



小特集 放射線照射環境下における材料物性値のその場測定

2. 材料の物性値に対する放射線照射誘起効果

2. Radiation-Induced Effects in Physical Properties of Materials

2.2 ガンマ線および中性子照射誘起絶縁劣化

2.2 Radiation-Induced Electrical Degradation under Gamma-Ray and Neutron Irradiations

土屋 文

TSUCHIYA Bun

名城大学理工学部

(原稿受付：2013年11月5日)

シリコン炭化物 (SiC) は優れた熱的および機械的特性を有するため、実用型核融合炉内で使用される絶縁材料の候補の一つとして挙げられている。本研究では、放射線照射環境下に曝された SiC の電気特性の変化について調べるため、ガンマ線および高速中性子照射下において、大気雰囲気および室温で化学蒸着 (CVD) 法によって作製された SiC (CVD-SiC) の電気伝導度をその場で測定した。ガンマ線および高速中性子照射下における電気伝導度は照射前の伝導度よりも約 1.3~3 倍高い値を示し、照射誘起伝導度 (RIC) が観測された。さらに、照射後の電気伝導度は線量および照射量の増加と共に徐々に増加し、照射誘起絶縁劣化 (RIED) が生じることもわかった。これらの照射誘起現象について、RIC は主に電子励起効果によって生じ、また、RIED は SiC 表面に形成されている酸化層が放射線により分解され、表面がカーボンリッチになるために生じることが判明した。

Keywords:

radiation-induced conductivity, radiation-induced electrical degradation, gamma-ray, neutron, irradiation, silicon carbides

2.2.1 はじめに

これまで、放射線照射された金属、半導体、セラミックス等の様々な材料の基礎物性に対する照射効果が調べられてきた[1-5]。核融合炉材料の開発を進める上では、高照射量における材料の損傷について理解することはいうまでもないが、低照射量における材料の放射線効果について理解することも極めて重要なことである。それは、電子励起効果に対する材料の敏感性である。電子励起は、金属の場合、常温以上では核加熱としての効果を持ち、また、絶縁材料では価電子帯の電子が伝導帯へ励起され、見掛け上自由電子密度が高くなり絶縁破壊を引き起こす要因となる。材料に対する放射線のエネルギー付与を考えた場合、比較的電子励起効果の寄与が小さいとされる核融合環境においても、電子励起効果は原子弾き出し効果の10~100倍程度の寄与をもつことが知られている[1-5]。したがって、電子励起効果による材料の損傷 (放射線分解 (radiolysis)) についても十分に把握する必要がある。

最近、シリコン炭化物 (SiC) は、優れた熱的および機械的特性を有するため、電磁流体力学 (MHD: Magneto Hydro-Dynamics) 発電容器内の液体金属増殖材による圧力損失を低減するための絶縁材料およびブランケット内の

中性子増倍材とトリチウム増殖材間を分離するための絶縁材料の候補の一つとして挙げられている[5]。放射線照射された SiC の電気、熱および機械的特性の変化について調べることは、核融合炉設計において極めて重要である。特に、SiC の各特性に対する電子励起効果を調べるためには、放射線照射環境下における材料の物性値をその場で (in-situ irradiation measurement on physical properties) 測定することが不可欠である。

本研究では、放射線照射下における SiC の電気特性変化に着目し、日本原子力研究開発機構 (JAEA) 高崎研究開発センターのガンマ線照射施設および東海研究開発センターの高速中性子照射施設を利用して、ガンマ線および高速中性子照射下における SiC の電気伝導度をその場で測定した。さらに、照射後試験 (post-irradiation examination) として核融合科学研究所に設置されている材料物性評価装置 (X 線回折 (XRD: X-ray Diffraction), X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy), 走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)) を用いて、電子伝導挙動の動的照射効果および照射誘起絶縁劣化現象のメカニズムについて明らかにすることを目的とした。

