

ヘリウムイオン照射による照射欠陥の蓄積集合過程

吉田, 直亮
九州大学助教授

蔵元, 英一
九州大学 : 助教授

北島, 一徳
九州大学 : 教授

<https://doi.org/10.15017/4743680>

出版情報 : 應用力學研究所所報. 57, pp.577-594, 1982-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



ヘリウムイオン照射による照射欠陥の蓄積集合過程

吉 田 直 亮* 蔵 元 英 一*
北 島 一 徳†

概 要

高純度モリブデンおよびタングステンに 5 keV のヘリウムイオンで照射し、損傷組織を透過型電子顕微鏡により立体観察した。低照射領域でまず高密度の転位ループが発生する。照射量を増すと ($>5 \times 10^{17}$ ions/cm²) ヘリウムイオンの平均飛程の 2～4 倍の深さにヘリウム気泡が形成され、その領域で、プリスタリングによる表面層の剝離が起る。

これらの実験結果をもとに照射欠陥およびヘリウム原子の蓄積集合過程を反応速度論を用いて考察する。

Key words : Helium ion irradiation, Plasma wall interaction, Blistering, Gas bubbles, Electron microscopy

1. 序 論

0.5 keV から数 100 keV の He^+ で照射された材料にはプリスターなどの表面損傷が起ることが知られており核融合炉第一壁の損耗との関連から近年精力的な研究が行なわれている。この種の損傷の特徴は、はじき出し損傷により生じた点欠陥のみならず打込まれた He 原子も損傷組織形成に重要な役割をはたしていることであり電子照射等にくらべ非常に複雑な損傷組織が形成される。従ってこのような現象においては照射欠陥と He 原子の相互作用あるいは相乗効果が損傷過程を決定する重要な要因と考えられているが、実験的にも理論的にもいまだ不明瞭な点が多い。たとえば比較的低エネルギーのイオン ($<$ 数 10 keV) による照射では、プリスタリングによる表面層の剝離が He^+ の平均飛程 R_p の 2～3 倍の深さで起こるといふ一見奇妙な現象が知られている¹⁾。これについてはすでに He^+ のチャンネルリング効果²⁾ あるいは R_p 理論値の補正³⁾ を考慮した説明が提案されているがいずれも問題点を残している。一方我々は照射下での欠陥および He 原子の挙動を解析した結果 R_p より深い領域で気泡の形成が促進されることを指摘した⁴⁾⁵⁾。

本論文では He^+ 照射によって形成される転位ループおよび気泡の深さ分布の測定結果をもとに照射欠陥、He 原子の蓄積集合過程を反応速度論を応用して解析し He^+ 照射下での転位ループの発生機構およびプリスタリングの前駆現象である気泡の発生機構およびその条件について考察する。

* 九州大学助教授

† 九州大学教授

2. 実験方法

Johnson Matthey Chemicals 社製高純度 Mo および W 棒を水素雰囲気中で帯精製することによって脱炭し、さらに純度の高い試料を作製した。この試料より切り出した円板をジェット法により電解研磨し電顕観察可能な薄膜試料に整形した後室温で He^+ 照射を行った。図 1 は照射に用いた装置の概略を示したものである。照射室をあらかじめ 10^{-9} Torr の超高真空に排気した後、高純度ヘリウムガスを 5×10^{-5} Torr まで導入し小型イオンガスをを用いて照射した。イオンの最大加速電圧は 5 keV、フラックスは約 10^{14} ions/cm²s であった。

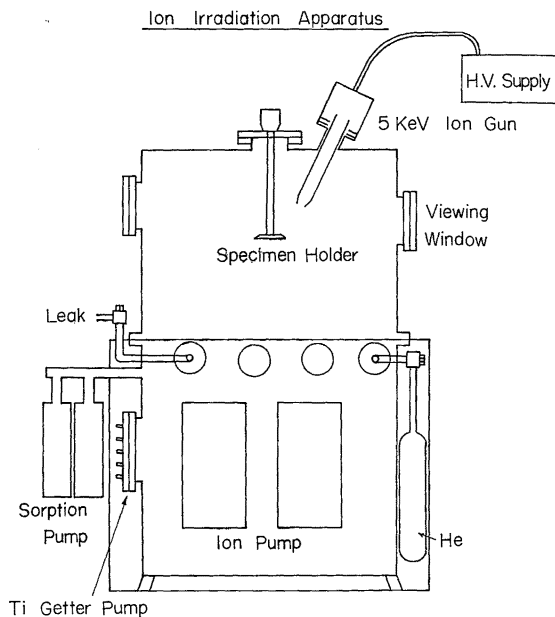


図 1 照射装置の概略図

照射後 JEM-1000 型電子顕微鏡を用い 500 kV で損傷組織の立体観察を行った。深さの測定精度は約 1.5 nm である。

3. 実験結果

3.1. 低照射領域——転位ループの形成——

写真 1 は Mo を 5 keV の He^+ で室温照射した時に現われる損傷組織を示したものである。照射によって高密度の転位ループが形成され、照射量の増加と共に大きさ、密度とも増大する。図 2 は転位ループの面密度を照射量に対してプロットしたものである。 $10^{15} \sim 10^{17}$ ions/cm² の照射量の範囲内でループ密度は照射時間の約 1/3 乗に比例して増加する。

照射強度の異なる場合の損傷組織を一定の照射量で比較したのが写真 2 である。転位ループの大き

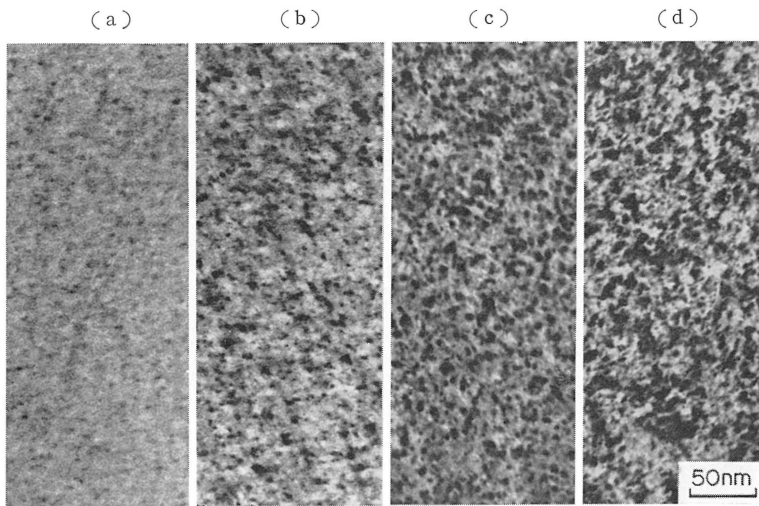


写真 1 室温の Mo を 5 keV He^+ ($8.3 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2\text{s}$) で照射したときの損傷組織の時間的変化.

