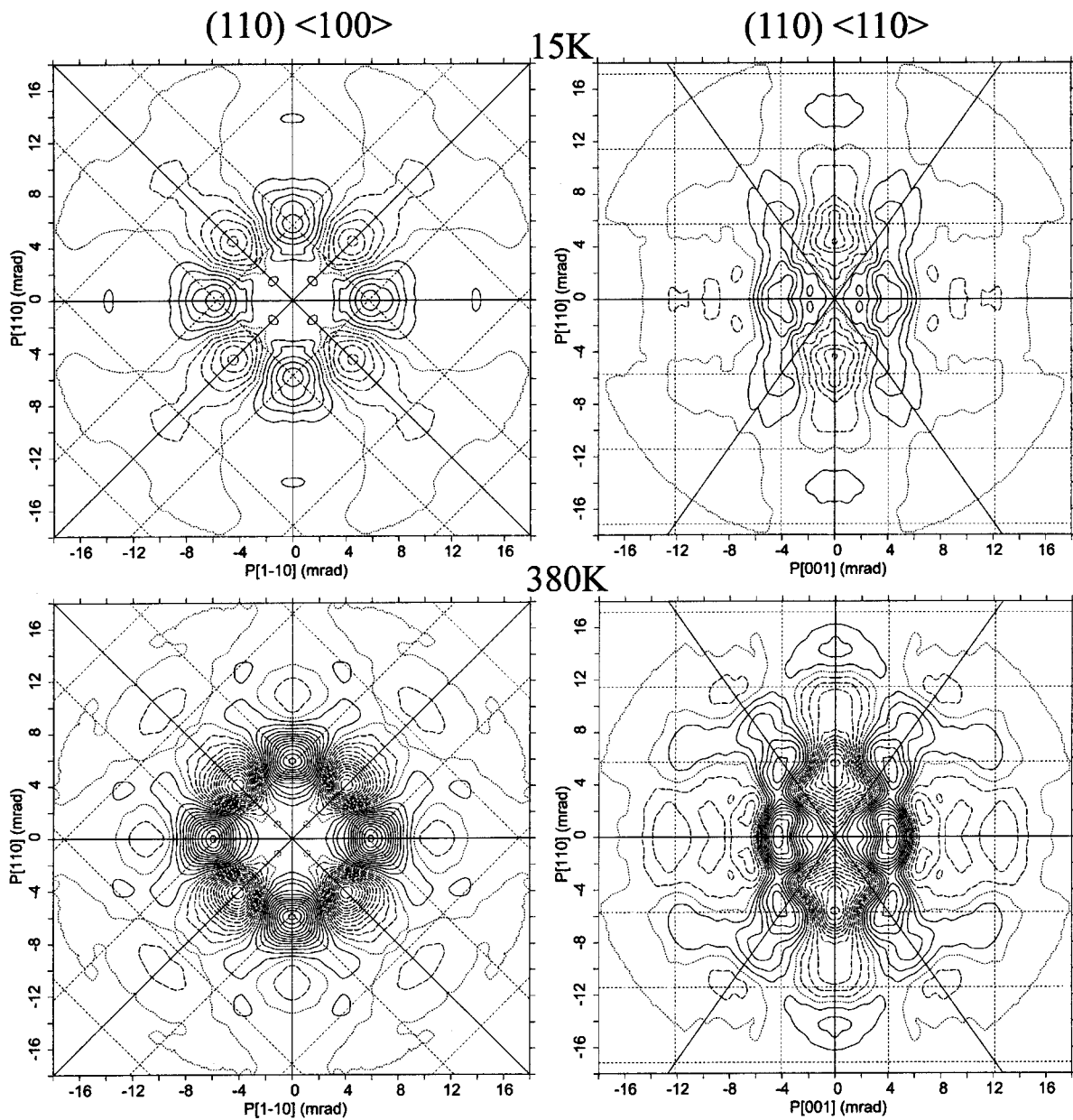


Fig. 6-2 Anisotropy for 2D-ACAR in  $N_{52}Ti_{48}$  alloy on  $(110)\langle 100 \rangle$  and  $(110)\langle 110 \rangle$  measured at 15 and 380 K.

2D-ACAR で得られたピーク高さと異方性の温度依存性について Fig. 6-3 に示した。図に示した結果は 380 K の値で規格化されている。温度の低下にともないピークは 380 K から高くなり、200 K で 1.18 まで増加する。一方、異方性は 380 K から低くなり始め、200 K で 0.4 まで減少する。その後、さらに冷却されても両者はともにほぼ一定である。この 200 K という温度は、Fig. 3-5 にみられる  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金の平均陽電子寿命の異常な増加が止まる温度と一致する。Fig. 3-5 と Fig. 6-3 を比較すると、陽電子寿命が長くなるとともに、陽電子は結晶格子点から離れた位置に存在する伝導電子と対消滅比率が増えることが分かる。

これらピーク強度の増加と異方性の減少は、原子空孔が生成したときや、半導体中の空孔での陽電子の捕獲速度が早くなる時の変化とよく似ている。前者については、本合金が低温においてもマルテンサイト変態せず B2 構造を保持することから、冷却により新たな格子欠陥は生成されない。また、本合金はもし空孔型欠陥が存在したとしても陽電子消滅法により検知される限界よりも少なく、第 5 章で述べたように本合金にはバンドギャップも存在しない。したがって、空孔型欠陥における捕獲速度の温度変化が原因であるとは考えにくく、温度の低下にともなう捕獲速度の増加により 2D-ACAR で観察された温度依存性を説明することはできない。しかしながら、異方性の温度変化を目安にして仮想的な捕獲成分を求めると FWHM が 10.2 mrad と大きいことから (バルク成分は 11.2 mrad)、陽電子は原子空孔に捕獲されるのではないが、原子空孔よりも大きいサイズで局在化していることが示唆される。ここでは、陽電子自身と Ni-Ti 合金に存在するフォノンのソフトモードとの相互作用により陽電子が局在化する、すなわち自己捕獲 (self trap) することが原因として考えられるが、15 K までソフトモードが保持されるかどうかについては研究報告がなく、今のところそれと結論づけることは難しい。しかしながら、5.4.2 項で述べ

