

He イオン注入 Al 試料の He 再放出率測定と表面観察

深堀, 智生
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

神田, 幸則
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

飛松, 浩樹
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

前田, 義文
九州大学大学院総合理工学研究科エネルギー変換工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17654>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 8 (1), pp.37-44, 1986-07-25. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :



He イオン注入 Al 試料の He 再放出率測定と表面観察

深堀 智生*・神田 幸則・飛松 浩樹**

前田 義文**・山田 浩治***

(昭和61年3月31日 受理)

Measurement of Helium Re-emission Ratio and Surface Observation of Helium-ion-implanted Aluminium

Tokio FUKAHORI, Yukinori KANDA, Hiroki TOBIMATSU,
Yoshihumi MAEDA, and Koji YAMADA

Re-emission ratios and the numbers of He atoms from He-ion-implanted Al disks have been measured with a He atom measurement system and the surface of them have been observed with a scanning electron microscope. The re-emission ratio from the Al samples preserved for a year in room temperature is negligibly small. It has been realized that helium is released through pinholes which are preferentially formed along grain boundaries of annealed Al after heating He-ion-implanted samples. Above 10^{16} He/cm² irradiation, the re-emission ratio is 100% and flakes are mostly found on the specimens.

The results suggest that preservation of He-ion-implanted sample for calibration of a He atom measurement system and neutron irradiated dosimeters for a He-accumulation method is acceptable in room temperature and that protective method against leaking He from dosimeters placed in high temperature environment should be developed.

1. 緒 言

高速中性子照射場における中性子ドジメトリーには、従来放射化法が使用されており、測定方法、解析法および必要な核データ等関連ある技術と情報の蓄積が多く、相当程度確立された技術となっている。しかし、放射化法には原理的な欠点があるために、最近、He 集積法¹⁾が注目されている。放射化法の欠点の一つは、放射能を利用するために、照射中に生成と消滅があって放射能強度が時間に対して飽和性を持ち、測定する放射能強度が照射中の中性子強度変化に依存することである。このために、生成放射能の強度は中性子照射量に比例せず、中性子束の時間変化を補正する必要がある。もう一つの欠点は、放射性核種の崩壊に関する幾つかの核データを必要とする点にある。必要な核データの種類が多い程、そのデータの持つ誤差が結果の誤差に伝播するので、精度の低下を招く。この様な

原理的欠点にも拘わらず、放射化法が中性子ドジメトリーとして広く利用されている理由は、技術的に確立されていることと、他にこれに匹敵する有効な方法が無かったことにも原因がある。しかし、最近注目されつつある He 集積法¹⁾は、中性子ドジメトリーとして、特に高速中性子への利用が期待されている。この方法は中性子による生成 He を測定するもので、前述の放射化法に於ける欠点は無く、中性子照射量それ自身が測定できる。しかし、He 集積法には、未だ解決すべき多くの課題がある。その一つに、ドジメータに集積された He を測定する際の He 絶対量較正法の確立がある。既に、われわれは新しい較正法として、He イオン注入試料法²⁾を提案し開発して来た。その適用範囲も調べて来た³⁾。本報告はこれらの研究を更に発展させたものである。既に報告⁴⁾した如く、Al に He イオンを注入する場合、 4×10^{17} He/cm² 以上の照射では、ブリストリングやフレーキングの現象のために、注入された He の大部分は試料中から放出してしまう。また、このブリストー形成臨界量以下でも、注入 He の放出があるので、He イオン注入試料較正法の限界を明らかにするためには、この領域の He 放出率の測定が必

エネルギー変換工学専攻

*同上博士課程

**同上修士課程

***工学部応用原子核工学科

要である。更に、測定装置の較正法としては簡便であることが一つの重要な条件となるので、Al 試料としては市販の Al 板を切断したものを使用してきた。しかし、注入 He の Al 中の挙動との関連でこの較正法を考慮するためには、物性的に意味のある Al 試料で実験をする必要がある。従って、前に報告した市販材料の未処理試料についての実験と同様の実験を焼鈍処理した試料についても実験する必要がある。

