

1. 中性子散乱技術の現状と将来

1.1 中性子回折と格子欠陥

原研 中性子回折研究室 浜口由和

1. はしがき

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

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

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

とができる。これはX線によっては特殊の場合以外ほとんど不可能なことである。

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

2. 回折法の特徴およびその限界

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

例えば格子に歪が存在しない時の数種の欠陥により形成されているクラスターによる散乱断面積は第1表のように与えられる。¹⁾したがって η_j , n に適当な値を入れて計算を行い、実験値と比較することによりクラスターの形状、大きさが求められ、断面積の絶対値から濃度が求められる。しかしあまり n が大きくなると個々の計算曲線の間の差がほとんどなくなり、大きさなどは求められなくなる。その限度はどの程度であろうか。例えば格子の大きさを 22\AA とし波長を 5.5\AA とした場合立方晶の中心に格子間原子が入る場合について、板状欠陥と三次元欠陥の夫々について計算してみると区別しうる限度は第2表のように与えられる²⁾計算の一例は第1図に示した。この表からもわかるようにも少欠陥が周囲の格子に歪を与えないとすると約 100 ヶ位の欠陥クラスターについての知識は充分得られることになる。しかし現実には格子歪も考慮しなければならない。特に金属などの場合についてはこの効果が大きく現われる。この場合の計算も立方晶でいくつかのモデルについてなされている。³⁻⁵⁾この場合は弾性常数によって異なるが $30\sim 300$ ヶの原子の歪を考慮することが必要なようである。一例を第2図に示す。現実の結晶では第1図と2図の効果が重ね合せて生ずるのでさらに様相は複雑となり、一義的な解を得ることが困難になってくる。したがって実験の解析に際しては、ESRや電子顕微鏡による実験データなどから可能なモデルをいくつか選び出し、それについて計算を行って、その中で最も確からしいモデルを選定するという手続がとられる。

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

3. 研究例

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

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

さらに複雑な欠陥の分布を示す例としては、MgOの照射および焼鈍時のものがある。⁸⁾ これはMgOの単結晶を 8×10^{18} (低線量)、 1.1×10^{21} (中線量)、 2.0×10^{23} (高線量) nvt照射したものにつき360°C~1460°Cで焼鈍した後のデータについて考察したものである。第4図(c)にその中の一例として総量照射試料についての結果を示してある。図からわかるように構造は大変複雑である。この解析にさいしては、まずESRの結果を参考にして数種の欠陥中心、および点欠陥クラスター(周囲に歪場を伴う)を選んだ。第3表は最も実験値と合うモデルを示した。第4図(a)はそれを図示したものであり、(b)は他のモデルについて行なわれた計算結果も示し、モデルの適合性の程度を示している。モデルに含まれる欠陥の種類は2種類以内と限定して考察を進めている。第3表に示す欠陥濃度は0.5~2%とESRにより求められたものより大分大きい。これはESRによって求められる欠陥は、内部に電子を含んだ常磁性欠陥のみであり(これは 10^{-3} %程度しか存在しないと報告されている。)大部分は電子を含まない欠陥であるためと考えられる。又このことから電子による磁気散乱の項は無視してもよいことが示されている。以上は散乱断面積の測定による欠陥の研究の一例であるが、他にBeO^{9,10)}の測定も行なわれている。

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

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

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

なお散乱断面積の測定の一部として重要な位置を占める測定方法に小角散乱測定法がある。これも長波長を利用することが大変有利な分野であり、例えば第二種超電導体のフラクソイド格子の測定にはユーリッヒの冷中性子源-ガイド管-位置検出管システムが用いられ、きれいな測定結果を発表している。¹³⁻¹⁶⁾一方欠陥の研究にも利用される可能性は大きい。最近Oak Ridgeで行なわれた研究は、¹⁷⁾通常の中性子回折装置を利用してボイドの大きさ、分布を求める方法であり、我々も同様なることを考えていたが、それが実用になることを明らかにしたいという意味で、今後の小角散乱の研究を大いに発表させようと思われる。