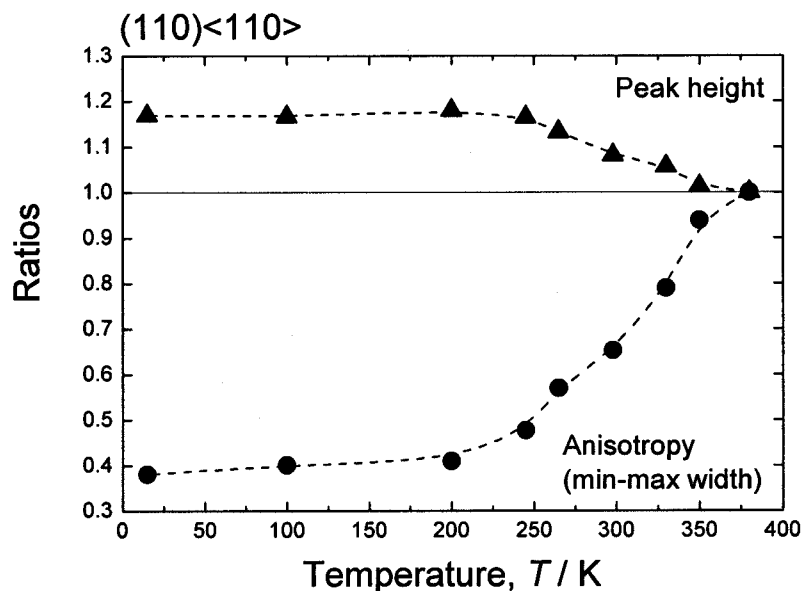


Fig. 6-3 Temperature dependence of the peak height and the anisotropy of 2D-ACAR in  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  alloy quenched from 1273 K.

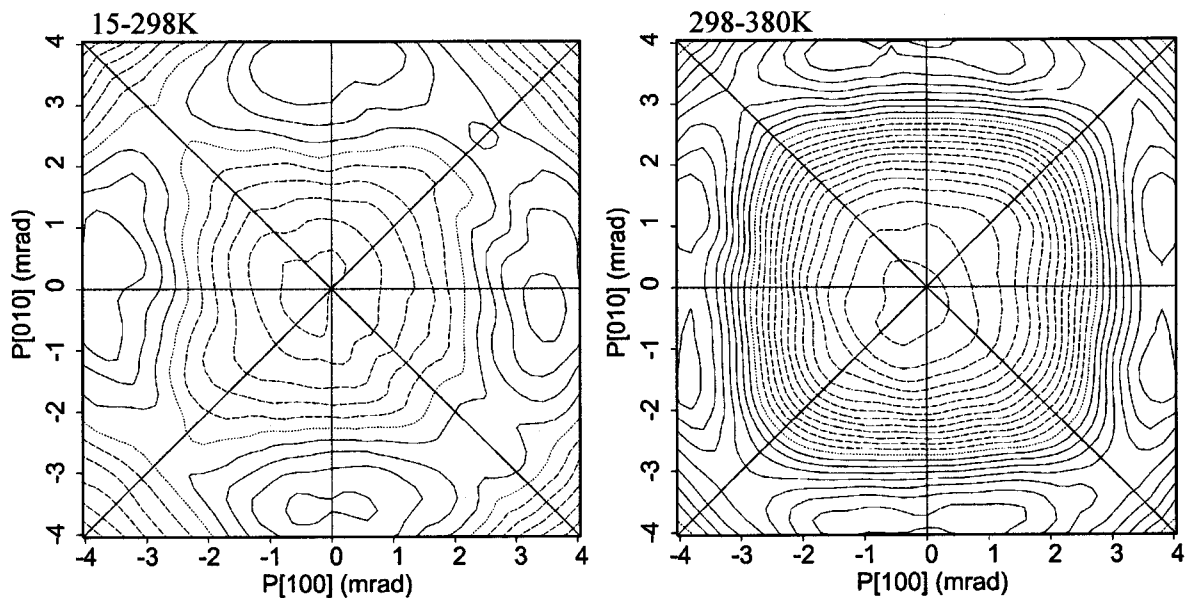


Fig. 6-4 2D-LCW map calculated from the sum of 001-projection 2D-ACAR's measured at between 15 and 298 K and at between 298 and 380 K for  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  alloy

たように、Ni-rich Ni-Ti 合金では Ti-site に過剰 Ni 原子が置換することにより陽電子はそこに局在することが推測される。本章で用いた  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金では、Ti-site の 4% が過剰 Ni 原子に置き換わることから、Ni-rich クラスタへ陽電子が局在化するとともに、格子緩和により陽電子寿命は長くなり、伝導電子との対消滅が増加すると考えられる。

運動量分布を LCW (Lock-Crisp-West) 法<sup>[4]</sup>により first-Brillouin zone における 001 投影に還元した結果を Fig. 6-4 に示す。実線、点線および破線はそれぞれ正の密度等高線、負の密度等高線および平均密度を示す。また、この四角の map の中心、辺の中心および頂点は、それぞれ Brillouin 域の対称点である  $\Gamma$  点、X 点および M 点に相当すると考えることができる。(実際には、この図は 001 投影図なので、中心には  $\Gamma$  点や X 点、辺の中点には X 点や M 点、頂点は R 点や M 点などが重なる。) バンド計算によると Fig. 6-5 に示すように、NiTi では単位胞当たり 14 個の価電子が存在し ( $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  では 14.24 個)、

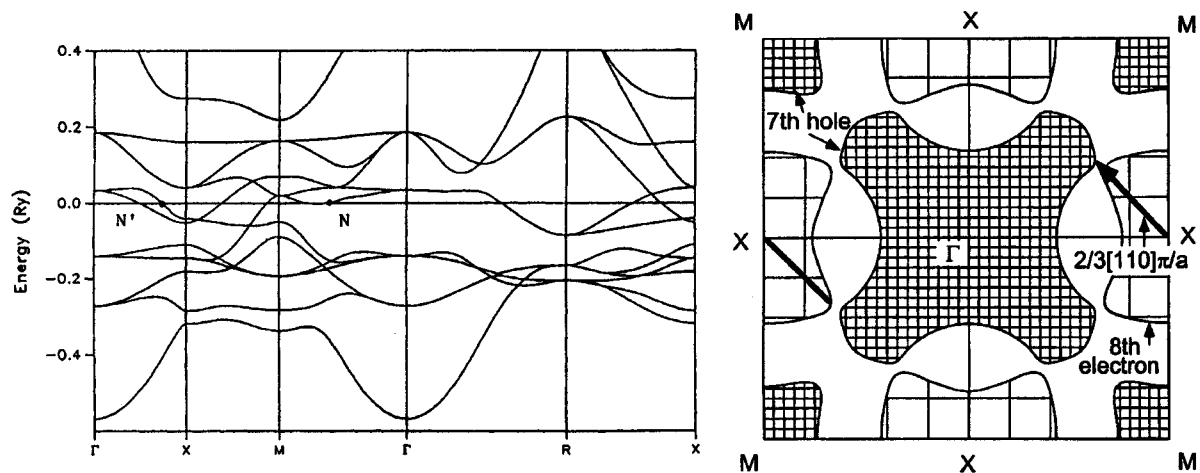


Fig. 6-5 Electronic energy bands<sup>[1]</sup>, left, and Fermi surface parallel to (001)<sup>[2]</sup>, right, of B2-NiTi. They were calculated by using of first principle TB-LCAO method.