He イオンを Al に照射した場合、表面反射および照射イオンの反跳を受けて Al から放出された残りが試料中に捕捉される。その後、試料の保存中または試料の加熱で放出される He を、上記照射中に放出される He と区別して、再放出 He と呼ぶ。He イオン注入較正法では照射中の放出および保存中の再放出は較正值の精度に直接影響する。これに関する研究結果は一部既に報告済みであるが²⁾、試料加熱に伴う再放出率の測定を加えて報告する。

2. 実験

実験方法は前に報告^{2, 3, 4)}した方法と全く同様なので、簡単に述べる。

Al 試料に 20 keV に加速された He イオンを室温で注入する。注入イオンは試料に結合した電流積分計で測定する。この際二次電子の影響を排除するために十分な配慮をして、正味イオン電流を測定する。He イオン注入試料から、赤外線ゴールド・イメージ炉内で設定した温度・保持時間で、He を放出させた。その後、同試料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測した後、He 原子測定装置で試料中に残留する He 量を測定した。

使用した Al 試料は、 $8 \times 8 \times 0.2$ mm³で、化学純度 99.6% の市販 Al 板から切断した。表面をバフ研磨後、加熱温度 400℃、保持時間 2 時間の条件で焼鈍し、無水酢酸 2、過塩素酸 1 の研磨液を用いて電解研磨した。これらを焼鈍試料と呼ぶ。

なお、本報告中の一部のデータは、上の焼鈍、研磨は行わず、市販材料をメチルアルコールによる超音波洗浄したのみの試料で測定したものである。この試料を未焼鈍試料と言う。

3. He 再放出率

He イオン照射数を N_{ion} 、He 原子測定装置で測定した試料中の残留 He 数を N_{He} として、再放出率 R を、

$$R = 1 - \frac{N_{\text{He}}}{N_{\text{ion}}}$$

で与える。この定義では、照射時の放出数も含めた全放出率となるが、従来の測定結果から考えて、室温での照射では照射時の He 放出量は無視出来る。本実験の総ての試料は、室温照射で用意した。

3.1 保存試料の再放出率

室温で He 照射後、そのまま室温で長期保存した Al からの再放出率を保存期間について図示したのが Fig. 1 である。見易くするために、各時期の再放出率と照射直後の再放出率の差を表示した。この結果から、室温保存では捕捉された He の再放出は無視出来る程度に小さいと結論できる。この測定の各点は未処理 Al 試料に約 $(3, 4, 5, 6, 7) \times 10^{15}$ He を注入した 5 種類の試料のデータについて各々の誤差を重率にして求めた加重平均値であり、図に附した誤差はこの平均に伴う値である。

3.2 未処理 Al 試料からの再放出率

室温で照射した Al からの再放出率の He 照射量への依存を Fig. 2 に示した。照射量が 10^{14} He (5.2×10^{15} He/cm²相当) までは再放出率は無視出来るがそれ以上になると、照射量の増加と共に徐々に再放出率が増加する。前節の室温長期保存での再放出率の結果を考え合わせると、この放出は照射時に起こるものと推測される。20 keV He⁺ の Al 中での飛程は $0.16 \mu\text{m}$ である⁵⁾。表面からこの飛程の深さまで、He が一様に分布すると仮定すると、 10^{14} の He は対 Al 原子数比

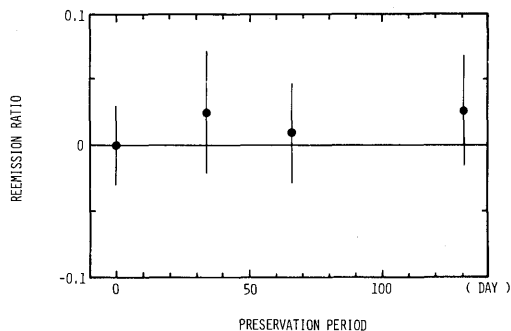


Fig. 1 Helium re-emission ratio from as-received Al preserved for long period in room temperature. The values are given as differences to the value of the first.