本研究は「核融合の将来への幅広いアプローチ協定」に

基づく活動 (BA 活動) の一環として実施した。

2.2.2 実験

(1) シリコン炭化物試料

試料については、化学蒸着 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法によって作製された高純度 (99.9995%)、高密度 (3.21 g/cm^3) およびダイヤモンド構造 (cubic β phase, 3C) を有するシリコン炭化物 (CVD-SiC) が用いられた。試料の形状は直径 8 mm および厚さ 0.785 mm のディスク状であった。

(2) 電極および試料ホルダー

実験に用いた CVD-SiC 試料および試料ホルダーを図 1 に示す。CVD-SiC 試料の片面に直径 7.5 mm、厚さ 100 nm (センターリング)、他面に直径 3 mm、厚さ 100 nm および外径 7.5 mm (センターリング)、内径 5.5 mm、厚さ 100 nm (ガードリング) のプラチナ (Pt) の電極をマグネトロンイオンスパッタリング蒸着装置を用いて作製した。

試料の直流電圧-電流 (V-I) 特性を調べる際に、試料片面に $\pm 10 \text{ V}$ の電圧を印加し、他面に流れる電流を測定する。このとき、電子は試料表面を流れ、測定した電流値は見掛け上高い値を示す可能性がある。したがって、ガードリングをアースに接地し、表面を流れた電子はアースへ流れるようにして、試料バルク中を流れた正確な電流値を測定するように工夫した。また、放射線が物質に吸収されると、電子の励起、原子の回転および伸縮運動等のエネルギーに変換され、最終的に熱として放出される。したがって、放射線照射下において試料温度を計測するためのクロメル-アルメル熱電対 (K-type) が取り付けられた。

(3) 放射線照射下におけるその場電気伝導度測定

作製した CVD-SiC 試料および試料ホルダーを JAEA 高崎研究開発センターのガンマ線照射施設に設置されたコバル

ト (^{60}Co) 線源周りに置き、室温および大気雰囲気において 1.17 および 1.33 MeV のガンマ線を照射しながら CVD-SiC 試料に $\pm 10 \text{ V}$ の電圧を印加し、試料に流れる電流値を微弱電流計を用いて測定した。これらの値に電極部分の試料体積を考慮して電気伝導度を求めた。このときのガンマ線吸収線量率は 5.2 および 5.9 Gy/s であった。

また、同様に、作製した CVD-SiC 試料および試料ホルダーを JAEA 東海研究開発センターの高速中性子照射施設に設置された中性子発生源周りに置き、室温および大気雰囲気において中性子を照射しながら電気伝導度をその場で測定した。加速器からの 350 keV の重水素イオン (D^+) をチタン三重水素 (トリチウム) 化物 (TiT_x) ターゲットに照射し、核融合反応によって生成された 14 MeV の高速中性子を利用した。このときの高速中性子束は $9.2 \times 10^{14} \text{ n/m}^2\text{s}$ であった。さらに、高速中性子発生源周りおよび試料照射ターゲット室内の放射線吸収線量率は、今回の高速中性子束の値を基にこれまで得られた計測値 [6, 7] を考慮することにより、約 2.1 Gy/s と評価された [5]。

2.2.3 結果および考察

(1) ガンマ線照射

5.2 Gy/s の線量率の場合、ガンマ線照射実験によって得られた、大気雰囲気および室温における CVD-SiC の V-I 特性を図 2 に示す。図 2 より、 $\pm 10 \text{ V}$ の印加電圧に対して測定された電流の値は、電圧の値に対してほぼ比例であった。また、その電流の値は、ガンマ線照射下において増加し、線量の増加と共に増加することがわかった。さらに、 1.2 MGy の最終線量後に測定した電流の値は、照射前に測定した値に比べて高いことがわかった。得られた V-I 特性から、オームの法則が成り立つと仮定して、電流 (I) と電圧 (V) の傾き (I/V)、Pt 電極部分の試料体積 (l/S ; l : 試料の厚さ、 S : 電極の面積) を考慮して求めた電気伝導度 ($= (I/V) \cdot (l/S)$) を線量に対してプロットした結果を図 3 に示す。図 3 中の (○, ●) および (△, ▲) はそれぞれ 5.9 および 5.2 Gy/s の線量率の場合に得られた結果である。○および△はガンマ線照射前および後、●および▲はガンマ線照射下における電気伝導度を表す。電気伝導度

