T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	炭化ケイ素及びケイ素の中性子照射損傷とその回復過程の研究
Title(English)	Study on neutron-induced damage and recovery process in silicon carbide and silicon
著者(和文)	山崎宰春
Author(English)	Saishun Yamazaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7620号, 授与年月日:2009年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:矢野 豊彦,関本 博
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7620号, Conferred date:2009/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 20 年度　東京工業大学　学位論文

炭化ケイ素及びケイ素の中性子照射損傷と
その回復過程の研究

Study on neutron-induced damage and recovery process in silicon carbide and silicon

2009 年 3 月

指導教員　：　矢野　豊彦　教授

東京工業大学　理工学研究科　原子核工学専攻

学籍番号：04D19106　　山崎　宰春

目次

第 1 章　緒言
1-1　はじめに　1
1-2　核融合炉の材料課題　1
1-3　結晶質固体の照射損傷　2
1-4　核融合炉材料　3
　1-4-1　金属材料について　3
　1-4-2　セラミックス材料について　4
　1-4-3　SiC について　5
1-5　SiC の照射損傷に関する既往の研究　6
1-6　等時、等温アニールと欠陥の回復過程　8
1-7　本研究の目的　9
1-8　本論文の構成　10
参考文献　12

第 2 章　等時・等温アニールによる巨視的寸法の測定と解析
2-1　はじめに　21
2-2　試料と中性子照射条件　21
2-3　実験方法　23
　2-3-1　試料の加熱　23
　2-3-2　照射スウェリングの測定　23
2-4　結果　24
　2-4-1　中性子照射の影響　24
　2-4-2　等温アニールによる回復挙動の結果　24
　2-4-3　等時アニールによる回復挙動の結果　25
　2-4-4　未照射 SiC 試料の等温、等時アニールによる寸法変化　26
2-5　考察　26
2-6　まとめ　33
参考文献　34

第 3 章　熱拡散率の測定と解析
3-1　はじめに　60
3-2　固体中の熱拡散について　61
3-3　レーザーフラッシュ法熱拡散率測定　62

3-3-1　レーザーフラッシュ法の特徴　62
3-3-2　レーザーフラッシュ法の原理　62
3-4　実験方法　64
3-4-1　試料　64
3-4-2　熱拡散率の測定　64
3-5　結果　65
3-5-1　中性子照射の影響　65
3-5-2　等温アニールによる回復挙動　66
3-5-3　等時アニールによる回復挙動　67
3-6　考察　67
3-7　まとめ　70
参考文献　71

第 4 章　格子定数の測定と解析
4-1　はじめに　90
4-2　X 線回折による格子定数測定について　90
4-2-1　高角度域の回折ピーク測定　90
4-2-2　適切な測定速度と回折角の正確な読み取り　91
4-2-3　回折角の補正　91
4-2-4　最小二乗法を用いた格子定数の計算　92
4-2-5　測定の際の注意点　92
4-3　実験方法　92
4-4　結果　94
4-4-1　中性子照射前後の格子定数　94
4-4-2　等温アニールの結果　94
4-4-3　等時アニールの結果　95
4-5　考察　96
4-6　まとめ　98
参考文献　100

第 5 章　熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定と解析
5-1　はじめに　114
5-2　熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定について　114
5-2-1　熱膨張の測定装置の構成について　114
5-2-2　線膨張および平均線膨張の求め方　115
5-3　実験方法　115

5-4　結果　116
5-4-1　本試料測定に対する前実験　116
5-4-2　中性子照射試料の等温アニールによる回復挙動　117
5-4-3　等時アニールによる回復挙動　118
5-5　考察　119
5-5-1　回復の活性化エネルギー　119
5-5-2　計算シミュレーションとの比較　120
5-5-3　等温アニールの時間分析　121
5-5-4　第2章及び第3章のデータの再解析　122
5-5-5　B_4C 添加 SiC の高温における膨張について　123
5-6　まとめ　124
参考文献　126

第6章　ケイ素の中性子照射効果と回復過程

6-1　はじめに　156
6-2　試料と中性子照射条件　158
6-3　実験方法　159
6-3-1　照射スウェリングの測定　159
6-3-2　Si 結晶の酸素濃度測定　159
6-3-3　熱膨張計を用いた等時、等温アニールによる巨視的寸法の測定　159
6-3-4　FT-IR を用いた欠陥構造の測定　159
6-4　結果　160
6-4-1　中性子照射前後の巨視的寸法変化の結果　160
6-4-2　熱膨張計を用いた、等時、等温アニールによる回復挙動の結果　160
6-4-3　FT-IR を用いた赤外吸収率測定の結果　161
6-5　考察　162
6-5-1　巨視的寸法の回復　162
6-5-2　IR スペクトルによる欠陥同定　162
6-5-3　SiC との比較　165
6-5-4　核変換の影響　165
6-6　まとめ　166
参考文献　167

第7章　結言

7-1　はじめに　185

7-2　炭化ケイ素　185
7-3　ケイ素　189
7-4　試料間の比較　190
参考文献　191

本研究に関する発表論文等　193
謝辞　195

第 1 章

緒言

1-1　はじめに

エネルギー技術は近年、環境への影響や地球温暖化への配慮から、材料作製時から廃棄物処理、リサイクリングまでを考えて設計することを強く迫られている。特に、地球温暖化ガスである炭酸ガス（CO_2）や環境有害物質の排出を抑制することができ、化石燃料などの天然資源の使用量を抑制することのできる高効率低環境負荷のエネルギーシステムは、今後、急速に重要性が増していくと考えられる。

日本では、原子力発電に対しては批判が有るとはいえ、発電における CO_2 排出が太陽光発電並みであることから地球温暖化に対する影響が小さく、基幹エネルギー源として重要な位置を占めている。また、火力（化石エネルギー）、水力（自然エネルギー）、原子力といったエネルギーの多様化とリスク分散は、安全保障の面からも、エネルギー資源の適正分散のために、今後もそれぞれの役割を担い続けることが政府の方針である[1-1]。現在、燃料であるウラン資源の有効利用上から、燃料再処理、MOX 燃料利用が始まり、高速増殖炉も実用化へ向けての開発が進められており、また近い将来核融合炉も本格的な開発段階へと発展することが想定されている。

1-2　核融合炉の材料課題

核融合開発においては、国際熱核融合実験炉（ITER）の建設に向けた活動が ITER 機構により進められている。核融合炉環境における材料問題といえば、通常はプラズマと材料の直接相互作用（電磁気的、熱的、機械的を問わず）を示し、それら機器は真空容器（プラズマ容器）と第一壁（ブランケットとダイバ

ータ）が一般的である[1-2, 3]。トカマク炉の模式的機器構成を Fig.1.1 に示す。これから分かるように、プラズマとの相互作用はブランケットが最も密接であり、その使用条件も極めて厳しい。

D-T 核融合反応（重水素 D+三重水素 T→ヘリウム He+14MeV 中性子 n）で生成された 14MeV のエネルギーを持つ高エネルギー中性子の発生する熱エネルギーは、ブランケットにおいて高圧の冷却流体で連続的に炉外に運び出され、タービン等で発電に供される。プラズマに面しているブランケットは、プラズマからの厳しい熱負荷、及び粒子負荷に晒される。このようにブランケット構造材には、高熱伝導度、高熱耐性、中性子照射耐性および機械強度の点で優れていることが求められる。従来の金属材料ではこれらの要求を高い水準で満足することは困難とされ、新材料の開発が望まれている。

核融合が実現して、エネルギー取り出しを行う段階になると、この大型閉じ込め容器の材料は過酷な条件に耐えうることが要求される。中性子等の粒子として大部分の発生エネルギーが、この第一壁を熱流束、数 MW/m^2 程度以上の値で通過していく。この内 14MeV 高速中性子の大量照射（$\sim10^{26\sim27}n/m^2$）による放射線損傷は材料の寿命を決定し、また高速～熱中性子による核反応が起こり、放射性核種が生成され、炉材料の放射化が起こる[1-3, 4, 5] 。将来の試験炉の設計例に見られるブランケット第一壁の使用条件を、候補材料及びブランケット概念とともに表 1-1 にまとめた[1-6]。各候補材ともに高い熱流束、中性子束が想定されていることが窺える。

1-3　結晶質固体の照射損傷

中性子照射損傷とは、中性子の照射環境におかれる材料特性の変化、特に望ましくない（劣化する）変化を指している。この中で、主として材料原子のはじき出し損傷に起因した材料特性変化を、狭い意味での照射損傷と呼んでいる場合も多い[1-7, 8]。

高エネルギーの中性子は、材料中の原子をはじき出し、ミクロな構造変化や組成変化をもたらす。これに伴い、材料の物理的、機械的、化学的等の特性が変化する。金属材料では典型的には、硬化と伸びの減少、破壊靭性値の低下、照射下クリープ変形、疲労寿命の低下、ボイドの形成によるスウェリングなどが引き起こされるとともに、耐腐食性が変化することがある。ミクロ組織変化およびこれらのマクロな材料特性変化は、照射条件、材料条件、環境条件に敏感であり、中性子照射下の材料挙動は極めて多くのパラメータ依存性を持つ。

一般に、高エネルギーの荷電粒子（電子、陽子、重イオン）やγ線、中性子などが結晶を構成する原子に入射する時に、入射粒子のエネルギーが格子点から原子をはじき出すための最小エネルギー（はじき出ししきいエネルギー：E_d）

以上の時、格子点原子がはじき出される。この時、結晶に及ぼす照射の効果は放射線の種類により異なる。Fig.1.2 に照射損傷（原子のはじき出し損傷）の形成過程を模式的に示した。これに示すように、はじき出された格子点原子のあった場所は空孔（格子空孔、または原子空孔（vacancy））となり、また飛び出した原子は格子間原子（interstitial atom）となり、空孔と対をなして Frenkel 欠陥と呼ばれる欠陥対を形成する。初めに入射粒子と衝突し、はじき出された原子は 1 次はじき出し原子（PKA : Primary Knock-on Atom）と呼ばれる。この PKA の持つエネルギーがはじき出しエネルギー : E_d より大きいと２次、3 次の衝突とはじき出しが起こり、多くの原子が格子点から移動する結果、スパイク（PKA が作る損傷）と呼ばれる”損傷が高密度に密集した領域”が形成される[1-9]。原子のはじき出しによる損傷は、結晶質材料に特有であり、非晶質や液体などではもともと原子の配列に規則性が無いため、現象は起こるが特性変化には結びつかないことが多い。

熱中性子あるいは高速中性子を照射されると、ある種の構成元素は、(n, α)反応により He を、(n, p)反応により H を生成する。また、高速中性子の照射により材料中に空孔の集合体であるボイドが生成され、その結果スウェリング（結晶のふくれ）や脆化が起こる。ボイドは格子欠陥、析出物、粒界などを核として発生し、照射によって生成する空孔の拡散、集合により成長すると考えられている[1-10]。He はボイドと合体してバブルを形成し、スウェリングに影響するばかりでなく、高温では結晶粒界に集合して脆化や粒界割れの原因となる。また中性子照射によって、もともとは放射能が無い安定同位体が、不安定同位体（放射性同位体）となる場合も生じる。放射性同位体であると、β崩壊などにより安定同位体になるまで崩壊を続ける。このように中性子照射は材料を放射化する[1-8, 11]。

しかし照射で形成された点欠陥は適当な温度に加熱すると転位、粒界、表面などに移動して消滅したり、空孔と格子間原子が再結合して消滅したり、移動の途中で互いに結合して種々の二次欠陥を形成する。この空孔が集まって形成する二次欠陥としてはボイド、転位ループ、積層欠陥などがある。セラミックスでは、格子間原子は一般に空孔よりも低温で移動（拡散）でき、格子間原子の板状集合体（転位ループ）を形成することが多い[1-12]。

1-4　核融合炉材料

1-4-1　金属材料について

第一壁およびブランケット構造材料として用いられる可能性のある金属材料として、現在注目されている主な材料には、オーステナイト鋼、低放射化フェライト・マルテンサイト鋼、バナジウム合金がある。オーステナイト鋼は核分

裂炉材料として多くの使用経験を持ち、また従来問題となっていたスウェリングも合金元素の調整により抑制されている[1-13]。低放射化フェライト・マルテンサイト鋼は高速炉の炉心等で使用実績があるマルテンサイト鋼を改良し、低放射化特性を持たせたものである。誘導放射能の減衰が遅い成分である Mo や Nb を、問題が比較的少ない W、V や Ta に変えて低放射化したこと、また、照射による延性脆性遷移温度の上昇を、Cr の量を最適化することで低減したことが主な改良点である。日本原子力研究所と日本鋼管が開発した低放射化フェライト・マルテンサイト鋼「F82H」は、現状では機械的性質の総合的な高さや製造実績が評価され、ITER テストブランケットの最有力候補となっている[1-14, 15, 16]。バナジウム合金は、低放射化フェライト・マルテンサイト鋼に比べて高温強度、低放射化特性に優れているが、液体金属冷却材における MHD 圧力損失低減のための電気絶縁皮膜開発に関して十分な段階に至っていない[1-17, 18]。

しかしながら、合金開発において近年問題になり始めた共通の問題点の 1 つに放射化の問題がある。先にも述べたが、D-T 核融合反応により発生する 14MeV 中性子の重照射が第一壁や周辺材料を放射化し、その放射能は炉材料使用中、使用後の補修に支障を来たし、さらには廃棄処理を行う段階には大きな問題となる。したがって低放射化材料開発は最も大きな課題の一つと言える[1-3, 14]。

1-4-2 セラミックス材料について

セラミックスは一般に耐熱性があり、硬くてもろく、電気絶縁性を有している。また、金属に比べ加工性が悪く、耐熱衝撃性に劣っている。核的性質としては低原子番号の元素から構成されているので、プラズマー第一壁相互作用において材料損耗によるプラズマのエネルギー損失（プラズマ不純物効果）が小さく、中性子減速能が高く、また中性子により長寿命の放射性同位元素をあまり生成しない、等の特徴を有する[1-19]。これらの性質を生かし、核融合炉の中で多くの部材としてセラミックスが使われようとしている。核融合炉材料候補材としては、上に述べた第一壁材としての炭化ケイ素（SiC）や、トリチウム増殖材としてのリチウム化合物（例えば Li_2TiO_3）、反射材としてのグラファイト（C）、電気絶縁材としてのアルミナ（Al_2O_3）や窒化ケイ素（Si_3N_4）、遮蔽材としての炭化ホウ素（B_4C）、プラズマ診断材としてのケイ素（Si）などが取り上げられている[1-20]。

特に SiC は、放射性同位元素の生成が少ないため放射化しにくいこと、また誘導放射能の減衰が早いため照射後（運転後）のメンテナンスや廃棄物処理が容易と考えられ、同時に高温耐熱性、耐食性などに優れていることから核融合炉の第一壁およびブランケット構造材料として極めて魅力のある材料である[1-21, 22]。Fig.1.3 に金属材料と比べた SiC の、中性子照射終了後の放射能の減

衰を示す。SiC が金属材料と比べて低放射化材料であり、さらに放射化後の減衰も速く、約 30 年後には遠隔操作無しで取り扱うこともできることが分かる。

セラミックス、特に SiC を核融合炉第一壁材や構造材として使用する場合の利点を以下にあげる。

・低原子番号元素で構成されるため、プラズマ不純物効果が低く、プラズマ温度低下が少ない
・放射性物質の生成が少ないため、放射化しにくく、また、減衰が早いため照射後のハンドリングや保管が容易
・融点が高いため（SiC は約 2500°C 以上で分解）高温で使用可能
・耐酸化性に優れる
・原料が豊富で比較的安価
・γ線の吸収が少なく、X 線によって影響を受けにくい
・電気伝導性が低い
・トリチウム透過性が低い
・高強度、高熱伝導であり、耐熱衝撃性が高い
・高温ガス炉燃料被覆材や、高速炉照射温度モニターとして中性子照射損傷に関する研究の蓄積がある

このように、SiC は低放射化の観点から最も優れた材料の一つであり、核融合炉第一壁用の先進材料として有望である[1-23, 24, 25, 26]。

1-4-3　SiC について

SiC は低温型のβ形(β-SiC)と、高温で安定なα形(α-SiC)がある。β形は 2200°C 以上で徐々にα形に転移し、2300°C になると、数十分で転移は完了する。一度α形に変わると、温度を下げてもβ形に戻ることはない。β-SiC は、閃亜鉛鉱（β-ZnS）と同じ構造の立方晶（3C 型：格子定数 a=4.36 Å）である。α-SiC には、六方晶（6H 型：格子定数 a=b=3.073 Å、c=15.08 Å または、2H、4H 型など）、及び菱面体晶の多くの多形（15R 型など）がある。Fig.1.4 に 3C 型と 6H 型の SiC 単位格子を示す[1-24, 27]。これらの多型は SiC が SiC_4（CSi_4）からなる四面体の積み重ね（積層）構造を取ることによる[1-28]。Fig.1.5 に四面体構造の積み重ね方法の違いを示す。Fig.1.5-a は 3C-SiC における四面体構造の積み重ねを示したもので、四面体が同じ方向に並んで積層して行くことが分かる。また、Fig.1.5-b は 2H-SiC における四面体構造の積み重ねを示したもので、3C 型とは異なり、一層ごとに四面体が逆方向を向きながら積層していることが分かる。

両構造の相違は、最密面の積層の仕方（SiC_4 四面体の積層の仕方）が異なる

だけだが、α-SiC とβ-SiC の物理的及び化学的性質は、やや異なる。熱伝導率や熱膨張係数はα-SiC の方が大きく[1-29]、耐磨耗性についてはα-SiC は、β-SiC より数倍優れている[1-30]。また、放射線損傷については、α-SiC はβ-SiC より安定である[1-31]との報告もある。SiC はダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素、炭化ホウ素に次ぐ硬度を示し、また高温での機械的強度に優れている。しかしながら共有結合性のため、非常に焼結しにくいという難点があり、焼結体を得るために焼結助剤を加えることが普通である。

現在最も一般的に用いられている焼結助剤は、ホウ素（B）と炭素（C）である。B と C を同時に添加することにより、焼結プロセス中の低温において、表面拡散を抑制して粒子の粗大化を抑え、また高温において起こる粒界あるいは体積拡散を促進して、高密度の焼結体が得られている。B と C の同時添加によって常圧での焼結も可能である。常圧焼結によって作製した SiC を常圧焼結 SiC と呼ぶ。その他の焼結助剤としては、Al 金属、Al_2O_3 などがある。ホットプレスであれば、いくつかの金属が助剤として有効である。さらに BeO、BaO-C、希土類金属酸化物-C などが、SiC 粉末のホットプレスによるち密化を可能にする。これらの添加物は、Al や B に比べて SiC への固溶量が少なく、熱伝導の高い材料が得られる[1-32, 33, 34]。常圧焼結やホットプレス以外にも、反応焼結、すなわち SiC+C 系成形体を素原料として、これを、高温に加熱しながら溶融 Si を供給して、SiC を作りながら焼結する方法や、CVD を利用した方法などがある。焼結方法によってそれぞれ特徴があり、反応焼結であれば、複雑な形状を作るのに適しているが、高温での残留 Si の軟化、溶融が生じるため、1200-1400°C を境にして強度が急激に低下する。ホットプレスによって作られたものは、高密度、高強度であるが、複雑な形状は難しい。従って、用途に応じた焼結助剤、焼結方法をとる必要がある。

化学的な視点から見ると、SiC は極めて安定な化合物であり、高温においても他の元素と作用せず、HCl、H_2SO_4、HF 及び、HF+HNO_3 等の酸などで煮沸しても侵されず、また NaOH などの濃厚な水溶液にも侵されない[1-35]。しかし、溶融 Na_2O や Na_2CO_3+KNO_3 には侵される[1-36]。

1-5　SiC の照射損傷に関する既往の研究

SiC の中性子照射損傷の研究は、照射温度を決定するモニターとして使用するという観点から行われてきた。

R. P. Thorne ら[1-37]は、照射β-SiC について巨視的寸法、格子定数、熱拡散率、ヤング率、曲げ強度、電気抵抗、熱膨張を測定した報告の中で、等時アニールを行うと、巨視的寸法及び格子定数が照射温度付近から直線的に回復して行くことを示した。また、活性化エネルギーが一定になることを仮定すると、絶対

温度の逆数と飽和する長さ変化の log とは、線形関数になることが、理論と実験の両方から示され、その折点から照射温度が決定された。さらに、DMTR（The Dounreay Materials Testing Reactor）で照射された試料において、照射によって起きた寸法変化の回復が始まる温度は、この実験において同時に入れられた熱電対によって測定された温度と一致することが分かった。

SiC 試験片長さについて照射後の等温アニール曲線の変曲点が照射温度を明瞭に示すことを R. J. Price が報告している[1-38, 39]。

さらに、J. I. Bramman[1-40]らは等時アニールにおける長さ変化の測定から決定された照射温度は 700°C 以下で±20~30°C、800°C で±50°C、1000°C で±100°C の精度であると述べた。測定が容易なことから、巨視的寸法の回復が照射温度決定に使われており、J. E. Palentine が熱中性子[1-40]及び、高速中性子[1-42]について、照射温度の決定のための経験式を導いている。

中性子照射量に対する依存性としては、SiC のスウェリングは 1000°C 以下では照射温度によらず、中性子照射量が 10^{24}n/m^2 程度で飽和することが報告されている[1-39]。飽和した時点でのスウェリング量は、高温で照射した試料の方が小さくなっており、これは再結合体積が高温になるほど大きくなり、照射中に消滅する欠陥が多いことを示している[1-43]。また、主に点欠陥が導入されている SiC では照射後焼鈍（等時アニール）により照射温度付近から直線的な回復を示す[1-44]。これは、SiC では点欠陥が安定に存在できる状態が、比較的広い温度範囲でいくつもの連続なエネルギー障壁を持って存在しているためと考えられているが[1-43]、まだよく分かっていない。

SiC 焼結体において中性子照射による核変換の影響は、その焼結方法によって異なってくる。Si と C の中性子照射に対する核反応断面積は小さく、Si と C 自体は核変換を起こす確率は低いが、常圧焼結 SiC は焼結助剤として主に B と C を含んでおり、焼結助剤である B に含まれる ^{10}B の核反応断面積が大きいことが問題になる。B の核変換によって ^{7}Li が生成されるが、そのとき同時に He も生じる。中性子照射下で、He の生成は SiC の物性に大きな影響を与えることが調べられている[1-45]。しかしながら、He 生成による機械的特性への影響はまだよく分かっていない[1-11]。また、H については、He と異なり中性子照射環境でない一般の使用環境下でも環境から侵入することが考えられるが、SiC についての影響は、H の固溶度がかなり小さいことから、固溶度や拡散係数といった基礎的な特性がまだ良く分かっていない[1-11]。核融合炉材料として SiC を用いる場合は、最大の利点である低放射化特性確保のために、不純物の制御は大きな課題である。低放射化の観点や核変換による有害元素の生成などの観点から、添加物に対する研究も行われつつある[1-46]。

核融合炉材料構造材としての SiC は、中性子照射による比較的大きな寸法変

化（スウェリング）が問題となっている[1-47, 48]。特殊な条件では中性子照射により最大 14%にも達する体積膨張が報告されているが、このようなスウェリングのメカニズムについては、いわゆるボイドスウェリングだけでは説明がつかないことが指摘されている[1-49]。

SiC のようなセラミックスは、金属材料と異なる結合様式である共有結合性物質であり、それゆえに価電子が原子結合に局在していて、結合の距離や角度依存性が強く現れる場合が多い。SiC は Si と C の異なる原子から構成されており、そのためはじき出しにより形成される格子欠陥には Si と C のそれぞれの空孔と格子間原子の他に、原子位置が入れ替わったアンチサイトと呼ばれる欠陥も存在する。このため、中性子照射により生成した欠陥の移動、拡散、消滅などの挙動は、金属材料における転位論や剛体球モデルによる点欠陥の記述では捉えきれない、非常に複雑な挙動を示す[1-50]。

SiC/SiC 複合材料については、照射挙動の全容が把握できるほどの照射実験は行われていないと考えられており[1-51]、これはもとの単結晶 SiC にもあてはまることである。

1-6　等時、等温アニールと欠陥の回復過程

結晶格子はその中の原子の配列が完全であればあるほど強い結合状態を作り、内部エネルギーまたはエンタルピーの極小を保とうとする。したがって 0K では完全な結晶格子を組むことが望ましい。しかしながら、格子の中に乱れた部分、すなわち、構造の不完全性を作ると、その配置の多様性や周りの格子の状態変化（例えば振動状態の変化）がエントロピーの増加を生み出すので、有限の温度では不完全構造である方が、自由エネルギー（ギブス・エネルギー）が完全格子の場合より低くなることがある。こうして熱平衡の状態として極めて自然に格子欠陥が存在する[1-52]。照射に関係なく点欠陥は熱平衡に存在する量があり、その量は、個々の欠陥の生成エネルギーに依存するが、生成エネルギーが小さい場合でも、一般に融点近傍にてようやく認識できる程度である。中性子照射により導入された点欠陥の濃度は、熱平衡で存在する量に比べ過剰となった場合、それらは熱処理することにより減少する。すなわち、回復する。この時、熱処理（回復）を行う方法として等時アニールと等温アニールがある。等時アニールは一定時間のアニールを順次高温まで繰り返し、各アニール後に基準温度で物性の変化を測定する方法で、回復段階がどのような温度範囲に存在するかを知る上で有用な方法である。また、等温アニールは、回復段階のある一定温度でアニールを行い、適当なアニール時間ごとに基準温度での物性の変化を測定するもので、これを一つの回復段階の近くで数種の温度で行うことにより、その回復段階の速度式や活性化エネルギーを知ることができる[1-53]。

1-7　本研究の目的

核融合炉の保守、点検を容易にし、放射性廃棄物の発生量を抑制するためには、中性子照射による誘導放射能が小さな低放射化材料の使用が不可欠である。さらに、高い熱効率を実現するためには、炉の高温運転を可能とする材料が望ましい。SiC を核融合炉構造材料に使用した場合、運転停止後 1 月程度で人間の近接が短時間可能となるレベルまで誘導放射能が低下し、廃棄物は低レベル放射性となるため浅地層処分が可能となり、安全性の向上が期待できる上に、1000°C 程度の高温運転も十分に可能である。しかしながら、これまでに述べたように、中性子照射挙動の全容が解明できていないのが現状である。

中性子照射されたセラミックスには多数の欠陥が導入され、その結果様々な物性変化を起こす。導入された欠陥をより直接的に観察するため、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた微視的構造観察は非常に有効的な研究手法である。本研究室では過去に、$1.7 \times 10^{25} n/m^2$、840°C で中性子照射されたβ-SiC の照射挙動を、TEM を用いて観察したところ、多くの「5~20 nm くらいの大きさを持つ格子間原子型転位ループ」が試料内に存在していることを報告している[1-54]。中性子照射量、照射温度は導入される欠陥の大きさに影響を与えることは先にのべたが、TEM による観察ではある程度の大きさを持った欠陥より微小な欠陥、例えば、点欠陥や小さなクラスターのような欠陥では観察することができない。つまり、β-SiC に関しては、中性子照射量では$\sim 10^{25} n/m^2$以下では TEM による欠陥の直接観察はできない。α-SiC に関しては、転位ループの核生成が、より低いフルエンスでも確認されているが、$\sim 10^{24} n/m^2$では、欠陥は TEM で観察できない。このことより、点欠陥の挙動はまだ十分に解明されていない。

大きな二次元、三次元格子欠陥は小さな欠陥（点欠陥）の集合によって形成される。小さな欠陥により生じるマクロな物性変化の関連を解明することは必要である。

本研究では、核融合炉第一壁、ブランケット材として期待される SiC について、中性子照射損傷を明らかにすることを課題とする。具体的には、比較的低い照射量、照射温度で高速中性子を照射した SiC を低温から順次温度を上昇しながら等時および等温アニールを行い、それによる巨視的寸法変化と熱拡散率及び格子定数の変化を求め、欠陥濃度及び欠陥の易動度などの温度依存性、および加熱時間依存性を明らかにし、この回復過程を調べることを通じて、SiC 中に導入された照射欠陥、特に点欠陥の特性を明らかにすることを目的とする。

さらに、SiC と類似の結晶構造で、構成元素が一つの元素からなる Si についても、SiC と同様に中性子照射後の巨視的寸法の回復挙動測定を試みる。中性子照射された Si については、照射によるスウェリングの少なさから、従来の方法である、マイクロメーターを用いた巨視的寸法の測定は困難であるが[1-55]、核

融合炉プラズマ診断材としての照射挙動の解明は必要とされていた。本研究では、同じ結晶構造を持つが、その構成元素が異なる物質間での回復挙動の比較を行い、中性子照射により導入された欠陥構造を考察する。

1-8 本論文の構成

本論文では、第 1 章「緒言」で研究の背景について述べ、本研究の目的及び意義を記した。第 2、3、4、5 章では SiC の中性子照射損傷とその回復過程について、第 6 章では Si の中性子照射損傷とその回復過程について記述し、第 7 章で本論文を総括した。以下に各章の内容を要約し、構成として示す。

第 2 章「等時・等温アニールによる巨視的寸法の測定と解析」では、中性子照射した 2 種の SiC 焼結体の照射及びその後の等時、等温アニールによる巨視的寸法を、マイクロメーターを用いて精密に測定した結果を記した。マイクロメーターを用いた巨視的寸法測定では、中性子照射により試料内全体に導入された全ての欠陥の回復挙動を測定できる。本研究では、回復挙動のアニール時間依存性をより詳細に見るために、等温アニール保持時間は 6 時間とした。この保持時間は従来の研究と比べて非常に長い保持時間である。それぞれの試料で巨視的寸法変化を広い温度範囲について求め、回復挙動の速度論的な検討を行った。

第 3 章「熱拡散率の測定と解析」では、中性子照射した 2 種類の SiC 焼結体の照射及びその後の等時、等温アニールによる熱拡散率を測定した結果について記した。中性子照射により生じた点欠陥や面欠陥の周囲にはひずみ場ができるため、熱の担体であるフォノンを散乱する。中性子照射による熱拡散率の低下は、特に空孔の存在が及ぼす影響が大きい。等時、等温アニールによる熱拡散率の回復挙動は空孔濃度の変化に対応すると考え、点欠陥の回復挙動を検討した。

第 4 章「格子定数の測定と解析」では、中性子照射した B_4C 添加 SiC について照射後等時、等温アニールを行ない、格子定数を測定した結果について記した。周期的な構造をとる結晶単位格子の各辺の長さである格子定数と、巨視的寸法の回復挙動を比較し、中性子照射により導入された欠陥の種類とその回復挙動を検討した。

第 5 章「熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定と解析」では、巨視的寸法の測定に高精度熱膨張計を適用し、中性子照射された SiC の回復挙動を詳細に測定した結果について記した。熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定は付属された電気炉でアニールしながら直接試料の膨張を測定できるので、従来のマイクロメーターを用いる巨視的寸法の測定と比べて、連続した測定値を得ることが可能となる。長時間に及ぶ連続した等温アニールの結果を速度論的に解析し、また

熱拡散率、および格子定数の回復挙動と比較を行い、照射により導入された欠陥の種類とその回復挙動を考察した。

第 6 章「ケイ素の中性子照射効果と回復過程」では、二種類の照射条件で中性子照射した Si に対し、照射後アニールによる高精度熱膨張計を用いた巨視的寸法測定と、赤外吸収スペクトルの変化から、照射によって導入された欠陥の回復挙動と回復挙動に関わる欠陥種を同定した結果について記した。Si は中性子照射によるスウェリングが非常にわずかであり、従来のマイクロメーターによる回復挙動の測定は困難であったが、高精度熱膨張計を用いることで、そのわずかな回復挙動が精度よく測定可能であった。赤外吸収スペクトルの変化から回復に関わる欠陥種を同定し、巨視的寸法から得た回復挙動と比較することで、照射により導入された欠陥の種類を考察した。

第 7 章「結言」では、第 2 章から第 6 章まで得られた結果を総括するとともに、SiC と Si における中性子損傷を比較した。さらに、今後の課題を記した。

参考文献

[1-1] 原子力委員会, “原子力政策大綱”, 内閣府, (2005)
[1-2] S. Nishino, “J. Plasuma Fusion Res.”, 80 (2004) 14
[1-3] 井形 直弘, “核融合炉材料”, 培風館, (1986)
[1-4] 鈴木 広茂, 河村 和孝, ”エネルギーと材料”, 共立出版, (1980)
[1-5] 講座・現代の金属学 材料編, ”原子力材料”, 日本金属学会, (1962)
[1-6] S. Jitsukawa, “J. Plasuma Fusion Res.”, 84 (2008) 253
[1-7] 石野 栞, “照射損傷”, 東京大学出版会, (1979)
[1-8] N. Sekimura, “J. Plasuma Fusion Res.”, 74 (1998) 1245
[1-9] J. A. Brinkman, “J. Appl. Phys.”,25 (1654) 961
[1-10] 長谷川 正義, 三島 良積, ”原子炉材料ハンドブック”, 日刊工業新聞社, (1977)
[1-11] A. Hasegawa, “J. Plasuma Fusion Res.”, 84 (2008) 541
[1-12] A. E. Hughes, D. Pooley, (佐野 尚武, 道家 忠義 訳), “固体と放射線”, 共立出版, (1982)
[1-13] M. Akiba, S. Jitsukawa, T. Muroga, “J. Plasuma Fusion Res.”, 79 (2003) 672
[1-14] A. Kohyama, A. Hishinuma, D. S. Gelles, R. L. Klueh, W. Dietz, K. Ehrlich, “J. Nucl. Mater.”, 233-237 (1996) 138
[1-15] R. L. Klueh, D. S. Gelles, S. Jitsukawa, A. Kimura, G. R. Odette, B. van der Sehaaf, M. Vietoria, “J. Nucl. Mater.”, 307-311 (2002) 455
[1-16] S. Jitsukawa, M. Tamura, B. van der Schaaf, R. L. Klueh, A. Alamo, C. Petersen, M. Schirra, P. Spaetig, G. R. Odette, A. A. Tavassoli, K. Shiba, A. Kohyama, A. Kimura, “J. Nucl. Mater.”, 307-311 (2002) 179
[1-17] T. Muroga, T. Nagasaka, A. Iiyoshi, A. Kawabata, S. Sakurai, M. Sakata, “J. Nucl. Mater.”, 283-287 (2000) 711
[1-18] T. Muroga, T. Nagasaka, K. Abe, V. M. Chernov, H. Matsui, D. L. Smith, Z. -Y. Xu, S. J. Zinkle, “J. Nucl. Mater.”, 307-311 (2002) 547
[1-19] T. Iseki, “J. Plasuma Fusion Res.”, 62 (1989) 175
[1-20] 井関 孝善, “核融合炉としてのセラミックスの照射効果”, 日本物理学会, 秋の分科会予稿集, 28p-RC-7 (1986) 68
[1-21] G. R. Hopkins and R. J. Price, “Nucl. Engrg. Des. Fusion”, 2 (1985) 113
[1-22] W. Gulden, I. Cook, G. Marbach, J. Raeder, D. Petti, Y. Seki, “Fusion Eng. Design”, 51-52 (2000) 419
[1-23] L. H. Rovner, G. .Hopkins, ”Nucl. Tech.”, 29, (1976) 274

[1-24] 日本学術振興会第 124 委員会編, "SiC 系セラミックス新素材",
内田老鶴圃, (2001)
[1-25] P. Fenici, A. J. Frias Rebelo, R. H. Jones, A. Kohyama, L. L. Snead, "J. Nucl. Mater.", 258-263 (1998) 215
[1-26] R. H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L. L. Snead, W. J. Weber, "J. Nucl. Mater.", 307-311 (2002) 1057
[1-27] M. Iwami, "Nucl. Instr. and Meth. A", 466 (2001) 406
[1-28] T. L. Daulton, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis, S. Messenger, F. J. Stadermann, S. Amari, "Geochim. Cosmochim. Acta", 67 (2003) 4743
[1-29] R.C. Marshall et al, "Silicon Carbide-1973", (1974) 525-533
[1-30] W.F.Knippenberg, "Philips Res. Repts." 18 (1963) 164
[1-31] 鈴木 弘茂, "窯業" 67 (1959) 189
[1-32] R. A. Alliegro, L. B. Coffin and J. R. Tinklepaugh, "J. Amer. Ceram. Soc.", 39 (1956) 386
[1-33] T. Sakai and N. Hirosaki, "J. Amer. Ceram. Soc.", 68 (1985) 91
[1-34] 酒井 利和, 相川 俊彦, "SiC の焼結に及ぼす希土類酸化物の影響",
第 24 回窯業基礎討論会, (1986) 1A05
[1-35] 宗宮 重行, 猪俣 吉三, "炭化珪素セラミックス", 内田老鶴圃, (1988)
[1-36] 鈴木 哲也, "Neutron Irradiation Damage of Silicon Carbide (博士論文)",
東京工業大学 (1990)
[1-37] R. P. Thorn, V. C. Howard, B. Hope, "Proc. Brit.Ceram.Soc.", 7 (1967) 449
[1-38] R. J. Price, "J. Nucl. Mater.", 33 (1969) 19
[1-39] R. J. Price, "Nucl. Tec.", 35 (1977) 322
[1-40] J. I. Bramman. "Proc. Inter. Conf. on Fast Reactor Irradiation Testing, TRG Report", (1969) 1911
[1-41] J. E. Palentine, "J. Nucl. Mater.", 61 (1976) 243
[1-42] J. E. Palentine, "J. Nucl. Mater.", 92 (1980) 43
[1-43] 矢野 豊彦, "マテリア", 33 (1994) 1369
[1-44] T. Yano, K. Sasaki, T. Maruyama, T. Iseki, M. Ito, and S. Onose, "Nucl. Tec.", 93 (1991) 412
[1-45] A. Hasegawa, "J. Plasuma Fusion Res.", 81 (2005) 36
[1-46] A. Kohyama, "J. Plasuma Fusion Res.", 75 (1999) 1018
[1-47] P. Fenici, A. J. Frias Rebelo, R. H. Jones, A. Kohyama, L. L. Snead, "J. Nucl. Mater.", 258 (1998) 215
[1-48] S. Nogami, S. Ohtsuka, M. B. Toloczko, A. Hasegawa, K. Abe, "J. Nucl. Mater.", 307-311 (2002) 1178

[1-49] S. Muto, T. Tanabe, "J. Appl. Phys.", 93 (2003) 3765
[1-50] 日本材料学会 編, "照射効果と材料", 裳華房, (1994)
[1-51] S. Jitsukawa, "J. Plasuma Fusion Res.", 84 (2008) 253
[1-52] 藤田 英一, "格子欠陥", 朝倉書房, (1980)
[1-53] 日本金属学会 編, "転位論", 丸善, (1971)
[1-54] T. Yano, T. Iseki, "Phil. Mag. A", 62 (1990) 421
[1-55] T. Yano, Y. Yamamoto, T. Iseki, "J. Nucl. Mater.", 307-311 (2002) 1102

表 1-1　ブランケット第一壁材での材料使用条件の例[1-6]

検討例	SSTR	ARIES-RS	Proto-DREAM
構造材	低放射化フェライト鋼 F82H	バナジウム合金 V-4Cr-4Ti	SiC/SiC 複合材料
冷却材	加圧水	液体リチウム	ヘリウムガス
出入口温度	285/325°C	330/610°C	500/800°C
最大熱流束	1MW/m^2	0.48MW/m^2	0.3MW/m^2
最大中性子束	5MW/m^2	5.6MW/m^2	1.6MW/m^2

SSTR、Proto-DREAM：日本原子力研究開発機構が検討したトカマク型
核融合実用炉

ARIES-RS：UCSD を中心とした米国チームが設計した先進トカマク炉

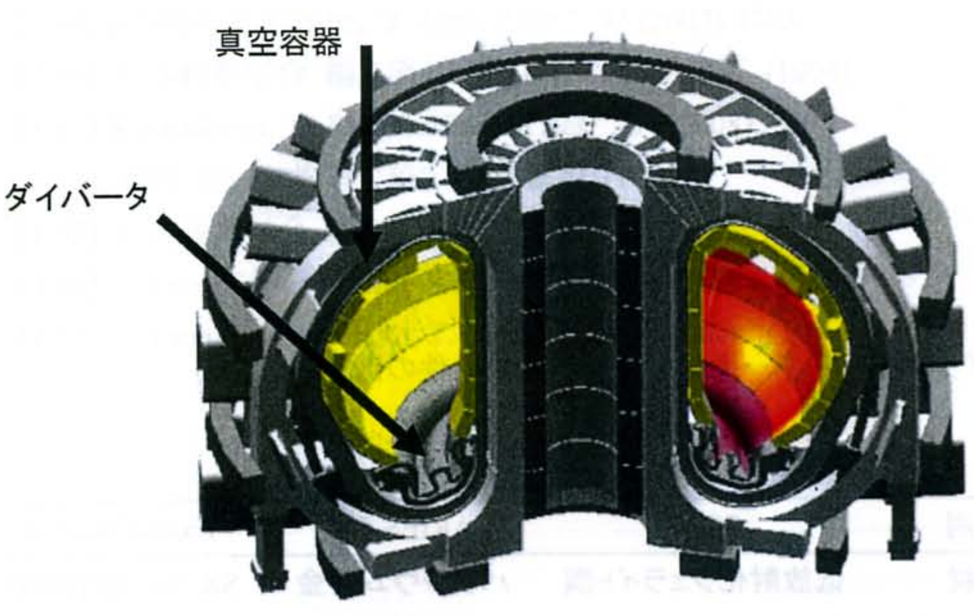


Fig.1.1　トカマク炉の模式的機器構成図

図中赤く示したプラズマを囲っている黄色い部分がブランケット。

日本原子力研究開発機構 HP(http://www.naka.jaea.go.jp/ITER/index.html)より引用

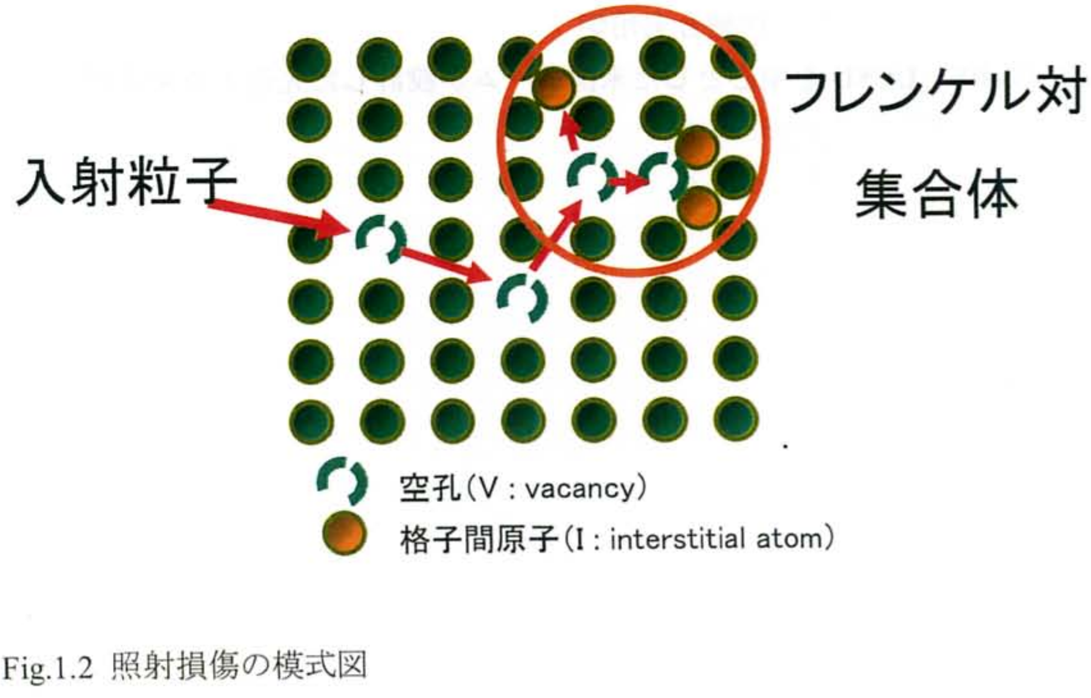


Fig.1.2 照射損傷の模式図

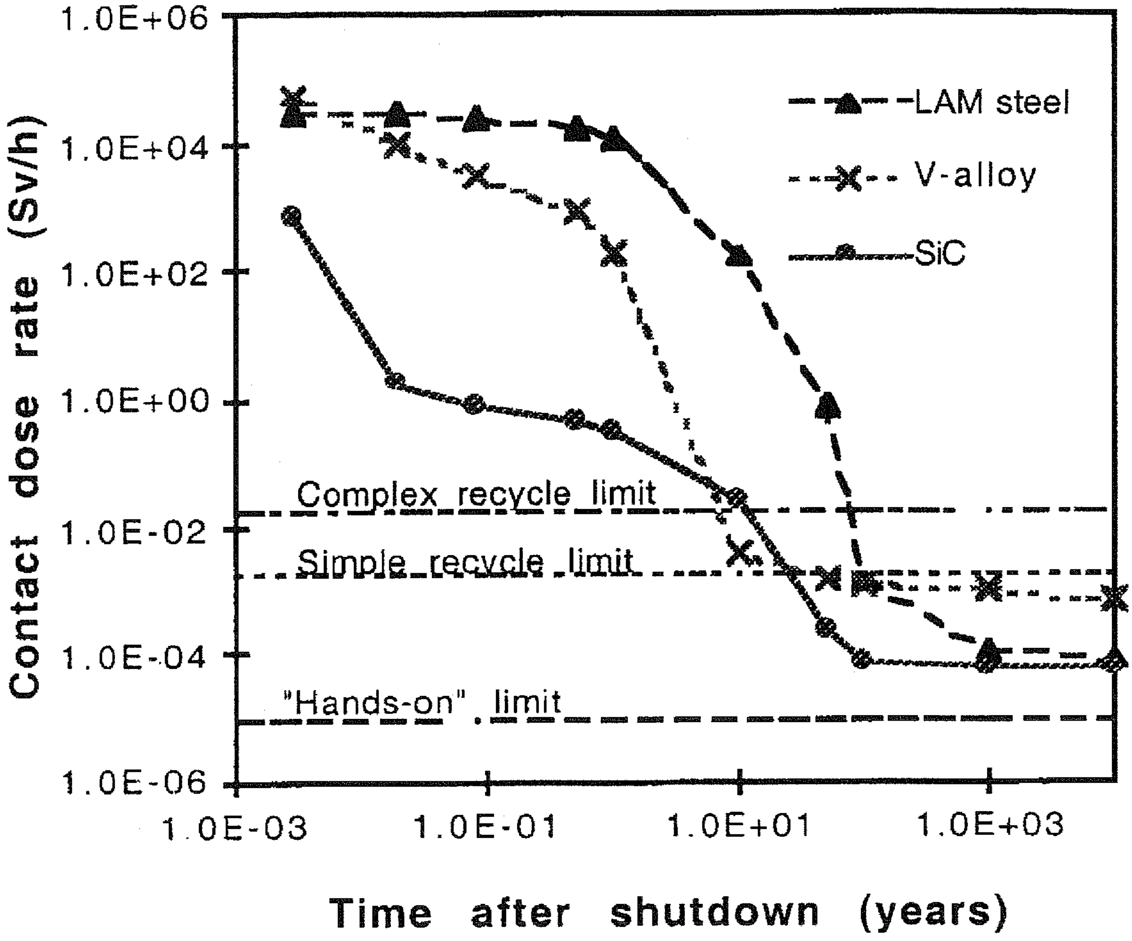


Fig.1.3 第一壁材候補の放射化と減衰

[1-22] W. Gulden, I. Cook, G. Marbach, J. Raeder, D. Petti, Y. Seki, "Fusion Eng. Design", 51-52 (2000) 419 より引用

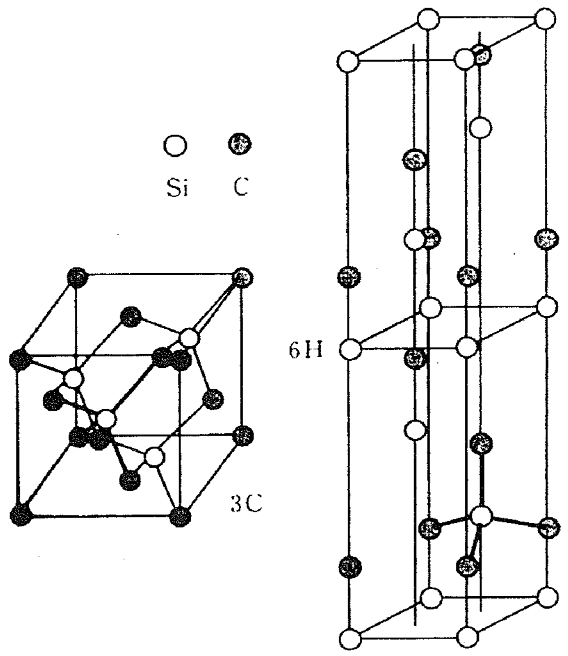


Fig.1.4　3C と 6H-SiC の単位格子

[1-24] 日本学術振興会第 124 委員会編, "SiC 系セラミックス新素材", 内田老鶴圃, (2001)　より引用

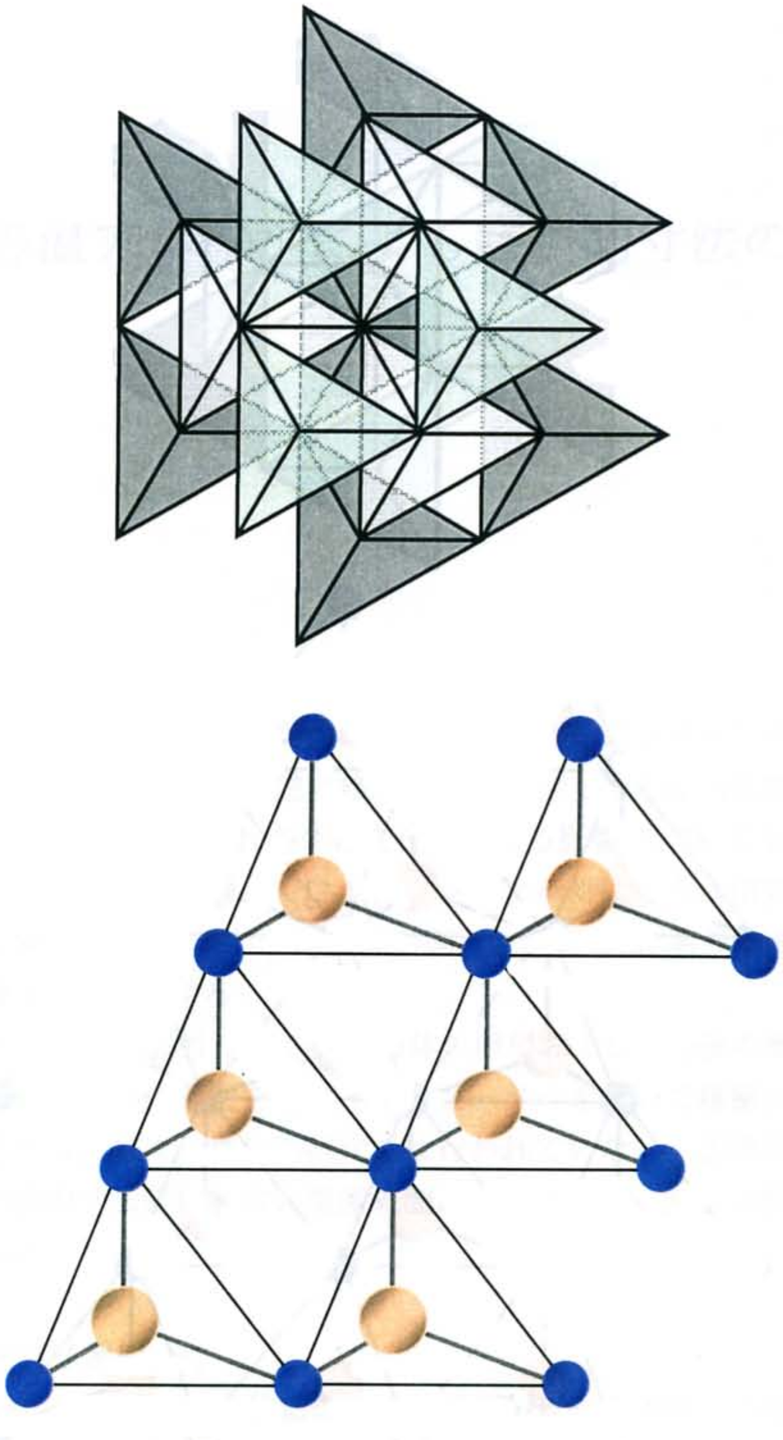


Fig.1.5-a　3C-SiC における、SiC_4（CSi_4）四面体の積み重ね
上図：四面体を上から見た場合、「同一方向」に並んで積層している。
下図：横から見た場合でも同様に、「同一方向」にならんで積層している。

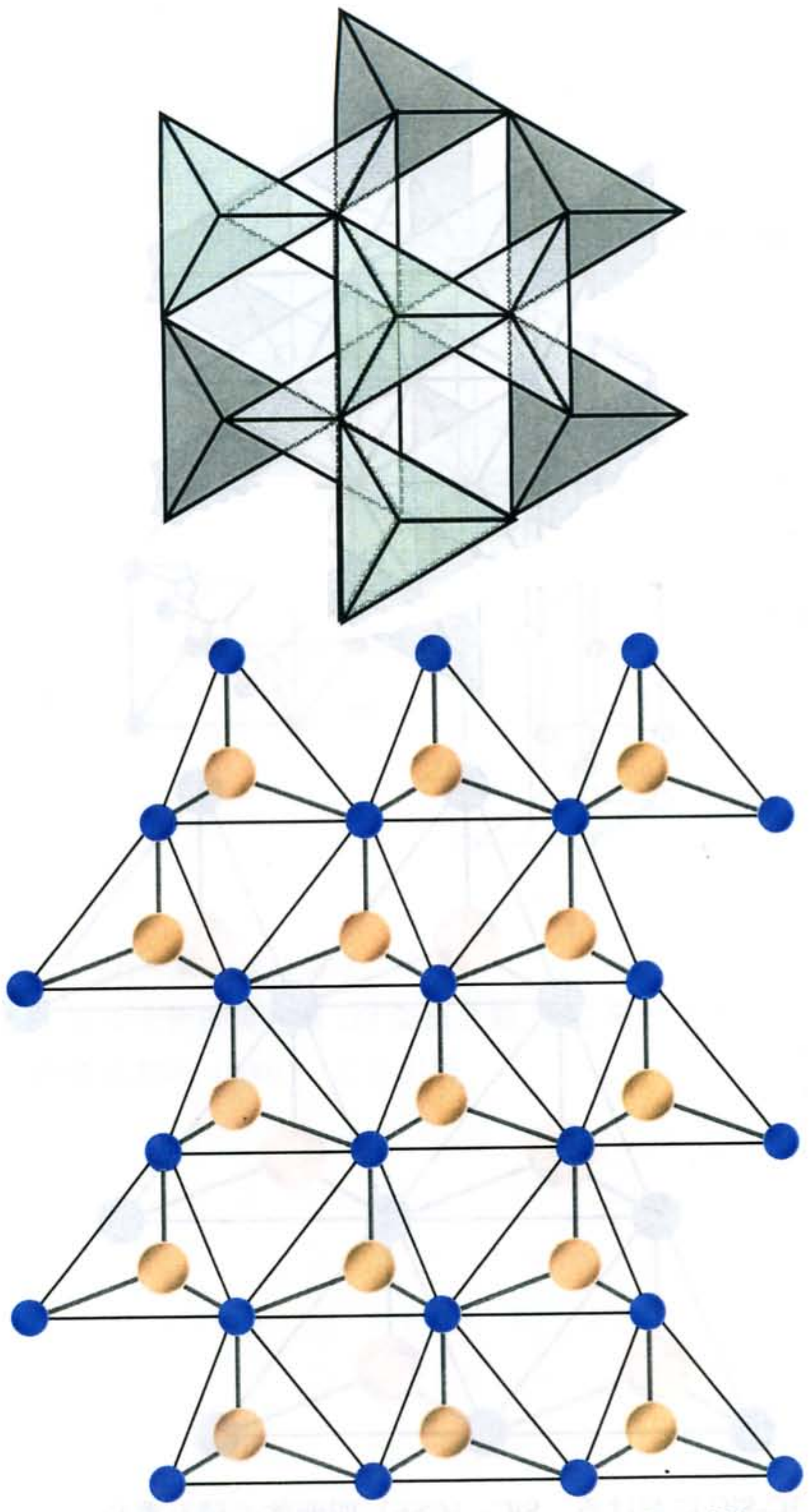


Fig.1.5-b　2H-SiC における、SiC_4（CSi_4）四面体の積み重ね

上図：四面体を上から見た場合、一層ごとに「逆方向」に積層している。

下図：横から見た場合でも同様に、一層ごとに「逆方向」に積層している。

第 2 章

等時・等温アニールによる巨視的寸法の測定と解析

2-1　はじめに

中性子照射によって導入された欠陥は、周りの格子にひずみを引き起こす。空孔が生じると体積は減少し、逆に格子間原子が生じると体積は膨張する。一原子の欠陥で比べるとそれぞれの体積変化に与える影響は、SiC においては空孔よりも格子間原子の影響が大きく[2-1]、フレンケル対に伴う体積変化は正である。すなわち、SiC 結晶にフレンケル欠陥が導入されると、結晶の体積は増加し、試料の巨視的寸法は増加する。

第 2 章では、中性子照射した SiC 焼結体の照射およびその後の焼鈍（アニール）による巨視的寸法の変化を、マイクロメーターを用いて精密に測定した結果について述べる。特に、従来の研究では行われていない、長時間の等温アニールによる巨視的寸法変化を広い温度範囲について求め、回復挙動の速度論的な検討を行った。

2-2　試料と中性子照射条件

実験に用いた 2 種類の SiC 焼結体の中性子照射は、日本原子力研究開発機構の材料試験炉(JMTR)を用いて、以下の 2 条件で行った。照射条件を、以下に示す。

・<u>照射試料：α-SiC（旭硝子製：セラロイ C-600）</u>
・照射番号：86M-37U　（キャプセル照射）
・照射温度：470°C
・中性子照射量：5.3x10^{24} n/m^2 (E>0.1 MeV)　2.4x10^{24} n/m^2 (E>1.0 MeV)
・雰囲気：He 封入キャプセル

・照射試料：α-SiC　（京セラ製：SC-221）
・照射番号：U792　（水力ラビット照射）
・照射温度：無計測（<200°C）
・冷却水温度：40°C
・中性子照射量：$1.9\mathrm{x}10^{23}$ n/m^2 (E>0.1 MeV)　$8.3\mathrm{x}10^{22}$ n/m^2 (E>1.0 MeV)
・雰囲気：He 封入キャプセル

実験に用いた 2 種類の試料はともに常圧焼結α-SiC で、試料サイズは約 2x4x25 mm であり、旭硝子製 SiC は焼結助剤にアルミナ（Al_2O_3）を、京セラ製 SiC は炭化ホウ素（B_4C）を用いている。以降、本文中での試料表記を焼結助剤に従い、Al_2O_3 添加 SiC、B_4C 添加 SiC とする。

本実験では以上の 2 種類の SiC 試料を各 2 本ずつ用いて実験を行った。

各試料の結晶相と焼結助剤の含有量は、粉末 X 線回折法（XRD：PW-1700、Philips）による相の同定と、電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM：S-4800、日立製作所）に付属したエネルギー分散型 X 線分光分析器（SEM-EDX : Genesis 2000、EDAX）で測定した。各試料の XRD プロファイルを Fig.2.1 に、また表面含有元素の定性分析結果を表 2-1 に示す。Fig.2.1 から分かるように、Al_2O_3 添加 SiC の結晶相は主に 4H と 6H-SiC であり、EDX の測定結果から焼結助剤の Al_2O_3 の含有量は 4~5 wt.%であった。B_4C 添加 SiC の結晶相は 6H-SiC であった。焼結助剤の B_4C の含有量は非常に少なく、また目的元素の B が軽元素であることから、EDX による分析では含有量が測定できなかった。購入元である京セラから提出された試料によると、焼結助剤としての B_4C 含有量は 0.2~0.3 wt.%であった。

各測定試料の照射条件をまとめ、表 2-2 に示す。また、本実験では用いていないが、同じキャプセルで同時に中性子照射した同一ロットの SiC 試料についての試料データと照射による長さ変化（スウェリング）を表 2-3 に示す。

各試料の表面を FE-SEM にて観察した写真を Fig.2.1-2~Fig.2-1.5 に示す。Al_2O_3 添加 SiC の表面微細組織は主に 10 μm 程度の板状な結晶粒であり、B_4C 添加 SiC の表面微細組織は数 10 μm の大きく結晶成長した板状結晶粒と、10 μm 程度の板状結晶粒が混在していた。

結晶粒界の比較をすると、Al_2O_3 添加 SiC の結晶粒界は B_4C 添加 SiC のそれに比べ厚いものであった。

2-3　実験方法

2-3-1　試料の加熱

中性子照射された試料を、それぞれの中性子照射温度付近（Al_2O_3 添加 SiC：照射温度 470°C、B_4C 添加 SiC：照射温度~200°C）から 1000°C までは赤外線集光加熱真空炉（T65、真空理工）を用いて等時、等温アニールを行った。赤外線集光加熱型真空炉での昇温速度は 30°C/min とし、真空度は~10^{-3} torr、加熱終了後の冷却は炉冷である。試料は白金製の均熱ホルダーに入れて加熱し、測定温度は試料の直下に置かれた熱電対で測定した。

1050°C 以上 1400°C までは、タングステン（W）ヒーターを用いた真空高温炉（R1-2500EXS、東京真空）を用いて等時、等温アニールを行った。真空高温炉での昇温速度は 30°C/min とし、真空度は~10^{-6} torr、加熱終了後の冷却は炉冷である。試料はタングステン製のホルダーに入れて加熱し、測定温度はホルダーの直上に置かれた熱電対で測定した。さらに真空高温炉に設置されている試料のぞき窓からパイロメーターで試料表面の温度を測定し、熱電対での測定温度を補正した。赤外真空炉では熱電対による測定温度の表示で、また高温真空炉では熱電対測定に連携した炉内温度記録チャートで試料が過昇温（オーバーシュート）されていないことを確認した。

1000°C までのアニール保持時間は、2、5、10、30、60、240 分とし、1050°C 以上でのアニール保持時間は、保持時間が短くて誤差も大きく、変化が見えにくい 2 分を除いた、5、10、30、60、240 分とした。

アニールした試料を室温まで冷却した後、次に示す方法で巨視的寸法を測定した。この操作を同一試料について、順次保持時間を長くし、240 分保持が終わったら次の温度へ順次昇温しながら、高温まで繰り返し行った。

2-3-2　照射スウェリングの測定

長手方向の長さ約 25 mm の棒状試料の巨視的寸法は、V ブロックに置いてポイント型マイクロメーター（CPM30-25DM、三豊）を用いて行った。V ブロックは市販の X-Y ステージ上に固定してあり、マイクロメーター固定スタンドと同一の基盤上に設置されている。これにより繰り返しのアニール後でも同じ位置で試料の寸法を測定することができた。検出感度は 1 μm である。マイクロメーターの先端は端面精度が R_{max}=0.3 mm の半球面になっている。測定は 23±2°C で行った。

あらかじめ、比較的長い標準試料で、マイクロメーター軸と試料の長手方向をできるだけ正確に平行になるように微調整した。25 mm の試料長の試料では、この方法で±1μm の精度で再現性よく長さを測定することが可能であった。よってこの場合の測定誤差は 0.004%である。長さの測定は、試料及びマイクロメー

ターを23±2°Cに調節した室内で、30分以上経過した後に測定した。また、測定の前後で、25.000 mmのジルコニア製長さ標準ブロック（三豊）でマイクロメーターの零点合わせをした。

また比較のため、同一ロットの未照射試料を用いて、上記と同じアニール温度で保持時間が1時間および5時間の巨視的寸法測定を行った。

なお、Al_2O_3添加SiCの450°Cから1350°Cまで、またB_4C添加SiCの150°Cから1000°Cまでについてのアニール及び巨視的寸法測は、本研究室の山谷（現日本原燃）が測定したデータを引用した。

2-4　結果

2-4-1　中性子照射の影響

測定したSiC試料の中性子照射前の巨視的寸法と照射後の巨視的寸法を表2-1に示す。Al_2O_3添加SiC（中性子照射量：5.3×10^{24} n/m^2、照射温度：470°C）、B_4C添加SiC（中性子照射量：1.9×10^{23} n/m^2、照射温度：<200°C）ともに、中性子照射により、照射前の巨視的寸法に比べて照射後の巨視的寸法が増加しており、スウェリングしていることが認められた。なお、同時に中性子照射した同一ロットの全試料の照射による長さ変化を表2-3に示す。

2-4-2　等温アニールによる回復挙動

Al_2O_3添加SiCの等温アニールによる巨視的寸法変化のグラフをFig.2.2-a~Fig.2.26-aにアニール温度ごとに示す。測定は2本の試料について行っている。グラフは縦軸が巨視的寸法変化、横軸がアニール保持時間の累計をとっている。ここで、巨視的寸法変化 (Length Change) は、中性子照射前のSiC試料の試料長さを未照射の寸法とすると、

$$\text{巨視的寸法変化}(\%) = \frac{\text{巨視的寸法} - \text{未照射の寸法}}{\text{未照射の寸法}} \times 100$$

と定義する。試料測定の際の測定誤差が0.004 %であるので巨視的寸法変化の値の誤差は0.4%と計算される。

Al_2O_3添加SiCの450°Cにおけるアニールでは、Fig.2.7-aから分かるようにいずれのアニール時間でも、試料2本ともに寸法変化がなかった。500°Cのアニールでは巨視的寸法がアニール時間とともに変化していることがFig.2.8-aから分かる。同様のことが550°Cの等温アニール（Fig.2.9-a）においても観測された。その後1400°Cまでの各温度の等温アニールにおいて、アニール時間の増加に伴い寸法が減少した。Fig.2.2-aからFig.2.26-aの巨視的寸法変化（縦軸）を比べる

ことにより、各温度の保持時間の累計で347分（1050℃以降は345分）のアニールによる巨視的寸法の変化量を見ると、550℃あたりから徐々に大きくなり、950℃から1200℃で最も大きく、1250℃からアニール終了温度の1400℃までは減少する傾向が見られた。

同様に B_4C 添加 SiC の等温アニールによる巨視的寸法変化のグラフを Fig.2.27-a ~Fig.2.52-a に示す。同様に2本の試料について測定した。B_4C 添加 SiC は 150℃ における等温アニールで時間変化に応じた巨視的寸法にわずかな変化が見られた。これ以上の温度でのアニールにおいても、等温アニール時間の増加に伴い巨視的寸法が減少した。各温度における保持時間の累計で 347 分（1050℃以降は345分）のアニールによる巨視的寸法の変化量を比べると、150℃のアニールによる変化量はそれ以外の温度におけるアニールに比べて小さく、また200℃から1400℃までは変化量はほぼ同じ値であった。

従来、このような等温アニールでは 1~2 時間でその温度において回復する欠陥が完全に回復すると考えられていたが、Fig.2.8-a~Fig.2.26-a（Al_2O_3 添加 SiC）、Fig.2.27-a~Fig.2.52-a（B_4C 添加 SiC）からも分かるように、いずれの試料でも、また 2 本ずつ測定した両方において、照射温度以上の温度における等温アニールの測定結果は 2 時間以上のアニールでも寸法の収縮、すなわち回復を示し、回復が長時間継続しているということが分かった。

Al_2O_3 添加 SiC の等温アニールによる巨視的寸法変化のグラフの横軸をアニールの累計時間の1/2乗としてプロットしたところ、Fig.2.2-b~Fig.2.26-b に示すように、500℃以上のアニール温度において、巨視的寸法変化はアニール時間の累計の1/2乗に対して、ばらつきはあるものの、ほぼ直線的な変化をする部分が多いことが分かった。アニール保持開始直後での、欠陥回復変化測定が難しいために、直線的な変化をしない部分は、アニール保持開始直後付近（0~約15分）が多かった。図の中には、アニール時間の累計の1/2に対して、全時間領域でほぼ直線的な変化をする場合も存在した。

同様に B_4C 添加 SiC の各温度における巨視的寸法変化について横軸を累計時間の1/2乗としてプロットしたところ、Fig.2.27-b~Fig.2.52-b に示すように、巨視的寸法変化はアニール時間の累計の1/2乗に対して、ほぼ直線的な変化を取る部分が多いことが分かった。Al_2O_3 添加 SiC とは異なる部分として、B_4C 添加 SiC では、保持時間途中から、アニール時間の累計の1/2に乗らない部分が見られた。

2-4-3　等時アニールによる回復挙動

Fig.2.53 に各試料のアニール保持時間の累計で 347 分（1050℃以降は 345 分）後の巨視的寸法変化を示す。Al_2O_3 添加 SiC のアニール保持時間の累計で 347 分後の巨視的寸法変化は照射温度（470℃）付近から温度上昇に伴いほぼ直線的に

減少し、アニール温度が高くなるにつれて寸法が照射前の値に近づいた。その後 1200°C 付近から高い温度では曲線の傾きが緩やかになり、それぞれの測定で回復する量が減少した。また、1200°C 付近では照射前の長さに比べわずかに収縮した。

Fig.2.53 に示すように B_4C 添加 SiC のアニール保持時間の累計で 347 分（1050°C 以降は 345 分）後の巨視的寸法変化は、アニール開始温度である 150°C から、Al_2O_3 添加 SiC の巨視的寸法変化の傾きが穏やかになった 1200°C 以上まで、すなわちアニールを加えた温度領域の全域で温度上昇に対してほぼ直線的な減少を示した。B_4C 添加 SiC の巨視的寸法も、約 1200°C 以上のアニールでは、照射前の長さに比べわずかに収縮した。

2-4-4　未照射 SiC 試料の等温、等時アニールによる寸法変化

実験に用いた中性子照射 SiC 試料の、高温度領域アニールでの過熱の影響を考慮するため、照射試料と同一ロットの未照射試料を用いて、照射試料と同じアニール温度で保持時間が 1 時間と、累計で 6 時間の巨視的寸法変化を測定した結果を Fig.2.54 に示す。Al_2O_3 添加 SiC、B_4C 添加 SiC ともにアニール開始温度から 1100°C 付近までは累計で 6 時間保持でも巨視的寸法の変化は見られなかったが、1100°C を越えた辺りから両者ともアニール時間の上昇に対してほぼ直線的に巨視的寸法が減少した。この結果より、1100°C より高温のアニールでは SiC 試料の母材としての収縮があることが分かる。この理由としては SiC の活性酸化（低酸素分圧での蒸発）の結果と考えている[2-2]。Fig.2.53 に示した 1100°C 以上の等温アニールによる巨視的寸法変化について、未照射試料の同時間のアニールによる回復量を差し引いて補正した結果を Fig.2.55 に示す。なお、未照射試料における寸法変化は、その等温アニールの結果より保持時間の累計が 345 分となる値を、測定値をもとに計算して求めてある。

その結果、Al_2O_3 添加 SiC、B_4C 添加 SiC ともに等温アニール温度の上昇に伴い、ほぼ直線的に巨視的寸法が減少していたが、1200°C 付近で寸法変化が穏やかになり、また、最終的には変化量がほぼ 0 となり、すなわち測定前の値に戻り、それ以上の温度では変化が無くなることが分かった。

2-5　考察

一般にセラミックスでは、格子間原子は比較的低い温度から移動できる欠陥種であるのに対し、空孔はより高温でのみ移動できる欠陥種であるとされている。しかしながら緒言で述べたように、点欠陥の種類の多様性と複雑さのために、セラミックス中の点欠陥の移動度に関する情報は極めて乏しい。

点欠陥の振る舞いは、その欠陥の生成段階から考えねばならず、中性子照射

による材料の振る舞いを考察するような研究では、材料条件、照射条件、環境条件などに対し、よく定義された条件の下での実験が求められている。

照射条件は欠陥の生成に影響を与える。1MeV 程度の電子線によっては通常一定の深さを中心に単純なフレンケル対が空間的に比較的均一に形成され、高速中性子や高エネルギー重イオンなどではカスケード的に、すなわち局所的に高密度の欠陥が形成される。また、高速中性子ではカスケード欠陥は材料中に空間的にほぼ一様にできるが、重イオンの場合は飛程に相当するごく表面近傍にのみ形成される。より高エネルギーの中性子照射では核変換の影響も重要である[2-3]。材料特性に影響を及ぼす核変換の代表的なものには（n, α）、（n, p）反応があり、これにより生じる He や H の挙動が問題となる[2-4]。

環境条件の中では照射温度が欠陥の残存に大きな影響を与える。純金属の場合は、

(1)空孔も格子間原子も動けない極低温

(2)格子間原子は動けるが空孔は動けない低温

(3)格子間原子は急速に動けるが空孔の移動度はこれに比べはるかに小さい中温

(4)格子間原子も空孔も自由に動ける高温

の 4 つの温度領域に大別して考えることができる[2-5]。セラミックスにおいても基本的には同様に考えることができるが、点欠陥と溶質原子の結合や不純物などの影響で、点欠陥の移動（拡散）や合体（結合）、消滅などの過程が影響を受ける[2-6]。

本研究で用いた SiC 試料の中性子照射条件は、射温度が 470°C 以下、また照射量が 5.3×10^{24} n/m^2 以下であり、照射によりスウェリングしていること、比較的低い中性子照射量、照射温度[2-7]であることから、試料内には主として点欠陥が存在していると考えられる。

T. Yano ら[2-8]は、照射温度 480°C で照射した SiC が、照射温度付近（~500°C）以上のアニールで巨視的寸法が回復し始めることを報告している。このことから SiC の格子間原子は 500°C 付近で既に移動度を持っていることが分かる。また、R. J. Price[2-9]が、約 1250°C 以上で SiC を照射したときにのみ空孔の集合体であるボイドが形成されていることを報告していることから、空孔に関しては 1100～1250°C 以上でないと十分な移動度を持たないと言える。このことから本研究でも 1200°C までのアニールで巨視的寸法が回復している機構は、本試料において中性子照射で導入された欠陥が主に点欠陥であるとすると、主に格子間原子が移動し空孔と再結合することによるものと考えられる。

このような格子間原子の移動は、固体内における原子の拡散現象として一般には捉えられている[2-10]。緒言において、固体結晶内には絶対零度（0K）をの

ぞいて点欠陥が必ず存在することを述べた。この点欠陥は結晶格子中の特定の位置に固定されているのではなく、結晶構造内を絶えず移動している。点欠陥の例を空孔にとれば、空孔に隣接する格子点に位置する原子は、熱振動をしている間に、ある頻度で、エネルギーの障壁を乗り越えて空孔に飛び込む。原子を失った元の格子点は空孔となる。結果として、空孔の移動と逆の方向に原子が移動したことになる。この結晶格子内における点欠陥の移動が原子の拡散（自己拡散）であり、結晶中で起こる物質輸送の基本である。室温においてもこのような自己拡散は進行しているが、それが認識されないのは点欠陥の移動の頻度が極めて小さいため、すなわち自己拡散係数が小さいためである。

固体中の拡散に関する法則性は本質的には流体における拡散の法則と同じであり、濃度が不均質な系において均質化する物質移動であり、Fick の第一法則

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2-1}$$

に数式化して表される[2-11]。ここで J は拡散の束密度（mass/L^2t）、D は拡散係数（L^2/t）、C は濃度（mass/L^3）、x は距離（L）を表す。この式は拡散の束密度は濃度勾配に比例するということであり、経験則である。この Fick の法則における拡散係数はもともと比例定数として定義されるが、固体の拡散においては往々にして物質に固有な値となる。逆に拡散係数に関する知見は固体の物性あるいは微構造の解明に有効なものとなる。

式（2-1）における拡散係数の値は、例えば隣接した位置に空孔が存在し、それゆえに格子点にある原子が空孔位置に移動できることになる頻度因子が含まれている。さらに、実際に移動するには原子が振動中に一定のエネルギー以上を得たときのみであるので、このエネルギー因子も含まれている。例えば、活性化状態とは、この移動できうるエネルギーを与えられた状態にあることであり、活性化エネルギーとは、拡散現象において、原子の移動に要するエネルギーのことである。

回復段階の機構は金属では数多く調べられていて、詳しい知見も得られている[例えば 2-6]。ここで一般に受け入れられている金属の回復段階の機構を述べておく[2-5]。純金属の銅を例にあげると、

［Ⅰ］空孔（V）－格子間原子（I）近接対の再結合

［Ⅱ］I の移動による対になっていた V との再結合（相関再結合）

［Ⅲ］I の移動による V との非相関再結合

［Ⅳ］I のクラスターの形成

［Ⅴ］V の移動による I クラスターとの消滅

［Ⅵ］V クラスターの形成

［Ⅶ］V クラスターの分解による V の放出と、放出された V の I クラスター

との消滅

という各回復段階に分けられ、このような回復段階が低温側から高温になるにつれ［Ｉ］から順に起こっていると考えられている。本研究で用いている試料は金属ではないので、これと同一な回復段階をとるかどうか分からないが、基本的には類似のメカニズムが考えられる。

Fig.2.2-b~Fig.2.26-b、Fig.2.27-b~Fig.2.52-b に示したように、本実験の SiC 試料では、巨視的寸法変化がそれぞれの保持温度で、アニール時間の 1/2 乗に対して、保持時間の多くの部分で直線的に変化している。T. W. Waite は A+B→AB 型の二分子反応について拡散律速過程を用い、電子線照射において生じるような近接している空孔－格子間原子対がほとんど均一にできている場合において、空孔と格子間原子の初期濃度に対するアニールにより消滅した割合φは次の式で求められることを示した[2-12]。

$$\varphi = \kappa (Dt)^{1/2} \qquad (2\text{-}2)$$

$$\kappa = 8\pi^{1/2} r_0^{\,2} N \exp\left(-1/\lambda^2\right) \qquad (2\text{-}3)$$

ここで、N(cm^{-3})は規格化定数、r_0(m)は再結合半径、λは近接空孔－格子間原子対の分布の広がりの程度を示すパラメーター、t(s)はアニール時間、D は拡散係数である。この式は金属における一つの回復過程で、I-V 近接対再結合の過程の解釈に適用されている[2-13, 14]。本研究では試料は高速中性子照射されており、電子線照射に比べより複雑な欠陥を生じていると考えられる。

Fig.2.2-b~Fig.2.26-b、Fig.2.27-b~Fig.2.52-b に示したように、アニール保持時間の多くの部分で 1/2 乗に対する直線性が見られたことより、上で述べた T. W. Waite の拡散式に当てはまる部分では、すなわち時間の 1/2 乗に対して直線性を示す部分では、回復機構は点欠陥の再結合による回復が主であり、このことから逆に試料内に存在している点欠陥は均一な分布をとっていると思われる。また、このようなアニール時間の 1/2 乗に対する直線性は、試料内の格子間原子が空孔に拡散移動し欠陥が消滅するという、単純な反応過程を示している。この直線性が、照射温度付近の回復から高温まで連続して観察できることから、SiC 内部の点欠陥、特に低温度で移動できる格子間原子の存在状態が単純ではなく、幾つもの複雑な状態にあるということが考えられる。つまり、中性子照射温度から、高い温度まで安定に存在することのできる格子間原子の配置や、またそれらの複合的な欠陥の種類が多くあり、それぞれの欠陥が回復を開始する温度が高い温度まで連続的に分布していると考えられる。

本研究では、等温アニール保持時間を従来までの 1~2 時間ではなく、約 6 時間にも及ぶ長い時間を取って回復挙動を測定した。この結果、Al_2O_3 添加 SiC で

は照射温度付近の500°Cから1400°Cまで、B_4C添加SiCでは150°Cから1400°Cまでの範囲において、アニール保持時間の増加にともなう回復が測定された。同一等温アニール温度内での巨視的寸法変化において、このように長時間の回復変化を示していることは、欠陥が拡散消滅を続けているからであると考えられる。またこの結果から、空孔近傍に存在する格子間原子が、アニールによって移動できるエネルギーを得て、空孔に向かって拡散し回復するだけでなく、空孔からある程度はなれた距離にある格子間原子が拡散移動し、消滅していることも考えられる。しかしながら、空孔からはなれた距離にある格子間原子がどの程度の距離に存在しているかは、本実験からは分からない。

SiC内の点欠陥の存在状態が単純ではなく、幾つかの状態を持っているとする考えは、既往のSiCに対する電子線照射の研究結果とも一致する。C. Kinoshitaらは[2-15, 16]、超高圧電顕を用いてセラミックスを電子線照射するのと同時に、試料の微構造変化をその場観察した。その結果、電子線照射下でイオン結合性のセラミックスが転位ループを形成するのに対し、SiCや黒鉛などの軽元素からなる共有結合性セラミックスが、電子線照射で非結晶化することを明らかにした。S. Mutoらは[2-17]低温でSiCに高エネルギー電子線を照射し、その後のC格子間原子とSi格子間原子の移動度に差があることを見つけ、その結果が非結晶化につながることを明らかにした。これから、共有結合性のセラミックスは試料内に点欠陥が安定に存在できる配置が多くあり、転位ループを形成することなく高濃度の点欠陥を結晶内に蓄積し、これが1つの要因となり、非結晶化が起こるのではないかと推論している。

等時アニールと等温アニールを合わせて見ることで、ある温度に存在する回復ステージの活性化エネルギーが求められることを、C. J. MeechanとJ. A. Brinkmanが明らかにした[2-18, 19]。

熱処理を加えることによる、固体中のある物理的特性変化の回復は、よく次の速度式に従うことが観測されている。

$$dp/dt = F(p, q_1, q_2, \cdot\cdot\cdot q_n) e^{-E/kT} \qquad (2\text{-}4)$$

ここでpは測定値、tは時間、Tは絶対温度、kはボルツマン定数、Eは回復過程の活性化エネルギーを表している。q_1、q_2、・・・q_nはtとTに依存しない変数で、欠陥が消滅するシンクの空間的分布を含む、試料の履歴に依存する。(2-4)を積分すると、次のようになる。

$$\int_{p0}^{p} \frac{dp}{F(p, q_1, q_2, \cdot\cdot\cdot q_n)} = \int_0^t e^{-E/kT} dt \equiv \Theta \qquad (2\text{-}5)$$

ここでΘは温度－平衡時間に関係している。(2-5)式をΘについて書き直すと、次のようになる。

$$\Theta = te^{-E/kT} \qquad (2\text{-}6)$$

T_iをｉ番目のアニール温度とし、p_iをｉ番目のアニールを加えた後の物性値とする。また、t_iをｉ番目のアニールを加えた時の総経過時間とする。これより(2-6)式は次のようになる。

$$\Delta\Theta_i \equiv \Theta_i - \Theta_{i-1} = \Delta t e^{-E/kT} \tag{2-7}$$

または

$$\ln \Theta_i = \ln t_i - \frac{E}{kT_i} \tag{2-8}$$

等温アニール曲線は、一定な等温アニール温度 T_a での、等温アニール時間τの関数としてえられるので、

$$\Delta\tau_l = \Delta\Theta_i e^{E/kTa} \tag{2-9}$$

となり、Θ_{i-1}＝0　より

$$\tau_l = \Theta_i e^{E/kT_a} \tag{2-10}$$

となる。よって以上より

$$\ln \Delta\tau_l = \ln t_i + \frac{E}{kT_a} - \frac{E}{kT_i} \tag{2-11}$$

が求められる。右辺の第 1 項と第 2 項は定数なので C とすると、等時等温アニールを合わせることにより求められる回復の活性化エネルギーを含む式、

$$\ln \Delta\tau_l = C - \frac{E}{kT_i} \tag{2-12}$$

が得られる。

Fig.2.56 に、各アニール温度において求めた回復の活性化エネルギーを縦軸に、横軸にはアニール温度をとった図を示す。ここでは等温アニール保持時間が、アニール開始から 15 分程度までは測定値が不安定であったので、保持時間 30 分から 6 時間までの測定値を用いた。200°C から 1000°C 付近まで、ほぼ連続的に活性化エネルギーが増加していることが分かる。また、Al_2O_3 添加 SiC、B_4C 添加 SiC 両試料の活性化エネルギーのアニール温度の上昇に伴う増加傾向はほぼ一致していた。やはりこれからも、SiC の欠陥が単純に存在せず、欠陥の回復が始まる温度が高い温度まで連続的に分布しているという考えに一致する。B_4C 添加 SiC の活性化エネルギーを詳細にみてみると、アニール温度範囲が <200~350°C、 400~650°C、 700~850°C、 900~950°C、そして 1000°C 以上に、それぞれ次の値の活性化エネルギー~2.2 eV、~3.6 eV、~5.3 eV、7 eV、~9.5 eV をとるステージがあることが分かった。Al_2O_3 添加 SiC の活性化エネルギーも、650~900°C、 950~1000°C に活性化エネルギー値として~5.5 eV、~9 eV をとるステージがあることが分かった。

W. Primak[2-20]は中性子照射 SiC の 200°C から 1200°C の等温アニールより、1.5 eV から 4.3 eV の範囲にわたる活性化エネルギーを得たことを報告している。

W. J. Weber らは、α-SiC に-113~83°C で C^+イオンを照射し（550 keV）、本研究と同様に等時、等温アニールを加え、照射損傷の回復ステージを求めた[2-21, 22, 23]。この W. J. Weber らの実験は低温に置ける Si^+と C^+イオン照射実験だが、これによると、300~600°C 付近の回復の活性化エネルギーは 1.5±0.3 eV であり、試料に中性子照射を加えた本研究と比べると少し低い値であった。さらに、Au^{2+}イオンを照射した 6H-SiC では、得られた活性化エネルギーから、-100~30°C（ステージ 1）、150~280°C（ステージ 2）、300-430°C（ステージ 3）に、それぞれ 0.3±0.15 eV、1.3±0.25 eV、1.5±0.3 eV に対応する回復のステージがあることを報告している。

最近では、分子動力学（MD）や第一原理計算を用いた計算結果から、欠陥の回復を理論的に求めた手法も数多く報告されている。

F. Gao[2-22]らは 0.24~1.6 eV の活性化エネルギーは C 原子のフレンケル対に、また 0.28~0.9 eV の活性化エネルギーは Si のフレンケル対に、それぞれの回復が対応していることを示した。この活性化エネルギーのうち低い値のものは、前述の W. J. Weber が報告した回復ステージ 1 に対応し、室温以下での近接した Si と C の再結合を示し、高い活性化エネルギー値は、2 原子以上離れた遠い距離にある格子間原子が拡散移動して回復するもので、W. J. Weber の回復ステージ 2 に対応することを示した。M. Bockstedte ら[2-24]は 3C-SiC の回復機構について報告し、その機構には I-V 再結合、シンクへの拡散、I クラスターの形成がある可能性を示した。C 空孔に関する再結合エネルギーはその、欠陥対の構造で異なり、$C_{sp<100>}$-V_C では 0.4~1.0 eV、$C_{spSi<100>}$-V_C では 1.2~1.4 eV となり、Si 空孔に関する再結合エネルギーについては、$Si_{sp<110>}$ では ~0.2 eV、$Si_{TC,2}$-V_{Si}→C_{Si}-Si_C では 3.2 eV であったと報告している。さらに、C 原子のクラスターからの分離エネルギーについても報告していて、その値はクラスターのサイズや配置にもよるが、0.4~5.7 eV になることを報告している。また、Si の空孔と格子間原子の移動度はそれぞれ、3.2~3.6 eV と 1.4~3.5 eV、C の空孔と格子間原子の移動度はそれぞれ、$C_{sp<100>}$に関しては 0.5~1.4 eV、V_Cに関しては 3.5~5.2 eV となることを示した。理論的な計算結果より多くの活性化エネルギーの値が報告されているが、本実験で測定されたはじめのステージ (<200~350°C) と二番目のステージ (400~650°C) の内、前者は $C_{spSi<100>}$-V_C の再結合機構に対応し、後者は $Si_{TC,2}$-V_{Si}→C_{Si}-Si_c の再結合機構か、Si 格子間原子の移動に対応しうることが考えられる。これ以上の高温部分（>700°C）は C クラスターからの C 原子の分離に対応すると考えられる。

本実験で得た活性化エネルギーの値は上述の実験値より得た値より、2 倍程度大きな値となった。本実験では、同一の試料を用いて、低温から高温まで連続的に等温アニール実験を施している。このことから、各アニール温度におい

て「それまでの」欠陥が回復していて、アニール開始時の欠陥濃度が上述の実験条件とは異なることになる。このようなアニール開始時における欠陥濃度の差を無視するためにも、等温アニール保持時間が 30 分以降の値を用いた。それゆえ、本実験で得た各温度における活性化エネルギーは、熱的に安定な欠陥種のみの回復に対応する活性化エネルギーであると考えられ、上述の他の値よりも大きな値を得たと思われる。

2-6 まとめ

本章では、中性子照射した SiC 焼結体の照射およびその後の約 6 時間までの長時間にわたる焼鈍（アニール）による巨視的寸法を、マイクロメーターを用いて精密に測定した結果について述べた。以下に本章で明らかにした結果をまとめる。

(1) 等温アニールにおける巨視的寸法の回復は、照射温度から約 1300°C まで保持時間 6 時間でも終了しない。巨視的寸法の変化が、等温アニール保持時間の 1/2 乗に対し直線性を示す温度領域があることから、本実験に用いた試料の回復機構が、基本的には格子間原子の拡散移動による、空孔−格子間原子対の再結合消滅機構であると考えられる。また、この再結合の機構については、広い温度範囲で回復が連続的に起こること、および格子間原子の存在位置の多様性から、多くの種類が考えられる。

(2) C. J. Meechan と J. A. Brinkman の推察した手法により求めた回復の活性化エネルギーは、アニール温度の上昇にともなって増加した。活性化エネルギーには、B_4C 添加 SiC ではアニール温度範囲が<200~350°C、400~650°C、700~850°C、900~950°C、そして 1000°C 以上に、また Al_2O_3 添加 SiC では、650~900°C、950~1000°C に等時アニール変化では見られなかった回復ステージが見られた。このことは、回復の機構に、いくつかの種類があることを示している。求められた活性化エネルギーは、報告値に対して相対的に大きな値であった。

参考文献

[2-1] A. T. Stoneham, “Clarendon Press”, Oxford, (1973)

[2-2] T. Yano, M. Suzuki, H. Miyazaki, T. Iseki, “J. Nucl. Mater.”, 233-237 (1996) 1275

[2-3] A. E. Hughes, D. Pooley, (佐野 尚武, 道家 忠義 訳), “固体と放射線”, 共立出版, (1982)

[2-4] A. Hasegawa, “J. Plasuma Fusion Res.”, 81 (2005) 36

[2-5] 石野 栞, “照射損傷”, 東京大学出版会, (1979)

[2-6] 日本材料学会 編, “照射効果と材料”, 裳華房, (1994)

[2-7] T. Yano, T. Iseki, “Phil. Mag. A”, 62 (1990) 421

[2-8] T. Yano, H. Miyazaki, M. Akiyoshi, T. Iseki, “J. Nucl. Mater.”, 253 (1998) 78

[2-9] R. J. Price, “J. Nucl. Mater.” 47-57 (1973) 47

[2-10] 日本化学会 編, “固体の関与する無機反応” 学会出版センター, (1975)

[2-11] 藤田 英一, ”格子欠陥”, 朝倉書房, (1980)

[2-12] T. R. Waite, “Phys. Rev.”, 107 (1957) 463

[2-13] F. W. Young, “J. Nucl. Mater.”, 69-70 (1978) 310

[2-14] P. H. Dederials, C. Lehmann, H. R. Schober, A. Scholz, R. Zeller, “J. Nucl. Mater.”, 69-70 (1978) 176

[2-15] C. Kinoshita, “J. Nucl. Mater.”, 179-181 (1991) 53

[2-16] C. Kinoshita, “J. Nucl. Mater.”, 191-194 (1992) 67

[2-17] S. Muto, T. Tanabe, T. Shibayama, H. Takahashi, “Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B”, 191 (2002) 519

[2-18] C. J. Meechan, J. A. Brinkman, “Phys. Rev.”, 103 (1956) 1193

[2-19] A. C. Damask, G. J. Diens, “Point Defect in Metals”, Gorden and Breach, New York, (1971) 145

[2-20] W. Primak, L. H. Fuchs, P. P. Day, “Phys. Rev.”, 103 (1956) 1184.

