

JAERI-M

5829

中性子散乱の応用研究会報告 (第1回)

1974年9月

物理部中性子回折研究室

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

中性子散乱の応用研究会報告（第1回）

日本原子力研究所東海研究所物理部

中性子回折研究室

（1974年8月6日受理）

中性子散乱の応用に関する第1回の研究会が1974年1月11日、12日に日本原子力研究所東海研究所において行なわれた。今回のテーマは結晶格子の乱れの研究に対する中性子散乱の応用である。中性子散乱に直接関係する話題のみでなく、X線・電子線による研究、工学的・物理的側面からの問題の提起が行なわれた。この報告書はその講演要旨をまとめたものである。

Proceedings of the First Conference on
Applications of Neutron Scattering

Division of Physics, Tokai, JAERI

(Received August 6, 1974)

The first conference on applications of neutron scattering was held on 11-12th January 1974 at Tokai Establishment, JAERI. The subject of the conference was applicability of neutron scattering techniques to crystal lattice defect study. Besides current topics directly related to neutron scattering, problems were widely presented from x-ray and electron diffractions and from physical and reactor engineering fields.

The present report is a collection of papers presented at the conference.

目 次

1. 中性子散乱技術の現状と将来	1
1.1 中性子回折と格子欠陥	1
浜口 由和(原研)	
1.2 侵入型化合物の構造と相転移	13
平林 真(東北大金研)	
1.3 一次元不整格子における問題点と、液体、非晶質解析の信頼性	23
柿木 二郎(大阪市大理)	
2. X線・粒子線回折技術の中での中性子散乱	33
2.1 格子欠陥を“見る”話	33
土井 健治(原研)	
2.2 無転位Nb単結晶の作製とX線 topography による quality assessment	41
鎌田 耕治(原研)	
2.3 中性子トポグラフによる磁区の研究	51
細谷資明, 安藤正海(東大物性研)	
2.4 中性子トポグラフについて	57
富満 広(原研)	
2.5 格子欠陥の電子顕微鏡像に対する多波効果	75
出井教彦, 西田雄彦, 古野茂実, 大津 仁(原研)	
3. 工学的方面からの問題点	87
3.1 原子炉材料の諸問題	87
長崎 隆吉(原研)	
3.2 セラミックス燃料の照射効果—核分裂片損傷と核分裂ガス気泡—	93
菊池 武雄(原研)	
3.3 ヘリウム気泡拡散研究の問題点	101
川崎 了(原研)	
3.4 中性子分光のセラミックス燃料への応用	107
那須 昭一(原研)	
3.5 中性子ラジオグラフィについて	121
富井 格三(原研)	

4. 格子欠陥研究の物理的側面からの問題点	129
4.1 格子欠陥研究の現状	129
鈴木 秀次(東大理)	
4.2 金属の照射損傷	135
奥田 重雄(原研)	
4.3 X線回折による照射損傷の研究	145
前田 裕司(原研)	
4.4 超電導体に対する中性子照射損傷	155
岡田 東一(阪大工)	

Contents

1. Neutron scattering techniques: Present and future.	1
1.1 Neutron diffraction and lattice defects.	1
HAMAGUCHI, Y. (JAERI)	
1.2 Structures and phase transitions of interstitial compounds.	13
HIRABAYASHI, M. (Tohoku Univ.)	
1.3 Problems on one-dimensionally disordered lattices, and reliability of structural analysis of liquids and amorphous solids.	23
KAKINOKI, J. (Osaka City Univ.)	
2. Neutron Scattering: Related to X-ray and particle diffraction techniques.	33
2.1 How to "visualize" lattice defects.	33
DOI, K. (JAERI)	
2.2 Preparation of dislocation free Nb single crystals and their quality assessment by X-ray topograph.	41
KAMADA, K. (JAERI)	
2.3 Study of magnetic domains by neutron topograph.	51
HOSOYA, S., ANDO, M. (Tokyo Univ.)	
2.4 On neutron topograph.	57
TOMIMITSU, H. (JAERI)	
2.5 Many-beam effects in electron microscope images of lattice defects.	75
IZUI, K., NISHIDA, T., FURUNO, S. OTSU, H. (JAERI)	

3. Topics from reactor engineering field.....	87
3.1 Problems of reactor materials.....	87
NAGASAKI, R. (JAERI)	
3.2 Radiation effects on ceramic fuels - Fission damage and fission gas voids-.....	93
KIKUCHI, T. (JAERI)	
3.3 Problems on He bubble diffusion.....	101
KAWASAKI, S. (JAERI)	
3.4 Application of neutron spectroscopy to ceramic fuels.	107
NASU, S. (JAERI)	
3.5 On neutron radiography.....	121
TOMII, K. (JAERI)	
4. Topics of lattice defects from physical field.....	129
4.1 Recent topics on lattice defects.....	129
SUZUKI, H. (Tokyo Univ.)	
4.2 Radiation damage of metals.....	135
OKUDA, S. (JAERI)	
4.3 Study of radiation damage by X-ray diffraction.....	145
MAETA, H. (JAERI)	
4.4 Neutron damage of superconductors.....	155
OKADA, T. (Osaka Univ.)	

1. 中性子散乱技術の現状と将来

1.1 中性子回折と格子欠陥

原研 中性子回折研究室 浜口 由和

1. はしがき

放射線などにより固体中に作られた格子欠陥の形、大きさ、数などをしらべる方法としては、光吸収、ESR、電子顕微鏡、X線回折などがあり夫々特徴を持っているが、中性子回折による研究もその一つとして得意な研究分野を持っている。中性子回折といっても、格子欠陥の研究に用いられる手段は、通常の結晶構造の研究に使われる1 Å附近の中性子による干渉性弾性散乱や、格子振動の研究に用いられる干渉性非弾性散乱とは異なり、X線回折の分野では散漫散乱と呼ばれる非干渉性弾性散乱である。中性子散乱の場合、非干渉性弾性散乱は二つの原因によって生じる。一つは散乱する原子核が同位元素など多種類のものを同一固体中に含んでいる場合であり、この時には周期的配列をしている原子からの散乱も干渉効果を示さない。この最も顕著な例は水素を含む固体からの散乱である。これに対し通常散漫散乱と呼ばれている非干渉性散乱は、原子の配列が不規則になっていることにより生じる散乱である。通常この散乱は干渉性散乱であるブラッグ散乱に対してバックグランドを形成するものであるが、この強度分布を解析することにより前記の格子欠陥の性質が明らかにされる。したがって原理的にはX線回折によるものと同等の知識を与えることになるが、中性子は以下に示す特徴のために、X線回折よりはるかに有力な研究手段となりうる要素を持っている。それは長波長の単色線が利用できることと透過率の測定が容易にできることである。

ブラッグ散乱に対するバックグランドを形成するものの一つとして多量散乱がある。これは一回のブラッグ散乱により散乱された波が入射波となってさらにブラッグ散乱を起すもので、この場合の散乱角は不規則となりバックグランドになる。多量散乱の確率は試料の厚さに比例する。この散乱を除去するための最も確実な方法は、ブラッグ散乱を生じない波長の入射線を用いることである。この波長はカットオフ波長と呼ばれ最長面間隔の二倍である。通常物質に対しては5 Å以上になる。これはX線によってはほとんど不可能な長波長であるが、中性子の場合には可能であり、最近の冷中性子源の進歩により10 Å位迄の中性子が十分な強度で得られるようになってきている。

中性子の今一つの特徴は全断面積のうち吸収断面積の割合が小さいものが多いことである。したがって全断面積の測定から全散乱断面積の波長依存性を比較的良い精度で求めることができ、これは格子欠陥の性質に関係しているので、透過率の波長依存性から欠陥の性質を知ること

とができる。これはX線によっては特殊の場合以外ほとんど不可能なことである。

次の章では回折法の特徴、限界について述べ、次いでいくつかの実験例を紹介する。

2. 回折法の特徴およびその限界

例えばESRを用いた場合、得られる知識はほとんどの欠陥の集合体までに限られる。それに対して電子顕微鏡によって見られる欠陥は通常 40\AA 位より上であり、 $100\sim 1000$ ヶ以上の欠陥の集合体に限られる。その間をつなぐ知識は中性子回折によって得ることが可能である。

例えば格子に歪が存在しない時の数種の欠陥により形成されているクラスターによる散乱断面積は第1表のように与えられる。¹⁾したがって η_j , n に適当な値を入れて計算を行い、実験値と比較することによりクラスターの形状、大きさが求められ、断面積の絶対値から濃度が求められる。しかしあまり n が大きくなると個々の計算曲線の間の差がほとんどなくなり、大きさなどは求められなくなる。その限度はどの程度であろうか。例えば格子の大きさを 2.2\AA とし波長を 5.5\AA とした場合立方晶の中心に格子間原子が入る場合について、板状欠陥と三次元欠陥の夫々について計算してみると区別しうる限度は第2表のように与えられる²⁾計算の一例は第1図に示した。この表からもわかるようにもし欠陥が周囲の格子に歪を与えないとすると約 100 ヶ位の欠陥クラスターについての知識は充分得られることになる。しかし現実には格子歪も考慮しなければならない。特に金属などの場合についてはこの効果が大きく現われる。この場合の計算も立方晶でいくつかのモデルについてなされている。³⁻⁵⁾この場合は弾性常数によって異なるが $30\sim 300$ ヶの原子の歪を考慮することが必要なようである。一例を第2図に示す。現実の結晶では第1図と2図の効果が重ね合さって生ずるのでさらに様相は複雑となり、一義的な解を得ることが困難になってくる。したがって実験の解析に際しては、ESRや電子顕微鏡による実験データなどから可能なモデルをいくつか選び出し、それについて計算を行って、その中で最も確からしいモデルを選定するという手続がとられる。

最も確からしいモデルが選ばれると、その散乱断面積から濃度が求められる。この際測定限界を与えるものはバックグラウンドである。X線回折の場合には格子振動などに起因する非弾性散乱もある散乱角の強度中には含まれるが、中性子の場合には散乱線のエネルギー選別をすることが容易なので、弾性散乱のみを取出すことはできる。したがって主なバックグラウンドは原子核の非干渉性散乱断面積によるものである。欠陥の散乱断面積は試料の元素のそれに等しい。したがって非干渉性散乱断面積が干渉性散乱断面積 \times 濃度より小さいならば充分測定可能である。その場合の濃度の限界は一義的には云えないが、例えばGeの場合には 2% になりごく大ざっぱに見通しとしては、 0.5% が最小限度であろうと考えてさしつかえない。したがって単位体積当り $10^{20}\sim 10^{21}$ の欠陥が存在すれば充分測定は可能であり、さらに冷中性子源を用いて長波長中性子の強度を増加させれば、あと1桁位は向上させられると思われる。

3. 研究例

前節で述べたように中性子回折の特徴として長波長線の利用があり、このためには単色化機構として結晶モノクロメーターを利用することはほとんど不可能なので、一般にはチョッパーで単

色化する飛行時間法測定装置が用いられる。この装置を用いることにより非弾性散乱部分は自動的に除去される。(全断面積測定の場合には強度を増加させるために速度選別器を単色化用に用いることもあるが、この場合には非弾性散乱部分は除去されない。) 中性子源としては原子炉中に挿入された冷中性子源を用いることが多い。現在、ヨーロッパでは英、独、仏を中心として6ヶ所以上の原子炉に冷中性子源が入れられ、研究に用いられている。散乱実験装置の一例を第3図(a)に示す。これはグラファイトの実験の際のものであるが、他の実験の場合も同様なものが用いられており、冷中性子源を除けば、原研PTNS-Iもほぼ同様の性能を持った装置である。(ただし現在一部を改造しハイブリッド型にするので5.5 Åより長い波長の中中性子は利用できない。) 第3図(b)はグラファイトの測定結果である。⁶⁾ (a)は照射直後のもので、30°Cで 6×10^{19} nvtの速中性子照射されたAGXPグラファイトのものであり、(b)、(c)、(d)はこれを夫々の温度で次々と1時間焼鈍したときのものである。図から明らかなように、欠陥の数は焼鈍により減少しているが、形はほとんど不変であると見ることができる。図のような形は第2図に示す欠陥周囲の歪場によりほとんど説明される。歪場としてはIwataらの理論値、およびそれをやや変えたものを利用すれば形は説明でき、第3図(c)に示すような値が得られる。なお、照射温度の違いによる変化についての研究も行なわれている。⁷⁾

さらに複雑な欠陥の分布を示す例としては、MgOの照射および焼鈍時のものがある。⁸⁾ これはMgOの単結晶を 8×10^{19} (低線量)、 1.1×10^{21} (中線量)、 2.0×10^{22} (高線量) nvt照射したものにつき360°C~1460°Cで焼鈍した後のデータについて考察したものである。第4図(c)にその中の一例として中線量照射試料についての結果を示してある。図からわかるように構造は大変複雑である。この解析にさいしては、まずESRの結果を参考にして数種の欠陥中心、および点欠陥クラスター(周囲に歪場を伴う)を選んだ。第3表は最も実験値と合うモデルを示した。第4図(a)はそれを図示したものであり、(b)は他のモデルについて行なわれた計算結果も示し、モデルの適合性の程度を示している。モデルに含まれる欠陥の種類は2種類以内と限定して考察を進めている。第3表に示す欠陥濃度は0.5~2%とESRにより求められたものより大分大きい。これはESRによって求められる欠陥は、内部に電子を含んだ常磁性欠陥のみであり(これは 10^{-3} %程度しか存在しないと報告されている。)大部分は電子を含まない欠陥であるためと考えられる。又このことから電子による磁気散乱の項は無視してもよいことが示されている。以上は散乱断面積の測定による欠陥の研究の一例であるが、他にBeO^{9,10)}の測定も行なわれている。

一方全断面積による欠陥の研究は、測定方法が簡単であるために比較的早くから行なわれ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹¹⁾の例があるが、ここでは比較的詳細な研究が行なわれたGeについて紹介する。¹²⁾ 装置は冷中性子源につけられた速度選別器により単色化した中性子による透過率測定装置であり、用いられた波長は6~14 Åである。試料は単結晶で 1×10^{20} nvtの速中性子照射を受けている。実験結果は第5図(a)の黒丸で、白丸は照射によって作られた同位元素のための断面積変化量を補正したもので、これが欠陥によるものと考えられる。特徴は8 Åと13 Åの所に谷があらわれることである。これを説明するために非常に多種のモデルについての計算が行なわれた。その結果(b)に示すような複空格子と複格子間原子モデルがほと

実験値に合う形を与えることが明らかにされた。(e)は最適モデルであり、いずれも4~5番目の隣接原子にわたって歪場の効果を入れる必要がある。計算結果と実験値の比較は(c)(d)に示してあるが13 Åの谷はうまく説明できない。15 Å附近に谷を出すモデルでは8 Åの谷が大きくなりすぎ、実験値との一致は良くなる。ただし解析が一寸複雑すぎるので、信頼性は他の散乱実験などにより再検討される必要があるであろう。

以上が長波長中性子用いた欠陥の研究のあらましであり、これで明らかのように、解析の自由度が多いために信頼性にやゝとぼしい感じもするが、丁度中間領域の大きさの欠陥の研究にとって有力な武器となるものと考えられ、今後の発展が期待される。

なお散乱断面積の測定の一部として重要な位置を占める測定方法に小角散乱測定法がある。これも長波長を利用することが大変有利な分野であり、例えば第二種超電導体のフラクソイド格子の測定にはユーリッヒの冷中性子源-ガイド管-位置検出管システムが用いられ、きれいな測定結果を発表している。¹³⁻¹⁶⁾二方欠陥の研究にも利用される可能性は大きい。最近Oak Ridgeで行なわれた研究は、¹⁷⁾通常の中性子回折装置を利用してボイドの大きさ、分布を求める方法であり、我々も同様なことを考えていたが、それが実用になることを明らかにしたいという意味で、今後の小角散乱の研究を大いに発表させようと思われる。

参 考 文 献

- 1) D. G. Martin : AERE-R5479(1967).
- 2) D. G. Martin : AERE-R4853(1965).
- 3) D. G. Martin : J. Phys. Chem. Solids 25(1964)1005.
- 4) R. A. Macdonald : J. Phys. F : Metal Phys. 2(1972)209.
- 5) D. G. Martin : Phil. Mag. 5(1960)1235.
- 6) D. G. Martin & R. W. Henson : Phil. Mag. 9(1964)659.
- 7) D. G. Martin & R. W. Henson : Carbon 5(1967)313.
- 8) D. G. Martin : J. Phys. C: Solid State Phys. 1(1968)333.
- 9) T. M. Sabine, A. W. Pryor & B. S. Hickman : Phil. Mag. 8(1963)43.
- 10) D. G. Martin : Proc. Br. Ceram. Soc. 7(1967)391.
- 11) J. J. Antal : Phys. Rev. 112(1958)103.
- 12) C. D. Clark, E. W. J. Mitchell & R. J. Stewart : Crystal Lattice Defects 2(1971)105.
- 13) J. Schelten, H. Ullmaier & W. Schmatz : Phys. Status solidi (b) 48(1971)619.
- 14) J. Schelten, H. Ullmaier & G. Lippmann : Z. Phys. 253(1972)219.
- 15) H. W. Weber, J. Schelten & G. Lippmann : Phys. Status solidi (b) 57(1973)515.
- 16) G. Lippmann et al. : Phys. Status solidi. (b) 58(1973)58.
- 17) H. A. Mook : J. appl. Phys. 45(1974)43.

第1表 欠陥による散乱断面積の計算式

$$\sigma_d = c \sum_{j, k=1}^n a_j a_k \overline{\cos [S \cdot (\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k)]} \quad (1)$$

$$\sigma_t = 4\pi c \sum_{j, k=1}^n a_j a_k \frac{\sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} |\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k| \right)}{\frac{2\pi}{\lambda} |\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k|} \cdot \frac{1}{\cos \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} [(\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k) \cdot \underline{\ell}] \right\}} \quad (2)$$

$$\sigma_d = c \sum_{j, k=1}^n a_j a_k \frac{\sin \left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} |\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k| \right)}{\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} |\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k|} \quad (3)$$

$$\sigma_t = 4\pi c \sum_{j, k=1}^n a_j a_k \frac{\sin^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} |\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k| \right)}{\left(\frac{2\pi}{\lambda} |\underline{\eta}_j - \underline{\eta}_k| \right)^2} \quad (4)$$

a_j : クラスタ中の j 番目の欠陥の散乱振幅

$\underline{\eta}_j$: " " 位置ベクトル

S : 散乱ベクトル, 散乱角に対応する。

$\underline{\ell}$: 入射方向の単位ベクトル

λ : 波長 c : クラスタの濃度

(1) 単結晶の微分散乱断面積

(2) " 全散乱断面積

(3) 多結晶の微分散乱断面積

(4) " 全散乱断面積

第2表 図形からみた欠陥の大きさの区別できる限界

The Distinguishability of the Interstitial Clusters and Platelets listed in Table 1 that can be achieved from Differential and Total Cross Section Measurements

Type of Defect Aggregate / Type of Defect Cross Section Measured	Interstitial Clusters	Interstitial Platelets
Differential Cross Section	All clusters are distinguishable.	Only platelets up to 81 interstitials per platelet are distinguishable.
Total Cross Section	Clusters up to 64 interstitials per cluster are distinguishable. Above this, size measurement accuracy is about 40%	Platelets up to 20 interstitials per platelet are distinguishable. Above this, size measurement accuracy varies from about 30 to 70% (the value increasing with size)

第3表 種々の条件におけるMgO中の欠陥

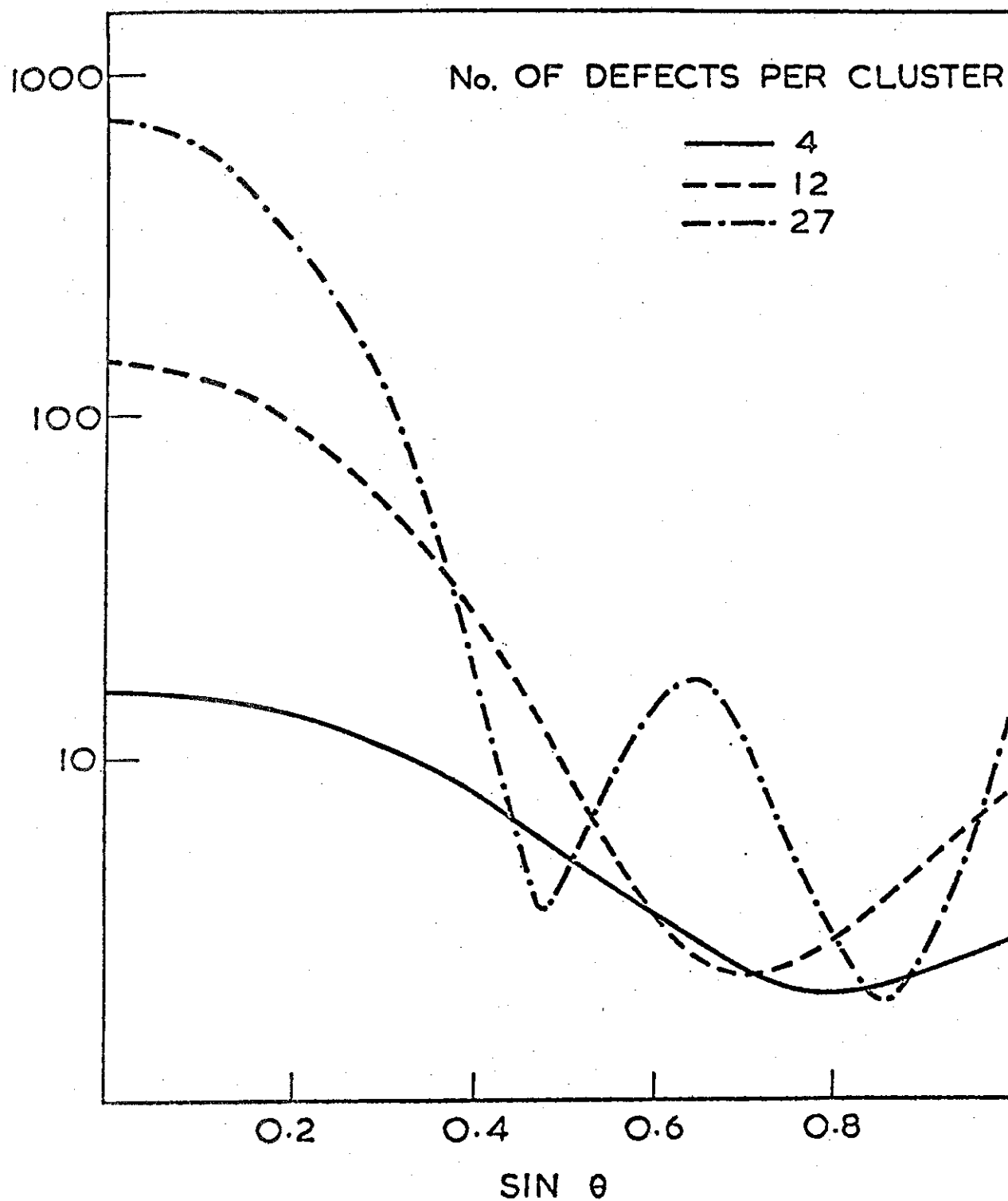
Table 3. A table of defect models and point defect concentrations which fit best the experimental results

Annealing temperature	Low dose		Medium dose		High dose	
	Model	Concentration $\times 10^{-8}$	Model	Concentration $\times 10^{-2}$	Model	Concentration $\times 10^{-2}$
As-irradiated	$F \begin{cases} \text{no relaxation} \\ \text{with relaxation} \end{cases}$	$\begin{matrix} 4.5 \\ 2.9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} M \\ F_t \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1.5 \\ 1.1 \end{matrix}$	(as-irradiated)	
360°C			R	1.5	0.88×R+	1.9
570°C	R	4.5	8(0.20)	1.1	0.12×27(0.40) 0.6×8(0.20)+ 0.4×27(0.40)	1.7
870°C	0.63×R+	4.5	0.4×8(0.20)+ 0.6×27(0.40)	1.2	0.3×8(0.20)+ 0.7×27(0.40)	1.8
1170°C	27(~0.30)	2.1	27(0.40)	1.3	27(0.40)	1.9
1460°C	0.4×8(0.20)+ 0.6×125(0.40)	1.7	0.67×27(0.40)+ 0.33×125(0.20)	1.0	0.8×27(0.40)+ 0.2×125(0.20)	1.7

R, F, M, F_t 等は欠陥中心名称

×の前の数字はその割合

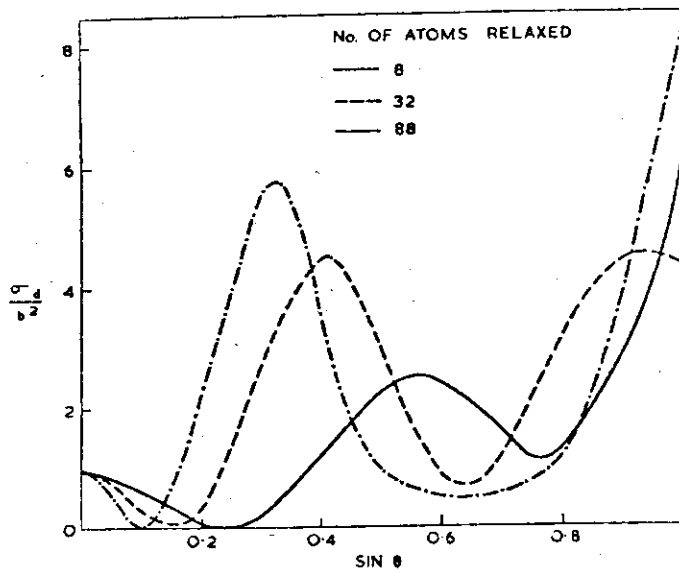
27(0.40)等の数字は27ヶの空格子点を含む立方体クラスターがあり、それが一空格子点につき0.40原子体積だけの伸びを与える歪場を伴っていることを示す。



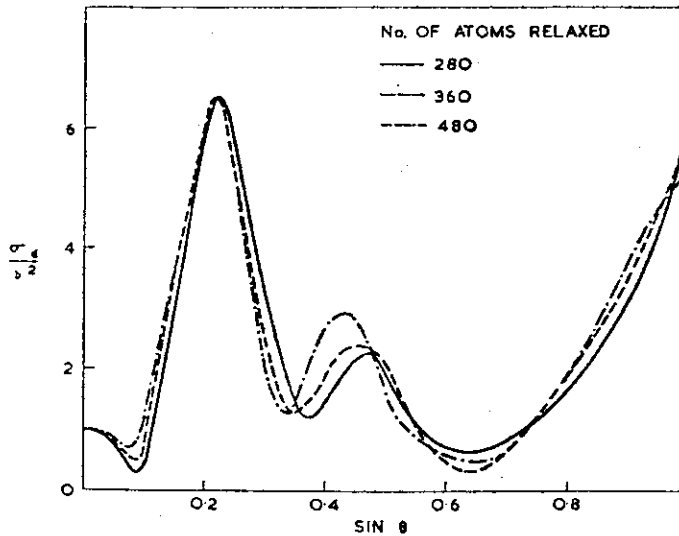
AERE - 4853 Fig. 1a

The differential scattering cross section, expressed as a fraction of the atomic cross section, versus $\sin \theta$ (where 2θ is the scattering angle) for different sizes of clusters. Neutron wavelength = 5.5 Å

第1図 欠陥集合体による散乱断面積の再度依存性,歪場は考慮されていない



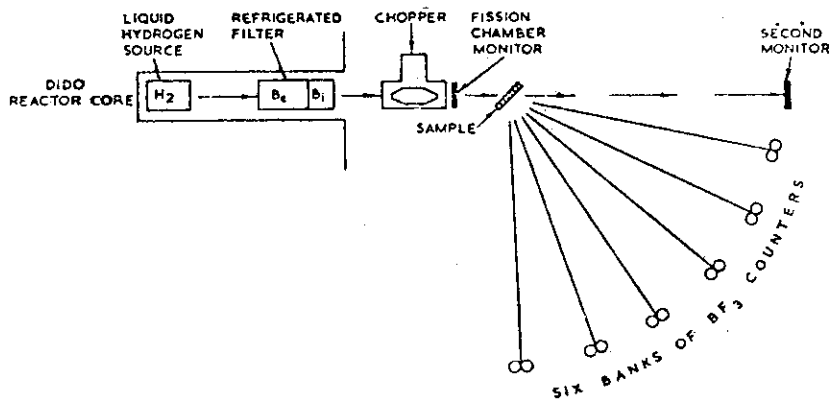
(a). The differential scattering cross section of an interstitial in a relaxed cubic primitive lattice and the effect of varying the number of relaxed atoms in the calculations. Neutron wavelength = 5.5 Å; $\epsilon = 1.8$.



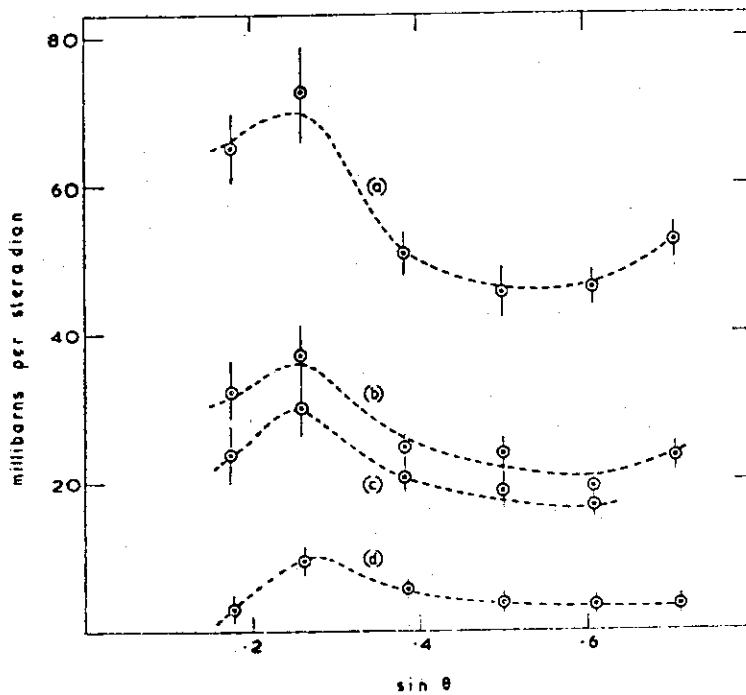
(b). Results of (a) continued, with larger numbers of atoms included in the calculations. Those parts of the curve for 480 atoms which coincide approximately with the other curves have been omitted for the sake of clarity.

第 2 図 歪場による散乱断面積の角度依存性

Fig. 1



Schematic arrangement of the cold neutron apparatus (Harris *et al.* 1963). (a)



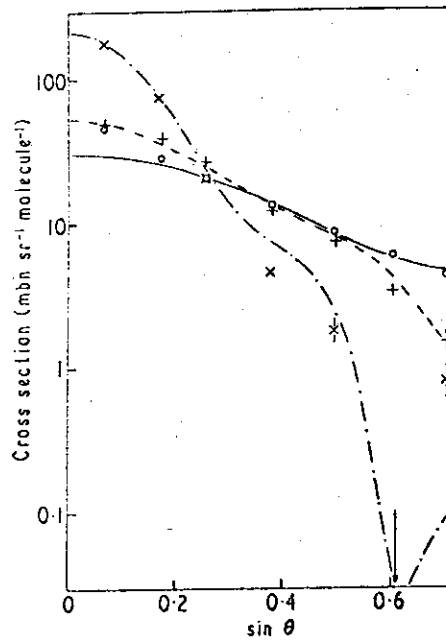
The irradiation produced scattering of 7.5 Å neutrons observed as a function of angle, 2θ . (a) after irradiation at 30°C ; (b), (c) and (d) after subsequent 60 min anneals at 490, 680 and 1100°C respectively. (b)

Interstitial concentrations in the as irradiated sample, evaluated for different models. Theoretical values of relaxation are from Iwata *et al.* (1961, 1962)

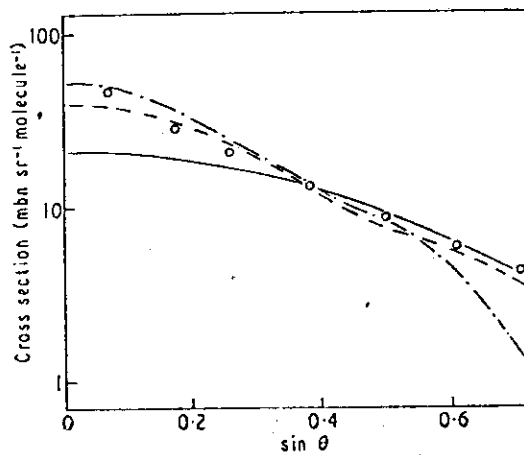
Number of interstitials per cluster	Values of relaxation	Interstitial concentration (%)
4	Theoretical	2.1
4	} 20% greater than { theoretical	1.4
2		1.0

(c)

第3図 グラファイトの散乱断面積測定結果

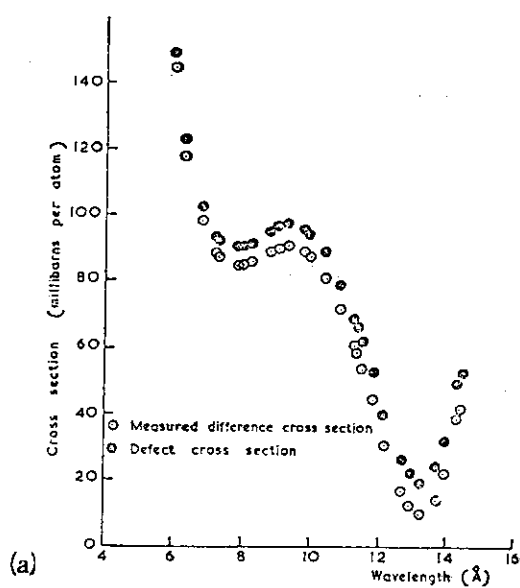


(a) A comparison between the scattering observed after a medium dose irradiation and theoretical models. Points and curves refer respectively to experiment and theory. O after annealing at 360 °C; + after a 570 °C anneal; × after an 1170 °C anneal; ——— R centre, point defect concentration is 1.5×10^{-2} ; - - - 8(0.20), point defect concentration is 1.1×10^{-2} ; - · - · 27(0.40), point defect concentration is 1.3×10^{-2} .

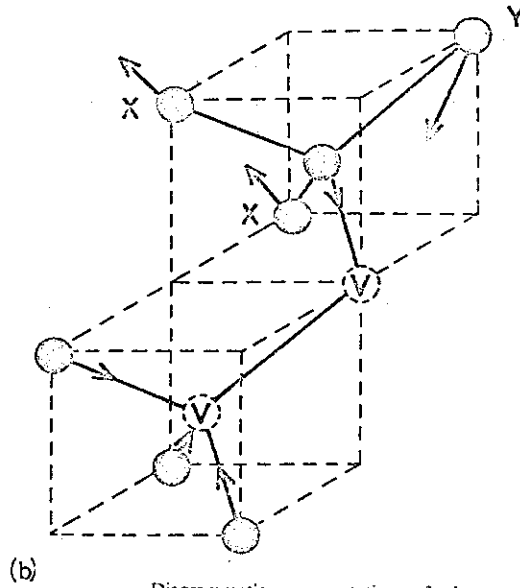


(b) An illustration of the uniqueness of fit between specific theoretical models and experiment. O experimental results obtained after medium dose irradiation and anneal at 360 °C; ——— V₄ centre, point defect concentration is 1.2×10^{-2} ; - - - N₁ centre (4 vacancies per centre), point defect concentration is 1.3×10^{-2} ; - · - · 8(0.20), point defect concentration is 1.1×10^{-2} . The fit between the experimental results and these particular defect models is poorer than in the case of an R centre (see figure 5).

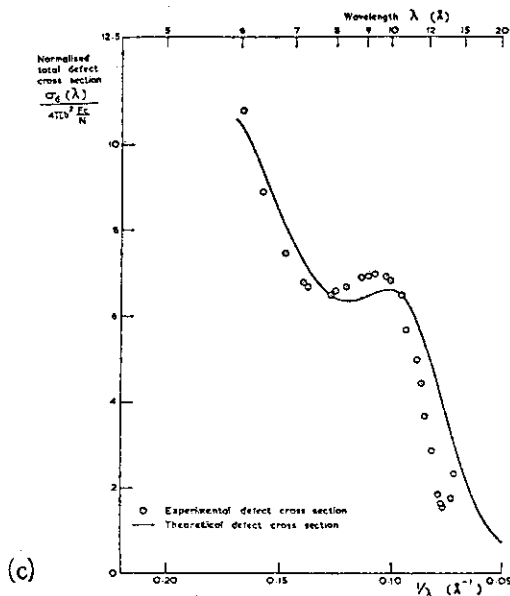
第 4 図 MgO の中濃度照射試料の焼鈍による変化例



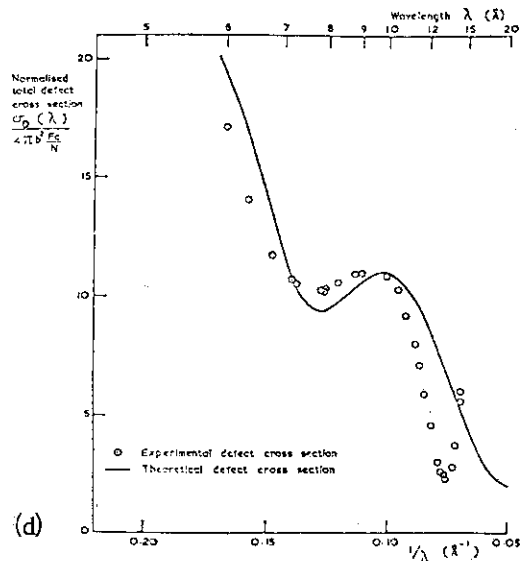
(a) The difference cross section between neutron irradiated and unirradiated *n*-type germanium and the defect cross section.



(b) Diagrammatic representation of the relaxation of representative atoms in the first and second shells surrounding a divacancy. In all there are 12 second nearest neighbours of type X and 6 of type Y. Only 4 of the 6 first nearest neighbour shell are illustrated.



(c) Comparison between the experimental defect cross-section and the best theoretical curve for the di-interstitial. The relaxation associated with the di-interstitial is set out in Table III.



(d) Comparison between the experimental defect cross-section and the best theoretical curve for the divacancy. The relaxation associated with the divacancy is as set out in Table III.

(e) The Best Choice of Parameters for Relaxation around the Di-interstitial and Divacancy

Shell	Di-interstitial		Divacancy	
	No. of atoms	Relaxation	No. of atoms	Relaxation
1st	8	+20%, 0.49 Å	6	-20%, 0.49 Å
2nd	6	-38.9%, 1.10 Å	18	12 type X,* +23%, 1.00 Å 6 type Y,* -12.3%, 0.49 Å
3rd	18	+8.5%, 0.40 Å	6	-10.4%, 0.49 Å
4th	3	+7.5%, 0.37 Å	6	-8.7%, 0.49 Å
5th			18	-8.0%, 0.49 Å

* See Figure 10.
+ Relaxation away from defect.
- Relaxation towards defect.

第 5 図 Ge の全断面積測定とその解析

1.2 侵入型化合物の構造と相転移

東北大学 金属材料研究所 平 林 真

1. 序

中性子散乱の金属学への応用の一つとして、不定比組成をもつ侵入型化合物における欠陥構造や、規則-不規則転移に関する研究分野がある。これは侵入型原子の中性子に対する干渉性または非干渉性散乱振巾が、母体金属原子のそれと同等またはそれ以上であることに基づく。この特徴が最大限に利用されるのは重金属の水素化合物である。金属中の水素の存在状態を知ることは、鉄鋼の水素脆性の問題だけでなく、(np)反応による炉材料中の水素発生、あるいはエネルギー材料としての金属の水素化合物の利用とも関連して重要である。ここでは、各国の原子力研究機関で最近集中的な関心を集めているV族遷移金属、バナジウム、ニオブ、タンタルと水素(H, D)の系に関する研究について展望したい。

これらの水素化合物の特徴は大要次のようにまとめられる。

- a) 常圧下では MH_{1-x} (MD_{1-x}) までの組成の水素化合物ができる。その間 M_2H (M_2D) M_4H_3 (M_4D_3) あるいは M_3H_2 という規則相ができる。これらは一般に幅の広い不定比組成をもつ。
- b) H, DはBCC金属格子の八面体または四面体格子間位置を占めるが、Hに関してはまだ決定されていないものもある。
- c) 上記の各規則相中のH(D)の配列は、高温(約200°C以下)で不規則化し、BCC固溶体に転移する。
- d) 金属格子中のH(D)は大きな拡散係数を持ち、格子間位置をジャンプして移動する。この観点から希薄固溶体を「格子気体」、不規則固溶体相を「格子液体」、規則相を「格子固体」とする考え方もある。¹⁾

2. 中性子散乱によるNb-H系の研究

第1図はNb-H系の状態図である。^{2, 3)}前項d)の立場からすると、 α =格子気体、 α' =格子液体、 β =格子固体という対応が成立つ。即ち、 α 、 α' ではHは不規則な配列をもち金属のBCC格子中をとびまわっているが、 β では、金属格子は立方からわずかにひずんだ擬正方 $c/a \sim 1.005$ 、 $r \lesssim 90.8^\circ$ で、Hはその四面体位置に規則的に存在する(TaD図3cと同型)。また r は NbH_0 を中心とする規則相(その配列は不明)で、金属格子は立方であるといわれている。一方 Nb_4D_3 という規則構造の提案もある。⁴⁾これらの結晶構造は主にKurchatov⁴⁵⁾とJülich²⁾における中性子回折によって決定された。

単結晶および多結晶試料の準弾性散乱の測定から求めたHの拡散係数を表1にまとめて示してある。^{6~8)}測定結果には、多少ばらつきはあるが内耗⁹⁾から求めた値と大体一致し、液

体金属の拡散係数とほぼ同程度の大きさである。Hは距離 $a/2$ (a はBCC金属の格子常数を)をジャンプして拡散していると考えられ、これは第2隣接の四面体-四面体位置間の距離、または最隣接の八面体-八面体位置間に対応し、そのどちらが実際におこっているのか確定的ではない。¹⁰⁾ また拡散の活性化エネルギーとしては100~120 meVの値がえられている。^{6,7,11)}

さらに、非弾性散乱の測定による局在フォノンエネルギーを表2に示した。^{6, 8, 12)} 局在モードは大体2つのピークに分裂し、そのエネルギー値はHの濃度や測定温度によらず、大体一定である(図9参照)。

図1の状態図からわかるように、 $\alpha + \alpha'$ および $\alpha + \beta$ の2相領域内にはスピノーダル(点線)が存在し、濃度のゆらぎがおこる。このゆらぎによる準弾性散乱の解析から推定されたスピノーダル線を図1に2本の破線で示す。¹³⁾ $[111]$ と $[100]$ 方位をもつ $\text{NbD}_{0.9}$ 、 $\text{NbD}_{1.0}$ 、および $\text{NbD}_{1.1}$ の単結晶についての測定結果であるが、マクロな測定から求めたスピノーダル(点線)に比べて著しく低い。この不一致は観測されるゆらぎの波長が短いためであると推論されている。

以上のNb-H(D)系についての結果は、中性子散乱の測定が金属水素化物に関する金属学上有意義な知識を得る上に非常に役立つことを示している。

3. 中性子散乱によるV, Ta-H, D系の研究

3.1 V-D, V-H系の構造と相転移

水素化合物の中性子回折では、HをDで置換するのが普通であるが、この系ではstraightforwardにはできない。図2に示したように、V-DとV-H系の状態図には著しい差異がある。^{14, 15)} この同位体効果の原因は必ずしも明らかではないが、相転移温度には数十度の差があり、またV-D系には3つの規則相 $\beta - \text{V}_2\text{D}$ 、 $\gamma - \text{V}_4\text{D}_3$ 、 $\delta - \text{VD}_{1-x}$ が形成されるのに対して、V-H系では $\beta_1 - \text{V}_2\text{H}$ 、 VH_{1-x} の外に $\delta - \text{V}_3\text{H}_2$ が存在する。

$\beta_2 - \text{V}_2\text{H}$ の構造は不明であるが、その他の規則相の構造を図3に示す。^{16~19)} ここで注目されるのは、H(D)存在位置の差違である。つまり、 V_4D_3 と VD_{1-x} ではDは四面体格子間位置を占めるが、 V_2D 中ではDの80~90%は八面体位置に、残り20~10%が四面体位置にある。^{14, 18)} 勿論この比率は温度の関数である。Hの位置は確定されていないが、 VH_{1-x} では八面体位置にあると考えられる。このような占有状態の違いは、金属格子の対称性の差となって表われ、Hが八面体格子間位置を占める場合には、金属格子は軸比 $c/a \sim 1.1$ の擬正方晶に、また四面体位置の場合は $c/a \sim 1.01$ の単斜晶になる。

V-D系における各格子点上のDの占有確率は、濃度および温度の関数としてほぼ決定されている。図4は温度変化の一例で、 $\text{VD}_{0.77}$ の $\delta - \alpha$ 転移が、 VD_{1-x} 型の規則-不規則によるものであることを示している。¹⁴⁾

3.2 Ta-D, Ta-H系の構造と相転移

Ta-DとTa-H系ではV-D, V-H系ほど著しい同位体効果はない。しかし、転移温度には数度の差が認められている。 $\beta_1 - \text{Ta}_2\text{D}$ (Ta_2H)、 $\gamma - \text{Ta}_4\text{D}_3$ (Ta_4H_3)、

および δ - TaD_{1-x} (TaH_{1-x}) の3つの規則構造が知られ、どの相でも D は四面体格子間位置に入る (図5)。^{20, 21)} TaD_{1-x} は VD_{1-x} , NbD_{1-x} と同形であるが, Ta_4D_3 は V_4D_3 とは違った構造をもつ。²²⁾

γ - Ta_4D_3 は -70°C 以上では, $\gamma \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha$ ($\text{D}/\text{Ta} \lesssim 0.75$), あるいは $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$ ($\text{D}/\text{Ta} \gtrsim 0.75$) という2段階の転移をおこす (図6)。²³⁾ このような多段転移は前述の $\text{V}-\text{D}$, $\text{V}-\text{H}$, $\text{Nb}-\text{H}$ でも見られるが, これは H や D が入りうる格子間位置が数多く, それらのポテンシャルエネルギーが, 温度や濃度によって僅かに変化することを示している。

3.3 Ta-H, V-H系の局在振動

TOF法による $\text{TaH}_{0.5}$ と $\text{VH}_{0.5}$ の非弾性散乱スペクトルを図7, 8に示す。 α -不規則と β_1 -規則相における測定結果を比べてあるが, $\text{TaH}_{0.5}$ では α - β_1 転移によって殆んど変化しないが, $\text{VH}_{0.5}$ では著しい変化が見られる。即ち, α および β_1 - $\text{TaH}_{0.5}$ では $E_1 \sim 120$ meV, $E_2 \sim 170$ meV の2つのピークが見られるのに対して, β_1 - $\text{VH}_{0.5}$ で見られる大きな $E_0 \sim 50$ meV のピークは, α 相では消失して, 100 meV 近くにわずかな盛り上がりが見られるだけである。 $\text{Ta}-\text{H}_{0.5}$ の α - β_1 転移では, H は四面体格子間位置を占め, その配列の規則性が変化するだけであるのに対して, $\text{VH}_{0.5}$ では H が八面体位置に規則的な配列をしている状態 (β_1 相) から, 四面体位置をランダムに占める状態 (α 相) に転移することが, この相違の原因であると考えられる。即ち, 50 meV の局在モードは八面体位置に, 一方 120 , 170 meV のそれは四面体位置に対応する。

この解釈は, V, Nb, Ta 中の H の局在モードに関する今までの測定結果からも支持される。図9は四面体位置に H がある場合の局在エネルギーを金属-水素間距離の関数としてプロットした図である。^{6, 3, 12, 24, 25)} 2つの分裂ピークに対応するエネルギー E_1 , E_2 は金属原子の種類によらず, 原子間距離によっても殆んど変化しない。また, 2つのエネルギー値の比 E_2/E_1 はほぼ $\sqrt{2}$ に等しく, 調和振動デルが成り立つことを示している。一方, 八面体位置に関するデータは乏しいが前述のように大体 50 meV であるから, 局在フォノンピークの測定から, H の存在位置を同定することが可能になる。

4. むすび

金属の水素化合物を代表として, 侵入型化合物の結晶構造と相転移に対する中性子散乱の応用例を紹介した。水素化合物以外に対する応用については, 紙面の都合でふれることはできなかった。おわりに JRR-3 TOG デフラクトメーターおよび東北大核理研電子ライナックを用いた研究に御協力いただいた多くの方々に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) G. Alefeld : Phys. Status solidi 32 (1969) 67, Berichte Bunsengesell. 76 (1972) 746.
- 2) M. A. Pick : Ph. D. Thesis, Tech. Hochschule Aachen ; Proc. Int. Meeting on Hydrogen in Metals, KFA Jülich, JÜL-Conf. -6 (1972).
- 3) T. Schober, M. A. Pick and H. Wenzl : Phys. Status solidi(a) 18

- (1973) 175 .
- 4) V. A. Somenkov , V. P. Petrunin, S. Sh. Shil' shtein and A. A. Chertkov : Soviet Physics - Crystallography 14 (1970) 522.
 - 5) V. A. Somenkov : Berichte Bunsengesell. 76 (1972) 733.
 - 6) J. H. L. Birchall and D. K. Ross : Proc. Int. Meeting on Hydrogen in Metals, KFA Jülich, JÜL-Conf. - 6 (1972) 313.
 - 7) W. Gissler, G. Alefeld and T. Springer : J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 2361.
 - 8) G. Verdan, R. Rubin and W. Kley : The 4th IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering vol. 1 (1968) 223.
 - 9) G. Schauman, J. Völkl and G. Alefeld : Phys. Status solidi 42 (1970) 401.
 - 10) N. Stump, W. Gissler and R. Rubin : Phys. Status solidi (b) 54 (1972) 295.
 - 11) R. Rubin and Y. Claessen : Solid State Commn. 8 (1970) 1321.
 - 12) N. A. Chernoplekov, M. G. Zemlyanov, V. A. Somenkov and A. A. Chertkov : Soviet Physics - Solid State 11 (1970) 2343.
 - 13) H. Conrad, G. Bauer, G. Alefeld, T. Springer and W. Schmatz : Z. Physik 266 (1974) 239.
 - 14) H. Asano and M. Hirabayashi : Phys. Status solidi (a) 15 (1973) 269.
 - 15) R. R. Arons, H. G. Bohn and H. Lütgemeier : J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 207.
 - 16) D. G. Westlake and M. H. Mueller : Proc. Intern. Meeting on Hydrogen in Metals, KFA Jülich, TÜL-Conf. -6 (1972) 66.
 - 17) A. Yu. Chervyakov, I. R. Éntin, V. A. Somenkov, S. Sh. Shil' shtein and A. A. Chertkov : Soviet Physics - Solid State 13 (1972) 2172.
 - 18) V. A. Somenkov, I. R. Éntin, A. Yu. Chervyakov, S. Sh. Shil' shtein and A. A. Chertkov : Soviet Physics - Solid State 13 (1972) 2178.
 - 19) H. Asano and M. Hirabayashi : Phys. Status solidi (a) 16 (1973) 69.
 - 20) V. A. Somenkov, A. V. Gurskaya, M. G. Zemlyanov, M. E. Kost, N. A. Chernoplekov and A. A. Chertkov : Soviet Physics - Solid State 10 (1969) 2123.
 - 21) V. F. Petrunin, V. A. Somenkov, S. Sh. Shil' shtein and A. A. Chertkov : Soviet Physics - Crystallography 15 (1970) 137.
 - 22) V. A. Somenkov, A. Yu. Chervyakov, S. Sh. Shil' shtein and A. A. Chertkov : Soviet Physics - Crystallography 17 (1972) 274.
 - 23) H. Asano, R. Yamada, Y. Ishino and M. Hirabayashi : to be submitted to Solid State Chem.

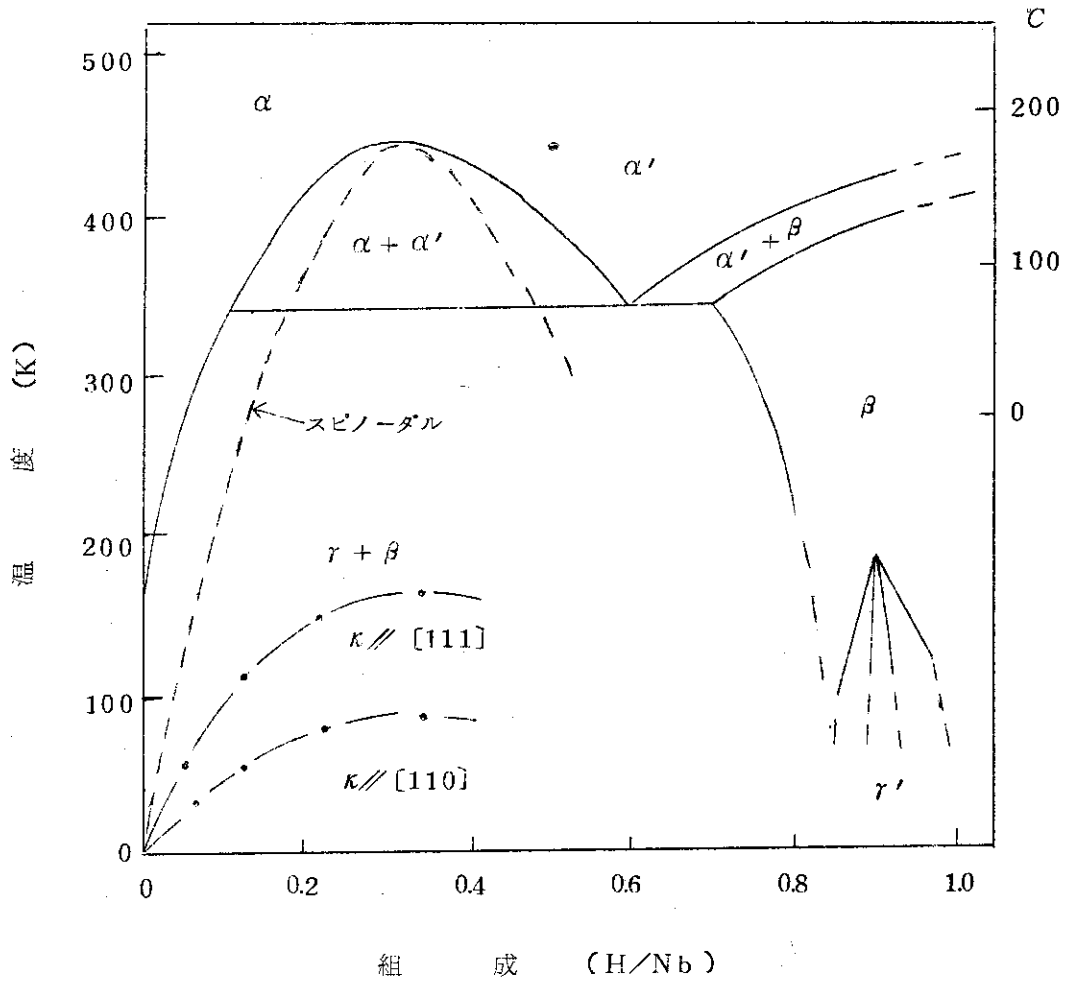
- 24) J. J. Rush and H. E. Flotow : J. chem. Phys. 48 (1968) 3795.
 25) R. Yamada, N. Watanabe, K. Sato, H. Asano and M. Hirabayashi : to be published in J. Phys. Soc. Japan.

