

JAERI- M

5977

光の干渉を用いたイオン照射表面の研究

1975年2月

久保 和子

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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.

光の干渉を用いたイオン照射表面の研究

日本原子力研究所東海研究所物理部

久保和子

(1975年1月18日受理)

2MV Van de Graaff 加速器からの陽子, 重陽子, α -粒子, N- および Ar- イオン・ビームの衝撃によって LiF, NaF, UO_2 を蒸着した NaCl, MgF_2 , パイロ黒鉛および Ge 結晶表面に生じた変形を顕微干渉計を用いて観測した。

イオン照射効果としての格子膨張, swelling, blistering, およびその歪緩和のために slipping, cracking, flaking が起ることが明らかになり, 重イオン照射では析出, amorphization も認められた。これらの現象は照射によって出来る格子欠陥と温度の試料内分布および結晶の物性に支配されるので, 結晶毎に異なる現われ方をしている。就中, 機械的性質の影響は大きい。

光の干渉を用いる観測はイオンによる照射損傷の研究においては最も有効な手段の一つであり, 広い範囲に応用が可能である。

Interferometric Investigation of Ion-Bombarded Surfaces

Kazuko KUBO

Division of Physics, Tokai, JAERI

(Received January 18, 1975)

The deformations induced by bombardment with the beams of protons, deuterons, α -particles, nitrogen and argon ions from a 2 MV Van de Graaff accelerator on the crystal surfaces of LiF, NaF, UO₂-evaporated NaCl, MgF₂, pyrolytic graphite and germanium were investigated by using a micro-interferometer.

Occurrences of lattice expansion, swelling and blistering were observed as the ion bombardment effects. The slipping, cracking and flaking, which gave a relaxation of strains resulting from the former actions, have taken places. The appearances of precipitation and amorphization were also observed on the heavy ion-bombarded surfaces. It is concluded that these phenomena appear in manners differing from crystal to crystal, since they are influenced by the characteristic distributions of lattice defects and temperatures within the bombarded specimen and by the physical properties. Especially, an influence of the mechanical properties is considerable.

It is noteworthy that the interferometric investigation is one of the most effective methods for study of the radiation damage induced by ion-bombardment; the technique is of wide application.

目次なし

1 緒 言

固体がイオンで衝撃されると照射損傷従って照射効果が生じる。照射効果の一つとして表面が変化することが挙げられる。イオンが重い程、またその運動エネルギーが低い程、イオンが固体中に侵入する飛程は小さくなるから、表面変化が照射効果の中で占める割合が大きくなる。核融合炉の開発にも関係して、重イオン照射を含む研究が近年盛に行われるようになった結果、重イオン照射された結晶表面の変化に関する報告は夥ましい数に上る。研究手段を大別すれば、イオン、電子線またはX線ビームによって、そのチャンネルング、回折および散乱を利用するものと、顕微鏡的観察であらう。それぞれに特色と制約を併せもっているから、当面する現象に対して適当な手段が選ばなければならない。

表面の変形または表面近くに歪が生ずる場合には顕微鏡的観察が最も有力な研究手段である。金属表面の blistering (ふくれ) の電子顕微鏡による研究はその好例であって、とくに走査型電子顕微鏡が威力を発揮している。これはその分解能が被検体である blisters の大きさの尺度とあっているからであって、sputtering (はね出し) を観察する場合にはより高い分解能を必要とする。逆に所謂 erosion (浸蝕) と呼ばれる程度の表面の荒れは光学顕微鏡で観察し得るものが多い。ここで分解能と言っているのは顕微鏡の焦点面内での話であるから、顕微鏡での測定はその方向では分解能の精度で行われるが、その他の方向では精度が格段に落ちるのが常識である。すなわち単なる顕微鏡観察では blisters などの表面方向のひろがりには測れるが、ふくれ加減または表面層の剥がれ落ち方などは測れない。凹凸の測定のためには特別な工夫が必要で、普通光軸に対する被検面の傾斜を変えろという方法がとられる。光学顕微鏡の場合にはその分解能よりも高い精度で凹凸の測定を光波の干渉を利用して行なうことが出来る。

非金属ではイオン照射による表面の変形がしばしば光学顕微鏡の尺度範囲で起る。したがって干渉を併用することによってこれらの現象を三次元的に把握することが容易に出来る。以下に二、三の結晶について得られた結果を報告する。用いた結晶個有のものばかりでなく、一般的と考えられる現象を多く含んでいること、用いた方法の応用範囲が広いことを注意したい。

2 実験要領

試料となった結晶は、イオン結晶である LiF, NaF, UO_2 薄膜を蒸着した NaCl および Mg-F₂, パイロ黒鉛と半導体である Ge である。

照射は 2MV-Van de Graaff 加速器からの陽子、重陽子、 α -粒子または N, Ar の正イオンの平行ビームにより、試料保持部およびビーム検出部を含む真空容器の中で行なわれた。試料保持部は銅製で伝熱により照射中の試料温度が調節出来る。ビーム検出部は Faraday cage と積分電流計 (ORTEC-439) からなり、この読みから照射量 (ions / cm^2) が算出される。

照射実験が終了した後真空容器から取出した試料はそのまま顕微干渉計で観察された。用い

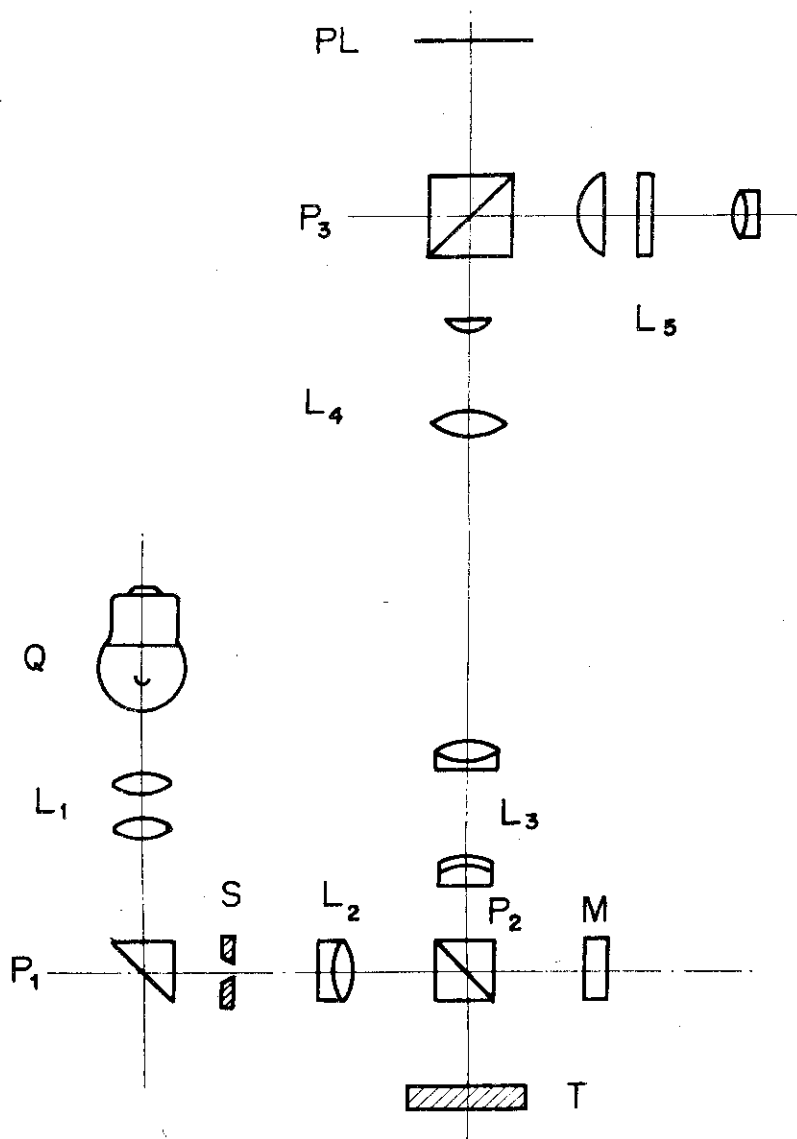


Fig. 1

Optical system of the micro-interferometer, Olympus MI.

Q: light source, S: slit, T: specimen to be measured, M: standard plane mirror, L₁: condenser lens, P₁: total reflection prism, L₂: collimator lens, P₂: interference prism (half transmission), L₃: objective lens, L₄: ocular lens, P₃: prism for photography (80 % transmission), PL: photographic film, and L₅: ocular lens for photography.

顕微干涉計はOlympus MIでFig. 1に示すような光学系をもつ。干涉プリズムP₂から被測定試料Tの表面までと標準平面鏡Mまでの光路差をdとし、光の波長を λ 、mを整数とすれば、 $2d = m\lambda$ の条件を満足するところが等厚干涉の明縞を作る。したがって等厚干涉縞の1間隔は試料表面に高さの差 $\lambda/2$ あることを表わしている。光源は白色ランプを用い、透過幅20 nmで最大透過波長546 nmの干涉フィルターを挿入して単色光とした。この場合の等厚干涉縞の1間隔は試料面の高さの差273 nmに相当する。干涉プリズムを回転することによって干涉縞の方向と間隔を調節することが出来るので、0.03 μm の高低差の測定は難しくない。

3 結果と考察

すべての結晶に共通して観察されたのは、イオン照射による blistering の現象であるが、あらわれる形は結晶と照射条件によって異なり、結晶固有の照射効果もあるので結晶別に記述する。

3.1 LiF と NaF

LiF 試料は応用光学研究所製で高純度の大きな単結晶塊を⁶⁰Co の γ 線照射によって硬化してから約1.5 mm厚板に劈開した後400°C焼鈍したものであり、NaF 試料はHarshaw Chemical Co.製で as-received の単結晶塊から約1.5 mm厚さに劈開した as-cleaved の板である。両方共イオン照射による着色中心形成の測定¹⁻³⁾ または陽子、重陽子および α -粒子の結晶内の飛程と損傷の研究⁴⁻⁶⁾ に用いた試料そのものである。LiF と NaF で顕著に現われたのは (a) 金属の析出、(b) expansion (伸び) と (c) blistering (ふくれ) の他に (d) Steps および crackles の形成であった。