[2-21] W. J. Weber, W.Jiang, S. Thevuthasan, “Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B”, 166-167 (2000) 410

[2-22] F. Gao, W. J. Weber, “J. Appl. Phys.”, 94 (2003) 4348

[2-23] W. J. Weber, W. Jiang, S. Thevuthasan, “Nucl. Instr. and Meth. in Phys.Res.B”, 175-177 (2001) 26

[2-24] M. bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov, “Phys. Rev. B”, 69 (2004) 235202

表 2-1　Al_2O_3 添加 SiC の表面含有元素

Si	C	Al	O
64.62	30.59	2.75	2.05
65.44	30.72	1.98	1.86
65.49	29.57	2.64	2.3
67.13	28.82	2.41	1.64
64.77	31.11	2.32	1.8

各元素は wt.%表示。測定は 5 回行った。

表 2-2　実験に用いた SiC の中性子照射条件

照射番号 /試料番号	中性子照射量 (n/m^2)	照射温度 (°C)	照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
86M-37U /14	$5.3x10^{24}$	470	24.813	24.907	0.379
86M-37U /19	(E_n>0.1 MeV)		24.829	24.926	0.391
U792/16	$1.9x10^{23}$	<200	25.013	25.129	0.464
U792/17	(E_n>0.1 MeV)		25.013	25.126	0.452

表 2-3　全ての照射試料

照射番号	照射条件	試料番号	照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
86M-37U	照射量 5.3x10^{24} (n/m^2) (E_n>0.1 MeV) 照射温度 470°C	13	24.823	24.918	0.383
		14	24.813	24.907	0.379
		19	24.829	24.926	0.391
		22	24.822	24.915	0.375
		23	24.784	24.884	0.403
		24	24.806	24.914	0.435
		26	24.796	24.918	0.492
		28	24.816	24.907	0.367
		29	24.805	24.902	0.391
		30	24.818	24.924	0.427

照射番号	照射条件	試料番号	照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
U792	照射量 1.9x10^{23} (n/m^2) (E_n>0.1 MeV) 照射温度 無計測 (<200°C)	16	25.013	25.129	0.464
		17	25.013	25.126	0.452
		18	25.013	25.13	0.468
		19	25.066	25.178	0.447
		20	25.012	25.126	0.456
		21	25.027	25.139	0.448
		22	25.033	25.146	0.451
		23	25.011	25.128	0.468
		24	25.036	25.142	0.423
		25	25.064	25.177	0.451
		26	25.01	25.118	0.432
		27	25.066	25.178	0.447
		28	25.027	25.136	0.436
		39	25.5358	25.582	0.181
		40	25.5352	25.577	0.164

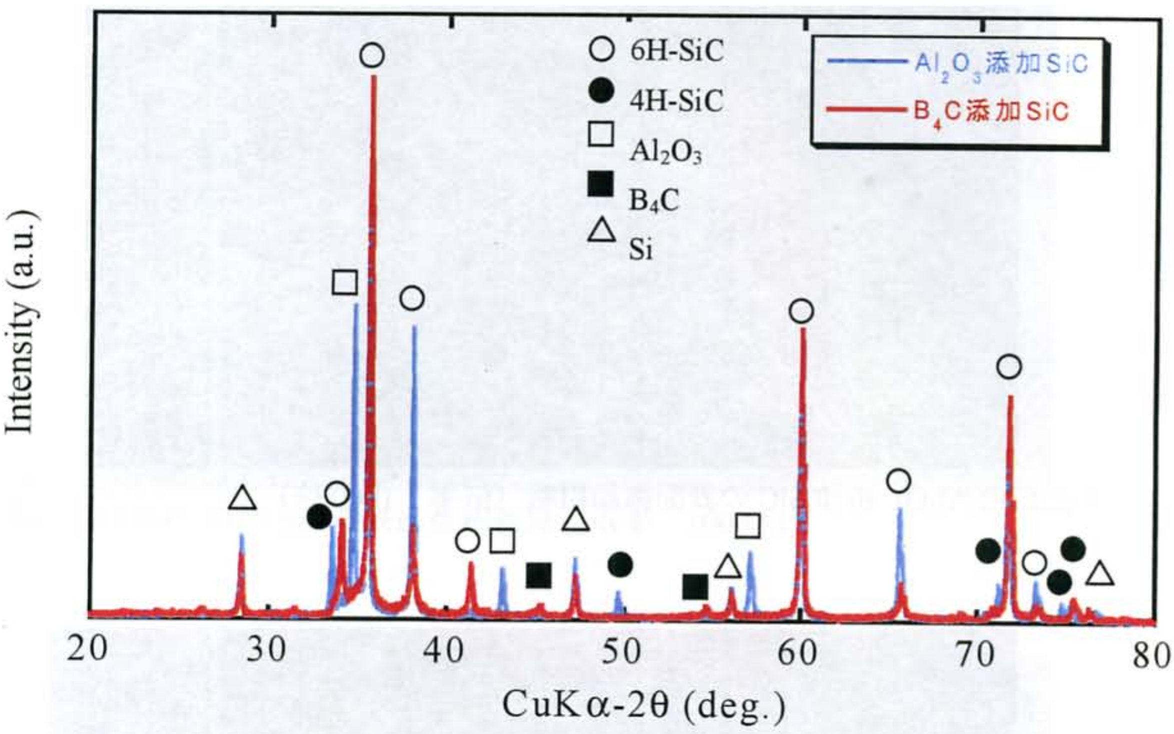


Fig.2.1-1 各試料の XRD プロファイル

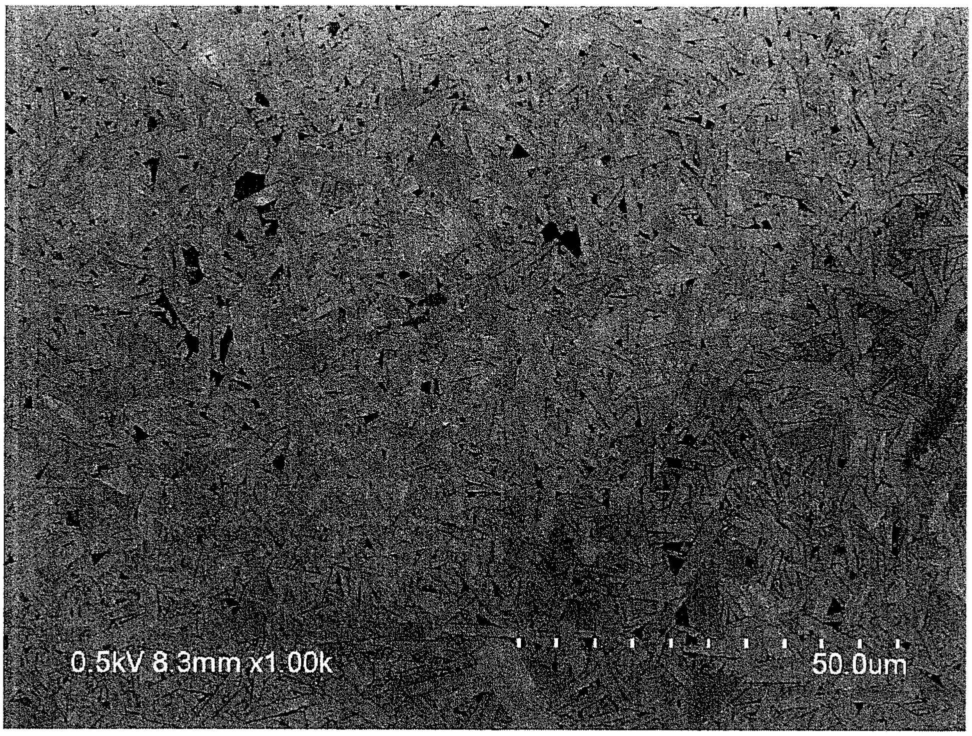


Fig.2.1-2 Al_2O_3 添加 SiC の表面微細組織（倍率：1000 倍）

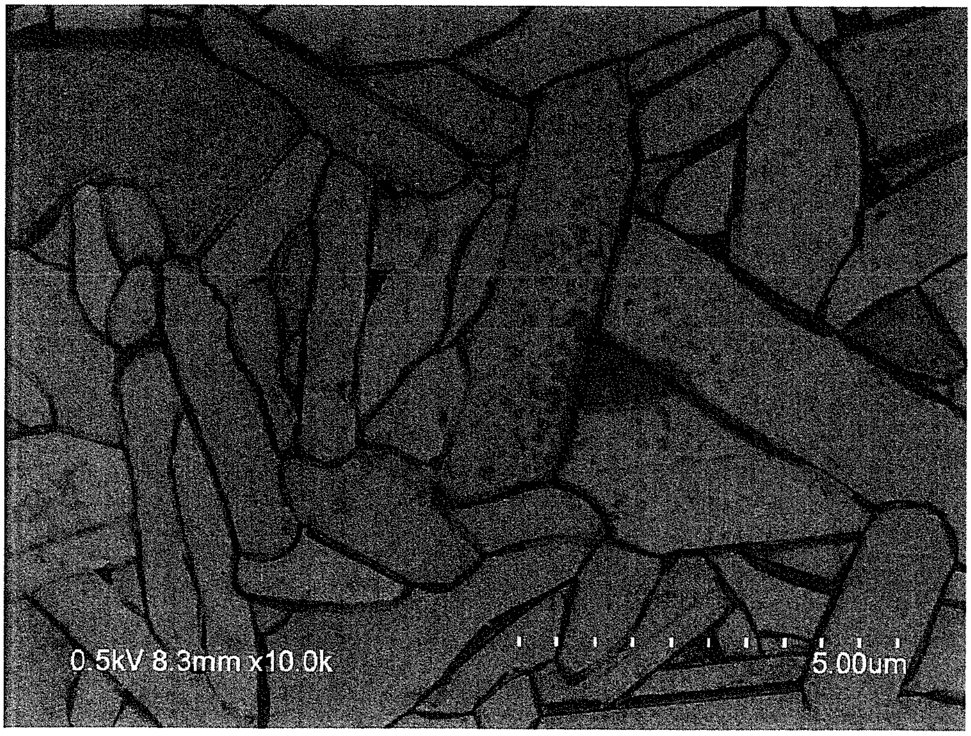


Fig.2.1-3 Al_2O_3 添加 SiC の表面微細組織（倍率：10000 倍）

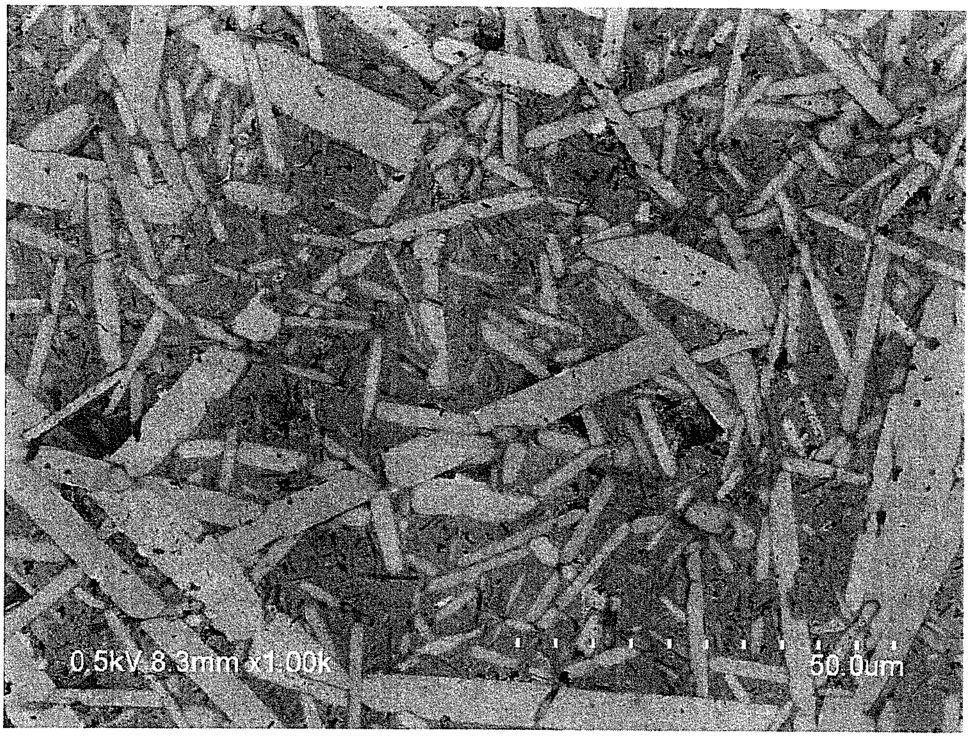


Fig.2.1-4 B_4C 添加 SiC の表面微細組織（倍率：1000 倍）

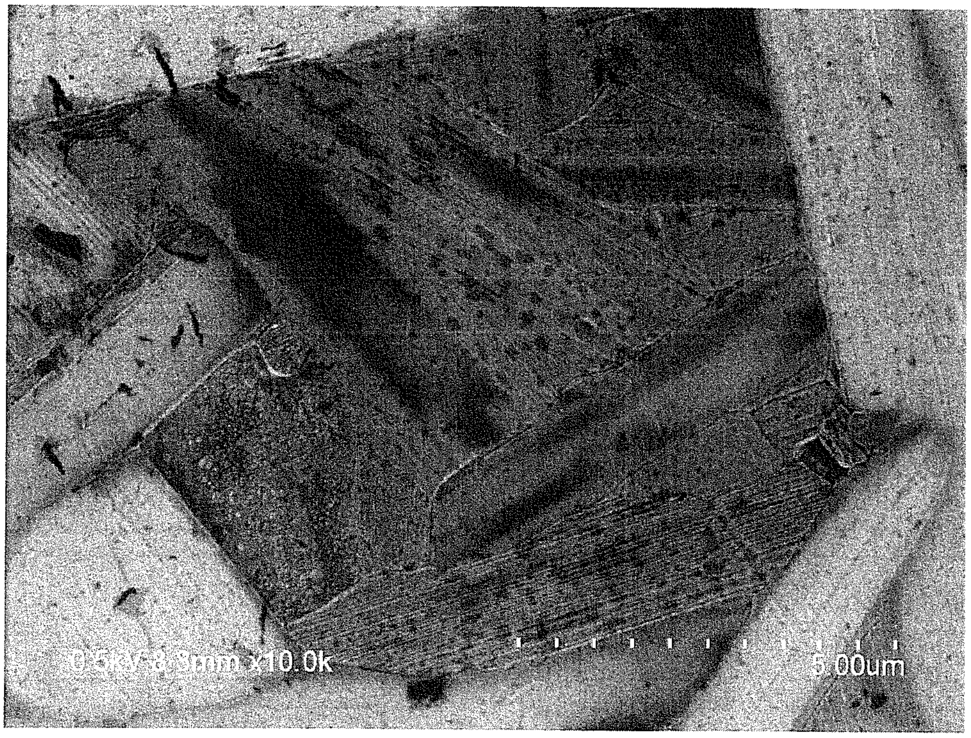


Fig.2.1-5 B_4C 添加 SiC の表面微細組織（倍率：1000 倍）

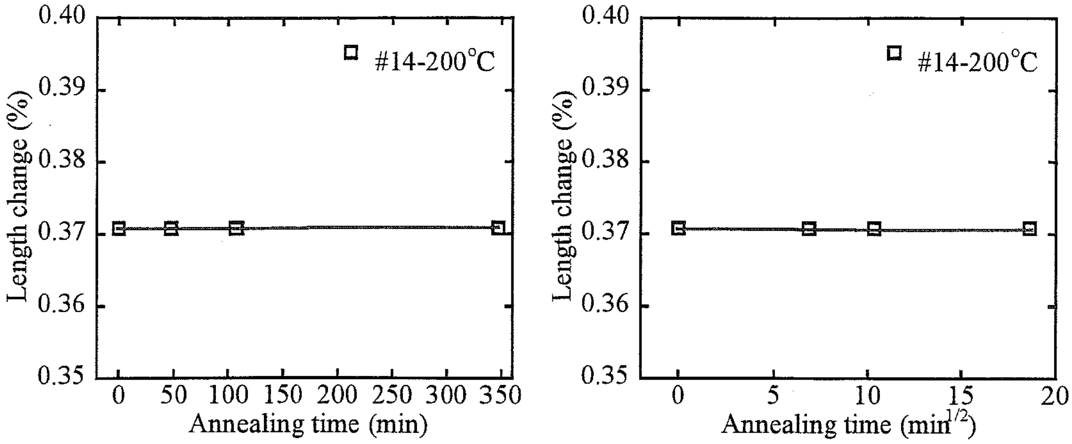


Fig.2.2-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.2-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.2　Al_2O_3 添加 SiC の 200°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

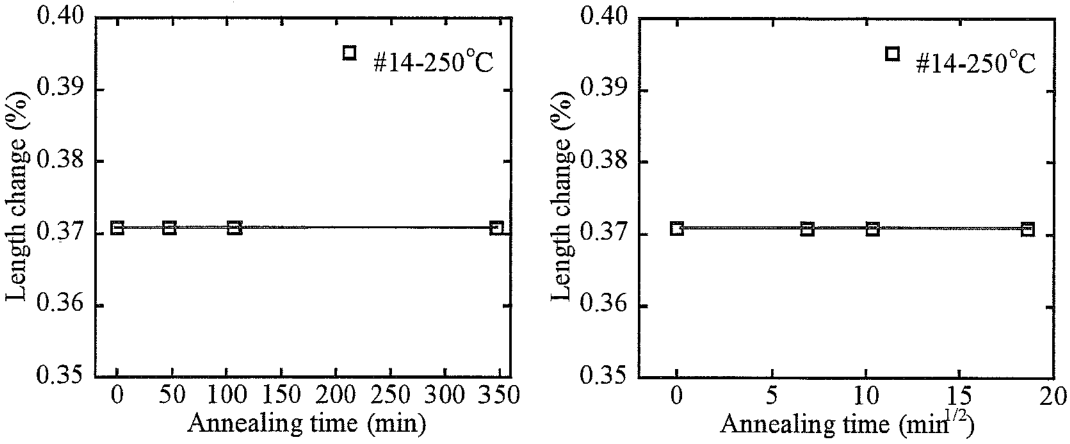


Fig.2.3-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.3-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.3　Al_2O_3 添加 SiC の 250°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

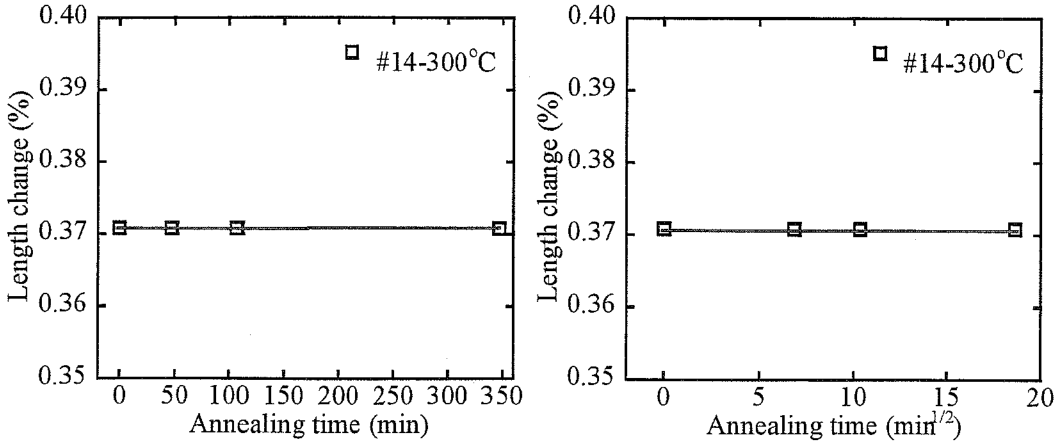


Fig.2.4-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.4-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.4　Al_2O_3 添加 SiC の 300°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

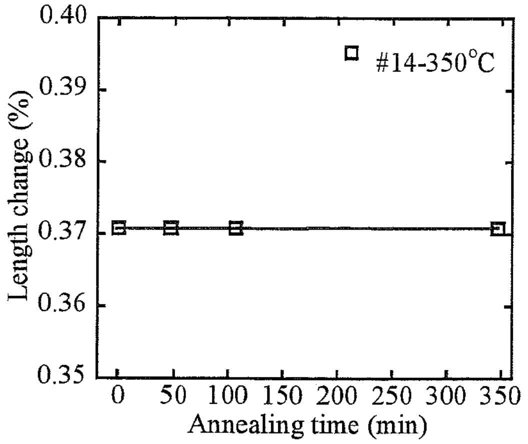


Fig.2.5-a　x 軸は保持時間

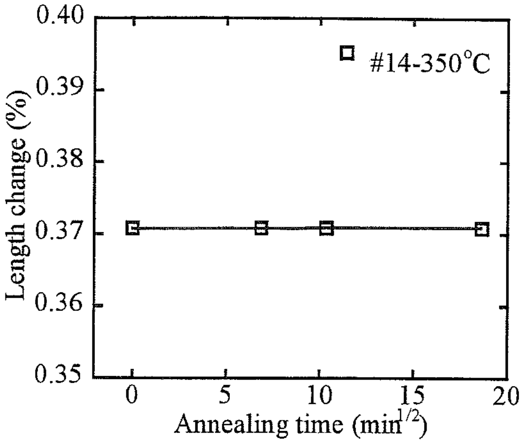


Fig.2.5-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.5　Al_2O_3 添加 SiC の 350°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

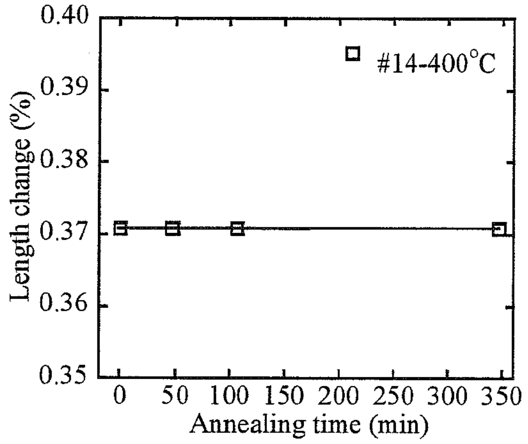


Fig.2.6-a　x 軸は保持時間

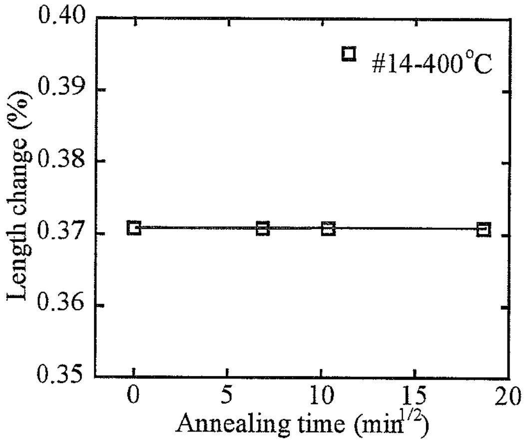


Fig.2.6-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.6　Al_2O_3 添加 SiC の 400°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

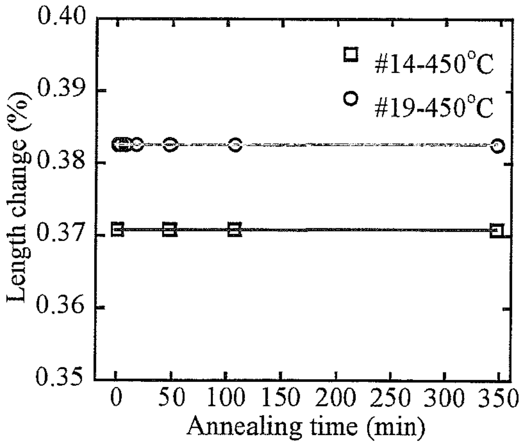


Fig.2.7-a　x 軸は保持時間

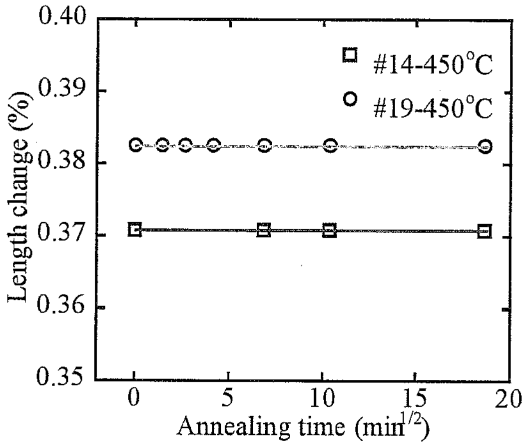


Fig.2.7-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.7　Al_2O_3 添加 SiC の 450°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

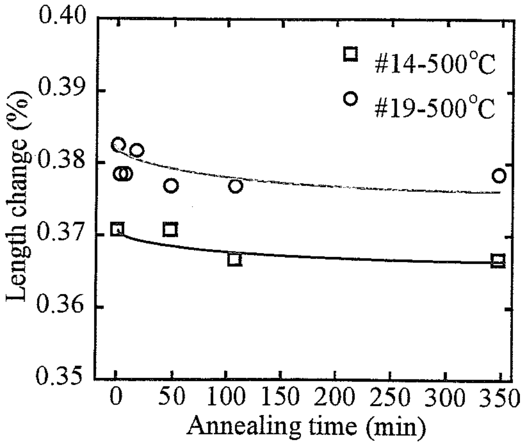


Fig.2.8-a　x 軸は保持時間

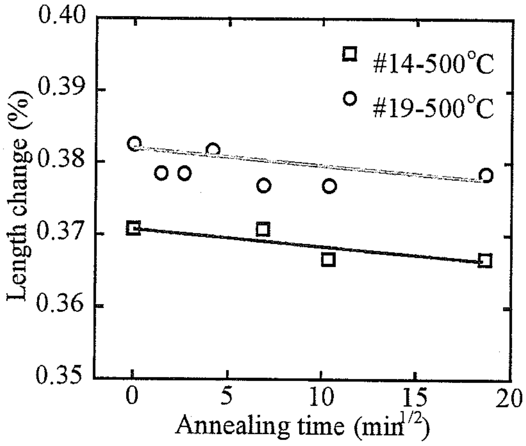


Fig.2.8-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.8　Al_2O_3 添加 SiC の 500°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

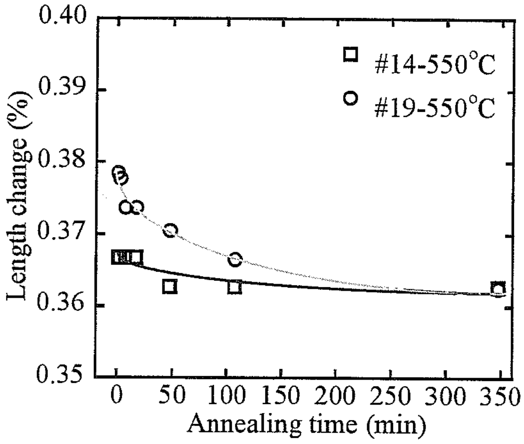


Fig.2.9-a　x 軸は保持時間

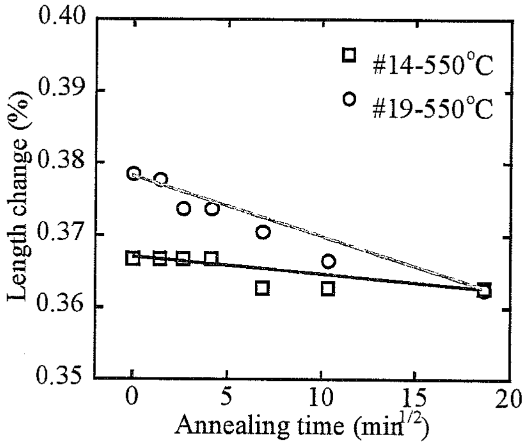


Fig.2.9-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.9　Al_2O_3 添加 SiC の 550°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

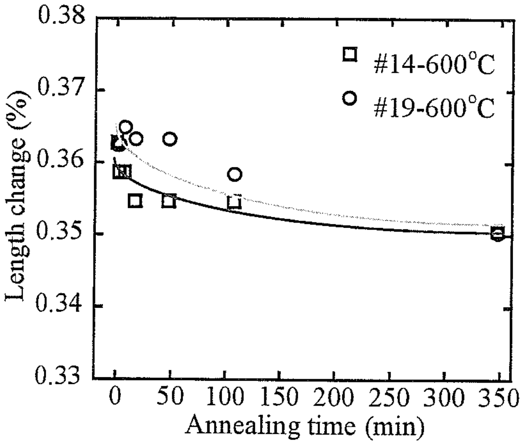


Fig.2.10-a　x 軸は保持時間

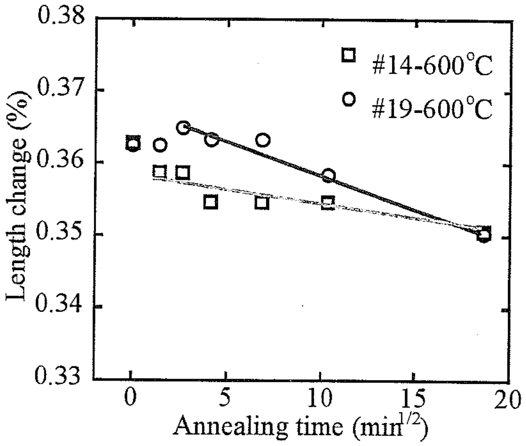


Fig.2.10-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.10　Al_2O_3 添加 SiC の 600°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

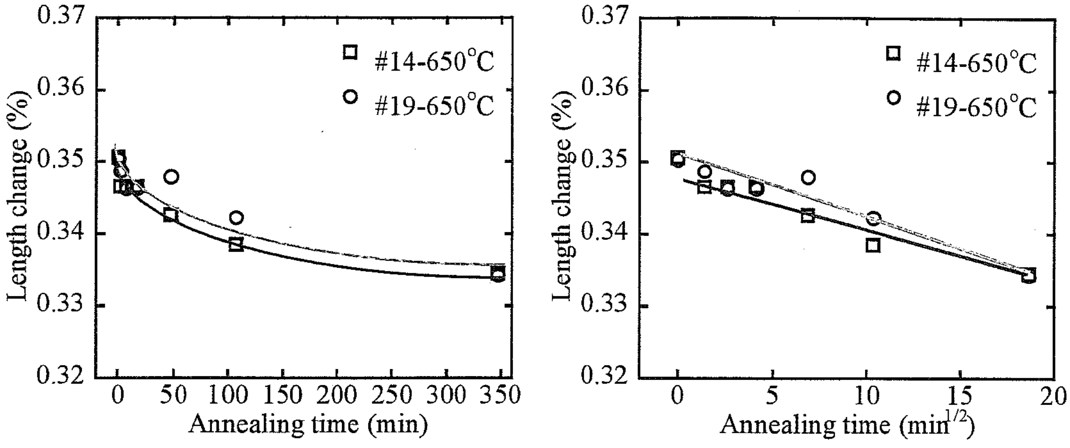


Fig.2.11-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.11-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.11　Al_2O_3 添加 SiC の 650°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

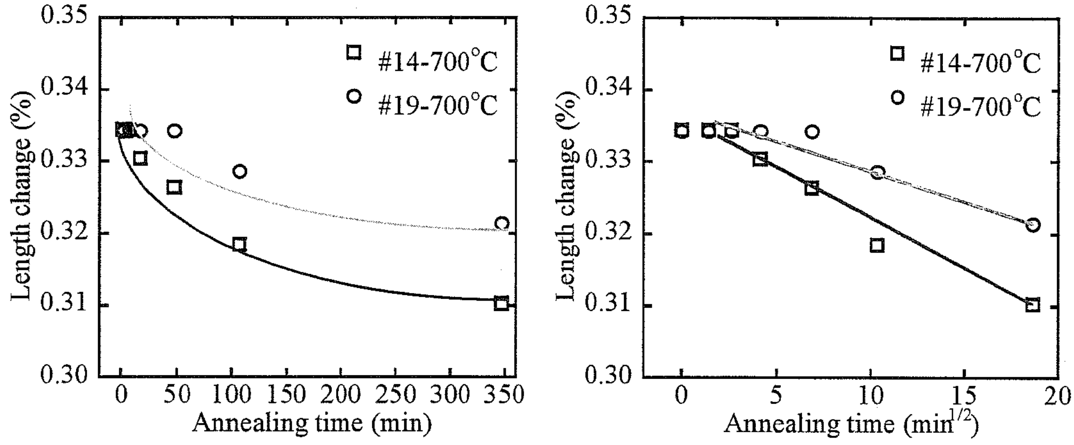


Fig.2.12-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.12-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.12　Al_2O_3 添加 SiC の 700°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

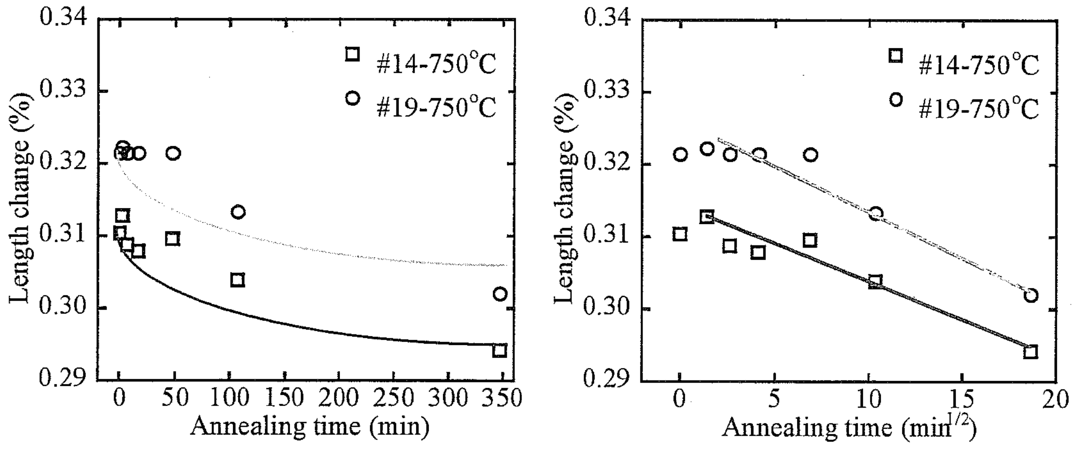
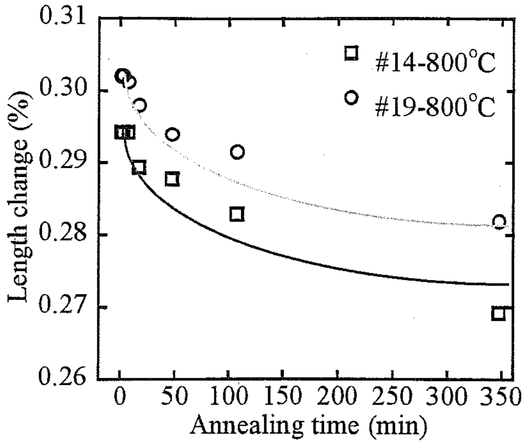


Fig.2.13-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.13-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.13　Al_2O_3 添加 SiC の 750°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



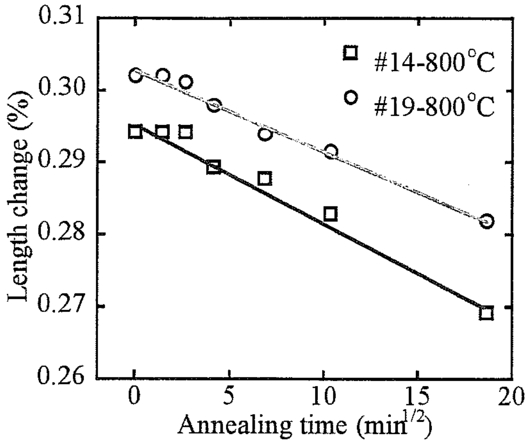
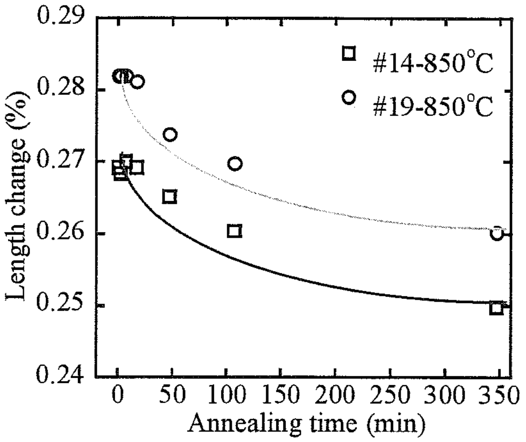


Fig.2.14-a　x 軸は保持時間　　　　Fig.2.14-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.14　Al_2O_3 添加 SiC の 800°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



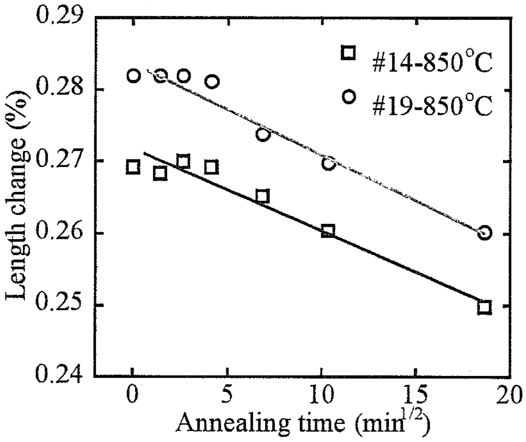
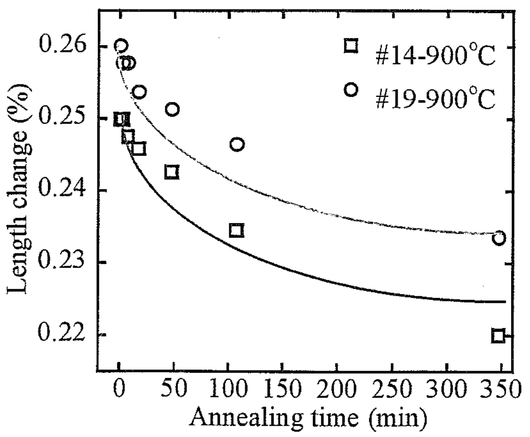


Fig.2.15-a　x 軸は保持時間　　　　Fig.2.15-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.15　Al_2O_3 添加 SiC の 850°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



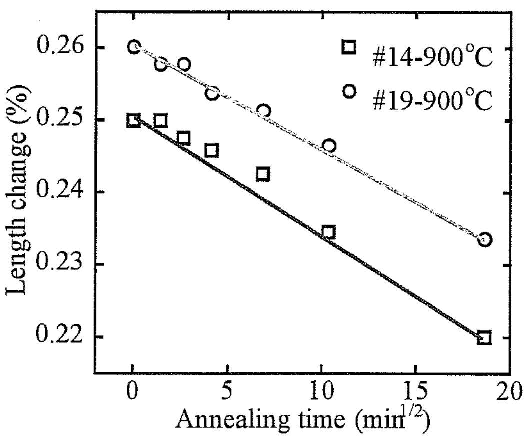
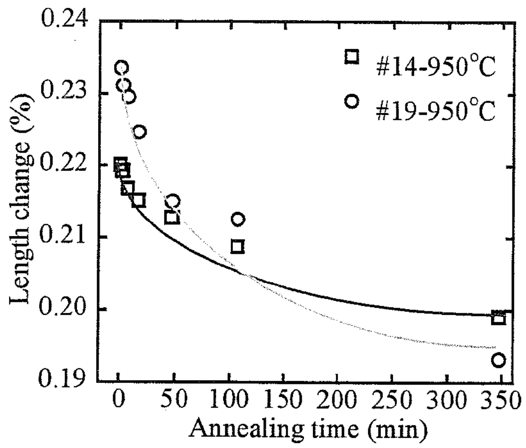


Fig.2.16-a　x 軸は保持時間　　　　Fig.2.16-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.16　Al_2O_3 添加 SiC の 900°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



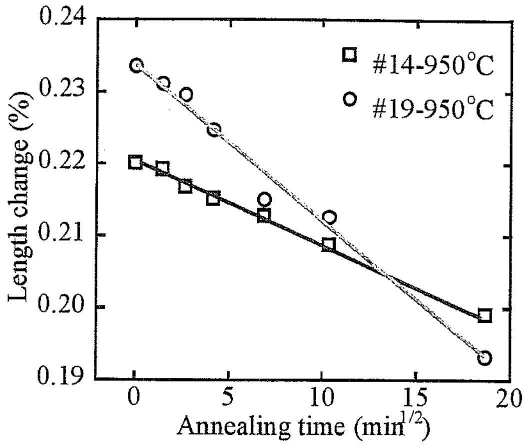
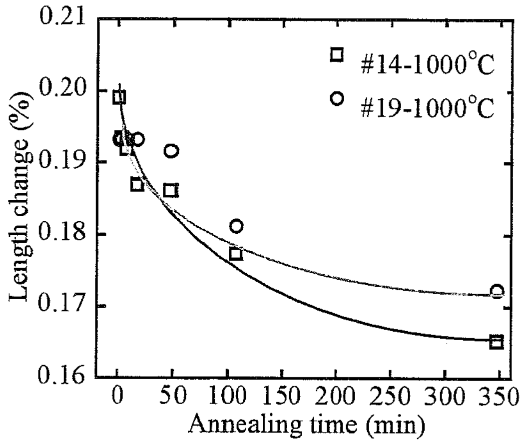


Fig.2.17-a　x 軸は保持時間

Fig.2.17-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.17　Al_2O_3 添加 SiC の 950°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



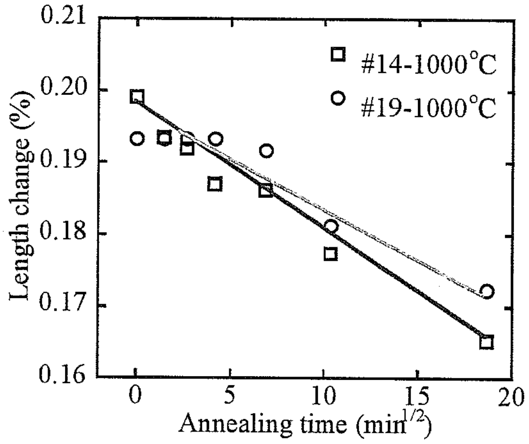
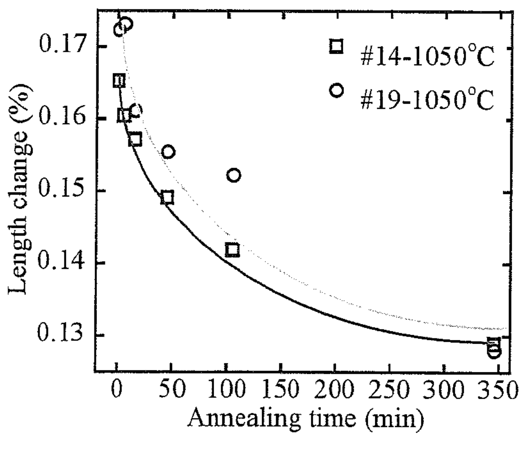


Fig.2.18-a　x 軸は保持時間

Fig.2.18-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.18　Al_2O_3 添加 SiC の 1000°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



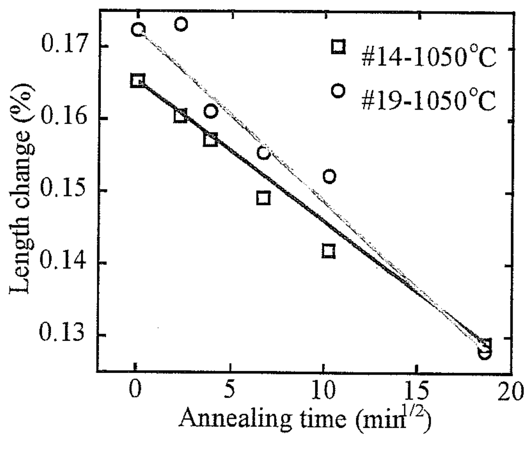


Fig.2.19-a　x 軸は保持時間

Fig.2.19-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.19　Al_2O_3 添加 SiC の 1050°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

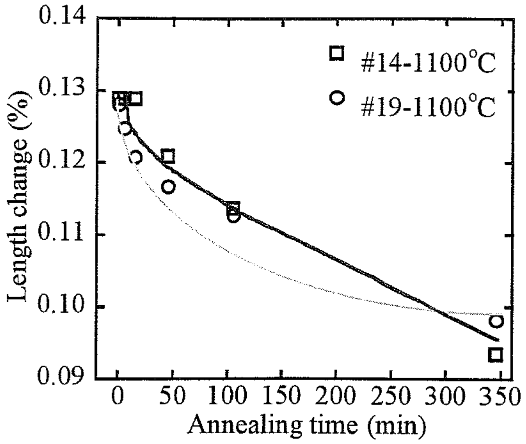


Fig.2.20-a　x 軸は保持時間

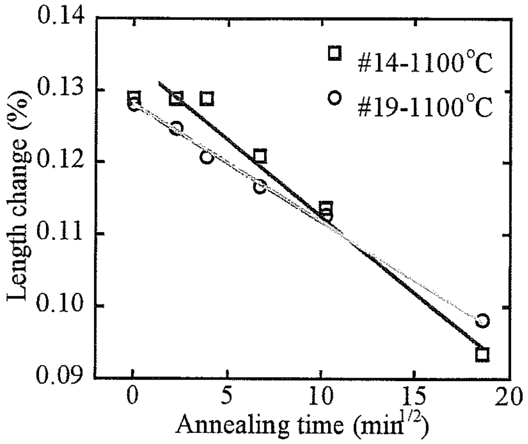


Fig.2.20-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.20　Al_2O_3 添加 SiC の 1100°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

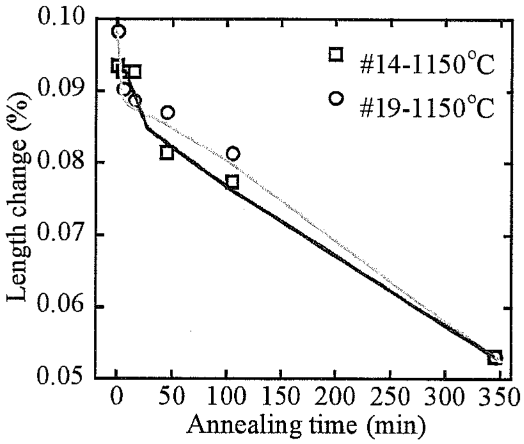


Fig.2.21-a　x 軸は保持時間

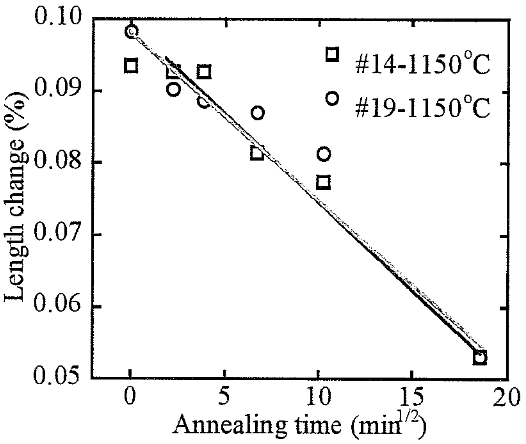


Fig.2.21-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.21　Al_2O_3 添加 SiC の 1150°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

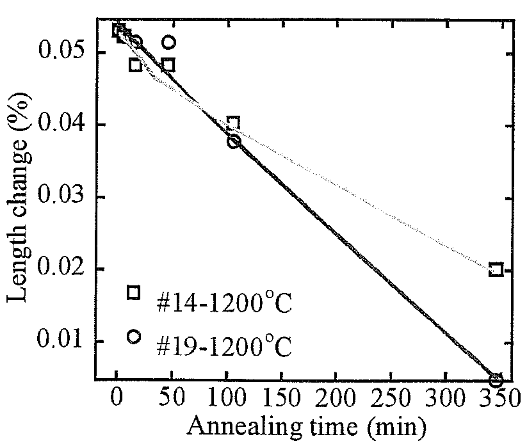


Fig.2.22-a　x 軸は保持時間

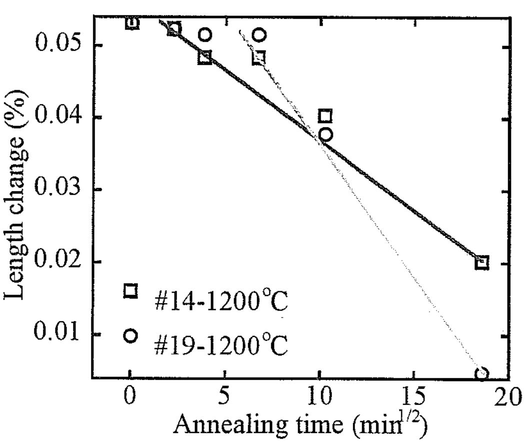


Fig.2.22-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.22　Al_2O_3 添加 SiC の 1200°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

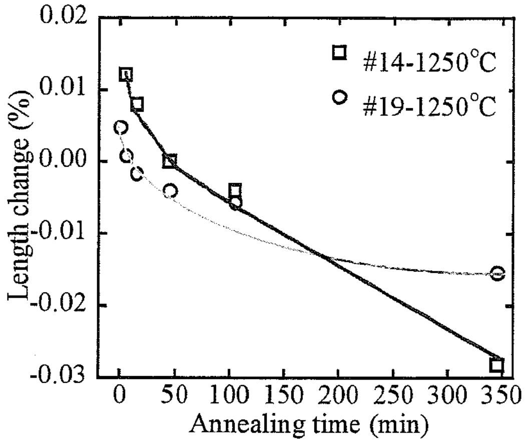


Fig.2.23-a　x 軸は保持時間

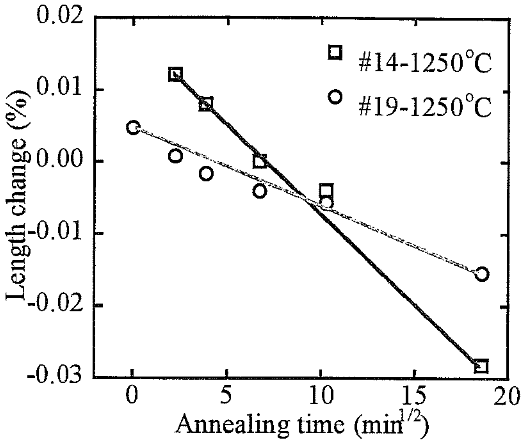


Fig.2.23-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.23　Al_2O_3 添加 SiC の 1250°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

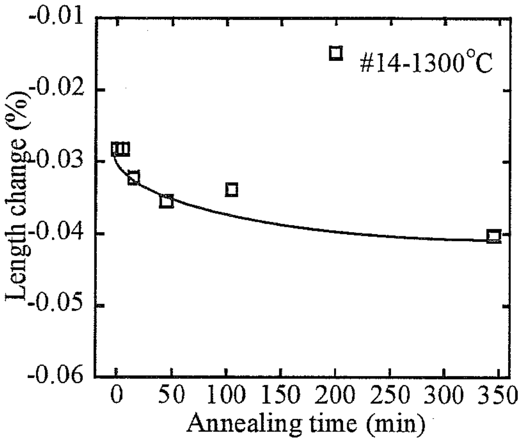


Fig.2.24-a　x 軸は保持時間

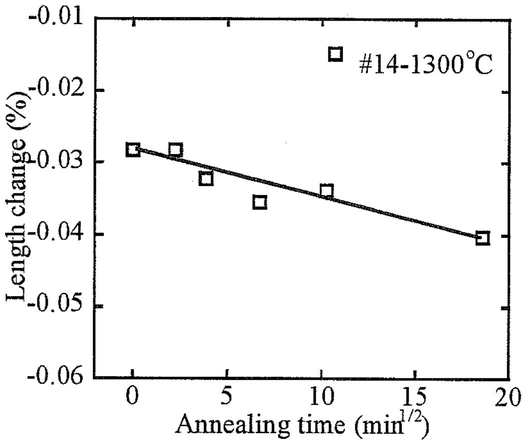


Fig.2.24-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.24　Al_2O_3 添加 SiC の 1300°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

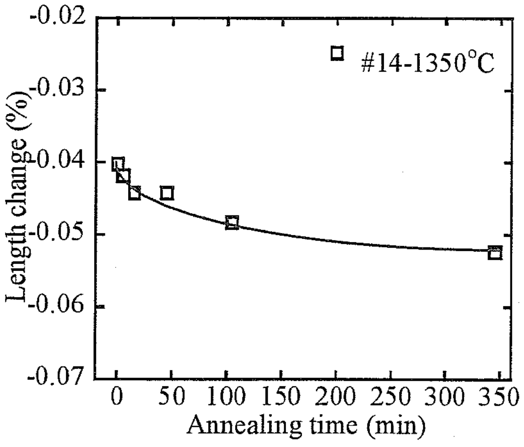


Fig.2.25-a　x 軸は保持時間

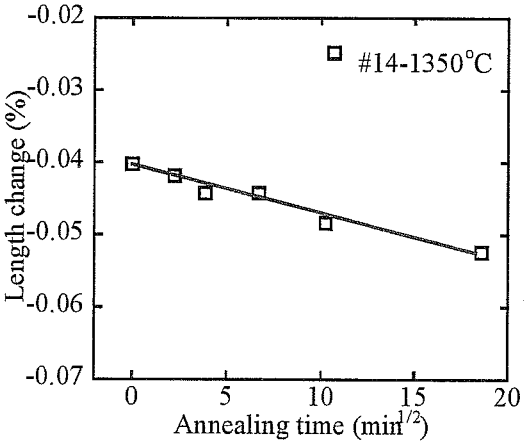


Fig.2.25-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.25　Al_2O_3 添加 SiC の 1350°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

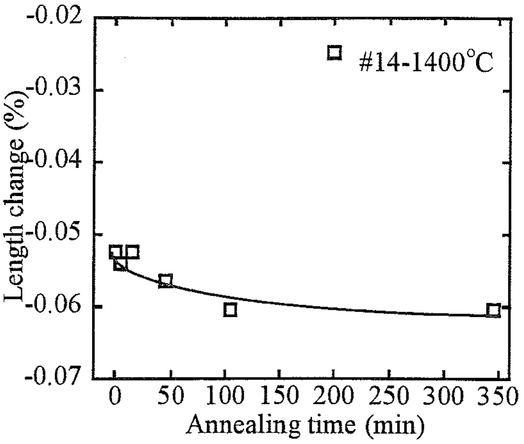


Fig.2.26-a　x 軸は保持時間

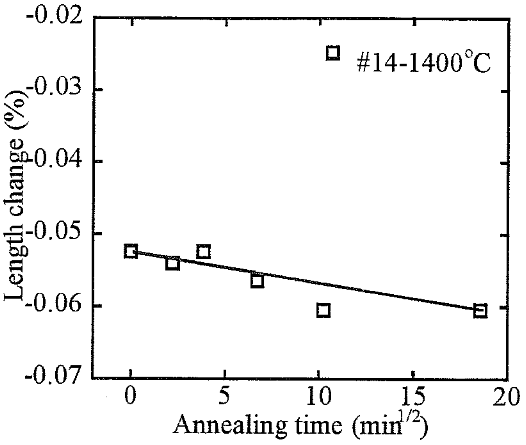


Fig.2.26-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.26　Al_2O_3 添加 SiC の 1400°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

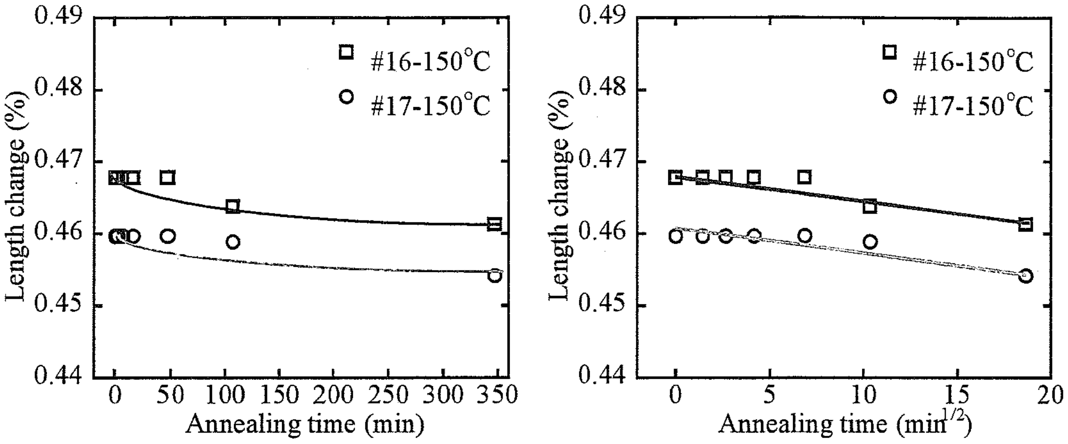


Fig.2.27-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.27-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.27　B_4C 添加 SiC の 150°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

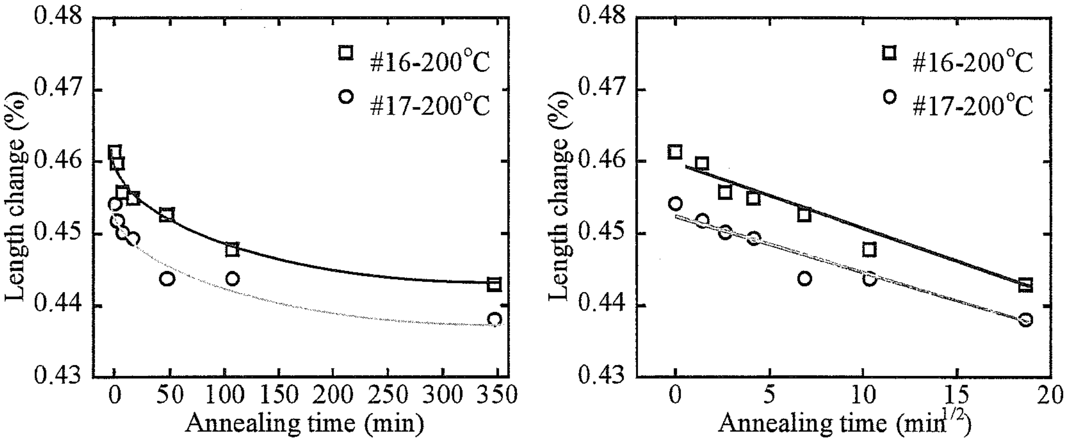


Fig.2.28-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.28-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.28　B_4C 添加 SiC の 200°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

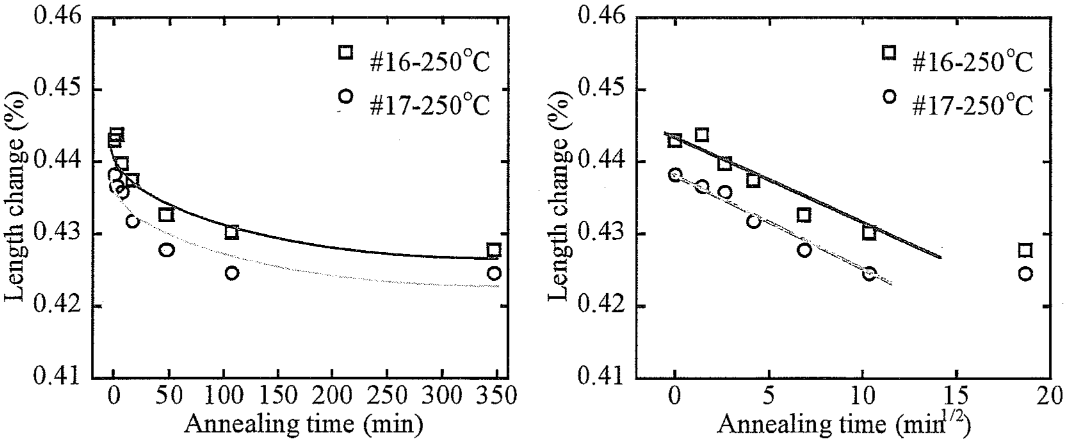


Fig.2.29-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.29-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.29　B_4C 添加 SiC の 250°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

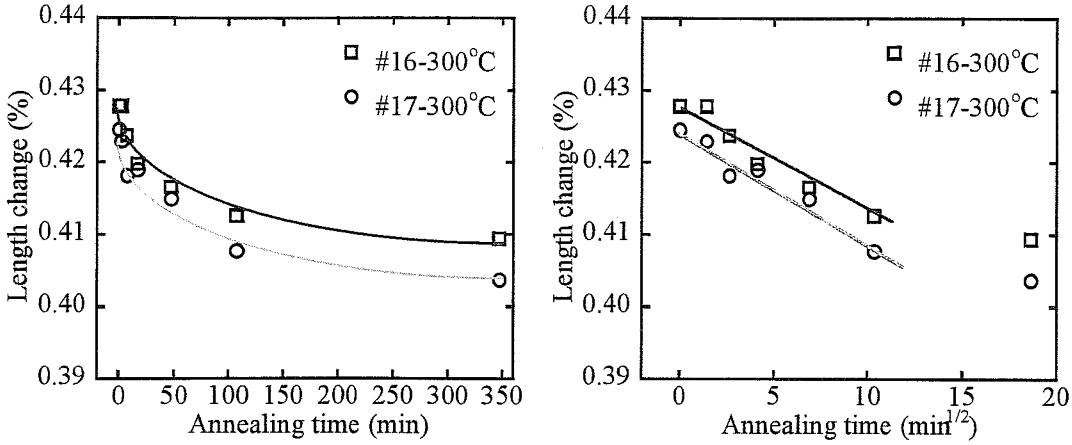


Fig.2.30-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.30-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.30　B_4C 添加 SiC の 300°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

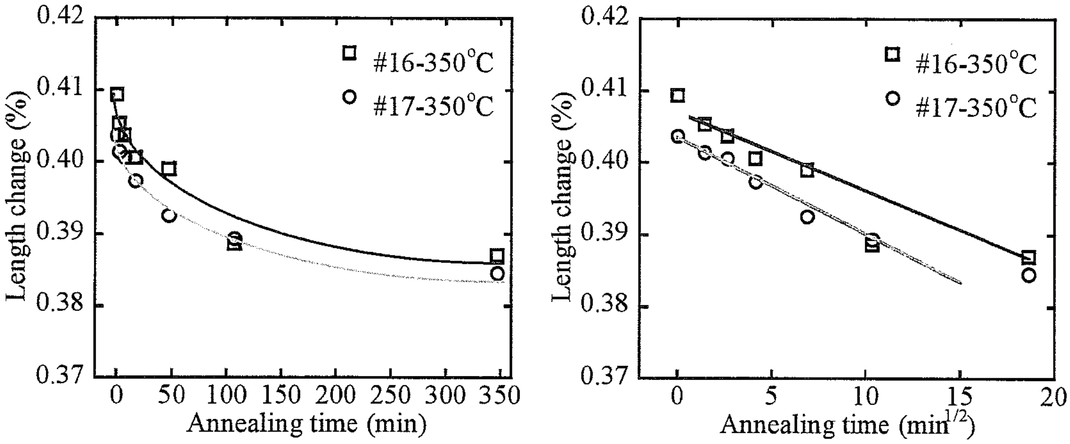


Fig.2.31-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.31-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.31　B_4C 添加 SiC の 350°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

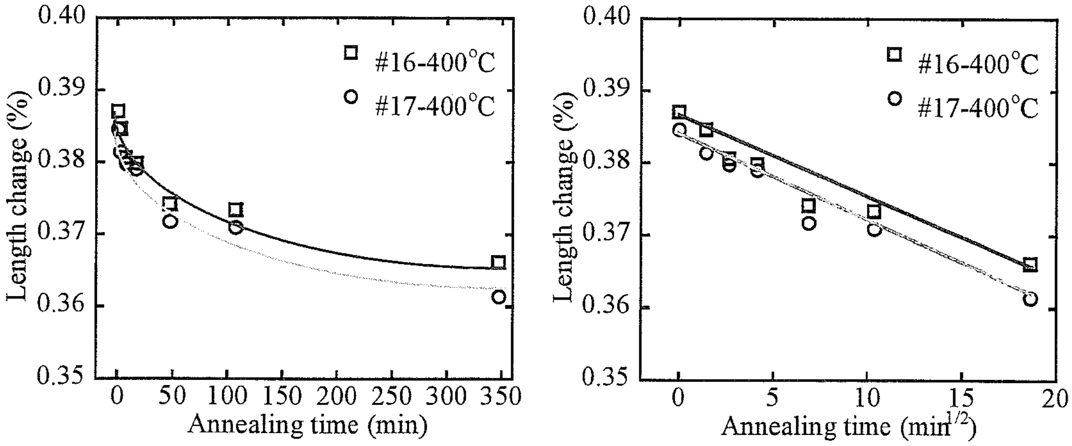
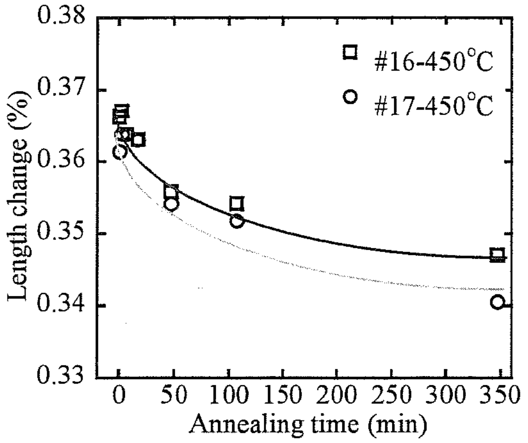


Fig.2.32-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.32-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.32　B_4C 添加 SiC の 400°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



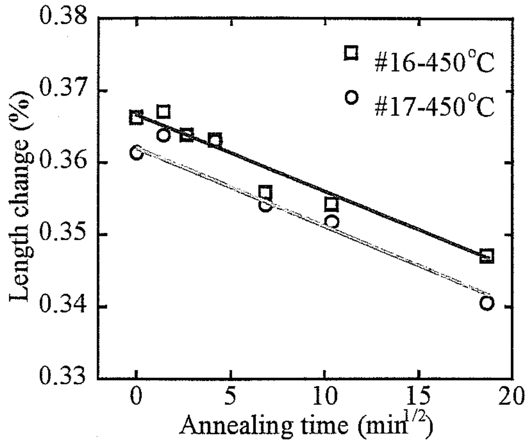
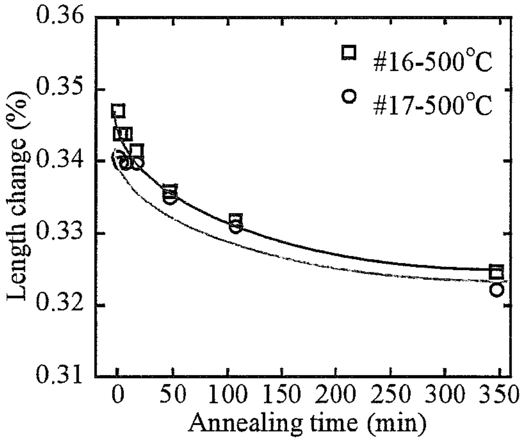


Fig.2.33-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.33-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.33　B_4C 添加 SiC の 450°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



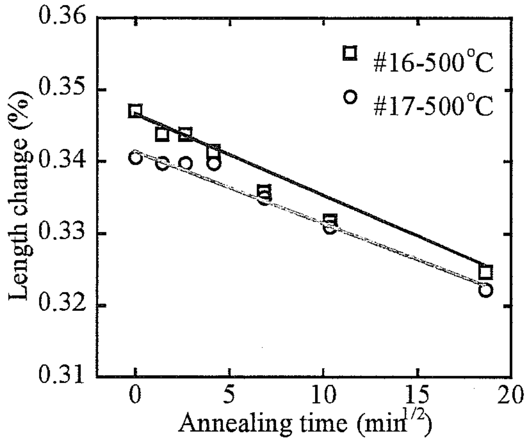
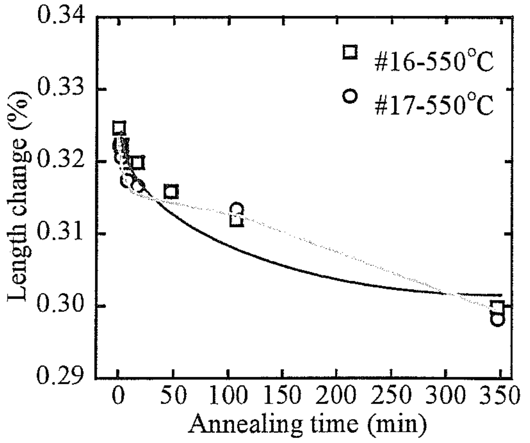


Fig.2.34-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.34-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.34　B_4C 添加 SiC の 500°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



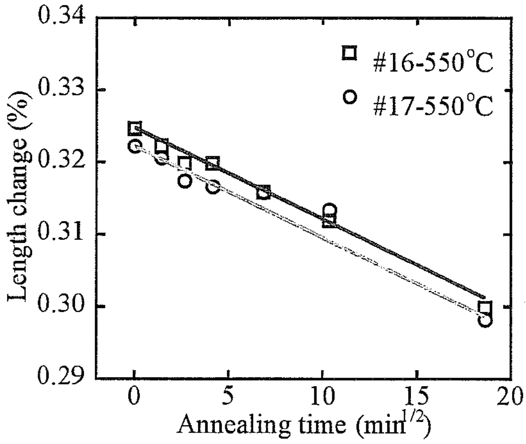


Fig.2.35-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.35-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.35　B_4C 添加 SiC の 550°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