(a) $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ (b) $3 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$,
(c) $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ (d) $3 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$

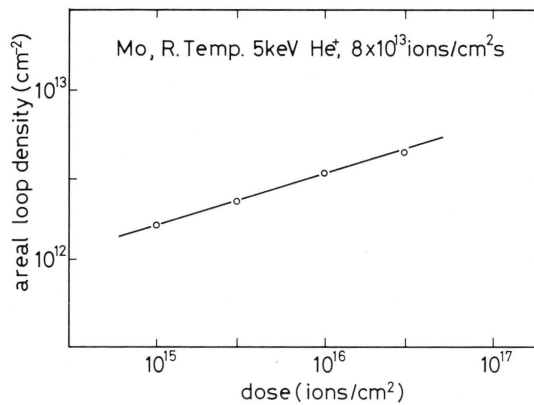


図 2 室温の Mo を 5 keV He^+ で照射した場合 ($8 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2\text{s}$) の転位ループ密度の照射量依存性

さ、密度とも照射強度を 30 倍変えてもほとんど差が現われない。

写真 3 に示す様にあらかじめ、 He^+ 照射した試料を室温で電子照射すると、 He^+ 照射で発生した転位ループはさらに大きくなる。このことから He^+ 照射によって形成された転位ループは格子間原子型であることがわかる。

図 3 は 5, 3 および 0.5 keV の He^+ 照射によって W 中に形成された転位ループの深さ分布を示したものである。比較のために E-DEP-1 コード⁶⁾ を用いて求めた損傷分布およびイオン飛程分布をそ

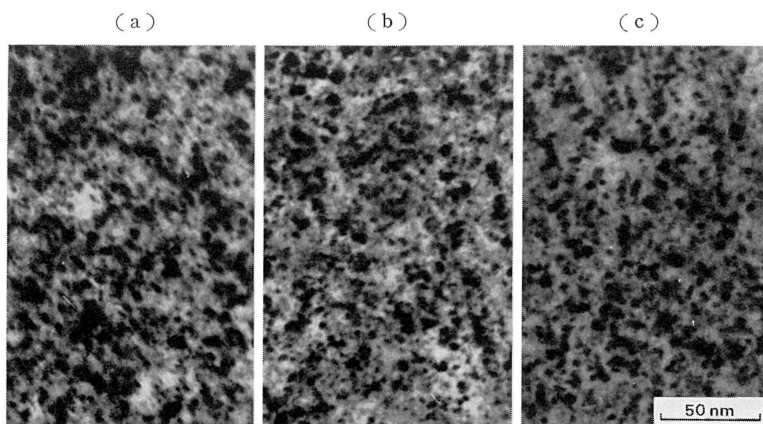


写真 2 1×10^{16} ions/cm² の照射量で比較した損傷組織の照射強度依存性。
(W, 室温, 5 keV He⁺) (a) 3.2×10^{12} ions/cm²s (b) 3.2×10^{13} ions/cm²s, (c) 1.0×10^{14} ions/cm²s

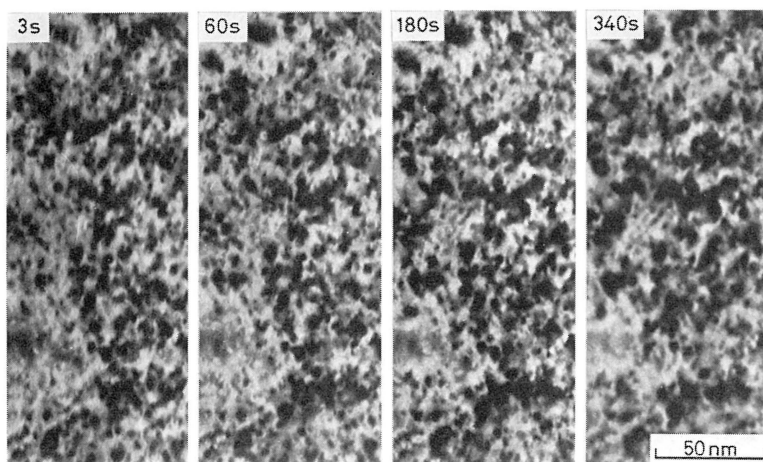


写真 3 He⁺ 照射により発生した Mo 中の転位ループの電子照射 (HVEM) 下の挙動。(照射条件 1.25 MeV, 7.7×10^{19} e/cm²s, 室温)

れぞれ実線および破線で示した。図から明らかな様に転位ループの深さ分布はイオンエネルギーによって変化するがほぼイオン飛程分布と一致し R_p 近傍にピークを持つ。すなわち格子間原子型転位ループは格子間原子の発生率の高い領域よりヘリウム濃度の高いと思われる領域に優先的に発生する。転位ループ密度は非常に高く 5 keV He⁺ 照射では $6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ にも達する。なお Mo においても同様な現象が観察された。

3.2. 高照射領域——He 気泡およびブリスターの形成——

高照射領域では上述の転位ループに加え高密度の He 気泡が形成される。写真 4 は W を 5 keV He⁺ で 5×10^{17} ions/cm² 照射したときの損傷組織である。黒いコントラストを持った転位ループの

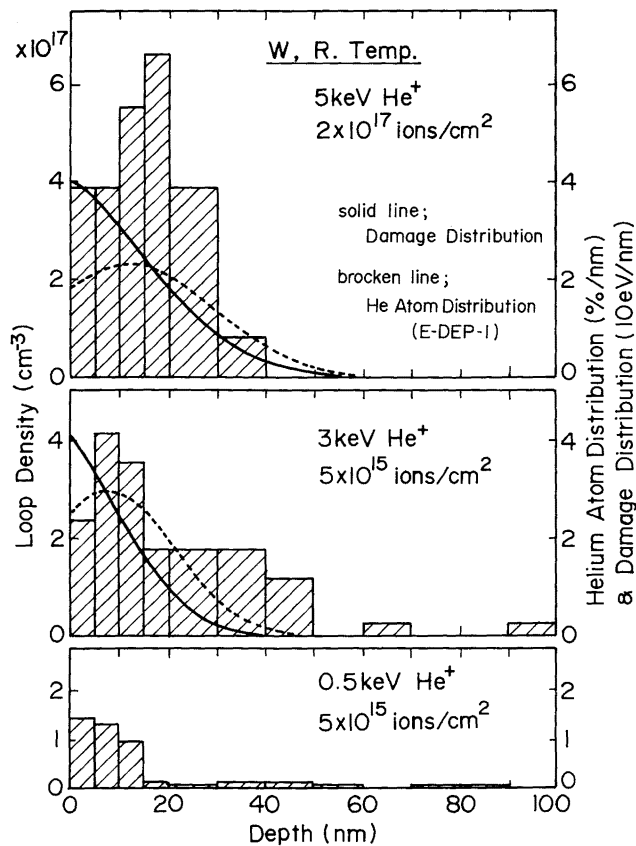


図 3 室温の W を 5, 3 および 0.5 keV の He^+ で照射した時の転位ループの深さ分布. 図中の実線および破線は E-DEP-1 コード⁶⁾ で求めた損傷分布と He 飛程分布を表わす.