(a) 金属の析出—100°C以上に試料の温度を保って 10^{16} ions/cm² 程度の陽子、重陽子または α -粒子で照射した試料および室温でもっと重照射した試料の照射表面はしばしば光をよく反射する。NおよびArイオンで照射する場合も同様で、特に低温照射で著るしかった。顕微干涉計でみると照射部分と非照射部分とは干涉縞の明暗のコントラストが非常に違っている。Fig. 2に示す interferogram (干涉写真) は低温(LNT)で1.1 MeVのN⁺イオンを 4.4×10^{15} ions/cm² 照射したNaFの例である。左上から右下に走る線は劈開の際に出来たStepsで、これに交わる場所で干涉縞がずれる量に相当するだけStepの高さがあるわけであるから、真中辺の大きいstepは約0.12 μm と思われる。図中の目盛は0.1 mmの間隔を示している。左が照射部、右が非照射部で右端は試料の端を示す。コントラストが一定なのは照射面にわたってイオン衝撃が一樣に行なわれたことを表わしている。コントラストを良くしているのは正反射率の増加であるが、これだけ反射率を増加させ得るものとしては普通金属薄膜を考える。照射損傷によって屈折率が増加するならばこれに最適することも考えられるが、イオン結晶のイオン照射では屈折率は逆に減少することが知られている⁷⁾。照射面が金属薄膜で覆われていることは、透過光学顕微鏡による観察、とくに腐食状態の観察で略々確かであるといえる。Fig. 3は常温で 3×10^{15} N⁺⁺ ions/cm² 照射したNaFの腐食途中の写真

である。腐食液は 150 ppm Mn を含む 0.1 N の HNO_3 で、1 分間浸しただけで部分的に膜が剥れて遊離してしまつた。右半分はその残りであり、少し濃い所は折重なつてゐる部分である。この薄膜はすでに干渉色を示さない程度に厚い、かなり丈夫な半透膜であることが顕微鏡観察から判るし、蒸着膜と似た性質をもっている。¹⁾ 光吸収でもほとんど平坦なスペクトルを示し²⁾、LiF では Li の、NaF では Na の薄膜と考えるのが妥当である。

イオン結晶でイオン照射面に金属薄膜が形成される機構については次の様に考えられる：イオンが結晶内を通過する際に、結晶を構成するイオンとの間に相互作用が生じる。相互作用は弾性的なものと非弾性的なものからなるが、大雑把に言つて、前者は反跳などの原子的、後者は励起やイオン化など電子的な作用と理解される。イオンの持っているエネルギーの大部分は後者で費やされるから、イオン結晶では色中心が作られるわけで、衝撃するイオンの飛程に相当する厚さの表面層が着色する。これは負イオンの Frenkel 対（格子間原子と空格子点の対）が出来ることに対応するが、この濃度が高くなると電荷中性を保つために正イオンが金属原子として格子間に出る。これは凝集して結晶中で金属コロイドを作ること知られている。イオン照射した LiF と NaF でもコロイドは観察された。¹⁻⁶⁾ 正および負イオン空孔が凝集して結晶中に空洞 (voids あるいは cavities) を作ることはイオン結晶ではよく知られているが、格子間原子が凝集して金属析出となるのに、空洞の様な結晶不完全性の存在する部分は恰好の場を提供する筈である。表面も結晶不完全性の豊かな場所であつて、空孔濃度は高いし、転位源も多い。⁸⁾ 照射された表面では照射によつても転位は導入されているかも知れない。したがつて表面も金属析出に適する条件をもっている。金属原子が内部から出て来さえすればこゝに析出して薄膜を作るとは蒸着膜の形成と変りないであろう。内部から金属原子が出て来る機構としては深さ方向についての格子間原子濃度傾斜による拡散が考えられる。衝撃するイオンのエネルギー損失の最大は飛程の附近で起るから、格子間原子の濃度も温度も飛程附近が最大で前後が低いと考えられる。当然格子間原子の拡散があつて、損傷の分布が飛程の奥まで延びることはすでに知られている。⁴⁻⁶⁾ 反対方向では動きは複雑かも知れないが表面近くになると鏡像力の寄与が考えられ、表面転位でも増進されるであろう。重イオン照射の場合は弾性相互作用の割合が大きく、これによる正イオンの Frenkel 対形成が多し、²⁾ 飛程が短いから表面効果が強くはたらしき薄膜形成が顕著になるものと考えられる。低温程著しいというのは、形成された正イオンの Frenkel 対の回復率が小さくて実効形成量が大いことによるのであろう。

光の正反射率を増す金属薄膜と違って、光を乱反射させる金属析出がある。均一でない照射の場合にイオン密度が高くなり温度が上つた様な場所で起る。照射が均一でも照射中に局部的発光がみられる場合はこの種の析出が進行していると考えてよい。一例を Fig. 4 に示す、これは 1.4 MeV の α -粒子で Li 試料を 100°C 以上に保つて照射し、照射中に発光を示した部分である。上部の干渉縞が明瞭なところは非照射部分に当る。析出が進むと光は散乱されるから干渉条件が失われ干渉縞のコントラストが減じて、終には縞が出なくなる。その途中で図の下部に見られる様なループ状の模様が見られる。これらは一種の blisters である（後述）。析出の部分は白色光照明の下で種々の色の光を散乱することから、おそらく Mie 散乱理論が適用出来る様な、可視光の波長より大きな径をもつ金属粒子からなるであろうと推測される。アルカリ金属の融点は低いから、表面に一旦出来た薄膜が照射中に融けて再凝固した結

果であろうが、金属薄膜だけが粒子状に変わったか、下地になったイオン結晶表面の微小変形が伴ったのか、現段階では区別出来ない。両方共あり得ることである。第4図で照射部と非照射部の境目で両側の干渉縞を対応させてみると、析出部では1.5縞もずれがあり、blister部を含む薄膜のある部分では約1縞に戻っている。この場合は境界に近い辺りが一番高くなっているわけである。これはswellingを含んだ膨張によるものと考えられる(後述)。

(b) Expansion 一照射部と非照射部の境界線に垂直方向に干渉縞を出して縞間隔を適当に調節すると、境界における干渉縞のずれを読みとることにより照射によって境界に出来たstepの段高が測れる。このstepは衝撃イオンの飛程内における照射損傷の結果生じたもの、換言すればイオン照射効果としての膨張によるものであるから、膨張量は段高/飛程である。これまでにイオン照射実験したLiFとNaF試料で干渉写真の撮れるもの全てについて段高の測定を行なった。照射イオンは0.6~1.8 MeVの範囲の陽子、重陽子および α -粒子と、0.7と1.1 MeVのNイオンと1.8 MeVのArイオンであったから、それらの結晶内の飛程として軽いイオンでは測定値^{4,6)}を重いイオンでは計算値⁹⁾を採った。種類ならびにエネルギーの異なるイオンによる照射効果を比較するために、結晶を構成する原子の照射による変位回数dpaを変換にとった。故に衝撃イオンにより形成される変位の数の計算はSeitz and Koehler¹⁰⁾の方式に従う。すなわち結晶中を透過中のイオンがイオン化を止める電子の運動エネルギーは $\epsilon = E/2$ から決める。但しEは極端紫外部の吸収端から与えられると仮定する。LiFでは $E = 1.2$ eV(NaFでは $E = 1.1$ eV)ととってよいから、LiF中で電子的相互作用に費はれる運動エネルギーは陽子で1.1 keV, Arイオンで43.7 keV迄となり、これ以下が原子的相互作用に費はれるわけである。原子変位の閾エネルギーはイオン結晶の様な化合物では1.0 eV程度に低い¹¹⁾らしいが、一般的な値 $E_d = 2.5$ eVを仮定し、また弾き出しの効率 $= 0.561$ を仮定すると、イオン1箇当り形成される変位数はLiF中で陽子、重陽子、 α -粒子、NおよびArイオンに対して2.46, 4.89, 9.81, 3.436および9.813(NaF中では2.24, 4.48, 9.00, 3.148および8.996)と計算される。各イオン照射実験の際に測定した照射量(ions/cm²)と各イオンの飛程を用いてdpaの値が計算出来る。干渉縞から測定した膨張を縦座標にdpaを横座標にとった測定データをFig. 5に示す。図中の黒丸と白丸はそれぞれLiFとNaFにおける平均値を、縦の実線と点線は同じく測定値のばらつきを表わす。数種の照射イオンと二種の結晶のデータが実験誤差の範囲内で共通な関数で表わせることをこの図は示している。

このことは(i) LiFとNaFが膨張という性質においてよく似た結晶であることと、(ii) 実験した照射量の範囲では膨張はFrenkel対にだけ帰因すると見做せることを意味している。図のデータが示す成長曲線は $dpa = 0.1$ 迄は単調に増加し、その後飽和の傾向を示す。さらにLNTで照射した場合は幾分大きい膨張をする様である。

イオン照射効果として比較出来る様な膨張のデータはこれまでにない。イオン結晶の照射膨張の研究はほとんどX線または中性子照射に限られていた。前者はX線により作られるF中心の濃度 C_F との関係を明らかにしている。LiF,¹²⁾ NaCl,¹³⁾ KCl¹⁴⁾ およびKBr¹⁵⁾で $\Delta l/l / C_F$ が0.35, 0.28, 0.4および3.3となる様に報告されている。X線照射の場合は 1.0^{18} F中心/cm³程度が対象になるから欠陥濃度は2桁も低いわけで、これと比較するのは妥当では

たい。中性子照射ではLiFを用いてかなり広範囲のdpaに亘って実験されている。比較に便利のために 6×10^{16} 熱中性子/cm²以上のデータを第5図に併記する。十字は格子定数の増加,¹⁶⁻¹⁸⁾ 三角は重量密度の減少から決めた値である。Ref. 19のデータの急上昇部はフッ素がガスが脱け出すためと説明されるから別として、全体的にイオン照射による膨脹の方が中性子照射によるよりも大きい様である。照射欠陥の組成と空間的分布の違いがこの差の原因の様に思われる。但し重量密度で測った中性子照射による膨脹でdpa = 0.01に対しLNT照射で2.2%, 100°C照射で1%というデータもある²¹⁾から決定的なことは言えない。また結晶内に注入されたイオンの状態によってはそれによるswellingがある。X線による格子定数測定の場合にはこのswellingは区別されるが、重量密度測定によったり、現方法の様に直接長さ変化を測定する場合には区別することは出来ないから、測定した膨脹量はswellingを含めたものであるかも知れない。第5図に引用した中性子照射実験で⁶Li(n, α)³H反応で作られるHeとHの濃度は $4 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ であり、現実験で注入されたイオンを飛程層内に平均すると $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ である。 4×10^{-5} に相当するところではフッ素のガス化¹⁹⁾に倣えばHeやHのガス化に伴うswellingは当然考慮されるべきであろう。イオン照射による膨脹が大きいのはswellingの寄与によるのかも知れない。それにしてもイオンの種類に左右されない程度である。