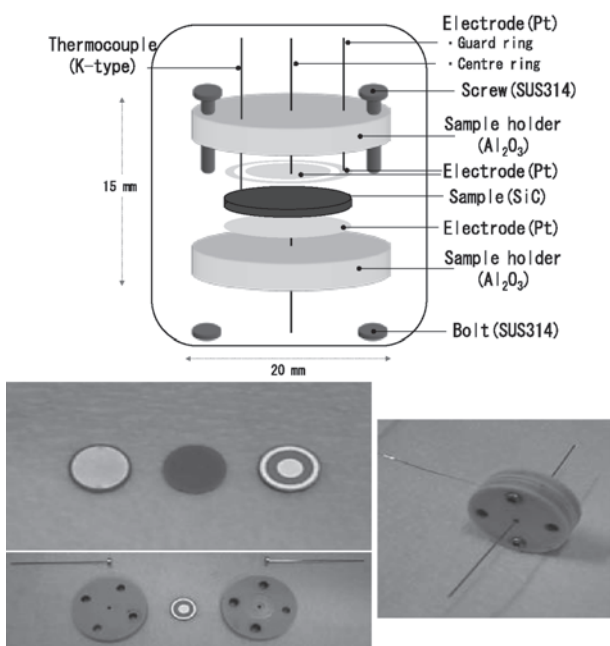


図 1 放射線照射下その場電気伝導度測定に用いた Pt 電極/CVD-SiC 試料および試料ホルダー。

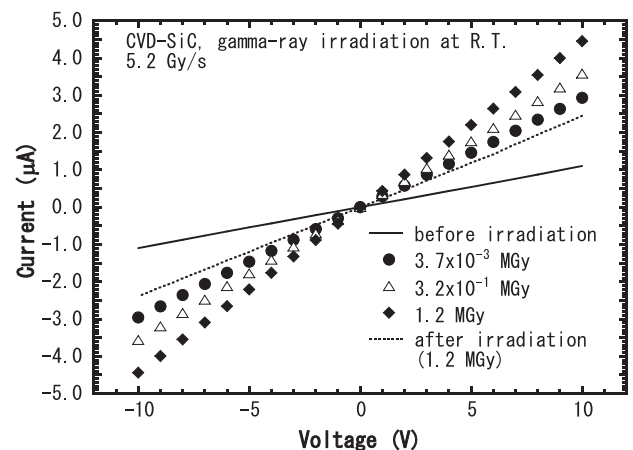


図 2 ガンマ線照射下および前後における CVD-SiC の V-I 特性。

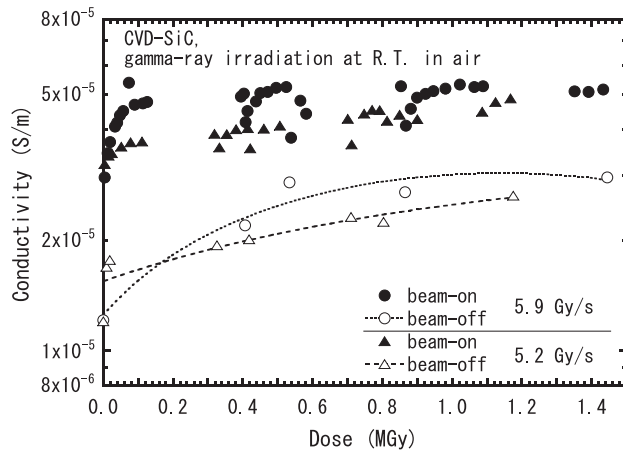


図3 ガンマ線照射下 (beam on) および前後 (beam off) における CVD-SiC の電気伝導度の線量依存性。

は、約 10 kGy の低線量においてガンマ線照射直後に急激に約 3 倍まで増加し、その後線量の増加と共に徐々に増加することがわかった。即ち、照射誘起伝導度 (RIC: Radiation-induced Conductivity) が観測された。試料温度はガンマヒーティングにより 296 から 308 K まで上昇し、電気伝導度の増加を導くが、この微小な温度上昇に伴う電気伝導度の増加は、これらの RIC による電気伝導度の増加よりもかなり低いことを確認した。また、5.9 Gy/s における RIC は 5.2 Gy/s における RIC よりも高く、RIC は線量率に依存することもわかった。従って、RIC は、ガンマ線吸収に伴うエネルギー遷移が要因であり、主に価電子帯から伝導帯への電子励起によって生じると考えられる。励起された電子は、バンドギャップ内の伝導帯近傍に占有するサブバンドに落ち、再び熱励起により伝導帯へ上がり自由電子として動き、伝導電子密度が見掛け上増加する。この伝導電子密度の増加が電気伝導度の増加の要因となると考えられる。したがって、室温付近における 5.2 および 5.9 Gy/s の高線量率照射の場合、放射線による電子励起が熱励起による電子伝導よりも支配的であることを示している。

さらに、図 3 より、電気伝導度は照射を止めると減少するが、照射前の電気伝導度の値に完全に戻らないことが判明した。即ち、照射誘起絶縁劣化 (RIED: Radiation-induced Electrical Degradation) 現象が観測された。RIED は、約 10 kGy 以下の低照射量で急激に生じることと、さらにそれ以上の照射量で徐々に生じることの 2 種類のタイプで存在することがはっきりとわかった。即ち、Si-C 間の電子状態がガンマ線照射により変化していることが予測される。また、照射下において測定された RIC、即ち、照射直後の急激な電気伝導度の増加およびその後の線量と共に徐々に変化する電気伝導度の増加は、電子励起の効果以外に、RIED による電気伝導度の増加が加わっているためである。

(2) 中性子照射

14 MeV の高速中性子照射下その場測定において得られた、大気雰囲気および室温における CVD-SiC の V-I 特性および電気伝導度をそれぞれ図 4 および図 5 に示す。図 4 中の V-I 特性から、測定された電流の値は、高速中性子照射下