参 考 文 献

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

第 1 表 欠陥による散乱断面積の計算式

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

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

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

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

a_j : クラスタ中の j 番目の欠陥の散乱振幅

$\underline{\eta}_j$: " " " " " 位置ベクトル

\underline{S} : 散乱ベクトル, 散乱角に対応する。

\underline{l} : 入射方向の単位ベクトル

λ : 波長 c : クラスタの濃度

(1) 単結晶の微分散乱断面積

(2) " " " " 全散乱断面積

(3) 多結晶の微分散乱断面積

(4) " " " " 全散乱断面積

第2表 図形からみた欠陥の大きさの区別できる限界
The Distinguishability of the Interstitial Clusters and Platelets
listed in Table 1 that can be achieved from Differential and
Total Cross Section Measurements

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

第3表 種々の条件におけるMgO中の欠陥

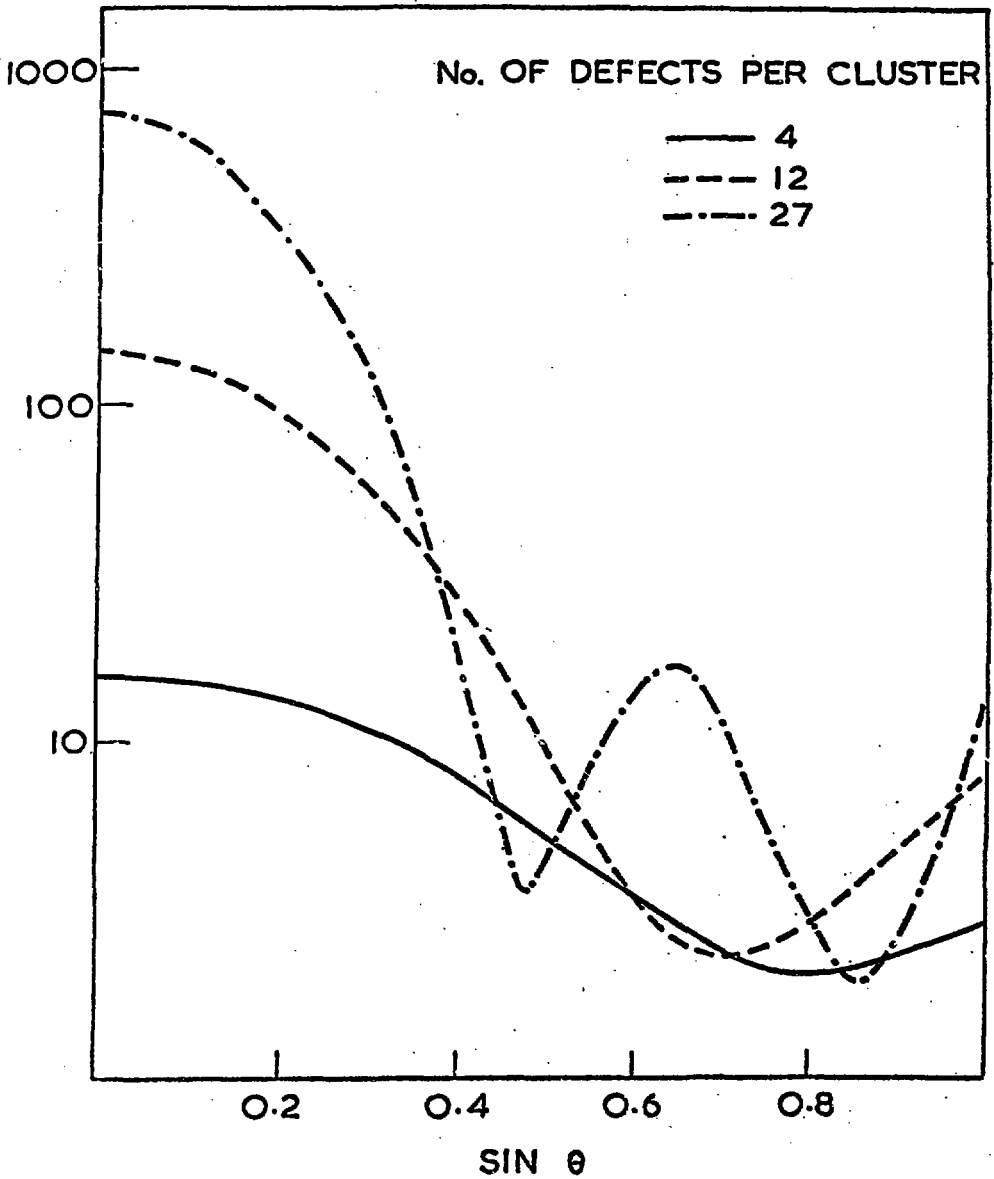
Table 3. A table of defect models and point defect concentrations which fit best the experimental results