(c) Blistering — この現象はイオン照射による表面破壊に繋がる関係から最近になって研究対象にされたのであるが、イオン結晶で見出されたのは比較的早期であった。²²⁾イオン結晶におけるblistersが肉眼で感じる程大きな寸法になり得るためであろう。しかし研究の関心は他所に向けられたのでその後の発展はない。LiFとNaFの軽いイオン照射中結晶面でビームが集中してしまった場合とか、前に述べた局部的に発光が起きた場合には大きなblistersが見られた。Fig. 6は0.9 MeV, 0.7 μAで 3.84×10^{16} protons/cm²室温照射したLiFに出来たblisterで、0.1 mm間隔の目盛のある辺が山で約2.5 μmある。中央上部の結晶端近くは析出した場所で恐らく一番ふくれた跡であろう。blisterは<100>に延びている。NaFに現われたもっと著しいblisterをFig. 7に示す。1.9 MeV, 1.15 μmでビームが0.5 mm巾の線上に集中した場合の一端の部分である。密な干渉縞はふくれ勾配の急なことを示すから、変形量が大きいのがよく判る。また干渉縞のずれを生じる縦横<100>の線がblisterの部分に出来ているが、これは劈開方向に現われたmicro-crackingによるものであろう。これが表面に平行な方向にも働けばblisterの表皮が剥げるflakingになるが、他の結晶の方が好例を示したので後に述べる。Fig. 6およびFig. 7で斜に走る線は試料調製の際の劈開stepsで0.1 μm以下の段高のものであるが、著しいblisteringはこれらのstepsを消してしまうことが見られる。劈開stepsは劈開面に交わる螺旋転位に起因するものであるから皮相的性質とはいえないし、2.5 μmもの山をもつ図の様なふくれ方はかなり深いところに原因があることを示している。照射面に垂直な断面観察の結果⁴⁾を参照して、飛程附近であると推測される。

照射表面に金属薄膜が形成される場合には別の種類のblistersが出来る。第4図に少し見られるが特有のループ状干渉縞により個々に区別される。この種のblistersは既述のと違い寸法が小さく数多く現われる。劈開stepsに沿って出来るものが多いことから考えると転位と関

連がありそうである。Fig. 8は左上から右下への step lines に平行に干渉縞を調節した場合であるが、ループ状干渉縞で見られる blisters の分布は劈開面上 step lines に沿う転位源の分布⁸⁾とよく似ている。Blisters は発達すると隣接するものと合併するのは Fig. 9に見られる通りである。Fig. 8および Fig. 9は100°Cより高い照射温度で 3.84×10^{16} protons/cm² 照射したLiFから得られた。後の種類の blistering が表面に近いところで起るということは透過光の干渉で証明される。Fig. 10は室温で0.7 MeV-N⁺⁺を 10^{16} ions/cm² 照射したNaFの透過顕微鏡写真である。干渉縞は blister の上下面における内部反射によって生じたものであるから、干渉縞のコントラストから見て、結晶表面から離れた金属薄膜と結晶表面の間の位相差によると考えざるを得ない。すなわち金属薄膜が blistering によって剝離しているわけで、金属薄膜がかなり丈夫なものであることが認識される。Blistering が進むにつれて剝離面積は広がり Fig. 3に見られた様に部分的に剝れ落ちて新しい表面が出て来ることになる。

以上の様にイオン結晶ではイオン照射による blisters はイオンの飛程附近に生じるものと、表面に形成される金属薄膜の直下に生じるものと二種類ある。これらの場所は深さ方向における構造の不連続に相当する。面方向では steps に関連して出来ることに空洞や気泡の形成との類似性がみられる。照射前からあった不連続に併せてイオン照射で出来た不連続が blister 形成の優先的な核となり、イオン照射の結果生じた機械的強弱の分布⁵⁾が blister 成長を支配するのではなからうか。Blistering による損失を免れるためにはこれらの点を明らかにすることが必要であろう。

(d) <100> steps 一照射したままの面を普通の反射顕微鏡で観察したのではみられない<100>の線が干渉状態では沢山みえる。干渉縞が線に交わるところでずれることからこれらの線が step であり、その段高は様々で大きいものは0.1 μm程度もある。段の向きも各種共あり、平均間隔20 μm程度の頻度まで識別出来る。Fig. 11は0.7 MeV-N⁺イオンを 3.5×10^{16} ions/cm² だけLNT照射したNaFで[100]と[010]の両方共見られる例である。一般に[100]か[010]の片方だけ見られる場合が多い。stepの側面が照射面に対して90°もしくは45°傾いていれば{100}劈開面もしくは{011}辻り面と見做せるわけであるが、この判定を可能にする観察は顕微干渉計の分解能では不可能である。しかし<100>線と交わる際の干渉縞のずれ方は必ずしも急激に起るものではなくて10 μm位にわたって連続的にずれるものがあることから考えて、観察している<100>線は必ずしも単一の step ではなく、顕微干渉計の分解能以下の小さい steps の合成なのであろう。

照射表面の腐食実験中に上述の<100>線とよく似た分布をもつ線が観察されていた。Fig. 12は1.4 MeVの陽子で 3.84×10^{16} proton/cm² だけ高温(>110°C)照射したNaFのものである。斜の腐食孔列は edge 型辻り面にある刃状転位の系列を示すが、水平方向の線はコントラストの悪さから screw 型辻り面を転位が動いた跡と考えられているものである。

<100>線はX線トポグラフによつてはじめて概観された。²³⁾ 三通りの観察手段によつて得られた<100>線が同一のものであるという証明は未だない。試料および照射条件と、照射面上の分布は非常に似たものであると推察される。

<100> steps の生ずる原因としてはイオン照射による膨脹が考えられる。照射面積と

イオンの飛程に等しい厚さをもつ部分だけが膨脹するのであるから、当然非照射部との間に応力が生じる。境界付近に歪が分布する結果もあるが、迂りによって緩和されて残留しない場合が多い。 $\langle 100 \rangle$ steps は結晶板を $\langle 100 \rangle$ を軸として曲げるとき出来る screw 型迂り帯に相当するものであろう。イオン照射により金属が析出することは前に述べたし、転位およびその跡 (trace) に析出が優先的に起ることは既によく知られたことである。普通の迂り帯や steps は X 線トポグラフにコントラストを生じないが、斯様にして金属が析出していればコントラストを生じて不思議はない。X 線トポグラフによる $\langle 100 \rangle$ 線の観察が照射部に限られていることもこれなら理解出来る。不均一な照射を受けた試料では、場所によって異なる照射量に相当する大きさの $\langle 100 \rangle$ steps が観察された。Fig. 13はその例で、上から下に向って照射量が増している。水平方向にある $\langle 100 \rangle$ steps は急激なものではなく、10とか20 μm にわたって連続的なものであり、上下方向のものは鋭いコントラストを示している。この様に照射量に対応する干涉縞のずれ方は、 $\langle 100 \rangle$ steps の起因として膨脹を考へることの妥当なことを表わすものであろう。

3. 2 UO_2 薄膜を蒸着した NaCl

試料は NaCl の劈開面に厚さ 0.05 μm の UO_2 薄膜を蒸着し、0.8 mm ϕ に絞った α -粒子線で channeling 実験をした後のものである。 α -粒子のエネルギーは 0.8 から 1.8 MeV であった。²⁴⁾ 試料面上の α -粒子が注入された箇所は全部肉眼でも識別されるが、照射量が少なかったところは colloidal な着色に過ぎないので反射顕微鏡では変化が観察出来ない。これに対し channeling 実験が長時間にわたったところは凹になっており、その底面は比較的平坦で照射面に平行であることが顕微干涉計で明らかにされた。干涉縞のずれから測定される凹の深さは 7.5 μm と 1.5 μm という二段底をもつ一箇所を除けば 3.3 μm から 4.6 μm の間にあった。凹が sputtering によって連続的に穿たれるのではなく、一定の厚さの表面層が剥れることにより出来ることも観察された。Fig. 14 は剥れた表面層が残っている状態である。ひと割れのある UO_2 薄膜で特徴づけられる表面をもつ離れた部分が凹の上と左にあり、上の方には幽すかに干涉縞が出ている。この干涉縞は、凹の真中を走っている干涉縞を生ずる底面で反射した光が、離れた部分の透過で位相がずれたものであって、このずれから離れた部分の光学的厚さが決められる。NaCl の屈折率は 1.5 であるから離れた部分の厚さは約 3.5 μm であり、これは凹の内外における干涉縞のずれから計算した凹の深さと一致する。左の方の離れた部分に見える同心円的な干涉縞は表面によるもので、離れた部分が反り返っていることを示している。図の場合には 3.5 μm 厚さの表面層が $100/\text{mm}^2$ 程度のひと割れを起すことによつて、割れに接する端から反り返り剥離していったものであろう。従つて凹の出来方は不連続である。7.5 μm と 1.5 μm の二段底をもつ凹は一応 7.5 μm の深さに出来た底面に、さらに続けられた照射によつて一部に次の剥離が生じて出来たものと考えられる。

Channeling 実験に用いた 0.8 から 1.8 MeV の α -粒子の NaCl 中の (random の) 飛程は 4 から 7.7 μm の間にある。 UO_2 薄膜は 0.05 μm であるから飛程の算定には無視することが出来る。実測された凹の深さは NaCl 中の α -粒子の飛程と同程度だが少し小さい。凹は注入された α -粒子が NaCl 中で He になり飛程附近に局在することによる blistering の結果

と考えるのが妥当であるが、凹の出来方は照射硬化などの機械的性質で左右されるものである。

凹のひろがりは0.6 mm以下で形は様々であった。実験に用いたビームは0.8 mmφの円形に絞られたものであるから、凹の出来方は簡単ではないわけである。凹の附近で干渉縞のずれや曲りが現われなかったことも予想外であって、expansion や blistering の結果としての表面変形が結晶に依存する複雑なものであることを考えるべきなのであろう。

3.3 MgF₂

MgF₂ は rutile 型の結晶で劈開性がない。(100)と(110)面で切断し化学研磨した後、1.2から1.8 MeVの α -粒子線を用いて channeling 実験した²⁵⁾試料を観察した。重照射された部分が凹になっており、形が不規則なのはNaClの場合と同じであるが、凹み方がMgF₂では少し複雑である。底面は一般に単一面でなく、二段乃至三段底をもち、段高は3.3 μ mから5.4 μ mの大きさであった。さらに(110)の観察で特徴的であったのは、凹の底面より深い内部に光の干渉を生ずる様な反射面が存在したことである。この様な場所ではFig. 15に見られる様に二種の違う干渉縞が現われる。曲線の方は表面からの反射によるもので面の変形度を示しており、非照射部の干渉縞に平行なものは内部の平行な面からの反射によるものである。後の縞のずれを測定し、MgF₂の屈折率1.38を用いて計算した結果、内部の反射面の深さは3.3から13.2 μ m迄で、段高の1~3倍である。(100)の凹は4 μ mと5.1 μ mの単一底面のがあった他は全部二段底であり、内部の反射面は観られなかった。しかしこれは試料表面の仕上げが(100)は(110)より光学的に劣っていた結果のようである。MgF₂では凹の周囲で干渉縞がFig. 15に見られる様に曲り、表面の連続的変形を示す。すなわち照射部は盛上っているのであって、この様子はFig. 6およびFig. 7に見られるLiFとNaFの大きいblistersのとよく似ている。