第1表 Nb中のHの拡散係数, D_0 ($\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$)

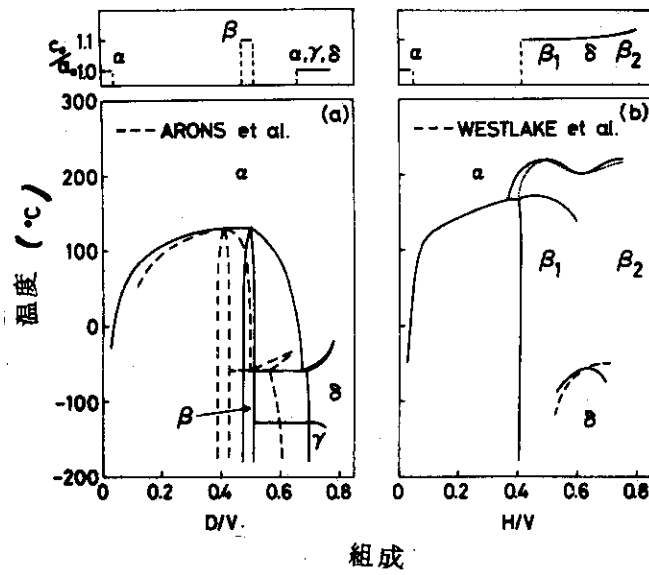
温度(°C)	中性子準弾性散乱				内耗
	NbH _{0.03}	NbH _{0.09}	NbH _{0.14}	NbH _{0.33}	NbH _{0.03}
120, 130	2.0		2.6	0.8	1.9
180			3.4		
200, 210	3.5	2		1.6	3.7
250			5.5		
300, 310			6.7	2.7	6.0
400			9.3		
文献	7)	8)	6)	7)	9)

第2表 Nb中のHの局在フォノンエネルギー, E_1, E_2 (mev)

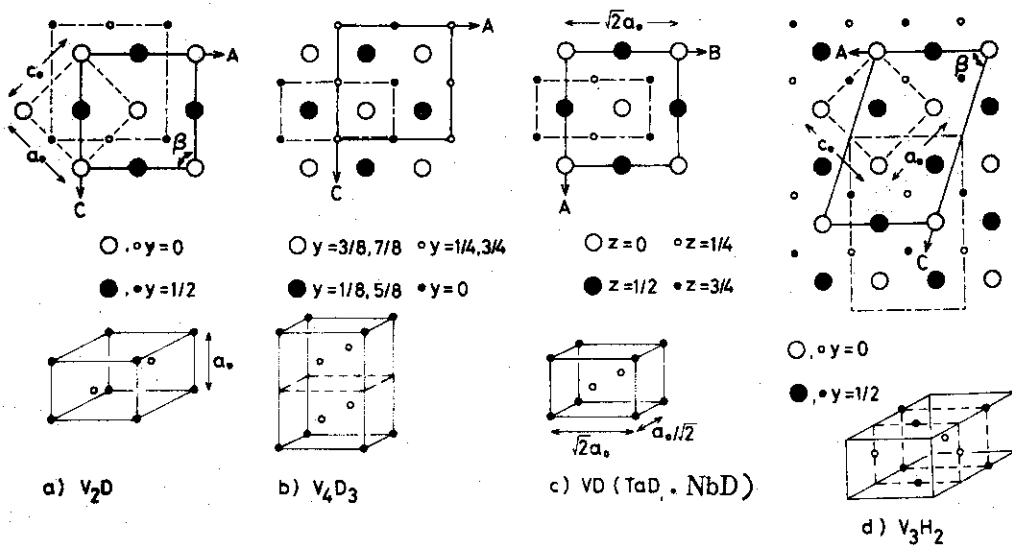
温度(°C)	NbH _{0.014}	NbH _{0.05}	NbH _{0.08}	NbH _{0.05}
200		144, 177±6		120, 170
250			120, 180	
400	~120, ~160			
文献	6)	8)	6)	12)



第1図 Nb-H系状態図



第2図 V-D系(a)とV-H系(b)の状態図¹⁴⁻¹⁶⁾
 上図は金属格子の軸比 c/a



第3図 V_2D (a), V_4D_3 (b), VD, TaD, NbD (c), V_3H_2 (d) の結晶構造¹⁶⁻¹⁹⁾

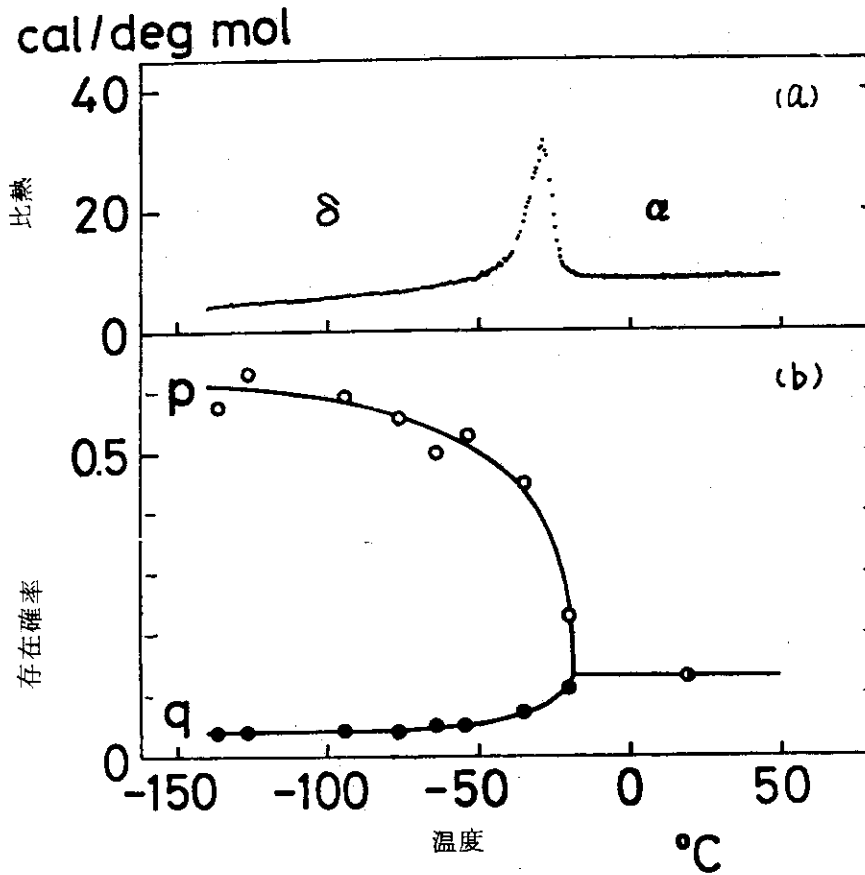


図4 V D_{0.77} の δ → α 転移, (a) 比熱, (b) D の四面体位置の存在確率の温度変化, p は図 3(c) の ●○印の四面体位置, q はその他の四面体位置に対する存在確率¹⁴⁾

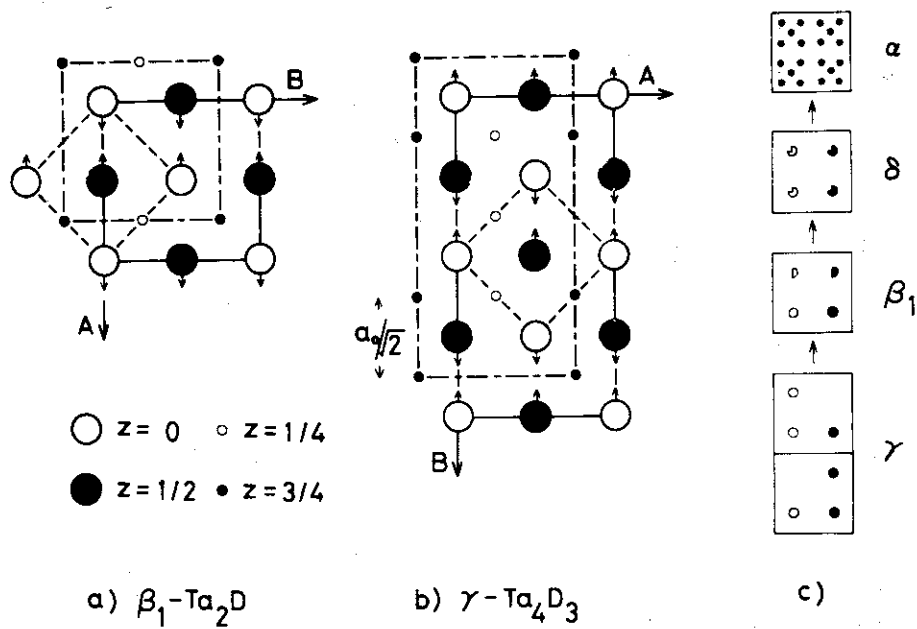
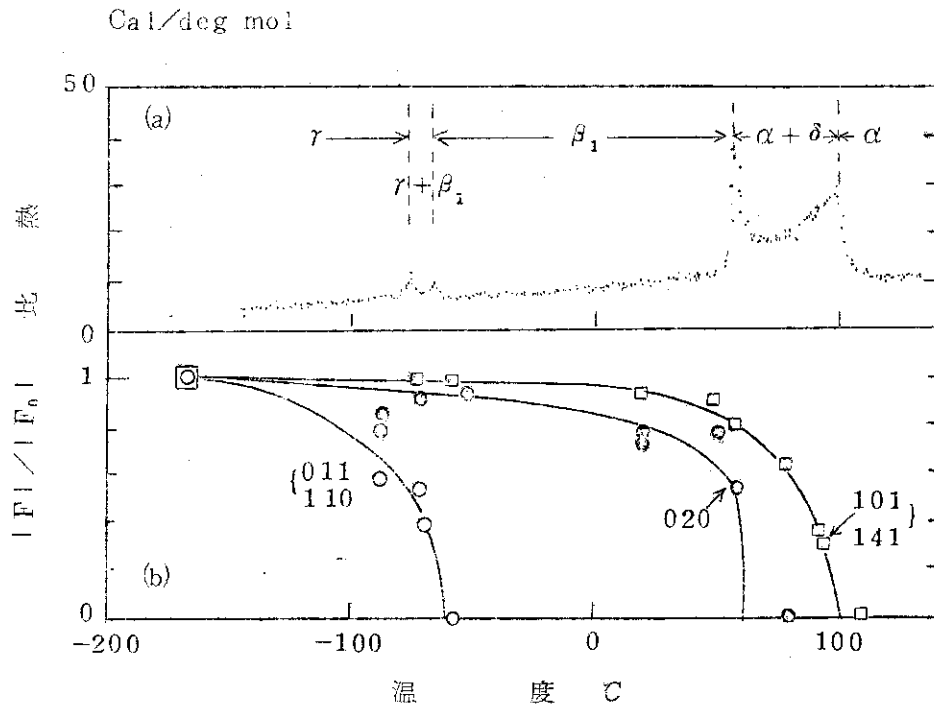
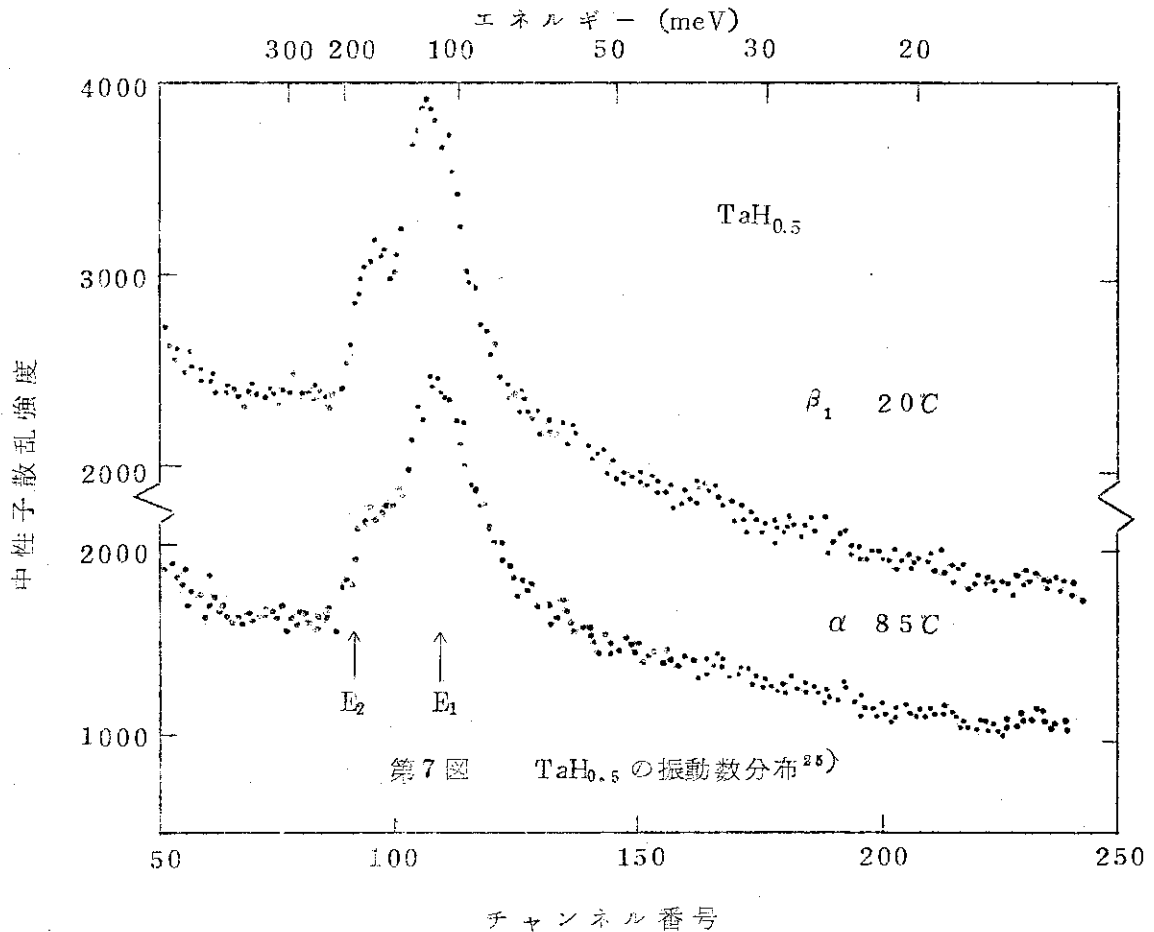


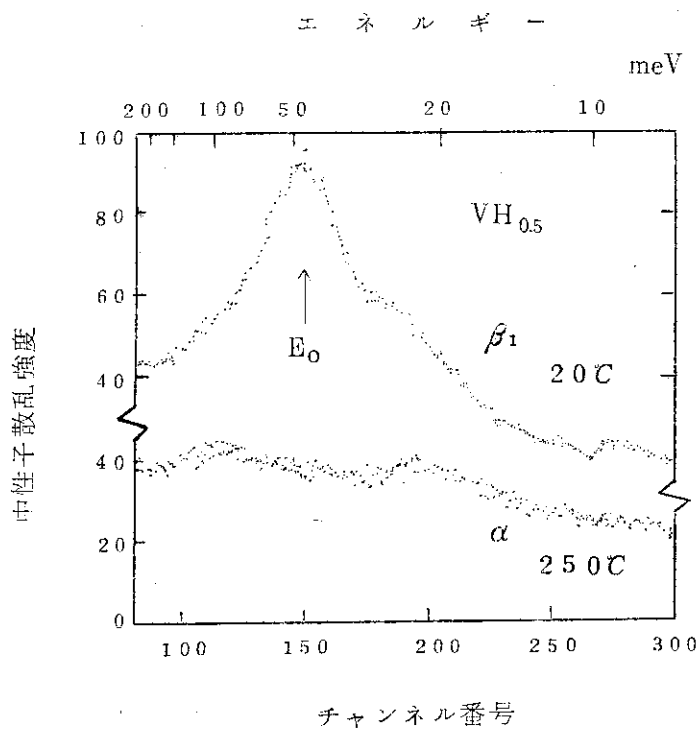
図5 Ta₂D(a), Ta₄D₃(b)の結晶構造,^{20,21)} Ta₄D₃の多段転移 γ → β₁ → δ → α における D の配列の変化(c)



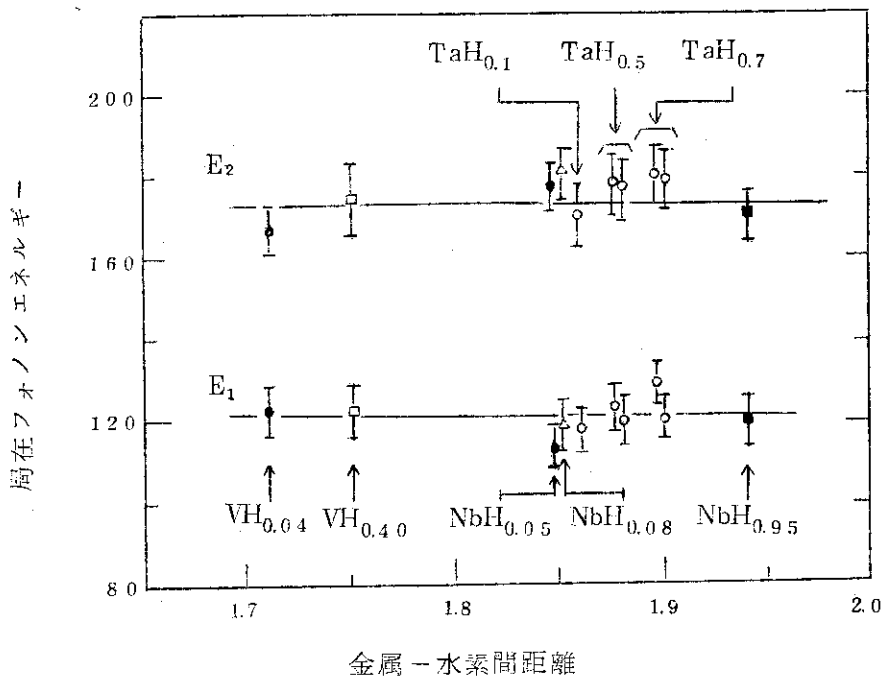
第6図 $TaD_{0.72}$ の $\gamma \rightarrow \beta_1 \rightarrow (\alpha + \delta) \rightarrow \delta$ 転移: (a) 比熱, (b) 規則格子反射 ($Ta_4 D_3$ 型 011, 110; $Ta_2 D$ 型, 020; TaD 型, 101, 141) の散乱因子の温度変化²⁸



第7図 $TaH_{0.5}$ の振動数分布²⁸⁾



第8図 $VH_{0.5}$ の TOF スペクトル, $\alpha \rightarrow \beta_1$ 転移により著しく異なる。



第9図 Hの局在フォノンエネルギー^{8, 8, 12, 24, 25)}

1.3 一次元不整格子における問題点と、液体、非晶質解析の信頼性^{*})

大阪市立大学理学部 柿木二郎

1. 一次元不整格子における問題点

一次元不整格子によるX線回折強度式を求めるには、行列による方法と差分方程式による方法とがあるが、実質的には後者は前者に含まれると考えてよい。一次元不整格子では、複数列の種類が相互にどのような確率でつながるであろうかという表を作つてモデルを考えるのが普通であるが、この表自体がつながりの確率の行列 P になる。その後は各層の構造因子よりなる行列とその存在確率よりなる行列が自動的にきまるから、その形式化はきわめて簡単である。その基本式は1942年にHendricks Teller¹⁾により与えられたが、その後著者及小村²⁾により各行列の多少の手直しと、Reichweite s ³⁾の一般の値の場合の一般式に拡張され、とくにclose-packed構造への適用の一般式が得られた。この段階では、行列を対角化するための永年方程式の根を求める必要があった。たゞしこの永年方程式は、差分方程式法⁴⁾における特性方程式と実質上同等であることがわかり、面倒な差分方程式を導く必要がなくなった。その後、close-packed構造について、Gever⁵⁾は差分方程式の特性方程式の根と係数の関係により、その根を強度式より消去したが、著者及小村⁶⁾は行列法でこの方法を適用して一般化したので、永年方程式の高次方程式の根を求める必要がなくなり、単に永年方程式の展開係数を求めるだけで、強度式が求められるようになった。この結果、行列式を展開する手間は別として、高次方程式の根を解析的に求めることは原理的に不可能であるという種類の難点は解消され、強度式の計算は P 表さえ与えればその後は単にルーチンな手順で求められるようになった。

この行列法による解析適用例は、国外におけるよりはむしろ国内で多く適用され、小村⁷⁾によるMg-Cu-AlなどのLaves相の解析及び西山⁸⁾によるCu₃Alマルテンサイト構造の解析に始まり10指を越すようになった。⁹⁾これらをすべて紹介することはできないが、とくに中性子回折に関連した問題点を中心として述べたいと思う。

問題点1は、望む物質の中性子回折用の大きな単結晶が得られるかどうかである。このことは中性子回折による構造解析に共通の事柄でもある。しかし、とくに一次元不整格子の場合、例えばCu₃Al薄膜の電子回折像(第1図)について考えて見よう。之はclose-packed構造の変形(A, B, CとA¹, B¹, C¹の2組ある)であるが、 $h=3n\pm 1$ の \oplus -lineと \ominus -lineの強度経過が逆対称になっている。このようなとき、試料が単結晶でなく、粉末であったり、容積が大きいと、twin的部分を同数含む単結晶的試料では、 \oplus -lineが重なって

* 後半の標題は講演題目になかったが、中性回折で今後は是非とりあげて置きたいので、折角のデータが無駄にならないための要望として講演でつけ加えた。

強度経過がそれぞれにおいて相互に逆対称的なのか、 \oplus 、 \ominus 何れの line においても同じ対称的なのか区別がつかず、モデルの立て方自体が困難になって、 unnecessary 計算をしたり、誤った結論を出す恐れがある。

問題点2は局所的構造変化をつかみ難いことである。前述のCu, Al 薄膜の解析結果を、2種の stacking disorder パラメタ α ($\alpha=1$ で6R; C_6)と β ($\beta=0$ で2H; hh') ($\alpha=0, \beta=1$ で18R; $(hch')_6$)で求めた α, β -map上の分布として第2図に・印で与える。この薄膜を700°Cで5~10分間熱処理をすると¹⁰⁾その分布は×印で示すように β 軸上に集まる。 $\alpha=0$ で β だけのone-parameterとした強度計算曲線と対応する写真を第3図に与える。この図よりわかるように、18R($(hch')_6$)構造において見られる3個の回折斑点S, D, Mは β が1 \rightarrow 0に向うにつれpeak shiftを起してdiffuseになり、とくに斑点Dは最もdiffuseになってやがては消滅し、SとMは2H(hh')構造のときの2個の斑点に収束してゆくことがよくわかる。このような β の分布は、薄膜の周辺では $\beta=0$ に近く、内部にゆく程 $\beta=1$ に近づく傾向がある。このことは局所的な歪の分布の相違によるものではないかと推定できる。中性子回折に必要な大きな試料では、このようなきめの細かい局所的構造変化は求め難い。

問題点3はTopography技術の未発達である。第4図は山口ら¹¹⁾による ZrO_x 薄膜の電子回折写真であるが、 x が0.30 \rightarrow 0.34に変化するにつれ、 $3R^+$ (正順)と $3R^-$ (逆順)のtwin構造から $9R^+$ ($(2\bar{1})_3$)と $9R^-$ ($(\bar{2}1)_3$)のtwinを経て2Hに、peak shiftしてゆく様子を、対応する計算曲線とともに示したものである。電子回折では対のtwin斑点の一方だけで暗視野像をとることにより、この強度分布は、各lineごとには逆対称的で対称的でないことがわかる。見掛の対称的分布は逆対称分布のtwinがたまたま重なったためである。中性子回折ではこのような識別は現在のところ困難であろう。

問題点4は弱い強度の測定が不十分であることである。第1表は $NaNO_2$ 反強誘電相の構造に関するものである。山田ら¹²⁾による中性子回折によれば、双極子モーメントがsinusoidalに変化し、反位相区域的分布ではないと結論している。この結論を下した回折現象の根拠は、前者のモデルでは一対のsatelliteだけしか現われぬのに反して、後者のモデルでは前者のsatelliteの位置に第1次satelliteが現われ、かつその強度の第1次に対する相対比Rは14%になるのに、之が観測できなかったことである。このとき中性子回折の強度測定限界は約3%であったから14%は十分測定できる筈であるから、上の結論は一応妥当である。ところがこのときの半周期は非整数値であるから、反位相区域的分布モデルでも、少くともこの非整数値を間にもつ2個の整数MとM+1を考え、これらの厚さの異なる2層間の反位相区域的構造のdisorderingと考えるモデルで考えねばならない。このようなモデルによると¹³⁾見かけの非整数半周期が得られると同時に、disorderingの結果Rは1%程度に減少するので、強度測定限界3%以下になって、このモデルを否定してしまうには不十分である。すなわち、他の理由によるモデルの取捨選択は別として、中性子回折だけに限った場合には、モデルの選定は未決定であるといわざるを得ない。

問題点5は全体の様子を見る写真法的技術の未発達である。とくに不整構造に基づく回折写真は、全体の様相を眺めて、強度分布がline相互に逆対称的か対称的か、あるいは

peak shift が斑点毎に十か一の指数依存性を定性的にまず調べてモデルを立てるのが普通である。中性子回折では全体の様子を見る写真法的技術がまだ普遍的でなく、予かじめ問題の局所を選んで check するというのが現在の常套的な方法であるので、X線や電子回折を並用しなければ見落しを生ずる惧れがある。

以上は中性子回折の不利な点許りあげた結果になっているが、他方磁気散乱に関係するものは中性子回折独自のものであり、また原子番号の似た構成原子をもつもの¹⁴⁾や、原子番号の非常に異った軽い原子を含むものなどには中性子回折が有利であるのは論を俟たない。従って上記の諸点の一つの注意事項あるいは、限度としてわきまえるべき事項と思つて貰えばよい。なお以下に一次元不整格子一般としての問題点につき一二述べる。

問題点 6. 今まで解析されてきた解析の諸例をひるがえつて眺めて見ると、いくつかある層の前歴を考へてきめ細かく Reichweite s を増してゆくと、disorder parameter は急速に増してゆく。しかし回折強度の解析上は、やたらに parameter を増しても、之らをすべて精度よくきめることは難しく又第1次的なモデルとしてはその必要もない。観測された一組の shift を含む斑点で、shift を戻したときにあるべき一つの ordered structure を V_1 とし、shift をさらに進めたとき違つてであろう ordered structure を V_2 として、第2表のような表で話がつくことがわかつた。¹⁵⁾ V_1 と V_2 は厚さが異つてもよく、また stacking の方向が C_1 と C_2 のように異つてもよい。¹⁶⁾ このように2個程度の disorder parameter にするのが現実的である。

問題点 7. 前述の V_1 と V_2 の選び方に対する一つの注意として、close-packed 構造における例として $3\bar{3}$ と $2\bar{1}1\bar{2}$ 間の disordered structure の例を示す。それぞれ単独では6層周期であるから、いわば周期が同じで構造が異なる2種の層間の disorder の問題になる。このようなきの特徴は

- 1) peak shift は起らず、その位置で Laue term は残る。
- 2) この Laue term の強度は V_1 と V_2 それぞれ単独の強度の $I_e^{(1)}$ と $I_e^{(2)}$ のそれぞれの存在確率の重価平均 $W_1 I_e^{(1)} + W_2 I_e^{(2)}$ では決してなく、 V_1 と V_2 をどのようにつなぐかに大きく依存し、ときには0になることもある。

第5図には V_1 として $3\bar{3}$ を基準として一つづつずらせた $2\bar{3}1$, $1\bar{3}2$, $3\bar{3}$, $2\bar{3}1$, $1\bar{3}2$ の計6種のどれかをとつた場合と、 V_2 として $2\bar{1}1\bar{2}$, $1\bar{1}1\bar{2}1$, $1\bar{1}2\bar{2}$, $1\bar{2}2\bar{1}$, $2\bar{2}1\bar{1}$, $1\bar{2}1\bar{1}1$ の6種のどれかをとつた場合の合計36通りの組み合わせを考へ、単純な重価平均強度 $W_1 I_e^{(1)} + W_2 I_e^{(2)}$ への correction term $W_1 W_2 | \Delta V_e^{(12)} |^2$ の $| \Delta V_e^{(12)} |^2$ を分類して得た10組を与える。 $W_1 = 1 - W_2$ の変化により、Laue term の強度がどのように変わるかを第6図に示す。破線は単なる重価平均強度を示すが、一般には之より下まわつた強度を与え、0又は0に近い極小をもつ場合があることは注目に値する。すなわち peak shift がなく Laue term がそのまま残っているから、何らかの一つの ordered structure で解析しようとしても R-factor は改良されない。もちろん之らの背景には弱い散漫散乱を伴うことに注意する必要がある。

なおこの他に金属合金などで加工の結果起る disordering の問題があるが、紙面の都合上割愛する。

2. 液体、非晶質解析の信頼性

液体・非晶質などの構造解析は、液体とくに金属 melt に関する理論の進歩や、非晶質半導体や非晶質超伝導体などの物性論的興味や加工効果の理論の検証などのため、精度のよい解析結果が広く望まれている。電子線回折では試料調整に限界があり、X線回折では以下述べる理由により精度よい結果が望み難いので、中性子回折による解析の推進が大いに望まれる。

この種の問題は、単結晶の構造解析に比べて、一次元 Fourier 変換の問題であるから、観測も相対的に容易であり、RDF-曲線 (radial distribution function) の計算も computer の普及できわめて容易になった。しかしそれだけに得られた結論に対する信頼性について十分な理解検討をなしに鵜呑みすることは百害あって一利なしという弊害の恐れが十分あるので、以下二三の点につき注意を喚起したい。¹⁷⁾

これらの解析の基本は、同種原子の 2 原子分子の解析である。その RDF を、面積を 1 に規格化して

$$P_1(r) = 4\pi r^2 D_1(r) = N_1 r \exp\left\{-\frac{(r-r_1)^2}{2\epsilon_1^2}\right\}, \quad N_1 = (\sqrt{2\pi}\epsilon_1)^{-1} \quad (1)$$

とおけば、之による強度は次式で与えられる。

$$I_1(s) = \int_0^\infty P_1(r) \sin sr / sr \, dr, \quad s = (4\pi/\lambda) \sin(\chi/2) \quad \chi: \text{散乱角} \quad (2)$$

$$P_1(r) = (2/\pi) r \int_0^\infty s I(s) \sin sr \, ds \quad (3)$$

実際の観測は用いた波長により $s_1 \leq s \leq s_2$ に限られるから

$$P_1^*(r) = (2/\pi) r \int_{s_1}^{s_2} s I(s) \sin sr \, ds \quad (4)$$

となり termination effect (打切の効果) が入る。第 7 図の左端には

$r_1 = 1.40 \text{ \AA}$	平衡原子間距離	}	(5)
$\epsilon_1 = 0.04 \text{ \AA}$	root mean square deviation		
$2\delta_1 = 2.36 \epsilon_1 = 0.094 \text{ \AA}$	half width		
$H_1 = (\sqrt{2\pi}\epsilon_1)^{-1} = 9.97$	peak height		

である $P_1(r)$ を与える。之による強度を計算し、 s_1, s_2 として

$\text{AgK}\alpha$ で $s_2 = 2.20 \text{ \AA}^{-1}$	$s_1 = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$	}	(6)
$\text{CuK}\alpha$ で $s_2 = 8.0 \text{ \AA}^{-1}$	$s_1 = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$		

として(4)の $P_1^*(r)$ を求めたものを右端の上下に示す。中央の上下は $s_1 = 0$ とした場合である。何れも左端のもの $P_1(r)$ に比べて著るしく様子が変わっている。主極大の両側の ripple の底がゆるやかに波を打っているが、之は s_1 の打切りの影響のためで、中央の上下ではこの影響がなくなっている。従って $s_1 \rightarrow 0$ への外挿は何らかの形で行わねばならない。 s_2 の打切りの影響を少なくするため

$$\gamma_k = \exp(-b_k^2 s^2 / 2) \quad 0.06 \leq \gamma_k \leq 1.0 \quad (7)$$

になるような何種類かの b_k を選び、之らを用いて

$$P_1^{**}(r) = (2/\pi) r \int_{s_1}^{s_2} s I(s) \sin sr \exp(-b_k^2 s^2 / 2) ds \quad (8)$$

の形で $P_1^{**}(r)$ を求めることが通常行なわれる。 $\exp(-b_k^2 s^2 / 2)$ を artificial damp-

ing factor という。

いくつかの b_k の組に対して、 ϵ_1 の他に $\epsilon_2 = 0.07 \text{ \AA}$ 、 $\epsilon_3 = 0.10 \text{ \AA}$ にしたとき、もとの peak height H_1 に対する P_i^{**} 曲線の peak height の%の分布を第8図に示す。 ϵ_1 の場合 Ag K α でも60%以下で、Cu K α では30%以下にもなるので、peak height の信頼性は非常に悪い。

peak shift Δr はいろいろの b_k により、 ϵ_1 の場合 $0.04 \sim 0.07 \text{ \AA}$ もあるが、さらに大切なことは2nd neighbour distance r_2 との関連である。すなわち第9図には、横軸に r_2 をとって各種の b_k に対する P_1^{**} の1st peak の shift Δr を与えるが、 r_2 が r_1 から離れるにつれて Δr が減少するのではなく、波を打って増減することである。これは P_2^{**} の rippleが P_1^{**} の1st peak に影響を与えるからである。従って b_k を大とすると、 Δr 自身は大となるが、 r_2 による影響は一様減少に近づく。従って加熱とか加圧によって見かけ上 r_1 に変化があっても、打切による Δr の他に r_2 の変化のはねかえりも加減されていることを忘れてはならない。

P_1^{**} 下の面積 (or coordination number) についても第10図に示すように、 r_2 の影響が著るしく、Cu K α で $s_1 = 0$ で2~17%の間で波を打って変化し、 $s_1 = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ では±にわたり~25%にも達することがあって coordination number の信頼度も悪い。

以上の結果を端的に示すため、第11図に $r_1 = 1.40 \text{ \AA}$ と $r_4 = 1.56 \text{ \AA}$ に peak ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.04 \text{ \AA}$)をもつ P_1 、 P_4 doublet (左上)と、そのmeanに相当して $r_3 = 1.49 \text{ \AA}$ にだけ peak をもつ P_3 singlet (左下)の場合を比較する。両者の強度は右上に与える $s \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ 以内では両者余り変わらないから省略してあるが、 s が増すと doublet の方は互に干渉してその振幅は小さくなり、 $s^* = \pi / \Delta r = 3.14 / 0.16 \approx 20 \text{ \AA}^{-1}$ 近くで極小になり、その後は singlet の方の山に doublet の谷が、singlet の谷に doublet の山が対応して位相が逆転する。すなわち doublet の方は一種のうねり現象を与え、 s^* で node を与える。強度ではこのような著るしい相違があるので、もとが doublet か singlet かはかなりはっきりと断定できる。しかしそれも Cu K α では $s_2 = 8.0 \text{ \AA}^{-1} < 10 \text{ \AA}^{-1}$ であるから明確な判定はできない。Ag K α では $s_2 = 22.0 \text{ \AA}^{-1}$ であるから、観測はかろうじて node の $s^* = 20 \text{ \AA}^{-1}$ をこえる。従ってはっきりと逆位相の所まで観測するためには、用いるX線の波長は Ag K α より短かいことが望ましく、この場合 $\lambda = 4\pi / s_2 = 4\pi / 30 \approx 0.4 \text{ \AA}$ ぐらいが望ましい。X線の場合はこの近くでは、incoherent scattering の寄与が増大すると共に f の値がかなり小さくおちることを考えると、X線の使用はこのような判定にはかなり絶望的といわざるを得ない。之に反して中性子の場合には、 b に角度依存性がなく一定で、原子の種類によっては inelastic scattering の小さいものも多くあるので有望である。たゞし hot source を必要とする。

第11図の下の曲線は Ag K α の場合の両者の RDF-曲線を示すが、doublet の場合は分裂のきざしさも見られない。強度と RDF-曲線は互にフーリエ変換であるから数学的には同等だというのが、それは $0 \rightarrow \infty$ の積分をして始めていえるので、現実の観測は s_1 と s_2 の間だけであるから、つねに打ち切り効果がわざわいをする。強度では s^* の node が観測されて singlet でないことが明らかであるのに、RDF-曲線では分裂のきざしさも見られない。このように現実的にはその信頼度において強度の方が RDF-曲線より優れている。液体・非晶質解析に中性

子の hot source を是非利用してほしいが、その際形式的には簡単に求まる RDF-曲線の結果はそのまま信用せず、あくまで考えのヒントにする程度にとどめ、之らを参考にして立てたモデルに依って s の十分大なる値までの強度を計算して、観測強度と比較してから慎重に結論を出すという態度を堅持してほしい。RDF-曲線をその限度を越えて精細な変化をとりあげて形式上の結論を出すことは百害あって一利なしの惧れがあり、十分に注意されたい。

参 考 文 献

- 1) S. Hendricks and E. Teller : J. chem. Phys. 10 (1942) 147.
- 2) J. Kakinoki and Y. Komura : J. Phys. Soc. Japan 7 (1952) 30; 9 (1954) 169; 9 (1954) 177.
- 3) H. Jagodzinski : Acta cryst. 2 (1949) 201.
- 4) 例えば A. J. C. Wilson : Proc. Roy. Soc. A180 (1942) 277;
H. Jagodzinski : Acta cryst. 2 (1949) 201, 208, 298;
M. S. Patterson : J. appl. Phys. : 23 (1952) 805; B. E.
Warren : Prog. Met. Phys. 8 (1959) 147.
- 5) R. Gevers : Acta cryst. 7 (1954) 337.
- 6) J. Kakinoki and Y. Komura : Acta cryst. 19 (1965) 137;
J. Kakinoki : Acta cryst. 23 (1967) 875.
- 7) Y. Komura : Acta cryst. 15 (1962) 770. (Mg-Cu-Al).
- 8) Z. Nishiyama, J. Kakinoki and S. Kajiwara : J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 1192. (Cu₃Al)
- 9), 10), 11), 13), 14), 16), A. Nagasawa : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1683 (Ni₃Ti); K. Sakurai, Y. Takagi and Y. Kato : Acta cryst. B30 (1974) in press (o-chloro-benzamide); K. Shimizu, M. Oka and Yamamoto : 解析中 (Fe₅MnCo_{0.5}); Y. Watanabe : J. Phys. Soc. Japan 34 (1973) 1424. (Mg-In-Cd)
- 10) S. Kajiwara : J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 795. (Cu₃Al)
- 11) S. Yamaguchi and M. Hirabayashi : J. appl. Cryst. 3 (1970) 319. (Zr₂O_x)
- 12) Y. Yamada, I. Shibuya and S. Hoshino : J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 1594. (NaNO₂)
- 13) T. Minagawa : Acta cryst. A28 (1972) 308. (M層とM+1層の disordered anti-phase domain structure)
- 14) S. Kajiwara : J. Phys. Soc. Japan 30 (1971) 768. (Cu-Zn)
- 15) J. Kakinoki : 第9回国際結晶会議(1972京都)で発表.
- 16) K. Yoshida : J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 482. (δ (Mn-Al)).
- 17) J. Kakinoki : 第9回国際結晶会議(1972京都)で発表

第 1 表

$$R = \frac{\text{第3次の satellite の強度}}{\text{第1次の satellite の強度}}$$

	R in %
sinusoidal model 12)	0 (第3次なし)
反位相区域的分布	1.4
M層とM+1層間の disordered 反位相区域的分布 13)	1
強度測定の限界	3

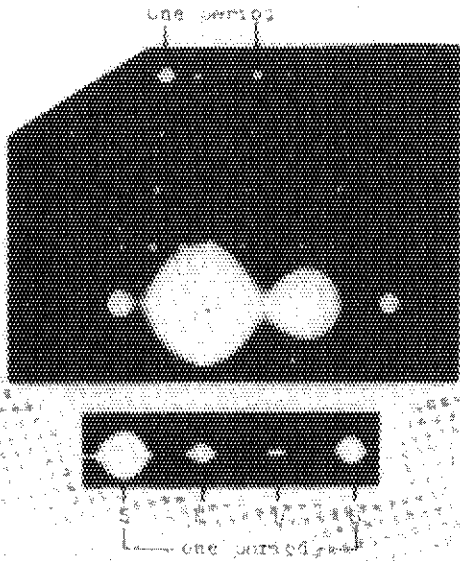
第 2 表

$$\begin{array}{c|cc} & V_1 & V_2 \\ \hline V_1 & (1-\alpha & \alpha \\ V_2 & \beta & 1-\beta \end{array} = P$$

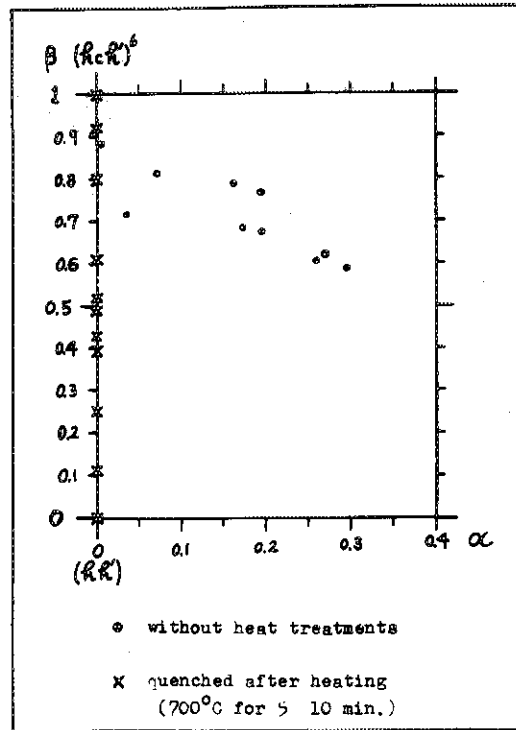
$\alpha=0$ で 1 1 1 1 ... の order

$\beta=0$ で 2 2 2 2 ... の order

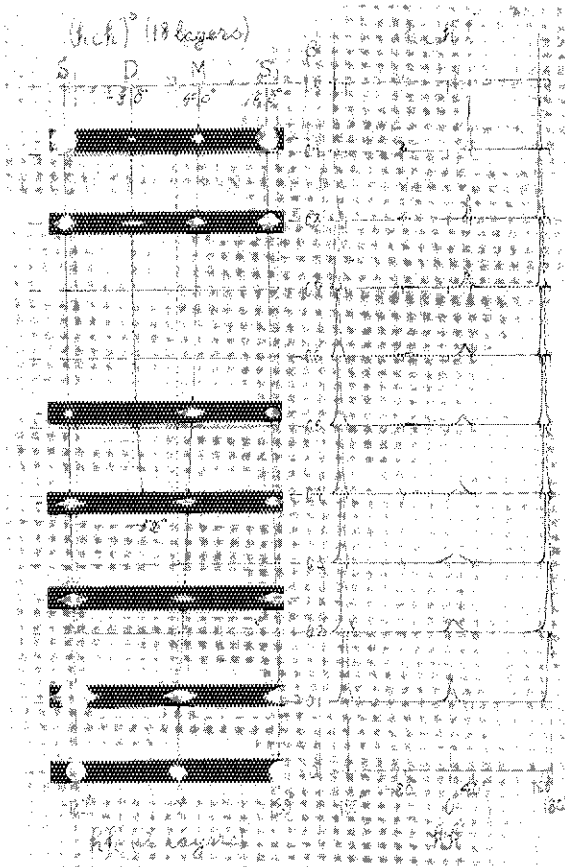
$\alpha=\beta=1$ で 1 2 1 2 ... の order



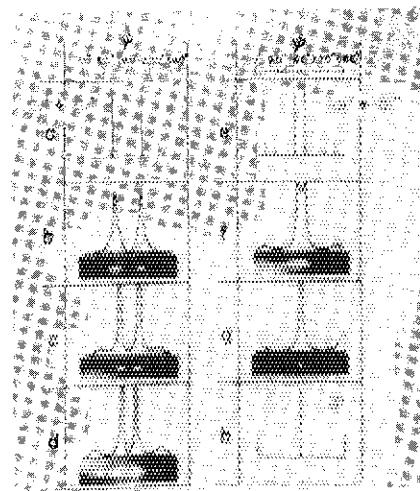
第 1 図



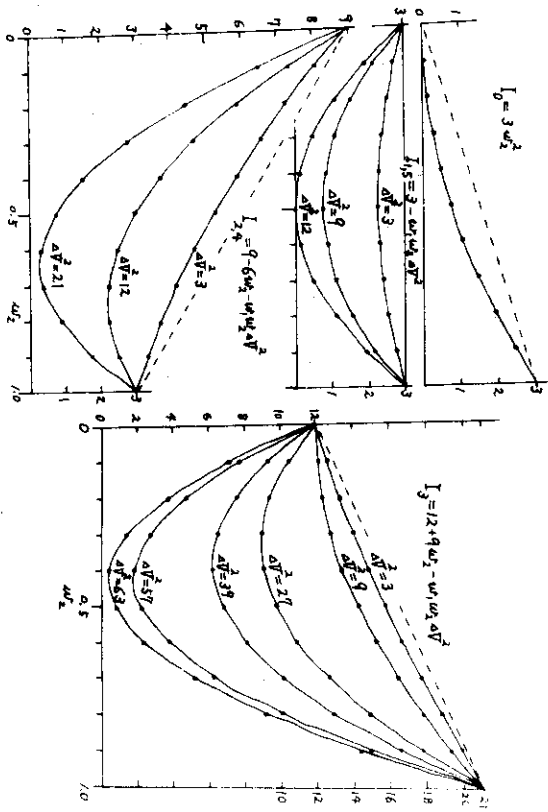
第 2 図



第 3 図

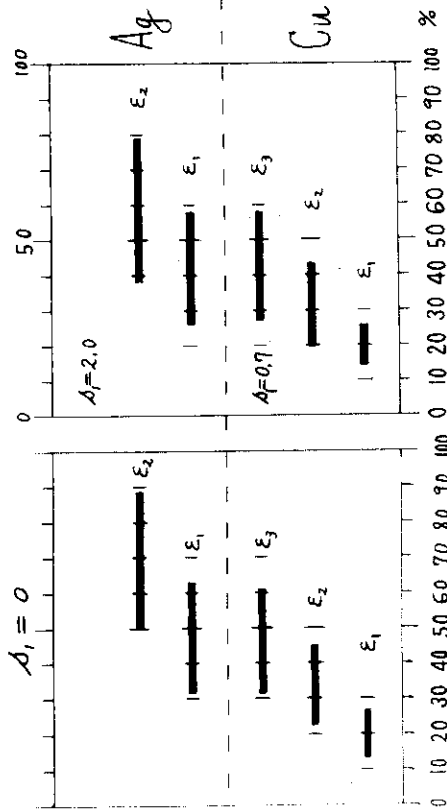


第 4 図

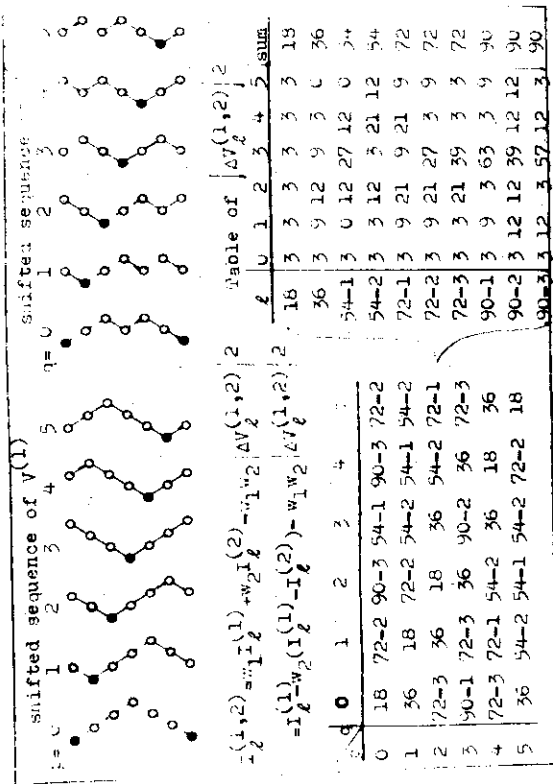


第 6 図

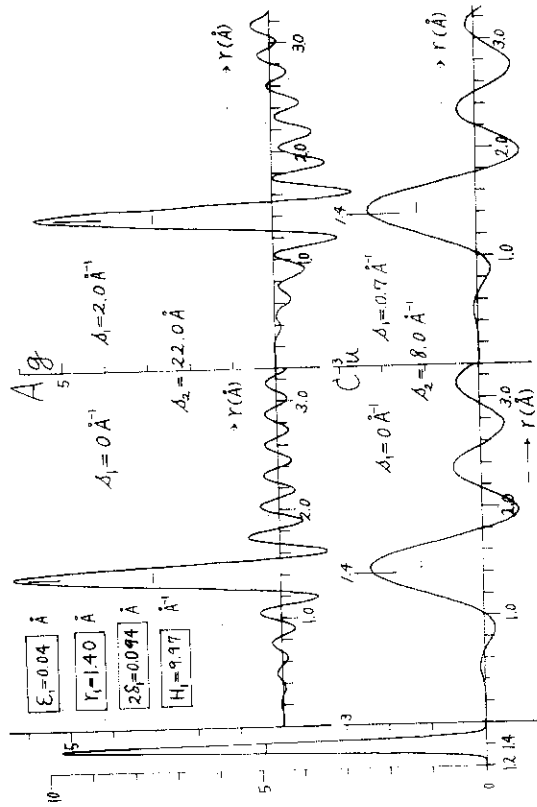
Peak height



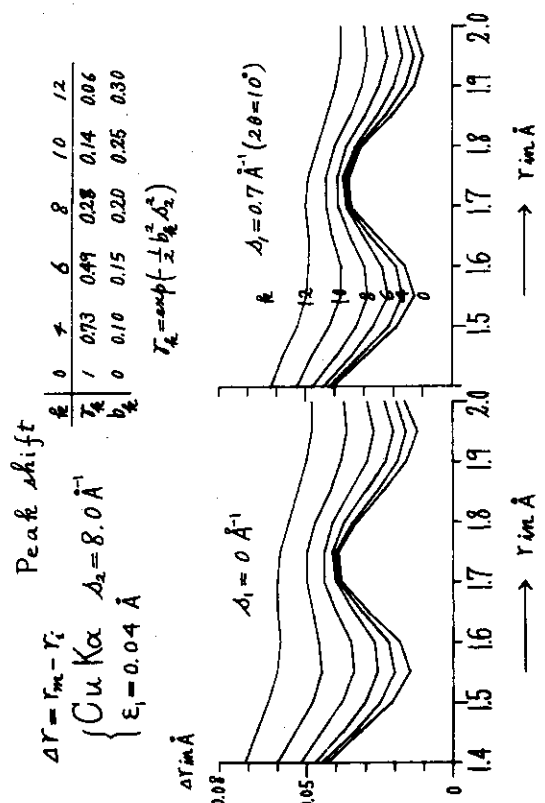
第 8 図



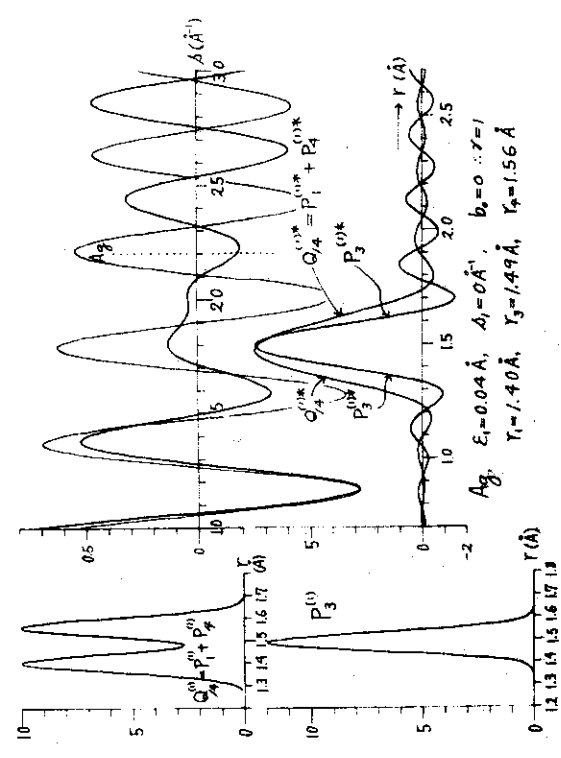
第 5 図



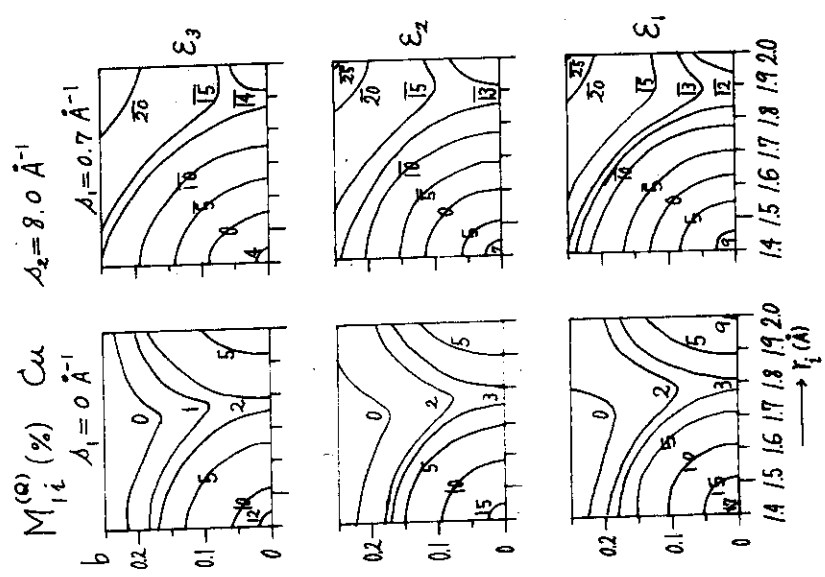
第 7 図



第9图



第10图



第11图

2. X線・粒子線回折技術の中での中性子散乱

2.1 格子欠陥を“見る”話

原研 固体物理第1研究室 土井健治

1. 結晶性固体中の格子欠陥の構造を、熱中性子線をはじめとするX線、電子線等の放射線の回折、散乱等の現象を用いて研究するときの問題点、新しい可能性についての議論をしようというのが本研究会の目的であるが、これはいわば広い意味で結晶内の原子配置を、とくにその規則性からのずれを“見よう”とする試みに外ならない、ここに、この見地より現在使われている種々の実験手段を展覧し、新しい可能性を模索するための手がかりとしたい。

光と目を用いて物体を見るということは、凸レンズにより実像を結ばせることであるが、これを光の回折、散乱とどのような関係にあるのだろうか？ この問題に解答を与えたのは19世紀末にAbbeによって展開された凸レンズの理論である。¹⁾

図1において左端の物体は照明光を散乱し、その光が凸レンズに入射する。簡単な幾何光学的な考察より直ちに導びかれるように凸レンズは次のような性質を持つ。すなわち、レンズの光軸に対し一定の角度 α でレンズに入射した光は、入射点の光軸よりの距離にかかわらず、焦平面上の一点Sに収束する。Sの光軸からの距離(s)は α によって決められる。特別な場合として物体より光軸に平行に出る光は光軸と焦平面との交点 S_0 に収束する。すなわち、物体における光の散乱角 α と焦平面上の位置 s との間には一対一の対応関係が成立している。今、1次元の物体を考え、図のように光軸と直角な座標 r の関数として物体よりの散乱光振巾 $\rho(r)$ が与えられたとする、このとき焦平面上 s の位置における光の振巾は物体上で原点より r だけ離れた点より α という方向に散乱される光は原点より同じ方向に散乱される光にくらべ

$$\text{て } \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot \sin\alpha \text{ だけ進んだ位相をもつから}$$

$$\phi(s) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot r \cdot \frac{s}{f}\right) dr \quad (1)$$

で与えられる。ここに f は焦点距離であり、近軸光線のみを考えて

$$\sin \alpha \doteq \frac{s}{f} \quad (2)$$

とにおいてある。(1)においてレンズ常数によって決まる因子を考えなければ $\phi(s)$ は $\rho(r)$ という散乱能分布の構造因子——すなわちたとえば $\rho(r)$ という電子分布に f という波長のX線を照射したとき $\alpha = \sin^{-1} \frac{s}{f}$ の方向に散乱するX線の振巾を与える——である。特に $\rho(r)$ が結晶であるとき、すなわち、 $\rho(r)$ が r についての周期関数であるときには焦平

面上の光の分布は s - 軸上に等内隔に並んだデルタ関数の集まりがあらわされ、その位置は Bragg 条件によって決められるものとなる。云い換えれば、凸レンズの焦平面は物体面に対する逆空間、あるいは物体面の座標空間に対する運動量空間を形造っている。更に云いかえれば、式(1)は焦平面上の光の分布は物体上の光の分布の Fourier 変換として表現されることを示す。この表現は Fraunhofer の回折現象のとりあつかいにあらわれるものである。X 線、中性子線等はこれらを収束させるレンズ系を持たないから、物体の構造 $\rho(r)$ に関する情報は焦平面より右に進むことができない、すなわち、焦点距離無限大のレンズを用いて物を見ることはできず、ただ

$$|\phi(s)|^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot r \cdot s\right) dr \right|^2 \quad (3)$$

であらわされるような散乱図形、回折図形を観測することができるのみである。

可視光、電子線の場合情報は更に右側に伝達され、実像面上に達する。実像面上の光の振巾の分布は

$$P(R) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(s) \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot \frac{R \cdot s}{d}\right) ds \quad (4)$$

であらわされる、(1)より明らかに

$$\rho(r) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(s) \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot r \cdot \frac{s}{f}\right) ds \quad (5)$$

(4)と(5)を比較すれば

$$P(R) \sim \rho\left(\frac{f}{d} \cdot r\right) \quad (6)$$

を得る。 $P(r)$ は $\rho(r)$ に2回の Fourier 変換を加えたもの、あるいは $\rho(r)$ の回折像の回折像である。すなわち像面上において倍率 $\frac{f}{d}$ の実像が得られたことになる。このようにして波長 λ の光とそれに対する凸レンズを用いて物体が“見えた”ことになる。

さて、原子的尺度で物体を見るために、現在用いることのできる光は、X線、熱中性子線、および100 KeVより1,000 KeV程度の電子線である。前二者については現在のところレンズを作ることができず、したがって直接的な結像を行なうことはできない。後者については空間中の静電場あるいは静磁場の分布を適当にとると電子線軌道を収束させることができるので、電子顕微鏡が可能となる。他の荷電粒子線についても原理的には顕微鏡を作ることができるはずだが、プロトン顕微鏡が試作されたことのある他は、実用になったものはない。

2. 前述のように、物体の構造に関する情報は2つの空間で観測される。すなわち焦平面上と実像面上である。X線、熱中性子線に関しては当面、焦平面上の情報のみに限られる。

ここで吾々が“見よう”としている欠陥とはどのようなものであろうか？ 結晶性固体が欠陥を持たないとき、それによる光の散乱能の空間的分布をあらわす関数 $\rho(\underline{r})$ は空間内の3つの独立な方向に関して3重の周期関数である。このとき焦平面(逆空間)内の光の分布は、1.で述べたように Bragg 反射の集合である。(1.において物体 $\rho(r)$ は1次元であると

していたが、以下の議論でこれは本質的なことではない)、結晶内に欠陥があるとき、すなわち、放射線照射により結晶内原子が正規の位置よりはじき出されるとか、結晶を強く加工して結晶内の原子配置が乱れるというような事が起ると $\rho(\underline{s})$ の周期性はだんだんと崩れて来る。式(1), (3)より直ちに知れるように、このとき焦平面上の光は Bragg 条件を満足しない場所にも分布を持って来る。格子欠陥を、“見る”ために必要な情報はこの Bragg 反射の外に分布する散乱——一般に散漫散乱と呼ばれる——の中に含まれる。すなわち、(3)の左辺 $|\phi(\underline{s})|^2$ の測定より、 $\rho(\underline{s})$ についての情報を導くことができる。時に逆空間の原点 (S_0) 附近に分布する散漫散乱は小角散乱と呼ばれる、冷中性子源を用いる中性子小角散乱の測定の格子欠陥研究への応用については本研究会講演において論ぜられている。X線散漫散乱、X線小角散乱の観測により格子欠陥の構造を解析することはすでに確立した手法であり、広く応用されている。散漫散乱は一般に Bragg 反射にくらべて散乱強度が非常に弱く、逆空間内の広い領域にわたって複雑な分布をしているから、その測定には特別な注意が必要とされる。これの解析に際しても問題に応じていろいろの工夫をしなければならぬことが多い。

3.で述べる方法に比べてこの方法によっては直接実像を結ばせることはできないから、得られる情報は、散漫散乱の解析に用いられた方法が不適當、不正確であれば、実際の構造を正しくあらわさないものとなる。しかし、一方、例えば電子顕微鏡によって直接実像を結像させるに際しては、電子レンズの収差のために焦平面上に来る光をすべて利用することはできない。通常光軸上に絞りを入れて第1図の S_0 附近の光だけをとりだして結像させている。したがって大きい分解能は実現できない。例えば通常の電子顕微鏡においては 0.01 \AA の波長の電子線が使われているが得られている分解能は精々 1 \AA 程度にすぎない。レンズを用いることなく(3)式を用いて欠陥の構造を解析する場合には、解析の方法が正しい限りはるかに高い、波長と同程度の分解能が期待できる。

さらに第1図より明らかなように、焦平面上の一点には物体のすべての点から発する光が集まる。だから焦平面上で得られる構造に関する情報は物体全体にわたって平均化されたものであり、統計的な性格を持つ、これに反し実像面上の一点の光は物体上の一点と厳密に対応している。だからここで得られる情報は場所的 (topographic) である。完全結晶のように構造が斉一 (homogeneous) であるときは、構造に関する情報が平均的・統計的なものか、あるいは場所的であるかは本質的なちがいはならないが、欠陥を含んだ結晶の場合には、その欠陥の構造が欠陥の存在する場所によって異なっているのが一般である。例えば転位線の形は場所によって異なっているし、マトリクス内に微小な折出相があるときは、折出物の形、大きさ、構造はそのひとつひとつについて多かれ少かれ違っているのが一般である。焦平面上で得られる情報はこれらの欠陥の集合についての統計的性質を与えるであろうし、実像面上ではひとつひとつの欠陥についてその形や大きさが直接に観察されるのであろう。欠陥を“見よう”とする場合、焦平面上の光と実像面上の光はこのようにたがいに相補的であり、そのひとつをもって他を代替することは不可能であることに留意しなくてはならない。

3. 実像面上で欠陥の像を直接観察することは現在電子線でのみ可能である。電子顕微鏡観察のひとつの特長は、レンズの励磁電流を変えることにより焦点距離 f の大きさを任意に変えられ

るため、焦平面と実像面にはさまれる空間の任意の場所での観察ができる、さらにこの空間に適当な大きさの絞りを入れることにより場所的な情報と統計的な情報の相関を精密に決定することが可能である。暗視野像観察、制限視野回折等の手法が広範に用いられている。この顕微鏡像の解釈に関する問題点については本研究会講演において論ぜられている。レンズを持たないX線、熱中性子線についても、いわゆる回折トポグラフィ法を用いることにより顕微鏡による場合と同様な欠陥の直接観察が可能である。こゝではこのトポグラフィ法の理解のために電子顕微鏡の暗視野像観察について一言する。これは第1図の焦平面に入れる絞りを光軸上の S_0 に入れる代わりに光軸から離れた点 S に入れ S の近傍に集って来る光のみをもって結像させる手法である。物体が結晶性のものであるときは S としてBragg 斑点 hkl をえらぶ、像面上には hkl 近傍の光だけが結像している。これが電子顕微鏡の暗視野像である。

式(3)において s の値に hkl 反射に対するBragg 条件式を代入すれば

$$|\phi(hkl)|^2 = \left| \iiint \rho(x, y, z) \exp - \frac{2\pi i}{\lambda} \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{\ell z}{c} \right) dx dy dz \right|^2 \quad (7)$$

(単位胞)

を得る。こゝで a, b, c , は単位胞の3軸の長さ、 x, y, z は \vec{r} のこれら3軸への投影である。(7)の左辺が hkl というBragg 反射の強度を与えるが、 hkl 反射を用いて結像させた暗視野像はこの量が結晶内の場所によってどのように変るかを示すものである。欠陥の存在によって強く影響されるBragg 反射を使って暗視野像を撮影することによりその種の欠陥が結晶の中でどのように配置されているかを観察することができる。

ところで、(6)によれば実像面上の光の分布と物体面上の光の分布とは相似であるから、暗視野像に相当する光の分布は物体面上にも存在している筈である。結晶より発する光のうち hkl というBragg 反射によるものをえらび出し、その強度を結晶内の各位置について記録させれば倍率1の暗視野顕微鏡像に相当するものが得られる筈である。これが回折トポグラフィ法である。

トポグラフィックカメラの一例(ラングのカメラ)を第2図に示す。X線を結晶の前後に入れた細いスリットで制限し、結晶内の限られた小部分によるBragg 反射だけが写真フィルムに当るようにする。結晶と写真フィルムを図のように連動して平行移動させれば結晶内の各点におけるBragg 反射強度の分布を示すトポグラフを撮影することができる。X線を用いるとき分解能は最もよい条件のとき数 μm に達することができる。この方法を用いて結晶内の欠陥の分布を観察した例が本研究会の講演において報告されている。

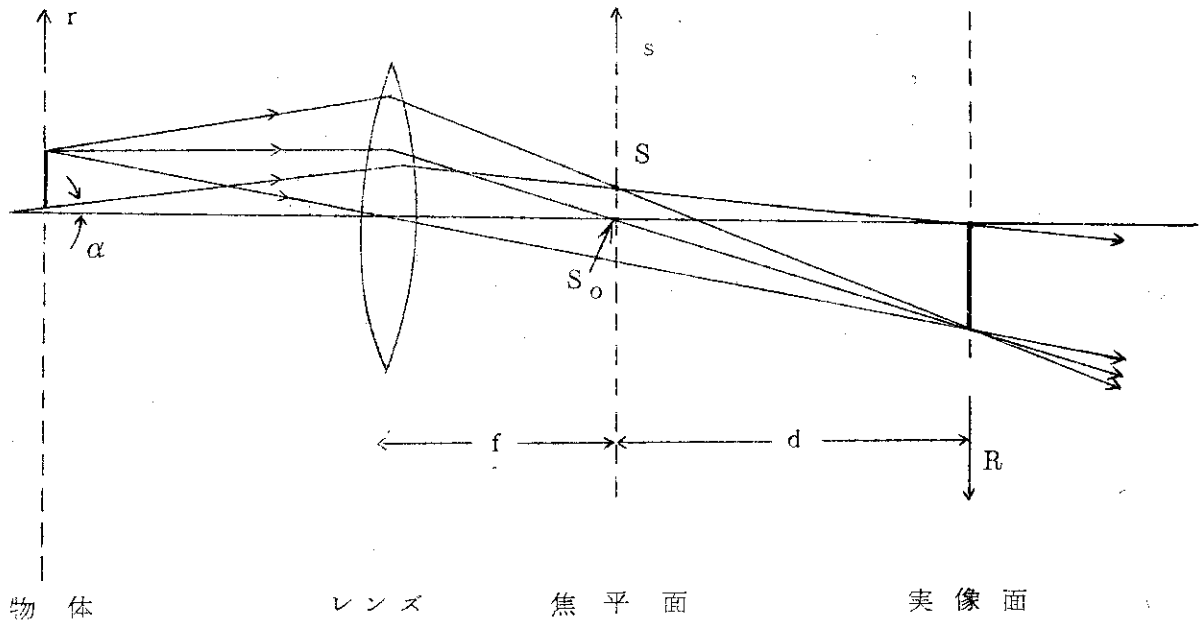
第3図にはこの方法による照射効果の観察の1例²⁾である。LiFをそのへき開面にほぼ垂直に0.5 MeVのプロトンで照射した。照射量は 2×10^{16} プロトン/cm²であった。Bragg 反射002によるトポグラフを第2図のような配置で撮影したものを第3図-a, bに示す。照射された領域には非常に特徴的な縞模様があらわれているのが見られる。此の種の縞模様はNaFについても、また重イオン照射によっても見出されており、その起源についてはまだ結論を得るに至ってはいないものの、トポグラフィ法によってはじめて見出すことのできた興味ある照射効果である。

熱中性子線を用いても回折トポグラフィ法は可能である。原研において開発された方法を用

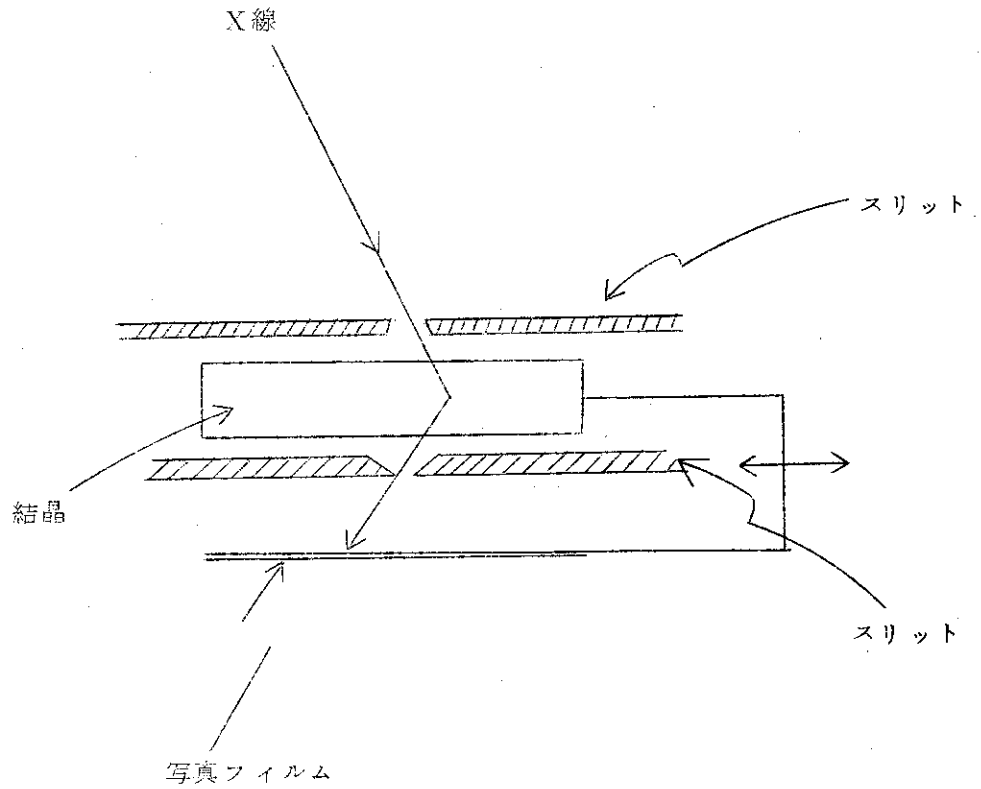
いての中性子線トポグラフィ観察の例が本研究会の講演において報告される。

参 考 文 献

- 1) Born & Wolf : Principles of Optics ,3rd ed. pp 418-424, Pergamon Press, 1965.
三宅 : 電子線, pp189-193, 岩波, 1953.
- 2) 富満他 : 物理学会分科会, 1973 秋, 横浜.



