

平成 20 年度 東京工業大学 学位論文

炭化ケイ素及びスピネルの
中性子照射欠陥の実験的・理論的研究

Experimental and theoretical study on neutron induced defects
in silicon carbide and spinel

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：06D19012 澤部 孝史

目次

1	緒言	(1)
1.1	原子力エネルギー	(1)
1.2	セラミックス材料の中性子照射損傷	(4)
1.2.1	耐苛酷環境材料としてのセラミックス	(4)
1.2.2	照射欠陥と物性値の関係	(5)
1.2.3	照射欠陥の構造解析と計算シミュレーション	(9)
1.3	セラミックスの中性子照射損傷に関する既往の研究	(11)
1.3.1	炭化ケイ素の中性子照射損傷に関する既往の研究	(12)
1.3.2	スピネルの中性子照射損傷に関する既往の研究	(13)
1.4	本研究の目的	(17)
2	試料調製・実験方法	(22)
2.1	被照射試料の調製	(22)
2.1.1	β -SiC 試料の調製	(22)
2.1.2	MgO·nAl ₂ O ₃ 試料の調製	(23)
2.2	中性子照射試験	(23)
2.2.1	β -SiC の中性子照射条件	(23)
2.2.2	MgO·nAl ₂ O ₃ の中性子照射条件	(26)
2.3	格子定数の精密測定	(27)
2.3.1	格子定数	(27)
2.3.2	粉末 X 線回折装置	(28)
2.3.3	測定試料の調整	(29)
2.3.4	回折データ測定と解析	(30)
2.3.5	格子定数の算出方法	(32)

2.4	電子顕微鏡観察	(34)
2.4.1	TEM 観察用試料の作製	(34)
2.4.2	透過型電子顕微鏡の構成	(38)
2.4.3	電子線回折図形の解析	(44)
2.4.4	高分解能電子顕微鏡観察	(47)
2.4.5	現像とイメージの取込み, 倍率	(48)
2.5	陽イオン分布測定	(50)
2.5.1	EDS 法の原理と特徴	(50)
2.5.2	薄膜近似法	(50)
2.5.3	ALCHEMI 法	(52)
2.5.4	ALCHEMI 法の原理	(52)
2.5.5	ALCHEMI 法のスピネルへの応用	(55)
2.5.6	分析方法	(57)
2.6	等時アニール試験	(58)
2.6.1	アニール処理	(58)
2.6.2	アニール条件	(59)
2.7	第 2 章のまとめ	(60)
3	計算シミュレーション	(63)
3.1	材料研究のシミュレーション	(63)
3.2	シミュレーション手法	(64)
3.3	DV- $X\alpha$ 分子軌道計算	(66)
3.3.1	Hartree-Fock 法	(66)
3.3.2	$X\alpha$ 分子軌道法	(68)
3.3.3	DV- $X\alpha$ 分子軌道法	(71)
3.3.4	実際の計算	(74)
3.4	密度汎関数法	(75)
3.4.1	密度汎関数法の基本原理	(75)
3.4.2	計算条件の設定	(77)
3.4.3	構造最適化 [0-28]	(79)
3.4.4	実際の計算	(81)
3.5	第 3 章のまとめ	(82)

4	炭化ケイ素の中性子照射損傷の解析	(85)
4.1	研究背景	(85)
4.1.1	スウェリングに関する従来報告	(86)
4.1.2	微構造変化に関する従来報告	(90)
4.2	X線回折測定	(92)
4.2.1	試料と測定条件	(92)
4.2.2	測定条件の違いによる影響の確認	(92)
4.2.3	照射後および等時アニールによる特性X線回折線のシフト	(93)
4.2.4	格子定数の変化	(99)
4.2.5	巨視的寸法変化との比較	(103)
4.3	微構造観察	(105)
4.3.1	未照射試料	(105)
4.3.2	照射試料	(107)
4.3.3	電子線回折図形	(121)
4.4	β -SiC 点欠陥モデルの DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算	(122)
4.4.1	クラスターサイズの決定	(122)
4.4.2	欠陥モデルの作成	(124)
4.4.3	各クラスターモデルの結合次数の計算	(125)
4.5	β -SiC 点欠陥モデルの特性X線回折パターンの予測	(133)
4.5.1	セルサイズの決定	(133)
4.5.2	欠陥モデルの作成	(133)
4.5.3	計算条件	(134)
4.5.4	欠陥モデルの構造最適化計算	(135)
4.5.5	特性X線回折 (XRD) パターンの予測	(143)
4.6	第4章のまとめ	(154)
4.6.1	T61 試料の照射挙動	(156)
4.6.2	T63, T65, T67 試料の照射挙動	(157)
5	スピネルの中性子照射損傷の解析	(161)
5.1	研究背景	(161)
5.1.1	スピネルの結晶構造	(161)
5.1.2	スピネルの非化学量論組成	(164)