が0.3%となる。従って、Al中へのHeの固溶限界は現在の測定限度以下であるとの結果⁶⁾と考え合わせると、He濃度が高くなると放出量が増えると考えられる。しかし、 10^{14} がしきい値の様な特別な意味があるかどうかは不明である。

未処理 Al 試料を加熱した際の He 再放出については既にまとめて報告^{2, 3)}してある。

3.3 焼鈍 Al 試料からの加熱再放出率と表面観察

加熱した焼鈍 Al 試料からの再放出率の温度変化を Fig. 3 に、再放出率の照射量による変化を Fig. 4 に示した。

Fig. 3 に示した再放出率温度変化測定は、3種類の加熱保持時間 0.5, 1.0 および 2.0 時間をパラメータと

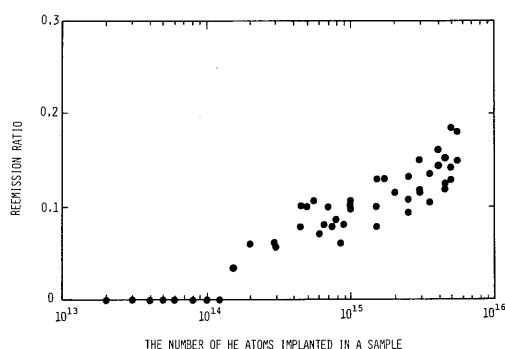


Fig. 2 Helium re-emission ratio from as-received Al in room temperature as a function of He dose.

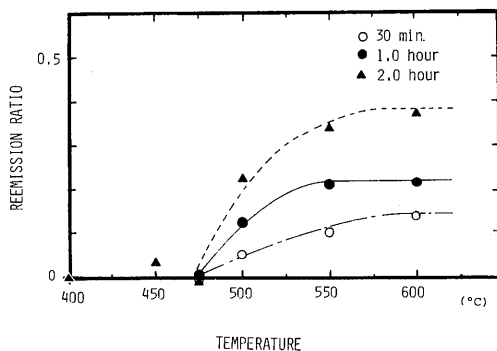


Fig. 3 Helium re-emission ratio from annealed Al as a function of temperature and holding time. They are averaged values of the data for 5 He-dose from 3×10^{14} to 7×10^{15} He. The lines are for an eye-guide.

して、400 から 600°C まで 6 種類の温度で測定した。各データ点は $(3-7) \times 10^{14}$ He の照射試料から求めた。これら試料は加熱後に SEM で表面を観察した。その例を Fig. 5 に示した。これらは、いずれも He 照射量が 5×10^{14} He (約 1.6×10^{16} He/cm² に相当) を注入した試料である。Fig. 5 には、475°C 以上の温度について写真を示したが、保持時間 0.5, 1.0 および 2.0 時間いずれの場合も、それ以下の温度では加熱以前の表面との差はなかった。ピンホールの観察が特徴的である。もっと照射量が多くプリスターが形成された場合の SEM 写真を比較のために Fig. 6 に示す。ピンホールもプリスターも結晶粒界に優先的に形成されていることが観察される。

照射量による再放出率を測定した Fig. 4 の結果は、500°C 加熱、1.0 時間保持のデータを示した。照射量の範囲は $1 \times 10^{14} - 7 \times 10^{15}$ He である。これらの表面観察の結果を Fig. 7 に示す。照射量が多くなると、ピンホール以外にフレーキングが起こっていることがわかる。これらの試料はプリスター形成臨界量以下の照射量であるから、加熱前は表面に変化はなく、明らかに加熱によるフレーキングである。再放出率の照射量依存の様子は、 3×10^{15} He 照射以下のデータが欠けているが、未処理試料との違いはない様である。 2×10^{15} He 以上の照射ではほぼ 100% の He が放出されている。