第 1 図

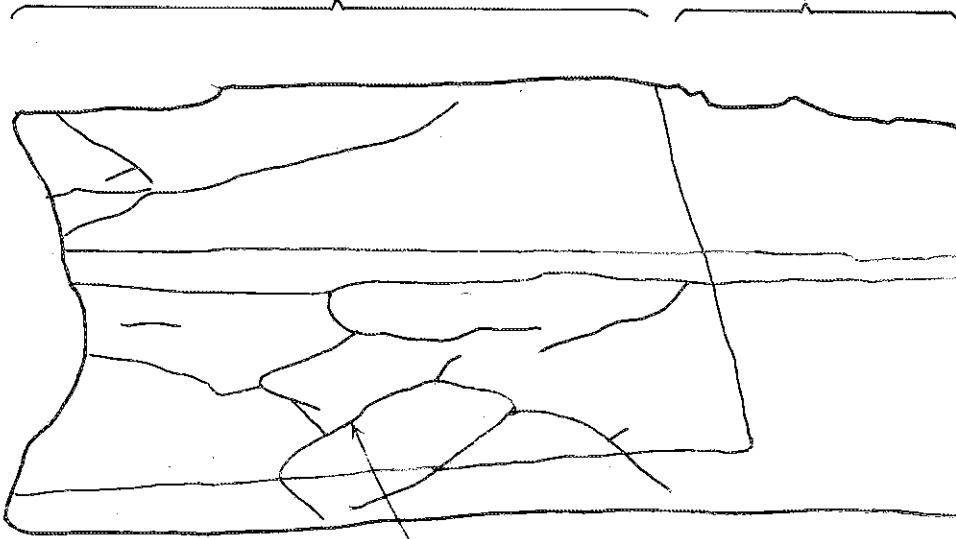


第 2 図

照射領域 (細かい縦横の縞模様が見られる)

照射領域
(細かい縦横の
縞模様が見ら
れる)

未照射領域

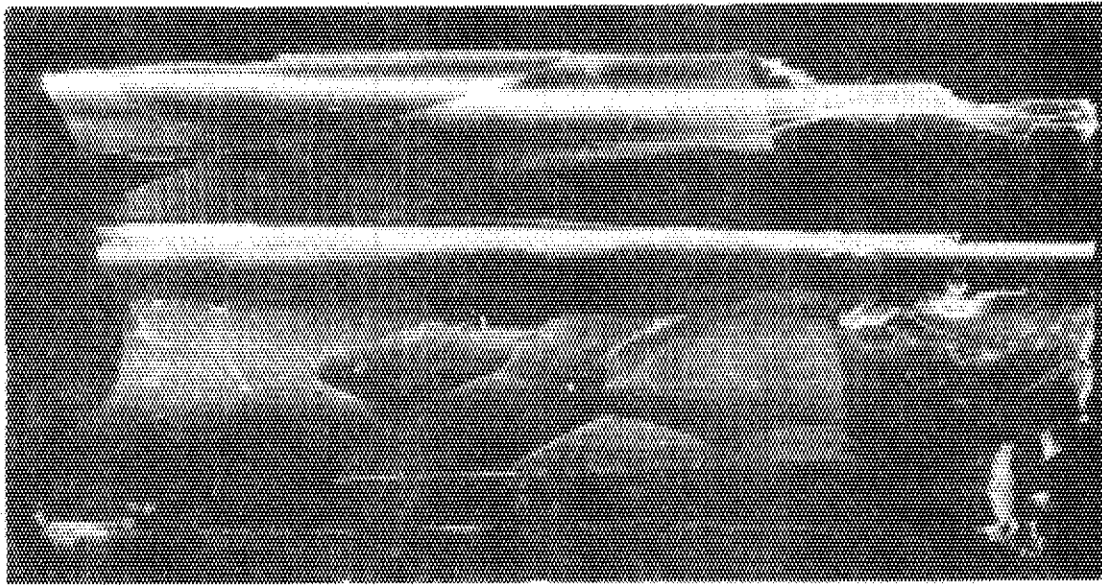


歪が集中していると
思われる領域

低角度結晶粒界

$[010]$

$[100]$



第3図 - b

第3図 - a

2.2 無転位 Nb単結晶の作製と X-線 topographyによる quality assessment

原研 固体物理第1研究室 鎌田 耕治

1. 緒言

Dash¹⁾による無転位 Si 単結晶の作製以来、同様な方法が Ge²⁾、GaAs³⁾、Cu^{4~6)} および Ag⁷⁾ 等に適用され、これらの bulky な無転位単結晶の作製が報告されている。

しかし、B.C.C. 金属単結晶に関しては、一般的に融点が高いためと、適当なルツボがないために、この様な努力があまりなされておらず、完全性の高い結晶を作る試みは僅かしか行なわれていない^{13~15)}。最近我々は pedestal 法によって Nb の無転位単結晶を得ることが出来た。この報告は、これらの結晶に関する X-線 topography による完全性の評価について記述するものである。

2. 単結晶の作製方法

単結晶は電子ビーム衝撃法で溶解した Nb pedestal から引上法によって製作した。第1図にその様子を図解してある。電子ビーム溶解炉の真空度は $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr である。Nb pedestal は直径約 15 mm で、Teledyne Wah Cheng 社より購入した物であるが公称純度は約 99% である。pedestal の頭部は電子ビーム衝撃によって半球状に熔融されるが、温度条件は成長状態を目で見ながら手動により制御される。種結晶としては多結晶および単結晶の両方を使用した。温度の均一性を保つために pedestal の回転を行なったが、種結晶として単結晶を使った場合は、その回転も同時に行なった。安定した熔融状態を得るためには、上の cathod plate の穴径、上下 cathod plate 間の間隔、filament の径、位置等について最良の条件を設定する必要があった。又結晶成長中の filament 電流は約 10 A、陽極電圧は 4 kV、陽極電流は 380 ± 10 mA であった。結晶の成長速度は $0.2 \sim 0.5$ mm/min、成長させた結晶の大きさは $0.3 \sim 1.5$ mm 径で $30 \sim 50$ mm 長さであった。種結晶として多結晶を用いた場合は、単結晶の成長方位は第2図に示した様に比較的 random であった。単結晶の種としては、7 番の試料を用いた。

3. X-線 topography による quality assessment

作られた結晶は直径約 0.5 mm の細いものなので取扱が非常に困難である。我々は結晶を種の所で垂直につるし、上下を paraffine で固定して取扱中の振動や変形を避けることが出来た。topograph は軸にはほぼ垂直な 200, 101 および 111 反射を使い、stereo-projection topograph や section topograph を撮り、像の contrast の変化を調べた。X線は微小焦点 X線源からの MoK α 1 を使った。線源電圧は 50 kV、電流は約 1.5 mA、focus size は約 40 μ m である。target と結晶間の距離は約 35 cm、第一 slit の巾は projection topograph の場合は 100~150 μ m、section topograph の場合は 10 μ m であった。beam divergence は 2 分以下である。Nb の MoK α 1 X線に対する線吸収係数 μ と結晶の直径 D との積は $4 < \mu D < 10$ であった。即ち像は動力学的な解釈を必要とする。

以前に発表した様に⁸⁾、多結晶の種を使った場合は、種結晶から離れるにつれて結晶の質は向上し約 0.5 μm の直径で 20 ~ 30 μm 成長させると非常に完全性の高い結晶が得られた。

しかし結晶の直径を 1 μm 以上にすると第 3 図に示す様に dislocation line の像が非常にはっきり見られる様になる。結晶の太い部分では、その一部から転位が loop を作って増殖している様子がはっきりと見られる。しかも直径を 0.5 μm 以下にすると、転位が急速になくなっていく。

0.5 μm くらいの一様な径で作った結晶では、種結晶からの距離によって欠陥の様子が急速に変わっていく。種結晶の近くの部分では、第 4 図に示す様に非常に複雑な欠陥像がみられる。101 および 020 反射の topograph を見ると、反射 vector を逆転することによって、像の contrast が反転しているから、これらの像は恐らく転位の複雑な配列に起因する弾性的な応力場によるものと考えてもよいであろう。101 topograph と 020 topograph の像の対応はつかないが、これは像が動力学的なものである為と思われる。

第 5 図は同じ結晶の中間部分、即ち種結晶から 10 μm 程度離れた部分の欠陥像であるが、第 4 図に比べて、像が非常に単純になっている。この部分には A、B および C の三種類の欠陥像が観察される。A と B は回折 vector を $[\bar{1}01]$ から $[10\bar{1}]$ に変えることによってその contrast が反転するから、何らかの弾性的歪場の存在を反映するものであろう^{9, 10)}。A に対応する像は 020 topograph, 第 5 図(c), にも明らかに見られる。B は無転位 Si 単結晶でみられる "growth striation" と同様の物と考えられる^{11, 12)}。これは第 9 図に示す様に section topograph を撮ることにより一層はっきりする。一方像 C は結晶の下部迄続く像であるが、黒白の contrast が対をなして、回折 vector を反転させると第 5 図(c), (d) の様にその位置が逆転する。

第 7 図と第 8 図は種結晶から 30 μm 以上離れた結晶下部からの projection topograph である。また第 9 図は第 7 図に対応する部分の $[020]$ 反射による section topograph である。第 8 図の 101 topograph では dynamical な効果として像 C は観察されないが、結晶の中心を挟んで弾性的歪場が逆方向の曲率を持っている¹⁰⁾。像 C に対応する欠陥はこの部分でも未だ続いていることは第 7 図の 020 topograph から明らかであるが、この像は結晶の下部にいくにつれて、再びいくらか複雑な様子を呈する様になる。しかしながら、この部分では第 9 図の section topograph でも明らかな様に、growth striation は見られるが第 3 図に見られる様な転位線の像は全く見られない。

第 10 図には成長中に結晶表面に附着した scum 近傍の像が示されている。この様な scum は冷却中に結晶内に弾性的歪場を作ると思われるが、それに対応する像が見られる。D はその歪場による $K\alpha_2$ の反射によるものであろう。しかし、Nb の場合、Cu の無転位単結晶と非常に異なる点は、この scum の近傍に転位が全然見られらいことである。

これ迄は種結晶として多結晶を使い、しかもそれを回転させずに引上げた単結晶について記述した。次に種結晶として単結晶を使い、しかも pedestal と同様に種結晶も回転しながら引き上げた結晶について記述する。第 11 図には種結晶と、それから成長させた結晶の境界部分の topograph を示した。種結晶の部分には多くの転位がみられるが、100 μm 程成長させると転位の像は殆んど見られなくなる。第 12 図には更に種結晶から離れた部分の projection

topograph と同一部分の section topograph を示してある。section topograph には第 9 図と同様に growth striation が見られるが、いずれの topograph にも転位の像は見られない。第 1-3 図には結晶の更に下の部分の $[0\bar{2}0]$, $[\bar{1}01]$, $[\bar{2}\bar{2}2]$ 反射 topograph を示した。いずれに於ても転位の像は全く認められない。

4. Discussions

以上の様に electron beam melting による pedestal 法によって Nb の様な高融点金属でも非常に完全性の高い単結晶を得ることが出来る。特に第 3 図から明らかな様に、結晶の直径が 0.5μ 以下になると、drastic に転位の数が少なくなる。しかし、この結晶が無転位であるかどうかという事は、次の二点で議論のあるところである。先ず第一に、実験条件が $4 < \mu D < 10$ であるために、欠陥像が動力学的なものになる筈で、その結果 X 線の出口表面から遠い所にある欠陥の像は十分な contrast を与えない可能性がある。この事は Nb に対しては確かめてみなければならぬ事であるが、Sworn の計算¹⁶⁾によると Cu では 1μ 程度の厚さでも転位像はそれ程拡がっていない。また、我々の実験結果では 1μ 以上の太さをもつ単結晶では非常に sharp な転位像が見られるが、 0.5μ 以下の太さで、しかも単結晶種を回転させて作った結晶では、その様な像は全く見られない。以上の様な理由から、この結晶には X-線 topograph で分解出来る様な転位は存在しないと思われる。

次に X-線 topograph の分解能以下の欠陥、例えば数 μ 以下の転位 loop などについては、今の所その存在を否定することが出来ない。この点を確かめるためには、電子顕微鏡などによる観測が必要になる。

次に、この様にして作られた Nb の単結晶が Cu の無転位単結晶と非常に異なる点がある。先ず第一は第 10 図に示した様に、scum の周りで転位が全然見られないことである。Cu の場合には scum の周りには必ず多くの転位がみられる。¹⁶⁾ これは恐らく Nb の場合は scum の周りの応力場が転位の発生に不十分な強さである為であろう。次に目立った特徴として第 11 図に示した様に、単結晶の種を使用した場合、種結晶中の転位が成長した単結晶中に殆んど引き継がれないことである。Cu の場合、いわゆる "necking down" を行なっても数 μ から 10μ 程それを続けなければ無転位の状態にならない。しかし Nb の場合は僅か 100μ 程で殆んど無転位の状態になっている。この事も恐らく B.C.C. 構造中での転位の発生、運動の難易と密接に関連した現象と思われる。また、我々の炉は、構造上第 1 図に示した様に二枚の cathod plate が電子を収束するために、上の cathod plate を境にして試料の温度が急激に変化する。この事は単結晶作製中の肉眼による観察でも明らかである。しかも Nb は Cu に比べて熱伝導度も悪いから、結晶中に相当の熱歪が存在する事も想像出来る。事実、種結晶を回転させずに上げた場合、欠陥が結晶の下部迄続いていることは、この為と思われる。それにもかかわらず、無転位単結晶が得られるということは、Nb は Cu よりも無転位結晶の作りやすい物質であることを意味している様に思える。

以上の報告で、単結晶の作製、X-線 topograph の撮影は、原研固体物理第一研究室の檜本洋君によって行なわれた。また X-線 topograph の撮影、その像の解釈について助言、議論をいただいた土井健治氏、富満広氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) W.C. Dash, J. appl. Phys. 30 (1959) 456.
- 2) B. Okkerse, Philips tech. Rev. 21 (1959) 340.
- 3) U. Zimmerli and A. Steinemann, Z. angew. Math. Phys. 16 (1965) 555.
- 4) H. Fehner and W. Uelkoff, J. Crystal Growth 13/14 (1972) 257.
- 5) C.H. Sworn and T.E. Brown, J. Crystal Growth 12 (1972) 195.
- 6) K. Kamada and B.K. Tanner, Phil. Mag. 29 (1974) 309.
- 7) B.K. Tanner, Z. Naturforschung 28a (1973) 676.
- 8) H. Naramoto and K. Kamada, J. Crystal Growth 20 (1973) 313.
- 9) P. Penning and D. Polder, Philips Res. Repts. 16 (1961) 419.
- 10) G.H. Schwuttke and J. K. Howard, J. appl. Phys. 39 (1968) 1581.
- 11) T. Abe, Y. Abe and J. Chikawa, Semiconductor Silicon (1973) 95.
- 12) A.J.R. De Kock, Philips Res. Repts. Suppl. No. 1 (1973) 8.
- 13) M.R. Achter, C.L. Vold and T.G. Digges, Jr., Trans. AIME 236 (1966), 1957.
- 14) R.E. Reed, H.D. Guberman and T.O. Baldwin, J. Phys. Chem. Solids. Suppl. 1 (1967) 829.
- 15) C. Becker and B. Pegel, Phys. Stat. Sol. 32 (1969) 443.
- 16) C.H. Sworn. Thesis, Cambridge University (1971).

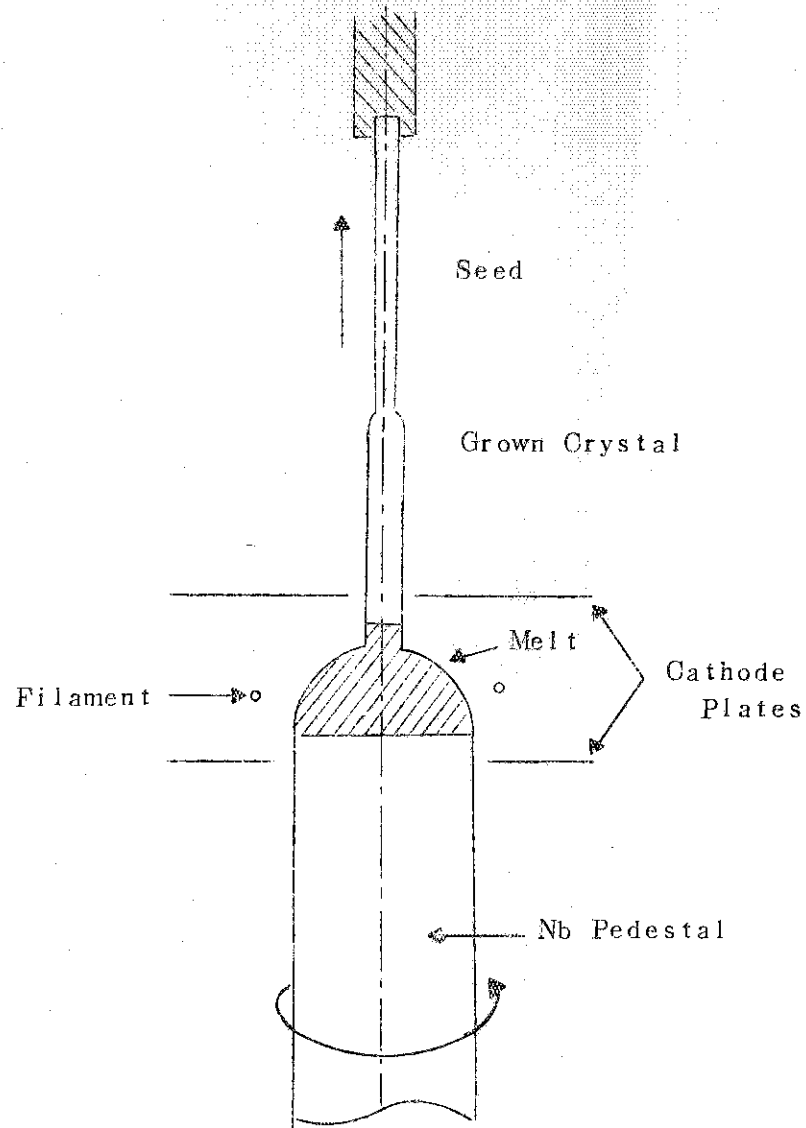
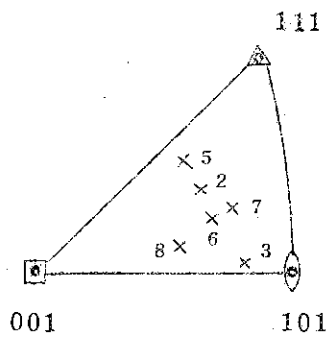
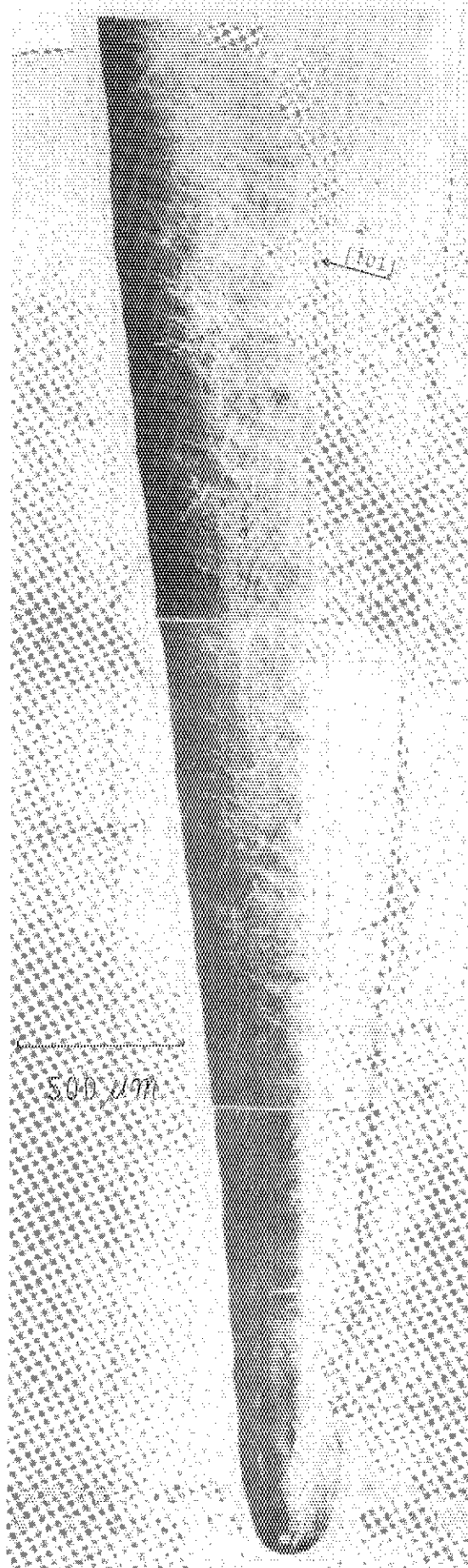


Figure captions

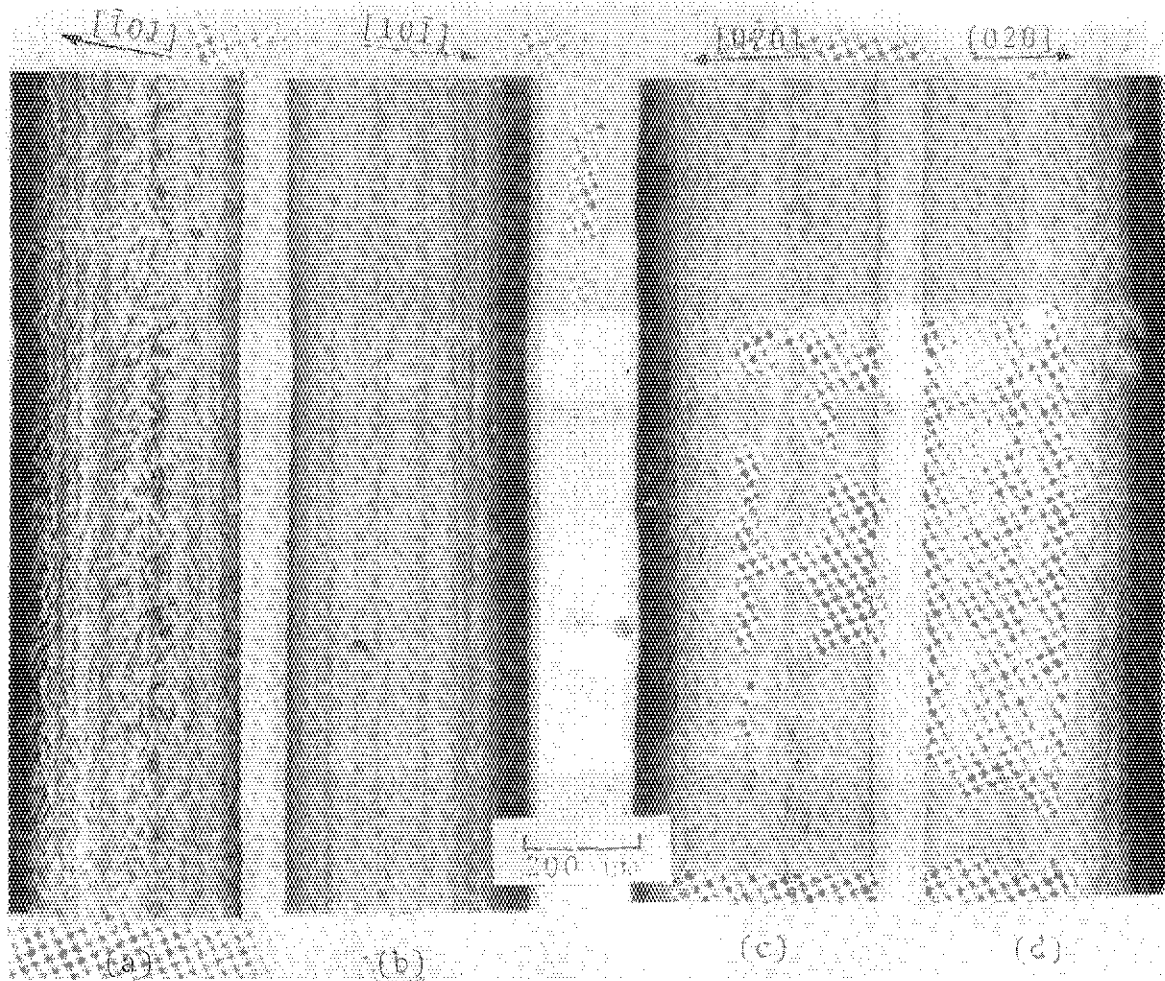
第1図 電子ビーム衝撃炉の図



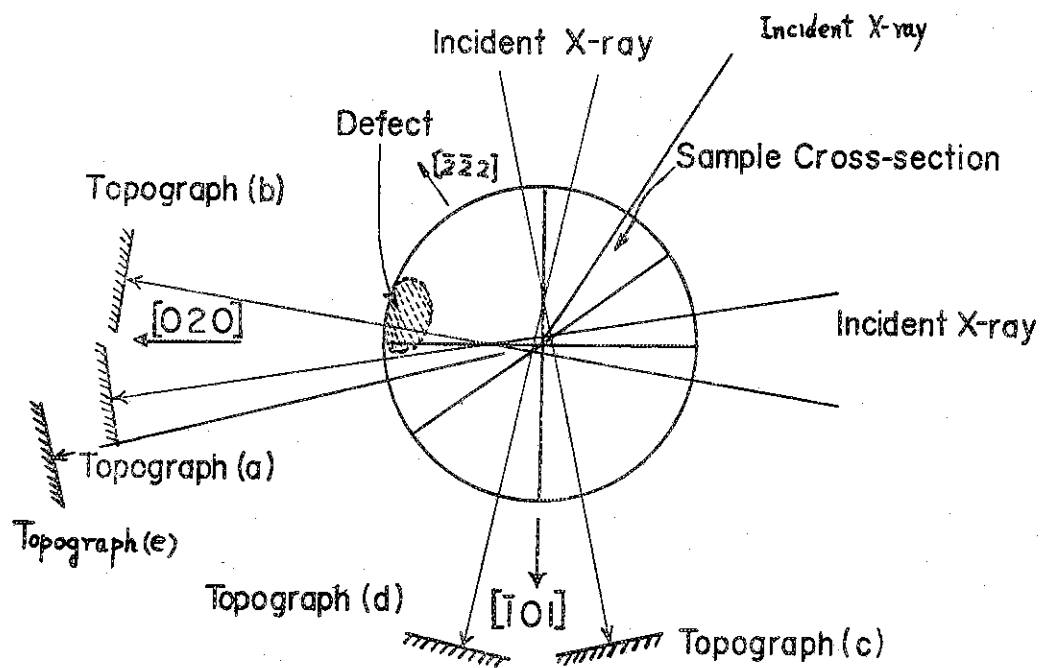
第2図 多結晶種から成長させた単結晶の成長軸方位，7番は種結晶として使用された。第3図に示した試料は8番，第4～9図は3番，第10図は6番の topograph である。



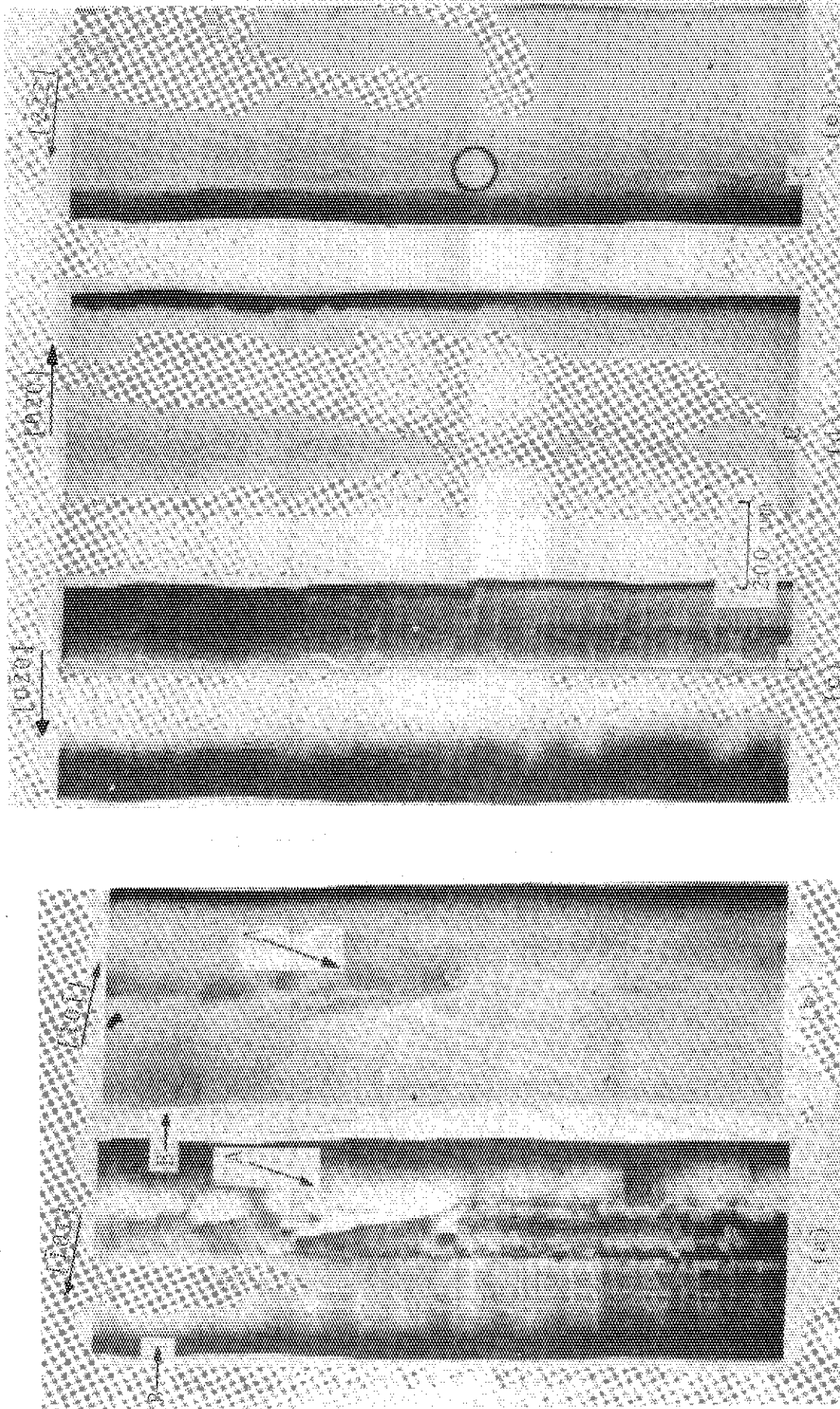
第3図 1 mm以上の直径を持つNb単結晶中の転位の像。



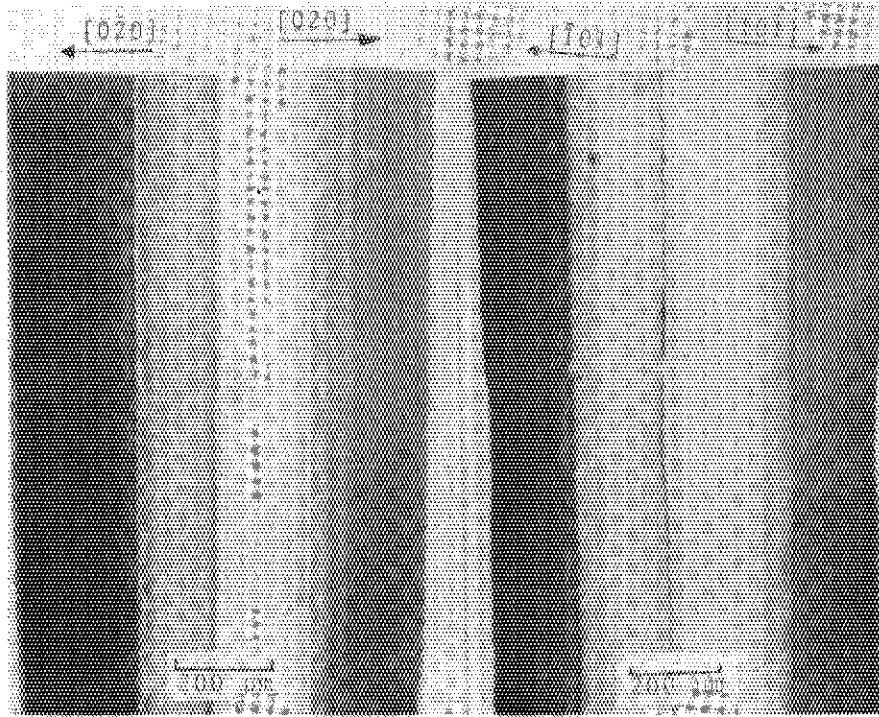
第 4 図 3 番の結晶の種結晶に近い部分の topograph.
(a), (b) と (c), (d) は夫々 stereo-pair である。



第 6 図 色々な反射面の方位位置, および stereo-topograph の相対的な位置関係を示す。

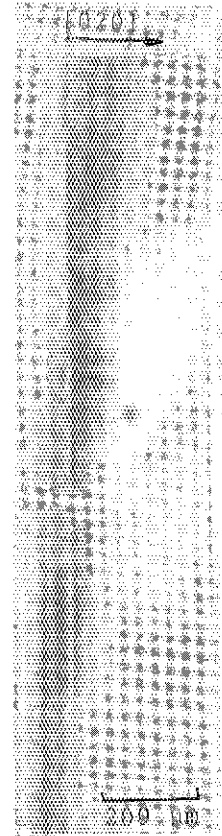


第 5 図 3 番の結晶の中間部の topograph. (a), (b) と (c), (d) は夫々 stereo-pair である。(e) は $[\bar{2}\bar{2}2]$ 反射の topograph である。

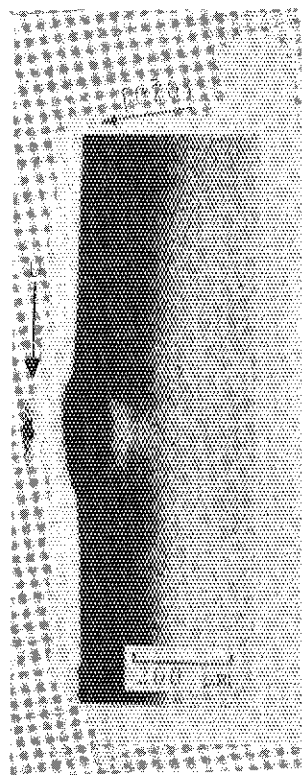


第7図 3番の結晶の下部からの020 topograph.

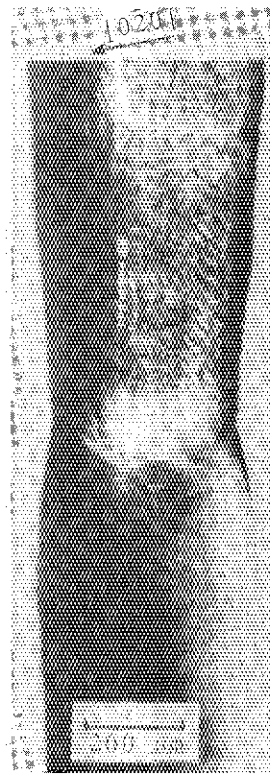
第8図 3番の結晶の下部からの101 topograph.



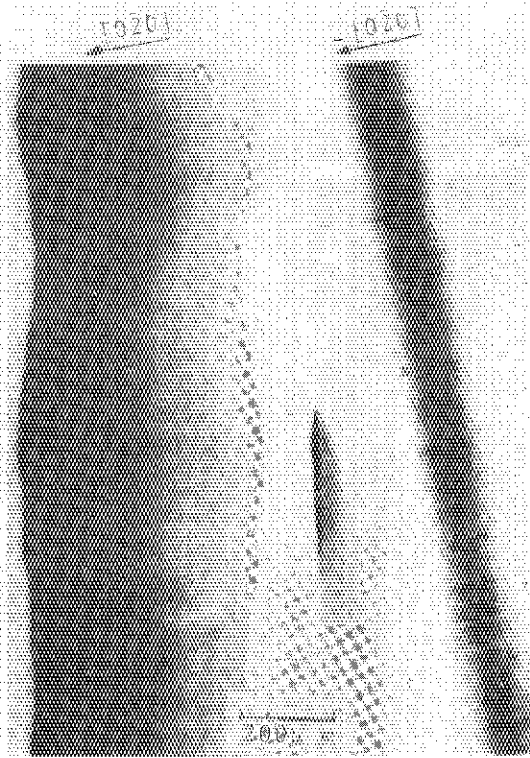
第9図 3番の結晶の〔020〕反射によるsection topograph.



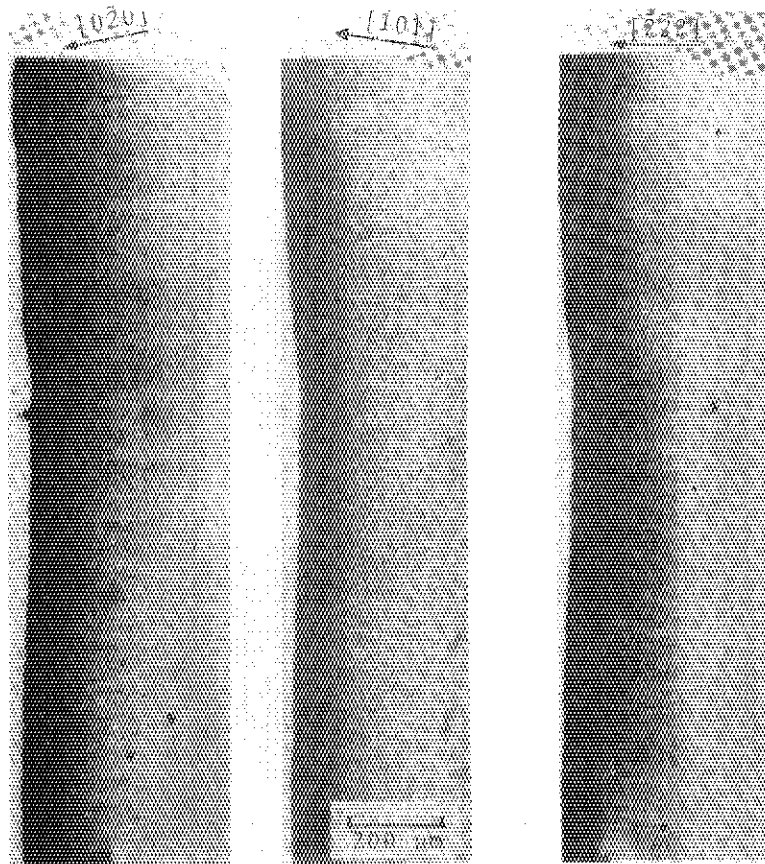
第10図 6番の結晶の表面に附着したscumによる弾性的な歪Dは $K\alpha$ IIによる反射。



第11図 7番の単結晶にして作る単結晶との接合部からのtopograph.



第12図 第11図と同じ単結晶の中間部からの projection topograph と、同一部分の section topograph.



第13図 第11図と同じ単結晶の下部からの種々の反射 vector による topograph.

2.3 中性子トポグラフィによる磁区の研究

東大物性研 細谷資明, 安藤正海

1. はじめに

1967年12月1日, 土井さんや他の方の発案で, 原研中性子グループのセミナーに招かれて細谷が中性子トポグラフィをやってみたら, どのようなテーマに意義があるかについて話した。中性子トポグラフィによる磁区観察には磁気起因しているものを直接みることができるという他の方法にみられない特長があるが, この特長を生かすものとしてCr磁区観察が第1に挙げられていた。その後1972年になり, この方法を用いたクロムの反強磁性磁区^{1, 2, 3)}の観察に成功した。その後中性子トポグラフィによる磁区観察が他でも行なわれ合計3例^{1, 2, 3)}あるので以下にレビュー的に述べてみたい。

2. Crの磁区(I)

Crは312K以下で反強磁性体になる。この反強磁性状態はスピンの配列が単純でなくて正弦波状スピン密度波(Spin Density Wave = SDW)構造になっていることがShirane³⁾により1961年に確かめられた。しかもこのSDWは122Kの転移点の上下でそれぞれ横波, 縦波構造をとっていることが分かった。このSDWの波動ベクトル(Q), スピン(η)方向はともに $\langle 100 \rangle$ 軸に沿っているので, SDW状態は縦波で3種類(Q磁区), 横波で6種類(η 磁区)のモードがあることが分かる。これらから得られる100付近の逆格子図は第1図のようになる。核散乱による100反射はないからSDWによる磁気衛星反射は容易に1つつつ分離できて, それぞれを満足するように撮れば, それぞれの写真はあるSDW状態を反映し, その磁区の様子分かるはずである。このようにして次々に衛星反射の写真を122Kの上下で撮れば結晶中のQおよび η 磁区の様子が明らかになるはずである。

さて中性子トポグラフィに対してX線トポグラフィの手法をそのまま用いることは可能なのだが, 中性子トポグラフィを行なう上でいくつかの問題点がある。それはまず中性子が写真乳剤に対して感光作用がほとんどないことである。このために適当なシンチレーターで感光作用のある γ 線なり, 可視光に変換しなくてはならないので, どうしてもシンチレーターの分だけ撮影系の解像度が下がる。また通常の中性子ビームは縦横がそれぞれ数cmもあるので高い分解能を出すためには工夫を要する。それに炉室内のバックグラウンドがかなり高いので, 弱い反射を撮影する時はスリット系に留意する必要がある。この3つの理由で分解能が0.5 μ m, 露出時間が1時間程度がぎりぎりの線である。

さて我々の実験ではビームの断面積が大きかったので試料結晶は走査の必要がなかった。またCrからの回折像はShullらの開発した中性子ポラロイドカメラ⁴⁾を用いて撮影した。露出時間は核散乱の時5-20分, 磁気散乱の時10-100分程度である。装置の幾何学的分解

能及びカメラ自身の分解能はおよそ $0.5 \mu\text{m}$ である。なるべく S/N のよい写真を撮るために結晶の大きさだけの穴をあけたパラフィンと Cd の組合せスリットを用いた。これにより S/N はおよそ 20 になり、かなり鮮明な写真を得た。

実験は結晶の完全度と磁区の大きさとの関連も考察できるように 2 種類の結晶を用いて行なった。第 2 図は昇華法で作った良質の結晶を用いたデータで、磁場中冷却する前と、磁場中冷却後の磁区の様子が良く分かる。(a) は結晶外形、(b), (c) は磁場中冷却前 (multiple - Q 状態)、(d), (e) は磁場中冷却後 (Single - Q 状態) である。このデータから (1) Q 磁区のみならず、 η 磁区も大きい。(2) Q 磁区は 2, 3 本の η 磁区に分裂する。(3) 磁壁はすべて 90° 壁になっている。(4) 磁場中冷却するとほぼ Single - Q 状態が達成される、ことなどが分かる。特に η 磁区の大きさは $10^{-3} - 10^{-2} \text{cm}^3$ もあって、 η 磁区の体積に関する Arrott ら、⁵⁾ Fawcett ら、⁶⁾ Munday ら⁷⁾ の理論値 10^{-15}cm^3 と余りにもかけ離れていることは興味深い。この実験結果は次で述べるように Arrott, Fawcett らの追試ないしはそれ以上の実験を促したものである。

3. Cr の磁区 (II)

1973 年 8 月末のモスクーでの国際磁気学会議に細谷が上の Cr の実験結果を報告した⁸⁾。講演の直後 Arrott が飛び出してきたコメントした。彼はその前年 1972 年の春、京都での磁気応用会議のあと我々の仕事を聞き込んで帰国したが、1973 年になって偶然 Oak Ridge National Lab. の Davidson の中性子用テレビ装置⁹⁾を知るやモスクー会議直前の 7 月に 1 週間で室温のみの実験を行なって上記のようにコメントした訳である。彼のプレプリントを見ると Q 磁区は我々同様大きいとしているが、 η 磁区の体積に関しては彼の提案したスピンの熱的ゆらぎのモデル⁵⁾が正しく、我々の解決とは正反対に非常に小さい磁区が混在しているのだと結論している。それは内部ひずみの小さいとされている昇華法クロムを用いた時は single - Q 状態が容易に達成できてしかも横波 SDW 状態で磁場 (10 kOe) の効果があって測定している衛星反射の強度の増加が認められるので、測定系の分解能よりも小さい磁区が重なっているというイメージらしい。しかし磁区の写真 (第 3 図参照(a)-磁場なし(b)-10 kOe) には核散乱の写真にも現われている欠陥の像がそのまま見えているので、結晶があまりよくなくて磁区が小さくなっていることも考えられる。この疑問は残りのスピン方向を反映した衛星反射の磁場をかけた時とかけない時の写真を撮れば明らかになるものと思われるが、そのことに触れていないので今のところは不明である。

同じスピンのゆらぎモデルに立つ Fawcett⁶⁾ はモスクー会議後物性研に立寄って我々のと同じ昇華法の Cr を持ち帰った。中性子小角散乱で間接的に磁区の大きさを評価しようという訳である。多分 Grenoble で測定するらしいが結果が楽しみである。

今見てきたように SDW 磁区の解釈について大きな差がある。これは 1 つには完全度の高い Cr 結晶が今のところないため、実験結果は常に結晶の質に左右され一義的な解釈ができないためなのである。従って非常に完全性の高い Cr 結晶が作製できれば Cr の SDW についてより詳しく分かるようになる。この意味でより完全度の高い Cr の育成が望まれる。

4. Co - 8% Fe の磁区

強磁性体の磁区は他の方法でも観察されているが、中性子トポグラフィでも観察できて、しかも偏極中性子を使えば磁化の向きを外部磁場なしに直接決定できる。Schlenker は Shull 教授のもとで Co - 8% Fe の磁区分布を偏極中性子を用いて決定した³⁾。図4はそのデータである。偏極していない中性子によれば磁区は分解できないから、結晶の外形を示していること、+偏極した中性子による磁区分布と-偏極中性子による磁区分布とは相補的であること等が分かる。また磁場をかけてスピンの向きを整列させると、単一の磁区になる様子も分かる。なお中性子トポグラフィは中性子ポラロイドカメラ⁴⁾及び Gd のシンチレータ¹⁰⁾を用いて撮影している。

5. むすび

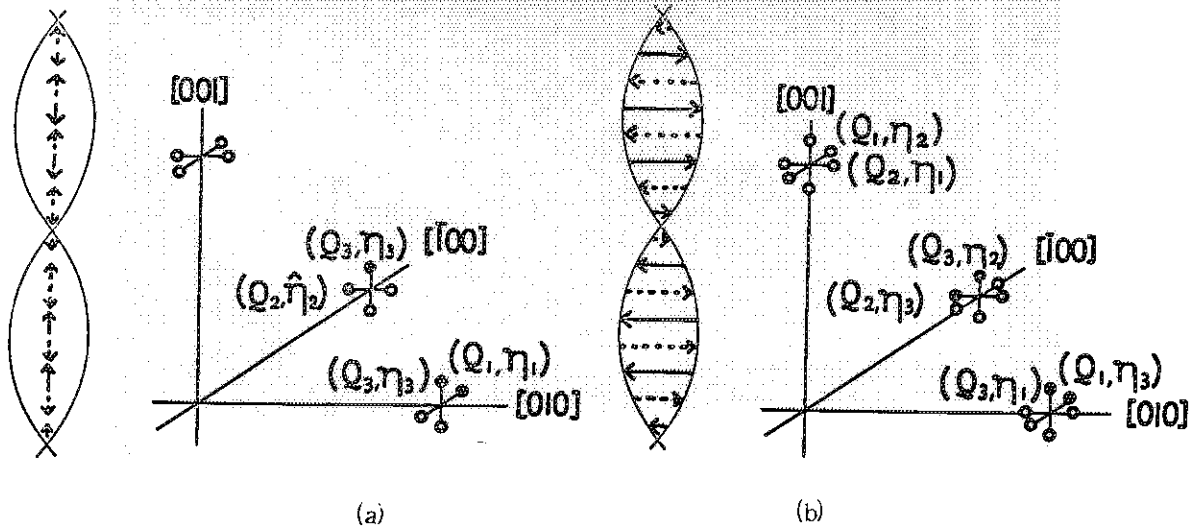
今みてきたように中性子トポグラフィで磁区観察を行なった例は3例のみであるが、この他に中性子の透過能力が大きいことを利用した Ge のモザイク組織の観察¹¹⁾、中性子光学の立場で行なったペンデル縞の直接観察¹²⁾も中性子トポグラフィの応用として挙げられよう。このように中性子トポグラフィは今始まったばかりでいずれの実験も中性子トポグラフィ専用の装置を用いていないため幾何学的分解能は低く、X線トポグラフィのような意味での発展はこれからである。この意味で中性子ガイド管を用いて高い幾何学的分解能を得る装置、効率がよく分解能の高いシンチレータ、動的現象を追える中性子テレビ等の開発が望まれる。これらの技術上の発展によって、中性子本来の機能を生かした中性子トポグラフィの発展が期待できよう。

参 考 文 献

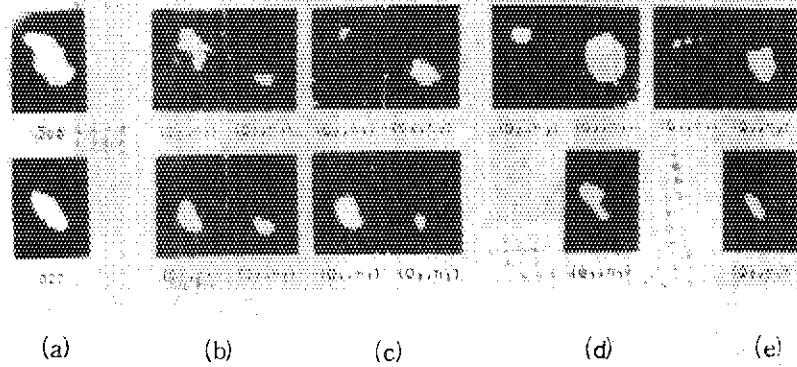
- 1) M. Ando & S. Hosoya : Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 281.
安藤正海, 細谷資明 : 固体物理 8 (1973) 489.
細谷資明, 安藤正海 : 日本結晶学会誌 15 (1973) 327.
- 2) J. B. Davidson, S. A. Werner & A. Arrott : to be read at
Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 1973.
- 3) M. Schlenker & C. G. Shull : J. appl. Phys. 44 (1973) 4181.
- 4) S. P. Wang, C. G. Shull & W. O. Phillips : Rev. sci. Instrum.
33 (1962) 126.
- 5) S. A. Werner, A. Arrott & H. Kendrick : Phys. Rev.
155 (1967) 528.
- 6) M. O. Steinitz, F. Fawcett, C. E. Burleson, J. A. Schaefer,
L. O. Frishman & J. A. Marcus : Phys. Rev. B5 (1972) 3675.
- 7) B. C. Munday & R. Street : J. Phys. F1 (1971) 498.
- 8) M. Ando & S. Hosoya : Presented at the International
Conference on Magnetism in Moscow, 1973.

- 9) J. B. Davidson : Acta cryst. A 25 (1969) 566.
- 10) H. Berger : Ann. Rev. Nucl. Sci. 21 (1971) 335.
- 11) K. Doi, N. Minakawa, H. Motohashi & N. Masaki : J. appl. Cryst. 4 (1971) 528.; H. Tomimitsu & K. Doi : J. appl. Cryst. 7(1974) 59.
- 12) S. Kikuta, K. Kohra, N. Minakawa & K. Doi : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 954.
- 13) G. Shirane & W. J. Takei : J. Phys. Soc. Japan 17 Suppl B-III (1962) 35.

