

JAERI - M
83-235

第2回荷電粒子と固体の相互作用研究会
報告書

1984年2月

原子分子データ研究委員会

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷機

第2回荷電粒子と固体の相互作用研究会報告書

日本原子力研究所原子分子データ研究委員会

(1983年12月20日受理)

原子分子データ委員会の粒子-固体相互作用ワーキンググループの全体会議が1982年2月24・25の2日間原研本部で、更に粒子-固体相互作用ワーキンググループの関西部会が原研大阪支所で開催された。この会議を通して、核融合研究のための原子分子データと材料研究に横たわる現在の諸問題を更に明確にし、今後の研究及びデータ活動推進の展望を得る事を目的とした。ワークショップは各委員が専門とする分野のテーマに関する調査報告16編が提出されたが、本報告はこれを取りまとめ、更に82年度委託調査報告書「鉄・鋼及び鉄合金中の水素同位体の拡散」を追加して編集したものである。

内容は大別して、I. 総合報告(3編) II. 保持放出, 脱着, スパッタリングを含む水素リサイクリング(6編)及び、壁材料とイオン及び中性子照射による損傷機構(7編)から構成されている。

研究会世話人

小 沢 国 夫

下 司 和 男

岩 田 忠 夫

Report of the 2nd Workshop on Particle Material Interactions
for Fusion Research

The Research Committee on A&M Data of JAERI

(Received December 20, 1983)

The plenary session of the sub-committee for the data-banking of particle-material interactions in the Research Committee of A&M Data Center was held at the JAERI Headquarters, Tokyo, February 24 and 25, 1982. The subsequent local meeting was held in Osaka branch office of JAERI, June 10, 1982. The aim of this workshop has been not only to make clear the present status in the A&M data banking and the material science relevant to fusion research, but also to obtain an overview of the approaches that should be developed for solving the problems.

In these workshops, 16 papers on the specified fields were presented by the committee members. This report contains these papers, and the investigation report in 1982 fiscal year on "Diffusional Behaviour of Hydrogen and its Isotope in Iron and Steel" is added supplementarily. The contents of this report are composed of 4 chapters which are connected with each other concerning A&M activities of hydrogen recycling: 1) Perspective review, 2) Re-emission and Retention, 3) Desorption and Diffusion, and 4) Radiation effects of neutron and ions on hydrogen recycling process.

Keywords: Fusion Research, Plasma-wall Interaction, Hydrogen Isotope, Trapping, Re-emission, Reflection, Desorption, Radiation Damage, Ion, Neutron, A&M Data, Particle Material Interactions

Editors: K. Ozawa, K. Gesi and T. Iwata

目 次

I. 総合報告	1
I.1 PWI のニーズとA & Mデータ	1
	原 研 小沢国夫
I.2 トカマク型核融合炉開発における第1壁表面の諸問題	4
	原 研 村上義夫
I.3 金属中のミュオンの拡散	12
	理 研 八木栄一
II. 水素リサイクリング (保持, 放出, 脱着, スパッタリング)	25
II.1 材料中の水素同位体の挙動とリサイクリング	25
	原 研 榎本 洋
II.2 水素同位体の保持・放出について	40
	東北大工 山口貞衛
II.3 水素同位体と物質の化学的相互作用	48
	原 研 佐伯正克
II.4 粒子による脱着—最近の研究動向	59
	原 研 永井士郎
II.5 イオンによる固体表面からの脱着過程について	73
	原 研 大野新一
II.6 合金の選択スパッタリング	78
	名大工 森田健治
III. 壁材料とイオン及び中性子照射損傷	83
III.1 固体内における重イオンの有効阻止能電荷	83
	湘北短大 北川盈夫
III.2 高速イオンの物質透過に関する諸問題	89
	東大教養 小牧研一郎
III.3 イオン照射における損傷の深さ分布	98
	東芝原子力技研 寺澤倫孝
III.4 中性子低温重照射効果の諸問題	107
	京大炉 中川益夫
III.5 重照射損傷を理解するための基礎的過程について	115
	北大工 桐谷道雄
III.6 スパッタリングの現状と諸問題	119
	岡山理大 山村泰道

Ⅲ.7 化学スパッタリング.....	130
原 研 山田礼司	
Ⅳ. 補遺.....	140
Ⅳ.1 鉄, 鋼および鉄合金中の水素同位体の拡散.....	140
東北大金研 梶谷 剛	
平林 真	

CONTENTS

I. General Review	1
I.1 "Needs for Data Banking of PWI and Atomic and Molecular Process" JAERI, Kunio Ozawa	1
I.2 "Some Problems of Plasma-Wall Interactions in Development of Tokamak Fusion Device"	4
JAERI, Yoshio Murakami	
I.3 "Diffusion of Muons in Metals"	12
IPCR, Eiichi Yagi	
II. Hydrogen Recycling (Retention, Re-emission, Desorption, Sputtering)	25
II.1 "Influence of Physical and Chemical State of Hydrogen Isotopes on Recycling Process"	25
JAERI, Hiroshi Naramoto	
II.2 "Retention and Re-emission of Hydrogen Isotopes"	40
Tohoku Univ., Sadae Yamaguchi	
II.3 "Chemical Interaction between Hydrogen Isotopes and Materials"	48
JAERI, Masakatsu Saeki	
II.4 "Present Status of Research on Particles Stimulated Desorption"	59
JAERI, Shiro Nagai	
II.5 "Ion Induced Desorption Process at Solid Surface"	73
JAERI, Shinichi Ohno	
II.6 "Selective Sputtering of Alloys by Ions"	78
Nagoya Univ., Kenji Morita	
III. Materials for First Wall and Their Irradiation Damage by Ions and Neutrons	83
III.1 "Effective Stopping-Power Charges of Heavy Ions in Condensed Matter" North Shore Coll., Mitsuo Kitagawa	83
III.2 "Problems on Penetration Phenomena of Swift Ions"	89
Univ. of Tokyo, Kenichiro Komaki	
III.3 "Damage Profile Induced by Ion Irradiation"	98
Toshiba, Michitaka Terasawa	
III.4 "Some Problems in the Effects on Heavy Irradiation of Neutrons at Low Temperatures"	107
KUR, Masuo Nakagawa	

III.5	"Fundamental Processes Associated with Heavy Irradiation"	115
	Hokkaidoh Univ., Michio Kiritani	
III.6	"Present Status and Some Problems in Sputtering Study"	119
	Okayama Univ. of Science, Yasunori Yamamura	
III.7	"Chemical Sputtering"	130
	JAERI, Reiji Yamada	
IV.	Supplement	140
IV.1	"Diffusion of Hydrogen Isotopes in Fe, Fe Alloys and Steels"	140
	Tohoku Univ., Tsuyoshi Kajitani	
	Makoto Hirabayashi	

I・1 PWIのニーズとA&Mデータ

原 研 小沢国夫

核融合炉は制御された条件下で、プラズマのイオン温度 T_i を10 keV (約1億°K)程度に、またプラズマ密度 n とプラズマ閉じ込め時間 τ との $n\tau$ 積 $n\tau$ が約 $10^{14} \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$ となる状態を実現する必要がある。この様な臨界プラズマ条件の最も近い状態を実現しているのは磁気閉じ込め装置の一種であるトカマク装置で、米国MITでは $n\tau = 3 \times 10^{13} \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}$ を達成し、またPLTは中性粒子注入加熱で $T_i = 6.5 \text{keV}$ を達成、臨界条件まであと一步の所まで来ている。この様なプラズマ温度の上昇、閉じ込め時間の増加や密度の増大に伴って原子・分子過程の重要性が改めて認識されてきている。核融合炉では D^+ 、 T^+ といった電荷を持つ粒子がエネルギー生産に関与し、この電荷を持つ粒子は、原子の核外電子とも作用するため、核分裂炉では考慮の必要がなかった原子分子過程が重要になる。エネルギー発生源となる融合反応の起こる尺度は、原子核の大きさのオーダーであるに対し、原子・分子過程は原子の大きさのオーダーであるから、融合炉内では、原子分子過程の起こる頻度は、核反応に比べて 10^8 倍も大きく、エネルギーバランスに対して、本質的な問題を引き起こす。このエネルギーバランスを良好な状態に維持するため、燃焼時間を数千秒としなくてはならず、従って燃料ガスの D^+ 、 T^+ は壁と数千回の衝突を繰り返しリサイクリングを行はなくてはならない。ashとなる 3.5MeV He^{2+} や 14MeV 中性子も必ず壁に放射線損傷を誘起し、壁との強いプラズマ・壁相互作用を行う。このプラズマ・壁相互作用とは、融合炉の炉心プラズマに直接さらされる第1壁とプラズマ間で起こる、多くの素過程に分離出来る粒子・物質の衝突現象の総称で、一般にPWI (Plasma-Wall Interaction) 又はPMI (Particle-Material Interaction) と呼ばれている。従来プラズマを取り囲んでいる壁は真空を保つための容器と考えられ、プラズマ・パラメータを直接左右する要因とは考えられなかったが、閉じ込め時間の延長と数keVの中間的なエネルギーを持ち、 1mA/cm^2 に及ぶ高密度イオンの固体表面との相互作用は、その素過程のパラメータに依存しており、問題の定式化を行うためのWall-modeling 又はEdge-modeling の確立が必要である。図1は第1壁が炉心プラズマからのイオン、中性粒子、電子、高速中性子、電磁放射管の照射を受け、その結果壁表面近くで発生するPWIの種々の素過程を図示したものである。これらの素過程は、融合炉内では、(1)燃料のリサイクリング、(2)不純物の発生、及び(3)壁構成材料の放射線損傷や損耗の問題をひき起こす。(1)は燃料ガスである水素同位体が第1壁で反射あるいは捕獲、再放出される過程を通じ、プラズマと第1壁間を何度も行ききする現象でプラズマのエネルギーバランス及び粒子バランスに直接影響を与える。(2)は、壁面材料から放出する重金属イオンがプラズマを汚染して、電磁放射損失を生じ加熱入力の不足や、プラズマ温度を下げたり、プラズマ不安定性をひき起こす重大な

障害となっている。(3)はスパッタリング、プリスタリング、ボイド発生などにより、第1壁が損傷を受け損耗する問題である。この様にPWIは多くの素過程が複雑に絡み合った現象であるが、現在壁の外部からの全入射イオン(H, D, T, O, C等)と壁材料から放出される全ての原子を考慮する粒子バランスの立場と、イオン、電子及び光子の運動エネルギーの形でプラズマから壁面へ導入されるエネルギーバランスの両面の立場からの整理が進められている。表1は1981年末に行われたPWIに関する日米ワークショップで討論された素過程に関するデータの重要度、理解度及び現存するデータの精度に関するランキングを示す。第1壁へ入射する粒子の種類、エネルギー分布及び量を知り、これらの過程のパラメータを系統的に変化させた包括的な研究評価により、PWIの実体を明確にする事が緊急課題である。それにしても表から明らかな如く、実測データの不足が明かであり、重要度が高いと認められながらデータ精度の低いものに、合金のスパッタリング、化学スパッタリング、表面付着係数、脱着、表面の化学変化、水素同位体に関する再結合、透過、照射誘起拡散と表面偏析と、これら素過程の同時協力効果がある。近い将来のD-T反応に伴う水素リサイクリング及び同位体効果や材料の放射線損傷に関する一層のデータ集積が強く望まれており、原子分子データ研究委員会と各ワーキング・グループによる地道な収集及び評価に関する作業の推進と御協力をお願いしたい。

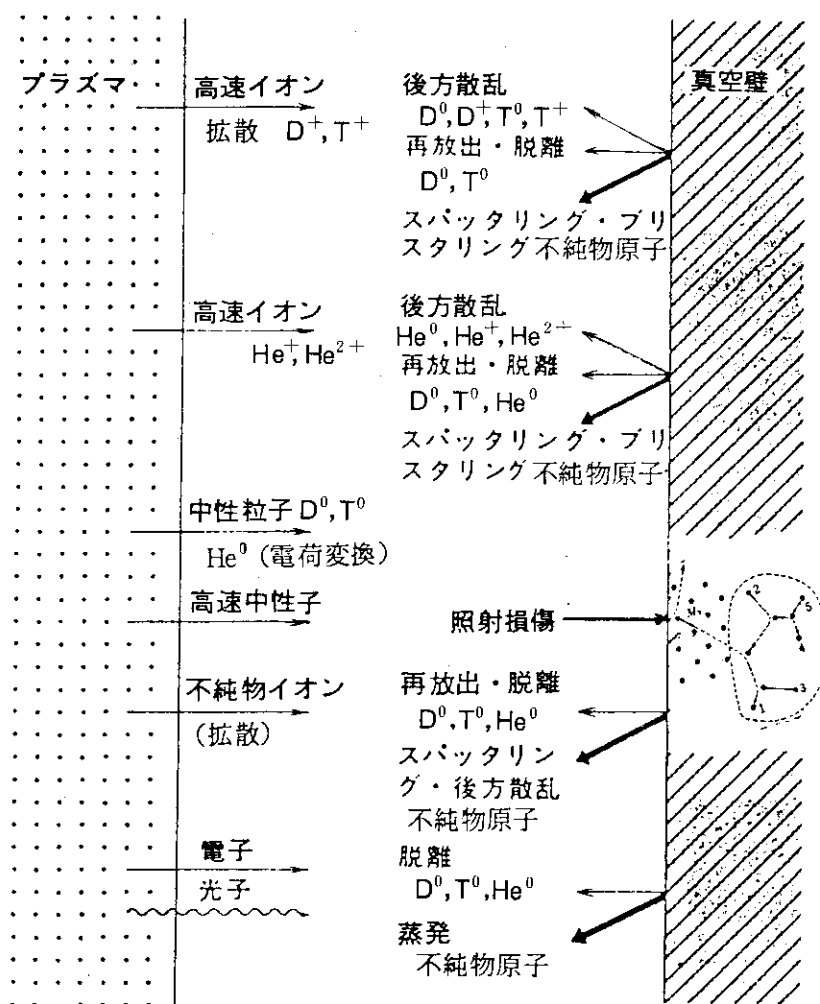


図1 プラズマ-壁相互作用の模式図

表1 プラズマ壁相互作用ランキング表

過	程	重要度	理解度	データ精度	入手容易度	
I	スパッタリング	電子, 中性子, 重粒子 (全放出係数)	1.1	1.2	1.3	Yes
		電荷及励起状態分布	1.7	2.3	2.5	No
		合金のスパッタリング	1.3	2.4	2.4	No
		化学スパッタリング	1.0	2.3	2.4	No
II	電子	重粒子, 電子による2次電子放出	1.5	1.9	2.3	No
		電子による光電子放出係数	1.9	1.7	2.1	No
III	反 射	電子の反射係数	1.7	1.7	2.3	No
		重粒子の反射係数	1.1	1.4	1.5	Yes
		反射重粒子の電荷及び励起状態分布	1.8	2.4	2.4	No
		脱励起, 中性化, イオン化及解離	2.0	2.7	2.8	No
		自由粒子と表面間のポテンシャル	2.2	2.5	3.0	No
		熱エネルギー粒子の表面付着係数	1.4	2.1	2.5	No
		電子及び粒子衝撃による電磁放出	2.4	2.2	2.5	No
		脱着	1.2	2.0	2.2	Maybe
IV	損 傷	金属中のブリスタリング, ボイド及び表面歪	1.9	1.9	1.9	No
		ボイド及びバブルの析出	1.9	2.3	2.3	No
		金属の照射損傷	1.5	1.8	1.9	No
		金属中へのイオン注入	1.4	1.3	1.9	Maybe
		表面の化学変化	1.4	2.4	2.6	No
V	水素同位体	拡散	1.1	2.0	2.2	Yes
		再結合	1.3	2.2	2.4	No
		透過	1.1	2.1	2.4	No
		飽和濃度	1.2	1.8	2.1	No
		捕獲状態の結合エネルギー	1.4	2.2	2.3	No
		照射誘起拡散と表面偏析	1.3	2.4	2.6	No
		同時協力効果	1.1	2.7	2.8	No

1 = very good
 3 = not good

I・2 トカマク型核融合炉開発における第一壁表面の諸問題

原 研 村上義夫

1. はじめに

3年前から始まったIAEAによる国際トカマク炉INTORの設計の進展などが契機となって、JT-60の次期装置となる実験炉(核融合が炉として実現しうることを示す技術的実証-自己点火条件の達成)の概念や開発試験の問題点がかなり具体的に明らかになってきた。これと並行して、わが国の次期装置開発の取り組み方についても現在厚子力委員会で審議が行われている。また動力炉(商業炉)の設計研究では、いくつかの進歩的なアイデアが提案され、検討が行われている。

このような状況において、筆者は次期装置の設計に直接携わっているわけではないが、現在の方面で検討されていることを見聞して、プラズマ壁相互作用の観点から次期実験炉設計における第一壁表面材料とトリチウムの問題を概観してみたいと思う。

2. 次期装置におけるプラズマ壁相互作用の新たな課題

表1に、現在設計が進められている次期実験炉(FED¹⁾、INTOR²⁾、FER³⁾の主要なパラメータをその前後の装置(JT-60³⁾及び動力炉^{3,4)}のそれと比較して示す。次期装置のJT-60との大きな違いは、装置がさらに大型化することのほか、燃料に重水素とトリチウムを使用すること、プラズマの持続時間が100秒以上となりまた負荷率が70%を超える(JT-60では1%前後)こと、などである。このためプラズマ壁相互作用に関して下記のような新たな課題が生じると考えられる。

- (1) 中性子の発生 ($P_n \geq 1 \text{ MW/m}^2$)
→第一壁材料の照射損傷の評価
- (2) プラズマ持続時間 $\geq 100 \text{ sec}$
→プラズマからのヘリウム排気(不純物制御)
→熱除去対策
- (3) 負荷率 $\geq 70\%$, 稼働率 $\geq 25\%$
→壁の損耗対策
- (4) トリチウムと材料の相互作用
→トリチウムの滞留量, 透過速度の評価とその低減

これらのうち特に材料表面に関係が深いのは(3)と(4)である。(2)については磁気ダイバータやボン

"Some Problems of Plasma-Wall Interactions in Development of Tokamak Fusion Device"
JAERI, Yoshio Murakami

表1 次期実験炉とその前後の装置の主要なパラメータ比較

	JT-60*1	FED	INTOR	FER	STARFIRE	Commercial Fusion Reactor-J*2
D-T thermal power (MW)	—	180/450	620	440	4000	3200
Net electrical power (MW)	—	—	10	—	1240	1000
Major radius (m)	3.0	5.0	5.3	5.5	7.0	6.8
Minor radius (m)	0.95	1.3	1.2	1.1	1.9	2.0
Plasma elongation	1.0	1.6	1.6	1.5	1.6	1.6
Toroidal field on axis (T)	4.5	5.4	5.4	5.7	5.8	5.3
Neutron wall loading (MW/m ²)		0.4/1.0	1.3	1.0	3.6	3.3
Availability		0.1-0.2	0.35	0.25	0.75	?
Plasma heating	NBI & RF magnetic limiter	RF pumped limiter	NBI & RF single-null divertor	NBI & RF double-null divertor	RF pumped limiter	RF pumped limiter
Impurity control	pulsed, 5-s burn	pulsed, 100/50-s burn	pulsed, 100/200-s burn	pulsed, 100-s burn	RF-driving steady state	RF-driving steady state
Operating mode	2.5x10 ⁵ pulses	5x10 ⁴ pulses	10 ⁶ pulses	~10 ⁶ pulses	40 years	?
Lifetime		experiment	0.65	~1.0	>1.0	>1.0
Tritium breeding ratio		Mo & Inconel	316 SS	316 SS	PCA*3	PCA*3
First wall material		N ₂ gas	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Coolant						

*1 Hydrogen experiment

*2 Swimming pool type reactor

*3 Primary Candidate Alloy, a modified austenitic stainless steel

プリミタの概念が検討されている。

3. 次期装置設計にみられる第一壁の現状

設計が比較的進んでいる代表的な3つのトカマク炉 (INTOR²⁾, FED¹⁾ (以上実験炉), STARFIRE⁴⁾ (動力炉) について第一壁周辺の構造を示したのが図1~図3である。また設計上予想される第一壁要素への熱及び粒子負荷は表2の通りである。

表2 設計上予想される第一壁要素への熱及び粒子負荷

	INTOR		FED	
	Walls	Divertor Plates	Walls	Limiters
Heat Flux (W/cm^2)	14	200	22	250
Charge-exchange Flux ($/cm^2 \cdot sec$)	3.3×10^{16}	—	4×10^{16}	—
Ion Flux ($/cm^2 \cdot sec$)	—	$1.5 \times 10^{18}*$	—	$3.6 \times 10^{18}*$
Average Ion Energy (eV)	—	400	—	300

(* maximum)

さて上記の3つの装置について比較すると、ヘリウム排気に関して、INTORはダイバータを採用しており、FEDとSTARFIREはポンプリミタを採用している。ダイバータを用いたINTORでは、主プラズマを取囲む第一壁にはすべて316ステンレス鋼を使用し、熱・粒子負荷の大部分を受けるダイバータ板には耐熱性(高融点、熱伝導率大などの性質)がありスパッタリングによる損耗の小さいタングステンやモリブデン合金の使用が考えられている。プラズマの異常消滅時にステンレス鋼表面が融ける恐れのある場合には、代替案として内側壁に黒鉛のタイルを張り詰めることが提案されている(図1(C)参照)。ステンレス鋼壁の厚みは15年間のスパッタリングによる損耗とプラズマ異常消滅時の蒸発を考慮して設計されている。しかし、特に損耗の激しいダイバータ板は寿命が約2年間で、交換を必要とすることになっている。

ポンプリミタを用いる方式のFEDとSTARFIREでは、主プラズマを取囲む第一壁に不純物としての影響が少ない黒鉛、炭化チタン被覆黒鉛、ベリリウムなどの低Z(原子番号)材が使用されることになっている。これらの装置ではリミタへの熱・粒子負荷が大きいため、リミタの損耗速度が無視できない。FEDでは、図2(b)の構造のリミタを2ヶ月毎に交換する。STARFIREでは主プラズマを取囲む第一壁に1mm厚のベリリウムを被覆したPCAを使用することになっているが、この選択は、不純物制御のほか、トリチウム透過の低減やプラズマ異常消滅時対策(蒸発温度が900°Cと低いことを利用)を考慮してなされたとみるべきであろう。

以上の例からもわかるように、第一壁に要求される特性は装置設計の基本方針により多分に変化する。実験炉(原研)でどのような方式を採用するかについては現在検討が行われているが、可能性の高いものとして、(a)ダイバータ方式と(b)ポンプリミタ方式があげられ、前者では

INTOR

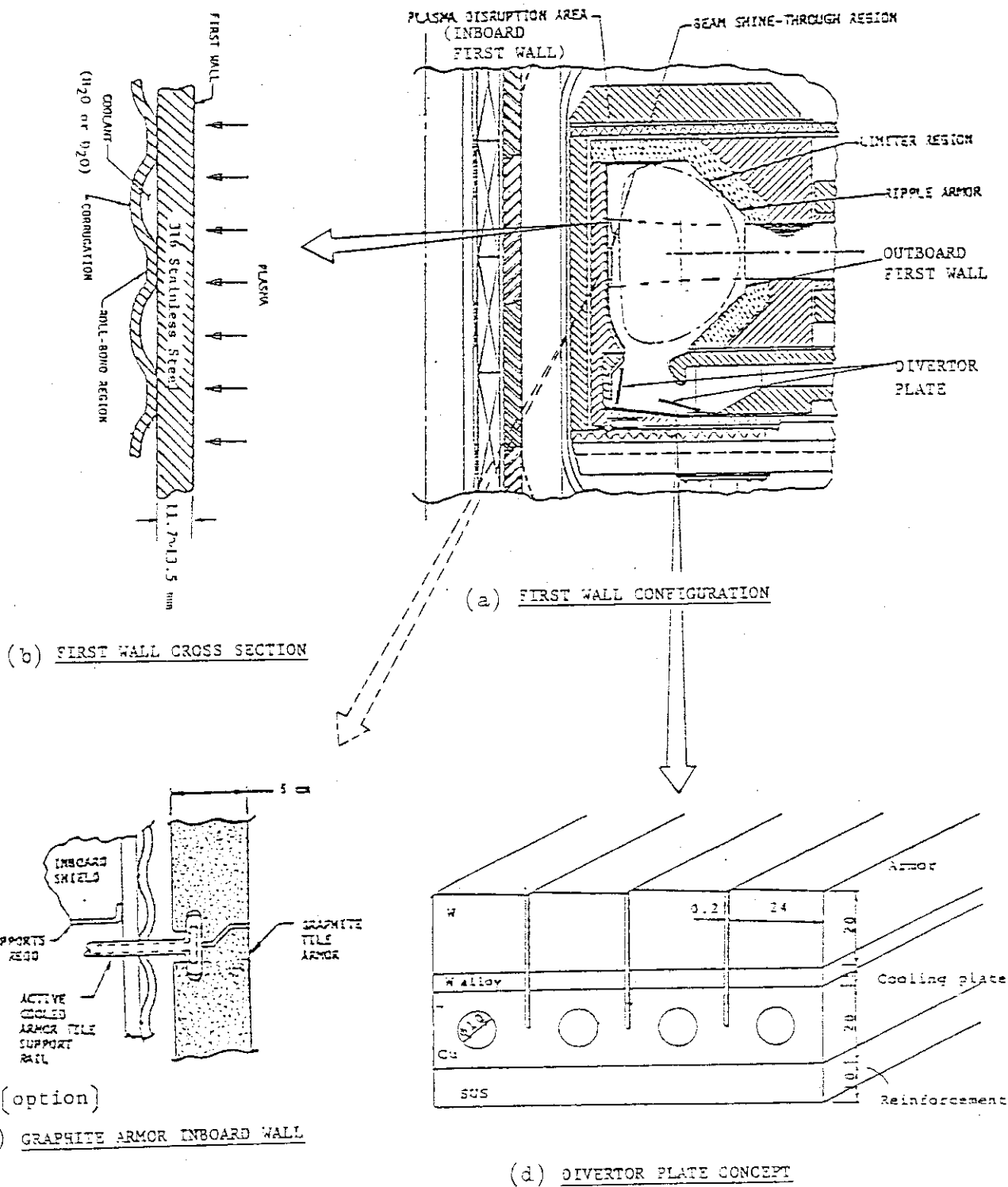
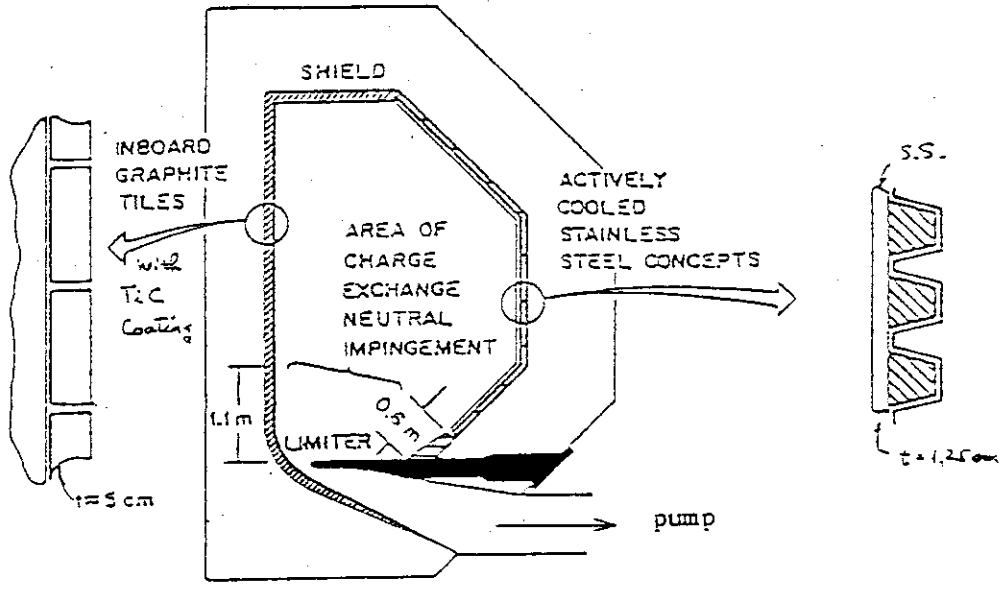


図1 INTORの第一壁周辺の構造

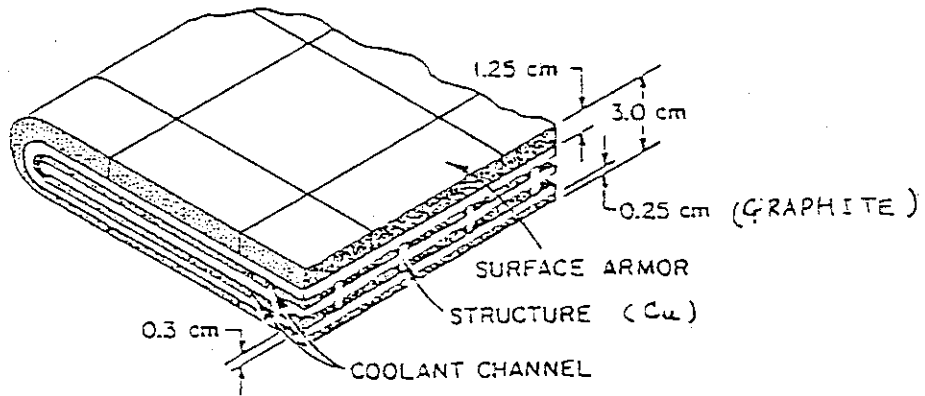
FED

ORNL-OWG 81-2554 FED



(a) FIRST WALL CONFIGURATION

ORNL-OWG 81-2555 FED



(b) LIMITER CONCEPT

図2 FEDの第一壁周辺の構造

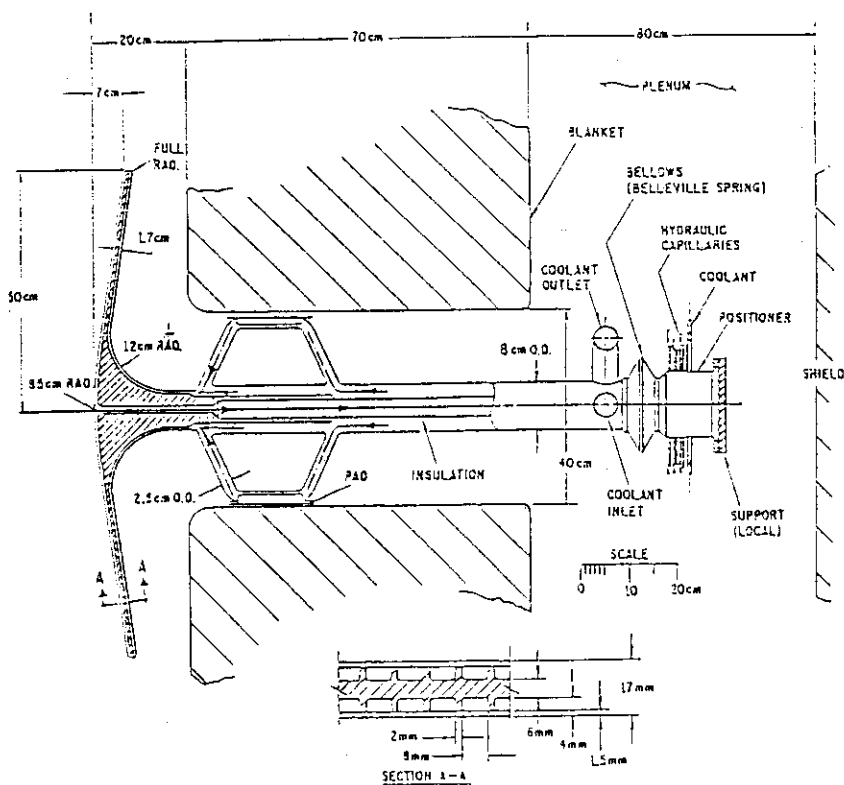
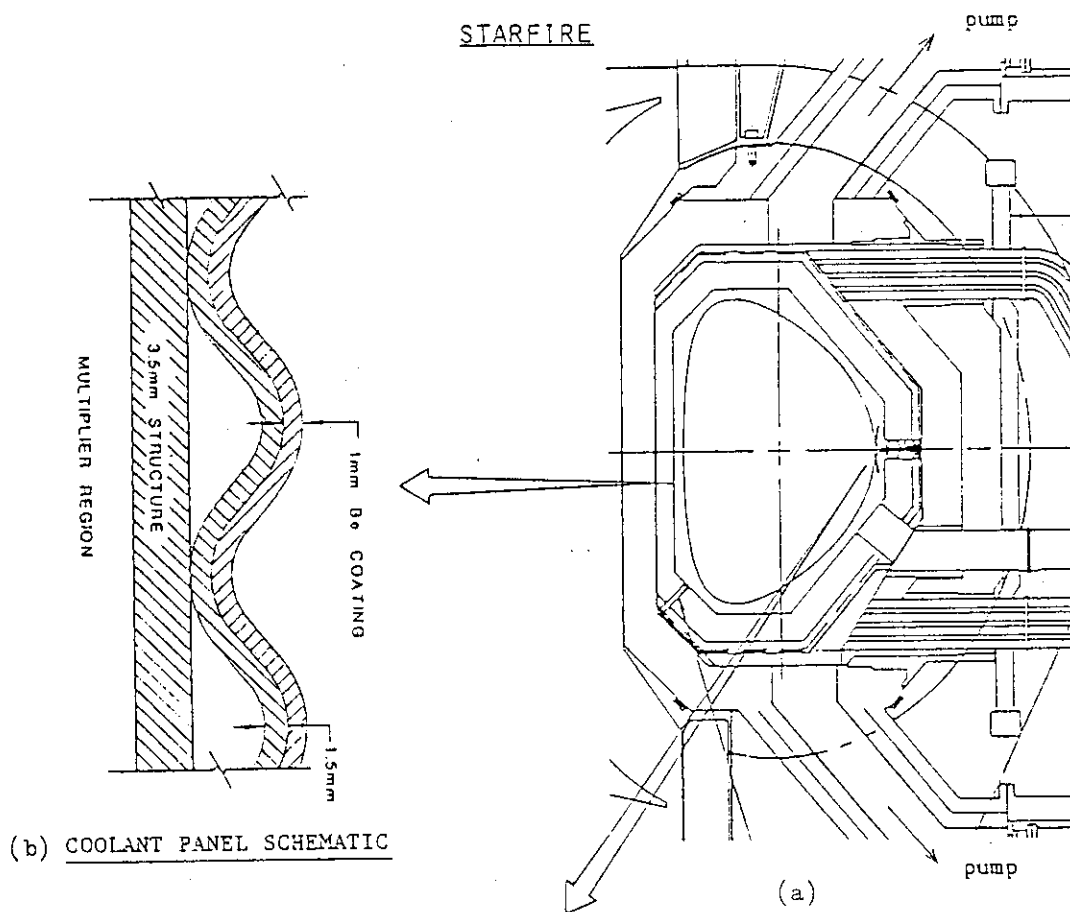


図3 STARFIREの第一壁周辺の構造

DOUBLET-IIIで得られた知見⁵⁾からダイバータ室における放射冷却を積極的に利用しようとする考えもある。ポンプリミタ方式では、プラズマと壁との相互作用を軽減するため適量の不純物原子をリミタなどから放出させて周辺プラズマを積極的に冷却することも検討されているが、この場合どの程度のZ（原子番号）の材料が適当であるかはプラズマ設計に依るところが大きい。JT-60などの臨界プラズマ試験装置による試験結果は、第一壁材料の選択に大いに参考になると思われる。

表3 核融合炉第一壁材料の選択にあたって検討を要する事項

4. 第一壁材料に要求される特性

実験炉第一壁材料の選択にあたって検討しなければならない事項を表3に示す⁶⁾。

ここで特に注意しておかなければならないことは、第一壁が大きな構造物であるということである。このため、ある材料が物性的にいかにくれていても、それだけで第一壁に使用できるとは限らない。第一壁の設計を行う場合に、表面特性のほか、耐電磁力、熱除去、修理交換の容易さなどが検討されるが、結局いくつかの材料の組合せや複合材料の開発が要求されると考えられる。このとき、異種材料間の溶接性、コーティング、冶金的共存性、熱膨張係数等の両立性などの工学的な問題が重視される。

おわりに

以上、プラズマ壁相互作用の観点から次期実験炉設計における第一壁表面の問題を概観し、今後の研究開発課題について触れた。なお本稿をまとめるにあたっては、原研炉設計研究室ならびに炉心工学研究室の方々からいくつかの資料を提供していただいた。これらの方々に感謝の意を表す。

1. Mechanical and thermal properties (irradiated)	<ul style="list-style-type: none"> • Strength • Thermal stress parameter
2. Radiation damage and lifetime	<ul style="list-style-type: none"> • Swelling (dimensional stability) • Embrittlement
3. Surface properties and lifetime	<ul style="list-style-type: none"> • Atomic number • Sputtering yield • Chemical reaction • Vaporization temperature
4. Compatibility with tritium	<ul style="list-style-type: none"> • Trapping/detrapping • Permeation • Embrittlement
5. Long-lived induced radioactivity	
6. Fabricability and joining	
7. Industrial capability and data base	
8. Resource availability and cost	

参考文献

- 1) C. A. Flanagan, 他, ORNL TM 7777 (1981. 6)
- 2) INTOR First Phase Report, Final Draft (1981. 7)
- 3) 「核融合研究開発の現状」(日本原子力研究所, 1981年版)
- 4) C. C. Baker, 他, ANL-FPP-80-1 (1980. 9)
- 5) M. Nagami, 他 IAEA Technical Committee Meeting on Divertor and Impurity Control (Garching, 1981) で発表: M. Shimada, 他, Phys. Rev. Letters 47 (1981) 796
- 6) 例えば, R. E. Nygren, Proc. IEEE 69 (1981) 1056

I・3 金属中のミュオンの拡散

理 研 八木栄一

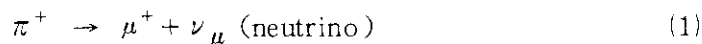
1. 緒 言

muon は、 π^- 中間子の崩壊により生ずる核スピン $1/2$ をもった粒子で、最近物性研究にも盛んに利用されるようになって来た。例えば、muon をプローブとした磁性体の内部磁場の測定等磁性の研究が行なわれているが、本稿では、muon が proton の軽い同位体であるという観点から、水素の拡散の問題と関連して、金属中での muon の拡散について述べることにする。

muon には正負の二種類あるが、正の muon μ^+ は、triton, deuteron と共に、proton の同位体と考えられている。特に他の二者とは異なり、質量が proton の $1/9$ と小さな "軽い同位体" であるために、実験室で得られる低温領域で、その拡散に量子効果が現われる可能性があり、後述する水素の量子拡散の機構を調らべるため、muon の拡散の研究が行なわれている。

2. muon の性質¹⁻³⁾

muon ビームは、一般に 500 MeV 以上の proton を用いて得られる。proton を、例えば Be の様なターゲットに当てると、核反応で π^- 中間子 (pion) が生じ、



の decay の結果 μ^+ が生じる。pion の lifetime は 26 n sec である。 μ^+ の運動エネルギーは π^+ の静止系で 4.12 MeV である。 μ^+ ビームは、その生成方法により high energy muon と surface muon があり、前者は、ターゲットを通過して出て来た、大きな運動量をもった pion が真空中を走る間に(1)の decay を起して生じる μ^+ で、非常に大きなエネルギーをもっている (100 MeV 位)。後者は、核反応で生じた π^+ のうち、ターゲット内の表面附近で止った π^+ から(1)の decay で生じる μ^+ で、4.12 MeV、あるいは表面から飛び出すまでのエネルギー減少のため 4.12 MeV よりわずかに小さなエネルギーをもつ。重要なことは、(1)の decay で μ^+ が生じるとき、 μ^+ のスピンの、pion の静止系でみて、進行方向と逆方向に偏極している事である。実際には high energy muon の偏極度は 70~80% であるが、surface muon では、ほぼ 100% である。

この様にして得られた muon は、寿命 2.2 μ sec で



の様な decay をして positron を放出する。(ν_e : neutrino, $\bar{\nu}_\mu$: antineutrino) . この positron の運動エネルギーの最大値は 52.83 MeV で、平均エネルギーは 36 MeV と大きい。このエネルギーが大きい、従って range (飛程) が長いので、試料の内部で止った μ^+ から(2)の decay で生じた positron も外部の検出器で測定出来るため、厚い試料を用い得るなどの点で、実

験を容易にしている。このとき放出される高エネルギーのpositronは、muon スピンに対して

$$W(\theta) = 1 + A \cos \theta \quad (3)$$

という非対称分布をもつ、 θ はmuonスピンの方向とのなす角で、 A はスピンの偏極度を P とするとpositronの全エネルギーについて平均すれば、 $\frac{1}{3}P$ となる。すなわち、positronはmuonスピンの方向に沢山放出されることになる。この様子を図1に示す。 A は非対称性係数 (asymmetry coefficient) と呼ばれる。従って、このpositron放出の非対称性を測定することにより、muonのスピンの偏極の様子を知る事が出来る。実際の実験では低エネルギー側のpositronは測定の際除外されるので、 A の値は $\frac{1}{3}P$ からずれる。

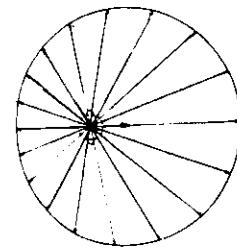


図1 総てのエネルギーのpositronを検出した場合のpositronの数の角度分布

muonが、試料の金属中に入ると、試料中で電子励起によりその運動エネルギーを、 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ secという非常に短い時間内に失い、 $\sim \frac{3}{2} kT$ 程度のエネルギーまで下る。いわゆるthermalizeされる。この短時間の減速過程での μ^+ スピン偏極の減少は無視し得る。thermalizeされた後、 μ^+ は金属中で種々の相互作用を受けるため、入射時にもっていたスピンの偏極度が次第に減少することになる。このスピン偏極度の減少の様子 (スピン緩和) の測定から、muonが金属中で受ける相互作用や、muonの拡散の様子を知ることが出来る。この実験法が μ SR法で、muon spin rotation, muon spin relaxation, muon spin resonance と呼ばれるものである。スピンの緩和には、横緩和と縦緩和があり、その測定には横磁場法と縦磁場法がある。

3. μ SR法

3.1 横磁場法

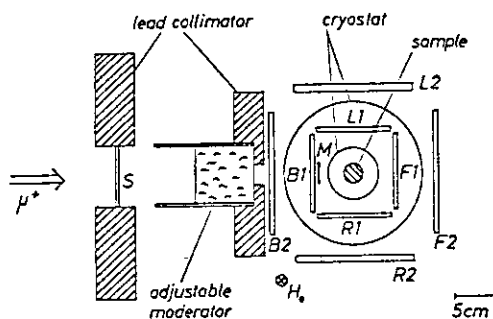


図2 横磁場法の配置、磁場は紙面に垂直にかけられる。S, M, Bj, Fj, Lj, Rj (j = 1,2) は検出器 (シンチレーション・カウンター)

この場合には μ^+ ビームに垂直に磁場をかけ、図2の様にターゲット (試料) の周囲の前後左右に検出器を置き(2)のdecay positronを測定する。muonのスピンは、ビームの方向に沿っているので、これに垂直に磁場をかけると、スピンは、この磁場の方向を軸にしてラーモア歳差運動をする。スピンの回転に伴い(3)式で与えられるdecay positronの分布も回転するので、j番目の検出器で測定されるpositronの強度分布は、時間と

共に次の様に変化する。

$$N_j(t) = N_j^0 \exp(-t/\tau_\mu) \{1 + P_t(t) A \cos(\omega_\mu t + \phi_j)\} \quad (4)$$

ここに、 $\exp(-t/\tau_\mu)$ は muon が τ_μ の寿命で崩壊することから入って来る項で、 ω_μ は磁場 B_μ の下でのスピンの歳差運動の角振動数で次式で与えられる。

$$\omega_\mu = 2\pi \gamma_\mu B_\mu = 2\pi \times 13.55 \left(\frac{\text{k Hz}}{\text{gauss}} \right) B_\mu (\text{gauss}) \quad (5)$$

ϕ_j は j 番目の検出器に対する位相定数である。1組の検出器での測定結果は図3の様な形になる。decay positron の数は図の様に $\exp(-t/\tau_\mu)$ の様に減少し、そのまわりに振動する。振幅が時間と共に減少しているが、これは(4)式の $P_t(t)A$ の項と関係し、スピンの偏極度の減少による。このスピン偏極度の減少の様子を表わす関数 $P(t)$ は、横緩和関数 (transverse relaxation function) と呼ばれる。

結晶中でのスピン緩和には種々の要因があるが、結晶原子の核磁気モーメントとの双極子相互作用によるものが重要である。(強磁性体の場合にみられる electronic magnetization の効果が大きい場合の例については後に述べる。) muon は一般に格子間位置を占めるが、そこで周囲の核磁場モーメントによる nuclear dipole field を受ける。いま外部磁場が、muon の位置での local dipole field より十分大きく、また muon によって核の位置に作られる電場勾配と、核四重極モーメントとの相互作用が外部磁場での核の Zeeman energy にくらべて小さい、という場合を考えることにする。muon は、場所場所ですれすれ異なった local field を受けるため、 ω_μ も場所により少しずつ異なり、外部磁場に対して(5)式で与えられる ω_μ のまわりにある分布をもつ事になる。従って、muon は一様に偏極した状態で結晶に入るが、結晶中の異なった場所で歳差運動を始めた muon は、 ω_μ が異なるため時間と共に歳差運動の位相がずれて来て、スピンの横成分偏極度は次第に減少することになる (spin-phase relaxation)。この緩和の様子は、Gaussian で

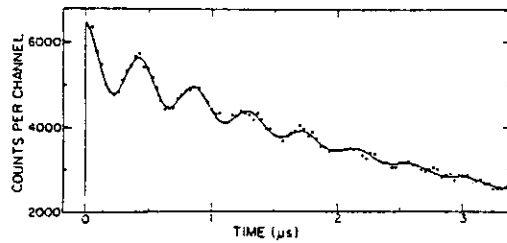


図3 1組の検出器で測定されるdecay positron の時間スペクトル

$$P_t(t) = P_t(0) \exp(-I_0^2 t^2), \quad (6)$$

で与えられる (static limit)。いま muon が非常に速く動いて、その寿命の間に多くの格子間位置を動きまわる様な場合には、muon から見ると平均的な一様な local field を感じるようになるので、スピンの歳差運動の位相のずれは遅くなる。すなわち緩和は遅くなる (motional averaging effect)。この場合の緩和は exponential で

$$P_t(t) = P_t(0) \exp(-I_2 t) = P_t(0) \exp(-2 I_0^2 \tau_c t), \quad (7)$$

の形で与えられる (fluctuating limit)。この2つの中間の場合は、次式で与えられる⁴⁾。

$$P_l(t) = P_l(0) \exp \left\{ -2\Gamma_0^2 \tau_c^2 \left[\exp(-t/\tau_c) - 1 + \frac{t}{\tau_c} \right] \right\} \quad (8)$$

ここに correlation time τ_c は、ある格子間位置での muon の滞在時間に相当するもので、これから muon の拡散係数に関する情報が得られる。 Γ_0 、 Γ_2 は relaxation rate, depolarization rate, damping parameter などと呼ばれる。また、 Γ_0 は Van Vleck value で与えられる⁵⁾。

$$\Gamma_0^2 = \frac{1}{6} I(I+1) \hbar^2 \gamma_\mu^2 \gamma_I^2 \sum_{j=1}^n \frac{(1-3\cos^2\theta_j)^2}{r_j^6} \quad (9)$$

ここに I は考える核の核スピんで、muon とその j 番目の核とを結ぶベクトルを r_j とすると、 θ_j は外部磁場と r_j とのなす角を表わす。 Γ_0 は位置により異なった値をもつので、スピン緩和の測定から Γ_0 を求めることが出来れば、muon の位置に関する情報が得られる。

3.2 縦磁場法

これは muon ビームに平行に磁場をかけ図4の様に前方、後方の二つの検出器で decay positron を測定し、スピンの磁場方向成分の緩和 (longitudinal spin relaxation) を調らべる方法である。この場合

$$N_j(t) = N_j^0 \exp(-t/\tau_\mu) [1 + P_L(t) A \cos \phi_j] \quad (10)$$

となる。磁場の下では muon はスピン $I_z = 1/2$ と $I_z = -1/2$ の二つの状態に Zeeman 分離を起す。結晶に入射した偏極した muon は、結合中での相互作用を受けて二つの状態の間の熱平衡分布に近づくように、そのスピン偏極度を変えることになる。この縦緩和の函数 $P_L(t)$ (longitudinal relaxation function) は

$$P_L(t) = P_L(0) \exp(-\Gamma_L t) \quad (11)$$

で与えられる。

なお、しばしばこの縦磁場の配列で、零磁場での測定が非常に有効な場合がある。外部磁場 B が、muon の位置での random local field H (H_x, H_y, H_z) に比べて小さい様な零または低磁場の場合の縦緩和関数は、static limit では

$$P_L(t) = 1 - \frac{2D^2}{\omega_\mu^2} [1 - \exp(-\frac{1}{2} D^2 t^2) \cos(\omega_\mu t)]$$

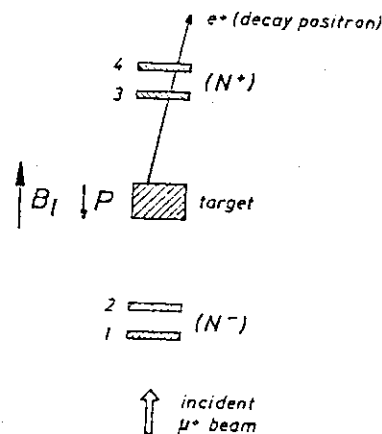


図4 縦磁場法の配置³⁾

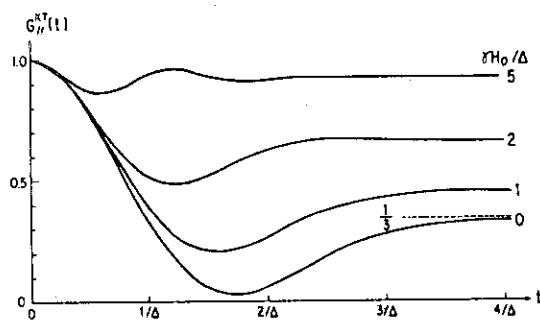


図5 零または非常に小さい磁場での縦緩和函数 ($G(t) \equiv P_L(t)$)⁶⁾

$$+ \frac{2J^4}{\omega_\mu^3} \int_0^t \exp\left(-\frac{1}{2} J^2 \tau^2\right) \sin(\omega_\mu \tau) d\tau,$$

$$\omega_\mu = \gamma_\mu B, \quad J^2 / \gamma_\mu^2 = \langle H_x^2 \rangle = \langle H_y^2 \rangle = \langle H_z^2 \rangle, \quad (12)$$

で与えられる。零磁場の極限では

$$P_\ell(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - J^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2} J^2 t^2\right), \quad (13)$$

となる⁶⁾。この結果は図5に示されている。また、local fieldが τ_c のcorrelation timeで揺動している場合についても、 $J \cdot \tau_c$ の種々の値に対して、零磁場の場合の $P_\ell(t)$ が計算されている⁶⁾。

4. 金属中でのミュオンの拡散

proton や muon の拡散は、高温ではポテンシャルの谷から次の谷へと山を越えてゆく overbarrier jumping の活性化過程による。低温では、量子効果が現われ tunneling により支配されると考えられている⁷⁻⁸⁾。proton や muon は格子間位置を占めるが、その結果まわりの原子がその平衡位置からずれて格子歪を生じ、ポーラロンの場合の様に selftrap されることになる。温度が十分低い時は band motion (coherent process) が起り、拡散係数は温度の低下と共に増大するが、温度が高くなると incoherent process が重要になってくる。すなわち図6に示すように、muon は(a)図のように左側の位置に trap されているが、熱揺動で E_a のエネルギーを得て二つのエネルギー状態が一致したとき tunneling 効果で右隣の位置に移り(b)図)最終的に右側の位置に落ち着くことになる⁹⁾。この過程に

関与する phonon の数により one phonon, two or multi-phonon assisted tunneling process といわれる。multi-phonon process では muon の jumping rate $\Gamma(T)$ は、温度が Debye 温度より十分低い時は ($T \ll T_D$) T^7 に比例し $T > T_D$ の領域では

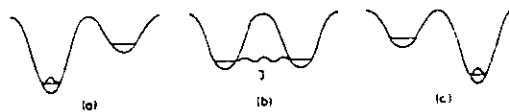


図6 Phonon-assisted tunneling⁹⁾

$$\Gamma(T) = \left(\frac{\pi}{4\hbar^2 E_a k T}\right)^{1/2} J^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k T}\right) \quad (14)$$

で与えられる⁸⁾。その後 Teichler により $T \sim T_D$ および T_D 以下でも成立する式が提案されている¹⁰⁾ J は tunneling matrix element を表す。また one-phonon process では T^7 よりゆるやかな T の 1 乗に比例する温度依存性をもつとされている¹¹⁾。

muon の拡散に関する実験は nuclear dipole field との相互作用の観点から Al, Cu, V, Nb, Ta 等について行なわれ、また electronic dipole field との相互作用の観点から Fe, Co の様な強磁性体について行なわれている。本稿では、著者らの行った Al, Fe に関する実験を中心

に述べることにする。

4.1 Cu

muon の拡散の温度依存性に関して最初に行なわれた実験はGurevich らによるCuに関するものである¹²⁾。図7には、その後の横磁場での測定結果を示す¹³⁾。縦軸はrelaxation rate として $P_t(t_e) = P_t(0)/e$ となる時間 t_e の逆数をとってある。90 K 以下では t_e^{-1} は大きくほぼ一定である。この温度領域では muon の動きが遅く緩和が速いことを示している。20-80 K では muon は octahedral 位置を占めている事が確認されている¹⁴⁾。90 K 以上での t_e^{-1} の減少、すなわち relaxation rate の減少は muon の動きが速くなったための motional

averaging effect による。90 K 以上での relaxation rate の温度依存性の測定から(8)式に従って jump rate τ_c^{-1} の温度依存性を求めた最近の結果を図8に示す¹⁵⁾。点線は Arrhenius

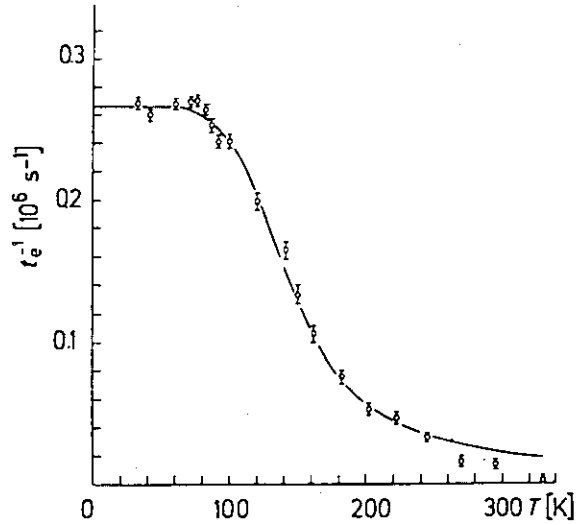


図7 Cu の relaxation rate の温度依存性¹³⁾

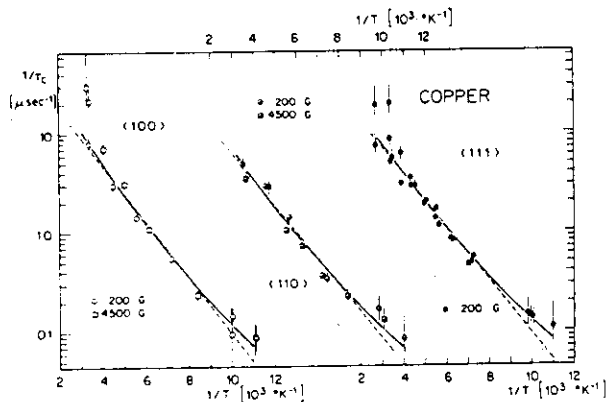


図8 Cuにおける jump rate $1/\tau_c$ の温度依存性¹⁵⁾

law に従って実験結果を合わせたものであるが、低温側でずれを生じている。一方実線は phonon-assisted tunneling のモデルに従って(14)式を拡張した Teichler の式を用いて合わせたものでよい一致を示している。すなわち量子効果が効いていることを示している。この結果から $J = 18 \times 10^{-6}$ eV, $E_a = 0.075$ eV が得られた。最近ではさらに低温まで測定が行なわれており図9は Gaussian で解析した damping parameter の温度依存性を示す¹⁶⁾。これは70 K 附近から温度の減少と共に減少し、0.5 K 以下

ではほぼ一定となる。この挙動に関しては未だ明確な解釈はなされていない。

4.2 Al

Al は Cu の場合とは異なり 0.1-300 K の温度範囲で図10に示すように relaxation rate は温度に依存せず非常に小さな値をもつ¹⁷⁾、すなわち muon は非常に速く動いて motional averaging の条件を満たしている。従って Cu の場合の様に relaxation rate の温度依存性から muon の拡散の情報を得ることは出来ない。そのため、格子欠陥や不純物を導入し muon がこれに trap されることを利用して trap に到達するまでの動きを観測することから拡散の情報を得る試みが

なされた。

格子欠陥を導入するために電子線照射が行なわれた。Al 単結晶を 150 K で 3 MeV の電子線で $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 照射した。照射後 213-330 K の種々の温度で anneal した後の relaxation rate ($t_e^{-1} \equiv A_e$) の温度依存性が図 11 に示されている¹⁸⁾。測定は横磁場で 270 gauss を $\langle 111 \rangle$ 方向にかけた。 t_e^{-1} の温度依存性は S 字型曲線となる。すなわち低い温度でも muon の動きは速いが寿命より短い時間内に trap に到達する程は速くなければ、motional averaging effect で relaxation rate は小さい。温度が高くなって、動きが速くなり、寿命より短い時間内に trap に到達するようになると trap された状態では 3.1 で述べたように relaxation rate は大きくなる。annealing の温度が低い場合は trapping center の数が多いため、短距離の移動で寿命の間に trap に到達し得るので、muon の拡散が遅くても、すなわち低い温度でも、trapping が起って relaxation rate は大きくなる。annealing の温度が高くなると共に trapping center の数が減少し、それだけ長距離の移動を要求されるため trapping が起る温

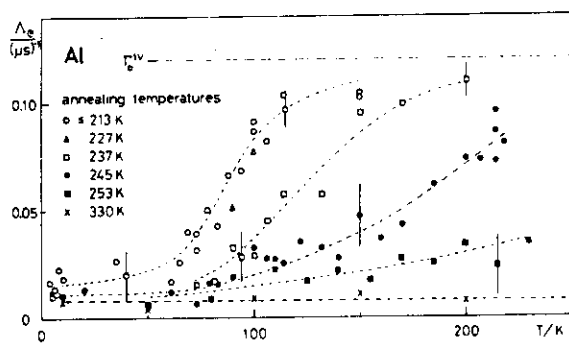


図 11 電子線照射後 anneal した Al における relaxation rate の温度依存性¹⁸⁾

度は高温側にずれることになる。100 K 以上でみられる t_e^{-1} の飽和値は(6)式から I_0 に相当する。(9)式を用いると I_0 の値から muon が置換型格子位置、従って vacancy に trap されていることが示される。この様に trapping center があるときの緩和関数は trapping model から次の様に与えられる¹⁹⁾。

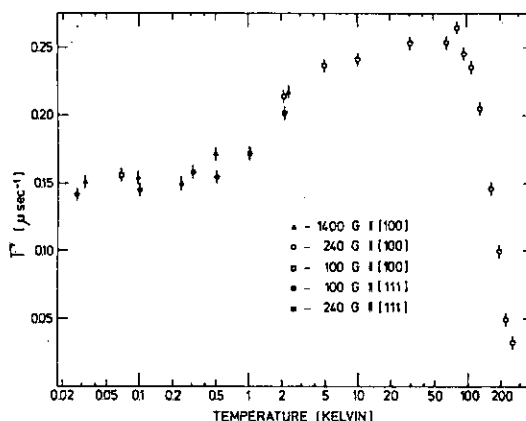


図 9 Cu における damping parameter の温度依存性¹⁶⁾

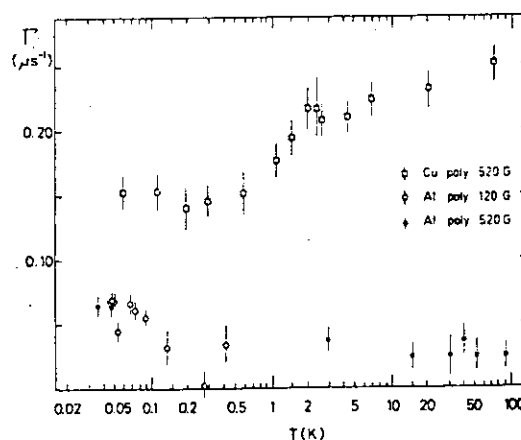


図 10 Cu および Al における damping parameter の温度依存性¹⁷⁾

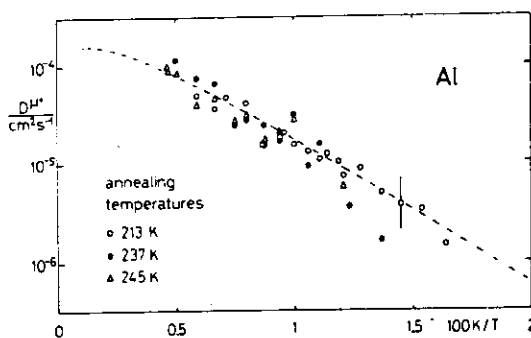


図 12 図 11 の結果から得られた muon の拡散係数の温度依存性¹⁸⁾

$$P(t) = P(0) \left\{ 1 - \sqrt{\pi} \frac{\sigma(T) c(T_A)}{2 \Gamma_0^{\frac{1}{2}}} [\operatorname{erf}(\alpha) - \operatorname{erf}(\alpha - \Gamma_0^{\frac{1}{2}} t)] \exp(\alpha^2) \right\} \exp(-2 \alpha \Gamma_0^{\frac{1}{2}} t)$$

$$\alpha \equiv \frac{\sigma(T) c(T_A) + \Gamma_2}{\Gamma_0^{\frac{1}{2}}} \quad (15)$$

ここに $\Gamma_0^{\frac{1}{2}}$ は, trap された muon による relaxation rate で図の高温側の relaxation の飽和値に相当し, Γ_2 は trap されていない muon による relaxation rate を表す。 $\sigma(T)$ は trap の単位濃度当りの capture rate で muon の拡散係数 $D^{\mu+}$ と次式で関係づけられる。

$$\sigma = 4 \pi r_0 D^{\mu+} / V_A, \quad (16)$$

r_0 は trap の capture radius, V_A は atomic volume である。また $C(T_A)$ は, T_A の温度で anneal した後の trapping center の濃度である。このモデルに従って実験結果から $D^{\mu+}$ の温度依存性を求めたものが図 12 である¹⁸⁾。点線は(14)式による。60-200 K の温度領域では phonon-assisted tunneling が起っていることを示している。 E_a として 32 meV が求められた。さらに低温での挙動を調らべるには図 11 からわかるように, さらに高い照射量の電子線照射が必要とされる。これは容易ではない。

特に低温での拡散を調らべるために前述の様に不純物をいれた試料について横磁場法での測定が行なわれている。詳細な測定が行なわれているのは Mn を含む Al についてである。 relaxation rate の温度依存性は定性的には図 13 の様になる。詳細な結果は図 14 および図 15 に示す²⁰⁾。

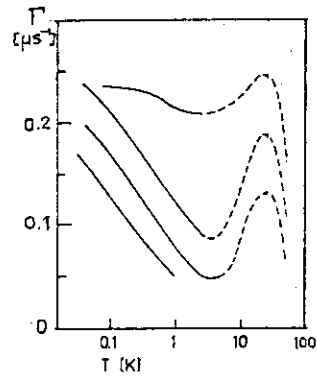


図 13 種々の濃度の Mn を含む Al 合金について得られた damping parameter の温度依存性

図 14 の縦軸は緩和関数を Gaussian としたときの damping parameter で, 図 15 の縦軸は(8)式で解析した τ_c^{-1} を示す。15 K 附近にピークがある。15 K 以上での温度上昇に伴う relaxation rate の減少は trapping center からの muon の release で, 2-15 K の範囲では前述の vacancy による trapping と同様拡散が速くなったため起った不純物による trapping と解釈されている。20 mK-1 K の低温では温度の低下と共に relaxation rate は増大する。図 15 より muon の jump rate τ_c^{-1} は

$$\tau_c^{-1} = (6.0 \pm 1.1) \times 10^5 [T(\text{mK})]^{0.57} [C(\text{ppm})]^{-0.69} \quad (18)$$

の温度, 不純物濃度依存性をもつ²⁰⁾。この温度依存性の解釈には 2 通りあり²⁰⁻²¹⁾。一つは, この温度領域では coherent diffusion が起っているとするもので, 低温程 muon の拡散が速くなって短時間のうちに不純物からある程度離れた弱い trapping site に trap されてしまうため relaxation rate が大きくなり, 温度が高くなると拡散が遅くなり trap される muon も少なくなる。もう一つの考えは, 温度が低い場合は muon が random position に selftrap されており,

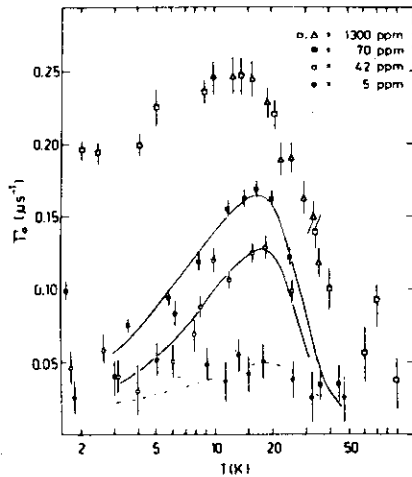


図14 種々の濃度のMnを含むAl合金におけるdamping parameter Γ_0 の温度依存性²⁰⁾

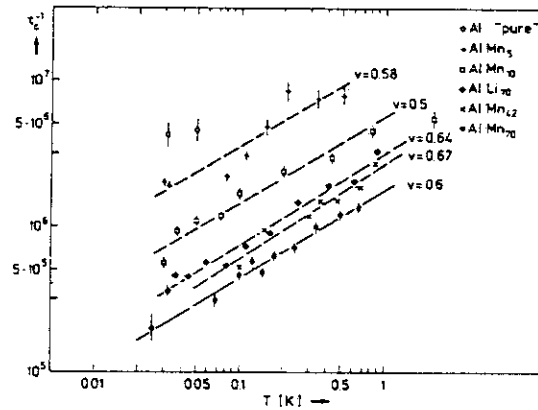


図15 種々の濃度のMnを含むAl合金における τ_c^{-1} の温度依存性²⁰⁾

温度が高くなるとここから自由になる。2 K 以上では muon の動きは十分速くなって不純物に trap されるようになるとするものである。ちなみに Mn を約 500 ppm dope した Al では muon は 15 K では tetrahedral 位置を占め、5 K では tetrahedral と octahedral の両方を占める事が報告されている。²²⁾

4.3 Fe

強磁性体の鉄の場合は Al とは異なって、muon は unpaired electron に帰因する強い dipole field を感ずる。格子間位置にある muon に働く磁場は dipole field B_{dip} と

$$B_{\mu} = B_{app} + B_{demag} + B_{Lorentz} + B_{Fermi} \quad (19)$$

となる。 B_{app} は外部磁場、 B_{demag} は反磁場、 $B_{Lorentz}$ は Lorentz 場、 B_{Fermi} は伝導電子との Fermi 相互作用によるものである。鉄中の格子間位置である octahedral あるいは tetrahedral 位置はいつでも tetragonal symmetry をもっている。いま $\langle 100 \rangle$ 磁化の場合この方向に平行な tetragonal 軸をもつ格子間位置での dipole の大きさを B_{dip}^{\parallel} と表わすと、 B_{dip}^{\parallel} の値は octahedral 位置と tetrahedral 位置とで異なり前者は後者の約 3.6 倍である。 $\langle 100 \rangle$ 磁化の場合は図 16 の上の図の様に、 $\langle 100 \rangle$ に平行な tetragonal 軸を持つ位置での dipole field の大きさは B_{dip}^{\parallel} で、垂直な tetragonal 軸をもつ他の 2 種の位置では大きさが $\frac{1}{2} B_{dip}^{\parallel}$ で逆向きとなっている。 $\langle 111 \rangle$ 磁化の場合は図 16 の下図の様に dipole field の大きさは 3 種の位置では同じ大きさ $\frac{1}{\sqrt{2}} B_{dip}^{\parallel}$ を持つが、 $\langle 111 \rangle$ 軸に垂直な面内で異なった方向を向いている。いずれの場合も 3 種の位置での dipole field のベクトル和は零になる³⁾

鉄中の muon は低温でも非常に速く動くことが知られており従って muon の感じる dipole field は平均化されてしまう。この場合 muon の歳差運動の角振動数は (19) 式の B_{μ} を用いて

$$\omega_\mu = \gamma_\mu B_\mu \quad (20)$$

で与えられることになる。muon のスピンの縦緩和を考えると $\langle 100 \rangle$ 磁化の場合は、muon は3種の格子間位置の間を動きまわったとしても、磁化に平行な方向の磁場変化しか受けなため縦緩和は起らない。ところが $\langle 111 \rangle$ 磁化の場合は、3種の位置を動きまわると磁化に垂直方向の磁場変化を受けることになるため縦緩和が起ることになる。縦緩和、横緩和の relaxation rate Γ_ℓ , Γ_t は次の式で与えられる³⁾。

$$\langle 100 \rangle \text{磁化: } \Gamma_\ell^{\langle 100 \rangle} = 0 \quad (21)$$

$$\Gamma_t^{\langle 100 \rangle} = \frac{1}{2} (\gamma_\mu B_{\text{dip}}^\parallel)^2 \tau_c$$

$$\langle 111 \rangle \text{磁化: } \Gamma_\ell^{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{2} (\gamma_\mu B_{\text{dip}}^\parallel)^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_\mu^2 \tau_c^2}$$

$$\Gamma_t^{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{4} (\gamma_\mu B_{\text{dip}}^\parallel)^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_\mu^2 \tau_c^2} \quad (22)$$

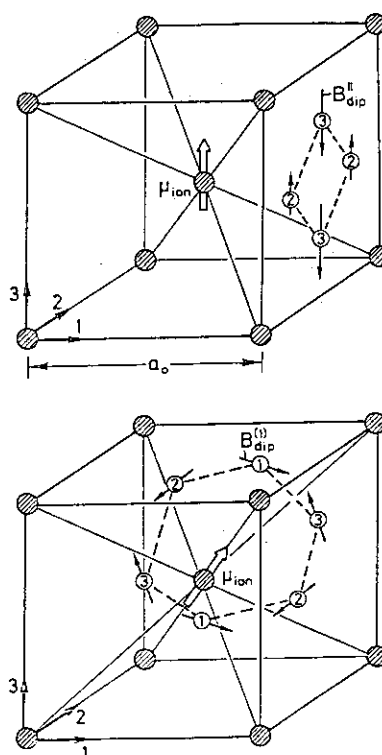


図16 a 鉄中の tetrahedral 位置における dipole field (上 $\langle 100 \rangle$ 磁化 (下) $\langle 111 \rangle$ 磁化)

μ SR の実験で Γ から τ_c を求める事が出来れば τ_c と $D^{\mu+}$ との間に次の関係があるので拡散係数が求められる³⁾。

$$D^{\mu+} = \frac{a_0^2}{36 \tau_c} \text{ (octahedral 位置)}, \frac{a_0^2}{72 \tau_c} \text{ (tetrahedral 位置)}. \quad (23)$$

a_0 : 格子定数

上式からわかる様に $\langle 100 \rangle$ 磁化の場合は B_{dip}^\parallel と τ_c とを分離して求めることが出来ないが、 $\langle 111 \rangle$ 磁化の場合は、 $\Gamma^{\langle 111 \rangle}$ は $\omega_\mu \tau_c = 1$ のとき極大となり $\Gamma_\ell^{\langle 111 \rangle} \text{max} = \frac{1}{4} (\gamma_\mu B_{\text{dip}}^\parallel)^2 \tau_c$ となるので τ_c と B_{dip}^\parallel とを求めることが出来て、 B_{dip}^\parallel から muon の位置を、 τ_c から拡散係数を求め得る。

鉄の μ SR は、従来 $\langle 100 \rangle$ 磁化で横緩和の測定が幾つか行なわれているが²³⁻²⁵⁾、著者らは $\langle 111 \rangle$ 磁化での縦緩和の測定を試みた²⁶⁾。縦緩和の利点は、上記の様に動いている muon が緩和に寄与するので、鉄の場合に問題となっている不純物等による trapping の影響を受けにくいという点にある。 $\langle 111 \rangle$ 方向に磁化するには球状の試料で 0.76 Tesla の高い磁場が必要である。実験に用いられた試料は 9 mm ϕ の球状単結晶で、磁場はヘルムホルツ型超電導コイルを用いて $\{ 110 \}$ 面内で $\langle 111 \rangle$ 方向にかけられた。測定には surface muon のビームが用いられた。球状試料を用いたのは反磁場と Lorentz 場を相殺するためである。従って $B_\mu = B_{\text{appl}} + B_{\text{Fermi}}$ となる。 $\{ 110 \}$ 面内で種々の方向に磁場をかけた場合、52 K での relaxation rate Γ の磁場方

位依存性として図17の結果が得られた。muon が tetragonal symmetry をもった位置を占めるとすると Γ_ℓ の角度依存性は理論から

$$\Gamma_\ell(\theta) = \frac{3}{4} \sin^2 \theta (1 + 3 \cos^2 \theta) \Gamma_\ell^{<111>} \quad (24)$$

となる。 θ は $(01\bar{1})$ 面内で $[100]$ 方向とのなす角である。図の実線は(24)式を示し、実験結果とよい一致を示しており、muon が tetrahedral あるいは octahedral 位置にあることを示している。

$\Gamma_\ell^{<111>}$ の温度依存性を従来行なわれた横緩和の測定結果と共に図18に示す。測定は1.2-3 Tesla の磁場で行なわれ、この範囲では $\Gamma_\ell^{<111>}$ の磁場の強さ依存性は認められなかった。すなわち $\omega_\mu \tau_c \ll 1$ の場合に対応する。従って(21), (22)式より $\Gamma_\ell^{<111>} = \Gamma_\ell^{<100>}$ となる。すなわち $\Gamma_\ell^{<111>}$ の測定結果は従来の横緩和の測定結果と一致するはずである。ところが図18の様に10 K以下と70 K以上で違いがみられる。これは横緩和が trapping の影響を受けていることを示している。特に70 K以上では、従来の横緩和の測定では muon の拡散係数の D_0 が、水素のそれより1桁小さいという結果が得られているが²³⁾ 今回の測定では Γ_ℓ が $\Gamma_\ell^{<100>}$ より1桁位小さいので拡散係数としては、従来横緩和から求められた値より1桁近く大きな値を与えることになる。

10-70 K では $\Gamma_\ell^{<111>} = \Gamma_\ell^{<100>}$ が成立し、30 K 付近に極大をもつ。これは intrinsic な挙動と考えられる。この極大は(22)式のところで述べた極大ではなく、著者らは、この $\Gamma_\ell^{<111>}$ の増大は、 B_{dip} の大きな octahedral 位置を占める muon からの寄与によると解釈した。すなわち、低温では muon は tetrahedral 位置を占めるが、20 K 付近から octahedral 位置をも占める様になって Γ_ℓ が増大することになる。今回の実験では、鉄中の muon の拡散の intrinsic な挙動を調べた事になるが、この測定の磁場の範囲では未だ(22)式のところで述べた極大は見出されなかった。これは今後の問題である。

本稿を終えるにあたり、著者に μ SR 実験の機会を与え、種々御教示下さった Max-Planck 金属研究所 Seeger 教授はじめ、Herlach 博士他、グループの諸氏および東京理科大学橋口教授に、さらに御援助いただいたフンボルト財団に心から感謝申し上げます。

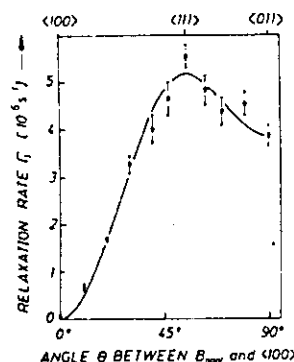


図17 2 Tesla の磁場の下で25 K で測定された鉄単結晶の縦緩和の relaxation rate の磁場方位依存性²⁶⁾

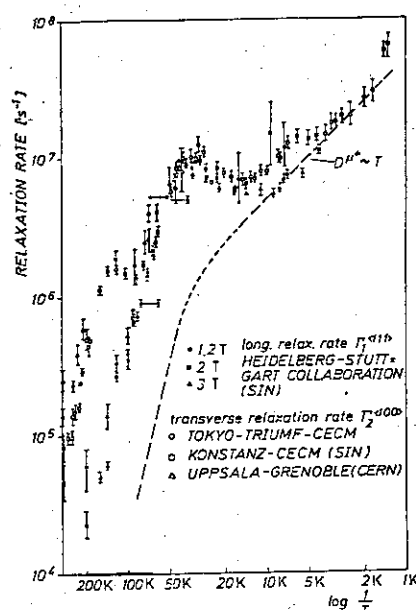


図18 鉄単結晶の<111>縦緩和の relaxation rate の温度依存性²⁶⁾

参考文献

- 1) Schenck A.; "Nuclear and Particle Physics at Intermediate Energies", ed., Waren J. B., Plenum Press, New York, 355 (1977).
- 2) Yamazaki T.; Oyo Butsuri, 45, 373 (1976) (in Japanese).
- 3) Seeger A.; "Hydrogen in Metals I", ed. Alefeld G., and Völkl J., Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 349 (1978).
- 4) Kubo R. and Tomita K.; J. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954).
Anderson P. W.; J. Phys. Soc. Japan, 9, 316 (1954).
- 5) Van Vleck J. H.; Phys. Rev., 74, 1168 (1948).
- 6) Hayano R. S., Uemura Y. J., Imazato J., Nishida N., Yamazaki T., and Kubo R.; Phys. Rev., 20B, 850 (1979).
- 7) Kagan Yu. and Klinger M. J.; J. Phys. C, 7, 2791 (1974).
- 8) Flynn C. P. and Stoneham A. M.; Phys. Rev., B1, 3966 (1970).
- 9) Kehr K. W.; "Hydrogen in Metals I", ed. Alefeld G. and Völkl J., Springer, Berlin-Heidelberg-Newyork, 197 (1978).
- 10) Teichler H.; Phys. Letters, 64A, 78 (1977).
- 11) Teichler H. and Seeger A., ; Phys. Letters 82A, 91 (1981).
- 12) Gurevich I. I., Mel'eshko E. A., Muratova I. A., Nikol'ski B. A., Roganov V. S., Selvanov V. I., and Sokolov B. V.; Phys. Letters, 40A, 143 (1972).
- 13) Grebinnik V. G., Gurevich I. I., Zhukov V. A., Manych A. P., Meleshko E. A., Muratova I. A., Nikol'ski B. A., Salivanov V. I., and Suetin V. A.; Soviet Phys. JETP, 41, 777 (1976).
- 14) Camani M., Gyax F. N., Rüegg W., Schenck A., and Schilling H.; Phys. Rev. Letters, 39, 836 (1977).
- 15) Schilling H., Camani M., Gyax F. N., Rüegg W., and Schenck A.; Hyperfine Interactions, 8, 675 (1981).
- 16) Hartmann O., Norlin L. O., Yaouanc A., Hericy J. Le., Karlsson E., and Niinikoski T. O.; Hyperfine Interactions, 8, 533 (1981).
- 17) Hartmann O., Karlsson E., Norlin L. O., Richter D., and Niinikoski T. O.; Phys. Rev. Letters, 41, 1055 (1978).
- 18) Herlach D.; "Recent Development in Condensed Matter Physics", vol. I, ed. Devreese J., Plenum Press, New York, (1981).
Bossy H., Döring K. P., Gladisch M., Herlach D., Krenke M., Matsui H., Metz H., Orth H., zu Putlitz G., Schaefer H. E., Schulze K., Seeger A., Vetter J, and Yagi E.; SIN Jahresbericht 1979, c57 (1980).

