電子照射によるコバルトホウ化物のアモルファス化

坂田 孝夫・森 博太郎・藤田 広志

(大阪大学超高压電子顕微鏡センター, 565 吹田市山田丘)

Crystalline to Amorphous Transition of Cobalt Borides under Electron Irradiation

Takao SAKATA, Hirotarō MORI and Hiroshi FUJITA

(Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Yamada-oka, Suita-shi, Osaka 565)

The electron irradiation-induced crystalline to amorphous (C-A) transition in the Co-B binary system was examined by ultra-high voltage electron microscopy. The five equilibrium phases (i. e., Co, Co₃B, Co₂B, CoB, and B) in the system were irradiated with 2 MeV electrons at a fixed temperature of approximately 110 K, and the tendency towards the amorphization was compared. Of the five, only Co₃B and Co₂B underwent a C-A transition by the irradiation while the other three remained crystalline. The tendency towards the amorphization under electron irradiation is best correlated with the position of the materials in the corresponding temperature-composition phase diagram; those compounds located near the bottom of the deep valleys of the liquidus in the diagram are rendered amorphous, while those which are located away from such valleys do not exhibit the C-A transition.

[Received May 18, 1989; Accepted July 14, 1989]

Key-words: Cobalt boride, Electron irradiation, Radiation effect, Amorphous, Coordination number, HVEM.

1. 緒 言

高エネルギー粒子線の照射によって誘起される結晶-アモルファス遷移は、古くから α 崩壊生成物を含む天然鉱物¹⁾で起こることが知られていたが、その本格的な研究は Matzke と Whitton による一連の非金属化合物のイオン照射実験²⁾に始まると言える。彼らは、得られた実験結果に基づいて、結晶構造の対称性が照射損傷によるアモルファス化能を左右する重要な因子であるとの提案を行っている。この研究以降、金属並びに非金属化合物を対象として、結晶の照射誘起アモルファス化に関する幾多の研究^{3)~9)}が主にイオン照射法を用いて積み重ねられてきた。一方、最近、MeV オーダーの高エネルギー電子の照射によっても同様な結晶-アモルファス遷移の起こることが金属^{10)~13)}ならびに非金属結晶^{14)~16)}において、いずれも超高压電子顕微鏡（以下電子顕微鏡を電顕と略記）法によって発見された。一般に、この程度のエネルギーの電子照射によっては、被照射材中の原子は、電子との1回の衝突当たり1個あるいは2個はじき出しを受けるのみであり、イオン照射の場合にみられるカスケード損傷は形成されない。このカスケード損傷の内部では一種の液体（もしくはガス）の急冷凝固に似た過程が生じていると考えられる¹⁷⁾が、電子照射の場合にはそうした急冷効果は一切含まれない。したがってこの発見は、急冷効果の存在は粒子線照射による結晶のアモルファス化の必要条件ではないことを初めて実証したものである¹⁸⁾。アモルファス物質を作製す

る上で急冷過程が必ずしも必要でないことは、例えば固相反応法によってもアモルファス状態が得られる¹⁹⁾ことから明らかであるが、高エネルギー電子照射法においては、こうした他の手法による場合とは違って、組成の変化を全く伴わない単純条件下で単相から単相へのアモルファス遷移が達成される特徴を備えている。したがって、この手法による場合には、結晶-アモルファス遷移を構成原子間の配置の変化（もしくは配位の変化）という最も単純な観点から解析することが可能であり、そのような整理を通してアモルファス形成の難易や、更にはその支配因子に関する情報を得ることができる。著者らのグループでは、このような視点から、系統的に選んだ一連の金属化合物²⁰⁾ならびに非金属化合物²¹⁾についてその電子照射誘起アモルファス化能を調べ、得られた結果に基づいてアモルファス形成の一般法則について検討を加えている^{22), 23)}。本研究は、ホウ化物セラミックスの電子照射誘起アモルファス化に関する研究の一環として、コバルトホウ化物のアモルファス化能を明らかにしようとするものである。すなわち、Co-B 2元系に存在するすべての化合物（Co₃B、Co₂B 及び CoB の3個の化合物）ならびに純物質のコバルトとホウ素を試料として選び、それらのアモルファス化能を超高压電顕法によって明らかにするとともに、得られた結果に対して考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料

