

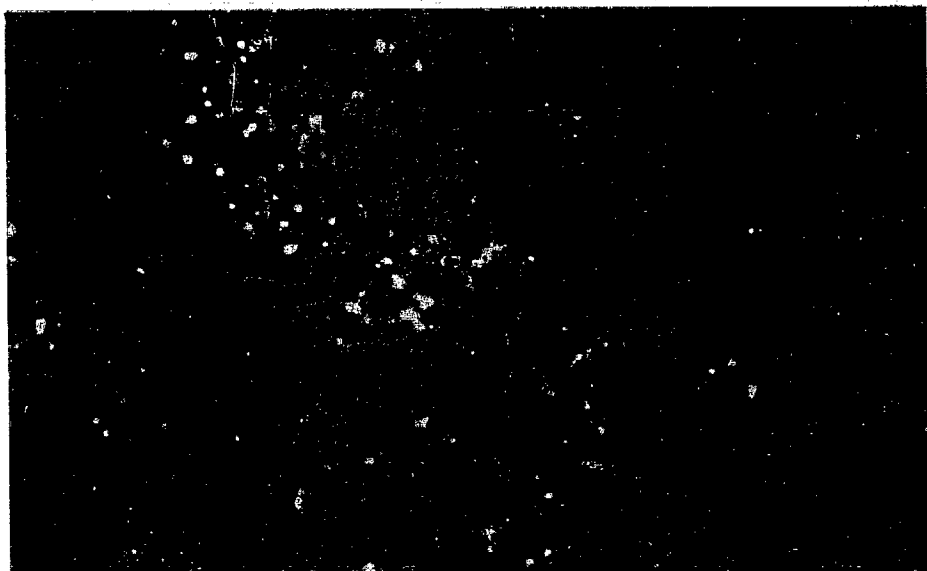
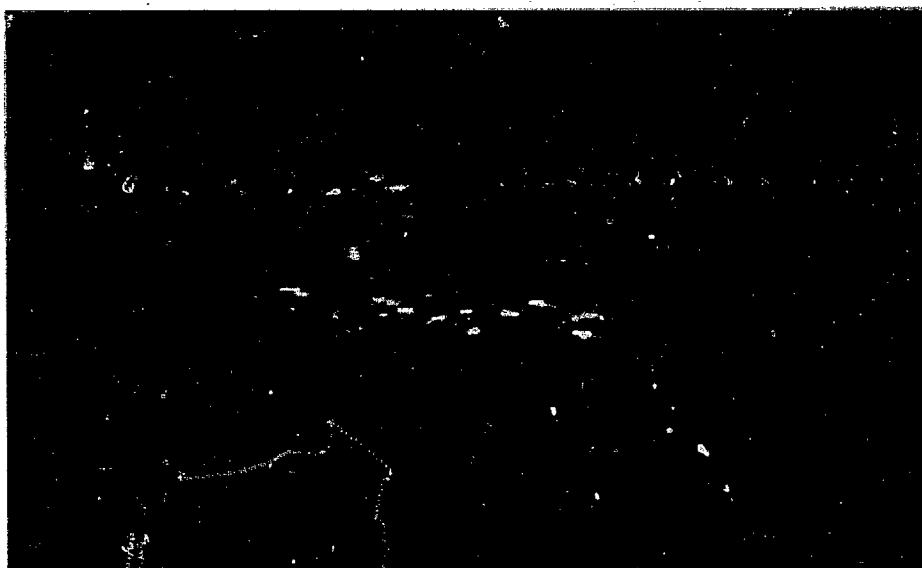
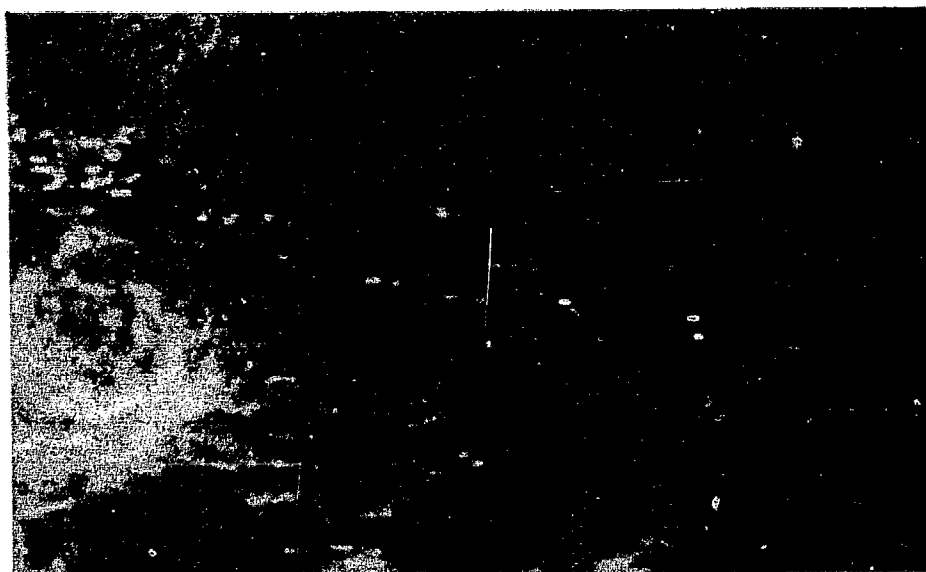
LiF 結晶の照射損傷