- 19) Seeger A.; *Hyperfine Interactions*, 6, 313 (1979).
Dorenburg K., Gladisch M., Herlach D., Mansel M., Metz H., Orth H.,
zu Putlitz G., Seeger A., Wahl W., and Wigand M.; *Z. Phys.*,
B31, 165 (1978).
- 20) Kehr K. W., Richter D., Welter J. M., Hartmann O., Norlin L. O.,
Karlsson E., Niinikoski T. O., Chappert J., and Yaouanc A.;
Hyperfine Interactions, 8, 681 (1981).
- 21) Hartmann O.; *Hyperfine Interactions*, 8, 525 (1981).
- 22) Hartmann O., Karlsson E., Norlin L. O., Richter D., and Niinikoski
T. O.; *Phys. Rev. Letters*, 40, 337 (1980).
- 23) Grynszpan R. I., Nishida N., Nagamine K., Hayano R. S., Yamazaki T.,
Brewer J. H., and Fleming D. G.; *Solid State Comm.* 29, 143
(1979).
- 24) Yaouanc A., Dufresne J. F., Langobardi R., Pezetti J. P., Chappert J.,
Hartmann O., Karlsson E., and Norlin L. O.;
J. Phys. F, 9, 2157 (1979).
- 25) Graf H., Balzer G., Recknagel E., Weidinger A., and Grynszpan R. I.;
Phys. Rev. Letters, 44, 1333 (1980).
- 26) Yagi E., Bossy H., Döring K. P., Gladisch M., Herlach D., Matsui H.,
Orth H., zu Putlitz G., Seeger A., and Vetter J.; *Hyperfine
Interactions*, 8, 553 (1981).

II・1 材料中の水素同位体の挙動とリサイクリング

原 研 橋本 洋

1. はじめに

過去 10 余年の間、磁気とじ込め型核融合装置を模擬したプラズマ・壁相互作用の研究は、blistering, sputtering, desorption 等の現象に起因する壁材料の損傷・劣化あるいはプラズマ中への不純物混入の問題解決を目的として多くの研究者によって実施されて来た。近年それらの成果を総合的に評価・分類して、壁面の存在までを考慮したプラズマ中の水素同位体の輸送を考え、将来の核融合炉設計の指針にしようとする努力が見られる。^{1, 2)} その努力は現象論に傾き勝ちであるが、定性的に異なる種々の材料にまで広がっている実験結果を統一的に把握する上で非常に重要な役割を果すものと考えられる。

この報告書では、最近行なわれているこの種の典型的研究を概観する。プラズマ・壁相互作用は多くの物理的・化学的過程を含んでいるが、ここでは特にプラズマのリサイクリングに影響を与える、trapping, detrapping, surface recombination 等の過程に着目してゆく。2 章では打込 H 同位体は拡散によって移動する事を前提として、トラップがない時とトラップに捕獲されて動けない時の 2 つの過程に大別して、H 同位体の深さ分布の定式化の過程について述べる。3 章では、H 同位体濃度・分布の検出に際して用いられる標準的手法について紹介する。4 章では、2 章で述べた定式化の過程で導入されたパラメーターを用いて、多種類の材料に関する実験結果の類別・評価の過程について概観する。

なおこの報告は、米国 Sandia National Laboratory の Dr. S. T. Picraux, Dr. D. K. Brice 及び Dr. B. L. Doyle との議論及びその際に入手した参考文献を基にして、上記表題の立場から再構成したものである。

2. 材料中の水素同位体濃度分布の定式化

Trapping, detrapping 等の現象を考慮した材料中の水素濃度分布は、いくつかの理論の結果^{1, 3~8)}を用いて、拡散現象を考慮した連立微分方程式に水素同位体間の置換反応項を付加する事により、(1)~(6)式の様記述される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + G_i(x) - \frac{\partial C_{ii}}{\partial t} \quad (1)$$

"Influence of Physical and Chemical State of Hydrogen Isotopes on Recycling Process"
JAERI, Hiroshi Naramoto

$$\frac{\partial C_{ti}}{\partial t} = DC_i C_e / \lambda^2 - \nu C_{ti} \quad (2)$$

$$A_n C_e = A_n C_t - \sum_i C_{ti} \quad (3)$$

$$A_n \frac{\partial C_t}{\partial t} = b G_i(x) - \mu A_n C_t \quad (4)$$

ここで、

$$\nu = \nu_0 \exp \left\{ - (E_d + E_t) / kT \right\} + \begin{cases} 0 & \dots\dots\dots \text{未飽和の時} \\ \frac{G_j(x)}{A_n C_t} & \dots\dots\dots \text{飽和の時} \\ & i \neq j \end{cases} \quad (5)$$

$$D = D_0 \exp \left\{ - E_d / kT \right\} \quad (6)$$

但し、

C_i : タイプ i の H 同位体濃度 (cm^{-3})	C_t : トラップの飽和濃度
t : 時間 (sec)	b : 入射イオン 1 個当りに生成される トラップ数
D : 拡散定数 (cm^2/sec)	μ : トラップの崩壊確率 (sec^{-1})
x : 表面からの距離 (cm)	ν_0 : jump frequency (sec^{-1})
G_i : タイプ i の H 同位体発生源の濃度 (cm^{-3})	E_d : migration energy (eV)
C_{ti} : 捕獲されたタイプ i の H 同位体濃度 (cm^{-3})	E_t : detrapping の活性化エネルギー (eV)
C_e : Empty trap の割合	k : Boltzmann 定数
λ : diffusion jump length (cm)	T : 温度
ν : 単位時間当りの detrapping の確率 (sec^{-1})	D_0 : diffusion prefactor (cm^2/sec)
A_n : 母体材料の原子濃度 (cm^{-3})	

(1)式は Fick の第 2 法則に、イオン打込による生成項と detrapping による消滅項が付加されたものである。(2)式では、捕獲された H 同位体濃度の時間変化が示されている。(3)式は、活性化されたトラップの濃度変化を示し、(4)式は、これら H 同位体・トラップ結合体の生成ないしは分離過程を表わしている。(5)式は熱的に、あるいはイオン衝突によって生じた detrapping の確率、(6)式は拡散項である。残念ながらこれらの方程式は解析的には解けないので、複雑なコンピュータ・コードを使用して計算する必要がある。^{5, 7, 9)} しかしながら簡単化したいくつかの境界条件下では、この方程式を解く事ができる。その結果得られるリサイクリングに係する量は以下の通りである。

- i) トラップ効果がない場合 (トラップの効果は、拡散定数を変形する事により、実効的に取り入れる事も可能^{10, 11)})

a) 表面での水素原子間結合過程が律速する場合

$$\alpha \phi = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_0 + 2 \sigma K_r C_0^2 \quad \text{境界条件}$$

$$\phi_{\text{rec}} = \alpha \phi \left[1 + \frac{2 \sigma K_r}{\alpha \phi} C_0^2 (t / \tau) \right] \quad \dots\dots \text{リサイクルした水素粒子束} \\ (\text{/cm}^2 \cdot \text{sec})$$

$$\bar{C}_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha \phi}{2 \sigma K_r} \right)^{1/2} \quad \dots\dots \text{平均水素濃度 (cm}^{-3}\text{)}$$

$$\phi_{\text{In}} = \frac{D}{X_0} \left(\frac{\alpha \phi}{2 \sigma K_r} \right)^{1/2} \quad \dots\dots \text{壁を通過する permeating flux} \\ (\text{/cm}^2 \cdot \text{sec})$$

$$\tau = \frac{D}{\alpha \phi 2 \sigma K_r} \quad \dots\dots \text{リサイクル時間} \\ (\phi_{\text{rec}} \text{ が } \frac{\alpha \phi}{2} \text{ になる時間, sec)}$$

ここで,

$$K_r = \left(\frac{8}{mT} \right)^{1/2} \frac{\alpha' C_1}{C_0^{*2}} \times \begin{cases} \exp \{ -2 |E_s| / kT \} \quad \dots\dots E_s + E_d < 0 \\ \exp \{ (E_s - E_d) / kT \} \quad \dots\dots E_s + E_d > 0 \end{cases}$$

b) 拡散が律速する場合

$$C(x=0) = 0, \quad G(x) = \alpha \phi \delta(x - R_p) \quad \dots\dots \text{境界条件 (} x = R_p \text{ へのデルタ関数} \\ \text{状打込を仮定)}$$

$$\phi_{\text{rec}} = \alpha \phi \operatorname{erfc} \left[\frac{R_p}{2 \sqrt{Dt}} \right]$$

$$\bar{C}_{\text{max}} = \frac{\alpha \phi R_p}{2D}$$

$$\phi_{\text{in}} = \frac{\alpha \phi R_p}{x_0}$$

$$\tau = \frac{R_p^2}{D}$$

c) 水素の放出がない場合

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_0 = 0, \quad G(x) = \alpha \phi \delta(x) \quad \dots\dots \text{境界条件}$$

$$\phi_{\text{rec}} = \phi_{\text{in}} = 0, \quad \bar{C}_{\text{max}} = \infty, \quad C_0 = 2 \alpha \phi \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{1/2}, \quad \tau = \infty$$

但し、

x_0 : 壁材料の厚さ (cm)	α' : sticking factor
α : 透過確率	C_1 : ガス定数
ϕ : H原子粒子束 ($\text{/cm}^2 \cdot \text{sec}$)	C_0^* : solubility prefactor
α : 表面因子	E_S : 溶解のための活性化エネルギー (eV)
C_0 : 表面でのH原子濃度 (cm^{-3})	R_p : 投影飛程 (cm)
m : H原子の質量 (amu)	

上述のリサイクリングに関係する量は、 W なる無次元量を導入する事により、その特性を判断する事ができる。

ここで $W \equiv 2R_p^2 \alpha \phi \sigma K_r / D^2$ とし、無次元リサイクリング量を拡散律速過程におけるその量との比とすると、下式で表わされる。

$$\bar{C}'_{\max} \equiv \frac{\bar{C}}{\left(\frac{\alpha \phi R_p}{2D}\right)} \cong 1 + W^{-1/2}$$

$$\phi'_{\text{in}} \equiv \frac{\phi_{\text{in}}}{\left(\frac{\alpha \phi R_p}{x_0}\right)} \cong 1 + W^{-1/2}$$

$$\tau' \equiv \frac{\tau}{\left(\frac{R_p^2}{D}\right)} \cong 1 + W^{-1}$$

そこで W の大小によって、どの過程がリサイクリングを律速しているかを分類する事ができる。すなわち、

$W > 1 \rightarrow$ diffusion limited

$W < 1 \rightarrow$ recombination limited

ii) トラップ効果を考慮した場合

この条件下では、温度及び材料に依存する飽和トラップ量を考えるため、打込イオンの深さ分布を考慮しているのが特徴である。このモデルでは水素同位体間の置換反応を考慮する事が可能である。ここでは発展段階に応じて2つの典型的モデルを紹介する。

a) Local Mixing Model (LMM)¹²⁾

このモデルでは、トラップが深さ方向に一様に分布し、飽和濃度 n_s まで打込H同位体原子が捕獲されるとする。多くの水素同位体間置換反応の実験は、同時に2種の同位体を打込むのではなく、順次2種の同位体を打込む場合が多い。この場合、水素同位体濃度変化は簡単に定式化可能である。まず第1種の同位体打込の場合

$$\left\{ \begin{array}{l} N_1(x, t) = \begin{cases} \phi_1(t) P_1(E_1, x) & \phi_1(t) P_1(E_1, x) < N_s \\ N_s & \phi_1(t) P_1(E_1, x) \geq N_s \end{cases} \\ N_2(x, t) = 0 \end{array} \right.$$

次に第2種の同位体を打込むと（時刻 t_1 からはじめるとする）

$$\begin{cases} N_1(x, t) = N_1(x, t_1) \\ N_2(x, t) = \phi_2(t) P_2(E_2, x) \end{cases} \dots\dots N_1(x, t_1) + \phi_2(t) P_2(E_2, x) < N_S$$

ここで距離 x , 時刻 t_1 で $N_1(x, t_1) + \phi_2 P_2(E_2, x) > N_S$ で示される様に全水素同位体濃度が飽和値を越えると同位体間の置換割合は

$$\begin{cases} \frac{dN_1(x, t)}{dt} = \frac{N_2}{N_S} P_1(E_1, x) \frac{d\phi_1}{dt} - \frac{N_1}{N_S} P_2(E_2, x) \frac{d\phi_2}{dt} \\ \frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} \end{cases}$$

で示され、その解は

$$\begin{cases} N_1(x, t) = N_1(x, t_1) \exp \left[-\frac{\phi_2(t) P_2(E_2, x) + N_1(x, t_1) - N_S}{N_S} \right] \\ \dots\dots\dots N_1(x, t_1) + \phi_2 P_2(E_2, x) > N_S \\ N_2(x, t) = N_S - N_1(x, t) \end{cases}$$

但し、 N_1, N_2 は第1種及び第2種水素同位体の濃度であり、 $P_i(x, t) dx$ と $\phi_i(t)$ は各々、 $(x, x + dx)$ の深さに水素同位体 i が停止・捕獲される確率と時刻 t までの打込全粒子数である。 $P_i(x, t)$ は輸送理論から求められる。

b) Trap Activation Model (TAM)¹³⁾

このモデルでは入射イオンによるトラップの活性化とその深さ分布を考慮しており、より現実に近いモデルである。LMMの場合と同様にトラップは材料中に一様に分布し、その濃度を N_s とする。このトラップは入射イオンによって活性化され、寿命 τ_a の間だけ水素同位体を捕獲できるとする。イオン打込時にも detrapping を考え、自由になった水素同位体原子は拡散定数 D で材料中を移動する。水素原子が活性化されたトラップに捕獲される割合は $N_{fi} \cdot N_a / (\tau_i \cdot N_s)$ で示される。入射H同位体 j によって i が変位を受けて detrapping を受ける断面積を σ_{dji} とする。入射イオン束を ϕ_j で表わすと、TAMを記述する方程式は

$$\begin{cases} \frac{dN_a}{dt} = \Sigma (T_i + U_i - V_i) - N_a / \tau_a \\ \frac{dN_{ti}}{dt} = V_i - U_i \\ \frac{dN_{fi}}{dt} = \phi_i P_i + W_i + U_i - V_i \end{cases}$$

ここで、

$$T_i = \phi_i \sigma_{ai} (N_s - N_a - \Sigma_j N_{tj})$$

$$U_i = \sum_j \phi_j \sigma_{dji} N_{ti}$$

$$V_i = N_a N_{fi} / \tau_i N_s$$

$$W_i = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial}{\partial x} N_{fi} \right)$$

但し、

σ_{ai} : i 同位体がトラップを活性化する断面積

N_a : 活性化されたトラップ濃度

N_{ti} : i 同位体を捕獲したトラップ濃度

N_{fi} : 自由な i 同位体濃度

ここでは単一トラップのみ考え、トラップの熱活性化過程を無視している。 P_i は理論的に計算され^{14~16}、 D_i は実験的に決定できる。この方程式の定常状態の解は (subscript i は省略)

$$\begin{cases} N_t(x) = N_s N_f(x) \gamma(x) / [N_s + N_f(x) \gamma(x)] \\ N_a(x) = \phi \tau \sigma_a(x) N_s N_t(x) / N_f(x) \end{cases}$$

となる。ここで $N_f(x)$ は下式を満足する必要がある。

$$\frac{d}{dx} \left\{ D \frac{dN_f}{dx} \right\} = -\phi P(x)$$

$\gamma(x)$ は下式で示される。

$$\gamma(x) = \tau_a \sigma_a(x) / [\{ 1 + \phi \tau_a \sigma_a(x) \} \cdot \tau \sigma_d(x)]$$

半無限平板材料を考えると $N_f(x)$ は、

$$N_f(x) = N_f(0) + F(x)$$

ここで $F(x)$ は、 $F(0) = 0$ となる単調増加関数で

$$F(x) = \phi \int_0^x \frac{dx'}{D(x')} \int_{x'}^{\infty} P(x'') dx''$$

で示される。 $N_f(0)$ は境界条件より決定される。 $\gamma(x)$ は単調増加関数である必要があり、

$$\gamma(x) \rightarrow \tau_a \sigma_a(x) / \tau \sigma_d(x) \rightarrow 0$$

となる。その結果捕獲された水素濃度分布は下式の様になる。

$$N_t(x) = \tau_a \sigma_a(x) [N_f(0) + F_m] \tau \sigma_d(x)$$

ここで F_m は $F(\infty) \rightarrow F_m$ で与えられる。

3. 水素同位体の濃度分布の決定法

同位体検出そのものの検出には各種の物理的・化学的手法が考えられるが、表面からの深さ分布を精度よく決定するにはイオンビーム解析手法に頼るのが有効であろう。この手法にも核反応を利用するもの（Nuclear Reaction Analysis, NRA）と弾性散乱を利用するもの（Elastic Recoil Detection, ERD）とがある。

図1には、 ^{19}F イオンを入射イオンとした時に ^1H 原子核との間に起こる共鳴核反応を利用した NRA 手法の概略を示してある。¹⁷⁾ 核反応によって生じる γ 線の強度変化を ^{19}F エネルギーの関数として測定し、入射イオンの試料中での阻止能を仮定すれば水素原子濃度を深さの関数として決定できる。分解能は反応の共鳴エネルギー幅に依存し、およそ 140 \AA である。

一方 ERD の手法は、図2に示すように水素原子よりも重い入射イオンが弾性散乱により試料表面から水素原子を前方に押し出す過程を利用しており、¹⁷⁾ イオンの試料中での阻止能を知る必要がある点では NRA と同様であるが、例えば2種の水素同位体でも同時に検出できる長所がある。

図3には、 Si_3N_4 中の ^1H 原子分布測定に対するこれらの手法の違いを例示してある。¹⁸⁾ ここでわかるように、ERD はノイズ・レベルは高いものの、比較的低いエネルギーの入射粒子を使った ERD でもかなりの分解能（ $\sim 700 \text{ \AA}$ ）と感度（ $\sim 0.1 \text{ at } \%$ ）を持つので、小型加速器を用いた分析実験が可能である。

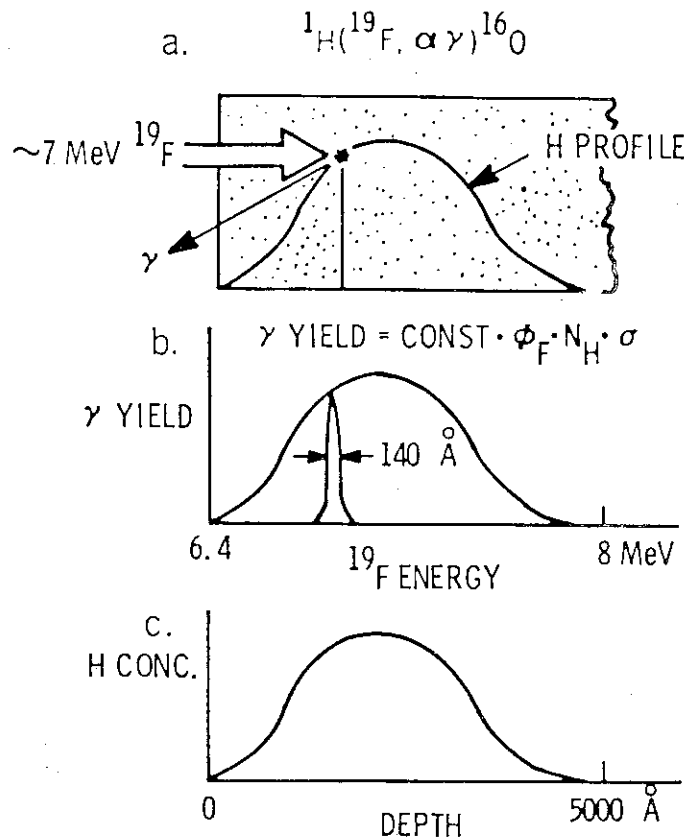


FIG. 1. Schematic illustration of RNRA of H with ^{19}F : (a) target geometry with detection of γ rays, (b) γ ray yield measured as function of ^{19}F energy, (c) measured profile obtained from plot of γ rays vs ^{19}F energy.

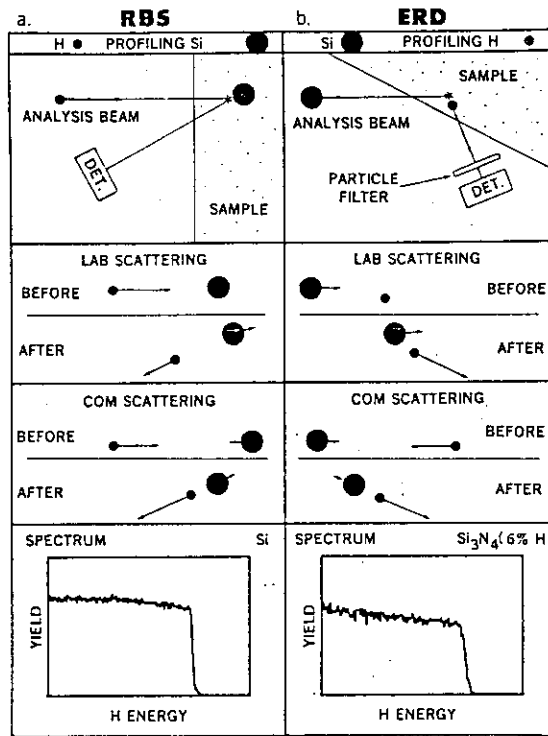


FIG.2. Comparison of (a) RBS and (b) ERD. Spectra in lowest panels show, respectively, Si profile taken by H RBS and H profile taken by Si ERD.

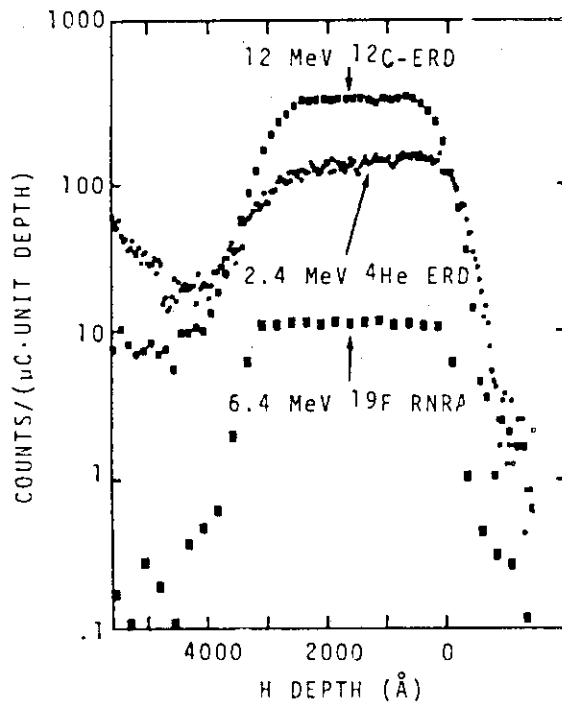


Fig. 3. Comparison between ¹H profiles in Si₃N₄ measured by nuclear reaction analysis using the ¹H(¹⁹F,αγ)¹⁶O resonance at 6.4 and 12 MeV ¹²C ERD and 2.4 ⁴He ERD. The measured yields are plotted on a log scale in units such that the yield differences are inversely proportional to the time required to collect the spectra.

4. 実験結果の評価

i) 水素同位体保持挙動の違いによる材料の類別

水素同位体は材料中にその化学的・物理的性質に起因する固有の振舞をするが、保持挙動はこれら種々の性質を複合化したものであり、第Ⅱ)章で導入したパラメーター“W”を用いると広範囲にわたる物質を4つの典型例に分類する事ができる。図4は、これら典型的な4種材料 304 SS, Al, Ti, TiC の打込率で規格化した水素の再放出率の打込量依存性を示しており、Gas Re-emission 法で測定されたものである。¹⁹⁾ 304 SS では $W \approx 0.01$ になり、これは表面での再結合過程によって律速されるガス放出挙動を示している。 $D = 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $2\sigma K_r = 10^{-25} \text{ cm}^4/\text{sec}$ の値を用い、²⁰⁾ $R_p = 10^{-5} \text{ cm}$ としてリサイクル・タイムを計算すると 10 sec となり実験結果とよく対応する。Al の場合には水素の溶解度が低く又再結合係数が大きいため $W \geq 1$ となり、拡散律速過程である。Baskes ²¹⁾ らによって得られた値を用いると $W = 10^5$ となり、 $\tau = 3 \times 10^{-3} \text{ sec}$ となる。ところが実験から得られる τ ははるかに大きく、表面酸化によると思われるトラップの影響を示している。¹⁹⁾

Ti の場合、打込まれた水素は放出されないで材料中に全量保持される例であり、第2章で示したように $\phi_{rec} = 0$, $\tau = \infty$ となる。図4のデータでは10%程の見かけ上の再放出があるものの、これは反射によるものであり、事実上再放出は見られない。 $W = 10^{-10}$ でもリサイクル・タイム $\tau = 10^7 \text{ sec}$ であり、線量にすると $10^{22}/\text{cm}^2$ にまで相当する。

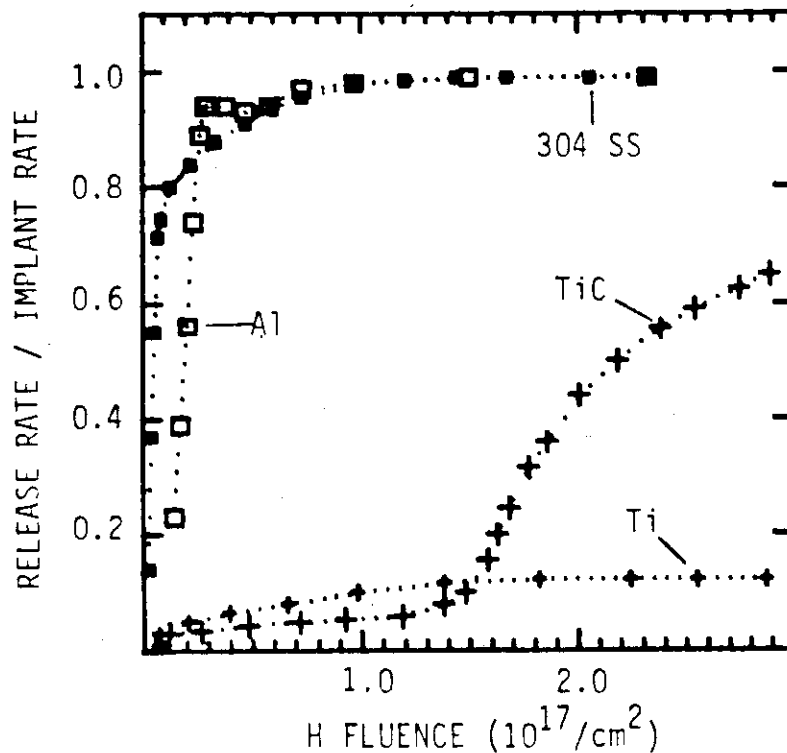


Fig. 4. H re-emission rate for 3.3 keV H ($10^{15}/\text{cm}^2 \text{ s}$) on 304 SS, Al, Ti and TiC.

TiC は第4番目の典型例であり、図で見られるように、打込初期には打込水素はトラップに捕獲されるため、リサイクル・イオン束 ϕ_{rec} が小さく、トラップが飽和すると ϕ_{rec} が増加してゆく。 $n_{sat} = 2.5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, $R_p = 10^5 \text{ cm}$ の値を用い、¹²⁾ 飽和するまでの時間 τ_{co} を、 $n_{sat} / (a\phi/R_p)$ として概算すると、 $\tau_{co} = 2.5 \text{ sec.}$ となり実験データとよく一致する。

上で述べた4種の材料の類別の仕方は、温度に強く依存する。第2章で述べた K_r の値は、拡散定数、溶解度等の量を通じて温度依存性がある。第5図には、 K_r を通じて得られた各種の材料に対する W の温度依存性を示す。²²⁾ I) ~ IV) の領域は上述の4種の典型例は各々対応している。領域 I) に入る材料は SS, Ni, Ni 基合金であり、水素保持に関する多くの仕事が行なわれている。^{22~24)} この領域に分類される材料では再結合過程が水素保持を律速しているにもかかわらず、 K_r の実験値には4桁異なった場合報告されているように²³⁾ 表面状態に強く依存する。領域 II) の材料は Al, Cu が典型例であるが、溶解度が低い事もあって、

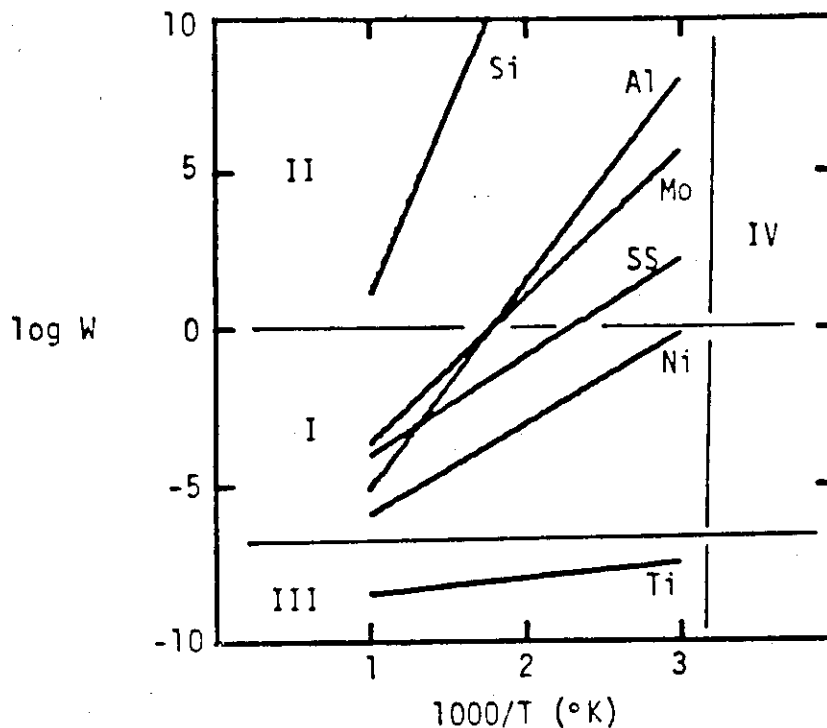


Fig. 5. Transport parameter for various materials.

大線量打込に際してはブリスター形成の可能性がある。領域 III) の材料は、すでに述べた様に水素の再放出がない材料であり、水素の溶解に際して発熱反応を示す Ti, V, Zr 等が対応している。領域 IV) の材料が存在するか否かは、材料固有の性質というよりも温度に強く依存している。これは熱的な detrapping の確率が Boltzmann factor によって支配される事によって、この領域での水素の trapping, isotope exchange, detrapping に関する研究は金属について低温で行なわれた例が多い。^{25)~29)} W の値は通常 1 以上になり、バブルやブリスター形成が考えられる。一方この領域に分類されるある種の材料は、打込まれた水素を室温でよく保持する。炭素はその一例であり、母体濃度の 40 at. % までも保持する事が報告されてい

る。^{25, 30, 31)} 室温で打込まれたこれら水素原子は 700 °C 位までは放出されない。一方、室温以上の温度で照射すると、400 °C 以上では水素保持が困難になる。³²⁾ これらの実験事実から、イオン打込時の衝突過程で起こる detrapping も又重要である事が認識されている。この炭素材料と同様な性質を示すものとして TiC, TiB₂, VB₂, SiC, B, B₄C, Si 等があるが,^{33~37)} 残念ながらこれら有用な材料に関する K_T や D の実験データが不足しているとされており、信頼あるデータの蓄積が期待されている。

ii) 水素同位体の捕獲と置換過程

前小節では巨視的な水素保持挙動について述べたが、ここでは保持挙動に重要な役割を果たすトラップの役割と同位体間の置換現象を実験事実をふまえて説明する。図 6 は、316 SS におけ

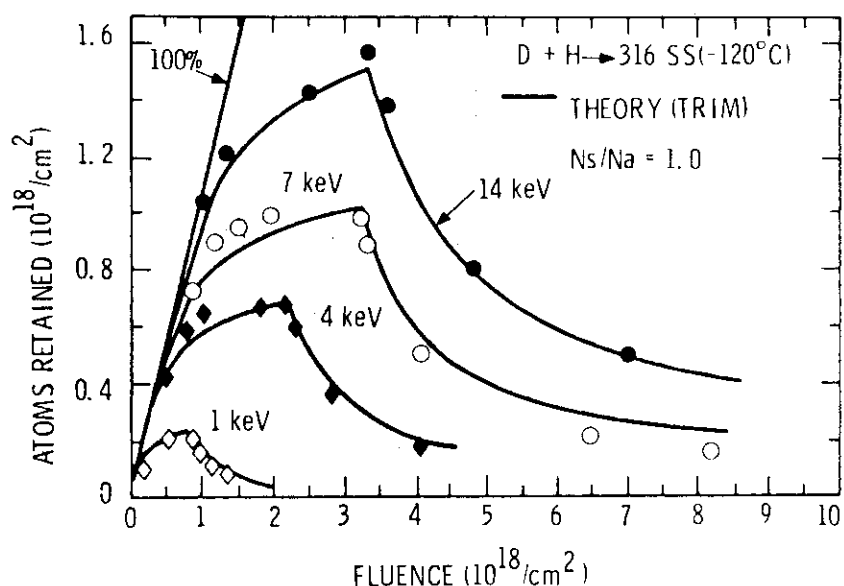


Fig. 6. D saturation and isotope exchange curves for 316 stainless steel at several incident energies. See text for details.

る水素同位体置換反応の入射イオン・エネルギー依存性を示す実験値であり¹²⁾ 折れ曲り点で入射イオンを D⁺ から H⁺ に変更している。H, D 原子濃度は、¹H (¹⁹F, α r) ¹⁶O 及び D (³He, α) H 核反応を用いて決定された。第 II) 章で述べた LMM モデルを使った計算値は実線で示されている。調整可能なパラメーターの N_s として試料原子密度と同一の値を用いると、打込んだ重水素原子の飽和挙動及び引続く同位体置換効果は LMM モデルによってよく説明できる事がわかる。図 7 は、プラズマ壁バルク材 (パイロ黒鉛) 及びコーティング材 (TiC) における水素同位体置換反応の典型例を示している。¹²⁾ H, D 原子濃度は ERD 法により決定されている。重水素 (黒丸) 及び水素 (白丸) 原子の飽和あるいは置換挙動は、LMM モデルによる計算値とここでもよく一致している。得られた飽和濃度 N_s は、パイロ黒鉛では母体構成原子濃度の 53%, TiC ではその 26% に相当する。特にパイロ黒鉛の N_s の値は、他の報告と大きな差があるが、明確な説明は得られていない。

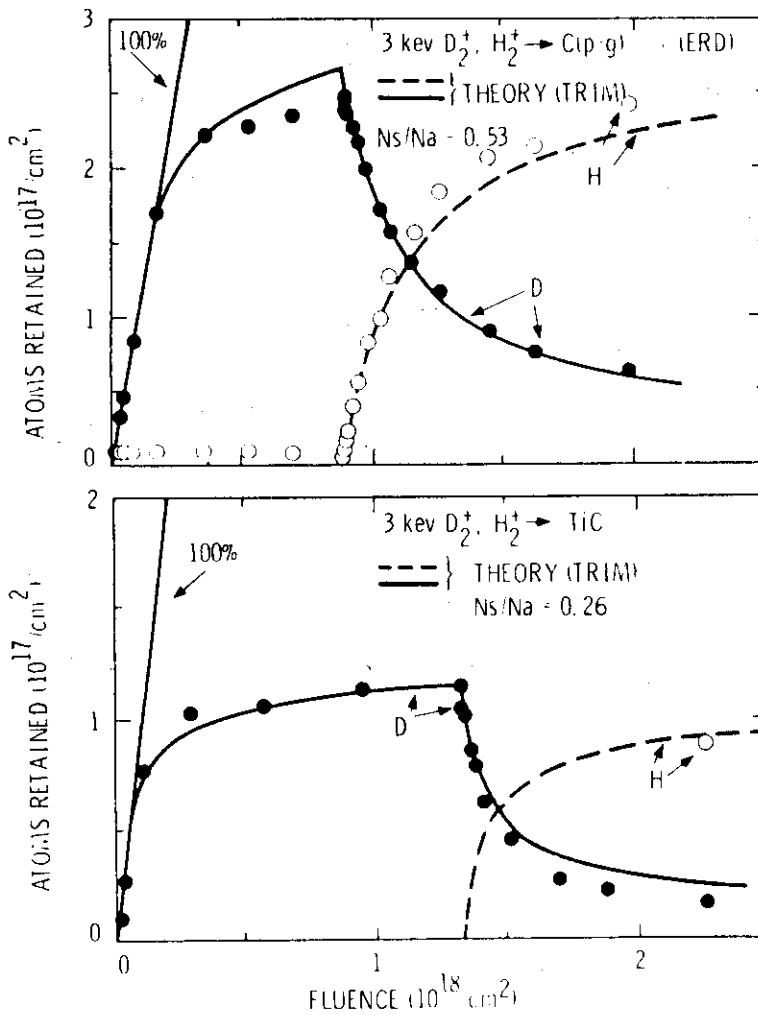


Fig. 7. D saturation and isotopic replacement curves for 3 keV D₂⁺ and H₂⁺ on pyrolytic graphite (top) and TiC (bottom).

上述の様に、飽和挙動の深さ依存性を考慮したLMMモデルを使うと多くの実験データを定式化できる事が理解できたが、水素原子の捕獲過程に対して物理的考察がなされていないし、又打込水素原子の深さ分布の線量依存性も厳密には説明できていない。図8には、¹H(N¹⁵, αγ)C¹²共鳴核反応法により求めたSi中に打込まれたH原子の深さ分布を示している。¹³⁾ 実験値は、□あるいは△で示された点である。H原子打込量を増すに従い、その分布は深さに対して非対称な飽和挙動を示す事が観察される。第II)章で定式化されたTAMモデル中のN_t(x)に関する式の中で、N_t(0) ~ 10¹⁷/cm³、F_m ~ 10¹⁹/cm³の値を用い、N_t(x) ~ F(x)とし、更に

$$\tau_a \sigma_a(x) = C_a [E_{k_{Si}}(x)]^n$$

$$\tau \sigma_d(x) = C_d E_{k'H}(x)$$

とする。^{13, 21)} C_a、C_dとnは調整パラメーターであり、E_{k_{Si}}(x)はトラップ形成のためにSi中に付与されたエネルギーの深さ分布を示し、一方E_{k'H}(x)は捕獲された水素原子の励起のた

めに費されたエネルギーの深さ分布である。k = Eは電子励起，k = Nなら核衝突過程を考慮した量とする。これら E_{kSi} ， $E_{k'H}$ の深さ分布はTRIMコードで計算され、¹⁵⁾(k, k')の4つの組合せに対し、上述の2種の励起過程には核衝突が主な寄与をしているとしてパラメーター調節すると実験値とよく合致するが(実線，上図k = N, k' = N)，トラップ形成に核衝突、水素捕獲したトラップの励起に電子衝突過程が寄与するとしては全く実験値に合わない(実線，下図，k = N, k' = E)事がわかる。k = N, k' = Nの場合，指数nが1.5となる事からトラップは欠陥複合体である事が推定できる。³⁸⁾

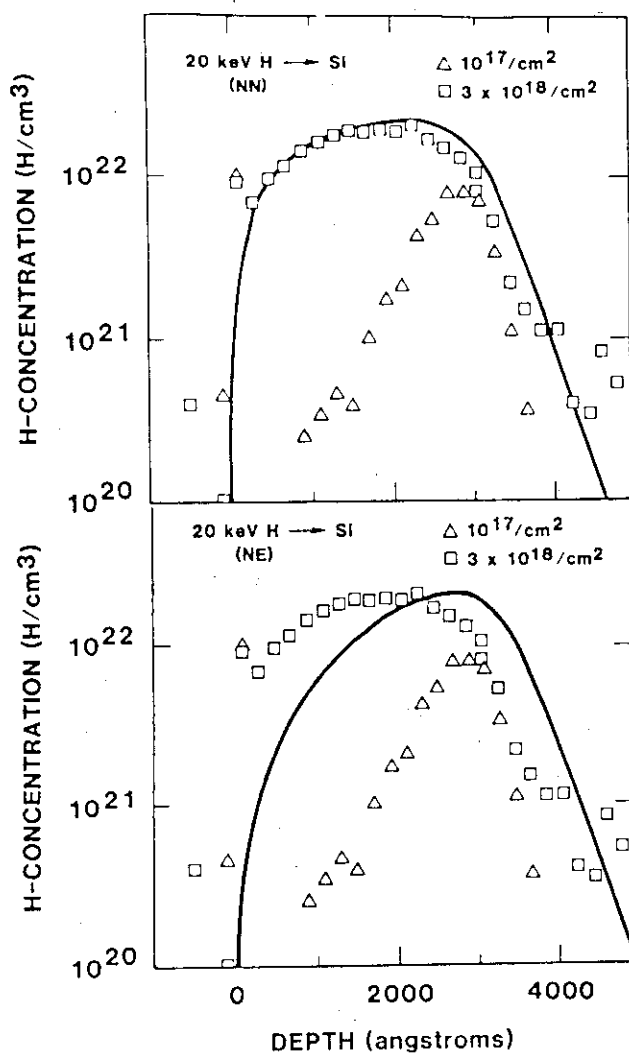


Figure 8. Comparison of experimental and theoretical hydrogen saturation depth profiles in Si ($E=20$ keV).
a) $(k, k') = (N, N)$. b) $(k, k') = (N, E)$.

5. おわりに

材料中の水素保持に関して、 W なるパラメーターを導入すれば典型的な4つの場合に分類できる事が明らかになり、リサイクル時間等が推定できる事を示したが、しかしなお拡散定数 D 、再結合係数 K_r 等にあいまいさが残っており、 W の正確な評価には問題が残されている。

一方、水素同位体の捕獲や置換反応に関しては、トラップの役割の重要性を示した打込水素同位体の飽和挙動の考察には、特に局所的な濃度分布変化を考慮する必要性のある事を示した(LMMモデル)。更にイオン打込過程に対して、トラップの生成、消滅を考慮して物理的定式化を行なう事により、現象をより正確に理解し、各種の情報を得る事が可能である事を示した。この手法は、高速中性子照射条件下での水素原子に対するトラップ形成過程にも応用されよう。

参考文献

- 1) G.M. McCracken and P.E. Stott, Nuclear Fusion 19 (1979) 889.
- 2) H.C. Howe, J. Nucl. Mater. 93/94 (1980) 17.
- 3) S.M. Meyers, S.T. Picraux and R.E. Stoltz, J. Appl. Phys. 50 (1979) 5710.
- 4) K.L. Wilson and M.I. Baskes, J. Nucl. Mater. 76/77 (1978) 291.
- 5) P. Wiehold, I. Ali-kahn, K.J. Dietz, M. Profant and F. Waelbroeck, J. Nucl. Mater. 85/86 (1979) 1001.
- 6) P. Wiehold, M. Profant, F. Waelbroeck and J. Winter, J. Nucl. Mater. 93/94 (1980) 866.
- 7) M.I. Baskes, Sandia National Laboratory, SAND 80-8201 (1980).
- 8) T. Tanabe, N. Saito, Y. Etoh and S. Imoto, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 483.
- 9) A.C. Hindmarsh, UCID-3001, KeV 3 CLRL, Livermore, CA., 1974.
- 10) A. McNabb and P.K. Foster, Trans. AIME 227 (1963) 619.
- 11) C.A. West, in Hydrogen in Metals II, ed., G. Alefeld and G. Vogl (Springer, Berlin, 1978) 305.
- 12) B.L. Doyle, W.R. Wampler, D.K. Brice and S.T. Picraux, J. Nucl. Mater. 93/94 (1980) 551.
- 13) D.K. Brice and B.L. Doyle, *ibid* 103/104 (1981) 503.
- 14) D.K. Brice, Rad. Effects 11 (1971) 227; J. Appl. Phys. 45 (1975) 3385.
- 15) J. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Inst. and Methods 174 (1980) 257.
- 16) K.B. Winterbon, Rad. Effects 15 (1972) 73.

- 17) B.L. Doyle, N.D. Wing and P.S. Peercy, in Microbeam Analysis, ed., R.H. Geiss (San Francisco Press Inc., CA, 1981).
- 18) B.L. Doyle and P.S. Peercy, Appl. Phys. Letters 34 (1979) 811.
- 19) K.L. Wilson and L.G. Haggmark, Thin Solid Films 63 (1979) 282.
- 20) F. Waelbroeck, J. Winter and P. Wienhold, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 471.
- 21) M.I. Baskes, J. Nucl. Mater. 92 (1980) 318.
- 22) K.L. Wilson, IAEA (Vienna, 1981).
- 23) K.L. Wilson, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 453.
- 24) K.L. Wilson, IAEA (Tokyo, 1981).
- 25) M. Braganza, S.K. Erentz and G.M. McCracken, J. Nucl. Mater. 75 (1978) 220.
- 26) R.S. Blewer, R. Behrish, B.M.U. Scherzer and R. Schultz, J. Nucl. Mater. 76/77 (1978) 305.
- 27) W. Möller, F. Besenbacher and T. Laursen, J. Nucl. Mater. 93/94 (1980) 750.
- 28) F. Besenbacher, J. Bottiger, T. Laursen and W. Möller, ibid 93/94 (1980) 617.
- 29) R. Schultz, R. Behrish and B.M.U. Scherzer, ibid 93/94 (1980) 608.
- 30) W.R. Wampler and C.W. Magee, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 509.
- 31) T.R. Armstrong and P.B. Johnson, J. Nucl. Mater. 60 (1976) 241.
- 32) B.L. Doyle, W.R. Wampler and D.K. Brice, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 513.
- 33) S.T. Picraux and W.R. Wampler, J. Nucl. Mater. 93/94 (1980) 853.
- 34) A.E. Pontau and K.L. Wilson, Thin Solid Films 73 (1980) 109.
- 35) B.L. Doyle and F.L. Vook, ibid 63 (1979) 277.
- 36) B.L. Doyle and F.L. Vook, J. Nucl. Mater. 85/86 (1979) 1019.
- 37) C.W. Magee, et al., Nucl. Inst. and Meth. 168 (1980) 383.
- 38) For example: Solid State Physics, Supplement 7, Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals, ed., J.W. Corbett (Academic Press, N.Y., 1966) p-89.

II・2 水素同位体の保持・放出について

東北大工 山口貞衛

1. はじめに

材料中に打ち込まれた高エネルギー水素イオンの保持・放出は核融合炉における水素リサイクルリングやトリチウム装荷量更には壁面のプリスタリングに直接関係する素過程としてその解明が望まれている。本稿では水素同位体の保持・放出に関する実験データをターゲットの種類により分類・整理し紹介すると共に、この現象に関与していると考えられる機構を指摘したい。

2. ステンレス鋼

オーステナイト系ステンレス鋼は市場性、生産性、溶接性に優れ、またその基本的性質について多くのデータが存在するために核融合炉第1壁構造材料として第1候補に挙げられている。その結果、イオン注入された水素同位体の保持・放出においても、ステンレス鋼に関するデータが最も数が多い。

この種の実験は gas re-emission (GR), thermal desorption spectroscopy (TDS), nuclear reaction analysis (NRA), secondary ion mass spectroscopy (SIMS) などにより行なわれており、実験データは通常照射量 (F_i) の関数として再放出率(R), 捕捉係数(η) または保持量(n)の形で表わされている。種々の温度で測定された再放出率(R), 捕捉係数(η) および保持量の照射量依存性を Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 に示す。ところで捕捉係数(η) と保

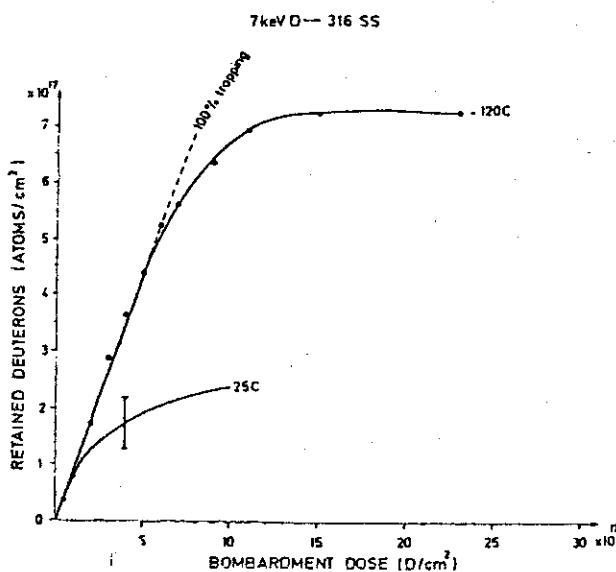


Fig. 1 Areal density of deuterium retained vs dose for 7 keV implantation of 316 stainless steel at -120°C. (ref.13).

Fig. 2 Plot of trapping coefficient; n of stainless steel against dose. A; $T = 390\text{K}$, B; $T = 300\text{K}$, C; $T = 173\text{K}$. (ref.9)

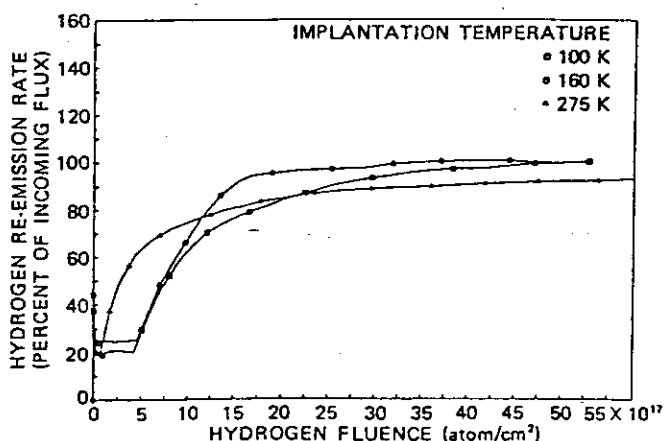
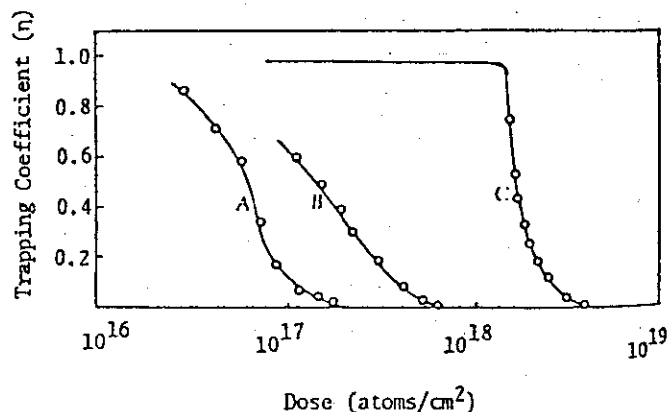


Fig. 3 Hydrogen re-emission rate from mechanically polished 316 stainless steel during 20 keV H^+ implantation as a function of fluence at three implantation temperature. (ref.10)

持量(R)の間には、

$$n = \int \eta(F_i) dF_i$$

の関係が成立する。また再放出率(R)と捕捉係数(η)の間にも、

$$R \equiv 1 - \eta$$

なる関係があるから、これらのカーブはお互に書き換えが可能である。いずれの図においても、固体中に打ち込まれた水素の捕捉率は最初 100% であるが、照射量が増すに従い捕捉率は次第に減少して最終的には飽和に達する。再放出が起り始める臨界照射量及び保持量の飽和値は照射温度が高い程小さい値を示している。注入イオンのエネルギーに関しては、Fig. 4 および Fig. 5 に示されているようにイオンエネルギーが低い程臨界照射量及び保持量の飽和値は小さい。

このような温度及び注入量依存性より、室温以上では水素の再放出過程が拡散により支配されることが期待される。しかしながら、このような再放出挙動を拡散モデルを用いて説明するためには実効的な拡散係数として通常の値よりも 2 桁も小さい値を用いる必要がある。¹⁾ このような見かけの拡散係数の減少は様々な照射欠陥による水素のトラップ効果によるものと考えられている。水素のトラップ効果に関しては欠陥を導入することによる保持量の増加²⁾ や深さ方向の水素の分布と照射欠陥分布との対比^{2, 3)} などにより立証されている。

Fig. 4 Release of D₂ from 304 SS during bombardment by deuterons of various energies. Target temperature 300K. (ref.11)

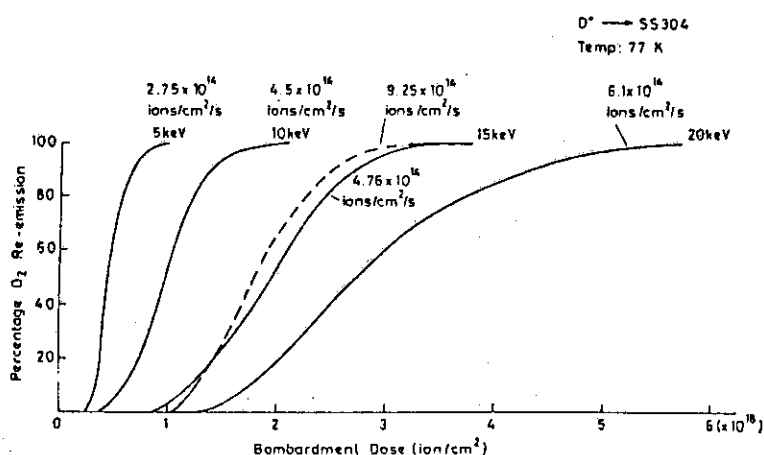
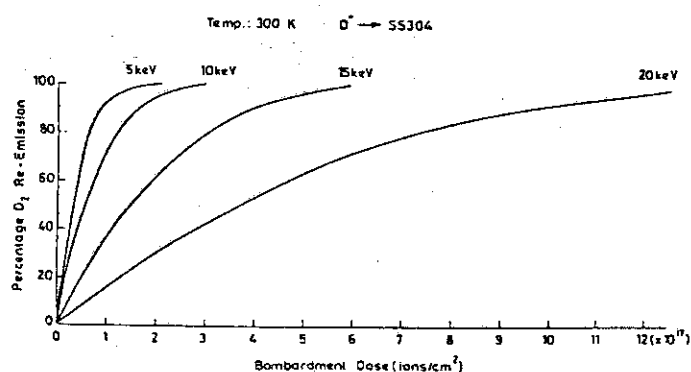


Fig. 5 Release of D₂ from 304 SS targets during bombardment by deuterons of various energies. Target temperature 77K. (ref.11)

更に高い温度 (> 400 K) では拡散や照射欠陥によるトラップよりも表面における分子再結合が再放出過程を律速する可能性があるが、これに関連するデータは未だ不足している。表面状態(表面の汚れや酸化膜の有無など)を十分に制御して行った再放出係数の測定が望まれる。

このように固体内に打ち込まれた水素の再放出挙動は i) 拡散, ii) 欠陥などによるトラップ, iii) 表面での分子再結合などの熱的活性化過程により支配されるが、非熱的 (athermal) な効果も働く。拡散による原子の移動が無視できるような低温度においても Fig. 4 に示されているように水素の再放出が起る。

熱的な離脱が無視できるという条件の下で注入原子が有限の断面積をもつ衝突過程によって放出されると仮定すると、ターゲット中に捕捉された原子の増加量は次のように表わされる。

$$dn_t / dt = \phi - n_t \phi \sigma_d$$

ここで、 n_t は捕捉された粒子数、 ϕ は入射粒子束、 σ_d は離脱断面積、 t は照射時間である。注入粒子数 $n_d = \phi t$ であるから、

$$n_t = \frac{1}{\sigma_d} [1 - \exp(-n_d \sigma_d)]$$

これより、 $n_d \rightarrow \infty$ なら、 $n_t \rightarrow 1/\sigma_d$ 、したがって $n_{sat} = 1/\sigma_d$ となるから、捕捉量の飽和値 n_{sat} が知れば離脱断面積 σ_d が評価される。種々の注入エネルギーにおいて測定された離脱断面積の測定結果を Fig. 6 に示す。エネルギーが小さいほど離脱断面積は大きな値を示す。

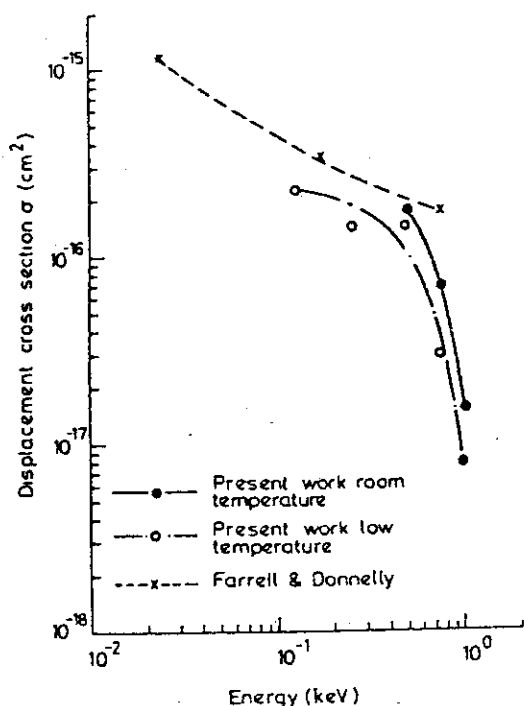


Fig. 6 Displacement cross section σ shown as a function of projectile energy. Data are shown for the present work at room temperature (300K) and low temperature (90K). The data by Farrell and Donnelly are for approximately 300K. (ref.12).

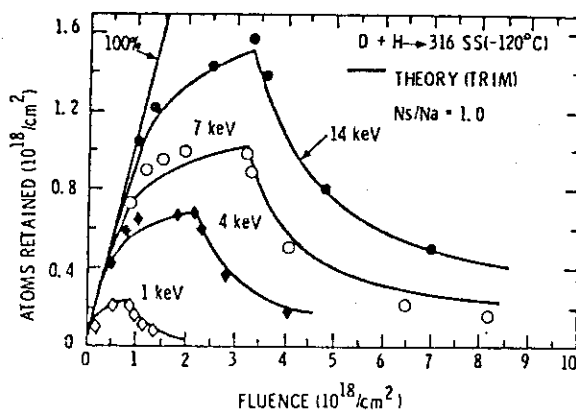


Fig. 7 D saturation and isotope exchange curves for 316 SS at several incident energy. (ref.13).

このようなイオン衝撃による離脱効果は Fig. 7 に示すような同位体の置換の測定により容易に観察される。この実験では先ず重水素ビームを打ち込み飽和に達したのち、引き続いて水素ビーム打ち込むと、ターゲット内に保持された重水素量の減少、つまり重水素の離脱が起る。このような水素イオンによる置換照射を行った試料中に保持されている重水素量 n_D は

$$n_D = n_{sat} \exp(-\sigma_d n_H)$$

で表わされる。ここで n_H は入射水素イオンの照射量、 n_{sat} は保持量の飽和値、 σ_d は離脱断面積である。しかしながら、実験データは上式のような単純な単一過程による指数関数的な減少曲線と一致しない。そこで、断面積の小さい置換えに抵抗する成分を考慮したモデル⁴⁾ 或いは試料内部の同位体の濃度比(ここでは、H/D)の分布を考慮したモデル⁵⁾による改良が提案されている。

3. モリブデン及びニッケル

Mo や Ni も第1壁構造材料の候補として挙げられている金属である。Mo に対する重水素の再放出率の測定結果を Fig. 8 と Fig. 9 に、Ni に対する結果を Fig. 10 に示す。Mo および Ni 共に再放出挙動はステンレス鋼に似ており、室温における保持量の飽和値は $\sim 10^{18}$ atoms/cm²

である。また再放出が起り始める臨界照射量及び保持率の飽和値は照射温度が高く、注入エネルギーが低いほど小さい値を示す。

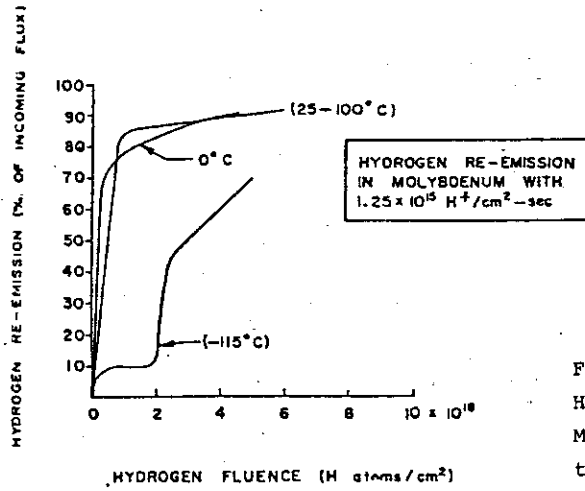


Fig. 8 Hydrogen re-emission during 150 keV H^+ implantation as a function of fluence in Mo at three different implantation temperatures. (ref.14)

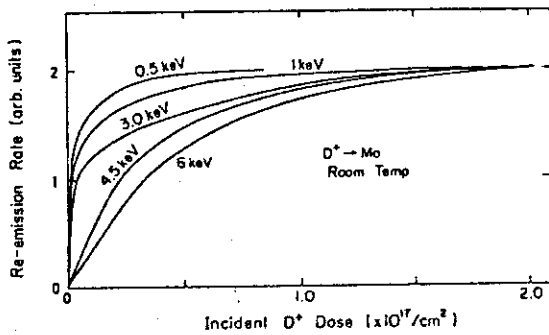


Fig. 9 Re-emission of D_2 from annealed Mo targets during bombardment with deuterons of various energies at room temperatures. (ref.15)

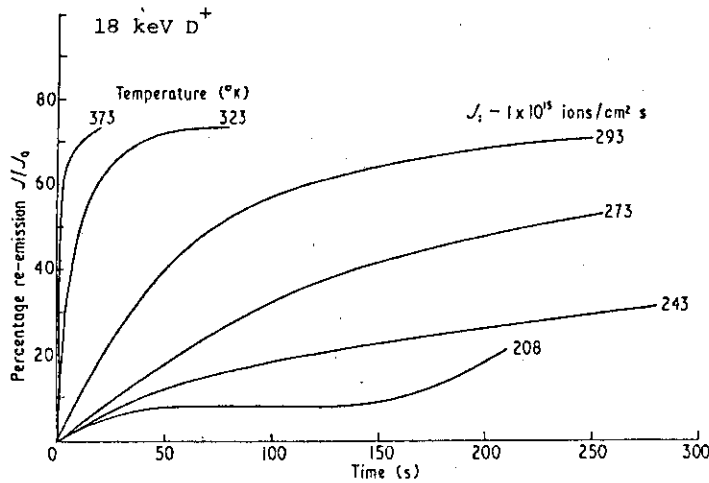


Fig. 10 Percentage of beam re-emitted from Ni as a function of bombardment time, at different target temperature. (ref.1)

4. 水素化物を形成する金属

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Pd, 希土類金属及びその合金は水素に対し負の溶解熱をもち水素化物を形成する。これらの金属における水素同位体の保持・放出は前述の水素と化学的に反応しない金属のそれと全く異なる挙動を示す。これらの金属は比較的大きな拡散係数を持ち、拡散の活性化エネルギーは溶解熱よりもずっと小さい。このような場合には注入された水素イオンは負の溶解熱に起因する表面のポテンシャル障壁を越えることができず試料内部へと拡散して行く。それ故に、これらの金属に対する捕捉係数は室温では少なくとも 10^{19} ions/cm² の照射量迄 100% に近い高い値を示す。⁶⁾ しかしながら、高温では水素原子は表面のポテンシャル障壁をのり越えるに足る十分な熱エネルギーをもつために再放出挙動は水素化物を作らない他の金属（ステンレス鋼, Mo, Ni など）と余り変らなくなる。⁷⁾

Fig. 11 に Ti において得られた保持量の温度依存性を示す。これは核反応分析を利用して検出可能な深さは $0.3 \mu\text{m}$ に限られている。160°C で保持量が見かけ上低下しているがこれは内部への拡散による。低温（-110°C）では低い捕捉率を示すが、これは拡散が困難になり粒子衝撃による離脱が優先するためである。

水素化物を形成する金属においては欠陥等によるトラッピング効果は顕著でない。これらの金属における再放出過程を支配するのは試料内部への拡散である。損傷を受けた領域は高々 $0.1 \mu\text{m}$ であり全拡散経路に比較するときわめて小さいのでその影響は少ない。

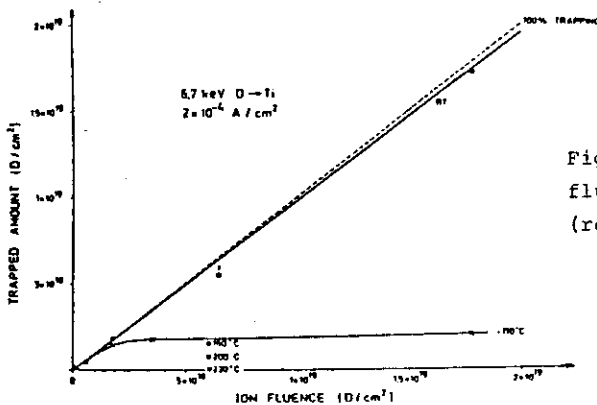


Fig. 11 Dependence of trapped amount on ion fluence for D in Ti at different temperatures. (ref.16).