Fig. 1. Successive stages of the amorphization of Co_3B by 2 MeV electron irradiation with corresponding diffraction patterns. Irradiation temperature T and flux ϕ are 120 K and $1.5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2\text{s}$, respectively. (a) Before irradiation, (b) after 60 s irradiation, (c) after 120 s irradiation, (d) after 240 s irradiation. The circle in (a) depicts the size and position of the irradiated area, whereas the circle in (d) shows those of the SA aperture.

純度 99.5 at% のコバルトと純度 99.9 at% のホウ素を用いて、アークメルト法により、Co-5 at% B 及び Co-40.7 at% B の 2 種類の組成の合金を溶製した。溶解に当たっては、アーク炉内の酸素分圧を下げる目的で、あらかじめジルコニウムを溶解して液体状態に 300 秒間保持した。試料溶解時の雰囲気ガスとしては、1 気圧の高純度のアルゴンをを用い、各合金とも約 5 グラムのボタンを作製した。これらのボタン状合金に 1173 K, 86.4 ks の焼鈍を施して、Co-5 at% B 合金はコバルトと Co_3B の二相合金に、また Co-40.7 at% B 合金は Co_2B と CoB の二相合金に、それぞれ変態させて試料とした。純物質のコバルトとホウ素についてもそれぞれ約 5 グラムのボタンを溶製して試料とした。電顕観察用の薄膜試料は、これらのボタン状試料から放電加工機によって 0.4 mm 厚の板状試片を切り出した後、これに機械研磨と電解研磨を施して作製した。機械研磨は SiC 研磨紙を用いて手研磨により行い、 $50 \mu\text{m}$ 厚の薄板を得た。電解研磨は硝酸、メチルアルコールの混合液によるジェット研磨と酢酸、過塩素酸の混合液による仕上げ研磨を併用して行った。

2.2 電子線照射

電子線照射は日立 HU-3000 型超高電圧電子顕微鏡を用いて、加速電圧 2 MV, 照射強度 $1.5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2\text{s}$, 試料温度 100~110 K の一定条件下で行い、照射の進行に伴う組織と構造の変化をそれぞれ明視野像と制限視野回

折図形によってその場観察した。照射には直径約 $2 \mu\text{m}$ の収束ビームを用いた。ビーム加熱による試料の温度上昇が考えられるため、予備実験として試料上に島状のインジウムを蒸着して、このインジウムの溶解温度からビーム加熱の効果を評価する実験を行った。その結果 10 K の温度上昇が認められた。そこで、第 3 章に示す実験結果においては、試料温度の測定値に 10 K を加算した値を照射温度として表示した。なお、使用した電子顕微鏡の試料室は常に $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以上の真空度に保たれており、照射実験中の試料のコンタミネーションは特に問題とはならなかった。

3. 結 果

Co-B 2 元系平衡状態図には、 Co_3B , Co_2B 及び CoB の 3 個の化合物に純物質のコバルトとホウ素を加えた合計 5 種類の固相が存在する。この中で、 Co_3B と Co_2B は電子照射によって完全にアモルファス化するが、残りの CoB, コバルト及びホウ素は結晶を保つ。以下にこれらの結果を詳述する。

3.1 Co_3B 及び Co_2B の電子照射によるアモルファス化

最初に、 Co_3B におけるアモルファス化過程を連続的に観察した結果を図 1 に示す。図 1 (a), (b), (c), 及び (d) は、それぞれ照射前、60 秒、120 秒及び 240 秒照射後の同一個所の明視野像を示す。各写真中、白い

Fig. 2. Successive stages of the amorphization of Co_2B by 2 MeV electron irradiation with corresponding diffraction patterns. Irradiation temperature T and flux ϕ are 110 K and $1.5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2\text{s}$, respectively. (a) Before irradiation, (b) after 0.3 ks irradiation, (c) after 1.8 ks irradiation.