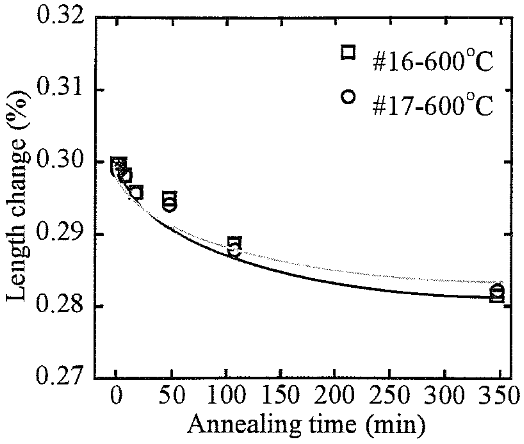


Fig.2.36-a　x 軸は保持時間

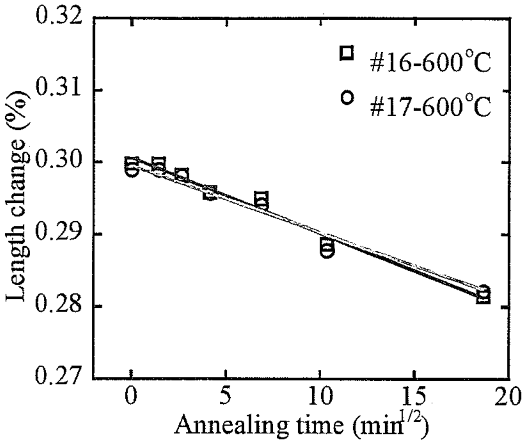


Fig.2.36-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.36　B_4C 添加 SiC の 600°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

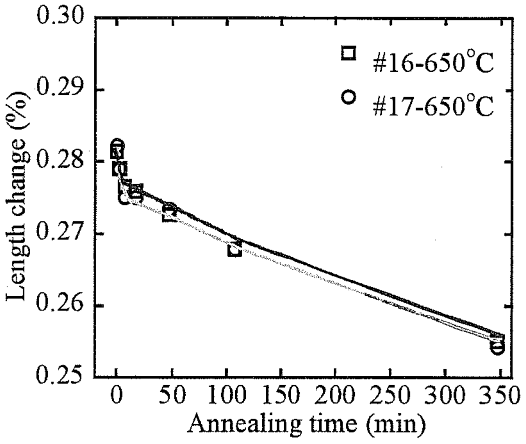


Fig.2.37-a　x 軸は保持時間

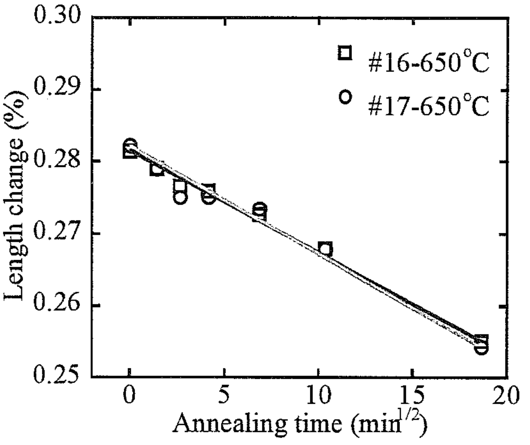


Fig.2.37-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.37　B_4C 添加 SiC の 650°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

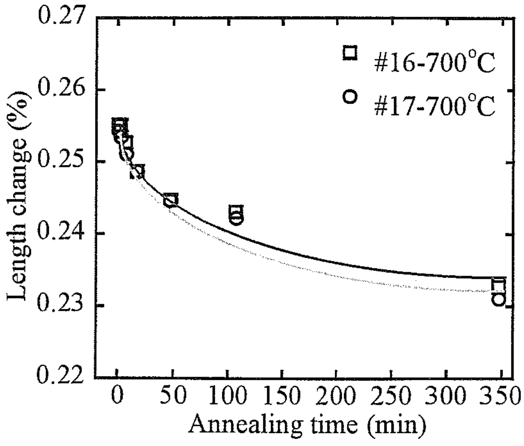


Fig.2.38-a　x 軸は保持時間

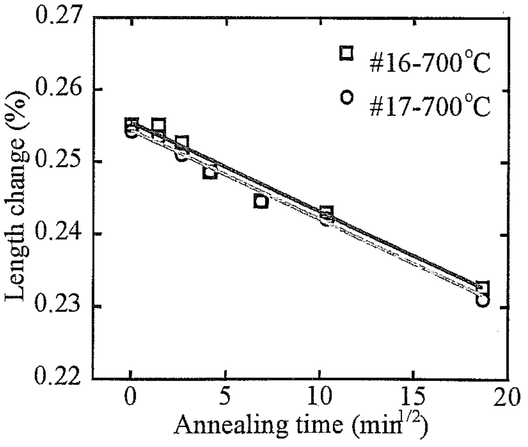


Fig.2.38-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.38　B_4C 添加 SiC の 700°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

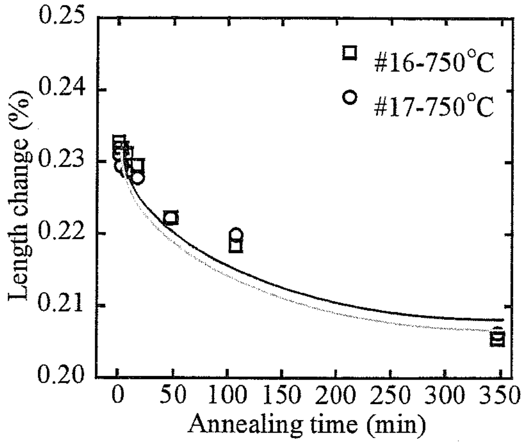


Fig.2.39-a　x 軸は保持時間

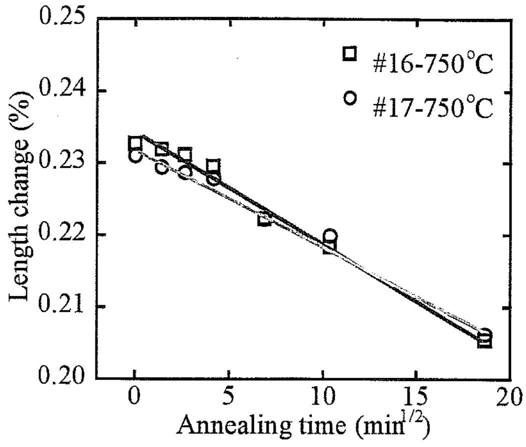


Fig.2.39-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.39　B_4C 添加 SiC の 750°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

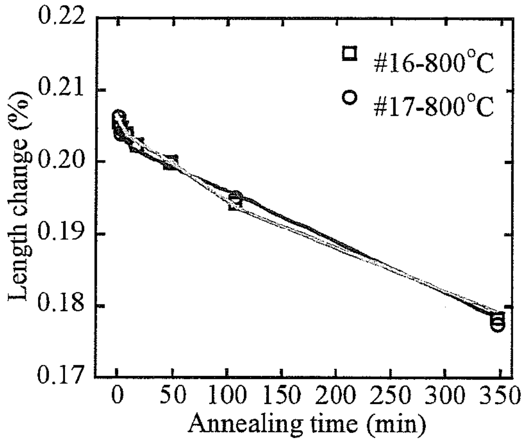


Fig.2.40-a　x 軸は保持時間

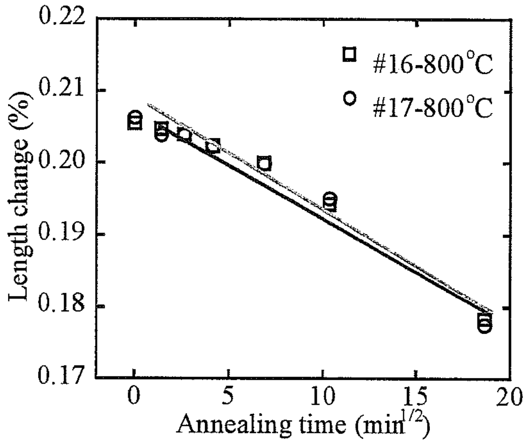


Fig.2.40-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.40　B_4C 添加 SiC の 800°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

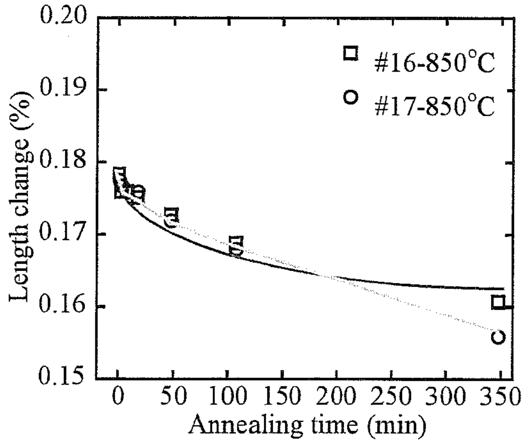


Fig.2.41-a　x 軸は保持時間

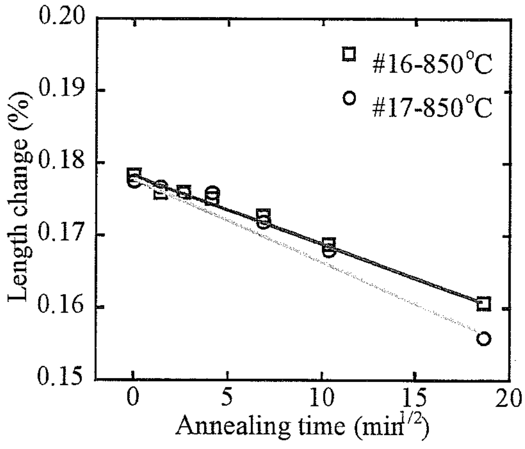
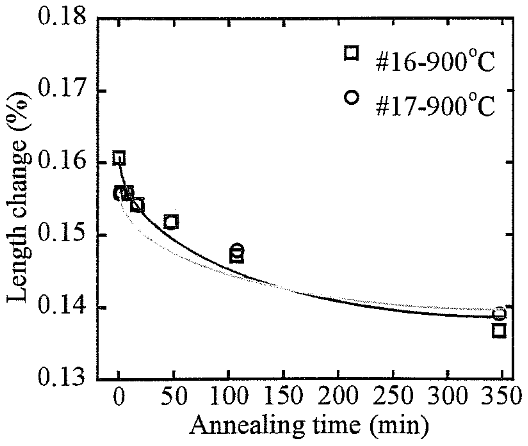


Fig.2.41-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.41　B_4C 添加 SiC の 850°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



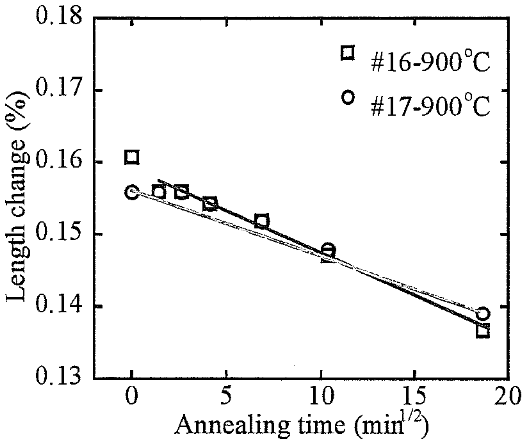
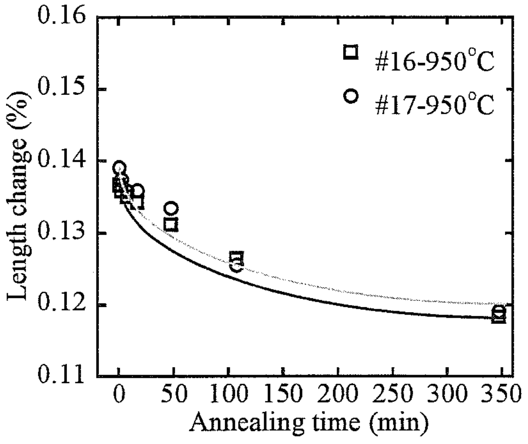


Fig.2.42-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.42-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.42　B_4C 添加 SiC の 900°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



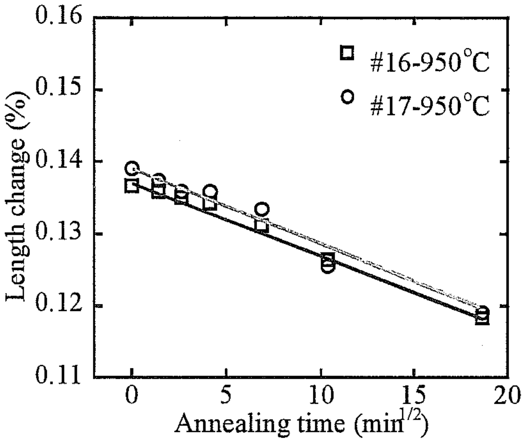
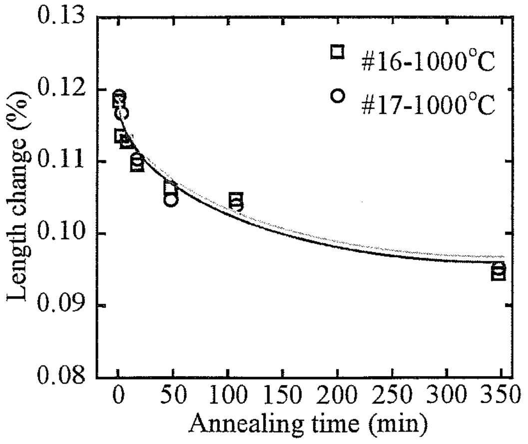


Fig.2.43-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.43-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.43　B_4C 添加 SiC の 950°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



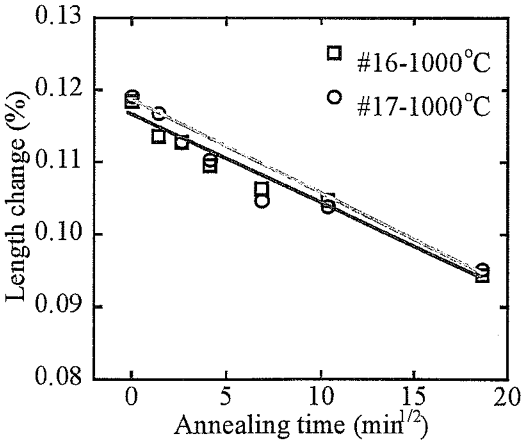


Fig.2.44-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.44-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.44　B_4C 添加 SiC の 1000°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

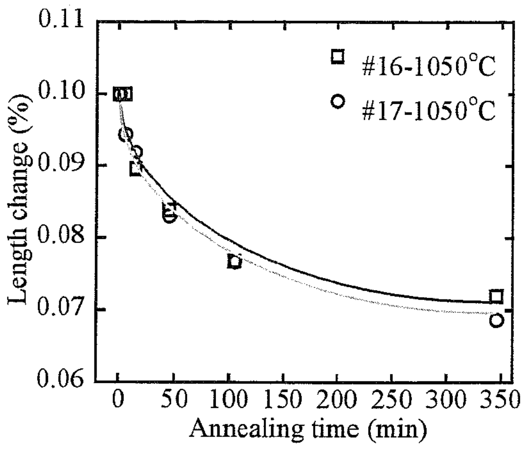


Fig.2.45-a　x 軸は保持時間

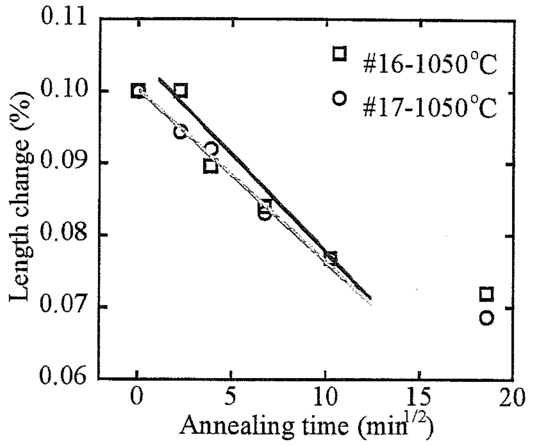


Fig.2.45-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.45　B_4C 添加 SiC の 1050°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

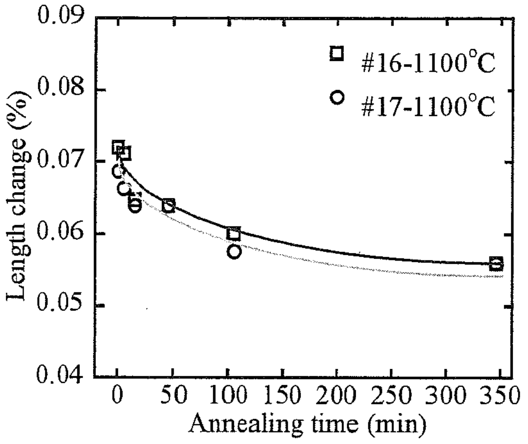


Fig.2.46-a　x 軸は保持時間

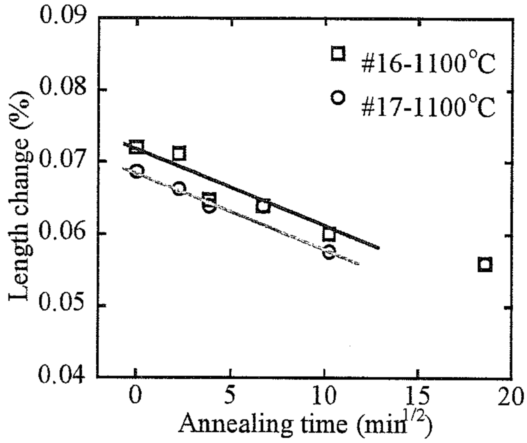


Fig.2.46-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.46　B_4C 添加 SiC の 1100°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

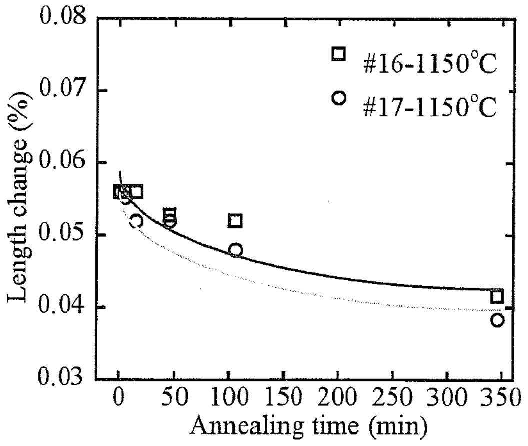


Fig.2.47-a　x 軸は保持時間

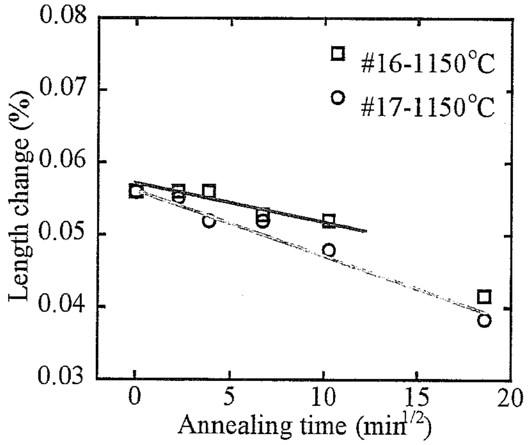


Fig.2.47-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.47　B_4C 添加 SiC の 1150°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

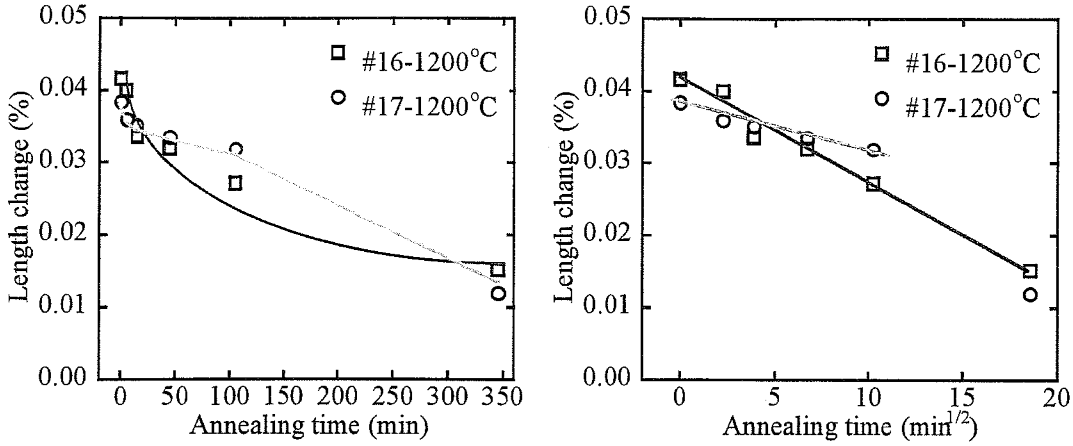


Fig.2.48-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.48-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.48　B_4C 添加 SiC の 1200°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

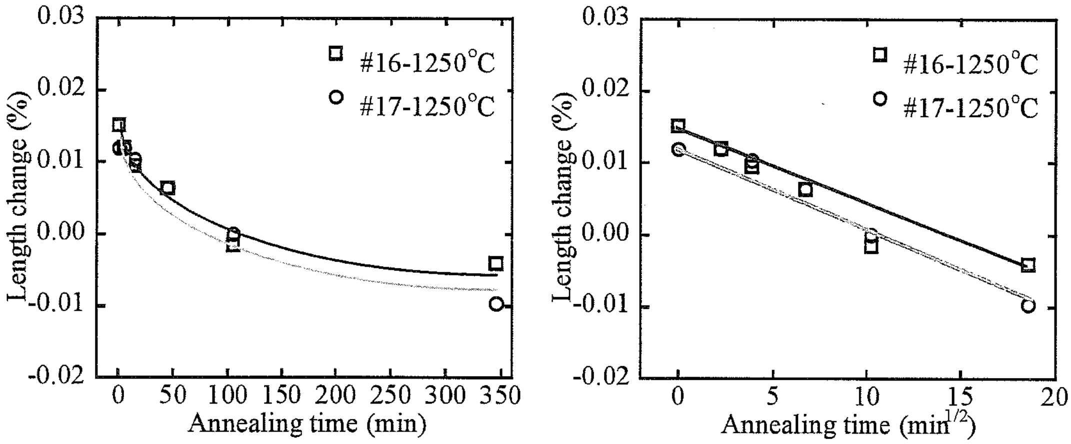


Fig.2.49-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.49-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.49　B_4C 添加 SiC の 1250°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

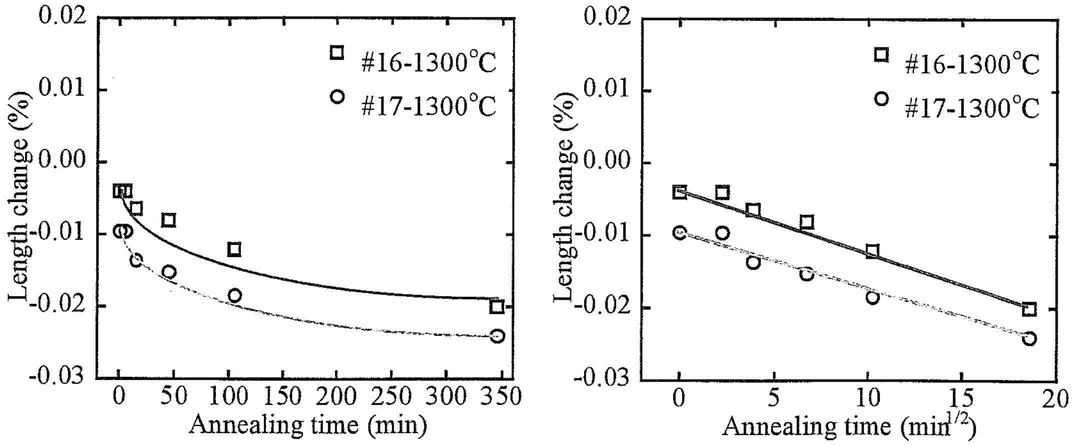
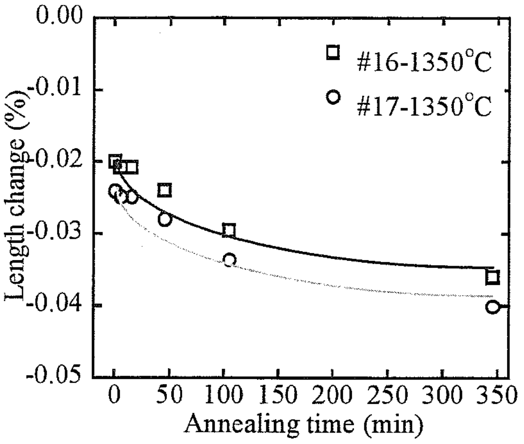


Fig.2.50-a　x 軸は保持時間　　　Fig.2.50-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.50　B_4C 添加 SiC の 1300°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



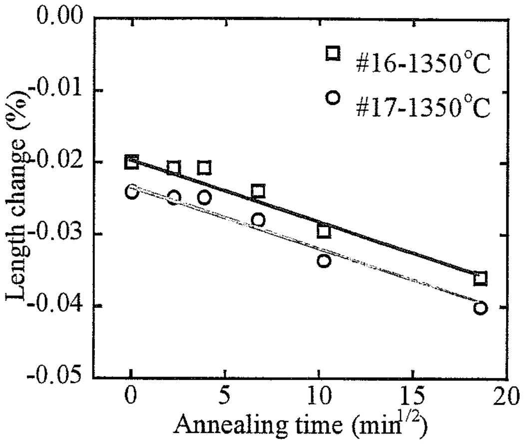
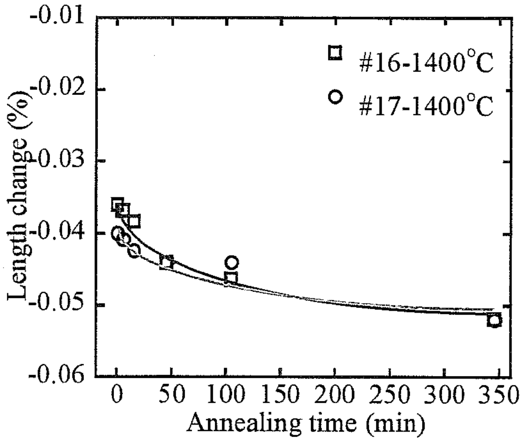


Fig.2.51-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.51-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.51　B_4C 添加 SiC の 1350°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



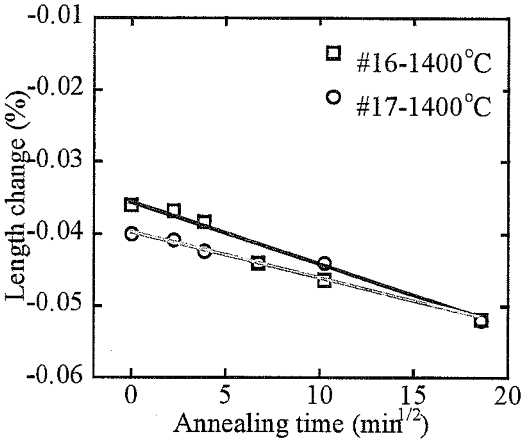


Fig.2.52-a　x 軸は保持時間　　Fig.2.52-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.2.52　B_4C 添加 SiC の 1400°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

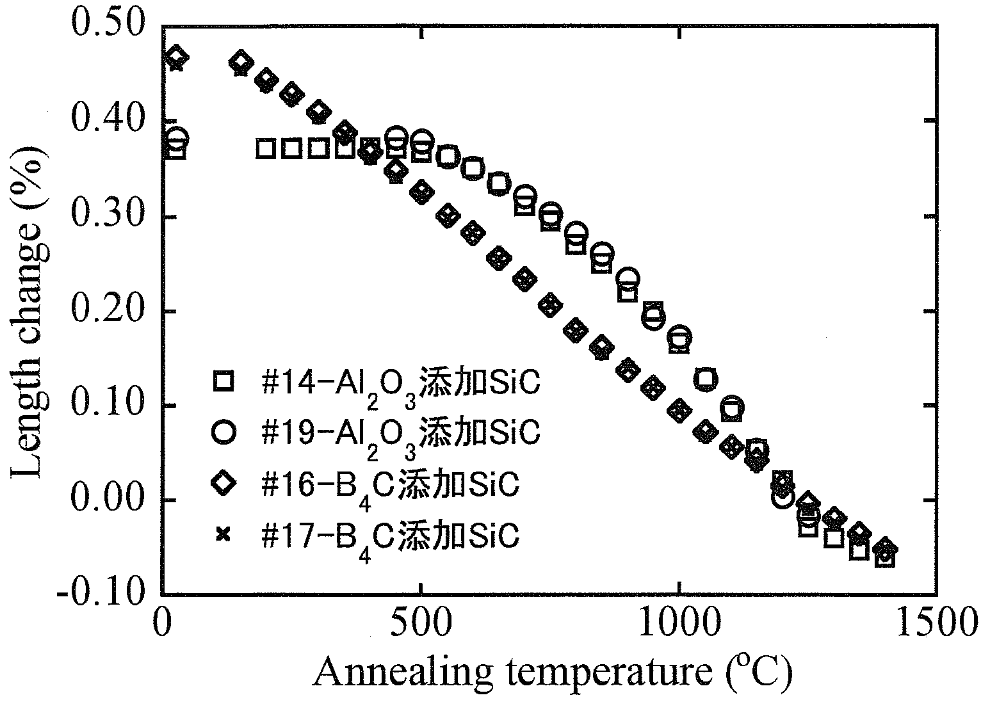


Fig.2.53　等温アニール保持時間累計で 347 分（アニール温度 1050°C 以降は 345 分）における、等時アニールによる巨視的寸法変化

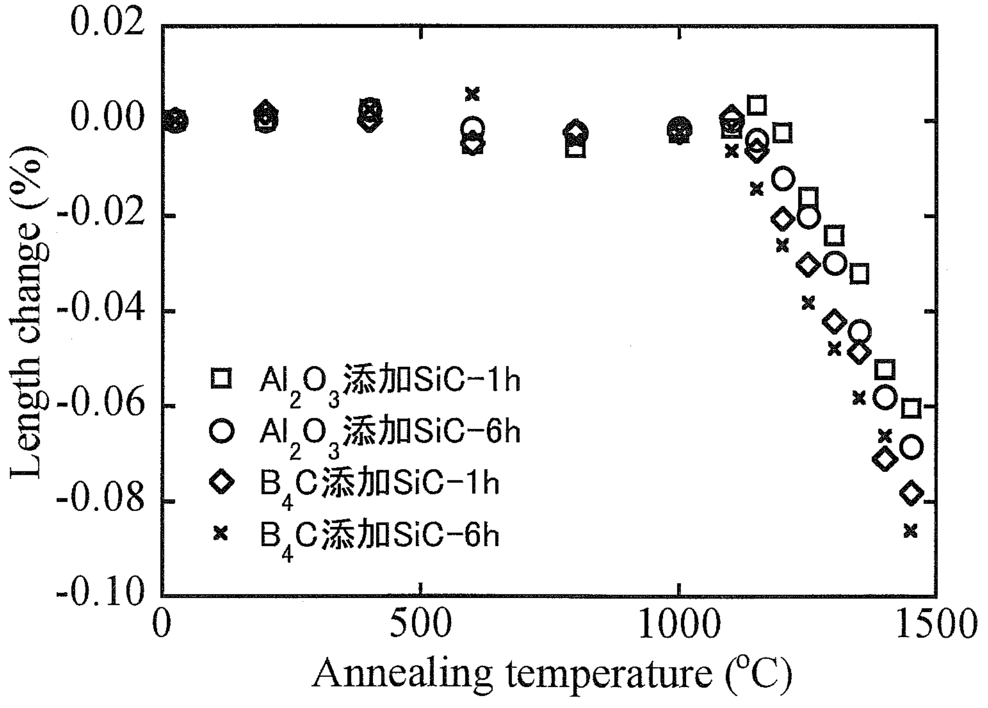


Fig.2.54　保持時間 1 時間、また累計で 6 時間（1 時間+ 5 時間）における未照射試料の等時アニールによる巨視的寸法変化

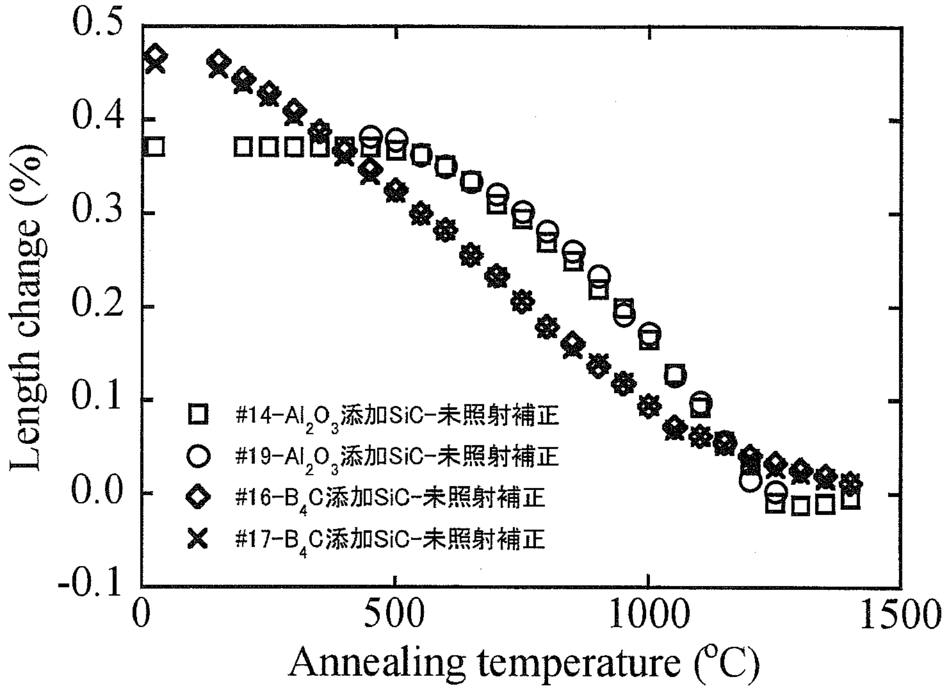


Fig.2.55　等温アニール保持時間累計で 347 分（アニール温度 1050°C 以降は 345 分）に対する、高温部分における未照射試料の収縮を補正した等時アニールによる巨視的寸法変化

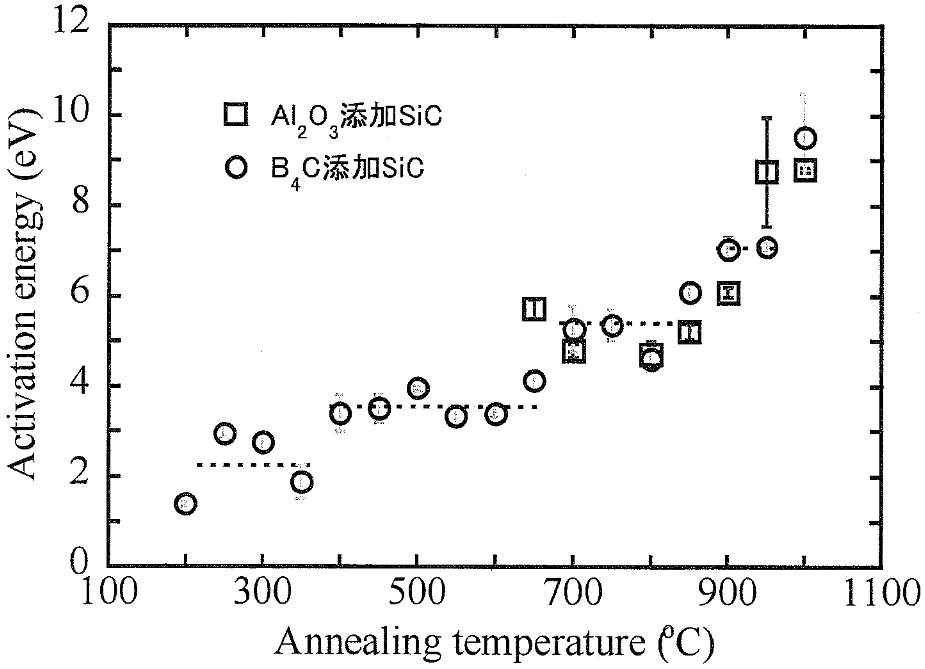


Fig.2.56　巨視的寸法変化の等時、等温アニールより求めた回復の活性化エネルギー

第 3 章

熱拡散率変化の測定と解析

3-1　はじめに

熱は、温度勾配に従い高温域から低温域に伝わる。この熱の伝播は大きく分けて伝導と輻射の２つの形態が存在する[3-1]。伝導は、物質を通しての熱の移動であり、微視的にいえば、分子、原子、または粒子の運動が熱を伝える。輻射は熱エネルギーが電磁波となって放出し、また到達した電磁波を吸収して内部エネルギーとする現象である。さらに、熱エネルギーの蓄えられている物質がある場所から他の場所へ移動することにより熱が伝わる現象を対流というが、これは移動しつつある媒質中の伝導および輻射と見ることができる。

熱の伝導において、物質中の熱の輸送に関する要因はいくつか存在し、それらを媒介する粒子（量子化されている）はフォノン（弾性波）、フォトン（電磁波）、電子（プラズモン：電子の集団的波動、ポーラロン：電子の弾性的変形）、エキシントン（励起子）、マグノン（磁化の波動）、イオンなどである。絶縁性セラミックスは一般には伝導電子がなく、熱の担体としてはフォノンのみが考えられる[3-1]。中性子照射により生じた点欠陥や面欠陥の周囲にはひずみ場ができるため、フォノンを散乱する。つまり、欠陥によって熱拡散率は低下する。これは、特に空孔の存在が及ぼす影響が大きい[3-2]。

この章では中性子照射された SiC を順次昇温しながら各温度で等温アニールし、熱拡散率の変化を測定した結果について述べる。等温アニールによる熱拡散率の変化は、主として空孔濃度の変化に対応すると考え、点欠陥の回復挙動を検討した。

3-2　固体中の熱拡散について

物質に温度勾配があると、熱は物質の高温側から低温側に流れる。ある方向（x 方向）に流れる単位面積および単位時間当たりの熱流束 Q は、x 方向の温度勾配 dT/dx に比例し、次式で表される。

$$Q = -\kappa\left(\frac{dT}{dx}\right) \tag{3-1}$$

ここで、比例定数□は熱伝導率と呼ばれ、熱伝導の難易度を表す。熱伝導率κは、熱拡散率αと

$$\kappa = \alpha\rho C \tag{3-2}$$

の関係にある。ここで、ρは密度、C は物質の比熱容量をあらわす[3-3]。

絶縁性セラミックスの熱は、主に格子振動により伝わり、この熱振動は、波動性と粒子性をもつ。波動性は格子の弾性波として現れ、粒子性はフォノンの準粒子性に現れる。

フォノンは結晶全体の原子の変位と関係し、格子全体の性質と結びついている。そこで個々の原子の振動全体を、原子全体に結び付けている振動の粒子、つまりフォノンの集団（の重ね合わせ）であるとして取り扱ってもよい。したがって、結晶の温度が上昇すると、格子振動の振幅が増大するという代わりに、結晶中のフォノンの数が増大すると見なせる。

いま、絶縁体結晶の左端を高温に、右端を低温にする。その結果、左端のフォノンの密度は右端におけるそれよりも高くなる。これらのフォノンは気体分子の運動と同じように無秩序に音速 v_p で動きまわっている。その一つ一つのフォノンはブラウン運動のような動きをしながら左端から右端に達する。そして遂にはフォノンの密度はどこでも同じ密度になる。

フォノンが衝突または散乱されながら移動するとき、衝突と衝突の間の自由に進みうる距離を自由行路（または自由行程）といい、その自由行路の平均の距離を平均自由行路と呼び l_p で表す。

いま単位面積 S を左から右へ通過するフォノンは、位置 x におけるフォノンの全エネルギーを $E(x)$、その数密度を $n_p(x)$とすると、単位時間に単位面積 S を左から右に通過する正味の熱エネルギーQ は

$$Q = -\frac{1}{3}v_p l_p \frac{dE}{dT}\frac{dT}{dx} \tag{3-3}$$

となる。x 軸方向に負の温度勾配$-dT/dx$ があるとき、x 軸の正方向に、単位時間に、単位面積を流れる熱エネルギーQ は

$$Q = -\kappa_p\left(\frac{dT}{dx}\right) \tag{3-4}$$

と表される。比例定数κ_pはフォノン熱伝導度と呼ばれ、この式と（3-3）式とを

比較すると

$$\kappa_p = \frac{1}{3} v_p l_p \frac{dE}{dT} = \frac{1}{3} v_p l_p \frac{d(n_p(x)\varepsilon)}{dT} \tag{3-5}$$

となる。単位体積当たりの格子比熱（定積比熱ではない）を c_{vp} とすると、各εのエネルギーをもつフォノンの数が n_p であることを考慮して

$$c_{vp} = \frac{d(n_p(x)\varepsilon)}{dT} \tag{3-6}$$

となる。この式を（3-5）に用いると、κ_p は

$$\kappa_p = \frac{1}{3} v_p l_p c_{vp} \tag{3-7}$$

となる。この式で c_{vp} は高温では一定値で、低温では T^3 に比例する。また v_p はほとんど温度によらない[3-4]。すなわち、κ_p は l_p、フォノンの平均自由行路に大きく依存する。

点欠陥、不純物、結晶粒界、転位などによるフォノンの散乱は、いずれもフォノンの平均自由行路を短くし、したがってκ_p を小さくさせる。中性子照射された材料の熱伝導率の低下は、点欠陥生成によるフォノンの平均自由行路の低下に起因している [3-3]。

3-3　レーザーフラッシュ法熱拡散率測定

3-3-1　レーザーフラッシュ法の特徴

熱伝導率の測定法は定常法と非定常法に大別できる。定常法では温度勾配と熱量を測定することによって直接熱伝導度κが求められる。非定常法には過渡的熱流法と周期的加熱法があり、一般に、物質の温度変化のみを調べるので、熱拡散率αを求めることになる。過渡的熱流法は急激な温度変化を与え、その時間変化から熱伝導率を、また、周期的加熱法は周期的な温度変化を与え、その位相のずれや減衰率から熱拡散率を測定する方法である。過渡的熱流法には細線法とレーザーフラッシュ法がある。

レーザーフラッシュ法はその測定の迅速性並びに熱拡散率と熱容量の同時測定が可能であること、また、微小な試料での測定（4~10 mmϕ、0.5~2 mmt）や広い温度域で測定が可能であり、広範囲な熱拡散率αに適用できることなどから最近では賞用されている方法である[3-5]。

特に、熱拡散率が温度履歴の影響を受ける中性子照射試料などでは、加える熱量がわずかで測定時間が短いレーザーフラッシュ法が適している。

3-3-2　レーザーフラッシュ法の原理

レーザーフラッシュ法では、一定温度に保たれた円盤状試料の表面を一様に

パルス加熱し、瞬間的に昇温された試料表面から裏面に向かって試料中を 1 次元的に熱が伝導すると仮定している。以下にレーザーフラッシュ法の原理について記す[3-6]。試料の各位置における温度変化は 1 次元の熱伝導方程式により記述され、解析解が得られる。試料裏面温度変化の理論解は次式によって与えられる。

$$T(t) = T_{\max}\left(1 + 2\sum(-1)^n \exp\left(-n^2 t / t_0\right)\right) \qquad (3\text{-}8)$$

ここで $T_{\max} = Q/(LC_p\rho)$、$t_0 = L^2/(\pi^2\alpha)$ である。また、Q : 試料表面の単位面積が吸収したレーザーパルスのエネルギー、L : 試料厚さ、C_p : 試料の比熱、ρ : 密度、α : 試料の熱拡散率である。実測された試料裏面温度変化曲線を理論曲線と対応させることにより、t_0 が決定され、$\alpha = L^2/(\pi^2 t_0)$ により熱拡散率が算出される。具体的なデータ解析の手段としては、最大温度上昇の半分$\Delta T_{\max}/2$ に達する時間 $t_{1/2}$ を測定曲線から読み取り、$t_{1/2}=1.37t_0$ であることに基づき、$t_{1/2}$ と試料厚さ L から熱拡散率を算出するハーフタイム（$t_{1/2}$）法が最も一般的に用いられている。

$$\alpha = 1.37 \times \left(L/\pi\right)^2 \times 1/t_{1/2} \qquad (3\text{-}9)$$

(3-8)式の解析解が成立し、(3-9)式により正確に熱拡散率を求めるためには、測定が以下の条件の下に行われなければならない。

[Ⅰ]レーザーパルスの時間幅が t_0 あるいは $t_{1/2}$ と比較して無視できるほど短い

[Ⅱ]試料表面が均一に加熱される

[Ⅲ]試料が外界と断熱されている

[Ⅳ]試料裏面の温度変化が正確に測定される

[Ⅴ]試料は均質かつ緻密である

[Ⅵ]試料は不透明

現実の測定においては、上記の条件の実現は必ずしも容易ではなく、その結果、測定誤差を生じることになる。熱拡散率の測定は、熱電対を導電性ペーストで接着して測定した場合、接着層の熱抵抗で熱拡散率に誤差が生じる。比較的熱伝導率の良い試料や薄い試料ではこの誤差は無視できなくなるため、非接触式の赤外線温度検出器が有効であり、また簡便に測定できるので最近ではほとんどの試料の熱拡散率測定に赤外線温度検出器が用いられている。

また、比熱は、室温で標準試料との比較により求める。吸収熱量を一定にするために、グラッシーカーボンの受光板を試料に接着して測定し、ΔT_0（試料からの熱損失を指数関数近似$\Delta T_0 x \exp(-ct)$により補正した時の最高温度上昇）を

求め、同様にして求めた標準試料のΔT_0と比較して試料の比熱を計算する。高温での比熱は試料表面をカーボンスプレーで黒化処理して測定し、室温のΔT_0と比較して計算により求める。レーザーフラッシュ法による比熱測定に適している試料は、比較的熱伝導率（熱拡散率）の大きな試料である。比熱は温度履歴曲線から指数関数近似して求めた外挿温度上昇ΔT_0をもとに計算するが、熱伝導率の小さな試料では指数関数で近似できる部分が時間原点から遠くなり、ΔT_0が精度よく測定できない。このため、プラスチックなどは測定困難であることが多い。比熱測定時の温度変化は熱電対により求める。

3-4　実験方法

3-4-1　試料

実験に用いた SiC 焼結体は第 2 章、巨視的寸法測定で用いた試料と同一の条件で中性子照射された直径約 10 mm の円盤状試料である。照射条件を以下に示す。

- <u>照射試料：α-SiC　（旭硝子製：セラロイ C-600）</u>
- 照射番号：86M-37U　（キャプセル照射）
- 照射温度：470°C
- 中性子照射量：$5.3\text{x}10^{24}$ n/m^2 (E>0.1 MeV)　$2.4\text{x}10^{24}$ n/m^2 (E>1.0 MeV)
- 雰囲気：He 封入キャプセル

- <u>照射試料：α-SiC　（京セラ製：SC-221）</u>
- 照射番号：U792　（水力ラビット照射）
- 照射温度：無計測（<200°C）
- 冷却水温度：40°C
- 中性子照射量：$1.9\text{x}10^{23}$ n/m^2 (E> 0.1MeV)　$8.3\text{x}10^{22}$ n/m^2 (E>1.0 MeV)
- 雰囲気：He 封入キャプセル

実験に用いた 2 種類の試料とも常圧焼結α-SiC であり、第 2 章で用いた試料と同様に、旭硝子製 SiC は焼結助剤にアルミナ（Al_2O_3：含有量は 4~5 wt%）を、京セラ製 SiC は炭化ホウ素（B_4C：含有量は 0.2~0.3 wt%）を用いている。

3-4-2　熱拡散率の測定

試料厚さはフラット式マイクロメーター（三豊製）で 5 回測定し、その平均値を用いた。アニール条件は巨視的寸法測定と同様（第 2 章、2-3　実験方法、2-3-1 試料の加熱）である。SiC 表面で熱エネルギーが吸収されるように、スプ

レー（DGF、日本船舶工具）で試料表面に均一に薄くカーボンをコーティングした。カーボンコーティングは熱拡散率測定前に毎回行った。試料はモリブデン製の試料台にのせ、その上から試料固定枠、均熱筒、遮光筒をこの順でかぶせ、アルミナ支持管中に設置した。その後ルビーレーザーを試料表面に照射し、試料裏面から発する赤外線の変化量を赤外線温度検出器によって測定し、(3-9)式により $t_{1/2}$ 法で熱拡散率を算出した。試料温度は熱リークを防ぐため、極細（0.1 mmϕ）のプラチネル熱電対を試料近傍に接触せずに配置することで測定した。試料の熱拡散率はカーボンコーティングを施して５回繰り返し測定し、その平均値を求めた。なお、本実験で使用した実験装置についての詳細は以下に示すとおりである。

- 装置名：レーザーフラッシュ法熱定数測定装置
  （LF/TCM-FA8510B、理学電気）
- レーザービーム径：11 mm
- パルス幅：約 560 μm
- レーザー光：ルビーレーザー
- レーザー充電電圧：2.6 kV
- 試料裏面の温度検出器：液体窒素冷却 InSb 赤外線検出器
- 測定雰囲気：真空（$7x10^{-2}$ torr）
- 測定温度：室温（23±2°C）

試料は熱拡散率測定後、アセトンを用いて超音波洗浄し、カーボンコーティングを落とした後、再びアニールを施した。

なお、同一試料についての継続測定を目的とするので、Al_2O_3 添加 SiC の 450°C から 1000°C まで、また B_4C 添加 SiC の 150°C から 1000°C までについてのアニール及び熱拡散率測定実験は本研究室の山谷（現　原燃）が行ったデータを用い、それ以上のアニール温度については、筆者が測定を行った。

3-5　結果

3-5-1　中性子照射の影響

SiC 試料の中性子照射前の熱拡散率と照射後の熱拡散率を表 3-1 に示す。Al_2O_3 添加 SiC（中性子照射量：$5.3x10^{24}$ n/m^2、照射温度：470°C）の中性子照射前の熱拡散率は 0.332 cm^2/s であり、照射後は 0.0628 cm^2/s となった。B_4C 添加 SiC（中性子照射量：$1.9x10^{23}$ n/m^2、照射温度：<200°C）の照射前の熱拡散率は 0.291 cm^2/s であり、照射後は 0.0365 cm^2/s となった。それぞれ照射前に比べて 81.1%、87.5%

の熱拡散率の減少が見られた。

3-5-2 等温アニールによる回復挙動

Al_2O_3 添加 SiC の等温アニールによる熱拡散率の測定結果を Fig.3.1-a~Fig.3.21-a に示す。グラフは縦軸が熱拡散率、横軸がアニール時間の累計を示す。Al_2O_3 添加 SiC の熱拡散率は 450°C から 650°C までは、アニール累計時間の最も長い 347 分で熱拡散率のわずかな増加が見られた。アニール温度 450°C での結果を示した Fig.3.1-a から分かるように、アニール開始から終了までの熱拡散率の変化が、より高温（>650°C）でのアニールによる変化と比べてとても少なく、この温度領域（450~650°C）での熱拡散率はほぼ変化していないと考えられる。その後 700°C 以上では、アニール時間の累計の増加に伴う熱拡散率の増加が少しずつ現れ、同様な変化がアニール温度 1000°C 付近まで続いた。1050°C 以上でのアニール時間の累計の増加に伴う熱拡散率の増加は大きくなり、1200°C でのアニールで最も大きな変化を示した。Fig.3.18-a から分かるように、1300°C ではアニール時間の増加に対して熱拡散率がわずかに減少する傾向が現れ、この温度以上のアニールでは時間の増加に伴う変化は見られなかった。各温度におけるアニール開始前から保持時間が累計で 347 分（1050°C 以上のアニールでは 345 分）までの熱拡散率の変化量をみると、アニール開始温度の 450°C から 650°C までは、より高温側の変化量に比べて小さく、700°C からは 1250°C までは変化量（増加量）が大きく、1300°C 以上では、変化量はわずかであった。

B_4C 添加 SiC の等温アニールによる熱拡散率の測定結果を Fig.3.22-a ~Fig.3.48-a に示す。B_4C 添加 SiC ではアニール開始温度の 150°C から、アニール時間の累計の増加に伴う熱拡散率の変化を示した。アニール時間の増加に伴う熱拡散率の変化は、アニール温度が上昇するにつれて増加し、1050°C で変化が最大となった。その後の 1100°C から 1400°C までは、アニール時間の累計の増加に伴う熱拡散率の増加は次第に少なくなる傾向が見られた。各アニール温度における熱拡散率の変化量をみると、アニール開始の 150°C を除き、200°C から 550°C までほぼ同じ変化量となり、600°C から 1050°C までは徐々に増加し、その後 1450°C までは減少していく傾向がみられた。

Al_2O_3 添加 SiC の熱拡散率変化のグラフの横軸を、累計時間の 1/2 乗としてプロットしたグラフを、Fig.3.1-b~Fig.3.21-b に示す。Al_2O_3 添加 SiC の熱拡散率は、450°C から 950°C までのアニールでは、アニール時間の累計の 1/2 乗に対してほぼ直線的に増加していることがわかる。1000°C から 1250°C では熱拡散率はアニール時間の累計の 1/2 乗に対して直線的に増加している部分が等温アニール前半部分と後半部分の二つに分けられるように見えた。1300°C 以上では熱拡散率はアニール時間の累計の 1/2 乗に直線的に増加してはいなかった。

同様に B_4C 添加 SiC の各アニール温度における熱拡散率のアニール時間変化のグラフの横軸を累計時間の 1/2 乗としてプロットしたものを、Fig.3.22-b ~Fig.3.48-b に示す。アニール開始の 150°C から 850°C 付近までのアニールにおいて熱拡散率はアニール時間の累計の 1/2 乗に対してほぼ直線的に変化していることが分かった。900°C から 1300°C のアニールでは、1050°C を除いて、アニール時間の累計の 1/2 乗に対して直線的な部分が、Al_2O_3 添加 SiC と同様に等温アニール前半部分と後半部分に分けられるように見えた。

1350°C 以上のアニールでは、熱拡散率の変化は再びアニール時間の累計の増加に対してほぼ直線となった。

両試料とも 1~2 時間のアニールでは熱拡散率は飽和せず、2 時間以上のアニールでも熱拡散率の上昇、すなわち回復を示し、回復が長時間継続していることが分かった。

3-5-3　等時アニールによる回復挙動

Fig.3.49 に各試料のアニール保持時間の累計で 347 分（1050°C 以降は 345 分）後の値を、アニール温度に対してプロットしたものを示す。

両試料とも照射温度付近から熱拡散率が上昇し、アニール温度が高くなるにつれて照射前の値（Al_2O_3 添加 SiC の照射前熱拡散率 : 0.332 cm^2/s、B_4C 添加 SiC の照射前熱拡散率： 0.291 cm^2/s）に近づいた。

Al_2O_3 添加 SiC の熱拡散率は、アニール開始の 450°C から 1000°C 付近までは緩やかに上昇し、1000°C を越えた付近から上昇が大きくなり、1200°C 付近で照射前の熱拡散率を越え、その後 1250°C 以上では上昇せず、熱拡散率が約 0.36 cm^2/s で飽和した。

B_4C 添加 SiC の熱拡散率は、アニール開始の 150°C から 800°C 付近までは緩やかに上昇し、800°C 付近から 1200°C 付近までは上昇が大きくなり、また 1200°C 付近で照射前の熱拡散率を越え、それ以上のアニール温度では上昇が小さくなり熱拡散率が約 0.30 cm^2/s で飽和していた。

両試料ともに、等時アニールによる巨視的寸法変化の結果とは回復の挙動が大きく異なり、熱拡散率は 900°C 付近から急激に回復していた。

3-6　考察

本章のはじめにも述べたように、セラミックスの熱は主にフォノンにより伝達され、熱拡散率はフォノンの平均自由行路に依存する。そのため、中性子照射による熱拡散率の減少は、中性子照射によって導入された点欠陥や点欠陥の集合体（クラスター）によるフォノンの散乱により、フォノンの平均自由行路が減少するためであると考えられている[3-7, 8, 9, 10]。本研究で用いている中性

子照射された SiC は両試料とも巨視的寸法の増加から点欠陥やクラスターが導入されていて、これらの照射欠陥によってフォノンが散乱され、フォノンの平均自由行路が減少し、熱拡散率が著しく低下したと考えられる。中性子照射していない BeO 添加 SiC[3-11]、またアルミナ助剤のβ-SiC[3-12]の熱拡散率は、等時アニールを行っても変化が生じないことが報告されており、このことからも中性子照射が原因で熱拡散率が減少することが裏付けられる。

本研究により、中性子照射されたことによって低下した熱拡散率が、照射後の等時、等温アニールを施すことによって上昇し、照射前の値まで回復したことが確認された。巨視的寸法変化と比較すると、両試料ともアニールによって巨視的寸法が回復するにつれ、熱拡散率も回復していることが分かる。このことより、照射によって形成された格子間原子が空孔と再結合し、欠陥数が減少するため、フォノンの散乱が減少し、フォノンの平均自由行程が長くなり、熱拡散率が上昇（回復）したと考えられる。

6 時間に及ぶ等温アニールの結果より、Al_2O_3 添加 SiC では照射温度付近の 450°C から 1250°C まで、B_4C 添加 SiC では 150°C から 1400°C までの範囲において、アニール保持時間の増加にともなう回復が測定された。第 2 章でも述べたように、同一等温アニール温度内での巨視的寸法変化において、このように長時間の回復変化を示していることは、欠陥が拡散消滅を続けているからであると考えられる。またこの結果から、空孔近傍に存在する格子間原子が、アニールによって移動できるエネルギーを得て、空孔に向かって拡散し回復するだけでなく、空孔からある程度はなれた距離にある格子間原子が拡散移動し、消滅していることも、第 2 章同様に考えられる。

等時アニールの結果（Fig. 3.49）より、両試料とも熱拡散率の回復量が 900°C 付近から 1200°C 付近にかけて、それまでのアニール温度と比べて著しく大きなものとなった。これはフォノンの平均自由行程が 900°C アニール付近を境に大きく増加していることを表していると考えられる。第 2 章で記した巨視的寸法の測定では、900°C 付近において大きな変化は見られず、このような変化は熱拡散率特有のものであると思われる。

本研究で用いた試料に対する中性子照射条件から、試料内に生じたと思われる欠陥種は点欠陥が主なものであると考えられる[3-13]。中性子照射されたβ-SiC の空孔が 1000°C 以上で動くことを R. J. Price が報告している[3-14]。またイオン照射されたα-SiC の空孔が 530°C 付近から 800°C 付近にかけて動くことを J. Chen らが[3-15]、電子線照射された 6H-SiC の空孔が 477°C から 1077°C で動き複空孔になることを A. A. Rempel らが[3-16]報告している。格子間原子と空孔の易動度を考慮した場合、900°C アニールまでの回復機構については、格子間原子が試料内を拡散移動し、空孔と再結合消滅していると考えられる。900°C 以上において、

熱拡散率が大きく回復していることから、本実験で用いた試料ではこの温度以上では空孔も含めた点欠陥の拡散移動による欠陥消滅過程が考えられる。

Al_2O_3 添加 SiC ではアニール温度 1200°C 付近で、B_4C 添加 SiC では 1400°C 付近で熱拡散率の変化が飽和した。この温度でアニールするまでに、試料中に形成された空孔が格子間原子との再結合により減少し、熱平衡により存在する点欠陥の数と同等になったためと考えられる。

熱拡散率の等温アニールによる変化について、巨視的寸法変化と同様に横軸をアニール時間の累計の 1/2 乗にしてプロットし直した図を、Al_2O_3 添加 SiC については Fig.3.1-b~Fig.3.21-b に、B_4C 添加 SiC については Fig.3.22-b~Fig.3.48-b に示した。Al_2O_3 添加 SiC については、照射温度付近の 450°C でのアニールから 1050°C でのアニールまでアニール時間の累計の 1/2 乗に対して良い直線性を示した。1100°C から 1250°C でのアニールについては、アニール時間の累計の 1/2 乗に対して直線になる部分が二箇所あるように見られた。1300°C 以上のアニール温度では、等時アニールによる結果より熱拡散率の変化がほぼ飽和しており、等温アニール時間の 1/2 乗に対する変化に決まった傾向は見られなかった。1050°C までの変化については、T. R. Waite[2-12]の相関再結合の式より近接した空孔-格子間原子の再結合で説明できると思われる。照射温度付近から 1050°C までの熱拡散率について等温アニール時間の累計の 1/2 乗に対して直線性を表すことから、空孔に近接した格子間原子の存在できる場所が SiC には多数あり、アニールによって格子間原子が移動拡散し、空孔において再結合消滅する過程が照射温度付近から 1050°C まで続いていると考えられる。1100°C 以上の結果について、この式が成り立たないとなると、近接している空孔-格子間原子が再結合してしまい、独立な空孔や格子間原子の数が極めて少ない状態であるか、あるいは残っていても空孔と格子間原子は再結合しづらい距離（近接でなく、はなれた距離）に存在していると考えられる。

B_4C 添加 SiC については、照射温度付近の 200°C から 850°C まで、熱拡散率の変化が等温アニール時間の累計の 1/2 乗によい直線性を示した。900°C での変化から、わずかに直線性を示さなくなり、1200°C、1250°C アニールでは、アニール時間の累計の 1/2 乗に対して直線になる部分が二箇所あるように見られた。1300°C 以上のアニールでは再びアニール時間の累計の 1/2 乗に対して直線を示した。B_4C 添加 SiC では、900°C 付近の変化までは近接空孔-格子間原子の再結合消滅で回復が説明でき、それ以上の温度における回復機構は Al_2O_3 添加 SiC と同様に、近接空孔-格子間原子の数が少ない、または近接で無い距離に空孔-格子間原子が存在するということが考えられる。

巨視的寸法変化で求めたものと同様に、熱拡散率の等時、等温アニール変化より、回復の活性化エネルギーを求め、Fig.3.50 に示す。Al_2O_3 添加、B_4C 添加

SiC ともに、アニール温度の上昇とともに、回復の活性化エネルギーが増加する傾向となった。この結果からも、本研究の試料はアニールによって移動できる格子間原子の種類が多く存在しうる、すなわち、格子間原子が存在できる場所が多く存在するということが考えられる。活性化エネルギーの値を詳細にみてみると、回復のステージが 300~450℃、500~650℃、700~900℃ 付近にあると考えられる。900℃ 付近までのアニールにおいて、等時アニールの結果からは見られなかった、エネルギー的な変化があることが分かった。900℃ 付近以上で見られるエネルギーの増加は、等時アニールにおける 900℃ 付近から始まる熱拡散率の大幅な回復に対応したものであると考えられる。

3-7　まとめ

本章では、中性子照射した SiC 焼結体の照射およびその後の 6 時間までの長時間にわたる焼鈍（アニール）による熱拡散率の変化を測定した結果について述べた。以下に本章で明らかにした結果をまとめる。

(1) 照射温度以上で熱拡散率の上昇（回復）が始まり、両試料とも 1250℃ 付近において、照射前の熱拡散率に戻る。Al_2O_3 添加 SiC では 1250℃ 以上で熱拡散率の回復は飽和したのに対して、B_4C 添加 SiC では 1400℃ 付近まで熱拡散率が上昇した。

(2) 照射温度以上～1300℃ までの熱拡散率の変化は、巨視的寸法変化と同様に 1 時間のアニールでは飽和せず、保持時間の累計が 6 時間のアニールでも終了しなかった。熱拡散率の変化は巨視的寸法変化と同様に等温アニール保持時間の 1/2 乗に対し直線性を示す温度領域があることから、本実験に用いた試料の回復機構が、基本的には格子間原子の拡散移動による、空孔-格子間原子対の再結合消滅機構であること考えられる

(3) 両試料ともに、900℃ 付近から熱拡散率が大きく回復していること、また、活性化エネルギーがこの温度付近を境に大きく上昇していることから、900℃ 付近で回復の機構が大きく変化していることが示唆された。

参考文献

[3-1] 甲藤 好郎, “伝熱概論”, 養賢堂, (1964)

[3-2] 日本材料科学会, ”照射効果と材料”, 裳華房, (1994)

[3-3] 坂田 亮, ”物性科学”, 培風館, (1989)

[3-4] 阿部 龍蔵, ”熱統計力学”, 裳華房, (1995)

[3-5] 日本セラミックス協会編集委員会 基礎工学講座小委員会編, ”セラミックスの評価法”, 日本セラミックス協会, (1993)

[3-6] 長崎 誠三, ”熱分析実験技術入門”, 科学技術社, (1982)

[3-7] M. Rohde, “J. Nucl. Mater.”, 182 (1991) 87

[3-8] J. H. Crawford. Jr., “Am. Cerm. Soc. Bull.”, 44 (1965) 963

[3-9] D. J. Senor, G. E. Youngblood, L. R. Greenwood, D. V. Archer, D. L. Alexander, M. C. Chen, G. A. Newsome, “J. Nucl. Mater.”, 317 (2003) 145

[3-10] T. Taguchi, N. Igawa, S. Jitsukawa, K. Shimura, “Nucl. Instr. And Meth. B”, 242 (2006) 469

[3-11] 山本 好郎, “CVD ダイヤモンド及び SiC の中性子照射効果とその回復挙動”, 東京工業大学 修士論文, (2000)

[3-12] 市川 恒希, “SiC、Si_3N_4、AlN、Al_2O_3 の熱拡散率とスウェリングに及ぼす中性子照射効果”, 東京工業大学 修士論文, (1998)

[3-13] T. Yano, T. Iseki, “Phil. Mag. A”, 62 (1990) 421

[3-14] R. J. Price, “J. Nucl. Mater.”, 48 (1973) 47

[3-15] J. Chen, P. Jung, H. Klein, “J. Nucl. Mater.”, 258-263 (1998) 1803

[3-16] A. A. Rempel, H. –E. Schaefer, “Appl. Phys. A” 61 (1995) 51

表 3-1　試料の熱拡散率

照射番号	中性子照射量 (n/m^2) (E_n>0.1 MeV)	照射温度 (°C)	未照射試料熱拡散率 (cm^2/s)	照射後試料熱拡散率 (cm^2/s)	照射後厚さ (mm)
86M-37U	5.3×10^{24}	470	0.332	0.0628	2.043
U792	1.9×10^{23}	~200	0.291	0.0365	1.072

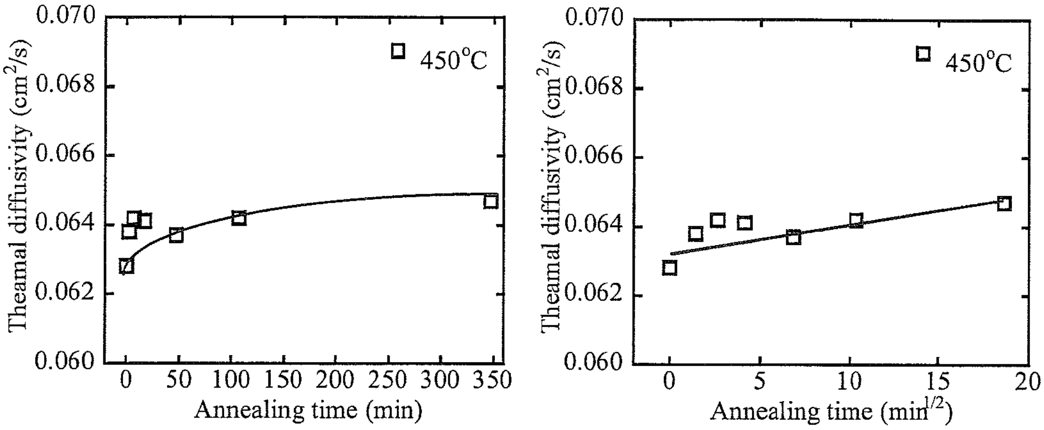


Fig.3.1-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.1-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.1　Al_2O_3 添加 SiC の 450°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

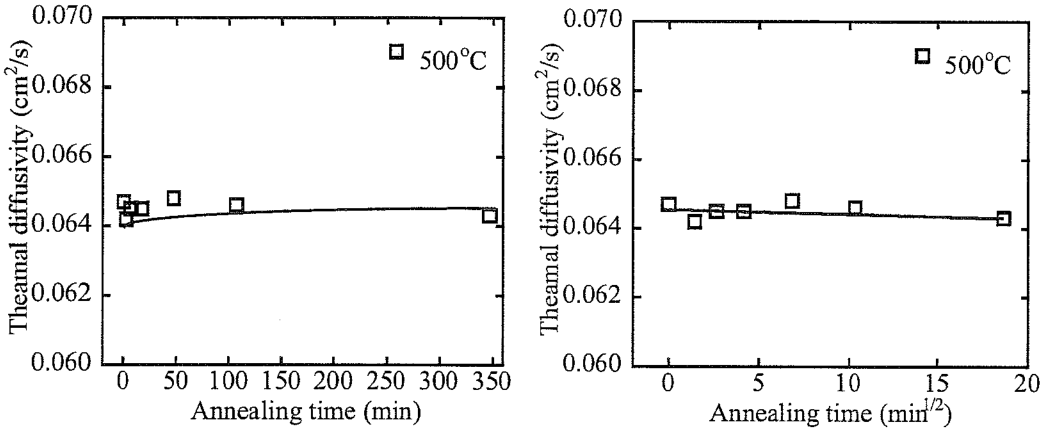


Fig.3.2-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.2-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.2　Al_2O_3 添加 SiC の 500°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

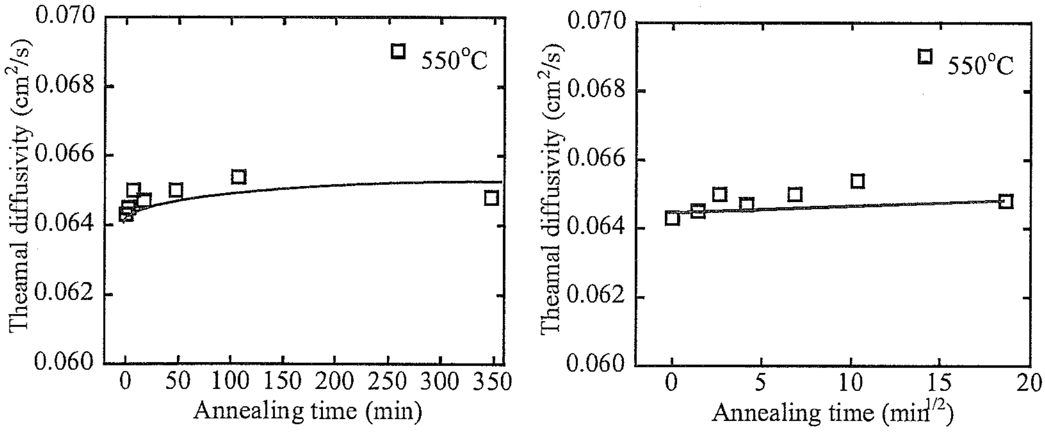


Fig.3.3-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.3-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.3　Al_2O_3 添加 SiC の 550°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

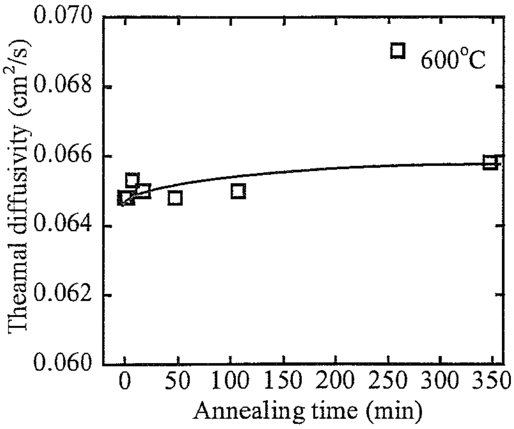


Fig.3.4-a　x 軸は保持時間

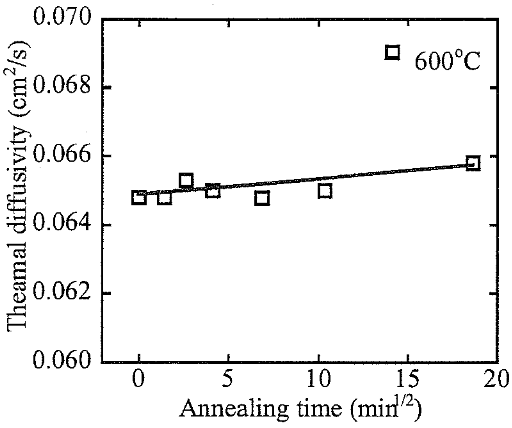


Fig.3.4-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.4　Al_2O_3 添加 SiC の 600°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

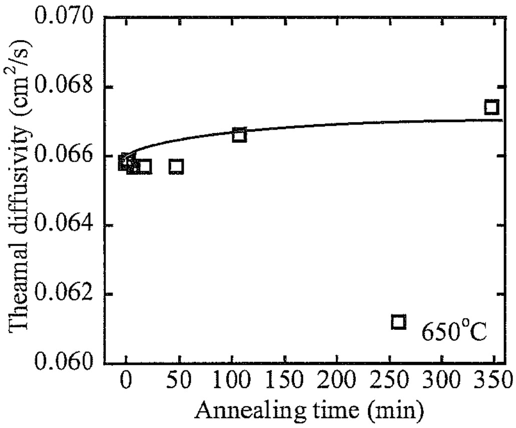


Fig.3.5-a　x 軸は保持時間

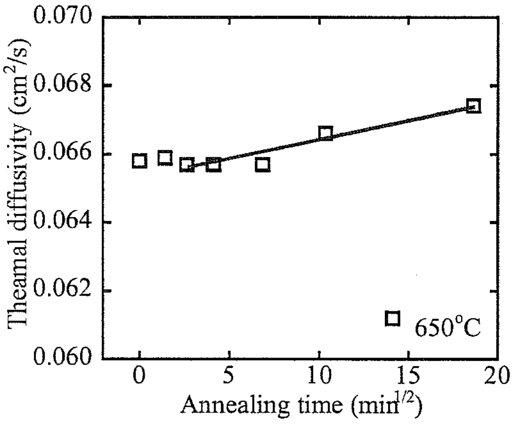


Fig.3.5-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.5　Al_2O_3 添加 SiC の 650°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

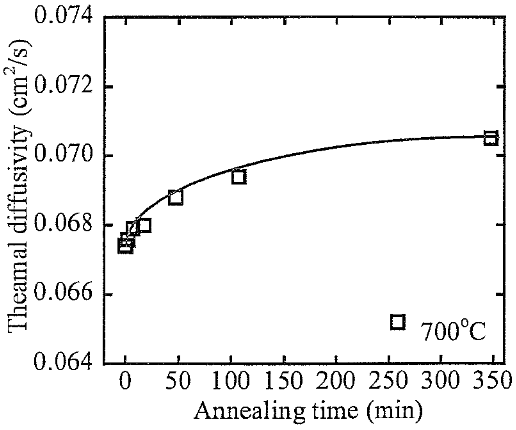


Fig.3.6-a　x 軸は保持時間

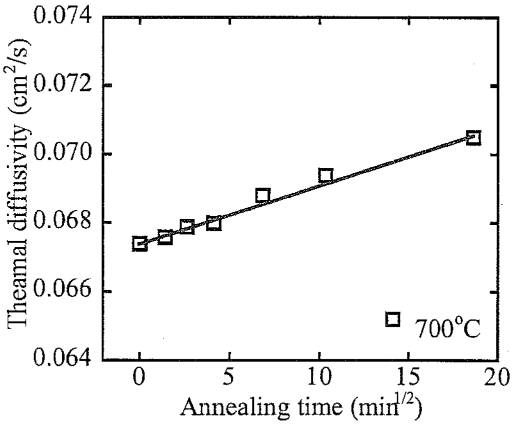


Fig.3.6-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.6　Al_2O_3 添加 SiC の 700°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

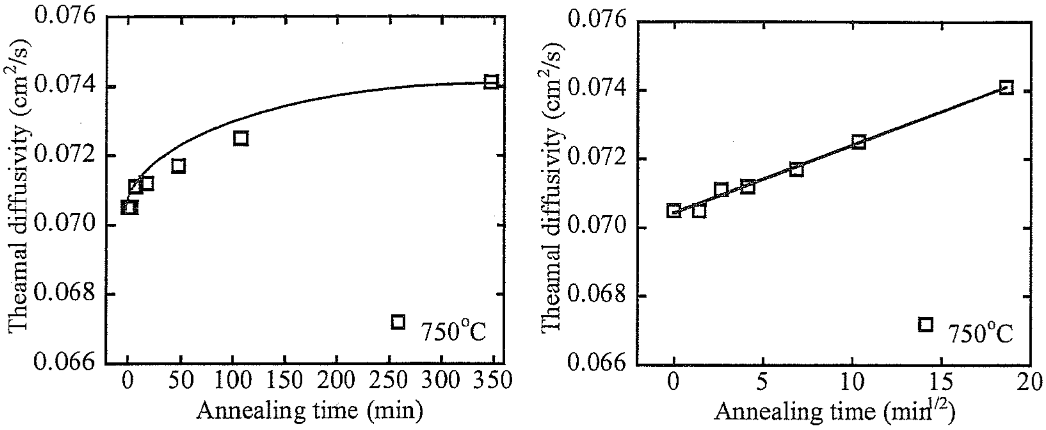


Fig.3.7-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.7-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.7　Al_2O_3 添加 SiC の 750°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

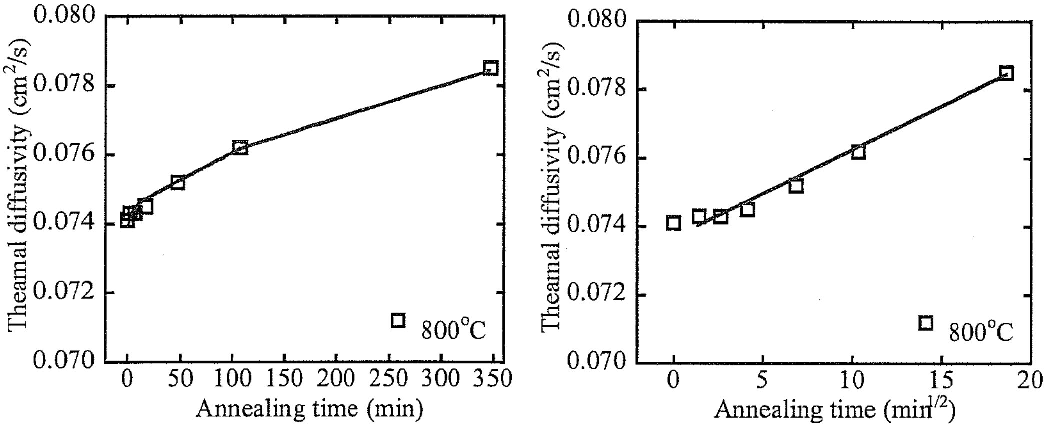


Fig.3.8-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.8-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.8　Al_2O_3 添加 SiC の 800°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

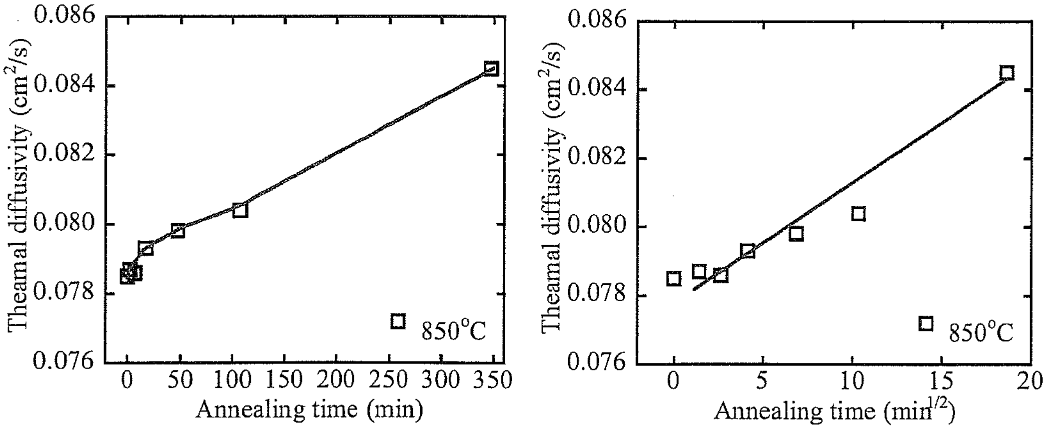


Fig.3.9-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.9-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.9　Al_2O_3 添加 SiC の 850°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

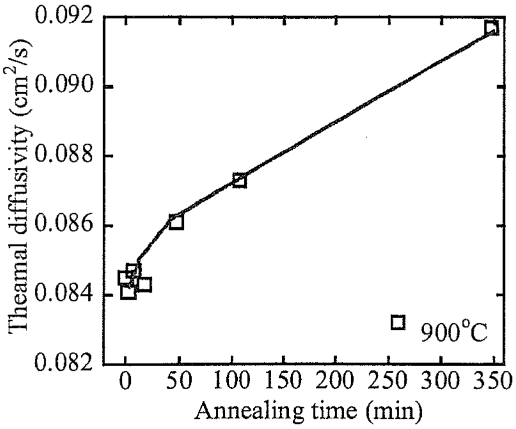


Fig.3.10-a　x 軸は保持時間

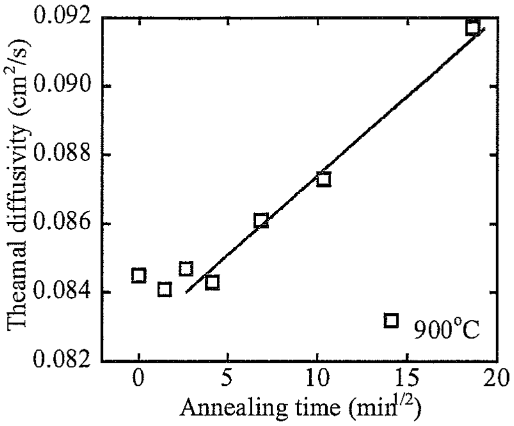


Fig.3.10-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.10　Al_2O_3 添加 SiC の 900°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