5. 低Z材料

低原子番号(Z)の材料は核融合炉第1壁のコーティング材或いはリミターとしての使用が想定されている。研究の対象となっている材料はカーボン（グラファイト）、Be, BeO, B, B₄C, Si, VB₂, TiB₂ および TiC などがある。種々の材料において測定された保持量の照射量依存性を Fig. 12 に、また保持量の照射量依存性を Fig. 13 に示す。

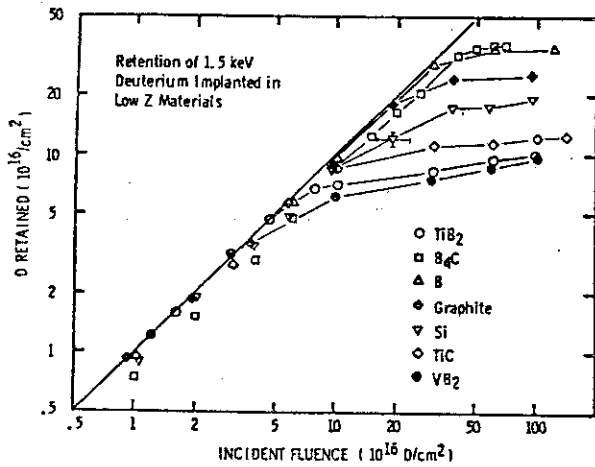


Fig. 12 D saturation curves for 1.5 keV D^+ implanted into various low-Z materials. (ref.13).

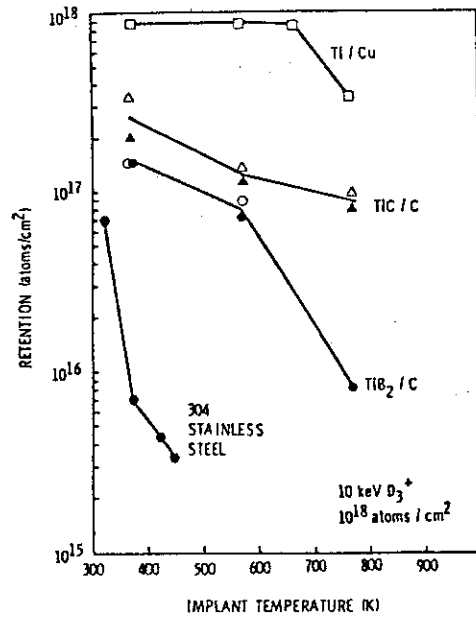


Fig. 13 A summary of the deuterium retention as a function of implant temperature for Ti/Cu, TiB_2/C and TiC/C implanted with a standard fluence of $1 \times 10^{18} D/cm^2$. Re-emission data - open symbols; desorption data - filled symbols. Data for 304 SS are included for comparison. (ref.17).

6. おわりに

以上、述べてきたように水素同位体の保持・放出は、それに寄与するいくつかの過程、即ち拡散、欠陥によるトラップ、分子再結合、粒子衝撃による離脱などがからみ合うために非常に複雑であり、解析がむずかしい。その上にデータも十分そろっているとは言いがたい。トラップの種類やトラップエネルギーなど多くの未解決の問題も残されており、今後の研究が望まれている。

References

- 1) Erents, S.K. and McCracken, G.M., Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), 2, 1397(1969).
- 2) Böttiger, J., Picraux, S.T., Rud, N. and Laursen, T., J. Appl. Phys., 48, 920(1977).
- 3) Yamaguchi, S., Ozawa, K., Yoshinari, O., Koiwa, M. and Hirabayashi, M., Nucl. Instrum. Methods, 186, 301(1980).
- 4) Blewer, R.S., Behrisch, R., Scherzer, B.M.U. and Schulz, R., J. Nucl. Mater., 76 & 77, 305(1978).
- 5) Doyle, B.L., Brice, D.K. and Wampler, W.R., Rad. Effects Lett., 57, 81(1980).
- 6) McCracken, G.M. and Maple, J.H.C., Brit. J. Appl. Phys., 18, 919(1967).
- 7) Hotston, E.S. and McCracken, G.M., J. Nucl. Mater., 68, 277(1977).
- 8) Altstetter, C.J., Behrisch, R. and Scherzer, B.M.U., J. Vac. Sci. Tech., 15, 706(1978).
- 9) Freeman, N.J., Latimer, I.D. and Daly, N.R., Nature, 212, 1346(1966).
- 10) Wilson, K.L., Thomas, G.J. and Bauer, W., Nucl. Technol., 29, 322(1976).
- 11) Braganza, C.M., Erents, S.K., Hotston, E.S. and McCracken, G.M., J. Nucl. Mater., 76 & 77, 298(1978).
- 12) Thomas, E.W., J. Appl. Phys., 51, 1176(1980).
- 13) Doyle, B.L., Wampler, W.R., Brice, D.K. and Picraux, S.T., J. Nucl. Mater., 93 & 94, 551(1980).
- 14) Bauer, W. and Thomas, G.J., J. Nucl. Mater., 53, 127(1974).
- 15) Yamada, R., Nakamura, K., Sone, K. and Saidoh, M., J. Nucl. Mater., 101, 100(1981).
- 16) Roth, J., Eckstein, W. and Bohdanský, J., Radiat. Effects, 47, 231(1980).
- 17) Wilson, K.L. and Pontau, A.E., J. Nucl. Mater., 93 & 94, 569(1980).

II・3 水素同位体と物質の化学的相互作用

原 研 佐伯正克

1. はじめに

最近いわゆる低Z材料や耐熱金属材料と水素同位体あるいはアルゴンやヘリウムイオンなどの、表面相互作用の研究が非常に精力的に行なわれている。しかし、材料中に捕捉された水素同位体の、その後の挙動が核融合炉のトリチウム（以下Tと略記）インベントリやTの環境への放出挙動と密接に関係しているにも拘わらず、捕捉された水素同位体についての研究はそれほど多くない。ここでは、原研原子炉化学部放射化学研究室で得られた実験結果を中心に、水素同位体と物質との化学的相互作用について述べる。

2. 反跳トリチウムの物質中での特異拡散

反跳Tが熱的に物質中に導入したTと比較して、物質中での拡散が異常に遅い、すなわち拡散係数が非常に小さいことが最初に見いだされたのは UO_2 中でのTの拡散についてである。^{1, 2)}

^{235}U の核分裂で生ずる平均8 MeV程度の運動エネルギーをもつTにより拡散係数を求めると、照射後実験室でアニーリング実験を行って求めても（炉外加熱法）、¹⁾ JRR-4に設置した装置で中性子照射しながら求めても（炉内加熱法）、²⁾ 拡散係数は小さくかつ活性化エネルギーは50 kcal/mol程度と大きな値が得られた。しかし、熱拡散により未照射 UO_2 中に導入したTでは大きな拡散係数と20 kcal/mol弱の活性化エネルギーが得られた。¹⁾ これらの結果を総合してFig. 1に示す。

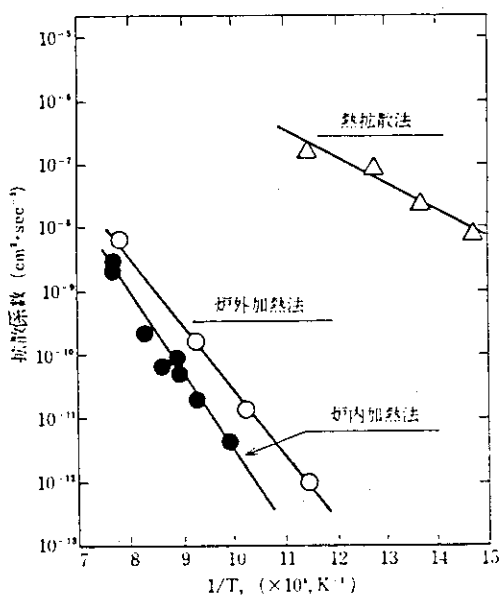
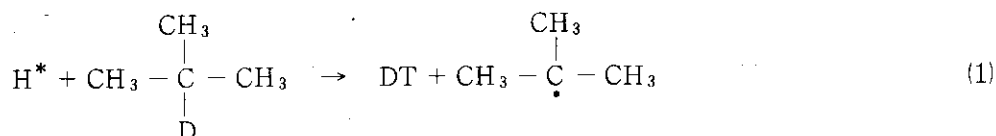


Fig. 1 トリチウム導入法の違いによる拡散係数、活性化エネルギーの比較

この現象は照射 UO_2 中に生じている核分裂片に起因する多くの欠陥のためとも考えられる。しかし、 Al_2O_3 結晶中へ ${}^6\text{Li} (n, \alpha)\text{T}$ 反応により打込んだ T と、熱的に導入した T についても同様の現象が認められたのに対し、 ${}^3\text{Al}$ 金属中ではその差が見いだせなかった⁴⁾ ことから、反跳 T が作るホットゾーン内で物質の構成原子と T が何らかの化学的相互作用を起し安定化した場合に、このような現象が観察されると仮定することも出来る。

反跳 T が作るホットゾーンについては、化学的方法により調べられている。すなわち 77 K 固相ネオペンタンに 2% のイソブタンを添加した系内で、HI の光分解で生じた数 eV の運動エネルギーをもつホット水素原子は選択的にイソブタンの D を引き抜く〔反応(1)〕ことが分っている。⁵⁾ しかしこの選択性は 140 K 以上ではほとんどなくなってしまう。



この現象を利用し、反応系の温度が 63 K (140 K - 77 K) 以上上昇するホットゾーンの最大半径は約 40 Å であり、その持続時間は 10^{-10} 秒程度であること、およびそのホットゾーン内で熱化した T は 98% 以上が反応してしまうことが見いだされている。⁶⁾

この結果は有機物固体中のような T が反応しやすい系以外でも、水素同位体が材料構成原子と化学反応を起す可能性のあることを示すものである。反跳 T が物質中で示す特異な拡散挙動が化学結合形成に起因しているのか否かを調べるため、水素同位体と化学結合を形成することが分っている元素のみで構成されている単純な系として、Si 単結晶を選んだ。結果を Fig. 2 に示す。熱

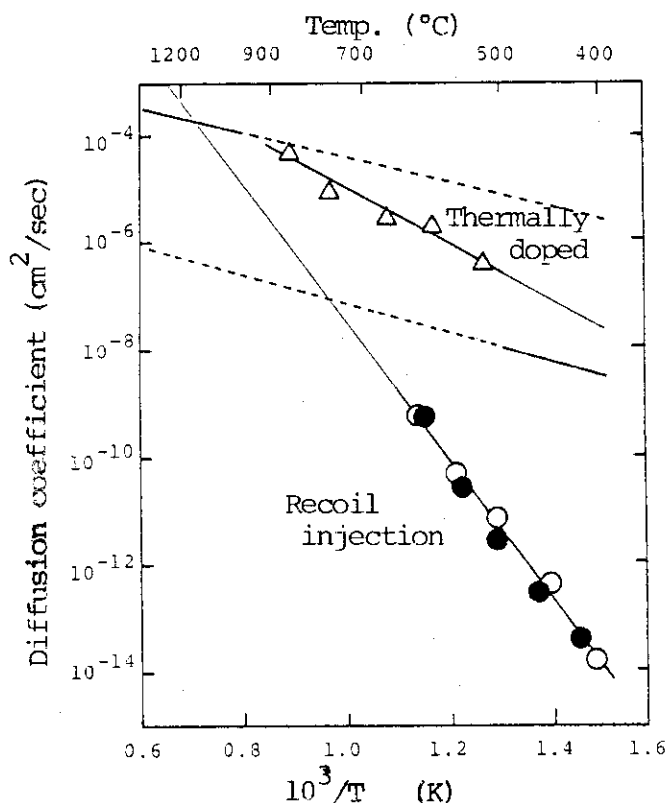


Fig. 2 Diffusion coefficients of tritium in Si crystal.

的に導入したTと反跳Tを用いた場合の差は600°Cで約2桁、400°Cでは約5桁にも達した。⁷⁾ 反跳Tによる結果は ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応で生ずる2.7 MeVの場合も、 ${}^3\text{He}(n, p)\text{T}$ 反応による192 keVの場合にも差は認められなかった。

Tを打込んだSi単結晶を室温から5°C/minで1000°Cまで等速昇温アニーリングすると、Tは635°Cを中心とする単一ピークを形成し放出される。この放出温度は、太陽電池用として注目されているSiの末結合手を水素で保障したアモルファスSiからの、加熱による水素放出温度⁸⁾と良い一致を示す。一方、Si結晶中へ打込まれた水素同位体イオンの化学的捕捉に対する研究はかなり行なわれている。Gruenらは15-38 keVの H^+ 、 D^+ 、 H_2^+ および D_2^+ を 2×10^{19} ions/cm²まで打込み、赤外線吸収スペクトルの測定を行っている。その結果打込まれた水素同位体イオンは水素化物あるいは重水素化物として安定化していること、およびその捕捉位置は格子間であることを報告している。しかし同時に、打込まれるイオンによりSi結晶は無定形化し、その回復は630°Cで起ることを明らかとしている。⁹⁾ これはMayerらによる重イオン照射による欠陥の回復温度と良く一致しており、¹⁰⁾ また先に述べたTの放出温度635°Cとも良い一致を示している。

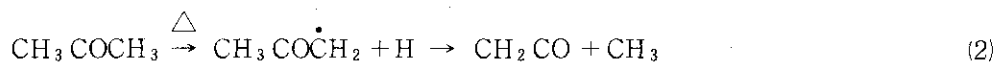
従って、高エネルギーTが材料中で異常に遅い拡散をする原因は、化学結合形成に起因するのか、照射欠陥に捕捉されるためなのか特定は出来ない。両方の現象が効果を及ぼし合っており、物質によって両者の影響の度合いが異なると考えるのが、現時点での一番妥当な解釈であろう。

3. 物質中でのトリチウムの化学形の確認

捕捉された水素同位体の化学形については、先のSi結晶以外にも、人造サファイア(Al_2O_3)やルチン(TiO_2)中で調べられている。^{11~13)} いずれの場合にもOHあるいはOD基に起因する赤外線吸収スペクトルが確認されている。しかしTに関しては結晶中に不純物として存在するOH基と T_2 気体との同位体交換反応で結晶中に導入されたOT基の報告があるのみである。^{14, 15)}

Tが材料中に打込まれ化学的に捕捉されたとしても、現時点では直接物理的手段で確認するのは容易ではない。しかし、化学的手段によってはそれが可能な場合もある。例えば、黒鉛に打込まれたTは、Si結晶へ打込まれた水素同位体と同様に、大部分は炭素と結合していると予想される。その結合の近くで水素あるいはメチルラジカルを発生すれば、これらのラジカルの水素引抜反応により、結合しているTはHTあるいは CH_3T となり放出され易くなるであろう。

ラジカル源として手近なものはアセトンであり、480°C付近より(2)式のような熱分解を起す。反対に熱分解しにくいものにはベンゼンがあり、800°C付近まで安定でそれ以上では(3)式のように熱分解する。



Tを打込んだ黒鉛をヘリウム気流中で500°Cから750°Cに昇温すると、急激なTの放出が起りピークを形成するが、その後は拡散に律速されたゆっくりとした放出が続く。放出量が一定になっ

た時点で熱伝導度検出器 (TCD) でモニタしながら、アセトンを一時間連続的に微量混入すると、Tの放出量はアセトンの添加量にほぼ比例して増加する。900 °Cでも同様の現象が認められるが、添加量に比べ放出量が多いのは熱分解によるラジカル発生量が多いためである。これらの様子を Fig. 3 に示す。同様に、ベンゼンの添加を行うと 750 °C ではほとんど T の放出量は増加しないが、ベンゼンが分解する 900 °C では明らかに T の放出量が増加し、ラジカルの存在が放出量を増加させることが理解される。

以上の結果は黒鉛中で T が炭素と結合している場合にのみ化学的に説明がつくことであり、間接的ではあるが炭素と T の化学結合についての実験的証明といえよう。¹⁶⁾

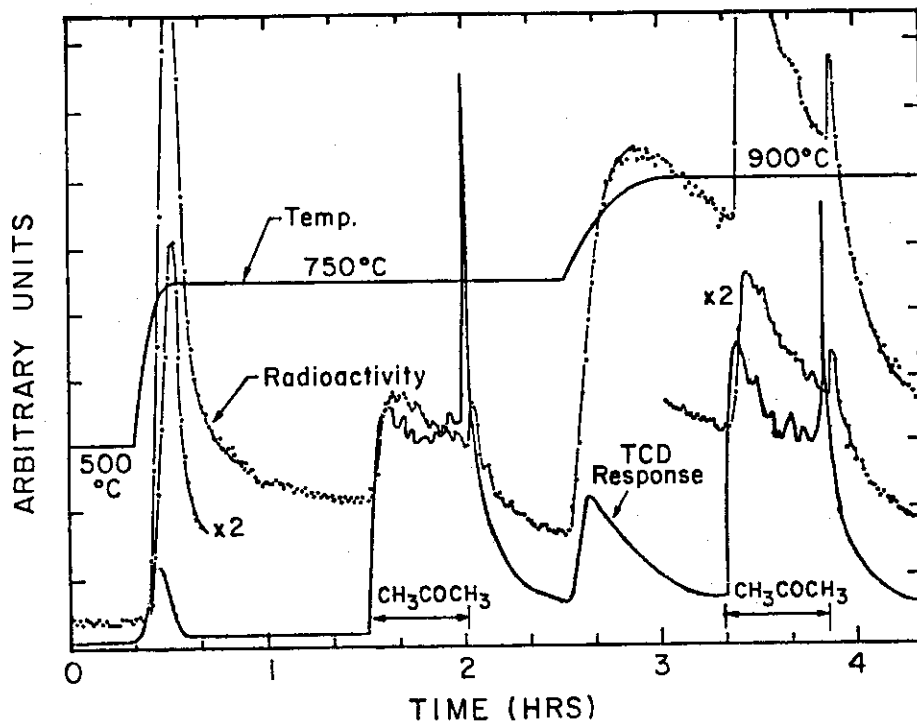
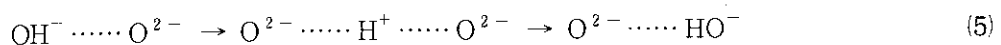


Fig. 3 Effect of acetone added into carrier gas.

4. 異方性結晶中での T の拡散

ルチル (TiO_2) は a 軸方向には原子が密につまった構造をもつが、 c 軸方向にはかなり大きな空孔が続くという特異な構造をもっている。この結晶中での水素同位体の拡散挙動は良く調べられており、 a 軸方向への拡散係数は c 軸方向に比べ約 2 桁小さな値となることが分っている。¹⁷⁾

Bates らはルチン中での水素の拡散機構について研究し、 c 軸方向への拡散は水素イオンが 1 つの O^{2-} イオンから他の O^{2-} イオンへと、(5) 式のように OH^- イオンを作り換えながら、空孔にそってらせん状に移動しており、 a 軸方向へは OH^- 基が 1 つの空孔内から他の空孔内へ回転した後 H^+ イオンが移動すると結論している。¹⁸⁾ これらの様子を Fig. 4 に示す。



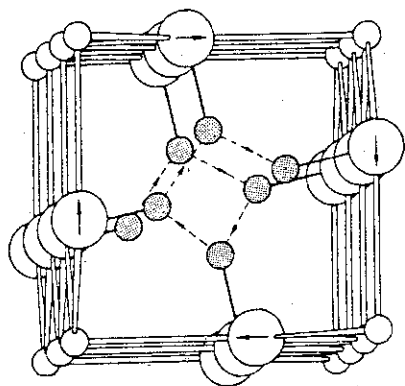


FIG. 4a Calculated path for diffusion of hydrogen parallel to the c axis. The equilibrium hydrogen positions are indicated by shaded circles with a bond to the appropriate O^{2-} ion. The direction of proton diffusion is indicated by the arrows along the path. The orientations of the dipole moments on the O^{2-} ions are indicated by the arrows within the large open circles.

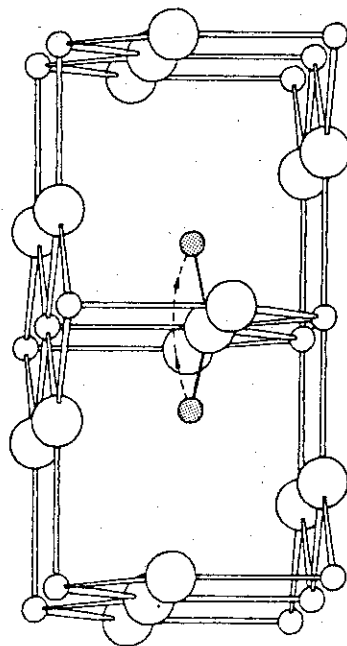


FIG. 4b Calculated path for the flip over or rotation mechanism for diffusion of hydrogen perpendicular to the c axis.

黒鉛もまた典型的異方性構造をもつ材料であり、 T は方向により拡散速度が異なると予想される。厳密には黒鉛と熱分解炭素は全く別の材料であるが、六角網目状に共有結合で原子が結ばれた基底面の積み重なった構造である点は同じであり、(ただし、基底面の広がりおよび積み重ねの規則性には大きな差がある)やはり異方性構造をもつ。しかしその選択的配向性は製法により大きく異なることが分っている。

熱分解炭素の選択的配向性は一般に Bacon Anisotropy Factor (BAF) により表示される。BAF が 1.00 の場合には X 線回折的には完全に等方的であり、BAF の値が大きくなるに従って異方性が大きくなるように定義されている。

平均 $800 \mu m \phi$ のアルミナ核上に被覆され、製造実験番号より G-32 (BAF = 1.07) および H-1 (BAF : 1.78 以上) と命名された熱分解炭素中に、外部から $^3He (n, p) T$ 反応を用いて T を打込み、放出法により熱分解炭素中での T の拡散係数を求めた。¹⁹⁾ 結果を Fig. 5 に示す。BAF が 1.07 と等方的な炭素中では拡散係数は大きく、活性化エネルギーは小さい、しかし異方性が大きくなると逆に拡散係数は小さく、活性化エネルギーは大きくなり、 T が熱分解炭素から放出されにくくなることが分る。Causey らも熱分解炭素中での T の拡散を調べているが、異方性については言及していない。²⁰⁾ しかし等方性熱分解炭素 (LTIPyC) 中では大きな拡散係数を、異方性が大きい Laminar PyC 中では小さな値を得ており、定性的には先の結果と一致する。これらの結果は炭素あるいは黒鉛結晶中で T が基底面間を主に拡散し、基底面を横切るような拡散は非常に起り難いことを示しているものである。

黒鉛を中性子照射すると照射温度によりその程度は異なるが、基底面の間隔が開いてくることが明らかとなっており、その原因は基底面間への割り込み原子やそれらのクラスターを生ずるためであることも分っている。従って、 T が基底面間を動いているのであれば、割り込み原子の増加により影響を受けるはずである。

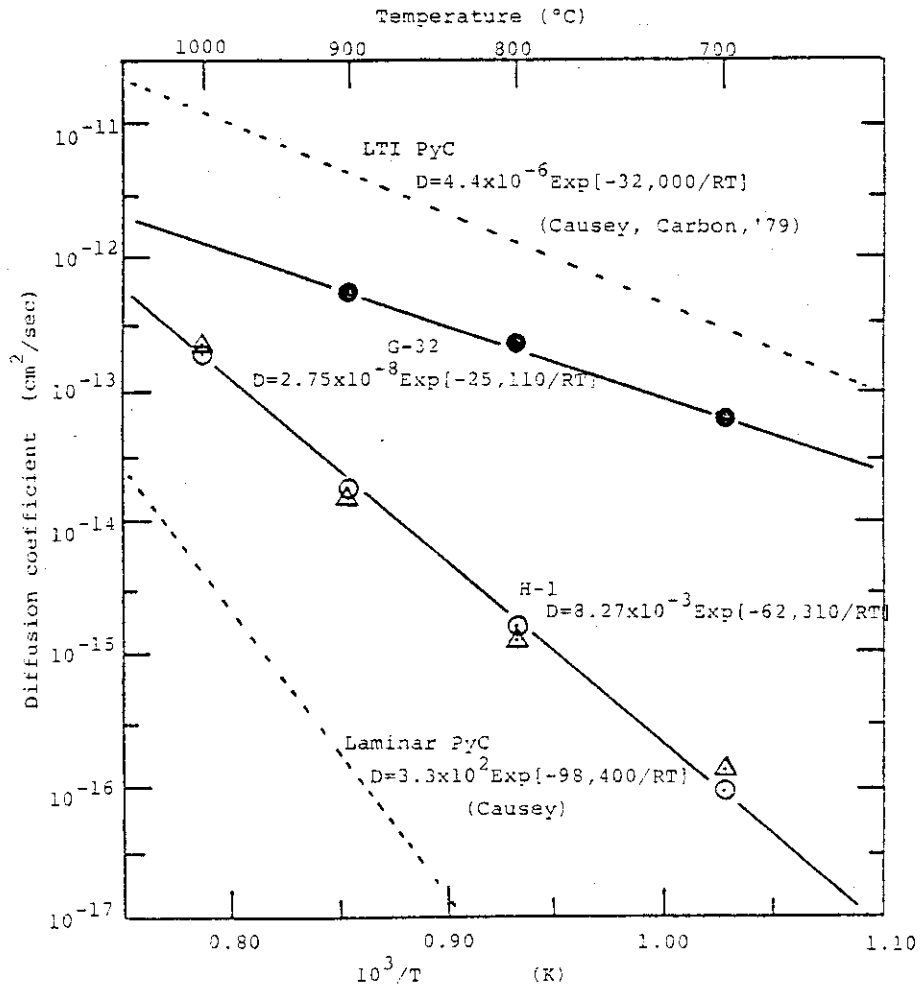


Fig. 5 Diffusion coefficients of tritium in pyrolytic carbon.

同一種類の黒鉛の中性子照射量の異なる試料に打込まれたTの加熱放出挙動の一例を Fig. 6 に示す。10¹⁶ n/cm² 程度の照射量の場合 (Curve A) には、1000 °C 付近にブロードなピークをもち、1350 °C まで加熱するとほとんどのTが放出される。照射量が10²⁰ (Curve B), 10²¹ n/cm² (Curve C) と増すに従って、Tの放出は高温側へ移動し、放出が起りにくくなって行くことが理解される。Fig. 6 に示した放出スペクトルの、ある温度までに放出される積算T量の全体に対する割合を、基底面間の間隔で定義される黒鉛化度に対してプロットした結果、および加熱放出実験後に黒鉛試料中に残留するTの割合の逆数を、同様にプロットした結果を Fig. 7 に示す。²¹⁾ 照射損傷により黒鉛化度は劣化し、それともなってTは再放出されにくくなっていることが分る。

先にも述べた通り、黒鉛は異方性結晶である。一般に黒鉛材料の特性づけは、黒鉛化度と選択的配向性 (異方性) により行なわれる。黒鉛材料を粉末化したとすると異方性は減少させることが出来、黒鉛化度が相対的に強調されることになる。この考えに基づいて、各種の粉末黒鉛中でのTの拡散係数を調べた。²²⁾ その結果黒鉛化度 (基底面間の間隔の広がり) と黒鉛中のTの拡散係数との間にも Fig. 7 に示したような相関があることが見いだされた。Fig. 8 に炭素材料につ

いて報告されている拡散係数を、600～1000℃に内外挿して得たアーレニウスプロットを示す。²²⁾ 活性化エネルギーは32.0～98.4 kcal/molと非常に大きな開きがあり、拡散係数の値そのものを900℃で比較すると、約 10^{-11} から 10^{-17} cm²/secまで実に6桁近くもの開きがある。多結晶体の場合には、報告値間の不一致はある程度やもうえないであろうが、炭素材料の場合は特にその開きが大きい。これは結晶に大きな異方性があり、かつTが基底面間を異方拡散するのが主な原因であろう。²²⁾ 従って各々の試料の特性づけを明確にした上で、再評価を行えば、何らかの系統性が見いだされるのではないであろうか。

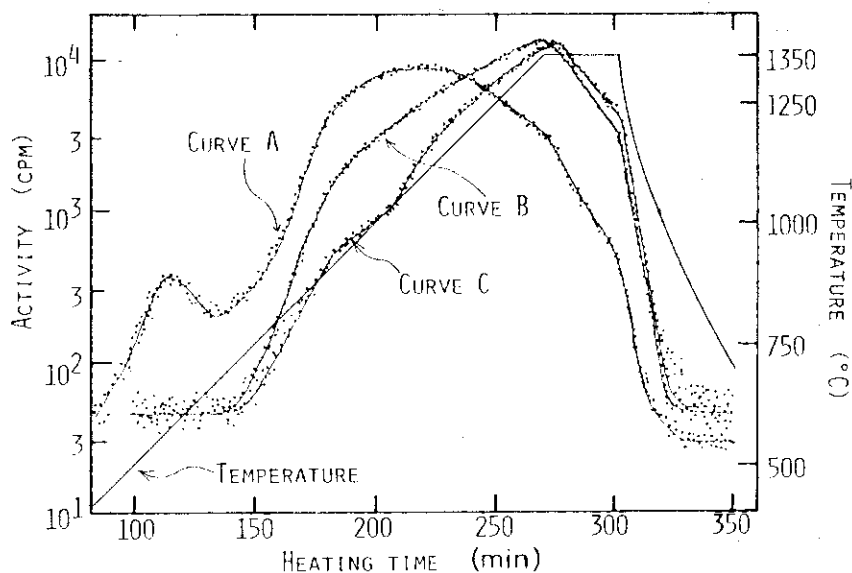


Fig. 6 Release spectra of tritium in isochronal annealing from variously irradiated Peclincy Q₁ graphite.

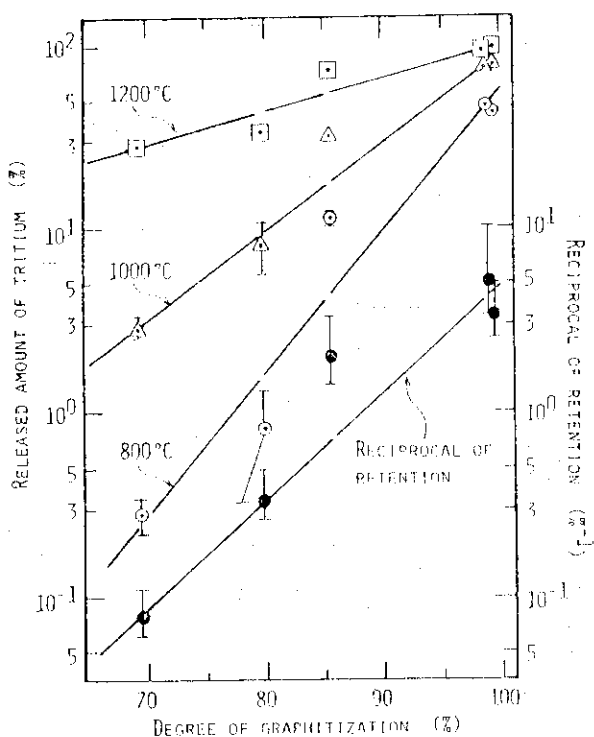


Fig. 7 Relationship between the degree of graphitization and the amounts of tritium released up to certain temperatures and the reciprocals of percent retention after annealing experiments.

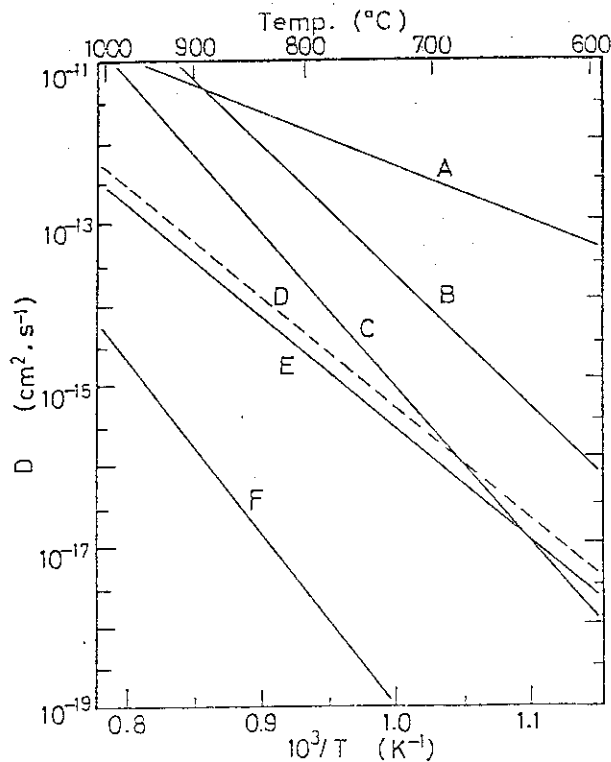


Fig. 8 Extrapolation of reported Arrhenius plots for tritium diffusion in various carbon materials.

5. トリチウムの拡散に対する不純物の影響

物質中でのTの拡散に対して不純物が非常に大きな影響を与える場合がある。Fowler らは α - Al_2O_3 中のTの拡散を調べ、MgOを0.2%ドープしたLucalox という材料中では、Tの拡散定数が単結晶と比較して約5桁、焼結多結晶と比較しても約3桁大きくなることを見いだした。²³⁾ 彼らの結果をFig. 9に示す。Lucalox中のMgOは意識的に添加されたものであり、正確には不純物とはいえない。しかし、純度99.9%と99.32%の α - Al_2O_3 中でのTの拡散を調べた当研究室の結果でも、後者中での拡散係数の方が約2桁大きいことが明らかとなっている。³⁾ この場合の不純物は Fe_2O_3 、CaOおよびMgOなどである。Fowler らは、Lucalox中では純粋な Al_2O_3 中より欠陥の拡散が速いことを見いだされていることを根拠に、Tも格子一次陥機構でアルミナ結晶中を拡散していると推定している。

炭化ケイ素(SiC)中におけるTの拡散挙動についても、同様の結果が報告されている。²⁴⁾ α 型SiCの場合、純粋であれば単結晶中でも、粉末中でもTの拡散係数に差は認められなかった。しかし、アルミニウムが0.6~1%含まれていると、拡散係数は3桁程度大きくなる。 Al_2O_3 中およびSiC中ともに不純物によりTの拡散は著しく促進されるが、Fig. 9に示したアーレニウスプロットで明かなように、拡散係数の活性化エネルギーにはほとんど差が認められないのが一つの特徴である。

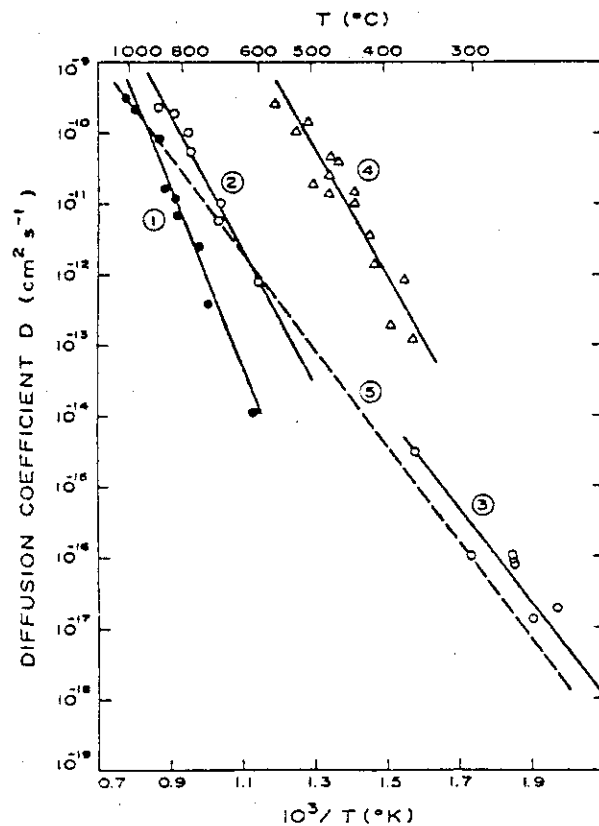


Fig. 9. Observed tritium diffusion coefficients for (1) single-crystal α - Al_2O_3 ($Q = 57.2$ kcal/mol), (2) sintered α - Al_2O_3 ($Q = 43.8$ kcal/mol), (3) α - Al_2O_3 powder ($Q = 31.4$ kcal/mol), (4) MgO-doped Al_2O_3 ($Q = 41.8$ kcal/mol), and (5) least-squares best fit of curves 1-3. (Ref. 23)

前二例とは逆に不純物あるいは添加物が、Tの拡散を抑制するように作用する場合もある。Tの製造用に開発研究がなされているLiAl合金中のLi濃度と、Tの放出挙動の間に興味ある関係が見いだされている。²⁵⁾ 中性子照射したLiAl合金を、室温から $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱してゆくと、Tはある温度にピークをもって放出されてくる。そのピーク温度はLi濃度が高くなるほど高温となる。この原因として、LiのTに対する化学的トラップ効果が考えられる。水素化リチウムはかなり安定な化合物であることが良く知られているからである。

Li濃度の異なるLiAl合金中でのTの拡散係数を測定すると、純粋なAl中におけるよりTは明らかに動きにくく、かつ拡散係数はLi濃度が0.02%、0.26%および1.12%と増加するに従って、著しく小さくなって行く。これはLiがTのトラップサイトとして働いていることを示しているばかりでなく、Tが拡散して行く過程でもTとLiが何らかの化学的相互作用を行うため、Liの濃度効果が表われるものと解釈される。²⁵⁾

従って、材料中に含まれる不純物が水素同位体と強い化学的親和性をもつ場合には、水素同位体の拡散は抑制され、不純物の導入が材料結晶の欠陥の透発や欠陥の伝播速度を上げるような場合には、不純物はTの拡散を促進するものと考えられる。

6. おわりに

物質中でのTの拡散挙動を中心に、化学的側面を強調してみた。金属中における水素の挙動は旧くから良く研究されているが、セラミックス中での水素同位体の挙動についての研究はそれほど多くない。今後はセラミックスに関する研究の充実が必要ではないかと思われる。また、金属に関しても、Tの表面吸着や脱離挙動の問題はTの放射能を考慮すれば、濃度的にとても水素同位体の延長上として解決し得るものとは思われない。T自体を用いた実験によりデータを蓄積することが急務である。

References

- 1) Y. Aratono, M. Nakashima, M. Saeki and E. Tachikawa, J. Nucl. Mater., 110, 201 (1982)
- 2) Y. Aratono, M. Nakashima, M. Saeki and E. Tachikawa, J. Nucl. Mater., 114, 234 (1983).
- 3) 荒殿保幸, 立川円造, 中島幹雄, 佐伯正克, 日本原子力学会, 昭和56年秋の分科会, F19。
- 4) M. Nakashima, Y. Aratono and E. Tachikawa, J. Nucl. Mater., 98, 27 (1981).
- 5) T. Miyazaki and T. Hirayama, J. Phys. Chem., 79, 566 (1975).
- 6) Y. Aratono, E. Tachikawa, T. Miyazaki, M. Sakurai and K. Fueki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1627 (1981).
- 7) M. Saeki, A. Yokoyama, Y. Aratono and E. Tachikawa, Radiochim. Acta, 33, 139 (1983).
- 8) H. Fritzsche, M. Tanielian, C. C. Tsai and P. J. Gaczi, J. Appl. Phys., 50, 3366 (1979).
- 9) D. M. Gruen, R. Varma and R. B. Wright, J. Chem. Phys., 64, 5000 (1976).
- 10) J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux and J. A. Davies, Can. J. Phys., 46, 663 (1968).
- 11) D. M. Gruen, B. Siskind and R. B. Wright, J. Chem. Phys., 65, 363 (1976).
- 12) R. Roy and R. T. Greer, Solid State Commun., 5, 109 (1967).

- 13) B. Siskind, D. M. Gruen and R. Varma, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 537 (1977).
- 14) H. Engstrom, J. B. Bates, J. C. Wang and M. M. Abraham, *Phys. Rev.*, B, 21, 1520 (1980).
- 15) J. B. Bates and R. A. Perkins, *Phys. Rev.*, B, 16, 3713 (1977).
- 16) M. Saeki and F. S. Rowland, 9th Intern. Symp. on Hot Atom Chem., p. 45, (1977).
- 17) T. S. Elleman, D. Rao, K. Verghese and L. Zumwalt, ORO-4721-T1 (1979).
- 18) J. B. Bates, J. C. Wang and R. A. Perkins, *Phys. Rev.*, B, 19, 4130 (1979).
- 19) 佐伯正克. 昭和 57 年(第 20)日本原子力学会年会, G30。
- 20) R. A. Causey, T. S. Elleman and K. Verghese, *Carbon*, 17, 323 (1979).
- 21) M. Saeki, *J. Nucl. Mater.*, 99, 100 (1981).
- 22) M. Saeki, *Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 34, 739 (1983).
- 23) J. D. Fowler, D. Chandra, T. S. Elleman, A. W. Payne and K. Verghese, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 60, 155 (1977).
- 24) R. A. Causey, J. D. Fowler, C. Ravanbakht, T. S. Elleman and K. Verghese, *ibid*, 61, 221 (1978).
- 25) M. Nakashima, M. Saeki, Y. Aratono and E. Tachikawa, *J. Nucl. Mater.*, 116, 141 (1983).

II・4 粒子による脱着—最近の研究動向

原 研 永井士郎

1. はじめに

固体表面に吸着した分子のイオンによる脱着, Ion Impact Desorption (IID), および電子による脱着, Electron Stimulated Desorption については前の報告で述べた。¹⁾ ESD については最近, Knotek & Feibelman によって発表された新しい機構²⁾ に端を発してとくに理論面での活発な論議がなされている。フォトンによる脱着, Photon Stimulated Desorption (PSD) についても信頼できるデータが報告され始めており, その機構は ESD の機構と密接に関連しているようである。IID については, Taglauer ら³⁾ により ISS (Ion Scattering Spectroscopy) 法を用いた研究が活発になされている。こゝでは, 前報¹⁾ に続き, これら粒子による脱着に関する最近の研究動向を概説する。

2. ESD

2.1 実験事実¹⁾

(1) 固体表面に吸着した分子 (あるいは原子) に電子衝撃を行うと, 中性分子 (あるいは原子), 正イオンおよび負イオンが脱着する。中性種が主な脱着 species であり, 正イオンは中性種のはよ 1/100, また負イオンは正イオンの 1/10 以下である。脱着イオンの運動エネルギーは, 入射電子のエネルギー (E_e) に依存するが, 正, 負イオンとも最大 10 eV 程度である。また, その最確エネルギーはイオンの種類により異り, 同一のイオンについても脱着する固体の結晶面により若干異なる。

(2) 脱着断面積 (Desorption Cross Section) Q は, 入射電子のエネルギー (E_e) に依存する。 $E_e = 100$ eV 付近で Q が最大になる場合と, $E_e < 400$ eV 付近まで E_e の増加と共に Q が徐々に大きくなる場合がある。ふつう, $E_e = 100$ eV の入射電子では, 中性分子の Q は $10^{-18} \sim 10^{-21}$ cm² 程度であるが, 10^{-16} cm² の値も報告されている。正イオンの Q は 10^{-22} cm² 程度である。

Q の値は吸着状態に依存し, ふつう弱く吸着した分子からの Q が大きい値を与えるが, 逆の場合もある。 Q の値はまた, 固体表面の温度にも依存するが, その依存性は吸着量により異り, 複雑である。

最近, イオンの Q あるいはイオン収率に微細構造が現われることが見出され, Knotek & Feibelman の理論²⁾ を支持する根拠の一つとなっている。

(3) H^+ , O^+ および O^- イオンについては Q の同位体効果が見出されている。

- (4) H^+ および O^+ イオンについては、これら脱着イオンが角度分布 (Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution, ESDIAD) をもち、その分布は金属表面の対称性と対応づけられることが明かにされている。

2.2 ESD 理論の展開

ESD の起る機構については、前報¹⁾でも述べたように、Menzel & Gomer および Redhead により提唱されたモデルが最近まで広く受け入れられていた。このモデルによれば、吸着分子はまず入射電子により Franck-Condon Principle に従って、その基底状態から反撥型エネルギー準位へ励起される。この過程で吸着分子はイオンあるいは励起分子となり、次に表面から脱離する。このモデルにより、2.1 で述べた多くの実験事実が説明されるが、たとえば表面上の O 原子が O^- あるいは O^{2-} にあると考えられる系からの脱着 species が主に O^+ である実験事実、および、脱着のしきい値が吸着分子のイオン化ポテンシャルより大きい事実を説明するには困難がある。

最近 Knotek & Feibelman²⁾⁴⁾ は TiO_2 , WO_3 等の金属酸化物からの O^+ の脱着収率を測定し、脱着のしきい値が 2 種存在することを見出した (Fig. 1)。主な脱着のしきい値は、金属原子における最高エネルギーをもつ内殻準位 (core level) のエネルギーに近く、一方、より低エネルギーで観測された弱い脱着のしきい値は、O 原子の 2s 準位のエネルギーに近い。これらの事実から、 O^+ の脱着は金属原子および O 原子の内殻における正孔 (hole) の生成に起因し、これら内殻正孔の原子間および原子内オージェ過程によるものと考えられる (Fig. 2)。このうち、後者の原子内オージェ過程による O^+ の脱着収率が小さい理由は、Fig. 2 のエネルギー図と、正孔-正孔の反撥エネルギーの実測値 (~ 6 eV) から、O (2s) のオージェ過程では脱着される O^+ の運動エネルギーがほとんど 0 になるためとして説明できる。

吸着分子と表面が共有結合と考えられる系、たとえば W 表面に吸着した CO からの正イオンの脱着についても Knotek & Feibelman モデルが妥当であることが報告されている。⁵⁾ Fig. 3 に示すように、脱着する CO^+ および O^+ イオンの収率スペクトルにはそれぞれ C 1s, C 1s および O 1s イオン化ポテンシャルに微細構造が現れる。この事実、C 1s のイオン化により CO^+ が、また、C 1s および O 1s のイオン化により O^+ が脱着することを示しており、この系では原子内オージェ過程が重要な役割をもつことを意味している。

Knotek & Feibelman モデルによれば、ESD の断面積が気相分子のイオン化断面積に比べて 3 ケタ程度小さい。中性原子のしきい値が正イオン脱

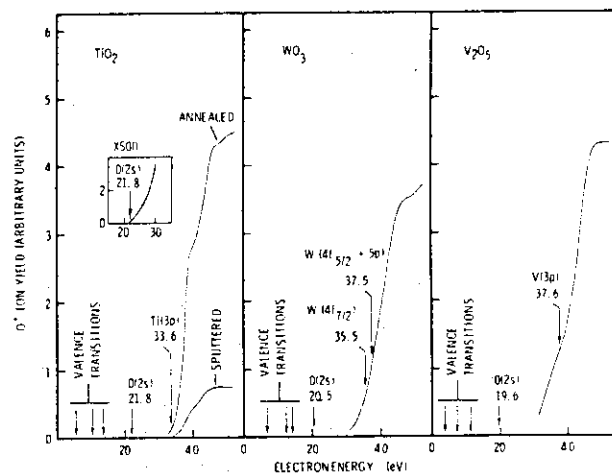


Fig. 1. O^+ ion yields vs incident electron energy for V_2O_5 , WO_3 , and TiO_2 surfaces. The arrows denote measured LEELS peak energies for each oxide. (The loss onsets are not shown because they are difficult to determine accurately.) (ref. 2)

着の値よりも小さい、脱着正イオンの運動エネルギーが大きい、等の実験事実を説明することができる。⁴⁾ しながらこのモデルでは、同位体効果や負イオンの生成を説明することはできず、今後の問題として残されている。

3. PSD (Photon Stimulated Desorption)

フォトンによる脱着の研究は少く、以前は、フォトンによりまず光電子が生成し、次にこの光電子による脱着 (ESD) が起ると考えられていた。⁶⁾ しかし最近、Menzel らおよび Knotek らは、このモデルを否定し、PSD も ESD における Knotek - Feibelman モデル²⁾ で説明できることを報告している。

Franchy & Menzel⁵⁾ は、W に吸着した CO の Al K_α X 線 (1487 eV) による CO⁺ と O⁺ の脱着収率を測定し、ESD の結果 (Fig. 3) と比較した。X 線によるこれら正イオンの収率の比 Y_{CO^+} / Y_{O^+} は 1/7 であり、同じエネルギーの電子による値 ~ 1 とは明かに異っている。この結果は、1.5 keV のフォトンによる C (1s) と O (1s) のイオン化断面積の比が 1/3 であるのに対し、同じエネルギーの電子では 1.25 である事実とよく対応している。

Fig. 4 は、TiO₂ に吸着した H₂O および HF からの H⁺, OH⁺ および F⁺ の脱着収率スペクトルを PSD と ESD で比較したものである。⁷⁾ フォトンおよび電子によるこれら正イオンの脱着のしきい値はよく一致しており、このことは PSD が ESD と同じ機構による

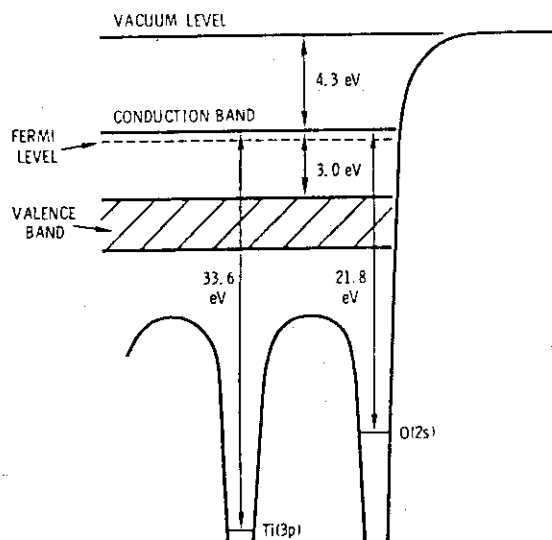


Fig. 2. Energy diagram for TiO₂. The core holes produced in Ti(3p) and O(2s) levels decay through inter-atomic and intra-atomic Auger processes, respectively, resulting in the desorption of O⁺ ions from TiO₂ surfaces. (ref. 2)

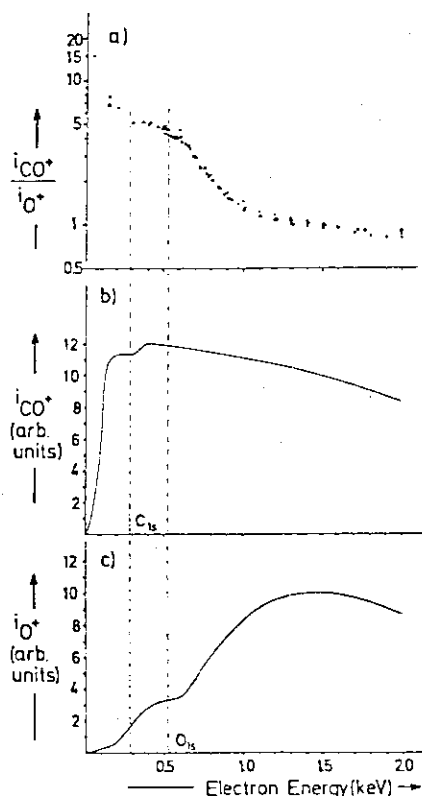


Fig. 3. (a) Dependence of the CO⁺/O⁺ ratio (on a logarithmic scale) in ESD from CO/W(100) at 120 K, on electron energy. The ratio for PSD at ≈1500 eV is about 0.14. (b), (c) Electron-energy dependences of the relative cross sections for ESD of CO⁺ and O⁺ for the same system, on linear scales. The threshold energies for C 1s and O 1s ionization are indicated by vertical dashed lines. (ref. 5)

ことを示している。また、PSDのスペクトルにみられる微細構造は、O(2s)およびF(2s)のイオン化ポテンシャル、24.7 eV、29.5 eVで現われており、PSDがこれら内殻電子のイオン化によって起る、すなわち、ESDにおけるKnotek-Feibelmanモデルで説明できることを示すものである。Knotekらはさらに、高エネルギー(60 <math>< h\nu < 80 \text{ eV}</math>)の光子を用いて、BeO、Al₂O₃等の金属酸化物に吸着したH₂OからのH⁺、OH⁺の脱着収率を測定し、Knotek-Feibelmanモデルが妥当であることを報告している。⁸⁾

Figs. 5, 6に示すように、脱着する正イオンの運動エネルギーの分布、角度分布、さらに脱着断面積についても測定がなされており、⁹⁾いずれもESDによる結果とほぼ一致している。

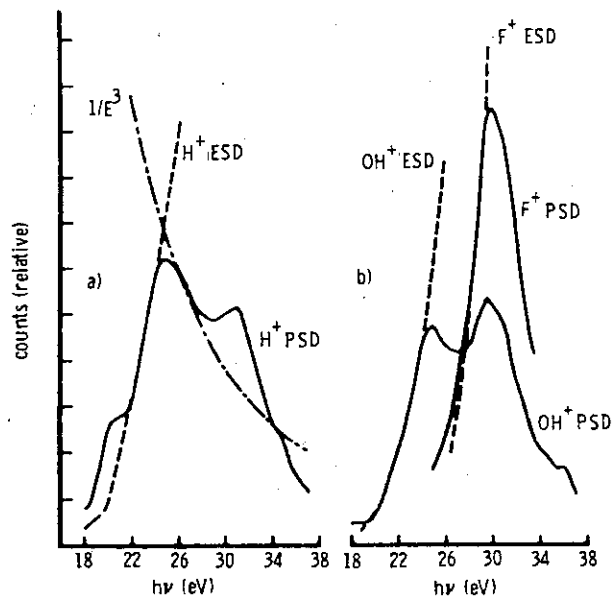


Fig. 4. Spectral dependence for the PSD of (a) H⁺, (b) OH⁺ and F⁺ from H₂O/TiO₂ and HF/TiO₂, compared to their respective ESD curves at threshold. The high-energy side of the PSD curves is dominated by the $1/E^3$ dependence typical of photon-ionization cross sections, giving them a peaked structure. This is illustrated in (a). (ref. 7)

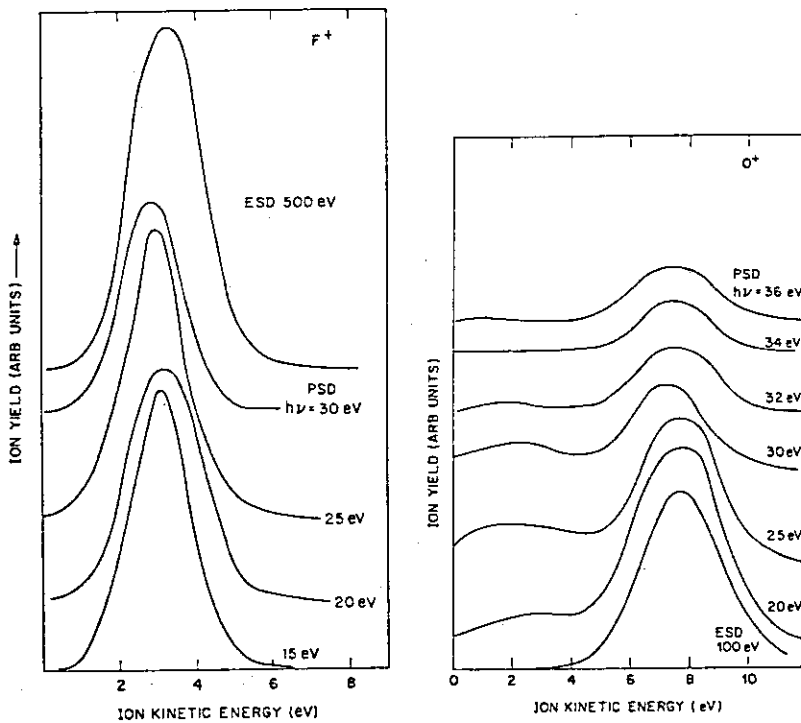


Fig. 5. F⁺ ion energy distributions in ESD and PSD from W(100) for several electron and photon energies. (ref. 9)

Fig. 6. O⁺ ion energy distributions in PSD at several photon energies and in ESD using 100 eV electrons from O₂/W(100). Note that no systematic normalization of the peak amplitudes have been included. (ref. 9)

4. IID

イオンによる吸着分子の脱着 (IID) 現象は、表面洗浄法の一つとしての応用が先行しており、脱着断面積の測定等、基礎的な研究はESDほど多くなく、現在までに50報程度が報告されているにすぎない。しかしながら、これらのデータによれば、IIDの断面積はESDの断面積に比べて少くとも1ケタ大きいので、核融合の見地からはより重要である。³⁾⁶⁾ここでは、最近発表された Taglauer らの review ³⁾を参考にして、これまでに報告されている脱着断面積のデータの概要を述べる。データが図で報告されているものは原報をほとんどそのまま引用した。また、収集したデータのうち、前報¹⁾のTableに未掲載のものは付表 (Table 2 addendum) として追加した。

入射イオンとしては、主に0.2~2 keV領域の He^+ 、 Ne^+ 、 Ar^+ 等の稀ガスイオン、水素イオン (H^+ 、 D^+) および N_2^+ イオンが用いられ、金属表面に吸着した水素、酸素、CO等の簡単な原子および分子が主な研究対象となっている。吸着量については、ESDの場合ほど明確でないが、単分子膜量程度が選ばれている。

IIDの脱着断面積 (σ_D) は $10^{-14} \sim 10^{-18} \text{ cm}^2$ の範囲にある。 σ_D 測定上の重要なパラメータは入射イオンの質量 (M_1)、エネルギー (E_i) および入射角 (ψ) である。Fig. 7は、Taglauer らによるNi多結晶に吸着したCOの脱着の結果¹⁰⁾を示したものである。各直線の傾きが σ_D を与える。したがってFig. 7の結果は M_1 が大きいほど σ_D が大きくなることを意味している。これは M_1 と共に弾性衝突の断面積が増大することによると考えられる。これまでに報告されている結果はすべてこの傾向にある (たとえば後出の Figs. 15, 20 参照)。しかし現在のところ、 σ_D と M_1 (および標的の質量 M_2)、あるいはエネルギー移動因子 ($r = 4 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$) との定量的な関係については明かでない。

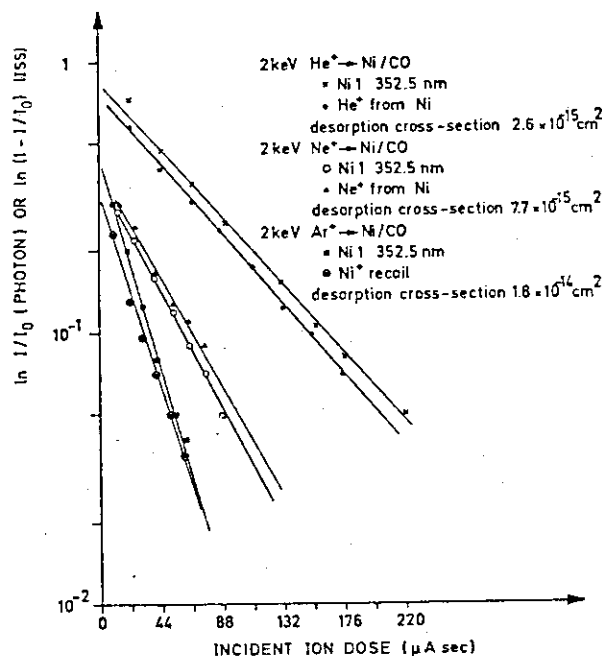


Fig. 7. Desorption of CO from Ni using ISS, photon, and recoil secondary ions. Clean Ni was exposed to saturation CO (~100 L) and ISS, photon, and recoil secondary ion signals measured as a function of fluence of 2-keV He^+ . (ref. 10, 78Mc02)

Fig. 8 ~ Fig. 24 は σ_D (あるいは脱着収率 Y) の入射イオンエネルギー依存性についてのデータを示したものである。 Y は σ_D および吸着分子の表面濃度 N と

$$Y = \sigma_D \cdot N$$

の関係があり、 N は単分子膜吸着ではふつう 10^5 ケ/cm² 程度である。これらのデータによれば、 σ_D は 0 ~ 2 keV の領域で E_i と共に単調増加する。唯一の例外は Ni (110) に吸着した O 原子の He⁺ イオンによる脱着の結果 (Fig. 12) で σ_D は E_i と共に小さくなる傾向にある。 Figs. 10, 11 等に示されているように σ_D の理論計算も行われ、実験結果との比較がなされている。理論式には、Winters & Sigmund によるもの¹⁹⁾ と Morlay と呼ばれる式¹⁵⁾ があるが、いずれもスパッタリング式の modification である。現状では、これらの計算結果と実測値との一致は十分でなく、とくに He⁺ 等の軽イオンによる脱着のエネルギー依存性に関しては全く逆の結果が得られている場合もある (Fig. 18 参照)。

イオンの入射角 (ψ) による σ_D の変化に関しては、Si に吸着した O₂ (Fig. 26)、Ni に吸着した S (Figs. 25, 28) および CO (Figs. 27, 28) についての報告がある。いずれの場合も、イオンが表面に対して 15 ~ 30° の角度で入射されるとき σ_D が最大になる。このような入射角依存性は、Figs. 25, 27 にみられるように、Morlay による計算により比較的よく説明され、入射角の減少と共にスパッタリング収率とイオンの反射が増大することにより現われると考えられている。

前報¹⁾ でも述べたように、IID は入射イオンから表面原子へのエネルギー移動により表面結合が切断された結果生じるものである。したがって σ_D は明かに表面結合エネルギーに依存する。Fig. 29 は、種々の金属表面に吸着した O および CO の He⁺ による σ_D を吸着熱の逆数に対してプロットしたものである。²²⁾ また、Fig. 30 には、吸着 O 原子についての Morlay による計算結果を示した。²²⁾

現状では、IID のデータは貧弱であり、また、脱着種の電荷およびエネルギーに関する報告は見当らない。データ収集・評価の立場からは、このような貧弱なデータをできるだけ活用して、未知の系についてできるだけ正しく予測し得る計算法を見出す努力が必要と考えられる。

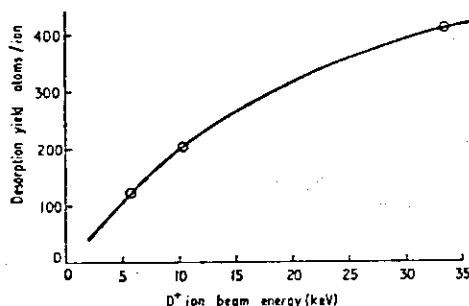


Fig. 8. Desorption efficiency of H₂O molecules by D⁺ ions as a function of incident ion energy. (ref. 11, 74Mc01)

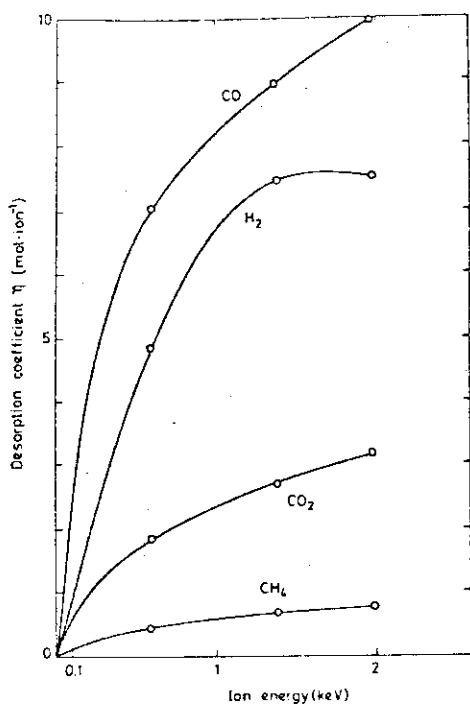


Fig. 9. Energy dependence of the desorption yield for an unbaked stainless-steel surface under bombardment by ¹⁵N₂⁺ ions. (ref. 12, 76Ma01)

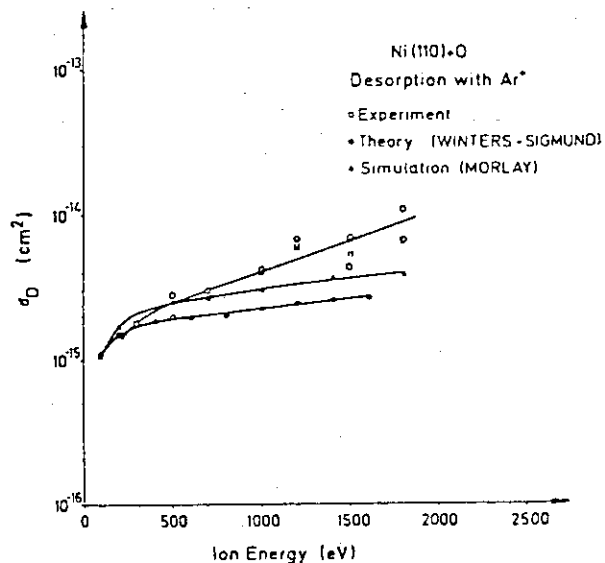


Fig. 10. Experimental and calculated cross-sections for the desorption of O from Ni(110) with Ar⁺ (ref. 13, 76Ta01-2)

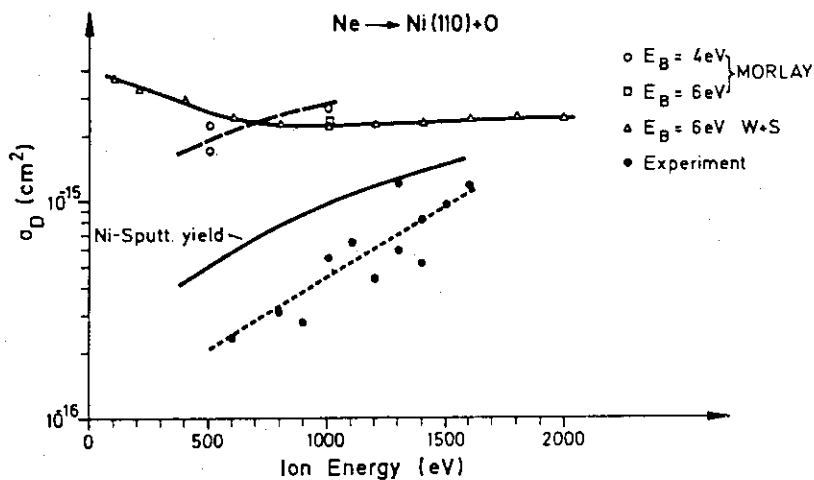


Fig. 11. Calculated and experimental cross sections for the desorption of oxygen from Ni(110) with ²⁰Ne⁺. W + S means calculations according to Winters and Sigmund.¹⁴⁾ (ref. 14, 77Ta04)

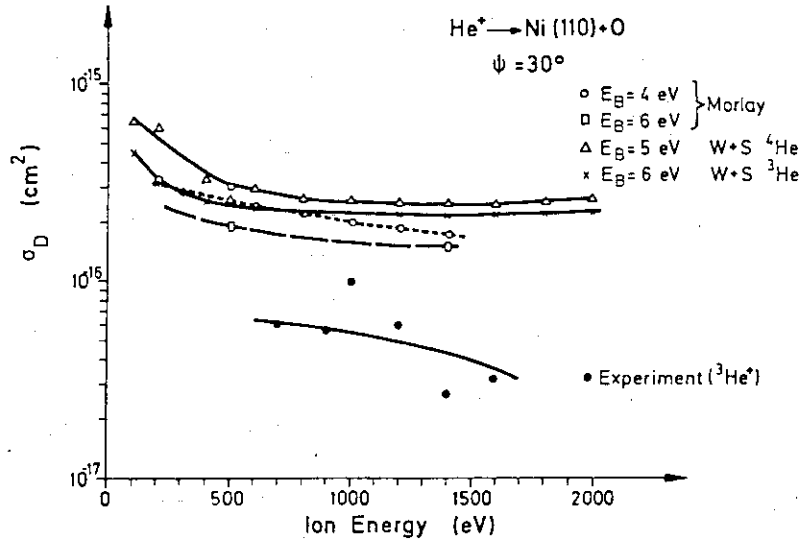


Fig. 12. Calculated and experimental cross sections for the desorption of oxygen from Ni(110) with ${}^3\text{He}^+$. W + S means calculations according to Winters and Sigmund.¹⁹⁾ (ref. 14, 77Ta04)

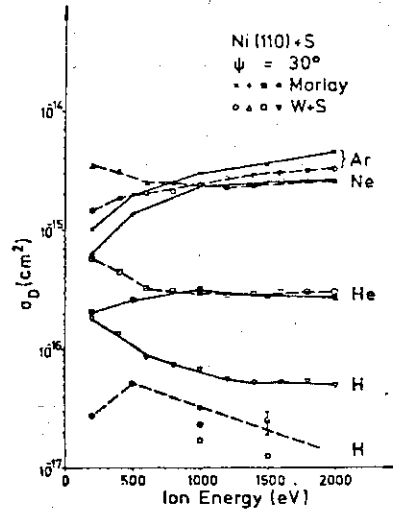


Fig. 13. Comparison of the desorption cross-sections calculated with computer simulation (MORLAY) and with the theory of Winters and Sigmund.¹⁴⁾ (ref. 15, 76Ta01)

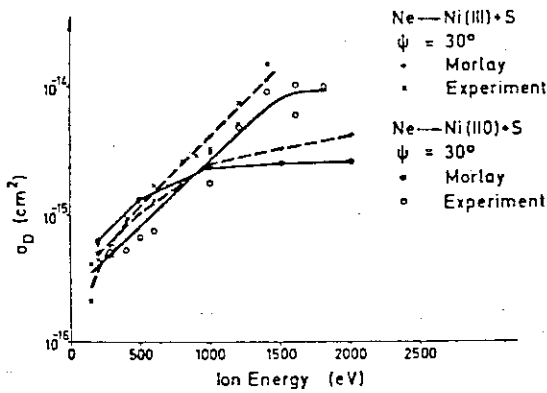


Fig. 14. Comparison of calculated and measured desorption cross sections for different crystal surfaces. (ref. 15, 76Ta01)

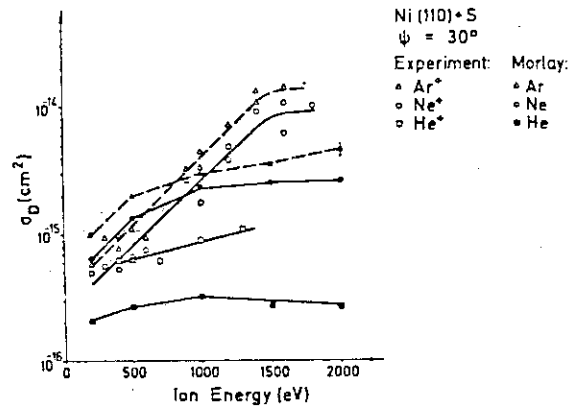


Fig. 15. Experimental and calculated desorption cross sections for S on Ni(110) and various ions, as a function of the ion energy. The impact angle is 30° relative to the surface. (ref. 15, 76Ta01)

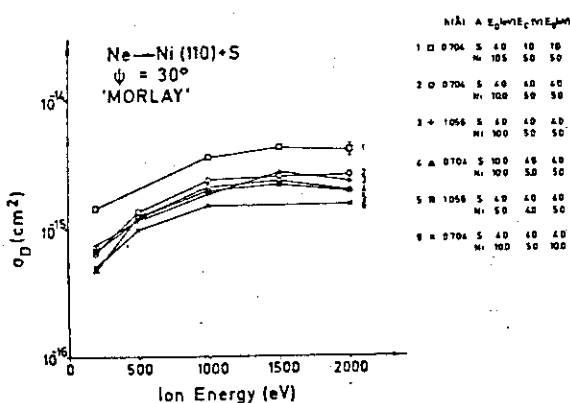


Fig. 16. Dependence of the calculated desorption cross sections on various parameters: h is the distance of the adsorbed S above the topmost Ni layer; E_D the displacement energy, E_C the cut-off energy and E_B the surface binding energy.