研究報告 No. 14

1960年12月

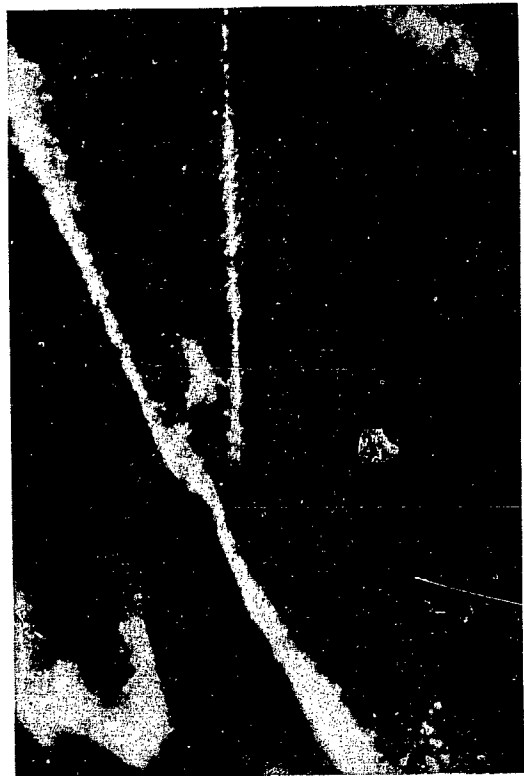
日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

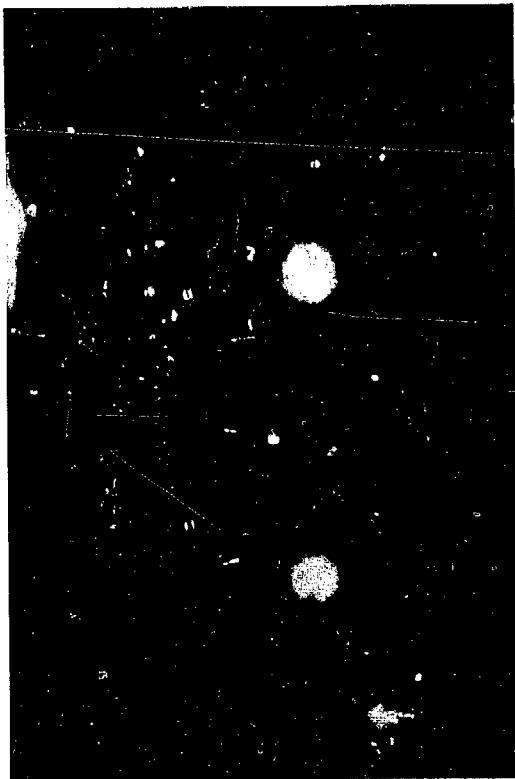




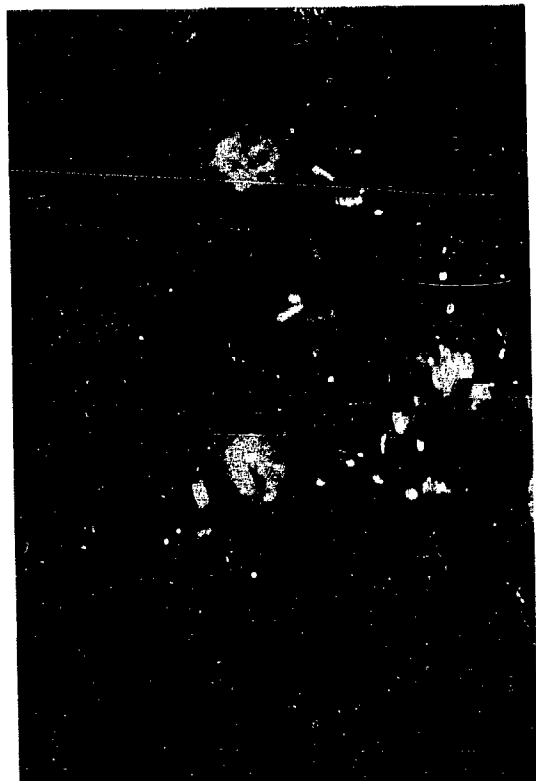
Parallel dislocation network.



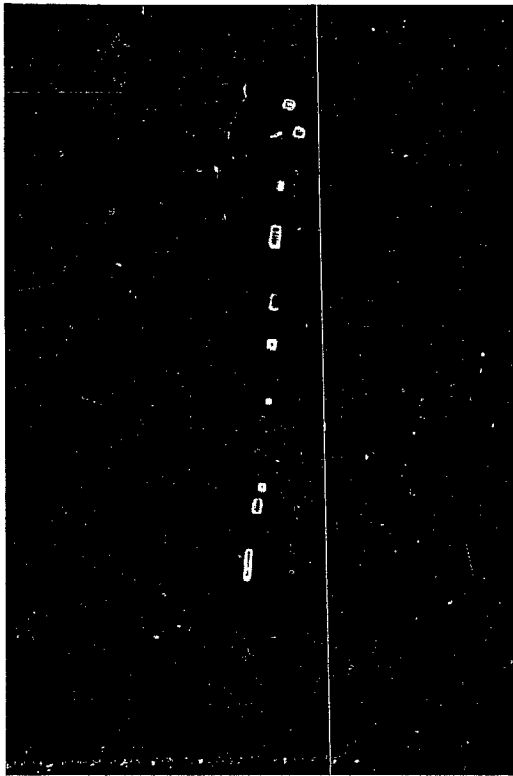
Polygonal dislocation network.