他に白いコントラストの He 気泡が観察される. 気泡の平均サイズは約 1.6 nm その面密度は $1.2 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ に達する. 図 4 は立体観察することによって描いた写真 4 に対応する試料の断面図 (模式図) である. 照射面にはプリスタリングによってできたと思われる直径約 100 nm 深さ約 50 nm 程度の窪みが多数観察される. (写真 4 の白っぽい領域がそれに対応する.) 一方試料内部には転位ループと気泡が観察される. 転位ループは先にものべた様に R_p の領域に分布するのに対し, He 気泡は He 濃度が最も高いと思われる R_p 近傍にはむしろ少なく 2~4 R_p の深さに分布しており, その領域でプリスタリングによると思われる表面層の剝離がおこっている.

3.3. 転位ループの形成における He 原子の役割

転位ループ形成時の He 原子の役割を明らかにする目的で次に述べる様な照射実験を行った.

まず Mo 試料の一部を室温で超高圧電子顕微鏡を用いて電子照射し ($1,250 \text{ keV}$, $3.5 \times 10^{22} \text{ e}/\text{cm}^2$) 格子欠陥を導入する. 照射領域には直径 100 nm 程度の転位ループが形成される他電顕では観察できないが 10^{-3} 程度の原子空孔も蓄積されているものと考えられる. この試料を 3 keV He^+ で追照射 ($3 \times$

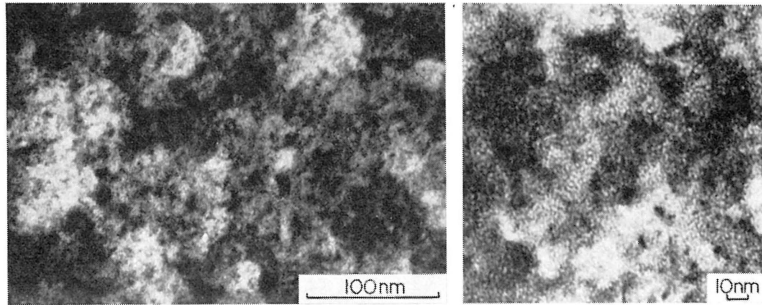


写真4 W を室温において強照射 (5 keV He^+ , $5 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$) した時に現われるブリスターと気泡. $50 \sim 100\text{ nm}$ 程度の白っぽい領域がブリスターの剥離によって薄くなった部分であり $1 \sim 2\text{ nm}$ 程度の白いスポットが気泡の像である.

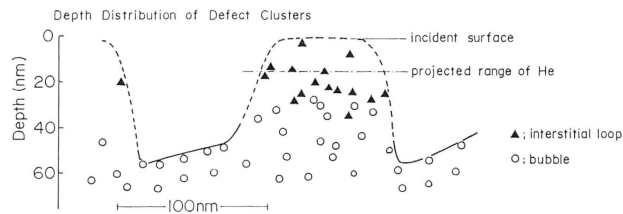


図4 写真4に対応する He^+ 照射された W 試料の断面図

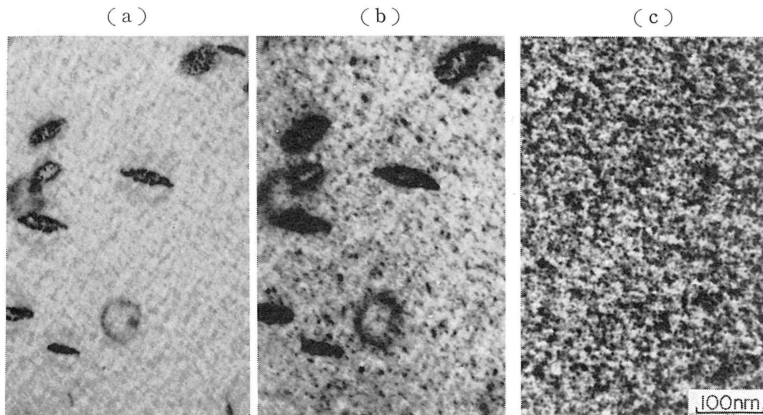


写真5 (a) Mo を室温において電子照射 ($1,250\text{ keV}$, $3.5 \times 10^{22}\text{ e/cm}^2$) した後 He^+ 照射 (3 keV , $3 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$) したときの損傷組織 (b) (a) をさらに電子照射 (室温, $1,250\text{ keV}$, $2.4 \times 10^{22}\text{ e/cm}^2$) したときの損傷組織 (c) 3 keV He^+ でのみ照射した時の損傷組織 ($3 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$, 室温)

10^{15} ions/cm^2 すると電子照射されていない領域には写真5 (c)に見られように高密度の転位ループが発生する. しかしあらかじめ電子照射された領域では転位ループの発生はまったく抑制され電子照射によってできた大きな転位ループのみが観察される. (写真5 (a)) この領域を再度電子照射したのが

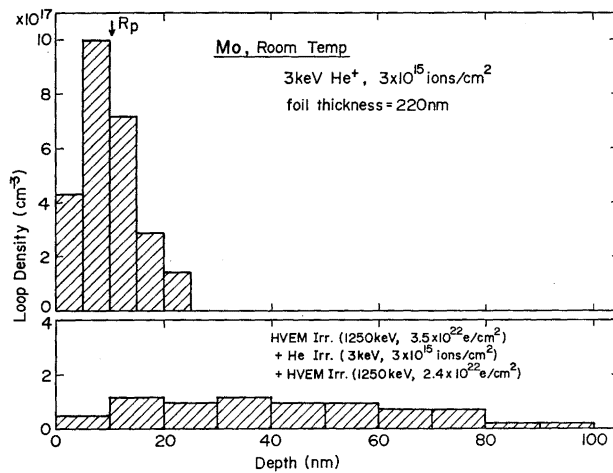


図 5 写真 5 (c)-(b) から測定した転位ループの深さ分布。上図は 3 keV He⁺ で 3 × 10¹⁵ ions/cm² 照射したもの。下図は電子照射——He⁺ 照射——電子照射の三段照射を行ったもの。

表 1 照射下での格子間原子型転位ループの挙動

	ヘリウムイオン照射 (本実験)	HVEM 電子照射 (桐谷 ⁷⁾)
転位ループ密度 (ρ_L)	照射と共に増加 ($\rho_L \propto t^{1/3}$) $\rho_L^{\max} > 7 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ($\rho_F = 4 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$)	照射初期に飽和 $\rho_L^{\max} \approx 8 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ ($\rho_F = 2 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$)
照射強度依存性	弱い	$\rho_L \propto P_F^{1/2}$, $D_L \propto (P_F t)^{1/3}$
分布	ヘリウム飛程分布と一致	均一