以上の観察結果からMgF₂の blistering は上に述べてきた二種類の表面変形の仕方を両方共実現させることがわかる。(110)における内部の反射面は、その深さが凹内の各段、底面および底面より一段奥にあるべき面の深さと略々一致する。一方Channeling 実験に用いた1.2から1.8 MeVの α -粒子のMgF₂内の飛程は3.1から4.5 μ mである。観察した凹の段高は幾分大きいものがあるが殆んど飛程の範囲にある。したがって内部の反射面はいずれかの段または底面から飛程の距離にあり、次に剥れるべく割目が出来て高反射率を示しているものと考えられる。NaClの凹の出来方で考えた機構がMgF₂にも適用され、出来た底面がさらに照射されることにより再三繰返されて段底が形成されるのであろう。MgF₂の凹の段底は channeling の χ_{\min} で表わされる照射欠陥の成長曲線が波打つ結果²⁶⁾と符号する。

イオン結晶における blistering は照射部全体に一様に起らないで偏って起ることがこれまでの観察で認められた。blistering は注入されたイオンが気体原子として凝集すること起因するのであるから、照射試料内における気体原子の濃度分布とともに、一緒にもち込まれた熱エネルギーによる温度分布が支配的な条件になると考えられる。イオン結晶は熱伝導が悪いから、金属の様に照射部まで一様な冷却がきかない。必然的に温度は上昇するが、試料の局所的条件に左右された温度分布が出来る。照射損傷も局所的なものであるから、blistering

が試料毎に異なる傷った起り方をするのは当然であろう。

Blistering の結果として厚さが略々注入イオンの飛程に等しい表面層が剝離する flaking の現象が起ることで判るように、blistering の現われ方は不連続的である。Blistering を起す圧力を生ずるための気体原子濃度に達することが必要であるから、臨界を与える照射量と照射温度がある筈であるが、これは結晶により異なるものと考えられる。

3. 4 パイロ黒鉛

黒鉛ではじめて channeling 実験が成功²⁷⁾してから未だ聞がない。こゝでは channeling 実験の結果 C 面に垂直に陽子または α -粒子を注入されたパイロ黒鉛に生じた著しい blistering を紹介する。Fig. 16 中程の左寄にある閉曲線を含む 0.6 mm ϕ 位の円形に近い領域は blister で dome 状をしており、高さ 1.4 μm 位である。放射状に出ている線は細い盛り上りを示している。この線の出方には方向性は見出されない。照射量が増すと Fig. 17 (a) に見られる如く dome は高くなり、図の左上部の様を翼状のふくれが非照射部まで広範囲に発達する。(b) はその翼の全貌を示す。長さ 3 mm 近く 10 μm 位のふくれである。これは恐らく放射状線の盛り上がりが合成して板状のふくれに発達したもので、黒鉛結晶の層状性によるのであろう。1/10 程度の照射量では dome は出来ないので、放射線状と、次いで照射中心部に crackles が出来ることが Fig. 18 で判る。右下部の四本の線と、左端近く上寄りの線模様がそれらの例である。干渉縞模様がこれらの線以外は照射前の模様と全く一致することを確かめたので、dome になる様な表面変形がなかったと云ってよい。従ってこの照射量は dome 型 blistering の臨界以下ということである。なお dome は高さ 1.1 μm に発達したもので観察された。

非照射部まで広範囲に発達する blistering はパイロ黒鉛結晶の特異な異方性によるもの様に考えられる。同様の異方性をもつ結晶での実験が望まれる。

3. 5 Germanium

0.45 MeV- Ar^+ イオンで常温照射した Ge 薄板は肉眼で認められる変形を示したので、干渉顕微鏡で観察した結果、裏面が凹む所謂 dimpling が明らかになった。標準反射面の傾きを調節することによって干渉縞が dimple 内の等高線になり得るから (Fig. 19) 凹の測定は容易である。

照射面の観察では照射部と非照射部の間に干渉縞のコントラストの変化と縞のずれが見出された。(Fig. 20) 照射によりコントラストは落ち、正反射率の低下を示す。この低下は光の散乱によるものと、光学定数の変化によるものが考えられるが、Ge の場合には両方共あり得るのであろう：イオン照射した Si の表面が眼に見える色を呈し、照射が進むと遂には乳白色になることが報告されている。²⁸⁾ この現象は照射によって結晶格子を乱された領域による光の散乱で説明が出来る。²⁹⁾ が、格子の乱れ方は amorphous と考えてよい。³⁰⁾ そして amorphous な Si は結晶 Si と光学定数が少し異なる。Ge は Si と似た照射効果を期待出来るし、amorphous 状態も可能であるから、Si で起った上述の現象は Ge にも起ってもよい。Ge の Ar イオンで照射された部分で干渉縞のコントラストが悪くなったのは、localized

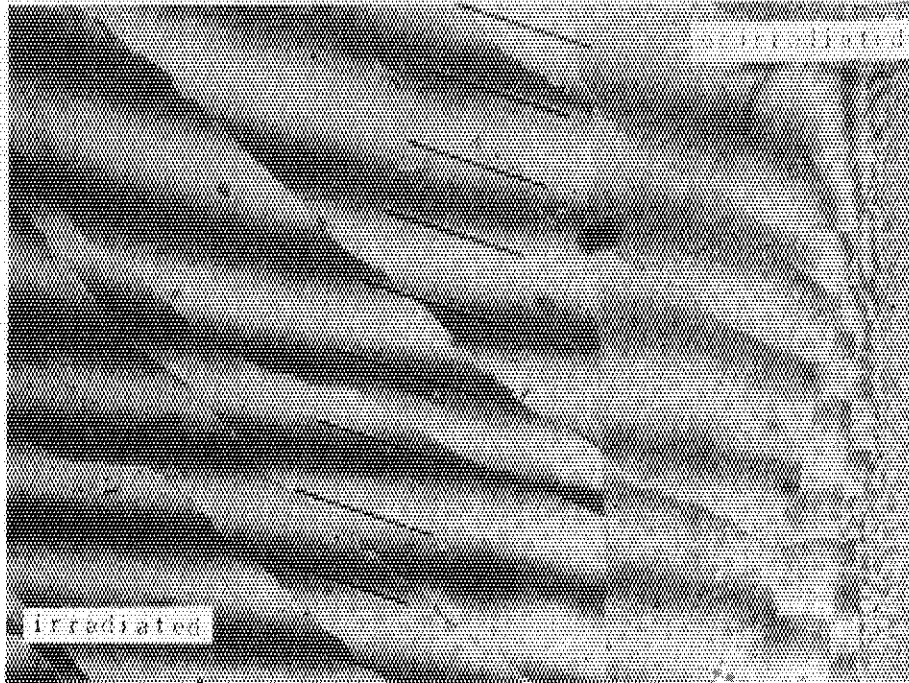


Fig. 2
 Interferogram of NaF cleavage surface bombarded with 1.1 MeV N^+ ions up to 4.4×10^{15} ions/cm² at INT. Wavelength of light $\lambda = 546$ nm. (Interferogram is graduated in 0.1 mm.)

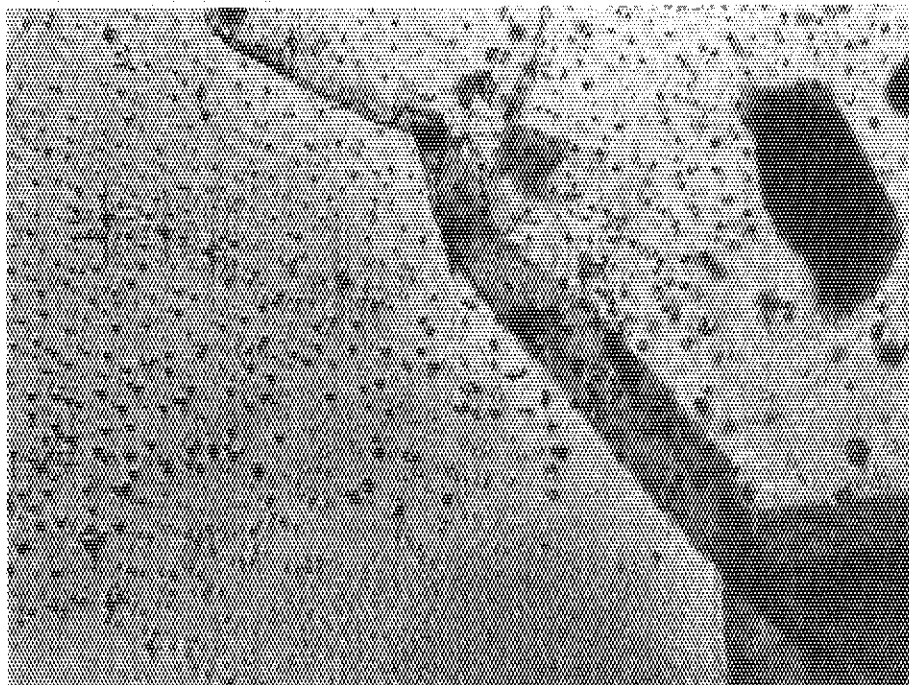


Fig. 3
 The Na thin film on NaF cleavage surface formed by 0.7 MeV N^+ ion bombardment up to 3×10^{15} ions/cm² at room temperature, partly peeled off by a slight chemical etching.

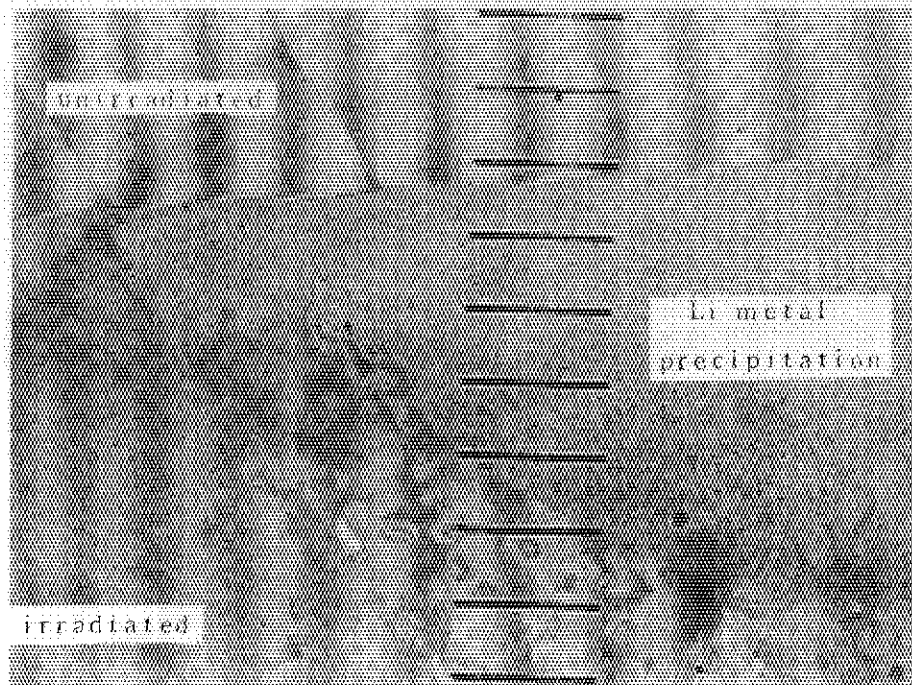


Fig. 4
Metallic Li particles precipitated on LiF cleavage surface bombarded with 1.4 MeV α -particles at temperature higher than 100°C.