The light scattering centers forming the series or isolated. The cavities generated along the sub-boundaries are seen near the upper corners. Annealed at 820°C for 10 min. $\times 250$



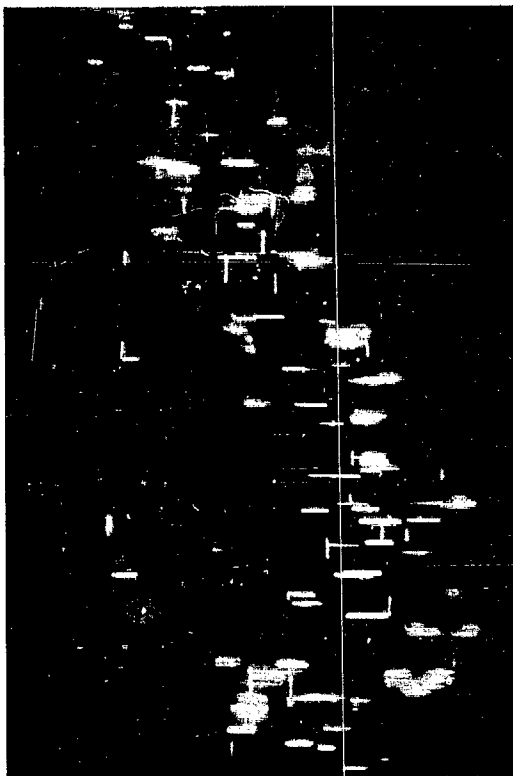
Both the series and the isolated are seen.



The series of square cavities.
Annealed at 820 C. for 10 min. $\times 1000$



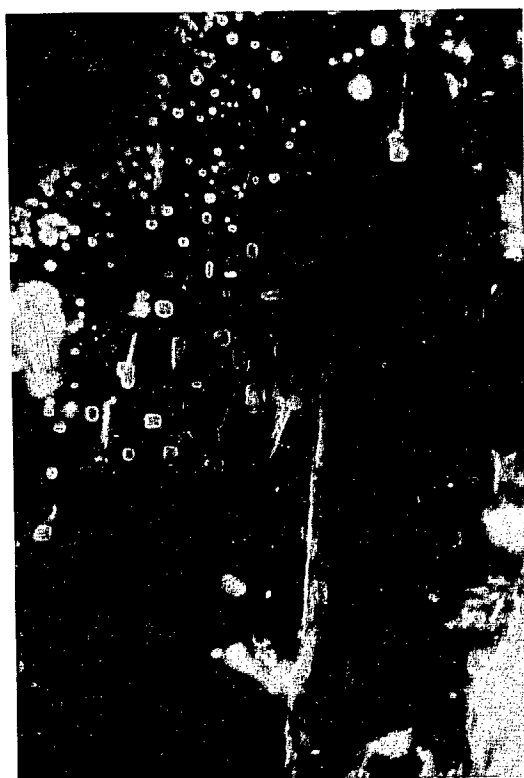
The grown-up cavities, the length of the largest is about 30μ .
The compounded cavities are also seen.
Annealed at 800 C for 20 hours $\times 250$



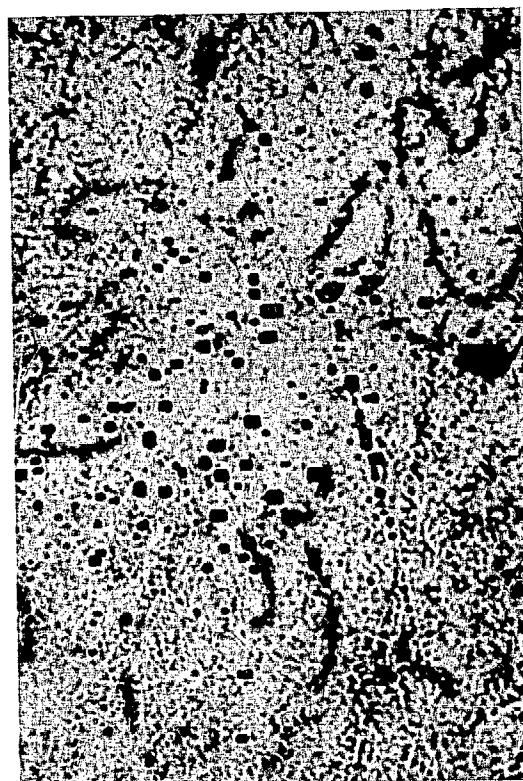
A part of sub-boundary on which the line cavities generated. The focal plane is parallel to (110).
Annealed at 700 C. for 1 hour $\times 500$



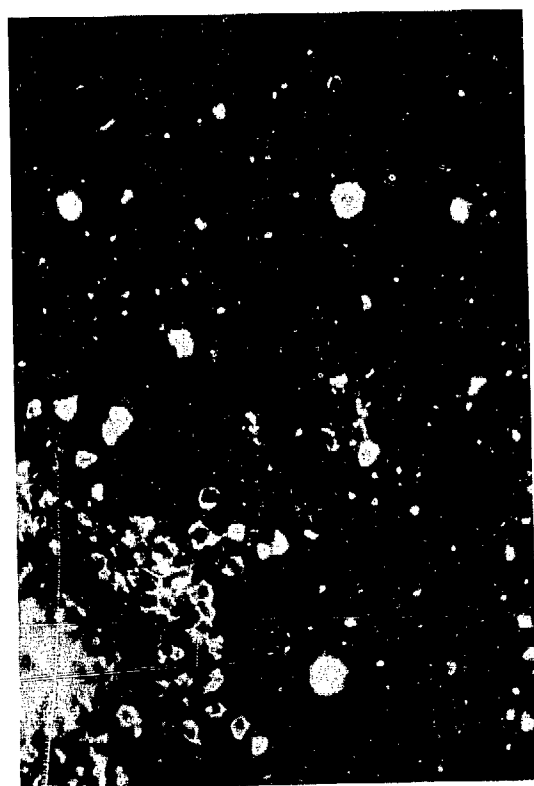
The square cavities of various shapes along a sub-boundary. Many square rod cavities were observed in the (110) cut specimen. This focal plane is parallel to (110). Annealed at 750 C for 1 hour. $\times 500$