底から6番目までのバンドを12個の電子が占める。7番目および8番目のバンドがFermiエネルギー近傍にあり、それぞれhole面とelectron面のFermi面をもち、矢印で示されるネスティングベクトルが存在する<sup>[1][3]</sup>。2D-ACARによるとFig. 6-4に示されるように、 $\Gamma$ 点およびM点に低密度分布があり、一方X点付近の高密度分布が存在することが分かる。この運動量分布はバンド計算により求められたFermi面とよく一致する。このLCW図とバンド計算によるFermi面の類似性から2D-ACARの結果はバルクの電子状態を反映していると考えられる。低温(15、100、200、245、265および298 K)のLCW図と高温(298、330、350および380 K)のそれを比較すると、低温において運動量分布の高低差が小さくなるとともに、X点付近のピークがmapの中心へと移る。図のエッジがreduced-Brillouin zone境界に相当するから、実際にはこのピークはエッジ上に現れる(密度等高線が境界に垂直になる)はずである。電子の自由行程が減少するとFermi面がぼけることを考慮しても、このことはNi-Ti合金中の陽電子は局在化しており、陽電子が結晶格子中に侵入すると、格子は高温においてすでに若干外側に緩和することを示唆している。低温ではさらに大きな格子緩和が生じていると考えられる。

以上のように、2D-ACARにおいて観察された温度変化は、陽電子のセルフトラップを強く支持する結果であると考えられる。

### 6.2.3. 運動量分布の3次元への再構成

2D-ACARの運動量分布から3次元へ運動量分布を再構成した。(110)面の $\langle 001 \rangle$ 軸から $\langle 110 \rangle$ 軸まで、 $10^\circ$ ごと(一部 $5^\circ$ ごと)に11方位について、異方性構造が大きい

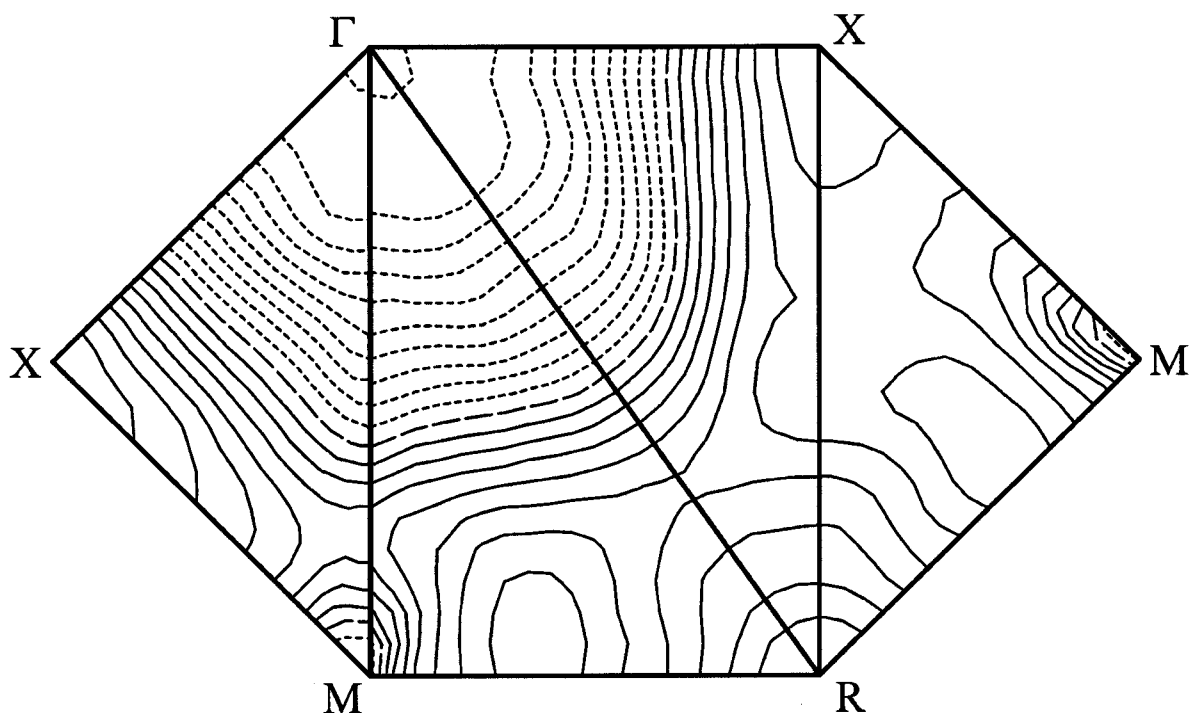


Fig. 6-6 3D-LCW map on reduced zone face for  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  single crystal.

350 Kで測定を行った。得られたデータにFourier-Bessel変換法に基づく再構成を適用し、3次元運動量分布を求めた。

LCW法によりreduced-Brillouin zoneに畳み込んだ結果をFig. 6-6に示す。実線、破線および点線はそれぞれ正の密度等高線、負の密度等高線および平均密度を示す。X点およびR点周りに高密度部分、 $\Gamma$ 点およびM点周りに低密度部分が存在することが分かった。この実験結果と第一原理のバンド計算により得られるFermi面(Fig. 6-7)を比較すると、これら高密度分布および低密度分布は、それぞれelectron面およびhole面に対応すると考えられる。両者で特徴的に異なる点は、X点周りのelectron面の形状であり、Fig. 6-5およびFig. 6-7に示されるようにバンド計算によるとelectron面は[110]方向へ広く分布することが推測される一方、2D-ACARから得られる3D-LCWではこの高密度分布は観察されない。また、バンド計算により予測されるネスティングベクトルの方位および大きさの解析は相変態のメカニズムを明らかにする上で重要課題である。LCW図では高密度分布と低密度分布の間に平行平面が存在すれば、その垂直方向にネスティングが存在することが期待される。Fig. 6-6において $\Gamma$ -R軸([111]方向)でそれが認められ、ネスティングベクトルの大きさもFig. 6-7におけるベクトルaとほぼ一致する。NiTi合金では、 $1/3\{111\}$ および $1/3\{110\}$ において散漫散乱が存在することが知られており<sup>[12]-[14]</sup>、 $1/3\{111\}$ における散漫散乱の強度は温度により変化しないことから<sup>[12]</sup>、 $\Gamma$ -R軸上のネスティングおよび $1/3\{111\}$ の散漫散乱はB2構造の短距離秩序あるいは長距離秩序に起因すると考えられる<sup>[15]</sup>。一方、相変態に関連すると考えられるX-R軸([110]方向)では、平行平面の確認が困難である。以上の3D-LCWとバンド計算により求められるFermi面の形状の違い、およびネスティングベクトルの解析については、捕獲成分の影響などが明らかにされた後の課題である。