矢印は同一個所を指すマーカーである。照射領域の位置ならびに大きさは、図1(a)に破線円で示されている。図1(a'), (b'), (c')及び(d')は、それぞれ図1(a), (b), (c)及び(d)に対応する制限視野回折図形であり、照射領域の中央部(一例を図1(d)に破線円で示す)に制限視野絞りをセットして撮られたものである。照射を開始すると、図1(b)に示すように、照射領域内の等傾角消衰縞(bend contour)は次第にそのコントラストを弱めはじめ、照射量の増加とともに、この現象は徐々に進行する。これに対応して、回折図形においては、 Co_3B の網状スポット図形に重畳してアモルファス特有のハロー図形が現れ(図1(b'))、その強度は照射量の増加とともに強くなる一方、スポット図形の強度は減衰する(図1(c'))。そして、更に照射を続けると、最終的には図1(d)に示すように照射領域から等傾角消衰縞をはじめとするすべてのブラッグ反射のコントラストが消滅すると同時に、回折図形においてもすべての回折斑点が消滅してハロー図形に変化する(図1(d'))。以上の観察から、 Co_3B 化合物は240秒程度の電子照射によって完全にアモルファス化すると結論できる。

図2は Co_2B におけるアモルファス化過程をその場観察した結果の一例であり、(a), (b)及び(c)は、それぞれ照射前、300秒及び1800秒照射後の同一個所を明視野像にて観察したものである。図2(a)中、破線円は照射領域を示す。図2(a'), (b')及び(c')

はそれらの各照射段階に対応した回折図形であり、照射領域の中央部(一例を図2(c)に破線で示す)に制限視野絞りをセットして撮影したものである。この図から、 Co_2B を電子照射すると、図1に示す Co_3B の場合と同様に、明視野像においては最終的に照射領域からすべてのブラッグ反射コントラストが消滅する(図2(c))と同時に、回折図形はスポット図形(図2(a'))からハロー図形(図2(c'))に変化することが分かる。以上の結果から、 Co_2B は1800秒程度の電子照射によって完全にアモルファス化すると結論される。

3.2 CoB 、コバルト及びホウ素における照射損傷挙動

CoB の照射損傷挙動を図3に示す。図3(a), (b)及び(c)はそれぞれ照射前、1200秒及び3600秒照射後の明視野像であり、図3(a'), (b')及び(c')はそれらに対応した制限視野回折図形を示す。図3(a)中の破線円は照射領域を示す。また、図3(a)~(c)中の矢印は同一個所を指すマーカーである。図3(b)から分かるように、照射を開始すると照射領域全域にわたって微小な二次欠陥が高密度に形成される。更に照射を続けると、図3(c)に見られるように、これらの二次欠陥はそのサイズを増大させる。しかしながら、この間回折図形に変化は見られず(図3(b'), (c'))、結晶-アモルファス遷移の兆候は全く認められない。

純物質のコバルトとホウ素¹⁶⁾においてもアモルファス化の兆候は全く認められなかった。

Fig. 3. In-situ irradiation sequence showing defect aggregation in CoB. The arrows indicate a fixed position. $E=2\text{ MeV}$, $T=110\text{ K}$, $\phi=1.5\times 10^{24}\text{ e/m}^2\text{ s}$. (a) Before irradiation, (b) and (c) after 1.2 ks and 3.6 ks irradiation, respectively.

4. 考 察

著者らのグループは、さきに、 $\text{SiC}^{(4)}$ に加えて $\text{B}_4\text{C}^{(16)}$ が高エネルギー電子照射によってアモルファス化することを見だし、高エネルギー電子照射による結晶のアモルファス化は、金属化合物のみならず非金属化合物においても見られる一般的な現象であることを明らかにした*。この B_4C における観察を契機として、著者らはホウ化物セラミックスの電子照射誘起アモルファス化に関する系統的な研究を開始し、その第一報であるニッケルホウ化物の結果を本誌⁽²¹⁾に報告した。すなわち、平衡相として存在する5種類のニッケルホウ化物の中で、 Ni_2B と $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$ の2種類の化合物がアモルファス化することを報告した。これに続く今回の実験では、3種類のコバルトホウ化物の中で Co_3B と Co_2B の2種類の化合物が同様にアモルファス化することが新たに判明し、1 MeV 電子を用いて行われた Fe_3B における実験の結果⁽¹⁰⁾とも総合すると、電子照射によって誘起される結晶-アモルファス遷移は遷移金属ホウ化物においても高い頻度で観察される現象であることが分かる。