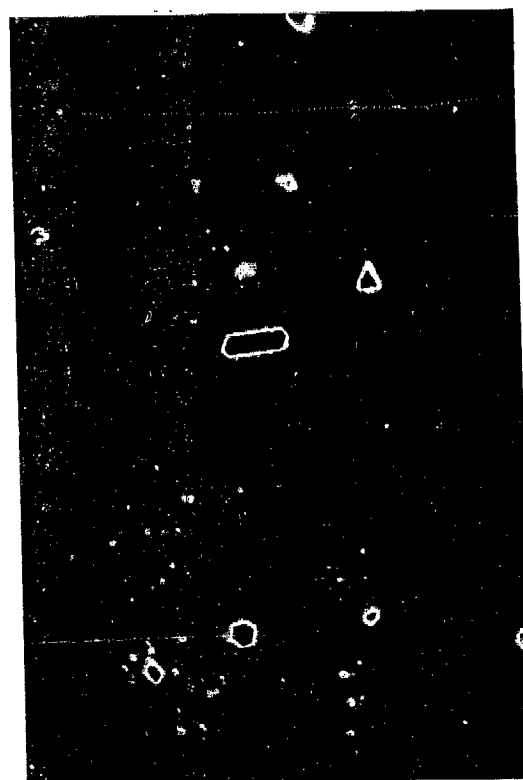
The cavities generated along a sub-boundary near the surface. Some of them got out of square shape after heated to melting point. Annealed at 820°C for 10 min. $\times 1000$



The square etch pits on the (110) polished surface observed after annealing at 600°C for 1 hour. $\times 1000$



The hexagonal and rhombic etch pits on the (110) polished surface observed after annealing at 650°C for 1 hour. $\times 500$



The trigonal and hexagonal etch pits on the (110) polished surface observed after annealing at 700°C for 1 hour. $\times 1000$

LiF 結晶の照射損傷

要 旨

JRR-1 中で熱中性子 ($2 \times 10^{17} \text{ nvt}$) 照射した LiF 単結晶を次第に高温にして 10 分間ずつ焼鈍し、各過程での格子定数と光学吸収を常温で測定した。顕微鏡による観察も同時におこなった。

照射による膨張の回復を表わす焼鈍温度に対する格子定数の曲線は段階を持っており、これらが M 帯, F 帯の増減と顕著な対応を示す。いったん回復してからさらに高温で膨張を示すが、これは顕微鏡で観察される内部の空洞の形成に対応する。空洞は焼鈍の温度, 時間にもなって (100) 面に平行な面で囲まれた直方体に成長するが、この形成は結晶中の転位組織に密接な関係があるように思われる。

固体物理研究室

久 保 和 子
本 橋 治 彦
片 野 吉 男

Radiation Effects in LiF Crystal.

Abstract

The lattice parameters and the optical absorptions of LiF single crystals which were irradiated with neutrons of $2 \times 10^{17} \text{ nvt}$ in the reactor (JRR-1) and isothermally annealed at successively higher temperatures up to 800°C were measured at room temperature. The microscopic observations were also carried out.

The steps in the recovery curve of lattice parameter *vs* annealing temperature remarkably correspond to the increase and decrease of the M-band and F-band (colloidal) and the last step corresponds to the formation of the cavities in the crystal which appear to have a close connection with the dislocation network in the crystal.

Solid State Physics Laboratory

KAZUKO KUBO

HARUHIKO MOTOHASHI

YOSHIO KATANO

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法 (照射, 焼鈍, 測定)	1
3. 測定結果	1
4. 顕微鏡による観察	4
5. 結果の考察	4
6. 結 び	5
文 献	6

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Method for Experiments ((Irradiation, Annealing, Measurements.)	1
3. Results	1
4. Observation by Microscope	4
5. Consideration	5
6. Acknowledgements	6

FIGURE CONTENTS

Fig. 1 The lattice parameters of neutron irradiated
LiF after successive annealing

Fig. 2 The absorption spectrum of neutron
irradiated LiF after successive annealing
(a) 150~273°C (b) 300~430°C
(c) 550~800°C

1. 緒 言

LiF を熱中性子で照射すると、 $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{H}^3$ 反応によって、変位される原子が非常に多くなり、照射損傷が比較的少い照射量で観察される利点がある。原子の変位によって起きる著しいことは膨張であるが、LiF の照射による膨張については、BINDER & STURM^{1,2)}, KEATING³⁾, SENIO & TUCKER⁴⁾, MAYER, PERIO, GIGON & TOURNARIE⁵⁾ および SMALLMAN & WILLIS⁶⁾ によってよく調べられている。これらを総括して 10^{17} *nut* くらいまでは Frenkel defects ができるだけで、欠陥は孤立した空孔と格子間原子であるが、 10^{17} *nut* 以上になると、空孔とか格子間原子の集合ができるといわれている。