4. 考 察

本実験の結果と、前に報告した未処理試料に対する結果³⁾とを比較しながら、加熱による He の再放出機

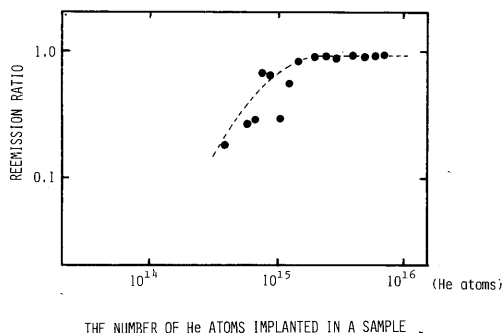
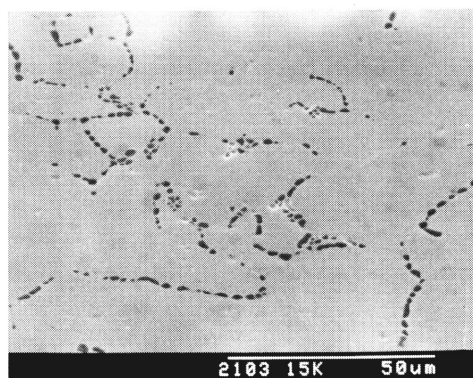
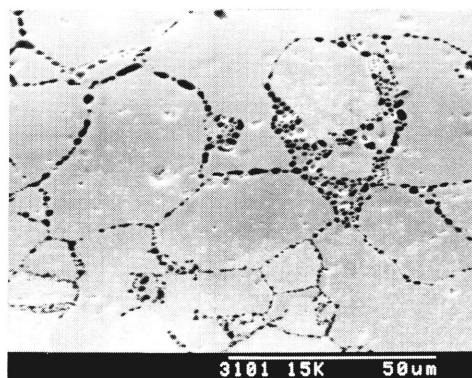


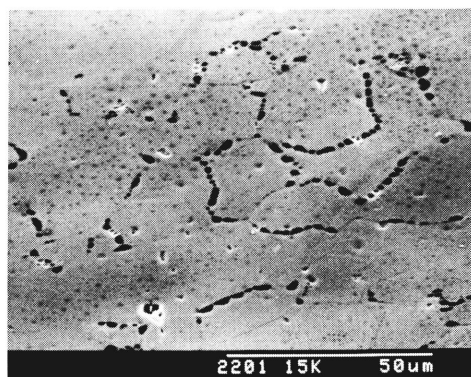
Fig. 4 Helium re-emission ratio from annealed Al in 500°C during 1 hour as a function of He dose. The lines are for an eye-guide.