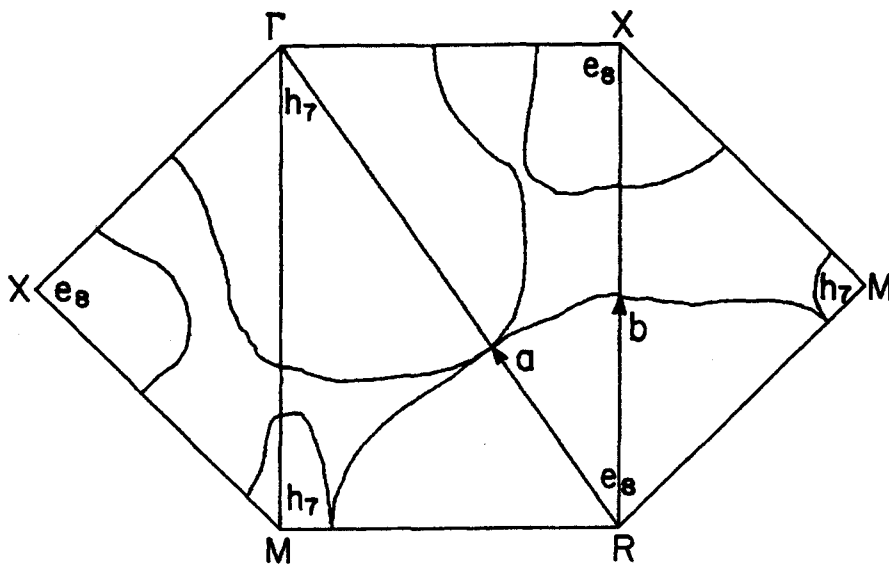


Fig. 6-7 Fermi surface cross-sections for NiTi. The arrows at a and b indicate the nesting vectors<sup>[3]</sup>.

### 6.3. 同時計数ドップラー幅広がり温度変化

#### 6.3.1. 実験方法

6.2.1 項と同様に作成された  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  インゴットから  $\phi 20 \times 1.0 \text{ mm}^3$  の試料を切り出した後、1273 K で  $7.2 \times 10^3 \text{ s}$  溶体化処理を施し氷水中に焼き入れ、電解研磨し同時計数ドップラー幅広がり測定用の試料とした。また比較試料として完全に歪み取り焼鈍がなされた同形状の純 Ni (99.7 wt.%) および純 Ti (99.9 wt.%) が用いられた。

CDB 測定は、NIMS 物質研において赤羽隆史氏によりなされた。本装置は、低速陽電子ビームが用いられており、陽電子の入射エネルギーを制御することにより試料表面から試料内部まで任意に陽電子を打ち込むことができる。測定温度はペルチェ素子にて調整され、264、300 および 336K である。この温度範囲は B2 構造が保持されたまま陽電子寿命が冷却とともに 122 ps から 136 ps へ増加する温度に相当する。

#### 6.3.2. 実験結果

Fig. 6-8 に、入射陽電子のエネルギーが 30 keV のときのドップラー幅広がりスペクトルの温度変化を示す。温度の低下にともない S-parameter が増加する一方、W-parameter が減少することが分かる。すなわち、温度が低下すると陽電子が伝導電子と対消滅する割合が増え、内殻電子とのそれは減少する。これは 6.2.2 項で述べた 2D-ACAR の結果と一致する結果である。同様のことを入射陽電子エネルギーの強度を変え測定した結果について Fig. 6-9 に示す。入射陽電子エネルギーが強くなるにしたがい陽電子は試料表面から深く侵入する。Ti の表面付近における挙動が Ni や Ni-Ti 合金のそれと異なる原因は今のところよく分からないが、いずれも表面に近いほど伝導電子と対消滅する陽電子の

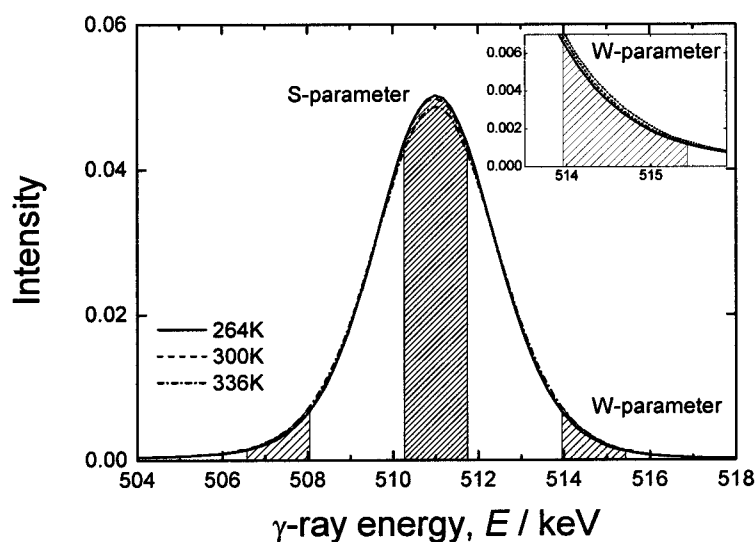


Fig. 6-8 Temperature change of the Doppler broadening spectra for  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  alloy measured at 264, 300 and 336 K. Incident positron beam energy is 30 keV.