Annealing temperature	Low dose		Medium dose		High dose	
	Model	Concentration $\times 10^{-2}$	Model	Concentration $\times 10^{-2}$	Model	Concentration $\times 10^{-2}$
As-irradiated	F_i { no relaxation with relaxation	45 29	M F_t	{ 1.5 1.1		
360°C			R	1.5	(as-irradiated) 0.88xR+	1.9
570°C	R	45	8(020)	1.1	0.12x27(040) 0.6x8(020)+ 0.4x27(040)	1.7
870°C	0.63xR+	45	0.4x8(020)+ 0.6x27(040)	1.2	0.3x8(020)+ 0.7x27(040)	1.8
1170°C	27(~0.30)	21	27(040)	1.3	27(040)	1.9
1460°C	0.4x8(020)+ 0.6x125(040)	1.7	0.67x27(040)+ 0.33x125(020)	1.0	0.8x27(040)+ 0.2x125(020)	1.7

R, F, M, F_t 等は欠陥中心名称

xの前の数字はその割合

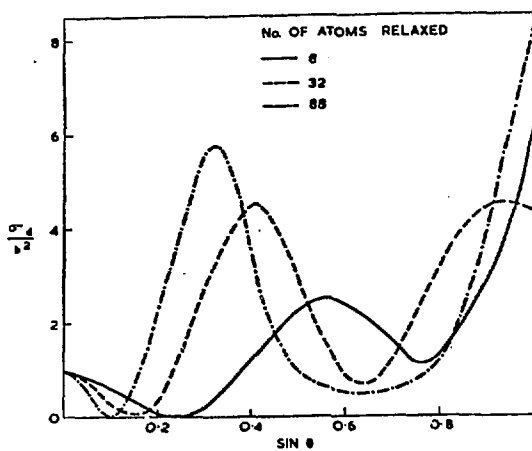
27(040)等の数字は27ヶの空格子点を含む立方形クラスターがあり、それが一空格子点につき-0.40原子体積だけの伸びを与える歪場を伴っていることを示す。