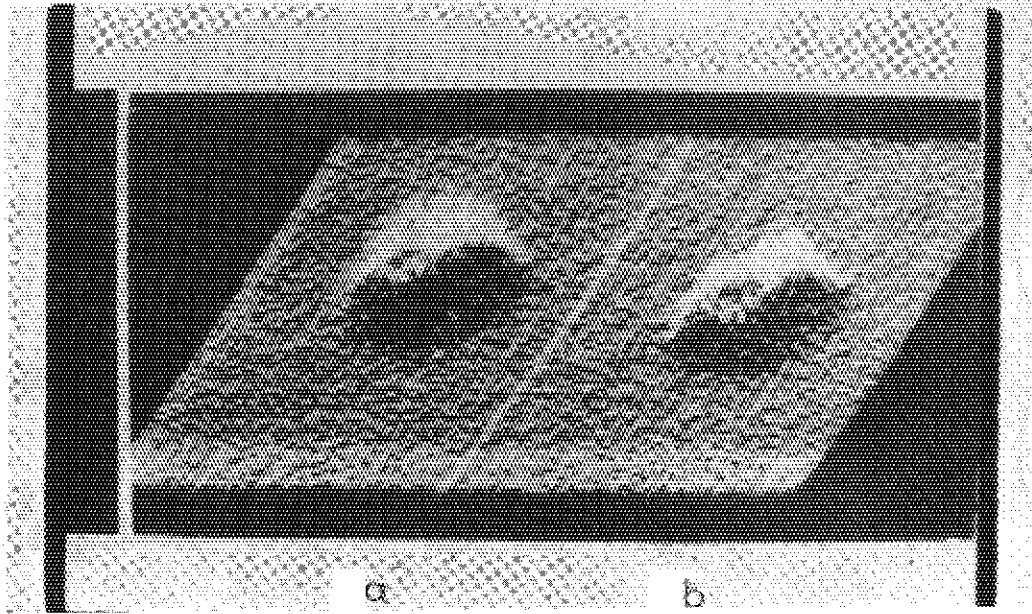
→ at corner sites of b.c.c. lattice
 - - - → at center sites



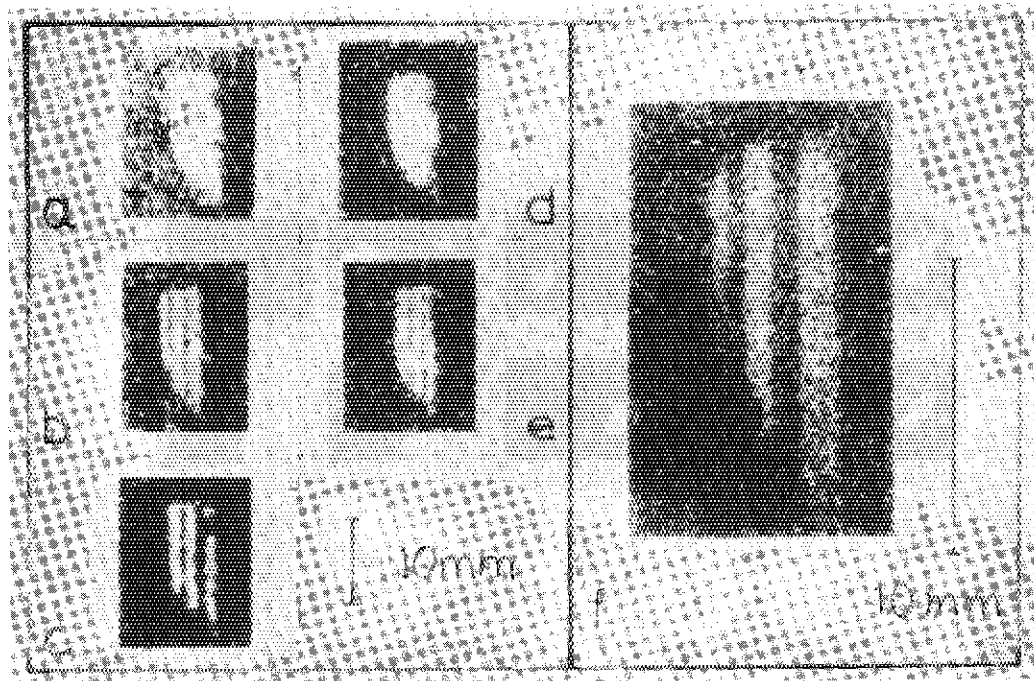
第1図 Cr 磁気衛星反射の逆格子図。(a)は縦波SDW, (b)は横波SDW状態。
 Q_i と η_j はSDWの波動ベクトル, スピンの方向を表わし, $i, j = 1, 2, 3$ は $[100], [010], [001]$ を表わす。



第2図 Cr のSDW磁区のトポグラフ。(a)核散乱での結晶外形図。(b)縦波SDW状態。(c)横波SDW状態。(d)磁場中冷却後の縦波SDW状態。(e)同じく横波SDW状態。
 図の下の (Q_i, η_j) は第1図の逆格子点 (Q_i, η_j) を使って撮影されたSDW磁区であることを表わす。



第3図 中性子テレビを用いて撮ったArrottのデータ。(a)磁場をかける前の (Q_2, η_3) 磁区(b)10 kOeの磁場中での同じ (Q_2, η_3) 磁区。図の真中は結晶中の欠陥である。



第4図 Co-8%Feの偏極中性子によるSchlenkerとShull⁽⁹⁾のトポグラフ。(a)偏極していない中性子による写真。(b)+偏極した中性子による写真。(c)-偏極。(e)磁場を取り除いて+偏極。(f)Gdシンチレーターによる+偏極中性子による写真。

2.4 中性子トポグラフについて

原研 固体物理第1研究室 富満 広

1. 序

近年広く応用されているX線回折投影法(トポグラフィー)は、結晶中の場所による周期性の乱れを、回折強度の強弱として写真フィルム上に1:1に記録するもので、欠陥周辺の歪み場をありのままにある程度定量的に観察することが可能で、外的条件の変化に伴う欠陥挙動の追跡も可能である。

更に、トポグラフ上のコントラストは、結晶内の亜晶粒(subgrain)分布や、誘電体結晶・磁性体結晶における分域(domain)や界壁(domain wall)に関する知見を与える。

以上の如くトポグラフィーは、結晶内部構造の直接観察に多大の長所をもっており、歪んだ結晶に対する回折理論も整えられ、多くの技術的開発・工夫がなされている。なお、X線トポグラフィーに関して、適当な総合報告がいくつか発表されている¹⁾ので詳細はこれを参照されたい。

我々は、このように大きな長所をもつトポグラフィーを、原子炉から容易に得られる熱中性子によって実現することを試みてきた。それは、結晶内原子との相互作用において中性子が、X線や電子線に比べていくつかの特異な性質をもつからである²⁾。

まず、中性子の原子1個による散乱ポテンシャルは、原子核によるものであり(フェルミ散乱)、核外電子は効果を及ぼさない。原子核は、通常の熱中性子(波長 $\lambda = 1 \sim 2 \text{ \AA}$)に対しては点と見做されるので、散乱因子 f_N は、 s -値($s = \sin \theta / \lambda$, 2θ が散乱角)依存性がない。

更に、核種や核の状態により、複雑な共鳴散乱が関与するので、原子質量との関係は、X線のように単純ではない。(X線の場合は、散乱因子 f_X は、核外電子の数と共に単調に変化する。)

中性子の散乱因子 f_N は、軽い原子に対するX線の散乱因子 f_X と同程度である。

次に、中性子が磁気モーメントを持つことから、原子核のスピンや核外電子の磁気モーメントの配置に敏感で、このことによる散乱断面積は、先の「フェルミ散乱+共鳴散乱」の断面積と同程度である。(電子線の場合には通常、無視される程小さい。)

この他に吸収係数が、X線に比べて極めて小さい。このことは相当に厚い試料においても、多重反射が無視されて、入射経路上の1回散乱のみが結像に寄与する(Kinematical-運動学的-効果)ことを示す。回折理論によると、線吸収係数 μ と、厚さ t との積 $\mu \cdot t$ の値が1程度までは、Kinematical効果が成り立つとされるから、多くの物質に対して $10^0 \sim 10^2$ cmの厚さ迄は、得られた中性子トポグラフがKinematicalに解釈できることになる。

このことは、得られた図形の解釈を容易にすると同時に、実用材など寸法の大きい試料内の

“ありのまま”の欠陥分布、内部構造の観察を可能にする。

なお、熱中性子の直接感光作用は非実用的に弱いので、トポグラフの記録には、適当な物質によって中性子を γ 線や β 線、 α 線に変換し、これによって写真フィルムを感光させる方式がとられるが、以上をまとめると、第1表のようになる。多くの人々の研究結果がBergerや島岡によってまとめられている。³⁾

以下に、hot-pressされたGe結晶の研究例⁴⁾を通じて明らかにされた中性子回折トポグラフィの種々の特性を記述し、この方法のもつ問題点を指摘すると同時に、将来への可能性を展望する。

2: 実 験

2.1 装置の基本構成

全体の構成は、第1図に示した。

熱中性子源(O)は、JRR-3の水平実験孔H-7である。

モノクロメーター(M)として、30分程度のモザイク性をもつCu結晶やGe結晶が用いられ、 $1 \text{ \AA} \sim 2 \text{ \AA}$ の間の波長が選択された。

第一コリメーター(C_1)、第二コリメーター(C_2)は、共に30分のソーラスリットが用いられた。

上記の $C_1 \sim M \sim C_2$ の組み合わせにより、分解能は約 0.5μ である*)。

2.2 試 料

試料(S)は、トランジスタ用に作られたGe単結晶で、少量のリンを含んでいる。

pressは、 850°C において 75 Kg/cm^2 の圧力が(111)面に平行な $\langle 110 \rangle$ 方向に加えられた。

試料の大きさ、方位、press方向などは、第2図に示した。なお、この試料の厚さ 8μ は、線吸収係数との積が0.4(波長 1.0 \AA の場合)で、序に述べたKinematical条件 $\mu \cdot t < 1$ を満足するので、得られるトポグラフは、多重反射、多重散乱の過程を考慮することなくKinematicalに解釈されることになる。

2.3 変換系と感光系

変換系としては、 $1/100$ インチのRh板**)、X線フィルム、 $1/500$ インチ厚さのGd箔**)を、この順に試料側からサンドウィッチ型に並べたものである。なお、この写真系全体としての分解能は、およそ 40μ であると見積られる***)。

*) 付録Aで見積りの詳細を述べる。

**) 東大物性研細谷教授の好意による。

***) 見積りの詳細は、付録Bにおいて述べる。

3. 結 果

3.1 全体的変化

初めに, hot-press による全体的なコントラストの変化を, 第3図において比較した。ここに掲げられた2枚の中性子トポグラフは, 共に(111)反射面であり, その法線(反射ベクトル)は, 矢印 \underline{g} で示されている。モノクロメーターには, Cuの(111)反射を用いた。使用された波長は 1 \AA で, 波長の広がり $\Delta\lambda/\lambda$ は1%以下である。

(A)は, 処理前の試料のトポグラフで, 殆んど完全な単結晶である為, 全視野が単調に写っている。なお, 右側の強いコントラストは入射線が直接感光したもので, 無視される。これに対応するロッキングカーブは, (B)図に示され, ピーク値は $5 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ (炉出力7MW)で, 約30分の半値巾を示している。

hot-press 後のGe結晶のロッキングカーブは, (D)に示されているが, ピーク値が1.6倍, 半値巾が1.4倍に増大しており, hot-press の結果, 結晶内部に大きな歪みが生じたことがわかる。即ち, hot-press 後の試料のトポグラフは(C)であるが, 大略press 方向に沿った歪み場が, 不均一に生じていることがわかる。

なお, ピーク値の大小に応じて, (A)は30時間, (C)は3時間の露光時間を要した。

第7図の(A)と(C)に見られた, 中性子トポグラフ上でのコントラストの変化は, X線法によっても確かめられた。即ち, 第4図は, 試料表面のX線振動トポグラフであるが, 処理前の単調な画面(A)が, hot-press 後は多くの縞模様を見せ(B), その縞の方向は, 第3図(C)と, 同じ傾向である。なお, 像の細部構造の有無は分解能のちがいによるものと思われる。

3.2 波長効果

波長のちがいによる像質のちがいを, 第5図において比較した。

(A), (B), 及び(C)は, いずれも(111)反射の中性子トポグラフであるが, 使用波長はそれぞれ, 1.0 \AA , 1.5 \AA 及び 2.0 \AA である。なお, モノクロメーターはCu(111)を用いた。このように, 長波長によるトポグラフほど, 細部までコントラストがついていて, 分解能がよいことがわかる。

一般に, X線トポグラフにおいては, 長波長によるものほど欠陥構造をシャープに見せる⁵⁾*が, これと同様のことが, 中性子トポグラフィにおいても成り立つものと思われる。

この波長効果により, 以後の実験には, 専ら 2.0 \AA の波長を用いた。

3.3 コリメーションの効果

炉内中性子が, なだらかな波長分布をもつので, コリメーションの精度が重要な役割りを果たす。

我々は, 試料直前のコリメーター(C_2)を, 30分のもものと, 5分のもものを交互に用いて, その像質に与える効果を試した。結果は, 第6図に示した。

* 一般にX線トポグラフにおける線状欠陥の中は, 消衰距離 t_e の程度であり, この t_e の中に $1/\lambda$ の因子が含まれている。

(A)は、30分コリメーターによるもので、(B)は、5分コリメーターによる中性子トポグラフである。なお、(A)、(B)とも、その他の条件は同じで、第1コリメーターは30分、モノクロメーターは30分のモザイク性のあるCu結晶、反射面は(111)である。

このように、5分コリメーターによるトポグラフの方が、わずかながら分解能が向上し、比較的細部までコントラストを与えている。

3.4 歪み場の立体配置

試料内部における歪み場の立体配置を見る為に、いくつかの技法を試みた。

第7図の(A)、(B)は、いわゆるステレオペアであり、それぞれ(111)及び($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)反射面によるトポグラフで、C図にその撮影条件が示してある。たとえば、円で囲った部分のA、B両者における見え方のちがいは、D図の如き歪み分布を想定すれば納得できる。ただし、斜線部が歪みの強い部分を示し、この部分の歪み場が図に示したトポグラフ上で強度の高い白色のコントラストを作る。

第8図に示すような、いわゆるセクション・トポグラフも試みられた。即ち、A図の如く、試料の前にスリットを置いて、試料の一部分にのみ中性子線を入射させてトポグラフを撮影するのであるが、このときKinematicalな条件が満足させられているので、入射経路にある(a)部(斜線部)のみが結像に寄与し、回折線経路である(b)部の情報は(2回以上の散乱過程が無視されるので)結像に寄与しない。

巾が約0.5 mmのCd製のスリットを試料直前の種々の位置に設定して得られた強度曲線がB図である。横軸がスリット位置を意味する。

(C)~(E)の3枚のトポグラフは、(B)の曲線に矢印で示された三つの異った場所にスリットを固定して得られたトポグラフで、スリットのない全体トポグラフ(F)が、参考の為に示してあり、場所の対応をつけておいた。

(C)~(E)の図柄のちがいは、(B)のような歪み(斜線部)の空間的分布を仮定すれば説明できるが、これは、図7-Dに示したものと本質的に同等なものである。

このように、press方向に沿った柱状の歪みが不均一に分布することが、中性トポグラフィから結論されるが、これは、X線法によっても、ほぼ同様の結論が得られた。即ち、第9図は、(112)面に平行な面で(第6図参照)試料をうす切りにし、化学エッチングで約300 μ にまでうすくして得られたX線回折トポグラフである。細部構造を除外すれば、歪みによるコントラストは、中性子回折トポグラフと殆んど同じである。

4. ま と め

原子炉の熱中性子を利用した中性子トポグラフィによって、厚さ8 mmのGe結晶内の歪み場が観察された。その結論は、試料結晶を約300 μ の厚さにして得られたX線トポグラフによって確認された。

撮影されたすべての中性子トポグラフは、X線の場合と同様の判定基準に従って、Kinematicalな解釈が可能であった。

現状では、X線トポグラフィによる情報に比べて、相当低い精度しかもたないが、長波長

の中性子線を用いたり、コリメーションを厳密に行うことにより、中性子トポグラフの像質（分解能）が向上することがわかった。

今後更に分解能を高めることにより、バルク材中の欠陥研究のほか、第1表にまとめた諸特性を生かして広く応用できる可能性が示された^{*}。

おわりに、この仕事をまとめるに当って、中性子回折研究室の浜口室長、正木典夫、本橋治彦、皆川宣明の諸氏および固体物理第一研究室土井室長に深く感謝したい。

付録 中性子トポグラフ₁における分解能の評価

A. 入射波の特性による角度分解能

入射波に含まれる角度の広がり、これに対応した波長の広がりにより、試料中の微小部分の像が広がって記録されることにより分解能が落ちることを見積る。

本文第1図に示された基本構成のうち、原子炉、第1コリメーター及びモノクロメーターによって特性づけられる試料への入射波を吟味する。

次の四点を仮定する。

1) 原子炉内における熱中性子の速度分布は、Maxwell 則に従い、かつ単位時間当り炉壁から観測系に入射する割合は速度 v に比例するから、結局

$$f(\lambda) = e^{-B^2/\lambda^2} / \lambda^5 \quad (A1)$$

が単位時間当り、波長 λ の熱中性子が第1コリメーターに入射する割合を与える。

2) 角度開き δ_0 をもつ第1コリメーターを通過した熱中性子は、モノクロメーター結晶表面の各点に均一な強度及び運動量分布をもって入射し、その主入射方向から δ だけ傾いた入射線の相対比率は、

$$\left. \begin{aligned} g(\delta) &= (1 - |\delta|/\delta_0) \dots\dots\dots |\delta| \leq \delta_0 \text{ のとき} \\ g(\delta) &= 0 \dots\dots\dots |\delta| > \delta_0 \text{ のとき} \end{aligned} \right\} \quad (A2)$$

で与えられる。

3) モノクロメーター結晶はモザイク性をもち、平均方向から m だけ傾いたモザイク小片の存在分率は、

$$h(m) = e^{-m^2/2m_0^2} / \sqrt{2\pi} m_0 \quad (A3)$$

で与えられる⁷⁾。ここで、モザイク性の程度を表わす量として m_0 が用いられた。

4) 試料結晶は理想的に完全で、ブラック反射はブラック角においてのみ実現する。

モノクロメーターからの回折角が主方向より Δ だけ外れた波について考える（第A1図）。

*) Cr 結晶中の磁区構造に関する仕事⁶⁾が、すでに発表されている。

即ち、入射主方向からの角度外れ δ をもつ入射波が、傾き m をもつモザイク小片によって回折される場合である。

簡単な考察により主方向から Δ だけ外れて試料に入射して回折される波の強度は、 Δ のみの関数として一義的に決まる量 λ_{Δ}^{\pm} 、 δ_{Δ}^{\pm} 及び m_{Δ}^{\pm} を用いて表わされ、これを $I^{\pm}(\Delta)$ とすると、適当な定数因子 α を用いて、

$$I^{\pm}(\Delta) = \alpha \cdot f(\lambda_{\Delta}^{\pm}) \cdot g(\delta_{\Delta}^{\pm}) \cdot h(m_{\Delta}^{\pm}) \quad (A4)$$

で表わされる。ここで関数 $f(\lambda)$ 、 $g(\delta)$ 、 $h(m)$ はそれぞれ(A1)、(A2)、(A3)式で与えられ、変数 λ_{Δ}^{\pm} 、 δ_{Δ}^{\pm} 、 m_{Δ}^{\pm} は^{*}

$$\lambda_{\Delta}^{\pm} = \lambda_0 (1 \mp \Delta \cdot \cot \theta_0^S) \quad (A5)$$

$$\delta_{\Delta}^{\pm} = (1 \pm 2C) \cdot \Delta \quad (A6)$$

$$m_{\Delta}^{\pm} = (1 \pm C) \cdot \Delta \quad (A7)$$

ただし、

$$C \equiv \frac{\cot \theta_0^S}{\cot \theta_0^M} = \frac{\sqrt{(2d^S)^2 - \lambda_0^2}}{\sqrt{(2d^M)^2 - \lambda_0^2}} = \frac{\sqrt{(1/\sin \theta_0^S)^2 - 1}}{\sqrt{(1/\sin \theta_0^M)^2 - 1}} \quad (A8)$$

である。

従って、結像ビームの強度分布 $I^{\pm}(\Delta)$ の性質は、(A8)式の C の値に支配される。

(A6)式 (A7)式から明らかに(+)、(-)いずれの配置の場合も、 C を大きくとることが分解能の向上に役立つと思われる。

ここで、角度分解能 Δc を

$$\frac{I(\frac{\Delta c}{2}) + I(-\frac{\Delta c}{2})}{I(0) + I(-\Delta c)} = 0.7 \quad (A9)$$

で定義すれば^{**}、 (δ_0, m_0) のいくつかの組み合わせについて、(+)、(-)配置に伴い、次の如き値を得る。なお、最右欄の分解能は、試料とフィルムの距離を10cmとして、

$$(\text{分解能}) = (\text{角度分解能}) \times (\text{試料} \cdot \text{フィルム間距離})$$

*) 肩の符号 \pm は、モノクロメーターと試料の組み合わせ(+)配置、(-)配置に対応するもので、右辺の複号と同順である。

**) 分解能を定義するに際しては、(A16)式に表現されているようにコントラストがつくべきことその他に、距離が正しく記録されるべきことも要請されるが、(A16)式の定義によると、ここに述べた計算を実行して、この要請も満足されていることがわかった。

の関係を用いた。

配 置	(δ_0, m_0)	角 度 分 解 能	分 解 能
(+) 配 置	$(5', 10')$	} 5.0×10^{-4} rad	} 50 μ
	$(5', 30')$		
	$(30', 10')$	2.8×10^{-3} "	280 "
	$(30', 30')$	3.1×10^{-3} "	310 "
(-) 配 置	$(5', -)$	1.5×10^{-3} "	150 "
	$(30', -)$	9.2×10^{-3} "	920 "

我々の実験では、30分のコリメーターと、ロッキングカーブの半値巾が30分のモザイク性をもつCuモノクロメーターを用いて、(-)配置にしたので、 $C = 1.6$ で、分解能はおよそ0.5 μ である。

B. 写真系固有の分解能

中性子トポグラフィーの写真系は通常、フィルムの前後に変換系が介在するため、フィルム固有の分解能（専ら、乳剤粒度による）とは異った、写真系全体の分解能が考慮されねばならない。

これを考察するに際して、以下の6点を仮定する。

- 1) 中性子線は、写真系に垂直に入射し、吸収を受けながら直進し、変換体内の進路上の至る所で変換体原子に (n, γ) 反応を生ぜしめる。
- 2) γ 線は、変換体原子から球面波として発生し、吸収を受けながら発散し、フィルムの前後面にある乳剤を感光させる。
- 3) フィルムの乳剤粒子は十分に細かく、従ってフィルム固有の分解能は考慮しなくてよいとする。
- 4) フィルムの感光については、乳剤の厚さ方向の黒化度分布を無視し、乳剤の半分の厚さの所における γ 線強度に比例した黒化度分布を考える。
- 5) フィルム中における中性子及び γ 線の吸収係数は、フィルム基材中と乳剤中とで同一であるとする。
- 6) 中性子線による直接感光は無視する。

以上の仮定のもとに、1本の線として入射した中性子線による γ 線の、フィルム乳剤面上の入射点からの距離の関数として強度分布を検討する。

なお、以下の考察で用いられている諸量は(B-1)図に示されている。即ち、 D_i は厚さ、 μ_i^n 、 μ_i^γ はそれぞれ、中性子線及び γ 線の線吸収係数で、 $i = 1, 2, 3$ はそれぞれ、前面変換体、後面変換体及びフィルムに対する値であることを示す。また、フィルム乳剤の厚さは、前後面とも $2a$ であり、フィルム基材の厚さは b とする。

初めに、(B-2)図の如き座標系をもとに、前面変換体で発生した γ 線による、前面乳剤の黒化度分布を求めると、 I_0 の強度の中性子線が変換体表面の点0に入射する時、深さ x の点

Pでは、吸収の結果、

$$I_0 e^{-\mu_1^n x} \quad (B-1)$$

の強度になっており、この変換体の単位体積当りの γ 線発生率を R_1^* とすると、点P近傍の深さ $x \sim x + dx$ で発生する γ 線の強度は

$$I_0 e^{-\mu_1^n x} R_1 dx \quad (B-2)$$

で与えられる。

他方、P点で発生した単位量の γ 線は、(B-2)図の乳剤面上の点Qにおいて、球面波としての発散及び進行中に受ける吸収の結果、PQに垂直な面で単位面積当り

$$\frac{e^{-\mu_1^{\gamma}(D_1-x)c_1} \cdot e^{-\mu_3^{\gamma}ac_1}}{4\pi(D_1-x+a)^2 \cdot (C_1)^2} \quad (B-3)$$

で表わされる強度をもつ。ただし、 C_1 なる量は

$$C_1 \left(\equiv \frac{1}{\cos\theta} \right) = \frac{\sqrt{(D_1-x+a)^2 + y^2}}{D_1-x+a} \quad (B-4)$$

である。乳剤面上Qにおける単位面積当りの強度は、(B-3)式に $\cos\theta = 1/C_1$ をかけて得られるから、結局、前面変換体の深さ $x \sim x + dx$ にある点Pの近傍で発生した γ 線による前面乳剤の黒化度分布は、(B-2)、(B-3)両式の積を C_1 で除したもので与えられ、これを $I_1^{\dagger}(x, y)dx$ とおくと、

$$I_1^{\dagger}(x, y)dx = \frac{I_0 R_1}{4\pi} \cdot \frac{e^{-\mu_1^n x} \cdot e^{-\mu_1^{\gamma}(D_1-x)c_1} \cdot e^{-\mu_3^{\gamma}ac_1}}{\{(D_1-x+a)^2 + y^2\} \cdot C_1} \quad (B-5)$$

で与えられる。従って、(B-5)式を前面変換体のすべての深さについて和をとることにより、前面変換体で発生した γ 線による前面乳剤の黒化度分布が与えられ、これを $I_1^{\dagger}(y)$ と書くと、

$$I_1^{\dagger}(y) = \frac{I_0 R_1}{4\pi} \int_0^{D_1} \frac{e^{-\mu_1^n x} \cdot e^{-\mu_1^{\gamma}(D_1-x)c_1} \cdot e^{-\mu_3^{\gamma}ac_1}}{\{(D_1-x+a)^2 + y^2\} \cdot C_1} dx \quad (B-6)$$

である。ただし、上式中の C_1 は(B-4)式で与えられる。

* R は、単位体積中の原子数 n 、そのうち (n, γ) 反応を行う核種の存在比 τ 、及びこの核種の (n, γ) 反応の断面積 σ の積である。 $R = n \sigma \tau$

なお、いくつかの核種 j が (n, γ) 反応を行うときは、 $R = n \sum_j \sigma_j \tau_j$ である。

同様に後面乳剤の黒化度分布 $I_1^2(y)$, 後面交換体による前面乳剤の黒化度分布 $I_2^1(y)$, 後面乳剤の黒化度分布 $I_2^2(y)$ などを導出し, それらすべて和が総合的な黒化度分布を与え, これを $I(y)$ とすると,

$$I(y) = I_1^1(y) + I_1^2(y) + I_2^1(y) + I_2^2(y) \quad (\text{B-7})$$

である。

今, (10Rh-2Gd)変換系の場合について, Rh板を前面においただけの場合 ($I_1^1(y) + I_1^2(y)$) と, 後面のGd板だけによる場合 ($I_2^1(y) + I_2^2(y)$) とを計算してグラフ化すると, (B-3)図が得られる。図の横軸 y は, 乳剤面上の入射点からの距離であり, 縦軸は任意の単位で示された黒化度 (γ 線強度)である。なお, 2つの曲線の絶対値の違いは無視される。

ただし, 上記の数値計算^{*}には, 次の値が用いられた。

$$\begin{aligned} D_1 &= 0.025 \text{ cm}, \quad D_2 = 0.005 \text{ cm}, \quad D_3 = 0.02 \text{ cm}^{15)}, \quad a = 0.001 \text{ cm}^{15)}, \\ \mu_1^n &= 6.6 \text{ cm}^{-1 16)}, \quad \mu_2^n = 576.3 \text{ cm}^{-1 16)}, \\ \mu_1^r &= 1.84 \text{ cm}^{-1 17)}, \quad \mu_2^r = 3.68 \text{ cm}^{-1 17)}, \quad \mu_3^r = 0.132 \text{ cm}^{-1 17)}. \end{aligned}$$

この結果, (A-9)式の判定基準を用いて, それぞれの場合の分解能として, Rhの場合で 4.4μ ; Gdの場合で 3.2μ を得た。従って, 合成分解能は 4.0μ 程度であると考えられ, 現状では §Aで考察した入射波の特性による分解能よりも小さいが, 将来は無視できない値であると思われる。

なお, γ 線がフィルムによって吸収を受ける結果, 交換体から遠い方の乳剤の黒化度 ($I_1^2(y)$ 及び $I_2^1(y)$)は, いずれも, 近い乳剤の黒化度の1パーセント程度であり, 無視される。

参 考 文 献

本稿の記述は, 次のものを基礎にしてある。

富満広: JAERI-memo 5288 「中性子トポグラフィーの試み」(1973)。

富満広: 日本結晶学会誌, 15, 333 (1973)。

1) たとえば;

日本結晶学会誌, 第13巻6号(1971年)がX線トポグラフィー特集号である。

U. K. Bonse, M. Hart and J. B. Newkirk: "Advances in X-ray Analysis" vol. 10, p. 1, ed. by J. B. Newkirk and G. R. Mallett, Plenum Press, N. Y. (1966)。

高良和武, 菊田愷志: 応用物理, 第36巻 p88 (1967)。

*) 電子計算機のプログラムの一部に, 固体物理第二研究室小幡室長の好意を得た。

2) 次のものを参照した:

三宅静雄:「物質の原子的構造決定法」岩波講座現代物理学Ⅳ.E.(1954).

柿木二郎:「X線の結晶による回折理論」, 仁田勇編「X線結晶学」上巻, 第I部3章, 丸善(1959).

G.E. Bacon: "Neutron Diffraction", Clarendon Press, Oxford (1962).

3) H. Berger: "Neutron Radiography, Methods, Capabilities and Applications", ch. 3, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1965).

島岡公司:日本結晶学会誌, 7 (1965) 1.

4) K. Doi, N. Minakawa, H. Motohashi and N. Masaki: J. appl. Cryst., 4, 528 (1971).

K. Doi, N. Minakawa, H. Motohashi, N. Masaki and H. Tomimitsu: 第9回国際結晶学会(京都, 1972)における口頭発表.

H. Tomimitsu and K. Doi: J. appl. Cryst., 7 (1974).

5) H. Tomimitsu: 近く発表される予定.

6) M. Ando and S. Hosoya: Phys. Rev. Letters, 29 (1972) 281.

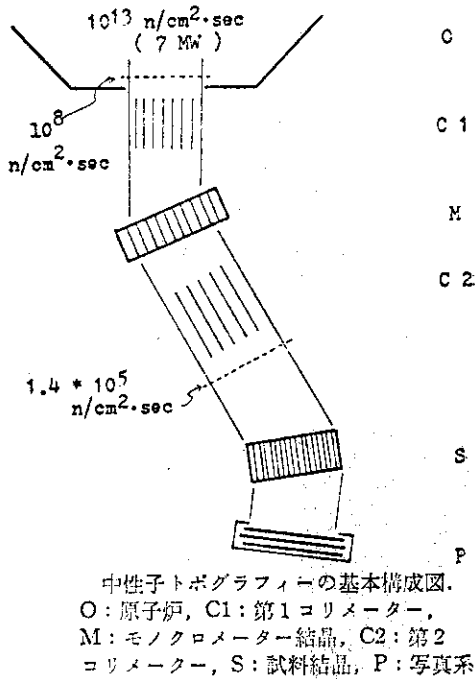
安藤, 細谷: 固体物理 8, 489 (1973).

細谷, 安藤: 日本結晶学会誌 15 (1973) 327.

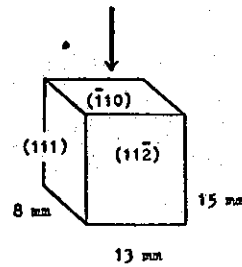
7) W. H. Zachariasen: "Theory of X-ray Diffraction in Crystals". Wiley and Sons, N. Y. (1945).

第 1 表

特性	方法	中性子トポグラフィー	X線トポグラフィー	電子顕微鏡 ¹⁾
入射線の種類 波長		熱中性子 1~2Å	特性X線 0.5~1.5Å	加速電子 約0.05Å ²⁾
原子との主な相互作用		原子核によるフェルミ 散乱及び核共鳴散乱 ほかに磁気的散乱	核外電子による散乱	原子核及び核外 電子による散乱
強度1の入射に対する散乱 強度 ³⁾ (散乱体からの距離1cmの時)		軽原子に対するX線の 散乱強度と同程度	$f_r^2 \times 8.06 \times 10^{-26}$	$\frac{(\sigma - f_r)^2}{(\sin \theta/2)^4}$ $\times 5.76 \times 10^{-20}$
トポグラフィにおいて				
試料の厚さ		1~10 ² cm	≤0.5mm	≤10 ^μ
分解能 ⁴⁾		数十~数百 ^μ	数 ^μ	数Å
倍率 ⁵⁾		約50倍	約100倍	数十万倍
写真系		変換系+写真フィルム	微粒子乾板	写真フィルム
視野		固定法でも5×5cm ²	走査により2×2cm ²	μm ² 程度

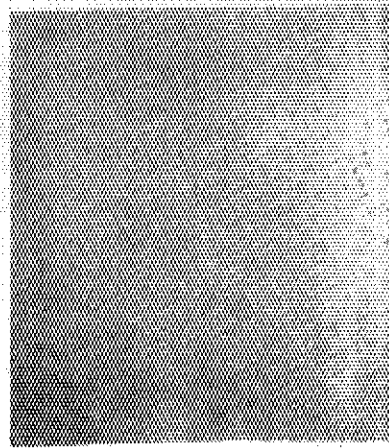


第 1 図

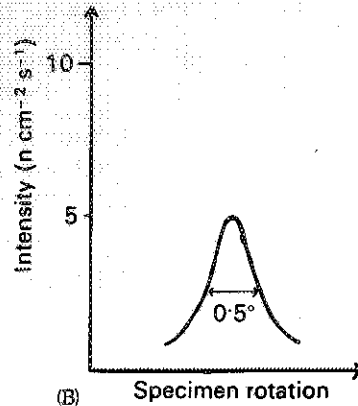


試料結晶の概形図
 上面に当たる矢印は
 hot-press 方向を示
 す [110]. トポグラ
 フを得た反射面は、
 図の側面の (111) で
 あり、X線トポグラ
 フを得るために切断
 された面は、手前の
 (112) に平行な面で
 ある。

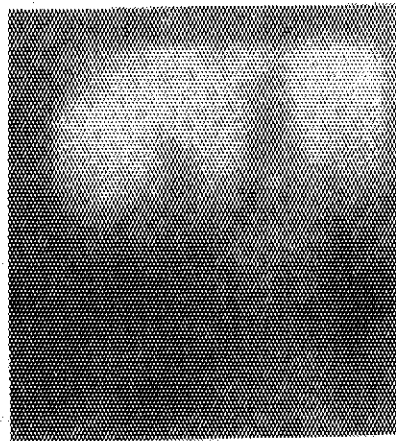
第 2 図



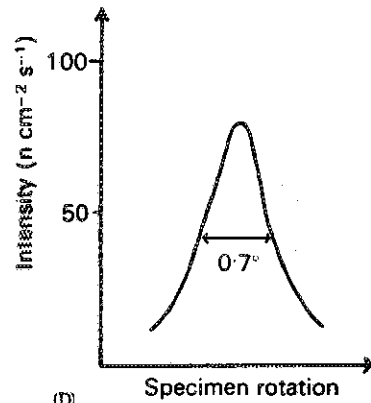
(A) 入射波
処理前の試料の中性子トポグラフ
5 mm ← g ↓ p



(B) Specimen rotation
処理前の試料による中性子回折曲線

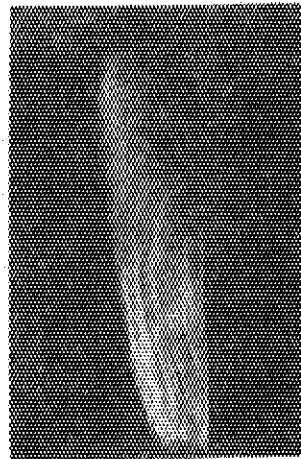
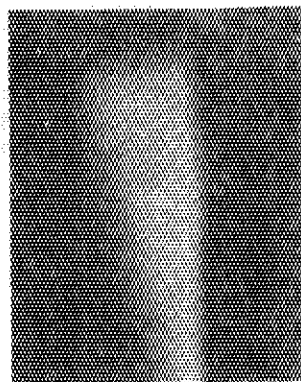


(C) hot-press後の試料の中性子トポグラフ



(D) Specimen rotation
hot-press後の試料による
中性子回折曲線

第 3 図

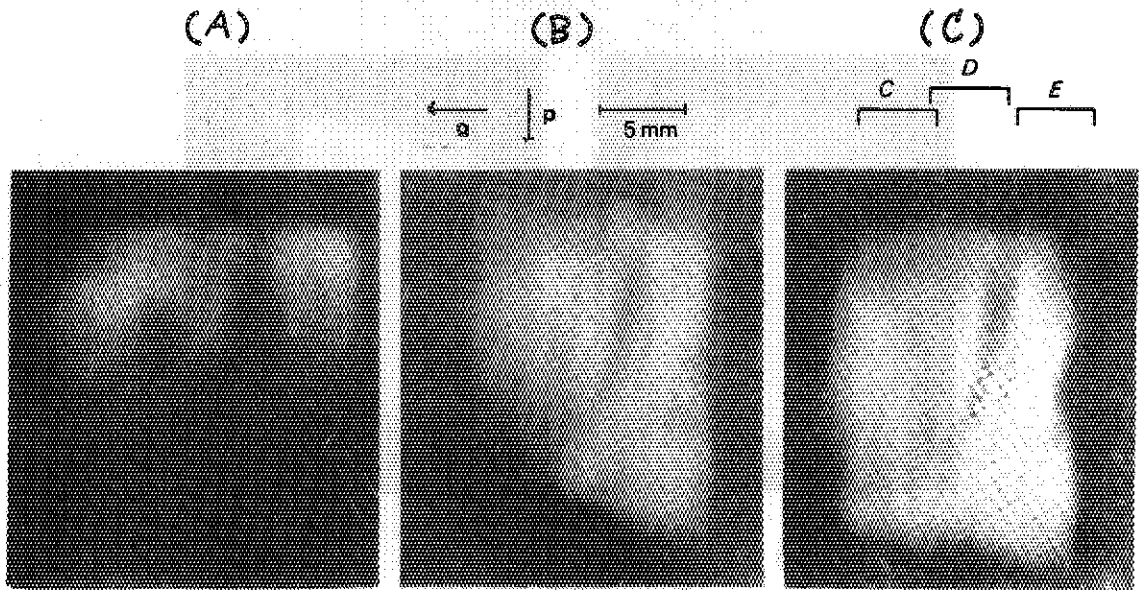


← g 2 mm

hot-press 前
後におけるX線
振動トポグラフ

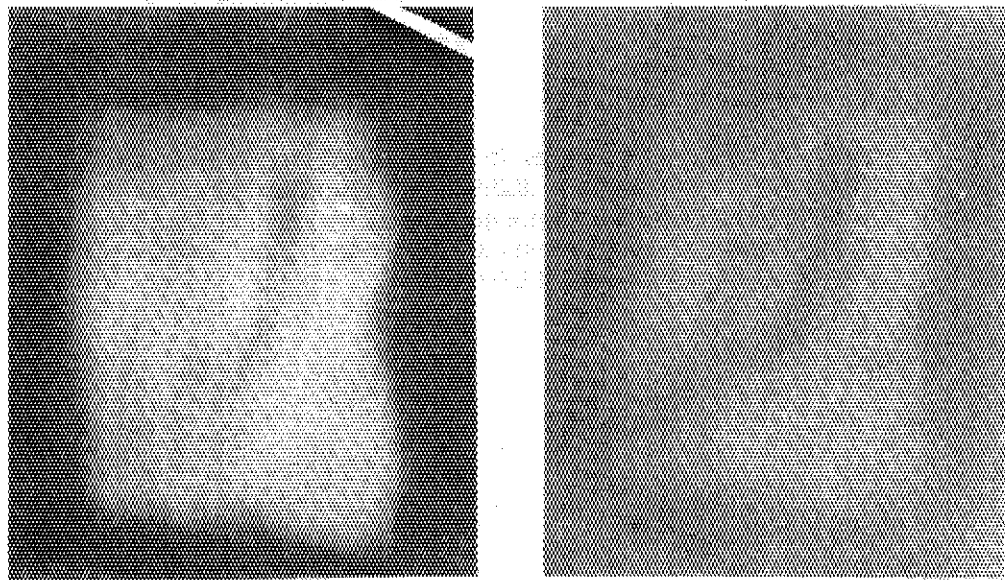
↓ p

第 4 図



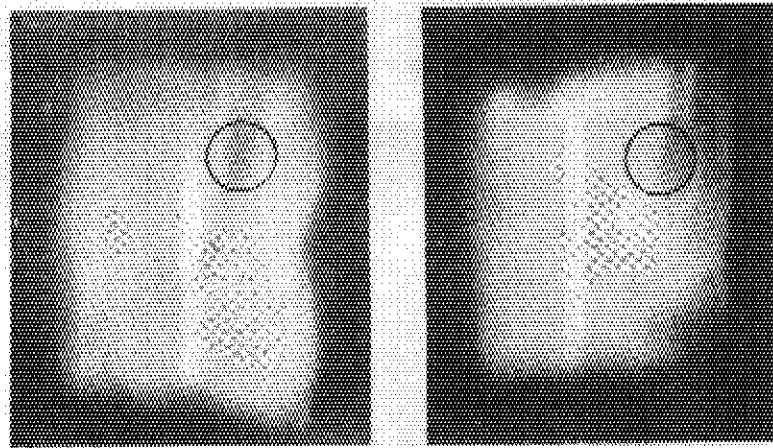
中性子線波長がトポグラフの像質に与える効果. (A), (B), (C) はそれぞれ1.0Å, 1.5Å および 2.0Å を使用した 111 反射の中性子トポグラフであり, ブラック角はそれぞれ 8.8°, 13.3°, 17.8° である. なお第1, 第2 コリメーターはともに30分を使用した.

第 5 図

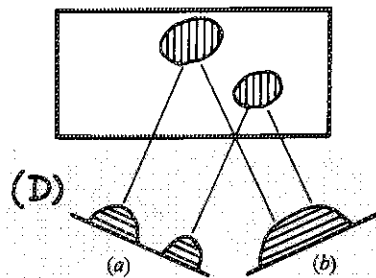
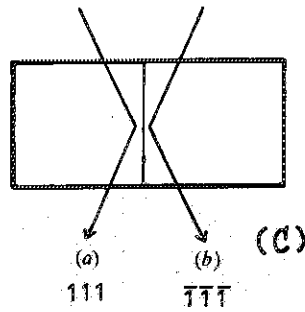


(A) 5mm ← α (B)
トポグラフの像質におよぼすコリメーターの効果. この二枚の写真はいずれも 2.0Å の中性子線による 111 トポグラフであるが, 第2 コリメーターの角度開きは, (A)で30分, (B)で5分と使いわけた. なお, 第1 コリメーターおよびモノクロメーターはいずれも30分のものを使用した.

第 6 図

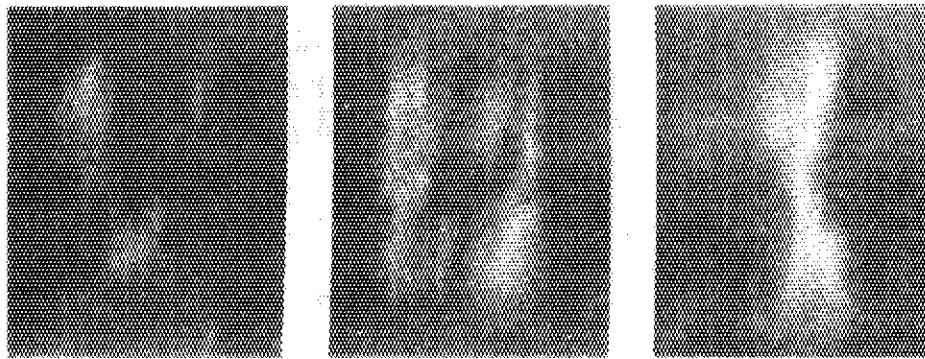
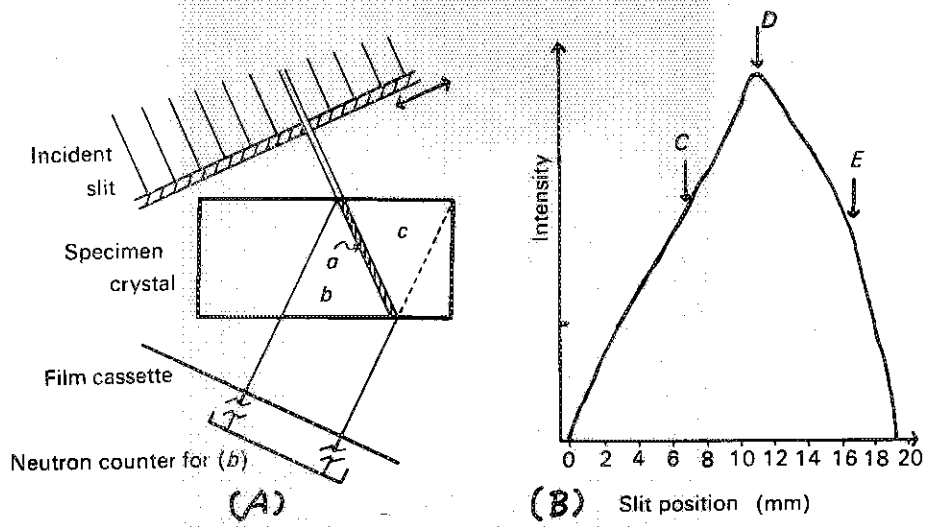


(A) ← g 5 mm → (B)



(C)図に示されるような二つの配置で、同一格子面の表反射(111)-A図-と、裏反射(111)-B図-とを撮ることにより、結晶内歪み場の立体的分布に関する情報が得られる。たとえば円で囲まれた部分の図柄のちがいは、(D)図のごとき歪み場配置によるものと解釈される。その他のほとんど差のない部分は、細かい歪み場がランダムに分布していることによると考えられる。

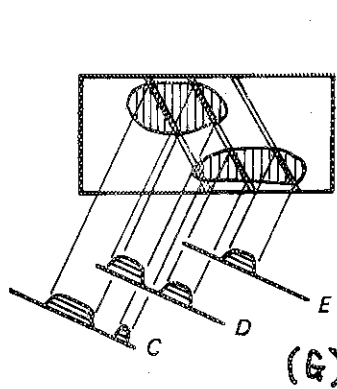
第 7 図



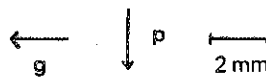
(C)

(D)

(E)



(G)



セクショントポグラフ (断層投影写真)

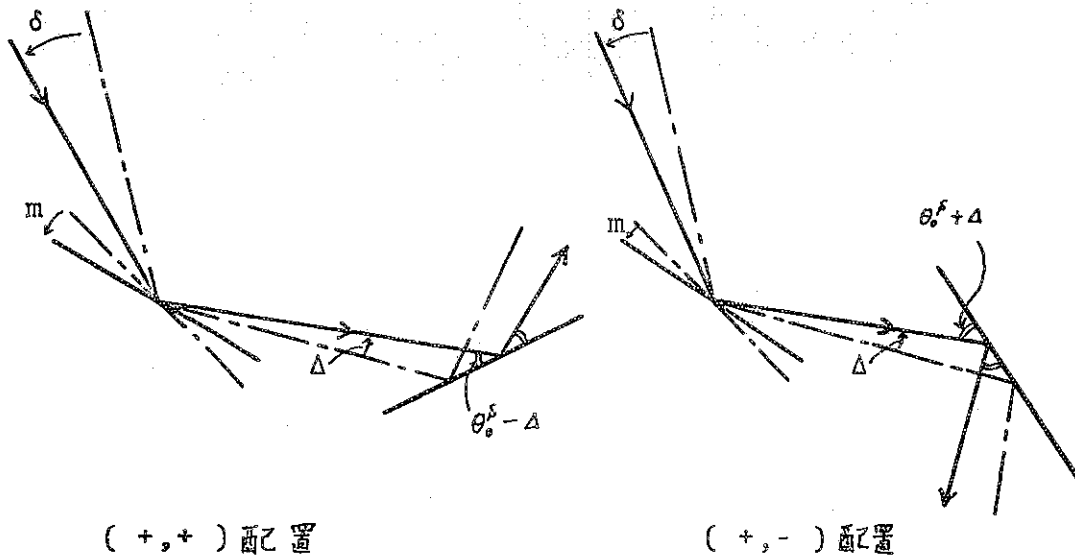
(A)に示す入射スリットを(B)に示す3点に設置して得られた三枚のセクショントポグラフが(C), (D), (E)であり、これらのトポグラフから、(G)のような歪み場の立体配置が結論される。参考のため

2.0 \AA , III 反射



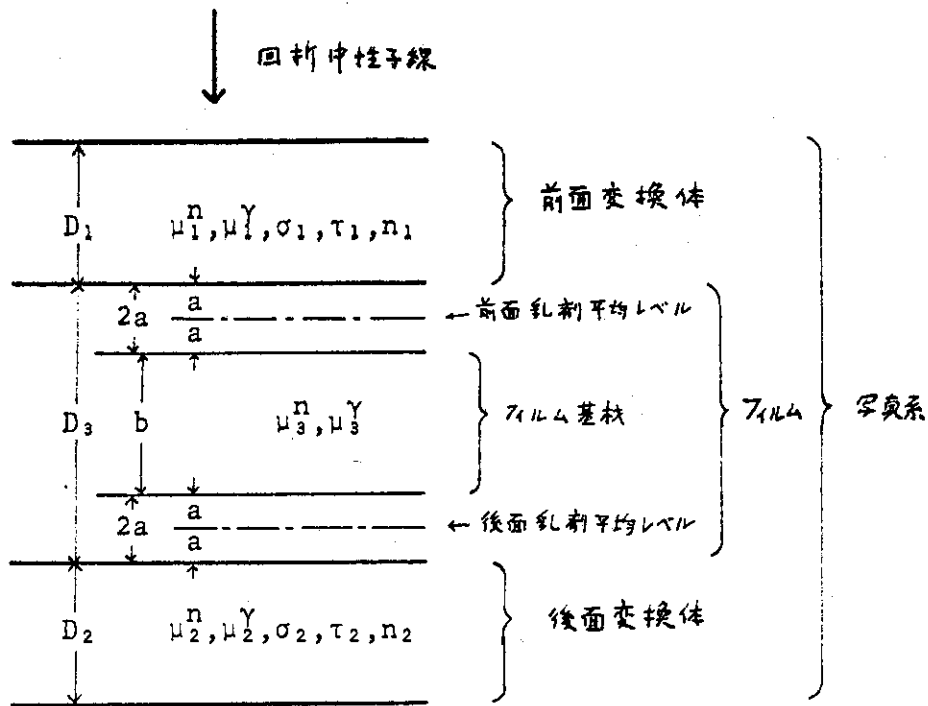
試料をうすくして得られたX線トポグラフ. $\text{MoK}\alpha_1(0.71 \text{ \AA})$, 透過ラング法, 厚さ 300μ

第 9 図



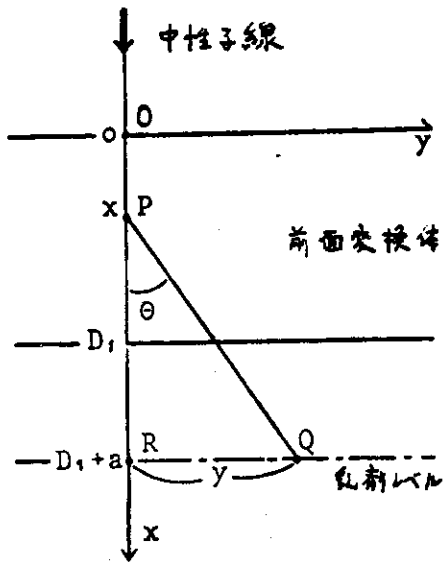
モノクロメーターからの出射角が Δ だけ外れた単色波に対する角度の関係。一点鎖線が(A1)図の配置に相当する主配置で、実線が角度開き δ 、モザイク傾斜 m によって主配置から Δ だけ外れたビームの経路を示す。(+)、(-)配置に伴い、試料への入射角は $\theta_0^s - \Delta$ 、 $\theta_0^s + \Delta$ となる。

A 1 図



二重スクリーン変換系を用いた写真系の概念図
 分解能の考察で使用される記号は、次の通りである。
 D_i は変換体やフィルムの厚さ、 μ_i^n, μ_i^γ はそれぞれ、中性子及び
 γ 線の線吸収係数で、添字 i で物質が区別される。 $i = 1, 2, 3$ はそ
 れぞれ、前面変換体、後面変換体及びフィルムに対する値である。
 また、フィルムの乳剤は前後両面にあり、いずれも厚さ $2a$ である
 とし、乳剤の黒化度は乳剤の中間厚さの所(平均レベル)の γ 線強度
 度(面密度)に比例するとして計算した。
 なお、 Q_i の計算に使われる σ_i, τ_i, n_i はそれぞれ本文脚注を参照。

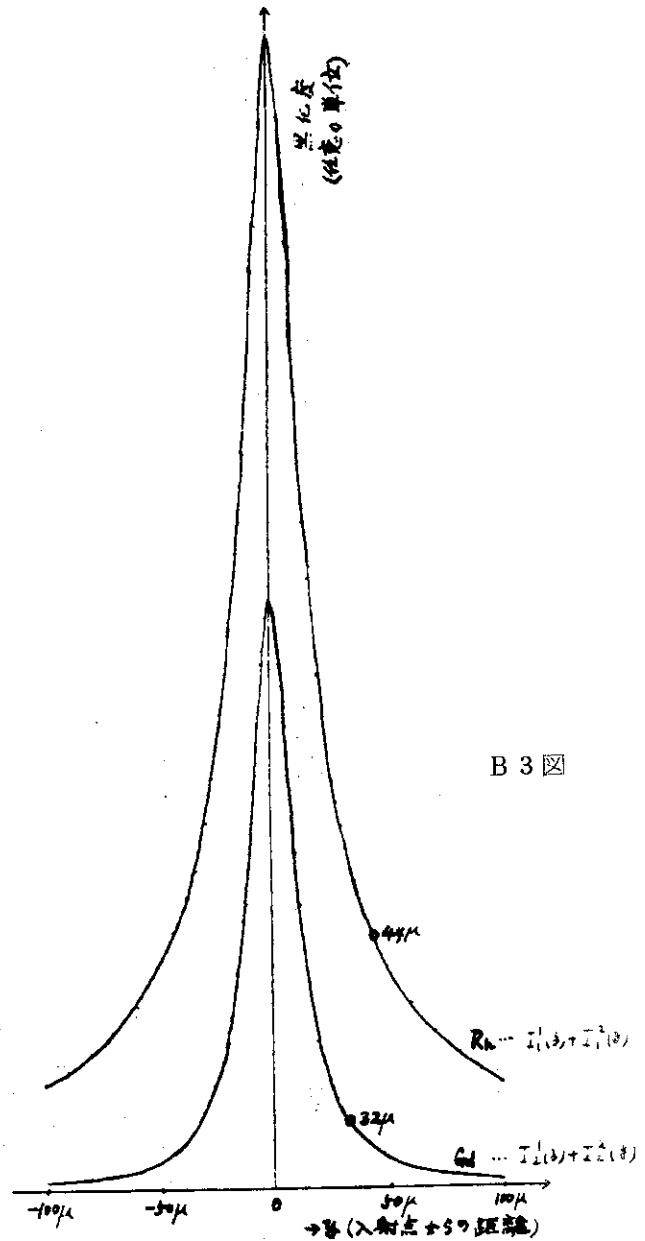
B 1 図



前面交換体によるγ線強度の，前面乳剤レベルにおける分布を求める座標系。

a → D₃ - a の置換により，後面乳剤の場合に対する座標系となる。

B 2 図



変換系による像の広がり

本文 (B 6), (B 7), (B 12), (B 13) 式により求められたもので，10 Rh (前面) のみの場合と，2 Gd (後面) のみの場合に関して，1本の線として入射した中性子線が広がって記録される様子が示されている。パラメーターは本文参照。(A16) 式により求められた分解能はそれぞれ 44 μ, 32 μ で総合しておよそ 40 μ であると思われる。

2.5 格子欠陥の電顕像に対する多波効果

原研 固体化学研究室,*原子炉数値解析研究室

出井 教彦,*西田 雄彦,古野 茂実,大津 仁

1. 序

X線および中性子トポグラフに対して、電子線トポグラフとも云うべき電子顕微鏡像の主たる特長は二つある。その一つは用いる電子の波長が極めて短い(0.04~0.008 Å)こと、他の一つは電子レンズにより極めて高倍率の拡大作用が可能なことである。このために他の二つの方法に比して抜群の高分解能がえられている訳である。欠点と云えば透過法に限ると、極めて薄い試料しか観察の対象とならないことである。この点については近年超高压電顕の開発により改善の方向に向いつつあるが、それでも高々数ミクロン以下という制約は免かれぬ。

昨年来原研でも1 MV級の電顕が稼動し始め、吾々もその恩恵に浴しつつあるが、これから話題として取りあげるのは、この超高压電顕像の解釈上重要な問題である、多波効果についてである。

一般に電顕像を解析して試料の構造欠陥を同定するためには電子回折動力学理論を用いて欠陥の電顕像コントラストを計算する必要がある¹⁾。その際100 KV程度の電子に対しては二波近似が有効に適用される場合が多いが、1 MV級の電子に対しては多くの場合多波効果が無視出来なくなる。特に比較的薄い結晶を観察する場合二波近似による計算結果とは全く異った結果を与えるので注意を要する。結晶が厚くなると多波効果のみならず非弾性散乱効果が重要となる^{2,3)}。

2. 多波理論と計算プログラム

理論的には電子回折の分野で10年位前からいくつかの夫々特長のある多波近似の理論形式が展開されて来た。例えば藤原⁴⁾の高次のBorn展開形式、藤本⁵⁾、Sturky^{6,7)}の散乱マトリックス理論、CowleyとMoodie^{8,9)}のPhase grating theoryおよび福原のexactな解法¹⁰⁾等がある。但しこれらは何れも完全結晶に対する理論である。実用的に重要な不完全結晶に対する理論形式の代表的なものは二つある。一つは高木¹¹⁾の微分方程式によるもので他はHowieとWhelan¹²⁾のマトリックス理論である。これらの理論を使って電顕像コントラストを数値的に計算するためには大型計算機の助けをかりなければならないが、この方面では福島氏¹⁰⁾の先駆的な仕事以来、主として英国のケンブリッジ、オックスフォードのグループ¹³⁾および米国のUSスティーアのグループ¹⁴⁾により盛んに計算されて来た。現在吾国では京都工繊大、東北大、名大、原研、佐賀大等において夫々特長のあるプログラムが作られている。併し目下の所、完全結晶に対する多波計算が大部分で、不完全結晶に対する多波計算は極めて少数例しかなく、更に計算結果と観察結果の比較から格子欠陥の有効な同定法を確立することは今後の重要な課題である。以下に吾々の所で作られたプログラムシステム¹⁵⁾の基礎となっ

ているマトリックス理論について簡単に説明する。

(2.2) 完全結晶に対するマトリックス理論

結晶中で起される電子の波動場を決める基礎方程式は次の固有値方程式で与えられる。

$$\tilde{A} \tilde{C}^{(j)} = r^{(j)} \tilde{C}^{(j)} \quad (1)$$

\tilde{A} はマトリックスでその対角要素は

$$\begin{aligned} \Lambda_{00} &= 0 \\ \Lambda_{gg} &= -\frac{1}{2K} (2\tilde{k}_0 \cdot \tilde{g} + g^2) \\ &\simeq -\frac{1}{2K} (2\tilde{K}_0 \cdot \tilde{g} + g^2) \equiv s_g \\ &(g=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (2)$$

非対角要素は

$$\begin{aligned} \Lambda_{gh} &= U_{g-h} / 2K \cos \theta_g \\ &(\cos \theta_g \simeq 1) \end{aligned} \quad (3)$$

\tilde{k}_0 と \tilde{K}_0 は夫々結晶中および真空中における電子の波動ベクトル, \tilde{g} は逆格子ベクトル, K は相対論の効果を入れると次式で与えられる。

$$K^2 = \frac{2m_0 e}{h^2} \left(1 + \frac{eE}{2m_0 c^2} \right) (E + U_0) \quad (4)$$

$$U_g = \frac{2m_0 e}{h^2} \left(1 + \frac{eE}{m_0 c^2} \right) V_g \quad (5)$$

E, V_g , および m_0 は夫々加速電圧, 結晶中の周期的ポテンシャルのフーリエ係数, 電子の静止質量である。

$\tilde{C}^{(j)}$ はコラムベクトルで, その成分 $C_g^{(j)}$ は(j)番目の固有値 $r^{(j)}$ に対応するブロッホ波の振巾, 又固有値は

$$r^{(j)} \simeq k_0^{(j)} - K \quad (6)$$

結晶上面での境界条件は, 入射波を u_g とすると

$$u_g = \sum_j \varphi_j^{(j)} C_g^{(j)} = \delta_{g0} \quad (g=0, 1, \dots, n) \quad (7)$$

ここで $\varphi_j^{(j)}$ は(j)番目の分散面上のブロッホ波の励起振巾で $C_g^{(j)}$ の正規直交性から $\varphi_j^{(j)} = C_0^{(j)}$ となる。

結局, 厚さ z の結晶の下面から出てくる電子波の振巾は次式で与えられる。

$$u'_g = \sum_j C_0^{(j)*} C_g^{(j)} \exp 2\pi i r^{(j)} z \quad (8)$$

(g=0, 1, 2, …, n)

更に次のような散乱マトリックス \tilde{P} を定義する。

$$\tilde{P} = \tilde{C} (\exp 2\pi i r^{(j)})_{diag} \tilde{C}^{-1} \quad (9)$$

すると散乱波 \tilde{u}' (成分が u'_g のコラムベクトルは入射波 \tilde{u} を用いて次のように表わされる。

$$\tilde{u}' = P \tilde{u} \quad (10)$$

電子波の吸収の問題は現象論的に摂動論で取扱い、結晶のポテンシャルに小さい虚数項を附加して、波動ベクトルの虚数成分を次式のように与えて、吸収係数を求めた。

$$q^{(j)} = \frac{1}{2K} \sum_g \sum_{h'} C_g^{(j)*} C_h^{(j)} U'_{g-h} \quad (11)$$

$$U'_g = \frac{2m_0 e}{h^2} V'_g \left(1 + \frac{eE}{m_0 c^2} \right) \quad (12)$$

但し V'_g はポテンシャルの虚数成分のフーリエ成分である。

(23) 不完全結晶に対するマトリックス理論

格子欠陥が存在する不完全結晶に対しては、コラム近似を用い、結晶を薄いsliceに細分して、各sliceに対応する変形された散乱マトリックス \tilde{P}_m (mはm番目のsliceを意味する。)を次のように定義する。

$$\tilde{P}_m = \tilde{Q}_m^{-1} \tilde{P} \tilde{Q}_m \quad (13)$$

$$\text{但し} \begin{cases} \tilde{Q}_m = (\exp 2\pi i \beta_g^m)_{diag} \quad (\text{diagonal matrix}) \\ \beta_g^m = \tilde{g} \cdot \tilde{R}_m(\tilde{r}) \end{cases}$$

ここで $\tilde{R}_m(\tilde{r})$ は点 \tilde{r} における結晶の変位、即ちm番目のsliceの変位を表す。このように定められた変形散乱マトリックスを用いて、不完全結晶における透過波の振巾 \tilde{u}^d は次式で与えられる。

$$\tilde{u}^d = \prod_m \tilde{P}_m \tilde{u}_0 \quad (14)$$

吾々は上述のマトリックス理論に基いた各種の計算とデータ処理を効率よく行うためにプログラムシステムを開発した。固有値方程式は：FACOMのS. S. L.にあるQR法による数値解法ルーチンを用いて解かれている。このシステムは多くのサブルーチンに分類された一種

のモジュラー・システムで、将来計算の拡充や、部分的な計算法の改良を必要とする場合に、速かに組み込めるようになっている。更にこのシステムは、観察像の画像処理からパターン認識へ発展させるような場合にも有効に利用出来るように考慮されている。

3. 具体例

(3-1) Extinction distances と Thickness fringes¹⁶⁾

Extinction distance は結晶中で励起される多くの波の動力学的相互作用の結果現れる波の強度のうなりの周期を表す重要な量であるが、実用的にも結晶の厚さの測定に利用されている。計算結果と観察結果の比較が比較的容易に行われるので吾々は最初の仕事としてこれを取り上げた¹⁶⁾。

シリコンのくさび形結晶の部分に現れる等厚干渉縞を色々な回折条件で観察し、縞間隔の変化と、各々の場合について計算された Extinction distance の変化とを比較した。観察結果は第1図から第3図迄に示されている。各図に明視野像、暗視野像およびその場所の回折像が並べて示されている。図中矢印で示されている部分は同一場所である証拠の目印がある所であるが、この場所で干渉縞に直角な方向に densitometer curve を書かせた結果を第4図に示す。一方、計算は第1図の場合、 $(2\bar{2}0)$ 系統の対称反射で5波近似、第2図の場合、 $(2\bar{2}0)$ Bragg 反射で4波近似、第3図の場合は同図(f)に示されているように $(2\bar{2}0)$ Bragg 反射で accidental な反射を含む8波近似で行なった。結果を第5図に示す。詳しい説明は原論文を参照されたいが、結論を要約すると、Extinction distance の回折条件による変化として、系統反射丈起っている場合は、同一 Bragg 条件に対して、2波と4波乃至8波近似の差は小さいが、accidental な反射が起ると大きな影響を与えるということになる。例えば、 $(2\bar{2}0)$ Extinction distance については、系統反射の8波計算は同じく4波計算に対してわずか2%小さい結果を与えるのみであるが、accidental を含む8波計算は~17%小さい値を与えている。観察結果も計算結果と大体よく一致している。

(3-2) Bend contour Fringes

彎曲した結晶に現れる Bend contour fringes は、回折条件の場所的な変化を探る上で有用であるが、超高圧になると Fringes の副極大が多く現れるようになる。それでこれらを定量的に調べる目的で色々な場合について Bend contour の intensity profiles を計算した。結果の数例を以下に示す。第6図はシリコン結晶で $(2\bar{2}0)$ 系統反射の8波近似による結果で、(a)は厚さ 2000\AA 、(b)は厚さ 4000\AA の場合を示す。横軸には入射波の波動ベクトルの \mathbf{g} (関与する回折波に対応する逆格子ベクトル) 方向の成分、 $|g_{2\bar{2}0}|$ を単位にして目盛っている。第7図は銅アルミニウム15%合金で (200) 系統反射の8波近似による結果で、(a)、(b)、(c)および(d)は、夫々厚さ 1000 、 1400 、 2000 、 3000\AA の場合を示す。これらの結果から厚さの増加と共に副極大の間隔が短くなって数が増えることが判るが、このことは観察結果とも一致している。又結晶の厚さが他の方法、例えば滑りの trace 又は積層欠陥の巾等から測定可能な場合には、求められた厚さに対して上述の計算をして、えられた bend contour の副極大の縞間隔を結晶格子の彎曲度或いは歪みの測定のメジャーとして

利用することができる。又副極大の縞の細かい乱れから、局所的な格子の乱れを 10^{-4} rad. 程度の精密さで検知することも可能で、このことを積極的に利用すれば、格子欠陥の周囲の歪の分布について興味ある結果がえられるであろう。同様なことはモアレ縞を利用したり或いは直接格子を観察することによっても可能であるが、観察技術上では上記の方法の方がより容易である。

(3-3) 積層欠陥

積層欠陥が結晶表面に対して斜めに入っていると、それと表面との交線に平行な方向に縞模様が観察されることはよく知られていて、この縞のコントラストをしらべて積層欠陥の性質を議論することが通常の電顕の場合によく行われている¹⁾。吾々はこの積層欠陥の縞模様が超高圧の場合、多波効果によって如何に変化するかを調べた。

電顕観察の対象としては、積層欠陥を多く含む銅-アルミニウム (15 at %) 合金を選んだ。この縞模様は回折条件によって大いに変わるので、これを系統的に調べるには、同一視野内で回折条件がゆるやかに変化しているような彎曲結晶部分で細長い帯状の積層欠陥を撮影することが望ましい。観察された結果の抜例を以下に示す。第8図は(111)系統反射の条件で撮影したもので、(a)(b)および(c)の順に夫々明視野像、(111)暗視野像、および $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 暗視野像を示す。積層欠陥縞とほぼ直交した方向に視野全面に互って見える縞が bend contour fringes で、回折条件を推定するメジャーとなるものである。

第8図(a)の矢印で示された所は対称反射の位置で、(b)および(c)の矢印の部分は夫々暗視野の結像に用いられた反射が、丁度ブラッグ条件を満足している所である。これらの写真から判るように、対称反射およびブラッグ反射の近傍では積層欠陥縞は複雑な様相を示しているが、ブラッグ反射の位置から遠ざかるに従って規則的に周期性のよい平行な縞になっている。特に bend contour の副極大を一つ越える毎に積層欠陥縞の間隔が少し狭くなって、数の方が逆に一本ずつ、規則的に増えているのは甚だ興味深い。第9図および第10図は同一視野の写真であるが、極く僅か回折条件を変えて撮ったものである。即ち第9図ではブラッグ反射の位置が(b)では視野のほぼ中央、(c)では下側に見えるが、第10図では、試料をわずかに傾斜させてブラッグ反射の位置を視野の外の下方に移動させてある。猶ほこれらの写真は(200)系統反射の条件で撮ったもので、各図の(a)、(b)および(c)は夫々明視野像、(200)暗視野像および $(\bar{2}00)$ 暗視野像を示す。第8図と比較して、これらの写真では、回折条件の変化がよりゆるやかになっているので、第8図の場合に説明した事柄がより顕著に見られる。以上の写真での試料の厚さは比較的薄く、約 $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$ である。結晶が薄いため多波効果がより著しく現れるものと考えられるが、以上の観察結果と比較するため多波計算により積層欠陥像の強度プロファイルを求めた。計算のモデルとして、積層欠陥は試料表面に対して 45° の角度で入っていて、変位ベクトル b は $a/6 [1\bar{2}1]$ とし、(200)系統反射の7波近似を用い銅の場合について計算した。電子線の入射条件を示すパラメーターとして $k_x = C[200]$ の C を色々変えて計算した。計算結果を第11図および第12図に示す。夫々上段に bend contour fringes の強度プロファイルが、入射条件 $C = k_x / g_{200}$ の関数として参考のために示されている。第11図の実線は明視野像、点線は(200)暗視野像を示し、第12図

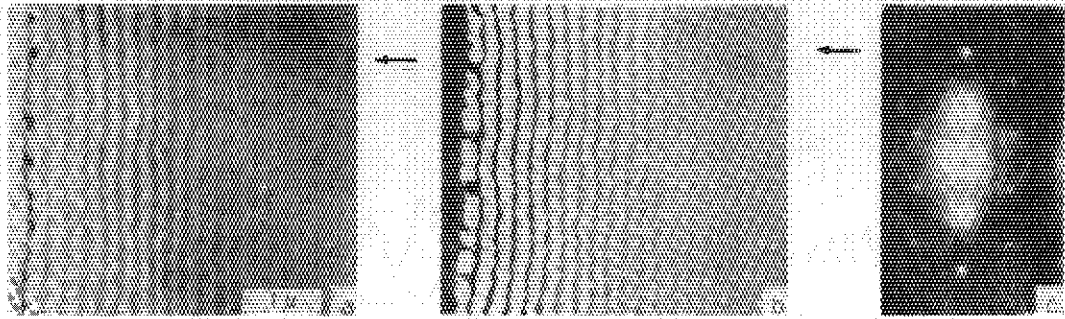
は(200)暗視野像を示している。これらの図から、ブロッグ条件から外れた所で、積層欠陥縞が bend contour の副極大を越える毎に間隔が狭くなり、本数が一本づつ増えていて、観察結果との非常によい一致を示していることが判かる。ブロッグ条件近傍では変化がやゝ複雑なので二次元のマップを書いてみないと観察結果との比較が困難のようである。とにかく多波の場合、系統反射の条件にしても2波の場合とかなり異った様相を呈するので注意を要する。更に将来厚さの影響、変位ベクトルによる相違、吸収効果等について系統的に研究する予定である。

(3-4) その他

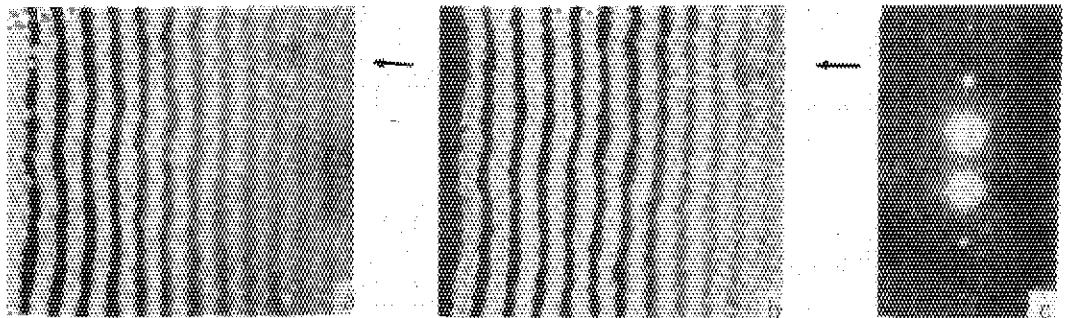
他の欠陥モデルについての多波計算が現在進行中、或いは計画中のものとして、球対称歪をもつ欠陥、面状の Inclusion、転位線、転位ループ等があり、順次観察結果との比較を経ながら系統的に計算データを集積して行く予定である。

参 考 文 献

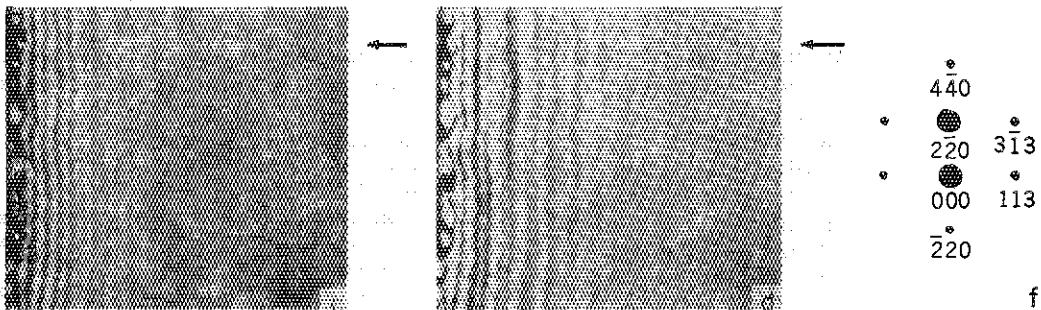
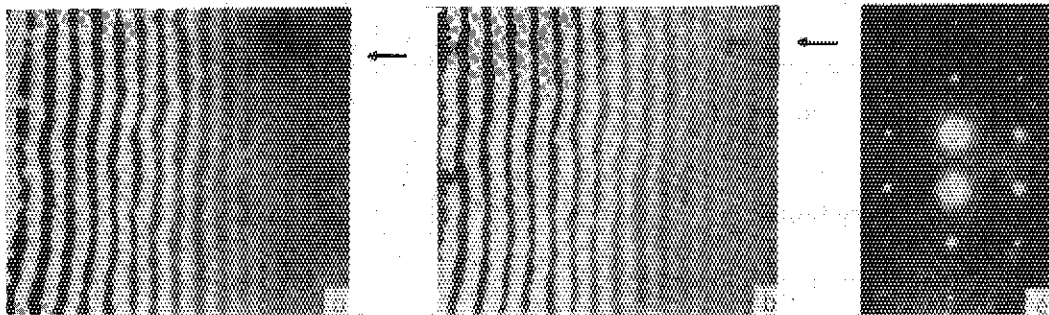
- 1) P. B. Hirsh, A. Howie, R. B. Nicholson and D. W. Pashley :
"Electron Microscopy of thin Crystals", Butterworth, London ,
(1965).
- 2) Y. Kamiya : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 956.
- 3) Y. Kamiya, Y. Nakai : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 195.
- 4) K. Fujiwara : J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 1513.
- 5) F. Fujimoto : J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 1558, 15(1960)
859.
- 6) L. Sturkey : J. Phys. Soc. Japan 17 Suppl. BII (1962) 92.
- 7) L. Sturkey : Proc. Phys. Soc. 80 (1962) 321.
- 8) J. M. Cowley and A. F. Moodie : Acta cryst. 10 (1957) 609.
- 9) J. M. Cowley and A. F. Moodie : J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl.
B-II (1962) 86.
- 10) A. Fukuhara : J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 2645.
- 11) S. Takagi : Acta cryst. 15 (1962) 1311.
- 12) A. Howie and M. J. Whelan : Proc. Roy. Soc. A263 (1961) 217.
- 13) C. J. Humphreys, A. Howie and G. R. Booker : Phil. Mag. 15 (1967).
507.
- 14) C. J. Humphreys, L. E. Thomas, J. S. Lally and R. M. Fisher :
Phil. Mag. 23 (1971) 87.
- 15) 西田, 出井 : JAERI-M 5441 (1973).
- 16) K. Izui and T. Nishida : J. Electron Microscopy 22 (1973) 329.