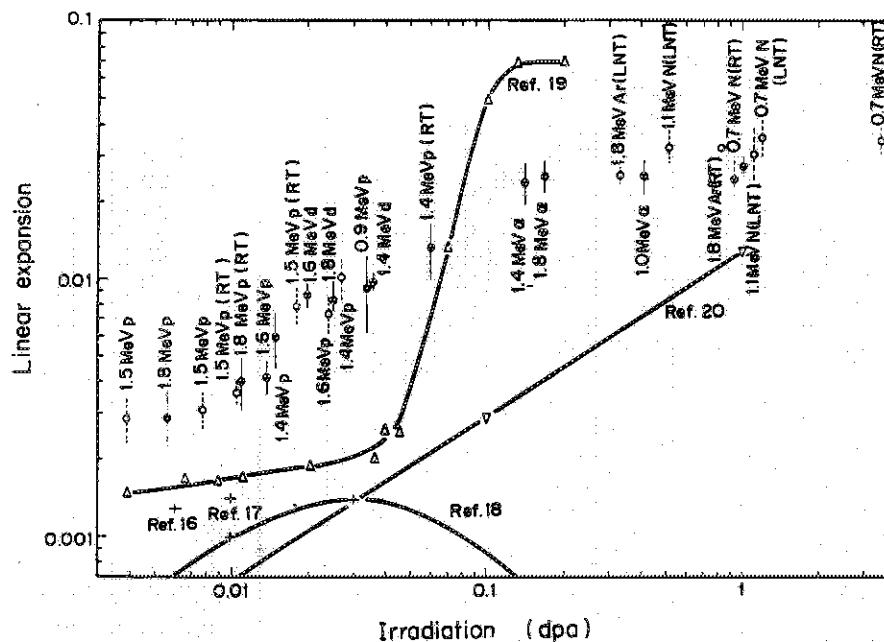


Fig. 5
Linear expansion of LiF and NaF crystals induced by ion bombardments. Letters p, d and α indicate proton, deuteron and α -particle, respectively, N and Ar indicate their positive ions. RT and LNT mean the irradiation temperatures, and no specification means the higher temperature ($> 100^\circ\text{C}$) bombardment.

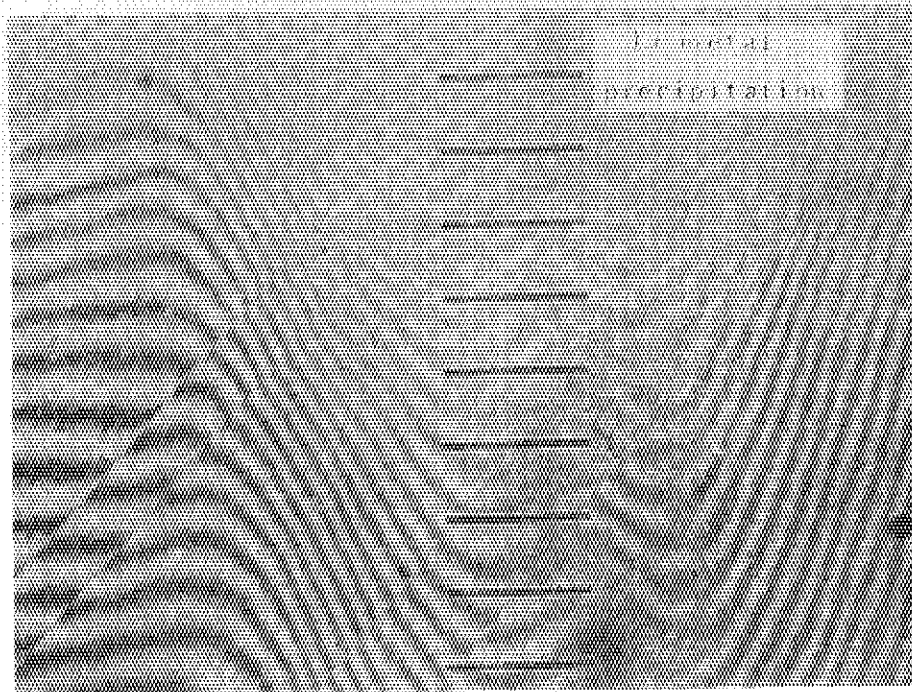


Fig. 6
Large blister formed in LiF crystal bombarded with 0.9 MeV protons.

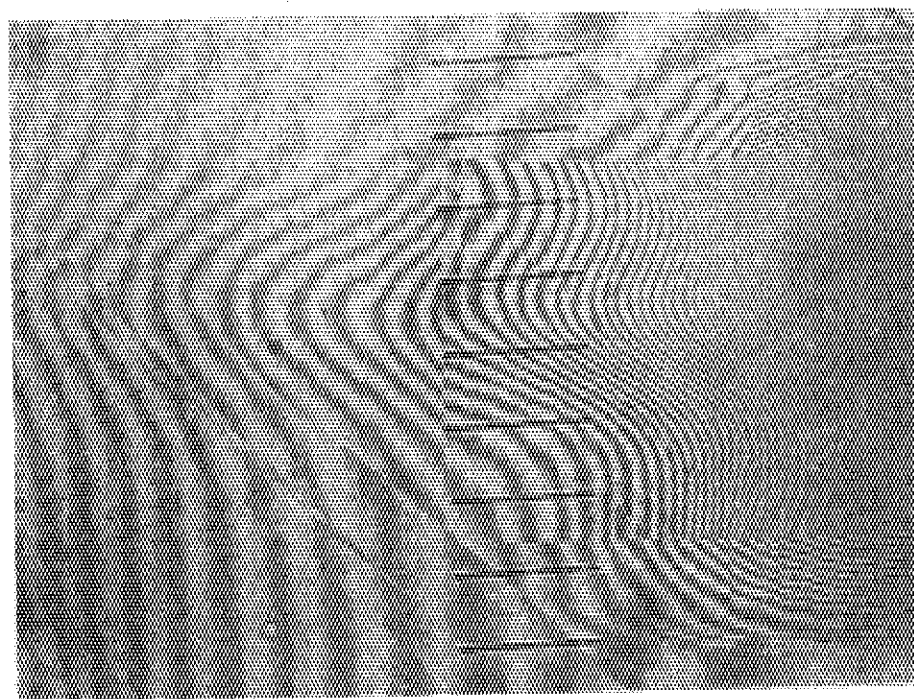


Fig. 7
Large blister formed in NaF crystal bombarded with 1.9 MeV protons.

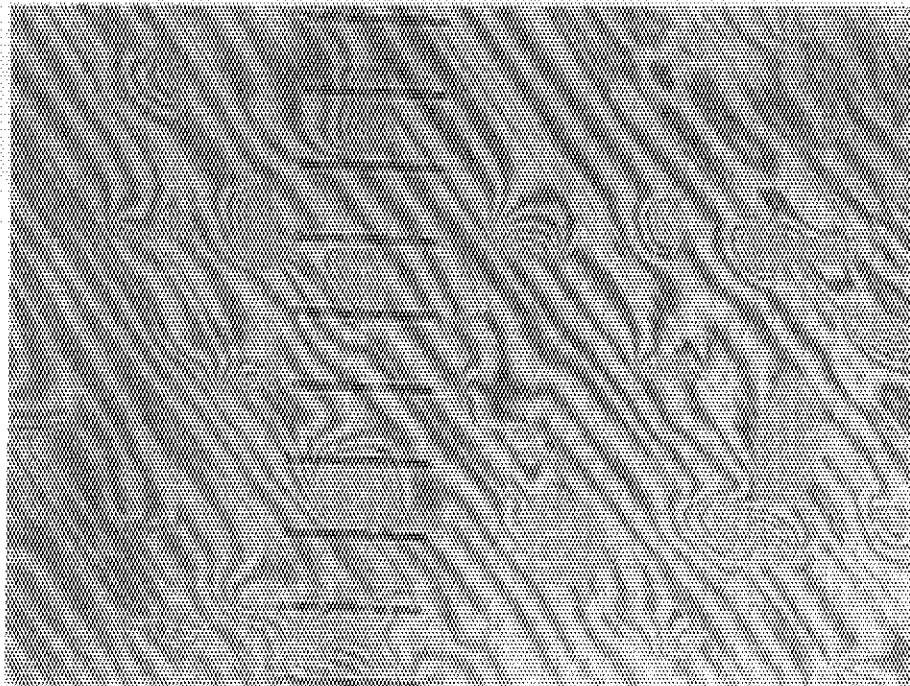


Fig. 8

Small blisters formed directly beneath the Li metallic film on the proton bombarded LiF cleavage surface, showing their formation to be relating with the cleavage steps.



Fig. 9

Small blisters, showing their growing process through the merging of neighbors.

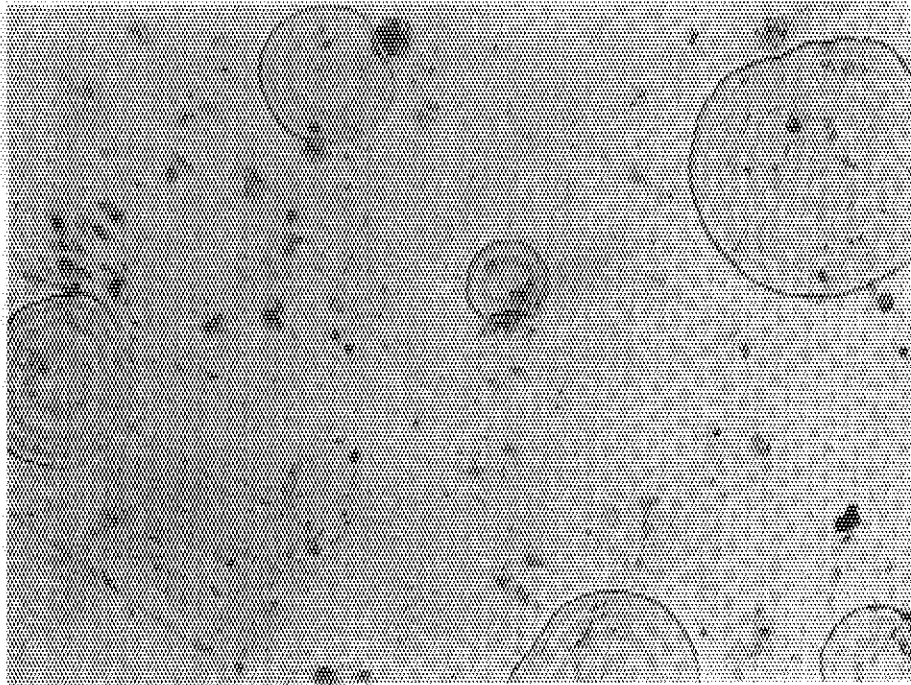


Fig. 10

Transmission micrograph of small blisters formed directly beneath the Li metallic film on LiF surface bombarded with 0.7 MeV N ions.