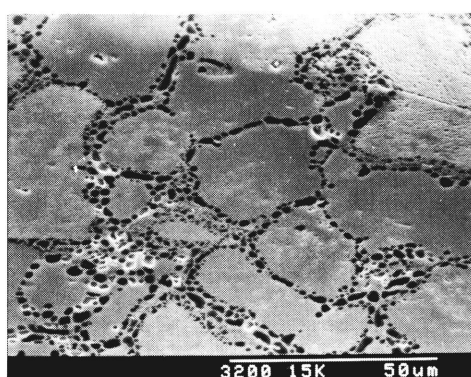
(a) 475°C, 0.5 h



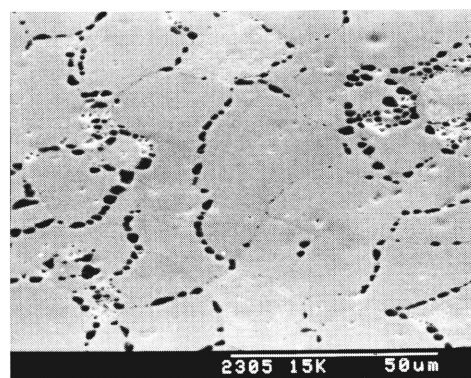
(d) 500°C, 0.5 h



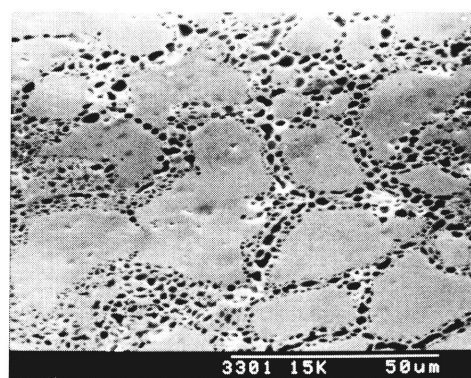
(b) 475°C, 1.0 h



(e) 500°C, 1.0 h

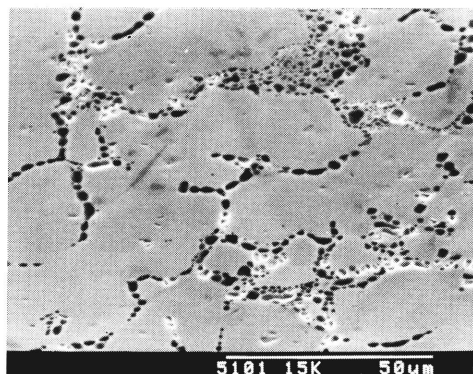


(c) 475°C, 2.0 h

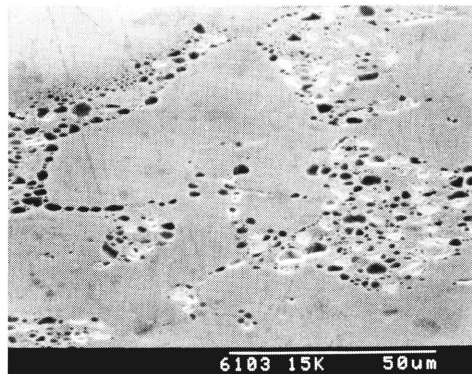


(f) 500°C, 2.0 h

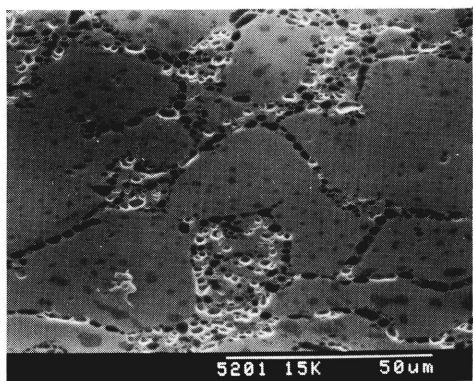
Fig. 5 SEM photographs of annealed Al surface irradiated with 5×10^{14} He atoms. Heating conditions after irradiation are given under the photographs.