5.1.3	スピネルの中性子照射損傷	(165)
5.2	微構造観察	(168)
5.2.1	照射試料：ID40	(168)
5.3	陽イオン分布測定	(171)
5.3.1	鉱物スピネルの特性 X 線強度の測定	(171)
5.3.2	非化学量論組成スピネルの陽イオン分布	(172)
5.3.3	中性子照射による陽イオン分布の変化	(175)
5.3.4	照射後の等時アニールによる陽イオン分布の変化	(177)
5.4	MgAl ₂ O ₄ 欠陥モデルの第一原理計算による状態解析	(181)
5.4.1	欠陥モデルの作成	(181)
5.4.2	計算条件	(185)
5.4.3	欠陥モデルの構造最適化	(185)
5.4.4	構造最適化後の結晶パラメータと全エネルギー	(191)
5.5	第 5 章のまとめ	(193)
5.5.1	陽イオン分布と格子定数の関係	(194)
5.5.2	構造空孔 (16c) に配置される陽イオン種	(196)
6	結言	(200)
6.1	β -SiC と MgAl ₂ O ₄ の点欠陥の挙動	(200)
6.1.1	結晶構造	(200)
6.1.2	結合性と点欠陥の安定性	(202)
6.1.3	有効な構造空孔数と点欠陥の蓄積	(203)
6.2	本研究のまとめ	(206)
6.3	本研究の独創性と今後の展望	(206)
	本論文の要旨	(209)
	本研究に関する発表論文等	(212)
	謝辞	(214)

第 1 章

緒言

1.1 原子力エネルギー

地球温暖化，エネルギー問題の難問を乗り越えるために，原子力発電は必要不可欠な基幹エネルギー源である．発電炉として世界の主要な炉型である軽水炉は，その長い運転実績により放射性物質の放出が周辺環境に与える影響も把握され，技術的にも成熟している．しかし，ウラン鉱石も限りがあり，確認されている埋蔵量は 459 万トン，現在の消費量でおよそ 85 年分である [1-1] (Fig. 1.1-1)．近年は中国やインドなどでの原子燃料の需要増加の見通しや，二次供給（解体核濃縮ウラン等）の減少によりウラン価格が急騰した [1-2]．原油と同様にウラン鉱山も偏在しており，今後もそれに伴う価格高騰があり得る．また，発展途上国の人口増加と生活レベルの向上および産業発展に伴うエネルギー需要によって，原子力プラントの新設が多く計画されているが，核不拡散の制約からウラン濃縮施設，再処理施設の是非など，エネルギーを自給する観点から発展途上国のプラント運営にあたっては技術面以外での問題が存在する．

一方，日本において話題を集める原子力分野の課題に，使用済燃料の最終処分問題がある．高レベル放射性廃棄物（HLW）は，使用済燃料を再処理しウラン，プルトニ

(2)

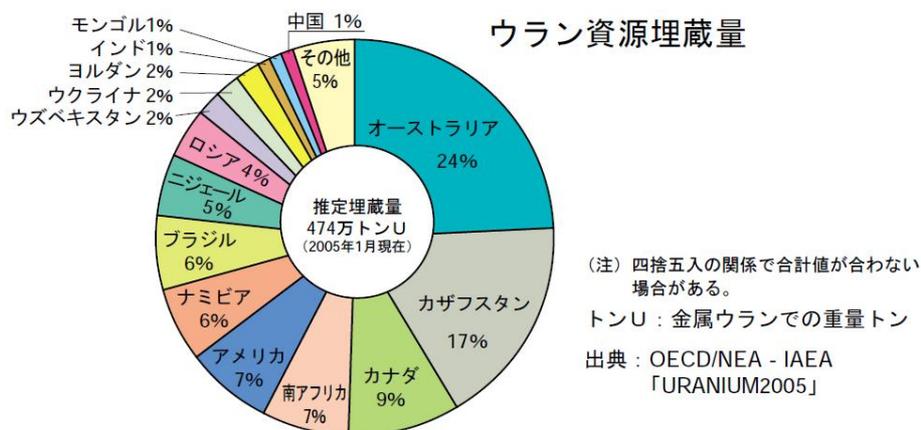


Fig. 1.1-1: ウラン資源の埋蔵量 [1-1]

ウムを回収した後の廃液で放射能の高い核分裂生成物が含まれる。日本ではHLWをガラス固化し地層に最終処分する計画が進められ、「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律」等の関係法令も整備されている。1tのウランを含むウラン燃料を1MTUと表し、核燃料1MTUから製造されるガラス固化体は約1.3本(約500kg)である[1-3]。ガラス固化体の放射能がウラン鉱石の放射能と同程度まで減衰するまでには数万年程度と試算されている[1-3-1-5]。埋設ではガラス固化体をオーバーパック(金属製容器)に収納し、その周りを緩衝材で覆うことが検討されている。オーバーパックにはガラス固化体と地下水との接触を阻止する機能が求められ、その期間はガラス固化体中の短半減期核種の放射能がある程度減衰するまでとされ、少なくとも1000年間とされている[1-3,1-6](Fig. 1.1-2)。緩衝材はオーバーパックと岩盤とを直接接触させないことで、ガラス固化体の早期破損を防ぐ機能、オーバーパックと地下水の接触を防ぐ機能、放射性核種が漏れだした場合にそれを化学的に吸着する機能、ガラス固化体からの発熱を周囲の岩盤に逃す機能など多くの機能が期待され、圧縮ベントナイトは現在の有力候補である[1-7]。このように工学的検証は着実に進められてはいるが、その候補地の選定は困難を極めており、現在に至っても目途は立っていない。