ただし P_F , D_L はそれぞれ照射強度, 転位ループの直径を表す。

写真 5 (b) である。5 (c) ほどではないがかなりの密度の転位ループが新たに発生している。写真 5 (c), (b) に対応する転位ループの立体分布を図 5 に示した。He⁺ 照射のみの場合には転位ループは R_P 近傍に分布するのに対し, 電子照射を加えた三段照射では深さ 100 nm の領域まで分布がひろがっている。

4. 考 察

4.1. 格子間原子型転位ループの形成

表 1 は本実験で明らかになった He⁺ 照射下での転位ループの挙動を電子照射の場合⁷⁾ と比較したものである。損傷速度がほぼ同じであるにもかかわらず He⁺ 照射での転位密度は電子照射にくらべて約 1 桁高く照射強度依存性も全く異っていることから両者において転位ループの発生機構が異っているものと考えられる。電子照射では一般には熱活性化された格子間原子同志の合体あるいは不純物原子による

格子間原子の捕獲によって転位ループが発生するものと考えられている⁹⁾。しかしながら図3に示したごとく He^+ 照射における転位ループの深さ分布が損傷分布とではなくむしろ He^+ 飛程分布と一致することは He 原子が転位ループの発生に大きな役割をはたしていることを示唆するものである。

He の関与した転位ループの発生機構として次の2つのモデルが考えられる。

(i) 格子間原子が格子間にある He 原子にトラップされ、転位ループの核となる。

この過程による核形成速度は格子間原子および He 原子の移動度、その複合体の熱的安定性および移動度に依存する。Mo 中の格子間原子- He 複合体の結合エネルギーは約 0.5 eV であるという報告もあり¹⁰⁾。室温では比較的安定であると考えられるが格子間原子と格子間ヘリウムの移動の活性化エネルギーは 0.1~0.2 eV で、室温での移動度が非常に高いことからこの機構により実験で観察されたような高密度の転位ループが発生することは期待できない。

(ii) ヘリウム原子-原子空孔複合体 (G_nV) に格子間原子がトラップされ転位ループの核となる。

Wilson et al.¹¹⁾, Caspers et al.¹²⁾ や Kornelsen¹³⁾ らの研究によると1つの空孔中には複数個(おそらく6個)の He 原子が安定に存在しうる。この複合体を G_nV と表記することにする。ただし G, V はそれぞれ He 原子, 空孔を表わし, n は He の個数を示す。 n が小さい場合には格子間原子 (I) は G_nV の V と対消滅し, n 個の G を格子間に放出するが n が大きくなるに従いこの反応はエネルギー的に不利となる¹⁴⁾。もし I がこのような G_nV のまわりの歪場にある強さを持ってトラップされるならばこの I を核とした転位ループの発生が期待される。

この機構を仮定すると, 3.3 に述べた現象を良く説明することができる。すなわち図6(b)に模式的に示した様に最初の電子照射で高濃度の V が導入される。 He^+ 追照射を行うと, He は V に捕獲され G_nV が形成される。一方 V は I のシンクとなるため I の濃度は上がらず転位ループの形成は抑制される。 He は高い移動度を持ったため試料内部にも拡散し R_p より深い所にも G_nV が形成される。(図6(c)) この領域を再度電子照射すると R_p 近傍のみならずさらに深い所にも G_nV にトラップされた I を核とした転位ループが発生する。 G_nV と I の結合エネルギー, 転位ループ密度の照射時間依存性, 深さ分布等については4.3でさらに検討する。

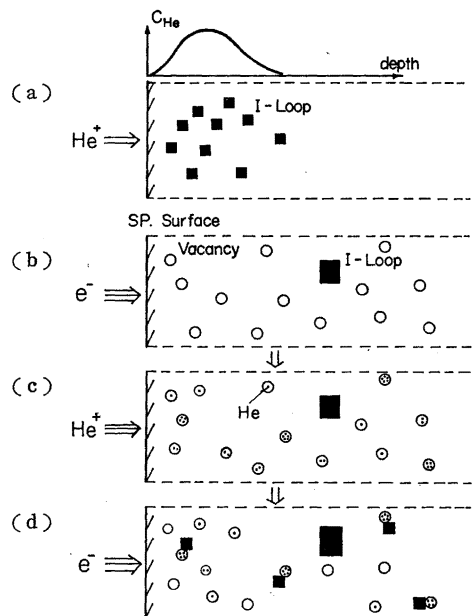


図6 三段照射における欠陥および He 原子の分布 (a) He^+ 照射の場合, (b) 電子照射の場合, (c) (b) を He^+ 照射した場合, (d) (c) をさらに電子照射した場合,

4.4. ヘリウム気泡とプリスターの形成機構

高照射領域に入ると高密度の気泡が発生し、照射面にはプリスターが形成される。比較的低エネルギーの照射（<数 10 keV）ではプリスタリングによる表面層の剝離は R_p の 2～3 倍の深さで起ることが多く金属について報告されている¹¹⁾。図 4 に示した実験結果はこの深さ領域で高密度の気泡が優先的に発生することを示しており、プリスターは気泡の内圧によって誘起されるという考え方¹⁵⁾ を支持するものである。Fenske ら¹⁶⁾ も Ni において同様な現象を見出している。

しかし新たな疑問はなぜ理論的に求めた He の平均飛程より 2～3 倍も深い領域で気泡が最も発生しやすいかということである。1 つの可能性は入射ヘリウム原子のチャネルリング効果²⁾ である。しかしながら本実験は $\langle 111 \rangle$ 方向から 10～30° ずれた方位から照射しており、実験結果を説明するような強いチャネルリングは期待できない。一方 Fenske ら³⁾ は R_p の理論値を再検討し、従来用いられてきた電子阻止能が大きすぎることを指摘している。しかしながら修正された理論値でもなお剝離深さが R_p より 30～40 % 大きい。

He 気泡の形成過程は He, V , I などの非常に複雑な相互の反応過程と考えられる。気泡の密度はその形成速度と分解速度のバランスで決まるため、損傷分布とヘリウム飛程分布が局在し、しかもその分布がずれている様なヘリウムイオン照射では必ずしも He の多い所で気泡密度が高くなるとは限らない。従って気泡の深さ分布など、照射欠陥とヘリウム原子の蓄積集合過程を議論するためには、詳細な反応過程の解析が必要である。

4.3. 照射欠陥および He 原子の蓄積集合過程の速度論的取り扱い

4.3.1. モデル

He⁺ 照射下でのヘリウム気泡、格子間原子型転位ループの形成機構とその条件を明らかにする目的で反応速度論を応用して照射欠陥および He の蓄積集合過程の解析を行った。