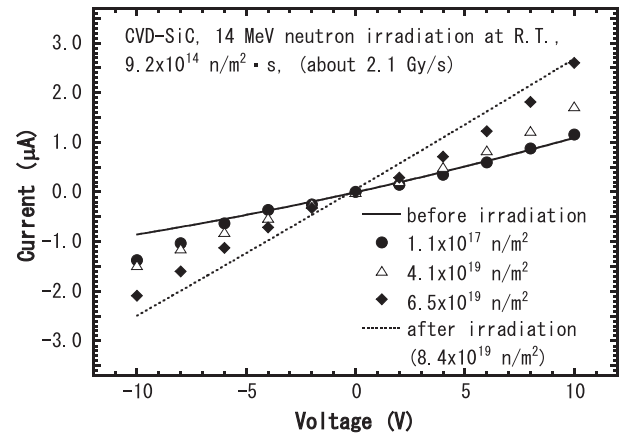


図4 高速中性子照射下および前後における CVD-SiC の V-I 特性。

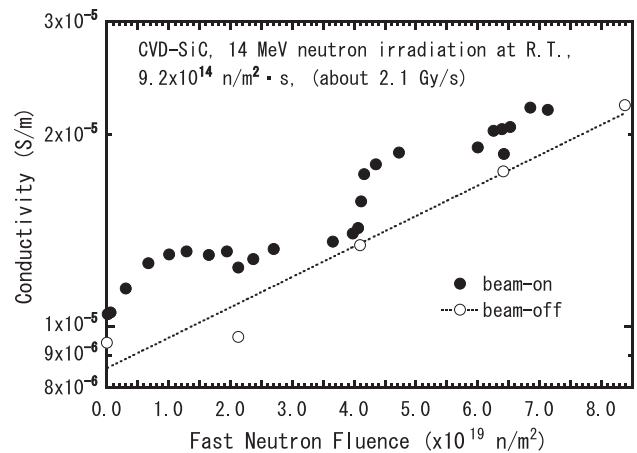


図5 高速中性子照射下 (beam on) および前後 (beam off) における CVD-SiC の電気伝導度の照射量依存性。

だけでなく、照射後においても増加することがわかった。図 5 中の○は照射前および後、●は照射下における電気伝導度を表す。電気伝導度は高速中性子照射直後および照射量の増加と共にわずかに増加した。即ち、中性子照射下においても RIC が観測されることが判明した。高速中性子照射下の場合、高エネルギーの中性子が Si および C の構成原子と弾性衝突を繰り返す (カスケード衝突) ことにより、一次弾き出し原子 (PKA: Primary Knock-on Atom)、主にエネルギーが高いときは Si^+ および C^+ イオンが生成される。これらの高エネルギーのイオンは、Si および C の構成原子間を通過する際に、電子励起を引き起こしながらエネルギーを損失する (電子的エネルギー損失)。このときの電子励起効果により、伝導電子密度が見掛け上増加するため、RIC が生じると考えられる。または、今回の照射実験中の線量率は約 2.1 Gy/s と見積もられたことから、トリチウムの含まれた高速中性子発生源および中性子を吸収して放射化した材料から放出される電子線およびガンマ線が試料の電子励起を引き起こしていることも考えられる。

また、電気伝導度は照射を止めると減少するが、照射前の電気伝導度の値に完全に戻らず、照射量の増加と共に指数関数的に増加することがわかった。この結果は、ガンマ線照射実験と同様に、高速中性子照射実験においても RIED が観測されたことを示す。したがって、Si-C 間の電子