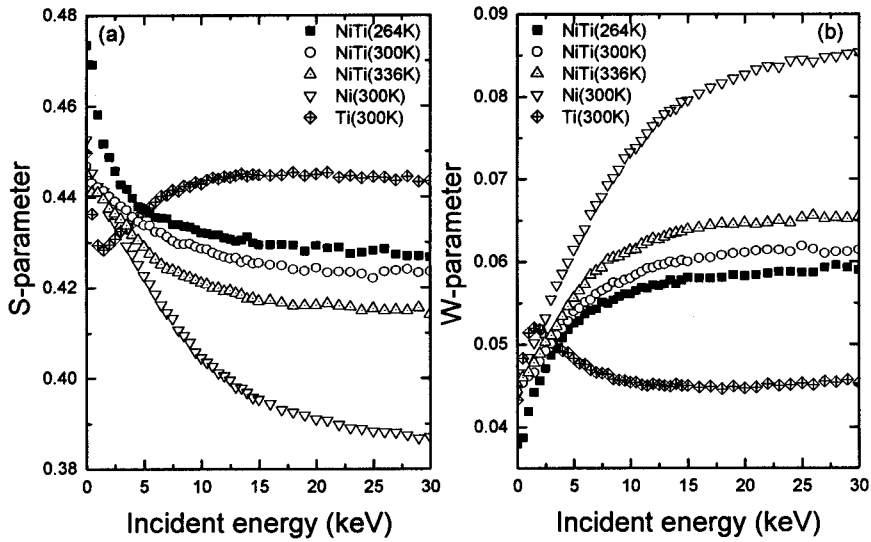


Fig. 6-9 S-parameter, (a), and W-parameter, (b), as a function of incident positron energy for pure-Ni, pure-Ti and Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> alloy.

割合が高い。Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金では入射エネルギーによらず温度の低下にともない S-parameter が増加する一方、W-parameter が減少する。このことから、陽電子の侵入深さによらず、低温ほど伝導電子との対消滅比率が高いことが分かる。空孔形成により S-parameter は増加することから、温度が 336 K から 264 K まで低下するだけで陽電子はあたかも空孔のようなものに捕獲されるような振る舞いを示す。陽電子の入射エネルギーが 30 keV のとき S-parameter は 3 % 増加する。この増加率は 1T-TaS<sub>2</sub> における CDW 相変態時の 0.1 % の変化<sup>[16]</sup>と比較してもはるかに大きい。

陽電子の入射エネルギーが 15 keV 以上となると、S-parameter および W-parameter はほぼ一定であるから同時計数ドップラー幅が測定で用いた 30 keV で陽電子を試

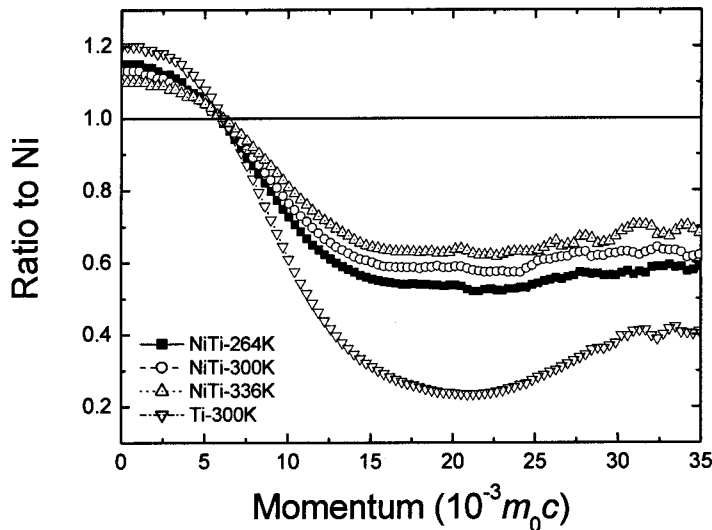


Fig. 6-10 Coincidence Doppler broadening spectra for Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> alloy.

料内に打ち込むと十分な深さまで侵入し、陽電子は表面ではなくバルクの情報を検出する。Fig. 6-10 に陽電子の入射エネルギーが 30 keV のときの同時計数ドップラー幅広がりスペクトルを、Ni に対する比率曲線として示す。Ti の高運動量成分は Ni のそれよりも少なく、Ni-Ti 合金の高運動量成分は Ni と Ti の中間にある。また、見かけ上、温度の低下とともに Ti の内殻電子との対消滅が増加するよう見える。温度が 336 K から 264 K まで低下するだけで消滅比率がこれだけ変化するということは、陽電子が Bloch 状態で存在するのではないことを示唆しており、陽電子は局在化していると考えられる必要がある。

### 6.3.3. 考察

Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金では Fig. 6-10 に示したように、温度の低下にともない陽電子と Ti の高運動量成分との消滅比率が増加する。Ni と Ti の加重平均により実験値にフィットするように求められた計算結果を Fig. 6-11 に示す。フィット計算には  $\{(R(\text{Ti})-1) \times \alpha + 1\} \times \beta$  を用いた。ここではパラメータ  $\beta$  を 1 で固定し、高運動量成分において最小自乗法により  $\alpha$  を決定した。求められた  $\alpha$  は、図中に示されるように 336 K から 264 K までわずか 72 K だけ温度が低下するだけで、0.50 から 0.64 まで増加する、すなわち Ti との消滅比率が 15 % も増加すると考えられる。しかしながら、Ni-rich Ni-Ti 合金では 5.4.2 項で述べたように、Ti-site へ過剰 Ni 原子が置換することにより、陽電子は Ni-rich なサイトに局在化することが推測される。この場合、Fig. 6-9 で示された S-parameter の増加は主に Ni の低運動量成分との対消滅比率の増加によるから、相対的に Ni の高運動量成分は減少し、 $\alpha$  は増加する。また、Ni-rich クラスタでは電子のポテンシャルが低下することから、電子が流れ込み局在すると考えられる。Fig. 6-11 に示されるように温度の低下に伴い  $\alpha$  が増加することは、電子の局在化が温度の低下により促進されることを示唆しており、Fig. 3-5 で示された電気抵抗率の負の温度依存性は、電子の局在化の温度依存性および電子のポテ

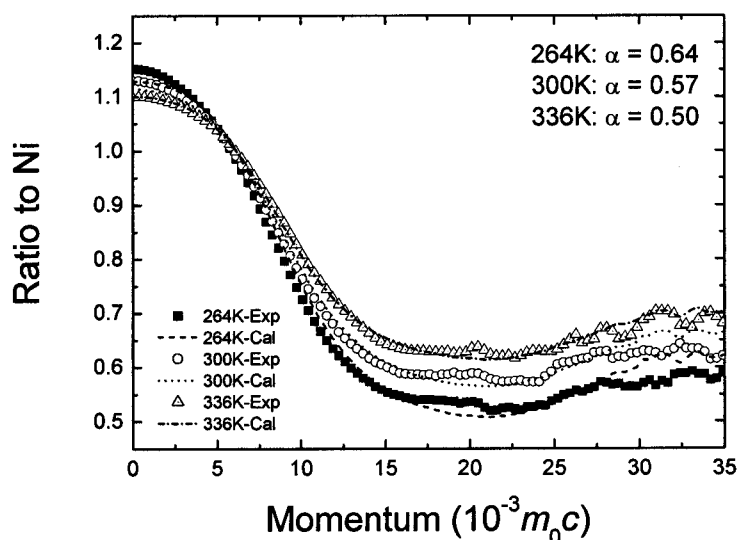


Fig. 6-11 Coincidence Doppler broadening spectra for Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> alloy. Fitted lines are also shown which are calculated by the equation of  $\{(R(\text{Ti})-1) \times \alpha + 1\} \times \beta$ .