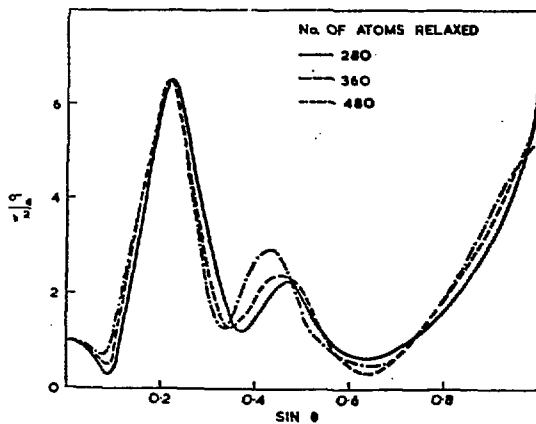
AERE - 4853 Fig. 1a

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

第1図 欠陥集合体による散乱断面積の再度依存性,歪場は考慮されていない。



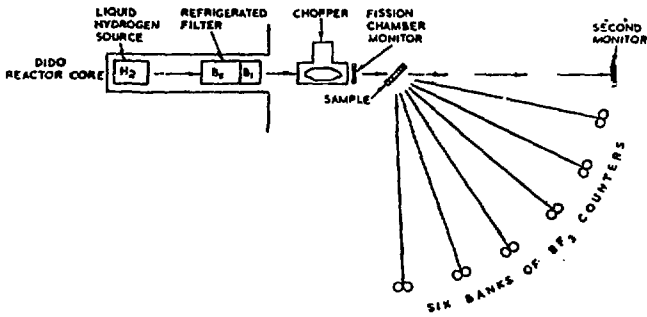
(a). The differential scattering cross section of an interstitial in a relaxed cubic primitive lattice and the effect of varying the number of relaxed atoms in the calculations. Neutron wavelength = 5.5 Å; $\epsilon = 1.8$.



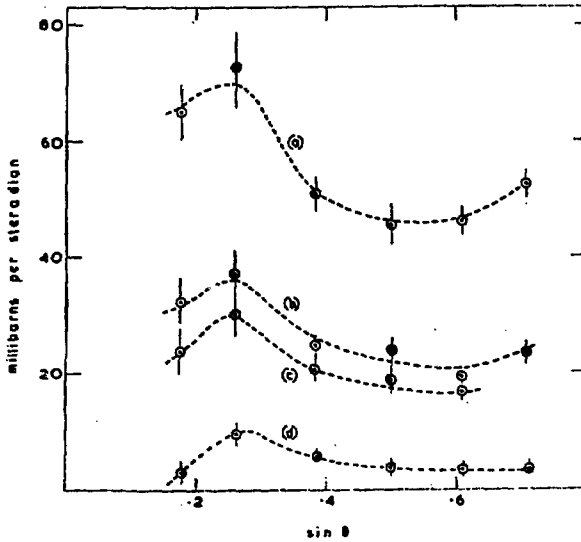
(b). Results of (a) continued, with larger numbers of atoms included in the calculations. Those parts of the curve for 480 atoms which coincide approximately with the other curves have been omitted for the sake of clarity.

第 2 図 歪場による散乱断面積の角度依存性

Fig. 1



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



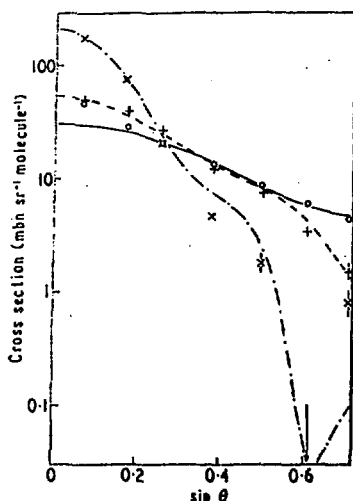
The irradiation produced scattering of 7.5 Å neutrons observed as a function of angle, 2θ . (a) after irradiation at 30°C; (b), (c) and (d) after subsequent 60 min anneals at 490, 680 and 1100°C respectively. (b)

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

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

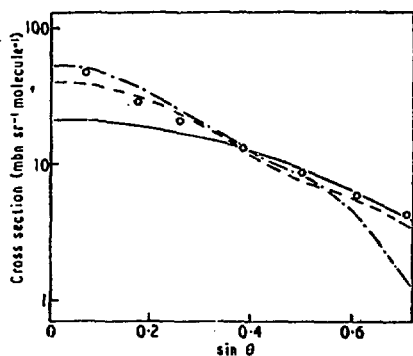
(c)