第 1 図 Thickness fringes in a silicon wedge crystal.
 (a) Bright field image. (b) (220) dark field image. (c) The corresponding diffraction pattern.



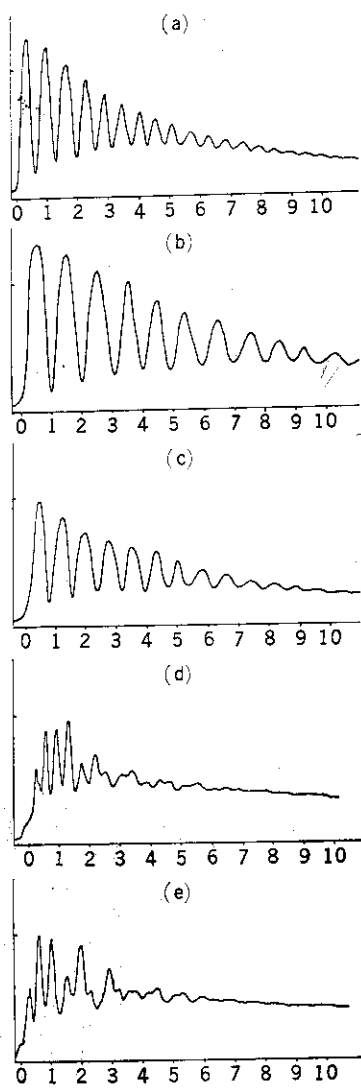
第 2 図 Thickness fringes in the same area of Fig. 1.
 (a) Bright field image. (b) (220) dark field image. (c) The corresponding diffraction pattern.



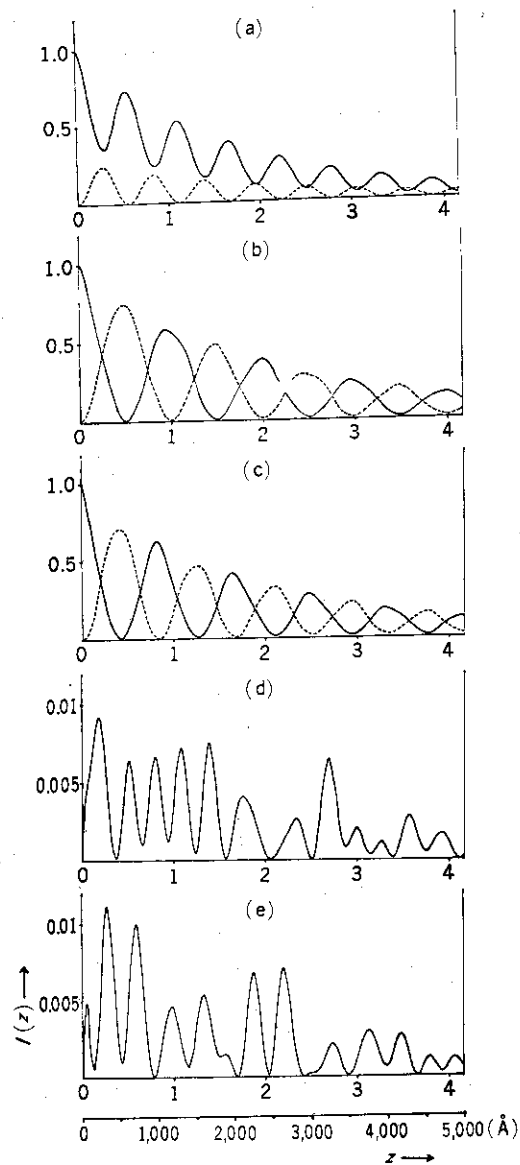
第 3 図 Thickness fringes in the same area of Fig. 1.
 (a) Bright field image. (b) (220) dark field image. (c) (113) dark field image.
 (d) (313) dark field image. (e) The corresponding diffraction pattern. (f) Index
 of the diffraction pattern of (e)

$\begin{matrix} \bullet \\ 440 \\ \bullet \\ 220 \\ \bullet \\ 000 \\ \bar{2}20 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \bullet \\ 313 \\ \bullet \\ 113 \end{matrix}$

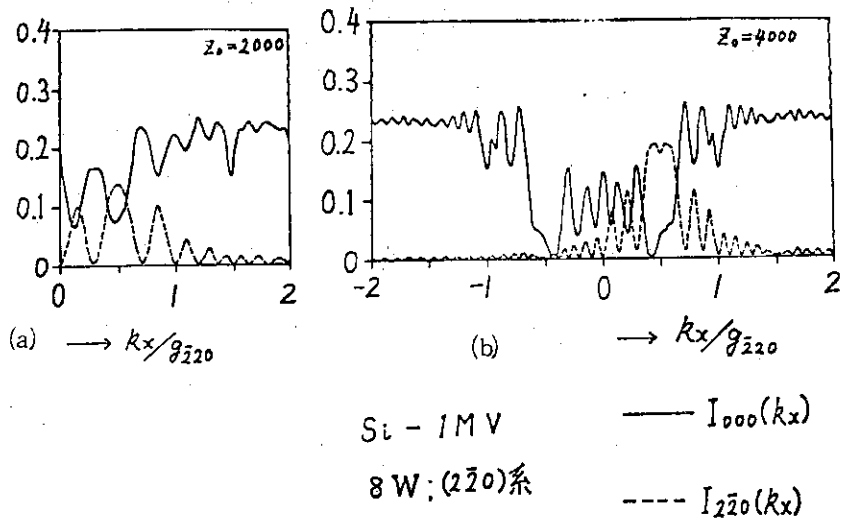
f



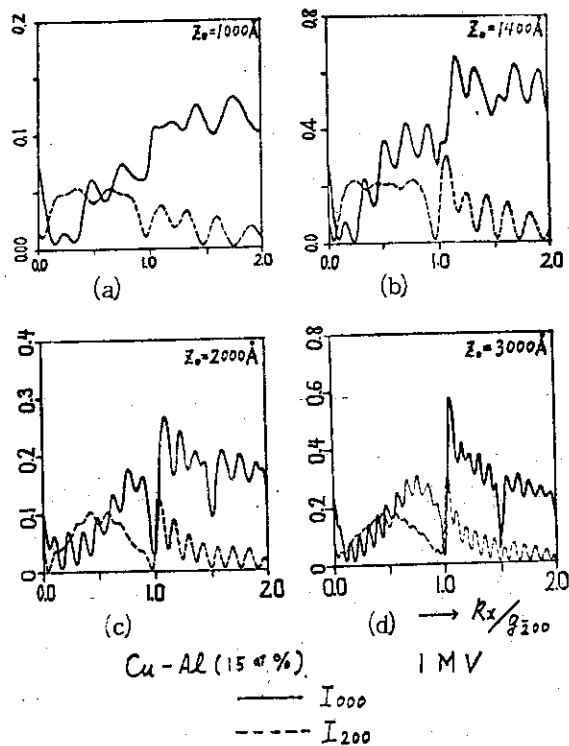
第 4 区 Densitometer records of the dark field images corresponding to Figs. 1, 2 and 3.
 (a) $(2\bar{2}0)$ dark field: Fig. 1 (b).
 (b) $(2\bar{2}0)$ dark field: Fig. 2 (b).
 (c) $(2\bar{2}0)$ dark field: Fig. 3 (b).
 (d) $(11\bar{3})$ dark field: Fig. 3 (c).
 (e) $(3\bar{1}\bar{3})$ dark field: Fig. 3 (d).
 Unit of abscissa is S_0 (see §2).



第 5 区 Computed profiles of the thickness dependence of the intensities of electron waves. ($U_g'/U_g=0.025$)
 (a) Case 1 corresponding to Fig. 5 (a).
 (b) Case 2 corresponding to Fig. 5 (b).
 (c) Case 3 corresponding to Fig. 5 (c).
 Here solid and dotted curves correspond to bright field profiles and $(2\bar{2}0)$ dark field profiles respectively.
 (d) $(11\bar{3})$ dark field profile in case 3 corresponding to Fig. 5 (d).
 (e) $(3\bar{1}\bar{3})$ dark field profile in case 3 corresponding to Fig. 5 (e). Unit of abscissa is D_0 (see §3. 3). Angstrom unit is also shown in parallel.



第 6 图 Calculated intensity profiles of thickness fringes in silicon
 (a) thickness 2000 Å
 (b) thickness 4000 Å

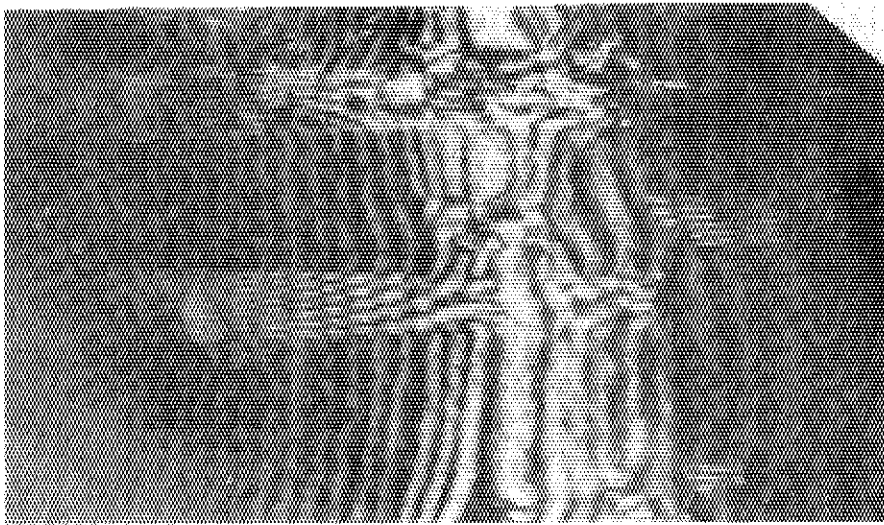


第 7 图 Calculated intensity profiles of thickness fringes in copper-aluminium alloy.
 thickness: (a) 1000 Å, (b) 1400 Å, (c) 2000 Å, (d) 3000 Å



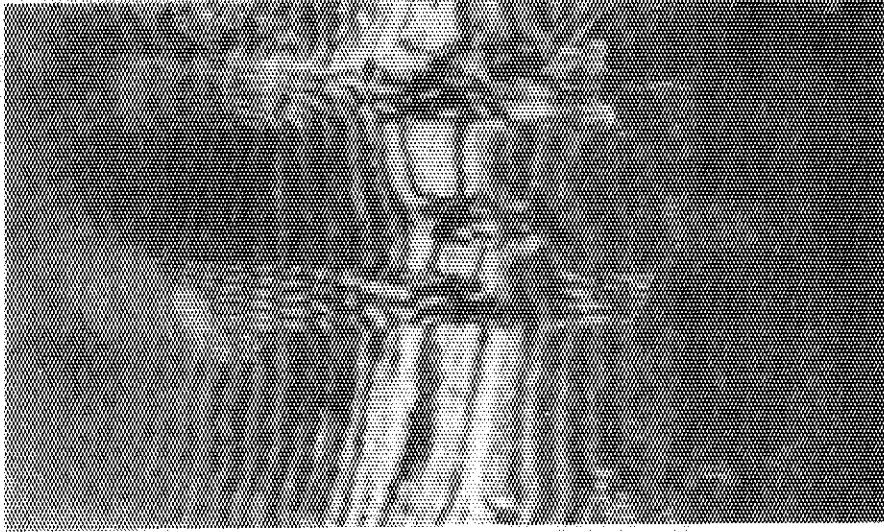
(a)

B.F.



(b)

(111) D.F.

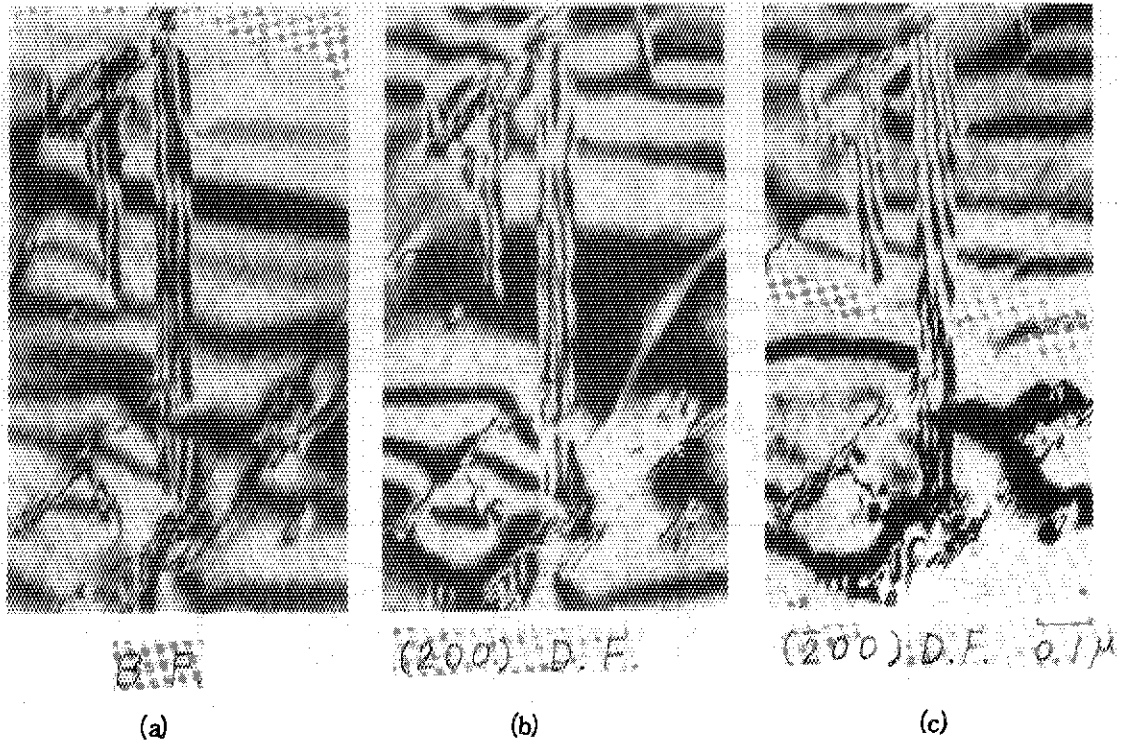


(c)

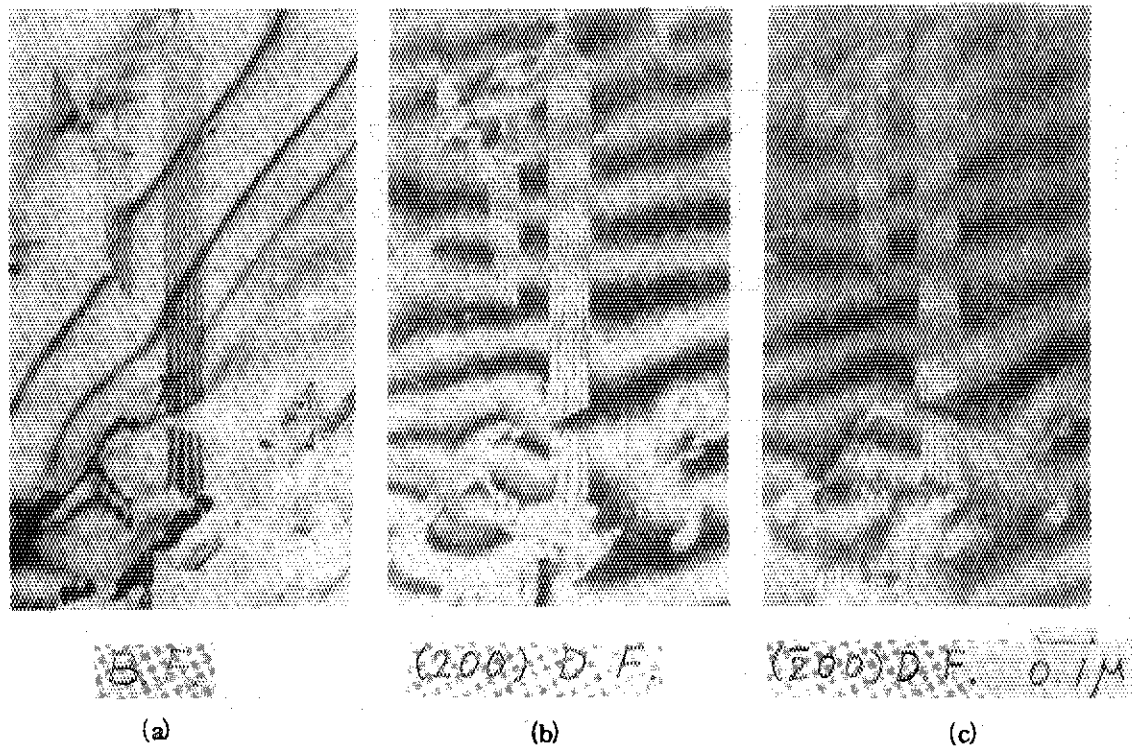
0.1 μm

(111) D.F.

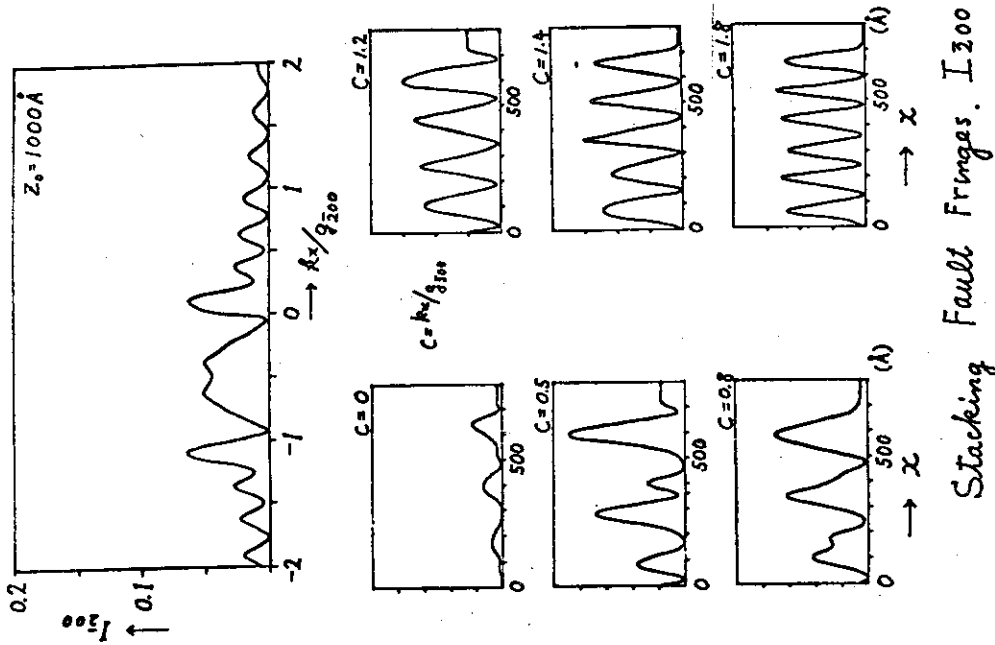
第8図 堆積層過欠位線在銅-アルミニウム合金 (a) 明視野像, (b) (111) 暗視野像, (c) (111) 暗視野像



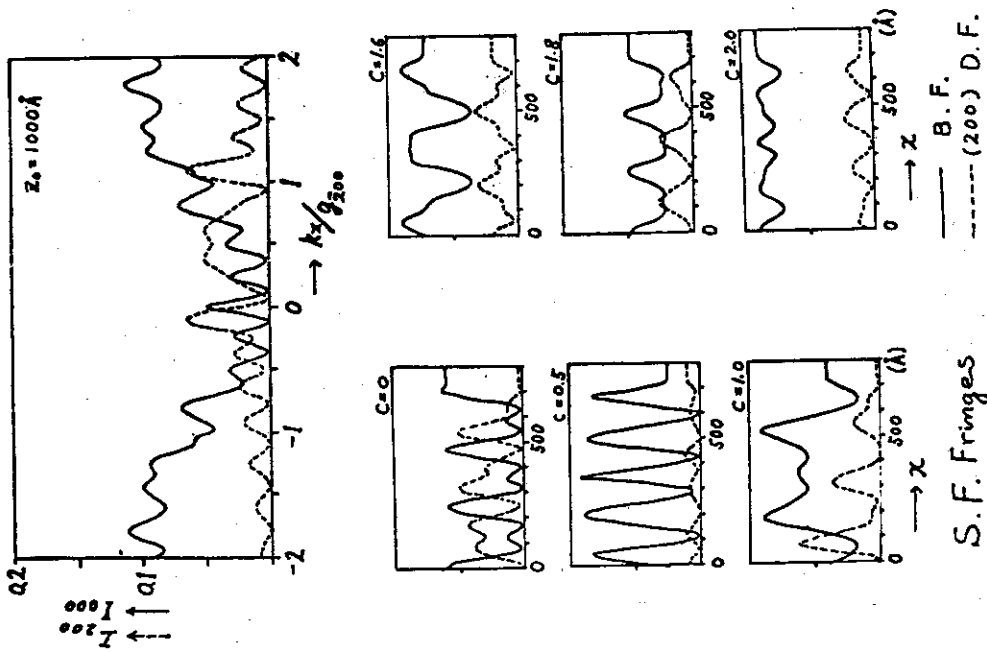
第9图 Stacking fault fringes in copper-aluminium alloy
 (a) bright field image, (b) (200) dark field image, (c) $(\bar{2}00)$ dark field image



第10图 Changes in stacking fault fringes with the diffraction conditions (The same area with that in Fig 9)
 (a) bright field image (b) (200) dark field image (c) $(\bar{2}00)$ dark field image



第12图 计算的层错条纹的堆垛层错条纹的强度剖面。图中上部显示了强度剖面，下部显示了等厚条纹的强度剖面。



第11图 计算的层错条纹的堆垛层错条纹的强度剖面。图中上部显示了强度剖面，下部显示了等厚条纹的强度剖面。

3. 工学的方面からの問題点

3.1 原子炉材料の諸問題

原研 燃料工学部長 崎 隆 吉

原子炉材料と中性子の相関性を考えるとき中性子による照射損傷および照射挙動をまずとりあげる必要がある。材料中の中性子のふるまいは非常に複雑であり、材料の中性子照射による挙動を正確に把握することはきわめて困難である。従来照射損傷の機構として低温照射による損傷は高温にすることにより回復すると考えられていたが、高速炉の稼動により、新しく高温の損傷が存在することが確認されるようになった。これまでの工学的な照射挙動につき現象論的ではあるが次にその特徴を述べてみよう。

1. 材料の高温 - 高照射時の挙動^{1,2)}

高速増殖炉燃料被覆管(ステンレス鋼)は500~600℃のとき照射量が約 8×10^{22} n/cm²になると体積増加が約10%にも達し、しかもその増加傾向が照射量に関してほぼ直線的な関係にあり、将来の商業炉を考えるとときの大きな問題になっている。しかもこの現象は、ステンレス鋼より高級な材料であるニッケル合金にも認められているのが現状である³⁾。

この著しい体積増加は高速中性子の(n, α)反応によるHe気泡、はじき出し損傷による空孔からのボイドなどに主として支配されることが確認されている。第1図⁴⁾、第2図⁵⁾はこれまでにえられた工学的な照射挙動の例である。また材料の照射挙動を照射温度に関して分類するとほゞつぎのように分けられる。

はじき出しによる損傷	$< 0.3 T_m$ (T_m :材料のmelting pointの絶対温度)
ボイドの形成	$0.3 \sim 0.5 T_m$
気泡の形成	$\geq 0.5 T_m$
核変換異種原子生成	全温度範囲

一方、高速中性子照射により体積増加を示すとともに機械的性質も著しい変化を受け、第1図にみられるように高温側では最大引張強さは照射量に関係なく、全伸びが高照射時に著しく低下して照射前約20%以上あったのが2~3%まで減少している。この傾向は降伏強さおよび均一伸びについても同様である。また体積増加は同温度同照射量のときでも材料のマイクロ組織のちがいにより大きく影響をうけることが確認されている。第2図にみられるように高速炉の燃料被覆材であるステンレス鋼は照射量と照射温度により、マイクロ組織上では6領域に分類され、析出物、ボイドおよびヘリウム気泡にそれぞれ特徴づけられた現象を示す。

2. 材料のヘリウム脆性

材料中のヘリウム原子の振舞については1950年代に研究された報告があり、 Cu ⁶⁾および Al ⁷⁾にHe原子を加速器により注入し、He気泡が結晶粒界に優先的に生ずるには空孔が必要であることが確認されている。ステンレス鋼が高速中性子照射を受けると (n, α) および (n, p) 反応によりステンレス鋼の主成分であるFe, Ni, Cr, N原子よりHeおよびH原子が発生する。このとき照射量が 10^{22} n/cm^2 程度になると組成量に応じて 10^6 ステンレス原子数に対して、それぞれHe原子数が180, 36~50, 41~46および21~82程度発生する。またH原子数はHe原子数に比して約10倍程度多くなる^{8, 9)}。He原子は金属中ではほとんど溶解度がなく、気泡となって結晶粒界、析出物、転位線上に優先的に発生しやすい。なかんずく、粒界に優先的に集合し粒内に比較して粒界を弱めるため材料が脆性を呈するものと考えられている。一方、機械的性質におよぼすHe気泡の影響については、加速器によりステンレス鋼にHe原子を注入してHe気泡を形成したのち、引張試験を行なうと機械的強さは変化せず伸びが著しく減少することが確かめられている¹⁰⁾。また材料中のHe気泡は結晶粒界とか転位線上に優先的に析出するのみならず、結晶粒界の移動につれて一緒に移動し合体して大きくなったり、気泡が互に移動し合体して生長もする。これらの現象は温度勾配、応力、歪などの存在により加速される。

3. 材料中のポイド形成とその特徴

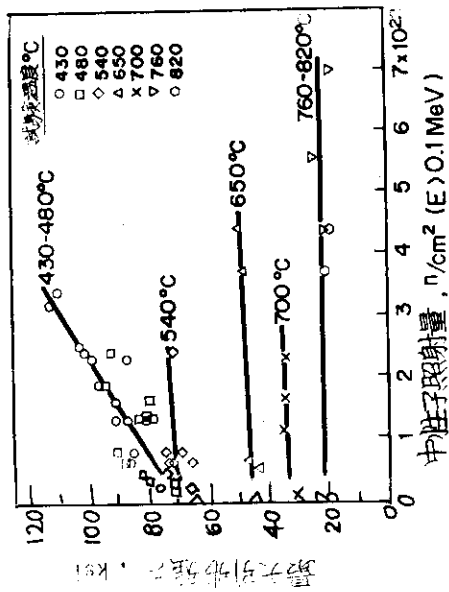
高温度-高照射量によるポイドの形成は1967年ステンレス鋼の高速中性子照射により見出されたが¹¹⁾、その後多くの金属について中性子のみならず、重イオン照射によってもポイドが発生することが確認されている¹²⁾。ポイドの発生は照射により生ずる空孔(V)が過飽和になり、格子間原子(I)と再結合する前に移動し集合して核を中心としてポイドを形成することである。そのため照射温度が低いとIとVの再結合が進み、高いと熱平衡にある空孔の濃度が高くなって空孔が集合しづらいためある適当な臨界温度が存在することになり、ステンレス鋼では約500°Cのとき最大のポイド体積となる。このポイドは結晶粒内に析出するが、粒界には存在せず、しかも粒界のまわりにポイドの希薄帯を形成する特徴がある。また析出物のまわりに集合したり、ポイド同士が合体したりする傾向を示す⁵⁾。材料中にHやHe原子が存在するとそれらを核としてポイドが形成され、ガス濃度が小さいときポイドが大きく数が少ない傾向を示す^{13, 14)}。

ポイドの数、直径および体積と照射温度および照射量のあいだには第3図にみられるような相関関係が求められており、実験式も求められている⁵⁾。

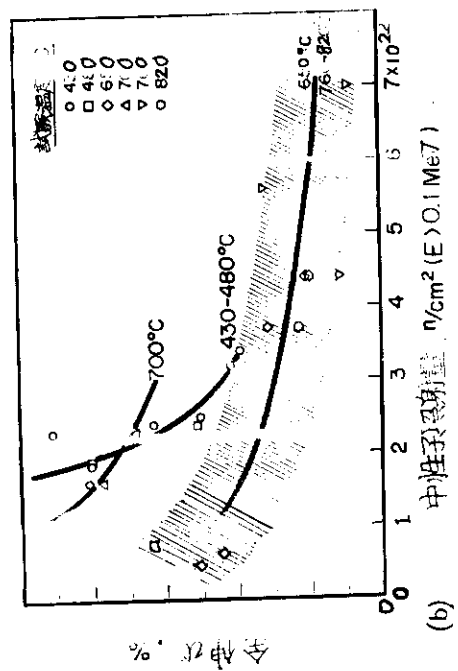
一方最近加速器による重イオンの照射研究が進み、ポイドについて詳細な研究成果^{3, 14~17)}が報告されている。ポイドは材料中では特定の規則配列を示し、単に3次的に空洞を形成するのみでなく規則的に並ぶことで、現在までの研究成果ではポイドのもつ規則格子は素地の結晶格子と等しく、素地が面心立方晶系であればポイドの規則格子も面心立方晶系をとる。またポイドの発生条件として照射温度が $0.3 T_m$ 附近、はじき出し全量が $\text{dpa} > \sim 1$ であることが必要ともいわれている。

参 考 文 献

- 1) T. T. Laudson, et al.: "Radiation Damage in Reactor Materials",
2 (1969) 165, IAEA, Vienna.
- 2) J. O. Stiegler, E. E. Bloom: J. Nucl. Mater, 33 (1969) 173.
- 3) B. Mastel, J. L. Brimhall: *ibid.* 28 (1968) 115.
- 4) R. L. Fish, J. J. Holmes: *ibid.* 46 (1973) 113.
- 5) H. R. Brager, J. L. Straalsund: *ibid.* 46 (1973) 134.
- 6) R. S. Barnes: Phil. Mag. 3 (1958) 57.
- 7) C. E. Ellis: AECL-918 (1958).
- 8) H. Alter, C. E. Weber: J. Nucl. Mater, 16 (1965) 68.
- 9) J. R. Birss: *ibid.* 34 (1970) 291.
- 10) D. Kramer, et al.: *ibid.* 25 (1968) 121.
- 11) G. Cawthorne, E. J. Fulton: Nature 216 (1969) 575.
- 12) G. L. Kulcinski, et al.: Radiation Effects 2 (1969) 57.
- 13) R. T. King, et al.: *ibid.* 35 (1970) 231.
- 14) H. H. Neely, K. Herschbach: Radiation Effects, 7 (1971) 187.
- 15) J. O. Stiegler, et al.: "Radiation Damage in Reactor Materials",
2 (1969) 215, IAEA, Vienna.
- 16) R. C. Ran, et al.: J. Nucl. Mater, 33 (1969) 324.
- 17) F. W. Wiffen, J. O. Stiegler: Trans. Amer. Nucl. Soc. 12
(1969) 119.

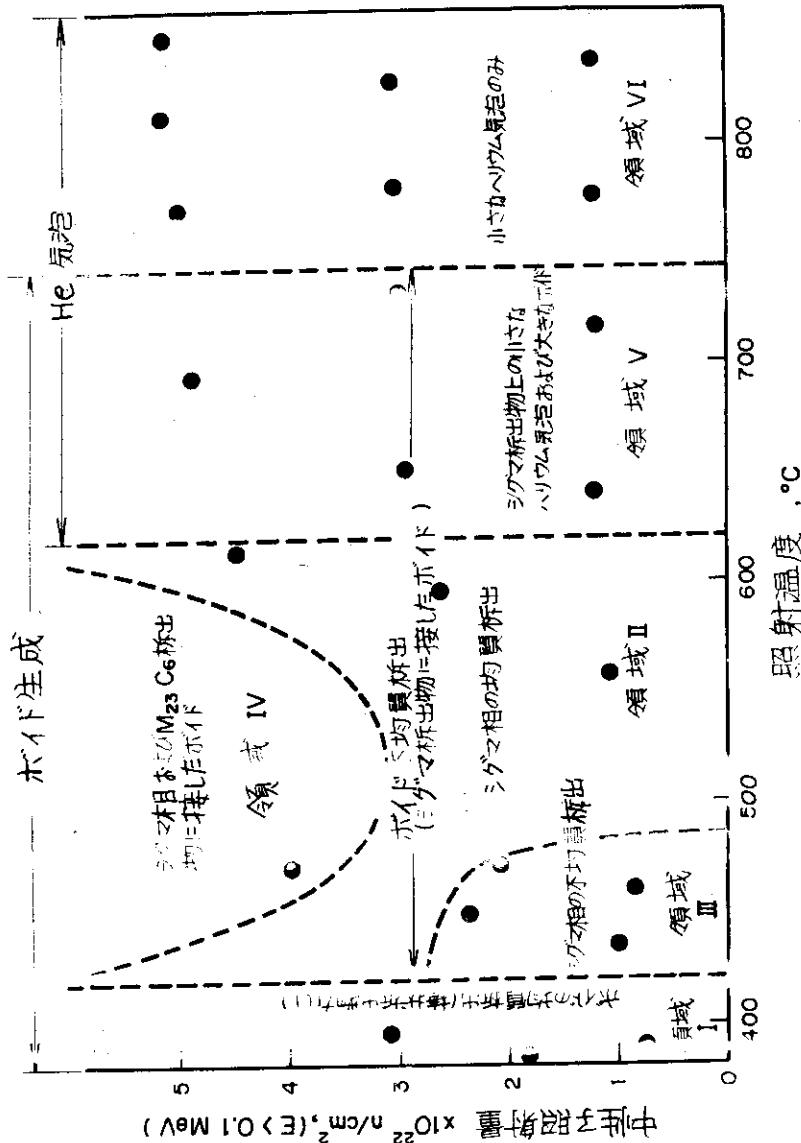


(a)

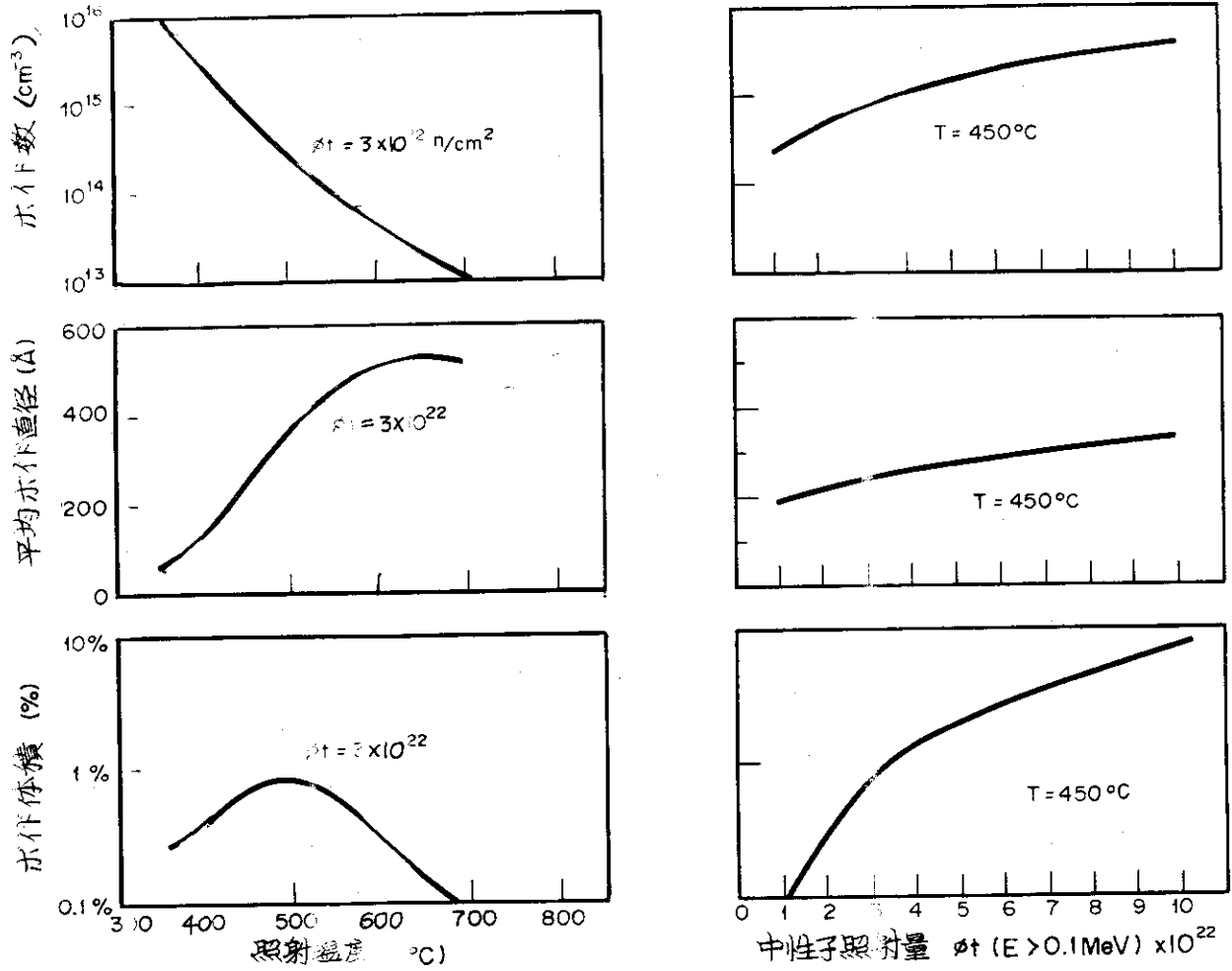


(b)

第1図 ステンレス鋼の最大引張強さ(a)および全伸び(b)におよぼす中性子照射量の影響



第2図 ステンレス鋼のボイドーヘリウム気泡生成におよぼす中性子照射量と照射温度の影響



第3図 ステンレス鋼におけるボイドの数，直径および体積と照射温度，中性子照射量との相関性

3.2 セラミックス燃料の照射効果 —核分裂片損傷と核分裂ガス気泡—

原研 燃料物性研究室 菊池 武雄

1. まえがき — 工学的問題点

燃料ピン（燃料棒）の健全性評価あるいは安全性解析にあたって重要な問題の一つは、燃料物質と金属被覆管との間の機械的相互作用である。この問題を解明する場合、セラミックス燃料（酸化物、炭化物など）のスエリング率とクリープ特性とが、被覆材の照射下における機械的強度とともに、基礎資料として重要である。燃焼度の増加とともに燃料内に核分裂生成物が蓄積されて、燃料の体積膨張、いわゆる燃料スエリング（Swelling）が引き起される。核分裂ガス（Kr, Xe）は結晶格子内に溶解しにくくて、気泡芽として析出した後、互いに衝突結合して気泡が粗大化し、燃料の全体積が増加する。一方、いわゆる固体状核分裂生成物（Mo, Ce, Zr, Cs……）の一部は燃料物質内に溶けこみ、その一部は金属状に析出して、全系の体積が増加する。また、最近、軽水炉燃料棒（ UO_2 ）の焼きしまり効果（Fuel densification）が特に安全性の見地から注目されている。これは、燃料作動の比較的初期に（燃焼度小）、燃料棒の一部の被覆管がおしつぶされるという現象で、燃料の出力（いかえると燃料温度）にもあまり依存しないことが認められている。

スエリングの素過程の中、核分裂ガス気泡の析出生成に関しては、核分裂片照射に伴う気泡内ガス原子の結晶格子内への再溶解が重要な因子として最近着目されている。また、燃料物質のクリープ特性は核分裂片照射によって促進されることがみとめられている。一方、燃料の焼きしまり効果は、核分裂片照射によって UO_2 焼結体の中の体積気孔比が小さくなること、いかえると照射によって焼結が促進されることを示唆している。本稿では、 UO_2 やUCなどについて、まず核分裂片損傷、ついでスエリングの中、核分裂ガス気泡の生成と成長に関する研究のいくつかを紹介し、議論を試みる。

2. 核分裂片損傷

UO_2 の核分裂片飛跡の電子顕微鏡観察は、蒸着膜、エピタキニ膜、単結晶薄片および焼結体破面について行なわれ、損傷領域の大きさは直径約 100 \AA 程度で、核分裂片の飛程が $5 \mu\text{m}$ の程度であることがみとめられている。一方、バルクの試料を中性子照射した後、薄片試料を作成して観察した場合、 UO_2 ^{1) 2)}、およびUC³⁾において転位ループが見出されている。Whaphamらによると²⁾、 80°C で $4.3 \times 10^{15} \text{ fissions/cm}^3$ の照射量（燃焼度）まで照射した場合、寸法 25 \AA のループが観測され、 $6 \times 10^{16} \text{ fissions/cm}^3$ 照射した場合、ループの寸法は 100 \AA の程度であった。これらは格子間ループで、その密度は $2 \times 10^{16} \text{ fissions/cm}^3$ で飽和するが、その寸法は照射量とともに増大する。また、照射量が $1.6 \times 10^{20} \text{ fissions/cm}^3$ に達すると、格子間ループの他に空格子ループが観測された（第1図）。

UO₂の場合³⁾、照射量が 5.3×10^{16} fissions/cm³を超えると100 Åまでの寸法のループが観察された。たゞUO₂の場合と異って、照射量とともにループの寸法は増大せず、その密度の増加するのが認められた。

セラミックス燃料の物理的性質の中、格子常数や電気抵抗の核分裂片照射効果の研究がいくつか行なわれている。第2図はUO₂の格子常数について比較的初期に行なわれた結果⁴⁾を示すが、格子常数の変化の割合 $\Delta a/a$ と照射量(燃焼度N)との関係は

$$\Delta a/a = (\Delta a/a)_{\infty} [1 - \exp(-VN)]$$

の式によく従う。

こゝで、Vは核分裂1件あたりの損傷領域の拡がりを示す体積に対応する。第2図の曲線では、このVの値は 8.2×10^{-17} cm³となり、この値は核分裂片飛跡の観察結果から見積った値、約 8×10^{-16} cm³と比較することができる。UO₂の格子常数の照射効果⁵⁾を第3図に示す。照射量の小さい間は、格子常数は照射とともに増大するが、照射量が大きくなると、一度飽和に達した後減少する。照射量が 10^{16} fissions/cm³以上の Δa のゆるやかな増加は格子間ループの形成に伴うもので、照射量が大きくなると空格子点濃度が大きくなってクラスターを形成して格子常数が減少するものと推測される。こゝで述べたUO₂と同様な結果はUCやUNについても見出されている^{6, 7)}。

セラミックス燃料のクリープ特性の照射効果についての研究は、はじめBrucklacherらによって始めて理論的検討が行なわれ⁸⁾、その後海外では精力的に研究が進められている。

第4図は、照射下におけるUO₂のクリープ速度についての研究結果をまとめて示したものである⁹⁾。高温(～1100℃以上)の傾斜の大きな直線は照射しない場合の熱クリープ

(Thermal creep)に対応するもので、1000℃以下の低温ではほとんど温度に依存せず、クリープ速度が照射によって著しく促進されその値は核分裂速度に比例する。このクリープの促進効果は、核分裂片による熱スパイク機構にもとづいて、格子欠陥濃度を計算した結果⁸⁾に対応している。UC¹⁰⁾、UN¹¹⁾のクリープ速度も、低温において照射により促進されるが、その値はUO₂の場合に比べて1けたあまり小さかった。このことは、炭化物等の伝導性(電気的、熱的)がよいため、核分裂片損傷領域の拡がり、あるいは格子欠陥濃度が酸化物の場合より小さいことに起因すると考えられる。なお、照射によるクリープの促進は、自己拡散の促進にも対応するものであり、燃料焼きしまり効果において照射によりUO₂の焼結が促進されるのは、こゝで述べたクリープ、拡散の基礎過程の促進効果によって定性的に解釈される。

以上、核分裂片損傷に伴う格子欠陥の観察、格子常数の変化、およびクリープの挙動について述べたが、工学的に直接意義のあるクリープ現象を解明するためにも、直接観察と物理的性質の測定とを組み合わせた研究が重要な課題といえることができる。

3. 核分裂ガス気泡の生成と成長

セラミックス燃料の核分裂ガス気泡の最初の観測は、UO₂についてWhaphamにより行なわれた^{12, 13)}。900℃で 2×10^{19} fissions/cm³の燃焼度まで照射した後、直径40 Åの気泡の生成が観測された(第5a図)。一方、比較的低温(100℃)で照射したまゝの試料

では気泡がみとめられないが、その試料を1500~1600°Cで熱処理すると気泡の成長がみとめられた(第5b図)。しかし、このように気泡成長のみとめられた試料を100°Cで 2×10^{19} fissions/cm³まで照射すると気泡が消失した。このように気泡が比較的低温の照射によって消失することは、その後レプリカ法によってもみとめられ、また1000°C前後の温度領域の照射試料の気泡の観測から見積られるガス原子数は、単純な気泡生成モデルから予期される値よりも小さいことが報告されている¹⁵⁾。

これらの結果は、照射条件により気泡内のガス原子が結晶格子内に再溶解(Resolution)する可能性のあることを示唆している。Whaphamは、気泡が点列状に並んでいるのをしばしば観察したが、これは核分裂飛跡に沿って気泡が析出する現象で、気泡の近傍を核分裂片が通過する場合、気泡の内壁附近の格子原子の一部がスパッター(Sputter, またはEjection)されて気泡全体としては飛跡の方に移動するという機構を提案した¹³⁾。このスパッター機構に対して、気孔内ガス原子が核分裂片によってノックオン連鎖(Knock-on cascade)を起すことにより再溶解が促進されるという議論がNelsonにより行なわれた¹⁶⁾。ガス原子の再溶解、あるいは核分裂片飛跡に沿った気泡の生成に関する研究はその後Turnbullらによって進められたが、その観測結果の一部を第6図に示す¹⁷⁾。また、燃焼度が低くて、気泡が均一に生成する程にはガス原子濃度が大きくない場合でも、焼結体気孔の附近に気泡の点列が観測された¹⁷⁾。これは気孔内のガス原子の再溶解が核分裂片によって促進されることを示しており、またこのことから気孔寸法の縮小、つまり照射による焼結の促進が引き起こされることが推測される。

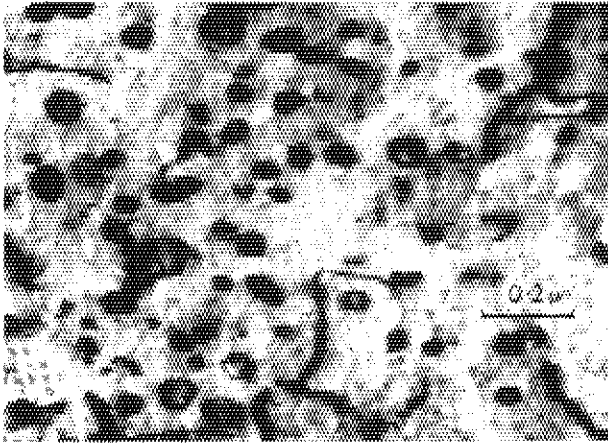
ここでWhaphamによる気泡の生成-結合論(Nucleation-agglomeration theory)とその結果を概観する¹⁸⁾。一般に、燃料の核分裂速度に比例した割合でまず結晶母地内にガス原子が生成し、それらが結晶格子内を拡散している間に気泡の芽の生成が起るといふ順序で、スエリングの議論が展開されるが、ここでは出発点となるガス原子の生成速度の中に上述のガス原子の再溶解過程を織りこんで、気泡の数や寸法の計算が行なわれた。定常的な照射条件では、気泡が新たに生成(Nucleation)する速さ(第1項)と気泡同志が結合(Agglomeration)する速さ(第2項)との間のつり合いを示す式から、ある照射時間tにおける気泡濃度nが決定される。この式の生成の速さを示す項は、直接の生成速度の他に再溶解速度に対応する因子bを含む。結合の速さを示す項には、気泡の移動速度に関連して格子原子の拡散係数が含まれる。UO₂について、これらのパラメータの信頼できる値を用いて計算された結果の一部、気泡の濃度と半径との温度依存性を種々の燃焼度について示したのが第7図、第8図である。この計算で、再溶解速度に対応するパラメータbとして 3×10^{-5} sec⁻¹(核分裂速度 = 10^{13} fissions/cm³ sec)を用いてある。これらの計算結果は、UO₂についての観測結果、たとえば燃焼度 10^{20} fissions/cm³、温度1700°Cにおける気泡濃度 $10^{17} \sim 10^{18}$ cm⁻³¹¹⁾とよく一致している。以上は均一に気泡が生成する場合の理論であるが、一方、核分裂片飛跡に沿った気泡の生成に関連して、局所的な気泡の生成に関する計算も行なわれ¹⁹⁾、この場合もUO₂についての計算結果は観測結果とよく一致することが示された。

工学的には、燃料のバルクの体積または半径の増加率(スエリング率)が、燃料ピンの燃料・被覆管機械的相互作用の解析に必要なが、燃料ピンの照射実験条件が必ずしも単純では

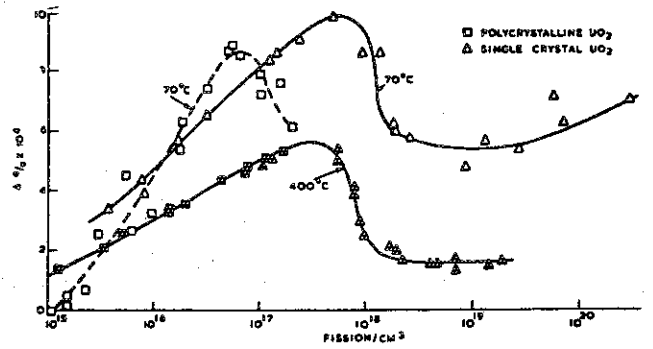
ないので、この一見実用的と見える実際の燃料のバルクのスエリング率の評価は困難である。現在、各種の燃料ピン評価解析法 (Modeling) が進められているが、この場合、本節で述べたようなスエリングの基礎過程に関する正しい評価は今後ますます有用となるものと考えられる。

参 考 文 献

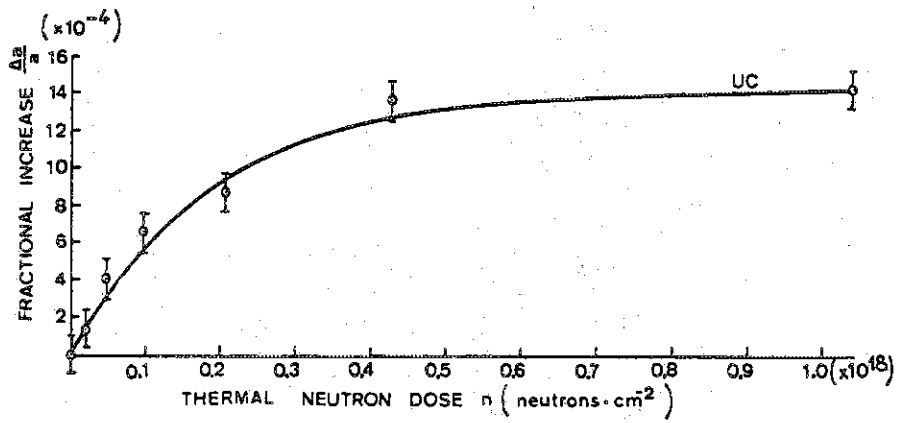
- 1) V. U. Golyanov, N. F. Praduk : Proc. the 3rd ICP UAE, Geneva, 1964, vol. 11 (1965) p.485.
- 2) A. D. Whapham and B. E. Sheldon : Phil. Mag. 12 (1965) 1179.
- 3) B.L.Eyre and M. J. Sole : J. nucl. Mater. 18 (1966) 314.
- 4) J. Adam and M. D. Rogers : Reactor Sci. Technol. 14 (1960) 51.
- 5) L. E. J. Roberts et al. : Proc. the 3rd ICP UAE, Geneva, 1964, vol. 11 (1965) p.464.
- 6) W. Dienst and D. Brucklacher : KFK-745 (1968).
- 7) T. Kirihara : Private communication (1973).
- 8) D. Brucklacher et al. : KFK-817 (1968).
- 9) S. Rosen et al. : Proc. the 4th ICP UAE, Geneva, 1971, vol. 4 (1972) p.325.
- 10) D. J. Clough : Proc. Intern. Meeting Fast Reactor Fuel and Fuel elements, Karlsruhe, (1970) p.321.
- 11) D. Brucklacher et al. : J. nucl. Mater. 45 (1972/73) 285.
- 12) A. D. Whapham : Nucl. Application 2 (1966) 123.
- 13) A. D. Whapham and B. E. Sheldon : Proc. 5th Intern. Cong. for Electron Microscopy, Kyoto, 1966, vol. 1, p.375.
- 14) A. M. Ross : J. nucl. Mater. 30 (1969) 134.
- 15) A. J. Manley : ibid. 27 (1968) 216.
- 16) R. S. Nelson : ibid. 31 (1969) 153.
- 17) J. A. Turnbull : ibid. 38 (1971) 203.
- 18) A. D. Whapham : Phil. Mag. 23 (1971) 987.
- 19) A. D. Whapham : ibid. 26 (1972).