He⁺ 照射下での反応として次のような過程を考える。

1) V , I および G の導入

He⁺ との衝突によりフレンケル対が形成されるが PKA エネルギーが比較的低いことからカスケード損傷は起きないものとし均一な点欠陥の発生を仮定する。欠陥 (I , V) の形成速度 P_F および、ヘリウムの導入速度 P_G は E-DEP-1 コード⁶⁾ から求めたものを用いる。

2) 欠陥の移動度

ここでは室温近傍の高融点金属の照射を想定する。したがって I と格子間にある G のみが、熱的移動ができるものとし、 V などは動かないものとする。 V の非熱的な運動も考えられるが簡単化のためにここでは無視することにする。

3. G_nV の形成

BCC 金属や FCC 金属においては比較的稳定なヘリウム-空孔複合体 (G_nV) が形成されることについてはすでに述べた。 V に捕獲される G の個数の限界 ($n_{\max}$) については議論のあるところであるが、室温では $n_{\max}=6$ と仮定する^{13)~14)}。 G_nV が成長あるいは合体することによって大きな気泡へと発達してゆくものと考えられるが、ここでは、複空孔以上の集合体が形成されるまでの現象を取り扱うこ

とにする。

4) G_nV の分解

G_nV ($n \leq 6$) の熱的分解は室温では無視することができるが次の 2つのプロセスによって分解される可能性がある。

i) 熱活性化された I を吸収し n 個の G を格子間に放出することによる消滅。

このプロセスの反応速度 $K_{I, (n, 1)}$ は

$$K_{I, (n, 1)} = M_I z_{I(n, 1)} C_I C_{(n, 1)} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_m^I}{kT}\right) z_{I(n, 1)} C_I C_{(n, 1)}$$

であたえられる。各記号の意味は付録を参照されたい。Wilson らの計算¹⁴⁾ によると n が増加すると格子間ヘリウムの形成エネルギーの和が格子間原子のそれを上まわるようになるためあるサイズ以上の複合体 ($n \geq n_c$) はこの反応を起こさないものと考えられる。

ii) くりかえし置換衝突 (RCS) による分解

入射粒子との衝突によって作られる RCS が G_nV と遭遇すると図 7 に示した様に G_nV の分解が起ることが考えられる。このプロセスの反応速度は

$$K_{F, (n, 1)} = P_F N_R C_{(n, 1)}$$

であたえられる。ただし、 N_R は RCS の原子間距離を単位とした伝播距離

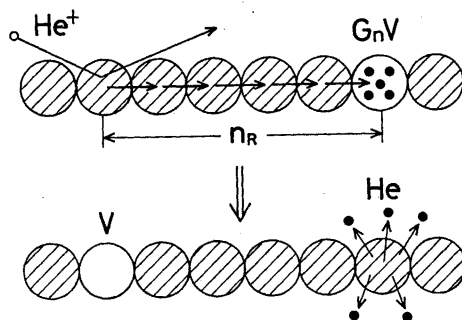


図 7 くりかえし置換衝突によって起るヘリウム空孔複合体 (G_nV) の分解

5) 格子間原子型転位ループ (L) の形成

照射損傷により導入された I は移動集合し、転位ループを形成する。前節で述べた様に転位ループの核形成の機構として次の 3つが考えられる。 i) 熱活性化された I 同志が合体し核となる ($K_{I, I} = 2M_I z_{II} C_I^2$) ii) G にトラップされ動きにくくなった I が核となる ($K_{I, IG} = M_I z_{I, IG} C_I C_{IG}$) iii) G_nV にトラップされた I が核となる。ただしトラッピング効界を持つ複合体のサイズを nI とする。 ($K_{I, I(nI, 1)} = M_I z_{I, I(nI, 1)} C_I C_{I(nI, 1)}$) これらの核は熱活性化された I を吸収することによって転位ループへと成長する。この解析ではグルーピング法¹⁷⁾ を用いて 3,200 個の I 集合体を個々に扱うことにする。

6) 結晶表面の効果

低エネルギーイオン照射では損傷は入射面近傍にのみ局在するため欠陥の蓄積過程を厳密に議論するには結晶表面に垂直な方向の一次元の拡散方程式を解く必要がある。しかし 4.3.3 で述べる計算例からわかるように、高照射領域では G_nV , V が、 I , G の主要なシンクとなり表面のシンクとしての役割は減少する。従ってここでは系全体で欠陥濃度が一様であると仮定し、表面のシンクとしての効果は $C_s = (a/h)^2$ で近似的に評価する。ただし a , h はそれぞれ原子間距離 および 表面からの距離を表わ

す。

4.3.2. 反応速度式

上記のモデルをふまえて各欠陥の反応速度式は次の様に書くことができる。

格子間原子 (I)

$$\begin{aligned} \frac{dC_I}{dt} = & P_F [1 - z_{I,V} C_V - N_R \sum_j^6 C_{(j,1)}] - K_{I,V} - K_{I,I} - K_{I,S} - K_{I,G} \\ & - \sum_j^6 K_{I,(j,1)} - \sum_n K_{I,nI} + K_{F,I(4,1)} \end{aligned} \quad (1)$$

原子空孔 (V)

$$\frac{dC_V}{dt} = P_F (1 - z_{I,V} C_V) - K_{I,V} - K_{G,V} \quad (2)$$

格子間ヘリウム原子 (G)

$$\begin{aligned} \frac{dC_G}{dt} = & P_G + \sum_j^{n_G-1} j K_{I,(j,i)} + \sum_j j K_{F,(j,1)} - K_{G,V} - K_{G,S} - K_{G,I} \\ & - \sum_j K_{G,(j,1)} - \sum_n K_{G,nI} + 4 K_{F,I(4,1)} \end{aligned} \quad (3)$$

GV 複合体

$$\frac{dC_{(1,1)}}{dt} = K_{G,V} - K_{G,(1,1)} - K_{I,(1,1)} - K_{F,(1,1)} \quad (4)$$

G₂V 複合体

$$\frac{dC_{(2,1)}}{dt} = K_{G,(1,1)} - K_{G,(2,1)} - K_{I,(2,1)} - K_{F,(2,1)} \quad (5)$$

G₃V 複合体

$$\frac{dC_{(3,1)}}{dt} = K_{G,(2,1)} - K_{G,(3,1)} - K_{I,(3,1)} - K_{F,(3,1)} \quad (6)$$

G₄V 複合体

$$\frac{dC_{(4,1)}}{dt} = K_{G,(3,1)} - K_{G,(4,1)} - K'_{I,(4,1)} - Q'_{I,(4,1)} - K_{F,(3,1)} \quad (7)$$