第3図 グラファイトの散乱断面積測定結果



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

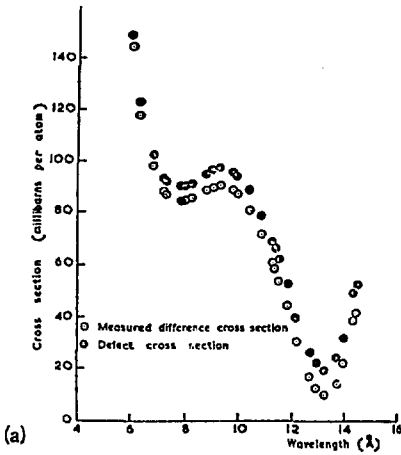
(a)



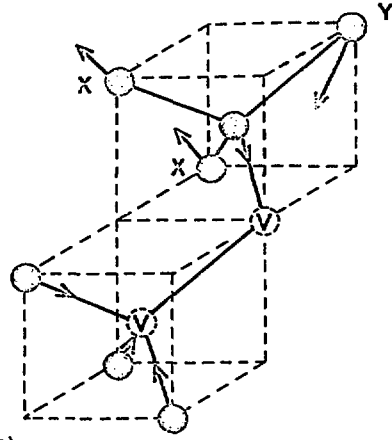
An illustration of the uniqueness of fit between specific theoretical models and experiment. \circ experimental results obtained after medium dose irradiation and anneal at 360 °c; — V_4 centre, point defect concentration is 1.2×10^{-2} ; --- N_1 centre (4 vacancies per centre), point defect concentration is 1.3×10^{-2} ; - - - 8(0.20), point defect concentration is 1.1×10^{-2} . The fit between the experimental results and these particular defect models is poorer than in the case of an R centre (see figure 5).

(b)

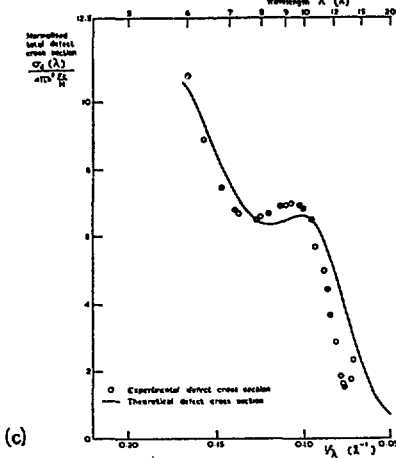
第 4 図 MgO の中濃度照射試料の焼鈍による変化例



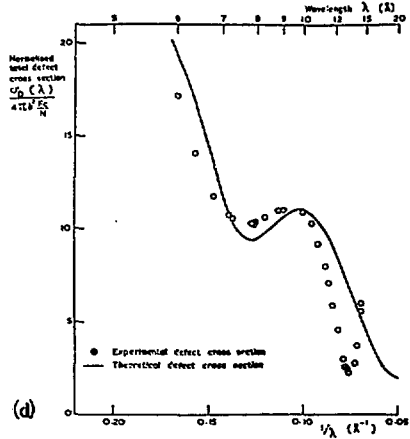
(a) The difference cross section between neutron irradiated and unirradiated n-type germanium and the defect cross section.



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



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



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

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

Shell	Di-interstitial		Divacancy	
	No. of atoms	Relaxation	No. of atoms	Relaxation
1st	8	+20%, 0.49 Å	6	-20%, 0.49 Å
2nd	6	-38.9%, 1.10 Å	18	12 type X, +25%, 1.00 Å 6 type Y, -12.3%, 0.49 Å
3rd	18	+8.5%, 0.40 Å	6	-10.4%, 0.49 Å
4th	8	+7.5%, 0.37 Å	6	-8.7%, 0.49 Å
5th			18	-8.0%, 0.49 Å

* See Figure 10.

+ Relaxation away from defect.

- Relaxation towards defect.

第 5 図 Ge の全断面横測定とその解析