核融合炉は原子炉(核分裂炉)とともに製造段階、運転段階を通して温室効果ガスの排出量が小さいエネルギー源である。核融合炉は多くの高度技術を必要とするため、エネルギーの取り出しは核分裂炉と比較してコスト高となる可能性が高い。しかしながら、核融合炉は核反応の制御不能による重大事故のおそれが原理的にないことや、炉内に存在する可動性放射性物質の潜在的放射線リスクが核分裂炉に比べて非常に小さ

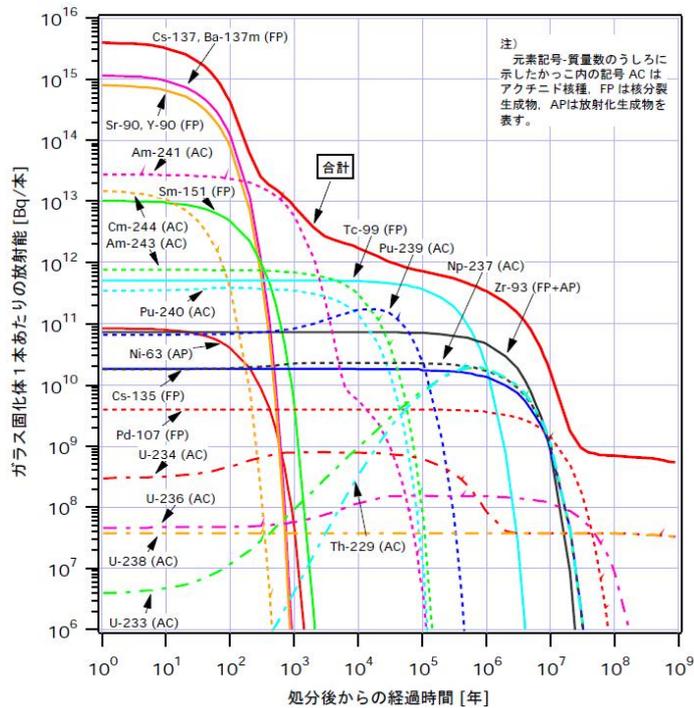


Fig. 1.1-2: ガラス固化体の放射能の経時変化 [1-3]

いこと、高レベル放射性廃棄物が生じないなどの魅力的な特徴を有している。このため、近郊立地の可能性や核不拡散問題に制約されないといった利点も考えられる。

核融合反応は、1932年に Cockcroft と Walton によって Li-H 反応から発見された。1938年には Bethe と Weizacker によって太陽エネルギーが水素の熱核融合反応によるものであることが解明された。以降、核融合は地上で太陽エネルギーを制御、利用する究極のエネルギー源として各国で研究開発が進められてきた。また、2005年6月に国際熱核融合実験炉 (ITER) の建設地がフランスのカダラッシュに決定し、2007年10月に ITER 国際核融合エネルギー機構が発足して ITER の建設が開始された。地上での核融合反応には重水素とトリチウム (三重水素) の反応が利用可能と考えられている。反応に使われる燃料の重水素は海水中に無尽蔵にあり、トリチウムはブランケット内のトリチウム増殖材 (Li 含有物) と中性子との反応により製造されるので、資源の偏在性はなく、安定な供給が確保できる。

核融合炉の実用化にはチャレンジすべき多くの課題があり、高度な技術を結集する ITER も実用化への通過点である。ITER では自己点火条件をクリアすること、長時間燃焼運転を実証すること、および核融合炉工学技術 (プラズマ閉じ込め用超伝導コイ

(4)

ル、プラズマ加熱用中性粒子加速器、同高周波加熱装置、保守用の遠隔ロボット等)の実証を目的としている [1-8]。ITER は実用規模のエネルギーを発生する最初の核融合炉になり、そこから得られる成果と経験は次の発電実証プラント (DEMO) の設計・建設に反映される計画である。

これからのエネルギー源は、経済性だけでなく環境保全性が重要視される。このため、資源量とその偏在性、使用にあたっての安全性と環境への影響、供給の安定性ならびにエネルギーセキュリティーなど、持続的発展の観点からエネルギー源が選択されていくことが考えられる。このような総合的な判断基準に対して、核融合エネルギーは実現性のある選択肢の一つとなると期待される。