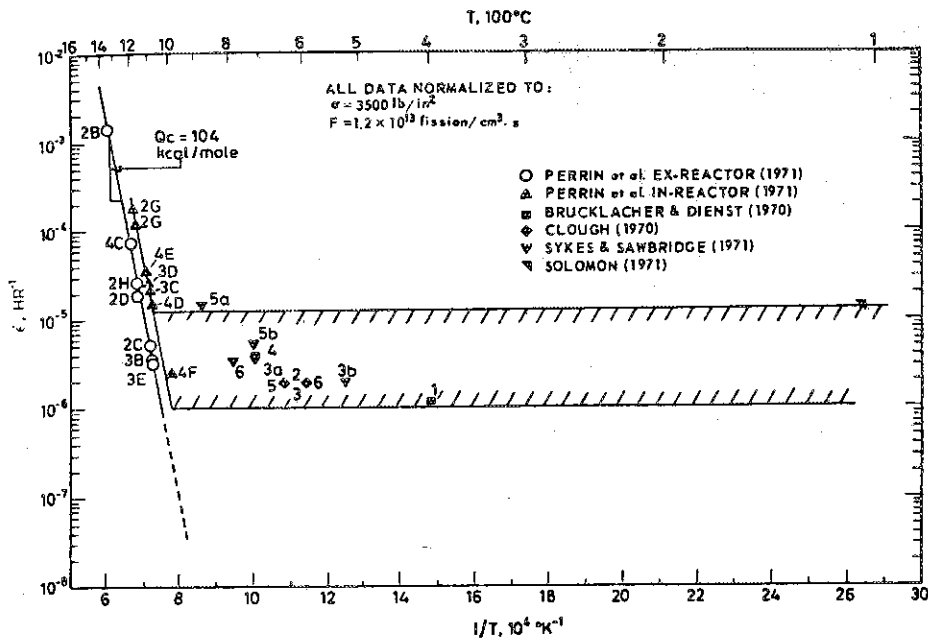
第1図 UO_2 における格子間ループ(大)と空格子ループ(小)の照射量, 1.6×10^{20} fissions/cm³)



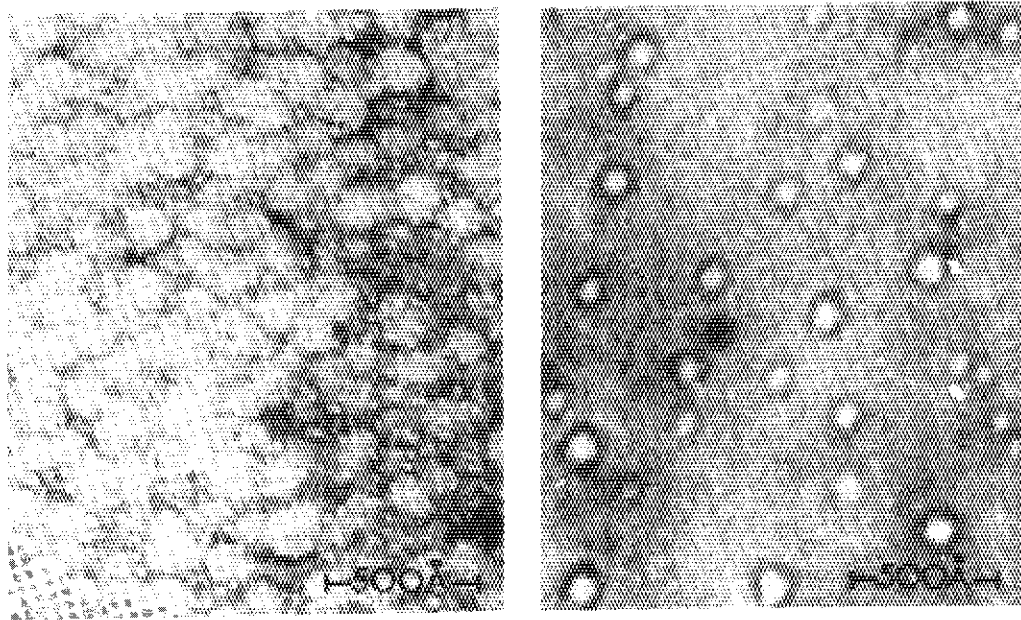
第3図 UO_2 の格子常数と照射量との関係³⁾



第2図 UC の格子常数と照射量との関係⁴⁾



第4図 照射下におけるUO₂ のクリープ速度の温度依存性。⁹⁾



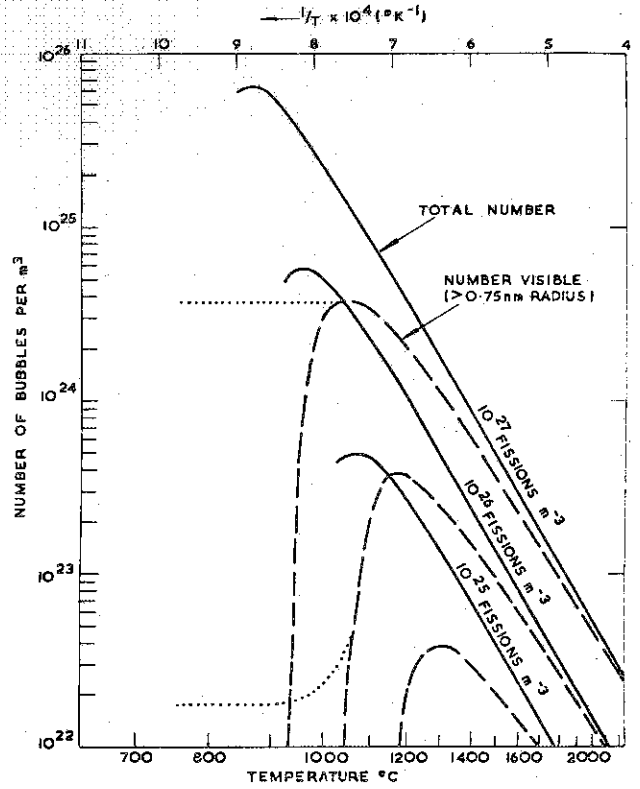
(a)

(b)

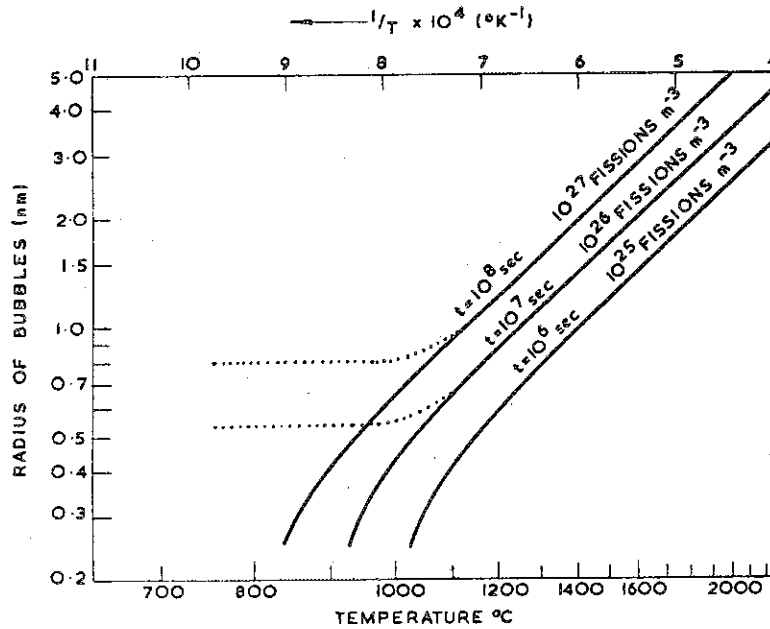
第5図 UO₂ における核分裂ガス気泡, (a), 900°Cで 6×10^{18} fissions/cm³ 照射したものの, (b), 100°Cで 2×10^{19} fissions/cm³ 照射した後1,600°Cで1時間熱処理したものの。¹³⁾



第6図 UO₂における核分裂ガス気泡，多くの気泡が点列状に並んでいる。1000°Cで 3×10^{19} fissions/cm³ 照射後¹⁷⁾



第7図 UO₂における気泡濃度と，温度，照射量との関係（核分裂速度 = 10^{18} fissions/cm³ sec.）. 点線は半径 7.5 Å以上の気泡濃度ガス原子の拡散が照射により促進される効果を考慮した場合を示す¹⁸⁾



第8図 UO₂における気泡半径と，温度照射量との関係¹⁸⁾

3.3 ヘリウム気泡拡散研究の問題点

原研 燃料安全第一研究室 川崎 了

不活性ガス拡散の特長

原子炉用金属材料を中性子照射下で使用すると、核燃料物質ではF, P. のXe, Kr, 被覆材および構造材料では(n, α)反応によるHeが生成することはさげられない現象であるが、これらの不活性ガスは材料の機械的性質や寸法変化に大きな影響を及ぼす。したがって原子炉材料の照射による諸性質の変化を知るためにはこれら不活性ガスの挙動を把握しておく必要があるが、不活性ガスの金属中での挙動は下記の理由により普通の合金元素又は不純物元素と非常に異なる。

- (a) 不活性ガスの金属中への溶解度は非常に小さく、集って気泡を作りやすい。
- (b) 一度析出して気泡を作った不活性ガスは熱的には再固溶しない。

これらの理由により、不活性ガス気泡の成長は通常の析出物の成長機構と異なり、気泡の移動、他の気泡との衝突、合体と言う方法に依る。

金属中の不活性ガスの拡散定数の測定は、不活性ガスが気泡の形態をとっているもののみを対象とする場合と、どのような状態であるかが不明のまま測定する場合があるが、ここでは前者のみを対象を限定して現状と問題点を考察する。

不活性ガス気泡は通常気泡をとり巻く素地原子の表面拡散によって動くことをR. S. Barnes¹⁾がCu薄膜中のHe気泡を電子顕微鏡で観察して見出した。G. W. Greenwood²⁾は気泡表面での素地原子の表面拡散を平面上の表面拡散で近似出来ると仮定して気泡の拡散定数 D_b を次の式で表した。

$$D_b = \frac{6}{\pi n^4} \nu_D f a^2 \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right)$$

但し ν_D : Debye の振動数

f : エントロピー因子

a : 素地の金属の原子間距離

na : 気泡の直径

Q_s : 素地の原子の表面拡散の活性化エネルギー

しかし気泡はBrown運動のみをすることは限らず、多くの場合外力によって特定の方向へ移動する。

R. S. Barnes³⁾は気泡に動く駆動力として、温度勾配、応力の勾配、運動している転位、

結晶粒界移動を挙げている。また気泡はその周りに歪場を持つことが指摘されているので⁴⁾、気泡同志又は気泡と金属表面との相互作用も当然考えられる。

これらの仕事は金属中の不活性ガス気泡の研究を大きく進歩させたが、さらに研究が進むにつれてGreenwoodの提案した気泡の拡散定数に修正の必要が生じて来た。すなわち

- (1) 気泡は球状ではなく指数の低い結晶面に囲まれた多面体をしている⁵⁾。
- (2) いろいろの方法で測定された気泡の拡散定数はGreenwoodの式から予想される値より極端に小さい。

これらの理由のためにL. E. Willertz⁶⁾は気泡の或る結晶面に原子が成長するための安定な核が形成される過程が拡散の律速段階と考えて下記の式を導いた。

$$D_b = \frac{D_s r}{\alpha_s} \exp(-2g\pi r \varepsilon / kT)$$

但し

D_s : 素地の原子の表面拡散係数

r : 気泡の半径

α_s : 素地原子の表面拡散の一回当りのJumpの距離

g : 気泡の半径に対する結晶面の半径の比

ε : 結晶面上のstepの単位長さ当りのenergy

またK. Y. Chen⁷⁾は原子炉が成長する過程だけでなく、原子がぬけていく面についても考慮して上述の式の指数の部分修正している。

これらのモデルの当否は正確な実験結果との比較で考察されるべきであり、またいくつかの実験がなされているが、前述のように実験に誤差をもたらしやすい気泡の駆動力のために信頼の置ける実験データは得難い。

気泡拡散速度の測定例と問題点

金属中の不活性ガス気泡の拡散測定の技術上の問題は

- (1) 金属中に不活性ガスを導入する方法
- (2) 生成した気泡の移動速度を測る方法

の二点に大別されるが、(1)は近年材料の研究に加速器が広く用いられるようになったため困難な問題でなやなり、問題点は(2)に集約されている。

気泡移動の測定方法は

- (1) 気泡に駆動力が働かない条件下で、気泡の移動を測定する。
- (2) 既知の駆動力を働かせた状態で気泡の移動速度を求める。
- (3) 初期の気泡の分布状態と熱処理による気泡の寸法変化から気泡の衝突合体の頻度を求め、

これから気泡の拡散速度を求める方法。

以下数例の代表的な拡散測定結果について問題点を考察する。

[A] L. E. Willertz, P. G. Shewmon: *Met. Trans.* 1 (1970) 2217.

彼等は岩塩結晶上に蒸着させたCu及びAuの薄膜に加速器でHeを注入、加熱してHe気泡を形成させ、電子顕微鏡による同一視野観察と熱処理をくり返して気泡の拡散速度を求めている。この気泡移動から拡散速度を求める方法は二つある。即ち

$$\bar{X}^2 = 4 D_b t \quad (1)$$

但し X: 気泡の移動量

t: 加熱時間

の関係式から D_b を求める方法と、加熱中に厚さhの試料の表面に到達して消滅する気泡の数に着目して

$$\bar{c}(t) = \bar{c}(0) \exp(-\pi D_b t/h^2) \quad (2)$$

(但し、 $\bar{c}(0)$, $\bar{c}(t)$: 時間0およびtにおける気泡濃度)の式から求める方法である。

彼等はAuについては(2)の式を用い、またCuについては(1)と(2)の両方法を用いて D_b を求め、さらにGreenwoodの式を用いて夫々の金属の表面自己拡散速度 D_s を求めているが、(2)の方法で求めた D_s は通常の方法で測定した D_s に対してAuでは $10^{-4} \sim 10^{-5}$ に、またCuでは約 $1/40$ になっていた。一方Cuについて(1)と(2)の両方法で得た結果を比較すると、(1)に依る値は(2)の方法に依るものの $1/15 \sim 1/40$ になっている。

彼等は、気泡の寸法測定の見誤差、転位線の効果、電子線の回析条件からくる実際の分布と見える気泡、組織とのずれなどが測定値に誤差を導入すると考えているが、これらの誤差を考慮しても実験値とGreenwoodのモデルとのずれを埋めることが出来ず、前節で述べたように、気泡の或る結晶面上での核生成が気泡の拡散を律速すると言うモデルを考えた。

[B] G. K. Walker: *J. nucl. Mat.* 37 (1970) 171.

実験手法はWillertz等とほぼ同様であるが、彼は20Cr-25Ni-Nb不銹鋼に α 線を注入した試料中に生成したHe気泡の800~890°Cの拡散を測定している。この場合に D_b を求める方法は

$$X^2 = 4 D_b t$$

のみを用いている。

彼はHe気泡の半径が約50Åの処で D_b が最高になり、それ以上でも以下でも D_b が小さくなるとの結果を得ている。また半径が50Å以上の気泡についての半径rと D_b との関係は、800°C附近では $D_b \propto r^{-3}$ 、900°C近辺では $D_b \propto r^{-4}$ となり、前者は体積拡散、後者は表面拡散が支配的であることを示唆している。しかし体積拡散および表面拡散のモデルについて D_b の値から夫々体積拡散および表面拡散を求め、Cr, Ni, Feについて通常の方法で求めた体積拡散および表面拡散と比較すると、低温側、高温側ともCrの体積拡散が最も近い。

しかしこの結論は気泡が球状で且つ気泡表面は平面で近似出来ると仮定して立てたモデルが正しいとの前提に立たなければ成立せず、 $r \approx 50 \text{ \AA}$ で D_b が最大になると言う現象や、 D_b とrとの関係は測定値がばらついていることを考慮すれば、他の拡散モデルも考察すべきである

うと考えられる。

[C] S. R. Pati, P. S. Maiya : Acta metallurgica 19 (1971) 807.

この場合は前述の二つの実験と異なり、駆動力が働く場合の気泡の動きから拡散機構を推定している。

彼等はCu単結晶に α 線を照射し、焼鈍で半径約 0.22μ のHe気泡を形成させた。次いでこの試料に歪を与え、 $840\sim 990^\circ\text{C}$ で加熱して再結晶粒界が気泡を掃き集める距離を時間の関数として求め、粒界移動の律速段階を気泡の移動と考えて拡散速度を求めた。またこれから気泡の移動を素地原子の表面拡散に依るとした場合の表面拡散速度を求めているが、活性化エネルギーは 53 kcal/mol となり通常の方法で得た値とあまり異ならない。しかしPre-exponential termは非常に小さく、Willertzの提案したモデルを考慮すべきだとしている。

しかしこの方法では同一試料をくり返して使うことが出来ないのでHeの導入量や歪の場所に依る不均一をさけることに注意せねばならない。

[D] K. Y. Chen, J. R. Cost : OOO-1799-8 (1972).

純Alに α 線を照射し、 550°C で焼鈍した場合の電気抵抗の変化と電子顕微鏡によるHe気泡の大きさと数の変化を調べている。彼等は気泡の成長を気泡の移動、合体に依るものとし、平均の気泡寸法と加熱時間の関係について実測値と計算値を比較しているが、Greenwoodのモデルを使うと実測値の方が数桁低くなることを見出した。そしてWillertzのモデルに改良を加えて、原子層が成長する面のみならず、原子がぬけて行く側のエネルギーも考慮し、活性化エネルギーは両面でのエネルギー変化と考えて式を導いている。

気泡拡散測定の問題点

気泡拡散の律速段階が原子面成長のための核生成であるとの考え方は既述の通りかなり妥当性があると思われ、また気泡を転位線で切って原子面に段を作ると気泡が動き易くなる⁸⁾ことから支持される。しかしこのモデルを実験によって裏付けるのは非常に難しい。

気泡の拡散測定は殆んどの場合に電子顕微鏡を使っており、またこの方法が現在考えられている範囲では最も有利であると考えられるが、この方法の問題点を以下に例記する。

- (1) 数多くの気泡(即ち視野)を観察せねばならない。
- (2) 電子線の回折条件で気泡と相互作用のある欠陥が見えたり見えなかったりする。
- (3) 薄い試料を用いねばならないが、試料表面と気泡との相互作用を考慮に入れねばならない。
- (4) 気泡の駆動力に注意せねばならない。

電子顕微鏡以外の方法としてはX線小角散乱(又は中性子線小角散乱)が考えられるが、この場合は測定技術からくるデータの不確かさの他に、気泡の大きさの時間に対する変化が非常に小さい²⁾と言う難点がある。即ちGreenwoodのモデルの場合には

$$r \propto t^{1/5}$$

多面体のモデルの場合には⁷⁾

$$r \propto t^{1/20}$$

となり、気泡の半径 r の変化は非常に小さい。

参 考 文 献

- 1) R. S. Barnes, D. J. Mazey : Proc. Roy. Soc. A275 (1963) 47.
- 2) G. W. Greenwood, M. V. Speight : J. nucl. Mat. 10 (1963) 140.
- 3) R. S. Barnes, R. S. Nelson : AERE-R4952 (1965).
- 4) A. B. Lidiard, R. S. Nelson : Phil. Mag. 17 (1968) 425.
- 5) R. S. Nelson, D. J. Mazey, R. S. Barnes : Phil. Mag. 11. (1965) 91.
- 6) L. E. Willertz, P. G. Shewmon : Met. Trans. 1 (1970) 2217.
- 7) K. Y. Chen, J. R. Cost : COO-1799-8 (1972)
- 8) W. B. Beeré : Phil. Mag. 25 (1972) 189.

3.4 中性子分光のセラミックス燃料への応用

原研 燃料物性研究室 那 須 昭 一

遷移元素，希土類金属およびアクチナイド原子が関係している磁性体の磁気電子の性質に関する詳細な情報の多くは，結晶場効果の研究から得られる。絶縁物に対しては，光吸収の実験が結晶場効果の研究の有力な武器となる。しかし金属や合金では，光子が伝導電子により散乱されるので，光吸収は研究武器として利用できない。従って，金属や合金の結晶場の研究は比熱や帯磁率の測定によって行なわれてきた。しかしこれらの実験結果は光吸収の実験結果にくらべて，間接的で積分的である。ところが中性子は，可視や赤外の光子と対照的に，固体の自由電子の存在に敏感でなく，非弾性散乱された中性子は分光学的情報を与えてくれる。従ってここ数年來，希土類金属の合金や金属間化合物の結晶場効果の研究に，中性子分光学の技術が使われてきている。

ここではまず，比熱および帯磁率と結晶場との関係を簡単に復習し，後に中性子分光学の実験の一例として，neodymium monopnictides についての実験結果を述べる。最後にセラミックス燃料（アクチナイド化合物）の研究に中性子分光学が利用できることを期待して（？），これら物質の磁性データをまとめておく。

結晶場によるエネルギー準位の分裂の結果，比熱に余分の寄与を生じる。これは Schottky 比熱と呼ばれる。簡単な場合として，2つのエネルギー準位がある場合，ショットキー比熱は

$$C_{\text{sch}} = \frac{N \varepsilon_1^2 g_0}{kT^2 g_1 [1 + (g_0/g_1) \exp(E_1/kT)]^2} \exp(E_1/kT)$$

$$= R \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \frac{g_0}{g_1 [1 + (g_0/g_1) \exp(\delta/T)]^2} \exp(\delta/T) \quad (1)$$

と書き表わされる¹⁾。ここで g_0 と g_1 はそれぞれ基底状態と励起状態の縮重で， E_1 はエネルギー間隔である。この Schottky 比熱の温度依存性を第1図に示す。この図のみどころは，比熱のピークが高温側に長く尾を引いている，各エネルギー準位の縮重の差によりピークの最大値の位置と，最大値自身がそれぞれことなることである。なお Schottky 比熱は電気四重極相互作用や磁氣的相互作用による核スピンのエネルギー準位の分裂に対しても観測されている。

一方最低エネルギーの軌道状態を $n=0$ とし， $n' \neq 0$ については $kT \ll |E_{0m} - E_{n'm'}|$ ， $kT \gg |E_{0m} - E_{0m'}|$ とすると，帯磁率は

$$\chi = \frac{N}{2S+1} \sum_{m, m'} \frac{|\langle 0m | \mu_z | 0m' \rangle|^2}{kT} + \frac{2N}{2S+1} \sum_{\substack{m, n, m' \\ n' \neq 0}} \frac{|\langle 0m | \mu_z | n'm' \rangle|^2}{E_{n'm'} - E_{0m}} \quad (2)$$

と書き表わされ²⁾, Curie の法則を与える低振動数項と, Van Vleck の Constant Paramagnetism を与える高振動数項の和で与えられる。これらの比熱や帯磁率のデータはそれなりに結晶場に関する有用な情報源となるが, あくまでも熱力学的データである。ところで中性子分光学にとって希土類化合物が都合のよい試料である理由は, 結晶場による 4f 電子がよく局在化しておりその基底状態の全エネルギー分裂巾が, 熱中性子エネルギーにくらべて適当な大きさで, かつ

1. 磁気転移温度にくらべてずっと大きい
2. スピン-軌道相互作用にくらべてずっと小さい
3. J 単位間の分裂巾よりずっと小さい

からである。

現在まで筆者が入手している文献から, 中性子分光学の行なわれた研究所, 研究物質, および分光器を第1表にまとめておく。このなかから, デンマークの Risø で行なわれた neodymium monopnictides の研究を1例として紹介する。

neodymium monopnictides の結晶構造は室温で岩塩型で, 転移温度以下で正方晶気味に少し歪んでいる。磁性はおもに, Nd^{+3} の3ヶの 4f 電子に起因していると考えられる。 Nd^{+3} の基底状態は分光学的記号で ${}^4I_7 = 9/2$ と書き表わせる。比熱や帯磁率の測定から評価される立方結晶場による 4f 電子の基底状態 $J = 9/2$ の全エネルギー分裂巾は 100 ~ 200 K である。一方 neodymium monopnictides は, 第2表に示すように, 窒化物は強磁性体, 他は反強磁性体で, その転移温度は結晶場による分裂巾にくらべてずっと小さい。Lee 達¹⁹⁾によると, 立方晶の結晶場ポテンシャル V は,

$$V = W \left(\frac{x}{F(4)} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1-|x|}{F(6)} (O_6^0 - 21O_6^4) \right) \quad (3)$$

$$A_4 \langle r^4 \rangle \chi_4 F(4) = Wx$$

$$A_6 \langle r^6 \rangle \chi_6 F(6) = W(1-|x|)$$

と書き表わせる。各記号の意味は Lee 達¹⁹⁾ の論文にゆずるが, $J = 9/2$ の基底状態は, このポテンシャルの中で第2図に示すように, 1ヶの二重状態 (I_6^0) と2ヶの四重状態 ($I_6^{(1)}$ と $I_6^{(2)}$) に分裂する。

一方一つの中中性子が最初運動エネルギーおよび運動量が

$$\hbar k_0^2 / 2M, \hbar k_0$$

の状態にあったのが試料を通過した後,

$$\hbar k_1^2 / 2M = \hbar^2 k_0^2 / 2M - \hbar\omega$$

$$\hbar k_1 = \hbar k_0 - \hbar q$$

の状態に移った時、ボルン近似を使って、N個の系の結晶場遷移の熱中性子微分断面積 $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ は、

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \left(\frac{1.91 e^2}{2mc^2} g_J \right)^2 F^2(Q) \frac{k_1}{k_0} \sum_{n,m} \rho_n |\langle m | J_{\perp} | n \rangle|^2 \delta\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega\right) \quad (4)$$

と書き表わせる。ここで $F(Q)$ は構造因子、 $|n\rangle$ と $|m\rangle$ とはエネルギー準位 E_n と E_m とに対応する結晶場準位の固有関数、 J_{\perp} は全角運動量オペレーターの散乱ベクトル Q に直角な成分である。非弾性散乱遷移確率 $|\langle m | J_{\perp} | n \rangle|^2$ は Birgeneau²⁰⁾ によって計算されており、neodymium monopnictides の $J = 9/2$ の場合を第3図に示す。

実験で観測されるエネルギー・スペクトルが結晶場遷移によるものか、フォノン散乱によるものかは、スペクトル強度の Q 依存性と温度依存性によって区別できる。すなわち結晶場遷移の場合は、熱中性子微分断面積を示す(4)式から、散乱ベクトル Q が增大するとともに、 $F^2(Q)$ が減少し、スペクトルの強度は減少し、結晶場準位の系はボルツマン統計に従うのに対して、フォノン散乱による場合は、逆にスペクトル強度は Q^2 とともに強くなり、フォノンはボーズ統計に従う。結晶場遷移によるものと同定されたピークのエネルギーと強度をエネルギー準位を示す第2図と、結晶場遷移確率を示す第3図と比較検討して、結晶場分裂の詳細な情報を得ることができる。

第1表に示すように、中性子分光の実験は、triple-axis 分光器か time-of-flight 分光器を使って行なわれている。第4図に triple-axis 分光器の一種である multi-angle reflecting crystal 分光器 (MARX 分光器) のスケッチを示す。この分光器の特徴は、通常の triple-axis 分光器にくらべてより大きな立位角 ψ で散乱される中性子を測定できることである。実験で得られたスペクトルを解析するにあたって、装置の分解能等の詳細な知識が必要であるが、ここでは省略し、Kjem と Reynolds の論文²¹⁾ にゆずる。第4図で、1は原子炉、2は黒鉛のモノクロメーターで、黒鉛で反射された中性子は、液体窒素温度に冷却された 10 cm の Be を通過すると、 5.0 meV のエネルギーに対応する 4.06 \AA の波長の中性子となる。3は試料、4は黒鉛または亜鉛単結晶の結晶分析器で、5の position sensitive ^3H カウンターで検出する。試料は粉末で、 $5 \times 40 \times 45 \text{ mm}^3$ の板状か、直径 10 mm 、高さ 50 mm のアルミのキャプセルに封入されている。測定時間は14から39時間である。

第5図に装置のエネルギー分解能および散乱ベクトル Q とともに、neodymium monopnictides に対するエネルギー・スペクトルの実験結果を示す。結晶場による二重項間と四重項間の零遷移エネルギーに対応するピークは、核のインコヒーレント弾性散乱による強度の強いピークと重なっているが、前者の半値巾の方が後者の半値巾にくらべて大きいので前者による寄与分が、零ピークの両側に裾を引いている。 $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ 、 $\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_6$ 、および $\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ 遷移の対応づけは、第2図と第3図を考慮して行なうことができる。なお NdSb に対する 120 K および 230 K におけるエネルギー・スペクトルの強度を比較検討すると、これらのスペクトルは結晶場遷移に起因することがわかる。

装置の分解能等を考慮し、各エネルギー・ピークをガウス型で近似して求めた各ピークの遷移エネルギー、ピーク巾およびピークの強度を第3表に示す。なおピーク強度の計算値は(4)式

から求めたものである。第4表に、エネルギー・スペクトルから得られたエネルギー分裂巾と(3)式から求めたLee 達による結晶場パラメーターの値を示す。 $A_4 \langle r^4 \rangle$ から求めたNdP, NdAs およびNdSbの実効電荷はそれぞれ-2.0, -2.1, -1.9となるが, $A_6 \langle r^6 \rangle$ から求めたそれらは-6.3, -6.8, -6.4となり、簡単な点電荷模型では説明できない。

一方、Aeby 達²²⁾によるNdPとNdAsの比熱の測定結果を第6図に示す。図(a)の1, 2, 3, は各々NdP, LaPおよびLuPの比熱, 4はLaPとLuPの比熱を考慮して求めたNdPの格子の寄与による比熱, 5はNdPのSchottky比熱, 6は中性子分光による実験結果から得られた結晶場エネルギー分裂巾から計算で求めたSchottky比熱である。NdAsに対する同様な結果を図(b)に示す。曲線5と6とが比較的よい一致を示すことは注目値する。

actinide carbides, actinide mononictides, および actinide monochalcogenides は将来の高温、高出力をめざす有望な原子炉燃料とみなされている。

このうち、代表的なウラン化合物の磁性体の転移温度とウラン原子間距離との関係を第7図に示す²³⁾。また第5表にGrunzweig-Genossar²⁴⁾がウラン化合物の磁気エントロピーから評価した結晶場エネルギー分裂巾を示す。このようなアクチナイド化合物の磁性は結晶場の影響を受けた5f電子に起因している。しかし、アクチナイド化合物は次の点で、中性子分光に都合のよい物質ではないと考えられる。すなわち、

1. アクチナイド化合物の結晶場エネルギー分裂巾は大きくて、Jがよい量子数でない。
2. アクチナイド化合物の5f電子は、希土類化合物の4f電子にくらべて、空間的によりひろがっており、valence電子によって充分遮蔽されていない。
3. アクチナイド化合物の磁気転移温度は、結晶場エネルギー分裂巾にくらべて小さいとはいえず、比較的高い。

従って現状では、アクチナイド化合物の磁性を、中性子分光の手法で調べるのは不可能であるろうが、装置の分解能の向上とともに、セラミックス燃料(アクチナイド化合物)の研究に中性子分光が利用できることを期待している。

参 考 文 献

- 1) E. S. R. Gopal: Specific Heats at Low Temperatures (Plenum Press, New York, 1966) p.103.
- 2) J. Kanamori: Jisei (Magnetism) (Baifukan, Tokyo, 1968) p.44. [in Japanese]
- 3) K. C. Turberfield, L. Passell, R. J. Birgeneau and E. Bucher: Phys. Rev. Letters 25 (1970) 752.
- 4) K. C. Turberfield, L. Passell, R. J. Birgeneau and E. Bucher: J. appl. Phys. 42 (1971) 1746.
- 5) R. J. Birgeneau, E. Bucher, L. Passell, D. L. Price and K. C. Turberfield: J. appl. Phys. 41 (1970) 900.
- 6) R. J. Birgeneau, E. Bucher, J. P. Maita, L. Passell and K. C.

- Turberfield: Phys. Rev. B. 8 (1973) 5345.
- 7) R. J. Birgeneau, E. Bucher, L. Passell and K. C. Turberfield: Phys. Rev. B 4 (1971) 718.
 - 8) H. L. Davis and H. A. Mook: Proc. 1973 Magnetism Conference, Boston (1973).
 - 9) H. L. Davis and H. A. Mook: AIP Conference Proceedings (American Institute of Physics, 1973) p. 1548.
 - 10) B. D. Rainford, K. C. Tuberfield, G. Busch and O. Vogt: J. Phys. C: Solid State Phys. 1(1968) 679.
 - 11) R. Chamard Bois, J. Rossat - Mignod, K. Knorr and W. Drexel: Solid State Commun. 13 (1973) 1549.
 - 12) A. Furrer, W. Hälg and T. Schneider: Neutron Inelastic Scattering Vol. II (IAEA, Vienna, 1968) p.133.
 - 13) A. Furrer, J. Kjems and O. Vogt: J. Phys. C: Solid State Phys. 5 (1972) 2246.
 - 14) B. R. Cooper, A. Furrer, W. Buehrer and O. Vogt: Solid State Commun. 11 (1972) 21.
 - 15) A. Furrer, W. Bührer, H. Heer, W. Hälg, J. Benes and O. Vogt: Neutron Inelastic Scattering (IAEA, Vienna, 1972) p.563.
 - 16) A. Furrer, W. Hälg and T. Schneider: Helv. phys. Acta 40 (1967) 821.
 - 17) P. Fischer, A. Furrer, H. Heer, W. Hälg, P. Schobinger-Papamantellos, A. Niggli, O. Vogt, J. Kjems and B. Rainford: Conference Digest No. 3 Rare Earths and Actinides, (The Institute of Physics, London and Bristol, 1971) p.205.
 - 18) H. Heer, A. Furrer, E. Walker, A. Treyvaud, H. G. Purwins and J. Kjems: J. Phys. C: Solid State Phys. 7 (1974) 1207.
 - 19) K. R. Lee, M. J. M. Leask and W. P. Wolf: J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1381.
 - 20) R. J. Birgeneau: J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 59.
 - 21) J. K. Kjems and P. A. Reynolds: Neutron Inelastic Scattering (IAEA, Vienna, 1972) p.733.
 - 22) A. Aeby, F. Hulliger and B. Natterer: Solid State Commun. 13 (1973) 1365.
 - 23) H. H. Hill: Nuclear Metallurgy, 17 (1970) 2.
 - 24) J. Grunzweig-Genossar: Solid State Commun. 8 (1970) 1673.

第 1 表

1. Brookhaven National Laboratory
 (PrX X=P, As, Sb, Bi)^{3), 4), 5)}, (PrY, Y=S, Se, Te)⁴⁾,
 (AP, A=Ce, Nd, Ho, Er, Tm, Yb)⁶⁾, Tmsb⁷⁾
 slow chopper time-of-flight spectrometer
2. Oak Ridge National Laboratory
 (TmAs, TmBi)⁸⁾, prN⁹⁾
 magnetically-pulsed time-of-flight spectrometer
3. Atomic Energy Research Establishment, Harwell
 (CeAs, CeSb)¹⁰⁾
 pluto twin-rotar time-of-flight spectrometer
4. Institute Laue-Langevin
 HoRh¹¹⁾
 pseudo statistical chopper time-of-flight spectrometer
5. Kernforschungszentrum, Karlsruhe
 (CeAs, Ce_{0.7} Y_{0.3} As)¹²⁾
 rotating crystal time-of-flight spectrometer
6. Forsøgsstation Risø, Roskilde
 (NdP, NdAs, NdSb)¹³⁾ Er_c Y_{1-c} Al₂¹⁸⁾
 multi-angle reflecting crystal spectrometer
7. Federal Insultefor Reactor on Research, Würenlingen
 (Ce_{0.5} Y_{0.5} Sb, Ce_{0.1} Y_{0.9} Sb, Ce_{0.1} La_{0.9} Sb)¹⁴⁾, (CeP, CeAs,
 CeBi, Ce_{0.5} Y_{0.5} Sb)¹⁵⁾ CeAs¹⁶⁾ (NdP, NdAs, NdSb)¹⁷⁾
 triple-axis spectrometer

第 2 表

	T _N or T _c -, K	
NdN	27.6	ferromagnetic
NdP	11	antiferromagnetic
NdAs	12.5	"
NdSb	15.5	"
NdBi	24	"

第 3 表 (a)

	NdP 120 K	NdAs 120 K	NdSb 120 K	NdSb 290 K
quasielastic σ (meV)	1.5 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.4 ± 0.8	1.4 ± 0.8
$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ Δ (meV)	2.8 ± 0.1	2.6 ± 0.1	1.2 ± 0.4	1.3 ± 0.4
σ (meV)	1.4 ± 0.2	0.8 ± 0.2	1.3 ± 0.8	1.3 ± 0.8
$\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_6$ Δ (meV)	11.0 ± 0.7	10.9 ± 0.4	7.8 ± 0.5	7.5 ± 0.7
σ (meV)	2.1 ± 0.9	1.5 ± 0.4	0.9 ± 0.4	1.0 ± 0.5
$\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ Δ (meV)	14.6 ± 0.3	13.5 ± 0.1	8.9 ± 0.1	9.0 ± 0.1
σ (meV)	3.1 ± 0.6	2.4 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2

(b)

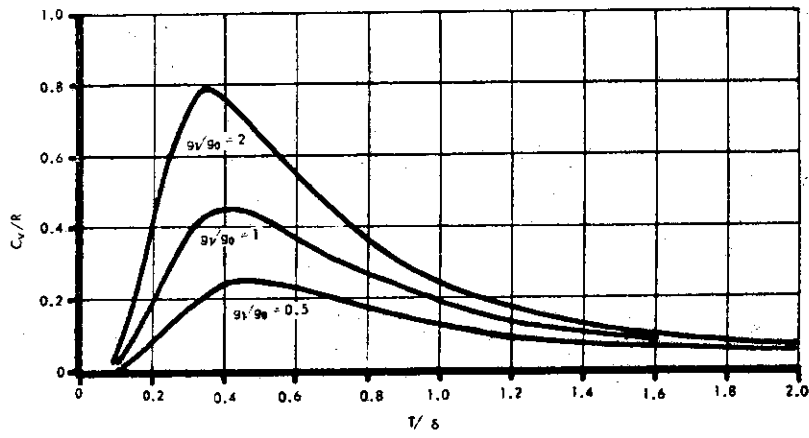
	NdP 120 K	NdAs 120 K	NdSb 120 K	NdSb 290 K
quasielastic cal	182	168	118	123
obs	160 ± 24	158 ± 17	92 ± 23	103 ± 23
$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ cal	40	38	27	24
obs	33 ± 6	23 ± 5	29 ± 10	23 ± 10
$\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_6$ cal	20	1.8	1.9	2.6
obs	2.6 ± 1.0	2.1 ± 0.5	1.9 ± 0.6	3.8 ± 1.0
$\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ cal	10	10	10	14
obs	10 ± 3	10 ± 2	10 ± 1	14 ± 2

第 4 表

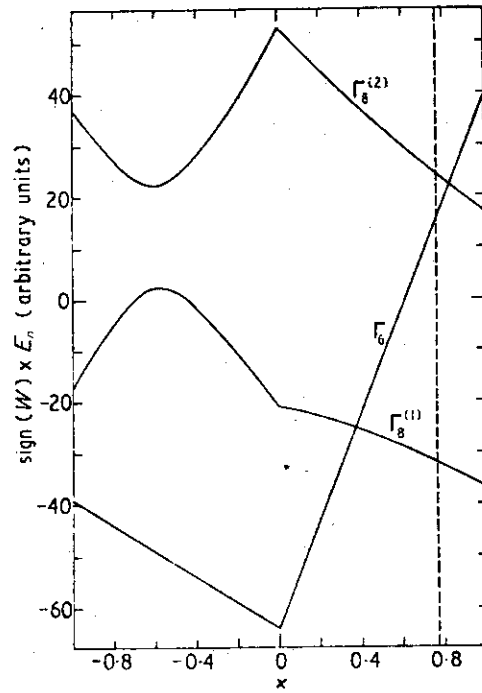
	NdP 120 K	NdAs 120 K	NdSb 120 K	NdSb 290 K
x	0.765 ± 0.003	0.766 ± 0.002	0.783 ± 0.007	0.779 ± 0.008
W (meV)	-0.251 ± 0.005	-0.243 ± 0.002	-0.161 ± 0.002	-0.162 ± 0.002
$A_4 \langle r^4 \rangle$ (meV)	11.4 ± 0.3	10.6 ± 0.2	7.2 ± 0.2	7.2 ± 0.2
$A_6 \langle r^6 \rangle$ (meV)	0.64 ± 0.03	0.59 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.37 ± 0.02
a (Å)	5.838	5.970	6.326	6.337

第 5 表

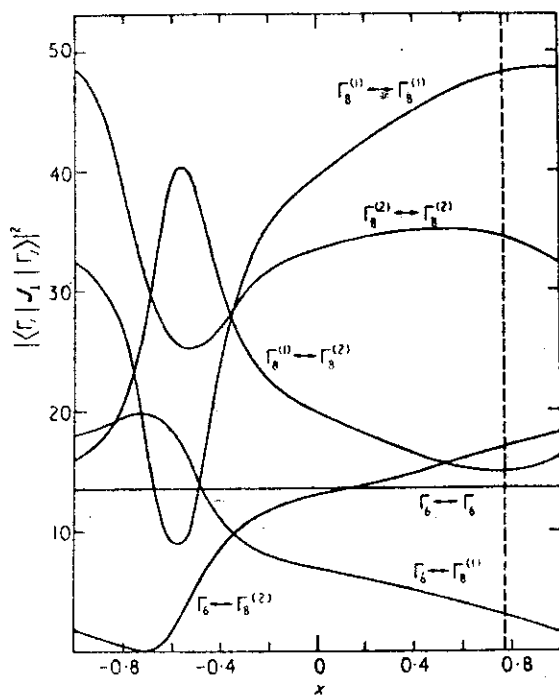
Compound	$T_{N,C}$ (°K)	$(S_m)_{exp}$ (cal.deg ⁻² g.ion ⁻¹)	Refer- ence	x	$\Delta E_{12}^*/K$ (°K)	$\Delta E_{12}^m/K$ (°K)	T_{max} (°K)
UN	52	0.15	2	5.6	290	185	110
		0.17	8	5.4	280		
UP	22.5	0.45	3	2.8	340	270	110
	121	0.74	1.19				
US	180	1.63	9	2.2	400	430	130
USe	161	1.05	10	3.0	485	410-510	160
U ₃ P ₄	136.5	0.51	3	4.1	560	330	200
	$g_2 = 2$			3.5	480		180
	138	1.03	11	3.	415	330	120
	$gg_2 = 2$			2.4	330		130
U ₂ N ₃							
(UN _{1.59})	94	0.12	2	5.8	545		190
(UN _{1.73})	33	0.05	2	6.8	220		70
UP ₂	203	1.31	12	2.6	530	580	180
UOTe	160	1.07	13	3.0	480	310	160
USe ₂	13	0.16	14	5.4	70		23
β -UH ₃	171	1.18	15				
β -UD ₃	168	1.19	16	2.8	475	460	160



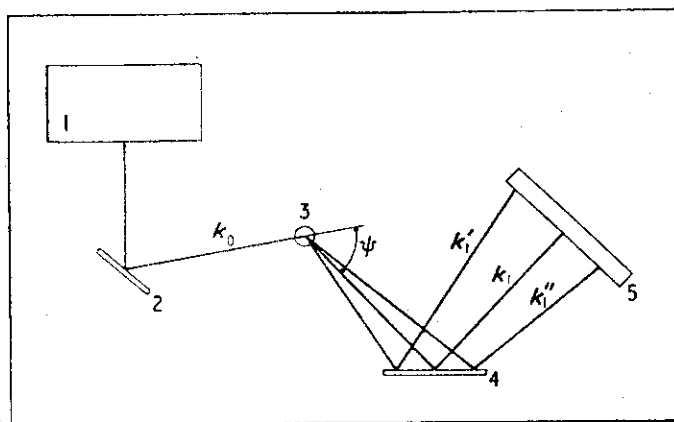
第 1 図



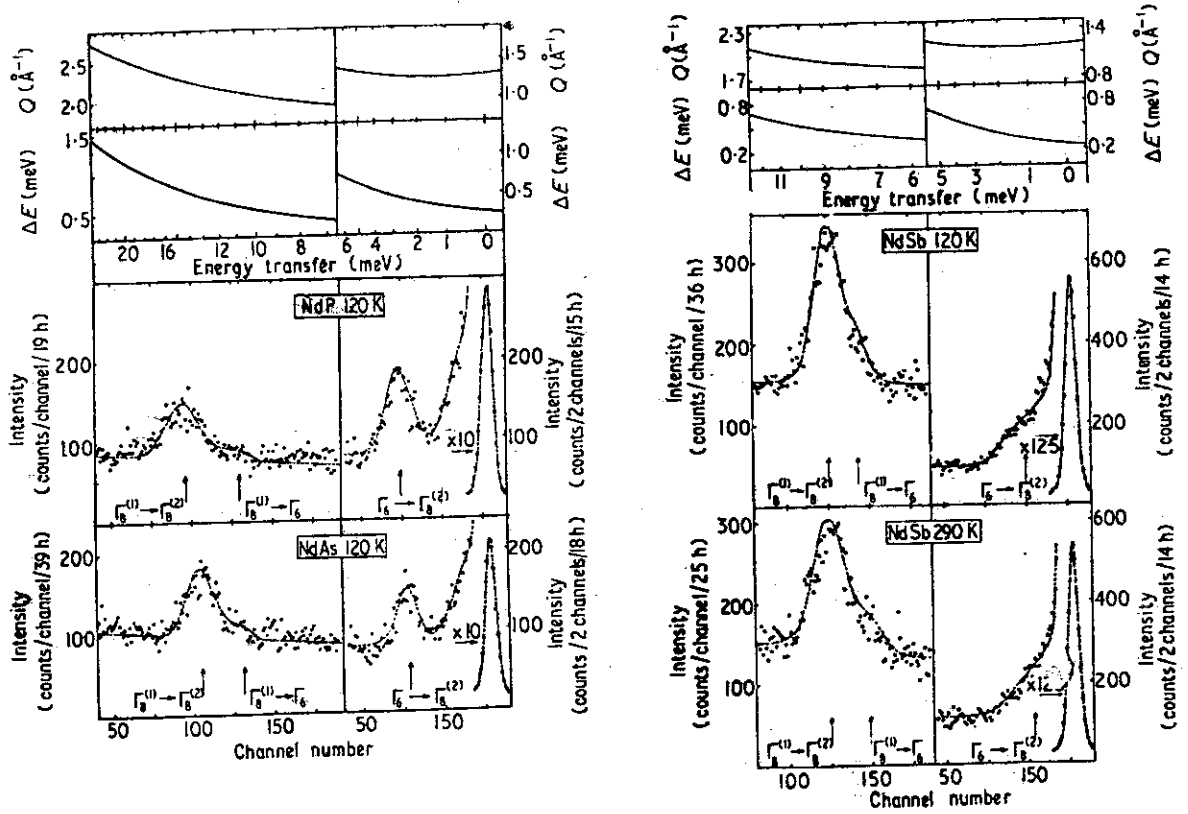
第 2 図



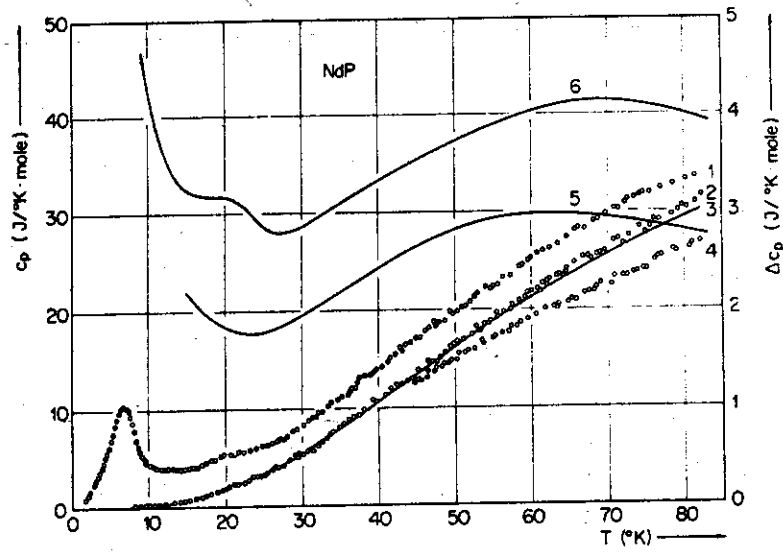
第3図



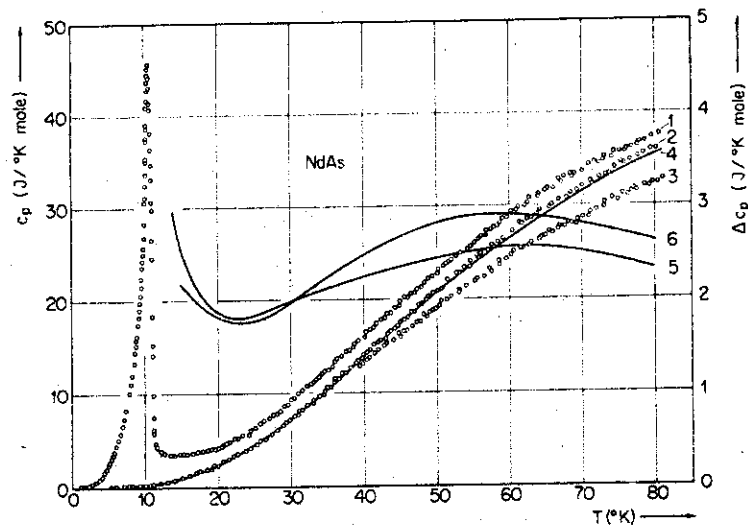
第4図



第 5 図

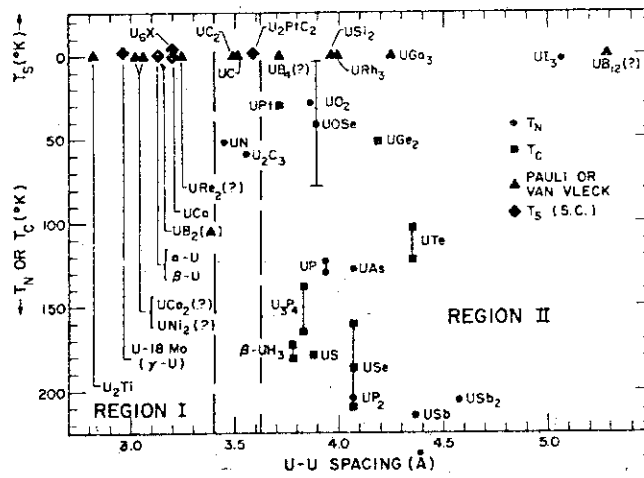


(a)



(b)

第6図



第 7 図

Table Captions

- 第 1 表 Institutes, material and spectromator reported in the papers.
- 第 2 表 Transition temperatures of neodymium monopnictides.
- 第 3 表 (a) Observed energies and width (full width at half maximum) of the crystal field transition peaks in the neodymium monopnictides.
 (b) Observed and calculated intensities of the crystal field transition peaks. The intensities are normalized to the value 10.0 for the $\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ transition at 120 K.
- 第 4 表 Lea, Leask and Wolf parameters x , W and crystal field parameters $A_n \langle r^n \rangle$ in the neodymium monopnictides. a is the lattice constant.
- 第 5 表 The experimentally determined entropy of ordering S_m of certain magnetic uranium compounds, the crystal field splittings E_{12} as derived from S_m (column 6) and E_{12}^m splittings obtained from magnetic measurements⁶ (column 7)¹².
 $x = (E_2 - E_1) / kT_b$ T_{max} is the temperature of the maximum of the Schottky specific heat in a non-ordering system with the same crystal splitting as in column 6. Apart from the cases indicated, all calculations are for $g_2 = 3$.

Figure Captions

- 第 1 図 Schottky heat capacity of a two-level system for several values of g_1/g_0 (1).
- 第 2 図 Eigenvalues of equation (3) for Nd^{3+} . The broken line indicates the value of x found for the neodymium monopnictides.
- 第 3 図 Crystal field transition probabilities for Nd^{3+} calculated from the eigenfunctions. The broken line indicates the value of x found for the neodymium monopnictides.
- 第 4 図 Schematic sketch of a multi-angle reflecting crystal spectrometer. 1, neutron source (reactor); 2, monochromator crystal; 3, sample; 4, analyser crystal; 5, position sensitive detector. The scattering angle is φ . K, K' refer to the incoming and outgoing neutron wavevectors respectively.
- 第 5 図 Energy spectra of neutrons scattered from polycrystalline NdP and NdAs at 120 K and NdSb at 120 K and 290 K. The broken lines are the result of a least squares fitting procedure. The instrumental resolution is given by ΔE . Q denotes the modulus the scattering vector.
- 第 6 図 (a) Specific heat data on NdP, LaP and LuP.
1, 2 and 3: specific heat C_p of NdP, LaP and LuP respectively.
4: nonmagnetic contribution to C_p of NdP. 5: magnetic contribution to C_p of NdP. 6: Schottky anomaly calculated with the data of Furrer.
(1-4: scale on left; 5 and 6 scale on right)
(b) Specific heat data on NdAs, LaAs and LuAs.
1 to 6 analogous meaning as in (a).
- 第 7 図 Empirical grouping of U ions in various environments into regions of "nonmagnetic" and "magnetic" behavior according to the average spacing between the ions.

3.5 中性子ラジオグラフィについて

原研 反応度安全開発室 富井 格 三

1. はじめに

中性子ビームの工学的応用として重要なものに中性子ラジオグラフィがある。近年の原子力発電の普及は著しいものがあり、それとともに原子炉燃料、材料の検査を行なうに極めて有力な技術である中性子ラジオグラフィは日増に重要度を高めてきた。また、一般産業にあっても、X線または γ 線ラジオグラフィでは困難な検査の多くがこれで実施できるので、根づよい関心が寄せられている。

中性子ラジオグラフィは中性子断面積の違いを利用するので、同位元素同志または原子番号の近い物質の識別、プラスチック等の軽物体の検査などX線または γ 線ラジオグラフィでは実施困難な識別、検査ができることや強い放射性物体でも像が得られることなどの特長を有する。

しかし、利用状況をみるとまだ十分普及されるまでには至っていない感が深い。主な理由は原子炉施設以外で中性子ビームが身近かに得られないことにあるが、撮像技術上にも改良の余地があり、中性子ビームの量、質にも問題がある。撮像技術の改良と相まって可搬な強力中性子源の開発が期待されているが、中性子ビームの質の向上も必要である。冷、熱、熱外、高速の別のビーム、更には十分な強度の単色ビームが容易に利用できれば、定性的利用に留まっている現状を定量化へと前進させることができるからである。

以下、中性子ビームの工学的応用の一つである中性子ラジオグラフィの現状を紹介し、基礎、応用相互の連繋の一助としたい。

2. 中性子ラジオグラフィに用いる中性子ビーム

中性子ラジオグラフィを実施するにはかなりの強さの或る程度コリメートされた中性子ビームが必要である。中性子ビームは実用としては現在ほとんど原子炉からのビームが利用される。中性子束は $10^5 \text{ n/cm}^2 \text{ sec} \sim 10^8 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ の熱中性子または熱外中性子が適当である。コリメーションは被写体の厚さにもよるが、通常は $L/D \approx 100$ 程度もあれば十分である。 γ 線量はフィルムを直接曝す技法(直接法)を考慮し、 $\phi (\text{ n/cm}^2 \text{ sec}) / \gamma (\text{ mR})$ 比を 10^5 以上とする。このようなビームは原子炉では1 MW炉程度で炉心をTangentialに接する10 cm径の直管またはコーン形状管5~6 m長の出口で得られる。

原子炉以外の ^{252}Cf 、 Sb-Be 等、さらには加速器といった中性子源からは中性子ラジオグラフィに必要な十分な熱中性子ビームが得られない。 ^{252}Cf 1 mgで $10^4 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ の熱中性子ビームが形成できる程度であり、1枚の撮像に数時間要する。

定性的な検査、識別では、原子炉の単管ビームなどで十分であるが、検査では材料、構造の精緻な判定ができることが望ましいし、また像濃度の定量的識別が可能になればより有利であ

る。そのためには単色エネルギーの中性子が得られるようにしたい。フィルター材を各種組合せてかなり中性子エネルギーの選別ができるが、簡便な中性子回析装置等が利用できれば理想的である。この場合、単色の程度は $\Delta E/E \approx 100\%$ またはそれ以上のブロードビームでもよいが、強度が大にでき、さらにエネルギーが1 eV程度まで伸ばれば、定量の実用化が大いに期待できる。炉燃料中のPuインクルージョンの判定、Pu生成量の決定など原子力分野での期待は大きい。

4. 中性子ラジオグラフィの撮像技法

中性子ラジオグラフィの技法は主として転写法と直接法があげられる。転写法は被写体を透過した中性子による箔の放射化像をフィルムに密着、転写する方法であり、箔はDy, Inの金属箔が最も良く使われる。直接法はフィルムと箔(コンバータ)を密着して一緒にビームに曝す方法で、コンバータとしてGd金属箔、 ${}^6\text{LiF}$ とZnS(Ag)の粉末混合板などが用いられる。感度、分解能とも、直接法が優れているが、使用済燃料のごとく強裂な放射能をもつ被写体には使用できない。第1表は各種のコンバータ、フィルムの組合せに対する感度(フィルム濃度1.5を与える熱中性子曝射量)を示したものであり、このうち、代表例として、転写法ではDy金属箔とX線フィルム、直接法ではGd金属箔と片面塗布超微粒子X線フィルム(例えば表のコダックR)、および、 ${}^6\text{LiF} + \text{ZnS(Ag)}$ とネオバンSSの組合せが推挙できる。

ZnSのごときシンチレータを使用するコンバータは感度が高く、作り方によっては分解能もかなり良好にすることができるが、まだ技術的に未完成で、今後大いに開拓を要する。現在 ${}^6\text{LiF} : \text{ZnS(Ag)} : \text{不飽和ポリエステル}$ 重量比1:1:1程度で定性的な実用にのみ供し得るものが得られている。シンチレータ型コンバータでは低 γ 感度とする注意が必要であり、そのためにはZnSの量を少な目にする。その場合第1図のごとくZnS量を減じても感度はそれほど減少しないことが確認されている。

このほか、特殊技術として、テレビ映像、立体像、ピンホール映像(炉心照射物の監視用)などが挙げられるが、今後の問題である。

5. 中性子ラジオグラフィの利用情況

利用状況は原子力分野を中心に広範囲にわたるが、原子力分野では実用の域に達しているものの、一般産業ではまだ試験的利用の段階で、現在、加速器、 ${}^{252}\text{Cf}$ 等の簡便な中性子源を利用する努力が重ねられている。

原子炉ビームによる像は極めて鮮明で、中性子ラジオグラフィの特徴が明確に示される。第2図は転写法による試験用炉燃料の撮像例で、(a)、(b)は中性子、(c)はX線である。X線では単に黒くなる燃料部が中性子では濃淡が明らかで、特に露出を適性にした(b)では、ペレットの中央部の細孔が確認できる。また、第3図は燃料破壊実験を行なった前後の写真で、X線よりもむしろ中性子によって検査、判定が明確にできるようになった。原子炉制御材の検査も格好の対象である。

中性子ラジオグラフィは技法によって像質にかなりの差が生ずる。第4図はマイクロモータの撮像例で、転写法と直接法およびX線との差を示す。直接法によって、間接法で不鮮明な部

分がかなり細部まで鮮明になる。中性子エネルギーを変え（例えば熱中性子を遮断する）、適当なコンバータと組合せると特徴的な撮映ができるが、その1例として、先に示したごとく、プルトニウムの共鳴断面積を利用したウラン中のプルトニウムの識別、定量がある。このほか、物質固有の共鳴断面積に着目するとかなりの有用性が期待できる。

一般利用として特色ある例は、機械内の有機物の検査、ライニング材の腐食漏水検査、ジェット噴射の良否、銀ろう付の検査、 ^3He ガスを混入させたガス体の挙動観察、その他多くの例があげられる。さらには動植物、生体の検査にも有用である。第5図はX線では撮影困難なヒトデの中性子ラジオグラフィで、組織の細部をよく判別することができる。

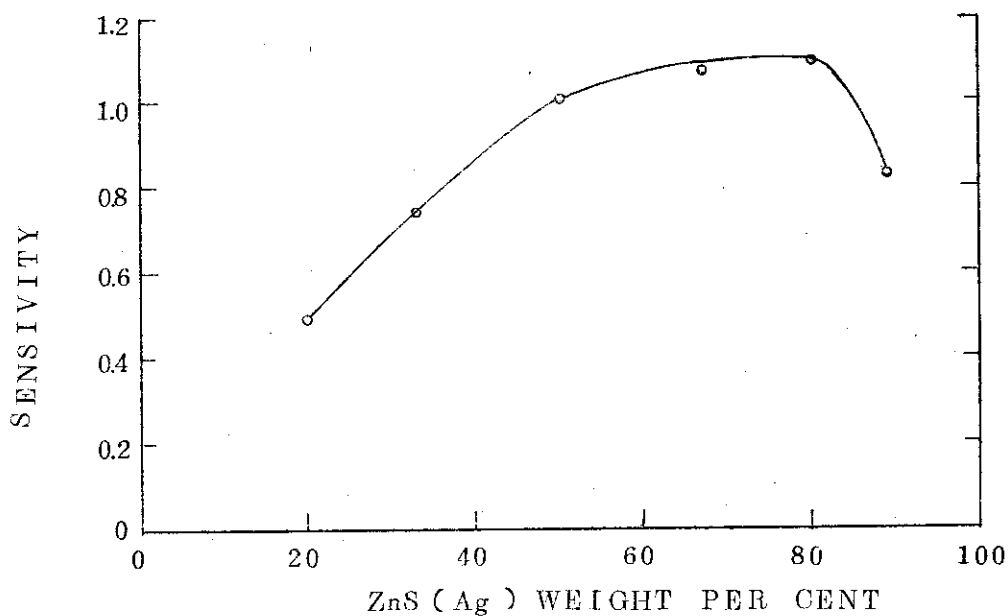
このように中性子ラジオグラフィは多くの分野で有効な検査識別の手段となり得るが、現在は、使用した炉燃料、炉材料のように、強い放射能を持っているためX線では不可能な被写体が主な対象となっている。現状の利用状況と技術的レベルを概括的に示すと第2表、第6図のようになる。全般的に試験段階から実用への移行しつつあるが、今後定性的利用ばかりでなく、定量的利用も一段と推進させることが望まれる。そのためには、すでに示したごとく、簡便な中性子源の開発、高感度、鮮明な像が得られるコンバータの改良、単色中性子ビームなど特色ある線源の開発が必要であり、中性子回析研究の分野における本応用への理解が今後大いに期待されている。

参 考 文 献

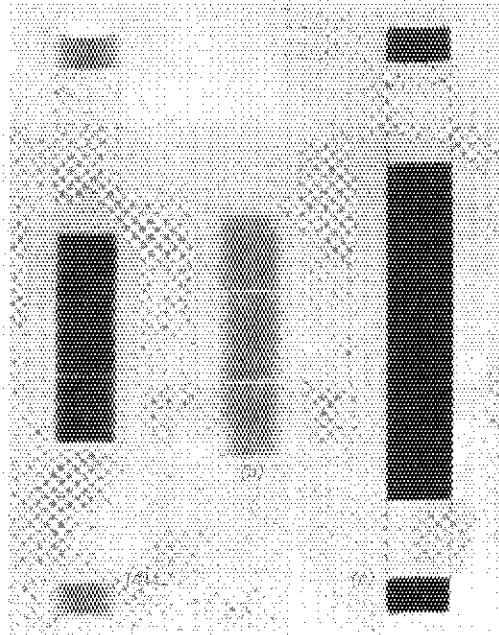
- 1) H. Berger: "Neutron Radiography" (1965), Elsevier Publ. Co.
- 2) K. Tomii et al.: "Neutron Radiography Experiments at JRR-4, (I)"
J. nucl. Sci. Tech. 11 (1974) 153.