ンシャルの変動により伝導電子の散乱が生じるためであると考えられる。また、陽電子寿命の負の温度依存性は、電子が局在することによりさらに陽電子のポテンシャルが低下し、陽電子の affinity が增加するため、陽電子はそこに捕獲されるためであると考えられる。

次に陽電子の拡散係数について推定する。本研究では以下のようなモデルを用いて拡散距離を求めた。

Soininen ら<sup>[17]</sup>によると陽電子の拡散距離は、次のように求められる。

陽電子の逆拡散率  $J(E)$  は、

$$J(E) \propto \int_0^{\infty} P(z,E) e^{-z/L_+} dz \quad (6.1)$$

で表される。ここで、 $z$  は試料表面から深さ方向の距離、 $P$  は陽電子の打ち込みプロファイル、 $L_+$  は陽電子の拡散距離である。陽電子の打ち込みプロファイルは、

$$P(z,E) = (-d/dz) e^{-(z/z_0)^m} \quad (6.2)$$

$$z_0 = A_0 (E/\text{keV})^n, \quad A_0 = (4.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2) / \rho$$

で表される。ここではパラメータとして  $m \approx 2$  および  $n \approx 1.6$  を用いた<sup>[18]</sup>。また、 $E$  は陽電子の入射エネルギー、 $\rho$  は Ni-Ti 合金の密度 ( $6.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) である。ここで、陽電子の逆拡散率と S-parameter は次の関係にある。

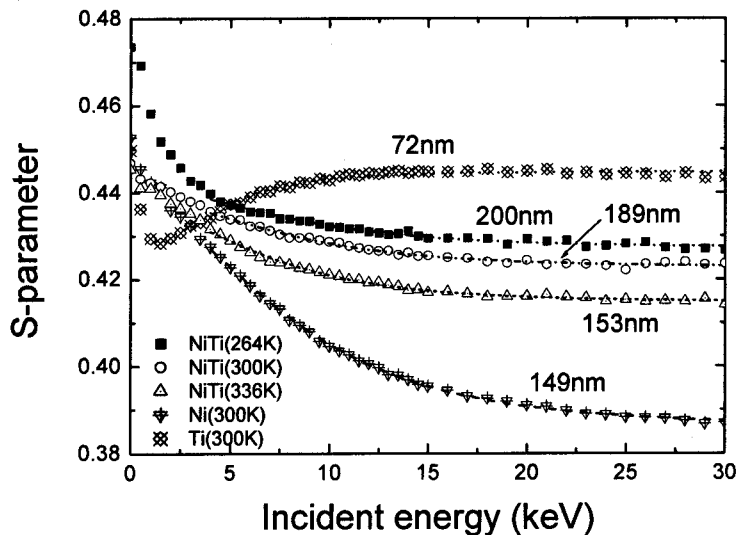


Fig. 6-12 S-parameter as a function of incident positron energy for pure-Ni, pure-Ti and Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> alloy. Fitted lines are calculated by using of eq. (6.3).

Table 6-1 Positron diffusion coefficient in Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> alloy.

Temperature (K)	Positron lifetime (ps)	Diffusion length (nm)	Diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> /s)
336	121	153	1.93
300	126	189	2.84
264	137	200	2.92

$$S(E) = (S_{\text{surf}} - S_{\text{bulk}})J(E) + S_{\text{bulk}} \quad (6.3)$$

これを、Fig. 6-9 (a)にフィット計算することにより、(6.1)式から陽電子の拡散距離が求まる。

なお、陽電子の拡散距離は、拡散係数  $D_+$  および有効陽電子寿命  $\tau_{\text{eff}}$  (完全結晶の場合は  $\tau_B$  と一致) と次の関係にある。

$$L_+ = \sqrt{D_+ \tau_{\text{eff}}} \quad (6.4)$$

以上のように求められた陽電子の拡散距離について Fig. 6-12 に示す。ここではフィット計算は 4 keV 以上のエネルギーで得られる S-parameter について行われた。Ni-Ti 合金中における陽電子の拡散距離は Ni のそれと同程度であり、また、温度の低下にともない長くなる。各温度での陽電子の拡散係数を Table 6-1 に示す。陽電子の拡散係数は、陽電子寿命を考慮しても低温で大きくなることが分かる。

一般の金属では、拡散係数は温度の低下にともない増加し、 $\log(T)$ - $\log(D_+)$  図上で直線関係にあることが知られている<sup>[17], [18]</sup> (Fig. 6-13)。Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金で求められる拡散係数の温度依存性は、低温で陽電子が局在化すると考えられるにもかかわらず、Cu(111) などと同程度であることから、今のところ自己捕獲現象については支持も否定もできない。

#### 6.4. 結言

マルテンサイト変態せず B2 構造が保持されているにも関わらず陽電子寿命の特異な温度依存性が観察された Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> 合金について 2 次元角相関法および同時係数ドップラ幅広がり法を適用することにより、以下のことが明らかとなった。

- (1) 温度の低下にともない陽電子の伝導電子との消滅比率が増加する。また、結晶格子異方性の影響が小さくなる。すなわち陽電子は格子あるいは原子核から離れた位置で電子と対消滅する。
- (2) LCW 法により Ni-Ti 合金の 2 次元および 3 次元の運動量分布が再構成された。高密度分布および低密度分布は、第一原理のバンド計算で求められた Fermi 面とよく一致する。ネスティングベクトルに関する詳細な解析は、陽電子の捕獲成分の影響などが明らかになった後の課題である。
- (3) 温度が低下するとともに、Ni-Ti 合金中の陽電子の拡散係数が大きくなる。これは一般の金属と同程度の温度変化である。