1.2 セラミックス材料の中性子照射損傷

1.2.1 耐苛酷環境材料としてのセラミックス

セラミックスは、機械的性質、耐熱性、電気絶縁性、耐摩耗性、耐食性、軽量性といった特性をもつ。原子力分野では、ウラン燃料 (ペブル型燃料ではその被覆材も) や高温ガス炉の炉心構造材などの高温部材として使用されている。また、低原子番号で構成されるセラミックスは金属と比較して放射化しにくく、取り扱いやメンテナンスが容易となるため、使用済核燃料の分離核変換技術では、マイナーアクチニド (MA) および長寿命放射性核分裂生成物 (LLFP) の不活性母材として [1-9]、核融合炉では第一壁ブランケット構造材やダイバータ材料、各種電気絶縁材として期待されている。

実用を視野に入れた超高温ガス炉や核融合炉の設計では、温度条件が高く、高温域での金属材料の使用が困難であり、耐熱性に優れたセラミックス材料の採用が計画されている [1-10] (Fig. 1.2-1)。また、セラミックスは金属よりも軽量であるため、設備の大型化に対しても利点をもつ。開発課題には、破壊挙動が脆性的であること、熱伝導率が低いこと、加工・成形が難しいことが挙げられるが、高温強度、耐熱性および低放射化の要求に応える材料としてセラミックスへの期待は高い。しかしながら、セラミックスは原子炉材料として注目され始めてから日が浅く、使用実績も少ないことから金属材料と比べて照射データが少ない。実用に向けては材料の照射損傷評価が重要である。

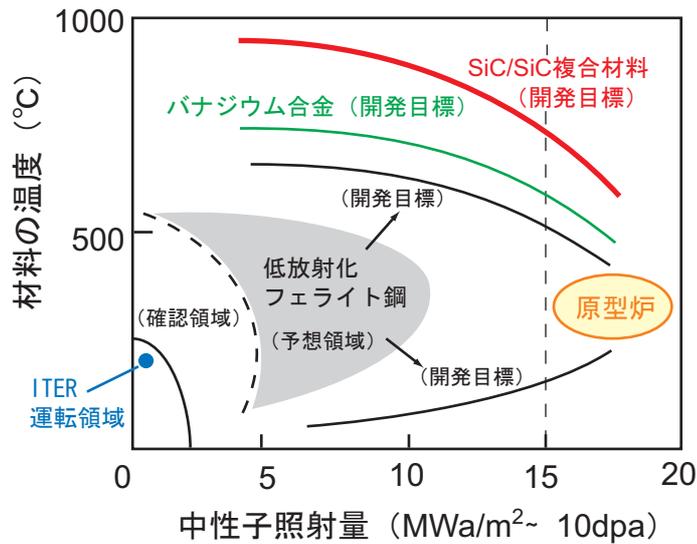


Fig. 1.2-1: 第一壁候補材の開発目標 [1-11]

1.2.2 照射欠陥と物性値の関係

金属材料，セラミックス材料の多くは結晶質であり，それらには多かれ少なかれ格子欠陥が内在し，製品の物性に影響を与えている．金属の塑性変形は転位の移動（すべり）により生じ，また転位が多く存在すると互いに移動を妨げて硬化する．半導体ではバンドギャップを調整するために不純物原子をドーピングしている．これらの物性は製品として出荷する前に検査，確認することができるが，照射環境下では使用中に材料の物性が時間（照射量）と共に変化していく．このため，照射環境が材料に及ぼす影響を知ることが安全管理において極めて重要である．一般に材料は中性子照射により各物性値が低下し，力学特性は脆化傾向を示し，熱伝導率や絶縁性は低下，スウェリング（体積膨張）が起こる．これは照射によりはじき出された原子による照射欠陥の形成および核変換による異種元素（特に希ガス）の生成が原因とされる．

1.2.2.1 照射欠陥の生成と回復

金属，セラミックス等の結晶質物質において，原子配列の規則性が乱れた部分を格子欠陥といい，点欠陥，転位（線欠陥），面欠陥および体積欠陥に分類される．点欠陥は最も単純な欠陥であり，空孔（空格子点），格子間原子，不純物原子やこれらが2つ以上隣り合った複合欠陥がある．転位は線状の原子配列の乱れで，刃状転位，らせん転位がある．面欠陥には積層欠陥，転位ループ（転位ループの周辺は転位により囲ま

(6)

れている), 双晶, 結晶粒界が挙げられる。体積欠陥には, ボイド, バブルなどがある。

格子欠陥は結晶の成長過程や外部応力による変形などで生成するが, 放射線の照射により生成する格子欠陥を特に照射欠陥とよんでいる。照射欠陥は, 入射粒子がターゲット原子の一つと衝突して原子がもとの位置からはじき出されることで生成する。この原子を1次はじき出し原子 (PKA: Primary Knock-on Atom) といい, PKA のエネルギーが大きい場合はPKA が入射粒子のように振る舞ってカスケード的なはじき出しを起こして格子間原子 (I) と空孔 (V) を高密度で生成する。カスケード領域では, I と V の密度が高いため, これらが再結合して消滅する頻度が高くなるが, それと同時に I または V 同士が集合して欠陥集合体を作る頻度も高くなる [1-12]。