次に、Co-B二元系に存在する5種類の平衡固相、す

なわち、Co, Co_3B , Co_2B , CoB 及び B の中で、 Co_3B と Co_2B だけがアモルファス化する点について考察を加える。第一報にも述べたとおり、結晶の照射誘起アモルファス化に関する研究は従来主にイオン照射法を用いて進められてきた歴史があり、イオン照射時のアモルファス化の難易に対してはこれまでにいくつかの判断基準 (criterion) が提案されている。その代表的なものを列挙すると、①結晶構造の対称性の悪いものほどアモルファス化しやすく、対称性のよい例えば立方晶結晶はアモルファス化しにくいとする structure-type criterion⁽²⁾、②イオン化度が0.47以下の化合物はアモルファス化しやすいとする bond-type criterion⁽³⁾、及び③状態図上で固溶範囲の小さな化合物ほどアモルファス化しやすいとする solubility criterion⁽⁷⁾、等がある。今回の結果がこれらの判断基準によって整理できるか否かを調べる目的で、各平衡固相の結晶系、結晶構造 (あるいは空間群)、イオン化度、固溶範囲を表1にまとめて示す。表1の第二列目は電子照射下でのアモルファス化の有無を示すもので、アモルファス化する固相には○印を、またしないものには×印をそれぞれ付した。上述の structure-type criterion 及び bond-type criterion は、本来非金属化合物に対する判断基準であることもあって、表1から分かるように、今回の結果はこれらの基準によっては説明できない。すなわち、アモルファス化する Co_3B と Co_2B の二つの化合物は他の固相に比べて特に対称性の低い結

* SiO_2 が比較的低エネルギーの電子照射によってアモルファス化する現象は古くから知られている (例えば、L. W. Hobbs and M. R. Pascucci, *J. de Phys.*, 41, C6, 237-42 (1980) など) が、これはイオン化損傷によるものと考えられており、ここで取り扱うはじき出し損傷によるアモルファス化の議論からは除外する。

Table 1. Crystal stability under electron irradiation of all phases in Co-B binary system. Various physical parameters for the phases are also included.

compound	response	crystal system	crystal structure	ionicity	extent of solubility (at%)
Co	X	hexagonal	A3	—	none
Co ₃ B	○	ortho-rhombic	D _{2h} ¹⁶	0.01	none
Co ₂ B	○	tetragonal	C16	0.01	none
CoB	X	ortho-rhombic	B27	0.01	none
B	X	hexagonal	D _{3d} ⁵	—	none

Fig. 4. Co-B phase diagram. Marks ○ and × labelled on each phase represent the presence and absence of the crystalline to amorphous transition induced by electron irradiation, respectively. The composition range over which amorphous materials can successfully be obtained by rapid liquid quenching is indicated (L. Q.).

晶構造を有するわけでもなく、またイオン化度が低いわけでもない。更に、五つの固相とも固溶範囲はほとんど0であり、solubility criterionも成立しない。したがって、本研究で明らかになったコバルトホウ化物のアモルファス形成傾向は従来の判断基準では整理することが困難である。