第1表 コンバータ, フィルムの組合せによる感度, 分解能の比較

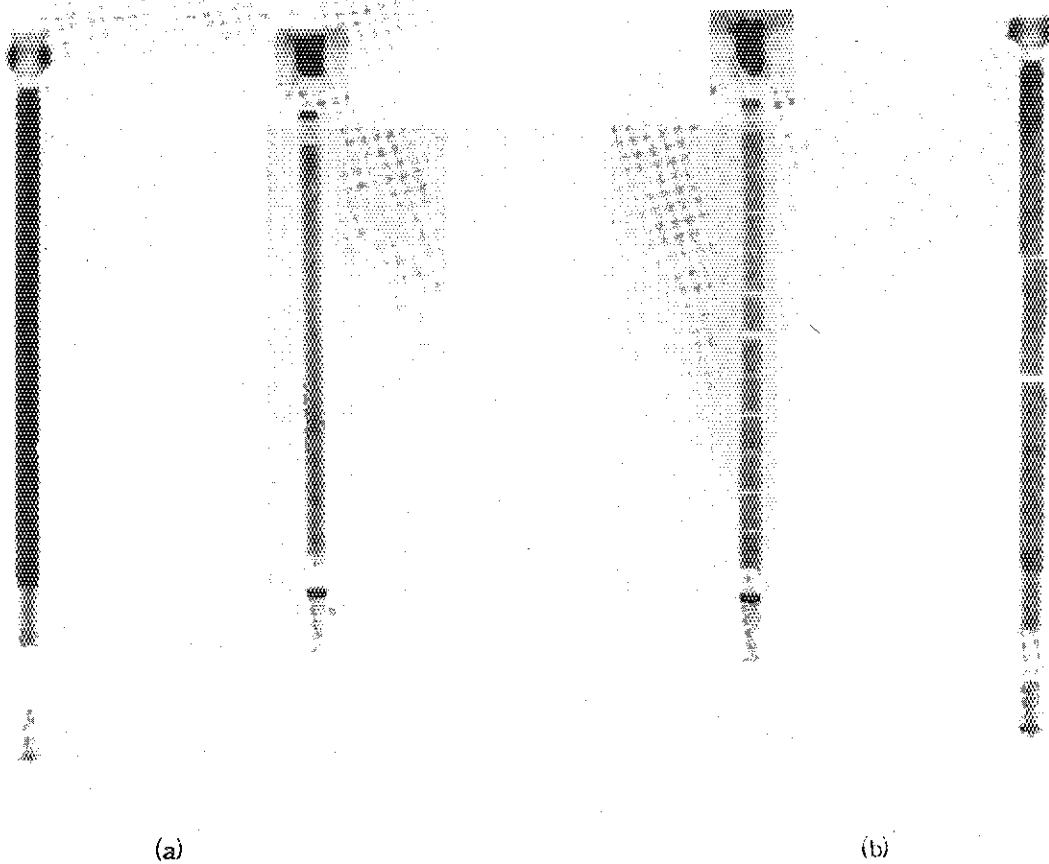
methods	converter	film	neutron exposure(nvt) with film density 15	resolution (μ m)	contrast
DEM (直接法)	ZnS(Ag) + LiF	Neopan SS	3.5×10^7	0.16	0.35
		Kodak Type R	4.5×10^7		3.5
		Minicopy	1.5×10^8		1.8
	ZnCdS(Ag)+LiF	Neopan SS	2.6×10^7		
	CaWO ₄ + LiF	Neopan SS	3.1×10^8		
	ZnS(Ag)+Gd ₂ O ₃	Neopan SS	2.2×10^8		
	Cd(metal foil)	Kodak Type R	9.3×10^8	0.046	4.5
TEM (転写法)	In	Fuji #100	$\sim 5 \times 10^9$	0.22	3.3
	Dy	Kodak Type R	$\sim 2 \times 10^{10}$	~ 0.07	3.7



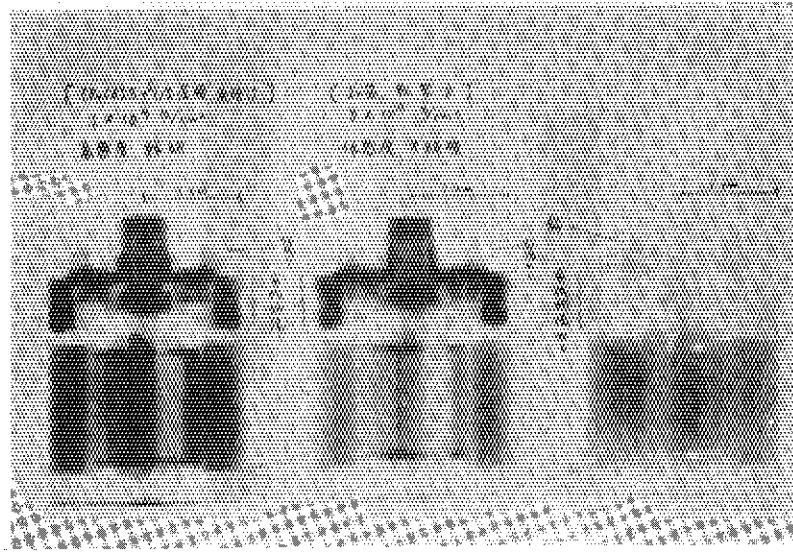
第1図 ⁶LiF/ZnS 比に対するコンバータの感度



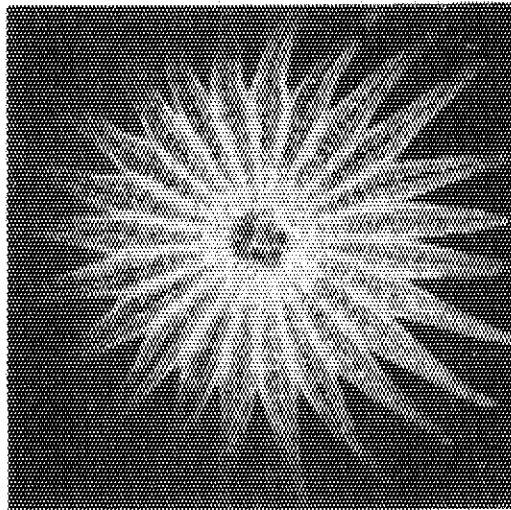
第2図 照射試験用炉燃料の中性子ラジオグラフィとX線ラジオグラフィの比較
(a) 中性子ラジオグラフィ, (b) 同左, 露出小, (c) X線ラジオグラフィ



第3図 試験用炉燃料の実験前後の透過写真, (a)では右, (b)では左が中性子ラジオグラフィ
(a) 実験前 (b) 実験後



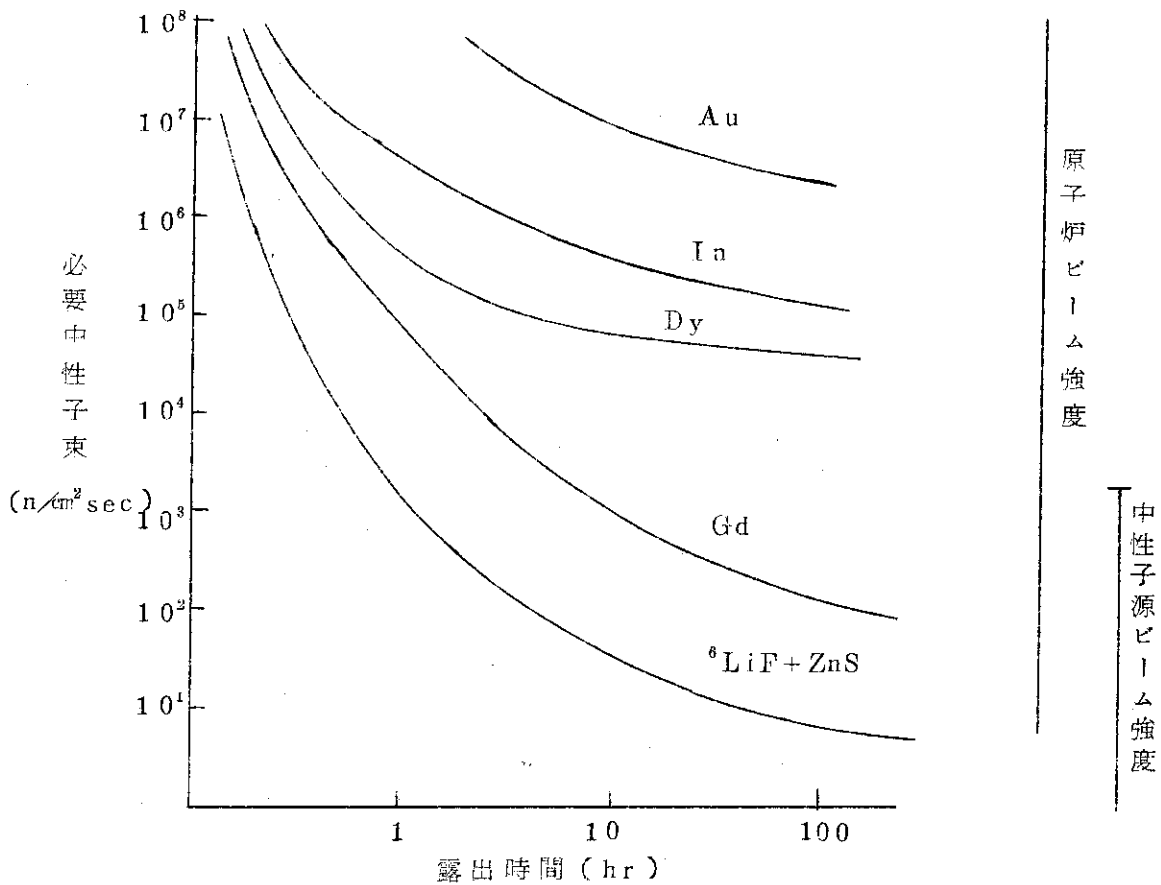
第4図 マイクロモータの透写写真
右側がX線，中央が転写法による中性子ラジオグラフィ，左側が直接法による中性子ラジオグラフィ



第5図 ヒトデの中性子ラジオグラフィ

第2表 中性子ラジオグラフィの利用情況

	試験的	定性的	定量的
原子力分野	汎用炉		
燃料, 材料, カプセル	ホットラボ内炉		
制御棒, Burnable Poison, 水浸部材, 等	中性子源		
一般利用	原子炉		
エンジン, ノズル, パッキン, プラント, プレーズ, 屋根板, B注入生体, 葉脈, 骨, 有機材料, Bファイバー入金属, 電子部品	中性子源		



第6図 各種のコンバータによる適性中性子露出時間と中性子束の関係

4. 格子欠陥研究の物理的側面からの問題点

4.1 格子欠陥研究の現状

東大理 鈴木 秀次

格子欠陥の研究はかなり前から細分化が進み、それぞれの物質、現象ごとに極めて詳細な研究が行われる傾向を強めてきた。したがって格子欠陥の研究全般について述べることは筆者にとって不可能である。以下の話は筆者の興味をもっている問題の一部に限られることを予めお断りしておきたい。

1. 陽電子消滅による点欠陥の研究

陽電子消滅は合金のフェルミ面の決定などに極めて有力な方法であり、国内においては藤原¹⁾のCu - Al合金のフェルミ面の決定を契機として活発な研究が進められてきた。ところが、陽電子消滅は空格子点など格子欠陥の存在に極めて敏感であることが判り、堂山ら^{2, 3)}によって精力的に点欠陥の研究に応用されている。陽電子は金属イオンからうける斥力のために空格子点などにトラップされる。空格子点の位置では伝導電子の存在確率が小さいから、そこにトラップされた陽電子と電子の対消滅の確率は小さく、寿命が長くなる。空格子点の数に比べて陽電子の数が十分多ければ、長寿命の陽電子の数は空格子点の数と一致する。この方法では極めて低濃度($10^{-7} \sim 10^{-5}$)の空格子点の数を測定することが可能である。この方法は空格子点の形成エネルギー、空格子点と溶質原子の相互作用エネルギーなどをきめる上に原理的に正確な値を与え得るものであり、実際の測定も比較的容易であって、これら点欠陥の極めて基礎的な量の信頼度を著しく向上させるものと考えられる。

2. 超高圧電子顕微鏡による放射線損傷の研究

阪大の3 MeVをはじめとし、金属の放射線損傷を電顕内で研究できる1 MeV級の超高圧電子顕微鏡が原研、大学などの研究機関に続々と設置されている。超高圧電顕内の放射線損傷は二次欠陥の形成によって直接観察できるだけでなく、電流密度を高くでき、しかも照射範囲を極めて狭くすることができるので、温度上昇を少なくすることができる。また照射範囲を結晶粒よりもずっと小さく選ぶことができるから、同一結晶方位の結晶の放射線損傷を条件を変えて繰返すことができる。放射線損傷の度合いを二次欠陥の形成と結びつける研究は桐谷ら^{4, 5)}によって進められ、照射によって形成された点欠陥の回復のkineticsが詳細に論じられるようになった。点欠陥の回復段階について十数年にわたって論争が続いてきたが、その解決に対して超高圧電顕は最も大きな寄与をするものと期待される。

超高圧電顕を用いて単結晶の放射線損傷の研究ができるので、はじき出しのエネルギーの異方性を決定することが可能になるであろう。この異方性は放射線照射による変位原子数の評価に欠くことのできないものであり、10年以上前から測定の実力がはらわれてきた。しかし、完全な決定が行われたのはグラファイトを用いた岩田⁶⁾の研究だけである。銅についての録田⁷⁾、A. I. グループ⁸⁾、アーヘンのグループなどの努力にもかかわらず、結晶の対称性が高いために、完全な解析に成功していなかったのである^{*}。超高圧電顕では系統的に照射方向を変えて多数の測定を行うことができるので、電子加速器を用いる従来の実験に比較して、完全な解析を行うのに必要なデータを得ることは容易であると考えられる。

3. 転位論の進歩

転位の動力学的性質の厳密な取扱いは近年になって著しい進歩をとげたが、その多くは二宮、石岡^{13, 14)}にあって、動力学的性質の理論で最初に実験と比較されたのは振動する転位によるフォノンの散乱である。結晶の非調和性のために、転位の歪場によってフォノンが散乱されることはしばしば議論されてきたが、計算されたフォノンの散乱巾は低温におけるイオン結晶の熱抵抗の測定値から求められる値の 10^{-3} 程度に過ぎないことが知られていた。転位は振動できるのであるから、非調和性によって散乱するだけでなく、X線のThomson散乱と同様に、フォノンによって転位が振動し、振動する転位は同じ振動数のフォノンを放出する機構が考えられる。これはfluttering機構とよばれ、らせん転位に垂直に入射する横波の散乱という特別な場合についてだけはNabarro⁹⁾が計算していた。二宮^{10, 11)}は一般のフォノンと転位の相互作用を取扱い、変形したLiF結晶の低温の熱伝導の鈴木¹²⁾の測定結果をよく説明できることを示した。

石岡^{13, 14)}は結晶中の転位の等速運動を取扱って、いくつかの場合に対して厳密解を得た。その重要な結論の一つは、連続体近似では音速でエネルギーが発散するが、結晶中の転位速度が音速になっても発散や異常の現われないことである。ただし、転位が音速に近づくと転位の増殖が起こって実際上音速を越えることは不可能と考えられる。

転位と伝導電子の相互作用に関しては、それによる摩擦力の存在を明快に示す実験事実が、小島と鈴木(平)¹⁵⁾によって発見された。すなわちPbの低温における変形応力が、磁場をかけて常伝導状態に遷移させると、上昇することを見出したのである。常伝導電子は転位との相互作用のために摩擦力を生ずるが、超伝導電子によっては生じないのでこのような現象が起こるのである。小島、鈴木¹⁵⁾の発見以来国外において一種の流行となって多くの研究が行われている。しかし、実験結果を十分に説明できる理論はない。定性的には転位がエネルギー障壁を越える確率に電子による摩擦力が影響を与えているのであるといえるが、これを定量的に取扱う理論がないのである。

転位がエネルギー障壁を越える確率としてはEyring流の反応速度論から得られるものを多少書直して用いるのがふつうである。これは余り良い近似でないことは確かであるが、降伏強

* 最近白石、菱沼、片野(物理学会分科会予稿, 1974年4月, 2, 194)は超高圧電顕を用いて銅のはじき出しエネルギーの異方性を求めた。

さはこのような仮定をして計算しても、実験値との食違は合金では20%以内である¹⁶⁾。しかし、超伝導遷移による変形応力の変化は合金になるとこれより一桁位小さい。この小さな変化はエネルギー障壁を越える確率をもつと正確に取扱うことによって始めて定量的に評価し得るようになるだろう。それには例えばKramers¹⁷⁾のBrown運動の理論をもつと発展させるとか、もっと基礎的な理論を発展させる必要がある。

4. 量子固体の格子欠陥

固体ヘリウム中の原子は零点振動によって原子間隔の30%近くの振巾で振動しているので、いろいろな性質に量子効果が現われるものと期待されている。この意味で固体ヘリウムを量子固体とよぶようになった¹⁸⁾。

古典結晶において空格子点は熱活性化されて、一つの格子点から隣接格子点に移るが、大部分の時間はどこかの格子点を占めている。ところが固体ヘリウム中の空格子点はトンネル効果で隣接格子点に移る頻度が大きく、とくに低温ではトンネル効果だけで移動すると考えられる。その場合には空格子点の位置を指定することができなくなり、空格子点の状態は準運動量 k だけによって指定されるようになる。そこでこの空格子点を一種の素励起とみなしてデフェクトン(defecton)とよぶのである。AndreevとLifshitz¹⁹⁾はデフェクトンは0Kで存在し得る可能性について述べ、もし存在すればデフェクトン、すなわち、固体ヘリウムの超流動の起こる可能性を示唆した。

Andreevら²⁰⁾はこの示唆を検討するために、固体ヘリウム中に高抗磁力合金球を入れておき、超伝導磁石を用いて移動させようとしたが、移動は観察できなかった。鈴木²¹⁾は別の目的で固体ヘリウムの塑性流動の実験を始めた。やはり固体ヘリウム中の鋼球を移動させたが、鋼球に針金をつけて引張り、大体一定速度で移動させるのに必要な応力を測定した。その結果どんな条件のもとでも球を移動させ始めると必ず鋭い降伏点を示し、十分焼なました状態から出発して鋼球を動かすと上降伏点は下降伏点の3倍にも達することを見出した。鋼球が移動するときの固体ヘリウムの流れを考えると、鋼球に働らく力と移動距離の関係は単位を適当に変換すると固体ヘリウムの応力-歪曲線に書き直される。上に述べた鋭い降伏点は、空格子点の流れによってヘリウム原子の移動が起こると仮定すると、どうやっても説明できない。ところが転位の運動ではGilman-Johnstonの理論²²⁾以来知られているように、転位に大きな摩擦力の働らく場合につねにあらわれるのである。さらに定量的な解析をすすめると、固体ヘリウム中の転位は大体転位の速度に比例する大きな摩擦抵抗をうけること、また転位の増殖のために二重交叉すべりをしなければならぬが、それに必要な外力は量子効果によって低温で一定値になることなどが明らかにされた。なお固体ヘリウムは多結晶体で、変形は複雑であるが加工硬化は起きない。これを説明するためには空格子点の流れによる転位の対消滅が極めて容易に起きていると考えなければならぬ。しかし変形初期には空格子点の流れは認められないのである。このことから、固体ヘリウムの完全結晶中の空格子点の形成エネルギーは正でかなりの大きさをもつ、熱平衡状態における空格子点濃度は無視できるが、空格子点のトンネル効果による透過頻度は大きく、転位の運動や応力集中によって形成される空格子点は自由に運動できると結論される。

5. 液体および非結晶質の転位論

時間の関係で講演では触れることができなかつたが、筆者が最近最も興味をもっている液体および非晶質の転位論について簡単にのべておきたい。液体の統計力学は動径分布関数の積分方程式をいかに正しく書き、それを正しく解くという方向に向いつつあるようである²³⁾が、格子欠陥について集積された知識からみると、これは液体の本質的な運動モードをも取扱えぬほどに単純化し過ぎているように思われる。液体論で比較する実験結果はほとんどが動径分布関係で書き得るような物性に限られるために現在の液体論は一応の体裁を整えているが、この方向にだけ進んだのでは例えば融解というような最も基本的な現象を取扱うことは困難であると思われる。

格子欠陥の研究によって、結晶中の原子配列のみだれはつねにきまつた型の格子欠陥を結晶中に分布させることによってあらわされ、原子の運動は格子欠陥の運動によってのみあらわされることが明らかになった。融点において原子間隔が数%以下増加した状態で原子間の相関は本質的に変るとは考えられない。格子欠陥の知識をもとにして考えれば、液体は非常に高密度 ($10^{23} \sim 10^{24} / \text{cm}^3$) の転位を含んだ結晶であり、液体状態を特徴づける最も重要な原子の集団運動は高密度の転位の運動で記述される。転位1本当りのエネルギーは密度が増すと減少するから、転位のエントロピーが転位の長さに比例すれば、このような状態は安定に存在し得るのである^{24~27)}。またこのような状態の粘性係数²⁸⁾、二体分布関係²⁹⁾が測定される程度のものであることは容易に示すことができる。また Lindemann の融点の式²⁸⁾もこのモデルから導かれる。

液体の転位論は、簡単にいえば、多数の粒子の相関を始めから考慮した取扱いである。そのような多体の相関は正確な自由エネルギーの計算²⁸⁾や、四重極能率をもつ核スピンの緩和時間の計算³⁰⁾に必要であり、また液体の凝固過程の定量的な取扱いに欠くことができないようである。しかし、最も顕著な効果の期待できるのは液体ヘリウムの問題である。液体中における多体相関の最も決定的な証拠は液体ヘリウムの基底状態および素励起から得られると考えられる³¹⁾。

参 考 文 献

- 1) K. Fujiwata, O. Sueoka and T. Imura: J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 467.
- 2) 堂山昌男: 日本物理学会誌 28 (1973) 601.
- 3) M. Doyama and R. R. Hasiguti: Crystal Lattice Defects 4 (1973) 139.
- 4) N. Yoshida and M. Kiritani: J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 1418.
- 5) M. Kiritani, N. Yoshida and H. Takata: J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 720.
- 6) T. Iwata and T. Nihira: J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1761.
- 7) K. Kamada, Y. Kazumata and S. Suda: Phys. Status solidi. 7

- (1964) 231.
- 3) A. Sosin and K. Garr: *Phys. Status solidi*, 8 (1965) 481.
 - 9) F.R. N. Nabarro: *Proc. Roy. Soc. London A* 209 (1951) 278.
 - 10) T. Ninomiya: *J. Phys. Soc. Japan* 25 (1968) 830.
 - 11) T. Ninomiya: *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, NBS, Washington, D. C., Vol. 1 (1970) 315.
 - 12) T. Suzuki and H. Suzuki: *J. Phys. Soc. Japan* 32 (1972) 164.
 - 13) S. Ishioka: *J. Phys. Soc. Japan* 30 (1971) 323.
 - 14) S. Ishioka: *J. Phys. Soc. Japan* 34 (1973) 462.
 - 15) H. Kojima and T. Suzuki: *Phys. Rev. Letters*, 21 (1968) 896.
 - 16) 例えば H. Suzuki: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen II. Math-Physik. Klasse*, (1971) 113.
 - 17) H. A. Kramers: *Physics* 7 (1940) 284.
 - 18) 例えば R. A. Guyer: *Solid State Physics* vol 23 (1969) 413.
 - 19) A. F. Andreev and I. M. Lifshitz: *Soviet Physics-JETP* 29 (1969) 1107.
 - 20) A. Andreev, K. Keshishev, L. Mezhev-Deglin, and A. Shal'nikov: *Soviet Physics-JETP Letters* 9 (1969) 507.
 - 21) H. Suzuki: *J. Phys. Soc. Japan* 35 (1973) 1472; *日本物理学会誌*, 29 (1974) 301.
 - 22) W. G. Johnston and J. J. Gilman: *J. appl. Phys.* 30 (1959) 129.
 - 23) 液体の統計力学, 新編物理学論文選集 52, 日本物理学会, (1973).
 - 24) J. Rothstein: *J. chem. Phys.* 23 (1955) 218.
 - 25) S. Mizushima: *J. Phys. Soc. Japan* 15 (1960) 70.
 - 26) A. Ookawa: *J. Phys. Soc. Japan* 15 (1960) 2191.
 - 27) D. Kuhlmann-Wilsdorf: *Phys. Rev.* 140 (1965) A1599.
 - 28) 鈴木秀次: 物性研短期研究会「転位の動力学」49年1月, 物理学会分科会予稿集, 1973年11月, 2, 115.
 - 29) I. A. Kotz'e and D. Kuhlmann-Wilsdorf: *Phil. Mag.* 23 (1971) 1133.
 - 30) 松尾徹, 鈴木秀次: 物理学会分科会予稿集, 1974年4月, 2, 179.
 - 31) 鈴木秀次: 物性研短期研究会「ヘリウム」48年11月物性研究 21 (1974) G44, 物理学会分科会予稿集1974年4月, 3, 55.

4.2 金属の照射損傷

原研 固体物理第2研究室 奥田重雄

1. はじめに

照射損傷の問題は、(1)照射欠陥がどのようにしてできるか、(2)照射欠陥の性質、(3)照射欠陥が金属のマクロな性質にどのような影響を及ぼすか、という3つの問題に分けて考えることができる。実際の原子炉材料で照射損傷が問題になるのは(3)によってである。また、実用材料では一般に常温以上で使用されるわけであるが、常温以上では照射によってできた照射欠陥は、かなりのものがなくなってしまったり、二次的な欠陥を作ったりしてしまい、できたままの状態とはかなり違った状態になっている。したがって、実際の材料でもスエリング、脆化などの問題を根源まで遡って解明しようとするとしても、照射欠陥ができたままの状態、すなわち、照射欠陥が完全に凍結されるような極低温での照射実験が必要となる。(1)、(2)の問題については、極低温の照射実験が必要なことは云うまでもないであろう。

第1図は我々の用いている極低温照射装置¹⁾の概略図であって、左半分が原子炉(JRR-3)の水平実験孔に入っている。照射試料はカプセルに入れて右上から投入し、照射筒の左端に送り込んで照射する。照射試料の温度は ~ 5 K、中性子束は 1×10^{13} n/cm² sec (> 0.1 MeV)である。照射筒の先端部はFast Converterで囲んであって、照射中性子は殆んど速中性子のみになるようにしてある。照射が終わったら、照射カプセルは右端に引き出し右下端から液体He中に落下させて、液体He中に入ったままに研究棟まで運び、種々の測定を行なう。

こゝでは、特に極低温照射実験の対象として重要な格子間原子について、その性質、でき方の問題点などを述べよう。格子間原子は後述のように最近、中性子回析による研究も始められており、特に、こゝでの話題として適当と思われる。

2. FCC金属の格子間原子

FCC金属の格子間原子はcrowdionと $\langle 100 \rangle$ split型との2種類の構造が考えられているが、後者のsplit型の格子間原子について、十数年来多くの研究にもかかわらず、その移動の活性化エネルギーが何eVか、云いかえると、split型格子間原子は回復のステージI (< 50 K)で動くのか、ステージIII (常温附近かそれ以上)で動くのかという点について議論が分れており、まだ解決されていない。最近ではFCC金属の中でもAl, Pt, AuとCu, Ag, Niでは格子間原子の性質が異なるのではないかという説も出ている^{2, 3)}。この問題にはこゝでは立ち入らないが、Schilling達による最近の、電子線照射したPtの回復の測定結果を第2, 3図に示しておく。第3図で最後の回復ステージI_Eが欠陥の濃度が多くなるにつれて、その直前のステージI_Dに吸収されてしまうことがわかるが、このような変化はsplit型の格子間原子がこゝで移動していると考えることによってよく説明できる。少なく

とも Pt では split 型格子間原子がステージ I で動くのだと考えてよさそうである³⁾。

さて、結晶の中にできた格子間原子によって、結晶全体の弾性率は次の3種類の影響をうける。

- (1) 転位の釘づけによる弾性率の増加
- (2) 異方性をもった格子間原子が外力の方向に回転して整列することによる弾性率の減少。
- (3) 格子間原子の周りの格子歪に起因する格子の軟化による弾性率の低下。(bulk effect)

第4図は Cu を ~ 10 K で中性子照射した後の弾性率の変化の例であるが、図に示した変化の殆んど大部分は転位の釘づけによる硬化である。さらに照射量を増すと 10 K 附近での変化は(3)による bulk effect になる。このようにして我々は Cu のフレンケル欠陥による bulk effect が $\Delta E/E \leq 80\%$ per at. % F. D. と求めた⁴⁾。最近の報告によると Cu では $\Delta E/E \approx 39\%$ per at. % F. D. である⁵⁾。フレンケル欠陥の中の空孔による寄与は小さいので、これは大部分格子間原子によるものと考えられる。さて、bulk effect による軟化の原因であるが、これはごく簡単には次のように考えられる。格子間原子ができると周りの格子は押し拡げられる。このため弾性率への unharmonic な寄与が大きくなり、温度を上げたときの熱膨張のときと同様にして弾性率が減少する⁶⁾。最近、これに対して種々の原子論的なモデルが提案されている。一つは次のようなものである⁷⁾。第5図に示したように2原子間の atomic potential を考えると、3つの原子が並んでいるとき平衡間隔より離れるにつれて中央の原子の potential は底が平らになって来る。これは3つの原子が1次元的に並んだばあいであるが、3次元的に考えても同様なことが起ると考えられる。すなわち、格子間原子によりその周りの格子間隔が広がると potential の底が平らになる傾向があり、このため弾性率が減少するというモデルである。もう一つのモデルは第6図に示したようなものである⁸⁾。第6図は(100)面の原子配列で中央に格子間原子がある。格子間原子の部分で図のように原子間のバネ定数を考えると、すべてのバネは無理に縮められている状態になっているため、図に示したように $\langle 100 \rangle$ 方向の剪断力に対して弱くなる。すなわち $\langle 100 \rangle$ 方向の剪断弾性率が減少する。これに対し $\langle 110 \rangle$ 方向の剪断弾性率は余り減少しない。実際に Al 単結晶についての測定結果によると $\langle 100 \rangle$ 方向の軟化は $\langle 110 \rangle$ 方向の軟化の5倍も大きい⁸⁾。このような変化は適当な原子間 potential を仮定しての電算機によるシミュレーションによっても調べられている。また、このモデルから格子間原子による $\langle 100 \rangle$ 方向の著しく低い振動数のモードの存在が予想されるので、中性子の非弾性散乱によりこのモードを見出そうという研究が現在 Jülich で進められているということである⁹⁾。Scholz, Lehmann 達の電算機シミュレーションの結果¹⁰⁾によると格子間原子によるずっと高い振動数での局在モードの存在も予想されている。

3. BCC金属の格子間原子

BCC金属では格子間型不純物の影響が大きく、本来の格子欠陥の効果との区別が難しいため、FCC金属に比べて格子欠陥の研究は最近までかなり遅れていたが、BCC金属の格子間原子ははっきりした Snoek 効果を示す例が多いので、この点を利用すれば、FCC金属のばあいより早く格子間原子の問題が解決されるのではないかとすら考えられる。第7図に種々の

放射線で照射したときのMoの電気抵抗の回復のスペクトルを示した^{11, 12)}。第8, 9図に中性子照射したMo単結晶の内耗の変化を示した。12 Kと39 Kに格子間原子の回転運動による2つのSnoek ピークが見られる。図に示したように結晶の方位が $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ とで約10倍ピークの高さが変ることから、格子間原子は $\langle 110 \rangle$ split型であることがわかる。(第10図にBCO金属で考えられる種々の格子間原子の型を示した)。第11図に示したようにこれらのピークの高さは照射量すなわち欠陥の量に対して直線的に増加するから、これらは単純な格子間原子である。また12 Kピークは ~ 28 Kで、39 Kピークは ~ 42 Kでそれぞれ消滅するので、第7図の2つの大きな回復ステージ(28 K, 42 K)はそれぞれこれらの格子間原子によるものであると考えられる。また、ピークの温度は消滅する温度より低いから、Snoek ピークの原因は格子間原子の回転運動によるものであって、重心が移動するような拡散によるものではない¹³⁾。またこれらのピークの消滅する温度 ~ 28 Kと42 Kで第12図に示すように転位の釘づけによる著しい硬化(弾性率の増加)が起り、これらの温度で格子間原子が長距離の移動をしていることがわかる¹⁴⁾。我々は現在、低温の方の格子間原子がfreeなもので、高温の方の格子間原子は不純物にtrapされているものと考えている¹⁴⁾。

4. 照射欠陥の分布

結晶の中に入射した放射線によって、結晶格子の原子がはじき出されて跡に空孔が残る。はじき出された原子は充分大きなエネルギーをもつとさらに他の原子をはじき出すが、はじき出された原子は最後にはエネルギーを失って結晶の中で止って格子間原子になる。この格子間原子と空孔の平均の距離が、できた直後にどの程度になっているかという問題は直接的には電界イオン顕微鏡(FIM)による直接観察によって調べることができるが、間接的には次に示すような2つの方法で調べることができる。一つは極低温で照射した後、そのまま液体He中で変形することにより、その後の回復の様子がどのように変わるかを調べる方法である。中性子照射したCuについての我々のこの方法による実験結果によると、格子間原子と空孔の間隔は ~ 10 原子間距離以上であることを予想させる¹⁵⁾。

もう一つの方法は規則合金を使う方法である。規則合金では第13図に示したように、置換衝突とはじき出し衝突の両者が測定にかゝる(純金属では置換衝突は起っても元と変わらないから測定にかゝらない)。置換衝突が起った数とはじき出し衝突の起った数との比 C_R/C_F の値は実験データの解析から次のように求められている。

電子線照射した Ni_3Mn では $C_R/C_F \approx 2$ ¹⁶⁾

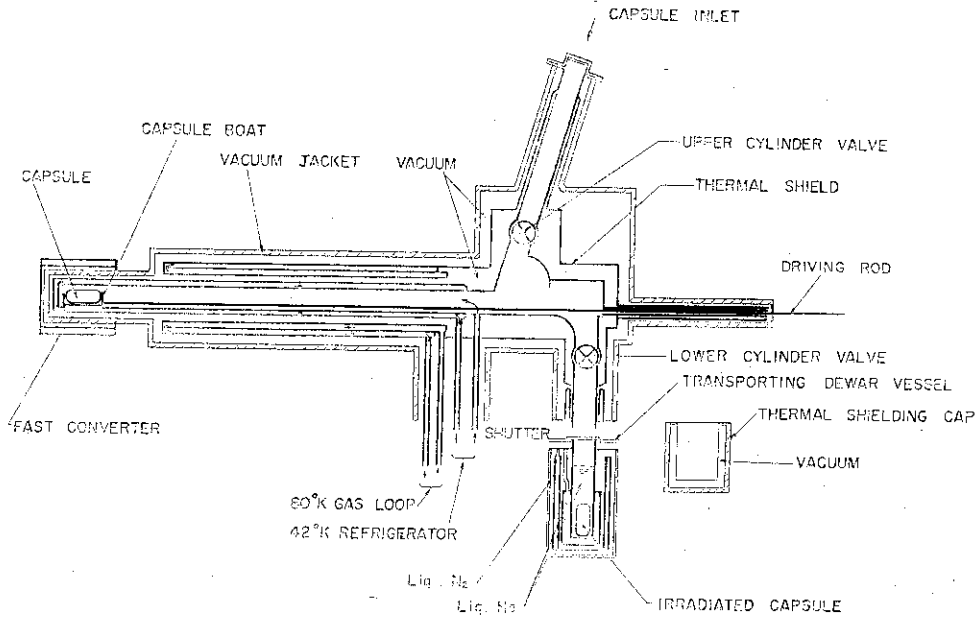
中性子照射した Cu_3Au では $C_R/C_F \approx 50$ ¹⁷⁾

この2つの結果の大きな違いは、入射粒子により最初にはじき出された原子がもらうエネルギーの違いによるものと思われる。(このエネルギーは電子線照射のばあい ~ 50 eV, 中性子照射のばあいは数10 KeVとなる)。しかし、最近の電算機によるシミュレーションの結果¹⁸⁾によると、このエネルギーの差だけでは上述の C_R/C_F の値の差は説明できそうもない。シミュレーションなどの理論計算によると置換衝突の長さはせいぜい数原子距離程度にしかならない。エネルギーの高い衝突のばあいに実験的に求められる長い置換衝突は、現在の照射損傷

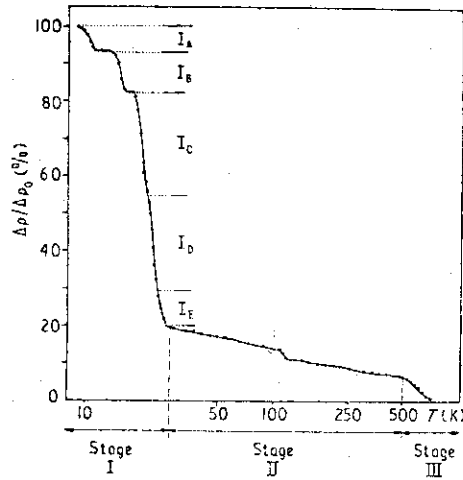
の問題点の一つである。

参 考 文 献

- 1) S. Okuda, T. Nakanii, S. Takamura and H. Maeta: Proc. Int. Conf. Strength of Metals and Alloys, Trans. Japan Inst. Metals 9 (1968) Suppl. p. 234.
- 2) W. Schilling, G. Burger, K. Isebeck and H. Wenzl: Vacancies and Interstitials in Metals, ed. A. Seeger et al., North-Holland (1970) p. 255.
- 3) W. Schilling and K. Sonnenberg: J. Phys. F. 3 (1973) 322.
- 4) S. Okuda and T. Nakanii: Radiation Damage in Reactor Materials (IAEA, Vienna, 1969) Vol. I, p. 47.
- 5) H. Wenzl, F. Kerscher, V. Fischer, K. Ehrensperger and K. Papathanassopoulos: Z. Naturforsch. 26a (1971) 489.
- 6) D. König, J. Volkl and W. Schilling: Phys. Status solidi 7 (1964) 591.
- 7) J. A. Sussmann: Proc. of 5th Int. Conf. IFUA, Aachen 1973, to be published.
- 8) K. H. Robrock and W. Schilling: ibid. to be published.
- 9) W. Schilling: Private communication.
- 10) A. Scholz and Ch. Lehmann: Phys. Rev. B6 (1972) 813.
- 11) R. Hanada, S. Takamura, S. Okuda and H. Kimura, Trans. Japan Inst. Metals, 11 (1970) 434.
- 12) S. Okuda: Defects and Defect Clusters in BCC Metals and Their Alloys, Nuclear Metallurgy Vol. 18, ed. R. J. Arsenault, NBS (1973) p. 81.
- 13) S. Okuda and H. Mizubayashi: Crystal Lattice Defects, 4 (1973) 75.
- 14) S. Okuda and H. Mizubayashi: Proc. of 5th Int. Conf. IFUA, Aachen 1973, to be published.
- 15) S. Okuda, S. Takamura and H. Maeta: Phys. Status solidi 36 (1969) 531.
- 16) D. Becker, F. Dworschak, C. Lehmann, K. T. Rie, H. Schuster, H. Wollenberger and J. Wurm: Phys. Status solidi 30 (1968) 219.
- 17) S. Takamura and S. Okuda: Rad. Effects 17 (1973) 151.
- 18) D. K. Holmes and M. T. Robinson: private communication.

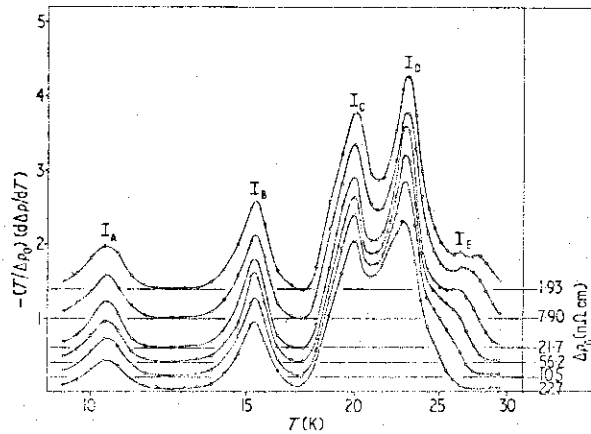


第1図 極低温照射装置 (LHTL) の概略図



Isochronal recovery of pure Pt irradiated at 4.5 K with 3 MeV electrons to $\Delta\rho_0 = 56 \text{ n}\Omega \text{ cm}$ (equivalent to about 50 ppm Frenkel defects).

第2図 4.5 °Kで電子線照射したPtの電気抵抗の等時焼純曲線(W. Schilling等⁸⁾による)。



Differential isochronal annealing curves of Pt irradiated at 4.5 K with 3 MeV electrons to the indicated $\Delta\rho_0$ values.

第3図 第2図と同様だが、照射量を種々に変えたばあいの回復の微分曲線(W. Schilling等⁸⁾による)。

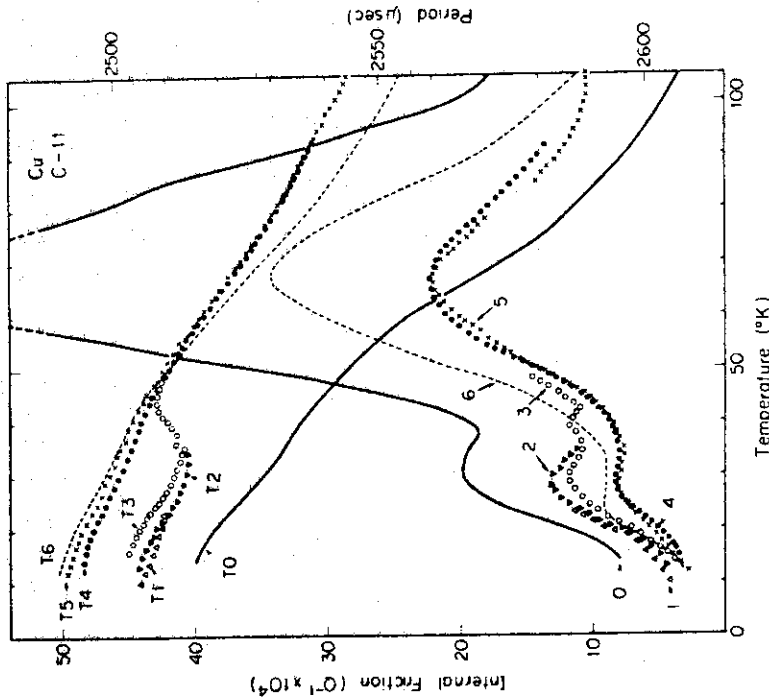
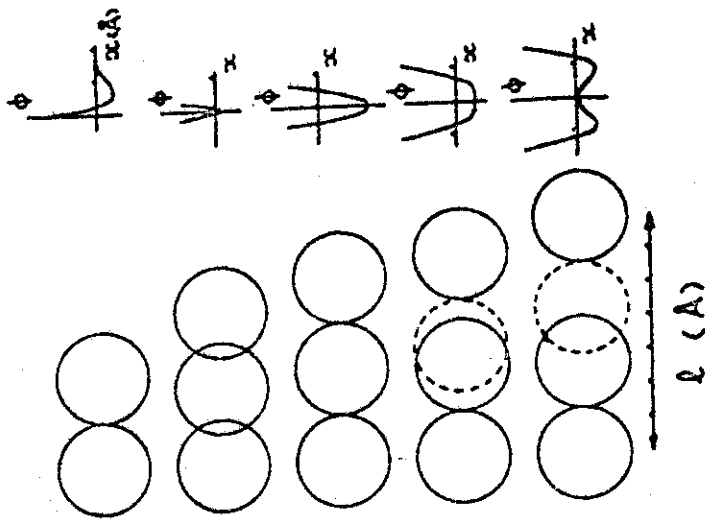


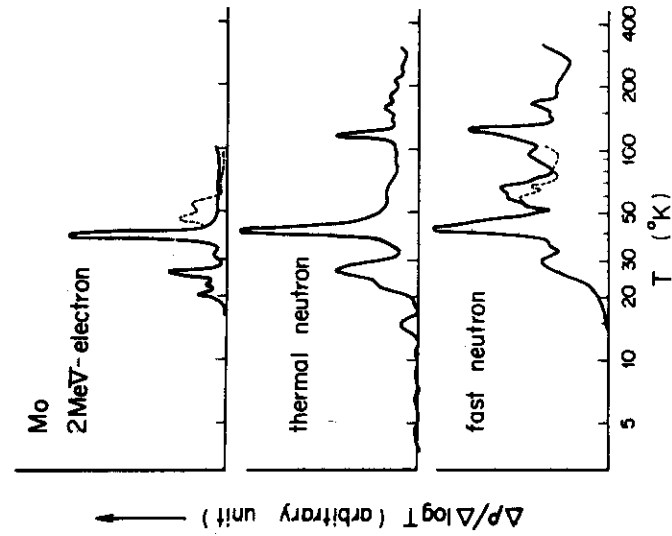
FIG. 4. Internal friction and modulus of a cold-worked copper during warming up after fast-neutron irradiation of 4 h.
 O: pre-irradiation; 1: immediately after irradiation; 2, 3, 4, 5 and 6: after warming up to 24, 35, 49, 94 and 220 K, respectively.

第4図 加工したCuを ~ 10 Kで中性子照射した後の内耗と弾性率の変化。0:照射前, 1:照射直後, 2, 3, 4, 5, 6:それぞれ24, 35, 49, 94, 220 K昇温後。弾性率は共振の周期の変化として示してある。

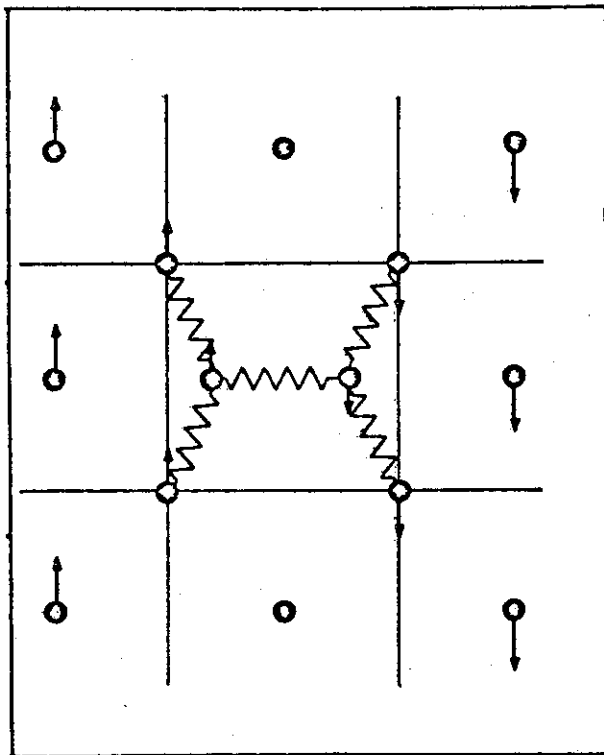


Schematic representation of the potential well for the central atom in a linear chain of three atoms. Above a critical distance of the extreme atoms, the equilibrium position of the central atom is off center

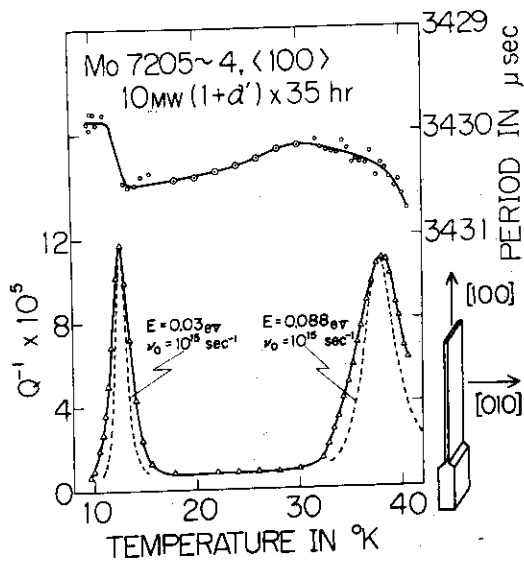
第5図 3つの原子が1次的に並んだばあいの中央の原子に対するpotentialが原子間隔と共に変る様子。(J.A.Sussmann⁷⁾による)



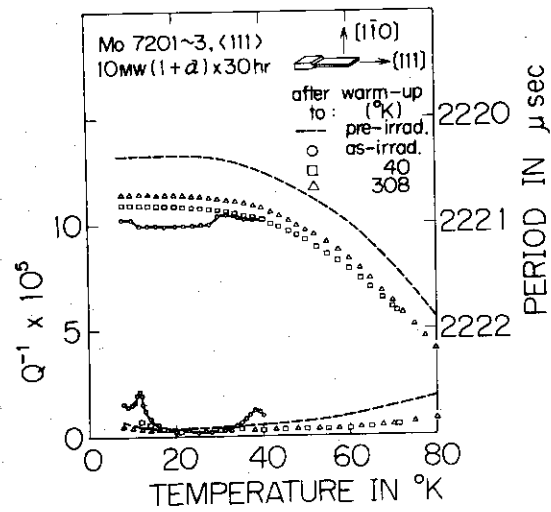
第7図 種々の放射線照射後のMoの電気抵抗の回復の微分曲線。



第6図 FCC金属<100>split型格子間原子のモデル。矢印は<100>方向の剪断応力を加えたときの原子の移動を示す。(K. H. Robrock 等⁸⁾による)。



第 8 図 ~ 6 K で中性子照射した Mo 単結晶の内耗と弾性率の変化。



第 9 図 第 8 図と同様

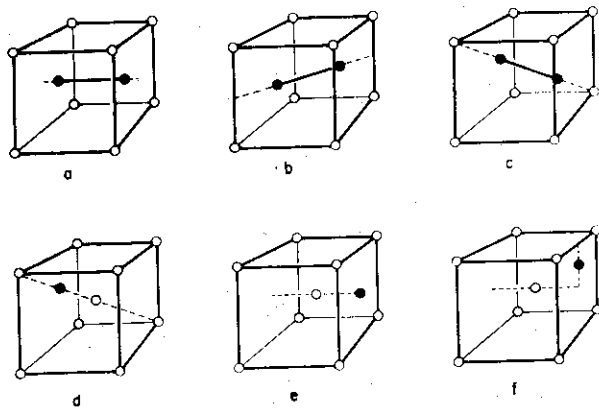
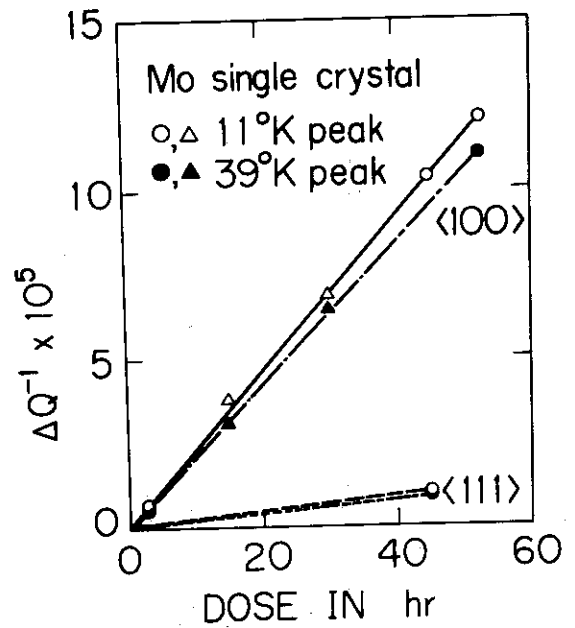
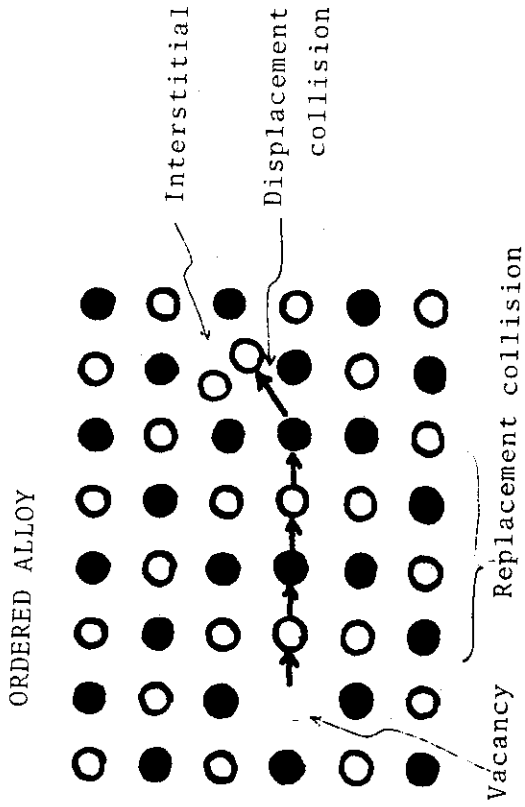


FIG. 3. Six iron interstitial configurations: (a) I_1 or $\langle 100 \rangle$ split interstitial; (b) I_2 or $\langle 110 \rangle$ split interstitials; (c) I_3 , $\langle 111 \rangle$ split interstitial or crowdion; (d) I_4 or activated crowdion; (e) I_5 or octahedral interstitial; and (f) I_6 or tetrahedral interstitial.

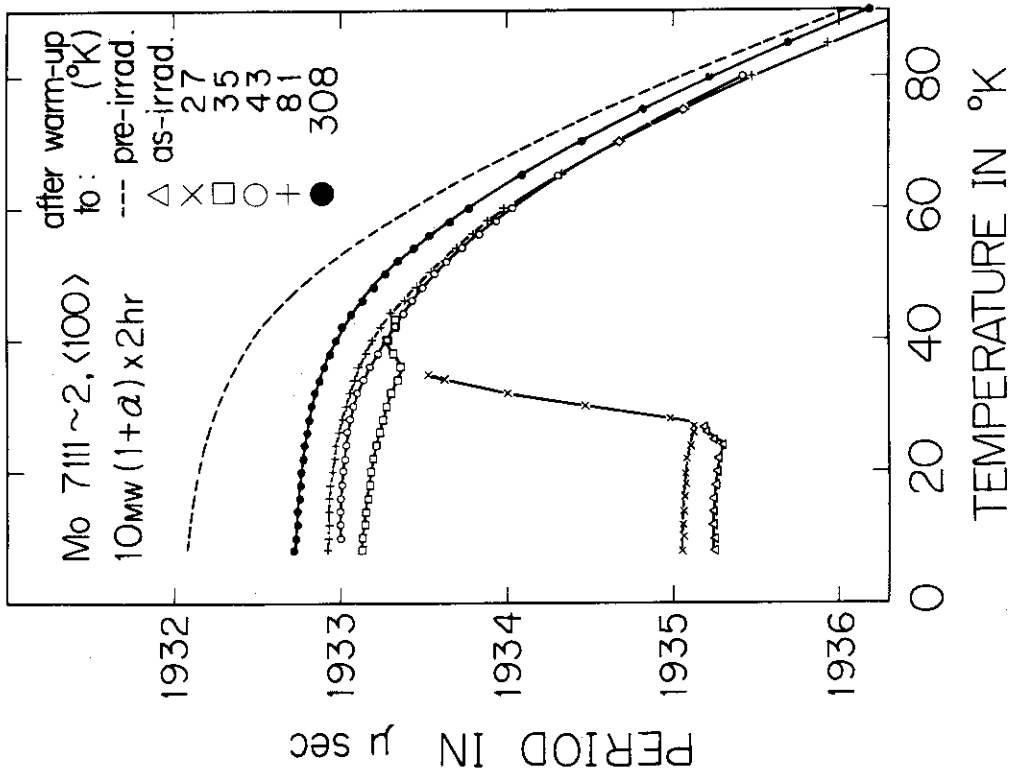
第 10 図 BCC 金属における 6 種の可能な格子間原子のタイプ。a: $\langle 100 \rangle$ split 型, b: $\langle 110 \rangle$ split 型。c: $\langle 111 \rangle$ split 型または crowdion d: activated crowdion e: octahedral 型。f: tetrahedral 型。(A. Johnson による)



第 11 図 Mo 単結晶の格子間原子による内耗ピーク高さの照射量による変化。



第13図 規則合金における置換衝突 (replacement collision) とはじき出し衝突 (displacement collision).