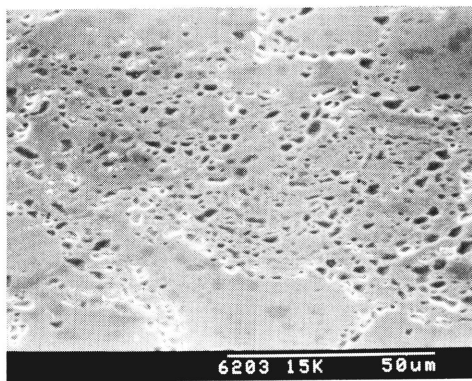
(g) 550°C, 0.5 h



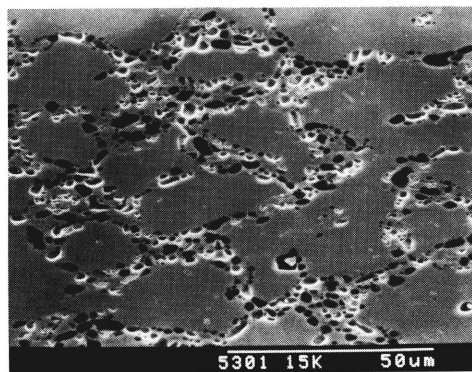
(j) 600°C, 0.5 h



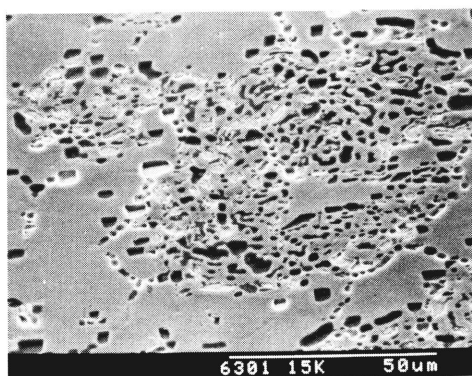
(h) 550°C, 1.0 h



(k) 600°C, 1.0 h



(i) 550°C, 2.0 h



(l) 600°C, 2.0 h

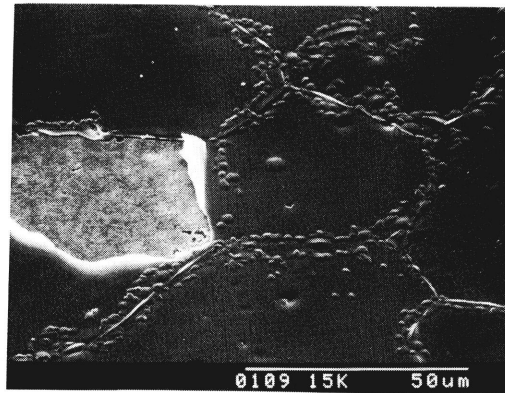
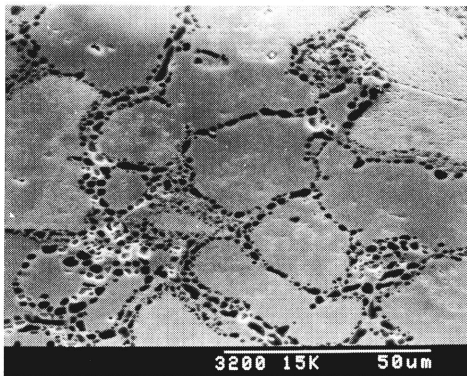
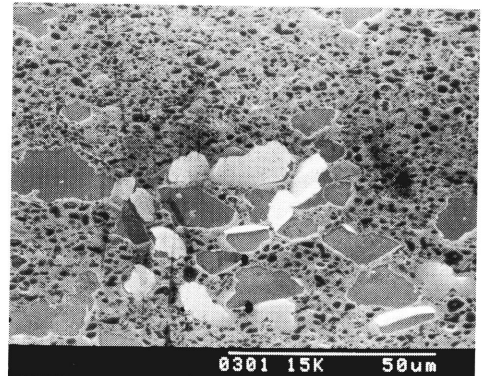


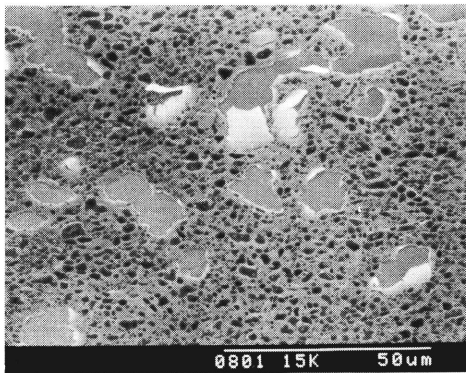
Fig. 6 SEM photograph of annealed Al surface irradiated with dose of 6.4×10^{17} He atoms/cm².