点欠陥は材料を高温にすることで生成され, これを熱平衡点欠陥という。熱平衡欠陥の濃度は, ほぼ温度に対してのみ依存し温度が高くなると指数関数的に増大する [1-13]。これに対して照射により導入される点欠陥は, 熱平衡に関係なく導入され, すなわち欠陥濃度を熱的非平衡の状態にする。点欠陥濃度は熱平衡値に近づこうとするが, 点欠陥濃度が低下するためには, 点欠陥がその消滅点に向かい移動することが必要である。点欠陥の消滅はVI再結合と転位, 表面(粒界)やキャビティに吸収されるシンク消滅がある。このようにして照射欠陥が移動し消滅することを回復すると表現し, すなわち, 照射前の状態に戻ることを意味する。この移動で点欠陥は一つの平衡点から隣の平衡点に移行するためにポテンシャルエネルギーの山を越えなければならない。このエネルギーは移動エネルギーと呼ばれており, 点欠陥の消滅は移動エネルギー以上のエネルギーが与えられることが条件である。ある結晶を考えた場合, 移動エネルギーは欠陥種により異なり, 一般に空孔の方が格子間原子よりも高いエネルギーを必要とする。また, それぞれの欠陥の易動エネルギーは, 移動する方向によっても異なる。

1.2.2.2 中性子照射による材料のスウェリング

中性子照射によって格子間原子や空孔が生成すると, 周囲の格子は緩和され体積が増減する。その程度は結晶構造, 結合性, 欠陥原子によって異なる。ある結晶構造において原子1つのあたりが占める体積を V_a とし, 格子間原子および空孔による体積変化の割合を f_i および f_v とすると, N 個の原子からなる結晶中に n 個のフレンケル対ができた場合の体積変化率は

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{n(f_i + f_v)V_a}{NV_a} = \frac{n}{N(f_i + f_v)} \quad (1.1)$$

となる．長さ変化の割合は， $\Delta V/V$ が非常に小さいとき，スウェリングが等方的に起こると仮定して，

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{1/3} \simeq \frac{1}{3} \frac{n}{N(f_i + f_v)} \quad (1.2)$$

で表される．金属や共有結合性のセラミックス（ダイヤモンドや SiC 等）では，一般に $f_v < 1 < f_i$ であり，空孔が導入されると体積は減少し，格子間原子の導入により増加する．一方，イオン結合性のセラミックスでは $1 < f_v \ll f_i$ の関係を示すことが多い [1-14]．イオン結合では正負イオンが交互に結合しており（陽イオンの周辺には陰イオンが配置される），空孔が導入されるとその周囲の同種イオンが反発するためである．格子間原子も正負イオン結合の間に入り込むので同種イオンと隣接し，増加の割合が大きくなる．

1.2.2.3 材料の力学特性に及ぼす中性子照射の影響

材料の力学特性の1つである強度特性は，応力 - 歪み曲線で記述される（Fig. 1.2-2）．材料の破壊挙動は脆性破壊と延性破壊があり，一般的にセラミックスは前者，金属は後者の挙動を示す．脆性破壊は塑性変形することなく破壊に至る様式で，延性破壊は塑性変形後に破壊に至る．塑性変形は転位が特定の結晶面に這ることにより起こるが，照射により生成した点欠陥および点欠陥集合体が転位の移動を妨げるため，照射損傷により一般に降伏応力が上昇（照射硬化）し，延性が低下（照射脆化）する．ただし，セラミックスでは塑性変形そのものが起こりにくいため，照射脆化の研究は少ない．

低温では金属材料も脆性挙動を示し，この境界となる温度を延性 - 脆性遷移温度 (DBTT: Ductile-Brittle Transition Temperature) という．照射損傷を受けるとより高温まで脆性挙動を示すようになり，すなわち DBTT が上昇する．軽水型原子炉容器の使用温度は約 300°C であり，この温度で脆性傾向を示すことはないが，DBTT が上昇してくると，炉心冷却工程で材料が脆性的になることがあり得る（Fig. 1.2-3）．この状態で降伏応力に到達すると，材料は這る（変形する）ことなく破壊に至るので，使用温度と DBTT の上昇程度を把握しておくことは極めて重要である．

(8)

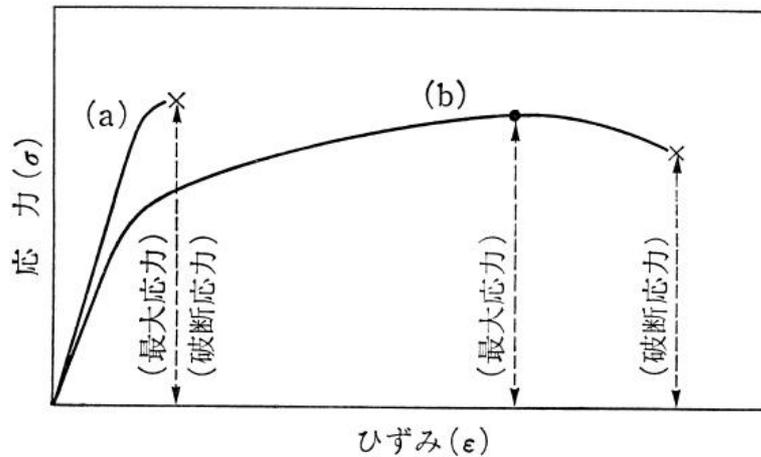


Fig. 1.2-2: 公称応力 - ひずみ曲線の模式図 (a) 脆性破壊および (b) 延性破壊 [1-14]