そこで次に、第一報のニッケルホウ化物の場合と同様に、アモルファス形成能を平衡状態図上での各固相の位置の関数として整理することを試みた。得られた結果を

図4に示す。図中、各相に付した○及び×印は、アモルファス化の有及び無をそれぞれ示す。図4から分かるように、五種類の固相の中でアモルファス化するCo₃B及びCo₂Bはいずれも、コバルト及びホウ素の融点から降下する2本の液相線が形作る液相領域の深い谷の底近傍に位置しており、これらの化合物の組成は液体急冷法によってアモルファスが形成される組成範囲²⁵⁾(図中、L. Q. と表示)に含まれるかもしくは極めて近接している。こうした電子照射下のアモルファス形成能と当該化合物の平衡状態図上での位置との相関、すなわち、液相領域の深い谷近傍に位置する化合物ほど容易にアモルファス化する傾向は、第一報に示したNi-B二元系のほか、遷移金属同士の二元系や遷移金属-アルミニウム二元系においても広く認められる²⁰⁾。これらの事実から、結晶の照射下におけるアモルファス化能を議論するためには、表1に挙げたような単一のパラメーターを用いるのではなく、状態図の形やその中での位置のような、構成原子間の相互作用に関するより総合的な情報を含んだパラメーターを用いる必要のあることが分かる。

ここで電子照射による結晶のアモルファス化はどのような原子的な過程を経て生じるのかについて検討する。図5は、今回アモルファス化することの判明したCo₃B化合物の結晶構造を模式的に描いたもので、白丸印はコバルト原子を、またハッチングを入れた丸印はホウ素原子をそれぞれ表す。この図から、Co₃B化合物中では、ホウ素原子のまわりのコバルト原子の配置は三角プリズム型6配位をとることが分かる(例えば、図中右下の太線で描いた三角プリズムを参照のこと)。Co₃B化合物の数居変位エネルギー(結晶中の構成原子を正規の格子位置からはじき出すために必要な最低のエネルギー)はこれまでに測定例がなく不明であるが、いま仮にこれが同一構造をとるFe₃B化合物の鉄に対して求められた値

Fig. 5. Crystal structure of Co_3B (schematic).

の $22 \text{ eV}^{26)}$ に等しいと仮定すると、今回の電子照射条件下では毎秒およそ 10^{-2} dpa (displacement per atom) の割合で Co_3B 中の構成原子のはじき出しが生ずることになる。これはちょうど、1 秒間に、結晶を構成する原子の 100 個に 1 個がはじき出しを受ける割合に相当する。このようにはじき出しを受けた原子は、空孔が熱的に移動できる高温では一般に容易にそれぞれの副格子点に戻る²⁷⁾ ことが可能であり、したがってもとの Co_3B 化合物の結晶構造は保持される。しかし、今回の照射温度 ($\sim 110 \text{ K}$) のような低温では空孔は熱的には不動であり、はじき出し損傷を受けた副格子の修復、したがってもとの Co_3B 化合物の結晶構造の維持は困難となる。この点をいまいち具体的に考えてみよう。電子との衝突によってはじき出しを受けたコバルト原子は格子間原子に、またそれが占めていたもとの格子点は空孔にそれぞれ変化するが、このようなはじき出し損傷は、必然的に、関与した原子の配位数の変化をもたらす。すなわち、格子間原子となったコバルト原子はもちろん、これに隣接するコバルト原子ならびにホウ素原子、さらには形成された空孔に隣接する構成原子はいずれも配位数の変化を受ける。このような配位数の変化は、配位にあずかる原子間の平衡距離を伸縮させると同時に平衡結合角を変化させ²³⁾、その結果局所的に結晶格子の周期性を乱す。殊に、ホウ素、リン、シリコン、ゲルマニウム等の化合物においては、これらのメタロイドがその置かれている原子的な環境に合わせて自己の原子容を大きく変化させる特性を備えている²⁸⁾ 関係上、こうした損傷に基づく局所的な原子間距離ならびに結合角の変化は格段に顕著となり、結晶格子を大きく歪ませるに至る。すなわち、例