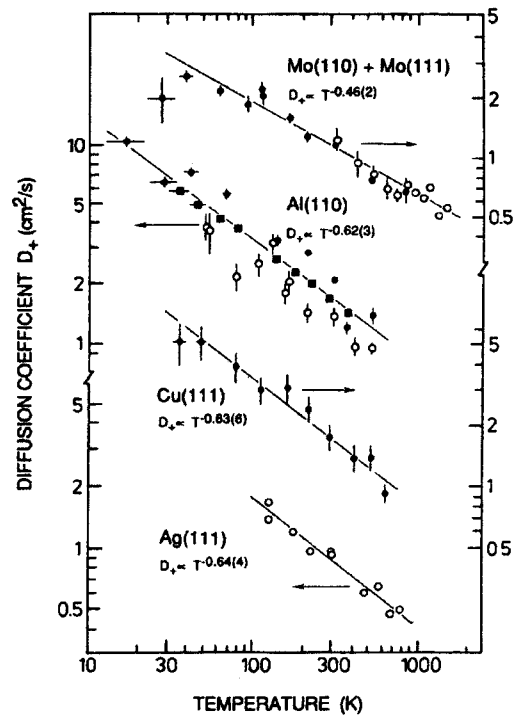


Fig. 6-13 Temperature dependence of the positron diffusion coefficient in Mo, Al, Cu and Ag<sup>[17]</sup>.

## 参考文献

- [1] G. L. Zhao and B. N. Harmon: *Phys. Rev. B* 48 (1993), 2031.
- [2] T. Kakeshita, T. Fukuda and T. Saburi: *Sci. Tech. Adv. Mat.* 1 (2001), 63.
- [3] D. A. Papaconstantopoulos, G. N. Kamm and P. N. Pouloupoulos: *Solid State Communications*, 41 (1982), 93-96.
- [4] D. G. Lock, V. H. C. Crisp and R. N. West: *J. Phys. F* 3 (1973), 561-570.
- [5] S. Tanigawa, S. Terakado, Y. Iwase, R. Suzuki, T. Komatsubara and Y. Onuki: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 52 (1985), 313-316.
- [6] S. Tanigawa, S. Terakado, K. Ito, A. Morisue and N. Shiotani: *Positron Annihilation* (1985), 282-284.
- [7] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen, and K. G. Lynn: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 2097-2100.
- [8] Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai and G. Kano: *Phys. Rev. B* 61 (2000), 6574-6578.
- [9] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai and M. Saneyasu: *Phys. Rev. B* 63 (2001), 134110-1 - 134110-5.
- [10] M. Hasegawa, A. Kawasuso, T. Chiba, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi, K. Sumino, *Appl. Phys. A: Solid Surf.* 61 (1995), 65.
- [11] M. Hasegawa, A. Kawasuso, T. Chiba, T. Akahane, M. Suezawa, S. Yamaguchi, K. Sumino, *Mater. Sci. Forum* 196-201 (1995), 1481.
- [12] G. D. Sandroock, A. J. Perkins and R. F. Hehemann: *Met. Trans.* 2 (1971), 2769.
- [13] G. M. Michal, P. Moine and R. Sinclair: *Acta Metall.* 30 (1982), 125-138.
- [14] 大庭卓也, 福田隆, 田端哲郎, 掛下知行, 宮田義一: 日本金属学会春期大会講演概要 (2001), 351.
- [15] I. Matsuo, H. Kawata and N. Shiotani: *Phys. Rev. B* 64 (2001), 195132.
- [16] E. Sato, K. Ohtake, R. Yamamoto, M. Doyama, K. Endo; *Solid State Comm.*, 54 (1985), 45-48.
- [17] E. Soininen, H. Huomo, P. A. Huttunen, J. Mäkinen, A. Vehanen, and P. Hautojärvi: *Phys. Rev. B* 41 (1990), 6227-6233.
- [18] S. Valkealahti and R. M. Nieminen: *Appl. Phys.* A49 (1989), 647.

## 第7章．総括

陽電子消滅法は、原子空孔や転位など空孔型格子欠陥、また電子構造を敏感に検出できる手法である。本研究ではこの陽電子消滅法のうちで最も代表的な、陽電子寿命法、2次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法を用いて、Ni-Ti系形状記憶合金におけるマルテンサイト変態の前駆現象について調べた。

第1章では、研究背景および目的について述べ、第2章では、本研究で用いた陽電子消滅法の各手法の原理と解析方法、また第一原理計算による陽電子寿命評価の方法について述べた。

第3章ではマルテンサイト変態する2元系 Ni-Ti 合金について陽電子寿命法を用いてマルテンサイト変態前後の格子欠陥や電子状態の変化について明らかにした。さらに、マルテンサイト変態を抑制した2元系 Ni-Ti 合金の陽電子寿命の温度変化から、その負の温度依存性について考察した。第4章では時効処理を施した2元系 Ni-Ti 合金および3元系 Ni-Ti系合金を用いて、変態経路の違いが陽電子寿命の温度変化に及ぼす影響について調べた。一方、第5章で第一原理計算により陽電子寿命を求め、第3章および第4章で得られた実験結果と比較し検討を行った。以上より次に示すような知見が得られた。

- (1) 2元系 Ni-Ti 合金では構造空孔が導入されない。Ni-rich Ni-Ti 合金では、化学量論組成からのズレは Ni 不正原子が Ti サイトに置換されることにより B2 構造は保持される。
- (2) 3元系  $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{X}_x$  ( $\text{X} = \text{Fe} (x < 4), \text{Mn} (x < 2), \text{Co} (x < 3.5), \text{Cu} (x < 20)$ ) 合金では、構造空孔は存在しない。
- (3) 2元系 Ni-Ti 合金において、マルテンサイト変態温度よりも 100 K 以上も高い温度から陽電子寿命が異常に長くなる負の温度依存性が観察された。また、B19' 相における陽電子寿命は理論計算により求められるそれよりも 25 ps 以上も長い。
- (4) マルテンサイト変態しない2元系 Ni-Ti 合金においても同様に陽電子寿命の負の温度依存性が観察された。低温域における陽電子寿命は理論計算により求められるそれよりも 25 ps 以上も長い。
- (5) B2-R-B19'相変態および B2-B19-B19'相変態する3元系 Ni-Ti 合金において、B19'相変態よりも高い温度で陽電子寿命の負の温度依存性が観察された。

さらに、(3) ~ (5)に挙げた陽電子寿命の負の温度依存性について、その起源は各合金について陽電子-電子相互作用 (positron-electron interaction) にあると考え、マルテンサイト変態せず B2 構造を維持する  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  合金を用いて陽電子寿命で求められる電子密度以外の電子構造の変化について2次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法を用いて調べた。ここで得られた知見は次のようにまとめられる。