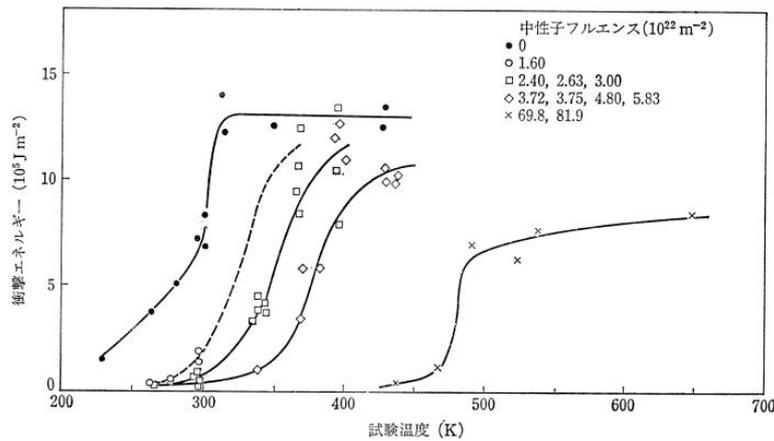


Fig. 1.2-3: 中性子照射による圧力容器用鋼材の延性 - 脆性遷移温度の上昇 [1-14]

1.2.2.4 材料の熱伝導率に及ぼす中性子照射の影響

絶縁材料の熱伝導の程度を表す熱伝導率 κ は、熱拡散率 β と

$$\kappa = \beta \rho C \quad (1.3)$$

の関係にある。ここで、 ρ は物質の密度、 C は比熱である。中性子の照射によってセラミックスの熱伝導率は著しく低下する。これは照射によって導入された点欠陥およびその集合体によるフォノン散乱効果と考えられている。熱の伝達には電子と格子振動があり、絶縁体であるセラミックスの熱は格子振動により伝達される。格子振動は調和振動子の形に近似でき振動モードが離散的であることに着目し、これを量子化したものがフォノンである。すなわち、格子振動（波）を一定のエネルギーをもって運動

する粒子（フォノン）として考える．フォノンによる熱の伝導を考えた場合，熱伝導率 κ は

$$\kappa = \frac{Cvl}{3} \quad (1.4)$$

で表される．ここで， v と l はそれぞれフォノンの速度と平均自由行程である．フォノンの速度 v は物質中の音速と等しく，温度にはほとんど依存しない．平均自由行程 l は，フォノン同士の相互作用（ウムクラップ過程）や点欠陥，転位による散乱，結晶粒界での散乱の影響を受ける．照射による熱伝導率の低下は，照射欠陥によるフォノン散乱でフォノンの平均自由行程が小さくなった結果と説明される．

核融合炉ブランケットは核融合反応により発生した熱を取りだし，冷却材に伝熱する役目を果たすため，熱伝導率の低下は構造材に要求される機能に直接影響を及ぼす．

1.2.2.5 材料の電気絶縁性に及ぼす中性子照射の影響

電気伝導は電荷の担体である自由電子や正孔（ホール）が移動することにより生じる．ほとんどのセラミックスは，これら担体の密度が極めて低いため絶縁体の性質を示す．絶縁体に放射線を照射すると価電子帯の電子がバンドギャップを越えて伝導帯に励起され，その電子やホールの移動によって電気伝導を誘起する．これを照射誘起電気伝導（RIC: Radiation Induced Conductivity）という．RIC は照射線量率とともに増加する [1-15]．RIC の効果は低温域で支配的であり，材料にもよるがおよそ 500°C 以上では結晶自体の熱励起による電荷キャリアの増大や結晶粒界における漏れ電流の温度依存性が支配的になる [1-16]．

一方，酸化物絶縁結晶に電場をかけながら放射線を照射すると，電気伝導度が極端に増加し，不可逆的な絶縁劣化が起こる．この現象は照射誘起電気絶縁劣化（RIED: Radiation Induced Electrical Degradation）効果と呼ばれる．照射後も電気伝導度は完全には回復せず，これは照射と電場の同時効果で金属コロイドが生成することによるとされている [1-17]．RIED は，はじき出し損傷，電子励起および電場が同時に存在し，点欠陥が適度に移動できる温度で誘起される．

1.2.3 照射欠陥の構造解析と計算シミュレーション

このように，格子欠陥は材料の様々な物性値に影響を及ぼす．各材料における影響の程度は，欠陥濃度や欠陥種により変化するため，物性値の測定から材料中に導入さ

れた欠陥の濃度や種類を知ることが可能である．Table 1.2-1 に材料の中性子照射損傷の研究で用いられている分析法とその特徴をまとめた．

これらの測定を複合的に用いることで欠陥の種類を限定することができる．しかし，欠陥種の特定は容易ではない．その補完として計算シミュレーションを用いる方法がある．第一原理計算は，原子種と原子座標のみの情報から，理論計算に基づいて物理量を計算する．欠陥モデルから非経験的に物性値を出力できるため，実験値と照らし合わせることで，欠陥構造を間接的に評価することが可能である．