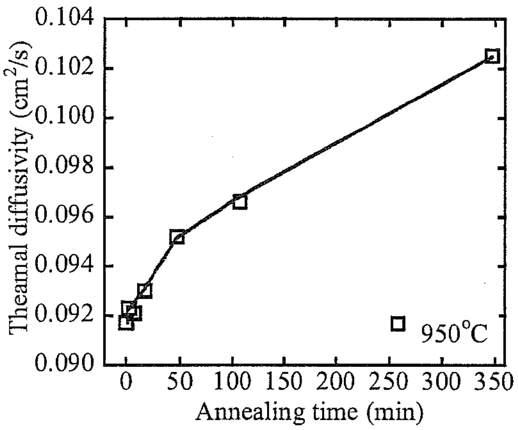


Fig.3.11-a　x 軸は保持時間

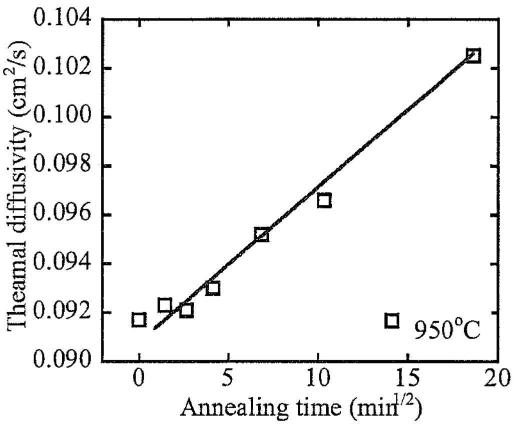


Fig.3.11-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.11　Al_2O_3 添加 SiC の 950°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

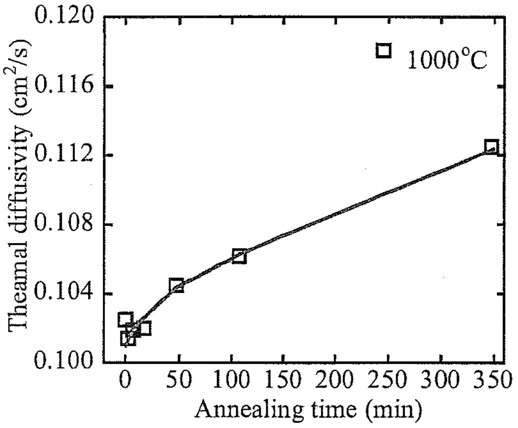


Fig.3.12-a　x 軸は保持時間

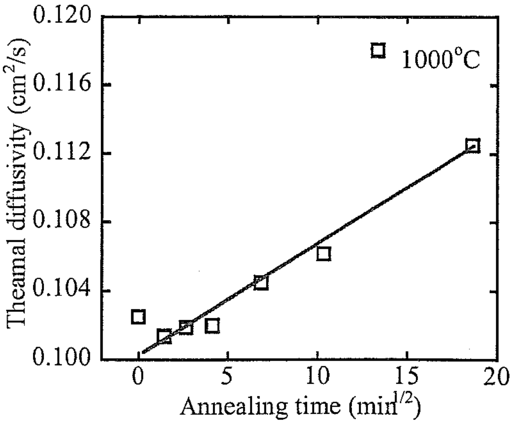


Fig.3.12-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.12　Al_2O_3 添加 SiC の 1000°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

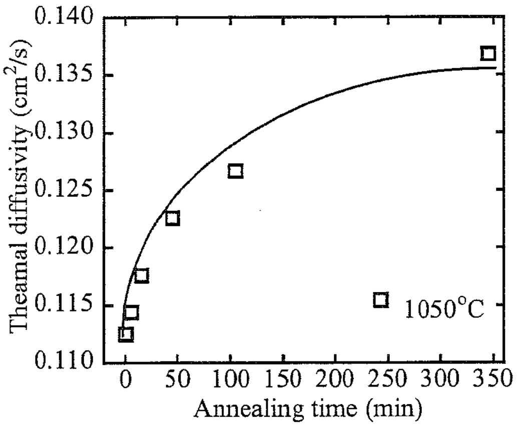


Fig.3.13-a　x 軸は保持時間

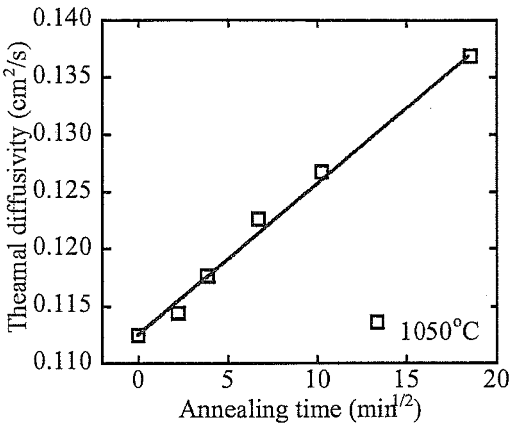


Fig.3.13-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.13　Al_2O_3 添加 SiC の 1050°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

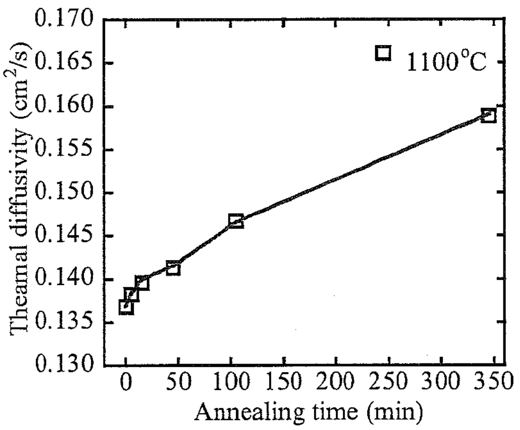


Fig.3.14-a　x 軸は保持時間

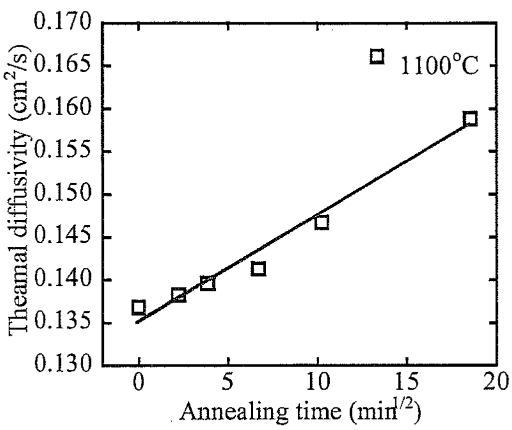


Fig.3.14-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.14　Al_2O_3 添加 SiC の 1100°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

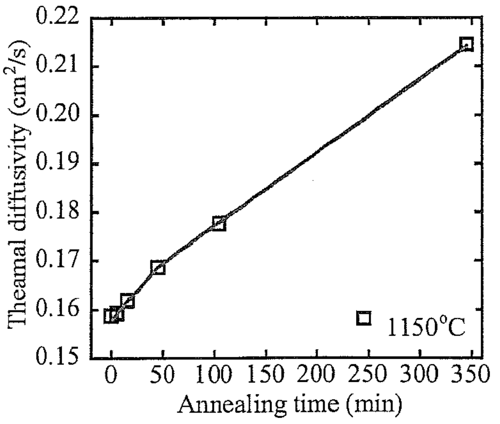


Fig.3.15-a　x 軸は保持時間

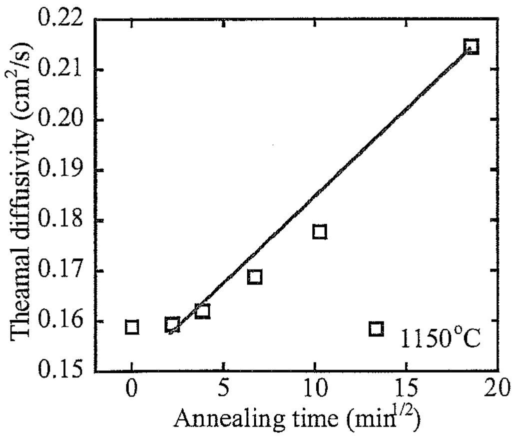


Fig.3.15-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.15　Al_2O_3 添加 SiC の 1150°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

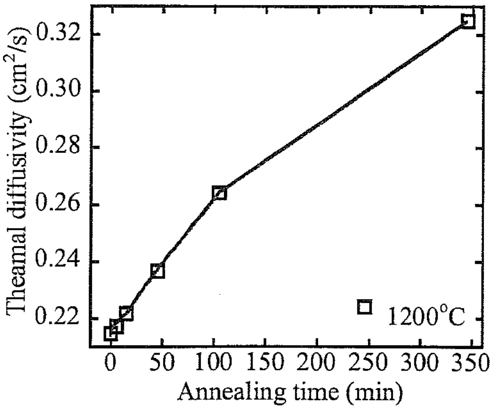


Fig.3.16-a　x 軸は保持時間

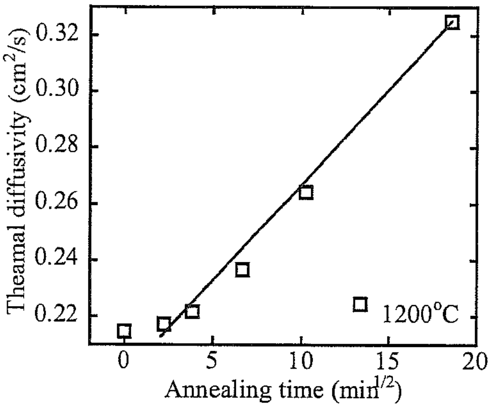


Fig.3.16-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.16　Al_2O_3 添加 SiC の 1200°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

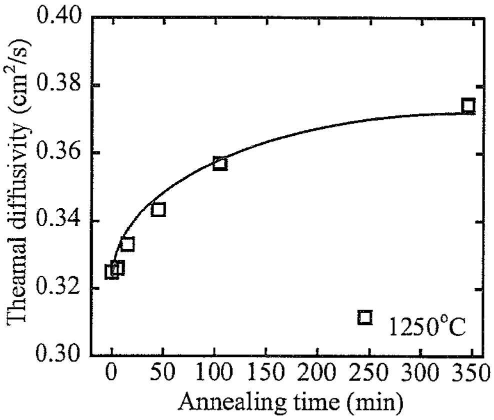


Fig.3.17-a　x 軸は保持時間

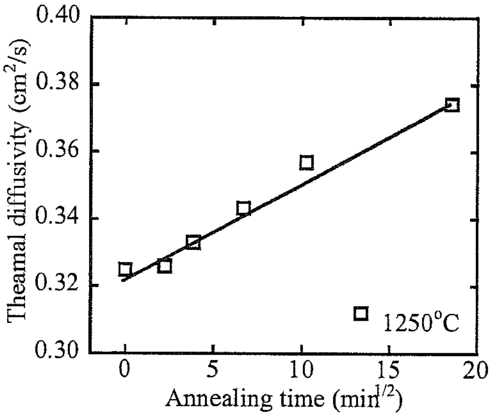


Fig.3.17-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.17　Al_2O_3 添加 SiC の 1250°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

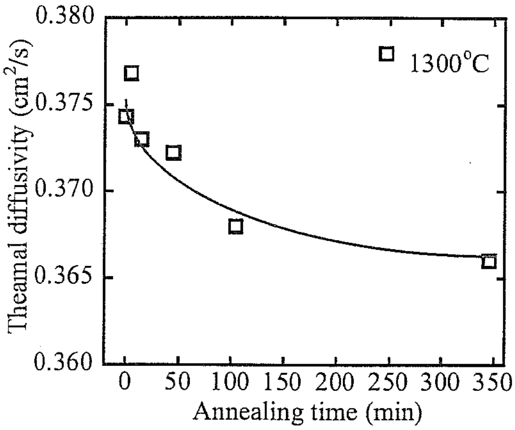


Fig.3.18-a　x 軸は保持時間

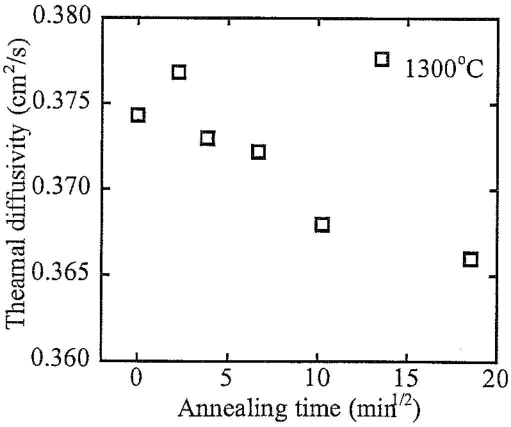


Fig.3.18-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.18　Al_2O_3 添加 SiC の 1300°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

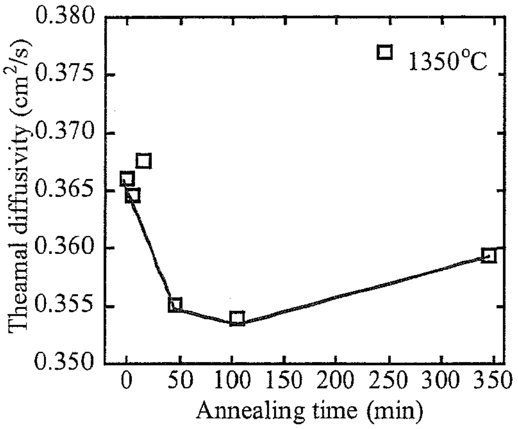


Fig.3.19-a　x 軸は保持時間

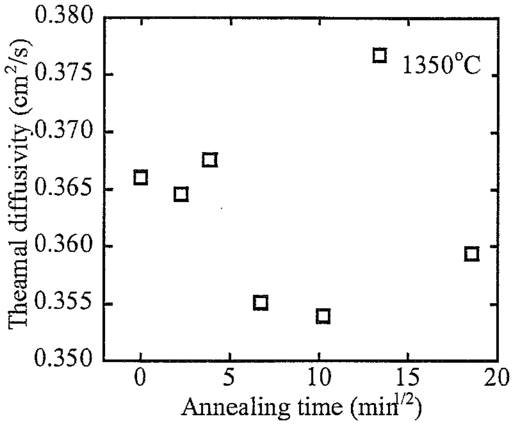


Fig.3.19-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.19　Al_2O_3 添加 SiC の 1350°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

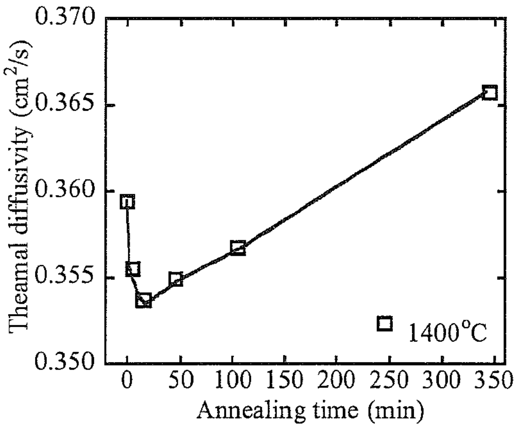


Fig.3.20-a　x 軸は保持時間

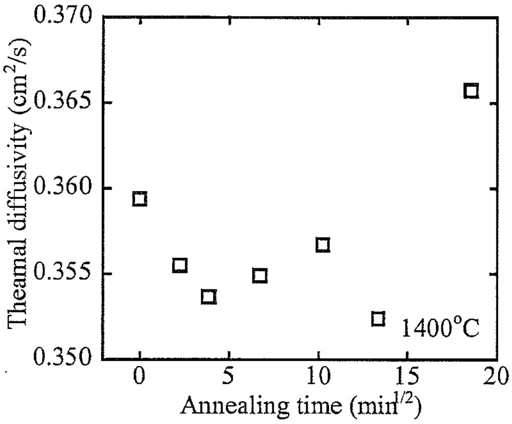


Fig.3.20-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.20　Al_2O_3 添加 SiC の 1400°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

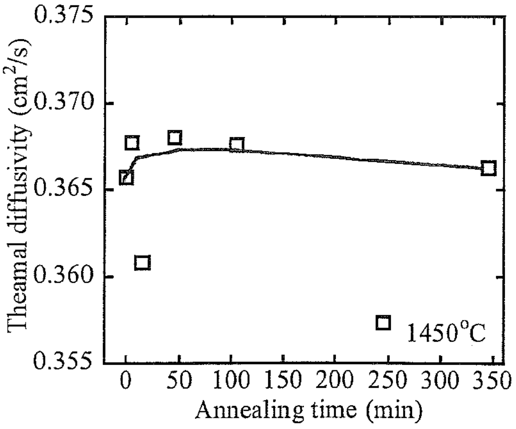


Fig.3.21-a　x 軸は保持時間

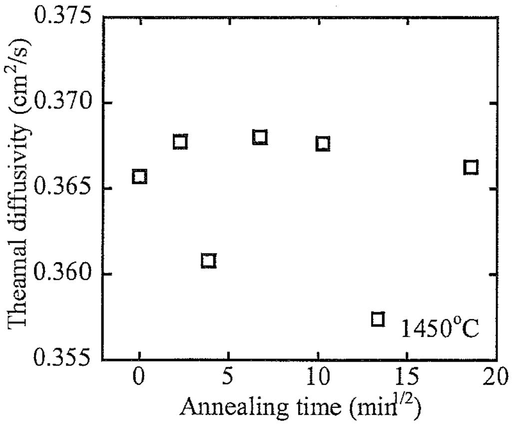


Fig.3.21-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.21　Al_2O_3 添加 SiC の 1450°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

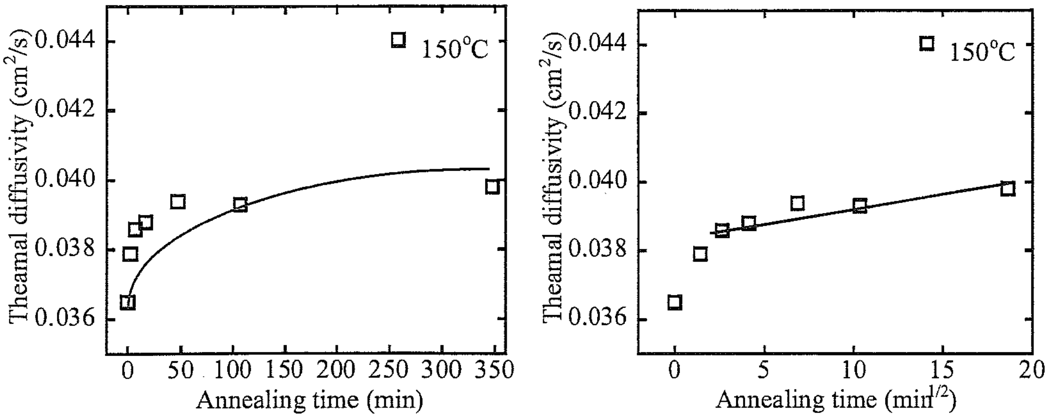


Fig.3.22-a　x 軸は保持時間　　　　　　　　Fig.3.22-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.22　B_4C 添加 SiC の 150°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

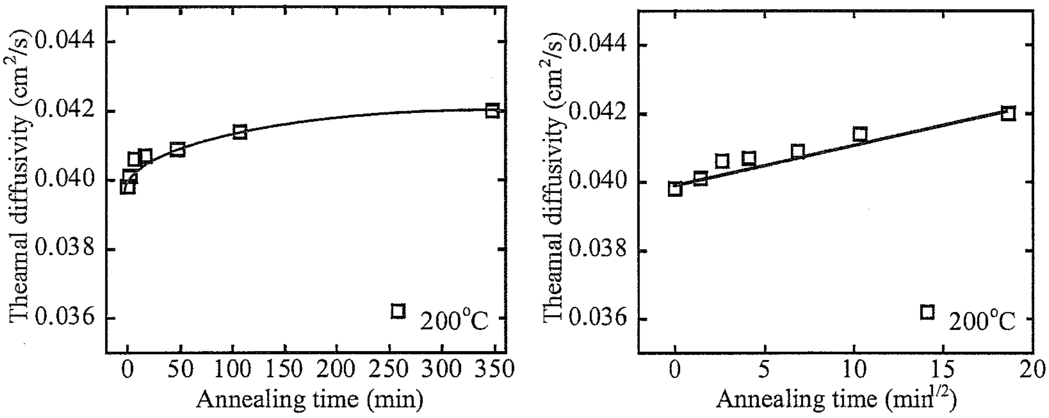


Fig.3.23-a　x 軸は保持時間　　　　　　　　Fig.3.23-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.23　B_4C 添加 SiC の 200°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

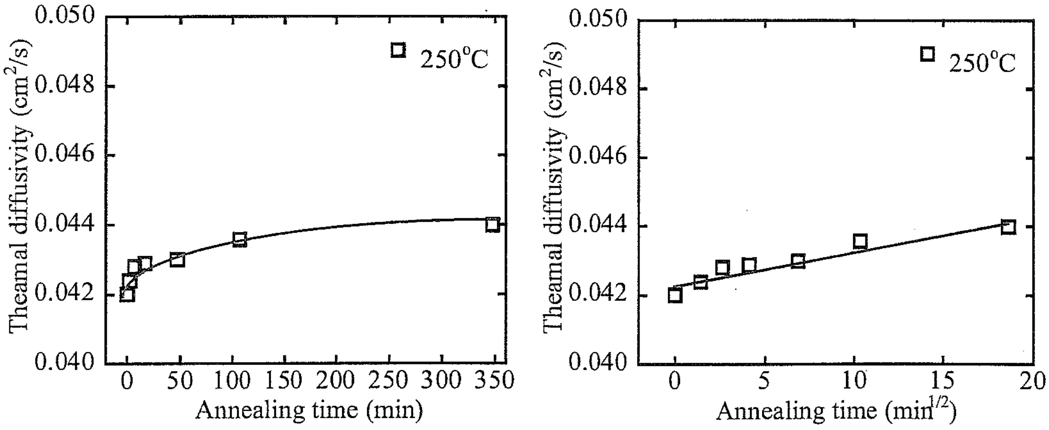


Fig.3.24-a　x 軸は保持時間　　　　　　　　Fig.3.24-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.24　B_4C 添加 SiC の 250°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

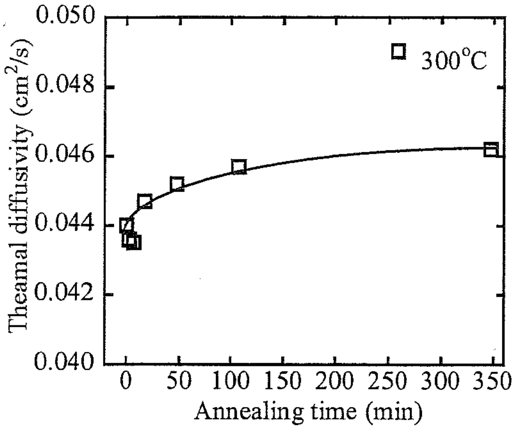


Fig.3.25-a　x 軸は保持時間

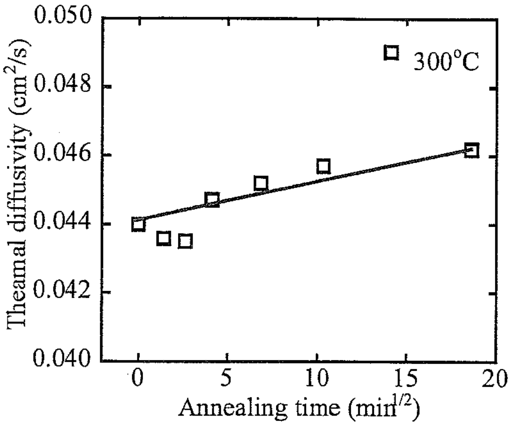


Fig.3.25-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.25　B_4C 添加 SiC の 300°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

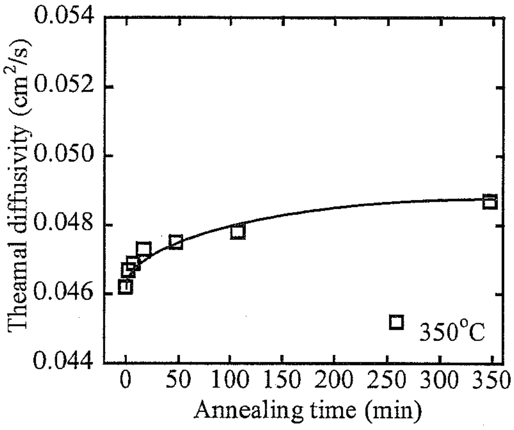


Fig.3.26-a　x 軸は保持時間

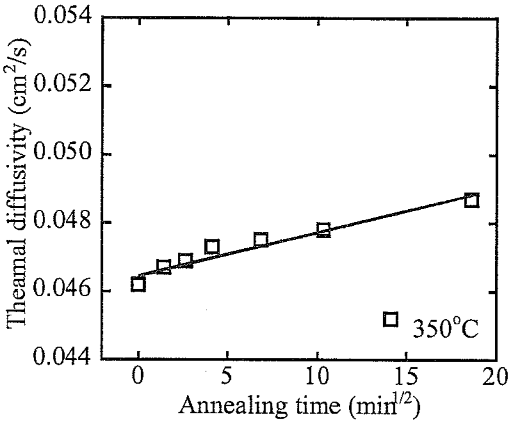


Fig.3.26-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.26　B_4C 添加 SiC の 350°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

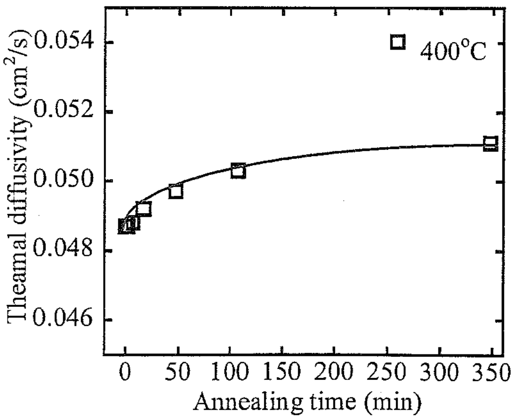


Fig.3.27-a　x 軸は保持時間

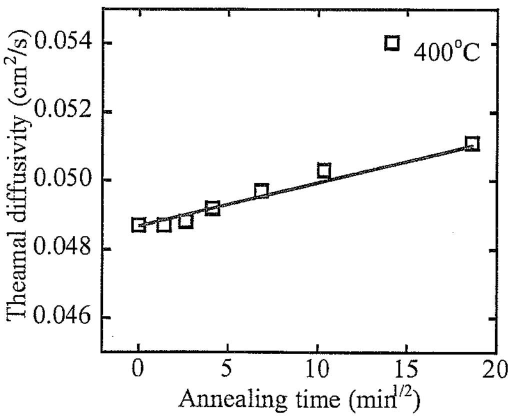


Fig.3.27-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.27　B_4C 添加 SiC の 400°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

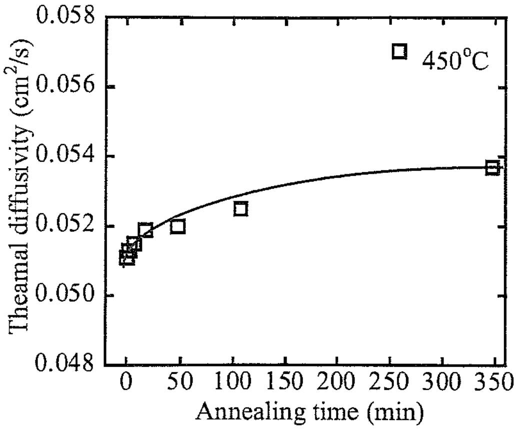


Fig.3.28-a　x 軸は保持時間

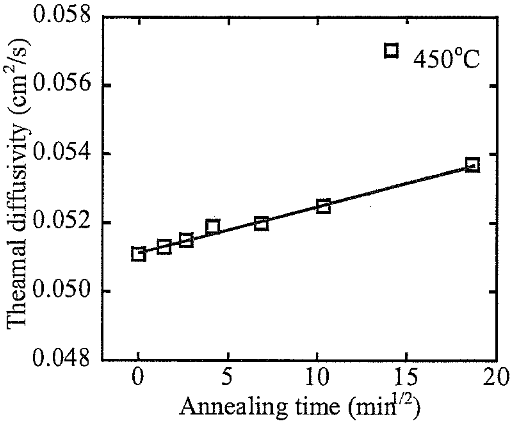


Fig.3.28-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.28　B_4C 添加 SiC の 450°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

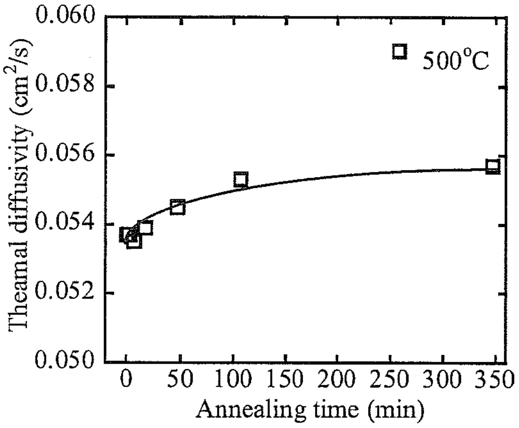


Fig.3.29-a　x 軸は保持時間

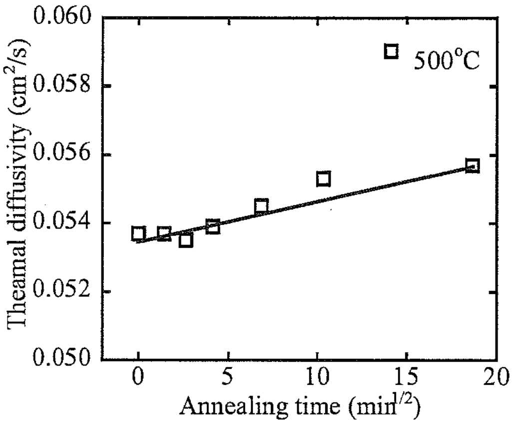


Fig.3.29-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.29　B_4C 添加 SiC の 500°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

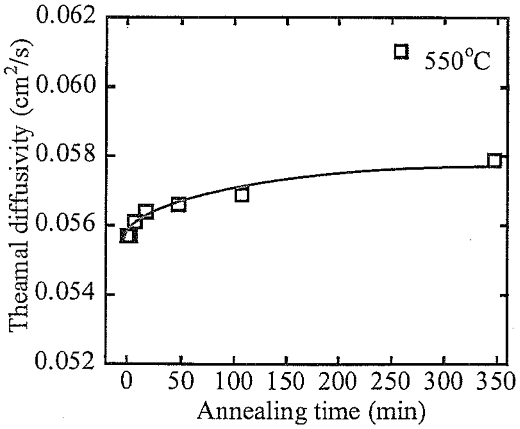


Fig.3.30-a　x 軸は保持時間

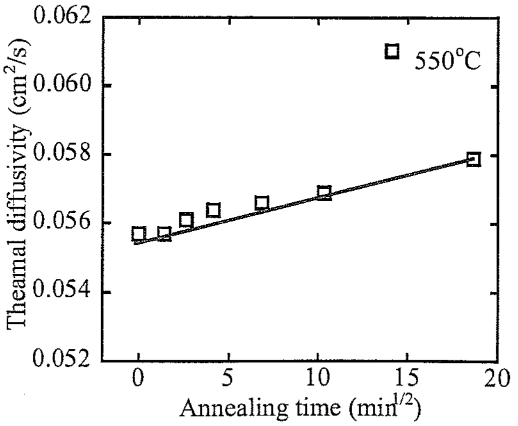


Fig.3.30-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.30　B_4C 添加 SiC の 550°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

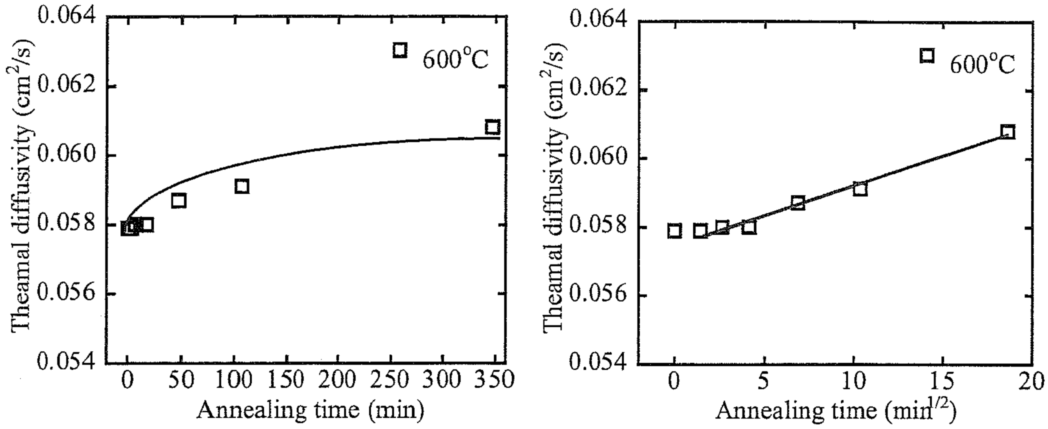


Fig.3.31-a x 軸は保持時間　　Fig.3.31-b x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.31 B_4C 添加 SiC の 600°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

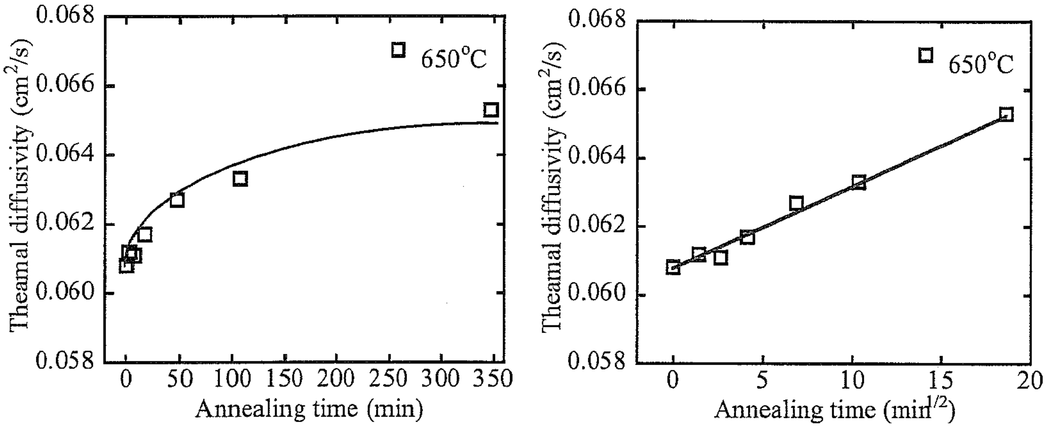


Fig.3.32-a x 軸は保持時間　　Fig.3.32-b x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.32 B_4C 添加 SiC の 650°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

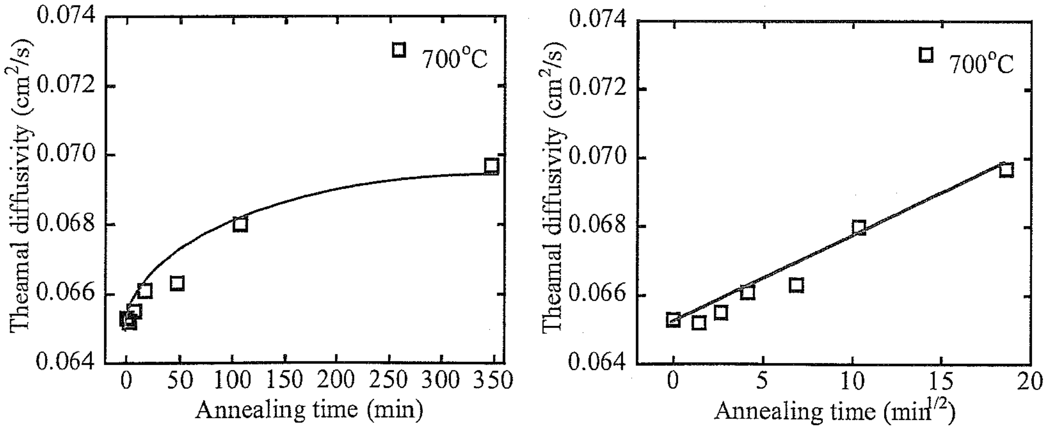


Fig.3.33-a x 軸は保持時間　　Fig.3.33-b x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.33 B_4C 添加 SiC の 700°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

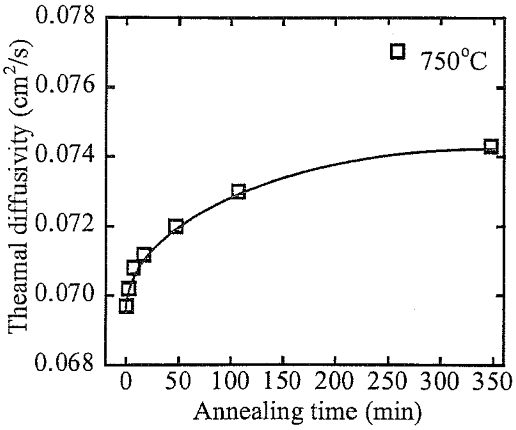


Fig.3.34-a　x 軸は保持時間

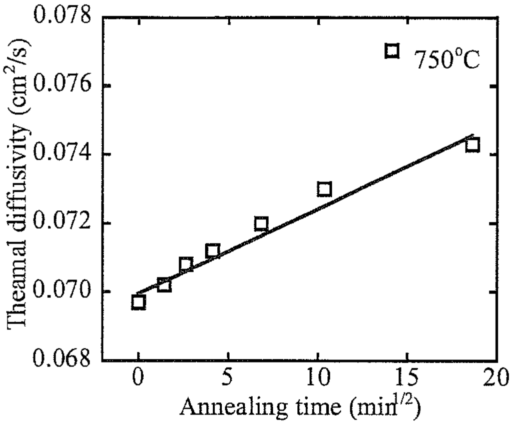


Fig.3.34-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.34　B_4C 添加 SiC の 750°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

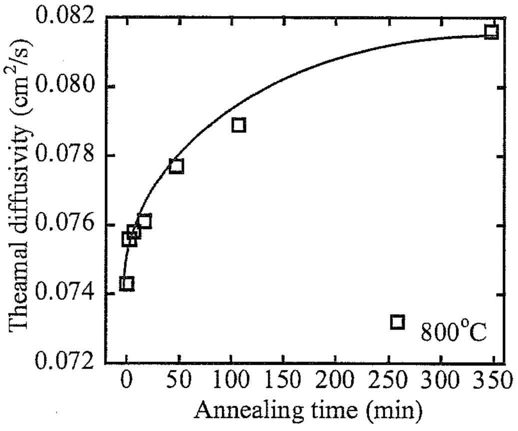


Fig.3.35-a　x 軸は保持時間

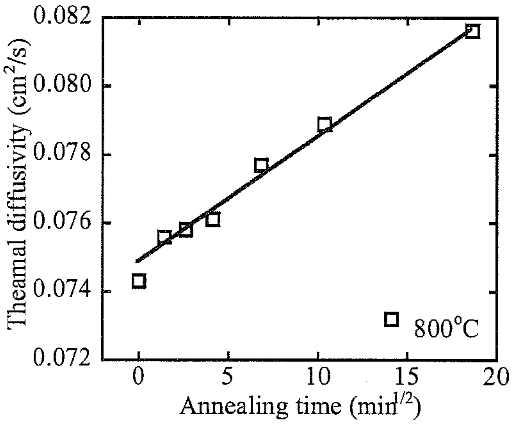


Fig.3.35-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.35　B_4C 添加 SiC の 800°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

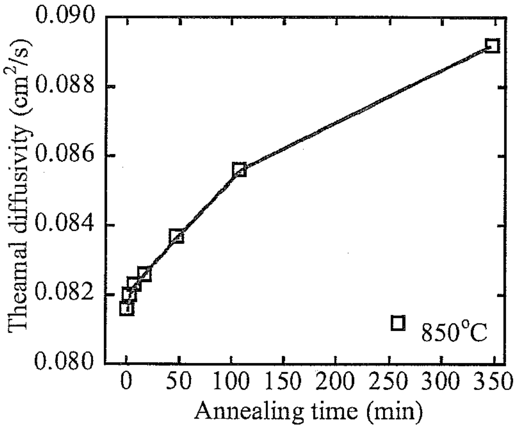


Fig.3.36-a　x 軸は保持時間

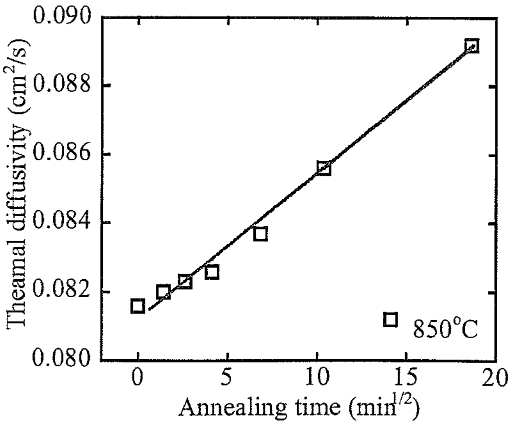


Fig.3.36-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.36　B_4C 添加 SiC の 850°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

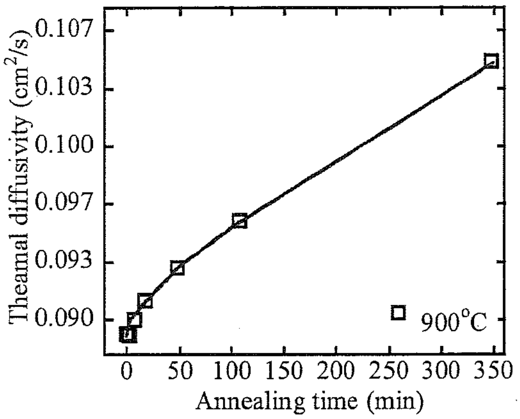


Fig.3.37-a　x 軸は保持時間

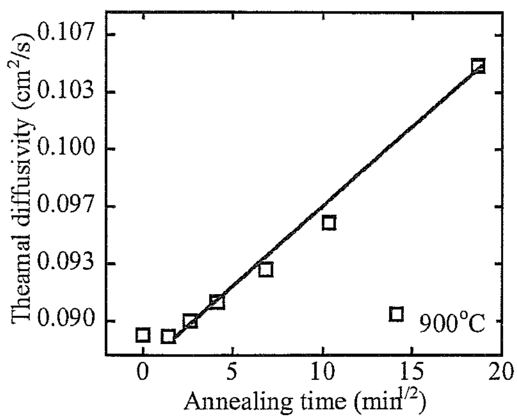


Fig.3.37-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.37　B_4C 添加 SiC の 900°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

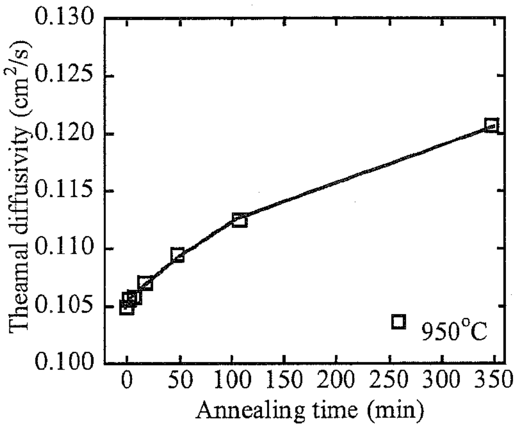


Fig.3.38-a　x 軸は保持時間

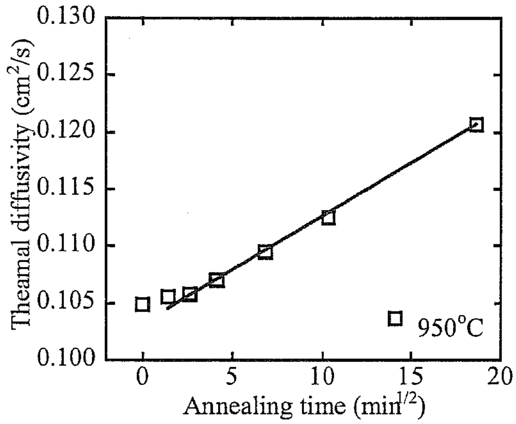


Fig.3.38-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.38　B_4C 添加 SiC の 950°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

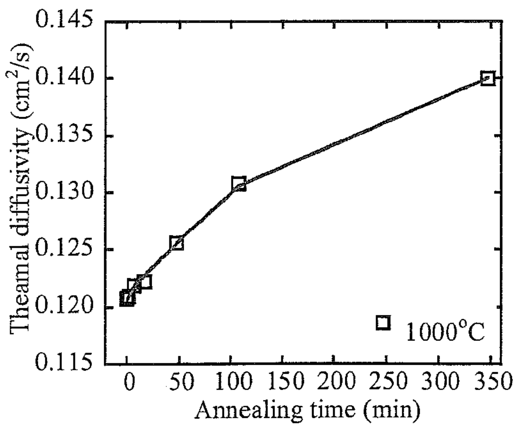


Fig.3.39-a　x 軸は保持時間

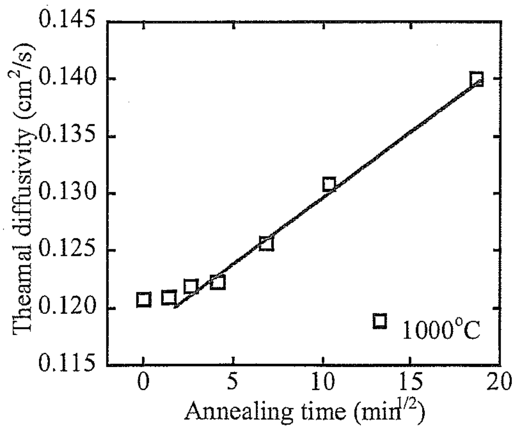


Fig.3.39-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.39　B_4C 添加 SiC の 1000°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

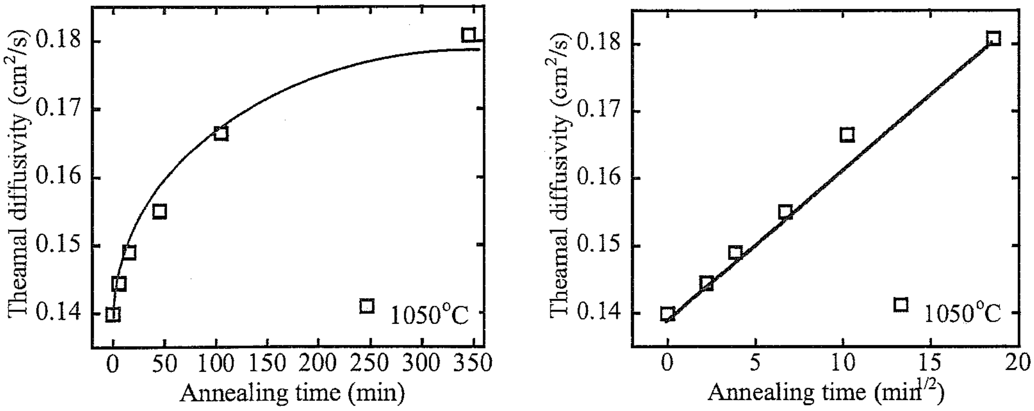


Fig.3.40-a　x 軸は保持時間　　　　Fig.3.40-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.40　B_4C 添加 SiC の 1050°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

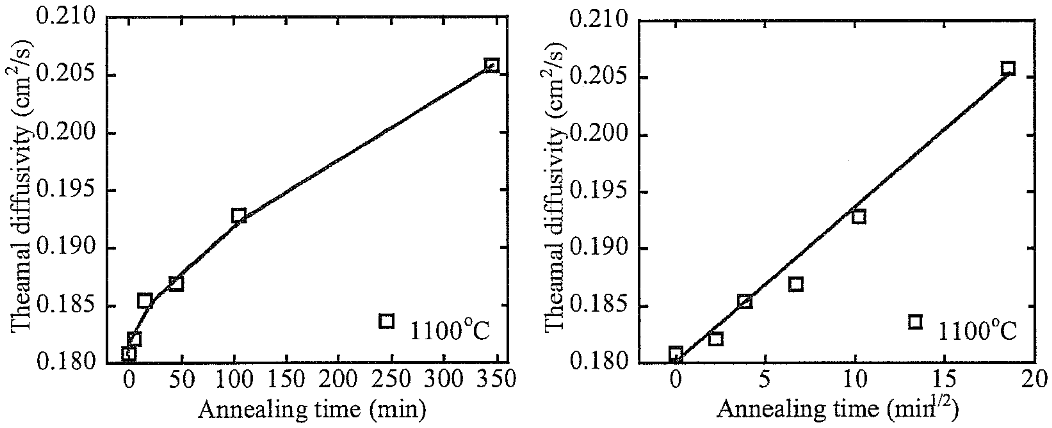


Fig.3.41-a　x 軸は保持時間　　　　Fig.3.41-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.41　B_4C 添加 SiC の 1100°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

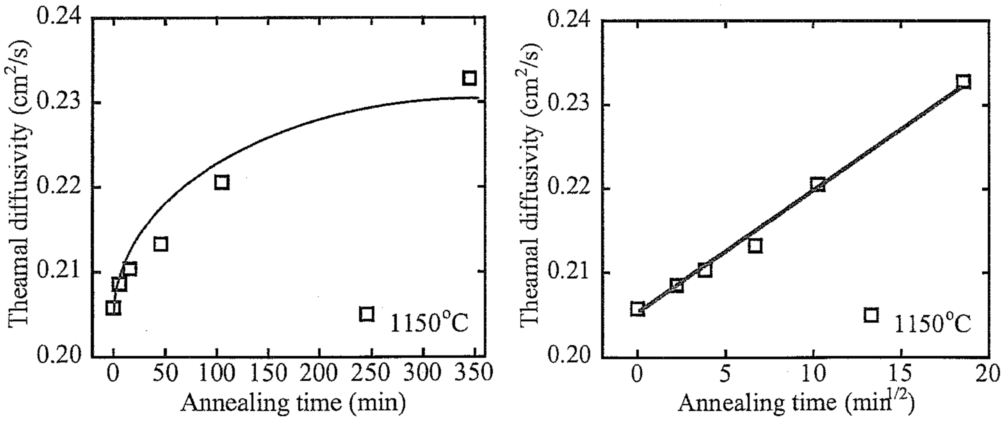
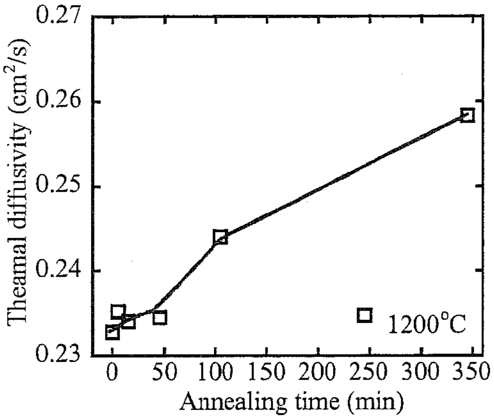


Fig.3.42-a　x 軸は保持時間　　　　Fig.3.42-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.42　B_4C 添加 SiC の 1150°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化



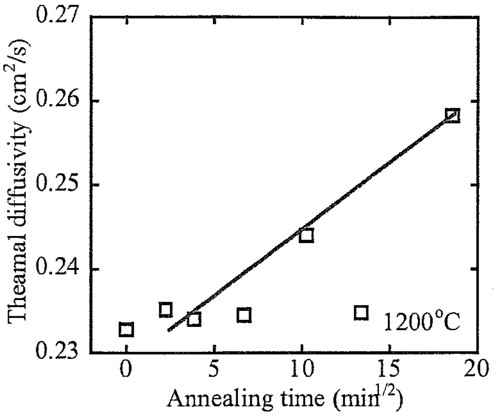
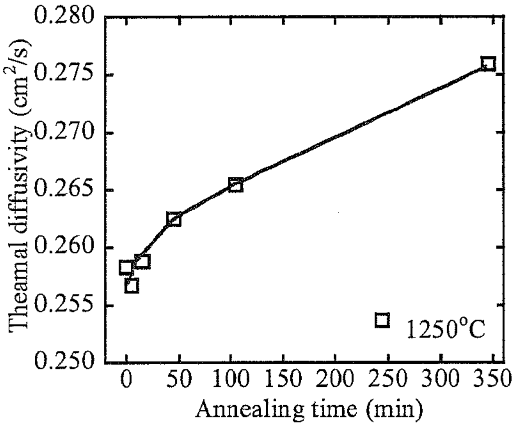


Fig.3.43-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.43-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.43　B_4C 添加 SiC の 1200°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化



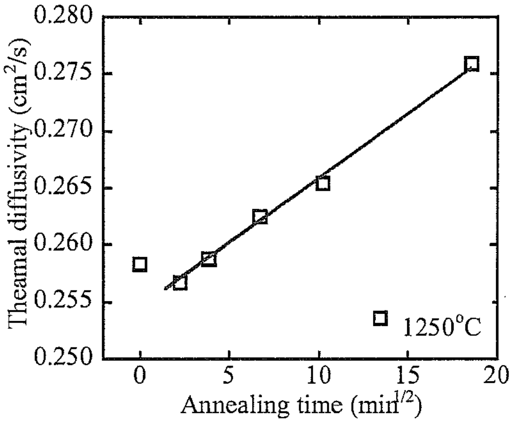
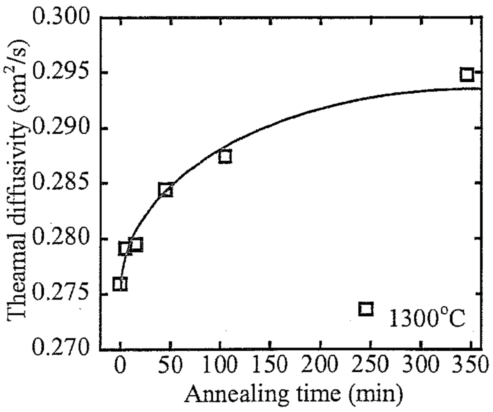


Fig.3.44-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.44-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.44　B_4C 添加 SiC の 1250°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化



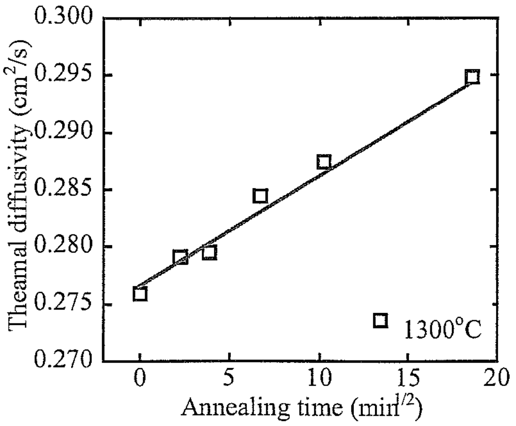


Fig.3.45-a　x 軸は保持時間　　Fig.3.45-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.45　B_4C 添加 SiC の 1300°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

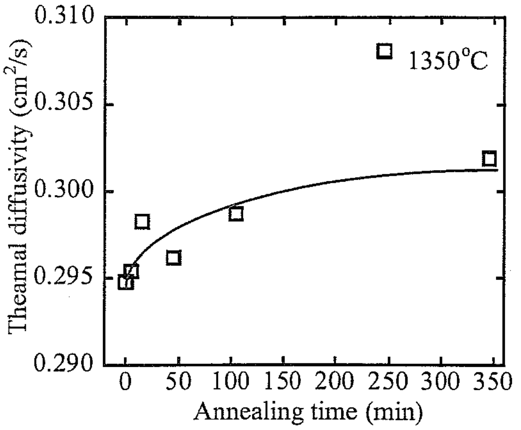


Fig.3.46-a　x 軸は保持時間

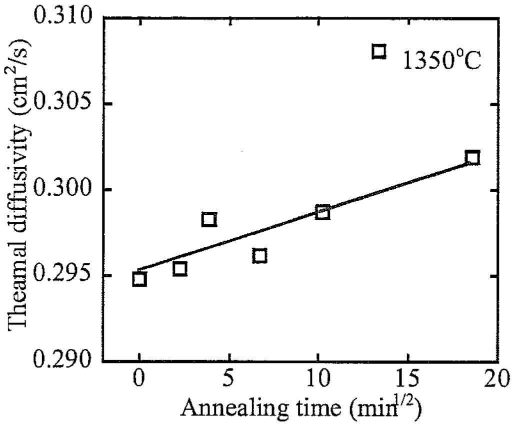


Fig.3.46-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.46　B_4C 添加 SiC の 1350°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

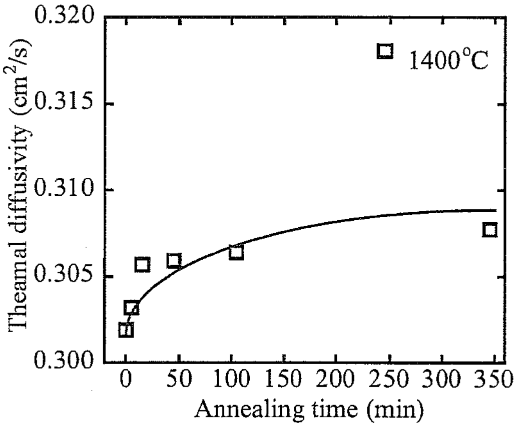


Fig.3.47-a　x 軸は保持時間

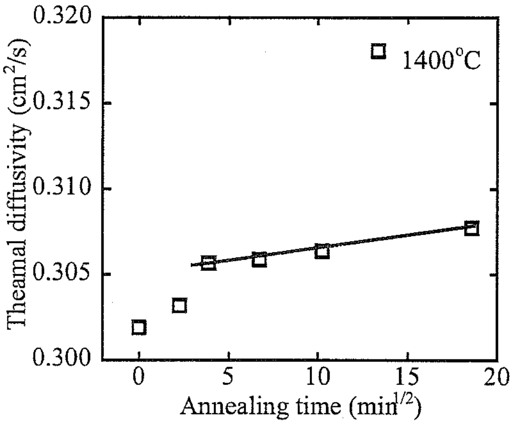


Fig.3.47-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.47　B_4C 添加 SiC の 1400°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

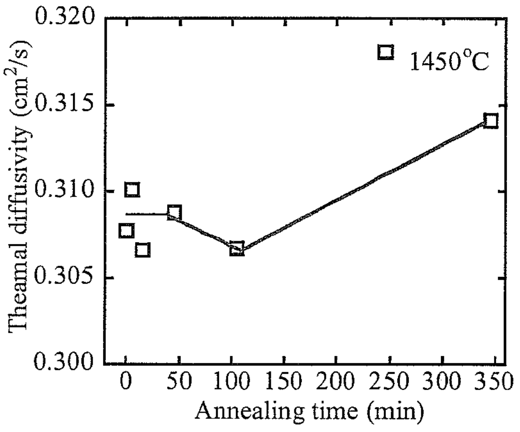


Fig.3.48-a　x 軸は保持時間

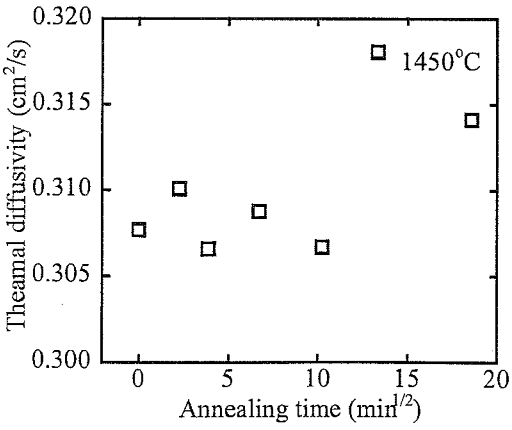


Fig.3.48-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.3.48　B_4C 添加 SiC の 1450°C 等温アニールにおける熱拡散率の変化

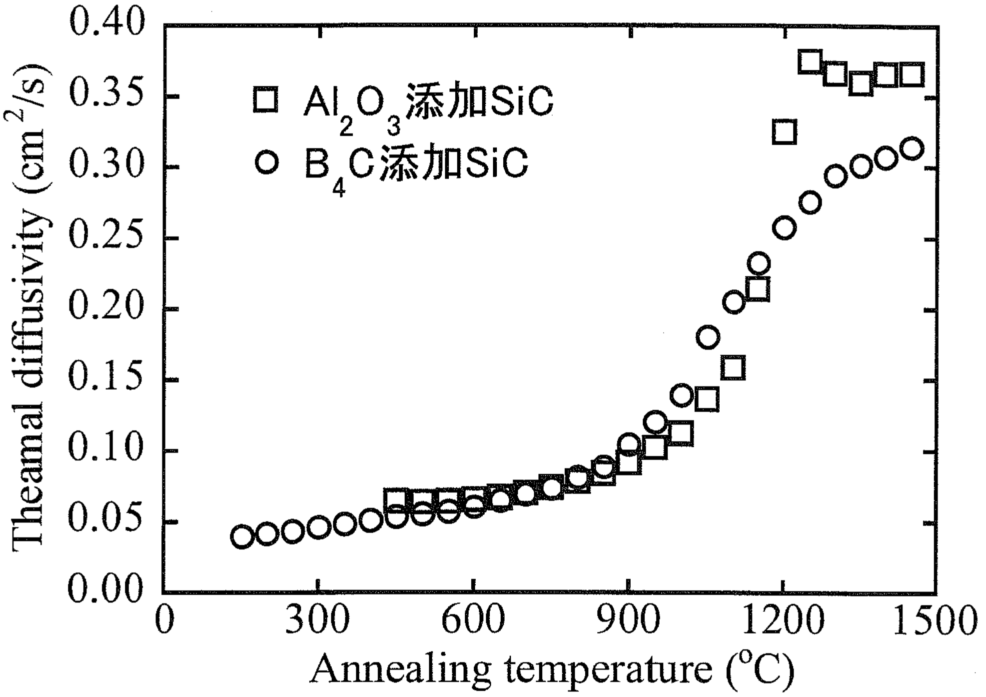


Fig.3.49　保持時間 347 分（アニール温度 1050°C 以降は 345 分）における、等時アニールによる熱拡散率の変化

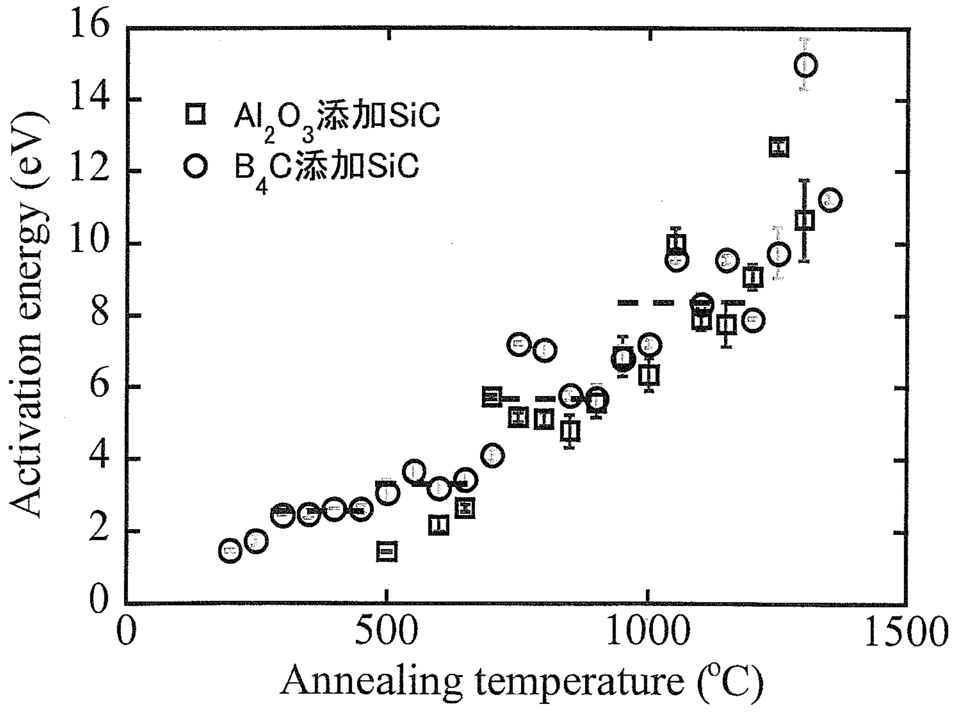


Fig.3.50　等時、等温アニールより求めた熱拡散率回復の活性化エネルギー

第4章

格子定数変化の測定と解析

4-1　はじめに

この章では中性子照射した SiC の照射およびその後の加熱による格子定数の変化を精密に測定した結果について述べ、巨視的寸法変化の結果と比べながら欠陥の回復を検討した。周期的な構造をとる結晶単位格子の各辺の長さである格子定数は、非周期的な変化である多結晶焼結体全体における結晶粒界や、ボイドの影響を受けない。第 2 章で測定した巨視的寸法変化が焼結体全体のマクロな変化だとすれば、この章で測定した格子定数変化はα-SiC 結晶中の単位格子の変化を表すミクロな変化であるといえる。

4-2　X 線回折による格子定数測定について

4-2-1　高角度域の回折ピーク測定

X 線回折を用いた格子定数測定は、高い測定精度を比較的容易に得られることが知られている。以下に、格子定数測定の原理と注意点について記す[4-1]。X 線回折を用いて精密な格子定数の測定を行うためには、次に示すように、なるべく高角度域のピークを測定する。格子面間隔(d)と回折角(θ)との間にはブラッグ（Bragg）の関係、

$$2d\sin\theta = \lambda \qquad (4\text{-}1)$$

がある。ここでλは X 線の波長である。また、格子面間隔と格子定数との間には、それぞれの結晶系に応じた関係式が存在し、格子面間隔から格子定数が算出できる。例えば、最も単純な系である立方晶系において、格子面間隔 d と格子定数 a との間には

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (4\text{-}2)$$

の関係がある。ここで、h、k、l は回折ピークのミラー指数（面指数）である。

したがって、回折角 2θを測定することによって格子定数を求めることができる。そこで、いまブラッグの関係式をθで微分してみると以下の関係式が得られる。

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\Delta\theta \tag{4-3}$$

例えば立方晶系では、前述したように格子面間隔 d と格子定数 a との間には式（4-2）の関係がある。したがって、

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\Delta\theta \tag{4-4}$$

の関係式を得る。式(4-1)より回折角 2θが 180° に近づく（θが 90° に近づく）と $\cot\theta$は零に近づき、したがってθの誤差による a の誤差率 $\frac{\Delta a}{a}$ も零に近づく。このことより、X 線回折を用いて精密な格子定数の測定を行うには、なるべく高角度領域の回折ピークを測定することが望まれる。

また、高角度側では $K\alpha$線の $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の分離がよくなるので、正確な波長値を用いることのできる点からも高角度域のデータのほうが有利である。

4-2-2　適切な測定速度と回折角の正確な読み取り

測定は検出器の走査速度を 1/2~1/4°(2θ)/min 条件で行う。測定時間は 2~4 秒程度に設定する。この条件でほぼ 0.01° 程度の読み取り精度となる。さらにより正確に測定を行うにはステップ走査を行う。

回折角の読み取り方には、重心法、半価幅中心法、ピークトップ法などがあるが、一つの読み取り方を統一的に用いればどの方法を用いることもできる。

4-2-3　回折角の補正

ゴニオメーターを使用する X 線回折計で測定した回折角には、必ず光学系の系統的な誤差やその他の誤差が含まれる。これらの回折角の補正には、回折角が既出である標準試料を用いて補正を行う。その場合、同一装置を用いて標準物質の回折角度を別途測定し、この実測値と計算値の差（$\Delta 2\theta$）を試料の測定に際してそのまま用いる外部標準法と、試料中に標準物質を混ぜて直接補正値を求める内部標準法とがあり、いずれも標準物質について、$\Delta 2\theta$と 2θとの関係を求め、それから求めた$\Delta 2\theta$値で試料の回折角度を補正する。外部補正では試料を標準物質で汚染してしまうことはないが、測定の度に補正値が同じになるかどうかわからないので、本研究のような連続した実験を行う場合は内部標準法を用いるのがよい。

なお、標準物質としては格子定数が正確に決定されており、化学的に安定で純度が高く、測定試料の回折ピークと重なりがないものを選択する。通常標準試料として使用される物質には、Si、SiO_2、Al_2O_3 等がある。本研究では、理学製標準 Si 試料を内部標準試料として用いた。

4-2-4　最小二乗法を用いた格子定数の計算

精度よく格子定数を算出するには、できるかぎり多数の回折ピークの 2θを測定し、最小二乗法で格子定数を計算する。その理由を例えば立方晶系の結晶を例にとって説明すると、立方晶系では格子面間隔と格子定数との間には、式(4-2)の関係が成立する。したがって、格子定数を算出するには最低一つの格子面間隔 d、つまり、回折ピーク 2θを測定すればよい。しかし、一つの 2θの測定値だけで計算した場合、たまたまその測定した 2θのデータの精度が悪かったり、指数に間違えがあったりすると、格子定数の結果に大きな誤差が生じることになる。以上のことから、精度よく格子定数を計算するには、できるかぎり多数の回折ピークを用いることが望まれる。

4-2-5　測定の際の注意点

実際の測定の際には、測定室の室温、すなわち試料の温度に注意する。なぜなら、Si とα-SiC の熱膨張係数と格子定数はそれぞれ

Si : $4.6\text{x}10^{-6}$/°C (1)	5.43088 Å (2)	
α-SiC : $4.46\text{x}10^{-6}$/°C (1)	3.073 Å (3)	(SiC は a 軸の値)

(1)20-1000°C における熱膨張係数
(2)JCPDS 27-1402
(3)JCPDS 29-1131

であり、±ΔT°C の温度変化が格子定数に及ぼす影響は

$$\text{Si : } 4.6\text{x}10^{-6}\text{x}\Delta T\text{x}5.43088=2.5\text{x}10^{-5}\text{x}\Delta T \text{ Å}$$
$$\text{SiC : } 4.46\text{x}10^{-6}\text{x}\Delta T\text{x}3.073=1.6\text{x}10^{-5}\text{x}\Delta T \text{ Å}$$

となるから、4~5°C の変動で 0.0001 Å 変化する。従って、精度を求めるためには、室温を一定温度に保つ必要がある。

4-3　実験方法

X 線回折に供した試料は巨視的寸法測定用の試料（第 2 章、2-2　試料と中性子照射条件に記載）と同時に照射した一組の試料の 1 本を使い、切り出した。これを SiC 製乳鉢と SiC 製乳棒で粉砕して、内部標準試料として Si（a_0=0.5430758 nm、25.1°C）を SiC 粉末の量に比べて 1/4 程度混ぜた。シリカ硝子製の X 線回折用ホルダーにこの粉末をつめ、アニール温度 1000°C まではこのホルダーに充

填したまま巨視的寸法測定と同様のアニールを施し、室温まで冷却後 X 線回折測定を行った。1050°C 以上のアニールでは、バルク状の試料を巨視的寸法測定と同様の方法でアニールし、室温まで冷却後、バルクから X 線回折用ホルダーに収まる量だけ切り取り、その後粉砕して測定するといった作業を 1400°C まで繰り返し行った。X 線回折測定は CuKα線を用いた全自動粉末X線回折装置で行った。測定試料および測定条件は以下のとおりである。

・測定試料：常圧焼結α-SiC（焼結助剤として B_4C を添加）
・中性子照射条件
　照射温度：無計測（<200°C）
　照射量：$1.9x10^{23}$ n/m^2 (E> 0.1MeV)　$8.3x10^{22}$ n/m^2 (E>1.0 MeV)
　冷却水温度：40°C
・測定装置：全自動粉末X線回折装置（PW-1700、Philips）
・測定条件
　管球：Cu
　管球電圧：40 kV
　管球電流：40 mA
　走査スピード（ステップ幅、保持時間）：0.05 deg(2θ)/step 6 秒/step
　走査範囲（2θ）：80°~140°
・測定温度：24±1°C
・内部標準試料：Si 粉末（RSRP-43275G、理学、a_0=0.5430758 nm、25.1°C）
・アニール温度
　赤外真空炉を用いて 150°C から 50°C ごとに 1000°C まで
　高温真空炉を用いて 1050°C から 50°C ごとに 1400°C まで
・アニール保持時間：5、10、30、60、240 分

測定された X 線回折ピークから全自動X線回折装置の解析プログラムにより次のようにピーク角度およびその回折強度を得た。

・ピークサーチ：できるだけバックグランドを引いてピークを計算し、$K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の重なりを分離してピークの角度を求める。
ピーク角度は 6H-SiC の面指数(h k l)の値が(2 0 8)、(1 1 $\overline{12}$)、(2 1 8)、(2 1 9)、(2 1 $\overline{10}$)の各々のピーク角度を測定した[4-2]。
・回折角の較正：内部標準の Si 試料を用いて光学系の系統誤差や粉末材料の試料ホルダーへのつめ方などに起因する角度較正を行った。

較正されたピーク角度とミラー指数を用い、格子定数計算プログラム（CellCalc： Windows 上の格子定数計算プログラム[4-3]）により格子定数を計算した。なお、今回測定した B_4C 添加 SiC の主結晶相は六方晶 6H-SiC であり、a 軸、c 軸の長さと面間隔 d との間には、次の関係がある。

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3a^2}\left(h^2+k^2+hk\right)+\frac{l^2}{c^2} \quad (4\text{-}5)$$

これより、a 軸および c 軸の格子定数は独立に求められるのではなく、両方の値の組み合わせとして求められる。

4-4　結果

4-4-1　中性子照射前後の格子定数

SiC 試料の中性子照射前の格子定数と照射後の格子定数を表 4-1 に示す。B_4C 添加 SiC（中性子照射量：$1.9\text{x}10^{23}$ n/m^2、照射温度：<200°C）の照射前の試料番号 21 の a 軸の格子定数は 0.3078 nm であり、照射後は 0.3091 nm となった。照射前の c 軸の格子定数は 1.5102 nm であり、照射後は 1.5173 nm となった。それぞれの結晶軸方向のスウェリング量は 0.42 %、0.47 %であり、わずかではあるが異方性を示した。試料番号 23 についてもほぼ同様の値であった。これは、マイクロメーターで測定した巨視的寸法変化の測定値、試料長手方向のスウェリング量約 0.45 %に近い値であった。

4-4-2　等温アニールの結果

Fig.4.1-a~Fig.4.26-a に等温アニールによる a 軸、c 軸の格子定数変化を示す（試料番号 21）。グラフは縦軸が格子定数変化、横軸がアニール時間の累計を示す。a 軸、c 軸の等温アニールによる変化は、保持時間が長くなるほど格子定数変化は小さくなるが、1~2 時間のアニールでは飽和しないということが分かった。

巨視的寸法変化と同様に、アニール開始温度である 150°C から格子定数の変化が見られた。等温アニール保持時間において、保持開始直後の格子定数変化（0~15 分）が少しばらついた値となっている温度が多く見られた。アニール開始温度から 850°C 付近までは、700°C における a 軸の変化を除いて、等温アニール保持時間に対する格子定数変化は、両軸ともに保持時間の増加にともなう減少を示した。700°C における a 軸の格子状数はほぼ変化しなかった。900°C から 1000°C アニールにおいては、c 軸の変化が a 軸の変化に比べ小さくなった。特に 1000°C アニールにおいては、c 軸はほぼ変化が無かった。その後、1050°C のアニールについてはアニール保持開始直後に非常に大きな減少を示した。1100°C から 1200°C にかけて、両軸ともに徐々に変化が小さくなり、また 1250°C 以上の温度ではあまり変化しないことが分かった。

a 軸、c 軸の格子定数のアニール保持時間 6 時間に対する変化量は、アニール開始温度から継続してやや異なる値であったが、1050°C 以上では同一温度でほぼ同じ値となった。

Fig.4.1-b~ Fig.4.26-b には、横軸を等温アニール保持時間の累計の 1/2 乗として格子定数変化をプロットした。等温アニール保持時間において、保持開始直後の格子定数変化（0~15 分）が少しばらついた値となっている温度が多いが、この部分を除くと、アニール開始温度から 950°C アニールにおける両軸の格子定数変化はアニール保持時間の累計の 1/2 乗に対して、ほぼ直線的に変化していることが分かった。1000°C アニールでは c 軸の格子定数が回復変化をしておらず、その後のアニール温度では、部分的にアニール保持時間の累計の 1/2 に対して直線的な変化をしていた。

4-4-3　等時アニールの結果

Fig.4.27 にアニール保持時間が 347 分（1050°C 以上では 345 分）における格子定数変化をアニール温度に対してプロットした等時アニールの結果を示す。両軸の全体としての傾向は、照射温度付近である 150°C アニールから格子定数の回復が始まり、アニール温度の上昇にともなってほぼ一定の割合を取りながら回復して行き、1200°C 付近から 1400°C にかけては回復の割合が緩くなるような挙動を示した。

軸別に回復挙動を見てみると、照射後の値（as-irradiated）から a 軸と c 軸の変化にわずかな差が有り、その差は 700°C から 1000°C にかけてやや大きくなり、1050°C 以上のアニールでは差が無くなった。650~700°C にかけての変化は、a 軸が連続的に減少しているにもかかわらず、345 分後の c 軸の長さ変化が小さいことにより、両軸の差が広がっている（Fig.4.12 参照）。また、1050°C においては、a 軸、c 軸ともに収縮しているが、特に a 軸の収縮が特異的に大きかったことにより、両者がほぼ同一な変化量となった（Fig.4.19 参照）。

なお、再現性を測るために同一照射試料（表 4-1 参照）の試料番号 23 を用いてアニール保持時間 345 分連続して保持した等時アニール実験を行った結果を Fig.4.28 に示す。また Fig.4.29 には Fig.4.27 と Fig.4.28 を合わせて示した。アニール温度全域における回復挙動と、1000°C までの軸の変化の差ともに、よい再現性を示した。Fig.4.27 では等温アニールを 5 分行い、その後 X 線回折装置で格子定数を測定し、次に 10 分等温アニールを行い、再び X 線回折装置で格子定数を測定する、という一連の操作をその後等温アニール 30、60、240 分となるように繰り返し操作測定した後の、保持時間が累計で 345 分となる時の格子定数変化を取ったものである。Fig.4.28 では、一回で 345 分の等時アニールを行い、

格子定数変化をとってある。このように、あるアニール温度での等温アニール保持時間の操作（保持時間のサイクル）が異なるにもかかわらず、両実験とも良い一致を示した。このことは、試料加熱における昇温、降温過程の測定値に対する影響が非常に少ないことを示している。ただし、各温度における等温アニールにおいて、2~15 分保持でデータがばらついたのは、昇温、降温過程における保持温度以外の熱履歴があったものと考えられる。約 6 時間の長時間のアニールになると、昇温降温過程の熱履歴は、無視できるほどで、小さくなった。

ここで、昇温速度については、巨視的寸法（第 2 章）、熱拡散率（第 3 章）、格子定数（本章）の各測定ともに、30 K/min とした。これは、各アニール温度保持開始時における過昇温（オーバーシュート）を起こさない（最小にする）ためである。また加熱終了後の試料の冷却は、炉冷とした。炉冷による冷却速度は一般の急冷に比べて遅い速度であり、熱平衡で生成された欠陥の凍結（クエンチ）は起きず、中性子照射により生成された欠陥の挙動のみを測定できると考えている。ただし、熱平衡による欠陥は、材料融点近傍で大きな濃度を持ち、SiC の融点は約 2800°C であり、本実験で加熱する最高温度 1400°C に比べて高い。このことより、本実験で扱う加熱温度程度では、熱平衡で欠陥が生成されたとしても、その濃度は非常に低く、また、冷却によりその一部が凍結されて測定に影響を及ぼすことはないと考えられる。

本実験において、Fig.4.27、Fig.4.28 に示したように、1000°C のアニールまでは a 軸と c 軸の格子定数変化に差が生じて異方性を示し、1050°C 以上のアニールにおいては、その差が無くなっていた。1000°C までのアニールについては、実験方法にも書いたように、中性子照射後の SiC を粉末にし、シリカガラス製のホルダーに詰め、そのまま赤外炉（真空度：~10^{-3} torr）においてアニールし、X 線回折測定をする、という工程を繰り返した。1050°C 以上では、バルクのまま高真空の電気炉（真空度：~10^{-6} torr）にてアニールし、アニール後に粉末化し X 線回折を測定するという工程を繰り返した。このように測定した工程が異なるので、その違いの影響を見るべく、1000°C でバルクのままアニールし、アニール後に粉末化し X 線回折測定を行った結果を Fig.4.30 に示す。Fig.4.30 に示したように、バルクでアニールした後に粉末化して測定しても a 軸と c 軸に差が生じていたことから、このような現象は実験方法によるものではなく、本試料特有の現象であることが確認された。