- (1) 温度の低下にともない低運動量成分との対消滅比率が増加し、結晶格子異方

性の影響が小さくなる。これは、Ni-rich なサイトへの陽電子の局在化およびそのサイトにおける格子緩和により、陽電子と伝導電子の消滅比率が増加するためであると考えられる。

- (2) LCW 法により 2 次元および 3 次元の運動量分布が再構成され、この結果は、第一原理計算で求められた Fermi 面とよく一致した。

2D-ACAR より求められる仮想的な捕獲成分の FWHM が 10.2 mrad と大きい (バルク成分は 11.2 mrad) ことは、陽電子が原子空孔よりも大きいサイズで局在化していることが示唆しており、また 2D-LCW で示された運動量分布の等高線が reduced-Brillouin zone に垂直でないことは、陽電子周りの格子が陽電子を中心に外側へ緩和していることを示唆している。相変態のメカニズムを明らかにするネスティングベクトルの決定のためには陽電子の捕獲成分について明らかにする必要がある、今後の課題である。

以上は、陽電子寿命が長くなる、すなわち消滅サイトの電子密度が低下することと、陽電子が局在化することは、格子軟化を伴った陽電子のセルフトラップ (self trap) に起因するという推測を極めて強く支持する結果である。しかしながら、陽電子の拡散係数の温度変化が純金属のそれとほぼ等しいことは、陽電子が局在化することに対して否定的な結果であり、今後課題が残る。Ni-Ti 合金における陽電子寿命の負の温度依存性は、陽電子のセルフトラップと共鳴捕獲 (resonance trap) による捕獲速度の温度変化、および相変態前駆現象と関連する電子-格子相互作用 (electron-phonon interaction) による電子構造の温度変化との競合により現れる現象であると考えられる。

以上のように本研究で、陽電子消滅法により Ni-Ti 形状記憶合金におけるマルテンサイト変態の前駆状態における電子構造の変化について、初めて直接的な情報が得られたものと考えている。マルテンサイト変態の核生成成長機構といわれる変態のメカニズムの解明につながることを期待される。

## 本研究に関する研究発表

### 投稿論文

- (1) Study of Martensitic Transformation in NiTi Alloys by In-Situ Positron Lifetime Measurement; J. Katsuyama, N. Matake, P. Chalermkarnnon, H. Araki and Y. Shirai, The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing Vol. 2 (2001) pp. 1795-1798.
- (2) Study of Pre-Martensitic Phenomena of NiTi alloys by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; J. Katsuyama, P. Chalermkarnnon, H. Araki and Y. Shirai, Materials Science Forum Vols. 394-395 (2002) pp. 217-220.
- (3) Anomalous Temperature Changes of Positron Lifetime and Electrical Resistivity in B2-NiTi Alloys; J. Katsuyama, T. Kobayashi, P. Chalermkarnnon, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai, Materials Transactions, Vol. 43, No. 7 (2002) pp. 1489-1493.
- (4) Pre-martensitic phenomena of thermoelastic martensitic transformation of NiTiCu alloys studied with positron annihilation lifetime spectroscopy; J. Katsuyama, H. Araki M. Mizuno and Y. Shirai (accepted)
- (5) Anomalous Temperature Dependence of PAL and 2D-ACAR in NiTi; J. Katsuyama, T. Chiba, T. Akahane, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai (submitted)

### 口頭発表

- (1) 陽電子消滅法によるNiTi合金のR相変態のその場測定; 勝山仁哉, 松本武, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治. 日本金属学会 2000年 秋期大会, 2000/10/2
- (2) Study of Pre-Martensitic Phenomena of NiTi alloys by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy; J. Katsuyama, P. Chalermkarnnon, H. Araki and Y. Shirai. Shape Memory and Superelastic Technologies and Shape Memory Materials (SMST-SMM 2001), China, 2001/9/5
- (3) NiTi 形状記憶合金にみられる相転移前駆現象の陽電子寿命その場測定; 勝山仁哉, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治. 日本金属学会 2001 秋期大会, 2001/9/22
- (4) 陽電子寿命法による NiTi 合金におけるマルテンサイト変態前駆現象の研究; 勝山仁哉, 小林剣人, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治. 日本金属学会 2001 秋期大会, 2001/9/24
- (5) NiTi の陽電子寿命の温度変化; 勝山仁哉, 小林剣人, 荒木秀樹, 水野正隆, 白井泰治. 日本物理学会 2002年 春季大会, 2002/3/25
- (6) NiTi における陽電子寿命と電気抵抗の異常な温度変化; 勝山仁哉, 荒木秀樹, 水野正隆, 白井泰治. 日本物理学会 2002年 秋期大会, 2002/9/7
- (7) NiTi にみられる相変態前駆現象の陽電子寿命と同時計数ドップラー幅広がりその場測定; 勝山仁哉, 赤羽隆史, 千葉利信, 荒木秀樹, 水野正隆, 白井泰治. 日本金属



学会 2002 年 秋期大会, 2002/11/2

その他の投稿論文

- (1) Time-dependent nature of displacive transformations in Fe-Ni and Fe-Ni-Mn Alloys under magnetic field and hydrostatic pressure; T. Kakeshitaa, J. Katsuyama, T. Fukuda and T. Saburi, Materials Science and Engineering A312 (2001) 219-226.

## 謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、この上ない研究環境と、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 白井泰治先生 に深く感謝するとともに、心より厚く御礼申し上げます。

学部4年次より終始、懇篤なご指導を頂き、また本論分の作成にあたり御多忙な中有益な御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 掛下知行先生 に心から感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、御多忙であるにもかかわらず有益な御助言と懇切な御高閲を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 馬越佑吉先生 に厚く感謝の意を表します。

日頃より種々有益な御助言を頂き、また討論を頂きました大阪大学大学院工学研究科助教授 荒木秀樹先生 に心より厚く御礼申し上げます。また、大阪大学大学院工学研究科助手 水野正隆先生 には、DV-X $\alpha$ 法を用いた陽電子寿命計算において多大なる御尽力と御助言を頂きましたことを深く感謝申し上げます。

2次元角相関法および同時計数ドップラー幅広がり法の測定や解析に関して、ご多忙にも関わらずご協力頂きましたNIMS独立行政法人物質・材料研究機構 千葉利信博士および赤羽隆史博士には、心から感謝致します。

最後に、本研究の遂行にあたり、ご援助頂いた白井研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。