状態が中性子照射によっても変化すると予測される。今回の約 $8.4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ までの全照射量において、中性子照射による弾き出し数を計算すると、約 10^{-9} dpa (dpa: displacement per atoms) と非常に低いため、中性子照射による RIC および RIED は主にはじき出しの効果よりも電子励起の効果によって引き起こされると考えられる。

(3) 表面分析

照射誘起欠陥形成および RIED のメカニズムを明らかにするため、XRD, SEM および XPS 装置を用いた表面分析を行った。未照射, 1.47 MGy のガンマ線吸収線量および $8.4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ の高速中性子照射量まで照射された CVD-SiC の XRD パターンを **図 6** に示す。それぞれのパターンには、(111) および (222) 面のダイヤモンド構造 (cubic β phase) のピークだけが現われており、試料表面から約 $1 \mu\text{m}$ 程度の計測範囲内において、酸化物および窒化物等の照射による化合物形成や結晶構造の照射による相転移およびアモルファス構造への変化等は生じていないことがわかった。今回のガンマ線照射実験は室温および大気雰囲気中で行われたため、大気中の水、酸素、窒素、水素等の分子がガンマ線吸収によってラジカル化し、試料表面と反応する可能性がある (ホットアトム反応) が、**図 6** の結果より、SiC 試料の場合、このホットアトム反応による影響はないと考えられる。また、Si および C 原子は、電子励起、電離、コンプトン散乱や光電効果等によって移動しないと考えられる。

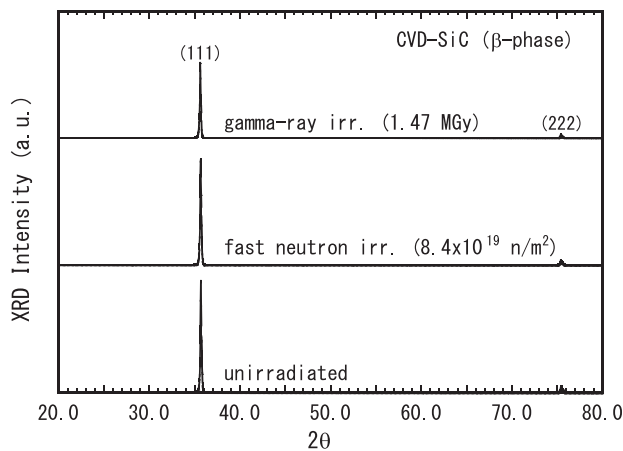


図 6 未照射, ガンマ線 (1.47 MGy) および高速中性子 ($8.4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$) 照射された CVD-SiC の XRD パターン。