4-5　考察

照射損傷によって格子間原子や空孔ができると、格子間原子の存在により周

囲の格子位置にある原子を押し広げ、また空孔の存在により周囲の格子位置にある原子を緩和することで（結晶中に伸張中心や収縮中心ができるので）、平均的な原子間距離に関連する格子定数や巨視的寸法は変化する。中性子照射により試料中に導入される格子欠陥は、SiC に対する本試料における中性子照射量では基本的には原子のはじき出しによるフレンケル欠陥で、空孔と格子間原子が同数存在していると考えられている[4-4]。フレンケル欠陥や小さなクラスターのみが生成すると、巨視的寸法変化と格子定数変化が等しくなることが知られている[4-5]。本研究でも、照射温度<200°C、照射量 1.9×10^{23} n/m^2 の試料では照射による巨視的寸法変化と格子定数変化がほぼ等しく（大きな差は無く）、照射により導入された欠陥は主にフレンケル対や小さなクラスターであると考えられる。アニールをした場合も、格子定数変化と巨視的寸法変化がほぼ同じ回復挙動を示したことより、等時アニールにより格子間原子と空孔が再結合し、同数ずつ減少していることが考えられる。

巨視的寸法の変化より、巨視的寸法から求めた体積変化を計算し、同様に格子定数の変化より、格子定数から求めた単位格子体積変化を計算して、巨視的寸法から分かる体積変化（ΔV_L）と、格子定数から分かる体積変化（ΔV_a）を比べた。各体積変化は以下の式から求めた。

$$\Delta V_L(\%) = \frac{\text{照射後の寸法}^3 - \text{未照射の寸法}^3}{\text{未照射の寸法}^3} \times 100 \qquad (4\text{-}5)$$

$$\Delta V_a(\%) = \frac{a^2 c - a_0^{\ 2} c_0}{a_0^{\ 2} c_0} \times 100 \qquad (4\text{-}6)$$

なお、上の式において、a_0、c_0 は、未照射試料の a 軸、c 軸の格子定数であり、a、c は、実験で測定した中性子照射済み、アニールを行った後の a 軸、c 軸の格子定数である。Fig.4.31 は縦軸が体積変化、横軸が保持温度である。なお、グラフは巨視的寸法変化には試料番号 17（第 2 章、表 2-2 参照）の変化を用い、各等温アニールの保持時間の累計が 347 分（1050°C 以上では 345 分）のものである。Unit-cell-1 は試料番号 21 の、unit-cell-2 は試料番号 23 の格子状数測定値から求めてある。950°C、1000°C での値を除き、どのアニール温度でも巨視的寸法より求めた体積変化は格子定数から求めた体積変化と比べ差がないことが分かった。試料内に点欠陥の集合した大きな欠陥（ボイドや大きな転位ループ）がないと仮定し、粒界や表面を無視すると試料内にある単位格子体積の総和は巨視的寸法から求めた体積となる。本研究室では過去に、β-SiC に 1.7×10^{27} n/m^2 (480°C) で中性子照射し、その後のアニールにより格子定数と巨視的寸法の回復挙動を測定したところ、巨視的寸法の長さ変化が格子定数の長さ変化を大きく上回り、

またTEM観察より格子間原子のループが生じていることを報告している[4-6, 7, 8]。照射量のより少ない本実験で用いた試料は、中性子照射により試料内にボイドや大きな転位ループがないことが考えられる。

等時、等温アニールの結果をみると、1000°C までのアニールにおいて a 軸と c 軸の格子定数変化に差が生じていた。このような異方性を詳細に見るために、a 軸の格子定数を c 軸の格子定数に対して、アニール温度ごとにプロットし、Fig.4.32 に示した。図中には、α-SiC（格子定数：a=0.308 nm、c=1.509 nm[4-9]）の等方的な変化を実線で示している。Fig.4.32 からわかるように、1050°C 付近までは c 軸方向に格子が膨張し、1050°C 以降は等方的に変化していることが分かる。異方性を詳しく見てみると、アニール温度 150~600°C では c 軸方向にわずかに、650°C から 1000°C まではアニール温度にしたがって c 軸方向にやや大きな膨張を示した。その後 1050°C 以降は a 軸と c 軸は等方的な膨張を示した。このことより回復機構としては、点欠陥の消滅による回復挙動を示しつつ、格子の形状は1000°Cまでc軸の膨張を示していることがわかる。本研究室では、α-SiC に 2.8×10^{24} n/m^2 (300°C)で中性子照射し、その後の格子定数の変化を測定した[4-10]。a 軸と c 軸の異方性が 500°C~1100°C 付近に見られ、小さな転位ループが c 軸を押し広げていると報告している。また、α-SiC と同じ結晶構造である六方晶の AlN に 2.4×10^{24} n/m^2 (470°C) また、5.2×10^{24} n/m^2 (780°C)で中性子照射し、その後のアニールによる格子定数変化から a 軸と c 軸の異方性を報告している[4-11]。ここでも、c 軸を押し広げているような格子間原子ループの存在を示している。本試料においてもこのように、c 軸方向は軸に垂直にループができやすいので、950°C まではループの形成と成長を伴いつつ、消滅できる欠陥が消滅していき、その後はループの分解による c 軸の縮小をともないつつ、消滅できる欠陥が回復していく、というような回復の機構が考えられるのかもしれない。しかしながら、照射量と温度から考えると[4-12]、本試料はもとからループができているとは考えにくく、ループでなく c 軸方向を広げる位置にある点欠陥またはその集合体である可能性も高い。950°C 以上のアニールでは、c 軸方向に膨張していた格子定数が回復し、両軸に対して等方的に回復が進んでゆく。c 軸方向の膨張が回復する機構に寄与しうる欠陥の形状は、本試料が六方晶であることを考えると、先ほどのループのような形態ではなく、a 軸面にある格子上の原子を、a 軸方向に広げる位置にある点欠陥ではないかと考えられる。

4-6　まとめ

本章では中性子照射温度<200°C、照射量 1.9×10^{23} n/m^2 の B_4C 添加SiC試料に、巨視的寸法測定と同様の等温、等温アニールを行った時の格子定数変化を測定した。得られた結果を巨視的寸法変化と関連づけて考察した。以下に本章で明

らかにした結果をまとめる。

(1) 照射温度~1300°C までのアニールによる a 軸、c 軸の格子定数の減少は、保持時間 6 時間の等温アニールでも終了しない。a 軸、c 軸の格子定数は、等温アニール時間の累計の 1/2 乗に対して、直線性を示す温度領域があることから、本実験に用いた試料の回復機構が、基本的には格子間原子の拡散移動による、空孔–格子間原子対の再結合消滅機構であることが考えられる。ただし、1050°C における変化は特異的であり、a 軸、c 軸ともに極めて大きな収縮があった。

(2) 等時アニールによる変化から、照射後には a 軸と c 軸のわずかな異方性があるが、700~1000°C ではそれが拡大し、1050°C ではまったく無くなったことが分かった。このことから、本研究で用いたα-SiC の単位格子内において、a 軸方向または c 軸方向を優先的に伸張する欠陥種の存在が考えられた。

(3) 巨視的寸法変化から求めた体積変化と、格子定数変化から求めた単位格子体積変化は 950~1000°C でのアニールをのぞき、ほぼ同じであることが分かった。このことから、本実験で用いたα-SiC には、中性子照射により基本的には点欠陥が生成されていることが考えられた。

参考文献

[4-1] 松浦 源太郎 訳, ”カリティ X線回折要論”, アグネ, (1996)

[4-2] JCPDS 29-1131

[4-3] 三浦裕行, “日本結晶学会誌”, 45 (2003) 145

[4-4] R. J. Price, “Nucl. Tec.”, 35 (1977) 322

[4-5] R. P. Thorn, V. C. Howard, B. Hope, “Proc. Brit. Ceram. Soc.”, 7 (1967) 449

[4-6] T. Yano, H. Miyazaki, M. Akiyoshi, T. Iseki, “J. Nucl. Mater.”, 253 (1998) 78

[4-7] Toyohiko Yano, Masafumi Akiyoshi, Kohki Ichikawa, Yoshiaki Tachi, Takayoshi Iseki, “J. Nucl. Mater.”, 289 (2001) 102

[4-8] Hiroyuki Miyazaki, Tetsuya suzuki, Toyohiko Yano, Takayoshi Iseki, “J. Nucl. Sci. Technol.”, 29 (1992) 656

[4-9] 日本学術振興会第 124 委員会編, ”SiC 系セラミックス新素材”, 内田老鶴圃, (2001)

[4-10] Y. Pramono, M. Imai, T. Yano, “J. Nucl. Sci. Technol.”, 40 (2003) 531

[4-11] T. Yano, M. Tezuka, H. Miyazaki, T. Iseki, “J. Nucl. Mater.”, 191-194 (1992) 635

[4-12] 矢野 豊彦, “マテリア”, 33 (1994) 1369

表4-1　中性子照射前後のB_4C添加SiCの格子定数と比較に用いた試料の巨視的寸法変化

試料番号	中性子照射量 (n/m^2)	照射温度 (°C)		未照射試料 格子定数 (nm)	照射後試料 格子定数 (nm)	スウェリング (%)
21	$1.9x10^{23}$	<200	a-axis-1	0.3078	0.3091	0.42
21	(En>0.1 MeV)		c-axis-1	1.5102	1.5173	0.47
23			a-axis-2	0.3078	0.3092	0.45
23			c-axis-2	1.5102	1.5176	0.49

				照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
17	(巨視的寸法)			25.013	25.126	0.45
12本の平均						0.45

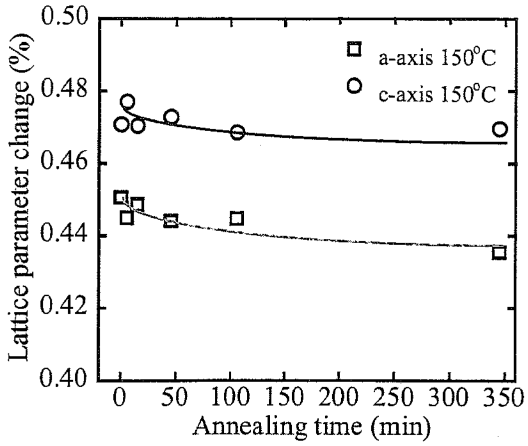


Fig.4.1-a　x 軸は保持時間

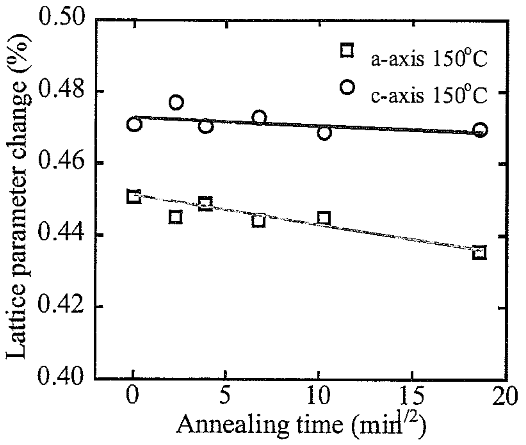


Fig.4.1-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.1　B_4C 添加 SiC の 150°C 等温アニールにおける格子定数の変化

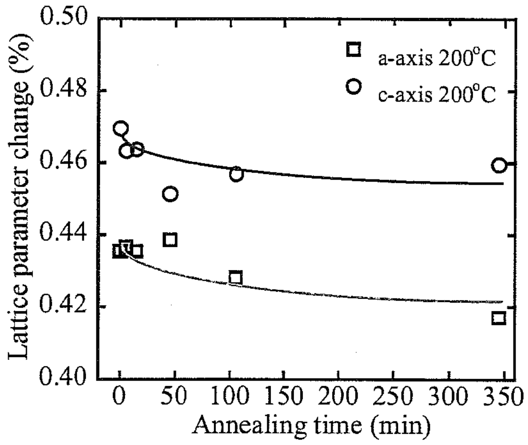


Fig.4.2-a　x 軸は保持時間

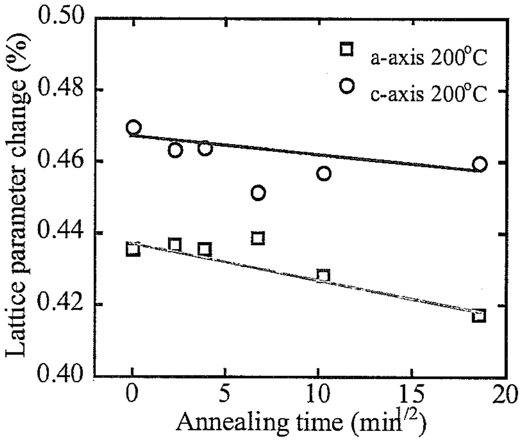


Fig.4.2-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.2　B_4C 添加 SiC の 200°C 等温アニールにおける格子定数の変化

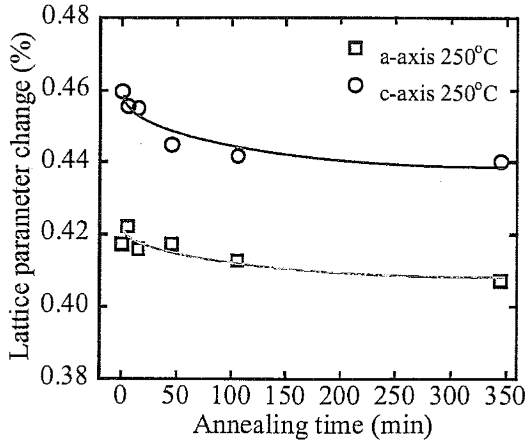


Fig.4.3-a　x 軸は保持時間

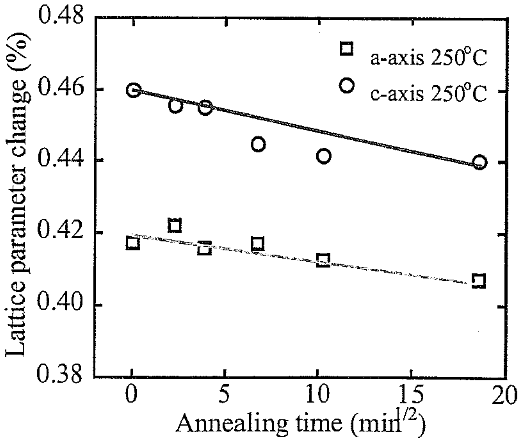


Fig.4.3-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.3　B_4C 添加 SiC の 250°C 等温アニールにおける格子定数の変化

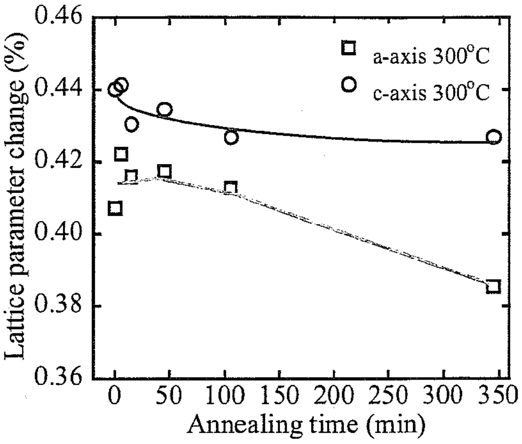


Fig.4.4-a x 軸は保持時間

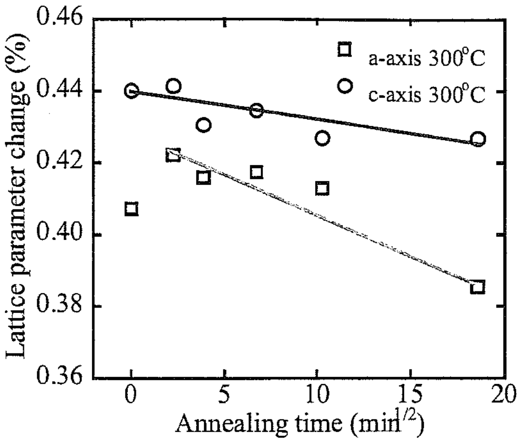


Fig.4.4-b x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.4 B_4C 添加 SiC の 300°C 等温アニールにおける格子定数の変化

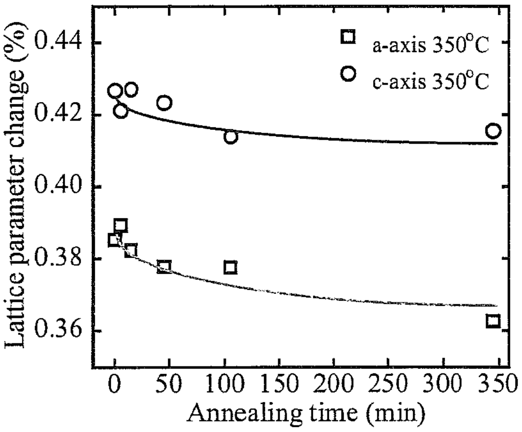


Fig.4.5-a x 軸は保持時間

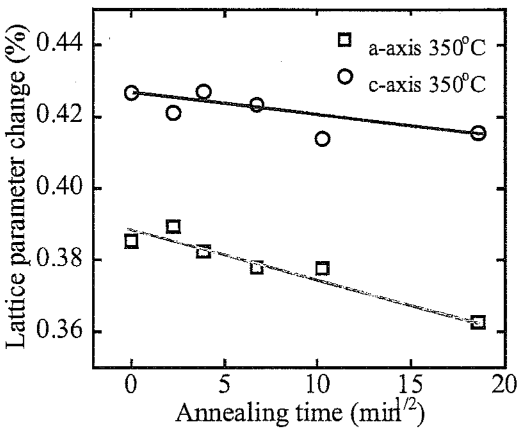


Fig.4.5-b x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.5 B_4C 添加 SiC の 350°C 等温アニールにおける格子定数の変化

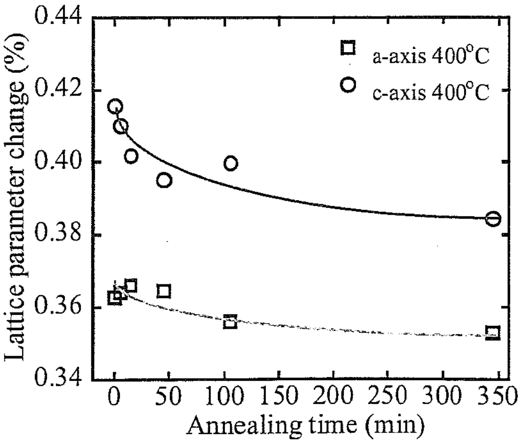


Fig.4.6-a x 軸は保持時間

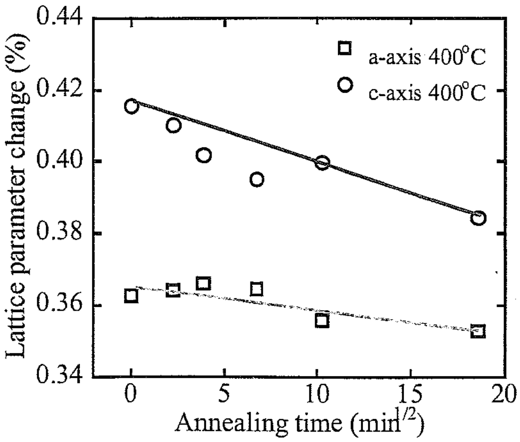


Fig.4.6-b x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.6 B_4C 添加 SiC の 400°C 等温アニールにおける格子定数の変化

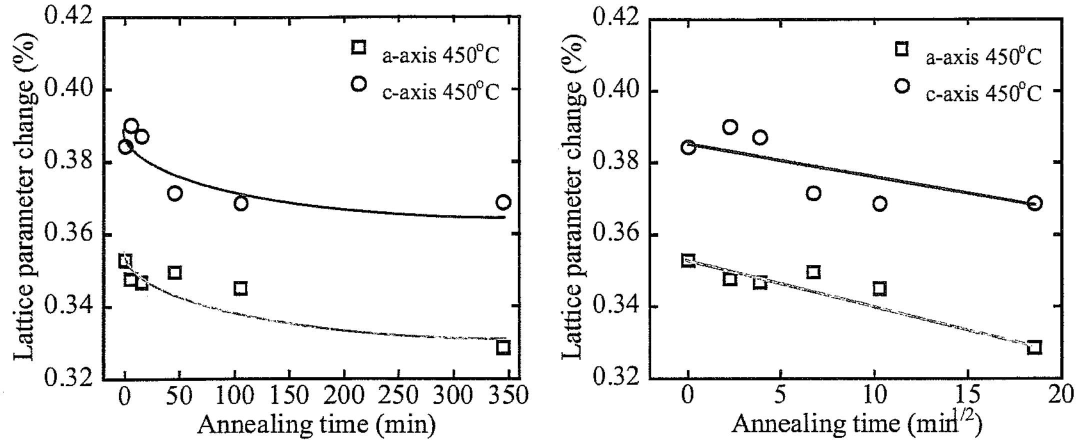


Fig.4.7-a　x 軸は保持時間　　Fig.4.7-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.7　B_4C 添加 SiC の 450°C 等温アニールにおける格子定数の変化

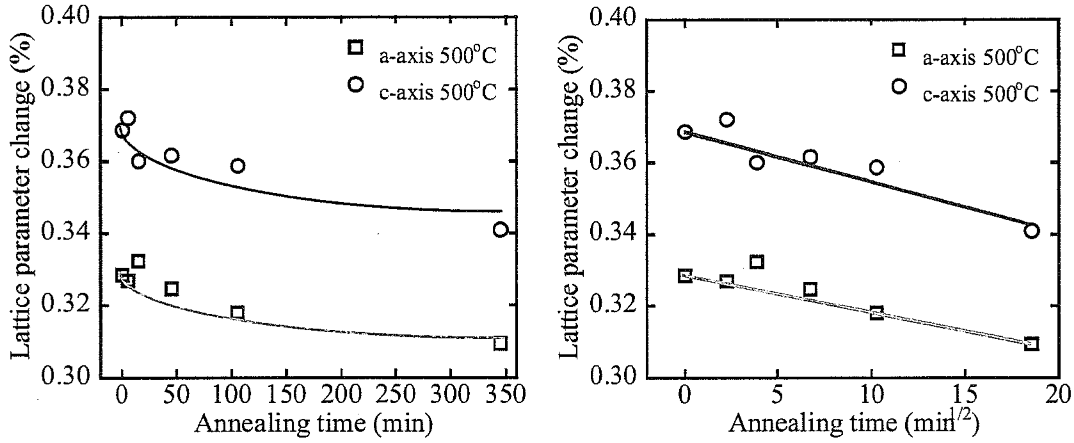


Fig.4.8-a　x 軸は保持時間　　Fig.4.8-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.8　B_4C 添加 SiC の 500°C 等温アニールにおける格子定数の変化

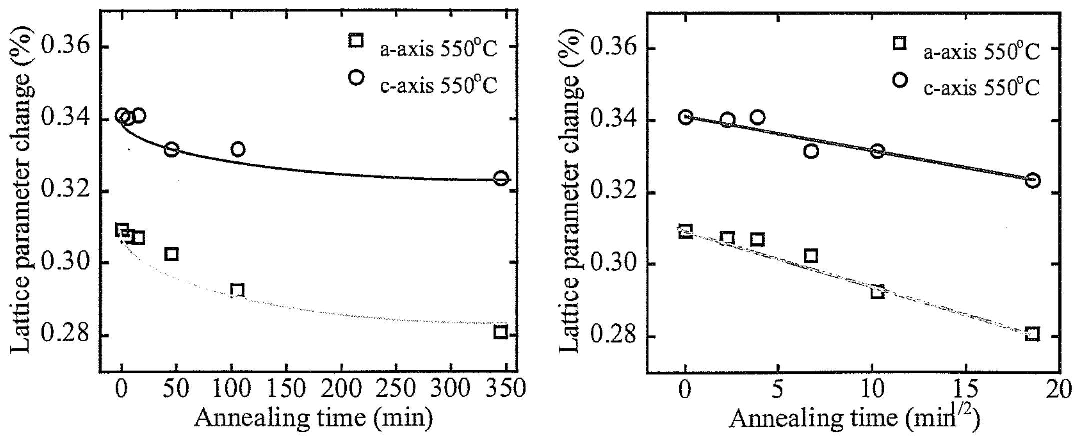


Fig.4.9-a　x 軸は保持時間　　Fig.4.9-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.9　B_4C 添加 SiC の 550°C 等温アニールにおける格子定数の変化

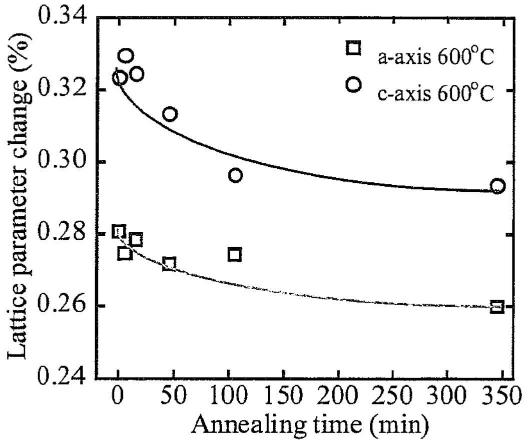


Fig.4.10-a　x 軸は保持時間

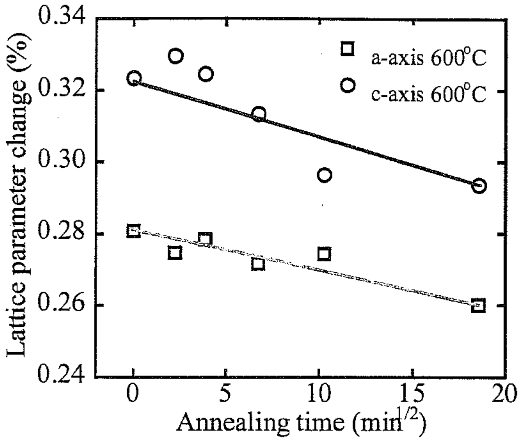


Fig.4.10-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.10　B_4C 添加 SiC の 600°C 等温アニールにおける格子定数の変化

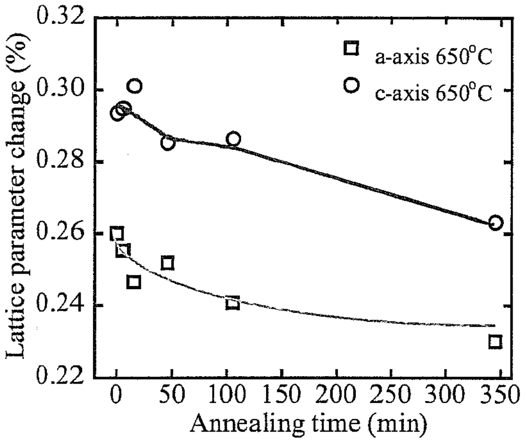


Fig.4.11-a　x 軸は保持時間

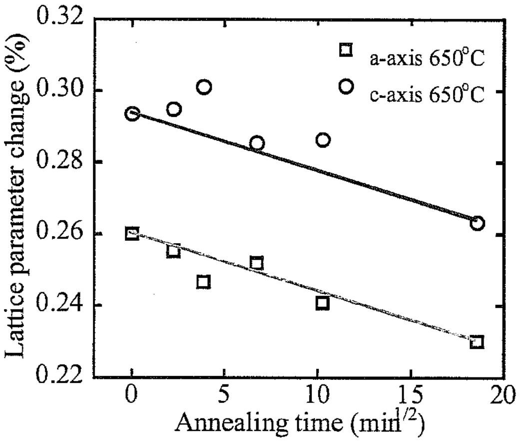


Fig.4.11-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.11　B_4C 添加 SiC の 650°C 等温アニールにおける格子定数の変化

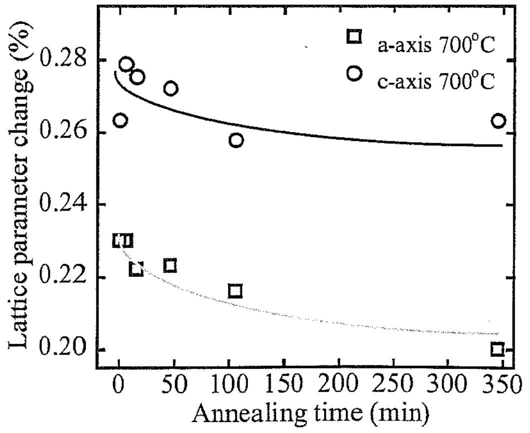


Fig.4.12-a　x 軸は保持時間

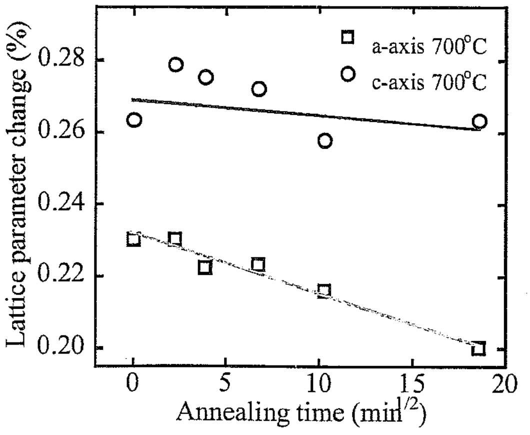


Fig.4.12-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.12　B_4C 添加 SiC の 700°C 等温アニールにおける格子定数の変化

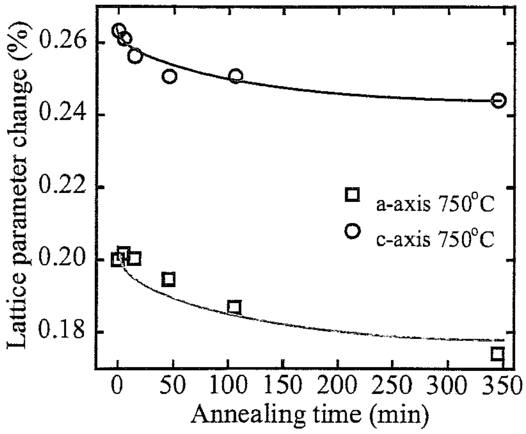


Fig.4.13-a　x 軸は保持時間

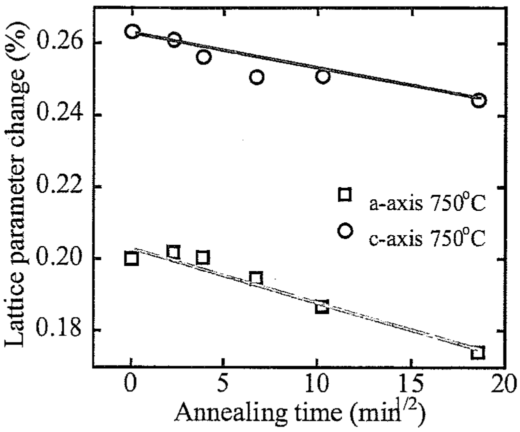


Fig.4.13-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.13　B_4C 添加 SiC の 750°C 等温アニールにおける格子定数の変化

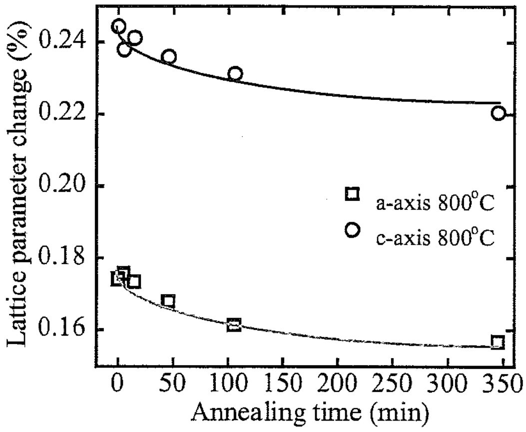


Fig.4.14-a　x 軸は保持時間

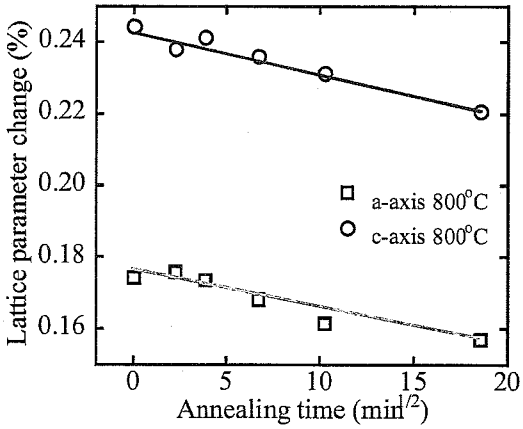


Fig.4.14-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.14　B_4C 添加 SiC の 800°C 等温アニールにおける格子定数の変化

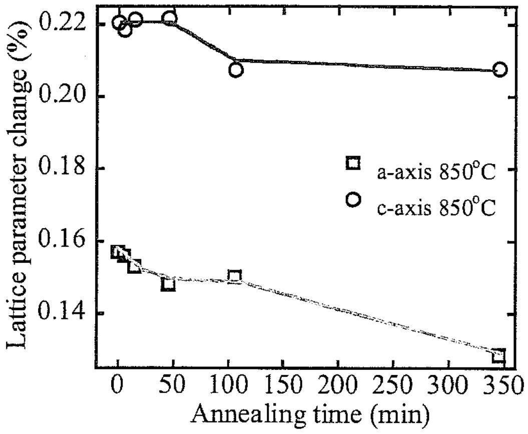


Fig.4.15-a　x 軸は保持時間

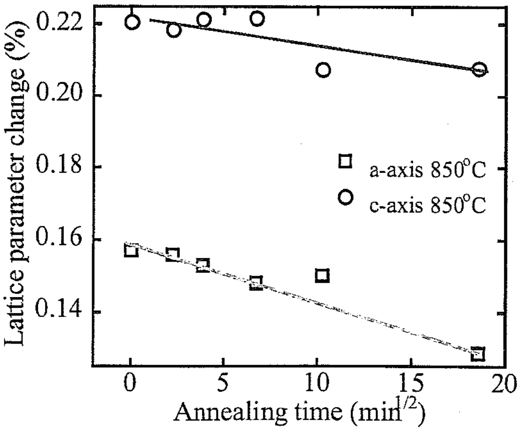
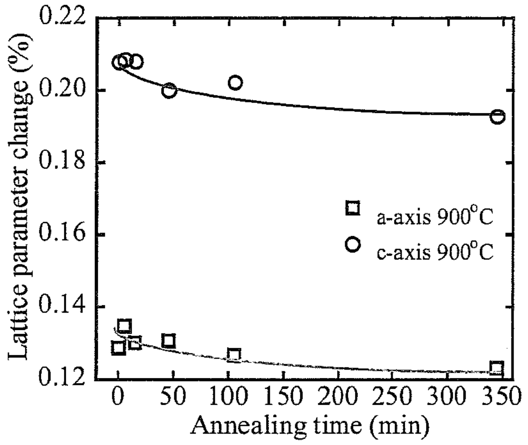


Fig.4.15-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.15　B_4C 添加 SiC の 850°C 等温アニールにおける格子定数の変化



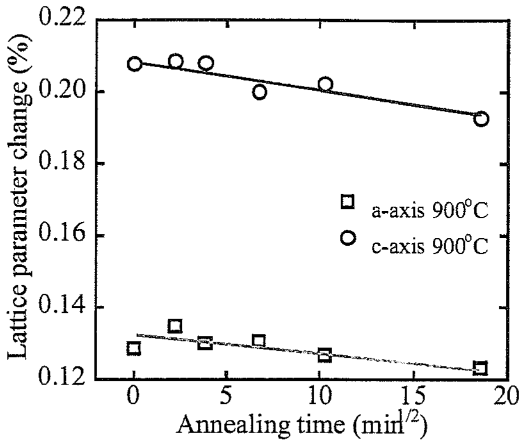
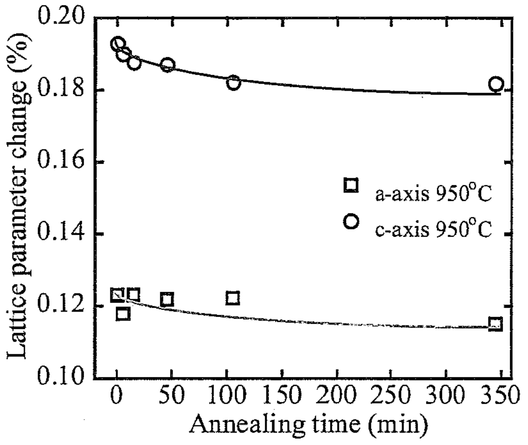


Fig.4.16-a　x 軸は保持時間　　　Fig.4.16-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.16　B_4C 添加 SiC の 900°C 等温アニールにおける格子定数の変化



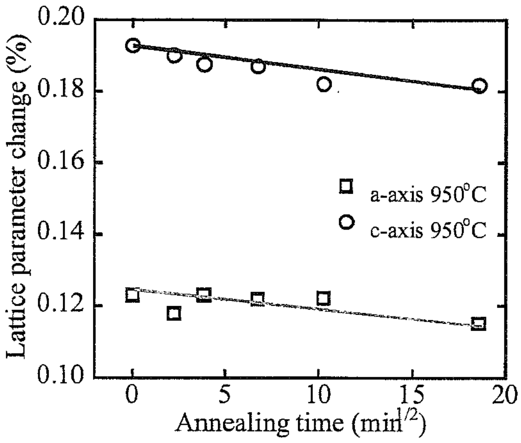
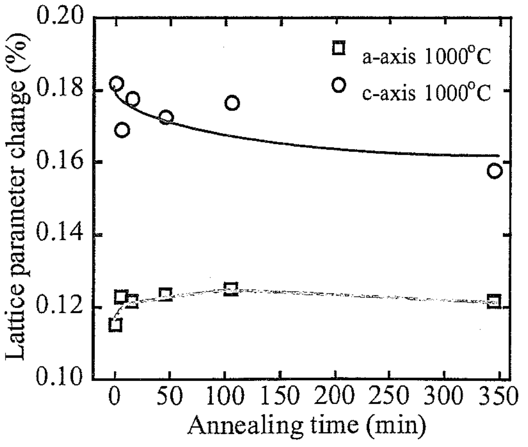


Fig.4.17-a　x 軸は保持時間　　　Fig.4.17-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.17　B_4C 添加 SiC の 950°C 等温アニールにおける格子定数の変化



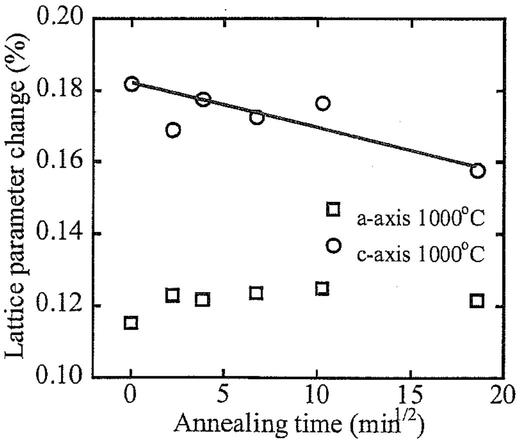


Fig.4.18-a　x 軸は保持時間　　　Fig.4.18-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.18　B_4C 添加 SiC の 1000°C 等温アニールにおける格子定数の変化

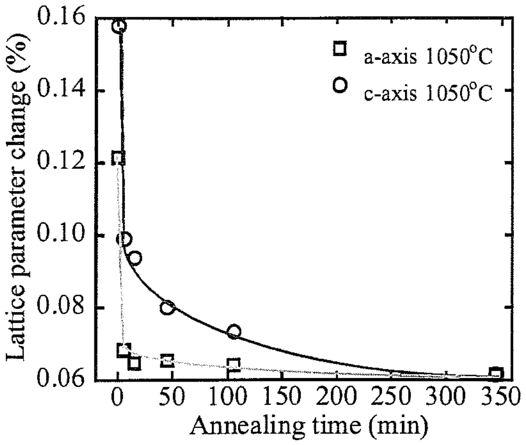


Fig.4.19-a　x 軸は保持時間

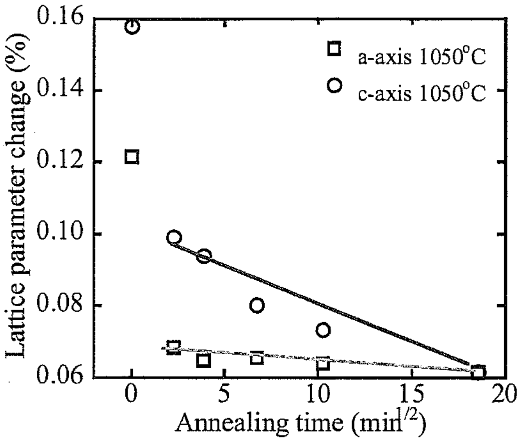


Fig.4.19-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.19　B_4C 添加 SiC の 1050°C 等温アニールにおける格子定数の変化

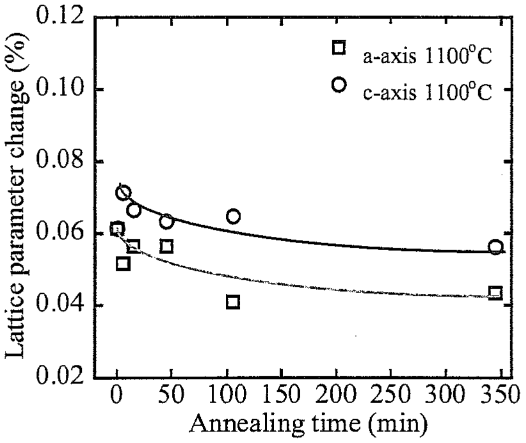


Fig.4.20-a　x 軸は保持時間

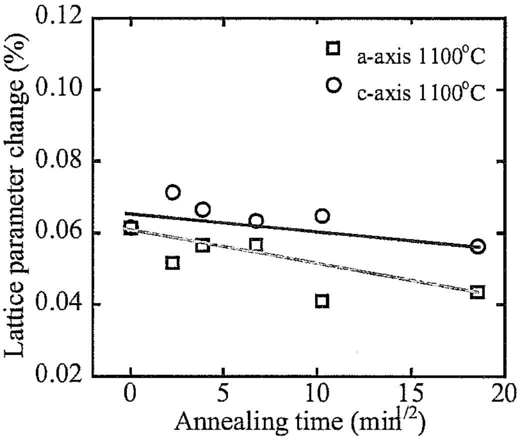


Fig.4.20-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.20　B_4C 添加 SiC の 1100°C 等温アニールにおける格子定数の変化

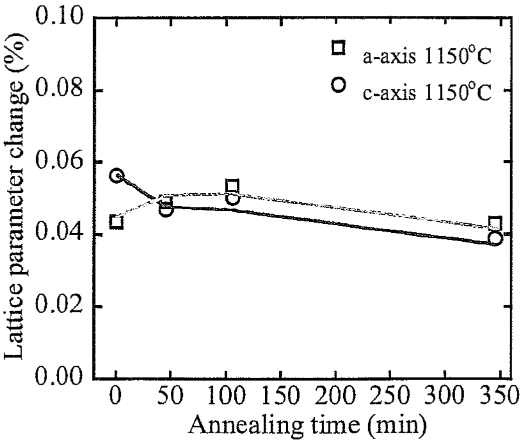


Fig.4.21-a　x 軸は保持時間

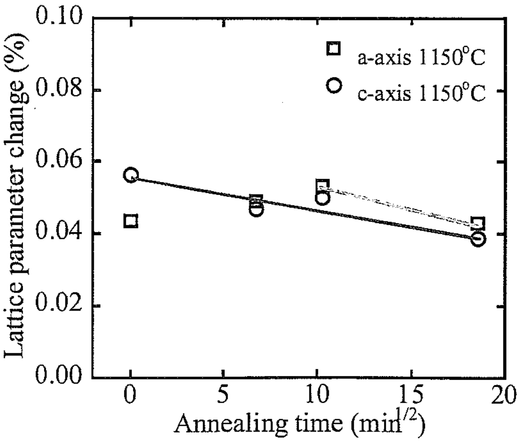


Fig.4.21-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.21　B_4C 添加 SiC の 1150°C 等温アニールにおける格子定数の変化

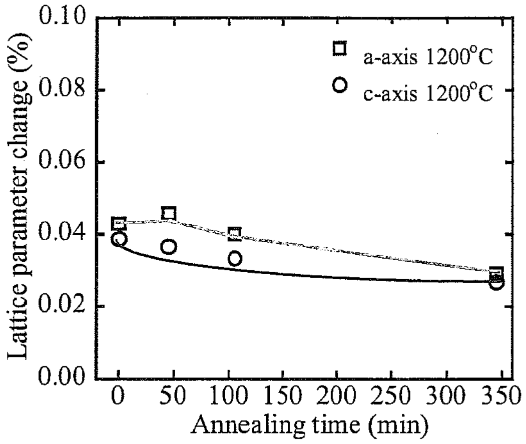


Fig.4.22-a　x 軸は保持時間

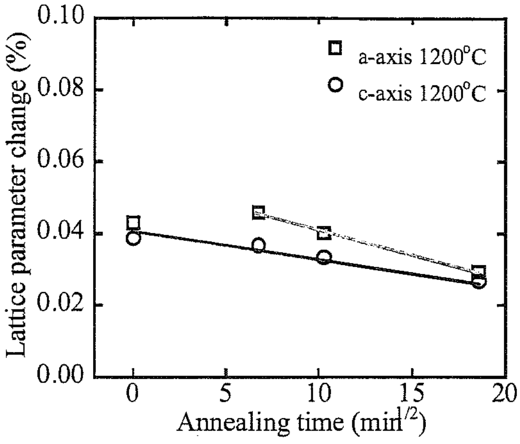


Fig.4.22-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.22　B_4C 添加 SiC の 1200°C 等温アニールにおける格子定数の変化

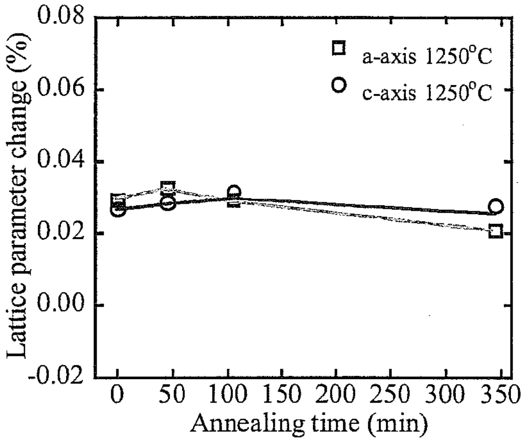


Fig.4.23-a　x 軸は保持時間

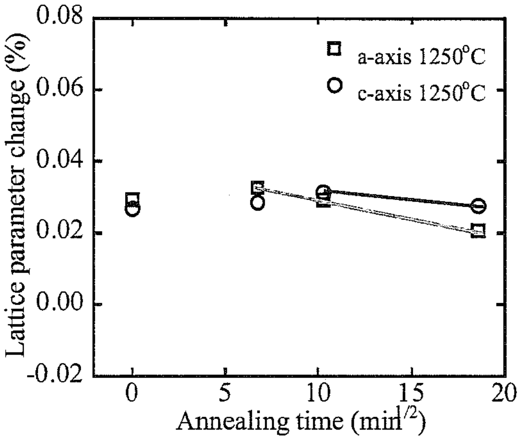


Fig.4.23-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.23　B_4C 添加 SiC の 1250°C 等温アニールにおける格子定数の変化

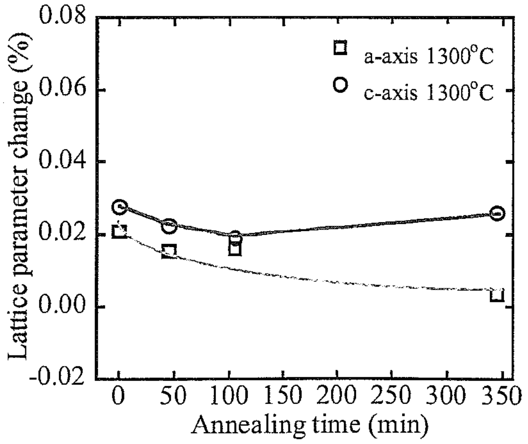


Fig.4.24-a　x 軸は保持時間

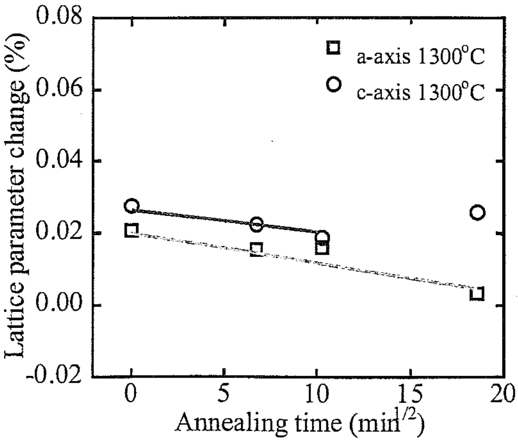


Fig.4.24-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.24　B_4C 添加 SiC の 1300°C 等温アニールにおける格子定数の変化

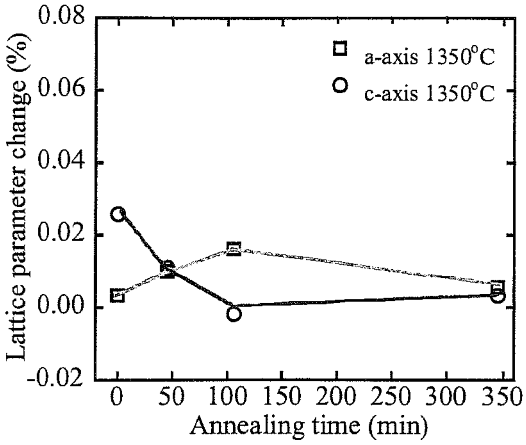


Fig.4.25-a　x 軸は保持時間

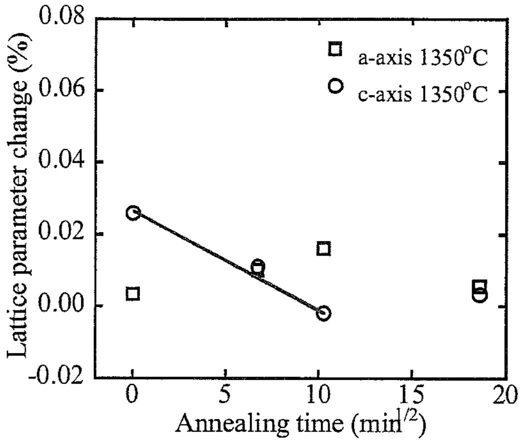


Fig.4.25-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.25　B_4C 添加 SiC の 1350°C 等温アニールにおける格子定数の変化

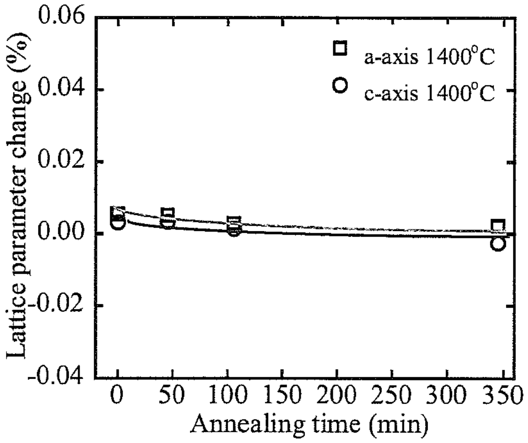


Fig.4.26-a　x 軸は保持時間

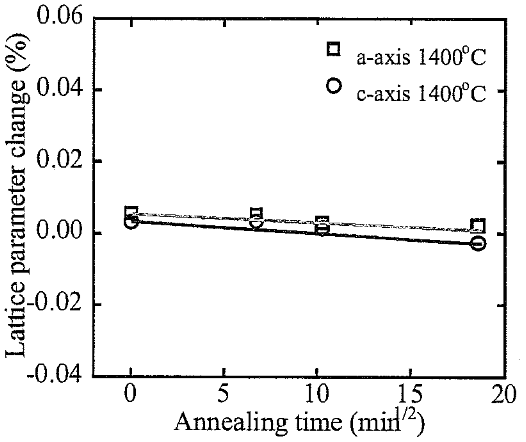


Fig.4.26-b　x 軸は保持時間の 1/2 乗

Fig.4.26　B_4C 添加 SiC の 1400°C 等温アニールにおける格子定数の変化

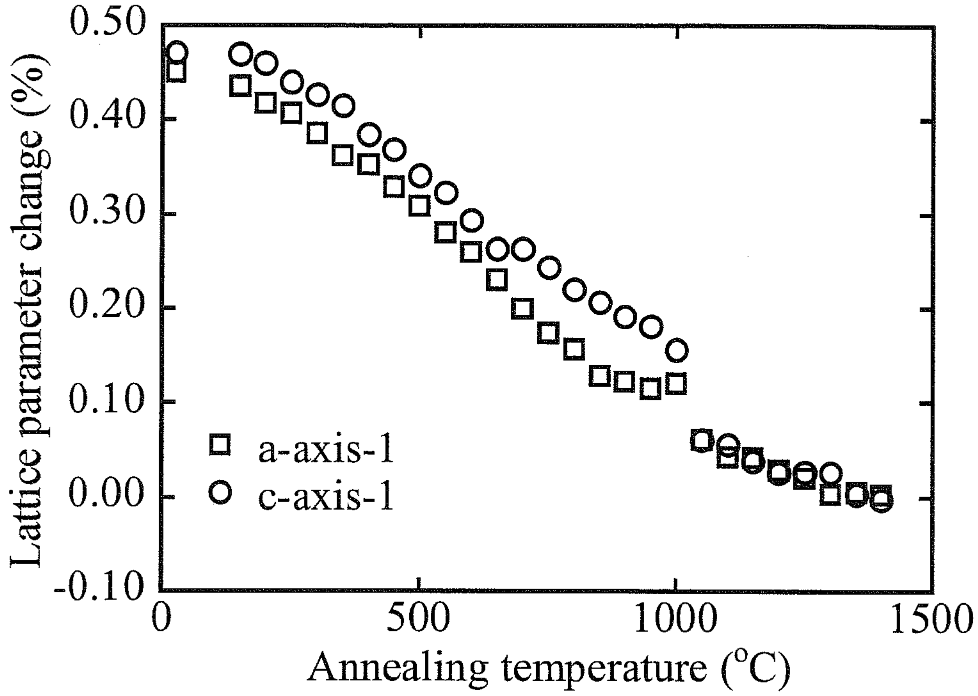


Fig.4.27　等温アニール保持時間累計で 347 分（アニール温度 1050°C 以降は 345 分）における、等時アニールによる格子定数変化（試料番号 21）

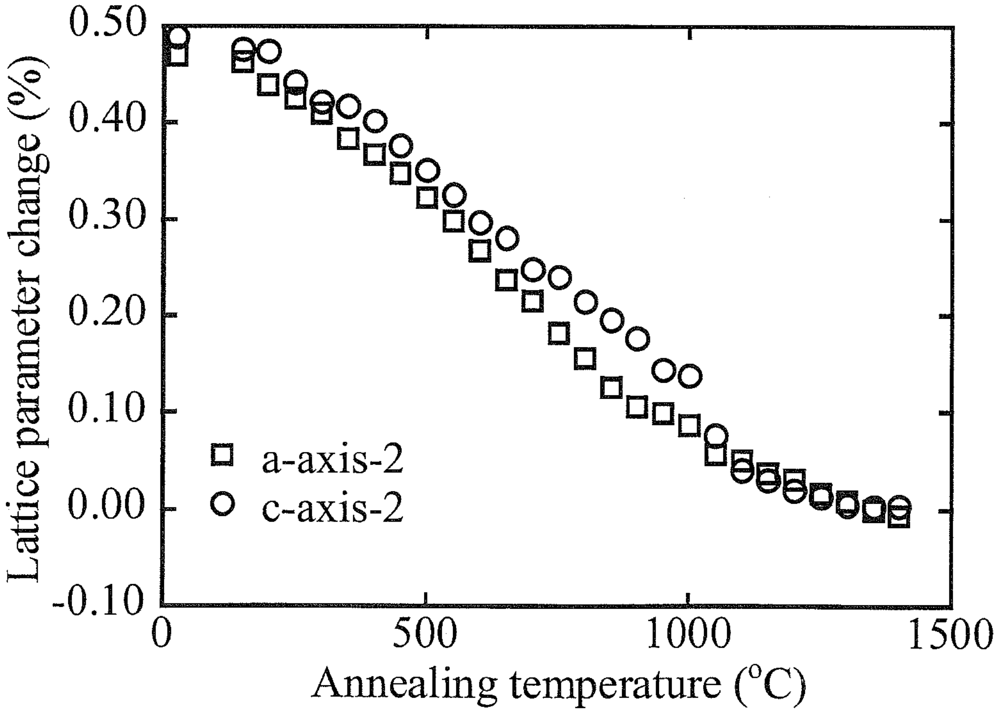


Fig.4.28　アニール保持時間 345 分における、等時アニールによる格子定数変化（試料番号 23）

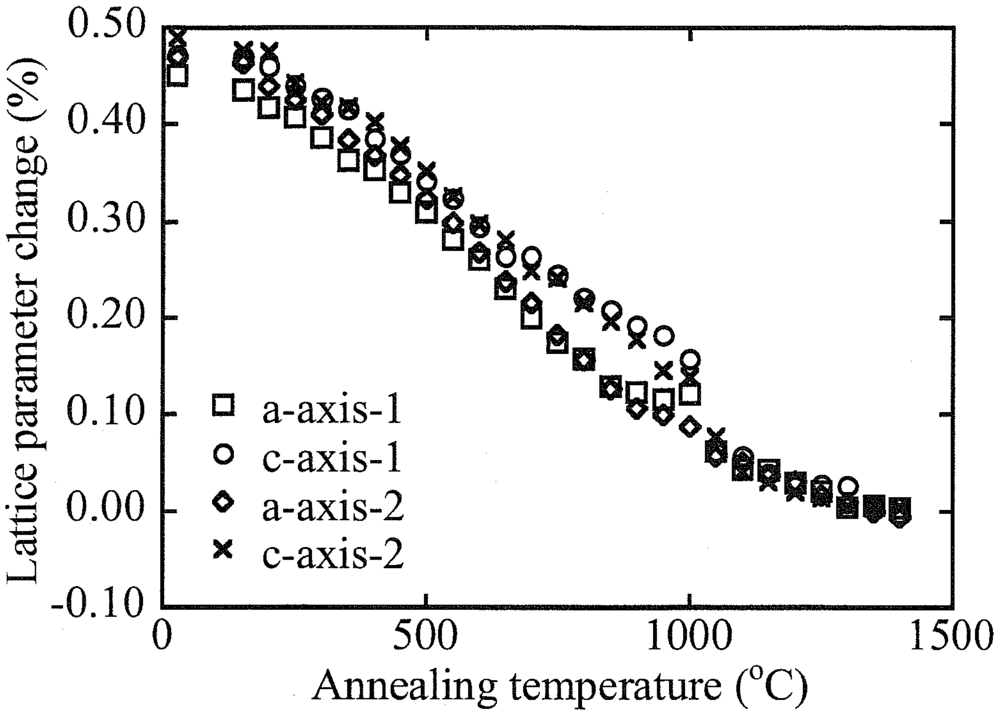


Fig.4.29　Fig.4.27 と Fig.4.28 を合わせて示したグラフ

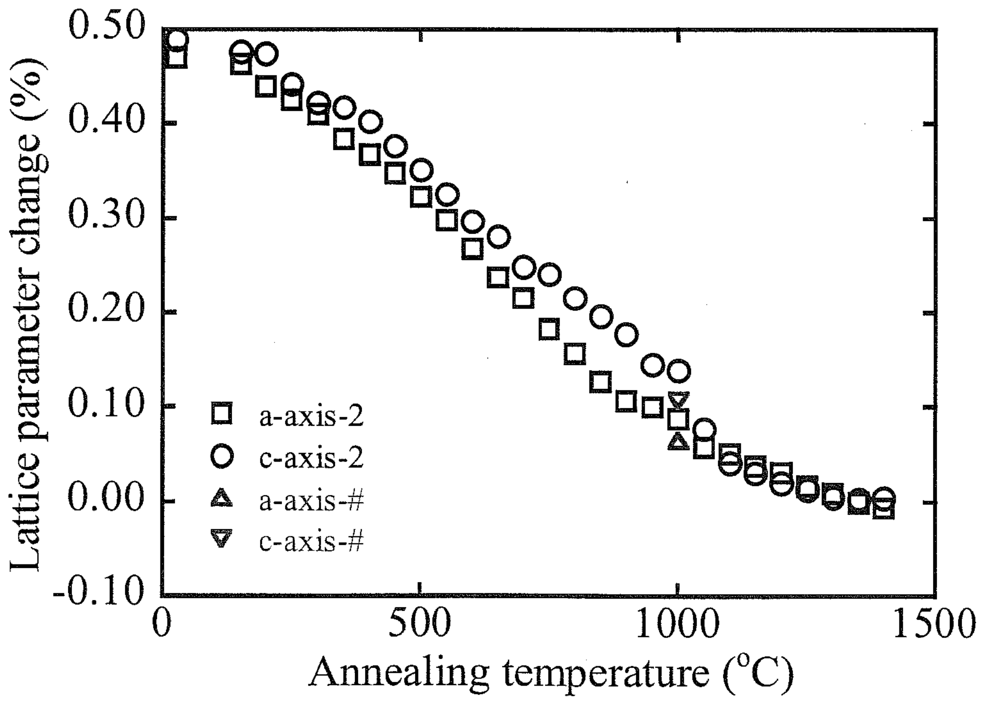


Fig.4.30　保持時間 345 分における、等時アニールによる格子定数変化
(試料はアニール保持時間 345 分のものと、バルクのまま 1000°C でアニールし、その後粉末にして測定したもの（a-axis-#、c-axis-#））

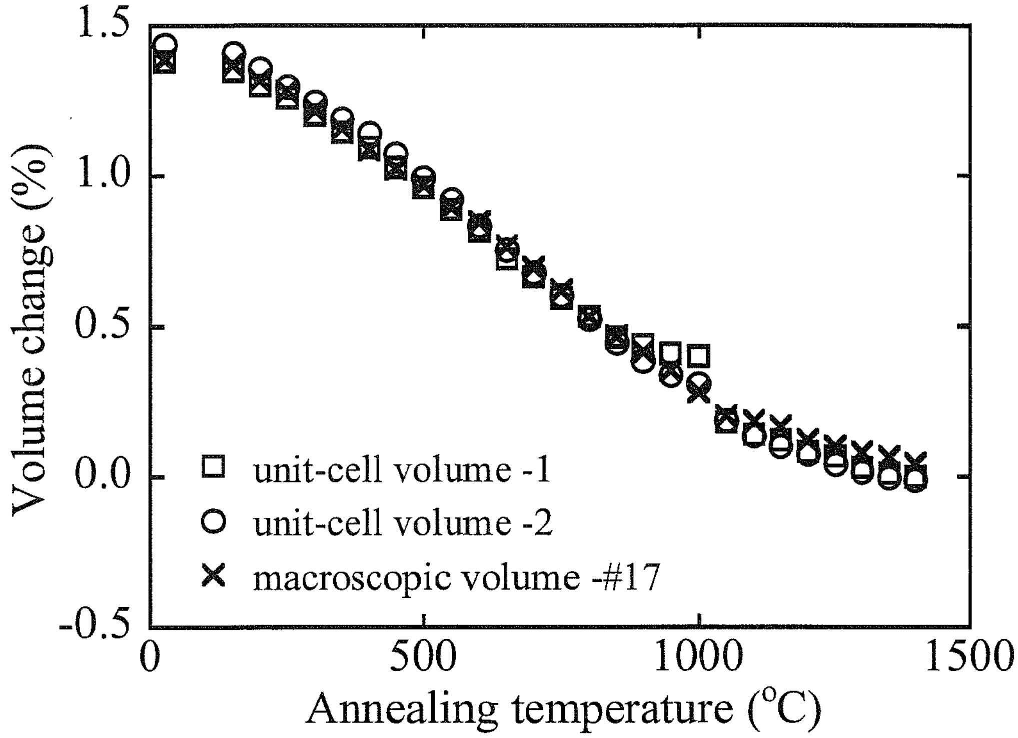


Fig.4.31　等温アニール保持時間累計で 347 分（345 分）における、等時アニールによる単位格子体積変化と巨視的寸法から求めた体積変化
（unit-cell volume-1：試料番号 21、unit-cell volume-2：試料番号 23）
（巨視的寸法変化に用いた試料は B_4C 添加 SiC　：試料番号 17）

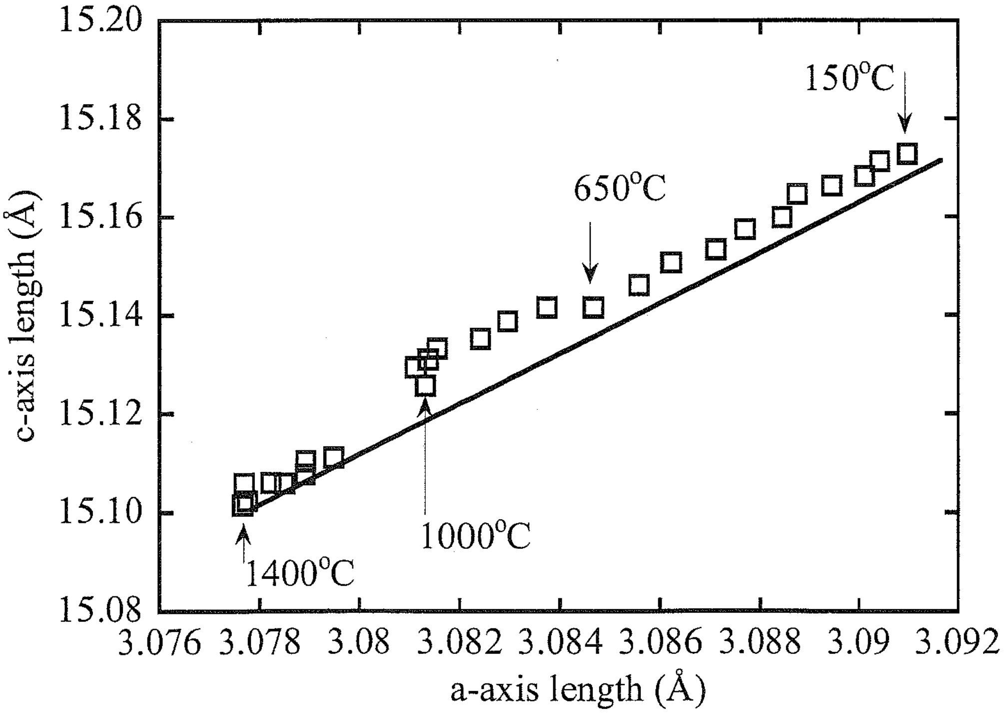


Fig.4.32　各等温アニールでの格子定数における、a 軸と c 軸の変化比（試料番号 21）　　（未照射試料の格子定数は a-axis：3.078 Å、c-axis：15.102 Å とした）

第 5 章

熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定と解析

5-1　はじめに

高精度な熱膨張計を用いて、中性子照射された SiC 中の格子欠陥の回復挙動を調べることにより、照射により形成された欠陥の種類、欠陥種の拡散挙動を考察した。この実験の特徴は、中性子照射試料の巨視的寸法変化を、低温（照射温度付近）から高温（1400°C）まで連続して測定できる点にあり、従来の巨視的寸法変化測定として用いていたマイクロメーターによる測定より高精度かつ簡易に測定できることがあげられる。

5-2　熱膨張計を用いた巨視的寸法変化の測定について

5-2-1　熱膨張の測定装置の構成について

熱膨張を測定する装置は、大きく 2 種類に分類される[5-1, 2]。ひとつは、示差膨張式熱機械分析装置という装置で、装置は、試料部、変位検出部、荷重負荷部、温度設定部、および記録部から構成される。構成例を Fig.5.1-1 に示す。差動トランスは参照試料用検出棒に固定され、試料用検出棒との間の相対的な変位を検出する。市販装置の大多数は、この方式によっている。

次に、全膨張式熱機械分析装置について説明する。本実験で用いた装置はこのタイプの装置となる。装置は、試料部、変位検出部、荷重負荷部、温度設定部、および記録部から構成され、構成例を Fig.5.1-2 に示す。差動トランスは支持管に固定され、検出棒との相対的な変位を検出する。

5-2-2　線膨張および平均線膨張の求め方

試料をセットし、温度変化$\Delta T=T_2-T_1$を与えたときの変位計の指示値$\Delta L_{sp,m}$は、次式、

$$\Delta L_{sp,m} = \Delta L_{sp} - \Delta L_{rod} + \Delta L_{bl} \qquad (5\text{-}1)$$

で表すことができる。ここでΔL_{sp}が試料の長さの変化、ΔL_{rod}はこの温度変化による支持管の長さの変化、ΔL_{bl}はベースラインの変動である。

支持管の長さ変化とベースラインの変動を求めるために、参照試料（支持管と同一試料、試料と同一寸法が望ましい）を、通常試料をセットする位置にセットし、試料の測定と同一条件下で、温度変化ΔTに対する変位計の指示値を測定する。このときの指示値$\Delta L_{ref,m}$は次式、

$$\Delta L_{ref,m} = \Delta L_{ref} - \Delta L_{rod} + \Delta L_{bl} \qquad (5\text{-}2)$$

で示すことができるので、

$$\Delta L_{ref,m} - \Delta L_{ref} = -\Delta L_{rod} + \Delta L_{bl} \qquad (5\text{-}3)$$

となる。

式(1)、(3)より線膨張は

$$\frac{\Delta L_{sp}}{L_0} = \frac{\Delta L_{sp,m} - \Delta L_{ref,m} + \Delta L_{ref}}{L_0} \qquad (5\text{-}4)$$

で表される。

これを平均線膨張率の形で表すと、

$$\overline{\alpha}_{sp} = \frac{\Delta L_{sp}}{L_0 \cdot \Delta T} = \frac{\Delta L_{sp,m} - \Delta L_{ref,m}}{L_0 \cdot \Delta T} + \overline{\alpha}_{ref} \qquad (5\text{-}5)$$

となる。ここで、

$$\overline{\alpha}_{ref} = \frac{\Delta L_{ref}}{L_0 \cdot \Delta T} \qquad (5\text{-}6)$$

である。

本実験では、中性子照射された試料の熱膨張（線膨張）を求め、また別に未照射試料の熱膨張を求め、前者から後者を差し引くことで、試料本来の熱膨張がキャンセルされ、中性子照射による変化のみの試料長さ変化を求めることが可能となる。

5-3　実験方法

試料は巨視的寸法測定（第 2 章）、熱拡散率（第 3 章）、格子定数測定（第 4 章）に用いた中性子照射試料と同様で、焼結助剤と中性子照射量、照射温度の異なる二種類の常圧焼結α-SiC を用いた。試料の中性子照射量、照射温度、焼結助剤を表 5-1 に示す。

試料の巨視的寸法はネッチ社製熱膨張測定装置（DIL 402C、NETZCH）で測

定した（Fig.5.1-3 参照）。熱膨張計の仕様を以下に示す。

- NETZSCH 超高精度熱膨張計　DIL402C
- ヒーター：SiC
- プッシュロッドと試料ホルダー：Al_2O_3　（3 本支持型）
- 測定温度範囲：室温~1600°C
- 加熱速度：通常 0.1~10 K/min、最高 50 K/min
- 測定範囲：500 / 5000 μm
- 測定雰囲気：真空（~10^{-5} mbar）、不活性、
  反応性ガス（ガス静止、ガスフロー）
- 検出部分は常時±0.01°C で制御される。

以上の装置をエアコンのある実験室の除振台の上に設置した。

等時、等温アニールの温度ステップは中性子照射温度付近である 150°C から 50°C 間隔で 1400°C まで、また保持時間は各温度ステップで 6 時間とした。各アニール温度ステップ間の昇温速度は、5 K/min であり、また測定は全て 1 気圧の He 雰囲気で行った。測定中の室温はエアコンにより、23±0.5°C に調整した。試料の長さは熱膨張計のプッシュロッド（Fig.5.1-4）の動作で測定され、試料温度と電気炉温度は試料近傍（試料から 2 mm くらい）に設置された熱電対（Type-S; Pt 10%Rh-Pt）で測定した。雰囲気は温度の均一化のために、気体の中で特に熱伝導率の高い He を用いた。500°C 以下のアニール温度では、アニール開始時に数分（~20 分）のアニールオーバーシュート（+5°C）が観察された。熱膨張計自身の膨張による変化を補正するため、標準試料として Al_2O_3 単結晶（sapphire）を用い試料の熱膨張変化のみの測定値を得た。また、照射による正味の熱膨張変化を得るために、未照射の SiC 試料の熱膨張変化を測定し、中性子照射試料の測定値から変化を差し引いた。中性子照射試料、未照射試料、また補正のための標準試料の各試料長は 12.5 mm にそろえた。熱膨張測定における試料長変化の測定感度は 1 nm であり、これは試料長 10 mm の試料では 0.00001%の変化となる。

試料両端面は、長手方向に対して可能な限り垂直となるように、治具を用いて研磨した。この時使用した研磨盤は、15~20 μm の合成ダイヤモンドを塗布したものである。

5-4　結果

5-4-1　本試料測定に対する前実験

本試料を測定するにあたり、装置の室温変化に対する感度、繰り返し実験に

おける標準試料測定値の再現性、未照射試料（SiC）測定値の再現性を検討した。

(1) 平均線熱膨張測定による検証

試料は Al_2O_3（Netzsch；sapphire 標準試料）、試料長は 25 mm である。実験条件は、室温（23°C）から 1500°C まで、He 雰囲気（20 ml/min）中、昇温速度 5 K/min で昇温した。3 回同様に測定し、100°C を基準とした平均線熱膨張率を計算した。装置付属のリファレンス（Netzsch；sapphire 標準試料）と比較した。

得られた結果を Fig.5.2-1 に示す。測定データを表 5-2 に示す。標準値とは熱膨張率（CTE: Coefficient of thermal expansion）の値で 10^{-7} のオーダーまで一致していた。また、再現性が良いことを確認した。

(2) 未照射 SiC を用いた繰り返し精度検証試験

試料は中性子未照射α-SiC（B_4C 添加 SiC）、試料長は 12.374 mm である。実験条件は室温（23°C）から 1500°C まで、He 雰囲気中、昇温速度 5 K/min で昇温した。同一試料を 4 回同様に測定し、100°C を基準とした平均線熱膨張率を計算した。

得られた結果を Fig.5.2-2 に示す。測定データを表 5-3 に示す。繰り返し測定の再現性は高く、熱膨張率が 10^{-7} のオーダーまで一致していた。

(3) 測定値に対する室温変化の影響

試料は単結晶 Al_2O_3(Netzsch；sapphire 標準試料)、試料長は 25 mm である。実験条件は、室温（23°C）を一定に保持し、5 K/min で昇温、150°C で 360 分保持した（以降の実験条件と同一条件）。雰囲気は He 雰囲気である。

得られた結果を Fig5.2-3 に示す。アニール保持開始時間は横軸で 30 分経過した点からである。アニール保持温度到達後の、初期の数分（~30 分）は、アニール温度のオーバーシュートがあり、それに対応した長さが測定された。アニール保持開始後、15 分くらいのサイクルで、エアコンのオン、オフに対応した、測定値の揺らぎが測定された。室温の変化は±0.5°C 程度であった。揺らぎの大きさは、25 mm の試料に対して±2 nm であることが分かる。この変化は、装置の検出器部分（循環冷却水で±0.1°C を保持）と炉の間の部分が、測定室の大気に触れており、わずかであるが温度が変化することに原因がある。

5-4-2 中性子照射試料の等温アニールによる回復挙動

Fig.5.3-1-a~Fig.5.3-26-a に Al_2O_3 添加 SiC の各等温アニール温度における長さ変化の結果を示す。照射温度前のアニールである 150°C~400°C までは、アニール温度保持時間に対する長さ変化は無く、照射温度付近の 450°C アニールより

保持時間の増加に従い回復し始めていることが分かる。450°C アニール以降の長さ変化はアニール温度の上昇に従い大きくなり、1200°C アニールでは回復変化が最大となった。その後 1350°C、1400°C アニール付近で回復変化が終了していることが分かった。また、前章までの結果と同様に、回復変化（長さ変化）は 6 時間のアニールでも終了していないことが分かった。

Fig.5.3-1-b~Fig.5.3-26-b に B_4C 添加 SiC の各等温アニール温度における長さ変化の結果を示す。この試料でも、照射温度付近（<200°C）の 150°C アニールより回復が始まり、900°C アニール付近で回復値変化量が最大となった。その後、回復幅は小さくなり、1200°C、1250°C アニール付近で終了した。また、その後 1300°C、1350°C、1400°C アニールでは長さが膨張した。

回復曲線中の周期的なわずかな増減は Fig.5.2-3 に同じであり、室温の変化に影響を受けたことによると判断できる。従来のマイクロメーターによる測定と比較して、熱膨張計を用いた本実験では、アニール保持時間に対して連続的な測定値が得られた。

5-4-3　等時アニールによる回復挙動

Fig5.4-1 に熱膨張計を用いて測定した各温度ステップにおける 6 時間保持等時アニールの結果を、第 2 章においてマイクロメーターで測定した結果と共に示す。Al_2O_3 添加 SiC において、中性子照射後アニール前の段階で測定に用いた試料のスウェリングに大きな差があり、マイクロメーターを用いた測定値と熱膨張計を用いた測定値に、大きな差があるように見えるが、巨視的寸法変化での全体としての変化の傾向はほぼ同じであった。Al_2O_3 添加 SiC では、照射温度付近（470°C）より回復が始まり、その後アニール温度の増加に従い連続的に減少した。B_4C 添加 SiC の回復も照射温度付近（<200°C）である 150°C から開始し、その後アニール温度の増加に従い連続的に、また Al_2O_3 添加 SiC に比べて直線的に減少した。

B_4C 添加 SiC において、熱膨張計による測定では 1250°C 以降でマイクロメーター測定時には見られなかったわずかな膨張が観測された。B_4C 添加 SiC に含有される B が中性子吸収反応 $^{10}B(n, \gamma)^{7}Li$ を起こし、生成したトリチウムが結晶粒界に蓄積し、微小なバブルを形成したためである。本研究室における過去の報告[5-13]と比較して、本実験の照射量は 1 桁少ないが、アニール保持時間が 6 時間と長いことで、バブルの形成が進んだと考えられる。

Al_2O_3 添加 SiC は 1300°C 付近で回復が終了、または飽和するような挙動が見られた。B_4C 添加 SiC では 1250°C 付近で回復が終了、または飽和するような挙動を示し、この付近で長さ変化は 0%まで回復した。

5-5　考察

5-5-1　回復の活性化エネルギー

回復の機構が格子間原子と空孔の近接対の再結合による消滅である場合、その反応は

$$-d[A]/dt = k[A] \quad ([A]\text{は欠陥の濃度、}k\text{は速度定数}) \qquad (5\text{-}7)$$

で 表される 1 次反応であり、また積分した速度式は

$$\ln\{[A]/[A]_0\} = -kt \quad ([A]_0\text{は欠陥の初期濃度}) \qquad (5\text{-}8)$$

で表される。すなわち巨視的寸法変化は　$\ln\{[A]/[A]_0\}$　に対応し、回復の機構が 1 次反応の場合、アニール保持時間 t に比例する[5-2]。Fig.5.5-1~Fig.5.5-18 に Al_2O_3 添加 SiC の等温アニールの結果について、縦軸の巨視的寸法変化を対数にとって示す。Fig.5.5-2 から分かるように、500°C 等温アニールの場合、アニール保持開始直後から保持時間が 100 分（6000 秒）を超えるあたりまでの、回復が早い部分と、その後の回復が緩やかな部分が、巨視的寸法の変化の対数が保持時間に対して比例し、直線的な変化となっていることが分かる。Fig.5.5-8 に Al_2O_3 添加 SiC の 800°C における等温アニールの結果を、また Fig.5.5-12 には 1000°C における等温アニールの結果を、縦軸の巨視的寸法変化を対数にとって示す。同じアニール温度において、このように前半部と後半部の二箇所の部分が 1 次反応に当てはまる変化は、この Al_2O_3 添加 SiC において、500°C、800°C、1000°C の等温アニール変化だけでなく、ほかのアニール温度の変化でも観察された。また、各アニール温度における変化の近似直線から、直線の傾き（1 次反応式における速度定数 k に当たる）を計算し、表 5-4 に示す。照射温度付近の 450°C では k の値が小さく、その後 600°C まで増加し、アニール温度 950°C になるまでほぼ同じ値を示し、アニール温度 1000°C 以降では再び増加した。同様の考察を B_4C 添加 SiC に対しても行い、Fig.5.6-1~Fig.5.6-23 に示した。アニール時間に対する巨視的寸法の変化の対数をまとめ、各アニール温度における変化の近似直線から求めた直線の傾き（k 値）を表 5-5 に示す。B_4C 添加 SiC の速度定数 k の値は、照射温度付近の 200°C から 800°C まで緩やかに増加した。その後アニール温度 950°C に向かい少し大きく増加し、950°C から 1200°C にかけてはほぼ同じ値となった。

Al_2O_3 添加 SiC の各速度定数 k の対数値を反応温度の逆数に対してプロットしたもの（アレニウスプロット）を、Fig.5.7-1 に示す。等温アニールの前半部分と後半部分ともに、照射温度付近の 550°C から 950°C にかけて速度定数 k の対数