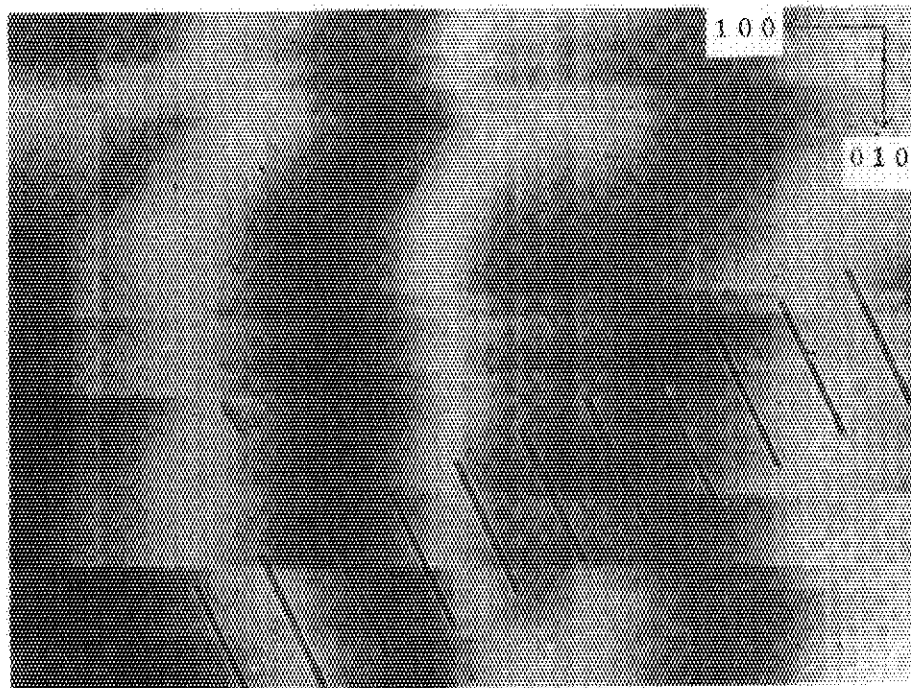


Fig. 11

Interference fringe pattern of NaF surface bombarded with 0.7 MeV N ions, showing $\langle 100 \rangle$ steps formed by the bombardment.

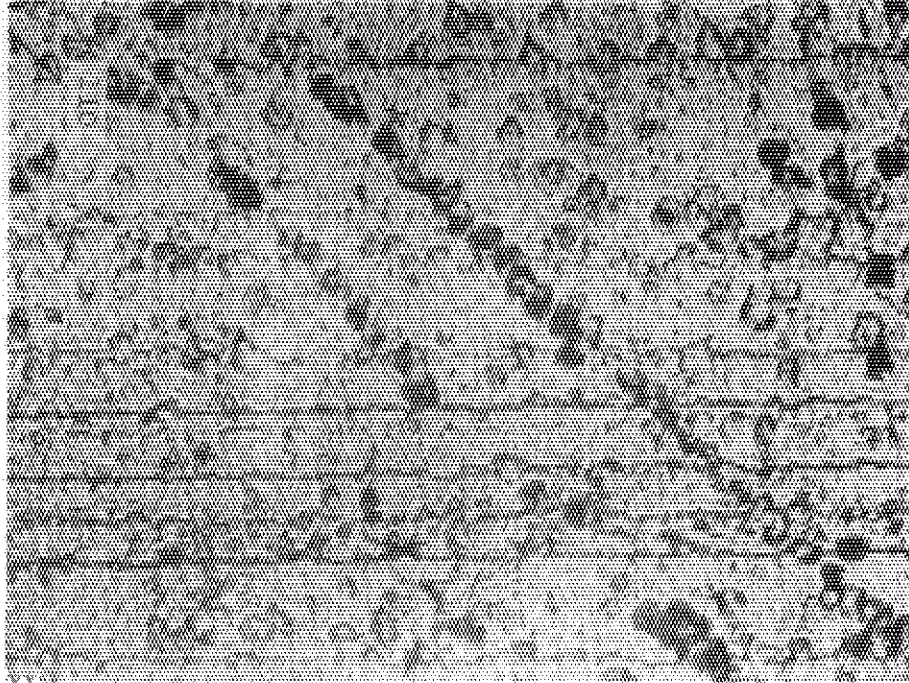


Fig. 12

Etch pit pattern of NaF surface, including <100> etch pit arrays which have a similarity with the <100> steps.

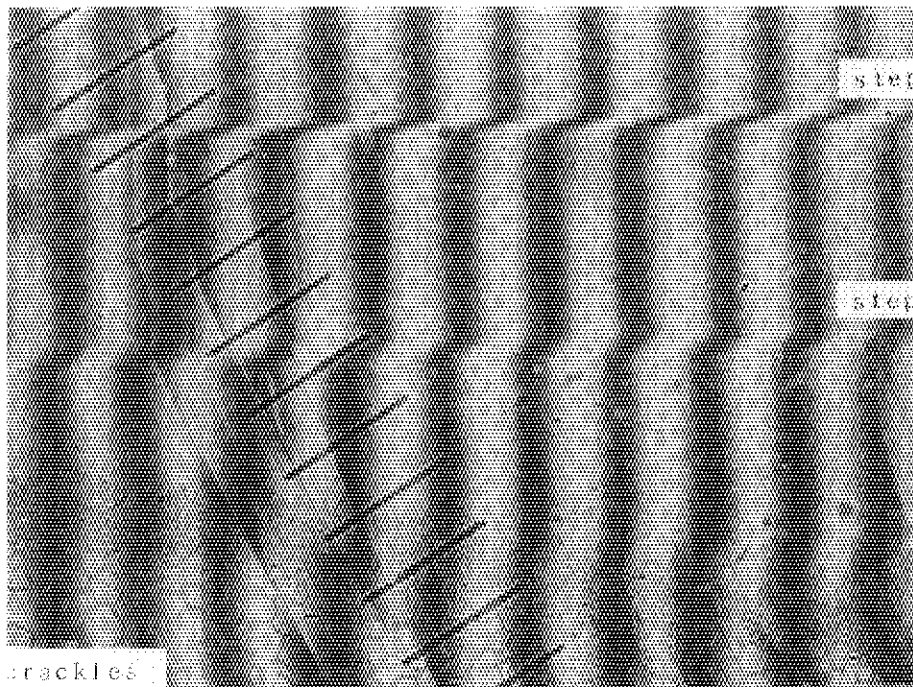


Fig. 13

Partiality in distribution of <100> steps, relating with the local ion-dosage in case of imhomogeneous irradiation.

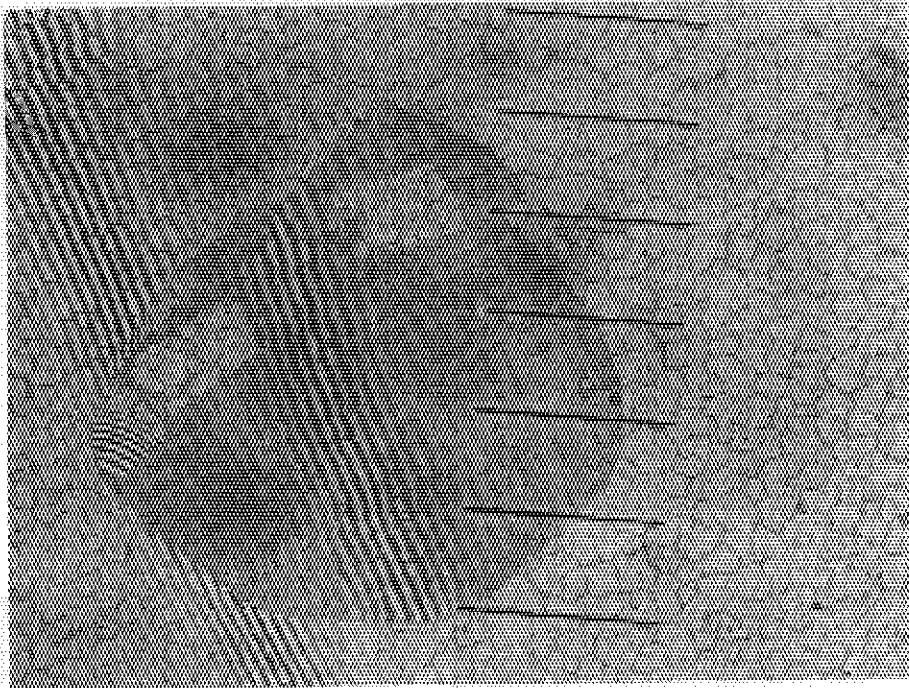


Fig. 1h

Interferogram of UO_2 -evaporated NaCl surface indented by α -particle bombardment, illustrating the flaking of even-thickness skins.