照射によって光学的性質が相当敏感に変化することはすでによく知られている。LiF の場合には、X 線、 γ 線のような ionizing radiation に対する変化についてはかなり調べられている⁷⁻¹²⁾ が、中性子照射した場についてはほとんど見るべきものがない。これは欠陥が複雑になるとともに、濃度の高い吸収帯が重畳

して、測定器の範囲で分離が困難になることによるのであろう。

著者らは JRR-1 中で熱中性子 2×10^{17} *nut* 照射した LiF 単結晶を次第に高温にして焼鈍し、各段階での格子定数と光学吸収を測定した。これらの間には興味ある関連性がみられる。さらに格子定数が最小値(回復値)に達し再び増加し始めるころから、内部に光の散乱源が発生することを顕微鏡観察で認めた。この中の多くは、高温になるにともない成長して、(100)面に平行な面を持つ直方体になる。それらの前身が SMALLMAN & WILLIS⁶⁾ や LAMBERT & GUINIER^{13,14)} によって X 線小角散乱の方法で見出されたものであろう。四角い泡については SENIO¹⁵⁾ や GILMAN & JOHNSTON¹⁶⁾ の報告があるとおおり、sub-boundary に多くでき、高温ほどまた長時間ほど大きくなる。1 μ 程度までは鮮かな干渉色を呈して美しい。sub-boundary 以外のところにてできるものについても、形成は dislocation と密接な関係がありそうである。

2. 実験方法 (照射, 焼鈍, 測定)

試料は HARSHAW の単結晶および堀場製作所の製品中、光学的に良い部分から辟開したもので、X 線と光学吸収の測定をおこなった。顕微鏡観察には (100) 切断し研磨したものも用いた。

照射は JRR-1 (Water Boiler 型原子炉) でおこなう。照射量は熱中性子が約 2×10^{17} *n/cm*²、高速中性子が約 2×10^{16} *n/cm*²、さらに 10^7 r 程度の γ 線である。照射の温度は 50°C を超えない。

焼鈍は空気中で、等温に 10 分間保つ方式を採用した。

150°C から 800°C まで次第に高温にしたが、間隔は第 1 回目が 50°C、第 2 回目が 20°C、最後に 10°C とした。焼鈍結果は焼鈍の履歴に左右されることが期待されるが、3 回の焼鈍の結果には定性的には矛盾は認められない。

X 線回折、光学吸収の測定および顕微鏡による観察はすべて常温でおこなった。X 線回折測定は Geiger Flex (理学電機)、光学吸収測定は Cary 分光光度計 Model 14 (Applied Physics)、顕微鏡観察は Panphoto (Leitz) によった。

3. 測定結果

第 1 図に処理温度上昇にともなう格子定数の変化(回復を含む)を示す。黒丸は第 1 回の結果で、測定

精度はあまりよくない。しかし SENIO & TUCKER⁴⁾ の同様な実験と同程度の傾向は示している。精度を上げ

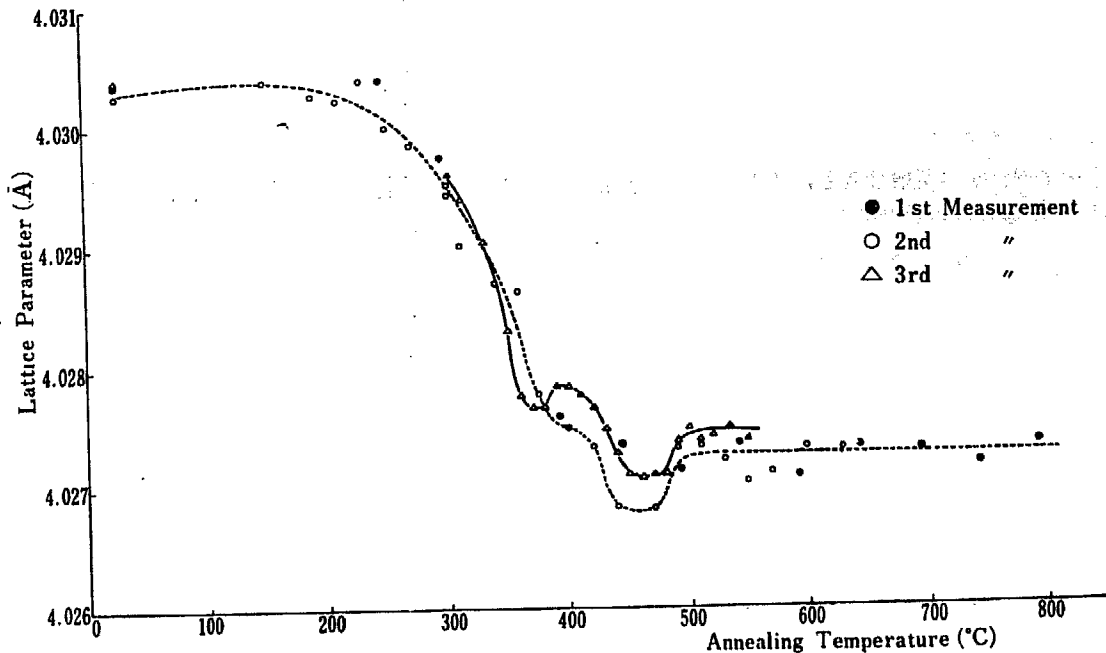


Fig. 1 The lattice parameters of neutron irradiated LiF after successive annealing