値が緩やかに増加し、その後の950°Cから1250°Cにかけては大きく増加するという変化が見られた。同様にB_4C添加SiCの対数値を反応温度の逆数に対してプロットしたもの（アレニウスプロット）を、Fig.5.7-2に示す。B_4C添加SiCにおいては、照射温度付近の200°Cから800°Cにかけて速度定数kの対数値が緩やかに増加し、その後の800°Cから950°Cまでは大きく増加し、950°Cから1250°Cにかけてはほぼ変化しないという傾向が、等温アニールの前半部分と後半部分で見られた。これらのアレニウスプロットの傾きから、反応の活性化エネルギーを求めると、Al_2O_3添加SiCの550°Cから950°Cにおける、等温アニール前半部分のエネルギーは約0.14±0.019 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約0.20±0.012 eVとなった。Al_2O_3添加SiCの950°Cから1250°Cにおける等温アニール前半部分のエネルギーは約0.88±0.018 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約0.91±0.055 eVとなった。同様にB_4C添加SiCでも反応の活性化エネルギーを求めると、200°Cから800°Cにおける、等温アニール前半部分のエネルギーは約0.11±0.003 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約0.12±0.004 eVとなった。B_4C添加SiCの800°Cから950°Cにおける等温アニール前半部分のエネルギーは約0.78±0.023 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約0.79±0.008 eVとなった。

両試料共に、照射温度付近からアレニウスプロットの変化が大きく変わる温度までとその後の変化が止まる温度までの活性化エネルギーの値はほぼ同じ値となった。このことより、Al_2O_3添加SiCの照射温度付近から950°Cにかけての回復の機構と、B_4C添加SiCの照射温度付近から800°Cにかけての回復の機構、また、Al_2O_3添加SiCの950°Cから1250°Cにかけての回復の機構と、B_4C添加SiCの800°Cから950°Cにかけての回復の機構は同様の（類似の）反応で起きていると考えられる。

回復の機構としては、照射温度付近から活性化エネルギーが大きく変わるまでは、格子間原子と空孔の移動エネルギーを比べた時に、格子間原子の移動エネルギーが小さいことから、主に格子間原子の空孔への拡散再結合消滅機構と考えられる。その後の、Al_2O_3添加SiCの950°Cから1250°Cにかけての回復機構と、B_4C添加SiCの800°Cから950°Cにかけての変化は、活性化エネルギーの増加から、格子間原子の空孔への拡散再結合消滅に加えて、空孔の格子間原子への拡散再結合消滅も含んだ回復機構が起こっていると考えられる。

5-5-2　計算シミュレーションとの比較

このように得られた結果を、シミュレーションを用いた他の文献と比較する。W. J. Weber、F. Gaoらは、MD（分子動力学）計算を用い、50 keVでSiイオンを照射した3C-SiCの照射挙動を計算した[5-3, 4]。照射後に生じる格子間原子と

アンチサイトの量的な関係は、$I_C > I_{Si} > C_{Si} > Si_C$ の順であり、このように格子間原子とアンチサイトの数に差が生じる理由は、C 原子は Si 原子より元の格子点から遠くに弾かれやすく、I_C の空孔からの距離が I_{Si} と比べて遠くなるためであると報告している。共有結合を示す結晶内では、格子間原子は空孔の近傍に存在することができ、安定した構造をとるフレンケル対の回復の活性化エネルギーは C 原子に対しては、C^+-C<100>では 0.238 eV であり（ここで C^+は格子間原子を表記し、元の格子点に対して<100>方向にこの格子間原子 C^+が存在していることを示している。この表記では、元の格子点は空孔となっている。以下同様に表記する）、近い距離にある（3C-SiC の格子定数 a_0 を 1 とした時に 0.46 a_0）C_{TS}（Si 四面体の重心に位置する C 格子間原子)では 0.253 eV、遠い距離にある（0.87 a_0）C_{TS}では 1.595 eV、アンチサイトである C^+-Si<100>では 0.381 eV、C^+-Si<110>では 1.343 eV、Si 原子に対しては、Si^+-C<100>では 0.276 eV、Si_{TC}では 0.895 eV であると報告している。この結果の内、C^+-C<100>（0.238 eV）、C_{TS}（0.253 eV）、Si^+-C<100>（0.276 eV）は W. J. Weber らのイオン照射した 6H-SiC の照射挙動に関する実験[5-5, 6]で得た 150~300K における回復に活性化エネルギー、0.3±0.15 eV に対応していると報告している。Y. Zhang らは、C 格子間原子の回復の活性化エネルギーを 0.89±0.02 eV と報告し[5-7]、W. Primak ら[5-8]と W. J. Weber ら[5-5]は Si 格子間原子の回復の活性化エネルギーを 1.5~1.6 eV と報告している。

本実験で得た回復の活性化エネルギーは、両試料において 800~950°C までが約 0.1~0.2 eV、800~950°C 以降では 0.8~0.9 eV であった。上述したシミュレーションの値では、C^+-C<100>（0.238 eV）、C_{TS}（0.253 eV）、Si^+-C<100>（0.276 eV）と近い値が出ており、800~950°C 付近までが格子間原子の移動拡散による回復であると考えると良く一致していると思われる。また、本実験における、800~950°C 以降の活性化エネルギーの値においても、上述のシミュレーションを用いた計算からの値である、Si_{TC}（0.895 eV）、C 格子間原子の回復の活性化エネルギー（0.89±0.02 eV）と近い値であった。本実験で用いた SiC 試料には、等時アニールによる連続した回復挙動から格子間原子が安定して存在できる場所が複数存在していると考えられ、800~950°C 付近でも回復を示していることから、この温度付近でも格子間原子の移動拡散による消滅が回復機構のひとつであるならば、シミュレーションで示されている Si_{TC}の回復や C 原子の拡散移動消滅がこの温度領域で起こっていると考えられる。

5-5-3 等温アニールの時間分割

各等温アニール変化の過程で、巨視的寸法変化の対数値がアニール時間に直線的に比例する部分が二箇所あることについては、前半部分の直線比例は近接

格子間原子−空孔の再結合消滅機構であると考えられるが、後半部分の直線比例部分は、1 次反応で当てはまることと、本実験の等温アニール時間が長時間（360 分）であることから、近接でない、離れた距離にある格子間原子と空孔同士の拡散再結合消滅機構であると考えられる。等温アニール前半部分と後半部分の活性化エネルギーを比べた際において、いずれのエネルギーも等温アニール後半部分の活性化エネルギーがわずかに高いことから、等温アニール後半部分の 1 次反応は、前半部分の 1 次反応に比べて反応しづらいものであることが分かる。SiC に関して、等温アニール内での回復挙動の変化を報告しているものはなく、他の材料では、グラファイトに重水素イオンを照射し、433K で等温アニールによるラマン散乱のピーク強度を測定した E. Asari らの報告[5-9, 10, 11, 12]によると、強度の回復にはアニール時間の経過によって三段階に分けられ、初めの過程は空孔と格子間原子の再結合、次の過程は単空孔と格子間原子二量体（複格子間原子）との再結合、最後の過程は単空孔のクラスター化や格子間原子のクラスターへの移動を反映していると考えている。

等時、等温アニール両方の結果より、Al_2O_3 添加 SiC の回復が 1300°C 付近で終了していることから、1250°C 前後の等温アニールより求めた回復の活性化エネルギーの傾きに変化が生じていることと一致していた。また、Al_2O_3 添加 SiC については、等時アニールの変化では回復の変化が照射温度付近より回復終了時まであまり変化の無い（回復機構のステージの無い）ものであったが、等温アニールより求めた回復の活性化エネルギーの変化が 950°C 付近にあって、この前後で回復の機構に変化が生じていると考えられた。同様に、B_4C 添加 SiC においても、800°C 付近に回復機構のステージがあることが考えられた。B_4C 添加 SiC において、等温アニールより求めた回復の活性化エネルギーが 950°C から 1200°C にかけてほぼ 0 となった（アレニウスプロットの傾きがほぼ 0 となった）。

5-5-4　第 2 章及び第 3 章のデータの再解析

回復の機構が格子間原子と空孔の近接対の再結合による消滅であり、1 次反応を示していたことから、前章までの測定結果に対しても同様に考察した。第 2 章におけるマイクロメーターを用いた巨視的寸法の結果から得たアレニウスプロットを Fig.5.8-1 に示す。Al_2O_3 添加 SiC では 550~900°C において 0.3~0.45 eV、900~1100°C において 0.85~1.30 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。B_4C 添加 SiC では 200~600°C にいおて 0.07~0.08 eV、600~950°C において 0.20~0.21 eV、950~1150°C において 0.45~0.49 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。同様に第 3 章におけるレーザーフラッシュ法を用いた熱拡散率の結果から得たアレニウスプロットを Fig.5.8-2 に示す。熱拡散

率の変化からは、Al_2O_3添加 SiC では 700~1000°C において~0.33 eV、1000~1200°C において~1.15 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。B_4C 添加 SiC では 200~500°C において~0.004 eV、500~750°C において~0.18 eV、750~950°C において~0.53 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。

Al_2O_3添加 SiC において活性化エネルギーの値とその変化温度を、各測定を元に比較すると、本研究に用いた試料では、900~1000°C 付近を境に活性化エネルギーが大きく変化していることが分かる。格子間原子と空孔の易動度を比べた場合に、格子間原子の方が空孔に比べてより低い温度で動けることから、Al_2O_3添加 SiC においては(900~1000)°C 以下では主に格子間原子の拡散移動における空孔との対消滅機構であり、(900~1000)°C 以上は空孔の拡散も含めた回復機構であることが考えられる。また(900~1000)°C 付近までの回復に関わる欠陥種としては、主として C 格子間原子であり、それ以上では Si 格子間原子も含めた回復であることが、活性化エネルギー値から考えられた。

B_4C 添加 SiC においても同様に考察したところ、本研究に用いた試料では、(800~950)°C 付近を境に活性化エネルギーが大きく変化していることが分かる。低温側で格子間原子が動きやすいこと、格子定数における軸の異方性が 650°C 付近で変化していたことを合わせて考慮すると、B_4C 添加 SiC においては(800~950)°C 以下での回復に関わる欠陥種としては格子間原子が考えられ、また 650°C を境に回復に寄与する格子間原子の種類も変化していることが考えられた。(800~950)°C 以上は格子間原子の拡散移動による空孔との再結合消滅機構だけでは説明できず、空孔の拡散移動による消滅も含めた回復機構であることが考えられた。

5-5-5　B_4C 添加 SiC の高温における膨張について

B_4C 添加 SiC においては、等時アニールの結果より 1250°C で回復が終了し、その後 1400°C にかけてやや膨張するといった回復変化を示しており、また、1400°C での巨視的寸法変化と、950~1000°C 付近の巨視的寸法変化が同じ値（約 0.05%）であった。過去に本研究室において B_4C 添加 SiC の 1 時間等時アニールによる回復挙動を測定した結果[5-13]、中性子照射量は 1 桁多い試料であるが（中性子照射量 : $2.8\text{x}10^{24}$ n/m^2、照射温度 : ~300°C に対して、本研究では中性子照射量 : $1.9\text{x}10^{23}$ n/m^2、照射温度 : <200°C）、1300~1400°C 付近にかけて巨視的寸法の増加を示した。焼結助剤としての B_4C 添加量は同じ 0.4 wt.%である。本研究では当時アニール保持時間を累計で 6 時間と長く取っており、試料内に存在する欠陥は 1 時間等時アニールに比べてより長い距離を拡散できることになる。He バブルが生成されていると考えると、6 時間保持アニールの間に照射により

生成した He が結晶粒界まで拡散し、バブルが集合してより大きなバブルになることも考えられる。本研究で扱った B_4C 添加 SiC における~1250°C からの膨張は、点欠陥の拡散再結合消滅だけではなく、格子間原子同士や空孔同士の集合、また本試料では無視できると考えられた He バブルの生成も、今回の結果をみると無視できないと考えられた。

5-6 まとめ

本章では、巨視的寸法変化の測定に高精度熱膨張計を用いたことにより、中性子照射された SiC の回復挙動を詳細に測定した。以下に、本章で明らかとなった結果をまとめる。

（1）高精度熱膨張計を用いて、連続的に加熱しながら、高温までのその場測定により、中性子照射後の試料のスウェリングの回復過程を高精度に測定することができた。

（2）Al_2O_3 添加 SiC の各等温アニール温度における長さ変化の結果より、照射温度前のアニールである 150°C~400°C までは、アニール温度保持時間に対する長さ変化は無く、照射温度付近の 450°C アニールより保持時間の増加に従い回復し始めていることが分かった。450°C アニール以降の長さ変化はアニール温度の上昇に従い大きくなり、1200°C アニールでは回復変化が最大となった。その後 1350°C、1400°C アニール付近で回復変化が終了していることが分かった。

B_4C 添加 SiC の各等温アニール温度における長さ変化の結果より、照射温度付近（<200°C）の 150°C アニールより回復が始まり、900°C アニール付近で回復値変化量が最大となった。その後、回復幅は小さくなり、1200°C、1250°C アニール付近で終了した。その後 1300°C、1350°C、1400°C アニールでは長さ変化が膨張を示した。

また、前章までの結果と同様に、回復変化（長さ変化）は 6 時間のアニールでも終了していないことが分かった。

（3）6 時間保持等時アニールの結果より、巨視的寸法変化での全体としての変化の傾向は、以前（第 2 章で）にマイクロメーターで測定した結果と大体同じであった。Al_2O_3 添加 SiC では、照射温度付近（470°C）より回復が始まり、その後アニール温度の増加に従い連続的に減少した。B_4C 添加 SiC の回復も照射温度付近（<200°C）である 150°C から開始し、その後アニール温度の増加に従い連続的に、また Al_2O_3 添加 SiC に比べて直線的に減少した。B_4C 添加 SiC において、熱膨張計による測定では 1250°C 以降でマイクロメーター測定時には見られなかったわずかな膨張が観測された。Al_2O_3 添加 SiC は 1300°C 付近で回復が終了、または飽和するような挙動が見られた。B_4C 添加 SiC では 1250°C 付近で回復が終了、または飽和するような挙動を示し、この付近で長さ変化は 0%まで回

復したが、Al_2O_3 添加 SiC では回復が終了、または飽和を示した 1300°C 以降で回復は 0.5%を示した。B_4C 添加 SiC においては約 1250°C 以上で巨視的寸法が膨張した。焼結助剤である B_4C の添加量、等時アニール保持時間を考えると、He バブルの粒界析出が示唆された。

(4) 各温度で得られた時間-長さ変化曲線を解析し、短時間と長時間で 2 種類の欠陥回復速度が、照射温度~1250°C の範囲で存在することを明らかにし、それぞれの速度定数、及び速度定数の温度変化から、測定温度範囲全体について長さ変化の活性化エネルギーを求めた。その結果、Al_2O_3 添加 SiC の 550°C から 950°C における、等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.14±0.019 eV、等温アニール後半部分では約 0.20±0.012 eV となった。Al_2O_3 添加 SiC の 950°C から 1250°C における等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.88±0.018 eV、等温アニール後半部分では約 0.91±0.055 eV となった。同様に B_4C 添加 SiC でも反応の活性化エネルギーを求めると、200°C から 800°C における、等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.11±0.003 eV、等温アニール後半部分では約 0.12±0.004 eV となった。B_4C 添加 SiC の 800°C から 950°C における等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.78±0.023 eV、等温アニール後半部分では約 0.79±0.008 eV となった。また、Al_2O_3 添加 SiC では 1250°C 以上で、B_4C 添加 SiC では 950°C 以上では、温度変化は認められず、異なる回復過程が存在すると考えられた。

参考文献

[5-1] 日本工業規格, JIS, R 1618 (2002)

[5-2] 例えば、河本 邦仁, 冨永 博夫 共著, "反応速度論", 昭晃堂, (1994)

[5-3] W. J. Weber, F. Gao, R. Devanathan, W. Jiang, C. M. Wang, "Nucl. Instr. and Meth. B", 216 (2004) 25

[5-4] F. Gao, W. J. Weber, "J. Appl. Phys.", 94 (2003) 4348

[5-5] W. J. Weber, W. Jiang, S. Thevuthasan, "Nucl. Instr. and Meth. B", 175-177 (2001) 26

[5-6] W. J. Weber, W. Jiang, S. Thevuthasan, "Nucl. Instr. and Meth. in Phys.Res.B", 166-167 (2000) 410

[5-7] Y. Zhang, W. J. Weber, W. Giang, A. Hallén, G. Possnert, "J. Appl. Phys.", 91 (2002) 6388

[5-8] W. Primak, L. H. Fuchs, P. P. Day, "Phys. Rev.", 103 (1956) 1184

[5-9] E. Asari, M. Kitajima, K. Nakamura, "Phys. Rev. B", 47 (1993) 11143

[5-10] M. Kitajima, E. Asari, K. Nakamura, "J. Nucl. Mater.", 212 (1994) 139

[5-11] E. Asari, M. Kitajima, K. Nakamura, T. Kawabe, "J. Sur. Sci. Jpn", 14 (1993) 301

[5-12] E. Asari, M. Kitajima, K. Nakamura, T. Kawabe, "J. Sur. Sci. Jpn", 15 (1994) 31

[5-13] Y. Pramono, "Helium Release and Diffusion Mechanism of Neutron-Irradiated α-SiC Containing B_4C of Different ^{10}B Concentration", 東京工業大学 博士論文 (2004)

表 5-1　SiC の中性子照射条件

照射番号 /試料番号	中性子照射量 (n/m^2) $(E_n>0.1\ MeV)$	照射温度 (°C)	照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
86M-37U /26	$5.3x10^{24}$	470	24.796	24.918	0.492
U792/25	$1.9x10^{23}$	<200	25.064	25.177	0.451

表 5-2　標準試料（Al_2O_3(sapphire)）の 100℃を基準とした平均線熱膨張率

temp. (°C)	標準値 a (E-06)	測定値 1 a (E-06)	測定値 2 a (E-06)	測定値 3 a (E-06)
100				
200	7.470	7.560	7.442	7.627
300	7.800	7.834	7.738	7.875
400	8.103	8.122	8.032	8.155
500	8.323	8.334	8.267	8.366
600	8.518	8.527	8.471	8.555
700	8.692	8.701	8.651	8.725
800	8.854	8.864	8.817	8.885
900	9.008	9.018	8.975	9.038
1000	9.153	9.161	9.124	9.185
1100	9.293	9.296	9.264	9.325
1200	9.435	9.436	9.404	9.469
1300	9.571	9.575	9.538	9.616
1400	9.708	9.716	9.675	9.776
1500	9.854	9.860	9.824	9.955

表 5-3　未照射 SiC を用いた繰り返し精度実験

temp. (°C)	測定値 1 a (E-06)	測定値 2 a (E-06)	測定値 3 a (E-06)	測定値 4 a (E-06)
100				
200	3.431	3.478	3.471	3.465
300	3.719	3.764	3.761	3.757
400	3.975	4.017	4.019	4.015
500	4.166	4.209	4.210	4.206
600	4.337	4.371	4.372	4.370
700	4.474	4.502	4.507	4.505
800	4.593	4.609	4.623	4.620
900	4.710	4.712	4.736	4.732
1000	4.811	4.813	4.837	4.830
1100	4.902	4.907	4.934	4.926
1200	4.983	4.991	5.019	5.011
1300	5.052	5.069	5.101	5.094
1400	5.125	5.149	5.192	5.188
1500	5.179	5.201	5.265	5.270

表 5-4　Al_2O_3 添加 SiC の各等温アニール温度における速度定数 k と k の対数値

temp. (°C)	前半部分			後半部分			前半部分	後半部分
	近似時間（分）	k (s^{-1})	R^2	近似時間（分）	k (s^{-1})	R^2	log(k)	log(k)
150								
200								
250								
300								
350								
400								
450	0-140	0.00000022	0.927	140-360	0.00000013	0.914	-6.65757732	-6.88605665
500	0-100	0.00000083	0.975	100-360	0.00000034	0.980	-6.08092191	-6.46852108
550	0-90	0.00000150	0.975	90-360	0.00000051	0.981	-5.82390874	-6.29242982
600	0-90	0.00000186	0.980	90-360	0.00000062	0.978	-5.73048706	-6.20760831
650	0-110	0.00000185	0.975	110-360	0.00000067	0.985	-5.73282827	-6.17392520
700	0-90	0.00000226	0.985	90-360	0.00000081	0.982	-5.64589156	-6.09151498
750	0-110	0.00000237	0.984	110-360	0.00000093	0.983	-5.62525165	-6.03151705
800	0-90	0.00000291	0.988	90-360	0.00000110	0.981	-5.53610701	-5.95860731
850	0-110	0.00000289	0.984	110-360	0.00000117	0.984	-5.53910216	-5.93181414
900	0-90	0.00000303	0.985	90-360	0.00000114	0.982	-5.51855737	-5.94309515
950	0-90	0.00000261	0.987	90-360	0.00000127	0.985	-5.58335949	-5.89619628
1000	0-60	0.00000351	0.976	60-360	0.00000132	0.995	-5.45469288	-5.87942607
1050	0-120	0.00000362	0.992	120-360	0.00000180	0.990	-5.44129143	-5.74472749
1100	0-100	0.00000501	0.992	100-360	0.00000237	0.987	-5.30016227	-5.62525165
1150	0-110	0.00000640	0.990	110-360	0.00000340	0.990	-5.19382003	-5.46852108
1200	0-140	0.00000941	0.994	140-360	0.00000581	0.995	-5.02641038	-5.23582387
1250	0-140	0.00001481	0.986	140-360	0.00000550	0.975	-4.82944494	-5.25963731
1300	0-110	0.00000676	0.962	110-360	0.00000199	0.919	-5.17005330	-5.70114692

表 5-5　B_4C 添加 SiC の各等温アニール温度における速度定数 k と k の対数値

temp. (°C)	前半部分 近似時間 (分)	前半部分 k (s^{-1})	前半部分 R^2	後半部分 近似時間 (分)	後半部分 k (s^{-1})	後半部分 R^2	前半部分 log(k)	後半部分 log(k)
150	30-120	0.00000016	0.936	120-360	0.00000007	0.940	-6.795880017	-7.15490196
200	30-80	0.00000082	0.981	80-360	0.00000027	0.973	-6.086186148	-6.568636236
250	30-90	0.00000114	0.989	90-360	0.00000035	0.969	-5.943095149	-6.455931956
300	30-100	0.00000121	0.977	100-360	0.00000039	0.968	-5.91721463	-6.408935393
350	30-90	0.00000144	0.987	90-360	0.00000048	0.968	-5.841637508	-6.318758763
400	30-90	0.00000166	0.966	90-360	0.00000057	0.975	-5.779891912	-6.244125144
450	0-80	0.00000261	0.967	80-360	0.0000007	0.973	-5.583359493	-6.15490196
500	0-75	0.00000301	0.970	75-360	0.00000085	0.973	-5.521433504	-6.070581074
550	0-100	0.000003	0.973	100-360	0.00000097	0.975	-5.522878745	-6.013228266
600	0-90	0.00000357	0.977	90-360	0.00000113	0.977	-5.447331784	-5.946921557
650	0-90	0.00000371	0.981	90-360	0.00000124	0.976	-5.43062609	-5.906578315
700	0-90	0.00000391	0.976	90-360	0.00000142	0.981	-5.407823243	-5.847711656
750	0-110	0.00000401	0.982	110-360	0.00000159	0.985	-5.396855627	-5.798602876
800	0-110	0.00000457	0.983	110-360	0.00000181	0.981	-5.3400838	-5.742321425
850	0-100	0.00000564	0.983	100-360	0.00000238	0.980	-5.248720896	-5.623423043
900	0-120	0.00000835	0.991	120-360	0.00000372	0.988	-5.078313525	-5.42945706
950	0-110	0.00001269	0.986	110-360	0.00000502	0.984	-4.896538378	-5.299296283
1000	0-110	0.00001243	0.965	110-360	0.00000476	0.970	-4.905528871	-5.322393047
1050	0-110	0.00001167	0.962	110-360	0.00000494	0.956	-4.932929144	-5.306273051
1100	0-130	0.00001145	0.957	130-360	0.0000044	0.891	-4.941194513	-5.356547324
1150	0-130	0.00001404	0.953	130-360	0.00000637	0.916	-4.852632892	-5.195860568
1200	0-160	0.00001451	0.881	160-360	0.00000567	0.661	-4.838332588	-5.246416941
1250	0-140	0.0000117	0.663				-4.931814138	
1300								

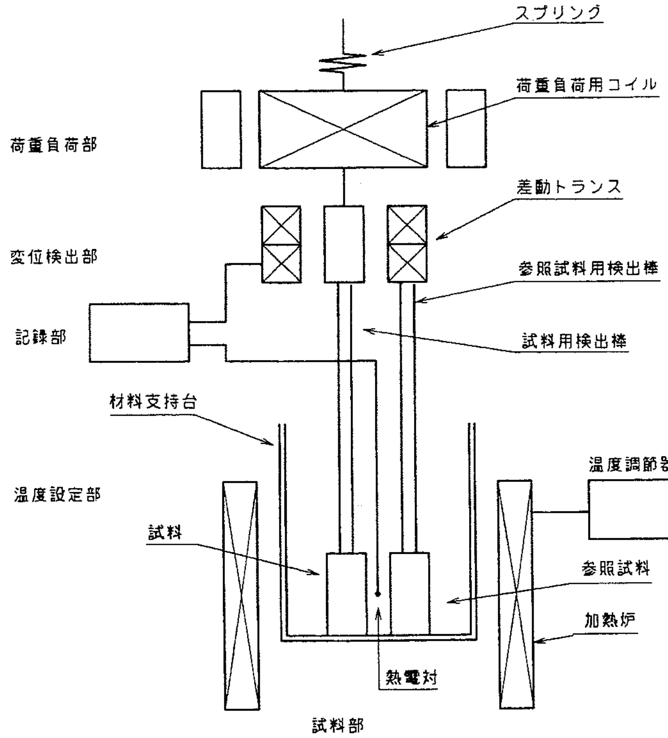


Fig.5.1-1　示差膨張式熱機械分析装置の構成

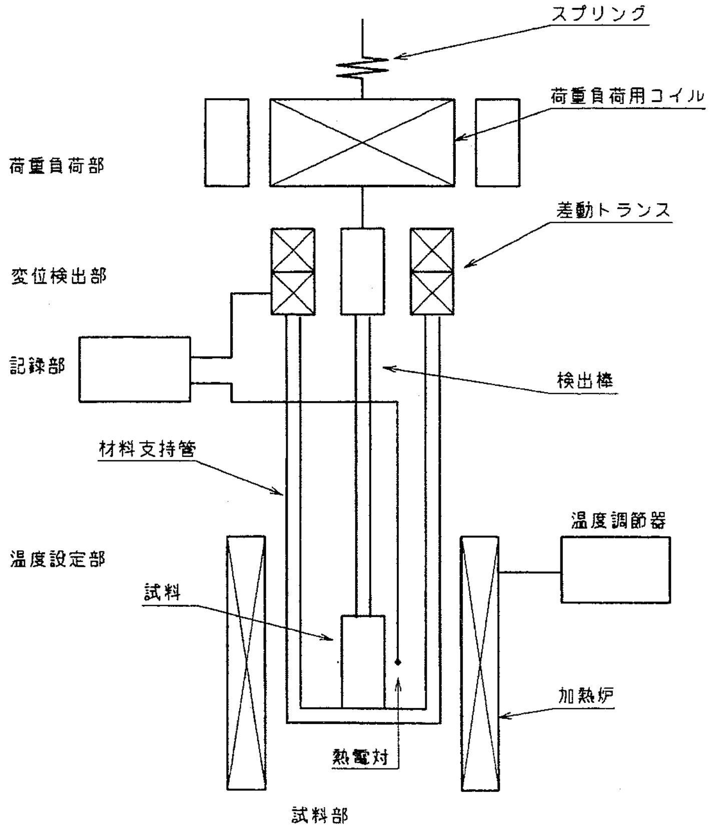


Fig.5.1-2　全膨張式熱機械分析装置の構成

Fig.5.1-3　熱膨張計　装置全体

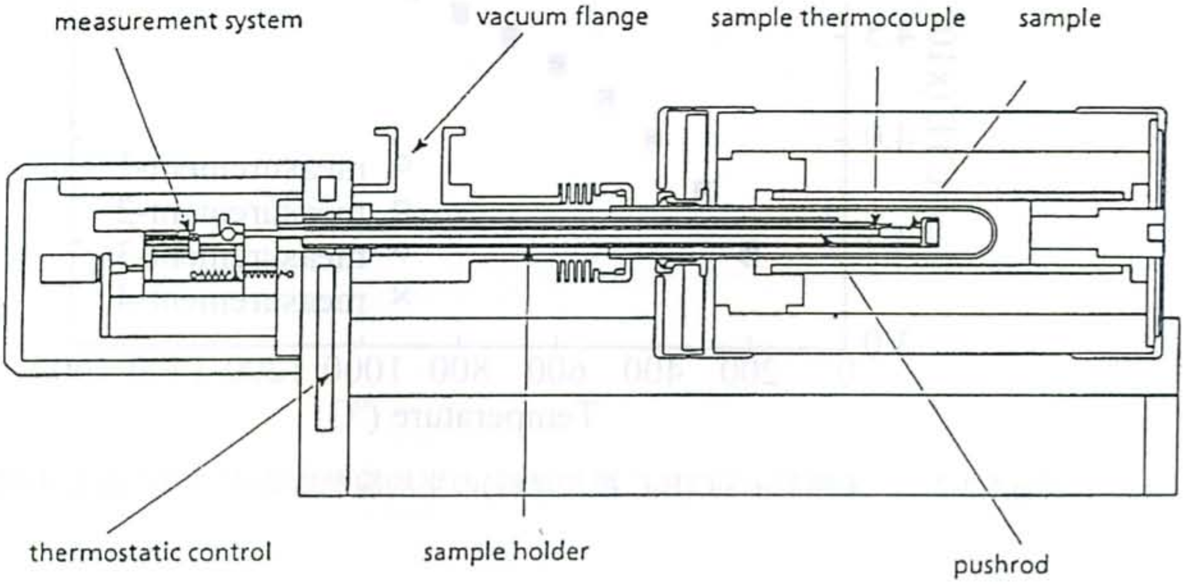


Fig.5.1-4　熱膨張計　本体構造

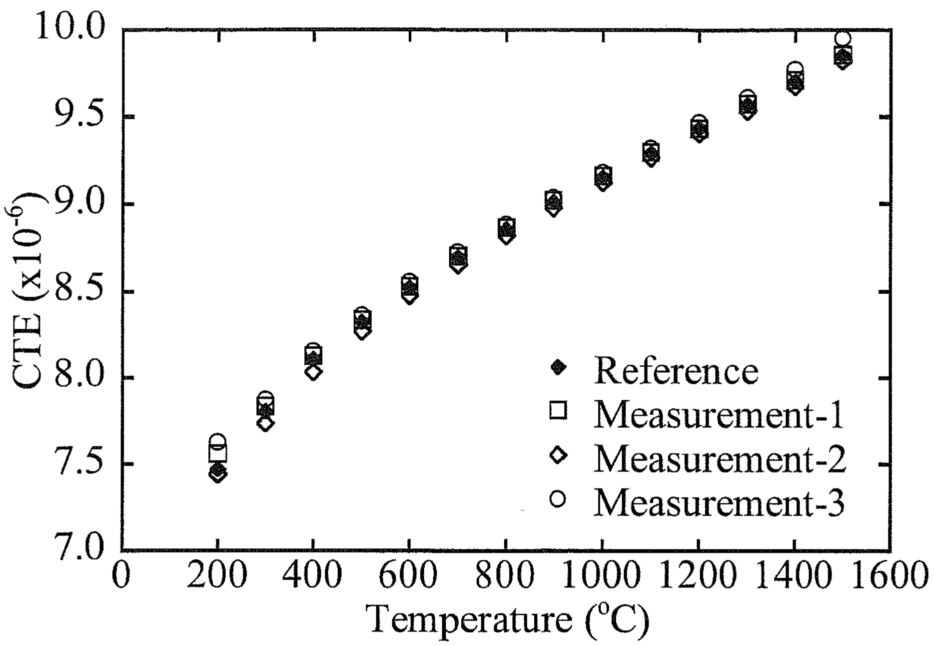


Fig.5.2-1　　標準試料(Sapphire)の平均線熱膨張率（繰り返し 3 回測定）

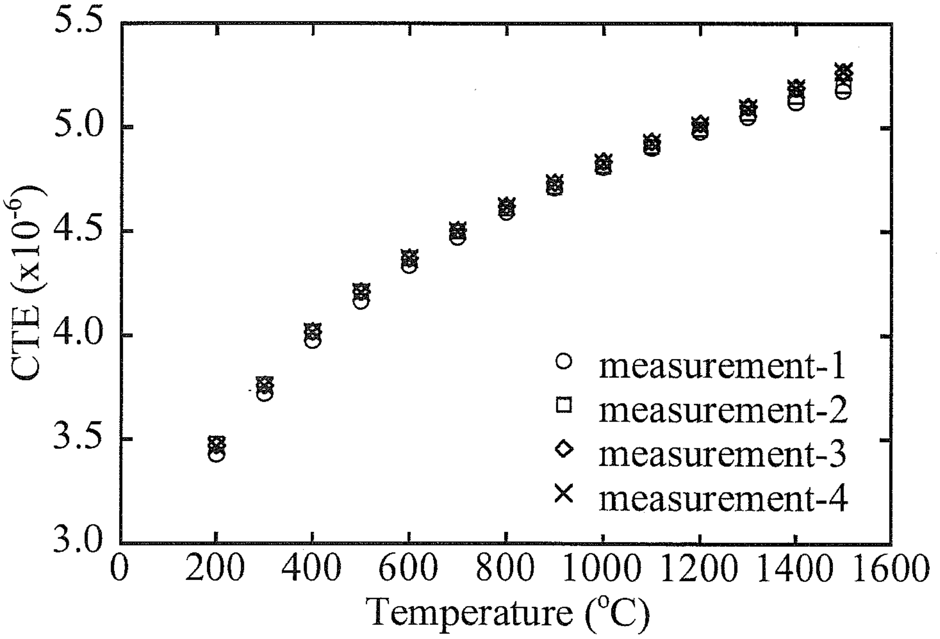


Fig.5.2-2　　未照射α-SiC(B_4C 添加試料)の平均線熱膨張率（繰り返し 4 回測定）

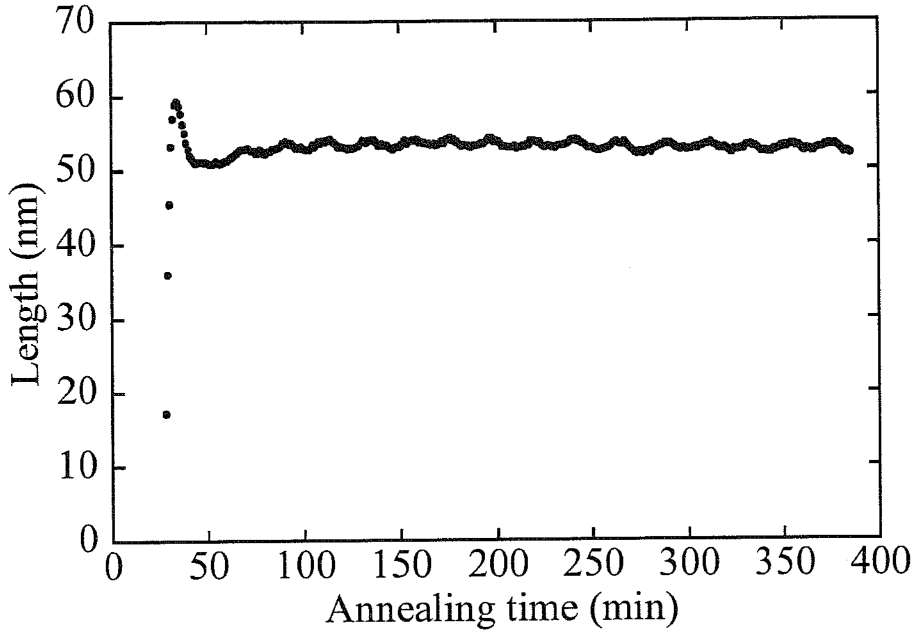


Fig.5.2-3　　測定値に対する室温変化の影響
（試料：標準試料 Sapphire、測定温度：150℃、保持時間：360 分）

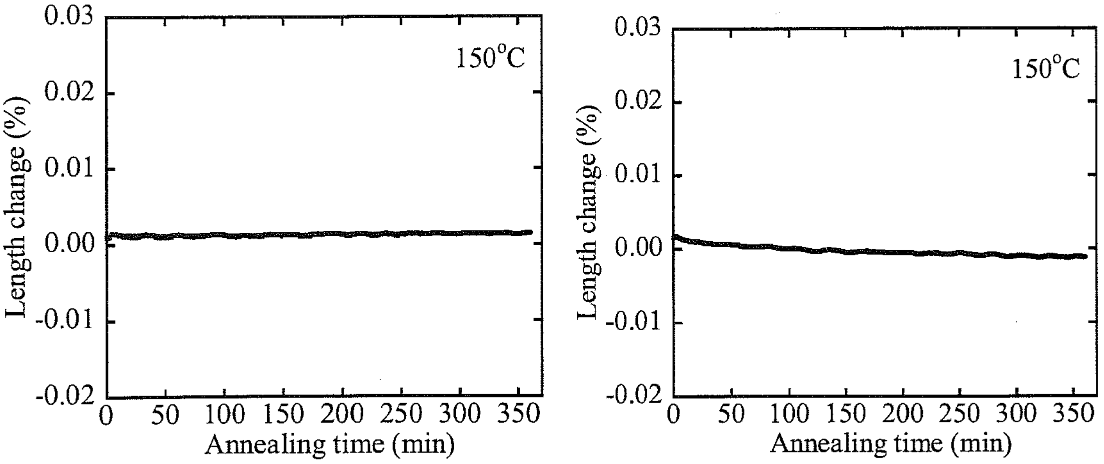


Fig.5.3-1-a　Al_2O_3 添加 SiC　　Fig.5.3-1-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-1　熱膨張変化から求めた 150°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

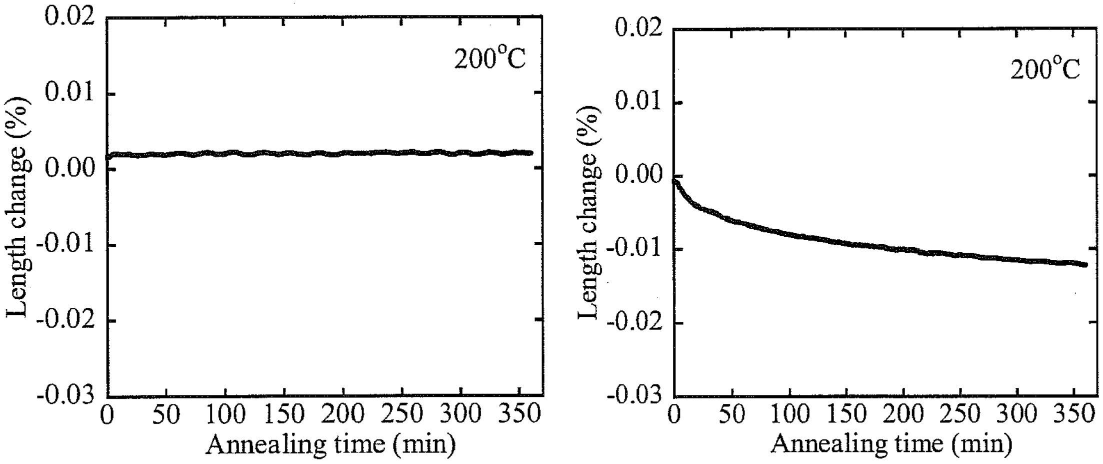


Fig.5.3-2-a　Al_2O_3 添加 SiC　　Fig.5.3-2-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-2　熱膨張変化から求めた 250°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

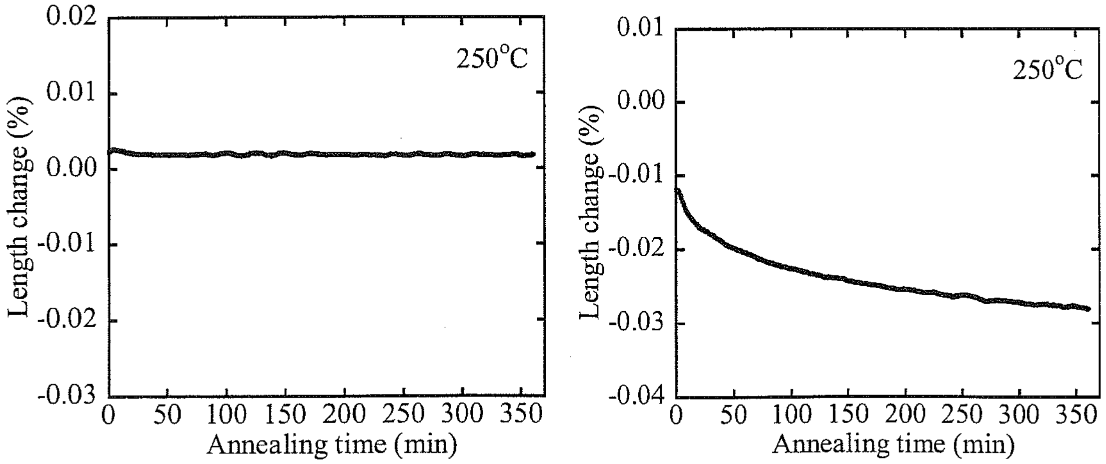


Fig.5.3-3-a　Al_2O_3 添加 SiC　　Fig.5.3-3-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-3　熱膨張変化から求めた 250°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

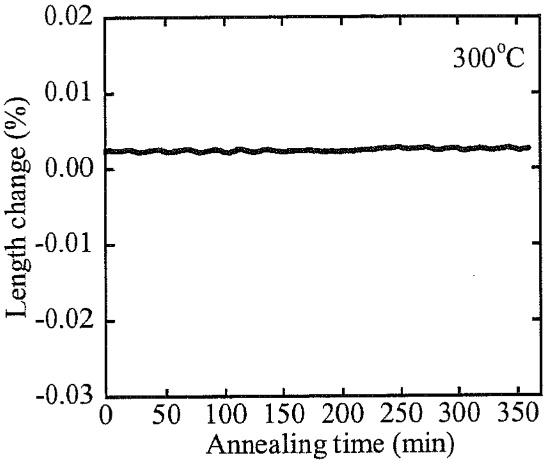


Fig.5. 3-4-a　Al_2O_3 添加 SiC

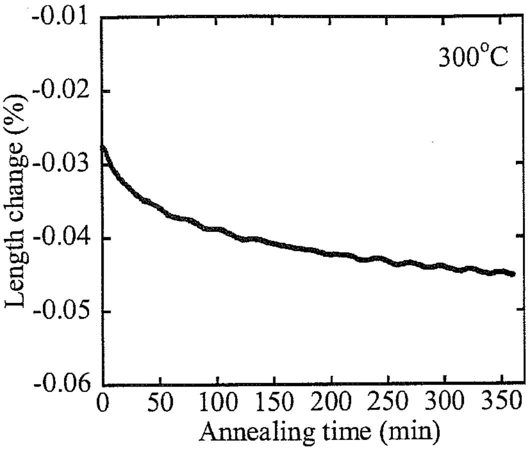


Fig.5.3-4-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-4　熱膨張変化から求めた300°C等温アニールにおける巨視的寸法の変化

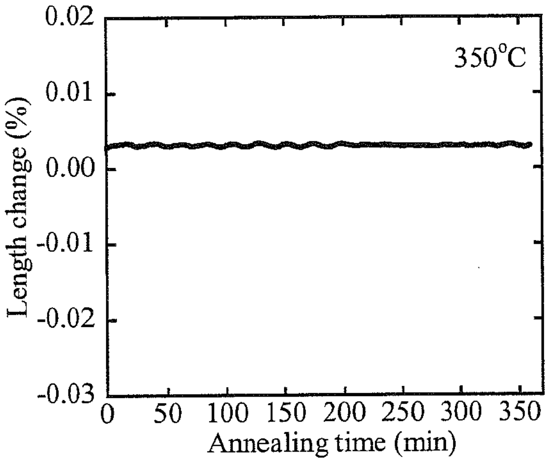


Fig.5.3-5-a　Al_2O_3 添加 SiC

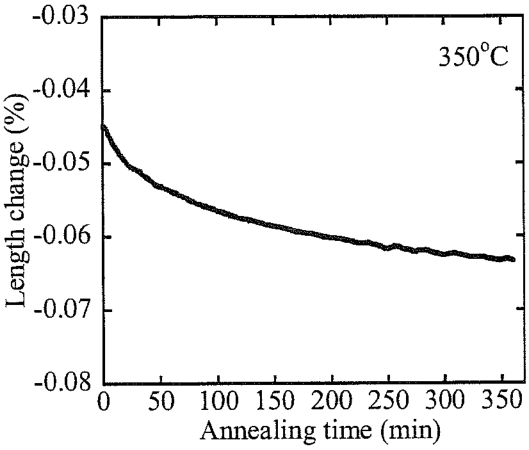


Fig.5.3-5-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-5　熱膨張変化から求めた350°C等温アニールにおける巨視的寸法の変化

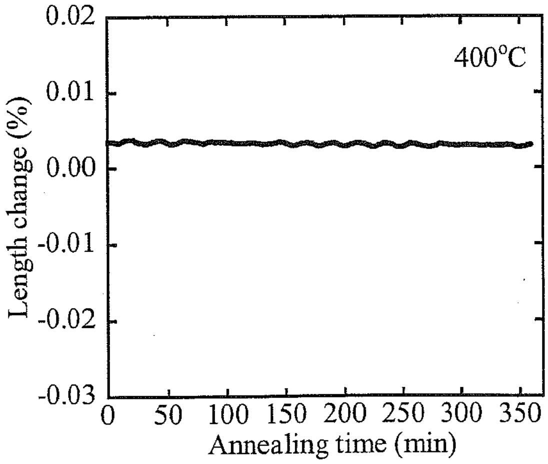


Fig.5.3-6-a　Al_2O_3 添加 SiC

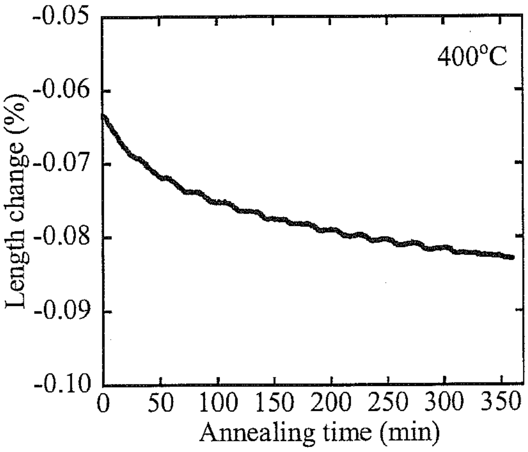


Fig.5.3-6-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-6　熱膨張変化から求めた400°C等温アニールにおける巨視的寸法の変化

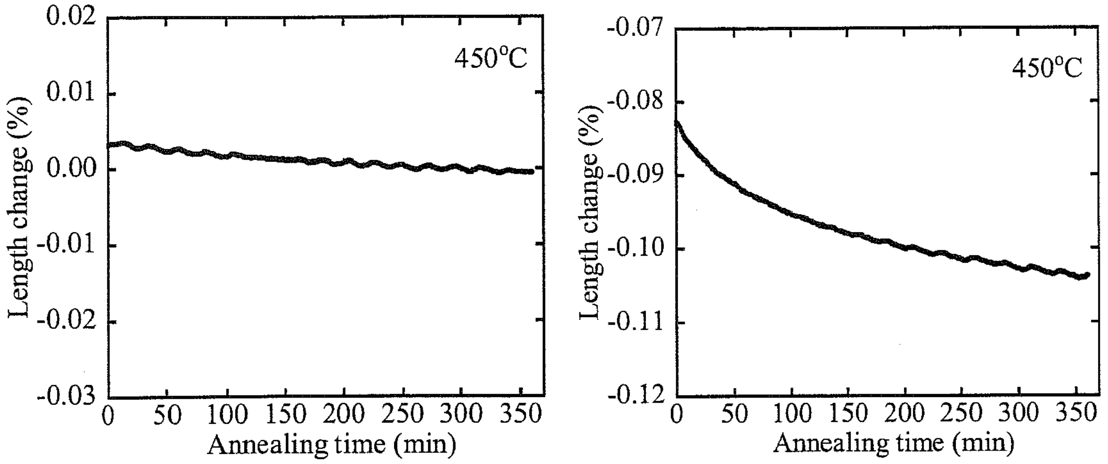


Fig.5.3-7-a　Al_2O_3 添加 SiC　　　　Fig.5.3-7-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-7　熱膨張変化から求めた450°C等温アニールにおける巨視的寸法の変化

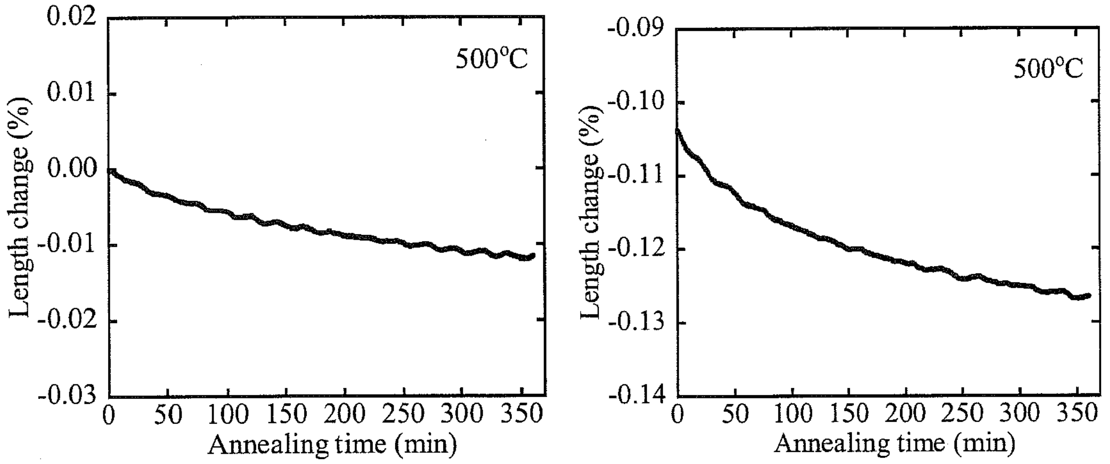


Fig.5.3-8-a　Al_2O_3 添加 SiC　　　　Fig.5.3-8-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-8　熱膨張変化から求めた500°C等温アニールにおける巨視的寸法の変化

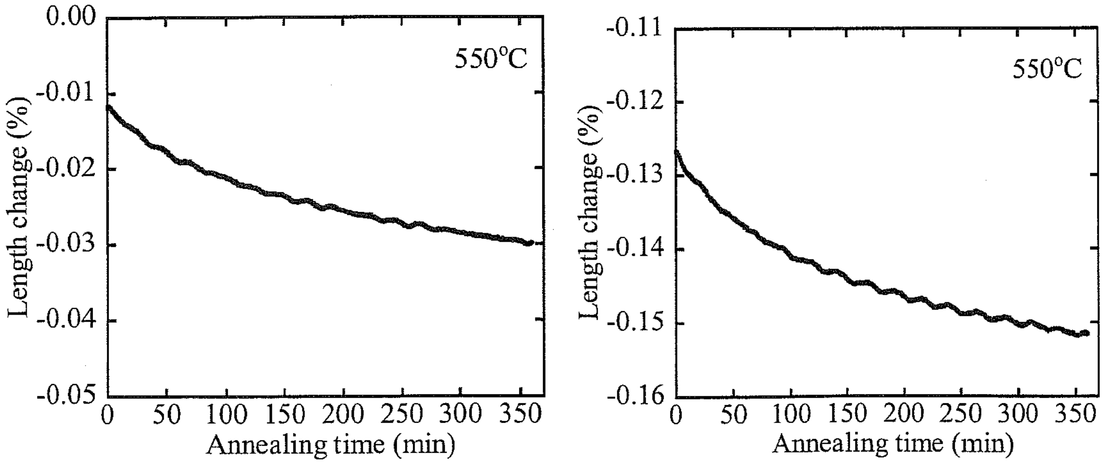


Fig.5.3-9-a　Al_2O_3 添加 SiC　　　　Fig.5.3-9-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-9　熱膨張変化から求めた550°C等温アニールにおける巨視的寸法の変化

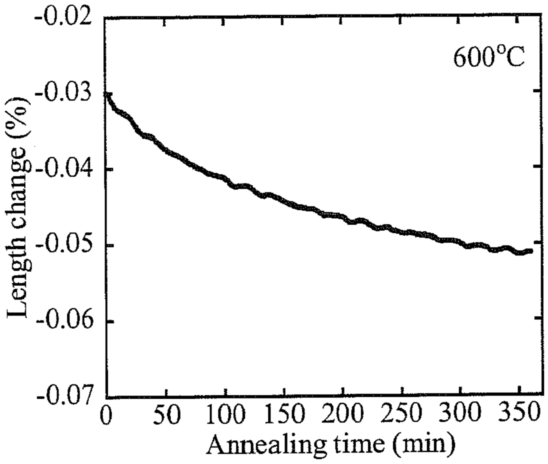


Fig.5.3-10-a　Al_2O_3 添加 SiC

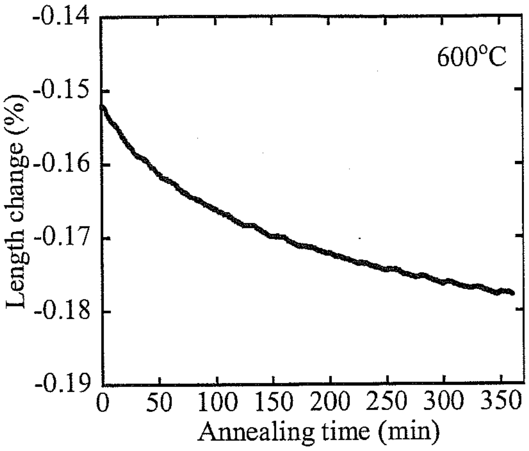


Fig.5.3-10-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-10 熱膨張変化から求めた 600°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

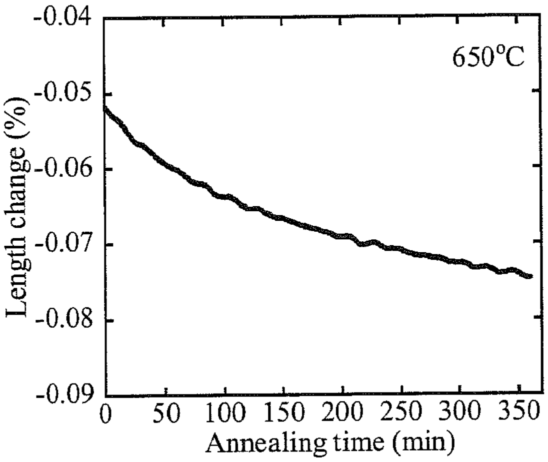


Fig.5.3-11-a　Al_2O_3 添加 SiC

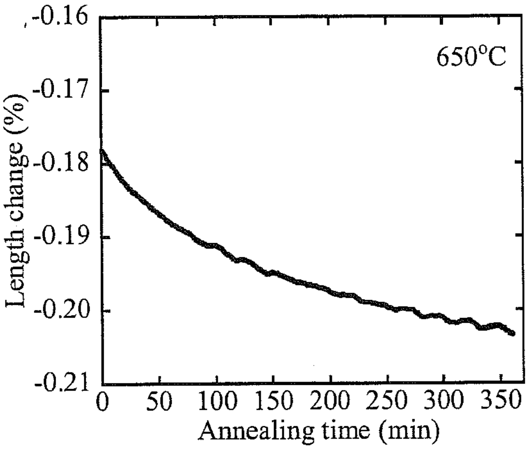


Fig.5.3-11-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-11 熱膨張変化から求めた 650°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

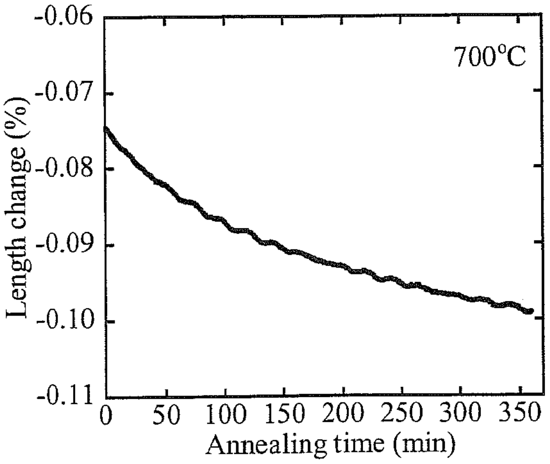


Fig.5.3-12-a　Al_2O_3 添加 SiC

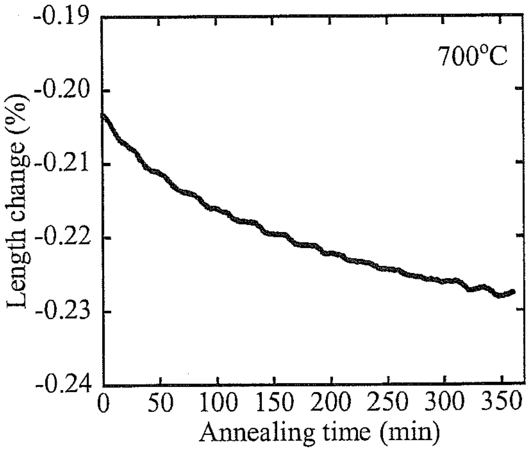


Fig.5.3-12-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-12 熱膨張変化から求めた 700°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

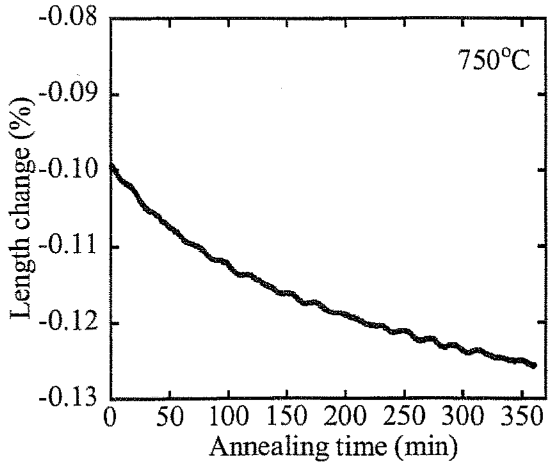


Fig.5.3-13-a　Al_2O_3 添加 SiC

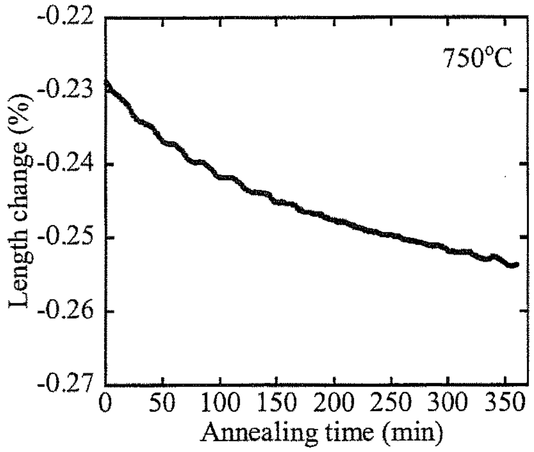


Fig.5.3-13-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-13 熱膨張変化から求めた 750°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

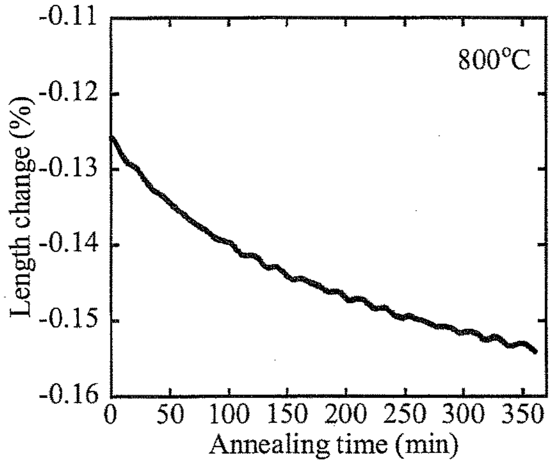


Fig.5.3-14-a　Al_2O_3 添加 SiC

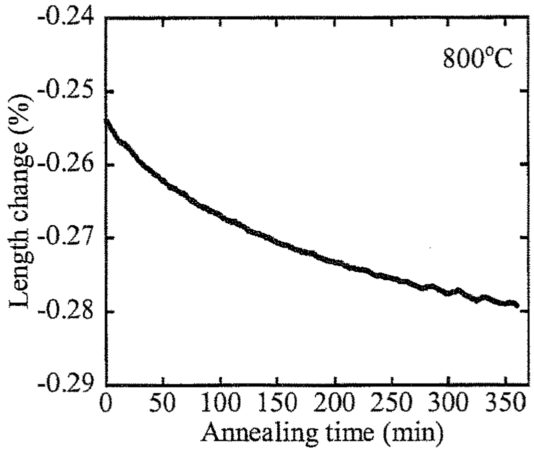


Fig.5.3-14-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-14 熱膨張変化から求めた 800°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

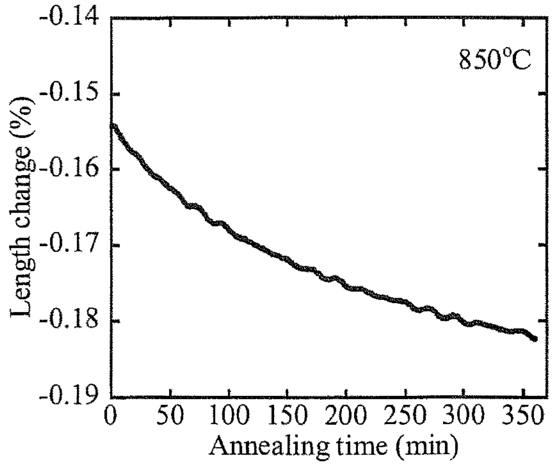


Fig.5.3-15-a　Al_2O_3 添加 SiC

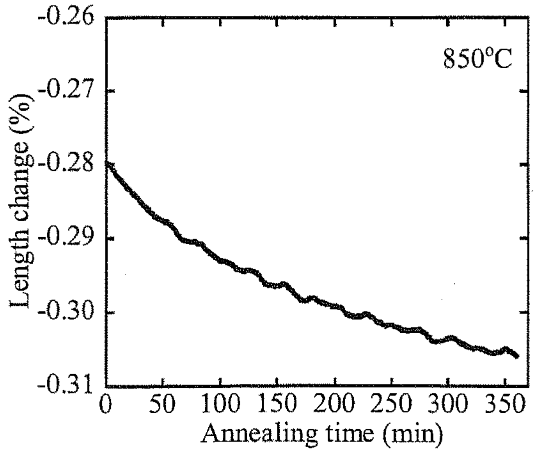
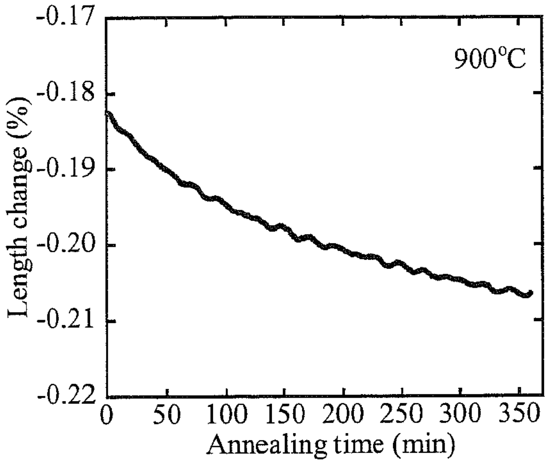


Fig.5.3-15-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-15 熱膨張変化から求めた 850°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



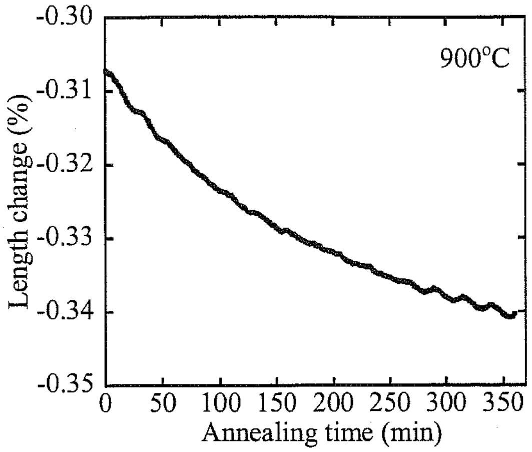
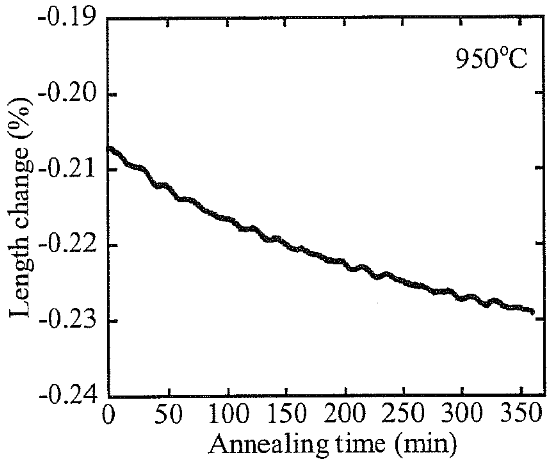


Fig.5.3-16-a　Al_2O_3 添加 SiC　　　　Fig.5.3-16-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-16 熱膨張変化から求めた 900°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



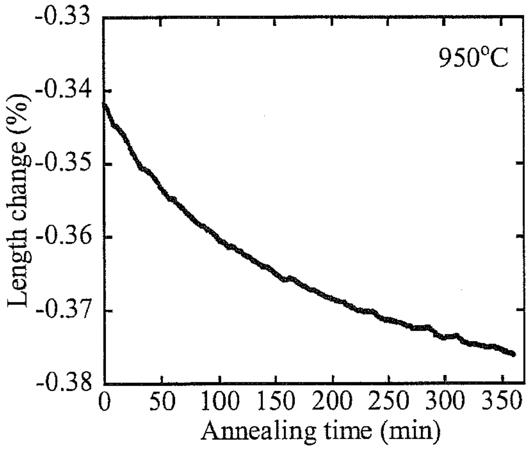
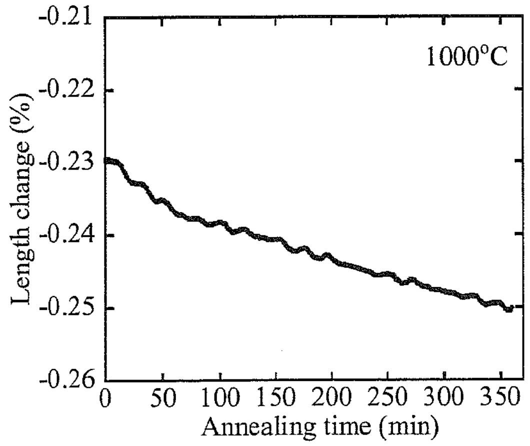


Fig.5.3-17-a　Al_2O_3 添加 SiC　　　　Fig.5.3-17-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-17 熱膨張変化から求めた 950°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化



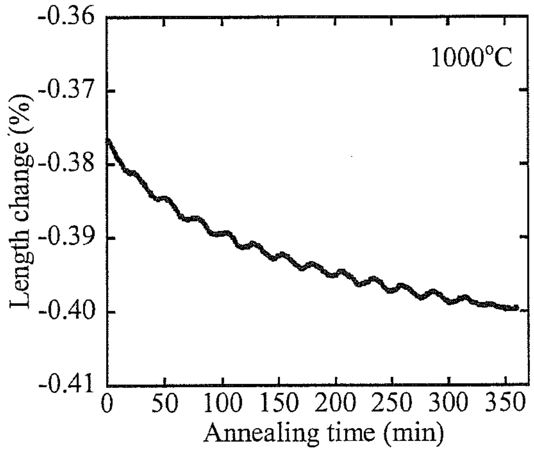


Fig.5.3-18-a　Al_2O_3 添加 SiC　　　　Fig.5.3-18-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-18 熱膨張変化から求めた 1000°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

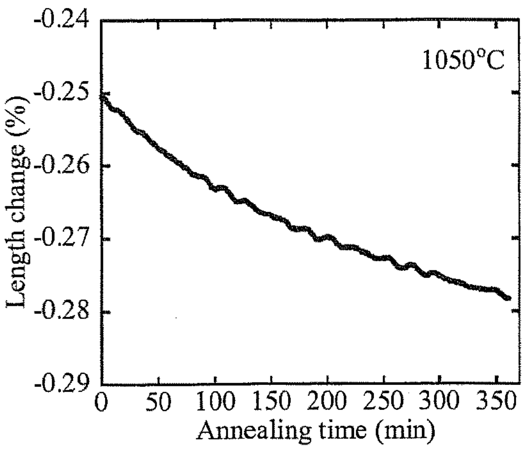


Fig.5.3-19-a　Al_2O_3 添加 SiC

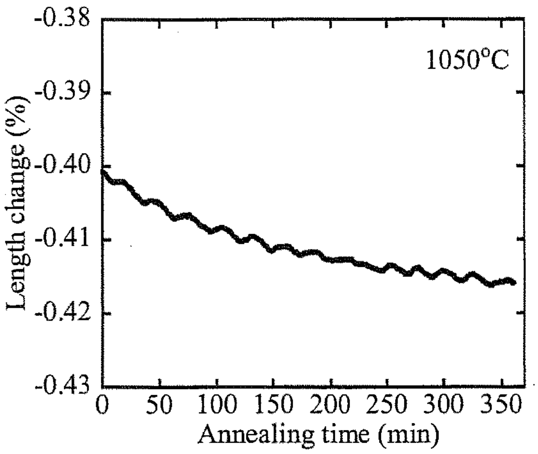


Fig.5.3-19-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-19 熱膨張変化から求めた 1050°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

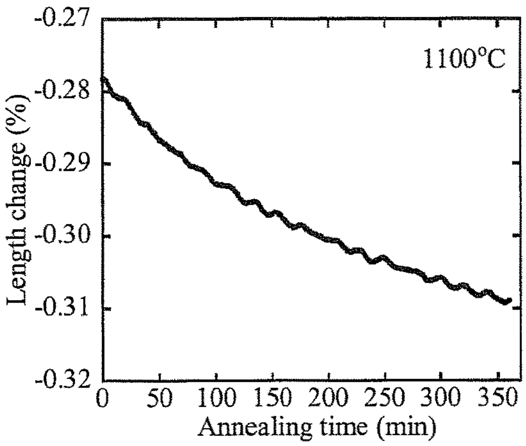


Fig.5.3-20-a　Al_2O_3 添加 SiC

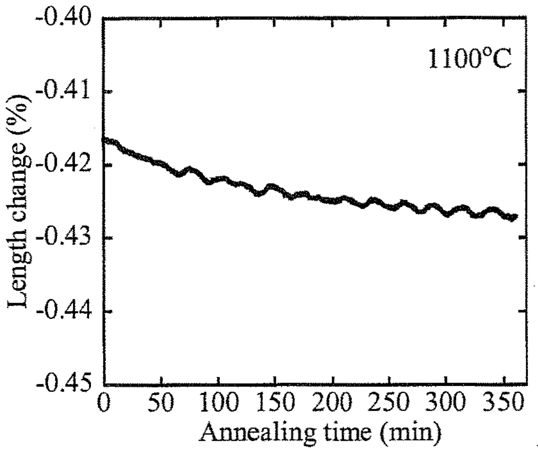


Fig.5.3-20-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-20 熱膨張変化から求めた 1100°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

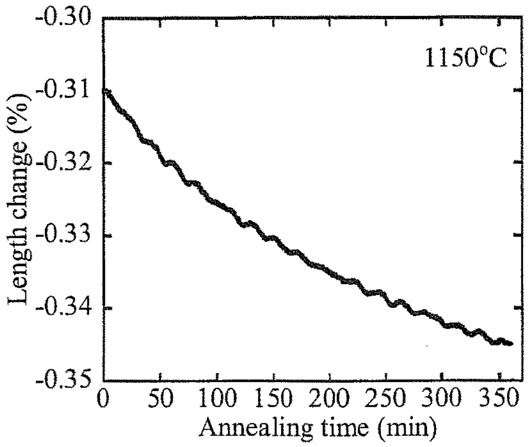


Fig.5.3-21-a　Al_2O_3 添加 SiC

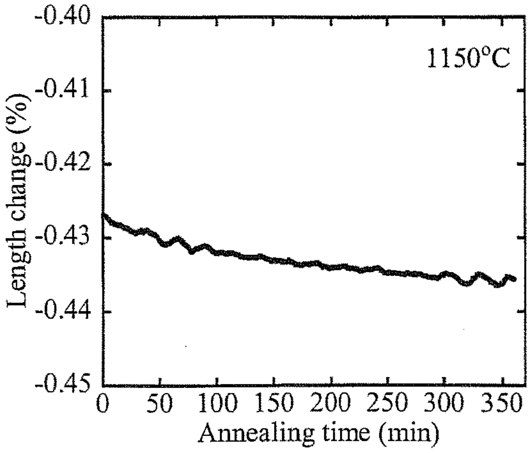


Fig.5.3-21-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-21 熱膨張変化から求めた 1150°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

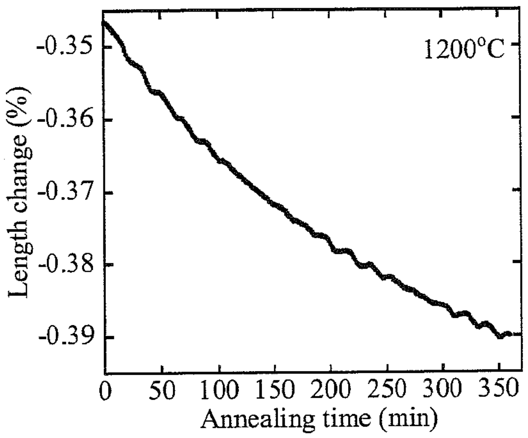


Fig.5.3-22-a　Al_2O_3 添加 SiC

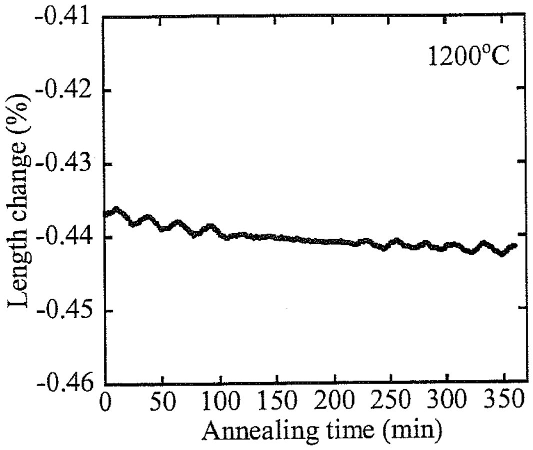


Fig.5.3-22-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-22 熱膨張変化から求めた 1200°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

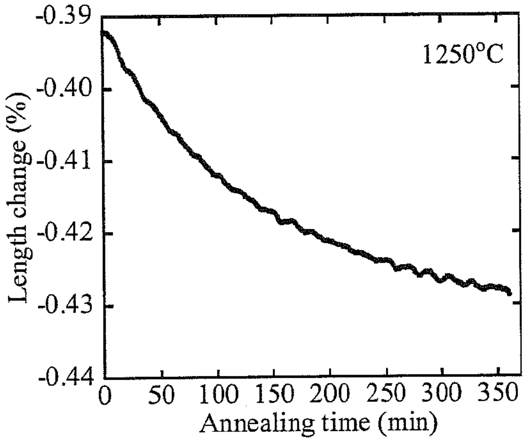


Fig.5.3-23-a　Al_2O_3 添加 SiC

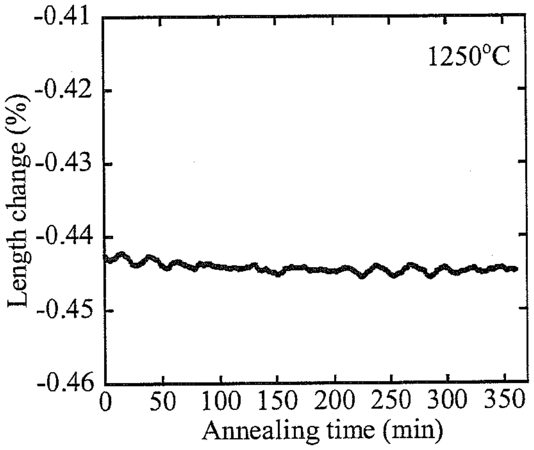


Fig.5.3-23-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-23 熱膨張変化から求めた 1250°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

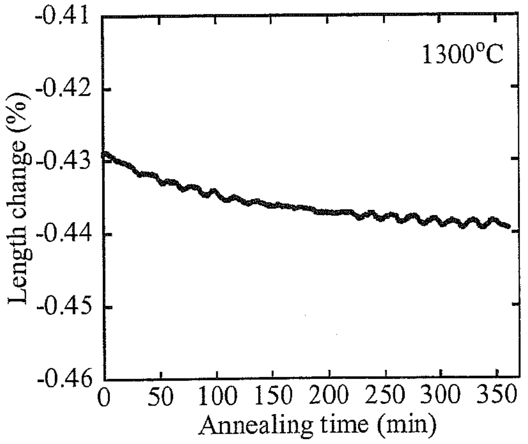


Fig.5.3-24-a　Al_2O_3 添加 SiC

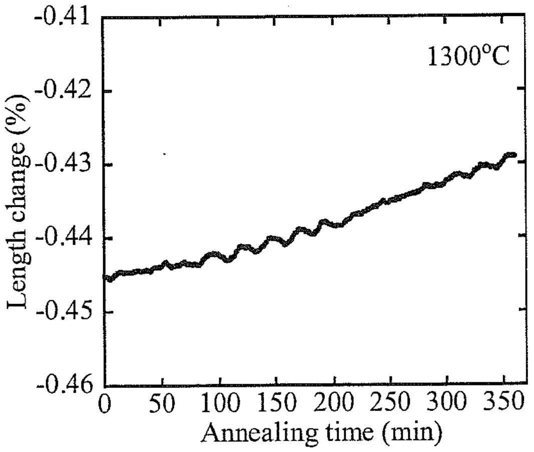


Fig.5.3-24-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-24 熱膨張変化から求めた 1300°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

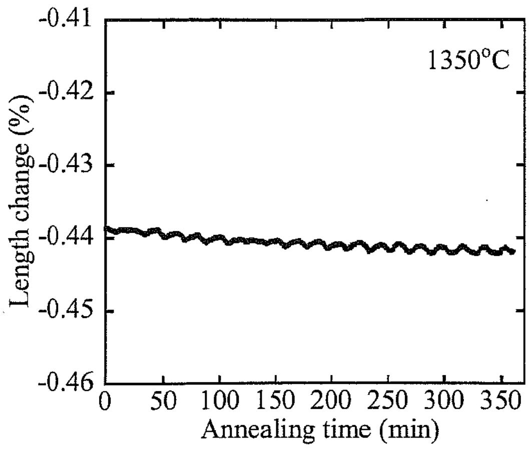


Fig.5.3-25-a　Al_2O_3 添加 SiC

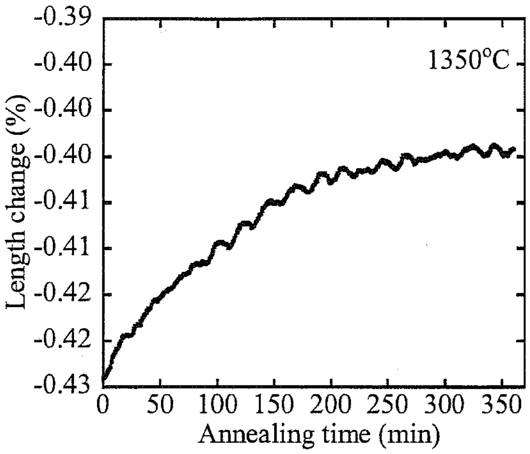


Fig.5.3-25-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-25 熱膨張変化から求めた 1350°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