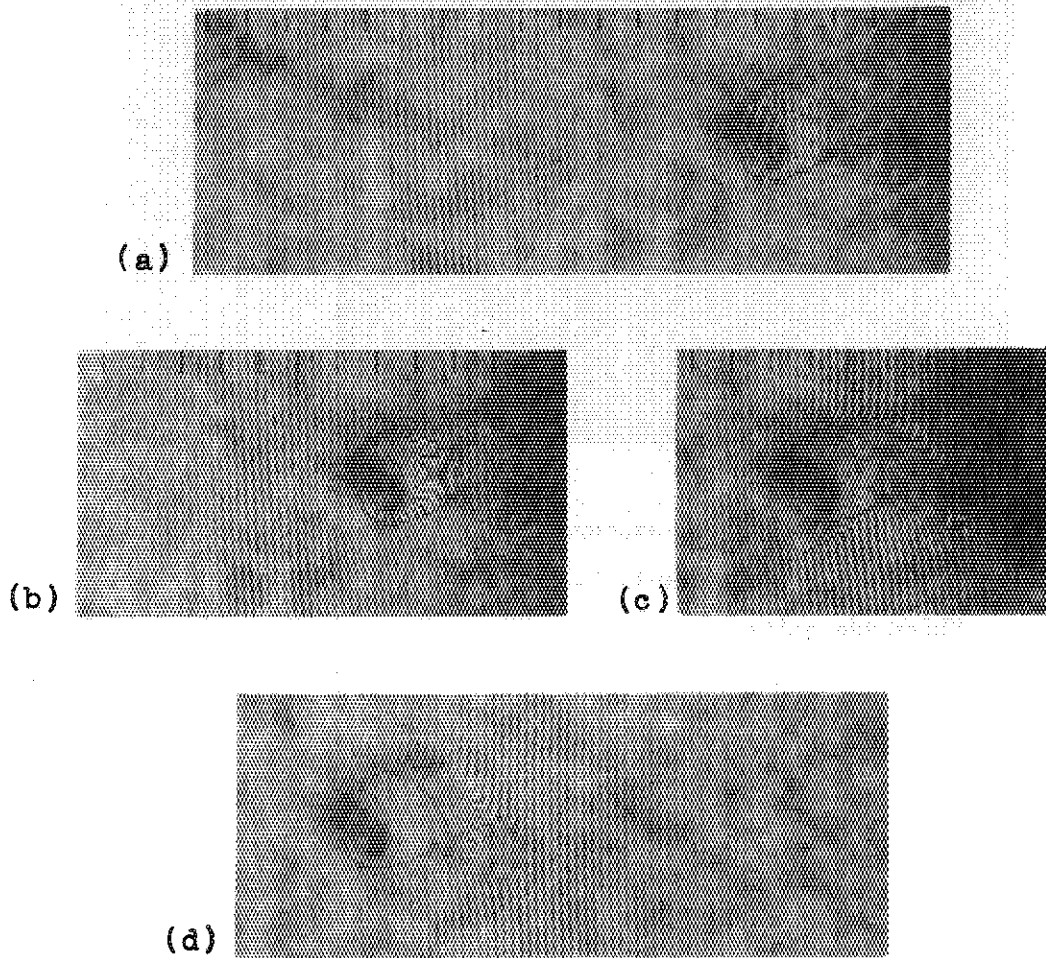


Fig. 15

Deformation of MgF_2 surface by α -particle bombardment, including the swelling of irradiated portion and the hollow indented by multiple flaking. Interferograms correspond to different optical path differences, d , changing from (a) to (c).

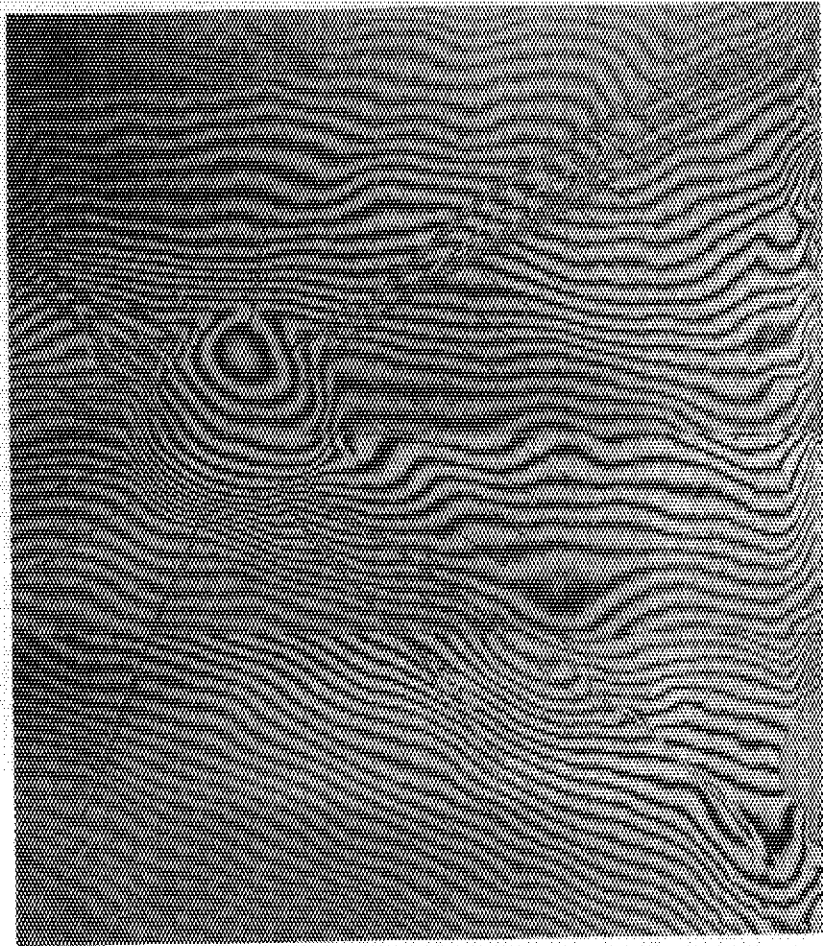


Fig. 16
Interferogram of blisters formed by ions implanted in direction parallel to c-axis of pyrolytic graphite.

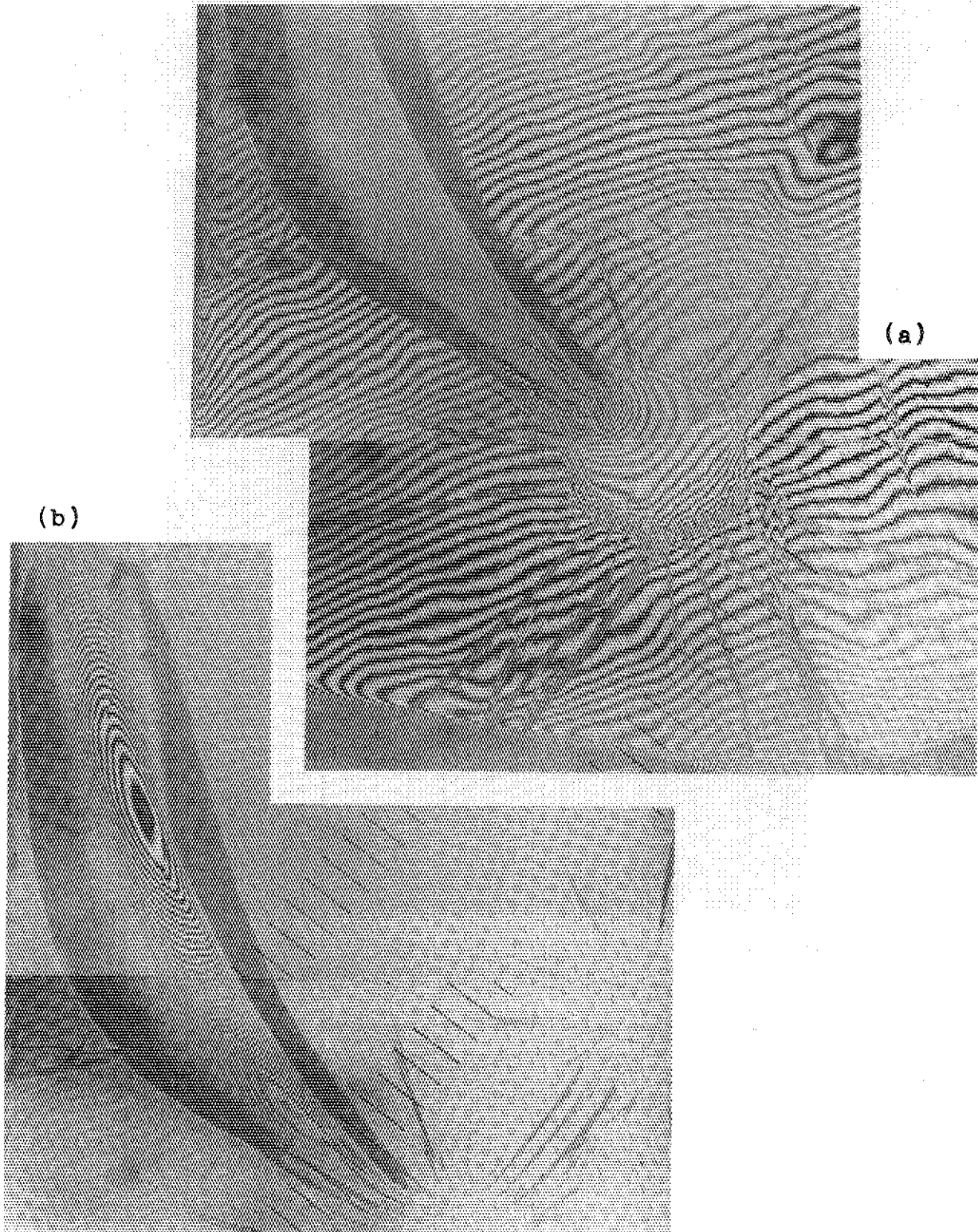


Fig. 17

Deformation of pyrolytic graphite surface due to heavy bombardment (up to dose larger than that for Fig. 16).

(a) A complete form of blister, consisting of a dome on irradiated portion and radially spreading branches and wing-formed swelling. (b) Complete topograph of the wing-formed swelling in upper left part of (a).

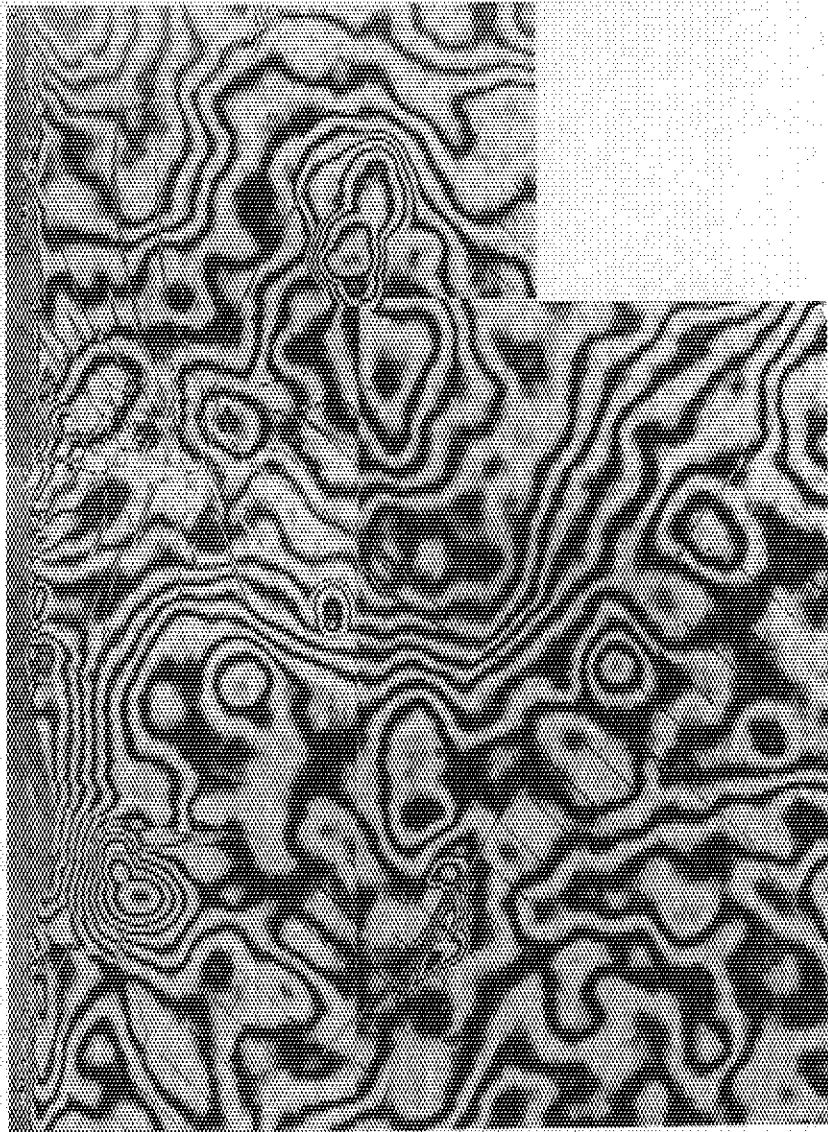


Fig. 18

Interferogram of pyrolytic graphite surface lightly bombarded with ions (up to dose smaller than that for Fig. 16), showing a blister which consists of only four branches (right) and another blister which consists of crackles on the irradiated portion and radial branches (left).