(ref. 15, 76Ta01)

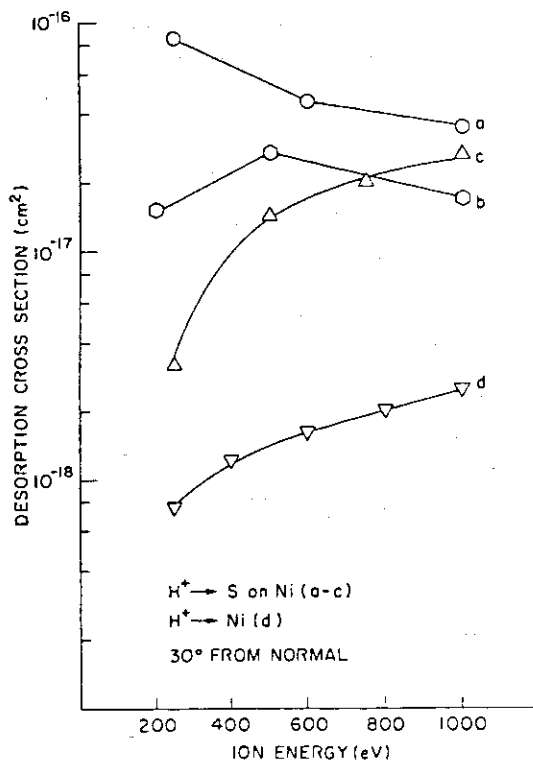


Fig. 17. The desorption cross section of sulfur adsorbed on nickel as a function of H^+ ion energy: (a) calculated with the theory of Winters and Sigmund¹⁹; (b) calculated by Morlay²⁰; (c) present experimental data. Also shown is the sputtering yield of Ni by H^+ ions converted to cross section, (d). Ion bombardments were at 30° from normal to surface. (ref. 16, 78Wi03)

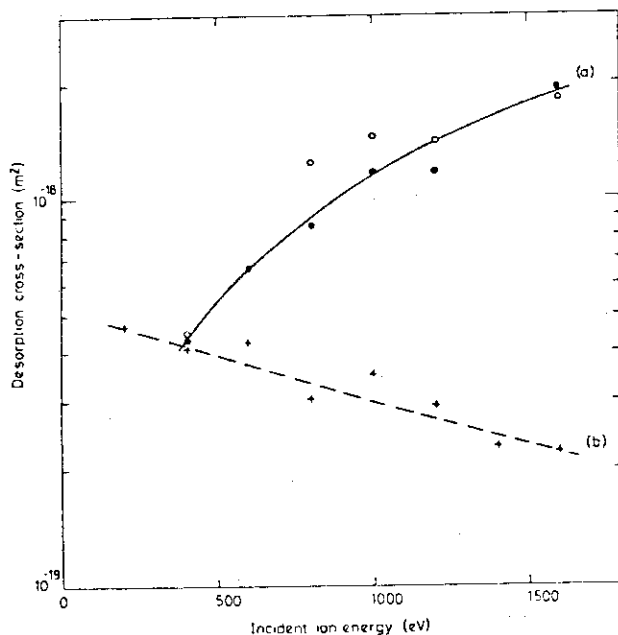


Fig. 18. Energy dependence of the desorption cross section of carbon monoxide on nickel by singly ionized helium. (a) Experimental values; (b) theoretical values. (ref. 17, 78Ta05)

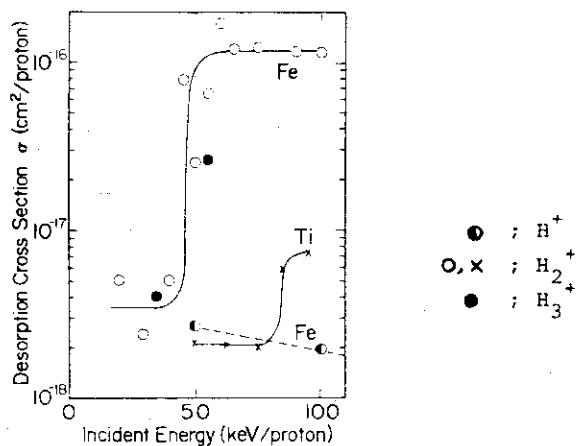


Fig. 19. Cross sections for desorption of oxygen adsorbed on Ti and Fe. Data are shown as the cross section per proton as a function of energy per proton. (ref. 18, 81Le01)

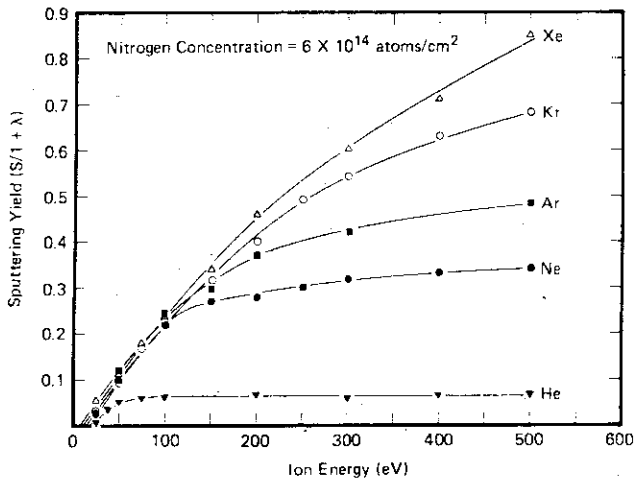


Fig. 20. Sputtering yield vs. ion energy. λ is the secondary electron coefficient.

(ref. 19, 74Wi02)

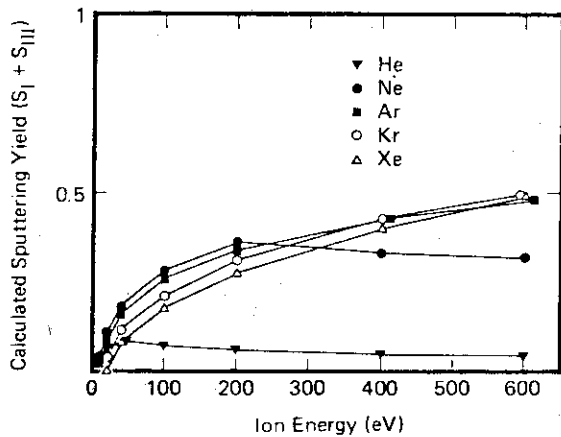


Fig. 22. Calculated sputtering yields which only include the contribution from S_I and S_{III} . (ref. 19, 74Wi02)

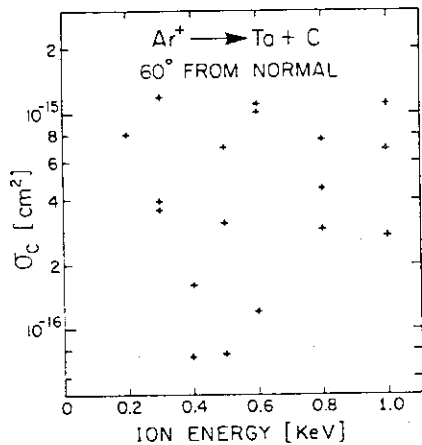


Fig. 24. A plot of the total desorption cross section of C from Ta as a function of the energy of the Ar^+ beam. (ref. 21, 81Pe01)

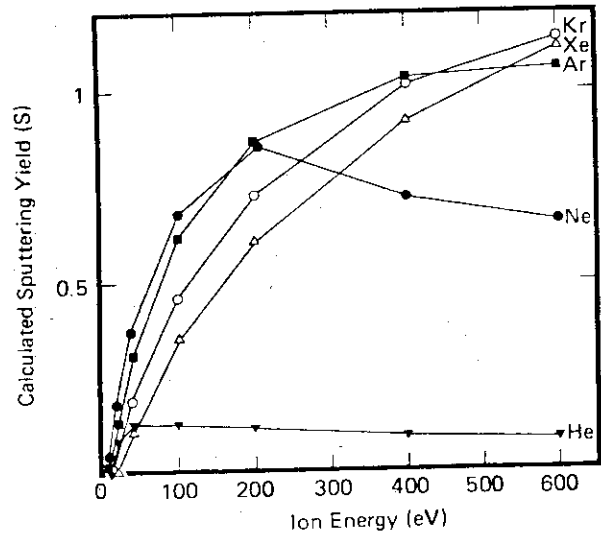


Fig. 21. Calculated sputtering yields $S = S_I + S_{II} + S_{III}$.

S_I , S_{II} and S_{III} denote the sputtering yields due to the three postulated mechanisms, I, II and III,¹⁹ respectively. (ref. 19, 74Wi02)

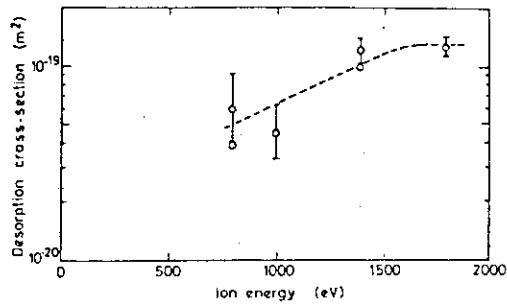


Fig. 23. Energy dependence of the desorption of hydrogen from tungsten by $^3He^+$.

(ref. 20, 78Ta06)

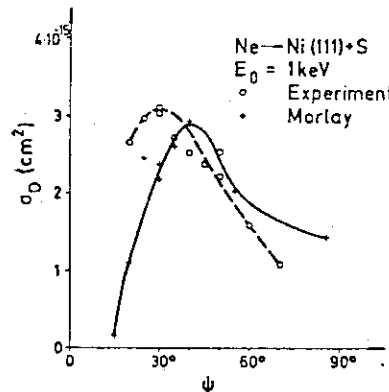


Fig. 25. Measured and calculated dependence of the desorption cross section on the impact angle relative to the surface.

(ref. 15, 76Ta01)

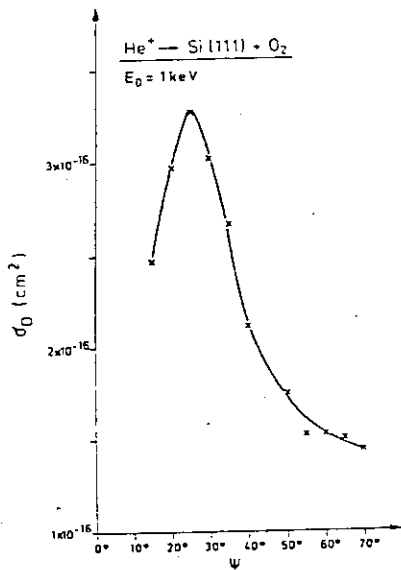


Fig. 26. Dependence of the desorption cross section on the angle of the incoming ion beam relative to the surface for oxygen on Si(111). (ref. 15, 76Ta01)

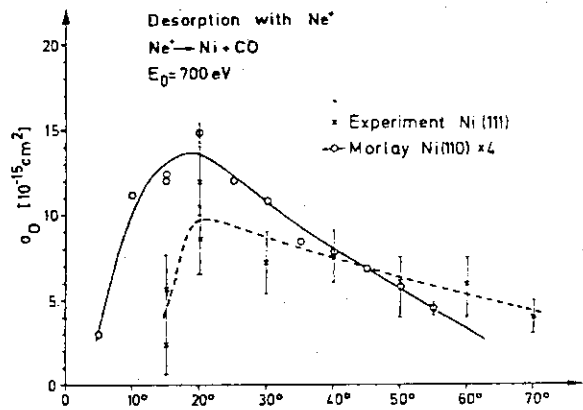


Fig. 27. Calculated and experimental values for the desorption cross section of CO on Ni as a function of the angle of incidence ψ of the Ne⁺ beam relative to the surface. (ref. 17, 78Ta05)

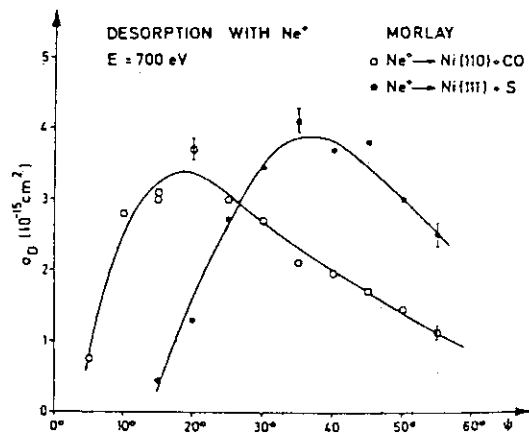


Fig. 28. Calculated dependence of the desorption cross section on the angle of incidence ψ relative to the surface. (ref. 17, 78Ta05)

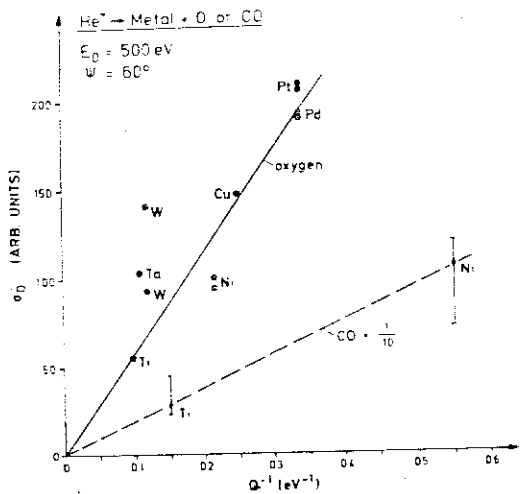


Fig. 29. Dependence of the desorption cross sections for O and CO on various metals as a function of the inverse heat of adsorption. (ref. 22, 79Ta07)

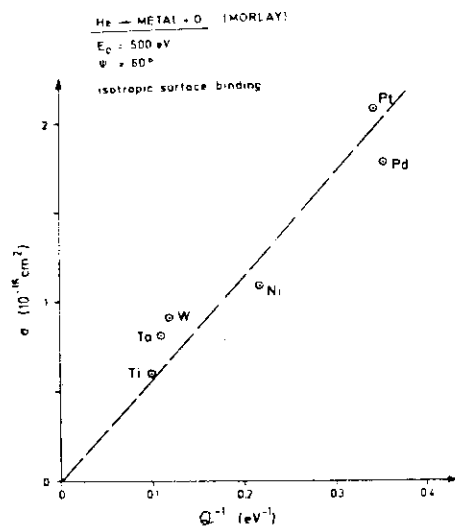


Fig. 30. Calculated desorption cross sections for oxygen on various metals as a function of the inverse heat of adsorption. (ref. 22, 79Ta07)

参考文献

1. S. Nagai, JAERI-M 9775, 59 (1981).
2. M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett., 40, 964 (1978).
3. E. Taglauer, W. Heiland and J. Onsgaard, Nucl. Instr. Meth., 168, 571 (1980).
4. P. J. Feibelman and M. L. Knotek, Phys. Rev. B, 18, 6531 (1978).
5. R. Franchy and D. Menzel, Phys. Rev. Lett., 43, 865 (1979).
6. G. M. McCracken and P. E. Stott, Nucl. Fusion, 19, 889 (1979).
7. M. L. Knotek, V. O. Jones and V. Rehn, Phys. Rev. Lett., 43, 300 (1979).
8. M. L. Knotek, V. O. Jones and V. Rehn, Surf. Sci., 102, 566 (1981).
9. D. P. Woodruff, P. D. Johnson, M. M. Traum, H. H. Farrell, N. V. Smith, R. L. Benbow and Z. Hurych, Surf. Sci., 104, 282 (1981).
10. (78 Mc 02) R. J. McDonald, E. Taglauer and W. Heiland, Appl. Phys. Lett., 33, 576 (1978).
11. (74 Mc 01) G. M. McCracken, Vacuum, 24, 463 (1974).
12. (76 Ma 01).
13. (76 Ta 01-2).
14. (77 Ta 04) E. Taglauer, G. Marin, W. Heiland and U. Beitat, Surf. Sci., 63, 507 (1977).
15. (76 Ta 01) E. Taglauer, U. Beitat, G. Marin and W. Heiland, J. Nucl. Mater. 63, 193 (1976).
16. (78 Wi 03).
17. (78 Ta 05).
18. (81 Le 01).
19. (74 Wi 02) H. F. Winters and P. Sigmund, J. Appl. Phys., 45, 4760 (1974).
20. (78 Ta 06) E. Taglauer, W. Heiland, J. Nucl. Mat., 76/77, 328 (1978).
21. (81 Pe 01).
22. (79 Ta 07) E. Taglauer, W. Heiland U. Beitat, Surf. Sci., 89, 710 (1979).

TABLE OF IID DATA (Table 2 addendum)

Substrate (Temp.)	Adsorbate	Ion	Ion Beam E (eV) ψ 2)	Technique 1)	Cross Section σ_0 (cm ²)	Remarks	Ref.
W (100)	H ($\theta \approx 1$)	He ⁺	1,000 30°	ISS	1.2×10^{-16}	Desorption yields (S atoms/ion) are estimated theoretically.	78Ta05
Ni (110)	CO ($\theta \approx 1$)	He ⁺	400-1,600 30°	ISS	$4 \times 10^{-15} \sim 2 \times 10^{-14}$	ψ 20° gives max.	78Ta05
		Ne ⁺	700 0-90°	ISS	$1-4 \times 10^{-15}$		
Ni polycrystal	S ($\theta \approx 1/2$)	H ₂ ⁺	500-2,000 60°	AES	$4 \times 10^{-18} \sim 2 \times 10^{-17}$		78W103
		Ar ⁺	200-1,000 30°	AES	$7 \times 10^{-17} \sim 1.1 \times 10^{-15}$		
Ta (RT)	carbon (residual gas)						81Pe01
Ti polycrystal	O ₂ ($\theta \approx 1$)	H ₂ ⁺	50-80 (KeV) 30°	AES	2×10^{-18}	High E (>80 KeV) gives $\sigma_0 \approx 10^{-17}$.	81Le01
		H ⁺	20-40 (KeV) 30°	AES	5×10^{-18}	High E (>40 KeV) gives $\sigma_0 \approx 10^{-16}$.	81Le01
Fe polycrystal	O ₂ ($\theta \approx 1$)	H ₂ ⁺					
		H ₃ ⁺					
Ni (110)	O	Ar ⁺	0-2,000	ISS	$10^{-15} \sim 10^{-14}$		76Ta01-2
Stainless Steel	residual gas	¹⁵ N ₂ ⁺	0-2,000			Desorption coefficients for CO, H ₂ , CO ₂ and CH ₄ increase with E _i .	76Ma01

1) ISS; Ion Scattering Spectroscopy, IPP; Ion Produced Photons, SIMS; Secondary Ion Mass Spectroscopy, MS; Mass Spectrometry,
2) ψ ; Incidence angle relative to surface.

Reference (Table 2 addendum)

- 78Ta05 E. Taglauer, U. Beitat and W. Heiland, Nucl. Instr. Meth., 149, 605 (1978).
- 78Wi03 H. M. Windawi and J. R. Katzer, Surf. Sci., 75, L761 (1978).
- 81Pe01 J. Peña, Surf. Sci., 109, L550 (1981).
- 81Le01 K. O. Legg, R. Whaley and E. W. Thomas, Surf. Sci., 109, 11 (1981).
- 78Ta05 E. Taglauer, U. Beitat and W. Heiland, Nucl. Instr. Meth., 149, 605 (1978).
- 76Ta01-2 E. Taglauer, G. Marin and W. Heiland, in Proc. Int. Symp. on Plasma wall interaction, Jülich (Pergamon, Oxford, 1976), P.301.
- 76Ma01 A. Mathewson, CERN Report No. ISRVA/76-5 (1976).

II・5 イオンによる固体表面からの脱着過程について

原 研 大野新一

固体表面に吸着している分子（原子，イオン）がイオン衝撃により脱着する機構としては，i) スパッタ，ii) 熱作用，iii) 吸着分子の電子励起などが考えられている。ここでは，この3機構のいずれによっても説明できない脱着現象，すなわち熱に弱い比較的大きな有機分子が高エネルギー粒子衝撃によって固体表面からほとんど壊れないまま脱着する現象を紹介する。この現象は，現在のところ，高速イオンの通過に伴う固体内電子の集団的な分極効果として説明されている。もしそうであれば，吸着種が大きな有機分子でなく低分子あるいは原子イオンの場合でも，またイオン衝撃のみならず電子衝撃の場合にも，同じ機構が成立してよい。つまりこの問題は一般性を有し，ここで考察するに価すると思われる。

1. 現象の発見；分析化学的応用¹⁻³⁾

質量分析計を用いた複雑な生体物質（酵素，核酸，ペプチド，ホルモン類など）の分析は，試料分子の破壊を伴わないで気化・イオンすることが困難であるため，研究の進展がなかった。気化に関しては，固体表面に吸着させた生体試料をレーザーなどで急速に加熱する，及び強い電場をかけるなどで熱分解が抑えられる可能性が知られていた。

1974年に， ^{252}Cf からの核分裂片の通過により，吸着状態の生体分子（キサンチン，チロシン，グラミジンなど）がほとんど壊れることなく脱離する現象がMacfarlaneらにより発見された。そして脱離分子が数m離れた地点の検出器に到達するまでの飛行時間の測定値から，脱離分

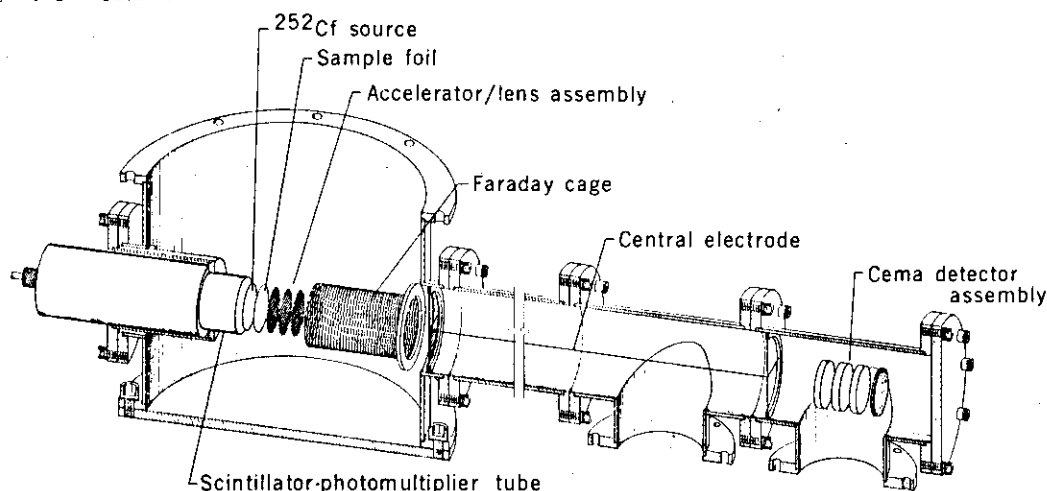


Fig. 1. Diagram of ^{252}Cf -PDMS time-of-flight mass spectrometer. Ions emerging from the sample foil are accelerated through the grid assembly and into a field-free region shielded by a Faraday cage. The main section of the flight tube contains an axial electrostatic field to increase ion transmission. The configuration shown here has an 8-m-long flight tube. Measurements were also made with a 1.5-m-long flight tube.

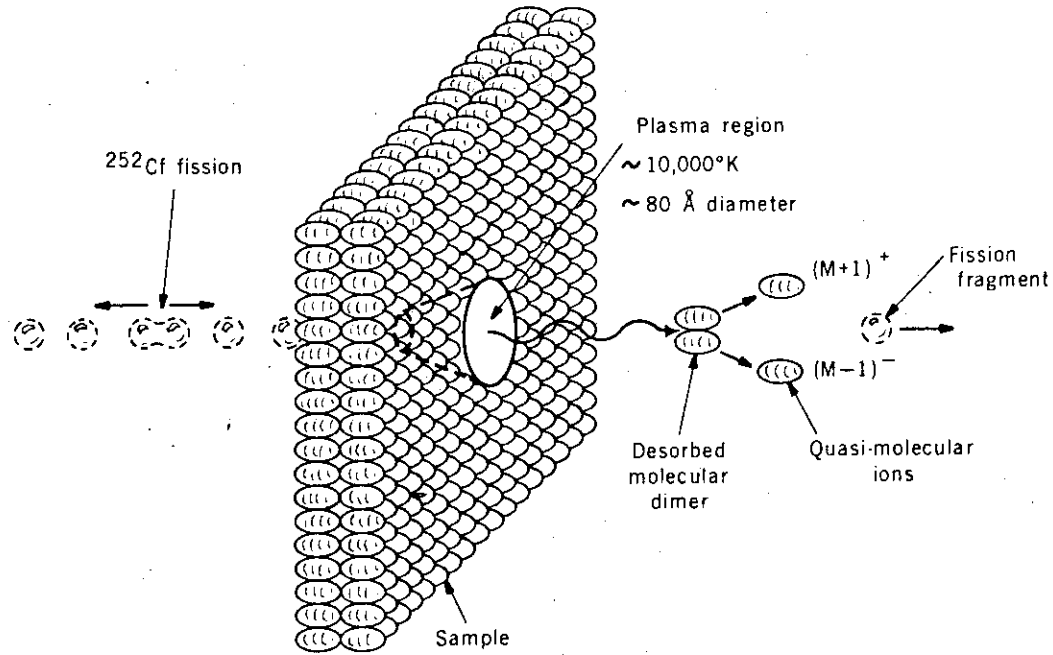
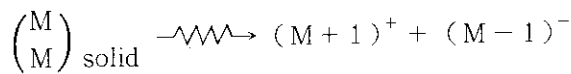


Fig. 2. Interaction of nuclear fission fragments with surface molecules. The large energy deposition produces a localized "hot spot," resulting in volatilization. Results show that for some molecules, such as amino acids, ion-pair formation takes place by proton transfer within a desorbed dimer.

子の質量を決定し、この分析方法をPDMS (Plasma Desorption Mass Spectrometry) と呼んだ。装置の構成および原理を示す模式図を Fig. 1, 2 に示す。

主な成果をまとめると次のようである。

- i) 複雑な分子がこわれないうで脱離する。
- ii) 1.5 m 飛行管, 4096 チャンネル, 0 - 32 μ秒の測定時間の条件で質量 1 - 3,000 の分子が分析できる。
- iii) 脱離分子のイオン化は 2 分子が関与するイオン対形成である (D 化試料により確認) :



- iv) 試料調整法は、数 μm の Al⁺ や Ni⁺ ホイルを用いた Electrospray 法が適している。⁴⁾

2. 核分裂片トラックの温度測定⁵⁾

つづいて Macfarlane らは CsBr フィルムに核分裂片を照射し、放出される Cs⁺ 及び Br⁻ イオンの速度分布を飛行時間測定から求めた。その測定結果は Maxwell 分布であらわされ、このことからイオン放出がカスケード衝突によるスパッタ現象ではなく、過渡的な熱スパイク (平均温度 6.6×10^4 K) によるものであると彼らは結論した。なお、Mozumder のトラックモデル⁶⁾によれば、CsBr 中ではエネルギー付与 $dE/dx = 900 \text{ eV}/\text{Å}$ のトラック (半径 25 Å) 内温度は 2×10^5 K, 持続時間は 10^{-11} 秒であるという。

3. 放出種の速度分布^{7, 8)}

K. Wien らは、Macfarlane らの結果を確かめるとともに、飛行距離の短い (13.6 cm)、有効面積の広い (4 cm ϕ) 検知器を用いるなどの装置の改良を行い、試料 LiCl, CsBr, アトロピン, チアミンについて、脱離種の進行方向及び径方向の速度分布、さらに収量を求めた。その原理を Fig. 3 に示す。彼らの結果は、速度成分は Maxwell 分布をとらない、また熱分解であれば当然出現するはずの C^+ , N^+ , O^+ のピークが観測されない、 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ のピーク比が天然組成比よりも 27% もずれているなどであり、これにより熱効果でない結論した。

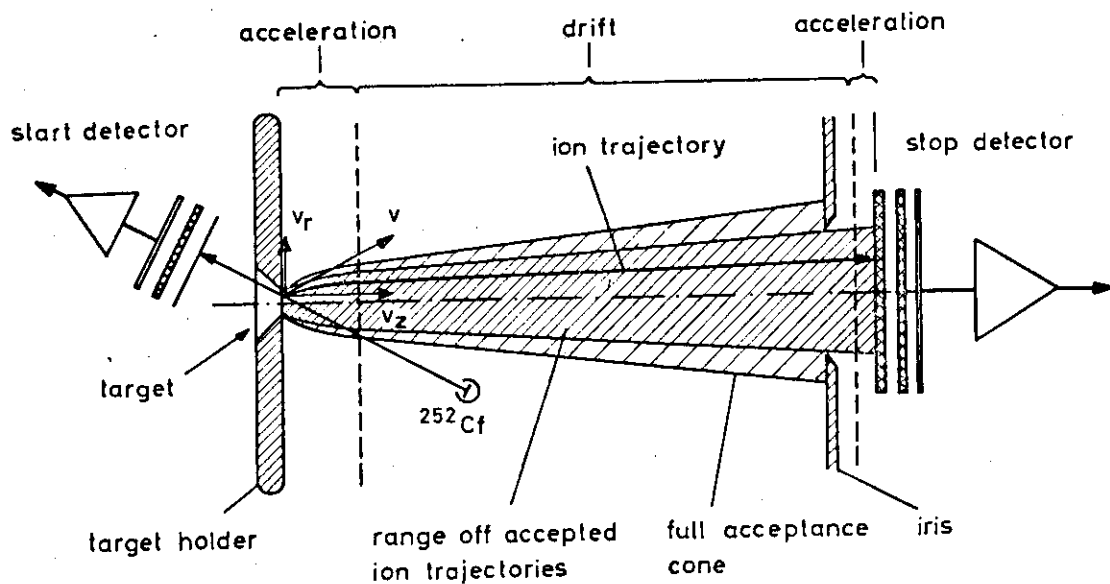


Fig. 3. Schematic diagram of the time-of-flight system showing the range of ion-trajectories for limited and full acceptance. v , v_r and v_z are the initial velocity and velocity components of the desorbed ions.

4. Krueger らの研究⁹⁻¹¹⁾

ある適切な範囲の速度をもつイオンの通過により固体中に誘起される集団的な電子分極 (wake potential) の存在は、N. Bohr によって 1948 年に指摘された。Krueger は、これによって生じる高周波のプラズマ振動による励起が原因で吸着分子の脱着が起こると考えた。時間依存の摂動 (sudden perturbation) の問題として理論的に取扱い、放出種のエネルギー分布と放出角度を表わす式を導出、 H^+ 、アルカリ及びハロゲンイオンの放出エネルギーと放出角度を良く説明することを示した。

Krueger らは、¹¹⁾ 別に、同じ TOF 装置を用いて超高真空下で Cu, Ni, Al の各薄片を ${}^{252}\text{Cf}$ 核分裂片で照射した場合についても研究を行い、金属イオン放出収量は Sigmund 理論から予想される値と一致することを示した。したがって吸着が強い極性結合でない場合には、いわゆるスパッタ脱着が支配的であると考えられる。

5. 加速器を用いた研究¹²⁻¹⁴⁾

²⁵²Cf 核分裂片の代わりに加速器からの加速イオンを用いるとイオン誘起脱着における一次イオンの性質の違いによる諸効果を調べることができる。

Duck らは,^{12, 13)} バリンを試料に 8 - 40 MeV の ¹⁶O, ³²S イオンを衝撃し, (バリン+H)⁺, Na⁺, H⁺ の各ピークの収率, 放出エネルギーを測定, とくに収率が衝撃イオンの LET 値にその有効荷電 Z_{eff} と速度で定まるファクターを乗じたものに比例することを示した:

$$\text{収率} = [1 - (Z_{\text{eff}} / Z)^2] \times \text{LET}$$

これは LET 成分の核的衝突と電子的衝突のうち後者のみが脱着に寄与し, スパッタや熱効果は重要でないことを示すものと考えられる。

また Hakansson ら¹⁴⁾ は試料面垂直方向と入射イオンビームの角度 θ を関数として脱着収率の変化を測定し, グリシルグリシン, エルゴステロール, CsI の場合で, 収率変化が $1/\cos^2\theta$ で表わされること, サーマルスパイクモデルによる解析の試みが成功しなかったことを報告した。

6. 終 節

1000 eV / Å という大きなエネルギー付与にも拘らず, 質量数何千という大きな有機分子がそのままそっくり脱着するメカニズムを追って, 理論的に実験的に研究が続けられている。いまのところエネルギー付与のうちでも電子励起の部分に脱着に寄与することが知られている程度で, くわしいことはまだ不明である。最近報告されるようになった絶縁物質のスパッタリング (KCl, UF₄, 氷, Xe, Ar からの電子励起によるスパッタ収率が異常に大きい現象) と密接な関連があるように思われる。原子衝突カスケードによるスパッタ, 熱スパイクによるスパッタ及び脱着機構などとの相互の関係が明らかにされるのも間近いことと思われる。

参考文献

- 1) D.F. Torgerson, R.P. Skowronski, R.D. Macfarlane, Biochem. Biophys. Res. Commun., 60 (1974) 616.
- 2) R.D. Macfarlane, D.F. Torgerson, Science, 191 (1976) 920.
- 3) R.D. Macfarlane, D.F. Torgerson, Int. J. Mass. Spectra. Ion. Phys., 21 (1976) 81.
- 4) C.J. McNeal, R.D. Macfarlane, E.L. Thurston, Anal. Chem., 51 (1979) 2036.
- 5) R.D. Macfarlane, D.F. Torgerson, Pnys. Rev. Lett., 36 (1976) 486.
- 6) A. Mozumder, Adv. Radiat. Chem., 1 (1969) 1.
- 7) O. Becker, K. Wien, et al., Nucl. Instr. Methods, 139 (1976) 195.
- 8) N. Fürstenau, K. Wien, et al., Z. Naturforsch. 32a (1977) 711.

- 9) F.R. Krueger, Z. Naturforsch., 32a (1977) 1084.
- 10) F.R. Krueger, Surface Sci., 86 (1979) 246.
- 11) R.F. Krueger, et al., Z. Naturforsch., 33a (1978) 638.
- 12) P. Dück, et al., Surface Sci., 95 (1980) 603.
- 13) P. Dück, et al., Nucl. Instr. Methods, 189 (1981) 615.
- 14) P. Hakansson, et al., Surface Sci., 116 (1982) 302.

II・6 合金の選択スパッタリング

名大工 森田健治

1. はじめに

合金や化合物のイオン衝撃によるスパッタリングの研究は、これまで、オージェ電子分光法や四重極質量分析法と組み合わせ、材料の組成分析の分野 (IMA, IMMA, SIMS) で行われてきた。¹⁾²⁾ 組成の様な合金材料をイオン衝撃すると、その表面組成は、組成元素に対するスパッタ比が、材料の組成比と異なるため、内部組成と異なる。この現象が選択スパッタリングと呼ばれ、組成変化の生じている表面層が変化層と呼ばれている。室温でイオン衝撃した場合、変化層内の組成分布は衝撃開始後直ちに定常状態になり、その厚さはイオンの飛程と同程度である。この時点での組成元素の放出粒子束比は内部組成比と等しい。²⁾ このことが材料組成分析にイオンスパッタが利用される理由の1つである。

核融合研究では、スパッタリングは第一壁からプラズマ中へ不純物を混入させるためプラズマ-壁相互作用の問題として、注目されている。炉壁に用いられる合金、化合物材料は、コーティング材料では特に、高温で安定であるだけでなく、放射によるプラズマ・エネルギーの損失を少なくするため、high-Z 元素のスパッタリングが小さいことが要求されている。イオン衝撃により合金からある成分が選択的に放出されると高温では、熱的あるいは照射により原子拡散が増大されるため、その成分の選択的な放出が続き、結果として、材料の組成変化は深い部分に及ぶ。更に熱的偏析 (ギブス偏析) や照射偏析が材料の表面組成に変化をもたらすので選択スパッタリングを増大させる可能性がある。³⁾ 選択スパッタリングによる組成変化は、プラズマ-壁相互作用において次の二つの点で重要である。深い層に及ぶ組成変化は、その成分が材料の機械的あるいは化学的特性に重要な役割を果している場合、特性の劣化につながる。反面二成分材料からの low-Z 成分の選択的な放出は high-Z 成分のスパッタリングの減少を意味しているので、high-Z 成分のスパッタリングの抑制につながる。これらの観点から、これまで炉壁材料のイオン照射効果の研究において、高温下イオン衝撃による材料の組成分布の変化と選択スパッタリングおよび表面偏析の材料組成変化、あるいは選択スパッタリングに及ぼす効果が調べられている。

本稿では筆者らがこれまでに得た、高温下イオン照射によるニッケル基合金の組成変化及びスパッタ収率についての実験結果を述べる。⁴⁾⁵⁾⁶⁾ 組成変化及びスパッタ収率を同時に且つ感度よく測定するため、試料として自己保持薄膜を用い、測定手段として MeV 陽子あるいは α 粒子の後方散乱法を利用した。Ni-Au 合金の結果から多結晶合金のイオン衝撃による組成変化は一般的に 2 段階偏析模型 (two-stepped segregation model) で説明できることを示す。⁴⁾⁵⁾ 又 Ni-C 合金の結果から表面偏析による high-Z 元素のスパッタリングの抑制の可能性を得た。⁶⁾ 以下これらの結果の概要を述べる。

2. ニッケル・金合金についての実験結果

平均 5 at % の金を含むニッケル・金合金に 5 keV Ar⁺ イオンを、種々の温度で衝撃し、その前後で 2 MeV He⁺ の後方散乱を測定し、合金試料中の金の組成変化を散乱された粒子のエネルギー分布の一例を図 1 に示す。イオン照射前、1 分間、5 分間および 10 分間照射後の結果が示されている。エネルギー分布の形は、試料中の金の濃度分布を表わしている。1 分間の Ar⁺ 照射により、試料の表・裏面に偏析していた金が、消失し、試料内の金の濃度分布は平坦になっていることがわかる。その後の Ar⁺ 照射に対して、金の濃度分布は平坦さを保ちつつ、その平均濃度が徐々に減少することがわかる。425 °C、580 °C においても同様の結果が得られた。しかし室温から 225 °C の範囲では Ar⁺ 照射に対して、試料内の金濃度分布は全然変化せず、表面から順次に削り取られるだけであった。図 2 に 425 °C、500 °C および 580 °C における金の平均濃度の照射時間依存の結果を示す。この結果は、試料中の金原子が照射の初期に急速に減少し、その後きわめてゆっくり減少することを示している。又金原子のイオンスパッタリングによる試料からの減少割合の温度依存性は、これに関与すると考えられる拡散係数の温度依存性に比べきわめて小さいことがわかる。同様の結果はニッケルシリコン合金試料についても観測された。

これらの結果は試料中の金やシリコンが共に試料表面から選択的に（組成比よりも大きい割合で）スパッタされていることを示している。これは金やシリコンの表面偏析に寄因していると考えられる。金の濃度が照射 Ar⁺ イオンの飛程（～ 60 Å）よりはるかに大きい試料全体（1500 Å）にわたり減少していることは、表面偏析により誘起された試料内の拡散によるものと考えられる。照射の初期段階で金が急速に

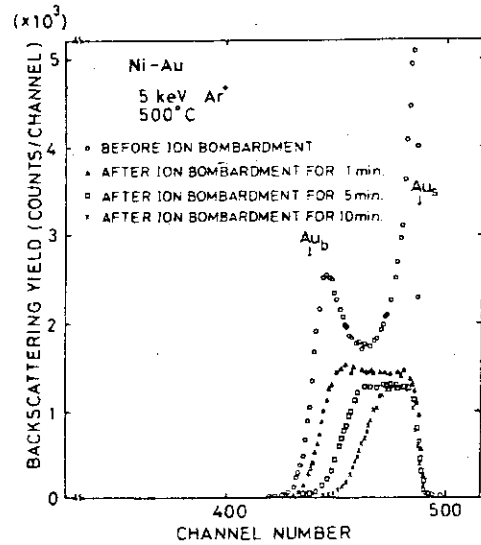


図 1 5 KeV Ar⁺ を 500 °C で衝撃した、ニッケル・金合金中の金原子に散乱された 2 MeV He⁺ のエネルギー・スペクトル。Au_s は試料の表面、Au_b は裏面を表わしている。○はイオン衝撃前のスペクトルであり、△、□、および×はそれぞれ 1 分間の照射後、5 分間の照射後、10 分間の照射後のスペクトルである。

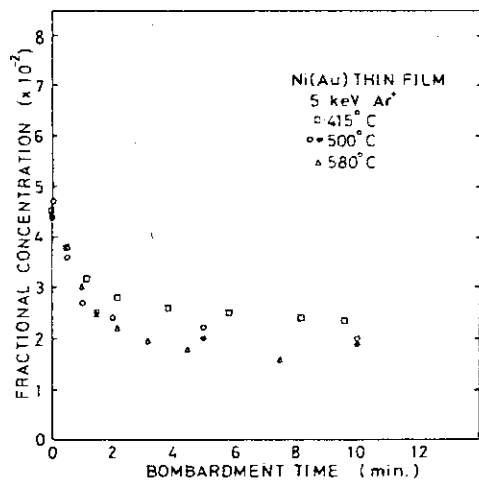


図 2 5 KeV Ar⁺ を種々の温度で衝撃したニッケル・金合金中の金の平均濃度の衝撃時間依存。□、○、● および △ はそれぞれ 415 °C、500 °C および 580 °C の照射温度における結果である。

減少し、その後徐々に減少することや、図1の様に金が試料全体にわたり減少することは、単純な原子拡散では説明できない。この様な減少の様子は、試料が多結晶であることにより生じると考え、粒界拡散と体拡散を組み入れた次の3つの過程を含む2段階偏析模型によりよく説明できる。それらは(i)表面へ偏析する成分原子が選択的にスパッタされること、(ii)表面への偏析が粒界に存在する成分原子を粒界拡散により表面へ移動させること、(iii)結晶粒界(結晶粒表面)の成分原子の減少が結晶粒表面への偏析および粒内拡散を誘起することの3つの過程である。(ii)の過程は照射初期の金の急速な、試料全体にわたる減少を、(iii)の過程にある時間以上の照射後、金の減少速度が小さくなることを説明している。この2段階偏析模型に従うと、一般にイオン衝撃による材料組成変化、あるいは放出粒子の選択性は表面における偏析、結晶粒界における拡散および結晶粒界における偏析あるいは融解など材料の特性に依存すると言える。

2段階偏析模型を用いて、イオン照射に伴うNi-Au合金中の金の組成変化を実験と同一条件において模擬計算した。その結果、表Iに示す偏析係数および融解係数がニッケル・金試料(厚さ2000 Å, 粒径500 Å)の実験結果をよく説明することが判った。表Iで k_1, k_2 は粒界から表面への金の偏析および融解に関する係数である。又現在測定中の k_1, k_2 の実験結果は表Iの値が妥当であることを示している。

Table I The values of D_b, D_g, k_1, k_2, k_3 and k_4 used in the calculation of the ion-induced compositional change of Ni-Au alloys.

T (°C)	D_b ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	D_g ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	k_1	k_2	k_3	k_4
			10^{14}	10^{14}	10^{14}	
415	10^{-20}	10^{-11}	2.5	60	4.0	60
500	10^{-18}	10^{-10}	8.3	200	16	200
580	10^{-16}	10^{-9}	17	400	32	400

500°CにおけるNi-Auと同一条件下で、実用材料により近い粒径1 μm, 厚さ10 μmの試料をイオン衝撃した場合の組成変化を模擬計算した。粒径が大きいことにより、粒界から表面への実効的な偏析係数が小さくなるため、見かけ上の組成変化は、粒径500 Åの場合に比べ小さいことが分った。しかし全厚さの10% (約1 μm) をスパッタすると、試料全体にわたり組成変化が生じ、特に粒界および結晶粒のまわりの組成が大きく減少することが見出された。この様な結晶粒界の組成変化はその組成が材料の機械的強度や化学的安定性に役割を果している場合、材料特性の劣化を導くので重要である。特にコーティング材料の場合、基盤との密着性に影響を与える可能性もあり得る。

3. ニッケル・炭素合金についての実験結果

ニッケル・炭素の二層自己保持薄膜を650°Cにて15時間真空中にて加熱するとニッケル膜の裏面に炭化物が生成され、ニッケル-ニッケル炭化物の二層薄膜試料が得られた。この試料を600°Cにて $1.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ の5 keV Ar^+ をニッケル膜表面に衝撃し、試料中の各成分の濃度変化を1.3 MeV H^+ の後方散乱測定により調べた。その結果を図3に示す。上段の照射前のスペクトルは前面のニッケル膜の厚さは4500 Å程度で裏面の炭化物の厚さは約1500 Åであることを示している。Csの位置の小さなピークからニッケル膜の表面は2層程度炭素で被われていることがわかる。中段の80分間 Ar^+ イオンを照射した後のエネルギースペクトルと上段の照射前スペクトルを比較すると、ニッケル膜の厚さが殆んど減少していないにもかかわらず、ニッケル膜裏面

の炭化物中の炭素が減少していることがわかる。又 Cs の位置の表面ピークは殆んど変化していない。下段の 135 分間照射した後のスペクトルは炭化物中の炭素が殆んど全くなっているのに、なおニッケル膜の厚さが全然変わっていないことを示している。又 $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ の Ar^+ を衝撃した場合、炭化物中の炭素が減少してしまう時、ニッケル膜の厚さは約 $3/4$ に減少することが観測された。この場合 Cs の位置の表面ピークは照射開始直後に約単層以下に減少し、その後一定の値を保ちつづけることが観測された。室温の実験では炭化物中の炭素の減少は全然観測されず、ニッケル膜の厚さが Ar^+ の照射量の増加と共に直線的に減少することが観測された。

$15 \mu\text{A cm}^{-2}$ における様に Ni 膜を Ar^+ で衝撃してもニッケル膜の厚さが全然減少せず、裏面の炭化物中の炭素のみが減少するという結果（通常にスパッタされないという結果）は、ニッケルの裏面が偏析炭素層で被われていることと結びつけると説明できる。 Ar^+ 照射中、常にニッケル表面が炭素で被われていれば、ニッケルはスパッタされない。ニッケル表面の被覆が炭素の偏析により生じ、被覆炭素の Ar^+ スパッタによる減少が試料裏面からの速い拡散により補給されていると考えると炭化物中の炭素の減少は説明できる。ニッケル炭化物 (Ni_3C) は 400°C 以上で準安定になり分解し、炭素のニッケル粒界における拡散係数は $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と非常に大きいので、ニッケル表面への炭素の補給は十分可能である。従って表面における炭素のスパッタ係数が炭素の表面偏析係数より小さい時ニッケルはスパッタされないことになる。 $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ の実験においてニッケル膜の厚さの減少が観測されるのは、イオン電流密度の増加によりスパッタ係数が増加し、表面を被覆する炭素層が減少したことにより説明される。以上のことから炭化物中の炭素減少係数は表面における炭素のスパッタ係数、偏析係数、および分解係数に依存する。この場合の炭素の減少係数の電流密度依存の実験結果から分解係数は約 $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。

4. まとめ

高温におけるイオン衝撃による合金材料の組成変化がプラズマ-壁相互作用において重要性を示す実験結果の例を紹介した。Ni-Au の実験では表面偏析および粒界拡散が材料の深い層にま

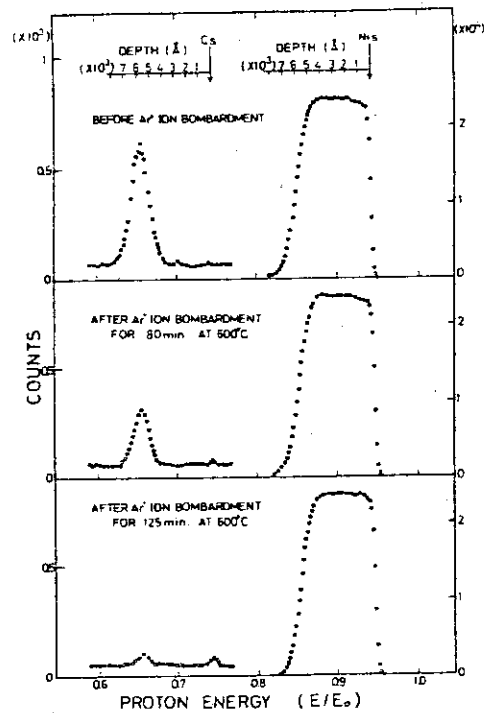


図3 5 keV Ar^+ を $1.5 \mu\text{A/cm}^2$ の電流密度で 600°C にて衝撃した炭化ニッケル-ニッケル 2 層膜から散乱された 1.3 MeV H^+ のエネルギー・スペクトル。上段は Ar^+ 照射前のエネルギー・スペクトル、中段は 80 分間照射後のスペクトル、下段は 125 分間の照射後のスペクトルである。

で組成変化を及ぼす要因になることを述べた。この現象はNi-Au系の特殊な問題ではなく、Ni中のAuの様な特性を有する材料中の不純物に一般的に適用される。Ni-Cの実験では上述の様な材料中の不純物の挙動は、high Z元素のスパッタリングの抑制に適用できる可能性を示している。材料特性に重要な役割を果さない不純物による壁材料の保護が可能になるかもしれない。

参考文献

- 1) R.Kelly : Surf. Sci., 100, 85 (1980).
- 2) H.H. Andersen : "Two Lectures Presented at the Tenth Yugoslavian Summer School and Symposium on Ionized Gases" (Dubrownik, 1980).
- 3) L.E.Rehn, D.Danyluk and H.Wiedersich : Phys. Rev. Lett., 43, 1437 (1979).
- 4) H.Nakamura, K.Morita and N.Itoh : Nucl. Instr. & Meth., 191, 119 (1981).
- 5) K.Morita, H.Nakamura, M.Hayashibara and N.Itoh : J. Nucl. Mater., 103 & 104, 1374 (1981).
- 6) K.Motira, T.Tsuchiya, M.Hayashibara and N.Itoh : J. Nucl. Mater. 116, 63 (1983).
K.Morita, H.Ohno, M.Hayashibara and N.Itoh : Nucl. Instr. and Meth. in print (1984).
K.Morita, M.Hayashibara, H.Ohno and N.Itoh : J. Nucl. Mater. in print (1984).

III・1 固体内における重イオンの有効阻止能電荷

湘北短大 北川 盈夫

1. はじめに

低速領域における重イオン阻止能と有効電荷の研究は、重イオン科学の基礎テーマであり、ここ20～30年の間にいくつかの進展をみせた。70年初頭以来、NorthcliffeとSchilling¹⁾、Betz²⁾、Ahlen³⁾により、当該分野に関する総合報告が書かれており、また最近においては、Zieglerら⁴⁾により、低速領域から高速領域にまで渡る陽子やHeイオンの阻止能テーブルの作成がなされている。低速領域におけるイオン阻止能の理論研究は、60年代の前半期にLindhard、ScharffとShiøtt(LSS)⁵⁾、Firsov⁶⁾、LindhardとWintherら⁷⁾によって行われ、重イオン阻止能に関しては、理論と実験の比較により、有効電荷の解析がなされている。重イオン阻止能の有効電荷の解析は、Brandtら^{8,9)}、BrownとMoak¹⁰⁾により、 $v_1/v_0 Z_1^p$ をパラメータとするスケーリング解析が行われている。この種の解析は、Bohr¹¹⁾、Lamb¹²⁾による。重イオン有効電荷の速度ないしはエネルギー条件に基づく解析である。ここで、 v_1 、 Z_1 は入射イオンの速度および原子番号であり、 $v_0 (= 2.18 \times 10^8 \text{ cm/sec})$ はボーア速度である。またパラメータ p は約2/3の値を与える(文献8～10を参照)。原子番号が20以下の領域にあるイオンの有効電荷には、スケーリング則からのずれが現われるが、これらのずれに関する解析が、Heイオンなどの軽イオンを含め行われている^{9,13)}。特に、Heイオンの阻止能に関する理論計算は、最近、FerrrellとRitchie¹⁴⁾により行われている。本稿では、イオン内電子の分布を最小原理によって決定する手法により、重イオン有効電荷の解析結果を報告する。有効電荷比 Z_{eff} の計算は、誘電関数法によって行う。また単位系は、ハートルリーの原子単位系を採用する。

2. イオン内電子の分布

速度 v_1 、電荷数 Z_1-N のイオンの阻止能を考える。ここで N はイオンに束縛されている電子の数を表わし、その数は標的物質内電子とイオン間の相対速度に依存する。イオンの電荷密度は次式より求められる。

$$\rho_{ne}(\vec{r}-\vec{v}_1 t) = Z_1 \delta(\vec{r}-\vec{v}_1 t) - \rho_e(\vec{r}-\vec{v}_1 t). \quad (1)$$

ここで(1)式の第一項、第二項は各々電荷密度の核部分および電子部分を表わす。重イオンに対する阻止能は、(1)式と誘電関係の虚数部分により、次のように表わすことができる。

$$S = \frac{2}{\pi v_1^2} \int \frac{dk}{k} |\rho_{ne}(k)|^2 \int_0^{kv_1} d\omega \omega \text{Im}(-\epsilon^{-1}(k, \omega)). \quad (2)$$

"Effective Stopping-Power Charges of Heavy Ions in Condensed Matter"
North Shore Coll., Mitsuo Kitagawa

(2)式により阻止能Sを求めるためには、統計的手法に基でく最小原理により、電荷密度の電子部分 ρ_e を決定しなければならない。結果は次のようになる(文献15, 16を参照)。

$$\left. \begin{aligned} \alpha(Z_1, N/Z_1) &= \left[Z_1^{1/3} \left(1 - \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{N}{Z_1} \right) \right] / \left[2 C_0 (N/Z_1)^{2/3} \right] \\ E &= -Z_1^{2/3} (N/Z_1)^{1/3} \left(1 - \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{N}{Z_1} \right)^2 / 4 C_0 \quad (C_0 = 0.240) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ただし、 α は $\alpha = \frac{1}{N} \int d\vec{R} \frac{1}{R} \rho_e(R)$ で定義され、EはN電子系の全電子のエネルギーを表わす。

λ は、全電子のエネルギーが中性原子($Z_1=N$)の時に、最小となる条件より決定されるパラメータで $\lambda = 4/7$ となる。 N/Z_1 に対する $\alpha/Z_1^{1/3}$, $E/Z_1^{2/3}$ の数値結果が、Lenz-Jensenモデル¹⁷⁾による電子分布 ρ_e を用いた場合を含めて、文献15, 16に示してある。当該計算に用いたモデルより得られる ρ_{ne} のフーリエ成分 $\rho_{ne}(k)$ は、

$$\rho_{ne}(k) = Z_1 \left(1 - \frac{N}{Z_1} \frac{\alpha^2}{k^2 + \alpha^2} \right) \quad (4)$$

となる。

(2), (4)式ならびに誘電関数の虚数部分 $\text{Im}(-\epsilon^{-1}(k, \omega))$ により、阻止能ならびに有効電荷比 ζ を求めることができる。

$$\zeta = \frac{Z_1^*}{Z_1} = \left(\frac{S}{S_{N=0}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

ただし、 Z_1^* , $S_{N=0}$ は有効電荷および原子核の阻止能を表わす。

3. 有効電荷比

低速領域における誘電関数の虚数部分の近似式は、自由電子ガス系におけるデバイ型のスクリーニングを考慮することによって得られる^{7, 18)}。

$$\text{Im}(-\epsilon^{-1}(k, \omega)) \cong \begin{cases} \frac{2k\omega}{k^2 + k_D^2} & (k \leq 2k_F) \\ 0 & (\text{その他の領域}) \end{cases} \quad (6)$$

(2)および(4)式より阻止能Sおよび有効電荷比 ζ は、

$$S = \frac{2v_1}{3\pi} Z_1^{*2} I_0(\pi k_F) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \zeta^2 &= (1 - (1-Q)/C_D)^2 + ((1-Q)/C_D)^2 I_0(r^2)/I_0(\pi k_F) \\ &\quad + 2((1-Q)/C_D)(1 - (1-Q)/C_D) \Theta_0(\alpha, k_F)/I_0(\pi k_F) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。

ただし $Q = 1 - N/Z_1$, $C_D = 1 - k_D^2/\alpha^2$, $k_D^2 = 4k_F/\pi$, $r = 2k_F/\alpha$ であり,

$$\left. \begin{aligned} I_0(Z) &= \ln(1+Z) - Z/(1+Z) \\ \Theta(\alpha, k_F) &= (\ln(1+r^2) - k_D^2 \ln(1+\pi k_F/\alpha^2))/C_D \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

である。 k_F はフェルミ波数を表わす。 r はイオン半径 ($1/\alpha$ と、低速領域における最大運動量移送に対応する最小衝突径数 ($1/2k_F$)の間の比を表わす。 ζ を $\Gamma = \ln(1+r^2)$ で展開することにより、次式を得る。

$$\zeta \cong Q + C(k_F)(1-Q) \ln(1+r^2) \quad (10)$$

ここで

$$C(k_F) = \pi k_F / ((1 - \pi k_F) I_0(\pi k_F)) - \frac{2}{\pi k_F} \quad (11)$$

である。

イオン内電子の有効電子数 $N^* = Z_1 - Z_1^*$ を定義することにより、 $1 - N^*/N = (\zeta - Q)/(1 - Q)$ から、

$$1 - N^*/N \cong C(k_F) \ln(1+r^2) \quad (12)$$

が得られる。表1に Au, C, Al, Cs に対する $C(k_F)$ の値を示す。 $C(k_F)$ は、 k_F (あるいは r_s)に対し弱い依存性を示す。ただし、 $r_s = (9\pi/4)^{1/3} k_F^{-1} = 1.919 k_F^{-1}$ で定義される量で、自由電子ガス系での平均電子間距離を表わす。図1に数値計算の結果を示す。各実線は Au, C, Al, Cs に対応する。●で示されるプロットは、各種入射粒子 (C, N, Ar, I, U) と試料 (Au, C, Al, Cs) の各種対に対して、(8)式を直接数値計算した結果を表わす。 k_F あるいは r_s の値は文献19の値を採用した。図1より(10)式の近似式が、よい結果を与えていることがわかる。(10)式は、 $1 - N^*/N$ と r 間の準スケーリング曲線を与える。

表1 Au, C, Al, Cs 試料に対する $C(k_F)$

	k_F	r_s	$C(k_F)$
Au	1.288	1.49	0.487
C	1.156	1.66	0.496
Al	0.905	2.12	0.517
Cs	0.326	5.88	0.587

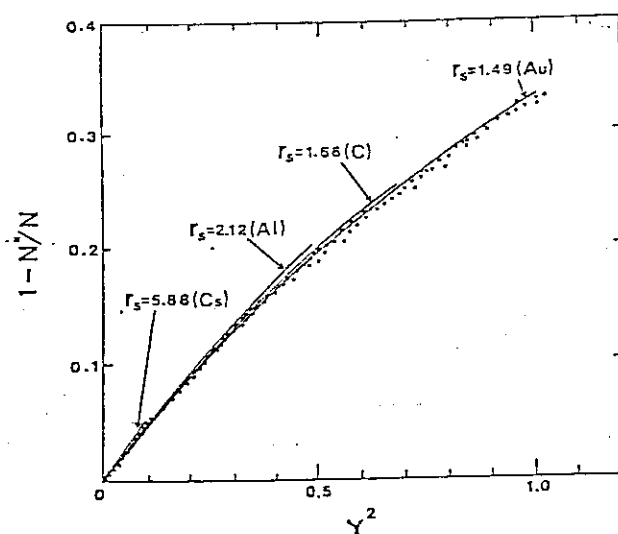


図1 Au, C, Al, Cs 試料に対する $1-N^*/N$

4. 結論

図2～4に実験結果との比較を示す。図中 v_1 は、He イオンのデータの解析の際に導入されたイオン-電子間の有効相対速度 v_r に変換されている¹³⁾。図2には、Au, C, Al 試料中に入射したNイオンのケースが、Schulz らの実験の結果²⁰⁾と共に示されている。破線は(10)式より得られた数値計算の結果、実線は(2)式を数値積分した結果を示す。数値積分においては、Lindhard の誘電関数⁷⁾を採用した。また、図中の中央の実線はスケージング曲線を示す⁸⁻¹⁰⁾。 $y_r (=v_r/Z_1^{2/3})$ の高領域側で(10)式の計算結果と数値積分の結果にはわずかなずれがみられる。Au, C, Al 試料中に入射したNイオンの実験結果と計算結果の一致はよい。図2と同様の結果がNe および Ar イオンに対しても得られる。図3, 図4にその結果を示す。Au 試料の場合、測定データは速度条件に基づく計算結果よりも強い Z_1 -依存性を示す。この傾向は、Au 試料に関する限り、エネルギー条件に基づく計算結果の方が実験データによく一致することを示している。

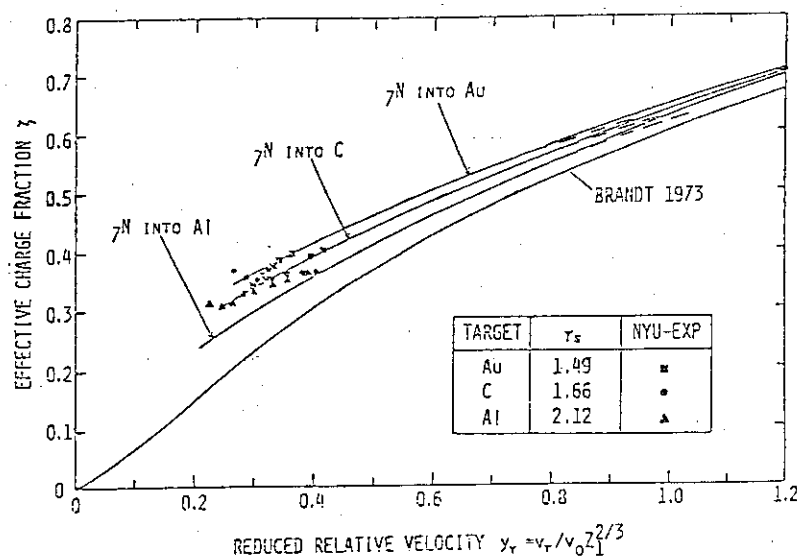


図2 Au, C, Al 試料中に入射したNイオンに対する有効電荷比

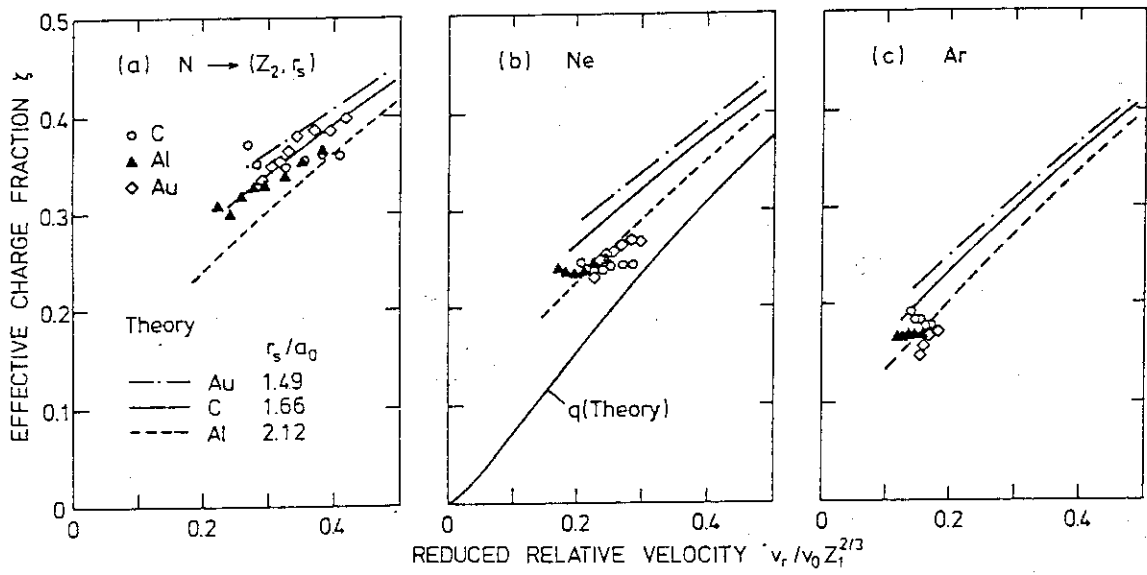


図3 有効電荷比の r_s -依存性

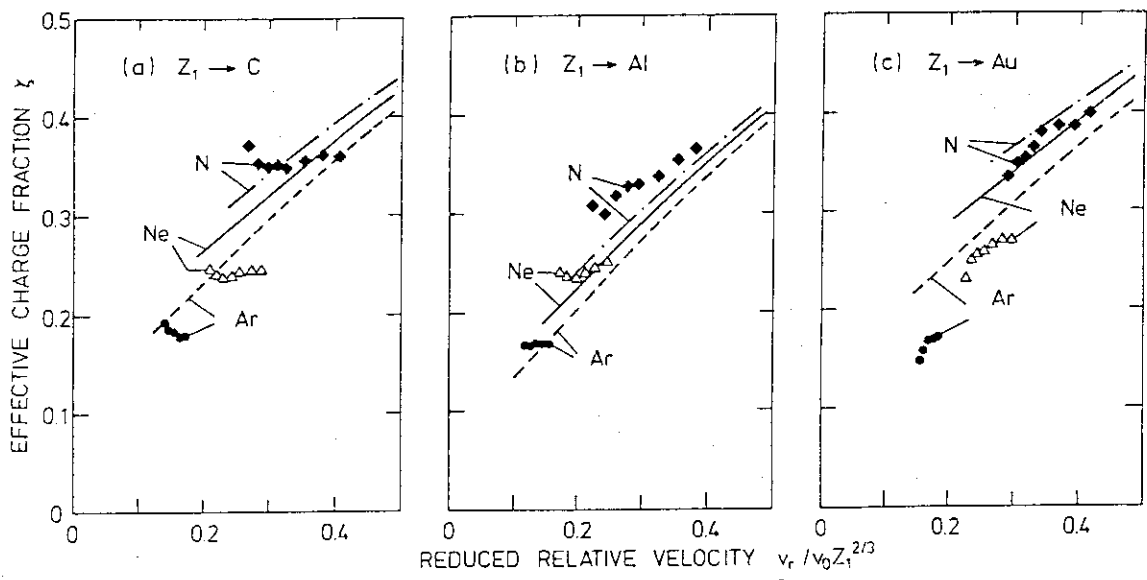


図4 有効電荷比の Z_1 -依存性

References

- 1 L.C. Northcliffe and R.F. Schilling, Nucl. Data, Sect. A7 233 (1970).
- 2 H.D. Betz, Rev. Mod. Phys. 44 74 (1972).
- 3 S.P. Ahlen, Rev. Mod. Phys. 52 121 (1980).
- 4 for example, J.F. Ziegler, Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements (Pergamon Press, New York, 1977).
- 5 J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Shiøtt, Kgl. Danske-Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 33 No.14 (1963).
- 6 O.B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 36 15 (1959).
- 7 J. Lindhard and A. Winther, Kgl. Danske-Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 34 No.4 (1964).
- 8 W. Brandt, in Atomic Collisions in Solids (Plenum, New York, 1973), Vol.1, p261.
- 9 B.S. Yarlagadda, J.E. Robinson and W. Brandt, Phys. Rev. B17 3473 (1978).
- 10 M.D. Brown and C.D. Moak, Phys. Rev. B6 90 (1972).
- 11 N. Bohr, Phys. Rev. 58 654 (1940).
- 12 W.E. Lamb, Phys. Rev. 58 696 (1940).
- 13 S. Kreussler, C. Varelas and W. Brandt, Phys. Rev. B23 82 (1981).
- 14 T.L. Ferrell and R.H. Ritchie, Phys. Rev. B16 115 (1977).
- 15 W. Brandt and M. Kitagawa, Phys. Rev. B25, 5631 (1982).
- 16 M. Kitagawa and W. Brandt, Proc. of the US-Japan Seminar on Charge States and Dynamic Screening of Swift Ions in Solids, Honolulu, (1982) in press.
- 17 H. Jensen, ZS. f. Phys. 77, 713 (1932).
- 18 M. Kitagawa and Y.H. Ohtsuki, Phys. Rev. B9 4719 (1974).
- 19 D. Issacson, Internal Report, Radiation and Solid State Laboratory, New York University (1975).
- 20 F. Schulz and W. Brandt, Proc. of the US-Japan Seminar on Charge States and Dynamic Screening of Swift Ions in Solid, Honolulu, (1982) ORNL-Conf. 820131.