るために、 20°C 間隔に温度を上げて測定した結果が白丸である。新しく 400°C 付近に回復速度の変わるところが見られ、また 500°C 前後から再び格子定数が増加した後一定になる傾向があるので、これらを確かめるために 10°C 間隔で温度を上げて測定した。この結果は三角の印で示される。 400°C 付近の回復の速度は明らかな極小、極大を示し、格子定数の回復が単調でないことを顕著に表わしている。さらに 450°C 付近でいったん最小値（ほぼ照射前の格子定数）に達した後、 500°C 前後で再び増加して一定値になることも確かである。

同時におこなった光学吸収の測定の結果を第2図に示す。

(a)図では 150°C から 273°C までの熱処理に対する吸収の変化を熱処理前の吸収特性とともに見ることができる。

照射したまま熱処理しない試料は、紫外から可視部ほとんど全域にわたり不透明で、わずかに赤色光を通し真黒である。 $900\text{ m}\mu$ あたりから吸収が少なく、 1μ より長波長ではほとんど透明になる。熱処理をすると

吸収の長波長端は長波長側に移動する。しかし 270°C 付近から逆転して、透明な領域が短波長側に向って広がってくる。(b)図はこの様子を示している。 380°C くらいから M-band といわれる $450\text{ m}\mu$ の吸収が現われ、 400°C にならないうちに bleach してしまう。さらに 410°C になると吸収の peak が明瞭になり、約 $265\text{ m}\mu$ に極大値をもち、この吸収帯が F 中心の熱処理によってできる colloid band と一致する。この吸収帯は 430°C から 470°C の間で（試料によって多少変動が見られる）bleach してしまう。これより高温では 530°C くらいまで吸収は単調に減少し近紫外部でも透明になる。さらに高温に処理すると再び吸収が増加する。この様子を(c)図がよく示している。 700°C あたりから試料に白濁が認められるから、全域にわたる Optical Density 増加は光の散乱によるものであろう。