次に、(a)未照射, (b)1.47 MGy のガンマ線吸収線量および(c) $8.4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ の高速中性子照射量まで照射された CVD-SiC の表面形態 (SEM 像) を **図 7** に示す。**図 7** (a) および (b) から、ガンマ線照射された試料の表面形態は、作製時に形成された凹凸形状が溶けて滑らかになっていることがわかった。約 40 kGy の低線量までガンマ線照射された試料においても同じような形状になっていることを確認した。SiC の融点は 3003 K であり、試料温度は 5.9 Gy/s の最大線量率においても最大 308 K までしか上昇しないことから、表面形態の変化は熱的な効果ではないと考えられる。また、**図 7** (c) から、中性子照射においてもわずかではあるが表面が溶解しているようにみえる。したがって、XRD の結果を考慮すると試料表面上においてのみ、Si および C 原子の拡散が照射により誘起されていることが考えられる。この結果を明らかにするため、XPS 測定による表面元素分析が行われた。未照射, 1.47 MGy のガンマ線吸収線量および $8.4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ の高速中性子照射量まで照射された CVD-SiC の XPS スペクトルを **図 8** に示す。**図 8** は、275 から 295 eV までの束縛エネルギー (Binding Energy) 範囲における C 原子の 1s 軌道 (C 1s) を表す。未照射試料におけるスペクトルにおいて、Si-C 結合に関連した C 1s ピークが約 283.2 eV 付近に観測されることがわかった。その代わりに、 $\text{SiO}_x\text{C}_{3-x}$ ($0.5 < x < 2$) 中の C-O 結合および単体の C-C 結合における C 1s ピークがそれぞれ 287.5 および 284.8 eV

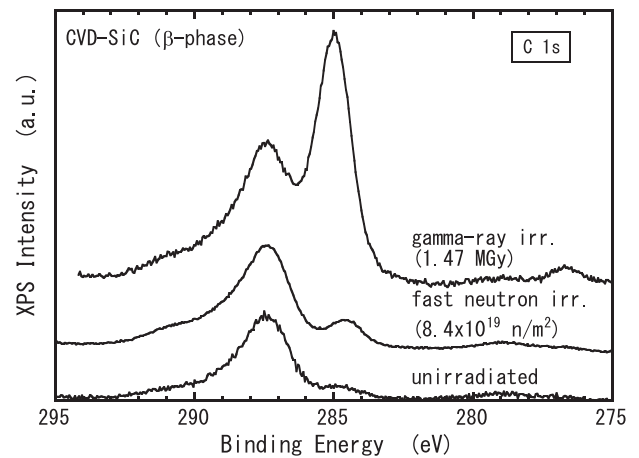


図 8 未照射, ガンマ線 (1.47 MGy) および高速中性子 ($8.4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$) 照射された CVD-SiC の XPS スペクトル (C 1s)。

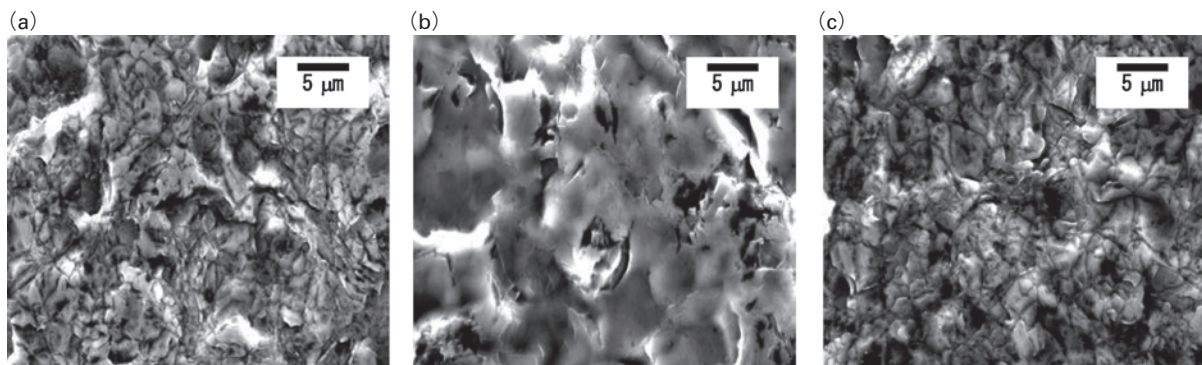


図 7 (a)未照射, (b)ガンマ線 (1.47 MGy) および(c)高速中性子 ($8.4 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$) 照射された CVD-SiC の SEM 像。