III・2 高速イオンの物質透過に関する諸問題

東大教養 小牧研一郎

1. はじめに

「物質を透過する高速イオンの荷電状態と動的遮蔽」に関する日米セミナー (US-Japan Seminar on Charged-Particle Penetration Phenomena) が1982年1月25日から29日の5日間 Hawaii 大 East-West Center において開かれた。この分野は古く Bohr, Bethe の時代から研究されて来たが次々と新しい問題を生み出し、未解決の問題を多数かかえている。近年では、プラズマ壁相互作用や慣性核融合の基礎過程としてますますその重要性を増している。このような情勢の下で開かれたこのセミナーには日本から11名、アメリカから12名、西ドイツから2名、カナダから1名の26名が出席した。主題は、阻止能 (平均励起エネルギー, Z_1^n 効果, 内殻の効果, 散乱角・厚さ依存性, 物理・化学状態依存性, 有効電荷), チャネリング, クラスター・イオン, 荷電分布, 表面散乱, コンボイ電子等多岐にわたっている。セミナーの議事録は Oak Ridge 研の報告書として出版される予定であるが、以下にいくつかの話題について紹介する。

2. 阻止能

単体による荷電 Z_1 の入射粒子に対する阻止能は、

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z_1^2}{m_e v_1^2} N_2 Z_2 L$$

と書かれ、「阻止数」 L に対して、Bohr, Bethe¹⁾, Bloch²⁾ によりいろいろな表式が与えられてきた。現在では、これを

$$L = \ln \frac{2m_e v_1^2}{I} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 - \frac{C}{Z_2} + \phi(1) - \text{Re} \phi \left(1 + \frac{iZ_1 e^2}{\hbar v_1} \right) \\ + L_1 Z_1 + L_2 Z_1^2 + \dots$$

と書くことが多い。第1項は Bohr が古典論により、Bethe が量子論的に導いた項で、平均励起エネルギー I は、エネルギー準位と振動子強度分布で定まる。第2・3項は、相対論による補正項である。第4項は内殻励起の補正で Bonderup³⁾, Bichsel らによる理論がある。第5・6項は Bloch が Bohr と Bethe の理論を継ぐために導入したもので Bloch 補正項と呼ばれる。こ

"Problems on Penetration Phenomena of Swift Ions"
Univ. of Tokyo, Kenichiro Komaki

ここで $\phi(z) = F'(z)/F(z)$ である。第7項以下が Z_1^2 効果を表わす項で、 Z_1^3 の項は特に Barkas 効果と呼ばれ、その係数 L_1 は Ashley-Ritchie-Brandt⁴⁾ の理論により、換算運動エネルギー $x = \frac{1}{2}v_1^2/Z_2e^4$ とスケールされた衝突径数の下限 b (通称 b パラメータ) の関数として与えられる。

2.1 阻止能に関する諸パラメータ

石割ら(奈良女子大)は、多数の金属単体標的による 6.75 MeV 陽子の阻止能を精密に測定し、平均励起エネルギーを算出した。図1は、この結果を Andersen-Ziegler⁵⁾ のデータ集と比較したものである。また Berger (NBS) は単体と化合物の平均励起エネルギーの間の加成性について論じ、Porter (Montana大) は相による平均励起エネルギーの違いについて述べた。

道家(早大理工研)らは、Ni, Ag, Au, Pbにおける ~7 MeV/amu の He, C イオンについて阻止能を測定して Z_1^3 補正項を求め、理論と一致する結果を得た。

平均励起エネルギーは、実験と理論、異なる実験の間の比較に便利な量であるが、内設補正や Z_1^3 効果の b パラメータ等との相関があり、 Z_1^3 効果は、後述する有効電荷と深く関わっており、これらのパラメータを測定値から一義的に定めることは困難である。個々のパラメータに関するより詳しい実験データを得るために、チャネリングのように衝突径数を指定した阻止能の測定、 μ^\pm , π^\pm の阻止能の測定、内殻励起との同時測定等の工夫の必要性が議論された。

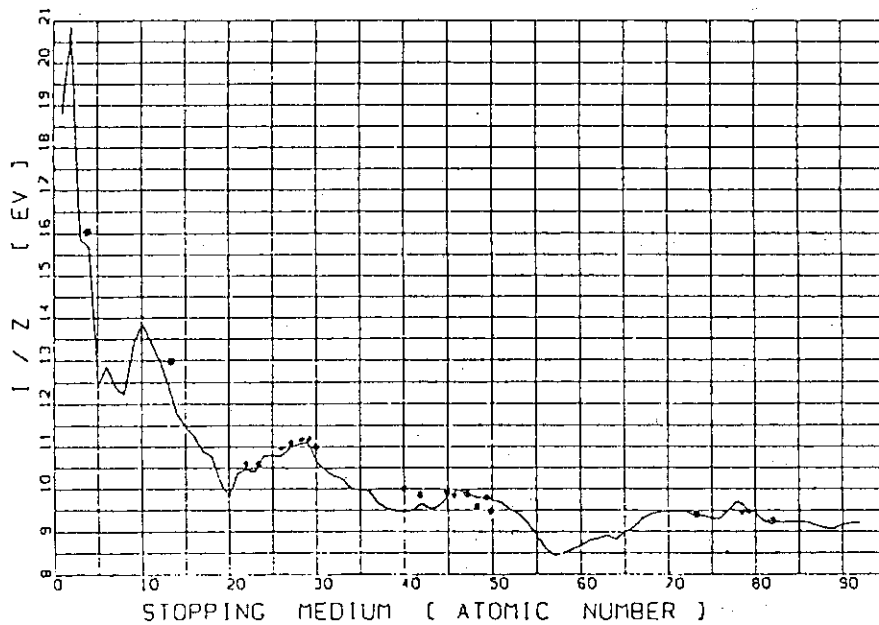


図1 平均励起エネルギーの測定値(●)および Andersen-Ziegler による値(-)。

2.2 有効電荷

重イオンの阻止能では、入射核のまわりの電子の影響が重要になってくる。裸の核の阻止能と実際の阻止能の比から有効電荷 Z_1^* が定義される。 Z_1^* は入射エネルギーの関数であり、衝突径数の大小にも依存する。Schulz (GSU) は C, Al, Au における N, Ne, Ar イオンの阻止能の測

定から有効電荷を求め、北川（湘北短大）-Brandt はその結果を再現する理論を提出した。有効電荷についての詳細は北川による報告を参照して頂きたい。

2.3 物理・化学状態依存性

藤本ら（東大教養）は、希ガスを含む非晶シリコン(a-Si)中でのHeイオンの阻止能を後方散乱法で測定し、Ar, Kr, Xeの原子とSi原子の阻止断面積の比を求めた。図2にその結果を示す。いずれもZiegler⁶⁾のデータ集による値より小さな値を示し、Arの場合は高エネルギー側で一致する傾向にある。Bragg則が成り立つものとすればこの結果は、化学的に安定な希ガス原子でも、物理状態の違いによって阻止能が変わることを示しているが、その理由については未解明である。

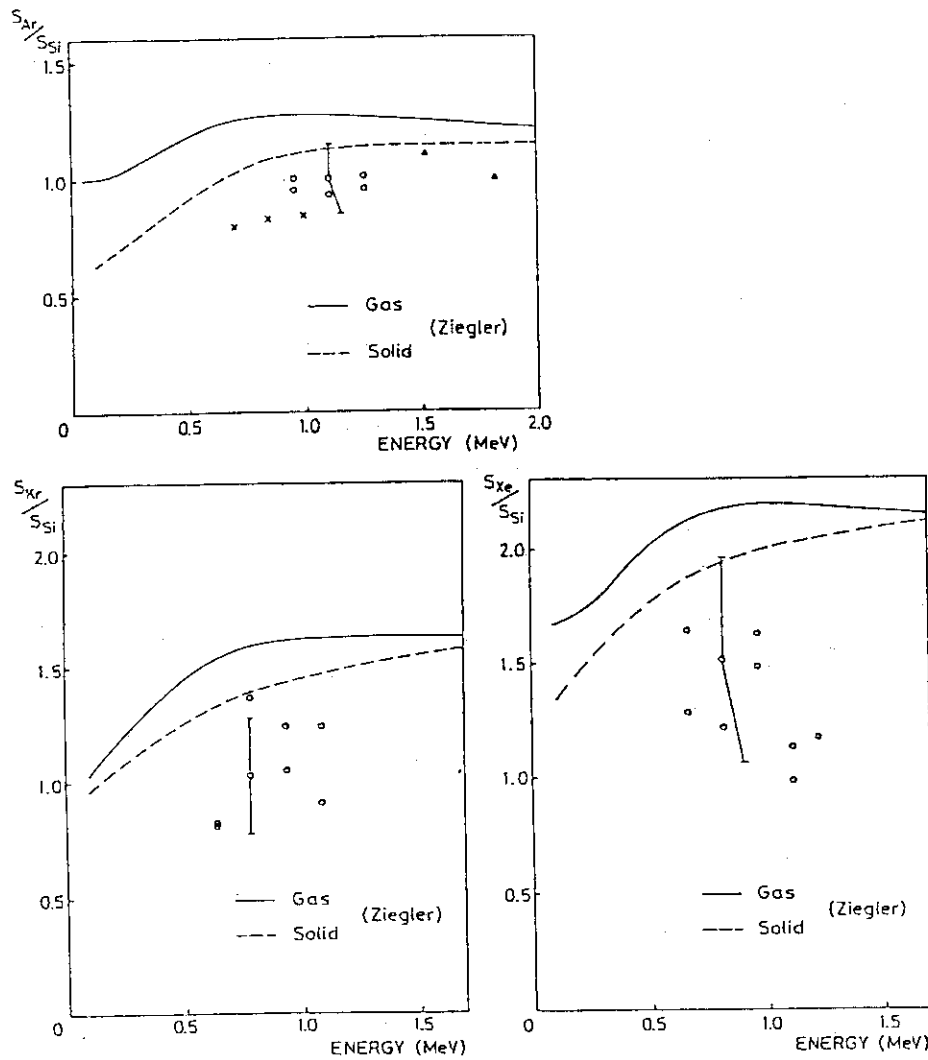


図2 後方散乱法で測定した非晶質シリコン中のSiおよび希ガスによるHeイオンの阻止能の比。実線および点線はZieglerによる気相および固相に対する値。

More (Lawrence Livermore National Laboratory) は、慣性核融合に関連して、高温・高密度プラズマ状態の標的における阻止能・飛程に関する知見の必要性を論じ、誘電関数による取り扱いを基にした理論とその計算結果を報告した。10⁷ K という高温による高電離状態では、自由になった電子が、束縛されていた時に比べ、小さいエネルギー転移を受け易くなることにより、阻止能が大幅に増すことが指摘された。

2.4 衝突径数依存性

石割らは、数~十数mg/cm²のCu, Ag, Ta 薄膜を透過した~7 MeV 陽子の平均エネルギー損失を散乱角を0~18°まで変えて測定し、散乱角の増大と共にエネルギー損失が0.5~4%程度大きくなることを報告し、これが、散乱角の大きいイオンは、平均として小さい衝突径数の散乱をしており、従って、高い電子密度の場所を通ってきたためであると説明した。さらに計算機シミュレーションでこれを再現して見せた。結果の一部を図3に示す。

Crawford (ORNL), Ritchie (ORNL), Golovchenko (Bell)らは、チャネリング状態にあるイオンの阻止能やZ³効果, 内殻補正について論じ、積分された量よりはむしろ衝突径数を指定して理論と実験を比べるべきであると指摘した。

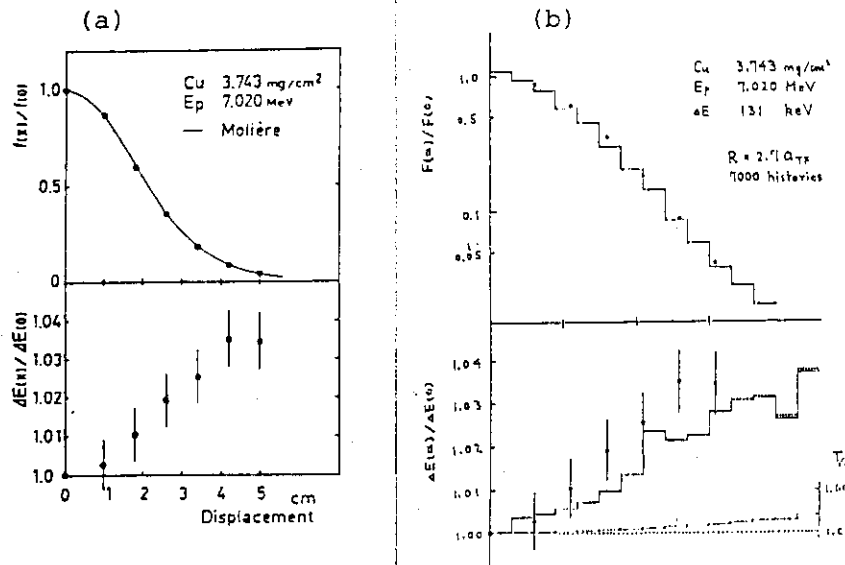


図3 薄膜を透過した陽子の平均エネルギー損失の散乱角依存性。(a)実験、(b)計算機シミュレーション。

2.5 膜厚依存性

Biersack (Hahn-Meitner-Institute) は、150~800 Å の炭素膜を透過した300, 610 keV He, 300 keV N イオンのエネルギー損失を測定し、厚さを0に外挿したときに2~3 keV (厚さに換算すると40~70 Å)の余分な損失が残ることを報告し、標的に入った直後の阻止能が何等かの理由で大きくなっていることを示唆した(図4)。ところが、Lennard (CRNL)は、炭素膜を透過したNe イオンを飛行時間法で測定し、全く逆の結果を得た。後者では単一の荷電状態のものだけを測定している等実験条件に違いがあり、真の原因は明らかではない。

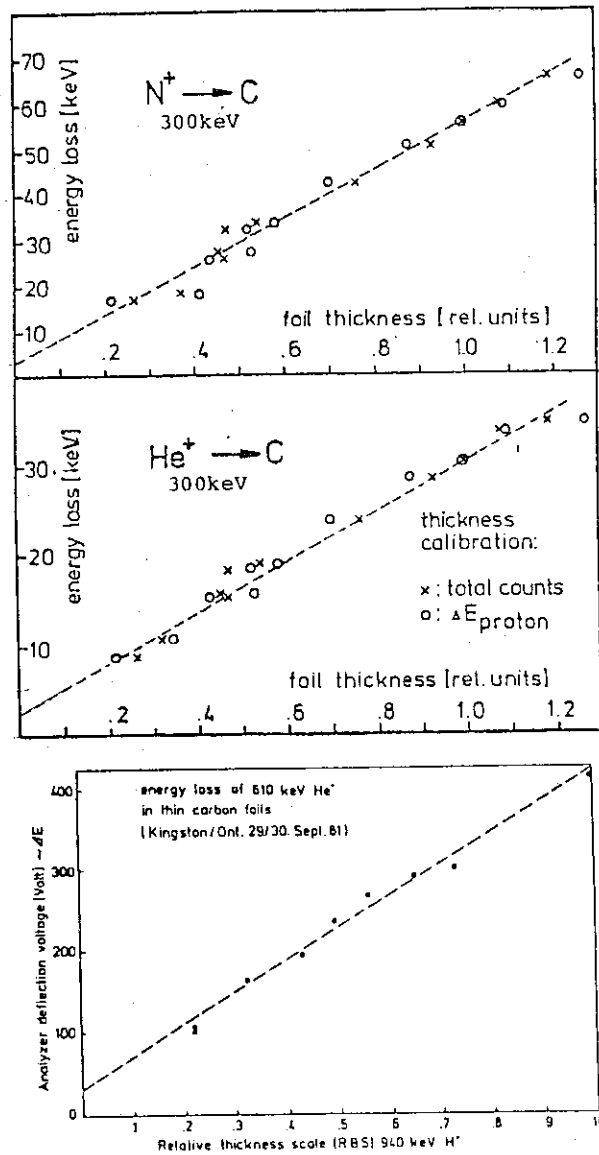


図4 炭素膜を透過した 300-keV N^+ , 300-, 610-keV He^+ イオンのエネルギー損失の膜厚依存性。

2.6 その他

プラスチック中でのイオンの飛跡は、粒子弁別検出器としての利用が考えられるが、飛跡の生成には限定エネルギー損失（一定値以上の二次電子放出を伴う損失を除いたもの）が関与している。道家らは、質量分解能と限定エネルギー損失のゆらぎについての実験結果を、Ritchie は飛跡の構造についての理論を報告した。

Ziegler (IBM) は、全ての単体標的と全てのイオン種について阻止能の実験式を提出し、これまでの全てのデータを 20% 以下の誤差で再現できると報告した。

3. チャネリング

阻止能公式に現われる諸パラメータをチャネリング状態での測定することの意義については前述したが、チャネリング現象自体に関しては大きな話題は出なかった。チャネリングの応用の一つとして、Levi-Setti (Chicago大) は、Ga イオンを用いたイオン顕微鏡について報告した。Ga に浸した W チップから電界放出された Ga イオンを 60 keV に加速し、 ~ 100 nm の細いビームにして試料上をスキャンし、散乱イオンによる像をブラウン管に得た。低エネルギー重イオンであるため、チャネリングの臨界角が数度と大きく、多数の結晶粒がチャネリング条件を満たし、これによる鮮明なコントラストが得られ、試料を傾けると、コントラストの反転が見られた。プローブイオンビームの大きさは将来の改良により 1 桁小さくできる見込みであり、表面解析の他にイオンビームによる微細な加工にも使えるであろう。

4. クラスタ・イオン

Gemmell (ANL) は、分子イオンと薄膜の相互作用についてクーロン爆発、分子イオンとしての透過率、荷電分布、阻止能、ウェイク等に関して概括的な話をした。また、RF イオン源とデュオプラズマトロンイオン源で、得られる分子イオンの核間距離が異なることを示した。

Wegner (BNL) は、 $\text{NCO}^{+,0,-}$, $\text{C}_3^{+,0,-}$, C_4^- , C_5^- , C_6^- , CH_2^+ , H_2^+ , D_2^+ 等の分子イオンの構造をクーロン爆発法で調べ報告した。Levi-Setti は、 $0.3 \sim 1.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と極めて薄い膜を透過した低速 (~ 50 keV) の H_2^+ イオン透過率を測り、22% もの分子イオンの透過を見出した。また H_2^+ ビームをスキャンすることにより透過分子イオン顕微鏡として用い得ることを報告した。

内殻励起における分子イオンの効果は、これまで見出されていなかったが、織田 (東工大原子炉研) らは、 Al_2O_3 薄膜に $1.2 \text{ MeV}/\text{amu}$ の H^+ および H_2^+ イオンを透過させたときの Al-L₂₃-VV オージェ電子収量を測定し、陽子 1 個あたりの収量が分子イオンの場合 60% 増しになっていることを報告した。同時に Al についてはほとんど分子イオン効果がないことも報告された (図 5)。Al と Al_2O_3 とでこのような差を生ずる理由は不明である。

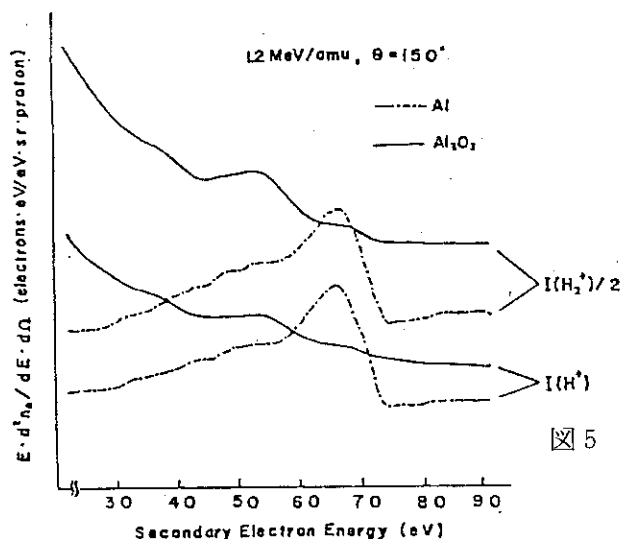


図 5 Al および Al_2O_3 薄膜を透過した $1.2 \text{ MeV}/\text{amu}$ H^+ および H_2^+ イオンにより生じた Al-L₂₃-VV オージェ電子の陽子 1 個あたりの収量。

さらに、織田らは、 \sim MeV 領域内の H^+ , H_2^+ , H_3^+ イオンを炭素膜を透過させた時のバルマー系列発光を測定して中性化率を求め、大きな分子効果を見出した (図6)。

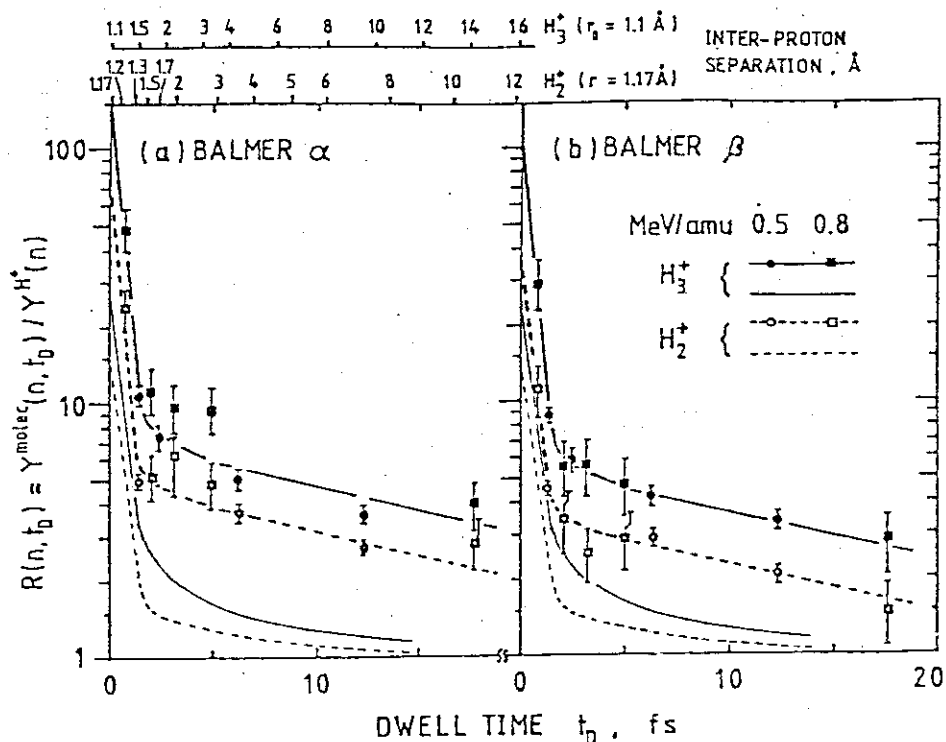


図6 炭素膜を透過した 0.5 および 0.8 MeV/amu H_2^+ , H_3^+ イオンによるバルマー α , β 線発光強度の H^+ イオンに対する比。

5. 荷電分布と表面効果

福沢 (京大工) は、清浄表面から射出した He イオンの荷電分布の測定から電子捕獲断面積を求め、Bohr-Lindhard⁷⁾理論と良い一致を見た (図7)。万波 (京大工) らは、700 keV H_2^+ イオンを表面すれすれ ($\sim 2^\circ$) に入射、散乱 (散乱角 $\sim 3^\circ$) させたときの荷電分布を測定した。垂直入射に比べ、表面付近の滞在時間が 50 倍も大きいにもかかわらず表面効果は見られなかった。

大槻 (早理工) は表面プラズモンを考慮した場合の荷電分布、エネルギー損失について論じ、100 keV H^+ の Ni (100) 表面による 0.5° の glancing 散乱で、15 keV 程度の表面損失が期待されると述べた。

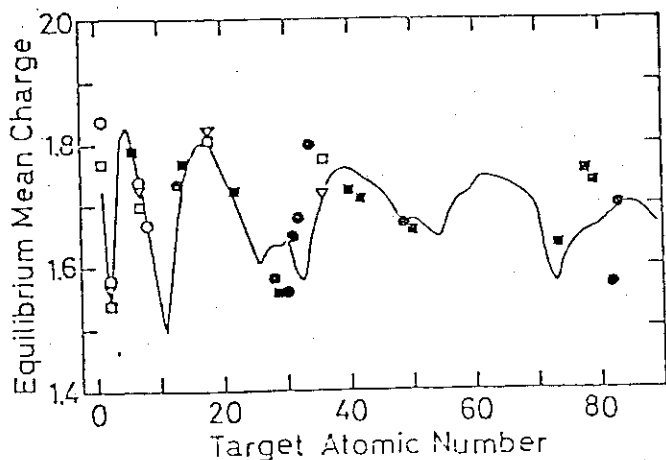


図7 清浄な固体表面から射出した He イオンの平均電荷。

6. コンボイ電子

薄膜をイオンが透過したとき前方に放出される二次電子スペクトルは、オージェ・ピーク、電子・イオン二体衝突によるブロードなピークの他にイオンと等しい速度を中心に特徴的なカusp状のピークが見られる。これはコンボイ電子と呼ばれ、その成因としては、(1)electron-capture-to-the-continuum (ECC), (2)electron-loss-process (EL)および(3)wake-riding-electron (WR)の三つが考えられている。

織田らは、 0.8 MeV/amu の H^+ , H_2^+ , H_3^+ , $^3\text{He}^+$ イオンを $2 \sim 20 \mu\text{g/cm}^2$ の炭素膜に入射し、 $15^\circ \sim 30^\circ$ 方向の二次電子スペクトルを測定した。膜厚が薄い場合には 0° 方向以外にもコンボイ電子が放出されることを見出し、その膜厚依存性、分子イオン効果を調べ、コンボイ電子の主な成因がELであると主張した。

GemmellはECCが起るならelectron-capture-to-bound-states (ECB)も起っているに違いないと考え、ECBによって生じたRydberg原子の存在を調べた。彼は、標的と電子分光器(0° 方向)の間に静電偏向板を入れ、二体衝突ピークは偏向電場によって急速に減少するにもかかわらず、カuspの部分には変化しない成分を含んでいることを見出し、これは、偏向板を中性のRydberg原子として通過した後分光器内の強い電場で電界電離された電子によることを指摘した(図8)。

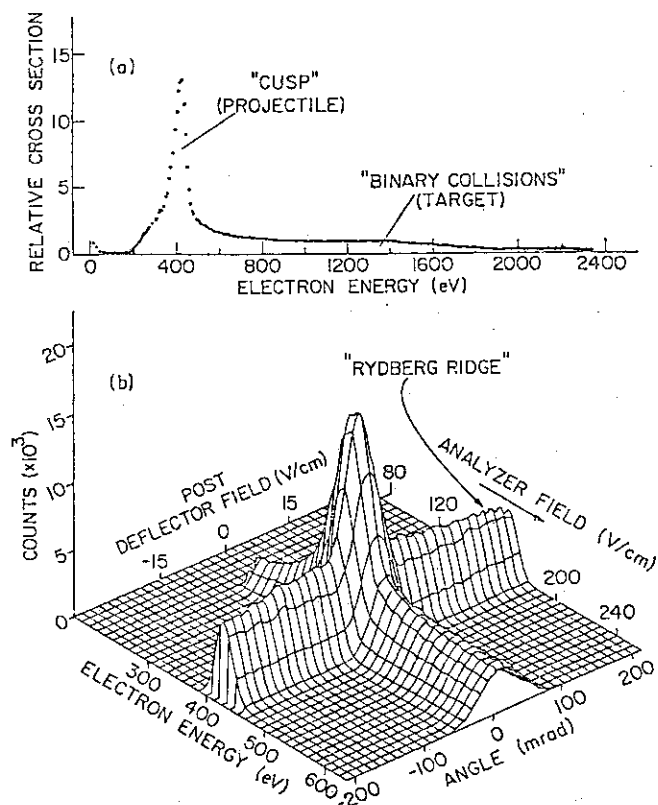


図8 $2 \mu\text{g/cm}^2$ 炭素膜を透過した 3 MeV He^+ イオンにより 0° 方向に放出された二次電子スペクトル(a)およびその偏向電場による変化(b)。

7. おわりに

今回のセミナーでは、実験、理論、データ解析の分野から多数の講演があったが、未解決のまま残された問題が意外に多いように思われる。今後の研究の発展を期待する。尚、セミナーの Proceedings がその後出版されたので参照されたい。⁸⁾

参考文献

1. Bethe, H.A.: Ann. Physik(Leipz.) 5, 325 (1930).
2. Bloch, F.: Ann. Physik(Leipz.) 16, 285 (1933).
3. Bonderup, E.: Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd. 35, No.17 (1967).
4. Ashley, J.C., Ritchie, R.H. and Brandt, W.: Phys. Rev. B 5, 2393 (1972); Phys. Rev. A 8, 2403 (1973).
5. Andersen, H.H. and Ziegler, J.F.: "Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements", Pergamon, New York (1977).
6. Ziegler, J.F.: "Helium Stopping Powers and Ranges in All Elements", Pergamon, New York (1978).
7. Bohr, N. and Lindhard, J.: kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd. 28, No.7 (1954).
8. ORNL Report CONF-820131, (1982).

III・3 イオン照射における損傷の深さ分布

東芝原子力技研 寺澤倫孝

1. はじめに

原子炉材料の高速中性子照射損傷の重イオン照射によるシミュレーションは短い時間で大きな等価照射量が得られることから照射損傷の研究に広く利用されている。高速中性子照射の損傷とイオンでできる損傷の類似点と相異点が詳細に理解されれば、イオン照射が炉材料の高速中性子照射挙動に対する予測及び候補材料の選択において果たすことのできる役割りを明確にすることができる。

イオンと中性子照射の基本的な差は弾性散乱断面積の違いである。中性子ではその断面積は1バーン台であるのに対し、イオンでは約6桁大きくまたイオンエネルギーによって変化する。このため中性子照射では材料中に空間的に広範囲にわたって均一な損傷ができるが、イオン損傷はイオンの透過する深さの函数として変る。そこでイオン照射による損傷（原子変位損傷）の深さ変化などの詳細な情報が要求される。

この調査研究ではイオンの金属材料照射によって材料中に生じた損傷の深さ分布についての実験データを集収する。従来損傷の深さ分布についての実験は実施例が少なく、損傷量の推定は理論、モデルの計算に依存していたが、近年実験データも増えつつあり、それらを相互比較し、モデル計算を評価することにより、各種イオン、各種ターゲット材料に共通の普遍的なスケールング則が得られれば、今後のイオン照射実験に対する情報として有益と考えられる。

2. 損傷分布測定の実験的手法

高速イオンの照射によって固体金属中に作られる照射損傷は照射イオンの種類（原子番号及び質量数）及びエネルギーによりその損傷分布が異なり、通常のイオン照射実験では数10 nm以下のものから数 μm 以上に及ぶものまで広い範囲に分布している。またその深さあるいはターゲット材料の種類により損傷を調べる実験方法も多岐にわたっている。代表的な方法を以下にあげる。

- (A) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 像のステレオ解析
- (B) 表面削りとり TEM 観察
- (C) 断面観察 (Cross Sectioning)
- (D) ラザフォードバックスキタリング (RBS) 解析
- (E) 微小硬度測定
- (F) 点欠陥トラップ水素、窒素などの分析測定

(A)はTEM 観察時に試料傾斜角度を変えて撮影して得られた一対のTEM 像をステレオ解析に

より、損傷欠陥又はその集合体の試料表面よりの深さを測定する方法である。測定する対象には点欠陥及びそのクラスター、ボイド、バブルなどがある。バブルについてはその成長あるいはバブルによるスエリングは注入したガス原子自身の空間分布を反映している場合もあり、損傷分布を評価するには注意が必要である。バブルのデータはこの調査では除外した。

(B)はイオンミリング或は電解研磨法により試料を照射表面から少しづつ一定のステップで削りとり、それぞれの深さでTEM観察を行う方法である。(C)は照射試料の断面を直接観察する方法で、観察にはTEMが使われるが、損傷領域が深い場合は光学顕微鏡も使われる。走査型電子顕微鏡SEMも有力な武器となりうる。

(D)はSi, GaAsなどの単結晶材料について数100 nm以下の比較的浅い分布の測定に広く実施されている。格子原子の変位損傷により生じた結晶のdisorderの深さ分布は1~2 MeV He⁺をプローブとして用いラザフォード散乱によって後方に反射するHe⁺のエネルギースペクトルを解析して求める。

(E)は比較的深い損傷深さをもつ場合に適用される方法で、損傷程度を照射硬化により評価しようとするものである。(F)は水素、窒素などに対して格子欠陥がトラッピングサイトとして働くことを利用して、それらの空間分布から欠陥の深さ分布を求める方法である。

3. 損傷分布の理論計算

高速イオンの照射による変位原子の空間密度を計算するには弾性衝突に消費されるエネルギー密度を求める必要がある。Lindhardらはイオンが固体物質中を通過するときの飛程に対するLSS理論を導入し、イオンのエネルギー損失及び損傷分布についての基本的な計算法を示した。現在、イオン照射損傷の深さ分布計算に汎用されているE-DEP-1コードもLSS理論を基本として展開したものである。この方法ははじめKulcinskiにより提案されたがManning, Muellerにより改良され、FORTRANコードにまとめられた。

E-DEP-1コードは重イオンが非結晶性のターゲット中で停止するまでにターゲット原子に弾性衝突を通して与えるエネルギー分布を計算する。この計算はターゲット原子に与えるエネルギーのゆらぎが飛程のストラグリングに対応しているという考えにもとづいている。平均飛程及びストラグリングはLSS理論により求める。又Lindhardの分配則を使って損傷に寄与しない非弾性過程で失われるエネルギーを損傷形成エネルギーから除いてある。この調査では収集した損傷分布測定データ評価の基準としてE-DEP-1コードによる計算を行い、比較した。

4. 損傷分布データ収集リスト

表1に調査の対象となったイオン種とエネルギー及びターゲット種をリストアップした。表中の分類Sはボイド密度、スエリングに関するもので17件のデータを収集した。分類Dは点欠陥及びそのクラスター(ループなど)を測定したもの、結晶のdisorder, amorphizationを調べたもので54件のデータを収集した。

Dに属する実験は主として室温或は低温で照射が実施されており、照射によって導入された損

表1 損傷分布データ収集リスト

TARGET	ION	ENERGY		REF.	TARGET	ION	ENERGY		REF.	TARGET	ION	ENERGY		REF.			
Silicon	He	30KeV	D	30	Nickel	He	500KeV	S	5,6,7	Copper	Cu	150KeV	D	36			
	Li	30KeV	D	30			Au	150KeV	D		36						
	C	40KeV	D	30				He	1MeV		D	24	He	1MeV	D	24	
		200KeV	D	18				Ni	58MeV		D	22		Ni	58MeV	D	22
		250KeV	D	18				4MeV	D		23						
		350KeV	D	18									Molybde- num	He	50KeV	D	34
		500KeV	D	18										Ni	5MeV	S	15,16
	N	40KeV	D	39									N	2MeV	D	31	
		50KeV	D	22													
	O	220KeV	D	27									Niobium	Ni	3.2MeV	S	4
		300KeV	D	25													
	Ne	40KeV	D	30			SUS-304	Ni	5MeV		S	1	Aluminum	Ni	150KeV	D	26
		80KeV	D	19										Al	100KeV	S	12
	P	220KeV	D	27			-316	Ni	5MeV		S	13	GaAs	N	40KeV	D	38
		250KeV	D											Ne	40KeV	D	38
	Cl	200KeV	D	26			Fe-25Ni-15Cr	Ni	3.5MeV		S	3	WO ₃	K	35KeV		
		300KeV	D	29			SUS-321	Ni	5MeV		S	1			25KeV		
	Si	30KeV	D	40									20KeV				
		2MeV	D	28,21									15KeV				
	Xe	80KeV	D	35			Gold	He	2MeV		D	17	10KeV				
200KeV		D				Xe	150KeV	D	33	7KeV							
Pb	80KeV	D	35			Rb	50KeV	D	33	4KeV							
	30KeV	D	39														
In	30KeV	D	39			150KeV	D	33									
	30KeV	D				Kr	50KeV	D	33								
Au	30KeV	D															
	40KeV	D				150KeV	D	33									
B	30KeV	D				Fe	50KeV	D	33								
	30KeV	D				K	80KeV	D	33								
						Au	80KeV	D	36								
						Hg	150KeV	D	36								

傷の二次的な移動は少なく、原子変位損傷の深さ分布に関する理論計算と直接比較することが可能と考えられる。一方Sに属するボイドスエリングは照射によってできた点欠陥が高温下で拡散し、点欠陥同志の相互作用或は点欠陥の固溶原子、転位、析出などとの相互作用を繰返した結果として生ずる損傷であるため、原子変位損傷の理論計算との直接の比較はできないが、特定深さでのエネルギー損失とスエリング値の比、損傷最大値を与える深さなどは、ボイド形成のメカニズムを考察するうえで重要である。

ボイドスエリングの深さ分布

イオン照射による金属材料のスエリング研究資料から、ボイドの深さ分布を調べた実験データのうち、代表的な例を図1から図8に再現した。図中にはE-DEP-1コードの計算による損傷曲線 damage curve を比較のため併記した。RP及びDRPは入射イオンのターゲット中での飛程(投影飛程)及びストラグリングで μm の単位で示した値である。ターゲットの材料はNi(10件)及びステンレス鋼(7件)が大部分であり、他にはMo, Nb, Al がそれぞれ1件毎である。全資料の結果を概括すると、

- (1) ボイドスエリングの最大値を示す深さ（ピーク深さ）はE-DEP-1の損傷曲線のピークより若干深くなっているデータが多いが、その差は大きくはない。良い一致を示すデータもある。
- (2) スエリングの単位付与エネルギー（energy deposition）に対する割合は、表面近傍でピーク付近に比べ高くなっているデータがあるが、変らないデータもある。逆に低くなったり、ボイド稀薄帯の存在を示す例もある。
- (3) スエリングの値よりもボイド密度の方が損傷曲線に近い深さ分布の傾向を示す場合がある。
- (4) 損傷領域が理論予測と著しく異なるデータがあるが、実験法に問題があって、直接比較できないことが多い。

点欠陥、クラスターなどの深さ分布

図9から図12までに代表的な点欠陥及びそのクラスターの深さ分布の実験データをE-DEP-1と併記して示した。実験はターゲットとしてSiを扱ったものがきわめて多く27件に及んでいる。その他ではAuが8件、Cuが5件、Ni, Mo, Al, GaAsが2件ずつ、Nbが1件、WO₃が7件となっている。実験データは種々の様相を示し、特定の結論を導くのは困難であるが、いくつかの注目される事項を列記すると、

- (1) 比較的高いエネルギーの実験では、データとE-DEP-1曲線は良く似た深さ分布を示すが、損傷の最大値を示すピーク深さで前者が若干深い方にずれている。
- (2) 高エネルギーのHeはピーク深さがE-DEP-1より深くなっているが、理論計算の高いエネルギー限界を超えているため、この部分に対する補正を考慮すべきである。
- (3) 低エネルギーの実験データでも損傷のピーク深さは大略一致している。但し、表面近傍で減少する例が多い。

5. おわりに

固体金属のイオン照射による損傷の深さ分布についての研究を文献調査したが、この分野の実験的研究はまだ緒についたばかりで、データの数が不十分であることは否定できない。特にイオン、ターゲットの種類が非常に限られているため、統一的な解釈を加えるうえで問題である。

損傷ピークの深さについては理論とのずれを明確にするために実験の精度の向上も必要であろう。一方、E-DEP-1コードについては、ずれの補正とその物理的解釈が望まれる。E-DEP-1コードを低エネルギー領域へ拡張することもひとつの課題で、WSS理論、或はBriceコードとの比較と併せて今後進める必要がある。高エネルギーでは電子的阻止能の補正が望まれる。イオン照射損傷の実験データの不足を補って、深さ分布の考察を進めるため、飛程、ストラグリング及び阻止能の実験データを広汎に整理することが望まれる。

スエリングの深さ分布の実験データは本来、単に原子変位損傷のみでなく、高温における点欠陥の拡散、固溶原子、転位、析出などとの相互作用さらに照射偏析、析出をも考慮して解釈されるべきものである。特に表面近傍の浅い部分におけるこれらの効果についてデータの蓄積と併せて、理論的検討が望まれる。

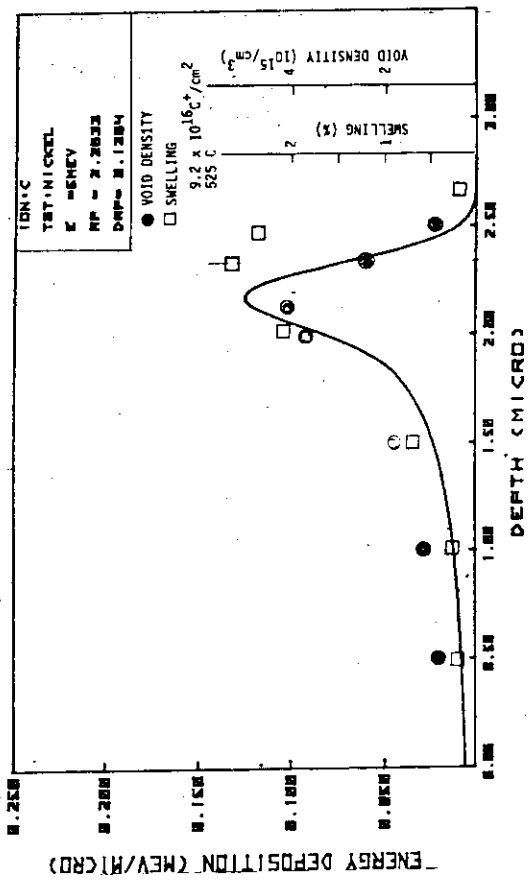


図3 5 MeV C⁺→Niにおけるボイドスエリング

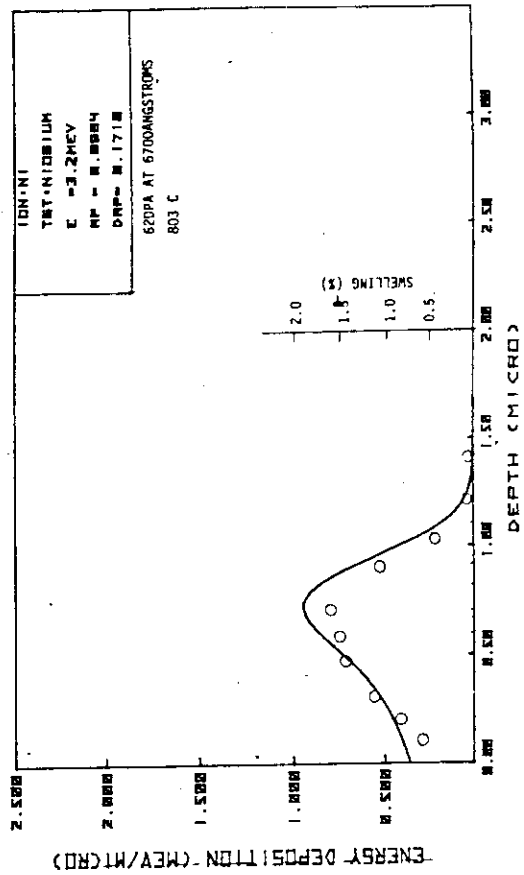


図4 3.2 MeV Ni⁺→Nbにおけるボイドスエリング

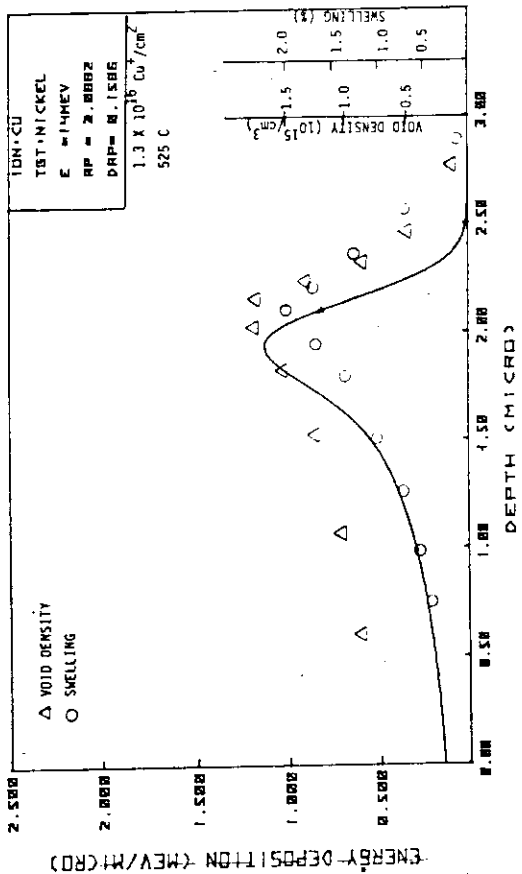


図1 8.1 MeV Al⁺→Niにおけるボイドスエリング

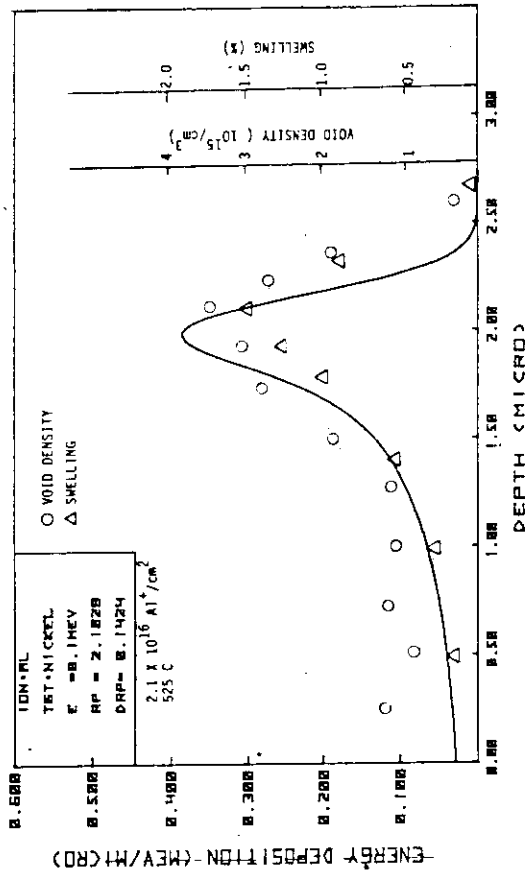


図2 14 MeV Cu⁺→Niにおけるボイドスエリング

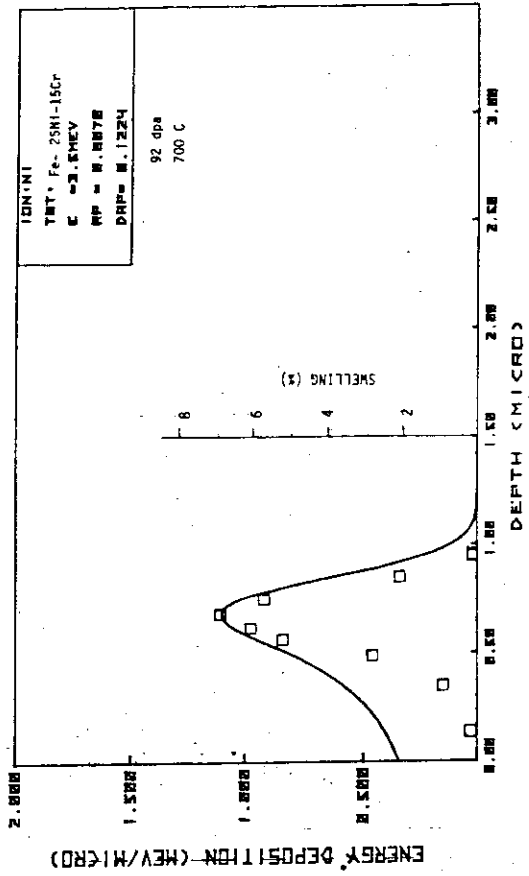


図7 3.5 MeV Ni⁺ → Fe · 25Ni · 15Cr におけるボイドスエリング

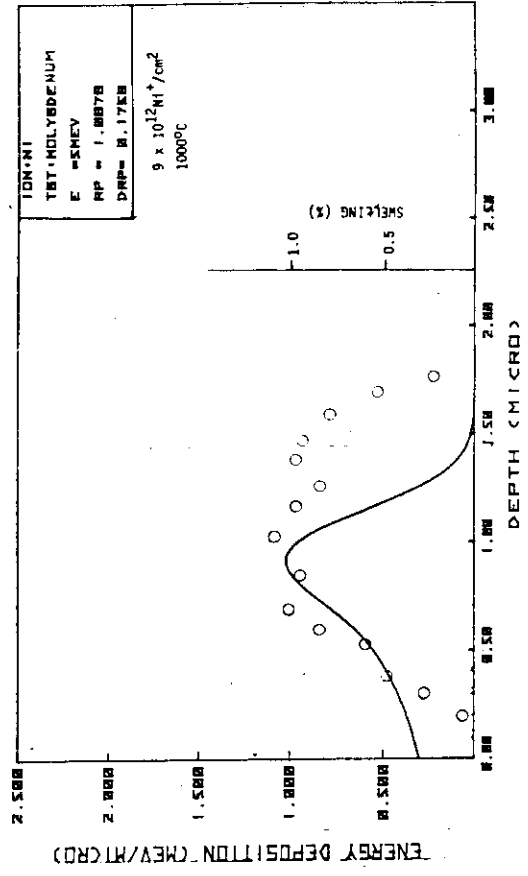


図8 5 MeV Ni⁺ → Mo におけるボイドスエリング

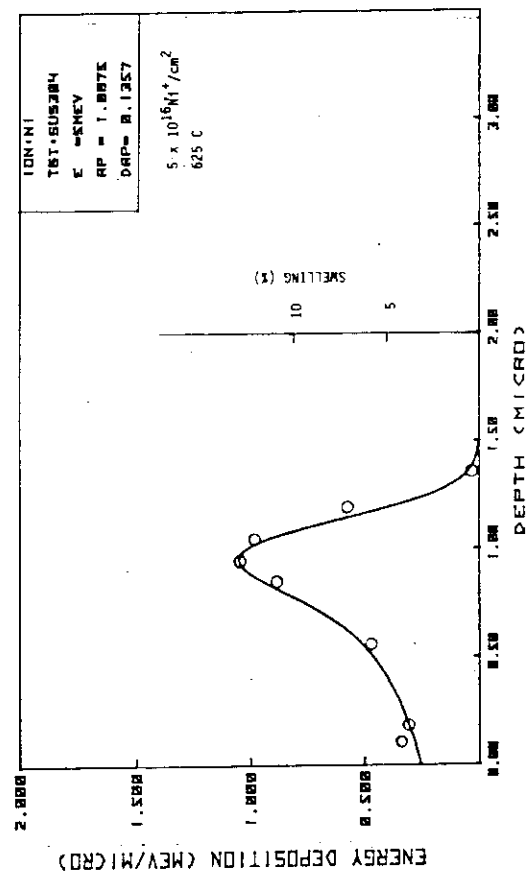


図5 5 MeV Ni⁺ → SUS304 におけるボイドスエリング

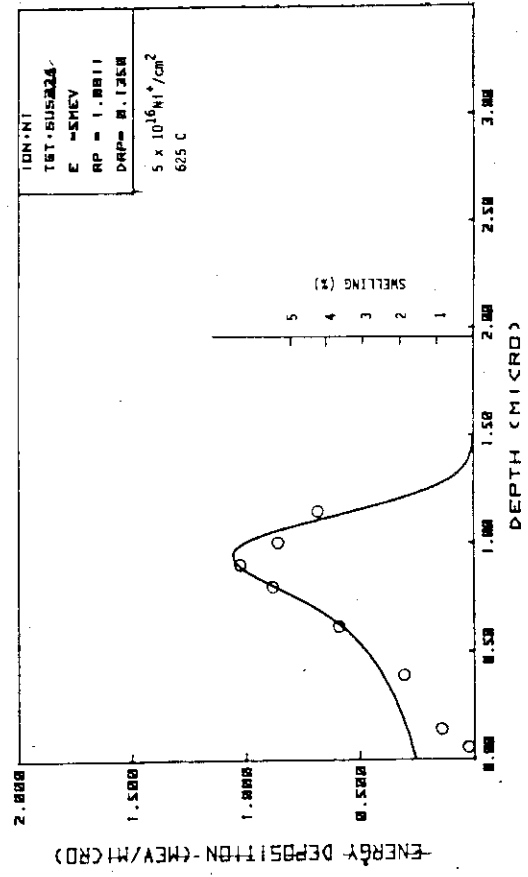


図6 5 MeV Ni⁺ → SUS321 におけるボイドスエリング

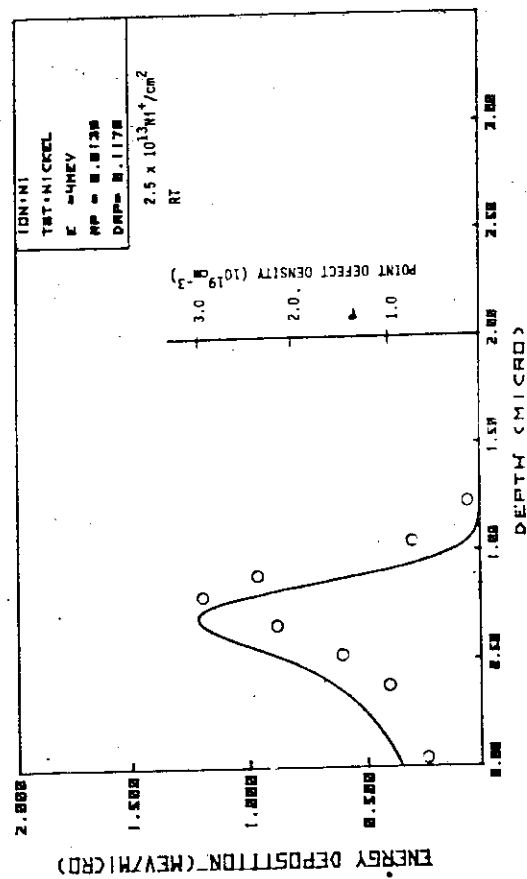


図9 4 MeV Ni⁺ → Niにおける欠陥密度

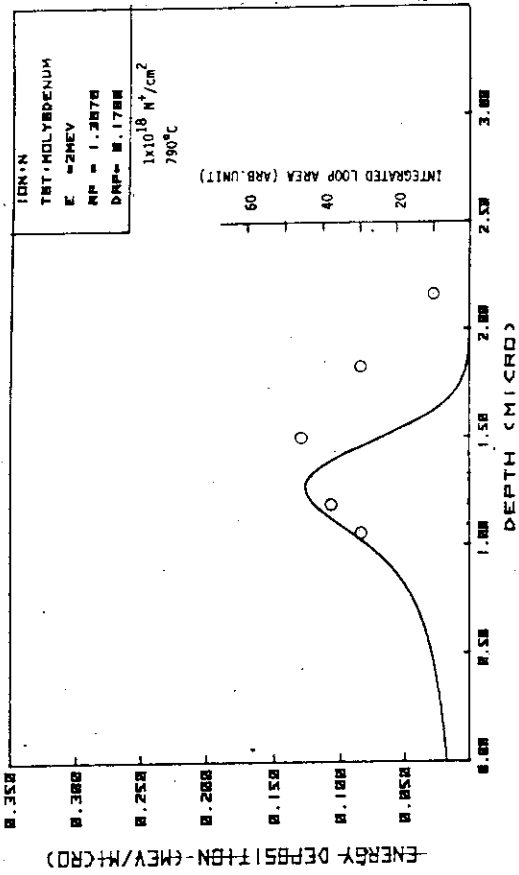


図11 2 MeV Ni⁺ → Moにおけるループ総面積

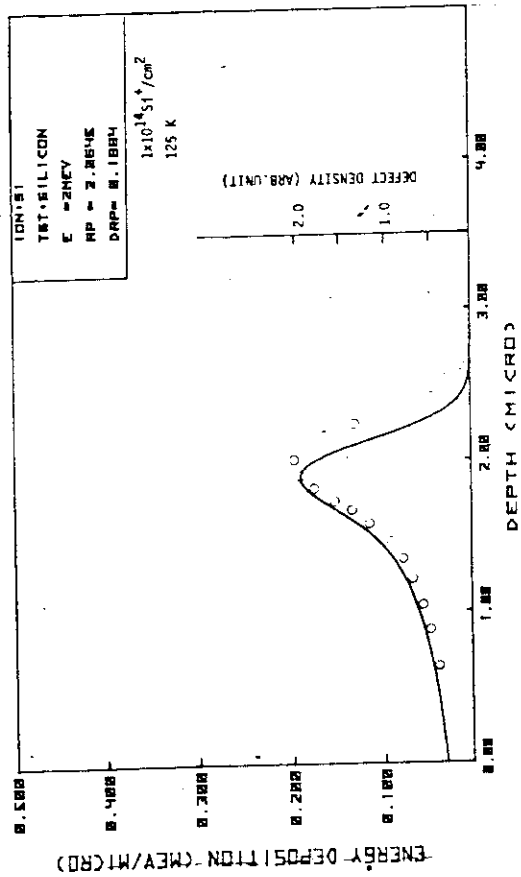


図10 2 MeV Si⁺ → Siにおける欠陥密度

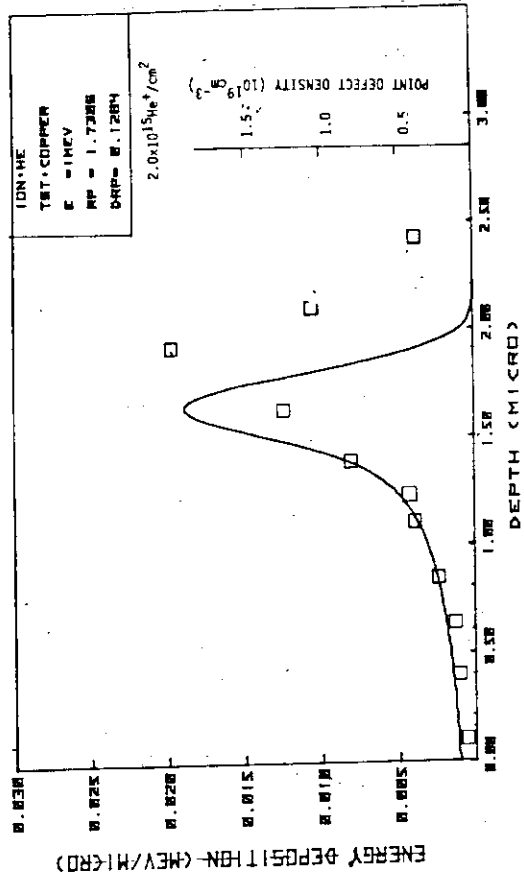


図12 1 MeV He⁺ → Cuにおける欠陥密度

参考文献

- 1) Johnston W.G., Morris W.G. and Turkalo A.M.: Proc. Int. Conf. Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale 1977, 421-430
- 2) Whitley J.B., Kulcinski G.L., Smith, Jr. G.L. and Wilkes P.: UWFDM-252
- 3) Diamond S., Bleiberg M.L., Baron I.M., Bajaj R. and Chickering R.W.: Proc. Int. Conf. Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactor, ORNL 1976, 1-207-1-229
- 4) Loomis B.A., Taylor A. and Gerber S.B.: *ibid*, 1-93-1-105
- 5) Fenske G., Das S.K. and Kaminsky M.: J. Nucl. Mater. 85 & 86, 707-711 (1979)
- 6) Fenske G., Das S.K. and Kaminsky M.: J. Nucl. Mater. 80, 373-378 (1979)
- 7) Fenske G., Das S.K., Kaminsky M. and Miley G.H.: J. Nucl. Mater. 76 & 77, 247-248 (1978)
- 8) Whitley J.B., Kulcinski G.L. Wilkes P. and Smith Jr. H.V.: J. Nucl. Mater. 79, 159-169 (1979)
- 9) Whitley J.B., Kulcinski G.L., Wilkes P. and Billen J.: J. Nucl. Mater. 85&86, 701-706 (1979)
- 10) Lee E.H., Mansur. K. and Yoo M.H.: J. Nucl. Mater. 85&86, 577-581 (1979)
- 11) Fenske G., Das S.K., Kaminsky M. and Miley G.H.: Trans. Am. Nucl. Soc., 28 196-197 (1978)
- 12) Rusbridge K.L.: J. Nucl. Inst. and Meth., 182/183, 521-529 (1981)
- 13) Lauritzen T., Konze G.M., Bell W.L. and Appleby W.K.: Journal of Microscopy, 116, Pt 1, 65-76 (1979)
- 14) Fenske G., Das S.K., Kaminsky M. and Miley G.: J. Nucl. Inst. and Meth., 170, 465-470 (1980)
- 15) Brimhall J.L. and Henager, Jr. C.H.: Trans. Am. Nucl. Soc., 26, 179 (1977)
- 16) Bradley E.R. and Brimhall J.L.: Trans. Am. Nucl. Soc., 26, 179-180 (1977)
- 17) Pronko P.P.: Nucl. Inst. and Meth., 132, 249-259 (1976)
- 18) Feldman L.C. and Rodgers L.C.: J. Appl. Phys. 41, 3776-3782 (1970)
- 19) Baranova E.K., Gureev V.M., Martynenko Yu. V. and Starinin K.Y. Sov. Phys. Semicond. 13(10) 1176-1177 (1979)

- 20) Tsaur B.Y., Matteson S., Chapman G., Liao Z.L., and Nicolet M.A.:
Appl. Phys. Lett. 35(10) 825-828 (1979)
- 21) Heidemann K.F. and Kappert H.F.: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 46:
Chapter 8, 492-499 (1979)
- 22) Abroyan I.A., Zitta N.F., Konyshev V.V., Titov A.I., and
Khlebalkin A.V.: Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 40, No.8, 170-173
(1976)
- 23) Narayan J. and Oen O.S.: Proc. Workshop on Correlation of Neutron
and Charged Particle Damage, ORNL CONF-760673, 356-368 (1976)
- 24) Narayan J., Noggle T.S. and Oen O.S.: ERDA-C-751006, 90-97 (1976)
- 25) Baeri P., Campisano S.U., Ciavola G., Foti G. and Rimini E.: Nucl.
Inst. and Meth., 132, 237-240 (1976)
- 26) Picraux S.T. and Follstaedt D.M., Baeri P., Campisano S.U., Foti G.
and Rimini E.: Rad. Eff. 49, 75-80 (1980)
- 27) Roosendaal H.E., Weick M., Hubbes H.H. and Lutz H.O.: Rad. Eff. 45,
19-28 (1979)
- 28) Kappert H.F., Pfannkuche N., Heidemann K.F. and Kaat E.te: Rad.
Eff. 45, 33-44 (1979)
- 29) Cembali F., Galloni R. and Zignani F.: Rad. Eff. 26, 161-171 (1975)
- 30) Thompson D.A., Robinson J.E. and Walker R.S.: Rad. Eff. 32, 169-175
(1977)
- 31) Evans J.H.: Rad. Eff. 8, 115-120 (1971)
- 32) Thompson D.A. and Walker R.S.: Nucl. Inst. and Meth. 132, 281-284
(1976)
- 33) Rault M.O., Bernas H. and Chaumont J.: Phil. Mag. A39, 757-783
(1979)
- 34) Anttila A., Hirvonen J. and Hautala M.: Phys. Rev. 23, 1082-1808
(1981)
- 35) Christodoulides C.E., Kadhim N.J. and Carter G.: Rad. Eff. 52, 225-
234 (1980)
- 36) Norris D.I.R.: Atomic Collision Phenomena in Solids, 97-110 (1970)
- 37) Picraux S.T., Bottiger J. and Rud N.: Appl. Phys. Lett., 23, 179-
181 (1976)
- 38) Ahmed N.A.G., Christodoulides C.E. and Carter G.: Rad. Eff. 52,
211-224 (1980)
- 39) Thompson D.A., Golanski A., Haugen K.H. and Stevanovic D.V.: Rad.
Eff. 52, 69-84 (1980)
- 40) Ahmed N.A.G., Christodoulides C.E. and Carter G.: Physics Letter
69, 431-435 (1979)

III・4 中性子低温重照射効果の諸問題

京大炉 中川益夫

極低温下で点欠陥生成が飽和に達するまで重照射を続けるとどうなるか？この単純ながら未知の課題は、すこぶる労力と金のかかる実験テーマであるが、近年照射データが各種金属について蓄積しつつある。或る種の金属、例えば Al や Cu などは比較的豊富なデータが既にあるが、一般的には同一照射条件の下で各種材料の重照射効果の比較検討を行う仕事は、ようやくはじまったばかりのようである。

さて、1981年11月、次の二つの国際会議が相次いで開催された。

中性子照射効果国際会議（アルゴンヌ国立研／シカゴ）¹⁾

金属中の点欠陥相互作用国際会議（山田コンファレンスV／京都）²⁾

そこで、上記会議で発表された最近の成果やトピックスをも紹介しながら、金属の低温重照射効果の到達点と残されている問題点について概観したい。

1. 欠陥生成における飽和現象

高エネルギーの粒子で金属を照射すると、フレンケル欠陥（FD）すなわち、格子間原子と空孔が出来る。照射を続けてゆくと、FDの濃度Cは或る飽和値Csに漸近してゆく。というのは、新たに生成されたFDは既につくられたFDと、たいていはすぐ再結合して消えてしまうからである。³⁾（Fig. 1参照）。しかし、照射を続けてゆくと、濃度Cが大きくなるにつれて同種の欠陥同士でクラスターが形成されてゆき、高エネルギー粒子によるカスケード現象もからんできて、このradiation annealingと呼ばれる効果も単純ではないことがわかる。

この飽和現象は、実験的には例えば、比抵抗測定で調べることが出来るが、 $(\Delta\rho = \rho_F C)$ 、但し ρ_F : FD 一個当たりの比抵抗寄与率) 結

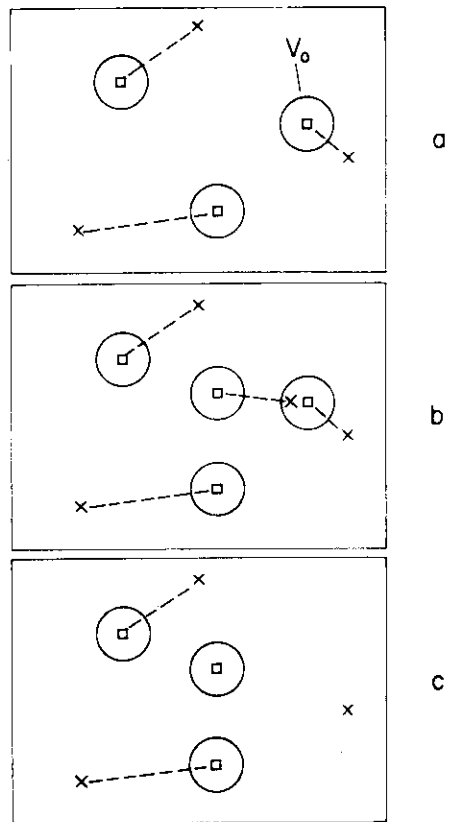


Fig. 1. Spontaneous recombination of a Frenkel defect in the lattice.

x : interstitial. V : vacancy. V_0 : recombination volume. a) Initial defect state. b) Production of an additional Frenkel defect. The new interstitial is produced within the recombination volume of a previously existing vacancy and will recombine with it. c) Final defect state (after G. Duesing et al³⁾).

"Some Problems in the Effects on Heavy Irradiation of Neutrons at Low Temperatures"
KUR, Masuo Nakagawa

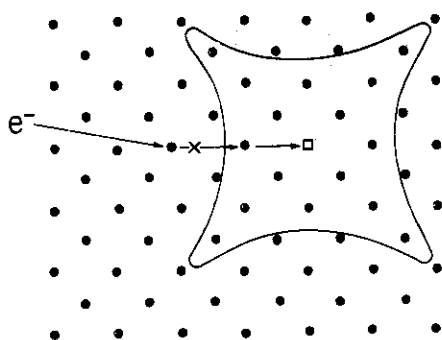


Fig. 2. The incident electron e^- transfers a subthreshold recoil energy to the indicated lattice atom. By this the nearby Frenkel defect (symbol \times) can be annihilated (after G. Duesing et al¹²).

論から先に言うと ρ_F が一定値ではなく、濃度 C に依存することも考慮に入れる必要のあることが、上記アルゴンヌの会議でも議論された。普通、電子線照射の場合、クラスターになっても $\Delta\rho = \rho_F C$ は良く成り立つと信ぜられている。

理論的には空孔のまわりに体積にして v_0 の空間があって (v_0 : Spontaneous recombination volume, 自発再結合体積) この v_0 内に格子間原子が飛び込んでくると再結合が起るとして方程式を立て、高濃度の場合この v_0 の重なりあいも考慮して、 σ_d をはじき出し断面積とすると

$$\frac{d\Delta\rho}{d\phi t} = \sigma_d \rho_F \left(1 - \frac{v_0 \Delta\rho}{\rho_F}\right)^2 \quad (1)$$

と書きあらわせる⁴⁾。

更に Fig. 2 で示したように、sub-threshold recoil energy による再結合をも考慮し、higher-order の重なりあいをもとり入れると、

$$\frac{d\Delta\rho}{d\phi t} = A + B\Delta\rho + C\Delta\rho^2 + D\Delta\rho^3 \quad (2)$$

が一般式として成り立つ。 $d\Delta\rho/d\phi t = 0$ で飽和に達するが ($\Delta\rho_s$, 或いは飽和濃度 C_s), v_0 は一次近似として $v_0 = \rho_F / \Delta\rho_s$, で与えられる。しかし v_0 の値は、① $\Delta\rho_s$ が低線量実験結果からの外挿値であること。② ρ_F の値が未確定で、文献毎に採用される値がちがうなどの事情も反映して、実に大きくばらついているのが現状である。この点重照射による実験データの蓄積が必要であるが、更に、原子炉照射の場合は、電子線照射の理論の延長だけでは実験とかなりズレてくる面もあるので、理論面の改善も必要である。

2. 比抵抗変化

代表的な fcc 金属の低温原子炉照射による比抵抗測定例としてはユーリッヒのグループによるもの⁵⁾ ($\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_s = 43 \sim 60\%$), アルゴンヌのグループによるもの⁶⁾ (同 $12 \sim 40\%$) が比較的多種類の試料をほぼ同一条件下で照射した例である。

他方筆者らはミュンヘン炉において従来の照射量を上廻る 2 ~ 5 倍の照射線量で fcc 金属 (Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt および Au, $\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_s = 50 \sim 93\%$) および non-fcc 金属⁷⁾ (Fe, Mo, Ta, W, Zr および Sn, 同 $13 \sim 91\%$) の照射結果を得たので、Fig. 3~5 にこれを示した。各図の上半分は横軸を ϕt , 縦軸を比抵抗変化 $\Delta\rho$ で示したいわゆる生成曲線である。下半分はその微分形で、横軸に $\Delta\rho$, 縦軸に $d\Delta\rho/d\phi t$ をとったもので、飽和に近づく様子が詳しい。図中 ϕt は

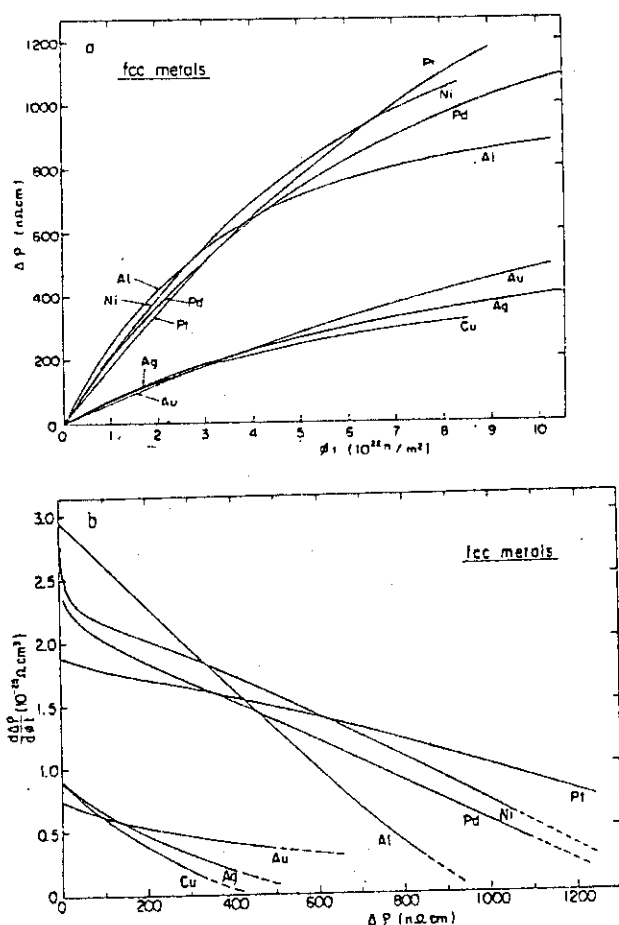


Fig. 3 Dose curve results for fcc metals. (a) Irradiation-induced resistivity increment $\Delta\rho$ vs. fast-neutron dose ϕt . (b) Production rate curves $d\Delta\rho/d\phi t$ vs. $\Delta\rho$. Transmutation corrections have not been performed. Broken lines are simple extrapolations (summarized data from Nakagawa et al. 7)).

速中性子線量 ($E \geq 1\text{ MeV}$) で、熱中性子、共鳴中性子線量は一応無視している。熱中性子の寄与分は初期損傷生成率で比べて、Al で 0.5% 以下、Ni 44%, Cu 2.5%, Pd 2.1%, Ag 10.3%, Pt 3.1%, Au 10.7% で Ag と Au が大きい。⁹⁾

Fig. 3 に代表的な fcc 金属の例を示した。Fig. 3-b から飽和微分曲線は大きく 3 つに類別できよう。一つは、Cu, Ag, Au のグループで、下に凸の曲線を描く。Au が 4.2K でも欠陥が動くことを別にすれば、前記(2)式に比較的良好にフィットする。⁷⁾ 直線からのズレ具合から再結合体積の重なり合いが相当大きいことがわかる。Ag, Au の場合には、Table 1 に示したように、重照射で核転換の結果生ずる異種原子 (FA) の比抵抗寄与もきいてくる (差し引くと、少し急勾配になる)。

次に第二のグループは Al ではほぼ直線的に降下し、高線量域で直線からのズレつまり再結合体積の重なり合いの効果があらわれる。第三のグループは Pd, Ni, Pt 等で照射初期の急激な立ち下がり (これ

Table I Influence of irradiation-induced transmutations on the dose curves. $c_{\text{max}}^{\text{FA}}$ was the maximum concentration of foreign atoms (FA) at the end of the irradiation (fast-neutron dose ϕt_{max}) and the $\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{FA}}$ were the corresponding resistivity contributions. The last two columns show which fractions of the experimental $\Delta\rho$, respectively, $\Delta\rho = d\Delta\rho/d\phi t$ (both taken at ϕt_{max}) are due to the FA. Transmutations follow to be essential only for Ag and Au.

Samples	ϕt_{max} (10^{18} n/cm^2) thermal	ϕt_{max} (10^{17} n/cm^2) resonance	ϕt_{max} (10^{18} n/cm^2) fast	Transmutation elements FA	$c_{\text{max}}^{\text{FA}}$ ppm	$\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{FA}}$ $n\Omega\text{cm}$	$\frac{\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{FA}}}{\Delta\rho_{\text{max}}}$	$\left(\frac{\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{FA}}}{\Delta\rho}\right)\phi t_{\text{max}}$
Al (1)	10.19	8.15	8.83	Si	2	0.15	2×10^{-3}	2×10^{-4}
Ni	9.52	7.62	8.25	Co+Fe	160			
Cu (1)	9.80	7.84	8.49	Ni+Zn	34	2.5	8×10^{-3}	2×10^{-3}
Pd	12.07	9.65	10.46	Ag				
Ag (1)	10.07	8.06	8.73	Cd	1200	44.0	0.12	0.26
Pt (1)	10.07	8.06	8.73	Au+Hg	3			
Au	11.83	9.46	10.25	Hg	1500	62.0	0.12	0.26
Fe	9.52	7.62	8.25	Mn+Co	<1			
Sn	11.85	9.46	10.25	Sb	<1			

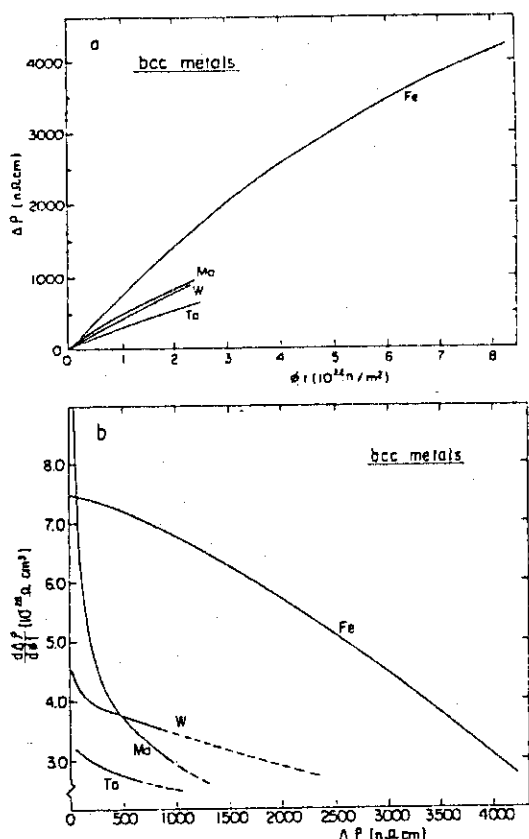


Fig. 4 Dose curve results for bcc metals. (a) Irradiation-induced resistivity increment $\Delta\rho$ vs. fast-neutron dose ϕt . (b) Production rate curves $d\Delta\rho/d\phi t$ vs. $\Delta\rho$. Broken lines are simple extrapolations (summarized data from Nakagawa et al. 8).