測定に用いた試料は厚さ 1.03 mm に辟開した薄板である。図中に記入した温度は、その吸収曲線が次第にその温度まで10分間焼鈍した結果であることを表わす。

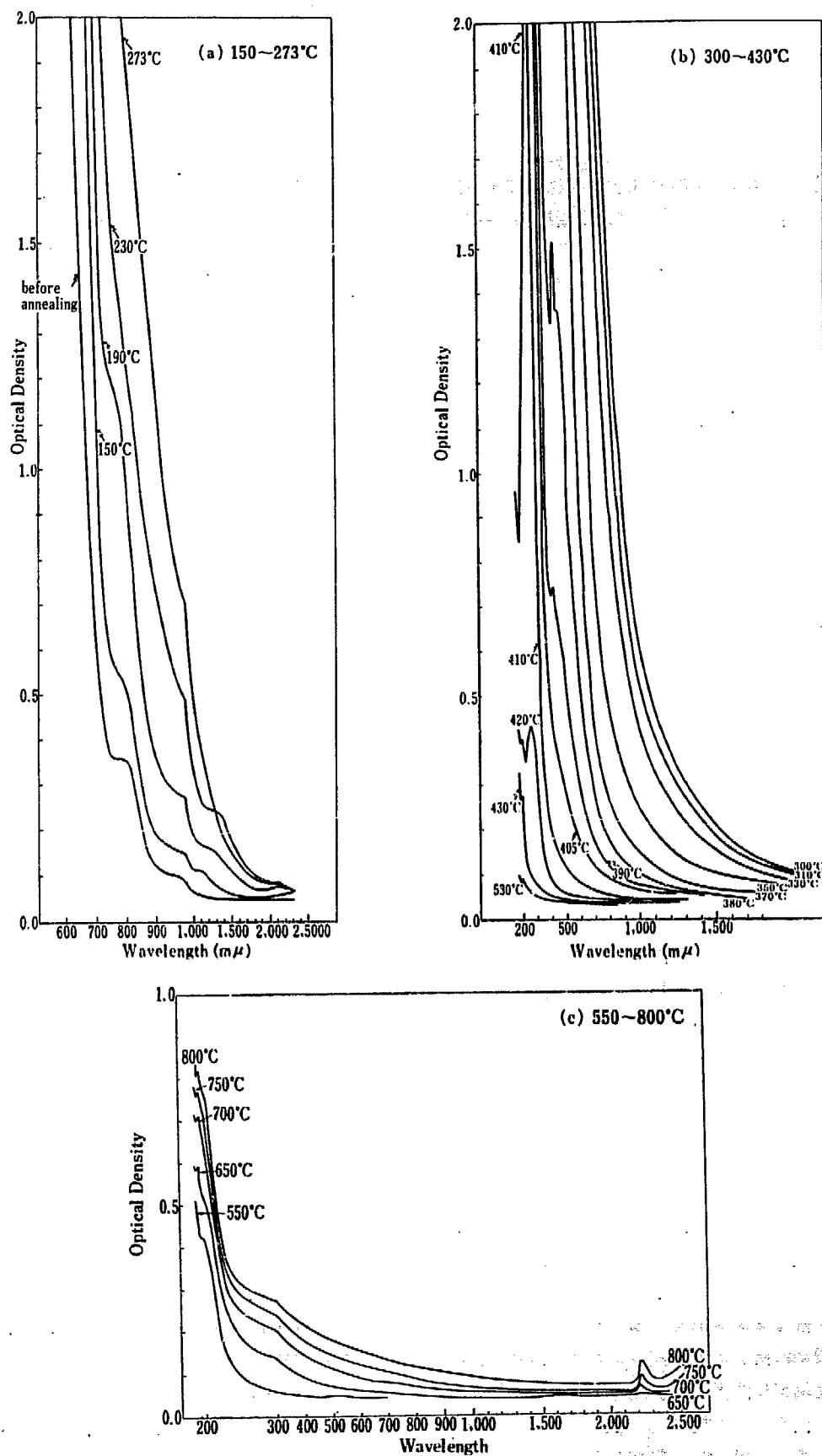


Fig. 2 The absorption spectrum of neutron irradiated LiF after successive annealing

(a) 150~273°C (b) 300~430°C (c) 550~800°C

4. 顕微鏡による観察

中性子照射した LiF を熱処理する場合にできる空洞についての従来^{13~16)}の報告では、観察は反射顕微鏡で辟開面についておこなっている。高温処理した試料は表面に泡を生じて光を散乱し、内部を見ることがそのままでは容易でないからであろう。しかしながら辟開面だけを観察するのは、全体の様子を理解するのに非常に制約を受ける。われわれは位相差法を採り、透過で全体にわたって観察した。

次第に高温に熱処理してゆくと、450°C くらいからすでに内部になにか散乱源があることが、暗視野でわずかに認められる。500°C くらいで数も増し、存在が明らかになるが、まだ形は分らない。550°C くらいまで上げると、内部の散乱源の中に確かに四角いものが認められてくる。これ以上は温度を上昇させるにとともに、四角の断面を持つものが増加するとともに、平均的に大きくなる。形は四角の断面が線状のものから正方形まですべてあり、その辺は (100) に平行である。800°C で 20 時間熱処理したもので角が丸みを帯びたほかは、一般に角は直角を保ち、矩形、またはその複合である。分布状態をみると、GILMAN & JOHNSTON¹⁰⁾ のように sub-boundary や crack 付近に多く密集して存在するので、これによって sub-boundary の形が見られるくらいである。Sub-boundary に沿って、細長いのが同じ方向に並んでいるのもよく見られるが、規則性は見出されない。

Sub-boundary や表面の付近は約 30 μ の近傍中に

はごく少数しか見当たらない。そして表面から約 30 μ 入ったところには線状のものが多く、sub-grain の内部では空洞の数は多くなく、孤立している。sub-grain によって空洞の出来方が異っており、極端な場合には小さな散乱源 (必ずしも四角かどうかわからない) が系列を作ったり、全然不規則に散在したりする。系列が環になっているのも見られる。温度および時間とともに必ずしも四角い空洞に成長しないで、終まで小さな散乱源として残留するものも多い。相隣る sub-grain で空洞の成長の仕方ははなはだしく異なるところも見られ興味深い。

一方表面に出る泡は割れ目や辟開の step などにもまず出やすい。高温になるとなんでもないところにも出る。表面の泡は一般に四角ではなく、丸いものが多い。密になると、つながって形が不規則になる。時にはかなり大きい四角い泡が表面に見られ、反射顕微鏡で干渉色を呈することもある。割れ目の近くなどに多い。これらは高温になるとつながったり、角が丸くなったたり大きいものでは干渉色が一樣でなく (厚さが一樣でなく) なったりする。

表面の泡はブツ素ガスが分離して出てくることによるらしい。熱処理に使用する磁製ルツボが侵されたことと、650°C から 700°C にかけて、(110) 切断の試料に三角や六角の腐食孔が見られたことなどから、上のように推定される。上述の観察結果の多くは掲載する顕微鏡写真中に見ることができる。

5. 結果の考察

中性子照射した LiF を次第に高温に焼鈍する各段階での X 線回折による格子定数の測定、光学吸収の測定ならびに顕微鏡による観察を、比較して検討すると、相互に密接な関係があることがわかる。

第 1 図で最初に格子定数が減少し始める点は、光学吸収の長波長端が長波長側に移動していたのが逆転して短波長側に向う点に対応する (約 270°C)。400°C 付近で格子定数の回復速度の変化があるが、これは第 2 図(b)に見られるように、この付近で M-band (450

m μ) が測定され、やがて消失する。この消失がほぼ第 1 図の極大点に一致する。さらに第 1 図の 450°C あたりからの極小には 410°C くらいから現われて 430°C ~ 470°C で消失する 265 m μ band が対応する。(LiF では F-band が 245 m μ にあり、400°C くらいに熱すると、F 中心の colloid による吸収帯が 270 m μ にできる。したがって熱処理の条件によって colloid band は 245 ~ 270 m μ の任意の値を取りうる。第 2 図(b)の 265 m μ band は明らかにこの colloid band

である.)