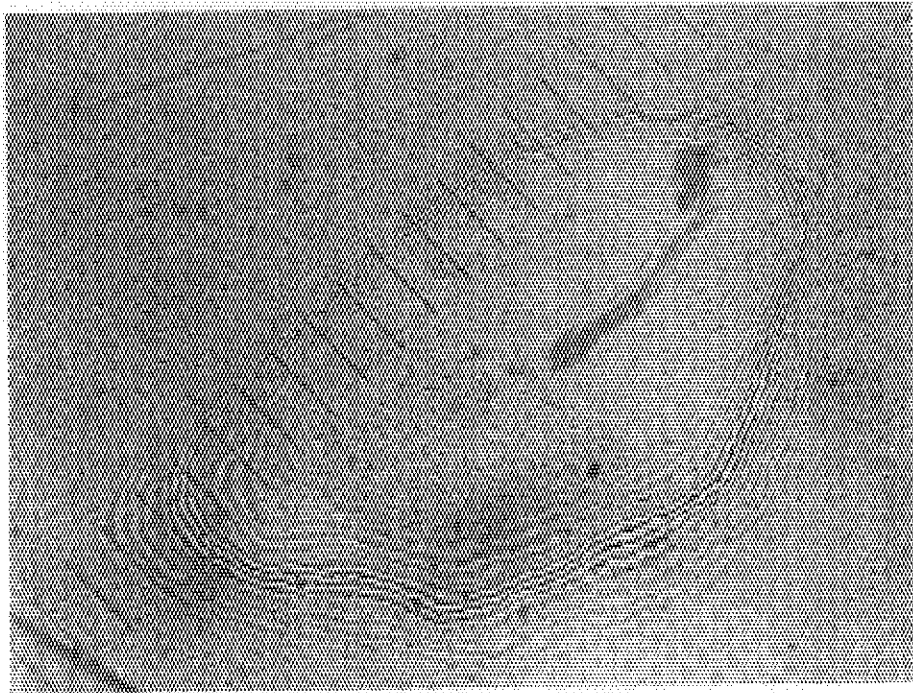


Fig. 19
Interferometric topograph of dimple produced by 0.45 MeV Ar^{+}
ion bombardment of Ge thin plate.

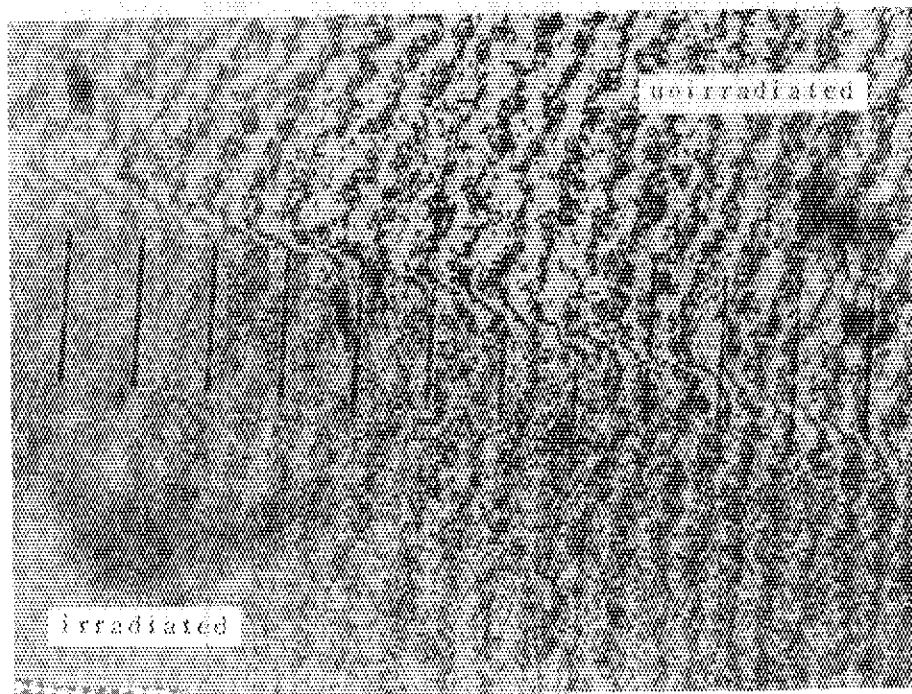


Fig. 20
Change in interference fringes from ion-irradiated portion
to unirradiated portion of Ge surface.

amorphization が起った結果と考えられる。

次に干渉縞のずれから照射による盛り上がり測定された。第20図に見られる様に、照射と非照射部分の境界で干渉縞は約1/2のずれを示すが、これは0.14 μm の段高に相当する。Ge中の0.45 MeV-Ar イオンの飛程は0.26 μm であるから、この盛り上がりはFrenkel pairsによる格子膨脹やvoidsによるswellingで説明される範囲を超えている。Amorphizationとblisteringの結果と考えるべきであろう³¹⁾。

4 結 論

顕微干渉計によるイオン照射した数種の結晶表面の観察によって、夫々の結晶で特徴的な表面変形を明らかにすることが出来た。

Blistering はすべての結晶で観察された現象であるが、現われ方は結晶個有であり少し宛互に異なっている。Geにおけるblistersは金属におけるものと似ていて走査型電子顕微鏡の対象である³¹⁾が、イオン結晶や黒鉛ではずっと大きく現われる。Blisteringの基礎機構は変らなくても、結晶内での気体原子の凝集およびそれによる圧力の緩和の実現が結晶個有で変わってくるのであろう。Blisteringおよびflakingが不連続に起る現象であることが明らかになったが、イオン照射の実験上注意すべき重要なことである。

イオン照射効果は薄い表面層にとどまるのが短所であるが、膨脹の研究にはむしろ有利である。Frenkel pairs形成に始まるlattice expansionから大きなblistering迄照射量の関数として測定することによって、その間のamorphization,析出,voidsおよび気泡形成なども推論出来るわけで、発展の期待される研究分野といえる。

光の干渉を用いる表面観測は、重イオンになる程その照射損傷の研究に威力を発揮するであろう。膨脹の測定には最も適しており他の追従を許さない。(多重干渉を用いれば精度はさらに上げられるから金属にも適用出来る。)非破壊で実行出来るので他の測定手段と併用も可能であり、重イオン科学の時代にこの古典的な研究方法を甦えらせるのも人間の知恵というものである。

謝 辞

イオン照射した結晶試料を観測用に提供して下さった方々および加速器運転グループに深甚の謝意を表す。

References

- 1) K. Kubo, Y. Kazumata and H. Tomimitsu: J. phys. Soc. Japan 34 (1973) 1536
- 2) K. Kubo, Y. Kazumata and K. Kawatsura: J. phys. Soc. Japan 37 (1974) 1715
- 3) K. Kubo: J. phys. Soc. Japan 38 (1975) 288
- 4) K. Kubo: J. phys. Soc. Japan 33 (1972) 1401
- 5) K. Kubo: J. phys. Soc. Japan 35 (1973) 125
- 6) K. Kubo: J. phys. Soc. Japan 36 (1974) 1593
- 7) R. L. Hines: Phys. Rev. 120 (1960) 1626
- 8) K. Kubo: J. phys. Soc. Japan 31 (1971) 1513
- 9) I. C. Northcliff and R. F. Schilling: Nuclear Data Tables A7 (1970) 233
- 10) F. Seitz and J. S. Koehler: Solid State Physics Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 2, p. 305 (Academic Press Inc., N.Y. 1956)
- 11) G. Carter and J. S. Colligon: Ion Bombardment of Solids (Heinemann Educational Book Ltd., London, 1968) p. 214
- 12) D. A. Wiegand: Phys. Rev. Letters 9 (1962) 201
- 13) M. F. Merriam, D. A. Wiegand and R. Smoluchowski: J. Phys. Chem. Sol. 25 (1964) 273
- 14) R. Balzer, H. Peisl and W. Waidelich: Z. f. Phys. 204 (1967) 405
- 15) R. Balzer, H. Peisl and W. Waidelich: Phys. Stat. Sol. 31 (1969) K29
- 16) D. Binder and W. J. Sturm: Phys. Rev. 96 (1954) 1519

- 17) P. Senio and C. W. Tucker: KAPL - M - POS - 1 (1956)
- 18) R. E. Smallman and B. T. M. Willis: Phil. Mag. 2(8)
(1957) 1018
- 19) J. Spaepen: Phys. Rev. Letters 1 (1958) 281; private communication
- 20) K. K. Shwarts, A. Ya. Vitol, A. V. Podin, D. O. Kalmin and Yu. A. Ekmanis: Phys. Stat. Sol. 18 (1966) 897
- 21) R. Comas, M. Lambert, R. Ferret and A. Guinier: Phys. Stat. Sol. 13 (1966) 265
- 22) J. W. Smith, W. J. Ieivo and R. Smoluchowski: Phys. Rev. 94 (1954) 1435
- 23) H. Tomimitsu, K. Ozawa and K. Doi: to be published in J. phys. Soc. Japan
- 24) S. Nasu and K. Ozawa: Private communication
- 25) K. Kawatsura and K. Ozawa: Private communication
- 26) K. Kawatsura, K. Ozawa and K. Komaki: 1974 International Conference on Color Centers in Ionic Crystals, D65 (Aug. 18 - 23, Sendai)
- 27) T. Iwata, T. Nihira and K. Ozawa: Private communication
- 28) R. S. Nelson and D. J. Mazey: Can. J. Phys. 46 (1968) 689
- 29) G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen: Ion Implantation (North-Holland Publishing Co. Amsterdam & London, 1973) p. 176
- 30) V. M. Gusev, Yu. V. Martynenko and K. V. Starinin: Soviet Physic - Crystallography 14 (1970) 908
- 31) K. Kamada and Y. Kazumata: Private communication