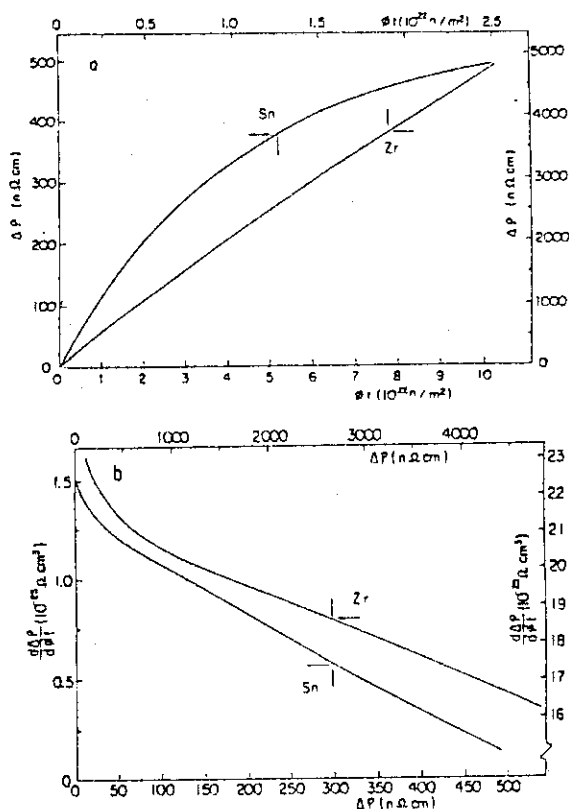


Fig. 5 Dose curve results for Zr and Sn. (a) Irradiation-induced resistivity increment $\Delta\rho$ vs. fast-neutron dose ϕt . (b) Production rate curves $d\Delta\rho/d\phi t$ vs. $\Delta\rho$ (after Nakagawa et al. 8).

は置換衝突によって生じた欠陥が相当遠くまで分散してゆく効果と考えられている)と上に凸の曲線(負曲線)がきわだった特徴である。この負曲線は、従来の理論の延長線上では考えにくく、アルゴンヌでの会議でもとり上げられ、論議された。

負曲線は、或る種の実験条件から出てくる見かけの効果ではないかとの見解もあったが、次に述べるFeなどで他の研究グループによっても追認されてきている。

Fig. 4にbcc金属の場合を示した。Fe以外では照射線量が少ないが、bccの場合も、やはり二つないし三つに類別できるようである。つまりTaを一つの類、Mo, Wを第二の類とし、Feのように明瞭な負曲線は第三の類と考える。FeについてはHorak and Blewitt⁶⁾のデータでも負曲線の傾向はみられるし、最近ではFontenay-aux-Rosesのグループ¹⁰⁾も負曲線を測定している。ミュンヘン炉のBöningはこの負曲線の問題をとりあげ¹⁾Fe, Ni, Co, Alを同時照射したところFe, Niだけが負曲線になったことを示したあと、中性子照射で出来るカスケードが或る程度重なってくると欠陥がループに集合してくると推測され、その結果、欠陥一個当たりの比抵抗が減少するとして、或る種の金属の負曲線は理解できると論じた。

筆者らは、当初はこの負曲線は、磁気的な性質の何らかの形での反映ではと考えたこともあったが、PdやPtでも負曲線があらわれ、Coであらわれないなどの事実から、別の物性に起因するとしなければならないようである。

Fig. 5 には hcp 構造の Zr, tetra 構造の Sn の例を示した。今後は核融合炉材料, 特に高融点金属についての重照射効果の実験データが切望されると同時に, 負曲線の効果が“材料”の観点からどうなのかの検討も必要と思われる。

3. 欠陥の回復

原子炉照射後の回復のデータについては, Fig. 6 に Al, Cu, Pt の場合について, 低線量¹¹⁾, 中線量¹²⁾ および高線量⁷⁾ 照射後の回復をかかげた。

電子線照射の場合, ステージ I での回復が圧倒的に大きい(図中, Duesing et al.³⁾ の曲線)のに比べ, 原子炉照射では, ステージ III ないしそれより高温側での回復が相対的に大きいことは明瞭な差である。

重照射後の回復について, 一般的な特徴を列記すると, 次の通りである。①ステージ I は, そのピーク位置が線量に依存しない。②しかし, 線量が増加するにつれてピーク強度は減少する。これは欠陥の濃度が増えると, 格子間原子はクラスターを形成し, ステージ I の温度では空孔と再結合しなくなる。③ステージ III は低線量照射後は明瞭な二

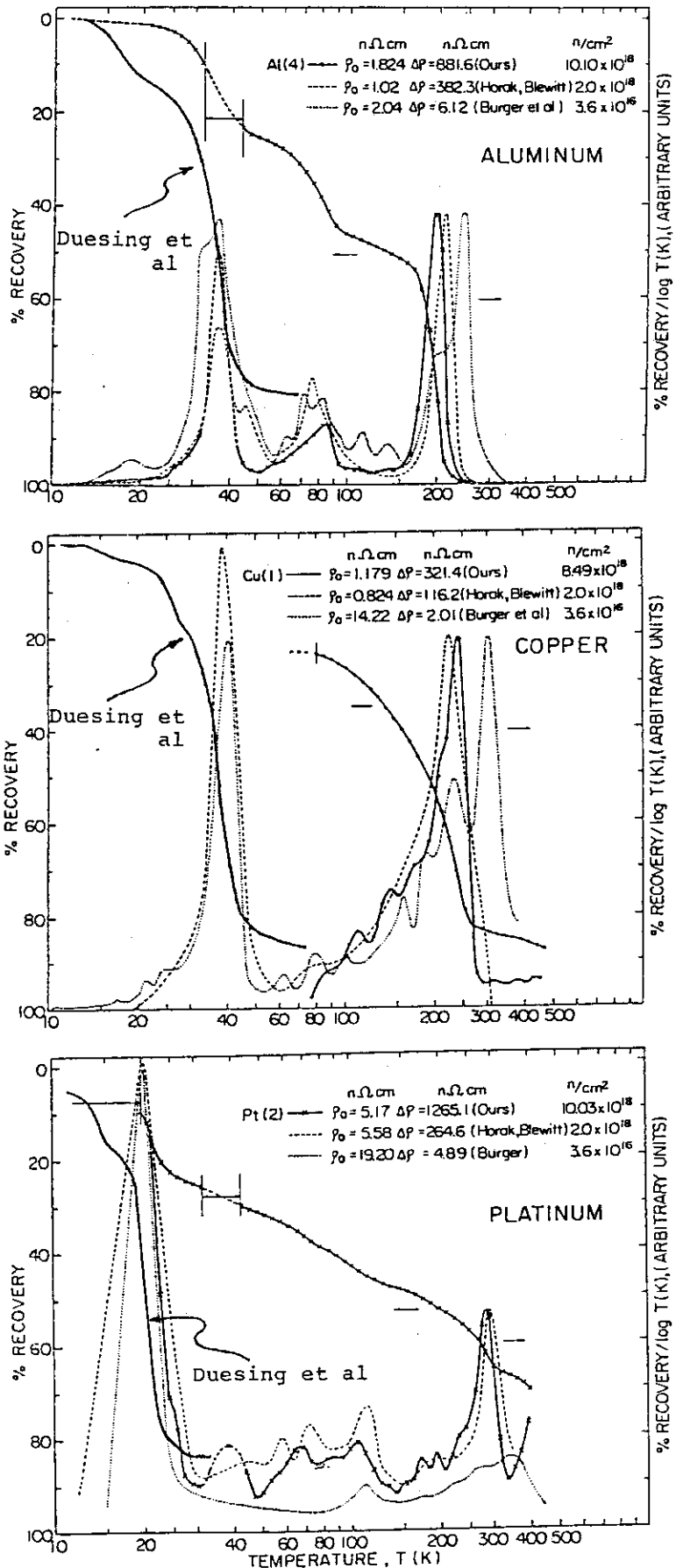


Fig.6 Recovery of defects

つのピークが観測されるがこのうち、高温側のピークは線量が増すにつれ低温側にシフトして低温ピークと一体となってゆく。

低温側ピークは空孔が動きまわって同一カスケード内の格子間原子のクラスターにつかまる相関再結晶と考えられ、高温側ピークは他のカスケードゾーンに入って空孔がつかまる非相関再結晶と言われている。¹³⁾

4. ホール係数

欠陥の形や大きさを見るには、電顕観察等の直接的手段を別にすればX線散漫散乱実験などが有力とされている。しかし、原子炉重照射と散乱実験を組み合わせるのは、経費、時間、労力の点から並大抵の仕事ではないといえる。そこで定性的な情報ながら、より簡便なホール係数測定法が用いられた。¹⁴⁾

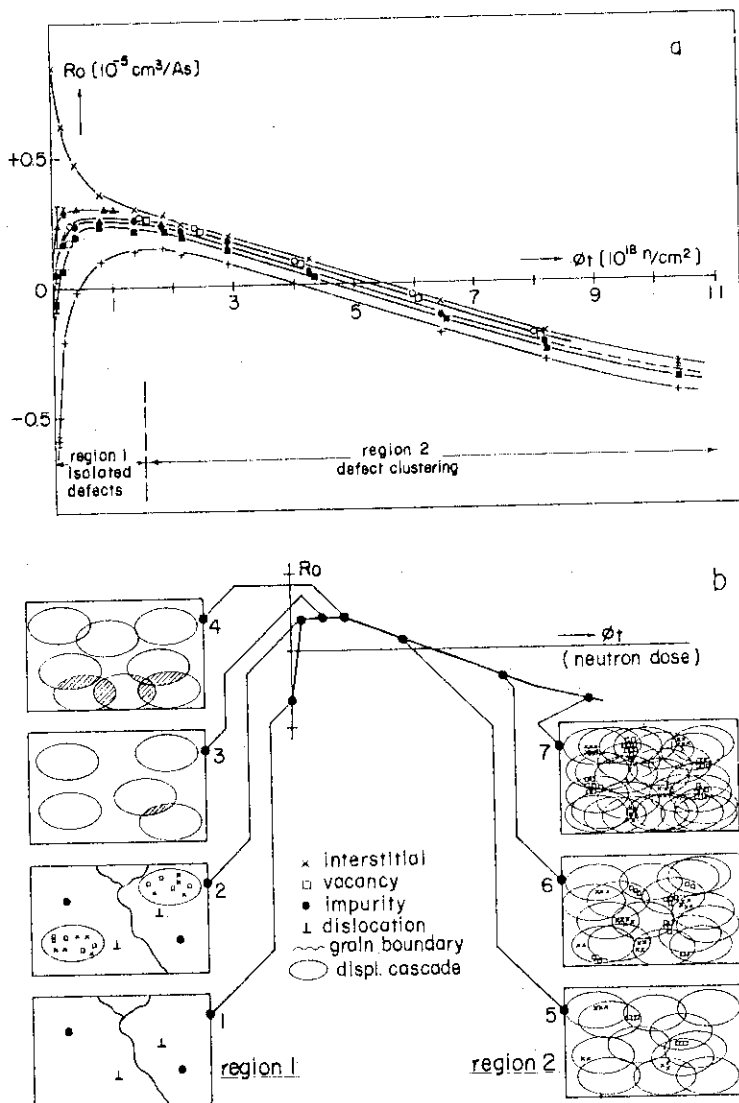


Fig.7 The low-field Hall coefficient R_0 during reactor irradiation of Al at 4.6 K. a) Plot of R_0 vs fast-neutron dose ϕ_f . The symbols of the samples, see Ref. 26. b) Schematic representation of the low-field Hall coefficient R_0 vs ϕ_f together with 7 sketches showing the assumed underlying defect situation (after K. Böning et al.¹⁴⁾).

Fig. 7-aはAlを 10^{19} 程度まで照射した場合のホール係数測定結果で、 $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ 程度までは中性子照射によって出来るカスケードがまだほとんど孤立している段階である。照射量が $2 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ を越えるあたりから、カスケード・ゾーンの重なりあいが始まり、カスケード内でもクラスターの形成が加速される。

Fig. 7-bは、重照射でカスケード・ゾーンが多重に重なりあうまでの様子を模式的に示したものである。得られた結果を箇条書きすると、次の通りである。

① 同一カスケード内でのFDのクラスタリングはAlの場合にはたいして起らない。それは原子炉照射と電子線照射（いずれも低温照射）で R_0 に大したちがいが認められないことからいえる。

② だいたい $\Delta\rho \approx 350 \text{ n}\Omega\text{m}$ 程度まではFDのクラスタリン

グに線量依存性は認められない。つまり、FDクラスタリングの線量依存性があらわれてくるのは、カスケードゾーンが高次に（多重に）重なりあってくるようになってからである。

③ $\Delta\rho > 350 \text{ n}\Omega\text{m}$ ではFDクラスターが主要になってくる。

以上は、ホール係数測定の結果得られたあくまで定性的な知見であって、定量的な議論は、その後、次に述べるX線散漫散乱実験で可能になってきた。

5. X線散漫散乱

最近ミュンヘン大学 Peisl らのグループ¹⁵⁾はAl単結晶を用いて、4.6 K中性子照射後、散漫散乱を測定し (Fig. 8.9.10, Table II) 中性子照射で出来るカスケードの大きさが大体半径50 Å, 欠陥の数にして200個位との結果を得た。カスケード内で欠陥が集合し(クラスター: 半径5 Å, 欠陥数約3個), $2.4 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ 以上の線量でカスケードの重なりが生じてくるとした。

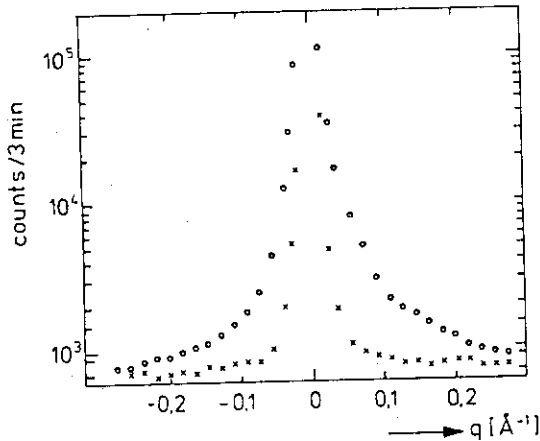


Fig. 8 Diffuse scattered x-ray intensity from Al single crystal near (400) reflection in [100] direction. Circles, after irradiation at 4.6°K with $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$; crosses, after thermal annealing at 200°C.

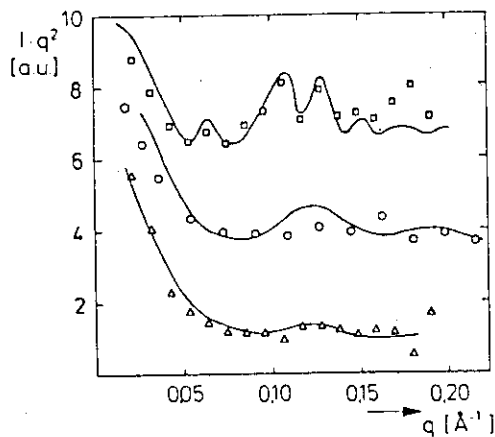


Fig. 10 Huang diffuse scattering intensity from neutron-irradiated Al. The solid lines are calculated from Eq. (2). The plotted points are identified in Table II.

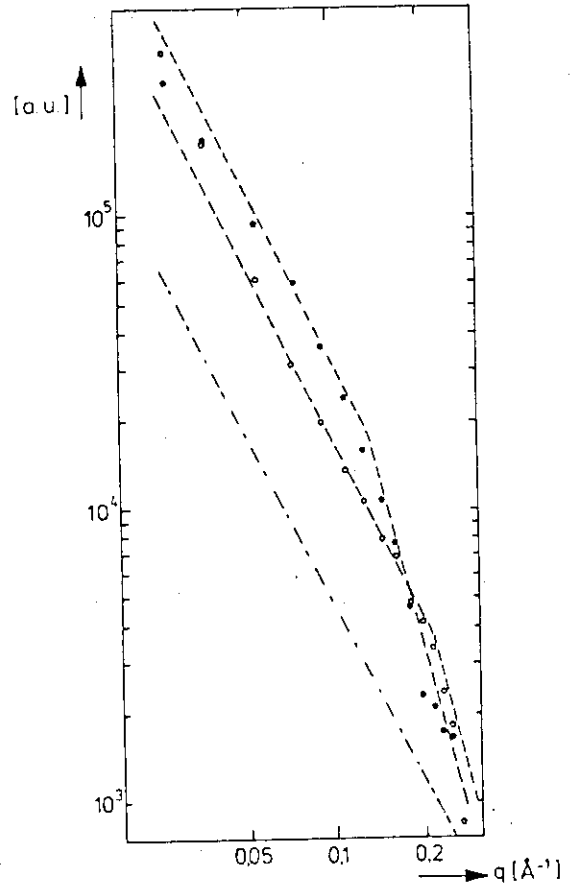


Fig. 9 Defect-induced scattering intensity from Al near (400) in [100] direction. Open circles, after irradiation at 4.6 K with $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$; closed circles, after thermal annealing at 70 K; dash-dotted line, expected intensity for the same defect concentration caused by electron irradiation.

Table II Dose, geometry, resistivity, and c for data shown in Fig.10

Symbol	Neutron dose ($10^{18} \text{ n/cm}^{-2}$)	\bar{G}	\bar{q}	$\Delta \rho$ ($\text{n}\Omega \text{ cm}$)	c
Δ	0.5	(222)	[111]	127	0.32×10^{-3}
\circ	1	(400)	[100]	314	0.8×10^{-3}
\square	2.4	(222)	[111]	446	1.13×10^{-3}

尚, Al に関しては, レビュー的な論文が最近ベルギーの Verbiest and Pattyn によってまとめられている。¹⁶⁾

References

- 1) Intern. Conf. on "Neutron Irradiation Effects in Solids" Argonne National Lab. 9-12 Nov. 1981, J. Nucl. Mater. 108 & 109, (1982).
- 2) Yamada Conf. V on "Point Defects and Defect Interactions in Metals" Ed. J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press (1982).
- 3) Duesing G., Sassin W., Schilling W. and Hemmerich H.: Crystal Lattice Defects 1 55 (1969); 1 135 (1970).
- 4) Wollenberger H.J.: in "Vacancies and Interstitials in Metals" ed. by Seeger A. et al, North-Holland, Amsterdam pp.215-253 (1970).
- 5) Burger G., Meissner H. and Schilling W.: Phys. Stat. Sol. 4 281 (1964).
- 6) Horak J.A. and Blewitt T.H.: Phys. Stat. Sol. 9 721 (1972).
- 7) Nakagawa M., Böning K., Rosner P. and Vogl G.: Phys. Rev. B16 5285 (1977).
- 8) Nakagawa M., Mansel W., Böning K. Rosner P. and Vogl G.: Phys. Rev. B19 742 (1979).
- 9) Coltman R.R., Klabunde C.E. and Redman J.K.: Phys. Rev. 156 715 (1967).
- 10) Dunlop A., Lorenzelli N. and Jousset J.C.: Phys. Stat. Sol. (a) 51 479 (1979).
- 11) Burger G., Isebeck K., Völkl J., Schilling W. and Wenzl H.: Z. Angew. Phys. 22 452 (1967).
- 12) Horak J.A. and Blewitt T.H.: J. Nucl. Mater. 49 161 (1973-74).
- 13) Frois C. and Dimitrov O.: C. R. Acad. Sci. (Paris) 258 5647 (1964).
- 14) Böning K., Mauer W., Pfändner K. and Rosner P.: Rad. Eff. 29 177 (1976).
- 15) v. Guerard B., Grasse D. and Peisl J.: Phys. Rev. Lett. 44 262 (1980).
- 16) Verbiest E. and Pattyn H.: Phys. Rev. B25 5097 (1982).

III・5 重照射損傷を理解するための基礎的過程について

北大工 桐谷道雄

1. まえがき

将来の核融合炉第一壁を含めた照射環境下で十分な特性と安全性を備えて使用し得る材料の開発は直接的に着手されての年月は極めて短い。またD-T反応を代表として発生する高エネルギー中性子による材料の損傷の研究は、その発生装置そのものの開発を目的としているため、試験装置のない段階でその装置を作るための材料の研究が必要という、一言で相反する面を持っている。しかしこの特殊な目的を持った材料の開発も、材料科学の発展の一つの段階としてとらえるならば長い歴史の流れの中にあるとみるべきである。筆者は金属、合金材料の専門に属するため他の材料には極めてうといが、思想は共通であると思われる。

核融合日米協力研究事業の一環としてのRTNS-II (Rotating Target Neutron Source) 中性子照射実験のためLawrence Livermore National Laboratoryへの来米中に本稿を執筆しているため、全く手もとに自前の素材がなく、具体例などを含まないものとなることをおゆるしくいただくこととして、上記の立場から私なりに思っていることを重照射損傷研究に貢献する一立場として記してみたい。

まず筆者が今までと現在どの様にこの課題に関与しているかをみながら課題のむづかしさと方向を探り、次に昨年11月に筆者らが主催して行った「金属の点欠陥およびその相互作用」に関する国際会議の内容を重照射損傷の立場から概観し、おわりにこの種の研究に対する我国と諸外国との体制と思想の異同をみることにしよう。

2. 重照射損傷研究とのかかわり合い

金属中の過飽和の原子空孔が立体的に集合すると空洞(void)となることを最初に観察したのは筆者ではないかと思っている。1960年代初期のことで、急冷したアルミニウム中にそれまでに観察されていた平板状の空孔集合体である転位ループの他に極めて微細な欠陥を見出し、まずこれが試料の汚れ等ではなく試料内部に存在する実体であり、それが空洞であることを確信するまでにはしばらくの時間しかからなかった。しかし転位ループとボイドの分け目が何辺にあるかについてはすぐには明解な答は得られなかった。次の話を挿入しておこう。

その頃、陽電子消滅法が結晶の構造欠陥特に原子空孔型の欠陥に敏感に反応することが予見され、筆者の友人であるArgonne国立研究所のDick Siegelがいちはやくアルミニウムの急冷ボイドに眼をつけて実験を行ったが、彼のアルミニウムにはボイドがどうしても入らない。試料がちがうのではないかと送ってやったがそれでも駄目である。日本ではできて米国ではできない、

"Fundamental Processes Associated with Heavy Irradiation"
Hokkaido Univ., Michio Kiritani

全く変な話であるがこの関係はその後の下村義治氏（現広島大学工学部の執拗な研究も）空孔の核形成に対する水素ガスの重要な役割の存在として明らかになった。追跡調査をしてみると、日本でも梅雨時にはよくボイドができるが、秋や冬にはボイドはあまり上手にはできていない。水蒸気である。水がアルミニウムの表面と反応してアルミニウムを酸化する際に水素がアルミニウム中に送り込まれる。これが空孔集合体の自然の形であるつぶれた型の転位ループに移行するのを防ぎボイドの形成へ導くという話になっていたのである。アルゴン国立研究所のあるイリノイ州はアメリカでも住みにくい湿度の低くないところではあるが、快適に空調された研究室ではボイドができなかったのは道理である。急冷によって導入された過飽和の原子空孔が水蒸気的作用でボイドの形成に至ることが、高エネルギー中性子による損傷がヘリウムガスの生成を介して行われ、これがボイドスウェリングに導くという話といかによく似ているかを指摘しておこう。

一定濃度の過飽和原子空孔と制御された量の水素原子：これから出発していかなる空孔集合体がいかに発生するかを知るために構造欠陥に関するいかなる基礎知識とその反応に関するどのような取扱いの熟練さが必要であるかをみとめることは、現在我々が当面しているこれとは異なるかに複雑な条件を持つ重照射損傷の帰結を知ることのむづかしさを悟るために無駄ではないと思われる。少なくともアルミニウムは全ての金属の中でその原子空孔の性質、その形成とその移動およびその結合度等、が最もよく理解されているものの一つである。この空孔に関する基礎的性質をもとにしてその集合体がいかに形成されるかを解析構築しようとするとき極めて多段の手続きが必要である。過飽和蒸気から液滴の発生をモデルとして発達した核形成成長理論は結晶性物質中の原子単位の反応を取扱うには原理的に不適であること筆者も指摘して来たとおりで、それまでも数々の空孔集合体に対しては行われて来た反応論的取扱いを大きな集合体にまで適用し、膨大な反応方程式を解かざるを得なくなった。この方式は今でこそ照射下での点欠陥間の反応をシミュレートする常套手段となっているが、その頃は試みられた例がなく、計算機のスピードも容量も小さく、空孔は小さくても 10^4 程度の空孔を含むため真正面からは取扱い得ず、大きさをグループ分けして方程式の数を減らしたいわゆる Kiritani's group method で近似を行った。その近似のわるさをつきまわした日本人もいたが、最初の頃の試みとしては成功し、微小集合体における空孔の結合度を半定量的に推定し得るまでに至った。

さてこの空孔集合体形成を実験と解析の両面から長期につき続けた末、筆者はその取扱いにくさに辟易し、超高圧電子顕微鏡を用いて電子照射損傷の実験研究をはじめると、逆に点欠陥集合体を取扱いながらも集合体そのものではなく、これらを形成する単位すなわち格子間原子と原子空孔の単純な性質を抽出することに主力をおくに至った。格子間原子集合体の形成は格子間原子の移動を通して行われる以上その動きの性質を即反映している筈との考えから、集合体核形成の温度依存を格子間原子移動度の温度依存、引いては移動の活性化エネルギーの測定法にまで昇華させ、また空孔の動き得る高温での集合体形成は移動の遅い方の点欠陥、すなわち原子空孔の移動度によって制御されている筈との考え方から、格子間原子集合体の成長速度から空孔の移動度を測定するという一見奇妙な関係に至ることになった。この間格子間原子と原子空孔が等量連続的に導入される照射損傷による欠陥構造発達の解析と取扱い方法の進歩に貢献してきたものと思いたい。

超高圧電子顕微鏡を用いた金属・合金の照射損傷の実験研究は、等量均一に格子間原子と原子

空孔を極めて高い損傷率で導入できることから、各種欠陥の基本的性質の抽出に活用されて来たのは上記の如くであるが、その間転位の上昇運動速度の解析からいわゆる bias factor 算定の有力な手段となるとともに、各種合金における平均の点欠陥の性質を求める有力な手法として評価されつつある。この両者共に現在他のいかなる方法でも抽出の難かしい、重照射損傷の解析には不可欠な基礎データである。また最近では各種合金における照射による溶質原子の再配列をほぼ直接的に観察できることを利用して、照射誘起相不安定および照射誘起偏析の研究に進みつつある。

3. 1981 京都点欠陥国際会議と重照射損傷のかかわり合い

1981年11月16日から20日の5日間京都で「金属の点欠陥とその相互作用」¹⁾に関する国際会議を開催したが、そこに集った研究発表と研究者の動向から、基礎研究と実用重照射研究のかかわり合いを特に諸外国と我国の研究体制および最近の我国での研究の流れと対比してみたい。

発表された200余の論文の内直接照射損傷を取扱ったものが約120編で60%、部分的に扱ったものを含めると70%にのぼり、その内半数は構造欠陥導入の手段として各種の粒子照射を利用したもの、他は損傷そのものを対象としたものである。また論文は半数強が海外から半数弱が日本からの発表で、日本からのものが圧倒的に大学関係からであったのに対して、諸外国は研究所(特に原子力関係研究所)が殆んどであったことはこの稿の最後に研究体制のところでもふれることにしよう。発表論文の内容から二、三の大きな特徴をかかげ、それと重照射研究のかかわりを簡単に記してみよう。

まず金属における点欠陥に関する話題はその中心が点欠陥自体の問題から点欠陥と他の欠陥との相互作用に移って来ていることは明らかで、その第一は点欠陥と溶質原子の相互作用である。この問題を直接に扱った論文が60件にものぼり、関連のものも含めれば会議全体の半数にものぼった。不純物原子の存在として我々の邪魔をしてきた要素が、種類を規定して制御した試料の使用と、より新しく正確な測定手段とによってより信頼できるデータを多く提出できてきたことは、重照射用合金開発において欠くべからざるものとして大いに歓迎される。

次いで、合金の特に高温照射下での特徴的な現象として照射誘起相不安定現象の理論的取扱いの進展と各種照射誘起偏析現象の研究の進展を指摘したい。この問題は連続照射下で格子間原子と原子空孔の定状的な存在のもとでの合金相安定状態を論じるとともに、点欠陥による溶質原子の流れおよび偏析を取扱うもので、均一相としては取扱い得ない合金材料の高温照射下での取扱い方法を確立しようとするものであり、特に強照射下における長期使用材料の開発に貢献しつつある。

もう一つあげたいのは、金属中のガス原子のふるまいについての研究の進歩で、水素、ヘリウム原子等の挙動を原子的サイズの反応として理解する努力が大きく進みつつある。これは核融合炉における損傷と同時に進行するH、Heの生成がいかに損傷構造の発達に重要な働きをするかの基礎データとして不可欠のものであることは言うまでもない。

最後の会議に現われた内容的な特徴としては、高温強照射下における極めて複雑な損傷構造発達の過程を、重欠陥、点欠陥、シンク、溶質原子等のふるまいの総合的な過程として拡散・反応

論的に取扱う方式の確立に対する努力の進歩があげられる。

一方実験的手法としては、従来の電気抵抗測定法、電子顕微鏡法、緩和現象測定法、X線散漫散乱法、等が大きく改良向上に見直し使用されていることはもとより、PAC (Perterked Angular Correlation)、Mössbauer 分光法、 μ -SR、陽電消滅法など核的手法が大きく活用されはじめて来たことがあげられるが、これらは本稿の主題ではないので他にゆずろう。

さてこのような研究がどこの国のどこの様な研究機関でどの様な研究グループによって行われて来ているかをみてもみることは、興味深く教訓的である。先にも述べたように、この種の会議に現われる主役たちが諸外国からは原子力関係の研究所から、日本はその関係は極めて少なく大学関係が多いことをもう少し具体的にみてみよう。上には例としてはあげなかったが高温での空孔の性質を追っているものとしては米国Argonne原子力研究所のグループ、上に述べた内容的特徴と並行してしてみると、まず点欠陥と溶質原子の相互作用について注目されるのは西独ベルリンのHahn Meitner 研究所、Radiation induced Phase instabilityについてはフランスRoseの原研の行った理論的發展とArgonne研究所の実験、金属中のヘリウム等の性質については西独Jülich原子力研究所のグループの理論実験両面からの研究、損傷構造発達の理論的解析法については英国Harwell原研の長期にわたる進展、等がぬきんでている。これらの全てにみられる特徴は極めて明確で、諸国における原子力関係研究所での基礎的研究に対する財政のしめつけがきびしいとは言いながらも、実験屋と理論屋が協力して行い得る地盤を未だに持ち得ていることを示している。

上記に照して我国の状況をもてみると、筆者も含めて万全の努力は行っており、筆者は上記の全ての課題を含めて8項目の発表を行い好評であったとは思っているが、全て光っていても小粒の感がある。原因の一つは実験研究とその解析および理論的發展の全てを小グループで行わねばならないシステムから来ていると思われる。この単一人または単一小グループによる研究の進展は、分業協力による各部署に対する本質的な理解の欠陥という欠陥のないことは筆者の極めて好むところではあるが、国際的にも先導的な役割をはたすには荷が重すぎるのではなからうか。

この様な見方で諸外国のやり方と我国の方式を(限られた分野についてはあるが)みてみると、我国の原研はそのどちらの特徴も持っていないのではないかの気がしている。

さて、この研究グループにおける筆者の本務は電子顕微鏡を用いた研究の調査にあり、先年度のイオン照射による研究の調査に引続いて本年度は中性子、電子その他の粒子による照射も含めて約500編の研究論文を抽出分類調査したのであるが、その報告は別途印刷されることとして、在来中での執筆を終ることとしたい。

Reference

Yamaoka Conf. V on "Point Defects and Defect Interactions in Metals" Ed. J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press (1982).

III・6 スパッタリングの現状と諸問題

岡山理大 山村泰道

1. はじめに

スパッタリングの研究は、その歴史が古く、その発端は一世紀以上も前のことである。²⁾その後実用面からの必要性および加速器の急速な発達もあって、多くの実験的および理論的研究がなされてきた。最近では、特に核融合炉壁材やリミッター材の損耗などの原因となることから比較的エネルギーの低い軽イオンスパッタリングに関心が寄せられている。^{2)~5)}

固体にイオンを照射するとイオン・原子間の弾性衝突によって、原子に運動エネルギーが付与される。一次反跳原子はさらに衝突をくり返し、いわゆる衝突カスケードを形成する。1969年にSigmund⁶⁾は、イオン照射によるスパッタリングがこの弾性衝突のカスケードに起因すると考えた。すなわち、スパッタリングを、表面近傍における照射損傷の問題として考え、入射イオン・標的物質の各組み合わせについてイオンの入射エネルギー依存性を統一的に説明できる理論を発表した。Sigmundの理論は、Lindhardらによって発展させられた弾性衝突の断面積⁷⁾や放射線損傷に関する一般理論⁸⁾に基づくもので、このSigmundの理論が、以後の実験的および理論的研究の出発点となっている。

本報告では、Sigmundの理論を出発点にし、Sigmundの理論で説明できる現象とできない現象とを区別しつつ、現在、Sigmundの理論にどのような補正が考えられているかを述べる。

2. Sigmundの理論

Sigmundの理論によると、スパッタリング収量、すなわち、入射イオン1個あたり放出される標的原子の数 Y は、垂直入射の場合

$$Y = 0.042 \frac{\alpha (M_2/M_1) S_n(E)}{U_s} \quad (1)$$

で与えられる。 α は入射イオンの質量 M_1 と標的原子の質量 M_2 の比で定まる定数である。 $S_n(E)$ は弾性衝突による阻止断面積である。 U_s は表面結合エネルギーで、通常昇華エネルギーで置き換えている。いま現在、この仮定は多くの研究者に受けいられているが、実験精度が増すにつれて、検討を要する近似で、特に合金や化合物の場合には偏析や拡散の問題も同時に関与してくるため、現象は複雑である。

Sigmundは、エネルギー E 、法線方向に対して θ の角度で入射したイオンにより発生した衝突カスケードを記述するため、イオンが入射してから時刻 t において層 (x, dx) を速度 $(v_0,$

"Present Status and Some Problems in Sputtering Study"
Okayama Univ. of Science, Yasunori Yamamura

$d^3 \mathbf{v}_0$) で運動している反跳原子の数を与える関数を $G(E, \theta, x, \mathbf{v}_0, t) d^3 \mathbf{v}_0 dx$ で定義した。関数 G を用いると後方スパッタリング収量 $Y(E, \theta)$ は

$$Y(E, \theta) = \int d^3 \mathbf{v}_0 |v_{0x}| \int_0^\infty dt G(E, \theta, 0, \mathbf{v}_0, t) \quad (2)$$

で与えられる。ここに v_{0x} は \mathbf{v}_0 の x 成分で $d^3 \mathbf{v}_0$ の積分は \mathbf{v}_0 が負で

$$\frac{1}{2} M_2 v_{0x}^2 > U_s \quad (3)$$

の範囲で行う。

いま関数 $H(E, \theta, x)$

$$H(E, \theta, x) = \int d^3 \mathbf{v}_0 |v_{0x}| \int_0^\infty dt G(E, \theta, x, \mathbf{v}_0, t) \quad (4)$$

を定義し、 $H(E, \theta, x)$ に関する Boltzmann 方程式を解くと

$$H(E, \theta, x) = \frac{3}{4\pi^2} \frac{F_D(E, \theta, x)}{NC_0 U_s} \quad (5)$$

を得る。ここに $F_D(E, \theta, x)$ は弾性衝突による標的物質へのエネルギー付与の空間分布を意味している。また、 $F_D(E, \theta, x)$ は、イオン照射により生じる標的物質中の欠陥の分布に対応している。この式の重要な点はスパッタリング収量と照射損傷の欠陥分布が一一一対一に対応している事である。

$F_D(E, \theta, x)$ はよく知られた量であるので Sigmund は、 $F_D(E, \theta, x)$ の空間分布を Edgeworth 展開により求め、表面におけるエネルギー付与が

$$F_D(E, \theta, 0) = \alpha (M_2/M_1, \theta) NS_n(E) \quad (6)$$

で与えられる事を示した。

スパッタリング収量の入射角依存性は、とりまなおさず α の θ 依存性であり、 θ があまり大きくない範囲では

$$\frac{Y(E, \theta)}{Y(E, 0)} = (\cos \theta)^{-f} \quad (7)$$

という関係をもつが(6)式により得られる。ここに f はほぼ 1 に近い値をもつ。

Sigmund の公式は、表現の簡単さにもかかわらず、多くのイオン・原子の組合せについての入射エネルギー依存性を統一的に説明することに成功した。しかし、その導出に際して種々の近似を用いておりおのずと適用限界がある。用いられた近似を列挙すると以下のようになる。

- (1) 入射エネルギーは充分大きくカスケード内の反跳原子数及びそのエネルギー分布は、漸近解でもって記述できる。
- (2) カスケード内の反跳原子の速度分布は等方的である。
- (3) $F_D(E, \theta, x)$ の計算に際して非弾性効果は無視できる。

- (4) $F_D(E, \theta, x)$ の空間分布の計算に際して無限大体系を仮定している。
 (5) カスケード内の反跳原子の密度はうすく、散乱は線型的である。
 (6) 表面結合エネルギーは昇華エネルギーで近似できる。

以上の仮定の適用が著しく困難な場合には、Sigmund の理論からのずれが予想される。例えば、低エネルギースパッタリング、軽イオンスパッタリング及び重イオンスパッタリングである。

3. 低エネルギースパッタリング

入射エネルギーが小さくなり、 $E \gg U_s$ の仮定が成立しなくなると Sigmund の公式にいくつかの補正を加えなければならない。なかでも重要なもののひとつは反跳原子の速度分布の非等方性である。そういう状況のもとでは、反跳原子の速度分布は充分ランダムになる前に表面から放出される。すなわち、反跳原子の多くは入射方向の記憶をもっており、速度分布は非等方になる。スパッタリング収量への角度分布の非等方性の影響を計算するには、カスケード内の反跳原子のフラックスから出発すればよい。⁹⁾

反跳原子の速度分布が非等方的であると仮定して Legendre 展開し、その第一項のみを考慮すると反跳原子のフラックスは

$$S(E, \theta, E_s, \theta_s) dE_s d\Omega_s = \frac{3}{2\pi^3} \frac{F_D(E, \theta, 0)}{N C_0} \frac{\cos \theta_s}{E_s^2} \times \left[1 - 2.8 \langle \cos \theta_s \rangle \left(\frac{E_s}{\gamma E} \right)^{1/2} \cos \theta \right] \quad (8)$$

で与えられる。¹⁰⁾ここに E_s は反跳原子のエネルギー、 θ_s は角度で x 軸との角度で表わしている。

表面から放出される時表面結合エネルギーにより、屈折される効果を入れてスパッタリング収量の微分量を求めると

$$\frac{d^2 Y}{dE_0 d\Omega_0} = \frac{3}{2\pi^3} \frac{F_0(E, \theta, 0)}{N C_0} \frac{E_0 |\cos \theta_0|}{(E_0 + U_s)^3} \times \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\xi E_0}{E} \right)^{1/2} \left\{ \cos \theta \sqrt{\cos^2 \theta_0 + U_s/E_0} + \sin \theta_0 \sin \theta \cos \varphi \right\} \right] \quad (9)$$

ここに ξ は相対的閾値といわれる量

$$\xi = \frac{30.7}{\gamma} \langle \cos \theta_s \rangle^2 \quad (10)$$

で与えられる。ここに $\langle \cos \theta_s \rangle$ は一次反跳原子の角度の cosine の平均である。

(9)式を E_0, Ω_0 について積分すると Sigmund の公式に閾値の補正をもつ公式を得る。¹¹⁾すなわち

$$Y(E, \theta) = 0.042 \frac{\alpha(M_2/M_1, \theta)}{U_s} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^2 \cos^2 \theta \right]_0 \quad (11)$$

ここに $E_{th} = \xi U_s$.

この公式は、松波らが求めた半実験式と一致する。¹²⁾このように低速イオンのスパッタリングではスパッタリングに閾値が存在する事が示された。しかしながら(10)式における $\langle \cos^2 \theta_s \rangle$ は $M_2 > M_1$ が大きい軽イオンの場合には0となり、スパッタリングの閾値は(11)式の E_0 についての積分の上限からくる。

4. 高エネルギー軽イオンスパッタリング

WeissmannとBehrishは軽イオンのスパッタリングの機構としてFig. 1に示すように、内部から後方散乱してきたイオンによるスパッタリング機構の重要性を指摘した。¹³⁾さらにLittmarkとFedderは軽イオンスパッタリングは機構Ⅱだけを考えればよく、しかも一次反跳原子だけがスパッタリングに寄与するというモデルを立てて数値計算し非常によい結果を得た。¹⁴⁾(Fig. 2)しかしながら、このモデルはBehrish等がMARLOWEコード¹⁵⁾を用いて、計算機シミュレーションした結果と相反する結果を与える。¹⁶⁾Behrish等は値からあまり大きくない入射エネルギーでは、スパッター原子は殆んど一次反跳原子だが、エネルギーが大きくなるとFig. 3に示すように、二次、三次の反跳原子の寄与が重要になってくる事を指摘している。

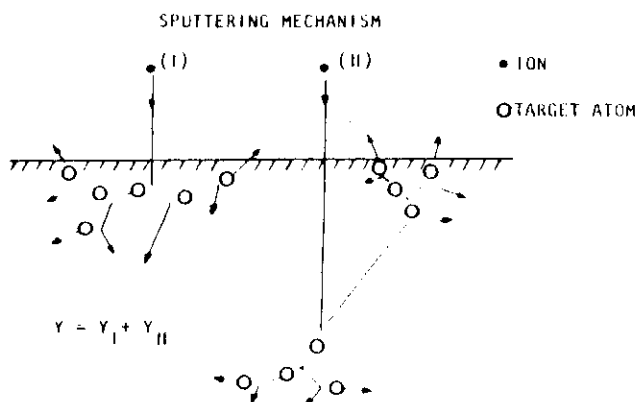


Fig. 1 Sputtering mechanism for light ions (I) sputtering by incoming ions (II) sputtering by back-scattered ions (Ref. 13)

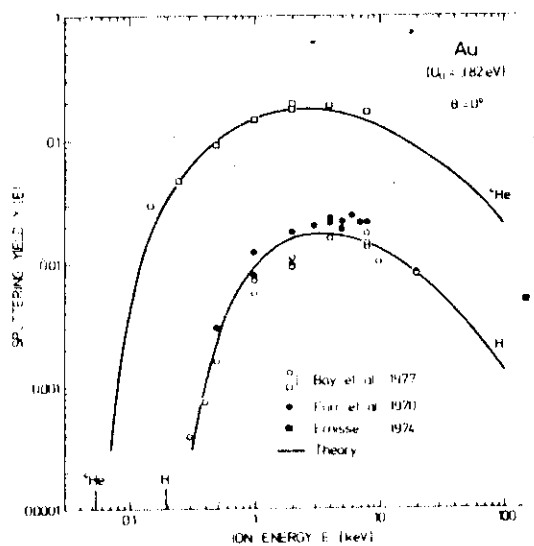


Fig. 2 Sputtering yields of a Au target bombarded with protons and helium at normal incidence (Ref. 14)

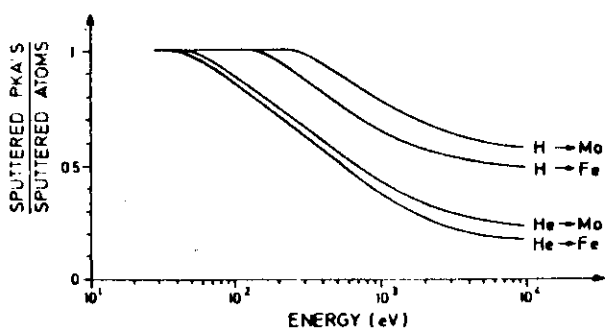


Fig. 3 Fraction of atoms sputtered directly by a collision with incident ion (ref.16)

高エネルギー軽イオンの後方散乱スペクトルは、Single collision 近似で充分よい精度で得られる。¹⁷⁾すなわち、エネルギー $(E_1, E_1 + dE_1)$ の区間に $(\Omega_1, \Omega_1 + d\Omega_1)$ の方向もって後方散乱されてくるイオンの分布は

$$G(E, E_1, \Omega_1) dE_1 d\Omega_1 = N\pi a^2 \lambda_m 2^{m-1} \cos \theta_1 \frac{R_T(E)}{\sqrt{EE_1}} \left\{ 1 + \cos \theta_1 \sqrt{\frac{E_1}{E}} \right\}^{-4m} \\ \times \frac{d(\cos \theta_1) dE_1}{(1 + \cos \theta_1)^{2-3m}} \quad (12)$$

ここに、 a は遮蔽半径、 λ_m は断面積に関係した定数で、 m は二体間ポテンシャルに対する巾乗近似の m である。 $R_T(E)$ は飛程に相当する物理量である。

Eq.(12)で記述されるスペクトルにより、一次反跳原子が生成され、スパッターされるとの Li-ttmark 等のモデルに従ってスパッタリング収量を求めると

$$Y(E) = \beta(m) \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 R_N(E) \left(\frac{E_L}{E}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma E_L}{U_s}\right)^{2m-1/2} \left[1 - \gamma_1 \left(\frac{U_s}{E_{\max}}\right)^{m-1/2} \right. \\ \left. + \gamma_2 \left(\frac{U_s}{E_{\max}}\right)^{2m-1/2} \ln \left(\frac{E_{\max}}{U_s}\right) - \gamma_3 \left(\frac{U_s}{E_{\max}}\right)^{2m-1/2} \right] \quad (13)$$

となる。ここに $\beta, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ は m のみによってきまる定数で、 $E_{\max} = \frac{E}{\gamma(1-\gamma)}$ は積分の上限である。また、 E_L は LSS の reduced energy を定義するエネルギー単位で

$$E_L = \frac{M_1 + M_2}{M_2} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \quad (14)$$

で与えられる。また、 $R_N(E)$ は粒子反射係数で、軽イオンスパッタリング収量が反射係数に比例することは充分納得のいくことである。

Fig. 4 に Eq.(13) の結果と実験値との比較をしてある。高エネルギー側で Eq.(13) の結果が小さいのは Behrish 等の結果と一致している。Eq.(13) の結果と Behrish の主張を考えれば我々は次の公式に達する。

$$Y(E) = 0.042 \frac{R_N(E) F_D(E^*)}{U_s} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E}\right)^{1/2} \right]^{\gamma_1} \quad (15)$$

ここに E^* は後方散乱イオンの平均エネルギー、 $E_{th} = U_s / \gamma(1-\gamma)$ である。 $F_D(E^*)$ は1個の後方散乱イオンが表面近傍に付与したエネルギーで

$$F_D(E^*) = \alpha (M_2/M_1) S_n(E^*)$$

と書かれている。Fig. 4 に Eq.(15) の結果も合わせてプロットしてある。エネルギー依存性の実験との一致は非常によい。

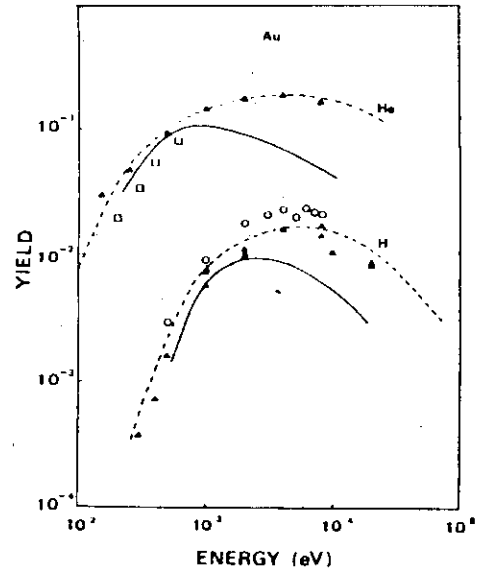


Fig. 4 Sputtering yields of a Au target bombarded with protons and helium.

- - - Eq. (13)

— Eq. (15)

5. スパッタリング収量の半実験式

核融合炉の壁材料の損耗およびスパッター粒子の高温プラズマに対する汚染の問題に関連してスパッタリング収量のより信頼できる解析的な表示をもつ半実験式の要請がでてきた。

Bohdansky等は、スパッタリングをnear threshold regimeとlinear collision regimeに分けて半実験式を提案した。^{18),19)}すなわち、閾値近傍では次式がよくスパッタリングの入射エネルギー依存性を記述することを示した。

$$Y = Q Y_N (E/E_{th}) \tag{16}$$

ここに

$$Q = \begin{cases} 0.75 M_2 r^{5/3} & M_2/M_1 \geq 1 \\ 1 & M_2/M_1 < 1 \end{cases} \tag{17}$$

$$E = \begin{cases} U_s/r(1-r) & M_1 \leq 0.3 M_2 \\ 8 (M_1/M_2)^{2/5} U_s & M_1 \geq 0.3 M_2 \end{cases} \tag{18}$$

$$Y_N = 8.5 \times 10^{-3} \left(\frac{E}{E_{th}} \right)^{1/4} \left(1 - \frac{E_{th}}{E} \right)^{7/2} \tag{19}$$

Fig. 5 にスケールされた実験値とEq. (19)との比較を示した。E < 20 E_{th} では実験値とEq. (19)との一致はよい。

E ≥ 20 E_{th} の領域ではBohdansky¹⁹⁾はSigmundの公式を採用した。

$$Y = \frac{Q Y_N(20)}{f(\epsilon_{20})} f(\epsilon) \quad E \geq 20 E_{th} \tag{20}$$

ここにε₂₀はE = 20 E_{th}に対するLSS εの値である。f(ε)はreduced deposition energy rateでありM₁ ≤ 4の場合にはLittmark²⁰⁾の計算結果を採用しM₂ ≥ 4に対してはLindhard

の $S_n(e)$ を用いた。Fig. 6 に Mo に対する実験データと半実験式との比較を示してある。

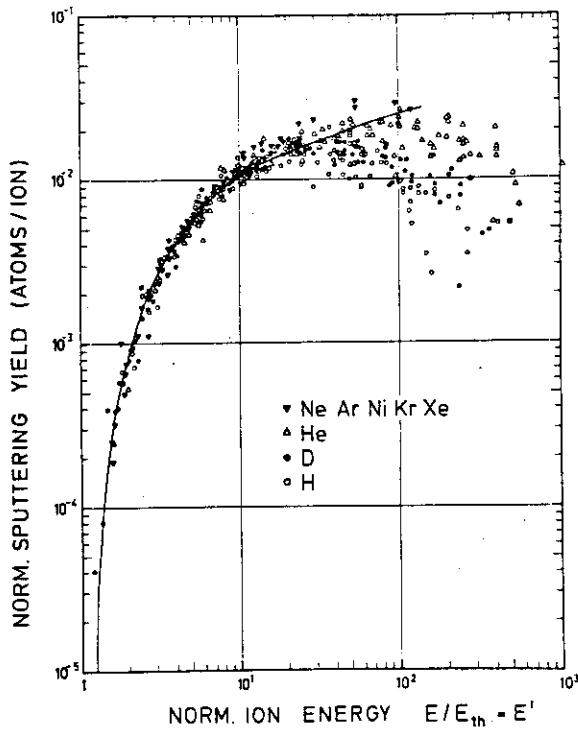


Fig. 5 Reduced sputtering yields compared to empirical relation (Eq. 19) (Ref. 18)

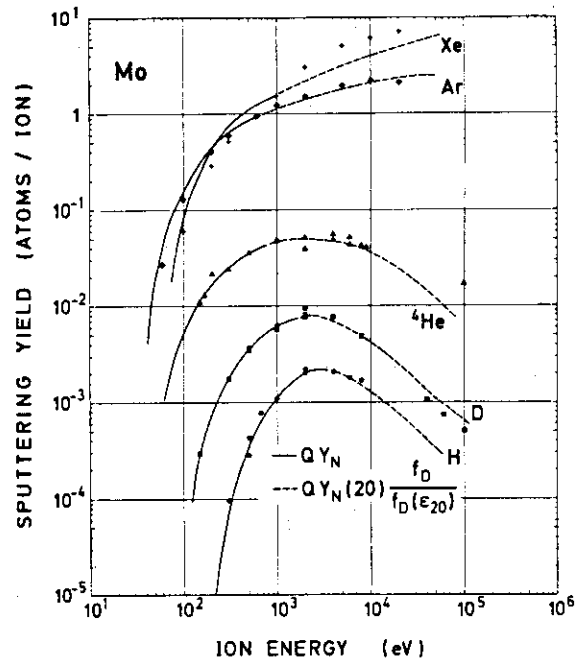


Fig. 6 An empirical formula by Bohdansky et al (Ref. 19) compared to yield data for Mo in the whole energy range.

松波等は最近より簡単な半実験式を提案した。すなわち Sigmund の公式に閾値の効果を取り入れた¹²⁾ すなわち

$$Y = 0.042 \frac{\alpha (M_2/M_1)}{U_s} S(E) \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{1/2} \right] \quad (21)$$

この公式は Eq. (11) と一致している。松波等は約 190 種のイオン・原子の組合せを選んで最小自乗法で Eq. (21) の α と E_{th} を決定した。²¹⁾ Fig. 7 と Fig. 8 に α と $\xi = E_{th}/U_s$ を M_2/M_1 に対してプロットしてある。Fig. 7 と Fig. 8 における実線は平均を表わしており次のような質量比の関数となっている。

$$\alpha = \begin{cases} 0.1019 + 0.0842 (M_2/M_1)^{0.9805} & M_2/M_1 < 2.163 \\ -0.4137 + 0.6092 (M_2/M_1)^{0.1708} & M_2/M_1 > 2.163 \end{cases} \quad (22)$$

$$\xi = \begin{cases} 4.143 + 11.46 (M_2/M_1)^{-0.5004} & M_2/M_1 < 3.115 \\ 5.809 + 2.791 (M_2/M_1)^{0.4816} & M_2/M_1 > 3.115 \end{cases} \quad (23)$$

α と ξ のベストフィットの値は Ref. 21 に記載されている。なお、阻止断面積として LSS の阻止断面積を次のような解析的な関数で近似して用いている。すなわち、

$$S_n = \frac{3.441 \sqrt{\epsilon} \log(\epsilon + 2.718)}{1 + 6.355 \sqrt{\epsilon} + \epsilon(-1.708 + 6.882 \sqrt{\epsilon})} \quad (24)$$

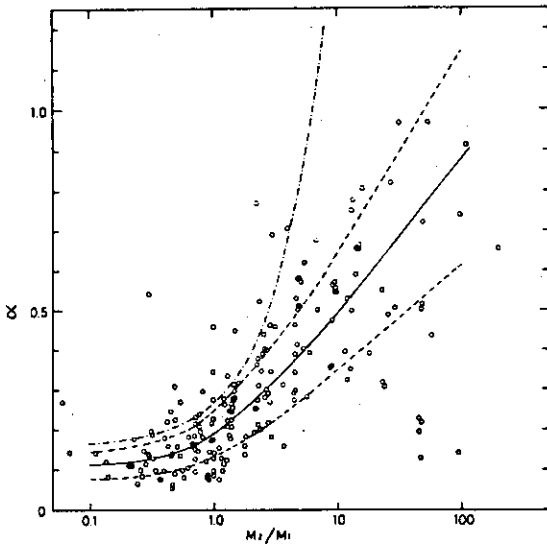


Fig. 7 The best-fit values of α in Eq.(21), where the solid line corresponds to Eq.(22). (ref.12)

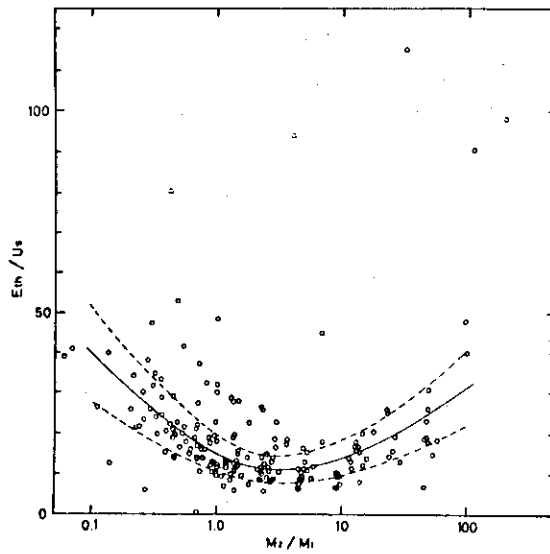


Fig. 8 The best-fit values of ξ , where the solid line corresponds to Eq.(23) (Ref. 12)

スパッタリング機構としてFig. 1 にあげた2つの機構が考えられるが、機構(1)に対応するスパッタリング収量はEq.(11)のようなエネルギー依存性を持ち、機構はEq.(15)によって特徴づけられる。したがって一般的にいてスパッタリング収量のエネルギー依存性はその中間的な表示をもつ事が予想されるので次の表示をもつ半実験式を提案しよう。すなわち、

$$Y = 0.042 \frac{\alpha (M_2/M_1)}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + 0.35 U_s S_e(\epsilon)} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (25)$$

ここに $S_e(\epsilon)$ は Lindhard の電子的阻止能で $S_e(\epsilon) = k\epsilon^{1/2}$ で表わされる。Eq.(25) における α と E_{th} は松波の公式と同様に最小自乗法で決定する。Fig. 9 と Fig. 10 にその結果と平均の値を実線で示してある。また、 α と ξ に対する半実験式は次のとおりである。

$$\alpha = \begin{cases} 0.10 + 0.155 (M_2/M_1)^{0.73} & M_2/M_1 \leq 50 \\ 0.321 + 0.0332 (M_2/M_1)^{1.1} & M_2/M_1 \geq 50 \end{cases} \quad (26)$$

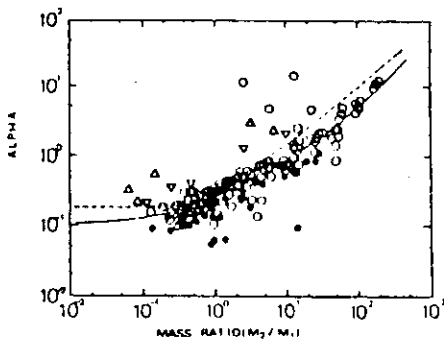


Fig. 9 The best-fit values of α for a new empirical formula (25)

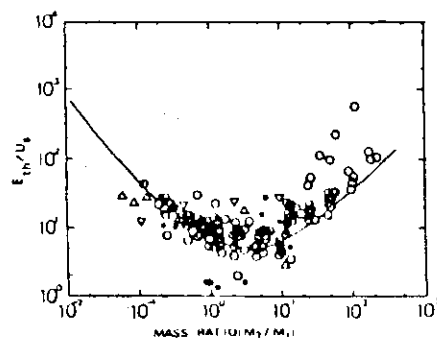


Fig. 10 The best-fit values of ξ for a new empirical formula (25)

$$\xi = 1.5 \left\{ 1 + 1.38 (M_1/M_2)^n \right\}^2 / r \tag{27}$$

ここに $n = 0.834$ $M_2/M_1 > 1$
 $n = 0.18$ $M_2/M_1 \leq 1$

実験値との比較は Fig. 11 と Fig. 12 に示してある。α, ξ は Eq. (26) と (27) を用いて計算されている。

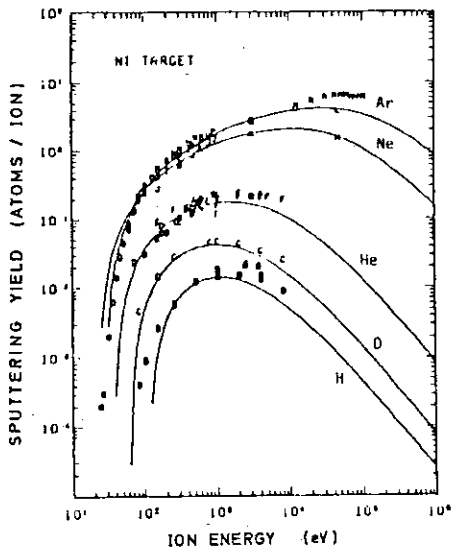


Fig. 11 A new empirical formula (25) compared to yield data for Ni, where α and ξ are calculated from Eq. (26) and Eq. (27), respectively.

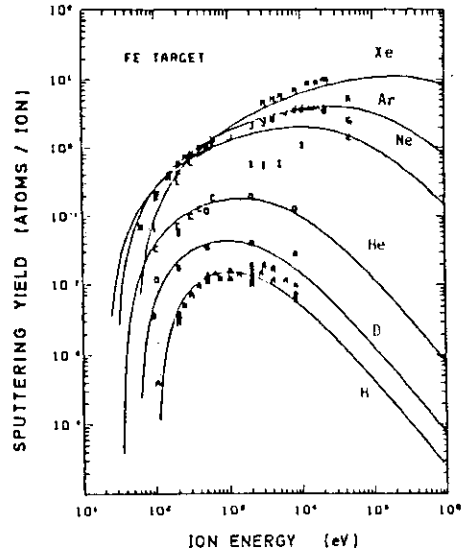


Fig. 12 a new empirical formula (25) compared to yield data for Fe, where α and ξ are calculated from Eq. (26) and Eq. (27), respectively.

6. むすび

本報告では議論の散漫をさけるためにスパッタリング収量の入射エネルギー依存性に、それも単原子固体に話題を限定して話を進めた。単原子固体のスパッタリング収量のエネルギー依存性は20%前後の誤差の範囲内で、ここに掲げた半実験式で評価できるものと思われる。ただBe, Cについてはかなり実験値と半実験式の間には差があるものと考えられる。

プラズマ・壁、相互作用の問題で重要なもののひとつにスパッタリング収量の入射角依存性がある。入射角依存性に関する半実験式を求めようとする試みもあるが、実験データの不足と収量が表面の状態に強く依存するという困難さのため、現在未だ報告例がない。¹⁹⁾²²⁾ただ $Y(E, \theta) / Y(E, 0)$ の最大値を与える入射角 θ_{opt} は次の半実験式でよく再現される (Fig. 13 参照)

$$\theta_{opt} = 90^\circ - 48.0 \eta^{0.43}$$

ここに η は面チャネリングの臨界角に関連する物理量で次式で与えられる

$$\eta = \left[\frac{N^{2/3} Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} E} \right]^{1/2}$$

スパッタリング収量の微分量，特にスパッター粒子の角度分布は垂直入射の場合，Fig. 1の機構〔I〕はunder cosine 則を機構〔II〕はover-cosine 則を与える事は理論的に示せるが斜め入射に関する優先放出角，またその角度分布は実験例も少なく理論的な仕事も少ない。¹⁹⁾

核融合炉壁材料として注目を浴びている TiC のような合金，化合物のスパッタリングは構成原子について単原子固体のスパッタリングと異った様相すなわち，選択スパッタリングの問題がからんできて現象は複雑である。

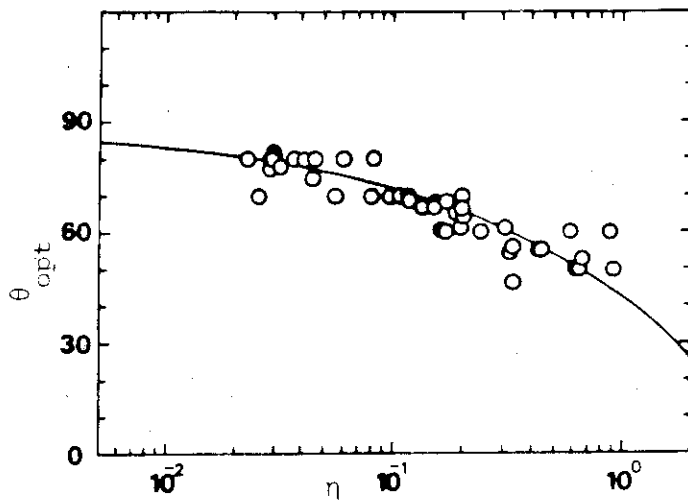


Fig. 13
An empirical formula
of a bombarding angle
for maximum sputtering
yield.

References

- (1) Grove W.R.: Ann. Phys. (Germany), 93, 417 (1852)
- (2) Weissmann R. and Sigmund P.: Radiat. Eff., 19, 7 (1973)
- (3) Bay H.L., Roth J., and Bohdanský J.: J. Appl. Phys., 48,
4722 (1977)
- (4) Bay H.L. and Bohdanský J.: Appl. Phys. (Germany), 19,
421 (1979)
- (5) Furr A.K. and Finfgeld C.R.: J. Appl. Phys., 40, 1739 (1970)
- (6) Sigmund P.: Phys. Rev., 183, 383 (1969)
- (7) Lindhard J, Sharff M and Schiøtt H.E.: K. Dan. Vidensk.
Selsk. Mat.-Fys. Medd., 33, no.14, (1963)
- (8) Lindhard J., Nielsen V. and Scharff M.: *ibid.*, 36, no.10 (1968)
- (9) Sigmund P.: "Inelastic Ion-Surface Collisions" ed. Tolk N.H.,
Heiland J.C. and White C.W. Academic Press,
New York, 121 (1977)
- (10) Yamamura Y.: Nucl. Instr. Methods, 194, 515 (1982)
- (11) Yamamura Y.: Radiat. Eff., 55, 49 (1981)
- (12) Matsunami N, Yamamura Y., Itikawa K., Itoh N., Kazumata Y.,
Miyagawa S., Morita K. and Shimizu R.: Radiat. Eff. Lett.,
50, 39 (1980)
- (13) Weissmann R. and Behrish R.: Radiat. Eff., 19, 69 (1973)
- (14) Littmark U. and Fedder S.: Nucl. Instr. Methods, 194,
607 (1982)
- (15) Robinson M.T. and Torrens I.M.: Phys. Rev., 9, 5008 (1974)
- (16) Behrish R., Maderlechner G., Scherzer B.M.U. and
Robinson M.T.: Appl. Phys. 18, 391 (1979)
- (17) Vukanic J. and Sigmund P.: Appl. Phys., 11, 265 (1976)
- (18) Bohdanský J., Roth J. and Bay H.L.: J. Appl. Phys., 51,
2861 (1980)
- (19) Bohdanský J.: J. Nucl. Mater., 93&94, 44 (1980)
- (20) Littmark U. and Maderlechner G.: Proc. Contributed Papers,
139, SPIG 76.
- (21) Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y., Itoh N., Kazumata Y.,
Miyagawa S., Morita K. and Shimizu R.: Report IPPJ-AM-14,
Institute of Plasma Physics, Nagoya University (1980)
- (22) Oechsner H.: Appl. Phys. (Germany) 8, 185 (1975)

III・7 化学スパッタリング

原 研 山田礼司

1. はじめに

固体中にエネルギー粒子が入射した際、標的原子と入射粒子間で化学反応が起き、表面結合エネルギーの小さい揮発性分子が形成され蒸発する現象を、化学スパッタリングと呼ぶ。核融合装置の水素（重水素、三重水素）プラズマに直接さらされる第一壁が炭素原子を含む場合、メタン（ CH_4 , CD_4 , CT_4 ）が生成することが知られている。プラズマ中での放射損失が小さく、不純物許容量の大きい低Z原子番号材料（例えば、黒鉛、TiC, SiC, B_4C 等）が第一壁として考えられているが、その場合、衝突カスケードにより表面から標的原子が放出される、いわゆる物理スパッタリング以外に、化学スパッタリングによる第一壁の損耗を考える必要がある。その際、化学スパッタリングは一般にイオン照射量、試料温度、入射エネルギー、イオン電流密度等のパラメータに依存しており、それらのデータが必要である。ここでは、黒鉛とTiCの場合について各パラメータ依存性の測定結果を述べ、水素イオンによる化学スパッタリングの機構について考察したい。なお、最近 Roth[1] によりこの分野の総説が書かれている。

2. イオン照射量依存性

2.1 黒鉛

水素イオンが黒鉛を衝撃した際の CH_4 の生成速度は、黒鉛の水素濃度に比例することが知られている[2]。一方、Erents等[3]によれば、表面に再放出してくる水素原子の粒子束Jは、

$$J = J_0 \operatorname{erfc} \sqrt{R/4Dt} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 J_0 は水素イオンの入射電流密度、Rは水素イオンの固体中での飛程、Dは水素原子の拡散係数、tは時間である。Rが大きい、すなわち、入射エネルギーが大きい程、Jが J_0 に近づくのに要する時間は長くなり、 CH_4 の生成速度が定常になるまでの時間も長くなると予測される。図1に、十分に真空焼鈍した（ 1×10^{-6} Torr以下で1700°C 2時間）熱分解黒鉛に0.1-6 keV H^+ を照射した際の、 CH_4 生成率（ CH_4/H^+ ）の照射量依存性の測定結果を示す。照射開始とともに CH_4 生成率は次第に増加し、かつ定常になるまでの照射量は、入射エネルギーの増加と共に増大し、予測通りの結果となっている。1 keV H^+ の場合、 $1 \times 10^8 \text{H}^+/\text{cm}^2$ 以上で定常となった。

一方、図2に示すように、室温で水素イオンの予備照射を受けた黒鉛を昇温し、水素イオンの再照射を行うと、非常に高い CH_4 生成率が初期に観測される。黒鉛の水素保持量は低温程大きく、かつその拡散速度も小さい。そのため、試料を高温にしても過飽和水素原子が捕捉されてお

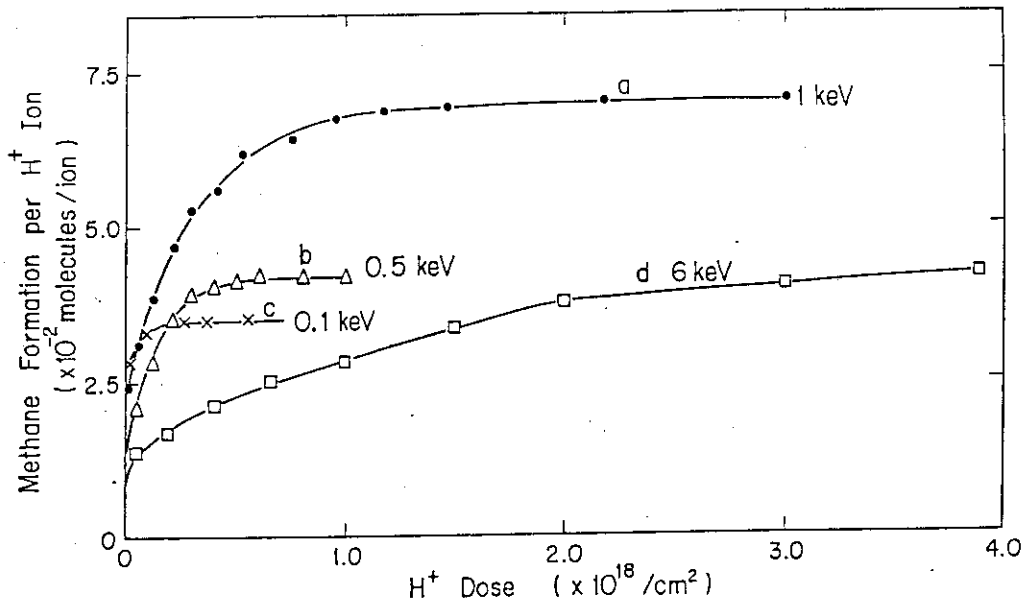


Fig. 1 Dose dependence of methane formation of full-annealed samples. Targets of a, b and c were the basal planes and target of d was the edge plane of pyrolytic graphite [4].