G₅V 複合体

$$\frac{dC_{(5,1)}}{dt} = K_{G,(4,1)} - K_{G,(5,1)} - K_{F,(5,1)} \quad (8)$$

G₆V 複合体

$$\frac{dC_{(6,1)}}{dt} = K_{G,(5,1)} - K_{F,(6,1)} \quad (9)$$

IG 複合体

$$\frac{dC_{IG}}{dt} = K_{I,G} - K_{I,IG} \quad (10)$$

$I-G_nV$ 複合体

$$\frac{dC_{I(4,1)}}{dt} = K'_{I(4,1)} - Q'_{I(4,1)} - K_{I,I(4,1)} - K_{F,I(4,1)} \quad (11)$$

複格子間原子 ($2I$)

$$\frac{dC_{2I}}{dt} = K_{I,I} + K_{I,IG} + K_{I,I(4,1)} - K_{I,2I} \quad (12)$$

nI 集合体 (転位ループ) $n \geq 2$

$$\frac{dC_{nI}}{dt} = K_{I,(n-1)I} - K_{I,nI} \quad (13)$$

ただし、ここでは $n_c=4$ を仮定した。又 $K'_{I(4,1)}$, $Q'_{I(4,1)}$ は各々 G_nV による I のトラッピング速度および G_nV-I 複合体の熱分解速度をあらわし後者は次式であらわされる。

$$Q'_{I(4,1)} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_n + E_b}{kT}\right) z_{I(4,1)} C_{I(4,1)}$$

4.3.3. 計算結果とその考察

上記連立微分方程式の計算機による数値解析を行った。以下いくつかの計算例を示すことによって He^+ 照射の特徴を明らかにしたい。

図8は300 KのMoを5 keV He^+ で照射した場合(照射強度 = 1×10^{14} ions/cm²s)の、また図9は同じ照射条件下で仮想的にHeを取り除いた場合の R_p 領域での各種欠陥の濃度を示したものである。図中1~6の記号は $GV \sim G_6V$ を意味する。又Lは観察可能と思われる転位ループの総数 $\sum_{n \geq 20} C_{nI}$ をプロットしたものである。この照射条件では照射時間 t が 10^{-3} 秒を越えると $I-V$ 間の消滅反応のため空孔の蓄積速度はどんどん低下し($dC_V/dt \propto t^{-1/3}$)作られた欠陥の大部分は消滅してしまう。従ってHeとの反応を考えない図9の場合には $C_V=10^{-2}$ に達するのに 10^3 秒以上の照射を必要とする。しかし、実際には図8に見られるように0.1秒前後から C_I が急激に減少するため、空孔蓄積速度は一定値を保つようになり空孔の蓄積が進む。図からわかるように1秒程度の照射によって C_V は 10^{-2} に達し飽和する。 V の飽和にともなって G_nV も n の小さい方から順次飽和に達する。図中 G^i は G_nV にトラップされたHeの総量($= \sum_{k=1}^6 kC_{(k,1)}$)を示したものである。 $10^{14} \sim 10^{16}$ ions/cm²の範囲ではほぼ100%のHeが G_nV にトラップされ最終的には飽和値(≈ 0.1)に達する。このことは多くのガス吸蔵に関するデータと良く一致する¹⁸⁾。

G_nV の飽和値はその形成速度と分解速度の大きさによって決まる。高照射領域での C_G は(3)式÷0とおくことによってあたえられる。

$$\begin{aligned} C_G &\approx \frac{P_G + M_I C_I (\sum n z_{I,(n,1)} C_{(n,1)}) + P_F N_R \sum n C_{(n,1)}}{\sum z_{G,(n,1)} C_{(n,1)} + z_{G,V} C_V} \\ &\approx P_G / [z_{G,V} C_V + \sum z_{G,(n,1)} C_{(n,1)}] \end{aligned} \quad (14)$$

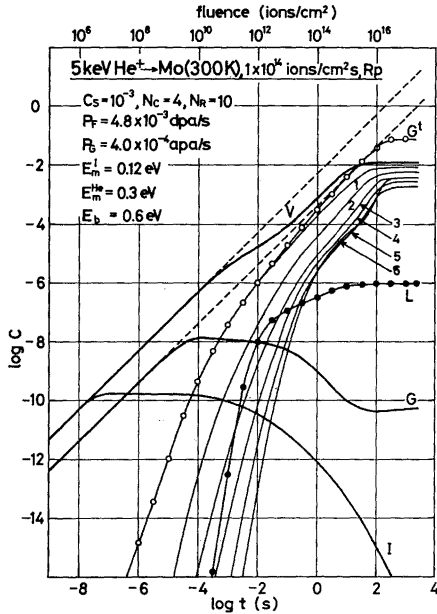


図8 反応速度式より求めた各種欠陥濃度の時間的変化。300 K の Mo を 5 keV He^+ で照射した時のヘリウム平均飛程近傍を想定したもの。

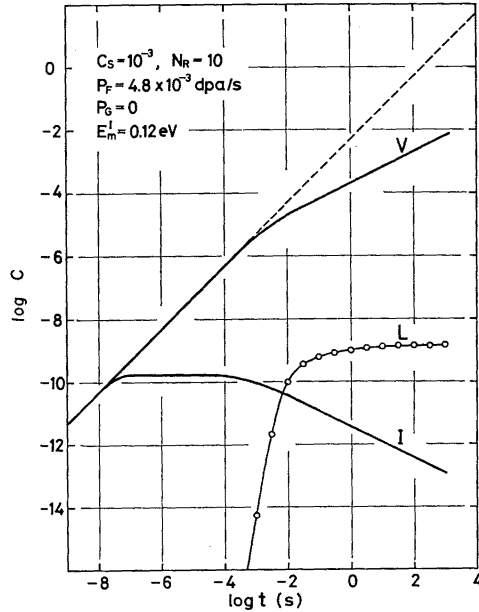


図9 図8の場合から He の効果を仮想的に無視した場合

したがって $G_n V$ の形成速度 ($= M_G z_{G, (n-1, 1)} C_G C_{(n-1, 1)}$) は P_G が大きいほど大きくなり $G_n V$ の飽和値も上昇する。一方 $G_n V$ の分解速度は次式であたえられる。

$$K_{I, (n, 1)} + K_{F, (n, 1)} = C_{G, (n, 1)} [M_I z_{I, (n, 1)} C_I + P_F N_R] \quad (15)$$

高照射領域では C_I が非常に低下するため RCS によって起る分解 (第2項) が主要なプロセスとなる。すなわち N_R が小さい結晶ほど、又、照射強度 P_F が低いほど $G_n V$ の飽和値は高くなる。図10は N_R をパラメーターとして変えたときの $G_{(6, 1)}$ および C_G^0 の飽和値を示したものであるが、RCS による効果が大きいことが良くわかる。一般に言われている RCS の伝播距離 (数10原子間隔) から考えて $N_R=10$ 程度が適当と思われる。