えばさきに述べた三角プリズムのコーナーに位置するコバルト原子がはじき出しを受けてホウ素原子が 5 配位に変化したとすると、当該三角プリズムの外形の大略は保存されたととしても、格子間原子となったコバルト原子やそれに近接する構成原子は互いに局所的に安定な結合を起こして単位胞内の他の原子との相対位置にずれを生じる。その結果、原子配列の周期性に乱れを生じるに至る。空孔が熱的に不動となる低温照射では、このような、配位数が局所的に変化した状態が効率よく凍結されるために、それに付随する格子の乱れもまた照射量の増加とともに漸次蓄積されて、遂には結晶格子の長範囲にわたる周期性が失われてアモルファス化するものと考えられる (予備実験によって Co_3B 化合物は 160 K 以上の高い照射温度ではアモルファス化せずに結晶を保つことを確かめた)。従来、結晶の電子照射損傷の研究は、二次欠陥の形成・成長挙動の観察に基づいて点欠陥の生成やその移動特性を明らかにすることに主眼が置かれており²⁹⁾、そこでは個々の点欠陥は結晶格子中を熱的にランダムに拡散するとともにそのような拡散を通して相互に離散集合することが前提条件となっている。しかし、電子照射によるアモルファス化という損傷は、上に述べた一つのモデルからも分かるように、そのような個々の点欠陥の単なる離散集合を規定する因子によってではなく、より構成原子の多体間の相互作用を強く反映したいわば構造化学的な因子によって支配されていると考えられる。

最後に、Co-B 二元系の Co_3B と Co_2B がそうであるように、平衡状態図上で液相領域の深い谷近傍に位置する化合物は電子照射で容易にアモルファス化する傾向について考察を加える。平衡状態図は各相の自由エネルギーの温度変化を反映したものであり、上述の傾向は、化合物の照射下でのアモルファス形成能が自由エネルギーという一つの状態変数によってある程度整理できることを示している。一般に、固相の自由エネルギーは温度の低下とともに同一組成の液相のそれに対して相対的に低下するが、液相領域の谷近傍に位置する化合物は他の高い融点をもつ化合物に比べてより低温度 (ほぼその融点に近いと考えてよい) にて液相と等しい自由エネルギー値をとった後、更に低温の照射温度に到る。したがって、同一の照射温度で比較すると、これらの化合物は高い融点の化合物に比べてより液相 (過冷液相) の自由エネルギーに近い自由エネルギーを持つことになる。先に述べたアモルファス化の原子的な機構のモデルからも明らかのように、結晶の周期性の乱れは、局所的には安定な結合 (場合によっては結晶相本来の結合よりも安定な結合) を生むにしても、系全体としては自由エネルギーの上昇を不可避的にもたらす。したがって、いま、化合物の自由エネルギーが照射量とともにこのような周期性の乱れによって漸増し、遂に液相 (過冷液相) のそれに

等しくなった状態をアモルファス化の完了した状態と定義するならば、液相の谷近傍に位置する化合物ほど固相と液相（過冷液相）の自由エネルギー差が小さいために、容易にアモルファス化することが考えられる。一般に非平衡相が平衡相に移る遷移の難易に対しては、大きく分けて、自由エネルギー差を実体とする遷移の駆動力に係わる因子と、具体的な原子の移動を律速する速度論的因子の二つが重要なパラメーターであると認められている。今回の実験のように、平衡相（化合物結晶）を非平衡相（アモルファス）に遷移させる場合も、このような駆動力（この場合自由エネルギー差は正となる）に係わる因子と速度論的因子の二つの因子によって遷移の難易が規定されるとすると、上に得た結論は前者、すなわち駆動力の大小が基本的に重要な因子であることを示している。

アモルファス化の難易と当該化合物の状態図上での位置が何故高い相関を示すのかを明らかにする目的で、ここでは一つの自由エネルギー的な議論を行った。この議論の当否については、例えば結晶化に伴うエンタルピー変化が固相と液相（過冷液相）の自由エネルギー差に見合うものであるかどうかなどの、より定量的な実験事実との比較を行った後で、最終的な判断を下したいと考える。

5. 結 言

コバルトホウ化物の電子照射誘起による結晶-アモルファス遷移を超高圧電顕法によって調べた。すなわち、Co-B 二元系に存在するすべての化合物（ Co_3B 、 Co_2B 及び CoB ）ならびに純物質のコバルトとホウ素を試料として選び、それらが 2 MeV 電子の低温（ $\sim 110\text{ K}$ ）照射によってアモルファス化するか否かをその場観察した。得られた結果は以下のように要約される。