Table 1.2-1: 欠陥の分析法（装置）とその特徴

分析法または装置	測定する物性値	特徴
透過型電子顕微鏡	原子配列	欠陥構造を直接見ることができる．
陽電子消滅	陽電子寿命	空孔型欠陥の検出ができる．欠陥種により陽電子の寿命が異なる．
電子スピン共鳴	マイクロ波の吸収強度，磁場	吸収強度から電子スピンの濃度が，磁場の強さから電子スピンの状態がわかる．欠陥の同定，定量．
X 線光電子分光	光電子スペクトル	光電効果により検出した光電子のスペクトルから，原子および分子の結合状態を知ることができる．欠陥の同定．
特性 X 線回折	格子定数，半値幅	結晶格子のスウェリング，結晶歪みや結晶子サイズを高精度に測定できる．
フォトルミネッセンス	分光スペクトル	不純物や欠陥に起因した発光の強度分布からバンド構造や格子欠陥を評価する．半導体材料で用いられている．
レーザーフラッシュ法	熱拡散率，比熱	熱拡散率の変化から間接的に点欠陥（主に空孔）の濃度が推定できる．
アニール試験	各物性値	試料を焼鈍し，各物性値の変化を測定する．欠陥の回復ステージや活性化エネルギーがわかる．

1.3 セラミックスの中性子照射損傷に関する既往の研究

Table 1.3-1 に核融合炉での使用が期待されているセラミックスの例をその使用環境とともに示す．要求される特性は用途に応じて異なるが，全般に中性子照射に対する耐性が要求され，核融合炉の構成材として利用するためには中性子照射前の物性だけでなく，照射後の性質をよく知る必要がある．以下では，本研究で用いる炭化ケイ素とスピネルの既往の研究について概略を示した．

Table 1.3-1: 核融合炉関連セラミックス [1-18]

分類	用途	放射線照射量 [n/m ²]	使用温度	要求される特性	候補材料
低Z材料	第一壁およびその周辺（リミター，ダイバータ）材料	10 ²⁵ ~ 10 ²⁶	壁温度 < 1300K	低Z，耐熱応力 耐放射線性 耐エロージョン	C，SiC，TiC コーティング， SiC _f /SiC，CFC
電気絶縁材料	トラス構造絶縁体 中性ビームインジェクター用絶縁体 RF加熱用窓材 超伝導材用絶縁体	10 ²⁵ ~ 10 ²⁶ 10 ¹⁴ ~ 10 ¹⁶ 10 ¹⁹ 10 ²² 10 ⁷ Gy(γ線)	ブランケット温度 ~ 500K 800 ~ 1000K 4.2K	耐放射線性 絶縁耐力 絶縁抵抗 金属との接合性 低誘電損失 耐熱応力 耐放射線性	MgAl ₂ O ₄ ，MgO Al ₂ O ₃ ，Si ₃ N ₄ ， 結晶化ガラス BeO，Al ₂ O ₃ ， diamond，Si ₃ N ₄ ガラス繊維強化 エポキシ
光関連材料	プラズマ計測制御用窓材 光信号の伝送光変換素子（発・受光素子）	10 ²⁵ ~ 10 ²⁶	壁温度 常温 常温	耐放射線性 透光性 耐放射線性 導光性 耐放射線性	石英，サファイア， 鉛ガラス ガラスファイバ AlGaAs，InGaAs， SiGe などセラミックス系新材料
トリチウム増殖用	トリチウムの増殖 中性子増倍材	10 ²⁵ ~ 10 ²⁶	ブランケット温度 ブランケット温度	高トリチウム増殖， 遮蔽，発熱， 中性子増倍	Li ₂ O，LiAlO ₂ ， Li ₂ SiO ₃ ，Li ₈ ZrO ₆ BeO
電解質材料	トリチウム水蒸気の電解		< 1100K	イオン導電性， 耐久性	安定化ジルコニア

(12)

1.3.1 炭化ケイ素の中性子照射損傷に関する既往の研究

1.3.1.1 スウェリング

炭化ケイ素のスウェリングは、中性子照射量の増加とともに大きくなるが、1000°C以下では照射量 $10^{25}/\text{m}^2$ 程度で飽和する。また照射温度に対しては、温度の上昇に伴いスウェリング量は小さくなる。これは、欠陥の生成速度に比べて、生成した欠陥が移動、拡散により再結合して消滅する速度が大きいと考えられている [1-19]。しかし、照射温度が1000°C以上では、空孔の拡散によって集合体（ポイド）を形成し、巨視的寸法のスウェリングは再び増加する。炭化ケイ素のスウェリングについては、第4章で詳しくまとめている。