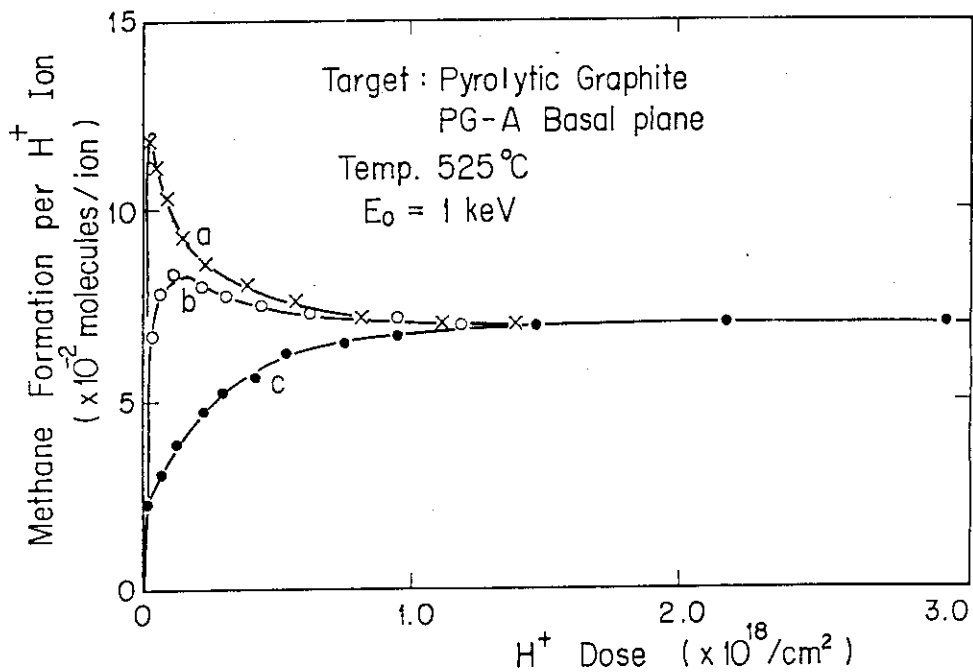


Fig. 2 Dose dependence of methane formation of prebombarded samples. The individual treatments of targets before the bombardment with 1 keV H⁺ at 525°C were as follows. (a) Prebombardment of 9×10^{17} H⁺/cm² with 1 keV at room temperature. (b) Prebombardment condition was the same as in (a). The target once heated up to 700°C and cooled down to 525°C after the prebombardment. (c) Prebombardment at room temperature was not done [4].

り、水素イオン再照射により、それら水素原子が脱離して、黒鉛表面で余分な CH_4 を生成するため、見掛け上、水素イオンに対する CH_4 生成率が一時的に定常値を越えると考えられる〔4〕。非定常状態の CH_4 生成率が試料温度に対してヒステリシスを持つこと〔1, 5〕、および照射中に温度が上昇すると CH_4 生成率が一時増えること〔6〕等の実験結果は、総て上記の考え方で説明できる。

2.2 TiC

TiCの場合、イオン照射量依存性は黒鉛のそれとは大きく異なる。図3に十分に熱処理したTiCの実験結果を示す。照射量の増加とともに CH_4 生成率は減少し、黒鉛よりも1桁以上多い $7 \times 10^{19} \text{H}^+/\text{cm}^2$ で定常になる。また、室温に真空保持後、再照射すると CH_4 生成率は一時的に大きな値をとる。これら実験結果は、TiC表面近傍の炭素原子が優先的にスパッタされ、照射と共に炭素濃度が減少すること、および炭素原子を含む不純物(CO等)がTiに豊んだ表面に化学吸着することを考慮すると、説明がつく〔7〕。

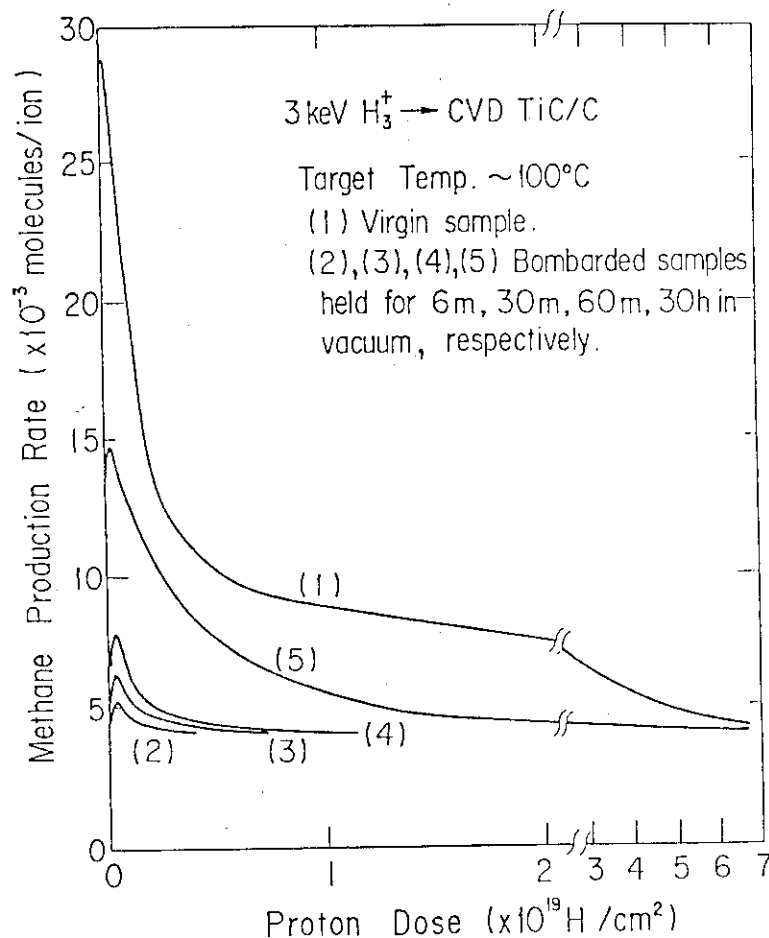


Fig. 3 Dose dependence of methane production rate of CVD TiC on Poco graphite due to bombardment with 3 keV H_3^+ at ambient temperature ($\sim 100^\circ\text{C}$). Target conditions prior to bombardment were as follows: (1) virgin sample; (2), (3), (4) and (5) prebombarded samples held in vacuum at room temperature for 6 m, 30 m, 60 m, 30 h without bombardment, respectively, after the steady rate being obtained due to pre-bombardment with 3 keV H_3^+ [7].

一方、図4に水素イオンの予備照射を受けたTiCに水素イオンを再照射した時の照射量依存性の測定結果を示す。図2の黒鉛の場合と異なり、予備照射温度が再照射温度よりも高い場合、 CH_4 生成率が一時的に定常値より高い値を示すのが特徴的である。上記の結果は、TiCの表面水素濃度の変化からは説明できない。しかし、TiC表面をより高温で照射した場合、その表面炭素濃度がより大きくなることを仮定すれば、低温での再照射の際、表面の余分な炭素原子がスパッタされるまで、 CH_4 生成率は高い値を示すと考えられる[7]。一方、低温での予備照射後、高温での再照射の際には、 CH_4 生成率は非定常状態では低い値を示す。このことは、照射を止めた状態で単に試料温度を500°C程度に加熱しただけでは、TiC中の炭素原子は内部から表面へ拡散せず、表面の炭素濃度は小さく、かつ過飽和水素原子も少ないことを示唆している。

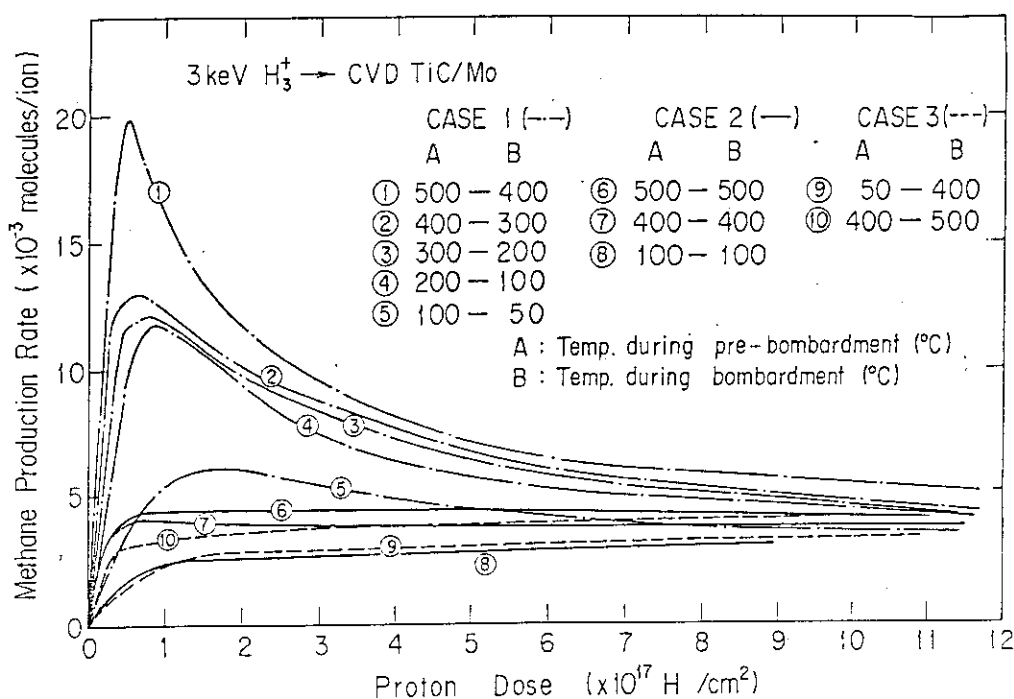


Fig. 4 Dose dependence of methane production rate of CVD TiC on Mo due to bombardment with 3 keV H_3^+ at a temperature of B. The target pre-bombarded with 3 keV H_3^+ at a temperature of A was held at B for 30 m including cooling or heating time from A to B without bombardment. Then it was bombarded with 3 keV H_3^+ at B [7].

3. 試料温度依存性とイオン電流密度依存性

3.1 黒鉛

黒鉛の場合、化学スパッタリング収率の温度依存性の測定結果が、幾つか報告されており、図5にRoth [8]がデータ収集した結果を示す。各データとも600-1200 Kで CH_4 生成率が顕著になり、800-900 Kにピークがある。Erents等 [2]は CH_4 生成率の温度依存性を説明するモデルを提案している。それによれば、 CH_4 の生成速度 r は表面水素濃度 n_{H} と化学反応速度定数 F との積で与えられる。すなわち、

$$\begin{aligned} \gamma &= S \cdot J_0 = n_H \cdot F = n_H A \exp(-Q_1/RT) \\ &= \frac{J_0 A \exp(-Q_1/RT)}{J_0 \sigma + \tau_0^{-1} \exp(-Q_2/RT)} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで、 S は CH_4 生成率、 J_0 は水素イオン電流密度、 Q_1 は CH_4 生成のための活性化エネルギー、 Q_2 は水素原子の熱脱離のための活性化エネルギー、 σ は水素イオン衝撃による水素原子放出の断面積、 T は温度である。 γ が最大となる温度 T_m は

$$T_m = \frac{Q_2}{R} \left[\ln \frac{(Q_2/Q_1 - 1)}{J_0 \sigma \tau_0} \right]^{-2} \quad (3)$$

で与えられる。(2)、(3)式が実験データに合う様に、 σ 、 Q_1 、 Q_2 、 τ_0 を選ぶと、(2)式は温度依存性の実験結果を良く再現する。しかしながら、そのようにして決められた Q_1 、 Q_2 、 τ_0 は各実験データ間で異っている [2, 9, 10]。また(2)式では、 CH_4 生成反応および H_2 の熱脱離反応を n_H の1次に比例すると仮定しているが、Balooch と Olander [11] によれば、水素の熱脱離は n_H の2次に、 CH_2 の生成は n_H の3次に比例するはずである。しかし Braganza 等 [9] によれば、 n_H の高次の項を補正した Erents 等のモデルは、かえって実験データと合わなくなるとしている。

Smith と Meyer [12] は、(2)、(3)式における S と T_m は J_0 に依存することを指摘し、それまで報告されているデータを整理し、上記の依存性が見い出されるとしている。最近、Roth 等 [6] により T_m の J_0 依存性が測定され、 J_0 の増加と共に T_m は増加する結果を得ており、(3)式の予測と一致する。

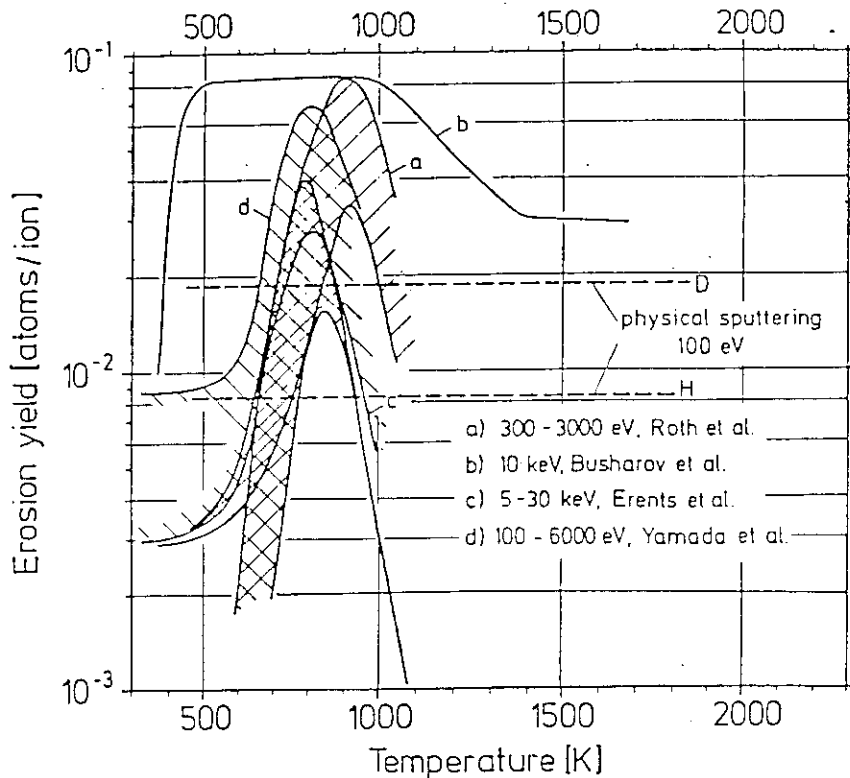


Fig. 5 Temperature dependence of the chemical sputtering yield of graphite with hydrogen ions of energies between 100 and 30,000 eV [8].

3.2 TiC

TiCの全損耗率の温度依存性は幾つか報告されているが[13-16],スパッタリング収率のそれは少ない[7,17]。定常状態での各種TiC材料の CH_4 生成率の温度依存性を,図6に示す。室温と550°C付近で, CH_2 生成率は高目になるが,黒鉛と比較すると,温度依存性やその値自体は小さい。その原因として,2.2節で述べた様に,定常状態においてTiC平面の炭素原子が欠乏していること,室温付近ではTiに豊んだ表面へ炭素不純物が吸着し,500°C付近では温度が高い程,炭素原子の内部から表面への拡散が増大し,表面炭素濃度に温度依存性があること等が挙げられる[7]。

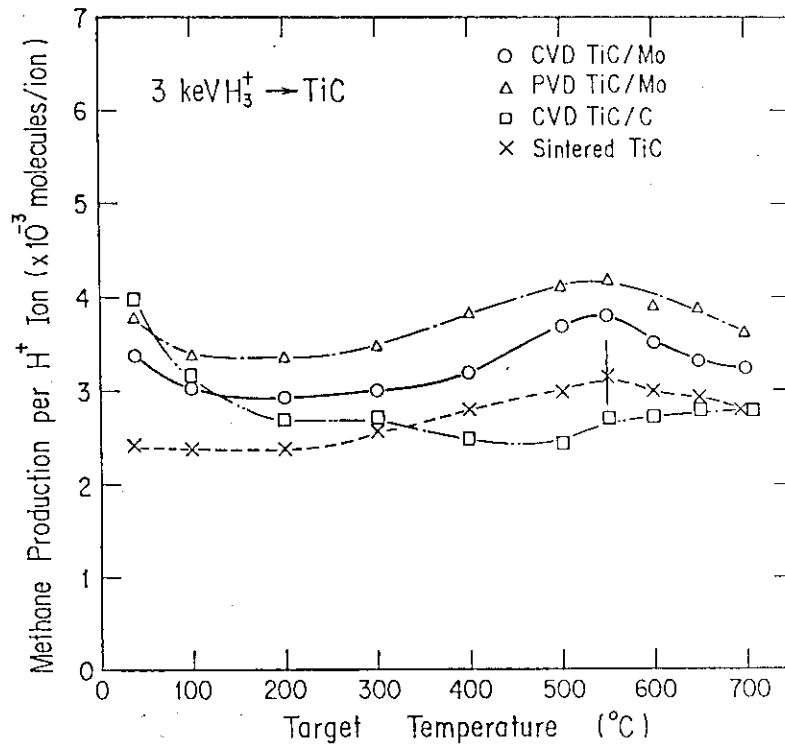


Fig. 6 Steady state methane production rates of CVD and PVD TiC on Mo, CVD TiC on Poco graphite and sintered TiC bulk due to bombardment with 3 keV H_3^+ [7].

4. 入射エネルギー依存性

4.1 黒鉛

黒鉛の化学スパッタリング収率の入射エネルギー依存性を図7に示す。Erents等のモデルにおいて, Q_1, Q_2, τ_0 が入射エネルギーに依存しないと仮定し, σ の入射エネルギー依存性を考慮すると,(2)式から求まるSは入射エネルギーに対して単調増加になることが,Roth [1]により示されている。一方,0.3-1 keV付近で収率が最大になることは,衝突カスケードにより表面近傍に出来た照射損傷が関与していることを示唆する,との議論がなされている[4,6,18]。それと関連して,照射損傷を与えてない黒鉛と比較して,2.5-5 keV Ar^+ [19]や1 MeV He^+ [20]を

照射した黒鉛では、水素分子を解離した熱エネルギー程度の原子状水素によるCH₄生成率が、1～2桁程度増加することが報告されている。上記実験事実は、原子空孔や格子間原子が照射損傷により作られる結果、結合の切れた炭素原子が増加し、CH₄が生成しやすくなることを示唆している[19]。

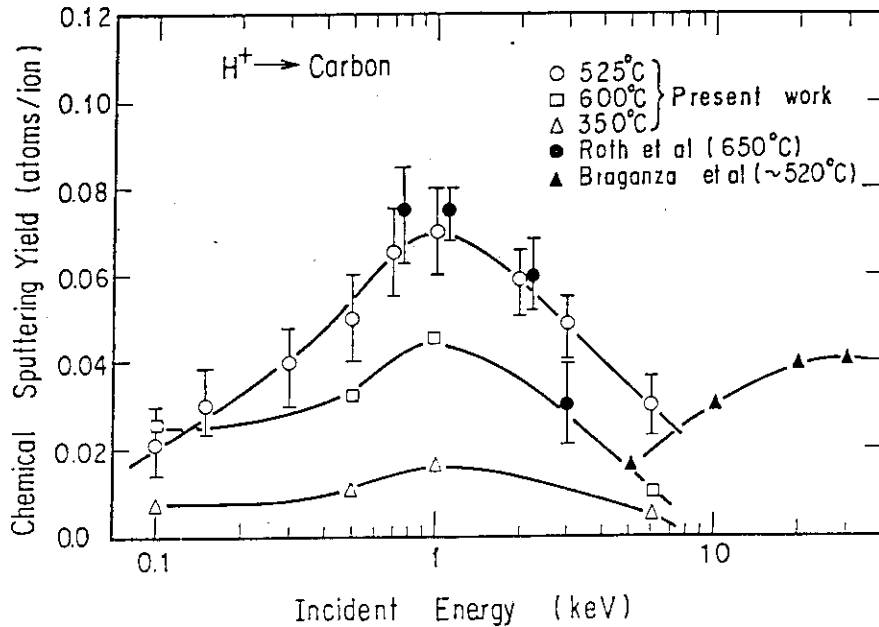


Fig. 7 Energy dependence of the chemical sputtering yield of the basal plane of pyrolytic graphite. The results of Roth et al. [18] are the total erosion yields measured by the weight loss method. Braganza et al. [9] used deuterium ions and the results are determined by CD₄ production rate [4],

Erents のモデルは、CH₄ 生成率の温度依存性を予測できることを既に述べたが、入射エネルギー依存性を予測するためには、2つの補正が必要である。すなわち、1つは照射損傷がCH₄生成率を高める効果を考慮することであり、もう1つは入射水素イオンの粒子反射により、捕捉水素原子が減少することを考慮することである。それら2つの補正を行うと、(2)式と(3)式は次の様に見える[10]。すなわち、

$$r = S \cdot J_0 = G^\ell \cdot n_{11} \cdot F$$

$$= (J_0 f_D)^\ell \frac{J_0 (1-B) A \exp(-Q_1/RT)}{J_0 (1-B) \sigma + \tau_0^{-1} \exp(-Q_2/RT)}, \quad (1/2 \leq \ell \leq 1) \quad (4)$$

$$T_m = \frac{Q_2}{R} \left[\ln \frac{(Q_2/Q_1 - 1)}{J_0 (1-B) \sigma \tau_0} \right]^{-1} \quad (5)$$

である。ここで、Gは単位時間当りに生成される原子空孔数、f_Dは表面への弾性エネルギー付与、Bは水素イオンの粒子反射係数である。なお、(4)式では、CH₄生成速度は黒鉛表面の原子空孔濃度に比例することを仮定している。ℓは原子空孔の消滅機構を表わすパラメータで、ℓ=1/2の時は格子間原子との再結合を、ℓ=1の時はシンクへの消滅を表わす。500℃付近では、ℓ=0.75

が最も実験データと合うことが分っており [10], その時に, J_0 を変化させた時の T_m を(5)式より求め, その温度での S を(4)式から求めた結果を, 図8に示す。 J_0 が $10^{14} \sim 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の範囲で変化しても, T_m では 1 keV 付近で CH_4 生成率が最大になることがわかる。その入射エネルギー依存性は f_D, B, σ の入射エネルギー依存性が重畳した結果である。

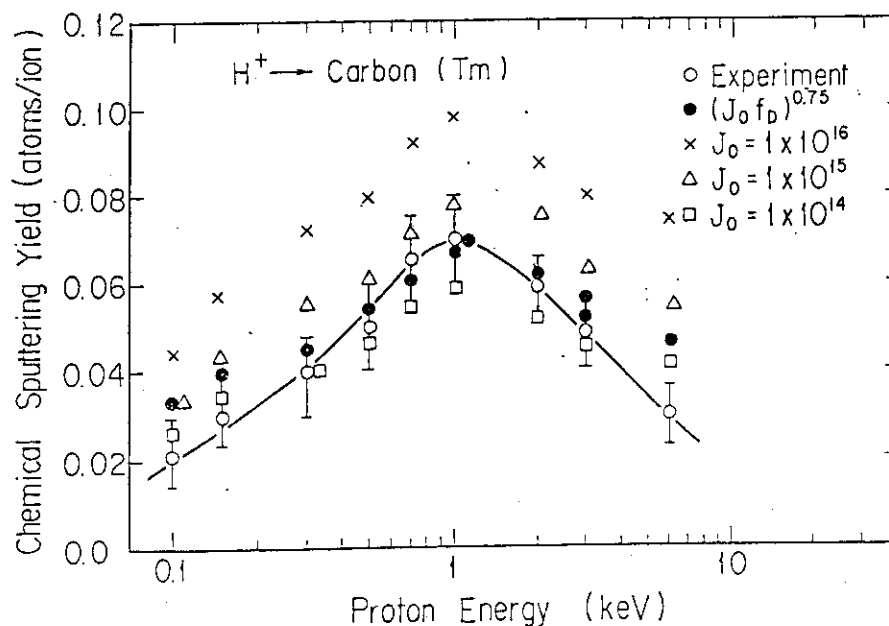


Fig. 8 Flux and energy dependence of the calculated chemical sputtering yield obtained by using eq. (4) with $\lambda = 0.75$. The target temperature is chosen as the peak temperature T_m given by eq. (5), and the flux of protons J_0 ranges from $1 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ to $1 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ [10].

4.2 TiC

TiCの化学スパッタリング収率の入射エネルギー依存性の測定結果を図9に示す。水素イオンが 2 keV 付近の時に収率は最大となる。Tiの物理スパッタリング収率が最大となる水素イオンエネルギーも, それとほぼ同じ値である [21]。2.2節および 3.2節で述べた様に, CH_4 生成速度はTiC表面の炭素濃度に最も強く依存している。TiC内部から表面への炭素原子の拡散は, 原子空孔濃度に依存していると考えられるから, 物理スパッタリング収率が最大, すなわち表面弾性エネルギー付与が最大の入射エネルギーで, 炭素原子の照射促進拡散が最大となることが考えられる。その結果, TiC表面の炭素濃度は 2 keV 付近の時, 最大になることが予想される。

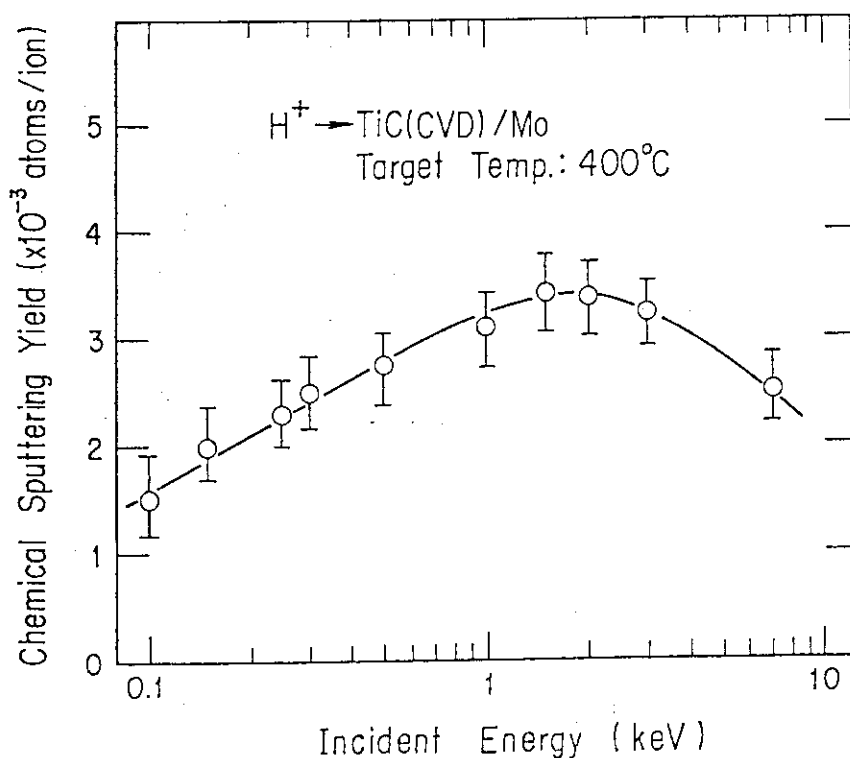


Fig. 9 Energy dependence of steady state chemical sputtering yield of CVD TiC on Mo at 400°C [7].

5. まとめ

黒鉛とTiCの水素イオンによる化学スパッタリング収率の各種依存性について述べた。

黒鉛の場合、試料温度および照射量依存性は表面水素濃度により解釈ができ、入射イオンエネルギー依存性は表面水素濃度の外に、照射損傷により出来る表面の原子空孔濃度を考慮する必要がある。

TiCの場合、試料温度、照射量、入射イオンエネルギーの各依存性とも、TiC表面の炭素原子濃度変化により解釈できる。その際の変化には、Tiに豊んだTiC表面への炭素不純物の吸着と、炭素原子の内部から表面への照射促進拡散が関与している。

参考文献

- 1) J. Roth, "Chemical Sputtering" in Sputtering by Ion Bombardment, ed. R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, Vol.2 (1982) to be published.
- 2) S.K. Erents, C.M. Braganza and G.M. McCracken, J. Nucl. Mater. 63 (1976) 399.
- 3) S.K. Erents and G.M. McCracken, Brit. J. Appl. Phys. Ser. 2, 2 (1969) 1397.
- 4) R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Saidoh, J. Nucl. Mater. 95 (1980) 278.
- 5) K. Sone, H. Ohtsuka, T. Abe, R. Yamada, K. Obara, O. Tsukakoshi, T. Narusawa, T. Satake, M. Mizuno and S. Komiya, in: Proc. Intern. Symp. on Plasma Wall Interaction, Julich, 1976 (Pergamon, Oxford, 1977) p.323.
- 6) J. Roth, J. Bohdansky and K.L. Wilson, J. Nucl. Mater. 112 & 112 (1982) 775.
- 7) R. Yamada, K. Nakamura and M. Saidoh, J. Nucl. Mater. 111 & 112 (1982) 744.
- 8) J. Roth, J. Nucl. Mater. 103 & 104 (1981) 291.
- 9) C.M. Braganza, S.K. Erents and G.M. McCracken, J. Nucl. Mater. 75 (1978) 220.
- 10) R. Yamada and K. Sone, J. Nucl. Mater. 116 (1983) 200.
- 11) M. Balooch and D.R. Olander, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4772.
- 12) J.N. Smith, Jr. and C.H. Meyer, Jr., J. Nucl. Mater. 76 & 77 (1978) 193.
- 13) M. Kaminsky and R. Nielsen, Thin Solid Films, 83 (1981) 107.
- 14) C. Ferro, E. Franconi, A. Neri and F. Brossa, J. Nucl. Mater. 101 (1981) 224.
- 15) J.A. Borders and G.C. Nelson, J. Nucl. Mater. 103 (1981) 369.
- 16) J. Bohdansky, H.L. Bay and W. Ottenberger, J. Nucl. Mater. 76 & 77 (1978) 163.
- 17) A.E. Pontau and K.L. Wilson, J. Vac. Sci. Tech. 20 (1982) 1322.
- 18) J. Roth, J. Bohdansky, N. Poschenrieder and M.K. Sinha, J. Nucl. Mater. 63 (1976) 222.
- 19) E. Vietzke, K. Flaskamp and V. Philipps, J. Nucl. Mater. 111 & 112 (1982) 763.
- 20) S. Veprek, A.P. Webb, H.R. Oswald and H. Stuessi, J. Nucl. Mater. 68 (1977) 32.
- 21) J. Bohdansky, J. Roth and M.K. Sinha, In Proc. 9th Symp. on Fusion Technology (Pergamon, London 1976) p.541.

IV・1 鉄, 鋼および鉄合金中の水素同位体の拡散

東北大金研 梶谷 剛

平林 真

1. 序

鉄および鉄合金中の水素とその同位体の拡散と透過現象は、鉄鋼材料の実用上極めて重要であるので、非常に数多くの研究がなされ、最近では毎年30篇以上の報告が公表されている。また、鉄や鉄合金のみならず、水素を固溶する金属材料中の水素の拡散現象に関する解説や総合報告も多い¹⁻¹⁵⁾。

本報告では、純鉄、ステンレス鋼および鉄合金中の水素同位体の拡散現象をとりあげ、これら材料中の水素の存在状態との関連性に注目して、データの調査、整理、集録を行った。これらのデータは、核融合炉工学における水素同位体のリサイクリングと、それに伴う炉壁材料の諸問題を理解し、それに対処する上で重要な資料となるものである。

本文では、まず拡散係数の測定方法について概観した後、純鉄中の水素の拡散現象について述べる。特に、水素の捕獲状態とその結合エネルギー、および同位体効果に着目する。ついでステンレス鋼を中心とする各種の鉄鋼材料中の水素の拡散、透過と固容量の問題について最近のデータを整理する。

2. 実験方法

拡散の駆動力となるものの代表は、濃度勾配（化学ポテンシャル）、電界（電流）および熱勾配である。通常狭い意味で拡散と呼んでいるのは、濃度勾配を駆動力とする拡散である。鉄鋼及び鉄合金中の水素の濃度勾配による拡散は、他の金属にくらべて非常に速く、また電界（電流）を駆動力とする電界拡散も、熱勾配を駆動力とする熱拡散も、他の金属と比較して目立った特異性を示す。水素の濃度勾配による拡散係数を測定する方法を列記すると次のようになる。⁷⁾

1. ガス透過法 (Permeation Method)
2. 電気化学的透過法 (Electro-Chemical Permeation Method)
3. 擬弾性緩和法 (Mechanical Relaxation Method)
 - 内部摩擦法
 - Gorsky 効果による方法
4. 磁気余効 (Magnetic Disaccomodation) を用いる方法
5. 電気抵抗緩和法 (Resistivity Relaxation Method)
6. トレーサー法 (Tracer Method)
7. 核磁気共鳴 (NMR) 法 (Nuclear Magnetic Resonance Method)

8. 擬弾性中性子散乱 (QNS) 法 (Quasi-elastic Neutron Scattering Method)

(2.1) これらの方法の中で最も多く用いられている方法がガス透過法である。この方法は、一定の温度に保った管をその内径と同じ円盤状の試料によって仕切る。次に仕切りの片方を真空にするか低圧の水素で満たし、もう片方をやや高い圧力の水素で満たし、時間の関数として双方の圧力変化を測定する。あるいは、両側の圧力差を一定に保ち、その圧力差を保つために一方に供給する水素量ないしは他方から引き出す量を求めて試料による水素の透過能を決定する。この方法は試料の水素固容量と試料表面の水素の透過能が既知でなければ拡散係数を正確に評価できないという欠点をもっている。従って試料表面の生成物の相が水素の圧力によって変化する場合には慎重な実験が必要である。特に核融合炉壁の金属表面は通常の実験では実現できない状態になっているために水素の透過能の評価は困難である。

(2.2) 上記のガス透過法の欠点は、溶液中で電気化学的に水素を試料に侵入させる場合はやや改善されると考えられている。電気化学的透過法には直流法と交流法がある。電気化学的な水素導入という操作は、熱力学的には高圧ガスを接触させて水素を導入する操作と等価であるため、本当に試料表面の生成物層の効果を払拭しきれるか否かは議論の分かれる所である。ただし、電気化学的方法はガス法に比較すると測定できる温度範囲は狭いが、測定が容易で誤差の少ない値を得ることができるという利点を持つ。

(2.3) 内部摩擦¹²⁾によって測定できる拡散に関する物理量は、水素の平均拡散ジャンプ頻度である。従って、内部摩擦によって得たジャンプ頻度から拡散係数を求めるためには水素の格子間位置、水素のトラップ密度、トラップの強さ、および水素の拡散径路が予めわかっている必要はない。また内部摩擦ピークは多くの場合一つだけではないので各ピークが水素の拡散とどのような結びつきをしているかを定めることが困難な場合もある。更に、水素の位置する格子間原子位置の種類によっては水素の拡散ジャンプが内部摩擦ピークを与えないこともある。体心立方晶において水素が四面体位置に入る場合がそれに当る。

Gorsky 効果によって水素の拡散係数を測定する方法は拡散係数が 10^{-4} cm^2/sec から 10^{-7} cm^2/sec 程度の範囲にある場合は極めて有効である。この方法は弾性変形した試料が水素の拡散によって応力緩和を起こす速度を測定するので試料中の固溶水素量が少ない場合には適用できない。

(2.4) 磁気余効は一種の磁氣的内部摩擦現象で、強磁性試料の中で磁壁が運動することに付随した転位や不純物原子の運動について研究することができる。

(2.5) 純金属中に不純物が固溶すると電気抵抗が増加する。その電気抵抗の増加量と固溶水素量との間に比例関係が成り立つ場合、この増加量から固溶水素量を算出することができる。この方法で試料各部分の固溶水素量を知り、その変化から局所的な拡散係数を求めることができる。

(2.6) 三重水素 T から放出する β 線をトレーサーとして用いることができる。従って T については通常の不純物拡散係数の測定と同様の実験が行なえる。

(2.7) NMR 法と QNS 法¹⁵⁾による水素の拡散係数の測定から得られる量は、水素の拡散ジャンプ頻度の平均値である。従って内部摩擦ピークから拡散係数を求める場合と同様に水素の位置や拡散径路に関する仮定に立って拡散係数を決定する必要がある。

(2.8) QNS法はNMR法と共に水素が微量不純物として取り扱える範囲の濃度の金属合金では実験が困難であり、水素が数パーセント以上含まれる系について適用できる実験法である。また水素のジャンプ頻度についても $10^{10} \sim 10^{13}$ Hz 程度の間にある場合についてだけ意味のある測定ができる。最近QNSの測定精度が上がり 10^7 Hz の桁まで測定ができるようになって来たが、この測定には長波長の冷中性子線を用いるために多重散乱効果が大きく解析の困難性がある。

3. 純鉄中の水素の拡散

3.1 概説

最近純度の良い鉄が得易くなったために純鉄中の水素の拡散係数について信頼に足る値が集積されて来ている。それらによると、拡散係数^{2, 16-24)}は、 0°C にて $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度である(図1)。これはNbやTa中の水素の拡散係数よりも約10倍高く、Pd中よりも約100倍も高い⁷⁻¹⁰⁾。拡散の活性化エネルギー、 Q 、に関して、 α 相中では 0.07 eV 程度でNbやTaの約半分、Niの $1/6$ 程度でPdと比較しても $1/3$ 程度である。^{*} α 鉄(体心立方晶)は、 910°C において γ 鉄(面心立方晶)へと変態するが、この相変態によって拡散係数のエントロピー項(D_0)は $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ から $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ へと変化し、^{2, 3, 9)} 活性化エネルギー(Q)も 0.07 eV から 0.47 eV へと7倍も増加する。更に高温では、 γ 鉄は α 鉄(体心立方晶)へと変態するが、この相変態によって D_0 と Q はそれぞれおよそ1.2倍及び1.1倍になる(図2)。更に融解に伴って、鉄の D_0 と Q は、それぞれおよそ2.4倍及び1.5倍²⁾に増大する。しかし、 α 鉄の磁気変態($T_c = 768^\circ\text{C}$)の拡散係数に及ぼす影響は無視しうる程度である⁹⁾。

純鉄中の水素の拡散係数の測定は、室温以下では水素の固溶限が極端に低くなるために困難になり、温度が下降するにつれて固溶水素と試料中の各種の水素トラップサイトとの相互作用が強まり、拡散係数のアレニウス・プロット ($\log D - 1/T \cdot (\text{K})$) は下方に折れ曲がる傾向を見せる⁹⁾。

鉄合金および塑性加工を施した純鉄中の水素の拡散係数は、例外なく純鉄よりも低い値¹⁶⁾となっている。同じ鉄合金でも、体心立方晶の鉄合金よりも面心立方晶の鉄合金中の水素の拡散係数は一般に小さく、しかも活性化エネルギーも大きい。しかしながら水素の固溶限は面心立方晶の鉄合金の方が高いので水素と常に接触しているような状態では固溶水素が面心立方晶の鉄合金の機械的性質に重大な影響を与える場合もある。純鉄を塑性加工すると、水素のトラッピングサイトが増加するために約 150°C 以下の温度範囲では固溶していた水素が、これらのトラッピングサイト、とりわけ転位網、によって捕獲されて拡散できなくなるために見掛け上の水素の拡散係数が低下する。これと同様の現象は純鉄のみならず鉄合金においても見られる。

純鉄、鉄-ニッケル合金及びステンレス鋼における水素の拡散係数を比較してみると、²⁵⁾ 300°C から 600°C の温度範囲では鉄-ニッケル合金中の拡散係数は、純鉄と純ニッケル中の拡散係数の中間の値となるがステンレス鋼は純ニッケルの $1/10$ の拡散係数を与えている。同じステンレス鋼においても、SUS 316, 321, 309, 304 の順番で水素の拡散係数が低下する。SUS

* $D = D_0 \exp(-Q/kT)$

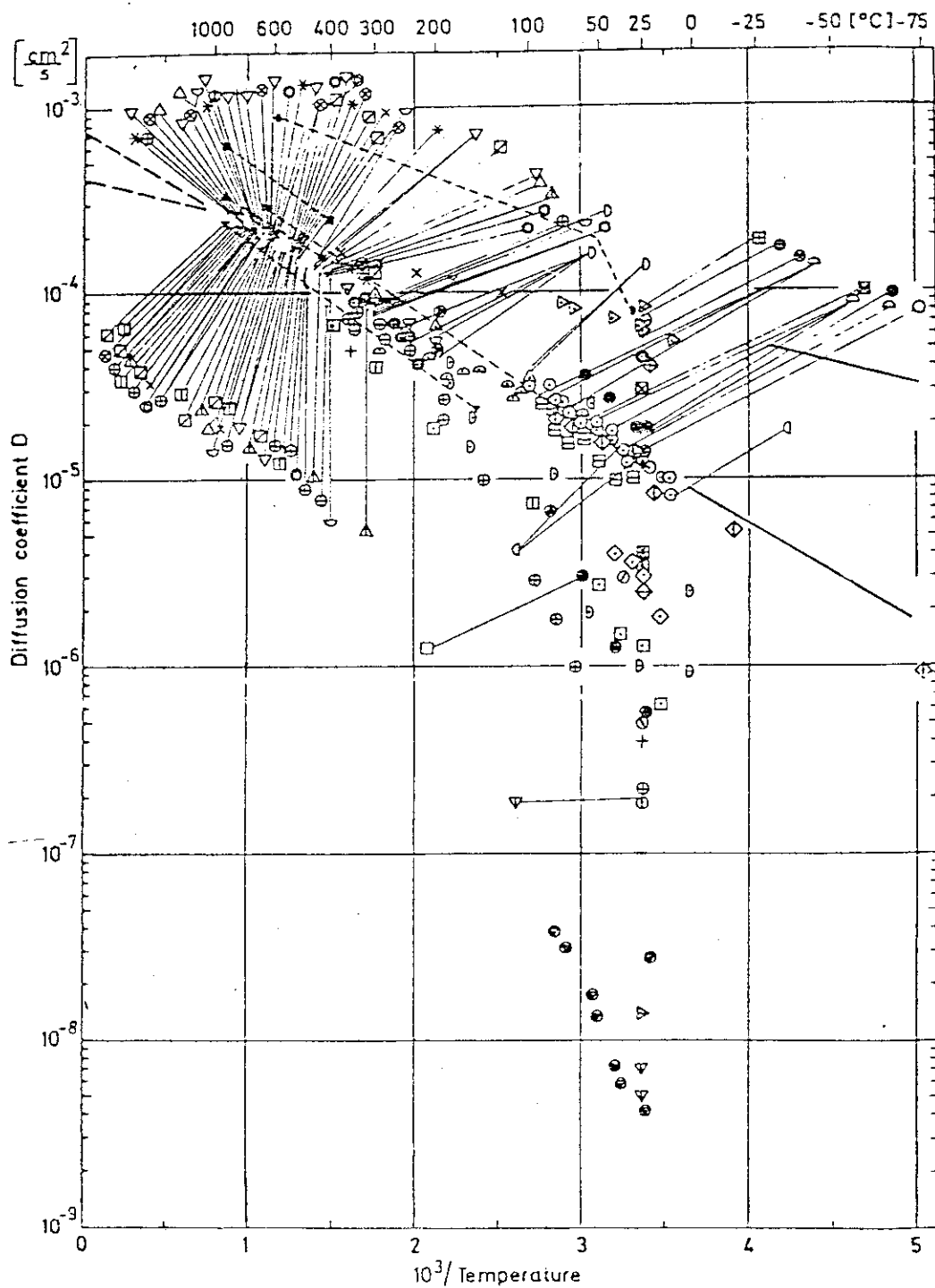


図1 α -Fe中の水素の拡散係数 (Völkl と Alefeld)^{7,9)}

321 と 309 の水素の拡散係数はほぼ同一であるが、SUS 316 中の拡散係数はそれらの値よりも約 1.6 倍高い。ステンレス鋼中の拡散係数の差は主として D_0 の差に起因しており、 Q は余り変わらない。これはステンレス鋼中の水素の拡散の難易度が鋼中の置換型固溶元素との相互作用の強弱に依存していることを示唆している。

拡散係数に及ぼす水素の同位体効果は Nb や Ta 等の中での効果と同様であり、²⁾ Pd のように重水素の方が軽水素よりも早く拡散するといった逆転現象は鉄あるいは鉄合金では、見いだされていない。すなわち鉄鋼、鉄合金中において拡散係数は $H \rightarrow D \rightarrow T$ の順に質量の平方根にほぼ比例して低下している。また活性化エネルギーの同位体依存性は無視しうる程度である。

純鉄中の水素の電界拡散²⁶⁾、Gorsky 効果²⁷⁾、および磁気余効²⁸⁾については、それぞれの総合報告が参考になる。

3.2 水素とトラップ

純鉄中に水素が吸収される反応は、室温において吸熱反応である¹⁰⁾。鉄中の水素の状態は電界拡散と熱拡散とから決定される有効電価、 Z^* 、と輸送熱、 Q^* 、から伺い知ることができる。 Z^* と Q^* は、表 1 のように報告されている。^{26, 29, 30)} 電界拡散によって決定される Z^* は試料中を流れる電価の担体である電子とホールが互いに反対方向から水素に衝突した時に水素が受け取る運動量に依存している。鉄中の電価の流れに対して電子とホールはほぼ同等に寄与している²⁹⁾と考えられているが、水素はホールからより大きな運動量を得ている。しかし鉄中の水素の Z^* は V や Nb 中の水素の Z^* と比較すると符号は同じ正であるが値は $1/2$ から $1/3$ であり、水素はほとんど中性の格子間原子になっていることがわかる。 Z^* の同位体効果は絶対値が小さいことから見掛け上大きい、重水素と水素の Z^* の差は Ni 中の Z^* の差とほぼ同じである。鉄中の Q^* は特異的に負で、しかも大きな絶対値をもっている。 Q^* が負であるということは水素が熱勾配をもった試料の中で低温側から高温側に向かって流れることを示している。これは鉄中の水素の固溶量が温度に依存して変化することは関係がない。金属試料中に熱勾配がある場合、熱流を担うものは主として電子、ホール及びフォノンの 3 種の粒子である。熱流の担体が主として電子とホールであると Q^* は常に正となるが²⁶⁾、鉄は熱流に対するフォノンの寄与が大きく Q^* が負になっていると解釈されている。

図 1 と 2 は、Völkl ら^{7, 9)} によって集録された α 鉄と γ 鉄中の水素の拡散係数である。図 3 ~ 8 は Völkl らの集録論文に集録されていない最近の α 鉄中の水素の拡散係数の温度依存性を示す。図 3 は浅野ら¹⁶⁾、図 4 は Kumnik ら¹⁸⁾、図 5 は Quick ら²⁰⁾、図 6 は Riecke¹⁷⁾、図 7 は羽木ら¹⁹⁾、及び図 8 は永野ら²⁴⁾ の報告である。いずれの報告を見ても約 260 °C 以下では試料が多結晶である限り拡散係数のアレニウスプロットは上に凸の曲線となっている。このように上に凸となる原因は試料中の水素の各種のトラップとの相互作用によると解釈することができる。水素のトラッピングサイトとしては内部界面、微小空洞 (マイクロボイド)、水素と強い相互作用を持つ不純物、転位及び転位網等^{2, 8)} がある。さらに水素同士の化学的相互作用も一種のトラップとなることが報告されている³¹⁾。表 1 に各トラップとの結合エネルギーを示す。表 1 に示したように水素と各トラップとの結合エネルギーは、他の水素原子、炭素原子とのそれを除くと互いに良く似ている。そのためそれらの結合エネルギー決定には少なからぬ困

表1 純鉄中の水素に関する諸元

1. 有効電位, Z^* (26, 29)
 - H + 0.24 ~ 0.29 (710 ~ 820 K)
 - D + 0.42 ~ 0.43 (740 ~ 810 K)

2. 輸送熱, Q^* (26, 30)
 - H - 0.35 ~ 0.24 eV/gatm (680 ~ 870 K)
 - D - 0.34 ~ 0.23 " (")

3. 水素とトラップとの結合エネルギー

	$E_B, \text{Kcal/mol}$	文献
炭化物界面	5.8 ± 0.2	8
微小空洞	6.4	"
気体水素	6.5	"
転位	6.2 ± 0.2	"
	4.1	31
	8.6	"
	6.4	32
水素原子	1.0	31
(重水素/重水)	4.0	"
炭素原子	0.8	"

4. (重)水素の拡散係数として信頼できる値

α -Fe

	$D_0 (\text{cm}^2/\text{sec})$	$Q (\text{cal/mol})$	文献
H	4.0×10^{-4}	-1081	7
	4.9×10^{-4}	-1005	24
D	4.0×10^{-4}	-1005	24

γ -Fe

	$D_0 (\text{cm}^2/\text{sec})$	$Q (\text{cal/mol})$	文献
H	6.6×10^{-4}	-10730	24, 4
D	4.9×10^{-4}	-10730	脚注

脚注: Th. Heumann and D. Primas: Z. Naturforsch 21a (1966) 260.

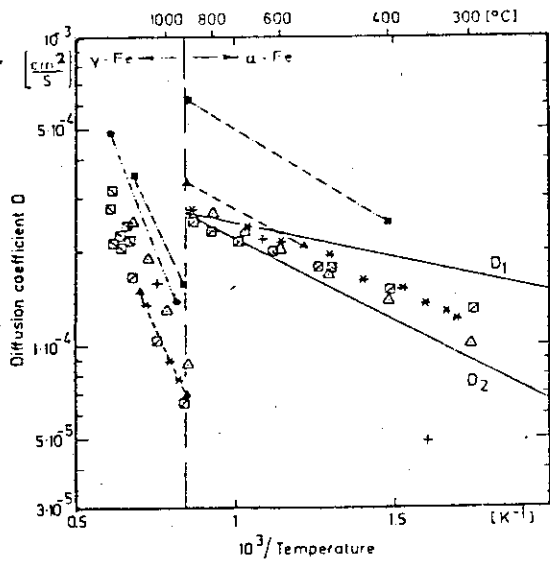


図2 α -Fe及び γ -Fe中の水素の拡散係数 (VöklとAlefeld)^{7,9)}

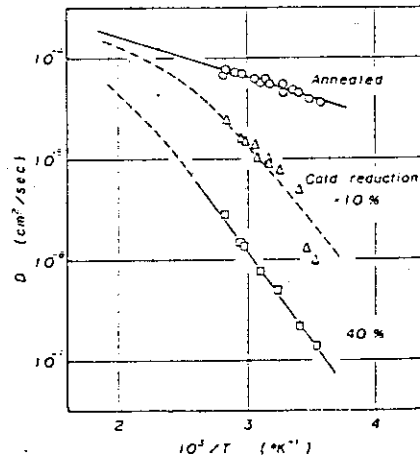


図3 純鉄中の水素の拡散係数に及ぼす冷間加工の影響¹⁶⁾

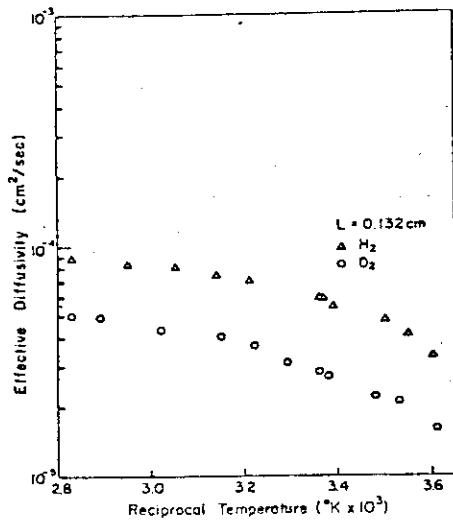


図4 鉄中の水素及び重水素の拡散係数¹⁸⁾

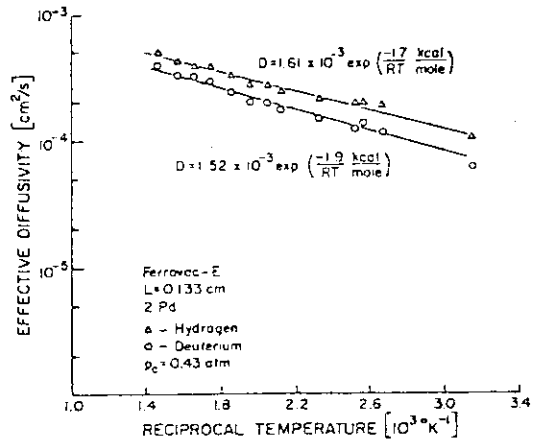


図5 鉄中の水素及び重水素の拡散係数²⁰⁾

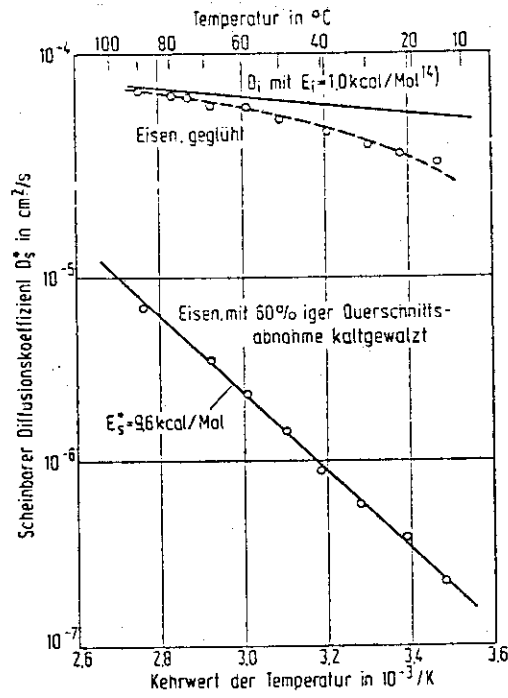


図6 鉄中の水素の拡散係数とそれに及ぼす冷間加工の影響¹⁷⁾

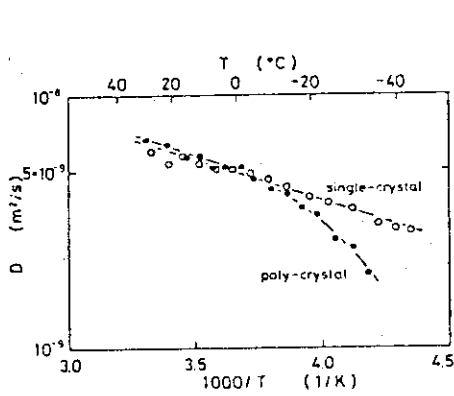


図7 多結晶及び単結晶鉄中の水素の拡散係数¹⁹⁾

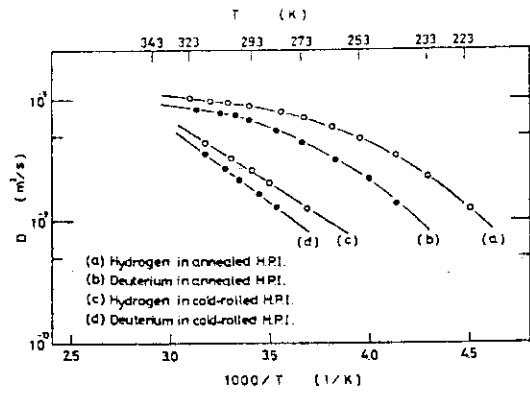


図8 焼きなまし鉄と冷間加工した鉄中の水素と重水素の拡散係数²⁴⁾

難があった。この困難さは、鉄中の水素の固溶限の狭さにも原因がある。α鉄中の水素の固溶量の温度依存性は次式で与えられている。

$$C_H = (3.3 \pm 0.4) \sqrt{P_H} \exp \left[- (6500 \pm 300 \text{ cal}) / RT \right] \text{cm}^3 (\text{H}_2 \text{ gas}) / \text{cm}^3 (\text{Fe}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 P_H は試料の接している水素ガス分圧である^{8, 20, 33, 34)}。また重水素の固溶量は次式で与えられる。

$$C_D = (2.7 \pm 0.4) \sqrt{P_D} \exp \left[- (6500 \pm 300 \text{ cal}) / RT \right] \text{cm}^3 (\text{D}_2 \text{ gas}) / \text{cm}^3 (\text{Fe}) \quad \dots\dots\dots(1)'$$

3.3 塑性加工と添加元素の影響

塑性加工、あるいは不純物原子の添加によって鉄中の水素の拡散は妨げられる。冷間加工によるα-鉄中の水素の拡散係数の変化を図3、6、8及び9に示す。冷間加工を施した試料の拡散係数は次式で与えられる³³⁾。

$$D_a = D_e / \left\{ 1 + K \exp (E_B / RT) \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 D_a と D_e はそれぞれ冷間加工後と加工前の拡散係数、 K は全格子間位置に対するトラップとなる格子間位置の存在比、また E_B は水素とトラップとの結合エネルギーである。(2)式は多くの実験値を説明するのに有効であることが確認されているが、やや正確さを欠いているためそれを補正する式が提唱されている。(3)式と(4)式にそれを示す³⁴⁾。体心立方晶を仮定して、

a) 水素が八面体位置に入る場合、

$$D_a = D_e \left\{ 1 - 2c + 2c (\nu_0 / \nu_1) \exp (E_B / kT) \right\}^{-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

b) 水素が四面体位置に入る場合

$$D_a = D_e \left\{ 1 - 4c + 4c (\nu_0 / \nu_1) \exp (E_B / kT) \right\}^{-1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 c はトラップとなる格子点上の原子の数である。 ν_0 と ν_1 は、それぞれ水素が平衡位置間をジャンプする頻度とトラップサイトから隣接する非トラップサイトへジャンプする頻度であって共に温度無限大での外挿値である。もしも、いく種類かのトラップサイトが試料中に導入される場合には、(2)~(4)式の分母の中に各種のトラップサイトと水素の結合エネルギーを含む項が加えられることになる。冷間加工によって導入された転位の密度を、(2)式を用いて拡散係数から逆に求める試みもある¹⁶⁾。すなわち、(2)式の K は転位密度 ρ 、および水素のトラップとなる転位の有効半径 r_e と次の関係にあると仮定できる。

$$K = \pi r^2 \rho \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5)式を(2)式に代入すれば、実測した D_a の値から ρ を求めることができる。添加元素を加えた場合も、添加量が十分に低くければ(2)式を用いて添加元素と水素との結合エネルギー E_B を求めることができる。表2にそのようにして求めた固溶元素と水素の結合エネルギーを示した^{35, 36)}。

図9に羽木ら²¹⁾によって報告された単結晶、多結晶及び10%冷間加工した純鉄中の水素の拡散係数を示す。図10~12に同じ著者ら³⁷⁾によるFe-Ni、Fe-Cr及びFe-Co希薄合金中の水素の拡散係数を示す。興味ある点は、水素の固溶量が大きく水素との化学的相互作用が強いと考えられるNiよりも、単体でははるかに化学的相互作用の少ない⁴⁾Crの方が、鉄中の水素の強いトラップとして機能する事実である。

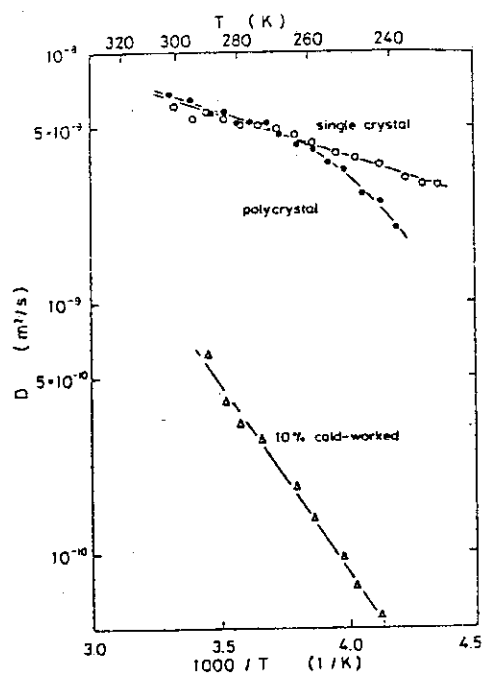


図9 単結晶、多結晶及び冷間加工した純鉄中の水素の拡散係数²¹⁾

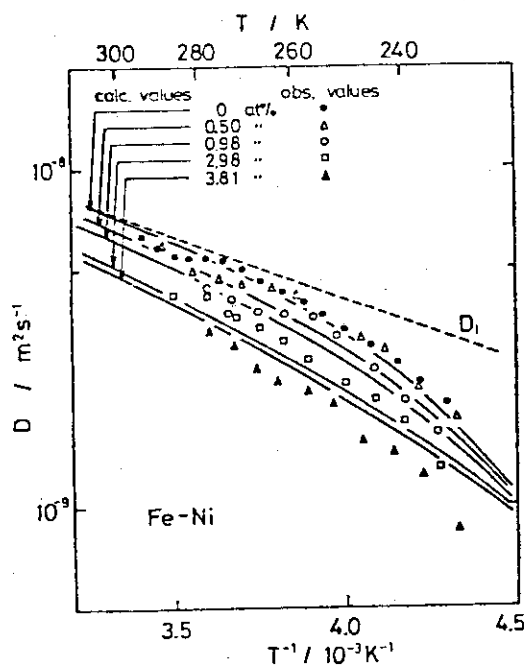


図10 Fe-Ni希薄合金中の水素の拡散係数³⁷⁾

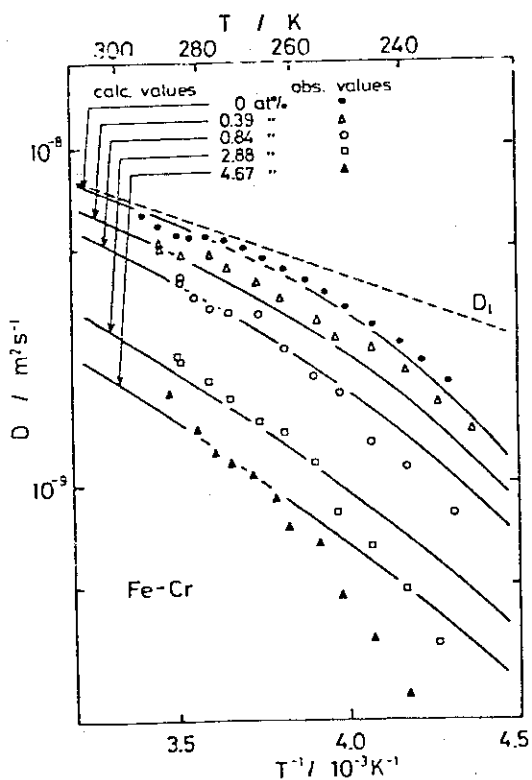


図11 Fe-Cr希薄合金中の水素の拡散係数³⁷⁾

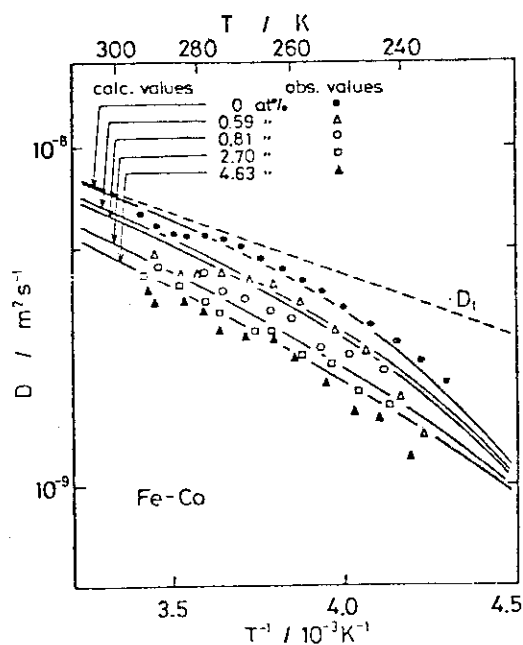


図12 Fe-Co希薄合金中の水素の拡散係数³⁷⁾

表2 α 鉄中の添加元素と水素の結合エネルギー, E_B

原子	結合エネルギー (Kcal/mol)	温度 (°C)	文献*
Cr	4.2	170 ~ 322	35
	2.0	0 ~ 30	36
Mo	2.6	170 ~ 322	35
Si	0.4	"	"
Ni	1.8	0 ~ 30	36
	0	170 ~ 322	35
Co	1.0	0 ~ 30	36
Cu	0	170 ~ 322	35

*文献(35)はガス放出法, (36)は電気化学法による測定。

塑性加工,あるいは微量元素の添加によって拡散係数は減少するが,拡散係数が減少しても水素の固容量が増加すると構造材用としての鉄鋼は大きな影響を受けることになる。通常鉄鋼あるいは鉄合金中の水素の固容量は水素の透過能測定から決定されていて,図13~15にそのようにして決定された炭素鋼中の水素の固容量を示す³⁸⁾。図16は炭素鋼中の水素の拡散係数の焼鈍温度依存性を示す³⁸⁾。図によれば拡散係数は炭素量の増加につれて減少するが,焼鈍温度によっては炭化析出等の影響があるため必ずしも炭素量と拡散係数の間には直線関係が保たれていない。

図17は100°Cにおける炭素量と拡散係数の関係を示す。100°Cでは炭化物の析出が目立たないために拡散係数は炭素量の上昇に伴って一様に減少している。図18は炭素鋼中の水素の固容量と炭素濃度の関係を示す。縦軸は300°Cと0°Cにおける水素の固容量の差である。水素固容量は炭素量の上昇につれてほぼ直線的に増加する。

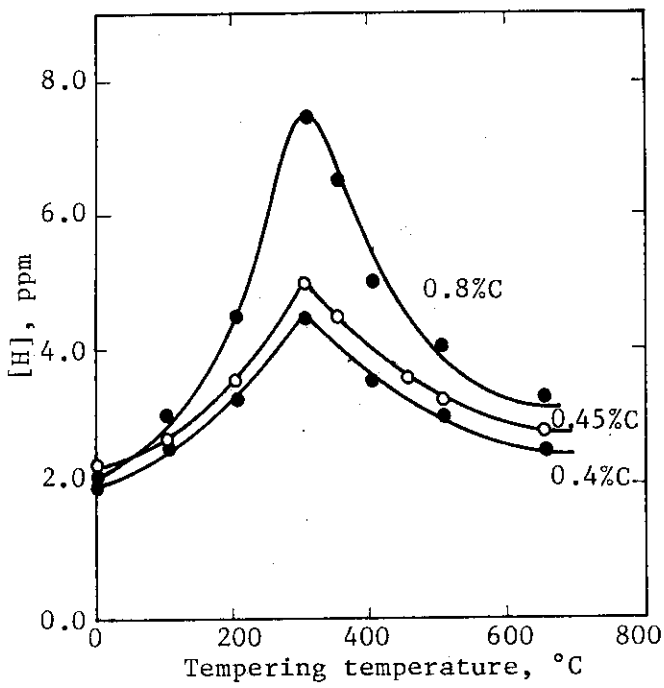


図13 炭素鋼中の水素の固溶度と焼鈍温度の関係³⁸⁾

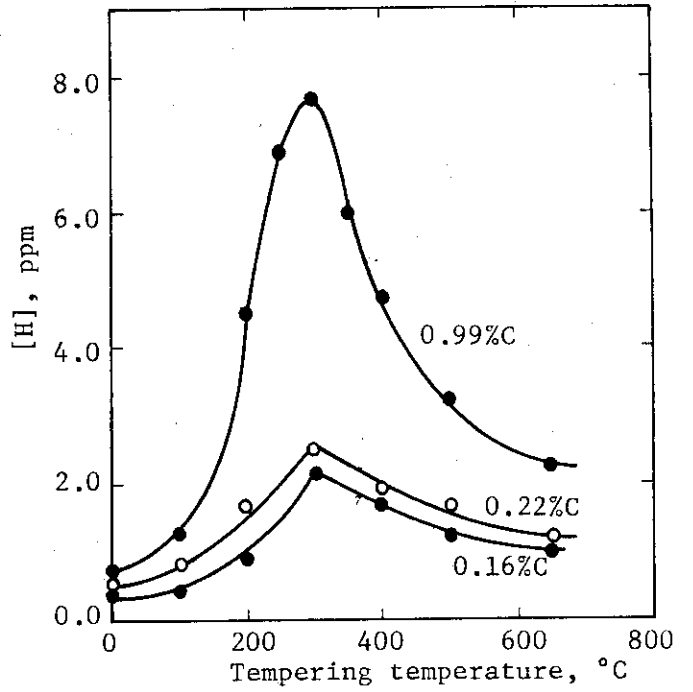


図14 同左

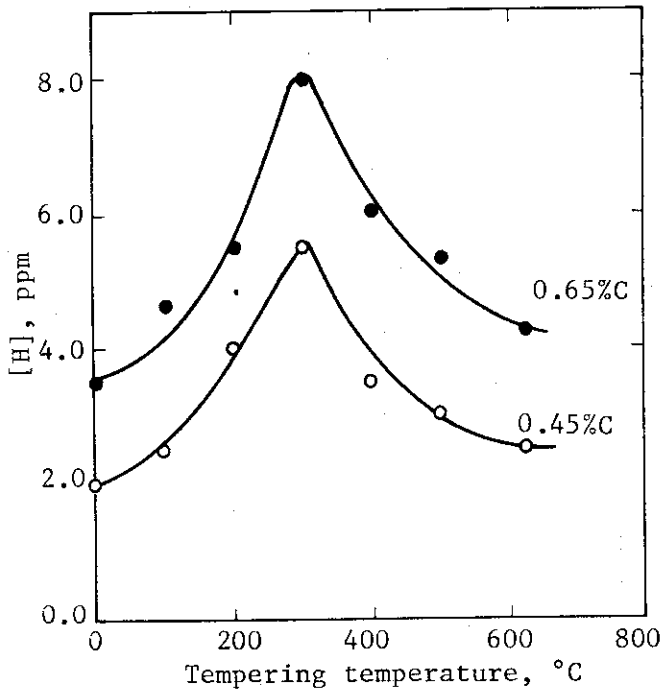


図15 同上

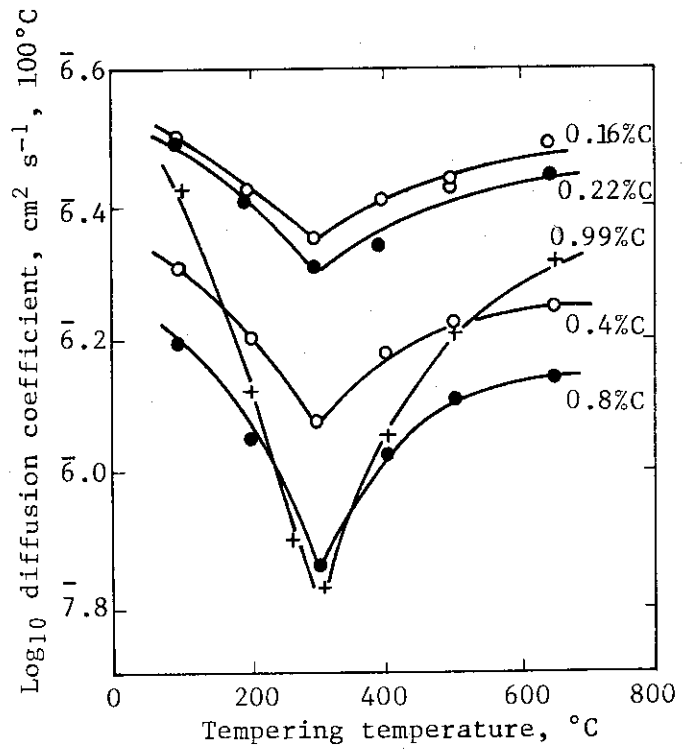


図16 炭素鋼中の水素の拡散係数の焼鈍温度依存性³⁸⁾

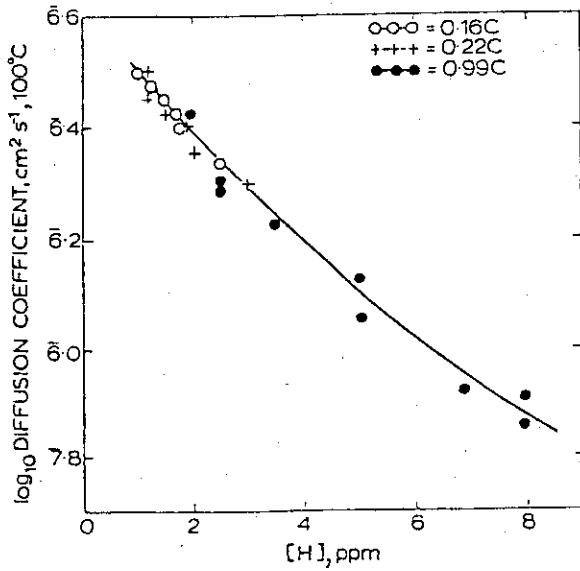


図17 水素の拡散係数と炭素濃度の関係³⁹⁾

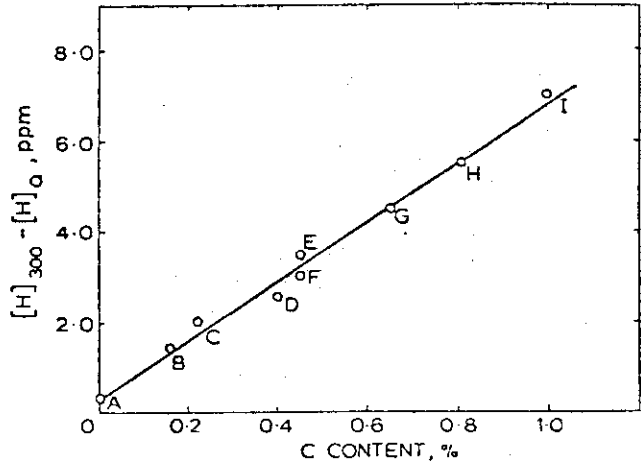


図18 水素の固溶度と炭素濃度の関係³⁹⁾

3.4 同位体効果

純鉄中の水素の同位体効果は、余り特異的ではない。純鉄中の水素と重水素の有効電価, Z^* , と輸送熱, Q^* , の 700 ~ 800 K における値の平均はすでに述べたが (表 1), それらの温度依存性は図 19 と 20 に示すとおりである^{29, 30)}。図 19 と 20 には比較のために, Ni 中の水素の Z^* と Q^* の温度依存性も示されているが, 鉄中の水素と重水素の Z^* の差は Ni 中のその差とはほぼ等しいことがわかる。また, 鉄中の Z^* の温度変化は Ni 中の Z^* の温度変化に比較して小さくなっている。 Q^* は温度上昇と共に直線的に増加しており, その温度係数に同位体効果は見られない。通常の化学的拡散における同位体効果は図 4, 5 及び 8 に示したように報告されている。す