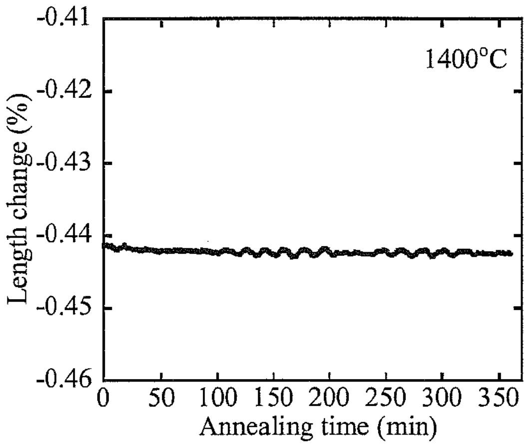


Fig.5.3-26-a　Al_2O_3 添加 SiC

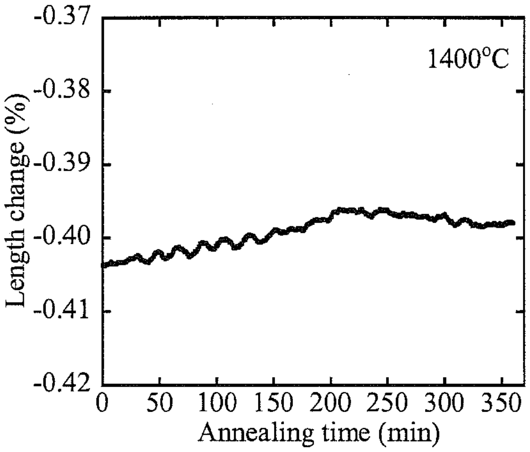


Fig.5.3-26-b　B_4C 添加 SiC

Fig.5.3-26 熱膨張変化から求めた 1400°C 等温アニールにおける巨視的寸法の変化

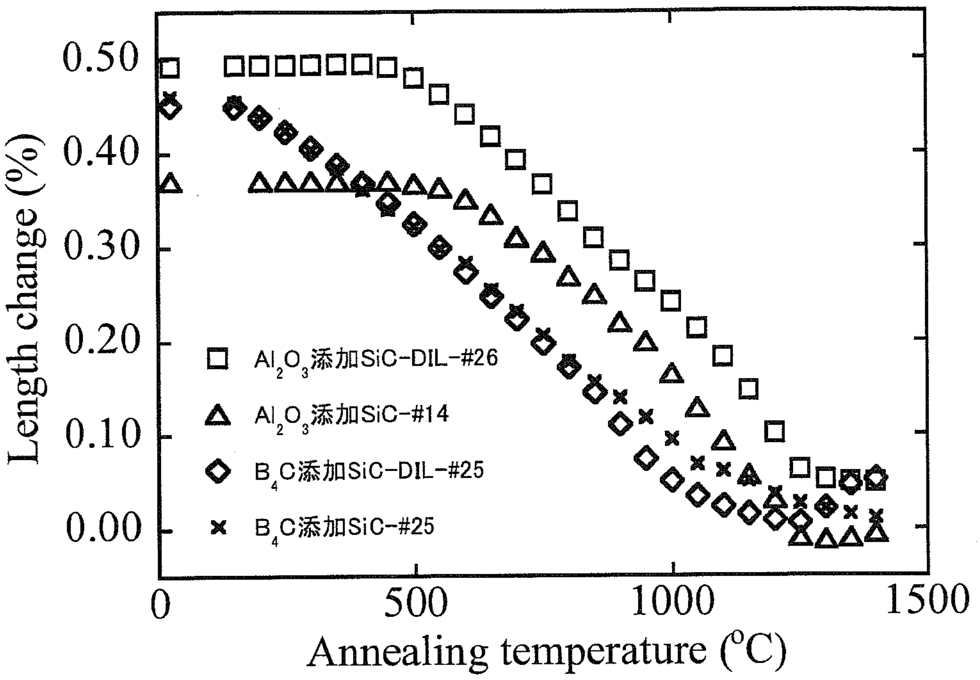


Fig.5.4-1 熱膨張率変化から求めた保持時間 360 分における、等時アニールによる巨視的寸法変化と、第二章で求めた巨視的寸法変化（試料は、Al_2O_3 添加 SiC：試料番号 14、B_4C 添加 SiC：試料番号 17、それぞれ高温での未照射試料における収縮を補正した後の値）

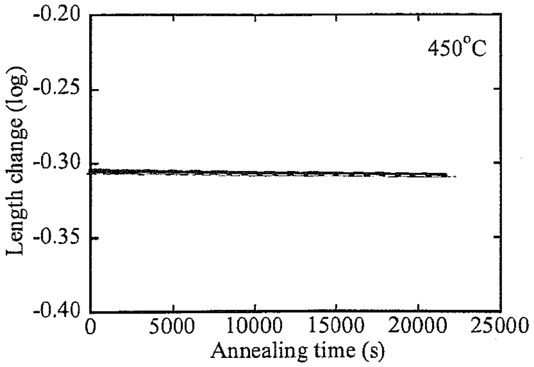


Fig.5.5-1　450°C アニール

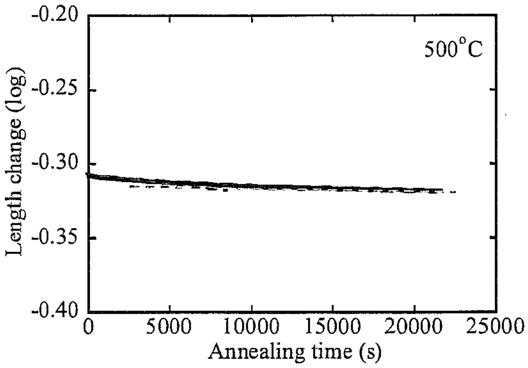


Fig.5.5-2　500°C アニール

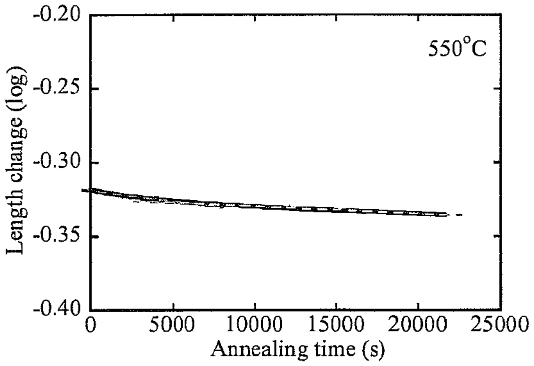


Fig.5.5-3　550°C アニール

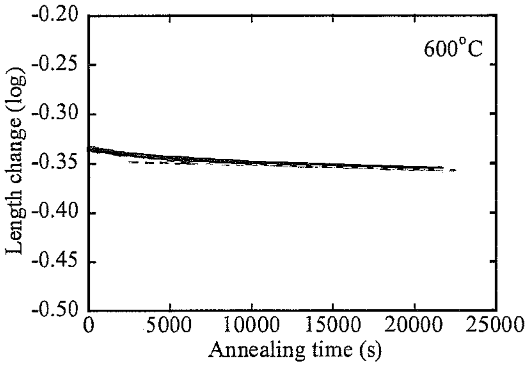


Fig.5.5-4　600°C アニール

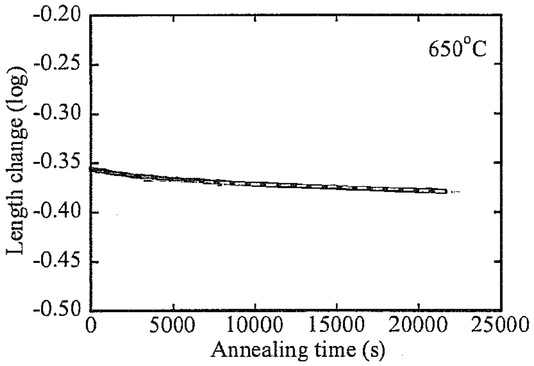


Fig.5.5-5　650°C アニール

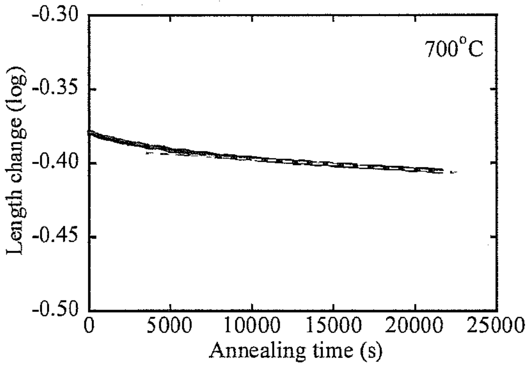


Fig.5.5-6　700°C アニール

Fig.5.5 Al_2O_3 添加 SiC の各アニール温度における等温アニール時間に対する巨視的変化（対数表示）

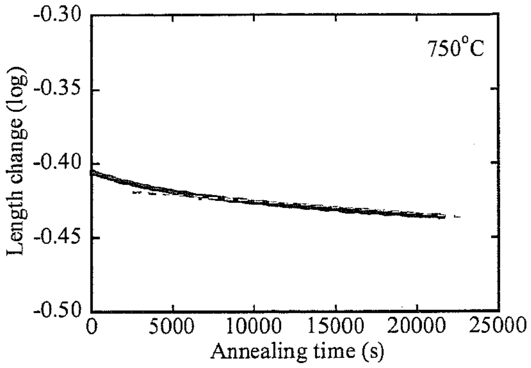


Fig.5.5- 7　750°C アニール

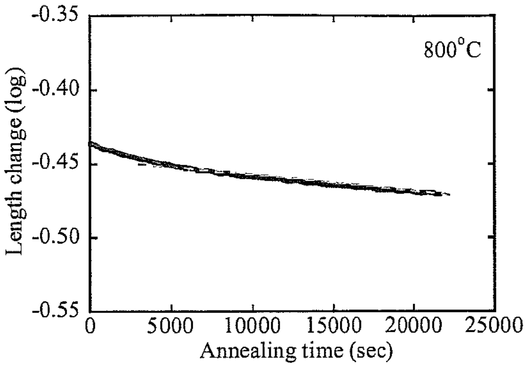


Fig.5.5-8　800°C アニール

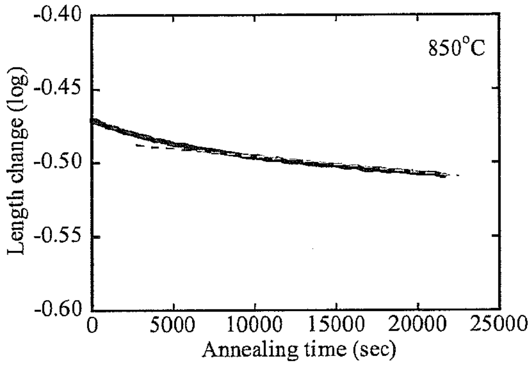


Fig.5.5-9　850°C アニール

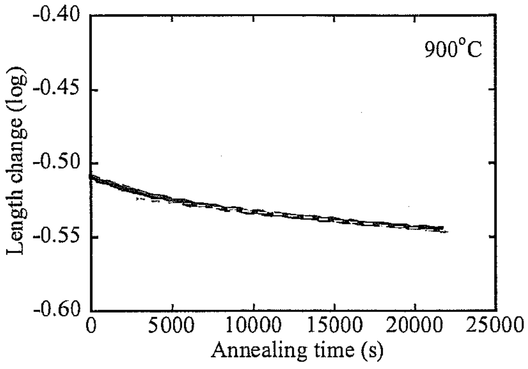


Fig.5.5-10　900°C アニール

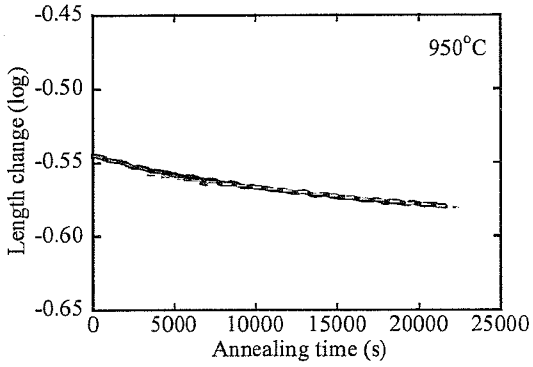


Fig.5.5-11　950°C アニール

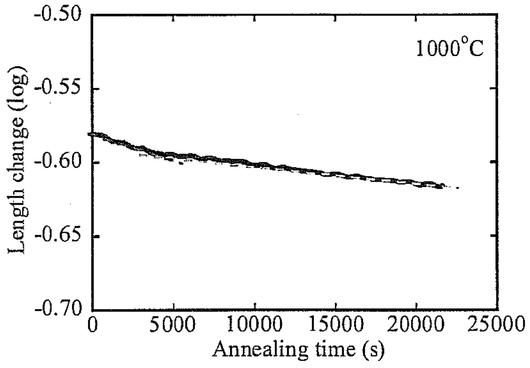


Fig.5.5-12　1000°C アニール

Fig.5.5 Al_2O_3 添加 SiC の各アニール温度における等温アニール時間に対する巨視的変化（対数表示）

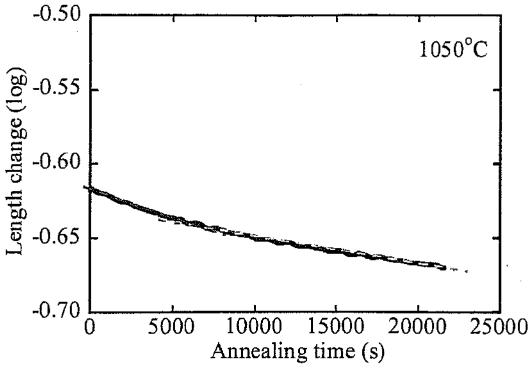


Fig.5.5-13　1050°C アニール

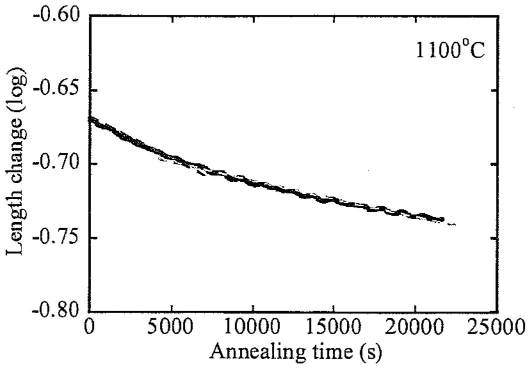


Fig.5.5-14　1100°C アニール

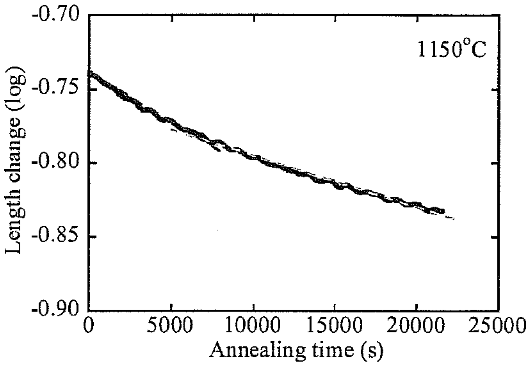


Fig.5.5-15　1150°C アニール

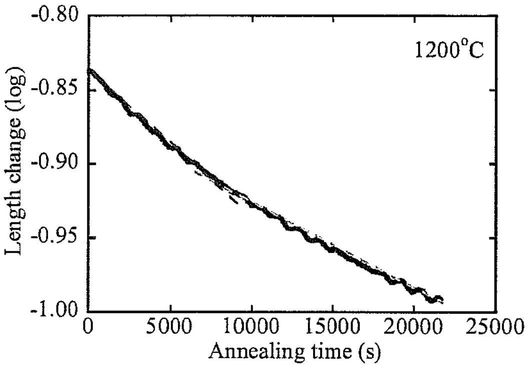


Fig.5.5-16　1200°C アニール

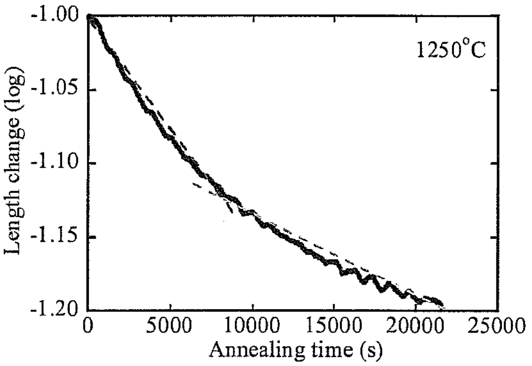


Fig.5.5-17　1250°C アニール

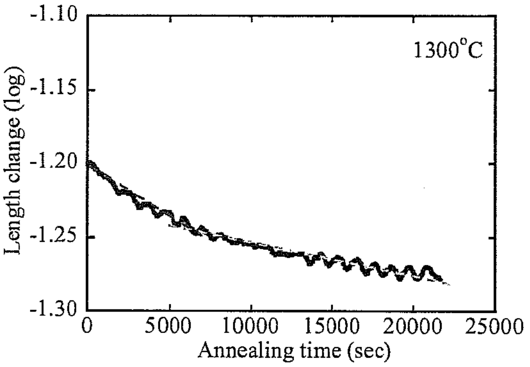


Fig.5.5-18　1300°C アニール

Fig.5.5 Al_2O_3 添加 SiC の各アニール温度における等温アニール時間に対する巨視的変化（対数表示）

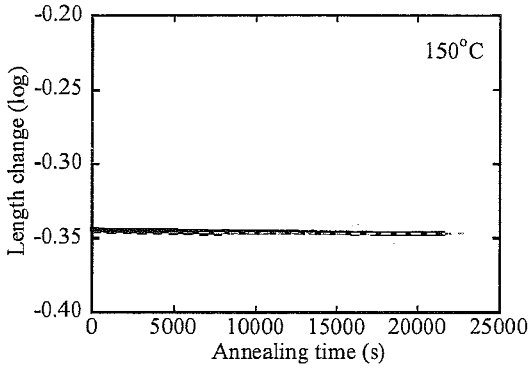


Fig.5.6-1　150°C アニール

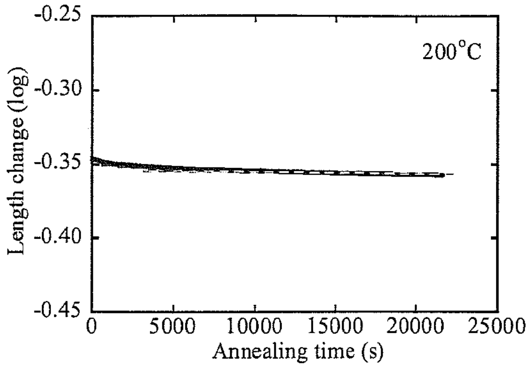


Fig.5.6-2　200°C アニール

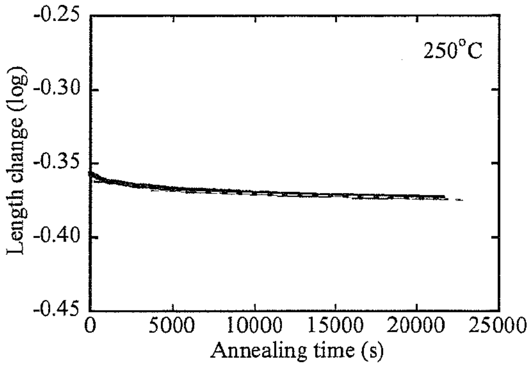


Fig.5.6-3　250°C アニール

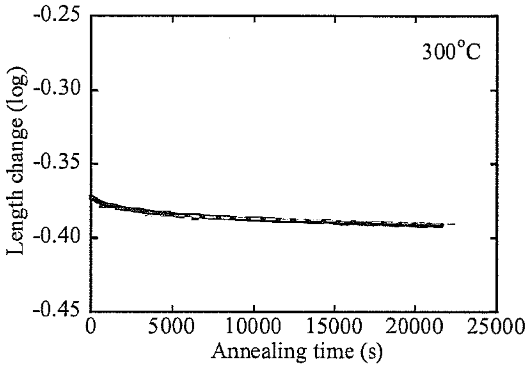


Fig.5.6-4　300°C アニール

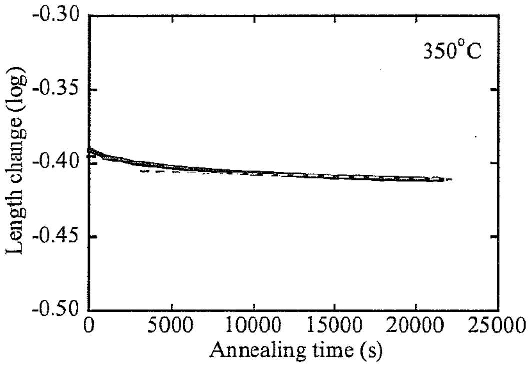


Fig.5.6-5　350°C アニール

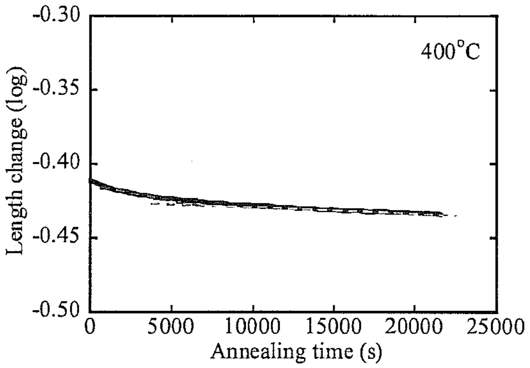


Fig.5.6-6　400°C アニール

Fig.5.6 B_4C 添加 SiC の各アニール温度における等温アニール時間に対する巨視的変化（対数表示）

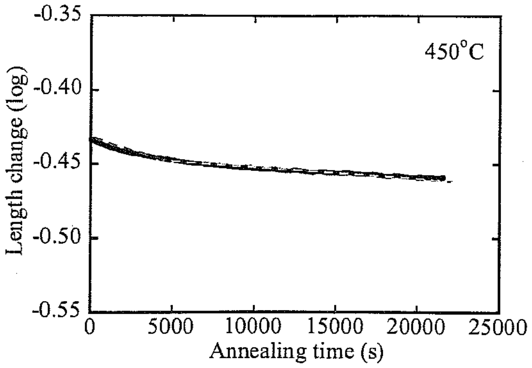


Fig.5.6-7　450°C アニール

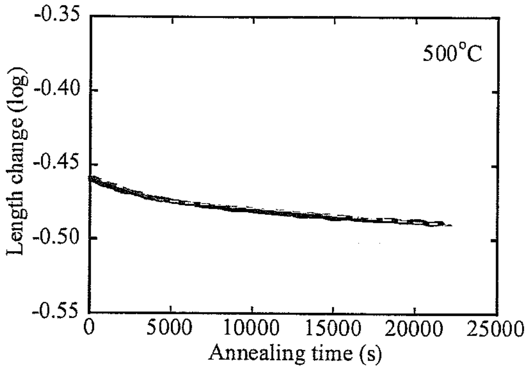


Fig.5.6-8　500°C アニール

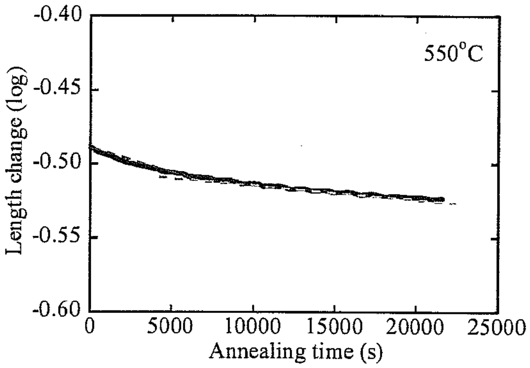


Fig.5.6-9　550°C アニール

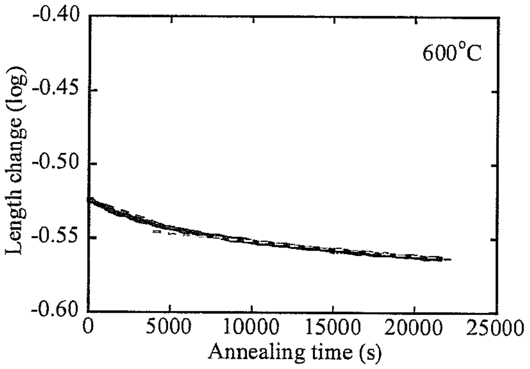


Fig.5.6-10　600°C アニール

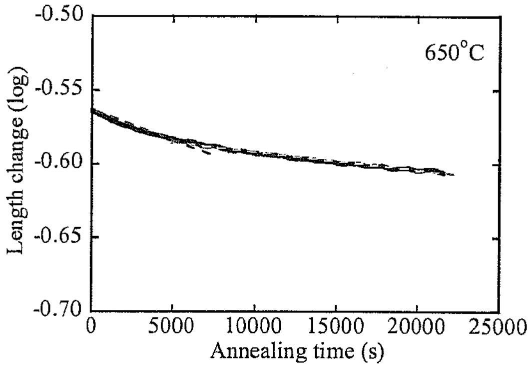


Fig.5.6-11　650°C アニール

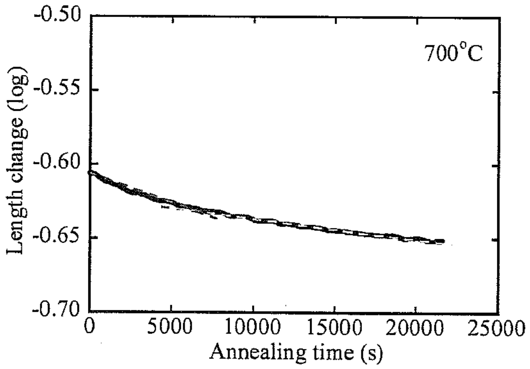


Fig.5.6-12　700°C アニール

Fig.5.6 B_4C 添加 SiC の各アニール温度における等温アニール時間に対する巨視的変化（対数表示）

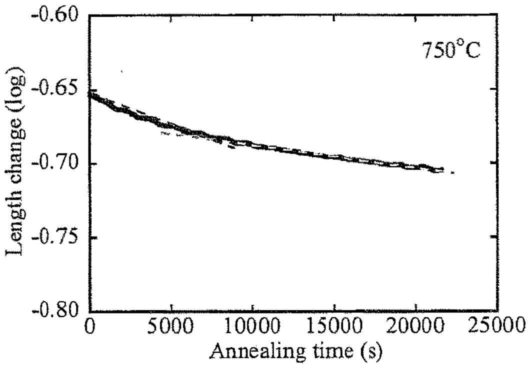


Fig.5.6-13　750°C アニール

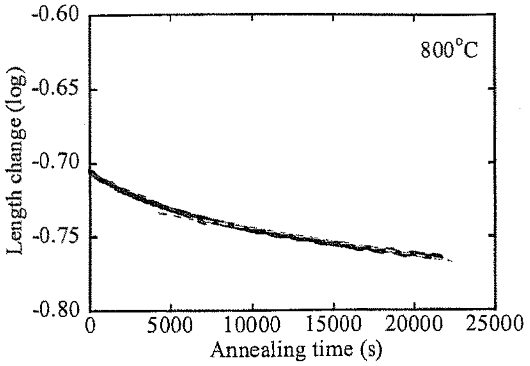


Fig.5.6-14　800°C アニール

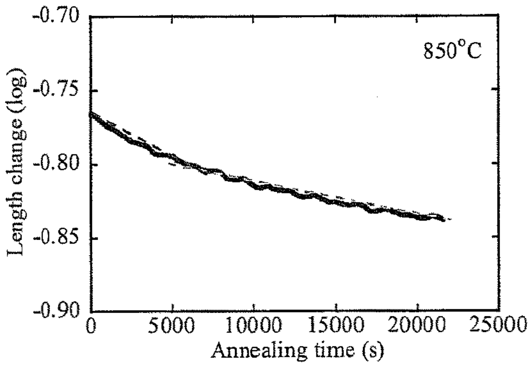


Fig.5.6-15　850°C アニール

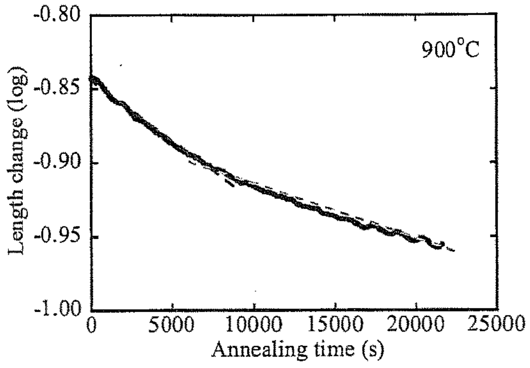


Fig.5.6-16　900°C アニール

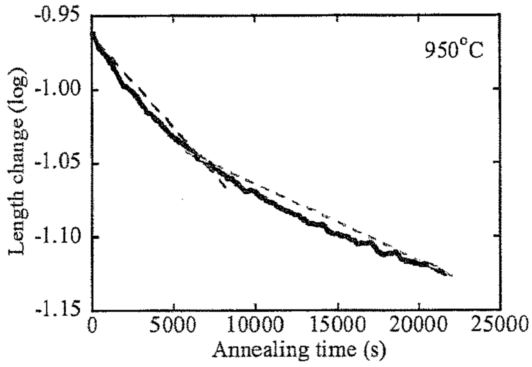


Fig.5.6-17　950°C アニール

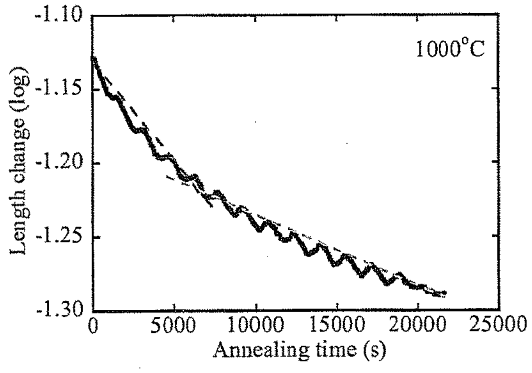


Fig.5.6-18　1000°C アニール

Fig.5.6 B_4C 添加 SiC の各アニール温度における等温アニール時間に対する巨視的変化（対数表示）

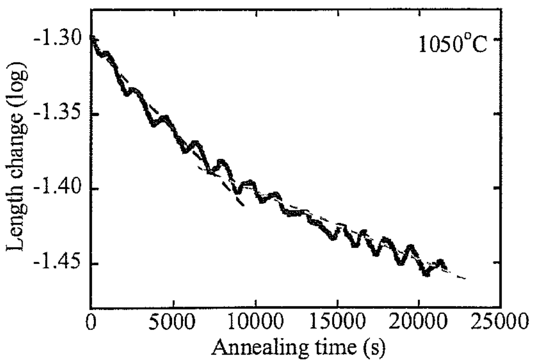


Fig.5.6-19　1050°C アニール

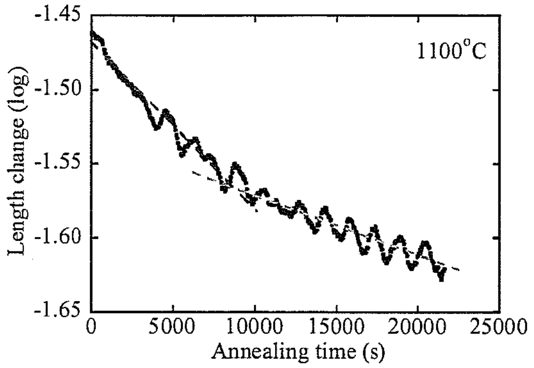


Fig.5.6-20　1100°C アニール

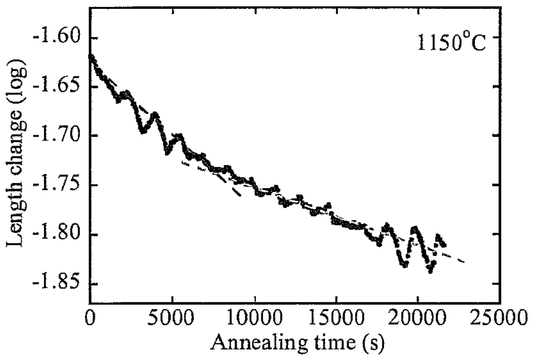


Fig.5.6-21　1150°C アニール

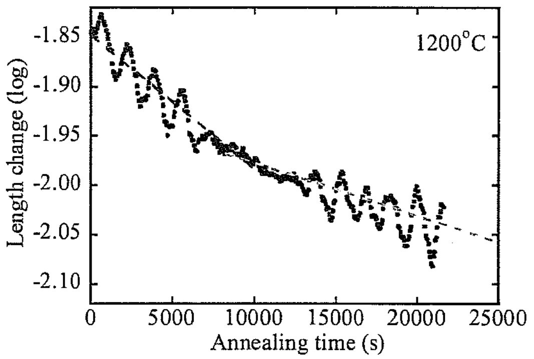


Fig.5.6-22　1200°C アニール

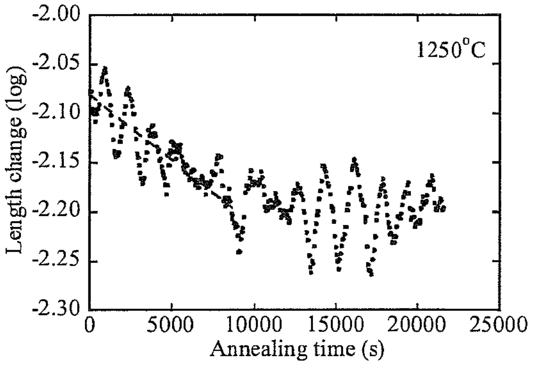


Fig.5.6-23　1250°C アニール

Fig.5.6 B_4C 添加 SiC の各アニール温度における等温アニール時間に対する巨視的変化（対数表示）

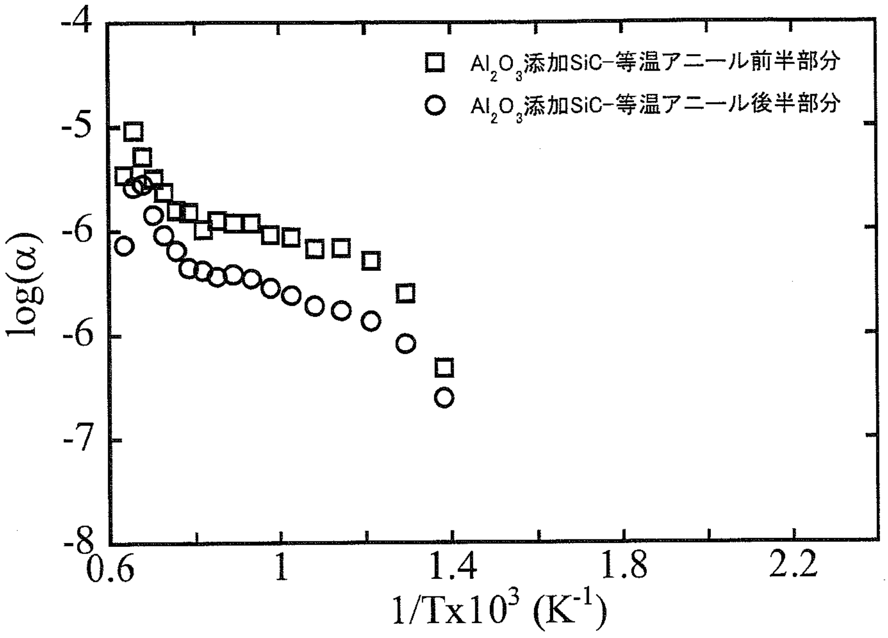


Fig.5.7-1　等温アニール変化より求めた Al_2O_3 添加 SiC のアレニウスプロット

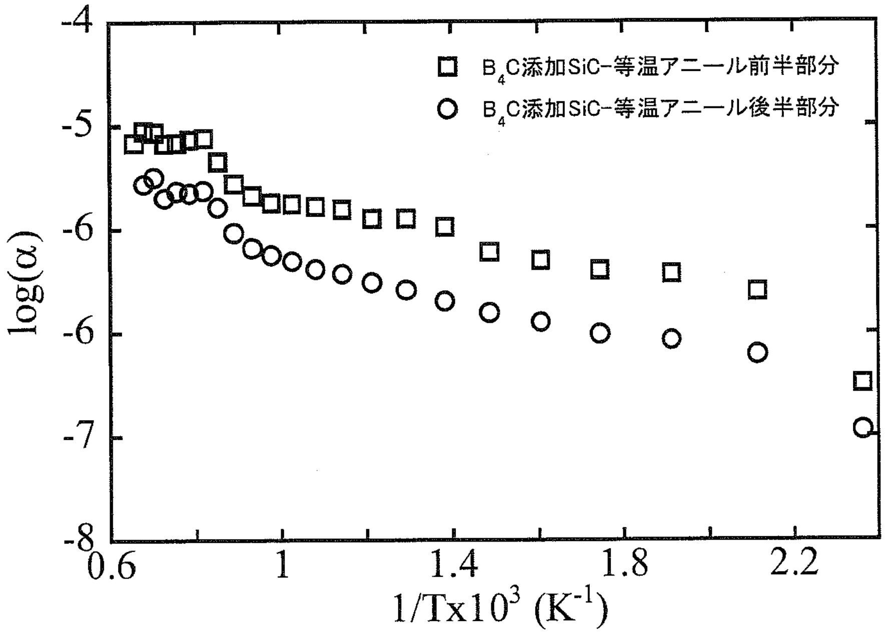


Fig.5.7-2　等温アニール変化より求めた B_4C 添加 SiC のアレニウスプロット

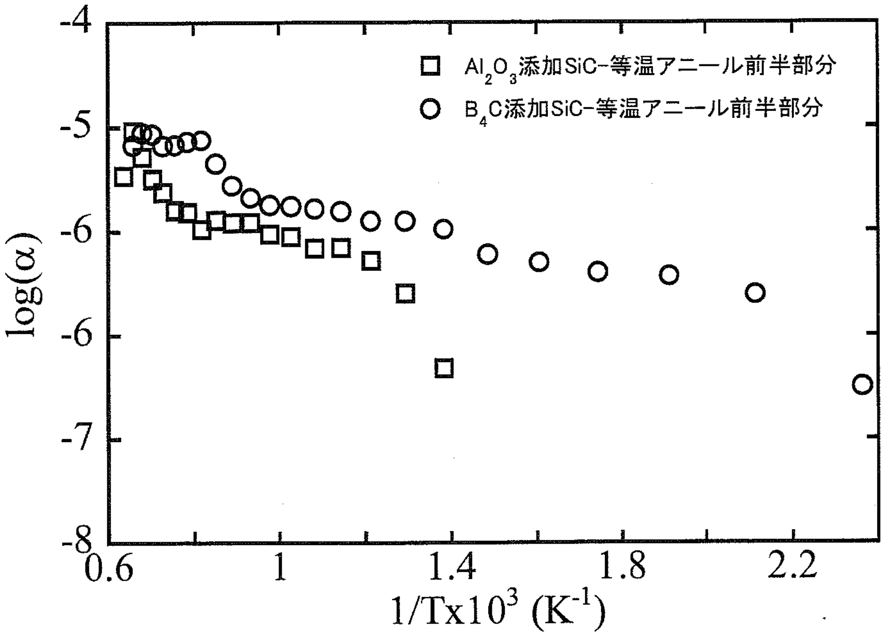


Fig.5.7-3　等温アニール前半部分の変化より求めた両試料のアレニウスプロット

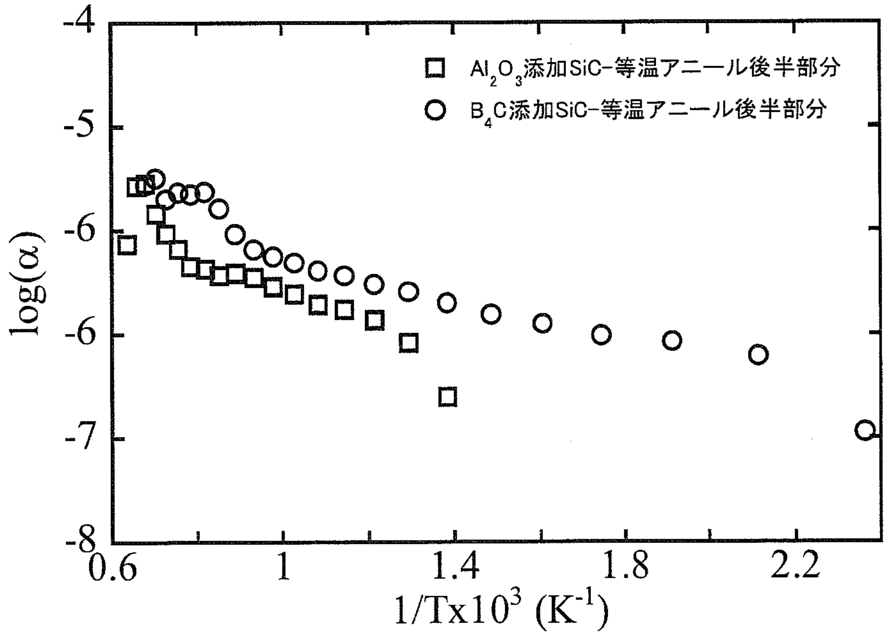


Fig.5.7-4　等温アニール後半部分の変化より求めた両試料のアレニウスプロット

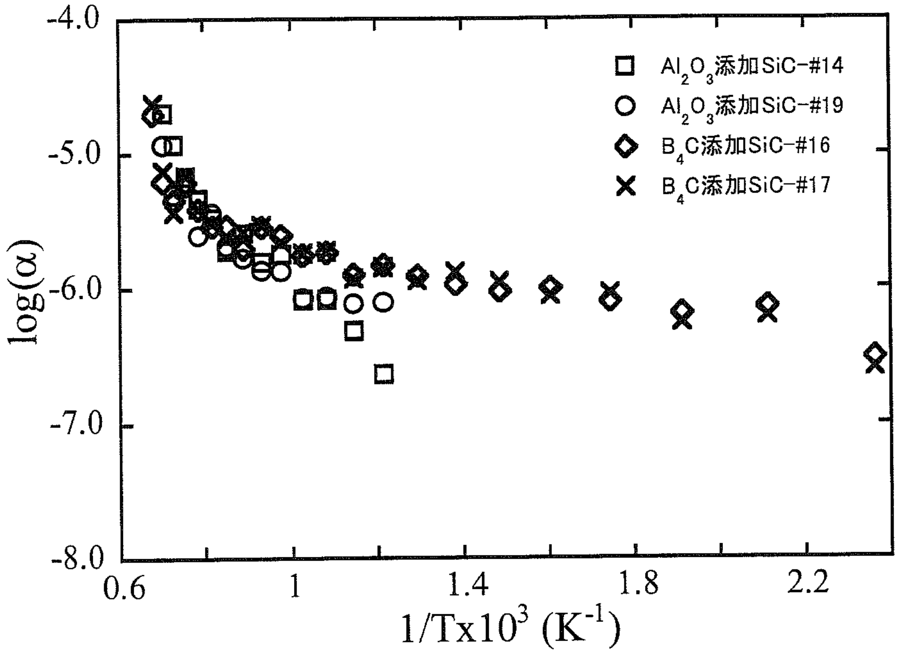


Fig.5.8-1　巨視的寸法における等温アニール部分の変化より求めた両試料のアレニウスプロット（データは第2章）

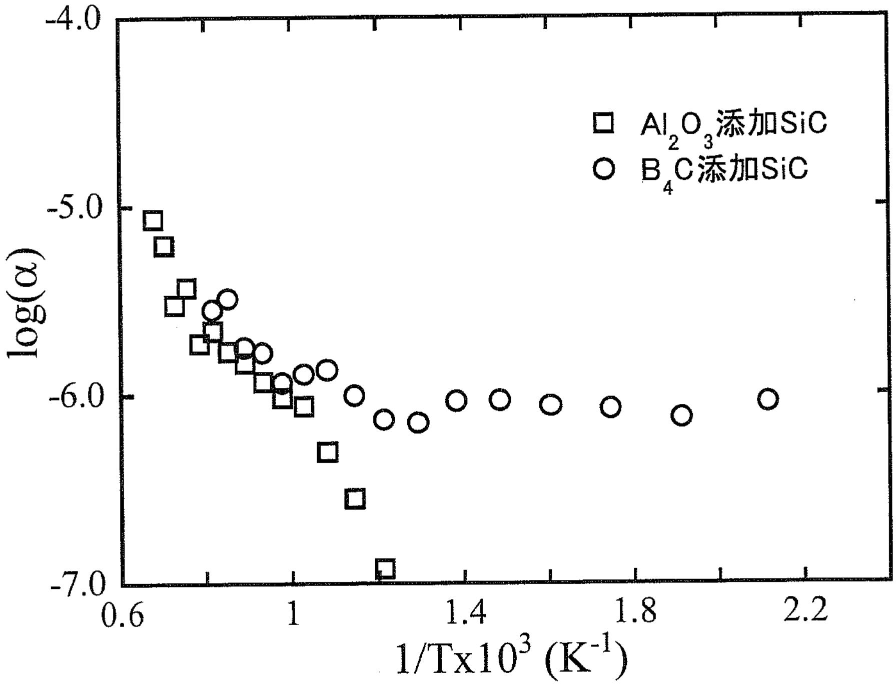


Fig.5.8-2　熱拡散率における等温アニール部分の変化より求めた両試料のアレニウスプロット（データは第3章）

第 6 章

シリコンの中性子照射効果と回復過程

6-1　はじめに

半導体の基板となるシリコン(Si)ウエハは、地球上に豊富にあるケイ石(SiO_2)を還元して金属 Si とし、更にそれを溶融し徐冷する事で円柱状に単結晶化し、1 mm 以下の厚さの薄い円板状に切出し研磨したものである。

Si ウエハの原料となる純度の高い金属 Si を作製するためには、ケイ石を炭素と共に電気炉で加熱還元し純度 95 %以上の金属 Si を得る。半導体に用いられる Si ウエハの純度としては、例えばテン・ナイン程度の純度が要求される。そのためには先の金属 Si の純度では不十分であるので、この金属 Si を更に精製する。精製には塩素を用いて金属 Si を液状の塩化物にし、それを分留する方法が一般的に用いられる。分留して得た多結晶 Si を溶融し、徐冷する事によって単結晶にするのだが、その方法としては、CZ 法と FZ 法が用いられる[6-1]。CZ 法では、金属不純物が濃度数 ppb 以下（1 ppb＝10 億分の 1）に高純度化された多結晶 Si を、高純度石英るつぼ内に抵抗率調整用のホウ素（B）やリン（P）とともに入れて約 1420°C で溶融する。その後、種結晶 Si 棒を Si 溶液の液面につけ、回転させながら引き上げると、種結晶と同じ原子配列をした単結晶インゴットが造られる。るつぼを用いない無容器法の代表的なものに FZ 法がある。この方法を用いて Si の結晶成長を行う場合は Ar などの不活性ガス雰囲気中で Si 多結晶円柱の下部に高周波電源から加熱コイルに電力を供給し、Si 融帯（メルトゾーン）を形成させ、この融帯を上部に向かって移動させながら融帯下部で凝固させることによって結晶成長を行わせる方法で、無容器であることから雰囲気気体による不純物汚染が無いかぎり、高純度結晶成長に適した方法である。

本研究で用いた単結晶 Si 試料は CZ 法で製造されたインゴットから切り出しており、その製造過程において石英るつぼからの酸素不純物の混入が避けられない。試料内に混入した酸素は、中性子照射によって生じた欠陥と結合し、複合欠陥となる。半導体用 Si においては、製品としての性質から、高純度化を目的とした酸素析出制御、結晶中の欠陥、製造プロセス誘起の欠陥に関心が持たれており[6-2, 3]、欠陥に起因する赤外吸収ピークの同定に関しては多くの報告がある[例えば 6-1]。欠陥に起因する吸収ピーク例を表 6-3 に示す。

半導体用 Si 中の欠陥構造に関する報告としては、電子線のような電荷を帯びた粒子線に照射された Si 中には孤立した点欠陥が生じるが、中性子照射された Si 中には様々な種類のクラスターが生じることを M. Kuhnke らが報告している[6-4]。X. T. Meng らは、中性子照射された Si 試料中の Si 格子間原子 (I_{Si}) は-130°C で単空孔に移動して再結合消滅できることを報告している[6-5, 6]。一方、空孔や空孔対、空孔-不純物複合欠陥（例えば製造段階で混入した酸素不純物と結合した V_n-O_m 複合欠陥）のような空孔型の欠陥は、室温では安定であると考えられる。照射後加熱による陽電子消滅測定から、S. Dannefaer らはアニール温度 200°C 以下では中性子照射による欠陥は二重空孔（複空孔）であったと報告している[6-7]。また、X. T. Meng らは、アニール温度 550°C までにおいていくつかの大きな空孔型クラスターが生じたことを報告している[6-5]。H. Li らは、中性子照射 Si（照射量：$6.0x10^{21}$ n/m^2、照射温度：40°C、また照射量：$7.8x10^{21}$ n/m^2、照射温度：100-150°C）の電気抵抗値測定から、ドナー分解の活性化エネルギーはアニール温度 640°C までの上昇に伴い減少することを報告している[6-8]。このことより、照射量 10^{21} n/m^2 までの中性子照射による欠陥は、640°C 以上のアニールで消滅することが考えられる。G. Chen らは FT-IR を用いることにより、中性子照射された Si（照射量：$5.0x10^{21}$ n/m^2 と $1.17x10^{23}$ n/m^2、照射温度：45°C）中の空孔-酸素不純物複合欠陥（VO）はアニール温度の上昇に伴い、さらに酸素格子間原子（O_i）と空孔（V）を捕獲し、V_nO_m 欠陥を作ることを報告している[6-9, 10]。

一方で核融合材料としての Si は、低 Z 元素の特性を生かし、プラズマ対向機器である第一壁コーティング材料やプラズマ診断機器として用いるために関心がもたれている[6-11, 12, 13, 14, 15, 16]。ほとんどのプラズマ診断技術は、その電子回路や光学的素子として Si を用いており、Si 素子が放射線場において健全に動作することが望まれるが、上述したように、半導体の光学、電子特性は一般に照射に対して非常に脆弱であり、材料開発における重要な課題となっている。N. Kishimoto らは[6-15]、高エネルギー陽子照射結晶 Si に対して、光伝導の照射欠陥量依存性を測定し、不純物濃度に依存した光伝導の劣化現象を報告している。このように、照射による機械的特性変化、物理的特性変化、組織変化

など、エネルギー材料に特有の使用環境因子に対する応答が研究されている。

Si は、ダイヤモンド、β-SiC と同じ結晶構造を持つが（β-SiC は正確には ZnS(Zincblende)構造で、ダイヤモンドの炭素原子の半分をケイ素原子に置き換えたもの）、中性子照射により導入される欠陥に起因した体積変化は極めてわずかであり、通常のマイクロメーターを用いた長さ変化測定では、検出限界に近い変化しか示さない[6-1]。したがって、Si の照射後の加熱による回復の測定は、マイクロメーターを用いた方法では不可能であった。

第 5 章において、中性子照射された SiC の巨視的寸法変化を、高精度熱膨張計を用いて計測することにより、これまで一般的に用いられたマイクロメーターを用いた測定に比べ、より詳細に測定できることを述べた。本章では、この熱膨張計を用いることで、中性子照射された Si の回復挙動の測定を試み、さらに赤外分光法を用いた構造変化の測定により、Si の回復挙動と変化に及ぼす欠陥種の対応付けを行った。

6-2　試料と中性子照射条件

実験に用いた単結晶 Si の中性子照射は、日本原子力研究所の材料試験炉(JMTR)を用いて、以下の 2 条件で行った。照射条件を、以下に示す。

<u>照射試料：単結晶 Si (コマツ電子金属製)</u>

・照射番号：93M-3U-3　(キャプセル照射)
・照射温度：300°C
・中性子照射量：6.9×10^{23} n/m^2 (E_n>0.1 MeV)　3.0×10^{23} n/m^2 (E_n>1.0 MeV)
・雰囲気：He 封入キャプセル

・照射番号：UC51　(水力ラビット照射)
・照射温度：120~150°C
・中性子照射量：3.0×10^{23} n/m^2 (E_n>0.1MeV)　1.6×10^{23} n/m^2 (E_n>1.0 MeV)
・雰囲気：He 封入キャプセル

実験に用いた試料は単結晶 Si で、試料サイズは約 2x4x25 mm であり、試料長手方向が<111>方向になるように、半導体用単結晶 Si インゴットから切り出した。このインゴットはチョクラルスキー法（CZ 法）で製造された、非常に純度の高い Si である。

各測定試料の照射条件をまとめ、表 6-1 に示す。また、本実験では用いていないが、同じキャプセルで同時に中性子照射した他の Si 試料についてのデータと

照射による長さ変化（スウェリング）を表6-2に示す。

6-3　実験方法

6-3-1　照射スウェリングの測定

中性子照射前後の巨視的寸法変化は、マイクロメーター(CPM30-25DM、三豊製)で測定した。測定方法は２章、巨視的寸法変化の測定と同様である。

6-3-2　Si結晶の酸素濃度測定

未照射Si結晶内の酸素濃度は、酸素窒素分析装置（TC-436、LECO）を用いて測定した。細かく砕いたSiを水酸化ナトリウム水溶液に浸すことにより、試料表面の酸化膜を除去し、除去後すぐに酸素濃度を測定した。標準試料としてLECO社製キャリブレーション試料（酸素濃度：24±3 ppm）を使用した。

試料内の酸素濃度測定は二回行い、得られた平均の酸素濃度は $1.4x10^{18}$ atoms/cm^3 (16 ppm)であった。

6-3-3　熱膨張計を用いた等時、等温アニールによる巨視的寸法の測定

熱膨張計を用いた巨視的寸法測定では、補正のための標準試料はネッチ製の単結晶Sapphireを用いた。照射試料は両試料とも試料長さを約25 mm（2x2x25 mm）にそろえた。

等時、等温アニールは150°Cから1150°Cまで50°Cステップで行い、保持時間は各アニールにおいて1時間である。熱膨張量は、昇温速度5K/min、ヘリウム雰囲気においてアニール開始から終了まで連続的に測定した。また、同様の条件で未照射Siの熱膨張を測定した。照射試料の熱膨張量から未照射試料の熱膨張量を引くことで、照射だけによる正味の影響を求めた。同様の測定を、各試料について2回ずつ繰り返した。

<u>測定条件（熱膨張計：DIL 402C, NETZSCH）</u>

・アニール温度：150、200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950、1000°C　(50°C間隔)

・保持時間：各ステップで1 h

・昇温時間：5 K/min

・ヘリウム雰囲気　(1気圧、20 ml/min)

6-3-4　FT-IRを用いた欠陥構造の測定

赤外分光計を用いた欠陥構造の測定では、試料の前処理として、等時、等温アニールを行った後、赤外分光計で両試料の吸光度を測定した。等時、等温ア

ニールは赤外真空炉（T65、真空理工製）を用いて、150°Cから1000°Cまで50°Cステップで行い、保持時間は各アニールにおいて1時間である。赤外吸光度は室温においてFT-IR（460+、JASCO）を用いて正反射法で測定した。得られた赤外光吸収スペクトルは初めに大気中に含まれるH_2O、CO_2などのバックグラウンドピークを引き、次に小さなノイズピークを無視するためにスムージング処理（単純移動平均法、デコンボリューションは25）を行った。その後、ある程度の強度を持つピークのみを測定されたピークとみなした。各試料は2回測定し、再現性を確認した。また、同様の条件で未照射Siの吸光度を測定した。

測定条件（FT-IR：460+、JASCO）

・積算回数：1000回
・分解能：1 cm^{-1}
・測定温度：室温
・測定範囲：400~4000 cm^{-1}

6-4 結果

6-4-1 中性子照射前後の巨視的寸法変化の結果

Siの中性子照射前の巨視的寸法と照射後の巨視的寸法を表6-2に示す。高温側で照射した試料（中性子照射量：6.9×10^{23} n/m^2 、照射温度：300°C）10本の平均スウェリング量は0.005%、また低温側で照射した試料（中性子照射量：3.0×10^{23} n/m^2、照射温度：120~150°C）10本のスウェリング量は0.01%であり、ともに中性子照射により、照射前の巨視的寸法に比べて照射後の巨視的寸法が極めてわずかではあるが増加していることが認められた。マイクロメーターの検出感度は1μmであり、これは25mm長さの試料ではスウェリング量0.004%に値する。本実験の測定値はマイクロメーターの検出限界に近い。

6-4-2 熱膨張計を用いた、等時、等温アニールによる回復挙動

低温側で照射した試料（中性子照射量：3.0×10^{23} n/m^2、照射温度：120~150°C）の各温度における等温アニールの結果をFig.6.1-1~Fig.6.1-18に示す。照射後の長さ（熱膨張測定前）を基準に取ってある。２つの試料片について測定した結果を示してある。測定結果全体を通して、室温変化による測定値の揺らぎが見られたが、照射温度を越えた200°Cでのアニールから収縮（回復）が始まっていた。その後アニール温度の上昇に従いながら回復は進み、アニール温度650°Cにおいて最も大きな回復を示した。650°C以降では回復量が徐々に少なくなり、800°C付近のアニールでは、照射による本試料のスウェリング量0.008%まで回復した。

高温側で照射した試料（中性子照射量：$6.9x10^{23}$ n/m^2 、照射温度：300°C）の各温度における等温アニールの結果を Fig.6.2-1~Fig.6.2-18 に示す。2 つの試料片について測定した結果を示してある。低温側で照射した試料と同様に、室温変化による測定値の揺らぎが見られた。照射温度 300°C 付近から徐々に回復が始まった。その後、アニール温度の上昇に従い、回復は進んだが、低温側で照射した試料のように途中のアニール温度での回復量の変化は見られず、回復量が照射によるスウェリング量 0.008%に到達し、回復し終わったと思われる 1000°C アニールまで、低温側で照射した試料と比べてなだらかな回復を示した。

各温度で 1 時間経過後の長さから求めた、等時アニールによる長さ変化を Fig.6.3 に示す。照射後の長さ（熱膨張測定前）を基準に取ってある。

低温側で照射した試料（中性子照射量：$3.0x10^{23}$ n/m^2、照射温度：120~150°C）では、150°C くらいから、ゆっくり回復（収縮）が始まり、600°C 以上で、回復が急になっていることが観察される。800°C までの回復量は約 0.008%であり、これは、照射によるスウェリング量に対応する。収縮は 1000°C まで続いているが、 850°C 以降の等温アニールでは長さが変化しなくなることから、回復は 800°C 付近でほぼ終了したと考えられた。

高温側で照射した試料（中性子照射量：$6.9x10^{23}$ n/m^2 、照射温度：300°C）は、照射温度付近での 250~350°C の間で回復が始まり、600°C 付近でやや回復速度が速まるものの、温度の上昇に従いほぼ等しい速度で連続的に回復することが認められた。アニール温度 1000°C において回復量が 0.008%に達し、この値が照射によるスウェリング量に対応することから、照射による欠陥はこの温度でほぼ回復したと考えられた。

6-4-3 FT-IR を用いた赤外吸収率測定の結果

Fig.6.4-1 に低温側（中性子照射量：$3.0x10^{23}$ n/m^2、照射温度：120~150°C）で照射した試料の各アニール処理後の赤外吸収スペクトルを示す。本実験では中性子照射による欠陥ピーク位置は S. Yang らの報告[6-10]を参考にし、830 cm^{-1} 付近のピーク変化を見た。830 cm^{-1} 付近のピークに注目すると、アニール温度の上昇に従い、わずかにピークが変化していることが認められた。Fig.6.4-2 は、200°C ごとのスペクトルを示す。

同様に、Fig.6.4-3 に高温側（中性子照射量：$6.9x10^{23}$ n/m^2 、照射温度：300°C）で照射した試料の各アニール処理後の赤外吸収スペクトルを示す。この試料においても、830 cm^{-1} 付近のピークに注目すると、アニール温度の上昇に従いわずかにピークが変化していることが認められた。Fig.6.4-4 は、200°C ごとのスペクトルを示す。

なお、FT-IR による赤外吸収率の測定は、各アニール温度で 400~4000 cm^{-1} の

範囲で行っており、本実験の欠陥種同定に用いた場所以外にも赤外吸収スペクトルは測定されている。今回の実験では、V_nO_m 欠陥に関する 830cm^{-1} 付近のピーク変化に注目して検討した[6-10]。830cm^{-1} 付近のピークは、本実験において測定中に赤外スペクトルに影響する大気の影響を受けず、照射誘起のピークのみを観察できる。830cm^{-1} からはなれた場所に存在するピークは、以降の考察には用いていない。低温側で照射した Si の全ての測定範囲である 400~4000 cm^{-1} の赤外吸収スペクトルを Fig.6.5-1 に、また高温側で照射した Si の赤外吸収スペクトルを Fig.6.5-2 に示す。

6-5　考察

6-5-1　巨視的寸法の回復

照射後試料の加熱による巨視的寸法回復挙動変化を測定することで、照射によって導入された欠陥種とその熱的安定性（ダイナミックメカニズム）を明らかにする意義は大きく、本論文においても前章まで SiC について詳細に行ってきた。結晶の構成原子が 1 種である Si の結合状態は SiC と同じく Si 原子を中心に置いた正四面体の頂点に向けた方向に sp^3 混成軌道で隣の原子と共有結合し、結晶構造はダイヤモンド型構造（3C-SiC は“せん亜鉛”構造）である。このように SiC と類似した結晶結合状態、結晶構造を持つ Si は、照射による巨視的寸法変化が SiC に比べて極めて小さく、照射後加熱による回復挙動の測定は困難であった。XRD を用いた格子定数変化の測定では、本研究室において $5.3\text{x}10^{24}$ n/m^2、380°C で中性子照射した Si の照射後スウェリングが 0.005%と極めて少ない量であったことを過去に報告している[6-17]。A. R. Chelyadinskii[6-18]は、$5\text{x}10^{22}$n/m^2 と $4.3\text{x}10^{23}$ n/m^2 で<70°C で中性子照射した Si の格子定数を測定し、15 分保持の等時アニールを行った結果、格子定数の値はアニール温度 250°C まで減少した後、400°C にかけて増加し、その後再び 700°C にかけて減少し、照射前の値に回復したことを報告している。前者については照射後のスウェリング量、後者については 400~700°C にかけての巨視的寸法の減少（回復）が本実験と良く一致していた。これらの報告にあるように、中性子照射による Si のスウェリングは非常に少なく、その加熱による回復過程を調べるためには XRD を用いて精度よく格子定数の変化を追わなければならなかったが、本実験では高精度熱膨張計を用いることにより簡易かつ高精度に巨視的寸法の変化を測定することが可能であることが分かった。

6-5-2　IR スペクトルによる欠陥の同定

Fig.6.4-1~Fig.6.4-2 に低温側で照射した Si（中性子照射量：$3.0\text{x}10^{23}$ n/m^2、照射温度：120~150°C）の赤外吸収スペクトルを示す。空孔に酸素が入り込んだ V-O

複合欠陥を示す 830 cm^{-1} 付近のピークを除き、強度のあるピークは検出することができなかった。なお、本論文において全ての欠陥ピーク位置は S. Yang らの報告[6-10]を参考にしている。Fig6.4-2 が示すように、VO(829 cm^{-1})を示すピークがアニール温度の上昇に従い徐々に減少し、V_2O_2（825 cm^{-1}）と V_2O（840 cm^{-1}）を示すピークがアニール温度 400°C において観察された。その後 600°C において再び VO(829 cm^{-1})を示すピークが出現した。600°C における V_3O_2(833 cm^{-1}) を示すピークは V_2O_2 (825 cm^{-1})を示すピークの消滅に対応し、V_2O_2 が酸素の格子間原子 O_i を捕獲することで V_3O_2 に変わることを示していると考えられる。800°C において再び V_2O_2 (825 cm^{-1})を示すピークが出現しているのは、VO(829 cm^{-1})が減少していることに対応し、VO(829 cm^{-1})が O_i や V を捕獲し V_2O_2 になることが考えられる。アニール温度 1000°C 後になると、V_3O_2(833 cm^{-1})と V_2O_2 (825 cm^{-1}) を示すピークが支配的になった。低温側で照射した Si では、小さな V-O 複合欠陥が酸素の格子間原子 O_i や空孔を捕獲し、V_2O_2 や V_3O_2 のようなやや大きなサイズの V-O 複合欠陥に変わる傾向が 800°C まで続いた。

Fig.6.4-3~Fig.6.4-4 に高温側で照射した Si（中性子照射量：6.9x10^{23} n/m^2、照射温度：300°C）の赤外吸収スペクトルを示す。アニール温度の上昇に従い欠陥種の変化が起こっていることは、低温側で照射した Si と同様であったが、欠陥の変化の仕組みはやや異なっていた。高温側で照射した Si では、600°C アニールまでは VO(829 cm^{-1})を示すピークと V_2O_2 (825 cm^{-1})を示すピークが支配的であり、800°C アニールで V_2O（840 cm^{-1}）を示すピークが生じた。800~1000°C アニールでは V_2O_2 (825 cm^{-1})と VO(829 cm^{-1})を示すピークだけではなく、V_3O_2(833 cm^{-1}) を示すピークも存在していた。高温側で照射した Si 中の欠陥種の変化は低温側で照射した Si 試料での変化より、より高温側のアニールにおいて見られた。

R. Oshima らは、照射量 2.5x10^{23} n/m^2、照射温度 200°C で中性子照射した Si 中に空孔型のクラスターが形成されることを報告している[6-19]。また、14MeV で中性子照射した Si 試料では、350°C 以下で空孔型のクラスターが観察され、450°C 以上でその空孔型のクラスターは酸素不純物と結合したことを報告している[6-20]。X. T. Meng は、欠陥の種類は照射温度に依存すると報告している[6-6]。本実験に用いた Si の照射条件においては、高温側で照射した試料は低温側で照射した試料と比べてより大きなサイズの欠陥クラスターが存在していると考えられる。H. Li らの報告によると[6-21]、Si 中の酸素原子の析出は 400~600°C、700~800°C、1070~1130°C でのアニールで起こり、本実験においてもこのアニール温度付近で酸素原子が関わる欠陥の変化が起こることが予想される。G. D. Watkins と J. W. Corbett は、電子線照射 Si 中の二重空孔は 300~400°C アニール付近で急激に消滅することを報告している[6-22]。また、B. Schröder らは、中性子

照射 Si の電気抵抗が 500°C 付近で急激に変化し、600°C 付近で全ての欠陥が消滅（回復）したと報告している[6-23]。

本実験ではアニール温度 400~800°C の間において、低温側で照射した Si 試料と高温側で照射した Si 試料の巨視的寸法変化に違いが確認された。このアニール温度において、両試料の FT-IR スペクトルから V-O 複合欠陥のピークが観察された。また、FT-IR スペクトルにおいて、低温側で照射した試料は高温側で照射した試料と比べてより大きなサイズのクラスターに変化する傾向が見られた。これは、低温側で照射した試料は低いアニール温度において、V、 O_i や V_2 といった小さなサイズの欠陥の減少が起きているため、高温側で照射した試料よりも早い減少（回復）を示したと考えられる。

一方で、高温側で照射した試料は、その高い照射温度から、低温側で照射した試料よりも大きなサイズの V-O 複合欠陥が存在していた。これらの大きいサイズの欠陥は、アニール温度が上昇しても、V_3O_2 のような大きなサイズの欠陥に変化しなかった。このことから、高温側で照射した試料は V_2 のような小さなサイズの欠陥の量が、低温側で照射した Si 試料よりも少なかったと考えられる。そのため、巨視的寸法変化において、高温側で照射した試料は、低温側で照射した試料のようなステップ状の回復を示さなかったと考えられる。

R. Jones らは、I_3（Si 格子間原子が 3 原子集まったクラスター）はアニール温度 350°C まで安定であり、I_3 の消滅と共に I_4 に変化し、I_4 はアニール温度 500°C まで安定であったことを報告している[6-24]。S. Libertino らは、空孔対の分解により自由な空孔が生じ、それらが格子間原子型の欠陥まで移動することにより、空孔対の分解消滅を説明している[6-25]。これらの報告から、高温側で照射した試料の巨視的寸法の回復は、主にクラスターの分解によるものであると考えられる。このような欠陥消滅機構が、本実験における両試料の巨視的寸法変化の差を生じ、また、アニール温度 600°C までにおける巨視的寸法の減少速度に対しては、小さなサイズの欠陥の減少による影響の方が、格子間原子型クラスターの分解による影響よりも大きいことが分かった。

中性子照射量 : 5.3×10^{24} n/m^2 、照射温度 : 380°C、また中性子照射量 : 8.05×10^{24} n/m^2 、照射温度 : 720~730°C の 2 種類の Si において、本研究室（山本ら）では X 線回折、格子定数、ラマン分光、TEM（透過型電子顕微鏡による微小構造観察）を行い[6-27]、それぞれ 0.005%、0.001%と非常にわずかなスウェリング量であったこと、また、TEM 観察よりブラックドット、転位ループの導入が確認されなかったこと、XRD に 23°(CuKα-2θ)付近に非晶質ピークが存在することから微量のアモルファス相の形成を推定している。アモルファス相が形成される原因として、格子間原子が極めて移動しやすく、また空孔も移動しやすいこと、アモルファス相の形成の元となるカスケードの構造と似た状態で、照射で生成

された空孔が二重、三重といった集合体の状態で存在することを示唆している。本実験においても、空孔型のクラスターが形成されていることが確認されており、山本らの推定と良い一致を示している。

6-5-3　SiC との比較

この結果を中性子照射された SiC の長さ変化[6-26]と比較すると、高温側で照射した Si の回復挙動が類似していた。両試料とも、照射温度付近から回復が始まり、途中に明確なステップ状の回復なく、連続的に回復が進んでいた。本研究における高温側で照射した Si では、格子間原子型クラスターから格子間原子が分離し、格子間原子の空孔型複合欠陥への拡散再結合消滅がその回復機構であると考えた。この場合、消滅に寄与する格子間原子は格子間原子型クラスターからの分離によって供給されるわけであり、このような分離に関するエネルギーは加熱温度に対して広い幅を持っていると考えられる。また、中性子照射 SiC においても、回復挙動の類似から、中性子照射された Si と似た格子間原子型クラスターや、異なる分離エネルギーを持つ格子間原子が存在すると考えられる。

6-5-4　核変換の影響

本実験では、中性子照射された Si において、照射損傷の回復挙動について検討してきた。ここまで取り扱った照射損傷は、中性子との相互作用によりはじき出された欠陥による材料の各種特性劣化現象であるが、中性子照射で生じる損傷としては、他に核反応による物質の変換がある。

中性子照射より Si 中の同位体 ^{30}Si が ^{31}P に核変換される。半導体製造の分野においては NTD (Neutron Transmutation Doping) 法としてこの核変換を取り入れ、中性子照射により P を試料内に均一にドープさせ効率よく n 型半導体結晶を得る技術として確立されている。Si 結晶には同位体元素として ^{30}Si が 3.09%含まれている。これに、原子炉にて中性子照射をすると、エネルギーの低い熱中性子が ^{30}Si と(n, γ)反応し ^{31}Si が生成される。^{31}Si は 2.6 時間の半減期を経て ^{31}P に核変換される。NTD 法によりドープしたい P の量は以下の式に示すように、^{30}Si の濃度（P=1.53x10 /cm^3）、中性子の反応断面積（δ=110 mb）、炉内の熱中性子束ϕth（n/cm^2/sec）と照射時間 t（sec）の積で与えられる[6-1]。

$$[P] = P \times \delta \times \phi_{th} \times t \qquad (6\text{-}1)$$

高温側で照射した試料の JMTR における中性子照射時間は 526 時間であり、炉内の照射位置における正確な熱中性子束は不明である。こちらの試料は炉内照射位置が分からず、よって熱中性子束を 1 x10^{13} (cm^2/sec)から最大の 2 x10^{13} (cm^2/sec)であるとすると、P の濃度は

$$[P]_{高温}=3.2\text{~}6.4\text{x}10^{15}\ (\text{atoms/cm}^3)$$

となった。低温側で照射した試料の炉内照射位置（M-6）は分かっているので、こちらはそれによる熱中性子束を用いた。熱中性子束は 1.5~2x10^{13} (cm^2/sec)、照射時間が 240 時間であることから、P の濃度は

$$[P]_{低温}=2.2\text{~}3.4\text{x}10^{15}\ (\text{atoms/cm}^3)$$

となった。このように求めた P の濃度を本研究で用いた Si の製造過程誘起酸素の濃度 1.4x10^{18} (atoms/cm^3)と比べると、核変換で生じた P の濃度は非常に低く、本研究における各測定には影響が無いと考えられる。

6-6 まとめ

本章では、二種類の照射条件で中性子照射された Si に対し、照射後加熱による巨視的寸法変化と、FTIR スペクトル変化より、照射によって導入された欠陥の回復挙動、そして回復挙動に関わる欠陥種の同定を行った。以下に本章で明らかにした結果をまとめる。

（1）巨視的寸法変化については、従来のマイクロメーター等では測定できなかった微小な長さ変化を、高精度熱膨張計を用いることにより、測定することができた。低温側で照射された Si（中性子照射量：3.0x10^{23} n/m^2、照射温度：120~150°C）は、中性子照射により 0.008%のスウェリングを示した。1 時間保持による等時アニールの結果より、アニール温度 150°C くらいからゆっくり回復が始まり、600°C 以上で、回復が急になったことが観察された。高温側で照射した試料（中性子照射量：6.9x10^{23} n/m^2 、照射温度：300°C）は、照射温度付近での 250~350°C の間で回復が始まり、600°C 付近でやや回復速度が速まるものの、低温側で照射した Si と異なり、温度の上昇に従い連続的に回復することが認められた。

（2）両試料の FT-IR スペクトルの照射後加熱による変化を見ることで、中性子照射により導入された初期欠陥種の違いが分かり、それらがその後の回復過程に影響を及ぼすことが分かった。低温側で照射された Si は高温側で照射された Si よりも小さなサイズの空孔-酸素不純物複合欠陥が多く存在し、照射後の加熱により、より大きな点欠陥クラスターに変化することで回復が進んでいると考えられた。一方で、高温側で照射された Si はすでに相対的に大きなサイズのクラスターが存在していて、照射後の加熱により、クラスターが分解することで回復が進んでいると考えられた。また、このことから、小さなサイズの欠陥が大きなサイズのクラスターに変化する方が、大きなサイズのクラスターが分解することよりも大きな回復を示すことが分かった。

（3）SiC の回復挙動は、降温側で照射した Si の回復挙動に類似していた。

参考文献

[6-1] 大見 忠弘,新田 雄久, "シリコンの科学", リアライズ社, (1996)
[6-2] B. Pajot, "Semiconductor and Semimetals", 42 (1994) 191
[6-3] W. M. Bullis, "Semiconductor and Semimetals", 42 (1994) 95
[6-4] M. Kuhnke, E. Fretwurst, G. Lindstroem, "Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B", 186 (2002) 144
[6-5] X.T. Meng, B.Z. Zhang, Y.C. Du, Y.F. Zhang, "Semicond. Tech.", 3 (1984) 31
[6-6] X.T. Meng, "Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B", 95 (1995) 65
[6-7] S. Dannefaer, G. W. Dean, D. P. Kerr, B.G. Hogg, "Phys. Rev. B", 14 (1976) 2709
[6-8] H. Li, R. Wang, H. Zhang, J. Zhao, G. Liu, Y. Chan, S. Duan, "Mater. Sci. Eng. B", 107 (2004) 119
[6-9] G. Chen, Y. Li, L. Liu, P. Niu, S. Niu, D. Chen, "Trans. Nonferrous Met. Soc. China", 16 (2006) s113
[6-10] S. Yang, Y. Li, Q. Ma, L. Liu, X. Xu, P. Niu, Y. Li, S. Niu, H. Li, "J. Crystal Growth", 280 (2005) 60
[6-11] Y. Hirohata, Y. Yamauchi, T. Hino, "J.Plasuma Fusion Res.", 73 (1997) 600
[6-12] U. Samm, P. Bogen, et al., "J. Nucl. Mater.", 220-222 (1995) 25
[6-13] K. Nakamura, S. Suzuki, et al.,"J. Nucl. Mater.", 258-263 (1998) 828
[6-14] 菅井 秀郎, "核融合研究", 67 (1992) 12
[6-15] N. Kishimoto, H, Amekura, K. Kono, T. Saito, "J. Nucl. Mater.", 233-237 (1996) 1244
[6-16] H. Kuroki, K. G. Nakamura, T. Kawabe, M. Kitajima, "Solid State Commun.", 88 (1993) 487
[6-17] T. Yano, Y. Yamamoto, T. Iseki, "J. Nucl. Mater.", 307-311 (2002) 1102
[6-18] A. R. Chelyadinskii, "Sov. Phys. Solid State", 18 (1976) 506
[6-19] R. Oshima, T. Kawano, R. Fujimoto, "J. Nucl. Mater.", 212-215(1994) 293
[6-20] R. Oshima, M. Mori, G. C. Hua, S. Honda, M. Kiritani, F. E. Jujita, "Mater. Sci. Foram.", 38-41 (1989) 1199
[6-21] Y. X. Li, H. Y. Guo, B. D. Liu, Q. Y. Hao, C. C. Liu, D. R. Yang, D. L. Que, "J. Crystal Growth", 253 (2003) 6
[6-22] G. D. Watkins, J. W. Corbett, "Phys. Rev.", 138 (1965) A543
[6-23] B. Schröder, H. Wild, E. Minninger, "J. Nucl. Mater.", 108-109 (1982) 685
[6-24] R. Jones, T. A. G. Eberlein, N. Pinho, B. J. Coomer, J. P. Goss, P. R. Briddon,

S. Öberg, "Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B", 186 (2002) 10
[6-25] S. Libertino, J. L. Benton, D. C. Jacobson,. D. J. Eaglesham, J. M Poate, S. Coffa, P. Kringhøj, P. G. Fuochi, M. Lavalle, "Appl. Phys. Lett.", 71 (1997) 389
[6-26] T. Yano, K. Sasaki, T. Maruyama, M. Ito, S. Onose, "Nucl. Technol.", 93 (1991) 412
[6-27] 山本 好郎, "CVD ダイヤモンド及び SiC の中性子照射効果とその回復挙動", 東京工業大学 修士論文, (2000)

表 6-1　実験に用いた単結晶 Si の中性子照射条件

照射 /試料番号	中性子照射量 (n/m^2)	照射温度 (^{o}C)	照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
UC-51 / 44	$3.0x10^{23}$ (E_n>0.1 MeV)	120~150	25.083	25.085	0.008
93M-3U-3 / 54	$6.9x10^{23}$ (E_n>0.1 MeV)	300	25.087	25.089	0.008

表 6-2　全ての照射試料

照射番号	照射条件	試料番号	照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
93M-3U-3	照射量 6.9×10^{23} (n/m^2) (E_n>0.1 MeV) 照射温度 300(°C)	51	25.094	25.095	0.004
		52	25.096	25.098	0.008
		53	25.083	25.083	0.000
		54	25.087	25.089	0.008
		55	25.088	25.089	0.004
		56	25.1	25.102	0.008
		57	25.08	25.081	0.004
		58	25.096	25.098	0.008
		59	25.099	25.1	0.004
		60	25.077	25.078	0.004

試料種類	照射条件	試料番号	照射前長さ (mm)	照射後長さ (mm)	スウェリング (%)
UC-51	照射量 3.0×10^{23} (n/m^2) (E_n>0.1 MeV) 照射温度 120~150(°C)	41	25.095	25.098	0.012
		42	25.092	25.095	0.012
		43	25.077	25.079	0.008
		44	25.083	25.085	0.008
		45	25.083	25.086	0.012
		46	25.101	25.104	0.012
		47	25.097	25.1	0.012
		48	25.081	25.082	0.004
		49	25.071	25.073	0.008
		50	25.095	25.098	0.012

表 6-3　製造プロセス誘起の欠陥

（[6-1] 大見忠弘,新田雄久, “シリコンの科学”,リアライズ社, (1996)　から引用）

Absorption peak (cm^{-1})	Type of defect
515	O_i
560	Oxygen related
830	VO
877	VO^-
889	VO_2
899	VO_3
905	VO_3
914	VO_2
936	Si_iO_i
962	VO_3
969	VO_3
978	VO_3
991	OV_2
993	VO_3
1000	$VO+O_i$
1001	VO_3
1013	O_i
1032	VO_4
1043	VO_4
1107	O_i
1227	O_i
1720	O_i
2500	V_2
2768	V_2
2890	V_2