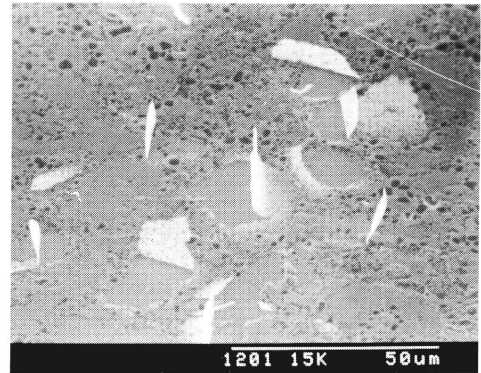
(a) 7.0×10^{14} [He atoms]



(b) 9.0×10^{14} [He atoms]



(c) 2.5×10^{15} [He atoms]



(d) 6.0×10^{15} [He atoms]

Fig. 7 SEM photographs of annealed Al surface after heating in 500°C for 1 hour. The number of He irradiation before heating is given under the photographs.

構について考察する。

未処理試料の場合と同様に、焼鈍試料でもピンホールが形成された。Fig. 3 と Fig. 4 に示した再放出率の測定結果と、それぞれに対応する Fig. 5 と Fig. 7 の SEM 写真を対応させると、He の再放出率の増加がピンホール数の増加と並行していることが明らかである。未処理試料の場合も同様であった。ピンホールの大きさも変わらない。従って、He 再放出の大部分は、これらピンホールによって起こると考えられる。このことは、Fig. 6 に示すプリスターの大きさとピンホールの大きさが殆ど同じであることから類推できる。すなわち、プリスター形成で、注入 He の大部分は再放出されるので、同じ大きさのピンホールの形成は同様の He 放出を伴うと考えるのが自然である。

ピンホールの分布は焼鈍試料と未処理試料とは大きく違う。未処理試料の場合、ピンホールは局在はするが規則性は明らかでなく、単に群がって分布し、温度の上昇、保持時間の延長でその群が広がって行く傾向があった³⁾。これに対して、焼鈍試料では、Fig. 5 に見る如く低温度、短保持時間の領域で特徴ある分布を示している。ピンホールは焼鈍によって成長した結晶粒界に優先的に形成される。これは、Fig. 6 に示したプリスター形成と軌を一にする。Fig. 6 は本実験における焼鈍試料と同様の試料にプリスター形成臨界量以上の $6.4 \times 10^{17} \text{He/cm}^2$ (He 数で約 2×10^{16} に相当) を照射した場合の試料表面である。この試料では He を室温で照射したのみで、試料を加熱はしていない。両者の場合、He イオン・ビームは $50 \mu\text{m}$ 程度の範囲では一様密度と仮定して良いので、He は粒界に移動の上、粒界に集合している欠陥を核として、ピンホールまたはプリスターを形成したと考え得る。ピンホール数の増加が再放出率の増加と並行していること、ピンホールの大きさは殆ど同じであることを考え合わせると、ピンホール 1 個当りに放出される He 数は同様の量であろうと思われる。これは、Al 中に形成される泡の大きさが特定の大きさに成長すると、表面を破って放出するためであろう。加熱試料にはプリスターが観察されず、全過程を室温で取扱った照射試料にはピンホールが観察されない。これらの実験結果は泡の内圧と表面の張力との相関の観点から興味のある課題である。

温度の上昇、保持時間の延長に従って、ピンホール形成の領域は粒界から内側に広がるのが、Fig. 5 で観

測される。この傾向は、特に温度上昇に伴って顕著に見られる。その拡がり方は粒界から内側に連続しており、He 泡の形成核となる欠陥の分布に関係があると思われる。未処理試料の場合も、ピンホール分布領域は連続的に拡大される。He 泡の核となる欠陥の分布と関係すると考えられる。