第12図 ~ 6 K で中性子照射した Mo 単結晶の弾性率の変化。

	$C_R/C_F(\text{exp})$	U_R/C_F (eopm calc.)
n-irrad Cu ₃ Au	5.0	-
e-irrad Ni ₃ Mn	2 ± 2	2.6
thermal-n Ni ₃ Mn	6.0	4.7

4.3 X線回折による照射損傷の研究

原研 物理部固体物理第2研究室 前田 裕司

1. はじめに

照射によって生じた格子欠陥のX線回折による研究は欠陥の歪量，集合状態を知る上で有力な方法である。更に電気抵抗，膨張（長さ）の測定を同時に行なうことによって，照射欠陥の種類，濃度等が同定出来る。この点については以下順次述べるつもりであるが，標題のX線回折による照射損傷の研究については，紙面に制限があるので私が研究を進めて来た中性子照射したMoの格子常数の測定を中心とした技術的，物理的な問題について述べ，更に格子欠陥の中性子散乱の応用例を紹介し，最後にX線回折の照射損傷の研究の topics として，diffuse scattering による格子欠陥の研究を簡単に紹介する。

2. 格子欠陥と物理特性

中性子および粒子線を結晶に照射することによって格子欠陥が生成される。単純な elastic collision で形成される欠陥は interstitial と vacancy で，それらの pair は Frenkel 型欠陥と呼ばれている。実際には生成される欠陥は複雑で種々の複合欠陥が形成されている。したがって照射損傷による欠陥の性質を調べるためには可能なかぎりの物理特性を調べることが望ましい。照射欠陥と物理特性との関係については，電気抵抗の測定で，もし1個の欠陥の電気抵抗寄与がわかっているならば，欠陥の濃度を精度よく求めることが出来る。マクロスコピックな体積変化（たとえば長さLの変化）は格子点の数の変化を示す。格子常数aの変化は結晶中に欠陥によって生じた歪場に関係し，欠陥の歪が異なれば欠陥の種類が同定出来る。

有限な結晶では，欠陥による体積変化は Eshelby¹⁾ によって

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{dist}} = \frac{4\pi r S}{\Omega} C = v \cdot C \quad (1)$$

で示される。ここでCは欠陥の濃度， $r = \frac{3(1-\sigma)}{(1+\sigma)}$ ， σ : Poisson ratio, Ω は atomic volum, Sは distortion strength と呼ばれているものである。この体積変化は濃度Cの欠陥によって結晶が歪んで生ずるもので，格子常数の測定によって求められる。マクロスコピックな体積変化は(1)式で与えられる体積変化 $(\Delta V/V)_{\text{dist}}$ と格子点の数の変化の和で与えられる。interstitial と vacancy を含む結晶の全体積変化 $(\Delta V/V)$ は

$$\frac{\Delta V}{V} = C_v - C_i + v_i C_i + v_v C_v \quad (2)$$

で表わされる。ここでCは濃度で添字I, Vはinterstitial およびvacancyを表わす。(2)式の第3項と第4項の和が格子常数の変化を与えるので、立方結晶において、変化が小さい場合、 $(\Delta V/V)_{\text{dist}} \cong 3 \Delta a/a$, $\Delta V/V \cong 3 \Delta L/L$, で近似して

$$3(\Delta L/L - \Delta a/a) = C_V - C_I \quad (3)$$

となる。

この式は格子点が新しく生成されたり、消滅したりするときは、(3)式における差 $3(\Delta L/L - \Delta a/a)$ はそのような格子欠陥の濃度差を与えることを示す。Frenkel型欠陥が生成あるいは消滅する過程では、 $C_V = C_I$ であるので、 $\Delta a/a = \Delta L/L$ となり、格子常数の変化と長さの変化が一致する。したがって格子常数と長さの測定を行なうことによって欠陥の生成および消滅過程を調べることが出来る。このような測定は重陽子照射したCu²⁾、中性子照射したAl³⁾、Cu⁴⁾について行なわれており、これらの金属についてはstage Iにおいて $\Delta a/a$, $\Delta L/L$ および電気抵抗の変化 $\Delta\rho/\rho$ の回復がすべて一致することが確かめられている。重陽子照射した銅⁵⁾の場合を第1図に示す。

3. 極低温用X線回折測定装置

第2図で示した如く、照射によって生成された欠陥はかなり低温で回復する。したがって金属の照射損傷の研究において、欠陥が回復しないような温度(たとえば液体He温度)で照射して、種々の測定を行なう必要がある。電子線、粒子線照射と比較して中性子照射の場合は試料の大きさの制約が少なく、かなり大きな試料が均一に照射出来るという利点があるが、しかし原子炉で照射する点でいろいろと問題が生ずる。極低温で炉内で照射を行なうこともさることながら、照射後試料を途中温度を上げることなく炉内より取り出し、測定装置に取り付けねばならない。これらの取り扱いが出来る極低温用X線回折測定装置が2種類報告されている^{3, 5)}が、いずれも金属製で製作が難しい。簡便で製作が容易でまた液体Heの消費が少ない装置、たとえばガラス製クライオスタットが切望される。しかしX線回折実験で一般にガラス製クライオスタットの使用が困難であるとされていた⁶⁾。その理由としてガラスはX線が透過し難く、また窓部の製作が難しいことによる。我々は極低温で中性子照射した後、途中温度を上げることなく試料の取り付け操作が簡便で、極低温でX線測定が可能なガラス製クライオスタットを開発して使用した⁷⁾。その装置を第2図に示す。これはPyrexガラスの円筒を4本同心円状に順次熔接して真空槽、液体窒素槽、液体He槽となっている。窓はX線の透過部をくりぬきマイラー(厚さ0.003inch, デュボン社製)を低温接着剤(EPIBOND 121)で直接ガラスに接着した。液体He槽は試料室と分離出来るので、パルスアニーリングが可能である。測定中は試料を液体Heに浸して行なう。軽量であるので①市販のゴニオメーターに設置出来る、②又液体Heの消費も少なく、1.1ℓで12時間保持出来る、③金属製に比べて安価である等の利点を持っている。照射した試料は、断熱真空壁をもった金属製小型容器(バケツ)に液体Heを汲み、その中に浸してHeガス雰囲気中で液体He容器よりX線用クライオスタットに移し変える。その場合クライオスタットの上部フランジおよびサイホンを取りはずし、液体He槽にバケツを入れ液体He中でバケツより試料を取り出し測定位置に取り付ける。このガラス製

クライオスタットおよび試料の移し変え方法は低温で照射した試料の中性子散乱実験にもそのまま利用出来るはずである。

4. 中性子照射したMoの格子常数の測定および欠陥による体積膨張

高速中性炉および核融合炉材料に有望であろうと言われているBCC金属のMoは、すでに低温で中性子照射した後の電気抵抗の測定が行なわれており⁸⁾、それと比較するためこの試料を選んだ。

超高真空中で焼鈍した(1600C)Moの単結晶(99.99%)を原研のJRR-3に設置した極低温照射装置(LHTL)で5Kで中性子照射(1×10^{12} n/cm² sec, >0.1 MeV)した後の格子常数の測定を行なった。X線回折で使用した波長はCu K α_1 , 反射面(400)で, $\theta = 7.85^\circ$, LiF平板単結晶を使用して単色化した。LHTLで50時間照射(1.8×10^{17} nvt)した後, 6分間の等時焼鈍を行なって回復の様子を調べた(第3図下部)。電気抵抗の測定を第4図の上部に示す。その結果stage I(5~90K)に対応する回復stageを見出した。この温度領域ではFrenkel pairが消滅する。このstageでの電気抵抗の回復量(照射量 1.8×10^{17} nvtに対応する回復量)と, 格子常数の回復量との比, $(\Delta a/a)/\Delta \rho$ は 1.4×10^3 (Ωcm)⁻¹となった。この値は同種の欠陥が同じ濃度の場合の $\Delta a/a$, $\Delta \rho$ への寄与の比であるので濃度に関係のない, 欠陥の特性を表わす。しかし結晶によってこの値が異なることが考えられる。中性子照射した場合の他の金属Al³⁾, Cu^{4, 9)}, Nb¹⁰⁾のFrenkel pairの $(\Delta a/a)/\Delta \rho$ の値を表Iに示す。同じBCC金属であるMoとNbでこの値が大きく異なる。

更にMoの場合, Frenkel pairの電気抵抗寄与として, $\rho_F = 4.5 \mu\Omega \text{cm/at}\%$ ¹¹⁾の値を使用すると, $\Delta \rho = \rho_F \cdot C_F$ (ここで C_F はFrenkel pairの濃度)よりFrenkel pairの単位濃度あたりの体積膨張は $\Delta V/V_0$ ($\equiv 3(\Delta a/a)/C_F$) $=1.9$ atomic volumeと求まった。他の金属についても表Iに示す。Frenkel pairの体積膨張はNbでは0.85 at. vol.となり小さい。

ここでNbおよびMoのinterstitialのみによる体積膨張を考えてみる。Frenkel pairはinterstitialとvacancyの対である。vacancyの体積膨張は, α -Fe, Mo, Vの場合Kenny et al.¹³⁾の計算によって-0.08, -0.096, -0.20 atomic volumeと求められている。したがってNbの場合-0.20 at. vol.程度と考えられるので, interstitialの体積膨張は $(\Delta V/V)_I \sim 1.05$ at. vol.となる。これに対してMoではinterstitialの体積膨張 $(\Delta V/V)_I$ は ~ 2.0 at. vol.となる。

欠陥のまわりの体積膨張(main field volume change) ΔV^m は結晶が有限であるため結晶表面の影響によって

$$(\Delta V)^m = \frac{(\Delta V)_{\text{dist}}}{r} \quad (4)$$

で与えられる。ここで r は等方性結晶では(1)式で与えられる。又異方性結晶では

$$\gamma = \frac{1 + 4(c_{11} - c_{12}) + 12c_{44}}{5(c_{11} + 2c_{12})} \quad (5)$$

で与えられる¹²⁾。これらの式よりNbとMoの interstitial のまわりの体積膨張 (ΔV_I^m) は、0.8, 1.2 atomic volume となる。Dönitz 等は FCC 金属と比較して BCC 金属であるNbで欠陥の体積膨張が少ないのは結晶が稠密でないためであろうと主張している¹⁰⁾。しかし同じBCC金属であるMoが大きい値を示していることを考えるとNbの小さな体積膨張は単に結晶構造のみでは説明し難く今後に残された問題である。また更に他のBCC金属をも調べる必要がある。

5. 中性子散乱の応用

欠陥の1個あたりの物理特性を求める場合、照射によって生成された欠陥の濃度を求めることがこの種の実験で問題として残る。たとえばFrenkel pair 1個の電気抵抗寄与 ρ_F の値によって、生成された欠陥の濃度が異なってくる。したがって他の実験手段によって上述の物理特性を求めることが出来ないであろうか。

Nikulaus et al.¹⁴⁾ は中性子散乱実験を利用してFrenkel pair の電気抵抗寄与 ρ_F および interstitial, vacancy の体積膨張をAlの場合について求めた。

interstitial, vacancy の体積膨張を v_I, v_V としFrenkel pair の濃度を C_F とすると、格子常数の変化は

$$3\Delta a/a = C_F(v_I + v_V) \quad (6)$$

で与えられる。

一方中性子散乱断面積と欠陥の濃度および体積変化は $\kappa (=4\pi \sin(\theta/2)/\lambda)$ を小さくした場合次の式で与えられる¹⁵⁾、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} (\kappa \rightarrow 0) = f^2 C_F \left\{ \left(1 + \frac{1}{r} v_V\right)^2 + \left(1 - \frac{1}{r} v_I\right)^2 \right\} \quad (7)$$

ここで f は $\sigma_{coh} = 4\pi f^2$ (Alの場合 $\sigma_{coh} = 1.5$ barn) によって与えられる。これは Bragg 反射のおききのような波長をもった中性子が格子のみだれによって elastic に散乱されることを示し、もし incoherent な散乱を無視するならば、interstitial および vacancy は等方的に、単一の原子の如く散乱されることを示す。したがって $d\sigma/d\Omega$ と $\Delta a/a$ を測定することによって、 C_F, v_I, v_V の3つの未知量を含む2つの式より C_F をパラメーターとして v_I, v_V の値を推定することが出来る。

AlをMünchenのスィミングプール型原子炉で4.6 Kで中性子照射 ($\phi = 7 \times 10^{18}$ nvt) 後、中性子散乱測定装置に取り付け20 Kで subthermal neutron の scattering を測定した。試料は99.999% Alの多結晶で直径13 mm, 長さ44 mmであった。中性子散乱測定に使用した中性子の波長は7 Åで、半値巾は6 Å, 入射強度は 2×10^7 n/sec であった。散乱強度は $17^\circ \sim 163^\circ$ の角度範囲で、7個のカウンターを使用して測定した。その結果

Frenkel pair による散乱断面積は、単位立体角あたり $0.05 \sim 0.1$ mbarn なる測定値を得た。一方この場合の電気抵抗の変化は $\Delta\rho = 704 \mu\Omega\text{cm}$ 、格子常数の変化は 3.6×10^4 であつた³⁾。これらの測定値より、未知数 v_V/r 、 v_I/r の関係のグラフを第4図に示す、(6)式は直線となり(7)式は $(v_I/r, v_V/r)$ を中心とした半径 C_F の円となる。Frenkel pair の電気抵抗寄与 ρ_F は最大 $4.4 \mu\Omega\text{cm/at. \%}$ ¹⁶⁾、最小 $2.2 \mu\Omega\text{cm/at. \%}$ ¹⁷⁾ の値が報告されている。これより C_F は $0.67 \times 10^{-3} \sim 1.34 \times 10^{-3}$ となり、 C_F および $d\sigma/d\Omega$ の値によって囲まれた領域(第4図で斜線で示した領域)内に求める値がある。これより $\rho_F = 3.0 \mu\Omega\text{cm/at. \%}$ 、 $v_I = 1.4$ atomic volume、 $v_V = -0.2$ atomic volume が妥当な値であるという結果を得た。

6. Haug Scattering¹⁸⁾

最後にX線回折による照射損傷の研究の topics としてJülich の Erhart¹⁹⁾ による Haug scattering (Bragg 角附近の diffuse scattering) を利用して照射欠陥を調べた場合を紹介する。

3 MeV の電子線により Al 単結晶箔を 4.5 K で照射して、(400) 面の Bragg 角附近の diffuse scattering を測定した(第5図)。その結果 [100] 方向の scattering は増加し、[011] 方向は変化がなかった。このことから照射によって生成された欠陥は crowdion ではなく $\langle 100 \rangle$ 方向に split した interstitial か、あるいは体心の位置にある interstitial であると結論した。

又 stage I の終りで diffuse scattering の強度は増加し 300 K で 0 となる(第6図)。これは interstitial が cluster となりその大きさが増加して、最後に欠陥が再結合して、それによって scattering 強度も零となることを示している。scattering 強度が cluster 中の原子数に比例することより stage I の終りでは diinterstitial が形成され stage II では最大 8 個の interstitial が cluster していることを示した。

この方法は欠陥歪の分布状態や異方性、また欠陥の clustering について多くの知見を与えるものとして期待される。

参 考 文 献

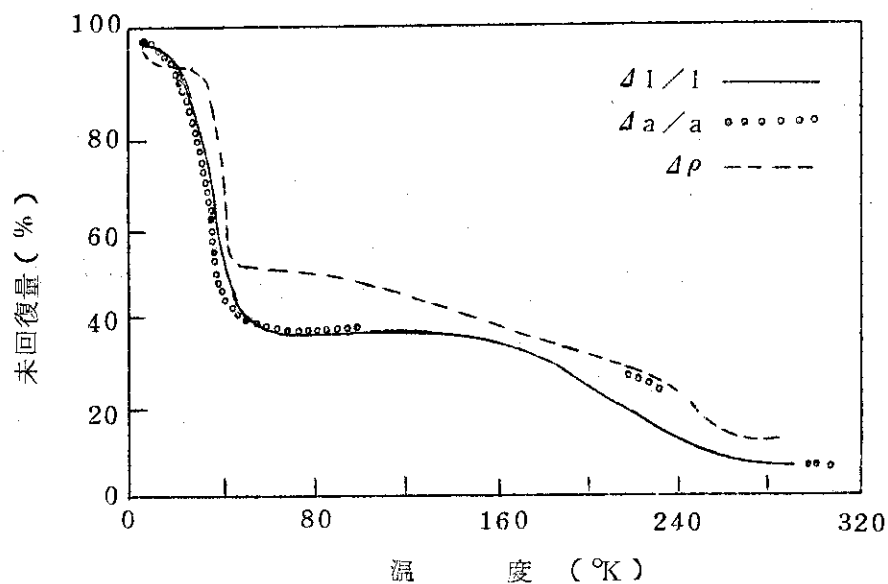
- 1) J. D. Eshelby: J. appl. Phys. 24 (1953) 1249.
- 2) R. O. Simmons and R. W. Balluffi: Phys. Rev. 109 (1958) 1142.
R. Vook and C. Wert: Phys. Rev. 109 (1957) 1529.
- 3) U. Himmer, H. Peisl, A. Sepp, W. Waidelich and H. Wenzel: Z. angew. Phys. 23 (1967) 8.
- 4) U. Himmer, H. Peisl, A. Sepp and W. Waidelich and H. Wenzel: Z. angew. Phys. 28 (1969) 175.
- 5) E. E. Gruber, T. H. Blewitt, J. A. Tesk, B. D. Sharm, and R. E.

- Black: Rev. sci. Instrum. 40 (1969) 1429.
- 6) 「物性」編集委員会編：低温技術(1968), p.166 (槓書店)。
- 7) 前田裕司, 加藤輝雄, 奥田重雄：日本物理学会分科会(1973,秋),予稿集,物性A,p.44.
- 8) S. Takamura, H. Maeta and S. Okuda: J. Phys. Soc. Japan 25
(1968) 418.
R. Hanada, S. Takamura, S. Okuda and H. Kimura: Trans. Japan
Inst. Metal 11 (1970) 434.
- 9) E. E. Gruber, J. A. Tesk, T. H. Blewitt and R. B. Black: Phys.
Rev. B 2 (1970) 2849.
- 10) W. Dönitz and W. Hertz: Defects in Refractory Metals ed. R. De
Batist, J. N. Nihoul and L. Stals, S. C. K./C. E. N., Mol 1972,
p.35.
W. Dönitz, W. Hertz, W. Waidelich, H. Peisl and K. Böning:
preprint.
- 11) P. G. Lucasson and R. M. Walker: Phys. Rev. 127 (1962) 485.
- 12) G. Leibfried: Z. Phys. 135 (1953) 23.
- 13) P. N. Kenny, A. J. Trott and P. T. Heald: J. Phys. F 3 (1973)
513.
- 14) J. P. Niklaus, W. Schmatz, R. Simson and H. Wenzel: Z. angew.
Phys. 24 (1968) 313.
- 15) W. Schmatz: Vacancies and Interstitials in Metals, ed. A. Seeger,
D. Schumacher, W. Schilling and J. Diehl (North-Holland Amsterdam)
1970. p.589.
- 16) K. Isebeck, R. Müller, W. Schilling and H. Wenzel: Phys. Status
solidi 18 (1966) 467.
- 17) G. W. Iseler, H. J. Dawson, A. S. Mehner and J. W. Kauffmann:
Phys. Rev. 164 (1966) 468.
- 18) K. Huang: Proc. Roy. Soc. A190 (1947) 102.
- 19) P. Ehrhart: Jül 810 FF(1971),
P. Ehrhart and W. Schilling: Phys. Rev. B 8 (1973) 2604.

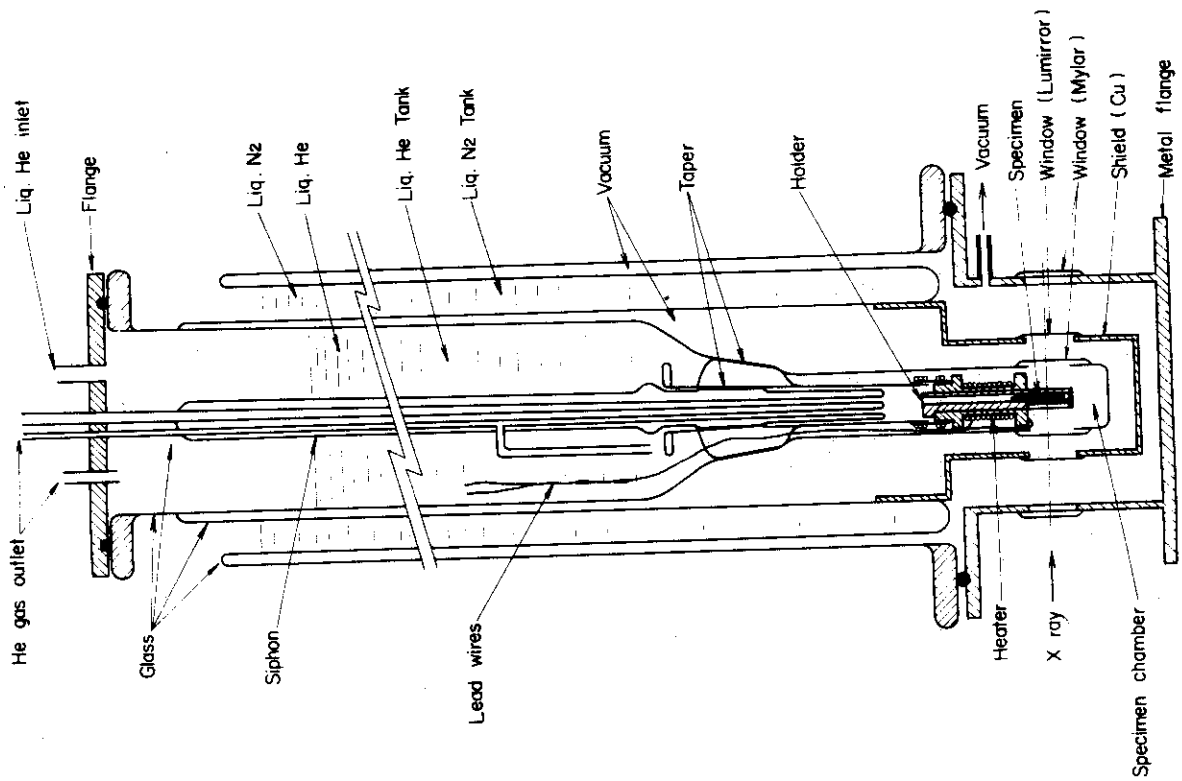
第 1 表

Stage I (Frenkel pair)

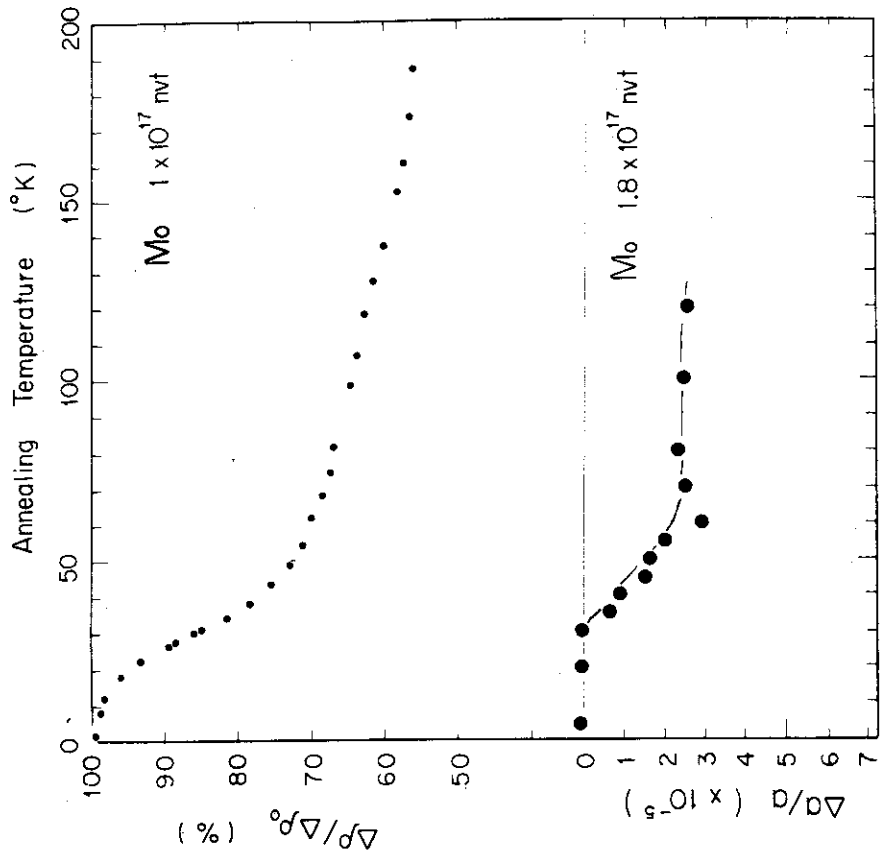
	$(\Delta a/a)/\Delta\rho$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$	$\Delta V/V_0$ atomic volume	
Cu	2.5×10^3	1.9	Himmler et al. ⁴⁾ (MR)
	1.7		Cruber et al. ⁵⁾ (ANL)
Al	1.3	1.4	Himmler et al. ³⁾ (MR)
Nb	0.25	0.85	Dönitz et al. ¹⁰⁾ (MR)
Mo	1.4	1.9	present work (JAERI)



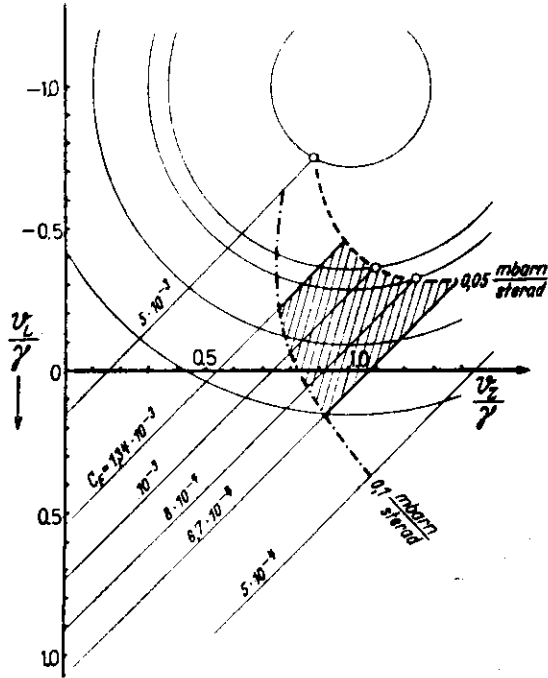
第 1 図 重陽子照射した Cu の電気抵抗, 長さ, 格子定数変化の回復
(Vook と Wert による) ref. (2)



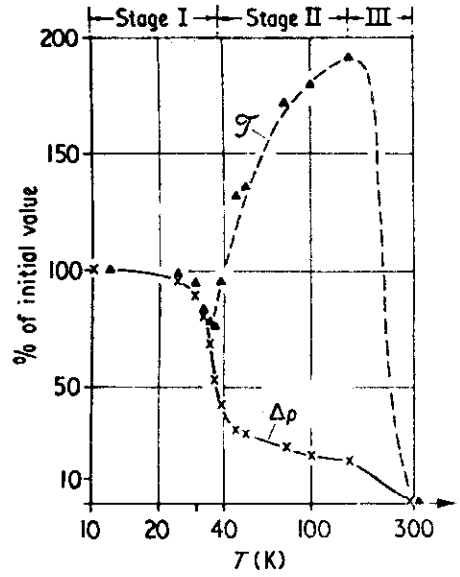
第2図 X線用ガラス製クライオスタット



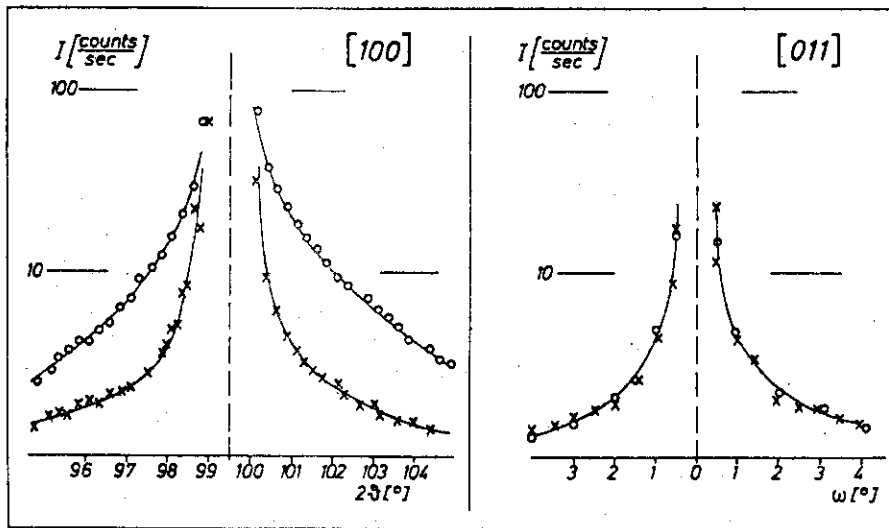
第3図



第 4 图 Diagramm für Zusammenhang zwischen den Größen $\frac{1}{\gamma} v_S$, $\frac{1}{\gamma} v_L$ und Frenkeldefektkonzentration C_F . — Gerade Linien entsprechen Gleichung 2, Kreise entsprechen Gleichung 3 für $d\sigma/d\Omega = 0,05$ m barn/sterad. Kreise für $d\sigma/d\Omega = 0,1$ m barn/sterad sind nicht eingezeichnet. Strichpunktigte Kurve für Maximalwert $0,1$ m barn/sterad, Begrenzungstriche entsprechend den zulässigen Konzentrationen aus q_F , schraffiertes Gebiet: sinnvoller Wertebereich. v_S und v_L in Vielfachen von Atomvolumina ref. (14)



第 6 图 Annealing of the electrical resistivity, $\Delta\rho$, and of the diffuse X ray intensity τ (measured close to the (400) reciprocal lattice point) for Al irradiated with 3 MeV electrons at 4.5 K to $\Delta\rho_0 = 120$ nΩcm. ref. (19)



第 5 图 Diffuse-scattering intensity measured at 4.5°K for sample Al I near $h = (400)$ in q directions along [100] and [011]. (x) are the data points before and (o) the data points after electron irradiation at 4.5°K to $\Delta\rho_0 = 192$ nΩ cm.

4.4 超電導体に対する中性子照射損傷

大阪大学工学部 岡田 東 一

1. はじめに

超電導体が中性子による照射損傷を受けたとき、その性質がどのように変わるだろうかという問からスタートしたこの研究はもともと工学上の問題、特に核融合炉用大型超電導マグネットの照射による経時変化(性能劣化)を評価するための一連の研究の基礎をなしている。中性子照射損傷の研究の多くがそうであったように超電導体の場合も格子欠陥の物理・化学的研究を基礎としてより深く理解されていくものと思われる。しかし実用超電導線材では強い冷間加工、時効処理、多芯細線化及びねじり、安定化と保護用のための常電導金属被覆などの複雑な工程を経て製造される。従ってこのような実用材に対する照射損傷の解析はいきおい複雑とならざるを得ない。ここでは実用線材としてNb-Ti線を取り上げ、又基礎的研究のためにV単結晶を用いた照射効果について実験結果を示し、その機構について考察する。

2. 超電導性について

超電導現象の機構がどのような歴史的経過を経て明らかになり、どのような材料が開発されているかという詳細については多くの優れた解説、教科書が出ているのでここでは詳しく述べないが〔文献1) - 14)を参照されたい〕、問題点を議論する上で必要な物理的概念について簡単に振り返ってみたい。

(2-1) 超電導現象

超電導性は(i)永久電流 ($\rho < 10^{-20} \Omega \text{cm}$) (ii)臨界磁場 (H_c) (iii)Meissner 効果(完全反磁性) (iv)同位体効果 ($T_c \sim M^{\frac{1}{2}}$) (v)エネルギーギャップ (vi)比熱のとびなどで特徴づけられる相転移現象であることはよく知られている。

(2-2) 第1種・第2種超電導体

第1種超電導体は H_c 以下でマイスナー効果を示し、2-1図(a)のような磁化曲線を示すが、第2種では $H_{c1} < H < H_{c2}$ の間に混合状態(Mixed State)が存在する。この状態では超電導体内部に量子磁束線が侵入し2次元の三角格子、所謂Abrikosov 格子を作ることが知られている。

(2-3) 磁場侵入度(λ)、コヒーレント長さ(ξ)

超電導体の表面から λ 以上内へ入ったところでは $H = 0$ であることがLondon方程式によって現象論的に示された。いかえれば厚さ λ の表面層を電流が流れて外部磁場がしゃみされ

それより内部では磁場が0となっている。London によってこの λ は

$$\lambda = \left(\frac{mc}{4\pi n_s e^2} \right)^2 \quad (2-1)$$

但し m : 電子の質量, c : 光速, n_s : 超電導の密度, e : 電子の電荷
により与えられ, 10^{-5} cm 程度の大きさをもつことが示されている。

Pippard は London の理論を改良し超電導状態にある電子の波動関数は ξ 程度の拡がりをもち, ある点における電流には電子の波動関数のひろがり空間の電磁ポテンシャルが有効に働いていることを示した。この ξ は

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\alpha \ell} \quad (2-2)$$

で与えられている。但し $\alpha \sim 1$ の常数, ξ_0 は物質固有のコヒーレント長さ, ℓ は常伝導状態の電子の平均自由行程である*。

(2-4) Ginzburg-Landau の現象論

1950年にGinzburg と Landau は超電導電子数 n_s の空間的变化を考慮して London 理論を発展させた。彼等は

$$\left| \psi(\mathbf{r}) \right|^2 = \frac{n_s(\mathbf{r})}{n} \quad (2-3)$$

で表わせる有効波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ をオーダーパラメーターとして導入した。即ち系の自由エネルギー $F(\psi, T)$ を極小にすることによって空間の各点でのオーダーパラメーター $\psi(\mathbf{r})$ を決定しようとするものが GL 方程式である。この方程式は超電導体の多くの性質, 特に第 II 種超電導体の電磁氣的性質を説明する上で重要な役割を果たす。超電導体を特徴づける長さとして λ と ξ があるが GL 理論の中には無次元の量として

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2-4)$$

で定義される量が含まれており, κ を GL パラメーターと呼ぶ。

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \begin{cases} 0.96 \frac{\lambda_L(0)}{\xi_0} & (\ell \gg \xi_0) \\ 0.75 \frac{\lambda_L(0)}{\ell} & (\ell \ll \xi_0) \text{ (dirty limit)} \end{cases} \quad (2-5)$$

* ξ_0 は次のように理解される。超電導状態はエネルギーギャップ Δ のオーダーのエネルギーに関連した現象である。今 Fermi 面近くの粒子が Δ のエネルギーと不確定性で許される時間 $t = \hbar/\Delta$ の間に走る距離として $\xi_0 = \hbar v/\Delta$, ここで v は Fermi 速度である。

κ と臨界磁場との関係は

$$H_{c2} = \sqrt{2} \kappa H_c \quad (2-6)$$

で与えられる。従って超電導体は $\kappa > 1/\sqrt{2}$ に対して第1種, 第2種と分類される。

(2-5) 臨界温度, T_c

Frölich の電子フォノン相互作用と Cooper による電子対束縛状態の考えをもとにして生れた B O S 理論によれば T_c は

$$kT_c = 1.14 \omega_D \exp \left[-\frac{1}{N(0)V} \right] \quad (2-7)$$

で与えられる¹⁵⁾。ここで ω_D はデバイ振動数, $N(0)$ は電子の状態密度, V は電子-フォノン相互作用である。anisotropic エネルギー・ギャップを考慮すると

$$kT_c = 1.14 \omega_D \exp \left[-\frac{1}{N(0)V (1 + \langle \alpha^2 \rangle)} \right] \quad (2-8)$$

で表わされ $\langle \alpha^2 \rangle$ が anisotropy を表わすパラメーターである¹⁶⁾。

3. 第II種超電導体材料に対する中性子照射効果

照射によって導入された点欠陥及びその集合体は次のような場合に超電導性質に影響をするのであろう。

- (1) 伝導電子の mean free path に依存する超電導性質 (例えば κ) を変える。
- (2) 量子磁束 (Flux Line) のピン止め機構に影響を及ぼし, その結果として臨界電流密度 (J_c) を変化させる。

以下では主として(2)に関連して我々の研究室で行った研究例について述べる。

(3-1) 原子炉照射した実用材の1例

第3-1図及び第3-2図は夫々 Nb-Ti, NbZr に $3.5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ の速中性子照射を行った場合の臨界電流密度 (J_c) の変化を示している¹⁸⁾。前者が, 約 100% の増加, 後者は逆に 50% の減少を示している。これらの材料の前歴の詳細が不明であるので, この違いは説明出来ないが (i) 10^{18} n/cm^2 の程度の中性子照射が市販の材料の J_c を大幅に変えること。

(ii) 照射前の材料の履歴が照射効果を著しく左右するらしい。という2点分った。

(3-2) バナヂウム単結晶の例

J_c に対する中性子照射効果を詳細に調べるためバナヂウム単結晶の板状試料 ($25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.074 \text{ mm}$ 厚) を用いて実験した結果を第3-3, 3-4, 3-5図に示した。¹⁹⁾ [以下 J. nucl. Sci. Technol. 10 (1973) 52. 参照]

(3-3) 低温照射の場合の J_c の変化

V 単結晶の場合について低温照射 [KUR の低温照射ループ] と常温照射の場合を比較しようとしたものである。第 6 図(a), (b), (c) は装置を示す。第 7 図は照射線量依存性を示す。10 K 照射では $7 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ の照射ではまだ J_c の変化が見出されなかった。

Soell は Nb-Ti 線を 5.3 K で $7.5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ 程度まで照射したところ J_c の減少を観測している²⁰⁾。[第 8, 9, 10 図参照] Maurer らは NbTi (361 フィラメント多芯線) を 5.15 MeV の d^+ で $1.24 \times 10^{11} \text{ rad}$ 常温でたたいて最大 7.8% の J_c 減少を観測した²¹⁾。

Coffey らは冷間加工した NbTi を 1.5 MeV の d^+ で 30 K で 10^7 d/cm^2 の照射を行ったところ $4J_c/J_0 \approx -0.20$ を得た。300 K まで昇温すると J_c は殆ど完全に復元した²²⁾。

これらの説明としては dislocation wall が照射損傷を受けて Flux Pinning 効果が弱くなると考えると定性的には理解出来るが "physical understanding" はまだこれからである。この他 1.4 MeV p^+ を $1.5 \times 10^{17} \text{ p/cm}^2$, 30 K で当てて Cu-clad した NbTi wire で $4J_c/J_0 \approx -0.10$ の例¹¹⁾がある。

(3-4) 超電導線材の組成と照射前処理との関連

NbTi 線材の組成(成分比), 加工度, 熱処理時間の影響を調べたものが第 11, 12, 13, 14, 15 図に示されている²⁴⁾。第 16, 17 図は照射前に熱処理時間と共に残留抵抗と T_c がどのように変化するかを示したものである。 T_c の変化については(2-5)で述べたように phonon spectrum, 電子状態密度, 電子-フォノン相互作用に対する照射効果を検討しなければならぬ^{17, 25, 26)}。

4. まとめと将来の問題

基礎的な問題として

- [1] T_c に対する中性子照射効果を明らかにするため phonon 構造を知る必要がある。
- [2] Flux Pinning の dynamical な理解
- [3] Flux Line Lattice Dislocation Dynamics の発展。
- [4] Flux Pinner として Dislocation Cell Structure が有効とされているがどんな Cell が最良か未だ不明である。

応用上の問題

- [1] Stabilizer の damage と超電導体のみの damage を別々に調べ最後に複合効果として実用材の J_c に対する照射効果を解析する。
 - [2] 低温照射効果と高温照射効果のちがいを明らかにする。
 - [3] 中性子照射効果のダイナミカルな側面を明らかにする。
- 以上を基にして大型マグネットに対する影響を評価する。

参 考 文 献

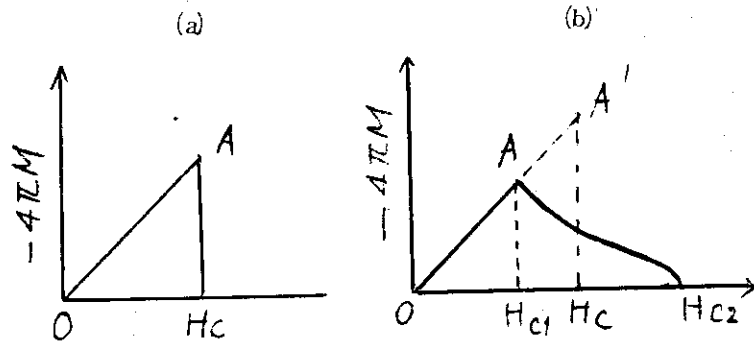
[1) -9) は単行本]

- 1) 中嶋貞雄：超伝導入門，培風館，新物理学シリーズ，(1971)。
- 2) 辻川郁二，津田惟雄，青木亮三，永野弘：超伝導の化学，共立化学ライブラリー-3 (1973)。
- 3) 中嶋貞雄：超伝導，横書店(1961)。
- 4) P. G. de Gennes: Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin Inc., (1966)。
- 5) J. R. Schrieffer: Theory of Superconductivity, Benjamin Inc., (1966)。
- 6) R. D. Parks 編: Superconductivity vol. I and II, Merce! Dekker Inc., (1969)。
- 7) D. Saint-James, G. Sarma and E. J. Thomas: Type II Superconductivity, Pergamon Press, (1969)。
- 8) 電気学会編：超電導ハンドブック(1968)。
- 9) A. M. Campbell and J. E. Evetts: Critical Currents in Superconductors, Taylor & Francis (1972)。

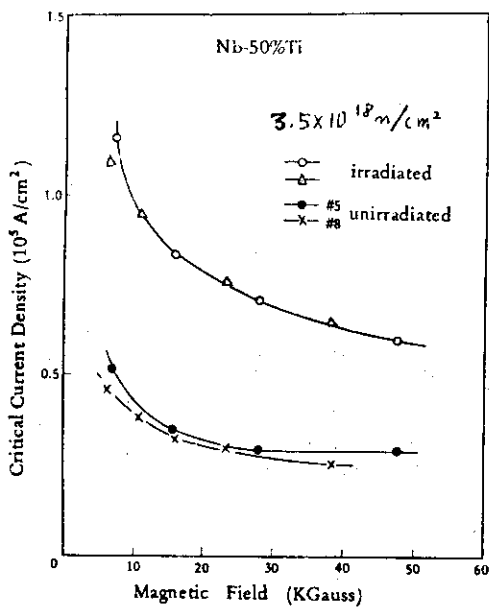
[10)-14) は解説]

- 10) 安河内昂，小笠原武：硬超電導体 I, II, 金属物理 10 (1964) 137-146; 197-204。
- 11) 高野文彦：超電導，固体物理 8 (1973) 415~422; 474~480; 536~546。
- 12) 宗田敏雄：超伝導の話，固体物理 2 (1967) 3-8。
- 13) 真木和美：第II種超伝導，固体物理 3 (1968) 273-286。
- 14) 真木和美：第II種超伝導体における渦糸の運動について，物性 10 (1969) 157-174。
- 15) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. 108 (1957) 1157。
- 16) D. Markovitz and L. P. Kadanoff: Phys. Rev. 133 (1963) 563。
- 17) H. Ullmaier: Defects and Defect Clusters in BCC Metals and Their Alloys (1973)。
- 18) T. Sugisaki, T. Okada and T. Suita: Technol. Repts. Osaka Univ. 21, No. 999 (1971) p. 385~396。
- 19) H. Tsubakihara, T. Okada and T. Suita: J. nucl. Sci. Technol. 10 (1973) 702~704。
- 20) M. Soell: Proc. 7th Symp. Fusion Technology, Grenoble (France) p. 311 (1972)。
- 21) W. Maurer, H. Brechena: Kernforschung Karlsruhe, KFK-Report

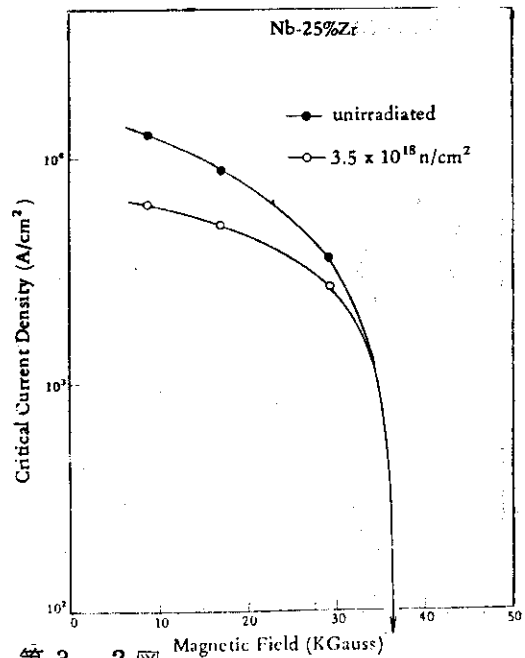
- 1469(1971). cited by M. Soell (Ref. 8).
- 22) H. T. Coffey, E. L. Keller, A. Patterson and S. H. Autler: Phys. Rev. 155 (1967) 355.
- 23) W. V. Hassenzahl, J. D. Rogers, H. L. Laquer, W.C. Armstrong: 3rd Int. Conf. Magnet Technology, Hamburg, (1970).
- 24) H. Tsubakibara et al.: (submitted to J. nucl. Sci. Technol.).
- 25) D. Dew-Hughes: Mat. Sci. Eng. 1 (1966) 2-29.
- 26) D. Markowitz and L. P. Kadanoff: Phys. Rev. 131 (1963) 563.
- 27) W. Buckel and B. Stritzker: Inf. Conf. Ion Implantation (1973) Paper I-1.



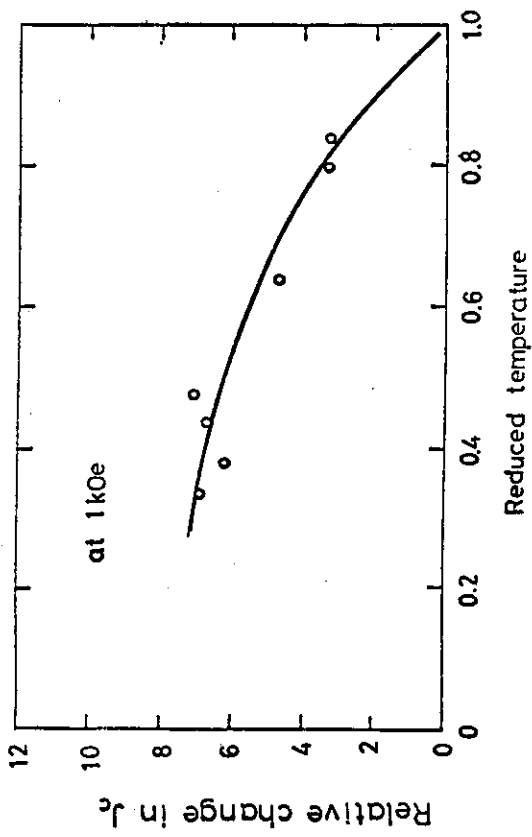
第 2 - 1 図 (a) 第 1 種超電導体の磁化曲線
 (b) 第 2 種超電導体の磁化曲線



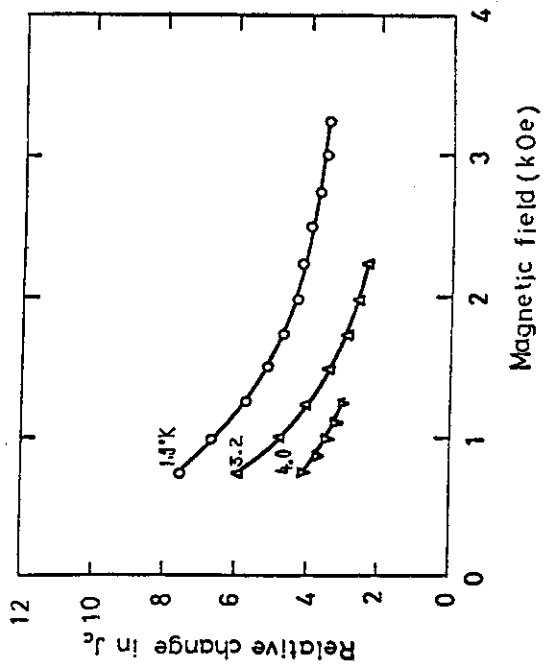
第 3 - 1 図
 Critical current density versus applied transverse magnetic field curves;
 Nb-50%Ti: Sample #5 and #8, unirradiated; #3 and #4, irradiated
 3.5×10^{18} fast n/cm² at RT.



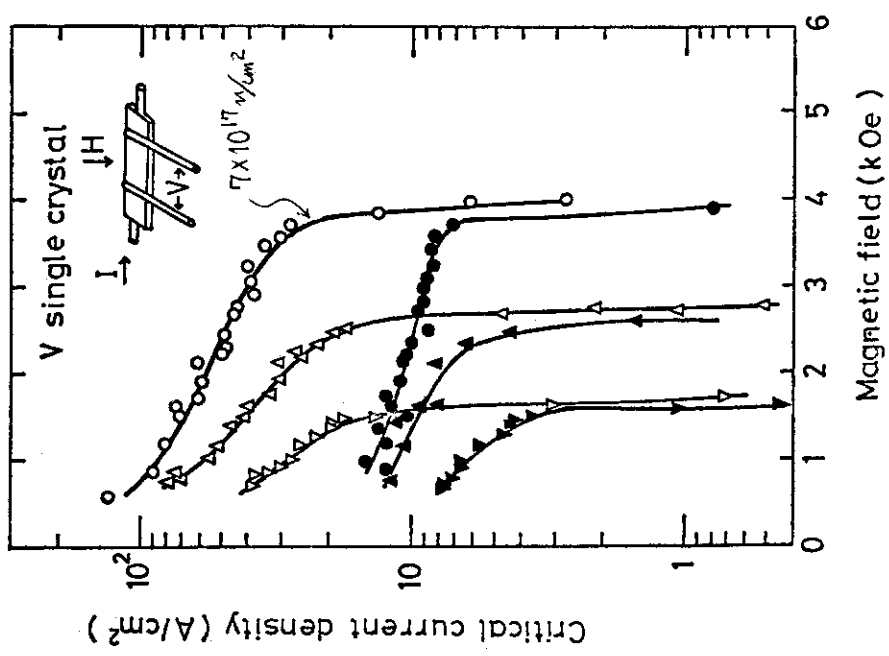
第 3 - 2 図
 Critical current density versus applied transverse magnetic field curves;
 Nb-25%Zr: #1 as annealed at 590°C, #2 annealed at 590°C and irradiated
 3.5×10^{18} fast n/cm² at RT.



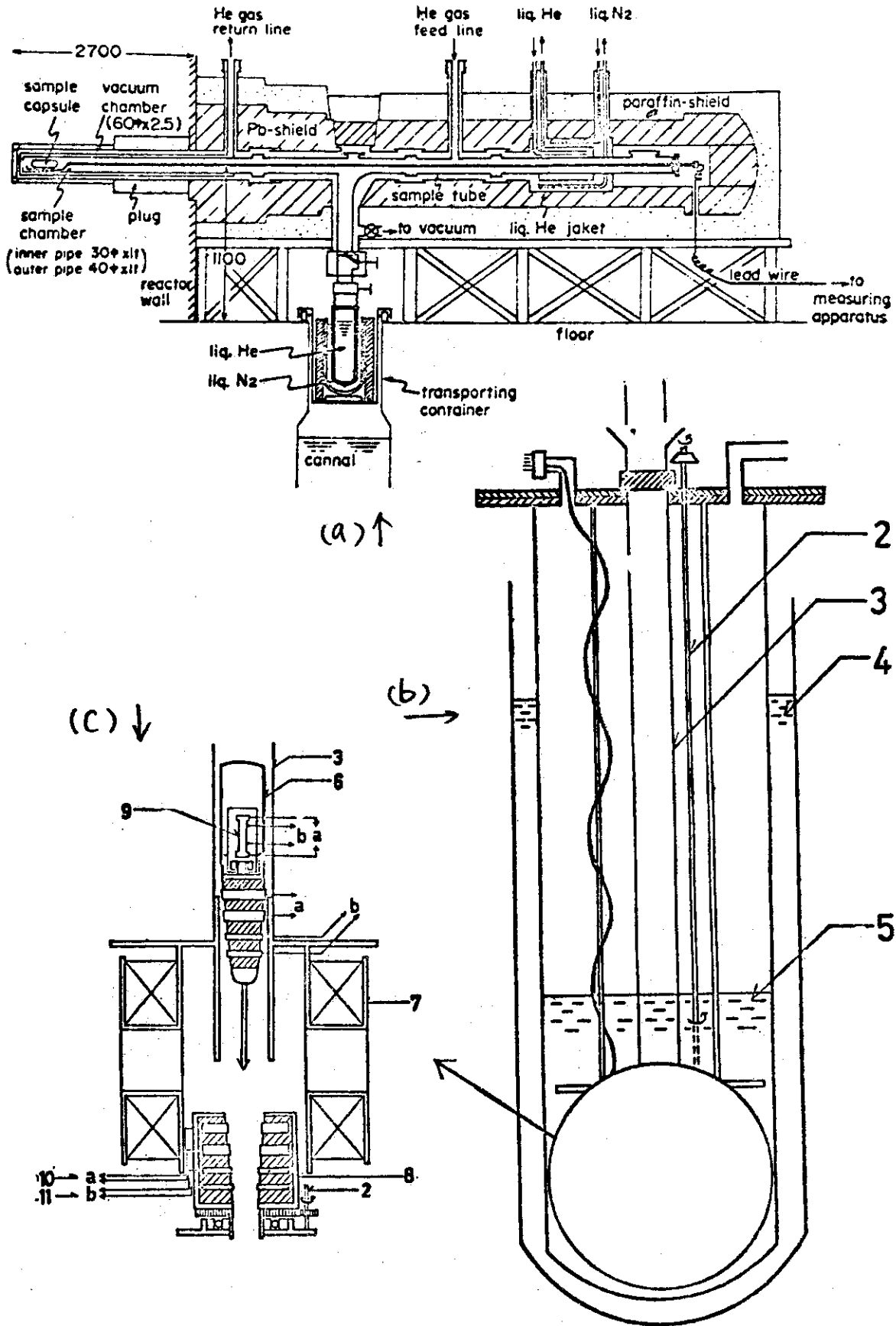
第 3 - 4 图



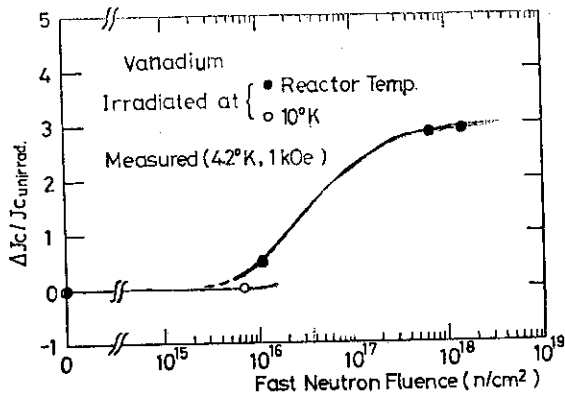
第 3 - 5 图



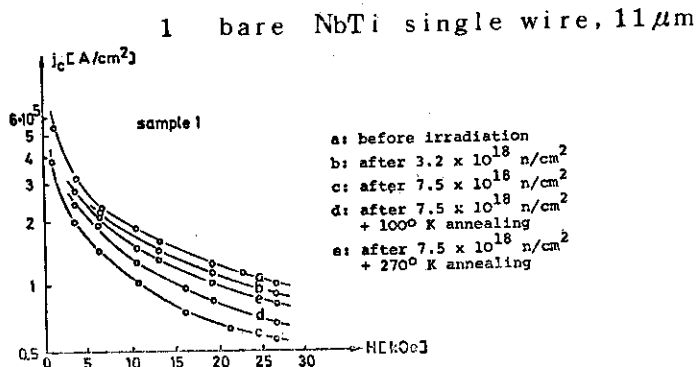
第 3 - 3 图



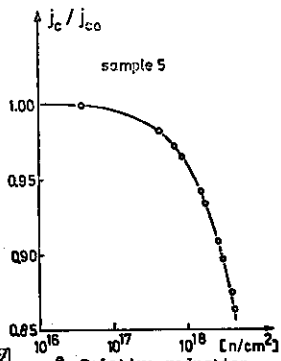
第3-6図 超電導体の低温照射実験装置



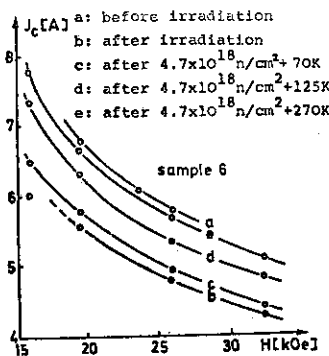
第 3 - 7 图



第 3 - 8 图
Critical current of an NbTi wire (sample 1) at $5.3^\circ K$ before and after neutron radiation [after Soell²⁰]

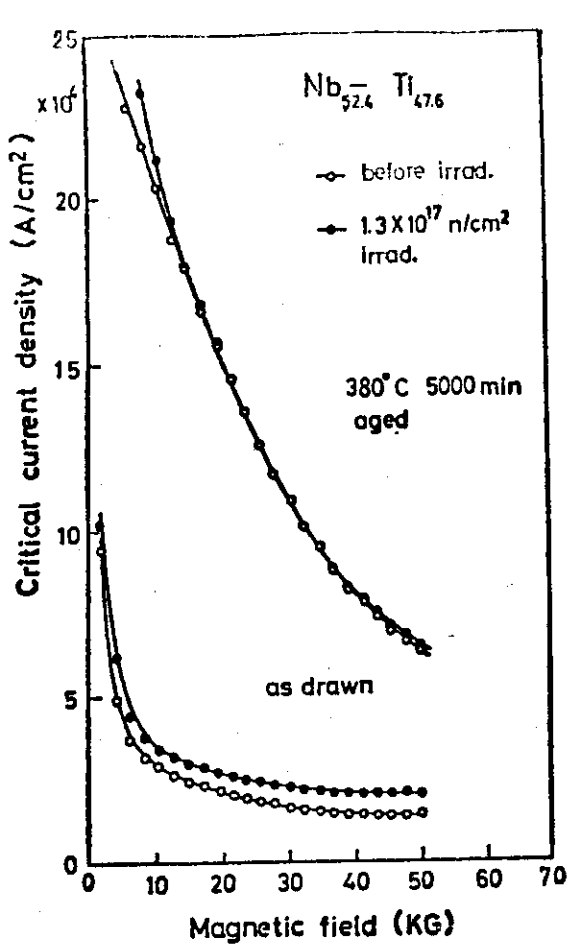


第 3 - 9 图
Relative reduction (normalized to j_{c0}) of the critical current as a function of the neutron dose (20)

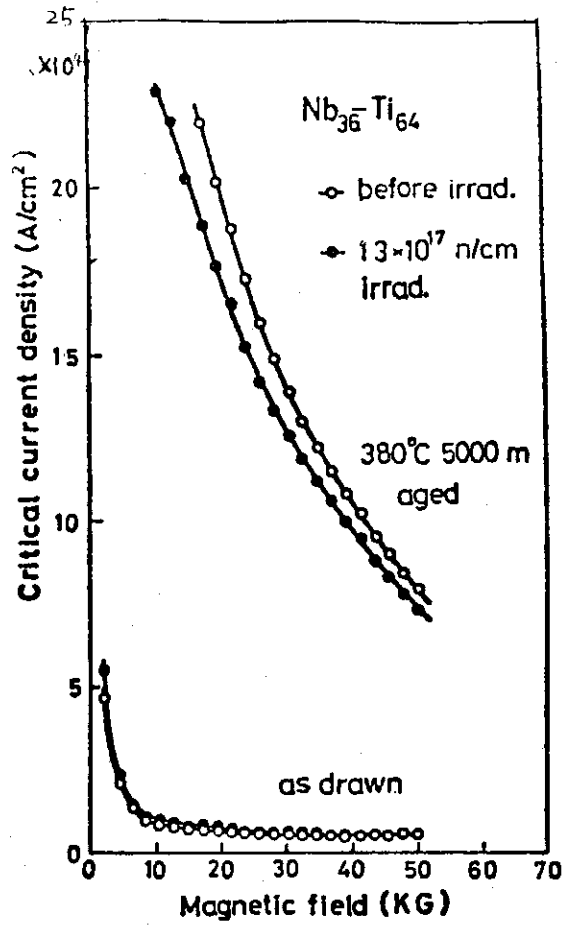


第 3 - 10 图
Critical current of an NbTi multifilament conductor vs. a transverse magnetic field at $5.3^\circ K$ (20)

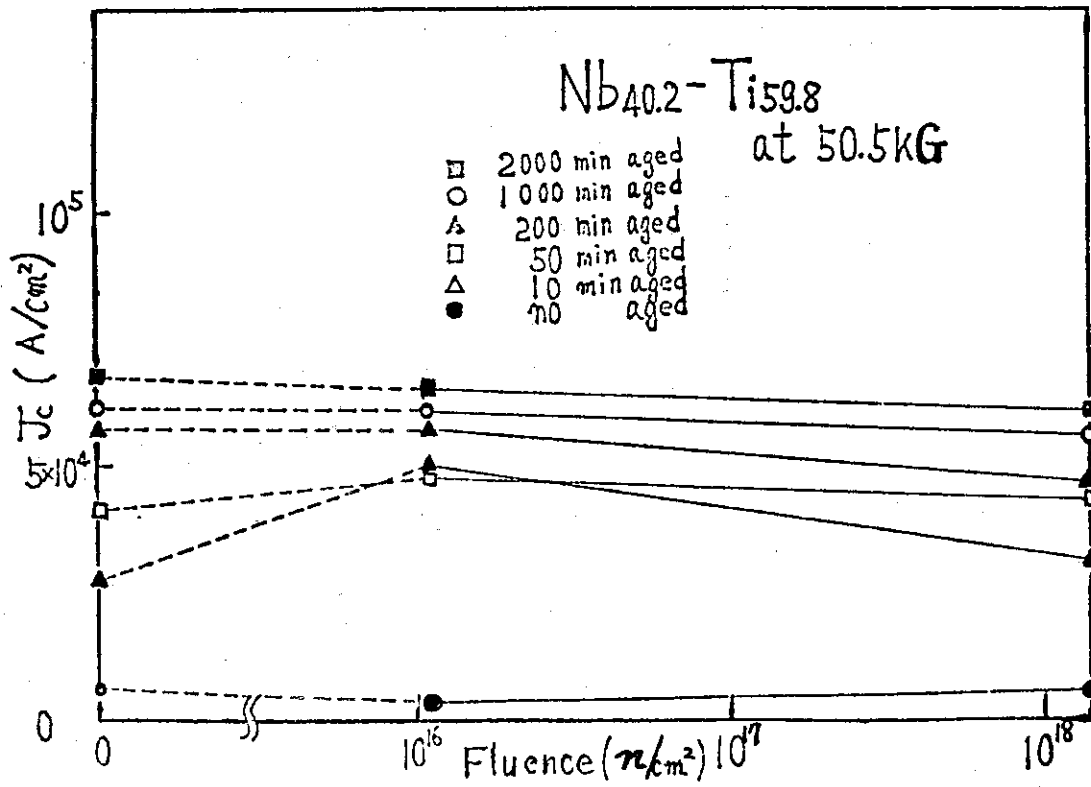
Sample 5 bare NbTi single wire, $11 \mu m, 4.7 \times 10^{18} n/cm^2$
 " 6 45 filament conductor $4.7 \times 10^{18} n/cm^2$
 Single NbTi filament ($11 \mu \phi_0$)
 -Copper 比 3:1



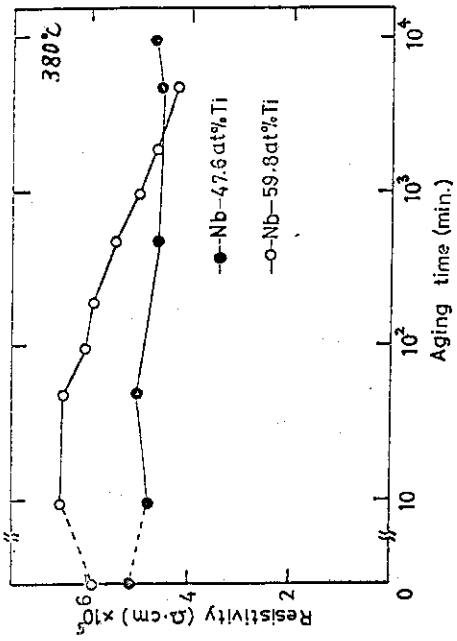
第 3 - 1 1 図



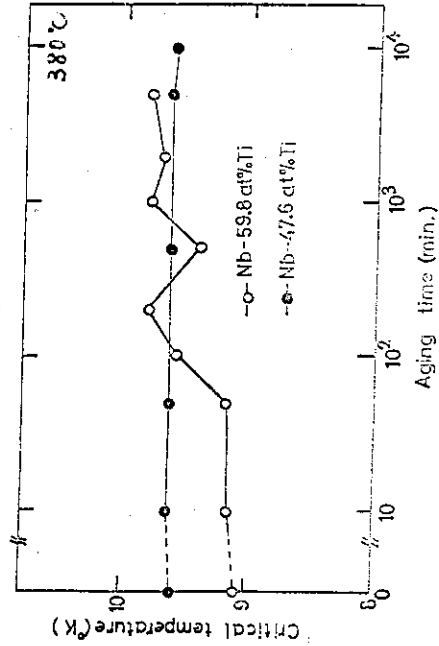
第 3 - 1 2 図



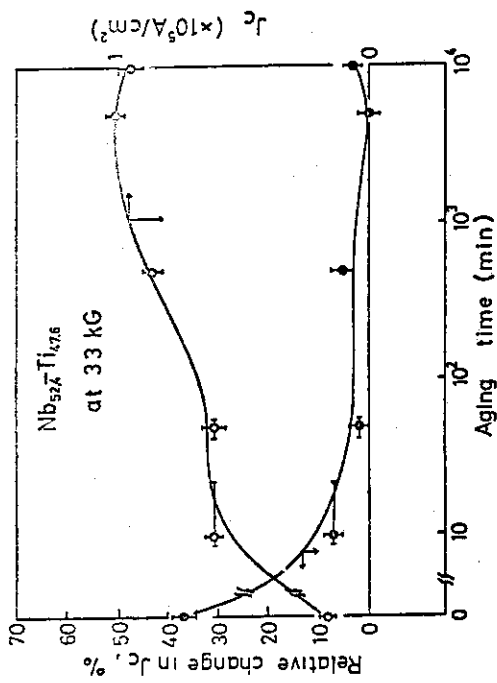
第 3 - 1 3 図 臨界電流密度に対する中性子線量依存性



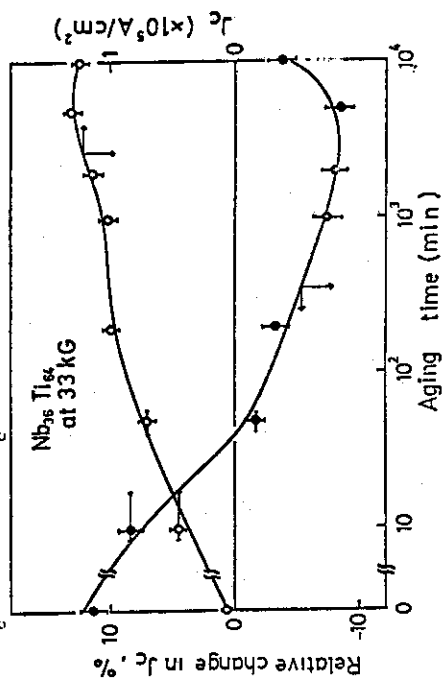
第3-16図 時効時間と電気抵抗の関係



第3-17図 時効時間と臨界温度の関係



第3-14図 Relative change in J_c by the irradiation of $1.3 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ and original J_c of Nb-47.6 at%Ti at 33 kG plotted to aging time. Solid and open symbols correspond to states relative change in J_c and original J_c , respectively.



第3-15図 Relative change in J_c by the irradiation of $1.3 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ and original J_c of Nb-64 at%Ti at 33 kG plotted to aging time.