さて気泡の形成を厳密に議論するには複空孔以上の大きな集合体 ($G_n V_m, n, m \geq 1$) も反応方程式に取り入れる必要がある。しかしそれらの集合体の形成速度は $G_{G, (n, 1)}$ が高いほど大きいと考えられることから上述の比較的単純なモデルからでも気泡の形成について定性的な議論を進めることができるものと思われる。図11, 12は300 KのMoを5 keVおよび100 keVの He^+ で照射した時の種々の深さにおける C_I , C_G^0 および $C_{(6, 1)}$ を照射時間に対してプロットしたものである。表2に計算に用いた P_F , P_G などのパラメーターを示しておいた。すでに述べたように P_G/P_F は気泡の形成にとって非常に重要な因子であるが表2からわかるようにイオンエネルギー、深さによって大きく変化する。すなわち入射粒子のエネルギーが低いほど1入射粒子当りの形成欠陥数が下がり P_G/P_F は大きな

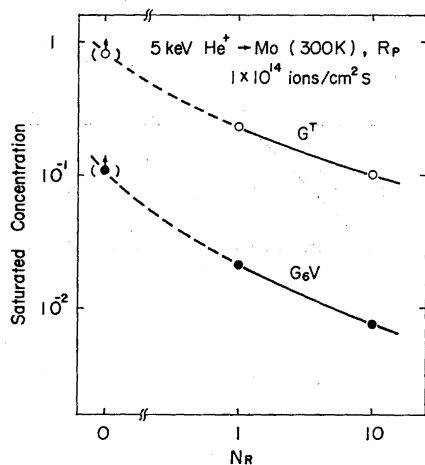


図10 G^T および G_6V の飽和濃度の N_R 依存性

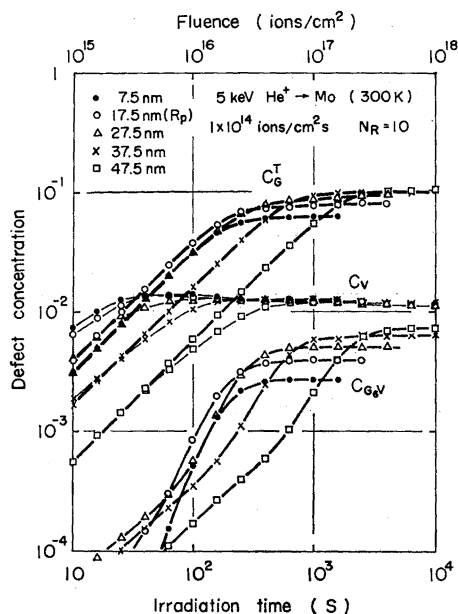


図11 Mo (300 K) を 5 keV He^+ で照射した時の各深さにおける C_6^T , C_t および $C_{(6,1)}$ の時間変化. なお図中 C_{G_6V} は $C_{(6,1)}$ を意味する.

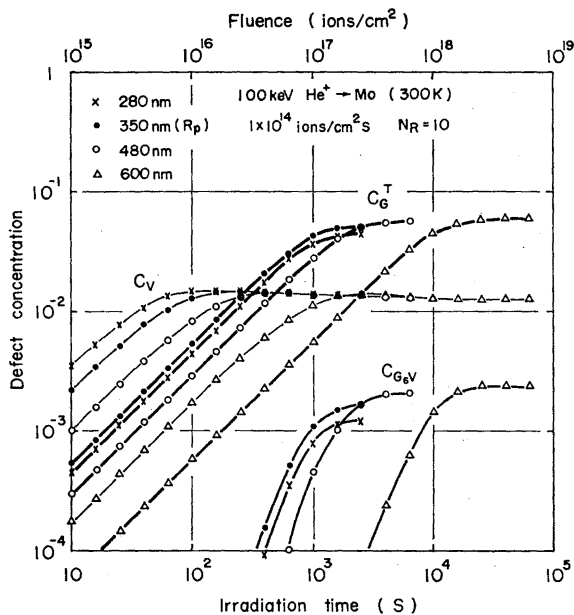


図12 Mo (300 K) を 100 keV He^+ で照射した時の各深さにおける C_6^T , C_v および $C_{(6,1)}$ の時間変化. なお図中 C_{G_6V} は $C_{(6,1)}$ を意味する.

表 2 図 11, 12 のシミュレーション計算に用いた各種パラメーターの値
 $5 \text{ keV He}^+ \rightarrow \text{Mo}$, $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2\text{s}$

Depth, R (nm)	R/R_p	P_F (dpa/s)	P_G (apa/s)	P_G/P_F
7.5	0.43	4.6×10^{-3}	3.3×10^{-4}	0.05
17.5	1.00	4.8×10^{-3}	4.0×10^{-4}	0.08
27.5	1.58	2.6×10^{-3}	3.2×10^{-4}	0.12
37.5	2.14	1.0×10^{-3}	1.7×10^{-4}	0.17
47.5	2.71	2.9×10^{-4}	6.1×10^{-5}	0.21

100 keV $\text{He}^+ \rightarrow \text{Mo}$, $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2\text{s}$				
Depth, R (nm)	R/R_p	P_F (dpa/s)	P_G (apa/s)	P_G/P_F
280	0.80	2.5×10^{-3}	4.4×10^{-5}	0.018
350	1.00	2.1×10^{-3}	5.2×10^{-5}	0.025
480	1.37	8.2×10^{-4}	2.9×10^{-5}	0.035
600	1.71	1.3×10^{-4}	5.6×10^{-6}	0.043

る。又 P_G は P_F にくらべ相対的に深部に分布するため深い所ほど P_G/P_F は高くなる。図 11, 12 を比較するとわかるようにこの効果は G_6V , G_T の蓄積にはっきりあらわれている。5 keV He^+ 照射 (図 11) では R_p 領域よりむしろ $2 \sim 3 R_p$ で $C_{(6,1)}$, C_6^T が高くこの領域で気泡が発生しやすいことを示唆している。一方 100 keV 照射では R_p より深い領域では P_F が急激に減少するため気泡の発生が遅れる。

図 8 および 9 は格子間原子型転位ループの形成機構に関しても多くの示唆をあたえてくれる。He の効果を考えない場合には (図 9) 転位ループ密度 C_L は実測値 ($\approx 10^{-6}$) より 4 桁も低く $I-I$ 反応による発生機構のみでは実験結果と全く説明できないことを示している。一方 G_nV のトラッピングによる転位ループの核発生を考えた場合 (図 8) には C_L は途中ほぼ $t^{1/3}$ に比例して上昇し、実験結果と定性的に一致する。照射が進むにつれて C_L は 10^{-6} の領域に達し飽和する。図 8 の例では G_4V のみ I をトラップする ($E_b=0.6 \text{ eV}$) と仮定したため比較的低い C_L の値がえられたが、 G_5V , C_6V も同様な効果を持つと仮定すると実験結果と定量的に一致させることもできる。 G_nV と I の結合について十分なことがわかっていない現在これ以上議論を進める事はむづかしいが、 G_nV のトラッピングによる転位ループの発生機構は 3.3 の実験結果ともあわせて、もっとも可能性の高いモデルと言える。このモデルでは転位ループの深さ分布が損傷分布よりむしろ He 飛程分布と一致するという実験結果をうまく説明できる。図 13 は 5 keV He^+ で 300 K の Mo を照射したときの C_L の深さ分布の計算結果である。 C_L のピークは R_p 近傍にあらわれており、実験と良い一致を示している。