Fig. 3 の He 再放出の温度依存性で、前に報告した未処理試料の結果と大きく異なる点は、保持時間に拘わらず 475°C がしきい値らしくなっていることである。それに対して、未処理試料では各保持時間毎にしきい値が違う傾向を示していたし、1.0 および 2.0 時間では、 475°C でも相当量の He が再放出している。この事実と放出機構との関連は、今迄のデータ丈では不明である。

Fig. 7 を見ると、 10^{15}He 程度の照射では、ピンホール以外にフレーキングが起こっている。プリスター形成臨界量以上の He 照射によるプリスターおよびフレークの形成の例は Fig. 6 に示してある。これらとの対比から、昇温した場合はピンホールを通して He 放出が起こるか、フレーキングによる放出かに限られ、プリスタリングは観察されていない。プリスタリングは、He による泡の内圧が Al 表皮を押上げる現象と考えられる。それ丈の内圧の上昇に達する前にフレークを形成するか、ピンホールを通して放出されるのであろう。Fig. 4 に示す如く、この附近では He の再放出率は 100% に達する。

フレークにもピンホールが形成されている形跡が Fig. 7 の写真に見られる。また、フレーキング後の新しい表面を見ると一様な平面なので、He はこの層に一様に分布しており、He 放出時にピンホールが形成されると推察される。このピンホール形成による He 放出が、プリスター形成条件に達する丈の内圧に致らない原因であろう。フレーキング生成は内圧の上昇とは別の原因と強い関係があると思われる。

以上の観察と考察から、一様に注入された He が粒界に優先的に集合する傾向が明らかとなった。これが粒界に存在する欠陥に由るものとすれば、He の一様照射で試料表皮に形成される照射欠陥との競争に関心が生ずる。結果的には、ピンホールやプリスターの粒界附近での優先形成が見られ、粒界の方は He 密度が高そうである。しかし、この様なことの定量的議論は、その原因が本来粒界に存在する量と加熱で移動する量を明らかにしない以上不可能である。

5. 結 言

本実験で得られた主な結果を次にまとめる。

注入 He が 10^{14}He ($5.2 \times 10^{15}\text{He}/\text{cm}^2$ 相当) を越えると、注入時に放出される割合が照射量と共に増加する。しかし、一旦捕捉された He は室温での一年間の保存期間での再放出量は無視できる程度である。

ブリストー形成臨界量以外の He 照射では、加熱によって Al 中に捕捉されていた He が再放出する。He 放出はピンホールを通して起こり、照射量が多い場合は、フレーキングが起こる。ピンホールの形成は結晶粒界に優先的に生ずる。

以上の結果、He イオン注入試料を He 測定の絶対較正に使用する場合、および、中性子ドジメータを中性子照射後保存する場合に、室温での取扱いであれば、この間の再放出は無視出来る。中性子ドジメータの高温雰囲気での使用は生成 He の放出が無視出来ない場

合があるので、He 集積法による中性子ドジメトリの実用化のためには、その対策を講ずる必要がある。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) D. W. Kneff, B. M. Oliver, M. M. Nakata, and H. Farrar IV, J. Nucl. Mater. **103 & 104** (1981) 1415.
- 2) T. Fukahori, Y. Kanda, T. Nakamura, K. Mori, H. Tobimatsu, and Y. Maeda, J. Nucl. Sci. Technol. **23**, (1986) 503
- 3) 深堀智生, 神田幸則, 飛松浩樹, 前田義文, 山田浩治, 総合理工学研究科報告, 第7巻, (1984) 31.
- 4) T. Fukahori, Y. Kanda, K. Mori, and H. Tobimatsu, J. Nucl. Mater. **133 & 134** (1985) 277.
- 5) H. E. Schiott, Rad. Effect. **6** (1970) 107.
- 6) B. M. U. Scherzer, Sputtering by Particle Bombardment II, Ed. R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1983) p. 237.