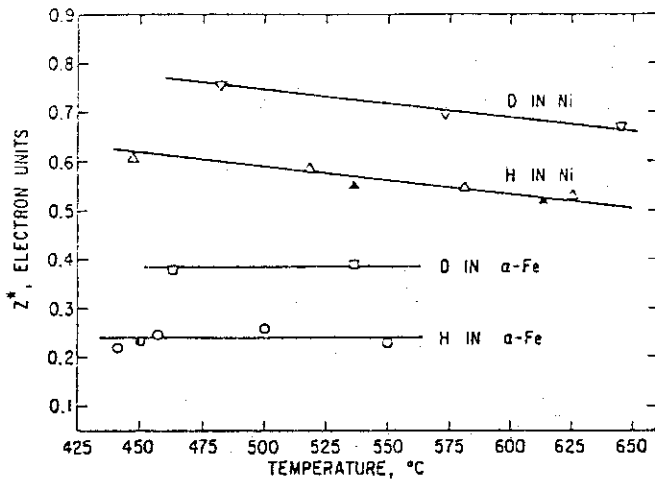


図19 純鉄中とニッケル中の水素と重水素の有効電価とその温度依存性²⁹⁾

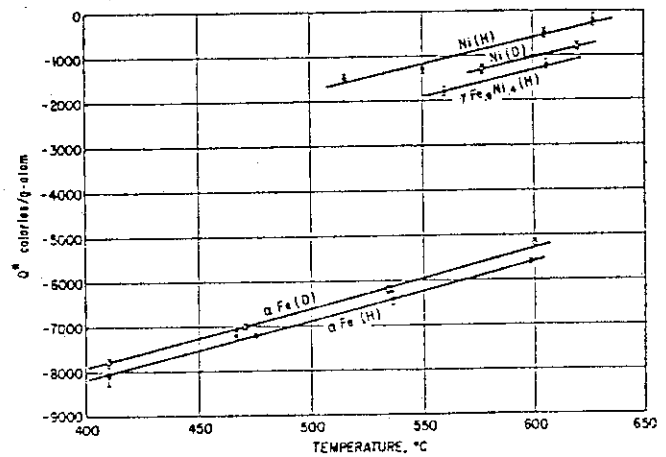


図20 純鉄とニッケル中の水素と重水素の輸送熱とその温度依存性³⁰⁾

なわち水素と重水素の拡散係数のアレニウスプロットはほとんど平行であって、同位体効果はほぼ振動数項 (D_0) にのみ現われている。特に冷間加工した試料ではその傾向が強い。しかし詳細に検討してみると活性化エネルギー項 (Q) にも同位体効果はわずかに認められる。図 21 に永野ら²⁴⁾の報告を示す。図は水素と重水素の拡散係数の比を温度の関数として示したものであり、活性化エネルギーが同一ならば水平線が得られる筈である。もしも活性化エネルギーの差に温度変化がなければ図中の曲線は下に凸となるが焼鈍した試料ではそのようになっている。しかし、冷間加工すると低温になる程、活性化エネルギーの差が縮まるために、拡散係数の比はほぼ直線になる。これは冷間加工した試料における水素あるいは重水素とトラップとの結合エネルギーに同位体効果があることによっている。しかし、トラップと水素との結合エネルギーに関する同位体効果は余り良く知られていない。唯一の例外として、100 K の温度範囲で Au と Birnbaum³¹⁾ によって測定された H-H ペアと D-D ペアの結合エネルギーの値が挙げられる。表 1 に示したように H-H ペアの結合エネルギーは、D-D ペアの結合エネルギーの 1/4 である。冷間加工した試料において同位体効果が大きいのは転位と水素、あるいは冷間加工によって導入されるマイクロボイドと水素の結合エネルギーに同位体効果が大きいことを示唆している。しかし実験的には証明は現在の所欠けている。

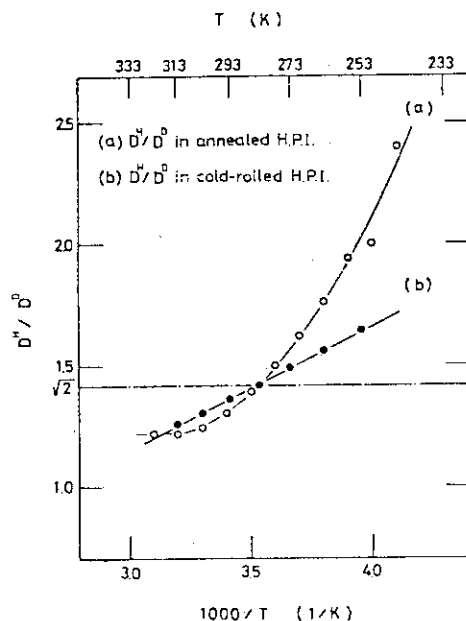


図 21 純鉄中の水素と重水素の拡散係数の比の温度依存性²⁴⁾

4. 実用鋼および鉄合金中の水素の拡散と透過

実用の鋼や鉄合金の種類は極めて多いが水素の拡散について実験研究が為されたものはその一部である。実用鉄鋼材料の合金元素として用いられる金属元素は Al, Ni, Co, Cr 及び Mn 等であるがそれらの固溶による水素の拡散係数の変化は、各原子と水素との結合エネルギーがわかれば Oriani ら³³⁾の式を用いて算出することができる。Hong ら³⁹⁾は溶融した鉄合金中の水

素の拡散係数から各金属元素と水素の結合エネルギーを求めた。表3にそれらを示す。表中の値は1600°Cにおける値であるため、任意の温度における値を求めるには添加元素と水素の比熱温度曲線を求めなければならないが、任意の組成を持つ鉄合金中の水素の拡散係数を表中の値を用いて予測することができる。表3中の値からはNiによる水素のトラップ効果が極めて大きいように見える。実際の合金中の水素の拡散係数の固溶元素量依存性を図22~24に示す。これらの図はKönigら⁴⁰⁾の報告による。実験方法はガス放出法である。図中の数字は実験温度を示す。図22はFe-Co 2元系、図23はFe-Ni 2元系、図24はFe-Mn 2元系の拡散係数の固溶元素量依存性を示している。これらの実験結果は鉄中のNi、Co及びMnの水素の拡散に与える影響には余り差がないように見える。

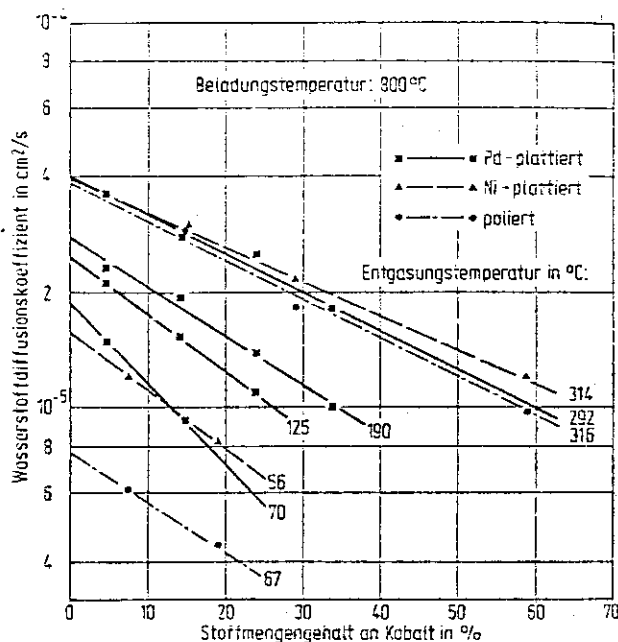


図22 Fe-Co合金中の水素の拡散係数⁴⁰⁾

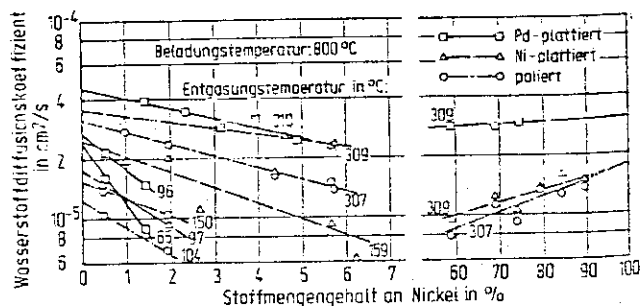


図23 Fe-Ni合金中の水素の拡散係数⁴⁰⁾

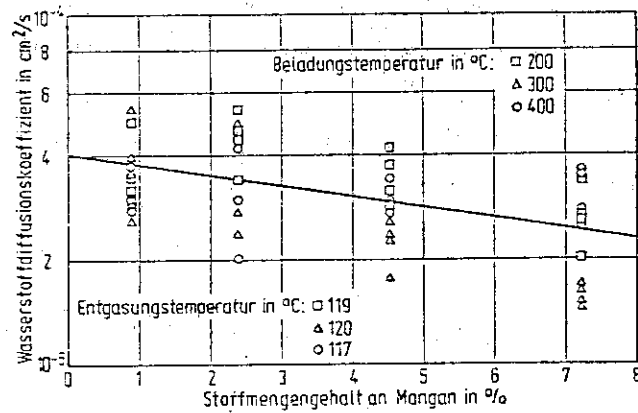


図 24 Fe-Mn 合金中の水素の拡散係数⁴⁰⁾

表 3 1600 °C における溶融鉄合金中の固溶元素と水素の結合エネルギー (39)

原子	結合エネルギー (Kcal/mol)
Ni	2.42 ~ 2.54
Co	- 0.10 ~ - 1.7
Mn	0.09 ~ 0.25
V	0.95 ~ 1.25
Cr	0.24 ~ 0.41
Nb	1.06
Sn	- 0.59
Cu	- 0.06

表 4 合金鋼中の水素の拡散係数 (41)

鋼の種類 (wt %)	- 78 °C	R. T.	100 °C	200 °C
2.5 Ni - 0.8 Cr - 0.5 Mo	5.8×10^{-9}	3.2×10^{-7}	1.34×10^{-5}	6.7×10^{-5}
3 Cr - 0.5 Mo	$\sim 2.5 \times 10^{-9}$	$\sim 5.0 \times 10^{-8}$	-	-
14 Cr	-	$\sim 2.8 \times 10^{-9}$	$\sim 3.2 \times 10^{-7}$	-

以下、水素の拡散係数について報告のあるものを列記する。Hobson⁴¹⁾は-78℃から200℃の間でNi-Cr-Mo, Cr-Mo及びCr鋼について水素の拡散係数を報告した。表4にその結果を示す。SchwarzとZitter⁴²⁾は, Fe-C, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Mn及びFe-Ni合金中の水素の固溶度を固溶合金量と温度の関数として求めた。図25はFe-C合金, 図26はFe-Cr合金, 図27はFe-Si合金, 図28はFe-Ni合金, 図29はFe-Mn合金中の水素の固溶量を示す。Schwarzらはそれらの合金の水素の拡散係数も特定の温度において求めた。図30はFe-C合金, 図31はFe-Cr合金, 図32はFe-Si合金, 図33はFe-Ni合金, 図34はFe-Mn合金中の水素の拡散係数の固溶合金量依存性を示す。実験法はガス放出法である。

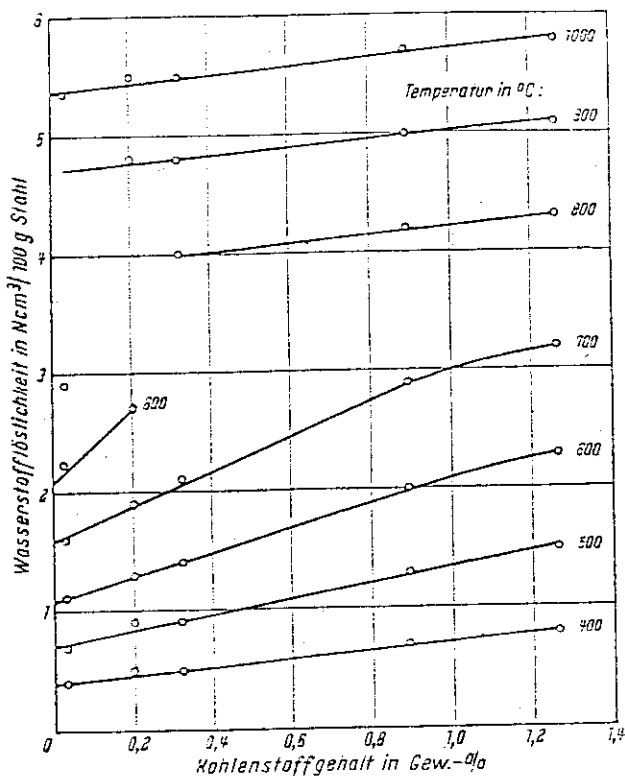


図25 Fe-C合金中の水素量
 図中の数字は温度(°C)である。⁴²⁾

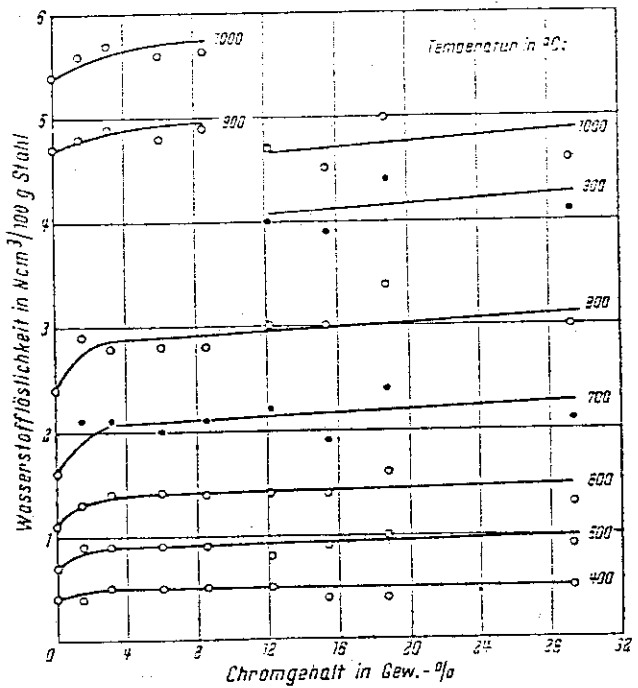


図26 Fe-Cr合金中の水素量⁴²⁾

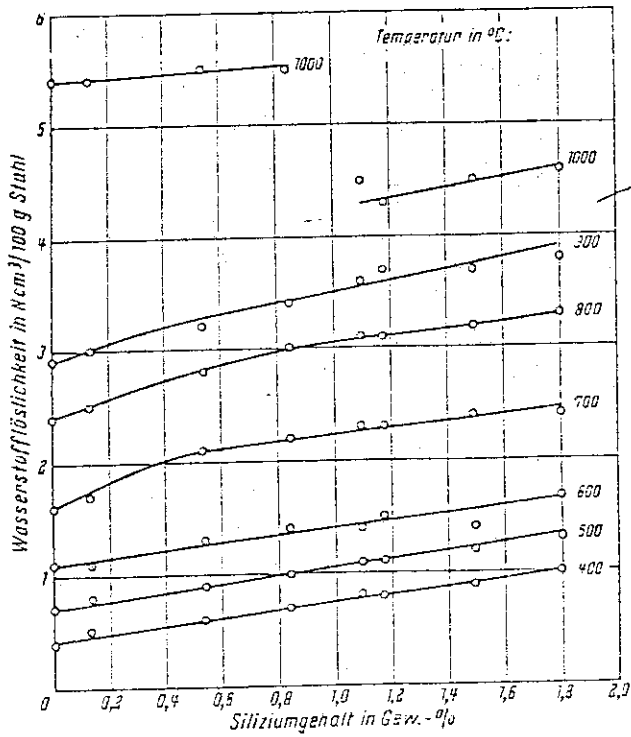


図 27 Fe-Si 合金中の水素量 ⁴²⁾

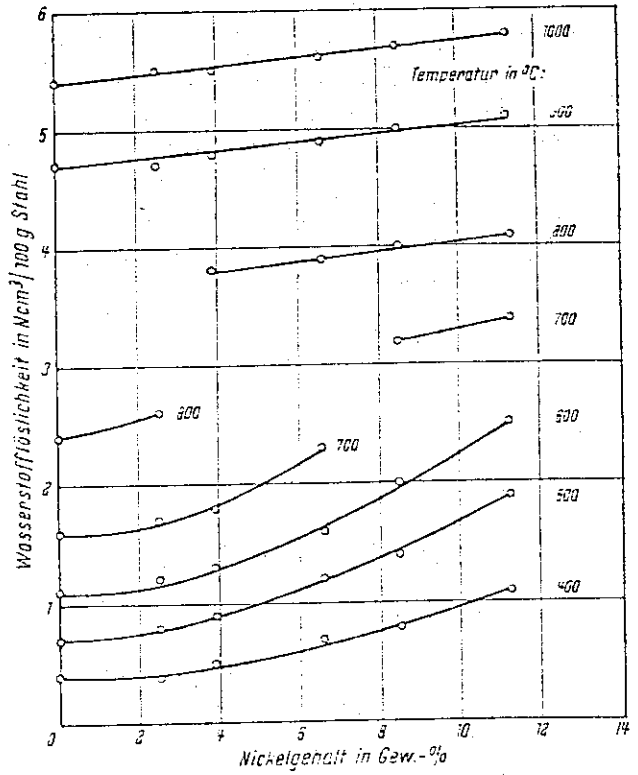


図 28 Fe-Ni 合金中の水素量 ⁴²⁾

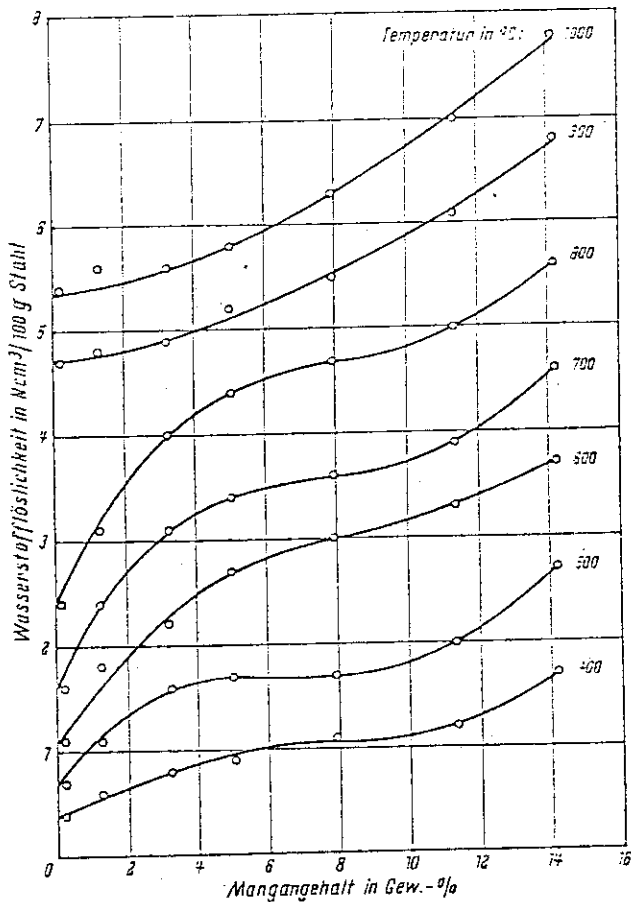


図 29 Fe-Mn 合金の水素固溶量 ⁴²⁾

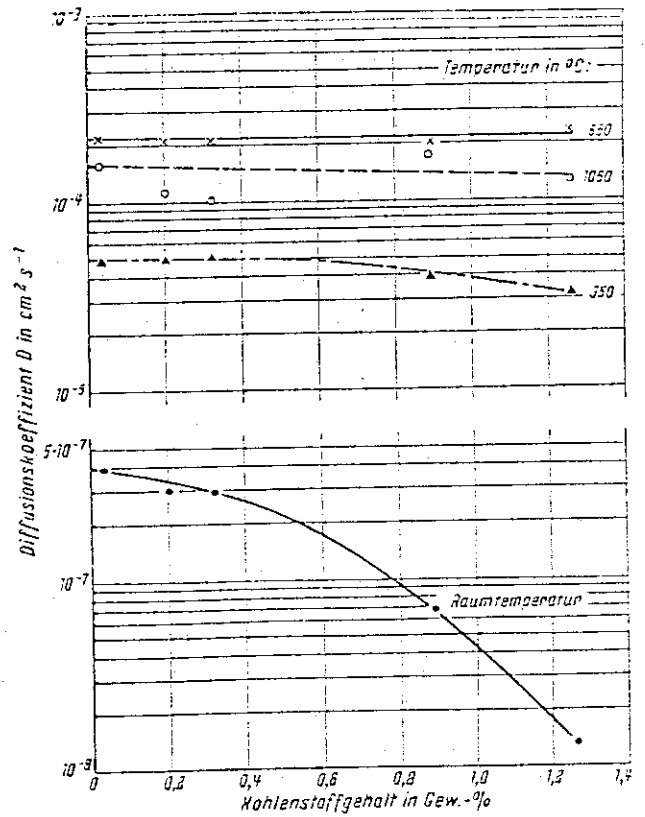


図 30 Fe-C 合金中の水素の拡散係数
図中の数字は温度 (°C) を示す。 ⁴²⁾

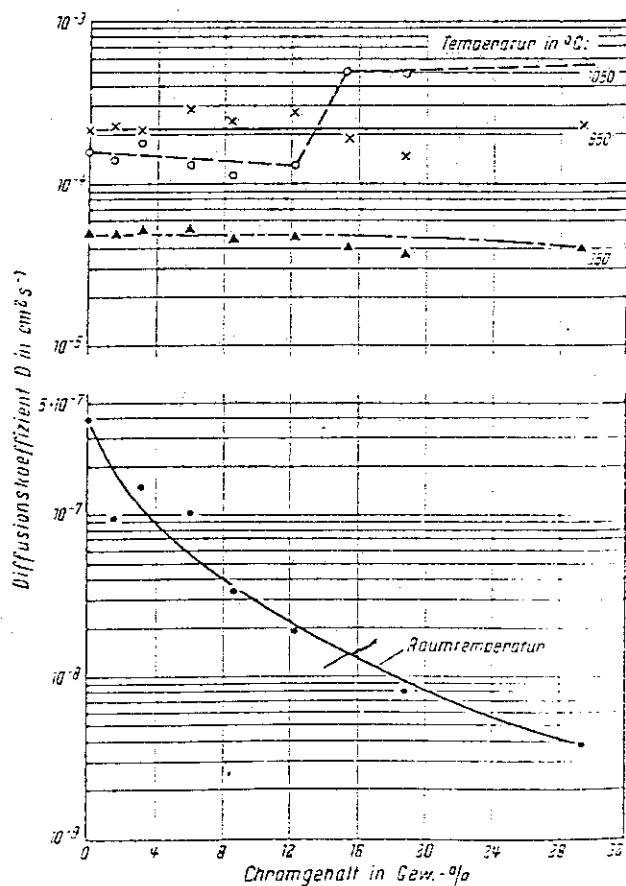


図31 Fe-Cr合金中の水素の拡散係数⁴²⁾

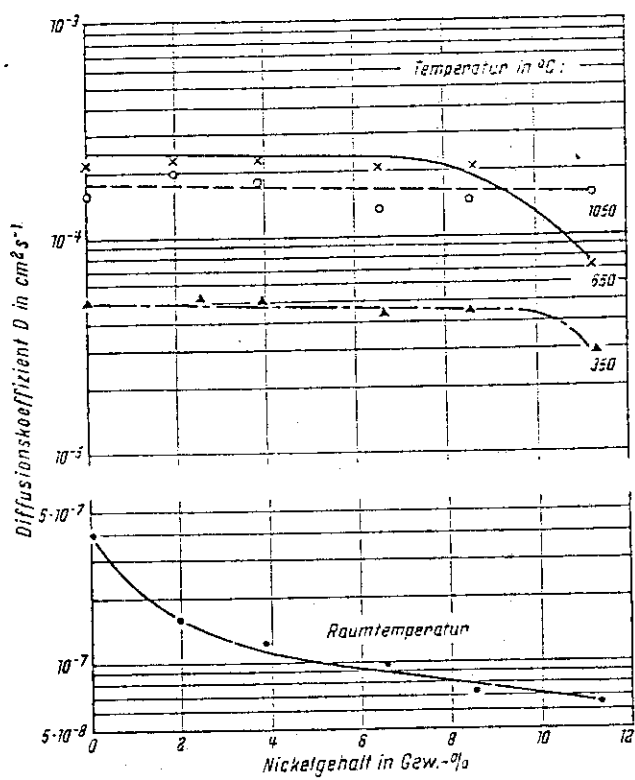


図33 Fe-Ni合金中の水素の拡散係数⁴²⁾

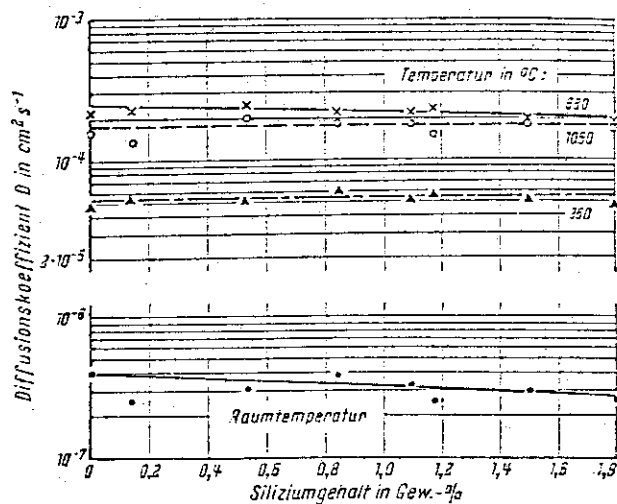


図32 Fe-Ci合金中の水素の拡散係数⁴²⁾

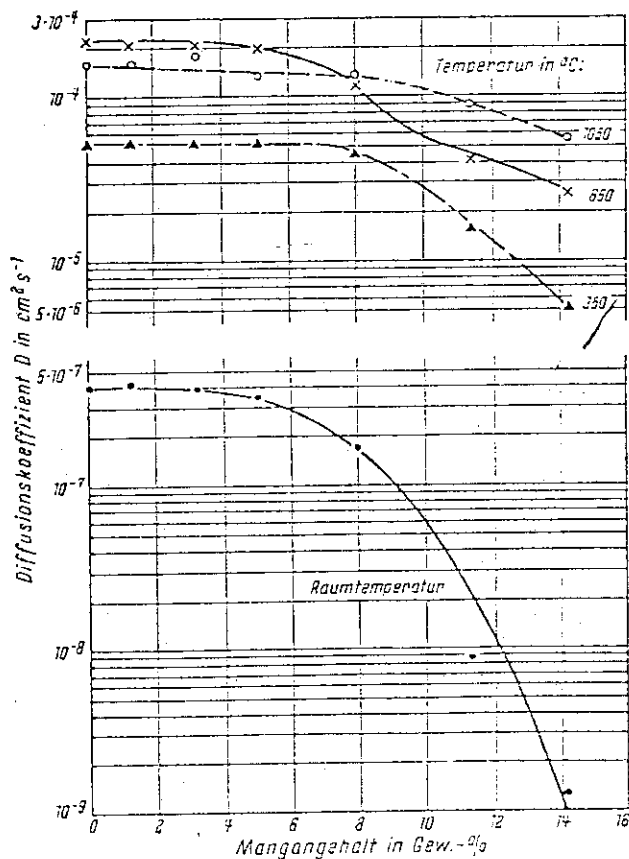


図34 Fe-Mn合金中の水素の拡散係数⁴²⁾

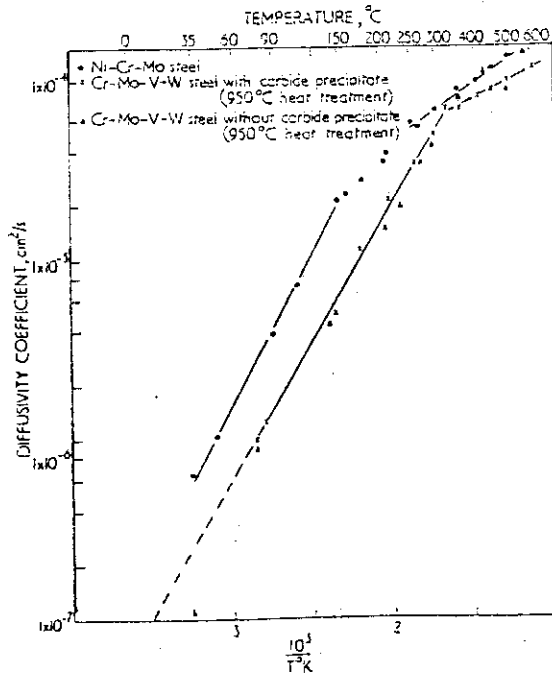


図 35 Ni-Cr-Mo 及び Cr-Mo-V-W 鋼中の水素の拡散係数⁴³⁾

Coe と Morton⁴³⁾ は低合金鋼中の水素の拡散係数について報告している。図 35 は Coe と Morton の報告である。彼等の使用した試料の化学組成は表 5 に示したとおりである。この実験法もガス放出法である。Sidorak ら⁴⁴⁾ は Fe-Al 合金のロシア規格 Kh 12 Yu 4 (12 Cr, 3.65 Al, 0.05 C, 0.24 Si, 0.01 Si wt %) 鋼の水素の拡散係数をガス透過法によって測定し図 36 を得た。図の ○, ●, × はガス透過能を示し, □, △ は拡散係数を示す。

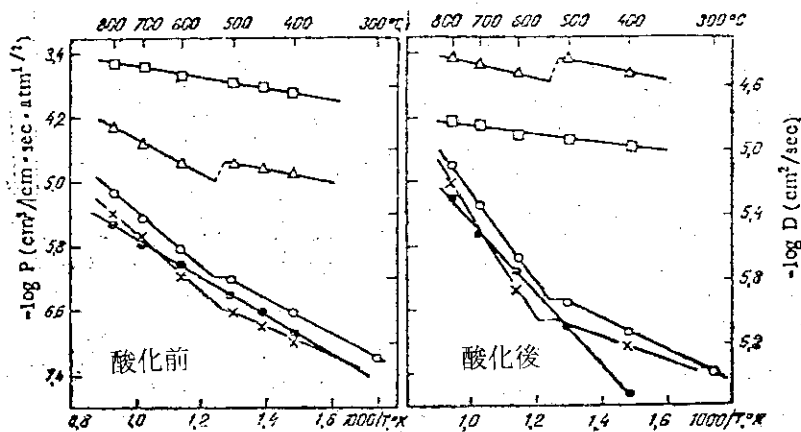


図 36 ロシア規格 Kh 12 Y4 鋼の水素の透過能と水素の拡散係数⁴⁴⁾

○ 全透過能, × 粒界透過能, ● 粒内透過能,
△ 粒界拡散, □ 粒内拡散

表5 Coe と Morton (43) の使用した試料の化学組成

鋼の種類 (wt %)	C	S	P	Si	Mn	Ni	Mo
Ni-Cr-Mo	0.3	0.013	0.020	0.21	0.59	3.4	0.34
Cr-Mo-V-W	0.34	0.012	0.019	0.96	0.35	0	1.45

V	W	Cu
0	0	0
0.4	1.45	0.15

Nikonorova ら⁴⁵⁾は、ロシア規格 35 及び 2Kh 13 鋼についてガス透過法によって水素の拡散係数を得た。ロシア規格 35 と 2 Kh 13 鋼の化学組成は表 6 に示すとおりである。Nikonorova らの結果を図 37 に示した。試料の一部は溶体化後焼入れ、焼き戻し処理を受けている。図 37 の左側は水素の透過能であり、右側が拡散係数である。Kripyakevich ら⁴⁶⁾は、Cr-Al 鋼中の水素の透過能の温度変化を調べ図 38 を得た。図中の番号の試料は表 7 に示した化学組成を持っている。彼等は拡散係数までは決定していない。

表6 Nikonorova et al, (45) の使用した試料の化学組成

鋼の種類 (wt %)	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P
35	0.36	0.04	0.05	0.59	0.34	0.009	0.001
2 Kh 13	0.21	13.1	0.19	0.48	0.48	0.006	0.018

Cu	図 37 の曲線
0.05	I, II
0.16	III, IV, V

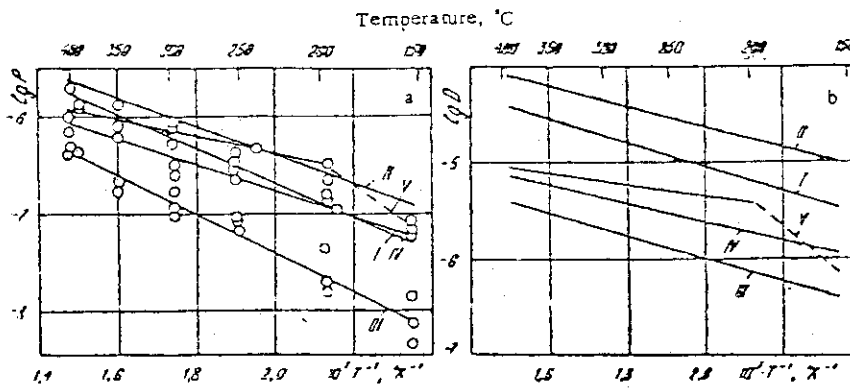


図 37 ロシア規格 35 鋼と 2Kh13 鋼中の水素の透過能と拡散係数⁴⁵⁾

I, II, III, IV, V は熱処理による差を示す (表 6 参照)

表7 図38の実験に用いたCr-Al鋼の化学組成

Alloy No.	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	S	P
1	0.05	0.24	c.t.	12.0	—	—	3.65	0.010	0.015
2	0.04	0.10	0.10	19.5	0.46	—	1.19	0.017	0.010
3	0.04	0.10	0.10	19.5	0.46	—	4.98	0.017	0.010
4	0.04	0.14	0.14	0.12	0.20	c.t.	4.12	0.022	0.012
5	0.04	0.10	0.16	5.1	—	—	—	0.011	0.011
6	0.04	0.17	0.13	0.10	0.21	c.t.	3.87	0.011	0.011
7	0.06	0.17	0.16	18.15	—	—	—	0.012	0.010

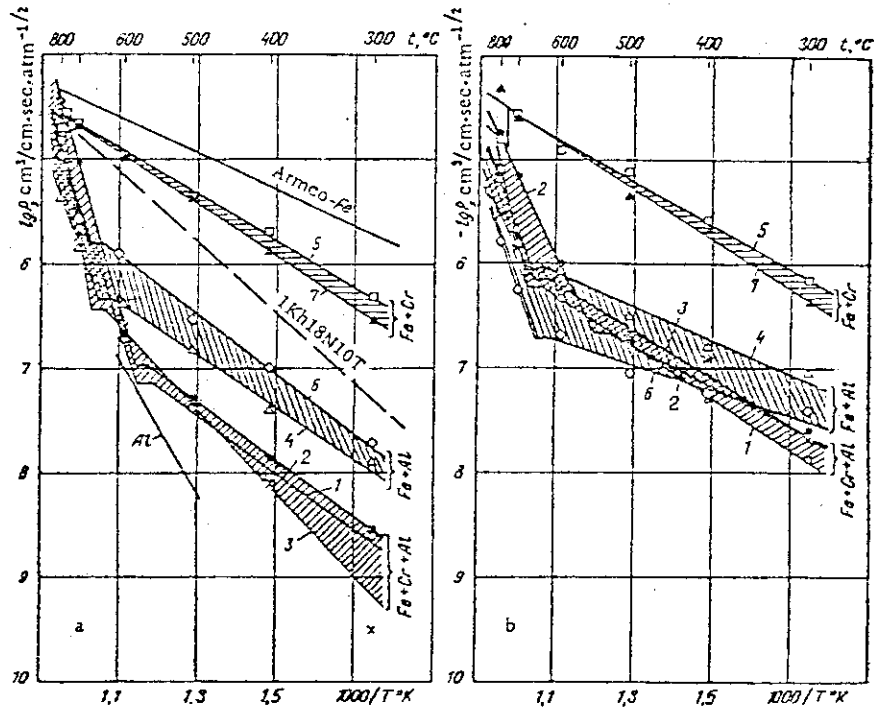


図38 Cr-Al鋼中の水素の透過能⁴⁶⁾

Masui と Yoshida⁴⁷⁾ は耐熱合金HK 40, Incoloy 800 等について水素の透過能を調べた。表8は試料の化学組成を示す。各試料の水素の透過能を図39に示す。

表8 図39の実験に用いた試料の組成 (wt%)

Alloys	Ni	Cr	Fe	Si	Mn	C	Other elements		
HK 40	22.0	23.0	bal.	0.67	0.53	0.40			
Incoloy 800	31.59	20.72	bal.	0.48	0.93	0.04	Ti: 0.35	Al: 0.45	
Hastelloy X	47.97	21.22	bal.	0.50	0.60	0.09	Mo: 8.82	Co: 1.27	W: 0.59
Inconel 600	73.25	15.91	bal.	0.41	0.34	0.05			

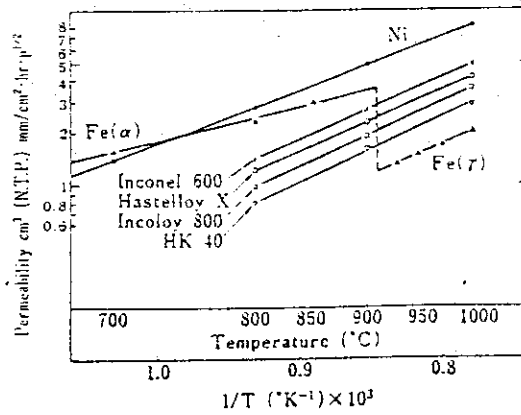


図 39 耐熱材料中の水素の透過能⁴⁷⁾

Louthan と Derrick⁴⁸⁾ は主としてステンレス鋼中の重水素の透過能、固溶量及び拡散係数について系統的な実験を行なった。実験法はガス透過法である。試料の化学組成は表 9 に示すとおりである。実験の結果、ステンレスの種類によらず重水素の透過能、固溶量はほぼ次の値であることを示した。

$$\phi \text{ (透過能)} = (6 \times 10^{-3}) \exp(-14,300 \text{ cal} / RT) \text{ cc (NTP)} / (\text{cm atm}^{1/2} \text{ sec})$$

$$C \text{ (固溶量)} = 1.28 \exp(-1,400 \text{ cal} / RT) \text{ cc (NTP)} / (\text{cm atm}^{1/2})$$

$$D = (4.7 \times 10^{-3}) \exp(-12,900 / RT) \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

表 9 図 40 ~ 41 の実験に用いた試料の組成 (wt%)

Alloy component, %								
Alloy type	Ni	Cr	Mn	C	P	S	Si	N
304N	8.0-10.0	18.0-20.0	2.00 max	0.08 max	0.03 max	0.03 max	1.00 max	0.18-0.30
304L	8.0-12.0	18.0-20.0	2.00 max	0.03 max	0.045 max	0.03 max	1.00 max	-
310	19.0-22.0	24.0-26.0	0.20 max	0.25 max	0.045 max	0.03 max	1.5 max	-
309S	12.0-15.0	22.0-24.0	2.00 max	0.08 max	0.045 max	0.03 max	1.0 max	-
21-6-9	5.5-7.5	19.0-21.5	8.0-10.0	0.08 max	0.06 max	0.03 max	1.0 max	0.15-0.40
A-216*	5.67	19.57	8.08	0.067	0.015	0.023	0.69	0.324

*Actual heat analysis, 2.13%Mo was present in addition to elements listed.

図 40 と 41 は重水素の透過能の温度依存性を示す。図 40 は焼鈍した試料、図 41 は冷間加工した試料の透過能である。図 42 は重水素の拡散係数の温度変化を示す。透過能から拡散係数を求める際には、試料中の重水素量を重水素チャージ時の重水素の透過初期速度から求めて、その値で透過能を除き、拡散係数を求めた。図 43 は前述の結果に基づいて三重水素のステンレス鋼中の拡散係数を予想したものである。

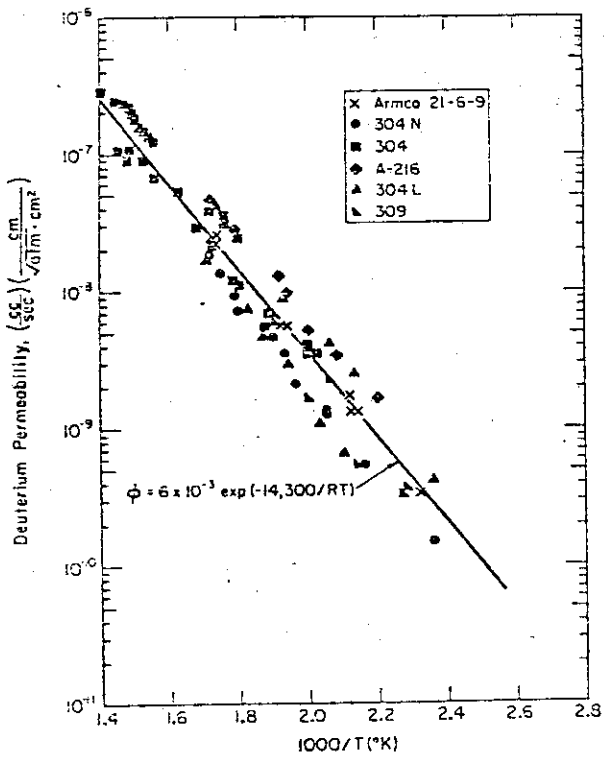


図40 オーステナイト鋼中の重水素の透過能⁴⁸⁾

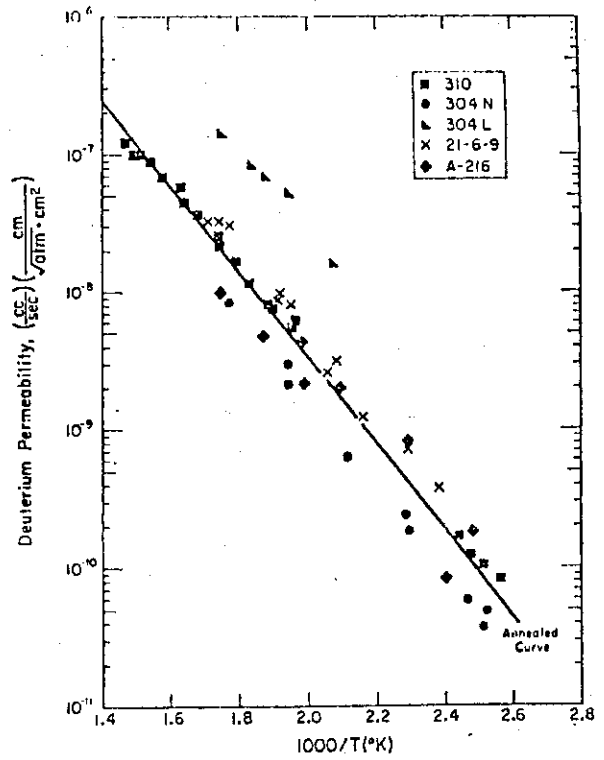


図41 冷間加工したオーステナイト鋼中の重水素透過能⁴⁸⁾

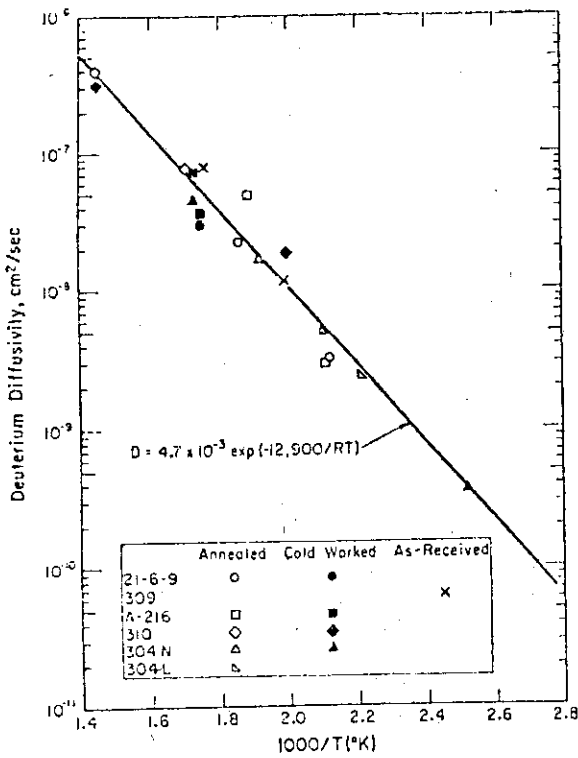


図42 オーステナイト鋼中の重水素の拡散係数⁴⁸⁾

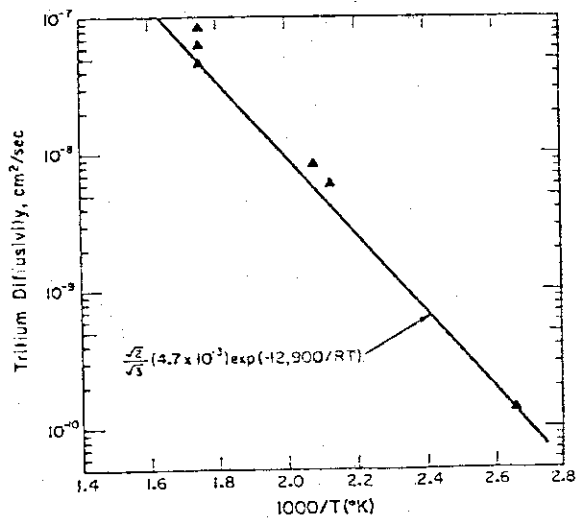


図43 304Lステンレス鋼中のTの拡散係数の予想値⁴⁸⁾

坂本と花田⁴⁹⁾は403ステンレス鋼中の水素の拡散係数と水素の固溶度に対する焼き戻し温度と焼鈍温度の影響を調べ図44及び45に示す結果を得た。図44は試料を980℃にて1時間焼鈍後水焼き入れし、図の横軸に示す温度で、1時間焼き戻し、放冷した試料について得たものであ

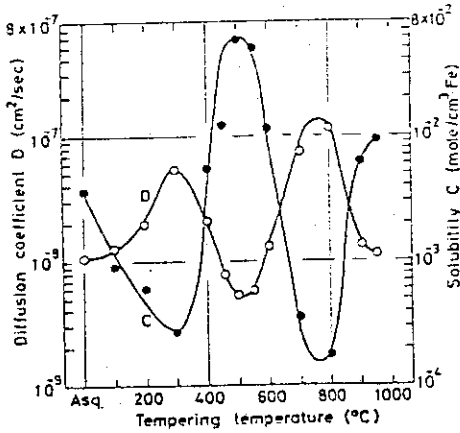


図44 403ステンレス鋼中の水素の拡散係数と固溶量。試料は溶体化後焼き戻した。横軸は焼き戻し温度を示す。⁴⁹⁾

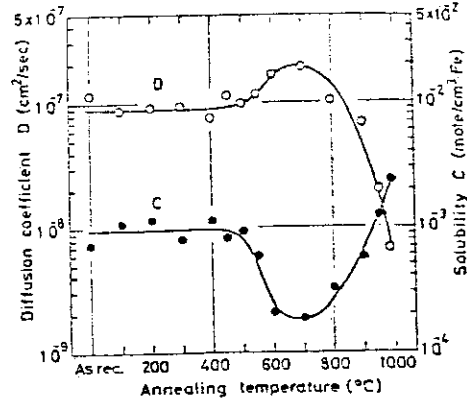


図45 403ステンレス鋼中の水素の拡散係数と固溶量を示す。横軸は時効時間を示す。⁴⁹⁾

る。図45は単に横軸に示す各温度で1時間焼鈍した試料について得た結果である。拡散係数等は室温にて測定している。実験法は電気化学法である。構造用強靱合金鋼と18Niマルエージ鋼についても坂本ら^{50, 51)}は、同様の実験を行なった。図46と図47は強靱合金鋼⁵⁰⁾、SCr2~4, SCM3, 4, SNC2, 3, 及びSNCM2, 5~8を880℃にて1時間溶体化後水焼き入れ

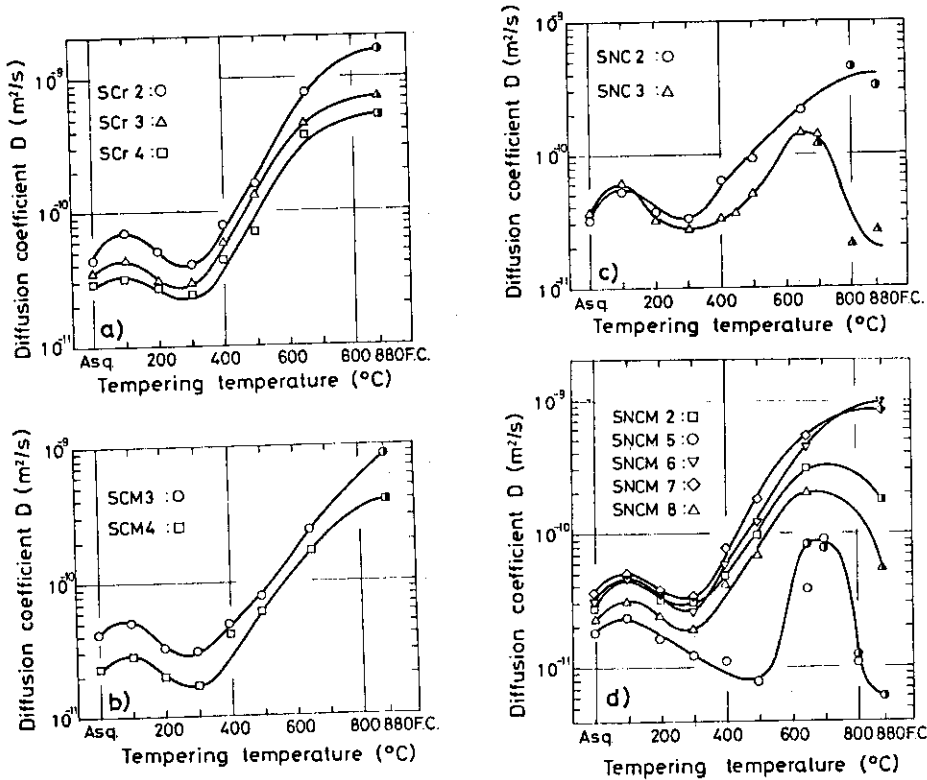


図46 強靱鋼中の水素の拡散係数に及ぼす焼き戻し温度の影響⁵⁰⁾

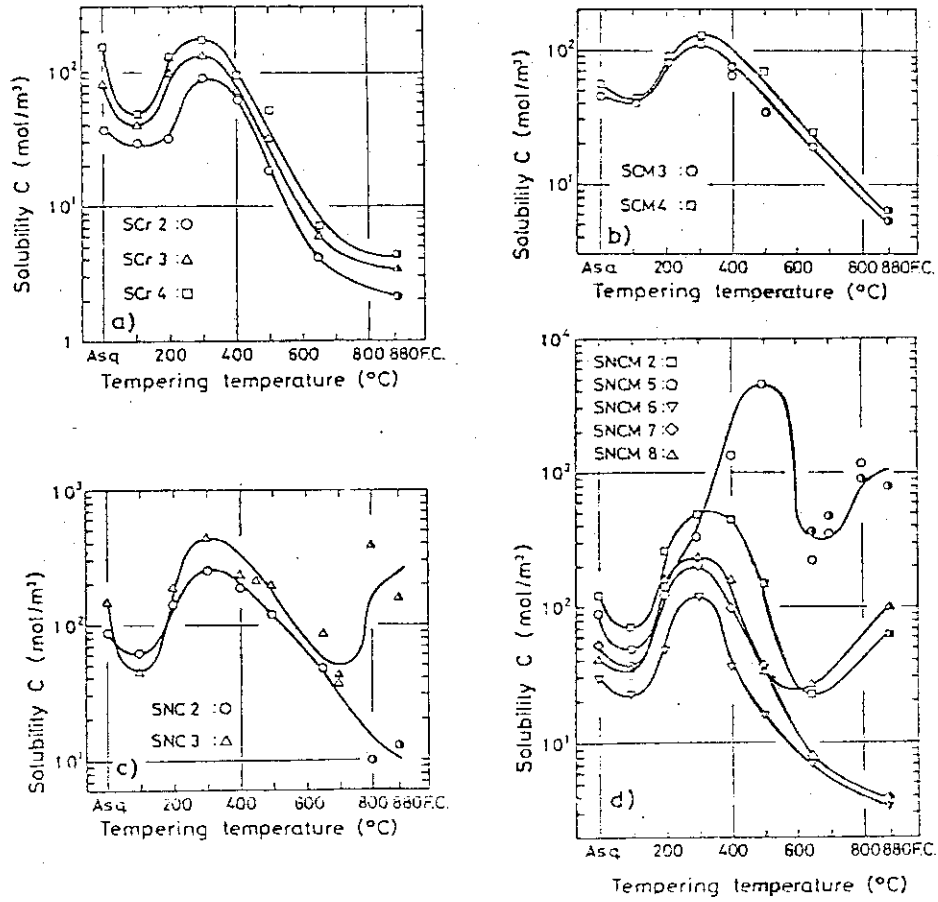


図 47 強靱鋼中の水素の固溶量に及ぼす焼戻し温度の影響⁵⁰⁾

表 10 図 46 ~ 47 の実験に用いた試料の組成 (wt%)

JIS No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SCr 2	0.30	0.24	0.73	0.017	0.012	0.07	0.99	—	0.24
SCr 3	0.35	0.25	0.67	0.026	0.017	0.04	1.00	—	0.18
SCr 4	0.40	0.25	0.77	0.018	0.018	0.05	1.04	—	0.16
SCM 3	0.33~0.38	0.15~0.35	0.60~0.85	≤0.030	≤0.030	≤0.25	0.90~1.20	0.15~0.30	≤0.30
SCM 4	0.38~0.43	0.15~0.35	0.60~0.85	≤0.030	≤0.030	≤0.25	0.90~1.20	0.15~0.30	≤0.30
SNC 2	0.27~0.35	0.15~0.35	0.35~0.65	≤0.030	≤0.030	2.50~3.00	0.60~1.00	—	≤0.30
SNC 3	0.32~0.40	0.15~0.35	0.35~0.65	≤0.030	≤0.030	3.00~3.50	0.60~1.00	—	≤0.30
SNCM 2	0.20~0.30	0.15~0.35	0.35~0.60	≤0.030	≤0.030	3.00~3.50	1.00~1.50	0.15~0.30	≤0.30
SNCM 5	0.25~0.35	0.15~0.35	0.35~0.60	≤0.030	≤0.030	2.50~3.50	2.50~3.50	0.50~0.70	≤0.30
SNCM 6	0.38~0.43	0.15~0.35	0.70~1.00	≤0.030	≤0.030	0.40~0.70	0.40~0.65	0.15~0.30	≤0.30
SNCM 7	0.43~0.48	0.15~0.35	0.70~1.00	≤0.030	≤0.030	0.40~0.70	0.40~0.65	0.15~0.30	≤0.30
SNCM 8	0.36~0.43	0.15~0.35	0.60~0.90	≤0.030	≤0.030	1.60~2.00	0.60~1.00	0.15~0.30	≤0.30

した試料を、図の横軸に示す温度で1時間焼き戻し放冷した場合の拡散係数と水素の固溶量を示す。表10にそれらの合金の化学組成を示す。図48と49は18Niマルエージ鋼⁵¹⁾を830℃にて1時間溶体化後空冷し、図の中に示された温度で時効した場合の水素の拡散係数と水素の固溶量の時効時間依存性を示す。表11に18Niマルエージ鋼の化学組成を示す。

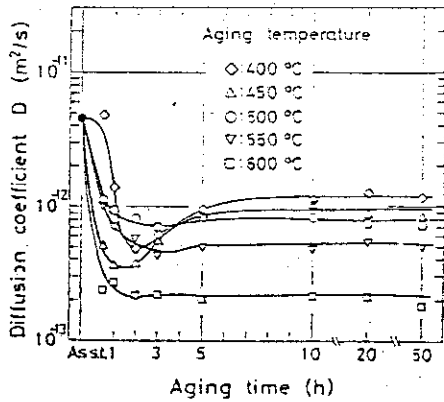


図48 18Niマルエージ鋼中の水素の拡散係数の焼き戻し時間依存性⁵¹⁾

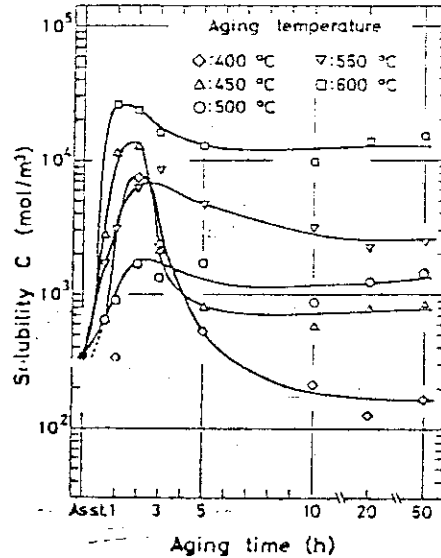


図49 18Niマルエージ鋼中の水素の固溶量の焼き戻し時間依存性⁵¹⁾

表11 18Ni マルエージ鋼の組成 (wt %) (51)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co
0.03	0.06	0.03	0.005	0.008	18.64	0.14	5.08	9.06
Cu	Al	Ti						
0.04	0.08	0.63						

TanabeとImoto⁵²⁾はFe-Ni合金、316ステンレス鋼及びIncoloy 800合金について水素の拡散係数と透過能を測定し、図50、51に示す結果を得た。図中のSUS 309、321及び304鋼のデータはTanabeらの論文の参照論文(6~8)から得たものである。

Van Denver⁵³⁾は321-SS及び430-SS鋼にAl鋼をスパッタリングにて付着させ、水素の透過能を測定した。その結果、430-SS鋼自体に含まれるAlと付着させたAlとのなじみが良く、300シリーズのステンレス鋼にAlを付着させた場合よりも水素透過の阻止能が高いことを明らかにした。しかし、この報告は断片的で取りあげるべき図が欠けている。

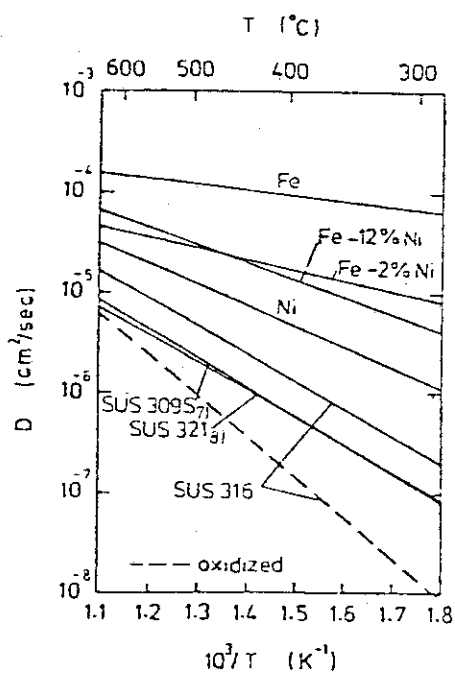


図 50 Fe-Ni 合金とステンレス鋼の中の
水素の拡散係数⁵²⁾

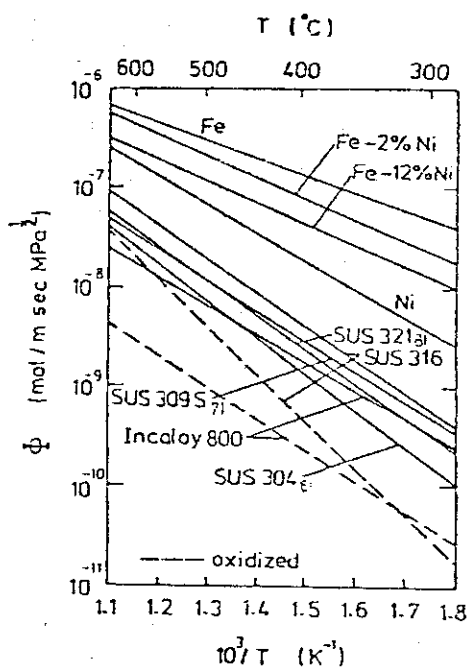


図 51 Fe-Ni 合金とステンレス鋼の中の
水素の透過能⁵²⁾

5. むすび

以上、最近約 10 年間に公表された純鉄、鉄鋼及び鉄合金における水素の拡散係数、透過能、及び固溶量について調査し集録した。この報告をまとめるに当り、種々お世話になった原研主任研究員小沢国夫博士に深く感謝致します。

参考文献

- 1) G. Vibrans and Z. Dahlgren: "Beitrag zur Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Stahl", Arch. Eisenhüttenw. 32 (1961) 667.
- 2) H.K. Birnbaum and C.A. Wert: "Diffusion of Hydrogen in Metals", Ber. Bunsenges., 76 (1972) 806.
- 3) H. Bester and W. Lange: "Abchätzung Mittlerer Werte für die Diffusion von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel in Fester und Flüssigen Eisen", Arch. Eisenhüttenw. 43 (1972) 1.
- 4) R.B. Mclellan and C.G. Harkins: "Hydrogen Interaction with Metals", Mat. Sci. Eng. 18 (1975) 5.
- 5) H.J. König and K.W. Lange: "Modellvorstellungen zum Wasserstofftransport aus Eisen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen von Gasen mit Metalloberflächen", Arch. Eisenhüttenw. 46 (1975) 237.
- 6) H.J. König and K.W. Lange: "Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in Binären Eisenlegierungen Zwischen 25 und 300 °C", Arch. Eisenhüttenw. 46 (1975) 669.
- 7) J. Völkl and G. Alefeld: "Hydrogen Diffusion in Metals", Diffusion in Solids (recent developments), editors, A.S. Nowick and J.J. Burton, Academic Press (1975) New York, p. 231-302.
- 8) 飯島嘉明, 平野賢一: " 金属中の水素の拡散 ", 日本金属学会報 14 (1975) 599。
- 9) J. Völkl and G. Alefeld: "Diffusion of Hydrogen in Metals", Hydrogen in Metals I, editors, G. Alefeld and J. Völkl, Springer-Verlag, Berlin, (1978) p. 321-348.
- 10) W.A. Oates: "The Solubility and Diffusion of Hydrogen in Solid Metals", Metals Forum 2 (1979) 138.
- 11) 深井 有: " 金属ハイドライドの物性(II) ", 固体物理 17 (1982) 701。
- 12) 花田黎門: " 金属中の水素の低温における挙動 ", 日本金属学会会報 20 (1981) 823。
- 13) G. Hong and J. Lee: "Study on the Estimation of the Hydrogen Diffusivity in Liquid Fe-Base Ternary System Containing Substitutional Alloying Elements", Arch. Eisenhüttenw. 53 (1982) 259.
- 14) 飯島嘉明: " 拡散係数のアレニウス・プロットの曲り ", 日本金属学会会報 21 (1981) 705。

- 15) 深井 有: "金属ハイドライドの物性(I)", 固体物理 16 (1981) 253。
- 16) 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男: "軟鋼中の水素拡散における転位のトラップ効果", 日本金属学会誌 38 (1974) 626
- 17) E. Riecke: "Einfluss der Kaltverformung auf die Wasserstoffdiffusion in α -Eisen", Arch. Eisenhüttenw. 47 (1976) 247.
- 18) A.J. Kumnick and H.H. Johnson: "Hydrogen and Deuterium in Iron, 9-73°C", Acta Met. 25 (1977) 891.
- 19) 羽木秀樹, 林 安德, 大谷南海男: "230~300 Kにおける純鉄中の水素の拡散係数", 日本金属学会誌 42 (1977) 801.
- 20) N.R. Quick and H.H. Johnson: "Hydrogen and Deuterium in Iron, 49-506°C", Acta Met. 26 (1978) 903.
- 21) H. Hagi, Y. Hayashi and N. Ohtani: "Diffusion Coefficient of Hydrogen in Pure Iron Between 230 and 300K", Trans. JIM 20 (1979) 349.
- 22) 永野 貢, 林 安德, 大谷南海男, 一色 実, 井垣謙三: "222~322 Kにおける高純度鉄中の水素, 重水素の拡散", 日本金属学会誌 45 (1981) 178。
- 23) M. Isshiki and K. Igaki: "Diffusion of Hydrogen in Iron", Proc. 2nd JIM Int. Symp. "Hydrogen in Metals", Minakami, Japan (1980) 201.
- 24) M. Nagano, Y. Hayashi, N. Ohtani, M. Isshiki and K. Igaki: "Diffusion of Hydrogen and Deuterium in High Purity Iron Between 222 and 322K", Trans. Jpn. Inst. Met. 22 (1981) 423.
- 25) T. Tanabe and S. Imoto: "Hydrogen Permeation and Diffusion Through Fe-Ni Alloys and Austenitic Steels", Proc. 2nd JIM Int. Symp. "Hydrogen in Metals", Minakami, Japan (1980) 109.
- 26) H. Wipf: "Electro- and Thermotransport of Hydrogen in Metals", Hydrogen in Metals II, editors, G. Alefeld and J. Völkl, Springer-Verlag (1978) Berlin, p. 273.
- 27) J. Völkl: "The Gorsky Effect", Ber. Bunsenges. 76 (1972) 797.
- 28) H. Krömmüller: "Magnetic Aftereffects of Hydrogen Isotopes in Ferromagnetic Metals and Alloys", Hydrogen in Metals I, editors, G. Alefeld and J. Völkl, Springer-Verlag (1978) Berlin, p. 289.
- 29) R.A. Oriani and O.D. Gonzalez: "Electromigration of Hydrogen Isotopes Dissolved in Alpha Iron and in Nickel", Trans. AIME 239 (1967) 1041.
- 30) O.D. Gonzalez and R.A. Oriani: "Thermal Diffusion of Dissolved Hydrogen Isotopes in Iron and Nickel", Trans. AIME 233 (1965) 1878.
- 31) J.J. Au and H.K. Birnbaum: "Magnetic Relaxation Studies of the Motion of Hydrogen and Deuterium in Iron", Acta Met. 26 (1978) 1105.

- 32) R. Gibala: "Internal Friction in Hydrogen-Charged Iron", Trans. AIME 239 (1967) 1574.
- 33) R.A. Oriani: "The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel", Acta Met. 18 (1970) 147.
- 34) H.G. Ellerbrock, G. Vibraus and H.P. Stüwe: "Diffusion von Wasserstoff in Stahl mit Inneren Hohlräumen", Acta Met. 20 (1972) 53.
- 35) M. Koiwa: "Trapping Effect in Diffusion of Interstitial Impurity Atoms in B.C.C. Lattices", Acta Met. 22 (1974) 1259.
- 36) K.T. Kim, J.K. Park, J.Y. Lee and S.H. Hwang: "Effect of Alloying Elements on Hydrogen Diffusivity in α -Iron", J. Mat. Sci. 16 (1981) 2590.
- 37) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男: " α 鉄中の水素拡散におよぼす置換型合金元素の影響 ", 日本金属学会誌 45 (1981) 276。
- 38) J.F. Newman and L.L. Shreir: "Effect of Carbon Content and Structure of Steels on Solubility and Diffusion Coefficient of Hydrogen", J. Iron & Steel Inst. 207 (1969) 1369.
- 39) G.W. Hong, J.Y. Lee and B.T. Lee: "Study on the Estimation of the Hydrogen Diffusivity in Liquid Fe-base Ternary System Containing Substitutional Alloying Elements", Arch. Eisenhüttenw. 53 (1982) 259.
- 40) H.J. König and K.W. Lange: "Experimentelle Überprüfung des Einflusses des Grenzflächenzustandes auf die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs in Eisenlegierungen", Arch. Eisenhüttenw. 46 (1975) 269.
- 41) J.D. Hobson: "The Diffusion of Hydrogen in Steel at Temperature of -78° to 200°C ", J. Iron & Steel Inst. 189 (1957) 315.
- 42) W. Schwarz and H. Zitter: "Löslichkeit and Diffusion von Wasserstoff in Eisenlegierungen", Arch. Eisenhüttenw. 36 (1965) 343.
- 43) F.R. Coe and J. Morton: "Diffusion of Hydrogen in Low-Alloy Steel", J. Iron & Steel Inst. 204 (1966) 366.
- 44) I.I. Sidorak, V.M. Sidorenko, S.K. Yaremkevich and V.I. Pokhurskii: "Hydrogen Diffusion in Fe-Al Alloys", Fiz. Khim. Mekh. Mat. 10 (2) (1974) 22. (Sov. Mat. Sci. 10 (1974) 134).
- 45) A.I. Nikonorova, N.S. Borisova, L.M. Ammosova and A.G. Shiryaev: "Effect of Heat Treatment of Hydrogen Permeability of Structural Steels", Fiz. Khim. Mekh. Mat. 8 (1972) 85. (Sov. Mat. Sci. 8 (1972) 339).
- 46) R.I. Kripyakevick, Yu. I. Zvezdir, V.M. Sidarenko, I.I. Scidorenk and B.F. Kachmar: "Hydrogen Permeability of Alloys of Iron with

- Chromium and Aluminum", *Fiz. Khim, Mekh. Mat.* 7 (3) (1971) 60.
 (Sov. Mat. Sci. 7 (1971) 311).
- 47) K. Masui and H. Yoshida: "Hydrogen Permeation of Heat Resisting Alloys", *Trans. Iron Steel Inst. Japan* 14 (1974) 306.
- 48) M.R. Louthan and R.G. Derrick: "Hydrogen Transport in Austenitic Stainless Steel", *Corr. Sci.* 15 (1975) 565.
- 49) Y. Sakamoto and U. Hanada: "Effect of Heat Treated Structure on Diffusion of Hydrogen in Martensitic Type 403 Stainless Steel", *Trans. Jpn. Inst. Met.* 18 (1977) 466.
- 50) 坂本芳一, 高尾慶蔵, 竹内勝久, 徳満修三: "構造用強靱合金鋼中の水素拡散に及ぼす焼入れ焼戻し組織の影響", *日本金属学会誌* 42 (1978) 325。
- 51) 坂本芳一, 長谷一徳: "18 Ni マルエージ鋼中の水素拡散", *日本金属学会誌* 43 (1979) 190。
- 52) T. Tanabe and S. Imoto: "Hydrogen Permeation and Diffusion Through Fe-Ni Alloys and Austenitic Steels", *Proc. 2nd JIM Inst. Symp. "Hydrogen in Metals"*, Minakami, Japan (1980) p.109.
- 53) E.H. VanDenver: "Hydrogen Permeation Characteristics of Aluminium-Coated and Aluminium-Modified Steels", *J. Nucl. Mat.* 88 (1980) 168.