5. ま と め

室温の Mo および W を 5 keV の He^+ で照射し、損傷組織の形成過程を透過電子顕微鏡を用いて調べその結果をもとに照射下での損傷欠陥および He 原子の蓄積集合過程を反応速度論を用いて考察

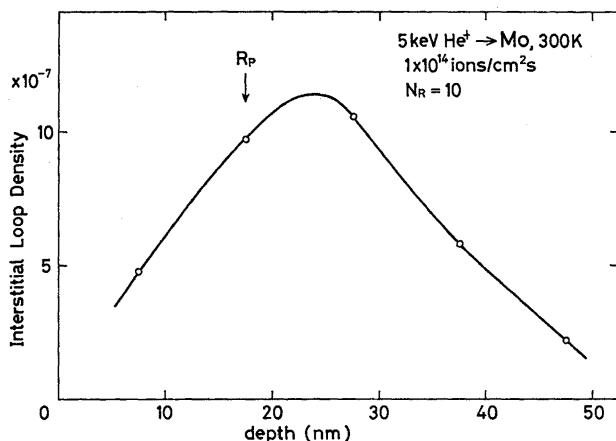


図 13 反応方程式と解くことによって求めた転位ループ密度の深さ分布. 300 K の Mo を 5 keV の He^+ で照射した場合を想定したもの.

した. 主な結果は,

(1) 照射初期には高密度の格子間原子型転位ループが形成される. 転位ループ密度 C_L は照射時間のほぼ $1/3$ 乗に比例して増加する. 転位ループは損傷分布よりむしろ He^+ 飛程分布に近い深さ分布を示し, ピーク密度は $10^{18}/\text{cm}^3$ にも達する. 転位ループの発生機構として He-V 複合体のトラッピング効果と考えると上記の実験結果をほぼ説明できる.

(2) 照射量が $3 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ を越えると気泡が発生し, プリスタリングが起る. 気泡は He の平均飛程 R_p の $2 \sim 4$ 倍の深さに分布し, そこで割れが発生しプリスターが形成される. この観察結果はプリスターの発生機構として提案されている「ガス圧モデル」を支持するものである.

気泡が R_p ではなく $2 \sim 4 R_p$ に分布する現象は, 飛程分布が損傷分布より後方にずれていることによって起る. すなわち $2 \sim 3 R_p$ の領域では P_G/P_T が増加ししかもまだ P_G が十分大きな値を持つため $C_{(n,1)}$ が高くなり, 気泡密度も上昇するものと考えられる.

謝 辞

照射装置の作製に助力いただいた佃昇助手, 藤原正技官, 試料作製でお世話になった荒木邦明技官, 宮本好雄技官, 青野泰弘助手に深く感謝致します. 又この研究について有益な助言, コメントをいただいた, 明石義人助手, 安部博信助手ならびに電顕観察でお世話になった九州大学超高压電子顕微鏡室の方々に心からお礼申し上げます.

参 考 文 献

- 1) S. K. Das and M. Kaminsky; "Radiation Effects on Solid Surface" p. 112, American Chemical Society, Washington, D. C., 1976.
- 2) S. E. Donnelly, D. S. Whitmell and R. S. Nelson; Rad. Effects 33 (1977) 145.

- 3) G. Fenske, S. K. Das, M. Kaminsky, G. Miley, B. Terreault, G. Abel and J. P. Labrie; J. Appl. Phys. **52** (1981) 3618.
- 4) 吉田直亮, 蔵元英一, 北島一徳; 核融合研究 **45**/別冊その2 (1981) 63.
- 5) N. Yoshida, E. Kuramoto and K. Kitajima; J. Nucl. Mat. **103/104** (1981) 373.
- 6) L. Manning and G. Mueller; Comp. Phys. Comm. **7** (1974) 85.
- 7) 桐谷道雄; 応用物理 **45** (1976) 459.
- 8) N. Yoshida and M. Kiritani; J. Phys. Soc. Japan **35** (1973) 1418.
- 9) N. Yoshida, M. Kiritani and F. E. Fujita; J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 1677.
- 10) L. M. Caspers, A. van Veen and H. van Dam; Physics Letters **50 A** (1974) 351.
- 11) W. D. Wilson and C. L. Bisson; Rad. Effects **22** (1974) 63.
- 12) L. M. Caspers, H. van Dam and A. van Veen; Delft. Progr. Rep. Ser. **A 1** (1974) 39.
- 13) E. V. Kornelsen; Can. J. Phys. **48** (1970) 2812.
- 14) W. D. Wilson, M. I. Baskes and C. L. Bisson; Phys. Rev. **B 12** (1976) 2470.
- 15) R. S. Blewer and J. K. Maurin; J. Nucl. Mat. **44** (1972) 260.
- 16) G. Fenske, S. K. Das, M. Kaminsky and G. H. Miley; J. Nucl. Mat. **76/77** (1980) 247.
- 17) M. Kiritani; J. Phys. Soc. Japan **35** (1973) 95.
- 18) たとえば S. K. Erents and G. M. McCracken; Rad. Effects **18** (1973) 191.

(昭和 57 年 5 月 31 日 受理)

附 録

本論文で用いた記号の意味

C_i	: i 種欠陥の濃度
$C_{(n,1)}$	: G_nV の濃度
C_{nI}	: n 個の格子間原子よりなる転位ループの濃度
C_L	: 観察可能な転位ループの濃度
E_b	: G_nV-I 複合体の結合エネルギー
E_m^I	: 格子間原子の移動の活性化エネルギー
E_m^G	: He 原子の移動の活性化エネルギー
F	: フレンケル対
G	: 格子間ヘリウム原子
G^T	: 空孔にトラップされたヘリウム原子
G_nV	: n 個のヘリウムと空孔の複合体
I	: 格子間原子
$K_{i,j}$	: $i-j$ 間の反応速度
M_G	: He の移動度

- M_I : 格子間原子の移動度
 N_R : くりかえし置換衝突の伝播距離
 P_F : フレンケル対の形成速度
 P_G : He 原子の侵入速度
 $Q'_{I(n,1)}$: G_nV-I 複合体の熱分解速度
 t : 照射時間
 T : 照射温度
 V : 原子空孔
 $z_{i,j}$: $i-j$ 反応のサイト数