に現れた[8,9]. さらに, O-Si および O-C 結合に対応した O 1s ピークがそれぞれ 532.6 および 533.8 eV に現れることを確認した[9]. したがって, 作製された CVD-SiC 試料の最表面は, 空気中の O₂ と反応することにより形成された SiO_xC_{3-x} の酸化物層で覆われていることが判明した[8-12]. 1.47 MGy の線量までガンマ線照射された CVD-SiC 試料の XPS スペクトルにおいて, C-C 結合における C 1s ピークが増加していること, また, SiO_x (1 < x ≤ 2) の形成が観測されたことから, 非常に不安定な SiO_xC_{3-x} 中の C-O 結合がガンマ線吸収により切れ, 試料表面がカーボンリッチになったと考えられる. また, 8.4 × 10¹⁹ n/m² の照射量まで中性子照射された CVD-SiC 試料の XPS スペクトルにおいても, わずかではあるが, カーボンリッチになっていることがわかった. したがって, 観測された RIED 現象は, SiO_xC_{3-x} 中の C-O 結合が放射線照射による電子励起効果によって切断し, 絶縁性の高い SiO_xC_{3-x} の酸化物層が減少したためと考えられる.

2.2.4 まとめ

室温および大気雰囲気において 1.17 および 1.33 MeV のガンマ線を照射しながら CVD-SiC 試料の電気伝導度をその場で測定した. 電気伝導度は, 照射直後に急激に約 3 倍まで増加し, 照射誘起伝導度 (RIC) が観測された. さらに, 電気伝導度は照射を止めると減少するが, 照射前の電気伝導度の値に完全に戻らない絶縁劣化 (RIED) 現象も観測された. また, 14 MeV の高速中性子照射下においても CVD-SiC 試料の電気伝導度をその場で測定した. 照射下に

おける電気伝導度は照射前の伝導度よりもわずかに高い値を示し, RIC が観測された. また, 約 8.4 × 10¹⁹ n/m² まで照射された CVD-SiC 試料の電気伝導度は照射前の伝導度に比べて約 1 桁増加し, RIED が生じた. XRD, SEM および XPS 装置を用いて, 測定によって, ガンマ線および中性子照射された CVD-SiC の表面分析を行った結果, 結晶構造は変化しないが, 表面形態および表面の電子状態が主に電子励起によって変化することがわかった. この電子状態の変化によって, 試料の最表面を覆っている SiO_xC_{3-x} 酸化物層中の C-O 結合が切れ, 表面がカーボンリッチになることがわかった. この酸化物層の分解が RIED の要因であると考えられる.

参考文献

- [1] E.R. Hodgson, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **191**, 744 (2002).
- [2] S.J. Zinkle and E.R. Hodgson, J. Nucl. Mater. **191-194**, 58 (1992).
- [3] T. Shikama *et al.*, J. Nucl. Mater. **191-194**, 575 (1992).
- [4] B. Tsuchiya *et al.*, J. Nucl. Mater. **367-370**, 1073 (2007).
- [5] B. Tsuchiya *et al.*, Fusion Eng. Des. **86**, 2487 (2011).
- [6] Y. Kasugai *et al.*, Fusion Eng. Des. **42**, 299 (1998).
- [7] T. Sugie and T. Nishitani, J. Nucl. Mater. **307-311**, 1264 (2002).
- [8] A. Avila *et al.*, J. Appl. Phys. **89**, 212 (2001).
- [9] V.C. George *et al.*, Thin Solid Films **419**, 114 (2002).
- [10] Y.-W. Kim *et al.*, J. Mater. Sci. Lett. **14**, 1201 (1995).
- [11] X. Chang *et al.*, J. Mater. Sci. Technol. **14**, 83 (1998).
- [12] A. Gupta *et al.*, Bull. Mater. Sci. **27**, 445 (2004).