熱処理による吸収の長波長端の移動および逆行については、全然現在の段階で解釈できない。したがってこれと対応している格子定数の回復も論じられない。しかし、これに続く極小から極大への格子定数増加が $450 \text{ m}\mu$ band に対応していることは、 $450 \text{ m}\mu$ band がもし本当に M-中心によるものならば、M 中心の、より複雑な中心への推移と解することができる。例えば R 中心にしてもその一つと考えられる。

400°C 付近の極大から次の極小 (回復値) への減少はかんたんな colloidal F-中心が空孔と格子間原子の再結合によって消失する過程を示すものであろう。

回復を示す初めからずっと、空孔と格子間原子の再結合がおこなわれていって、途中で M-中心からさらに複雑な中心への推移が入って回復の変速をしているとも考えられる。中性子で照射した LiF では、ionizing radiation の場合と違って吸収中心も複雑であり、第 2 図 (b) でも吸収帯は F にしても M にしても、他の未知の吸収帯をとまなっている。吸収中心とか、回復の機構とかは相関連して複雑性を示しているので、結論を下すためにはかなりの実験を必要とするであろう。

次に回復値に達した格子定数が再び増大するのは、第 2 図 (c) に見られる吸収の増加に対応している。これは本当の吸収ではなくて、散乱による透過光の損失である。散乱源の大きさの分布が広がっているため、広い波長域にわたっていると解釈すべきであろう。散乱源は多く内部の空孔とか表面の泡であることは顕微鏡観察から確かめられる。空孔でない内部の散乱源が colloidal Li として存在する可能性はあるわけであるが光学吸収からは認められなかった。

空孔が sub-boundary や割れ目に稠密にでき、その付近および表面から約 30μ の範囲にはごくわずしか見られないことは、空孔に入っていた気体、恐らくフッ素が dislocation を伝って表面に逃げることを考えさせる。内部の散乱源の系列も dislocation の network に

関係ありそうに見える。空孔形成が中性子照射に特有なものかどうか確かめるためにした γ 線照射の結果では、 10^6 r 以上の照射量でも四角い空孔は見られない。中性子照射された LiF の空孔の形成が、もし dislocation に密接に関係するものならば、中性子照射の際に生ずる原子の変位は ionizing radiation ではとうていできないおびただしい dislocation をともなって起きるとみなすことができる。

熱処理にともなう表面の変化の様相も、 γ 線照射したものを熱処理したのではほとんど変化が見られなかったのに比較すると、いちじるしい違いがある。これは恐らく、分裂生成物およびフッ素ガスの拡散脱出によるものであろう。表面近くに行ける大きい四角または角の崩れた泡状の空隙は、反射顕微鏡の視野で干渉色を呈するが、内部の空孔に比べて数倍大きいので同じ性質のものかどうかわからない。また辟開面の slip line の jog にできる空隙と、顕微鏡下では区別できない。立ち入った考察をするには材料が貧弱であるが、なにか dislocation の jog に格子空孔ができるという Seitz の機構を想起させるものがある。表面に四角の孔 (反射で干渉色がないから抜けている) があるのは、フッ素と熱による腐食孔であろう。これは (110) 研摩面によく出た。この面には六角や三角の腐食孔もできたことは上に述べたが、研摩面の性質の片鱗を示すものであろう。

内部の空孔が、フッ素イオンが脱出した結果できる空孔の集りであると、LAMBERT & GUINIER, GILMAN & JIENSTON が推論している。LiF 格子からフッ素イオンが脱出すると、格子の弛緩から定数の増加が考えられる。第 1 図で、格子定数が 500°C 付近から増加しているのは、ちょうどその温度くらいで顕微鏡下で散乱源が認められるのと考え合わせて、空孔の形成によるものようである。格子定数の最後の飽和値は、照射前の格子定数より明らかに大きく、増加する前の極小値が回復値である。

6. 結 び

JRR-1 中で熱中性子 $2 \times 10^{17} \text{ nvt}$ 照射した LiF 結晶を、次第に高温の焼鈍過程で測定した格子定数、光学吸収スペクトルおよび顕微鏡による観察結果は、上に述べたように緊密に関連していて、あたかも焼鈍機

構の一端を見通したような感じがする。しかしながら照射損傷は照射量ならびに照射温度の関数であるのでその焼鈍の機構も当然それらに左右される。本研究は照射量、照射温度などを parameter とする広範囲の

研究のいとぐちと考えたい。電気抵抗、熱伝導なども重要な対象として今後の研究にまつ。

終りに、試料の照射についてお世話下さったJRR-1

管理課、顕微鏡を使用させて頂いた放射化学研究室に心からお礼申上げる。

文 献

1. BINDER & STURM: *Phys. Rev.* **96** (1954) 1519.
2. BINDER & STURM: *Phys. Rev.* **106** (1957) 106.
3. KEATING: *Phys. Rev.* **97** (1955) 823.
4. SENIO & TUCKER: KAPL-M-POS-1 (1956)
5. MAYER, PERIO, GIGON & TOURNARIE: *Geneva* p 1362 (1955)
6. SMALLMAN & WILLIS: *Phil. Mag.* **2**(1957) 1018.
7. GHORMLEY & LEVY: *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 548.
8. PRINGSHEIM & YUSTER: *Phys. Rev.* **78** (1950) 293.
9. DELBECQ & PRINGSHEIM: *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 794.
10. DELBECQ, PRINGSHEIM & YUSTER: *Z. f. Physik* **138** (1954) 266.
11. PRINGSHEIM: *Z. f. Physik* **136** (1954) 573.
12. MADOR, WALLIS, WILLIAMS & HERMAN: *Phys. Rev.* **96** (1954) 617.
13. LAMBERT & GUINIER: *Comptes rend.* **244** (1957) 2791.
14. LAMBERT & GUINIER: *Comptes rend.* **245** (1957) 526.
15. SENIO: *Science* **126** (1957) 208
16. GILMAN & JOHNTON: *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 877.