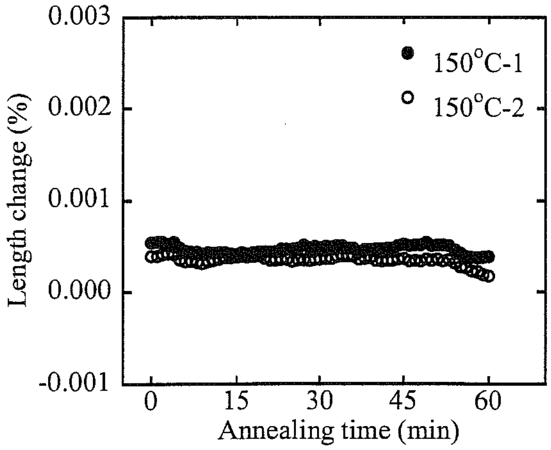


Fig.6.1-1　150°C アニール

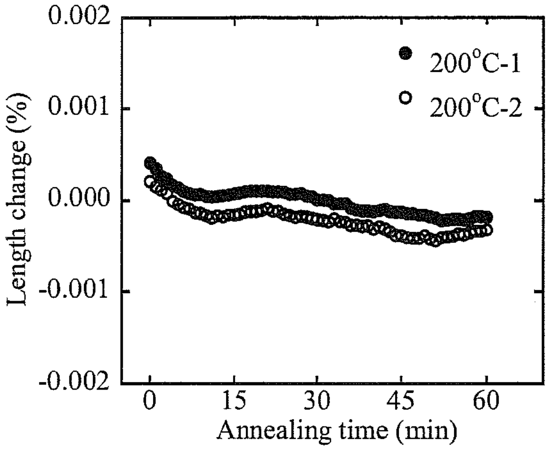


Fig.6.1-2　200°C アニール

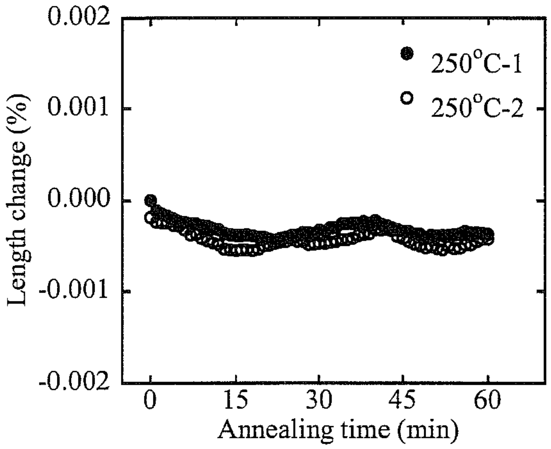


Fig.6.1-3　250°C アニール

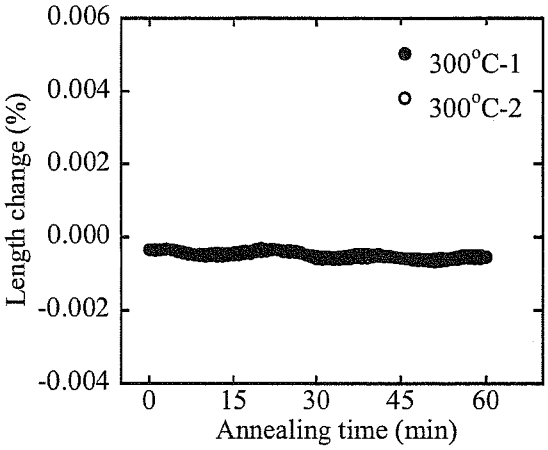


Fig.6.1-4　300°C アニール

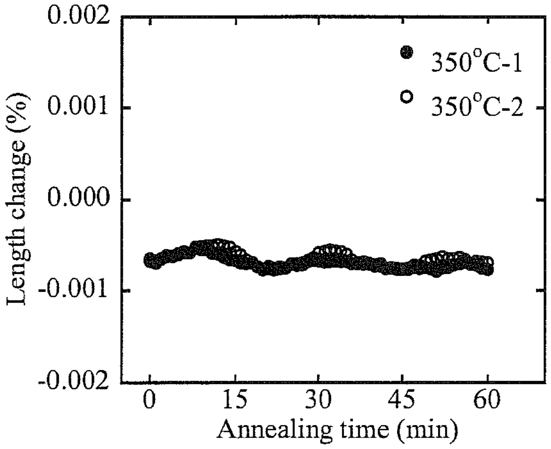


Fig.6.1-5　350°C アニール

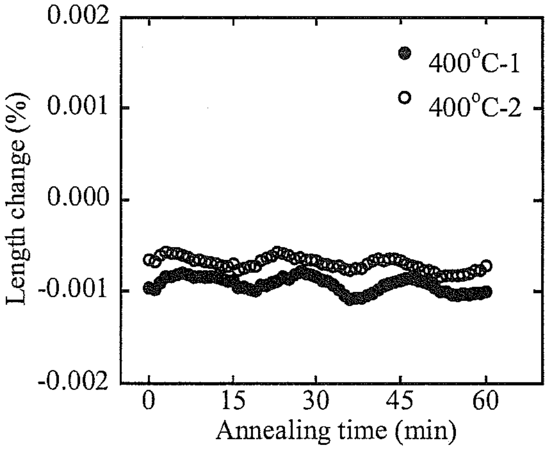


Fig.6.1-6　400°C アニール

Fig.6.1　熱膨張変化から求めた中性子照射 Si（照射量 : 3.0x10^{23} n/m^2、照射温度 : 120~150°C）の、等温アニールにおける巨視的寸法の変化。同一条件で照射した２本の試料の測定結果を示した。

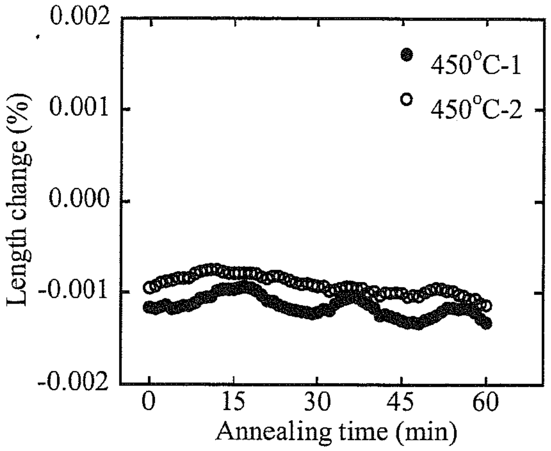


Fig.6.1-7　450°C アニール

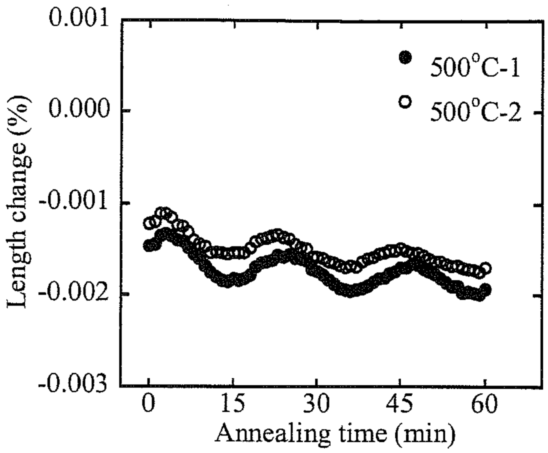


Fig.6.1-8　500°C アニール

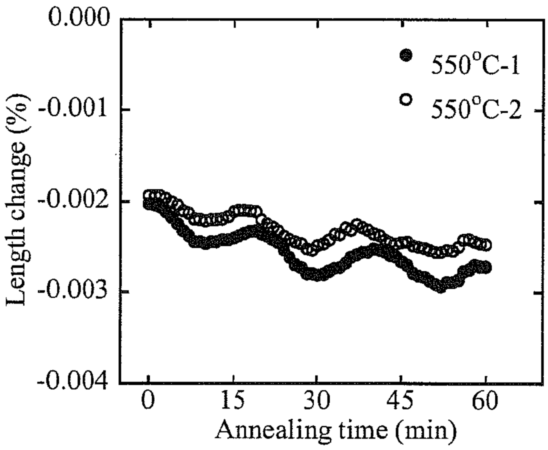


Fig.6.1-9　550°C アニール

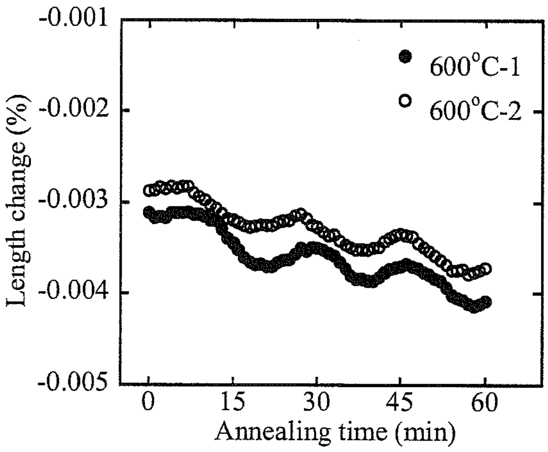


Fig.6.1-10　600°C アニール

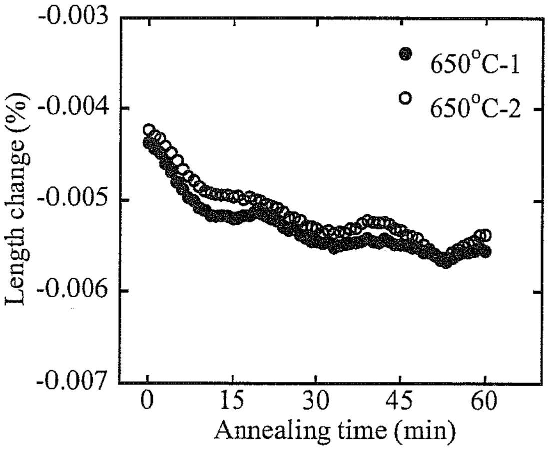


Fig.6.1-11　650°C アニール

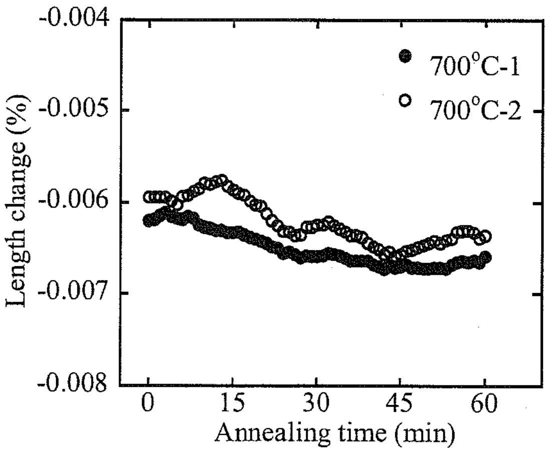


Fig.6.1-12　700°C アニール

Fig.6.1　熱膨張変化から求めた中性子照射 Si（照射量 : 3.0x10^{23} n/m^2、照射温度 : 120~150°C）の、等温アニールにおける巨視的寸法の変化。同一条件で照射した２本の試料の測定結果を示した。

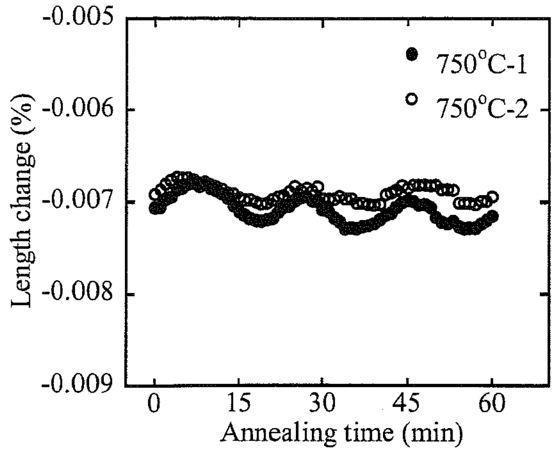


Fig.6.1-13　750°C アニール

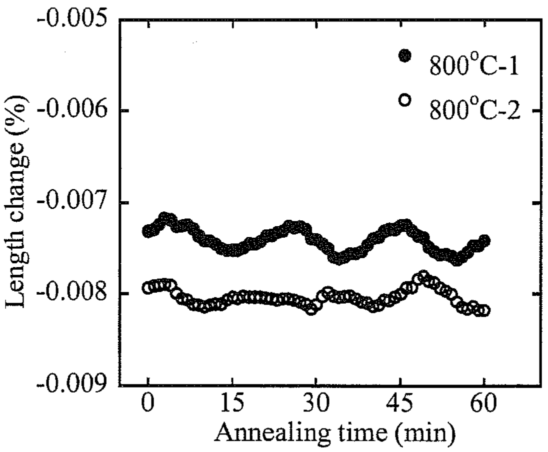


Fig.6.1-14　800°C アニール

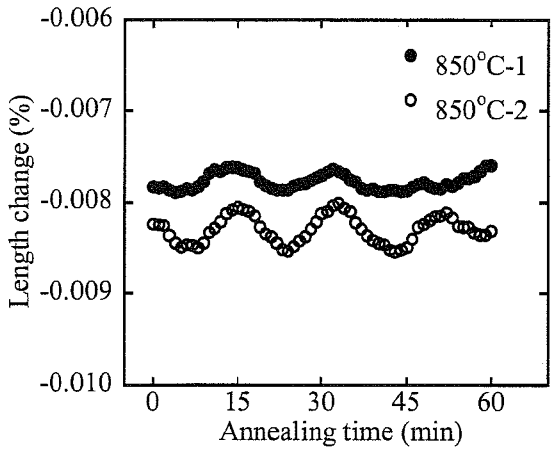


Fig.6.1-15　850°C アニール

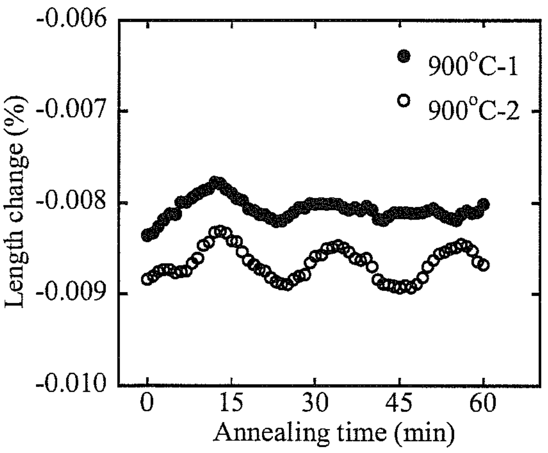


Fig.6.1-16　900°C アニール

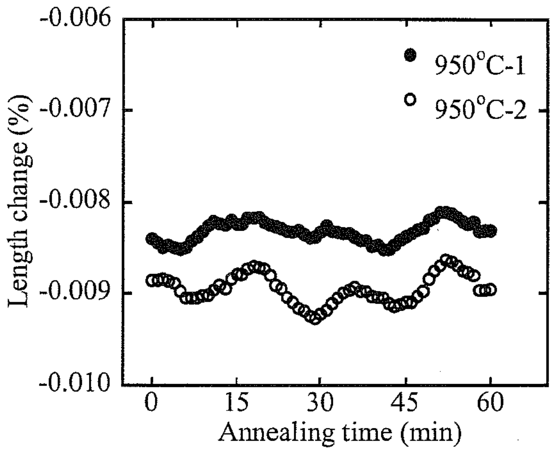


Fig.6.1-17　950°C アニール

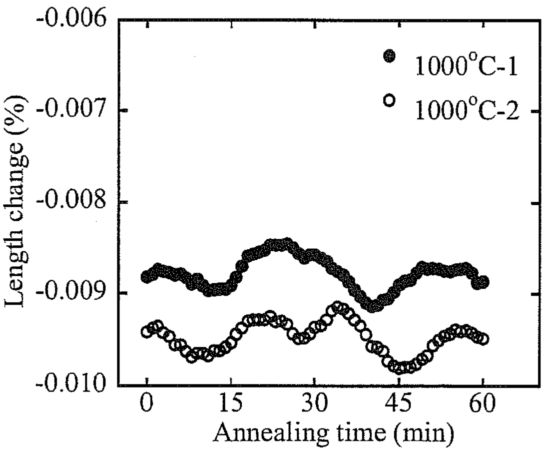


Fig.6.1-18　1000°C アニール

Fig.6.1　熱膨張変化から求めた中性子照射 Si (照射量 : 3.0×10^{23} n/m^2、照射温度 : 120~150°C) の、等温アニールにおける巨視的寸法の変化。同一条件で照射した２本の試料の測定結果を示した。

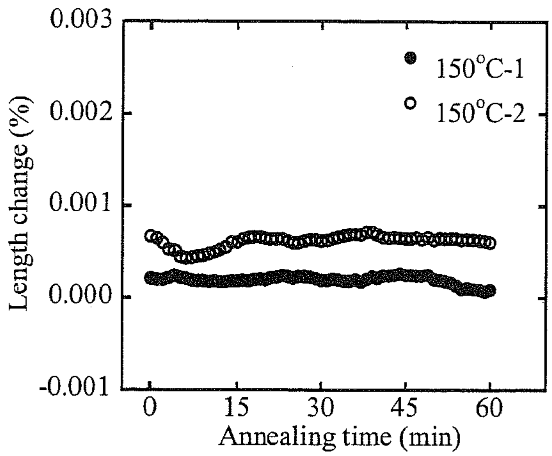


Fig.6.2-1　150°C アニール

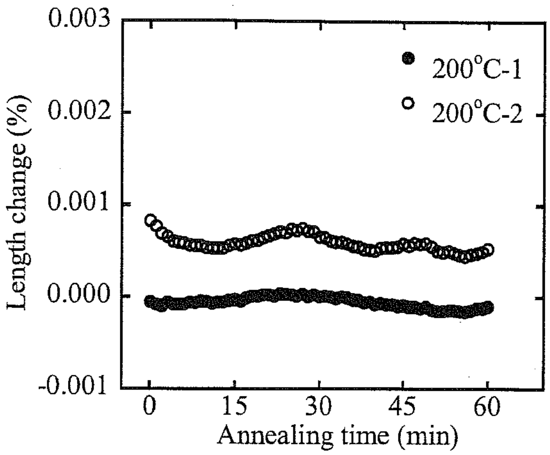


Fig.6.2-2　200°C アニール

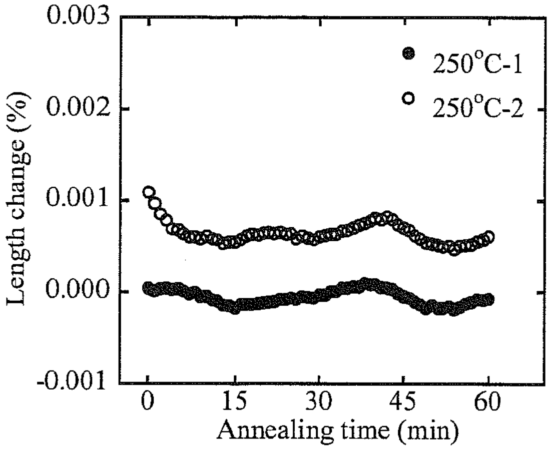


Fig.6.2-3　250°C アニール

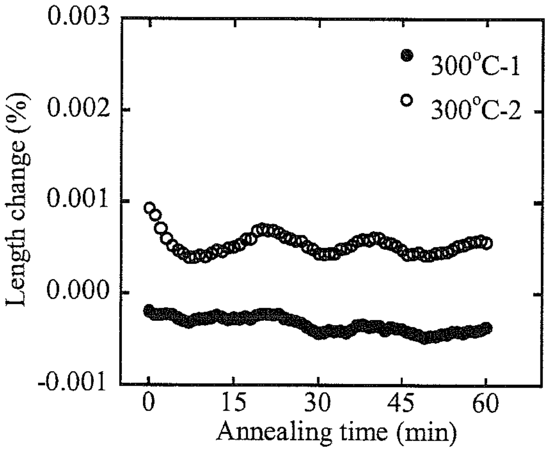


Fig.6.2-4　300°C アニール

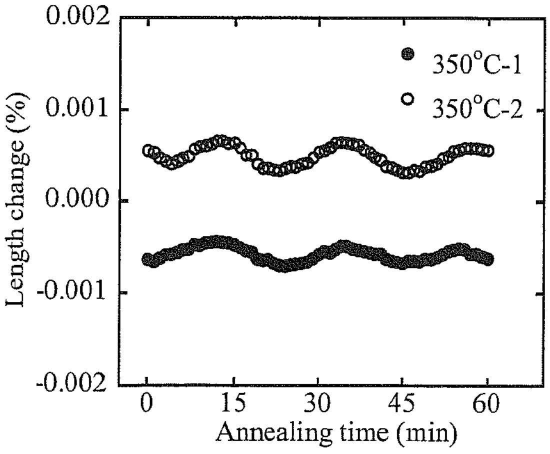


Fig.6.2-5　350°C アニール

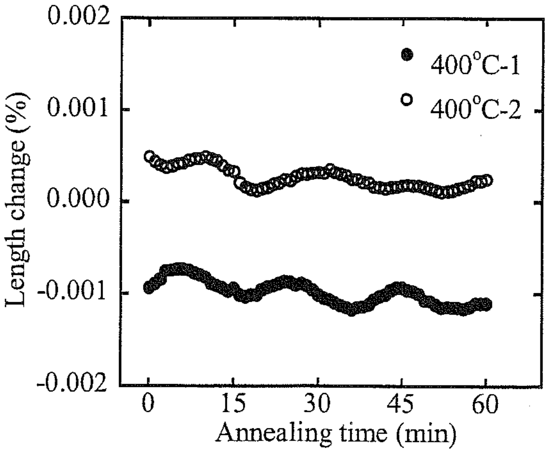


Fig.6.2-6　400°C アニール

Fig.6.2　熱膨張変化から求めた中性子照射 Si（照射量：6.9×10^{23} n/m^2、照射温度：300°C）の、等温アニールにおける巨視的寸法の変化。同一条件で照射した２本の試料の測定結果を示した。

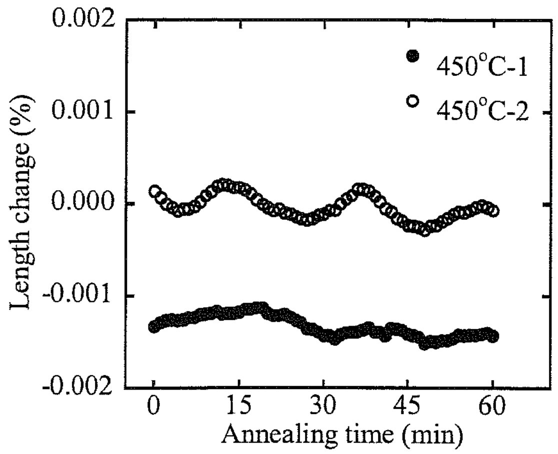


Fig.6.2-7　450°C アニール

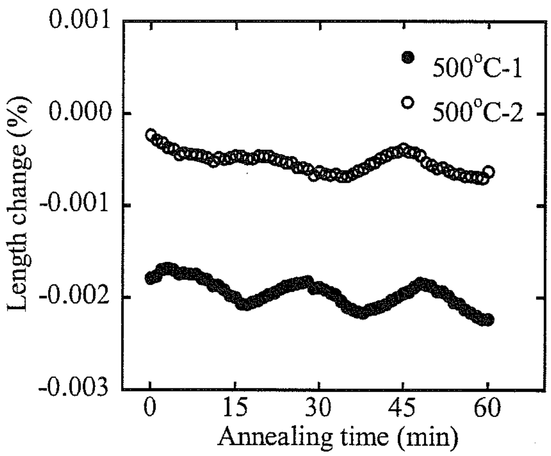


Fig.6.2-8　500°C アニール

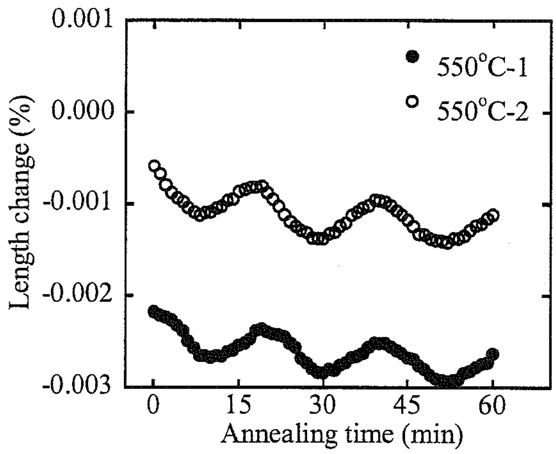


Fig.6.2-9　550°C アニール

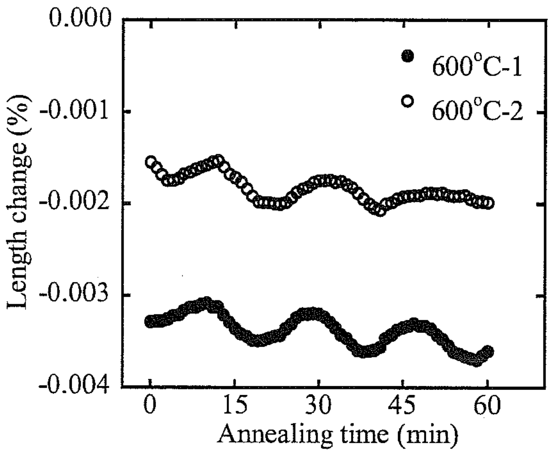


Fig.6.2-10　600°C アニール

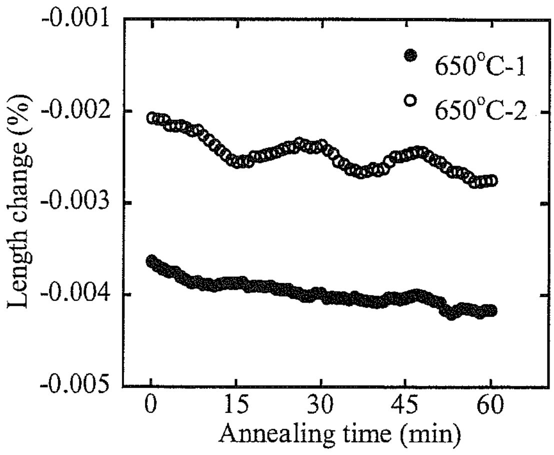


Fig.6.2-11　750°C アニール

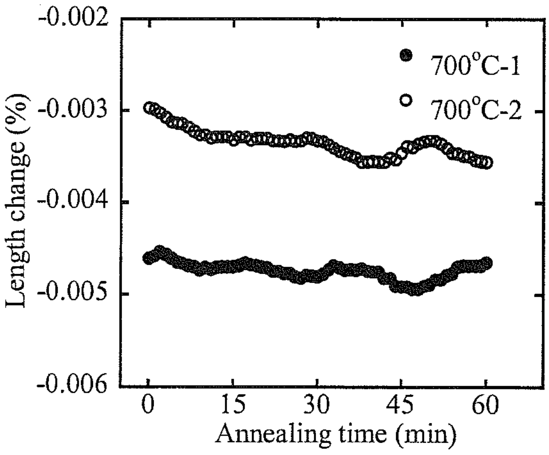


Fig.6.2-12　800°C アニール

Fig.6.2　熱膨張変化から求めた中性子照射 Si（照射量：6.9×10^{23} n/m^2、照射温度：300°C）の、等温アニールにおける巨視的寸法の変化。同一条件で照射した２本の試料の測定結果を示した。

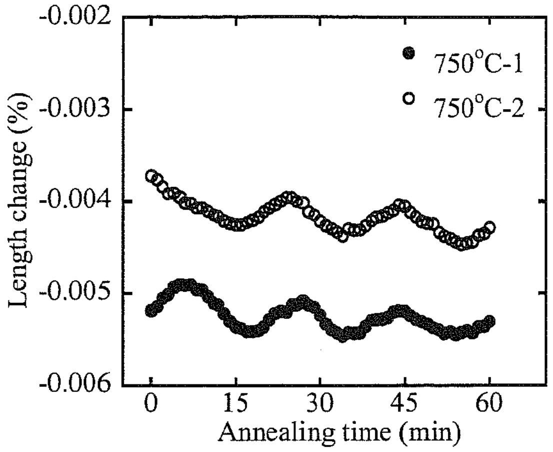


Fig.6.2-13　750°C アニール

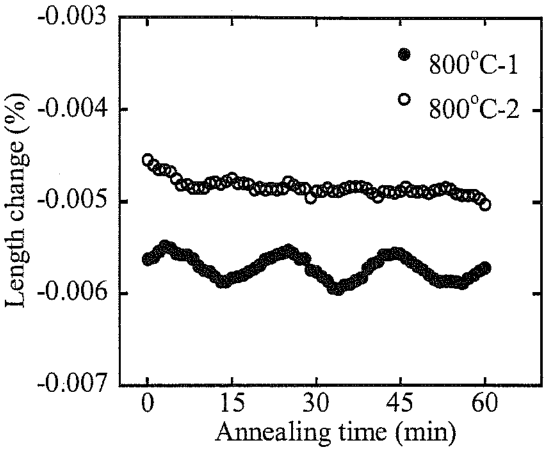


Fig.6.2-14　800°C アニール

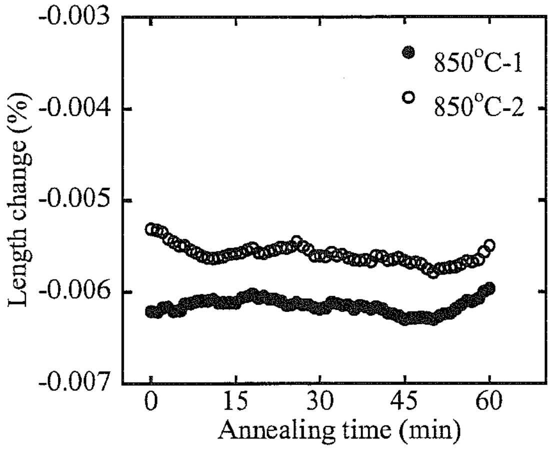


Fig.6.2-15　850°C アニール

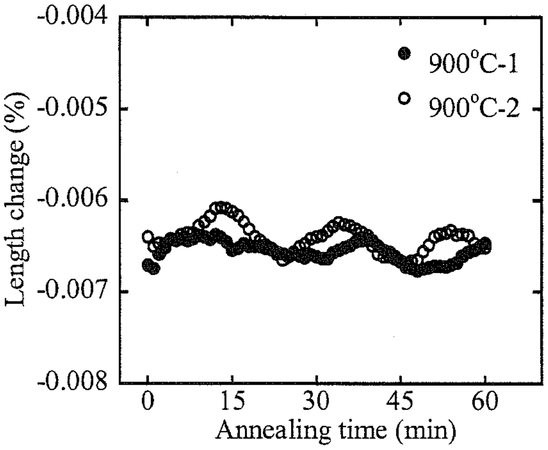


Fig.6.2-16　900°C アニール

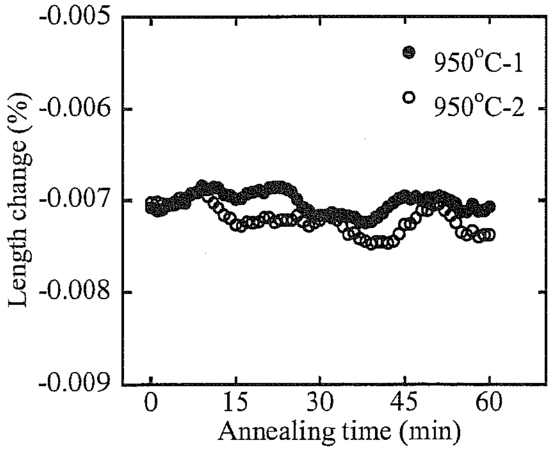


Fig.6.2-17　950°C アニール

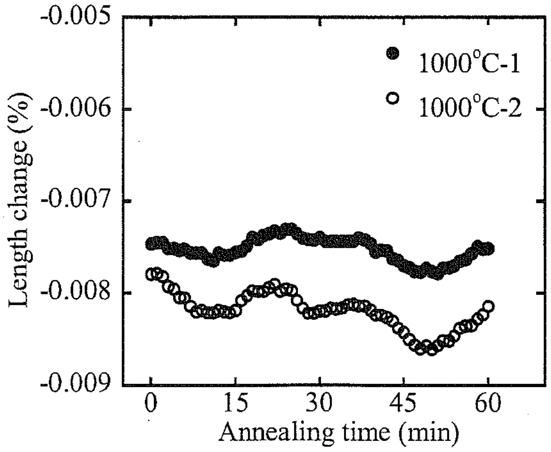


Fig.6.2-18　1000°C アニール

Fig.6.2　熱膨張変化から求めた中性子照射 Si（照射量 : 6.9x10^{23} n/m^2、照射温度 : 300°C）の、等温アニールにおける巨視的寸法の変化。同一条件で照射した２本の試料の測定結果を示した。

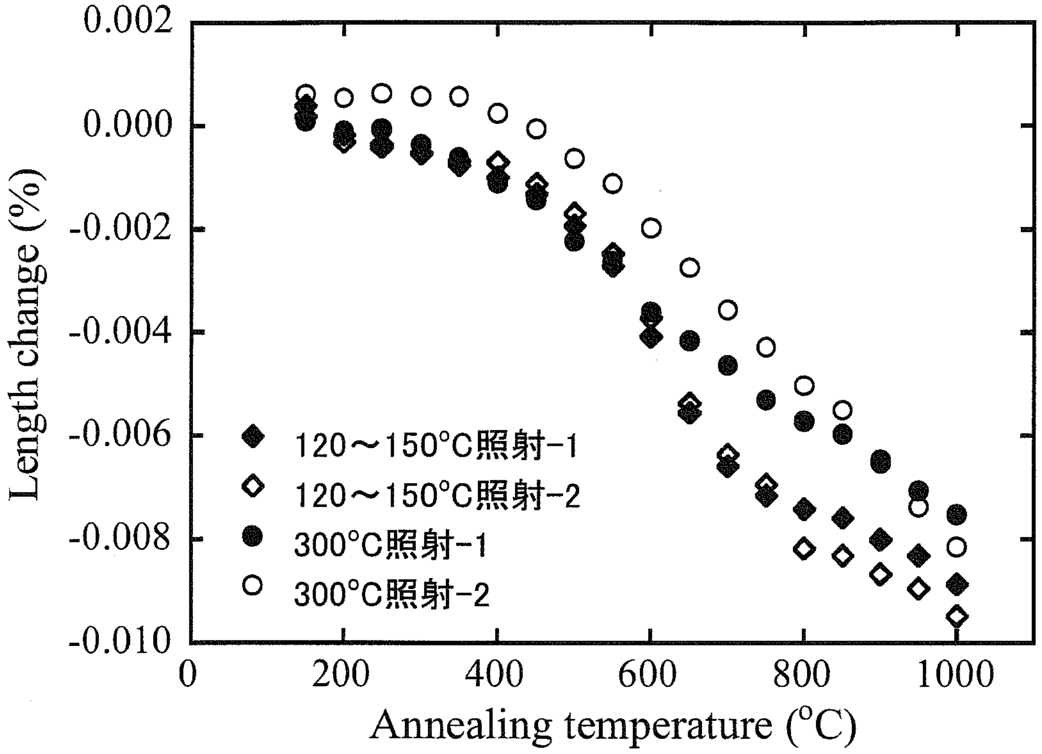


Fig.6.3　熱膨張変化から求めた１時間等時アニールにおける巨視的寸法の変化
（それぞれ、同一条件で照射した２本の試料の測定結果を示す。）

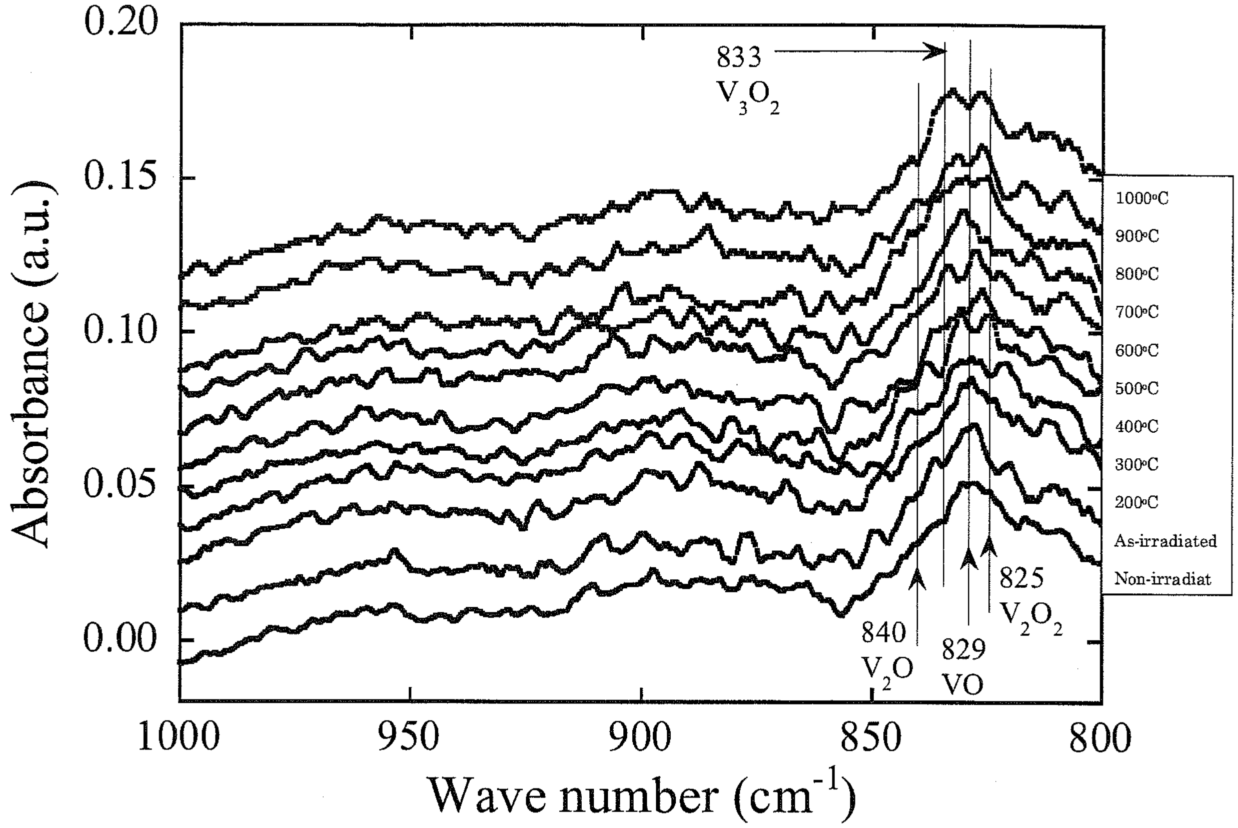


Fig.6.4-1 中性子照射 Si（照射量：3.0x10^{23} n/m^{2}、照射温度：120~150°C）の赤外吸収スペクトル（下から順に、未照射、照射直後、アニール温度 200、300、400、500、600、700、800、900、1000°C）

Fig.6.4 中性子照射 Si の赤外吸収スペクトル

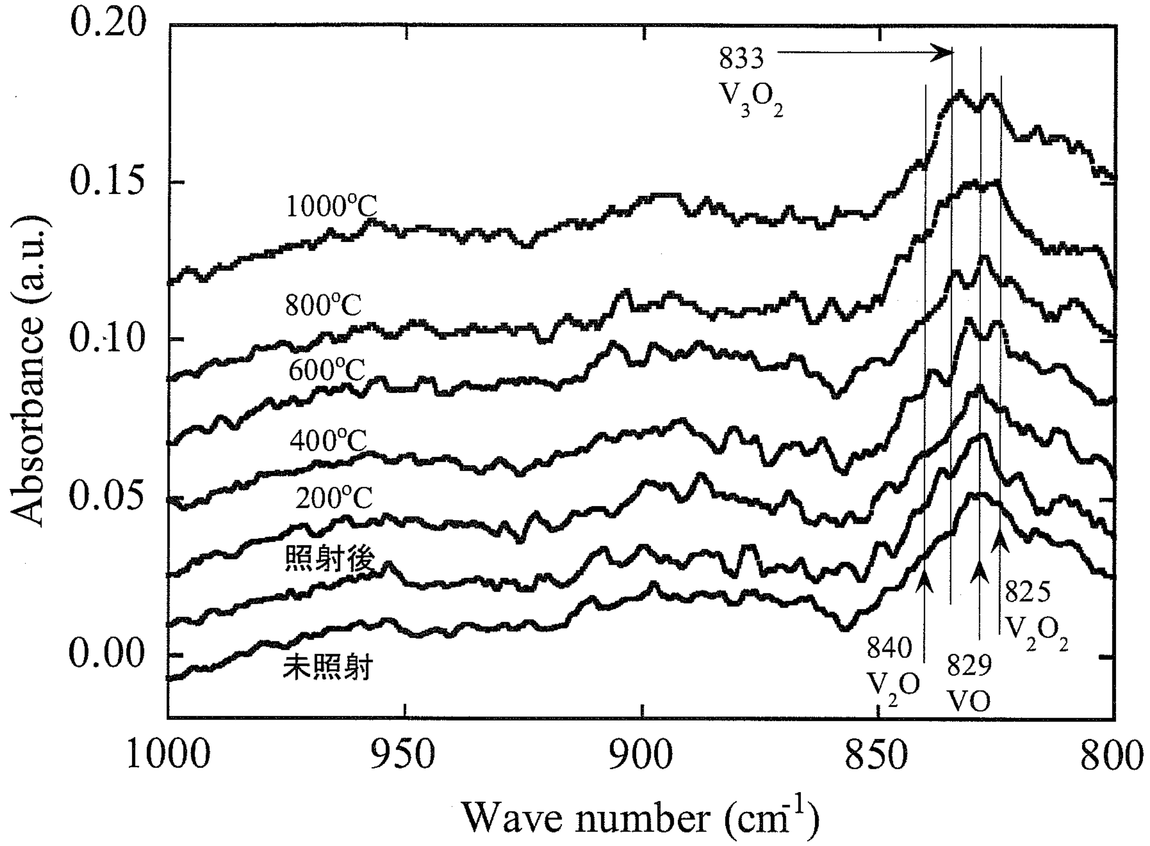


Fig.6.4-2 中性子照射 Si（照射量：$3.0x10^{23}$ n/m^2、照射温度：120~150°C）の赤外吸収スペクトル　　（Fig.6.4-1 から間引きしたもの）

（下から順に、未照射、照射直後、アニール温度 200°C、400°C、600°C、800°C、1000°C）

Fig.6.4 中性子照射 Si の赤外吸収スペクトル

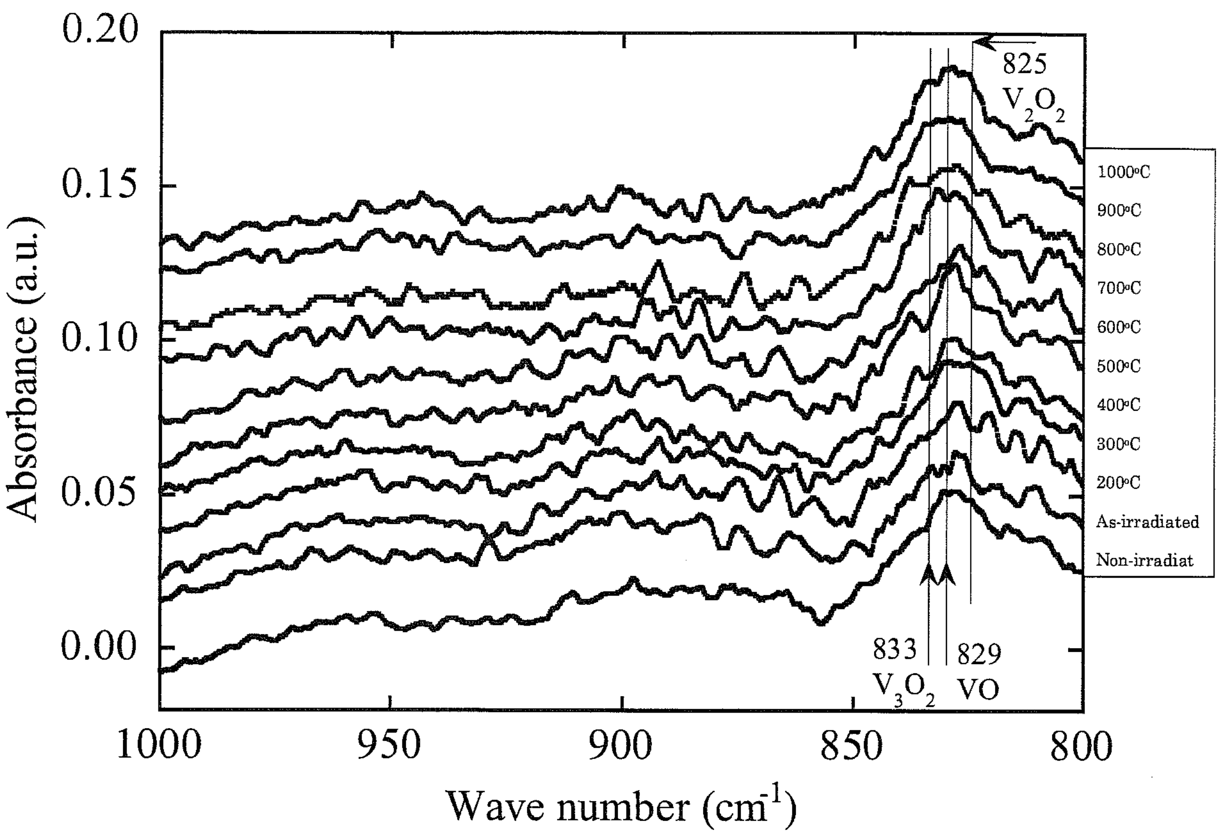


Fig.6.4-3 中性子照射 Si（照射量：6.9x10^{23} n/m^2、照射温度：300°C）の赤外吸収スペクトル（下から順に、未照射、照射直後、アニール温度 200、300、400、500、600、700、800、900、1000°C）

Fig.6.4 中性子照射 Si の赤外吸収スペクトル

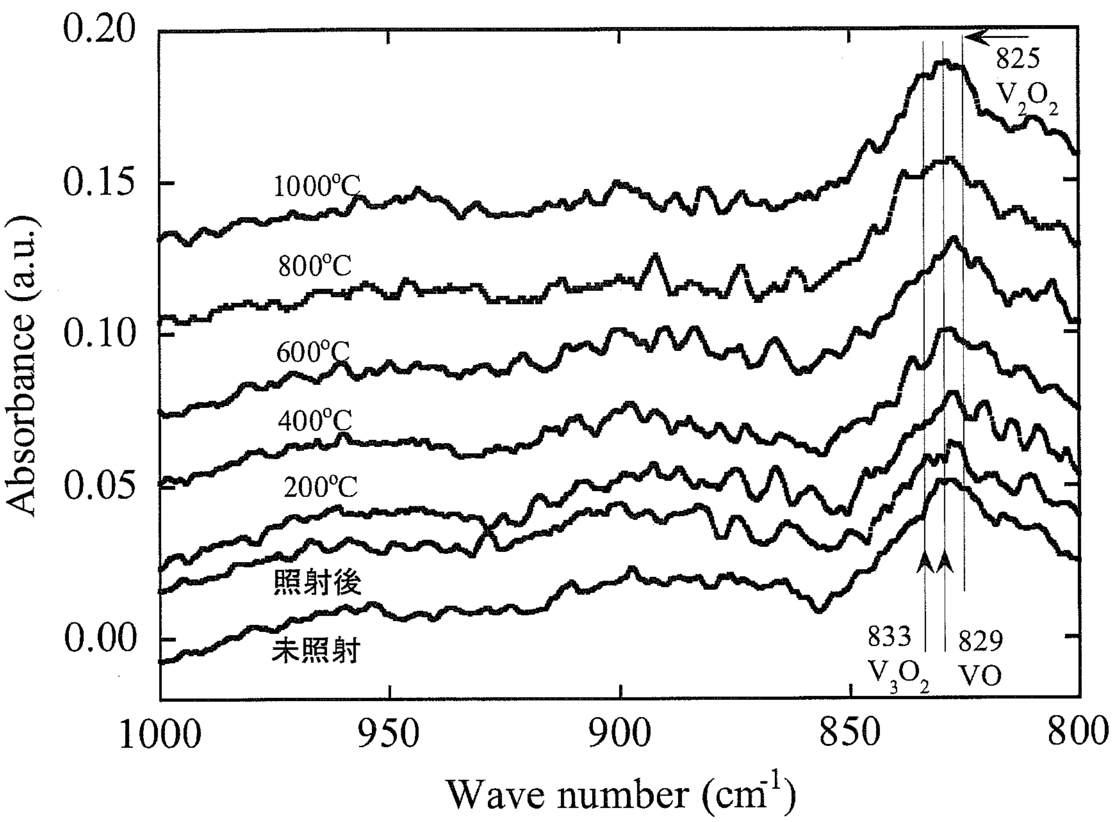


Fig.6.4-4 中性子照射 Si（照射量：6.9x10^{23} n/m^2、照射温度：300°C）の赤外吸収スペクトル　　　（Fig.6.4-3 から間引きしたもの）
（下から順に、未照射、照射直後、アニール温度 200°C、400°C、600°C、800°C、1000°C）

Fig.6.4 中性子照射 Si の赤外吸収スペクトル

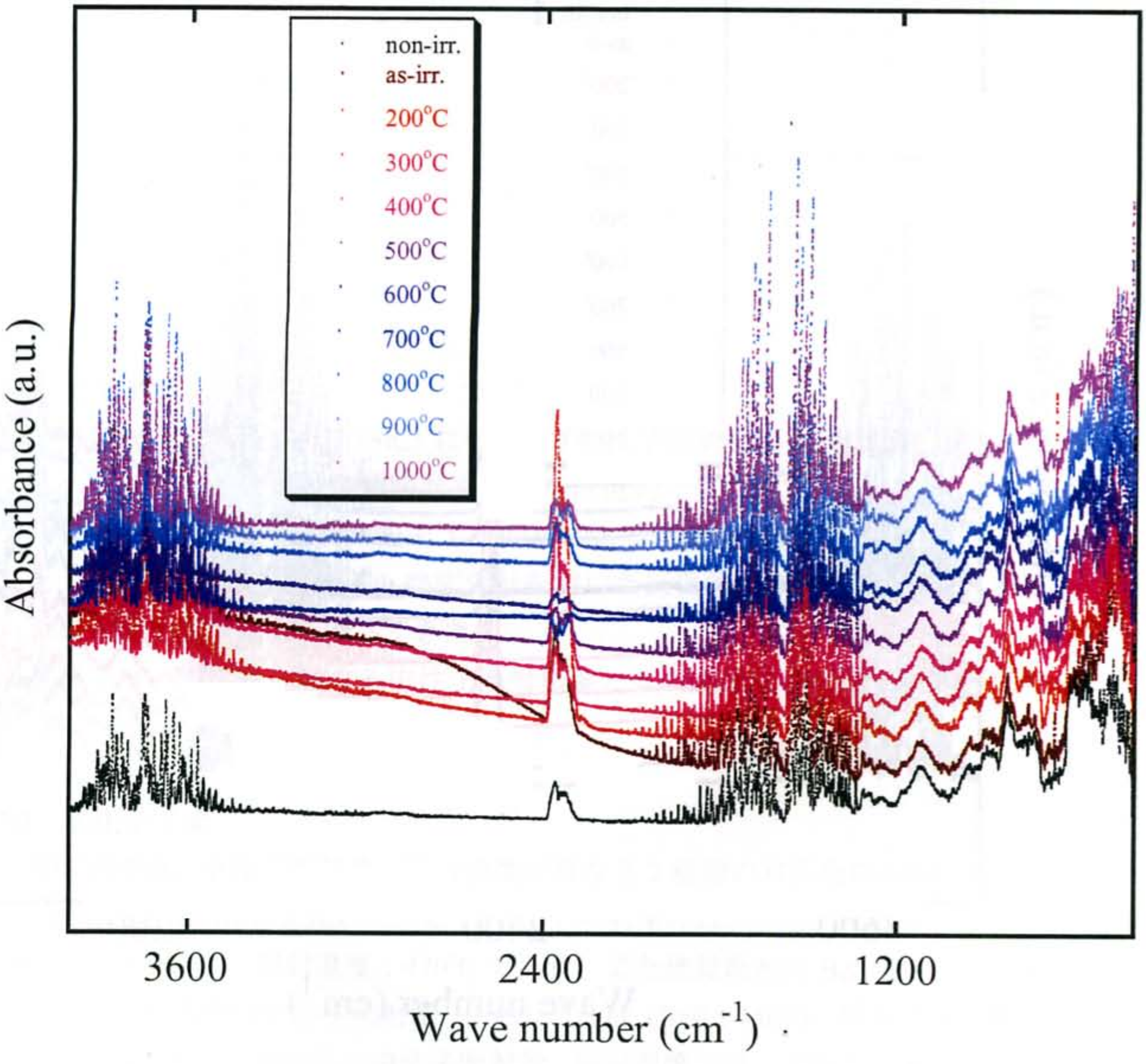


Fig6.5-1 中性子照射 Si（照射量：3.0x10^{23} n/m^2、照射温度：120~150°C）の測定範囲全域（400-4000 cm^{-1}）における赤外吸収スペクトル。温度はアニール温度を示す。

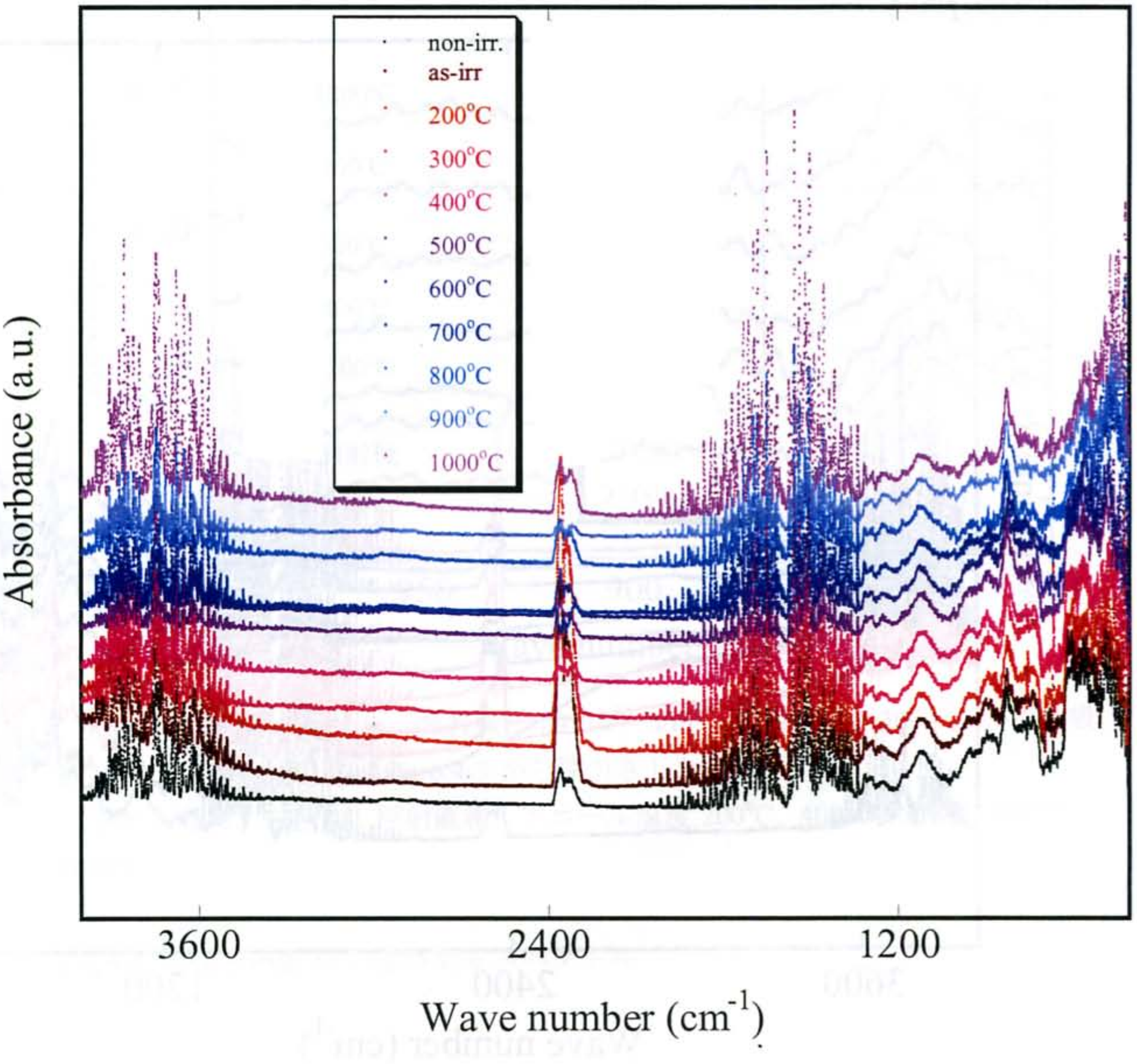


Fig6.5-2 中性子照射 Si（照射量：$6.9x10^{23}$ n/m^2、照射温度：300ºC）の測定範囲全域

（400-4000 cm^{-1}）における赤外吸収スペクトル。温度はアニール温度を示す。

第 7 章

結言

7-1　はじめに

本研究では、炭化ケイ素（SiC）について、中性子照射損傷とその回復過程を、マイクロメーターおよび熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定、レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定、粉末 X 線回折による格子定数測定から調べてきた。また、ケイ素（Si）について、熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定、FT-IR を用いた赤外吸光度測定から調べてきた。

本章では、両試料に対する中性子照射損傷とその回復過程について本研究で得られた成果をまとめる。

7-2　炭化ケイ素

本研究では、中性子照射量、照射温度が異なる 2 種類の常圧焼結α-SiC を用いた。焼結助剤に Al_2O_3 を用いた SiC の中性子照射条件は、中性子照射量 : 5.3×10^{24} n/m^2 (E>0.1 MeV)、照射温度：470°C であり、また焼結助剤に B_4C を用いた SiC の中性子照射条件は中性子照射量：1.9×10^{23} n/m^2 (E>0.1 MeV)、照射温度：無計測(<200°C)である。両試料の中性子照射量、照射温度では、欠陥が飽和していないので[7-1]、欠陥種としては点欠陥が主に生成されていると考えられた。巨視的寸法、熱拡散率、格子定数の各測定において、等温アニール保持時間の 1/2 乗に対する回復がほぼ直線的な挙動を示す温度領域が、照射温度付近から高温（1200~1300°C）まで存在した。等温アニール保持時間の 1/2 乗に直線性を示すことから T. R. Waite の拡散式[7-2]により、両試料の中性子照射により形成された欠陥種は主に点欠陥であることが推定できた。また、そのような回復挙動が照射温度付近から回復が終了する高温でのアニールまで連続して測定されたこ

とから、両試料内に形成された点欠陥は多種存在し、熱的に安定な状態で低温から高温まで広く分布していることが考えられた。回復の機構は点欠陥と空孔の再結合消滅が主に考えられ、各等温アニールの回復が、アニール時間の累計で 6 時間でも終了していないという挙動から、回復に関わる点欠陥は近接された位置にある状態から、消滅点まで距離がある位置にある状態も考えられた。

巨視的寸法と格子定数それぞれから求めた体積変化にほとんど差が見られなかったことより、やはり試料内に形成された欠陥は主に点欠陥であり、転位ループなどの大きなクラスターやボイドが無いことが分かった。

巨視的寸法測定、熱拡散率測定において、C. J. Meechan と J. A. Brinkman の推察した手法[7-3]により等時、等温アニール変化から回復の活性化エネルギーを求めた。この結果、等時アニール変化では見られなかった回復挙動が観察され、その回復挙動はアニール温度の上昇に対していくつかの段階（回復ステージ）を含んでいることが分かった。格子定数測定において、a 軸と c 軸の回復挙動にわずかな異方性が見出された。これらの挙動から、回復に関わる点欠陥の種類はいくつもあり、それら点欠陥の存在状態も様々な状態があることが考えられた。

巨視的寸法変化の測定には、精密な熱膨張計を用いることが有効であることを示した。この方法では、従来用いてきたマイクロメーターでの測定に比べ、電気炉内でアニールを施しながら回復変化を直接測定できる簡易さ、また測定精度の向上といった特徴を持ち、今後の中性子照射損傷回復挙動を調べる際の強力な測定手法となるであろう。熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定では、点欠陥の回復が 2 原子分子の再結合消滅反応（1 次反応）である場合に、アニール時間が回復変化の対数に直線近似するという仮定の下、解析を行った。この結果、各試料とも照射温度以上から 1250°C の範囲で、短時間と長時間で 2 種類の回復速度が存在することを明らかにした。この解析から長さ変化の活性化エネルギーを求めたところ、Al_2O_3 添加 SiC の 550°C から 950°C における、等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.14±0.019 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約 0.20±0.012 eV となった。Al_2O_3 添加 SiC の 950°C から 1250°C における等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.88±0.018 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約 0.91±0.055 eV となった。同様に B_4C 添加 SiC でも反応の活性化エネルギーを求めると、200°C から 800°C における、等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.11±0.003 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約 0.12±0.004 eV となった。B_4C 添加 SiC の 800°C から 950°C における等温アニール前半部分のエネルギーは約 0.78±0.023 eV、同温度領域での等温アニール後半部分では約 0.79±0.008 eV となった。両試料共に、照射温度付近からアレニウスプロットの変化が大きく変わる温度までとその後の変化が止まる温度ま

での活性化エネルギーの値はほぼ同じ値となった。このことより、Al_2O_3 添加 SiC の照射温度付近から 950°C にかけての回復の機構と、B_4C 添加 SiC の照射温度付近から 800°C にかけての回復の機構、また、Al_2O_3 添加 SiC の 950°C から 1250°C にかけての回復の機構と、B_4C 添加 SiC の 800°C から 950°C にかけての回復の機構は同様の反応で起きていると考えられた。

点欠陥の回復が 2 原子分子の再結合消滅反応で示せることより、巨視的寸法と熱拡散率の測定結果に対しても、アニール時間が回復変化の対数に直線近似するという仮定の下で、同様に解析を行った。マイクロメーターを用いた巨視的寸法の測定については、Al_2O_3 添加 SiC では 550~900°C において 0.3~0.45 eV、900~1100°C において 0.85~1.30 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。B_4C 添加 SiC では 200~600°C において 0.07~0.08 eV、600~950°C において 0.20~0.21 eV、950~1150°C において 0.45~0.49 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。レーザーフラッシュ法を用いた熱拡散率の測定については、Al_2O_3 添加 SiC では 700~1000°C において~0.33 eV、1000~1200°C において~1.15 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。B_4C 添加 SiC では 200~500°C にいおいて~0.004 eV、500~750°C において~0.18 eV、750~950°C において~0.53 eV の活性化エネルギーを持つ回復のステージが見られた。

Al_2O_3 添加 SiC において活性化エネルギーの値とその変化温度を、各測定を元に比較すると、本研究に用いた試料では、(900~1000)°C 付近を境に活性化エネルギーが大きく変化していることが分かった。6 時間等時アニールによる回復挙動について、熱膨張計を用いて測定した巨視的寸法変化と、熱拡散率の変化を同時にプロットした図を Fig.7.1 に示す。図中の巨視的寸法変化からのみではわからなかった回復挙動が、各測定を元に比較することで考察することができた。Al_2O_3 添加 SiC においては(900~1000)°C 以下では主に格子間原子の拡散移動における欠陥消滅機構であり、(900~1000)°C 以上は空孔も含めた回復機構であることが考えられた。また(900~1000)°C 以下までの回復に関わる欠陥種としては、理論計算による報告から主として C 格子間原子であることが、活性化エネルギー値から考えられた。

B_4C 添加 SiC においても同様に考察した。6 時間等時アニールによる回復挙動について、熱膨張計を用いて測定した巨視的寸法変化と、熱拡散率の変化を同時にプロットした図を Fig.7.2 に示す。(800~950)°C 付近を境に活性化エネルギーが大きく変化していることが分かった。低温側で格子間原子が動きやすいこと、格子定数における軸の異方性が 650°C 付近で変化していたことをあわせて考慮すると、B_4C 添加 SiC においては(800~950)°C 付近までの回復に関わる欠陥種としては格子間原子が考えられ、また 650°C を境に回復に寄与する格子間原子の

種類も変化していることが考えられた。(800~950)°C 以降は格子間原子の拡散移動による空孔との再結合消滅機構だけでは説明できず、空孔の拡散移動による消滅も含めた回復機構であることが考えられた。

本研究では焼結助剤の異なる 2 種類のα-SiC を用いた。照射量、照射温度が異なるが、両試料ともに欠陥が飽和しておらず、また格子体積と巨視的体積の変化の一致から、中性子照射により導入された欠陥種は主に点欠陥であり、回復挙動は点欠陥の消滅機構を見ていることになる。しかしながら、試料間で回復挙動に差が見られた。このことより焼結助剤による回復挙動への影響を考える。

Al_2O_3 添加 SiC の結晶粒界は B_4C 添加 SiC に比べ厚く存在していた。Al_2O_3 の中性子照射損傷に関する報告では、中性子照射量が $10^{24}n/m^2$ 程度と低い場合、スウェリングは等方的であり、主に点欠陥が生成されていると考えられている[7-4]。100°C 以下の温度では中性子照射量の増加に対するスウェリングの増加の割合は小さいが[7-5, 6]、800°C 程度の高温では中性子照射量依存性が強く、重照射量域では格子間型ループの形成をともない 4 vol.%もの大きなスウェリングを示す[7-7]。この格子間型ループはループ同士のネットワーク形成に続くことで、Al_2O_3 はスウェリングが飽和せず増加し続けると考えられている。このような中性子照射挙動を持つ物質が Al_2O_3 添加 SiC においては、試料内に 4~5 wt.%存在している。両試料の結晶粒界の FE-SEM 写真から、Al_2O_3 添加 SiC は B_4C 添加 SiC に比べ厚い結晶粒界が存在しており、また Al_2O_3 自身の照射損傷挙動を考慮すると、本研究における Al_2O_3 添加 SiC は焼結助剤である Al_2O_3 中性子照射損傷の影響を受けており、その結果 Al_2O_3 添加 SiC と B_4C 添加 SiC の回復挙動に差が生じたと考えられた。

熱膨張計を用いた巨視的寸法の測定から、B_4C 添加 SiC では 1250°C 以上のアニールにおいてわずかな膨張が測定された。助剤としての B_4C 添加量は 0.2~0.3 wt.%であり、過去に報告された中性子照射量からは[7-8, 9, 10]He バブルの生成は影響がないと思われたが、本実験でのアニール保持時間が 6 時間と長く、長時間保持アニールの間に照射により生成した He が結晶粒界まで拡散移動できる可能性を考慮すると、バブルが集合してより大きなバブルになることも考えられた。

以上、本試料の中性子照射損傷と回復過程をまとめると、本実験における中性子照射条件では、α-SiC 内に点欠陥が広く分布して形成された。形成された場所については、α-SiC 結晶内では低温から高温まで熱的に点欠陥の安定できる格子間位置が多種存在することが考えられた。

中性子照射による試料に限らず、結晶構造中に導入された欠陥構造の解析、検証手法において、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた微視的構造の観察は非常に有効であるが、本試料のように照射で形成された欠陥種が主に点欠陥であ

る場合、TEMを用いることは難しい。本実験で用いた試料に対して、TEMを用いた視覚的（直接的）な観察ができない以上、これ以上の考察は難しく思われる。照射により形成された点欠陥の種類を決定するためには、今後は理論計算を用い、欠陥種を点欠陥、もしくは点欠陥の小さな集合体を対象として、欠陥の形成、移動エネルギーや結晶構造緩和に対する影響を調べ、本実験で得た考察と比較検討することが必要であろう。

7-3　ケイ素

本研究では、中性子照射量、照射温度が異なる2種類の単結晶Siを用いた。低温側で照射されたSiは中性子照射量：3.0×10^{23} n/m^2、照射温度：120~150°Cであり、高温側で照射されたSiは中性子照射量：6.9×10^{23} n/m^2、照射温度：300°Cである。両試料とも中性子照射により非常にわずかなスウェリングを示していたが、巨視的寸法測定に、熱膨張計を用いたことにより、従来のマイクロメーター等では測定できなかった微小な長さ変化を測定することが可能となった。

長さ変化の回復は試料間で挙動の異なるものとなった。照射温度により初期導入された欠陥種が異なることから、巨視的寸法の回復挙動の差は欠陥種に依存した挙動を示していると考えた。

試料製造段階で混入する酸素不純物が空孔と結合することで複合欠陥となることに着目し、両試料のFT-IRスペクトルの照射後加熱による変化を観察した。この結果、中性子照射条件により導入された初期欠陥種の違いが分かり、それらがその後の回復過程に影響を及ぼすことが分かった。低温側で照射されたSiは高温側で照射されたSiよりも小さなサイズの欠陥種が多く存在し、照射後の加熱により、より大きな点欠陥クラスターに変化することで回復が進んでいると考えられた。一方で、高温側で照射されたSiはすでに大きなサイズの点欠陥クラスターが存在していて、照射後の加熱により、クラスターが分解することで回復が進んでいると考えられた。また、このことから、小さなサイズの欠陥が大きなサイズのクラスターに変化する方が、大きなサイズのクラスターが分解することよりも大きな回復（収縮）を示すことが分かった。

本研究では、両試料のFT-IRスペクトル変化は830cm^{-1}付近のピークを主に用いて考察した。ピーク変化の測定範囲である830cm^{-1}付近は測定環境における大気の影響を受けず、また他研究者による解析も進んでいることから選んだ。しかしながら、本研究で用いなかった範囲のピーク変化も一部確認できた。測定時の大気の影響を減らすこと、また測定条件において積算回数をより増やすことなどの工夫により、830cm^{-1}付近以外のピークをより詳細に測定でき、アニールによるピーク変化を追うことで本研究では測定できなかった欠陥構造の形成、回復挙動を考察できると思われる。

またこの研究においても、理論計算を用い、欠陥種を点欠陥、もしくは点欠陥の小さな集合体を対象として、欠陥の形成、移動エネルギーや結晶構造緩和に対する影響を調べ、本研究で得た考察と比較検討することで、中性子照射損傷により形成された欠陥とその回復過程をより詳細に説明できると思われる。

7-4　試料間の比較

巨視的寸法測定の結果を SiC と Si の両試料間で比較すると、SiC の回復挙動は高温側で照射した Si の挙動と類似していた。両試料とも、照射温度付近から回復が始まり、途中に明確なステップ状の回復なく、連続的に回復が進んでいた。本研究における高温側で照射した Si では、格子間原子型クラスターから格子間原子が分離し、格子間原子の空孔型複合欠陥への拡散再結合消滅がその回復機構であると考えた。この場合、消滅に寄与する格子間原子は格子間原子型クラスターからの分離によって供給されるわけであり、このような分離に関するエネルギーは温度に対して広い幅を持っていると考えられた。

両試料の回復挙動の類似から、中性子照射された SiC においても、Si と似た格子間原子型クラスターや、異なる分離エネルギーを持つ格子間原子が存在すると考えられた。

中性子照射量をふまえると、本研究で用いた中性子照射 SiC では主に点欠陥が照射で形成された欠陥種と考えられ、各測定でも点欠陥の拡散移動消滅が回復機構として結論付けられた。今後は、本研究では確かな結論を出すとことはできなかった欠陥のサイズに関しての研究が必要であると考えられる。

参考文献

[7-1] 矢野 豊彦, “マテリア”, 33 (1994) 1369

[7-2] T. R. Waite, “Phys. Rev.”, 107 (1957) 463

[7-3] C. J. Meechan, J. A. Brinkman, “Phys. Rev.”, 103 (1956) 1193

[7-4] R. S. Wilks, “J. Nucl. Mater.”, 26 (1968) 186

[7-5] G. W. Keiholz, R. E. Moore, H. E. Robertson, “Nucl. Technol.“, 17 (1973) 234

[7-6] W. Dienst, “J. Nucl. Mater.”, 221 (1994) 186

[7-7] F. W. Clinard Jr., L. W. Hobbs, “J. Nucl. Mater.”, 55 (1975) 357

[7-8] T. Yano, K. Sasaki, T. Maruyama, T. Iseki, M. Ito, S. Onose,
“Nucl. Technol.”, 93 (1991) 412

[7-9] T. Suzuki, T. Yano, T.Maruyama, T. Iseki, T. Mori,
” J. Nucl. Mater.”, 166 (1989) 246

[7-10] Y. Pramono, “Helium Release and Diffusion Mechanism of Neutron-Irradiated α-SiC Containing B_4C of Different ^{10}B Concentration”,
東京工業大学 博士論文 (2004)

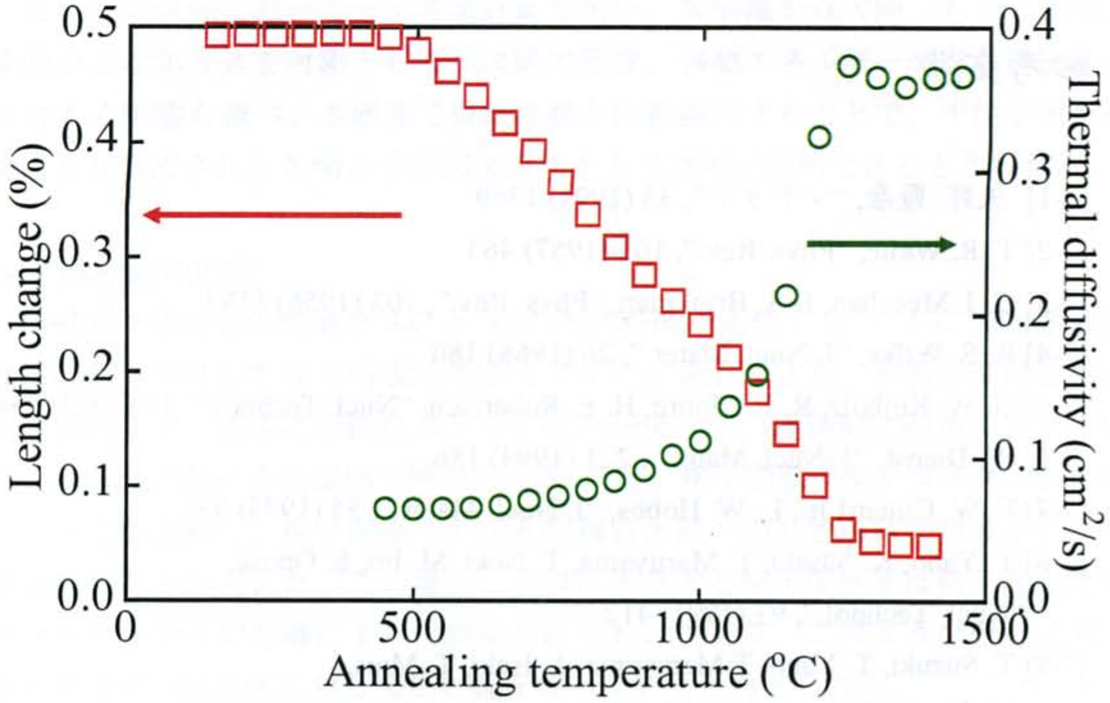


Fig.7.1　Al_2O_3添加 SiC において、熱膨張計を用いて測定した巨視的寸法変化と、熱拡散率の変化を同時にプロットした 6 時間等時アニールによる回復挙動

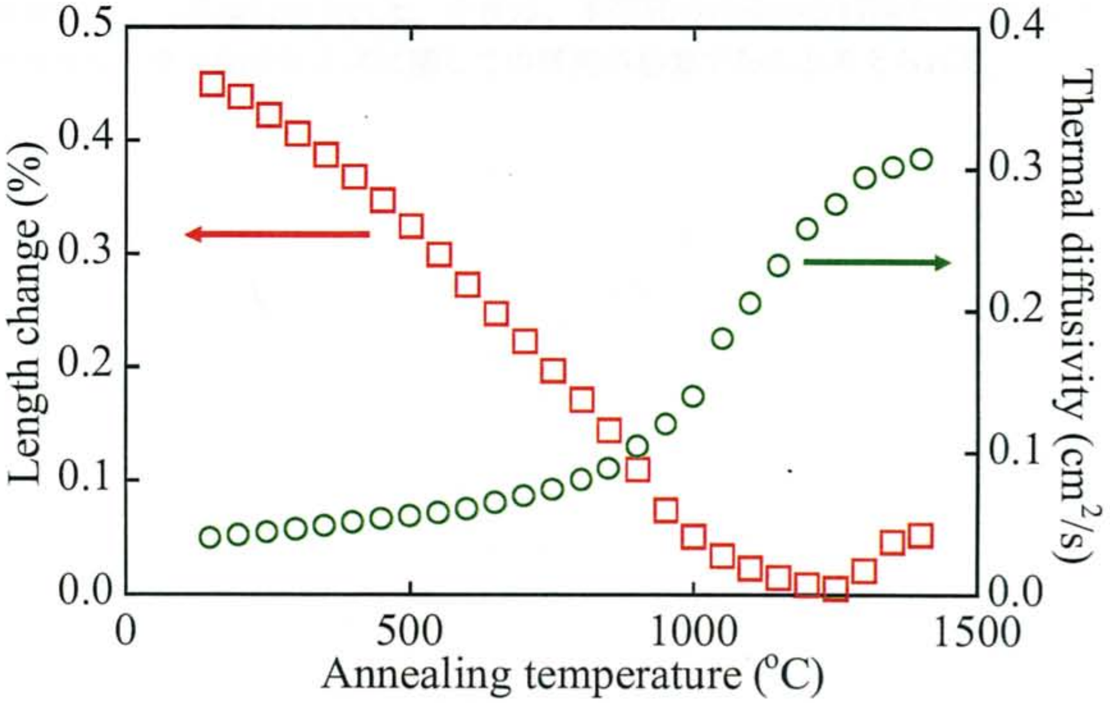


Fig.7.2　B_4C 添加 SiC において、熱膨張計を用いて測定した巨視的寸法変化と、熱拡散率の変化を同時にプロットした 6 時間等時アニールによる回復挙動

本研究に関する発表論文等

学術雑誌掲載論文

1. Saishun Yamazaki, Kousuke Yamaya, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano,
"Analysis of recovery process of neutron-irradiation-induced defects in α-SiC by isothermal annealing up to 1400°C",
Journal of Nuclear Materials, 367-370 (2007) 692-697

(第 2 章)

2. Saishun Yamazaki, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano,
"Recovery of neutron-induced damage of SiC by thermal annealing up to 1400°C",
Progress in Nuclear Energy, 50 (2008) 601-605

(第 5 章)

3. Saishun Yamazaki, Katsumi Yoshida and Toyohiko Yano,
"Recovery of Neutron-Induced Damage of Si Analyzed by Thermal Expansion Measurement",
Journal of Nuclear Materials, (in print)

(第 6 章)

発表

国際会議発表（ポスター発表）

1. Saishun Yamazaki, Masamitsu Imai and Toyohiko Yano,
"Physical property change of neutron-irradiated SiC by thermal annealing",
COE-INES International Symposium, INES-1, Sinjyuku, Japan, 25, 2004/11/3

2. Saishun Yamazaki, Kousuke Yamaya, Masamitsu Imai and Toyohiko Yano,
"Analysis of Recovery Process of Neutron-Irradiation-Induced Defects in α-SiC by Isothermal Annealing up to 1400°C",
12th International Conference on Fusion Reactor Material, Santa Barbara, U.S.A, 04-4, 2005/12/5

3. Saishun Yamazaki, Masamitsu Imai and Toyohiko Yano,
"Recovery of Neutron-Induced Damage of SiC by Thermal Annealing up to 1400°C",
2nd COE-INES International Symposium, INES-2, Yokohama, Japan, 2006/11/29

4. Saishun Yamazaki, Katsumi Yoshida and Toyohiko Yano,
"Recovery of Neutron-Induced Damage of Si Analyzed by Thermal Expansion Measurement",
13th International Conference on Fusion Reactor Material, Nice, France, P6-147, 2007/12/11

国内会議発表（口頭発表）

1. 山崎宰春，山谷孝介，今井雅三，矢野豊彦，
"SiC の中性子照射損傷の加熱による回復過程(2)",
日本原子力学会 2003 年秋の年会，静岡, G7, 2003/9/24

2. 山崎宰春，今井雅三，矢野豊彦，
"中性子照射された SiC の回復に及ぼす熱処理時間の影響",
日本原子力学会 2004 年春の年会，岡山, I44, 2004/3/31

3. 山崎宰春，今井雅三，矢野豊彦，
"SiC の中性子照射損傷とその回復挙動",
日本原子力学会 2005 年春の年会，平塚, I39, 2005/3/31

4. 山崎宰春，今井雅三，矢野豊彦，
"SiC の中性子照射損傷の回復",
日本原子力学会 2007 年春の年会，名古屋, M08, 2007/3/28

その他の発表論文等

学術雑誌掲載論文

1. Toyohiko Yano, Saishun Yamazaki, Hiroko Kawano and Keiichi Katayama,
"Chemical shift of characteristic X-ray wavelength in silicon-containing ceramics due to neutron irradiation",
Journal of Nuclear Materials, 367-370 (2007) 1038-1043

謝辞

本論文は東京工業大学　原子炉工学研究所　教授　矢野豊彦先生のご指導、ご鞭撻の下に、ようやくまとめ上げることができました。矢野先生は、歩みの遅い私を、いつもいつも暖かく見守って下さいました。すぐに脇にそれてしまう私を、何度も何度も軌道修正して頂きました。本当にありがとうございました。

本論文の審査は、同原子炉工学研究所の准教授　池田泰久先生、准教授　高橋実先生、准教授　小原徹先生、准教授　尾上順先生に引き受けていただきました。先生方からは、本研究に対して有益な助言を頂いただけではなく、博士としての心構え、研究者の有り様を教えて頂きました。このようなことは講義で習え得ることではありません。心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、多くの実験を同原子炉工学研究所の今井雅三技官に手伝って頂きました。また、吉田克己助教には、多大なご助言とご協力を頂きました。今井さんと吉田さんの支えが無くては遂行することができませんでした。本当にありがとうございました。

本研究は多くのすばらしい先輩方、優秀な同期の仲間たち、頼もしい後輩たちに出会えたことで達成できました。私が修士課程学生で研究室に来て以来、研究室の仲間とは、研究について多くの議論をして頂きました。また、同じ志を持ち、本当に多くの時間を共に過ごせたことで、私は一人の人間として成長することができました。深く感謝いたします。

矢野研究室で過ごせた日々は、とても得がたい、貴重な経験でした。思う存分、勉強できました。皆様にあらためて深く感謝いたします。

平成 21 年 3 月　山崎宰春