（1） 上述の 5 種類の平衡固相の中で、 Co_3B は約 240 秒また Co_2B は約 1800 秒の照射（電子線強度 $1.5 \times 10^{24} \text{ e/m}^2\text{s}$ ）によってそれぞれ完全にアモルファス化する。しかし、 CoB と純物質のコバルト及びホウ素は結晶を保つ。

（2） Co_3B と Co_2B 化合物だけが強いアモルファス形成傾向を示す理由は、従来イオン照射下でのアモルファス化能に対して提唱されている criterion によって説明できない。これらの二つの化合物は、先に報告したニッケルホウ化物の場合と同様に、いずれも平衡状態図上で液相領域が深い谷を形作る組成範囲内に位置する

特徴を備えている。このような当該化合物の状態図上での特徴は、遷移金属同士の化合物や遷移金属アルミナイドの場合にも共通して認められることから、アモルファス化能を決める本質的な因子を直接反映するものであると考えられる。

文 献

- 1) A. Pabst, *Am. Mineral.*, **37**, 137-57 (1952).
- 2) H. Matzke and J. L. Whitton, *Can. J. Phys.*, **44**, 995-1010 (1966).
- 3) H. M. Naguib and R. Kelley, *Rad. Eff.*, **25**, 1-12 (1975).
- 4) D. G. Walker, *J. Nucl. Mater.*, **37**, 48-58 (1970).
- 5) J. M. Howe and R. H. Rainville, *J. Nucl. Mater.*, **68**, 215-34 (1977).
- 6) M. D. Reichtin et al., *Scripta Met.*, **12**, 639-43 (1978).
- 7) J. L. Brimhall et al., *Scripta Met.*, **13**, 217-20 (1979).
- 8) P. Moine et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210**, 267-72 (1983).
- 9) J. L. Brimhall et al., *Rad. Eff.*, **77**, 237-93 (1983).
- 10) A. Mogro-Campero et al., *Metastable Materials Formation by Ion-Implantation*, N-H, New York (1982) pp. 203-10.
- 11) H. Mori and H. Fujita, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**, L494-96 (1982).
- 12) G. Thomas et al., *Scripta Met.*, **16**, 589-92 (1982).
- 13) H. Mori et al., *Scripta Met.*, **18**, 783-88 (1984).
- 14) H. Inui and H. Fujita, *Proc. XIth Int. Cong. on EM*, Kyoto, 1135-36 (1986).
- 15) C. Kinoshita et al., *Proc. XIth Int. Cong. on EM*, Kyoto, 1097-98 (1986).
- 16) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, *Scripta Met.*, **22**, 249-54 (1988).
- 17) P. Ziemann, *Mat. Sci. and Eng.*, **69**, 95-103 (1985).
- 18) Y. Limoge et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **99**, 75-88 (1988).
- 19) R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 415-18 (1983).
- 20) H. Mori and H. Fujita, *Proc. 5th Japan Inst. Metals Int. Symp. on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys*, Japan Inst. Metals, Sendai, 93-96 (1988).
- 21) H. Inui, H. Mori and H. Fujita, *Acta Metall.*, **37**, 1337-42 (1989) in press.
- 22) H. Fujita, *Abst. of New Materials 88 Japan, Book of Abstracts, The 2nd International New Materials Conference*, Oct., 11-14 (1988) pp. 274-83.
- 23) H. Fujita, *J. Electron Microscopy Tech.*, **3**, 45-56 (1986).
- 24) 坂田孝夫, 森 博太郎, 藤田広志, セラミックス論文誌, **97**, 295-301 (1989).
- 25) A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto, *Trans. JIM*, **20**, 404-06 (1979).
- 26) A. Audouard et al., *Rad. Eff.*, **62**, 161-65 (1982).
- 27) S. Banerjee and K. Urban, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **81**, 145-62 (1984).
- 28) D. Turnbull, *Scripta Met.*, **15**, 1039-42 (1981).
- 29) N. Yoshida and M. Kiritani, *J. Phys. Soc. Japan*, **35**, 1418-29 (1973).