1.3.1.2 機械的特性変化

炭化ケイ素の破壊強度はその製法に大きく影響する。Table 1.3-2 に製法の異なる SiC について中性子照射による曲げ強度の変化を示した。反応焼結法で作製した SiC は、SiC の他に第2相として Si を多量に含有するため、中性子照射による両相のスウェリングの程度の差から発生した亀裂により強度が低下する [1-20]。また、ホウ素を焼結助剤とした常圧焼結 SiC は照射による核変換で He を生成する。このため、高温では粒界に沿って He バブルが多量に形成され、その強度は著しく低下する [1-21]。一方、He を生成する元素を含まない焼結助剤を用いてホットプレス (HP) 焼結した SiC [1-22] や CVD-SiC [1-23] では強度の低下は見られない。

Table 1.3-2: 製法の異なる SiC の中性子照射による曲げ強度 (4点曲げ) の変化の比較

製法	照射量 [n/m^2]	照射温度 [°C]	曲げ強度 [MPa]		Ref.
			照射前	照射後	
反応焼結	1.1×10^{24}	400	340	170	[1-20]
常圧焼結	2×10^{24}	25	270	200	[1-21]
HP 焼結	6.0×10^{24}	650	360	390	[1-22]
CVD	1.9×10^{26}	740	470	470	[1-23]

1.3.1.3 熱的特性変化

未照射 SiC の熱伝導率の値はその製法によって異なるが、温度が高くなると格子振動が激しくなってフォノンの平均自由行程が短くなるため、どの製法においても熱伝導率は $1/T$ に従って低下する。中性子照射後は試料の種類によらず熱拡散率がほとんど同じ値まで減少して、温度が上昇しても熱拡散率はほとんど変化しないことが報告されている (Fig. 1.3-1) [1-24]。また、CVD-SiC についても同様の変化が報告されている (Fig. 1.3-2) [1-25]。

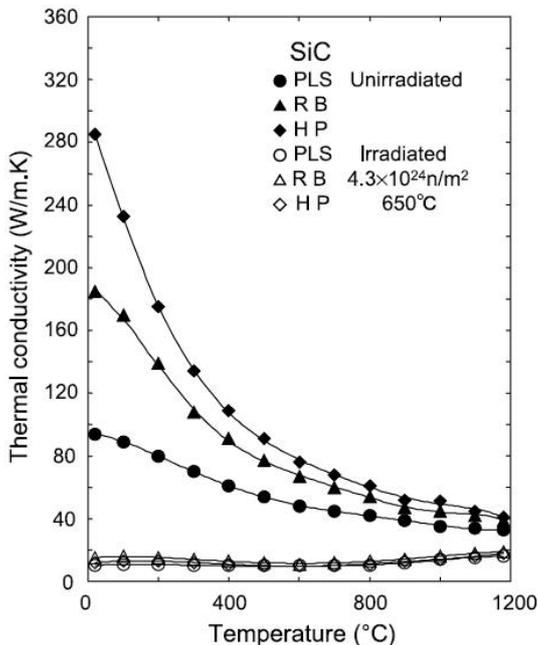


Fig. 1.3-1: 製法の異なる SiC の中性子照射による熱伝導率の変化の比較 [1-24]

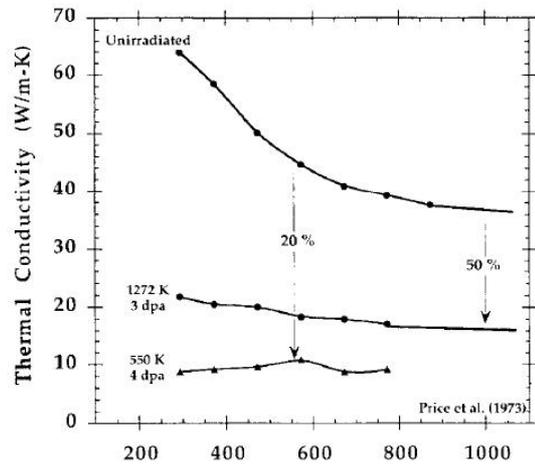


Fig. 1.3-2: CVD-SiC の中性子照射による熱伝導率の変化 [1-25]

1.3.2 スピネルの中性子照射損傷に関する既往の研究

1.3.2.1 スウェリング

スピネルは比較的高い温度で照射した場合、スウェリングをほとんど起こさない材料として知られている。Table 1.3-3 に中性子を照射した酸化物系セラミックスのスウェリングについて示す。アルミナ (Al_2O_3) は、酸化物系セラミックスの中では比較的研究が多く、スウェリングはスピネルと比較して大きい。アルミナのスウェリングは、TEM 観察から格子間型の転位ループが形成と、異方的スウェリングによる粒界クラック生

成が原因であると考えられている [1-26] . 対して , スピネルの低スウェリング特性はスピネルの結晶構造が複雑で転位ループの生成が困難であること . それにより , はじき出された格子間原子のほとんどがスピネル内の構造空孔と再結合するためと考えられている [1-26] . 多結晶スピネルのスウェリングが単結晶のスウェリングと比較して大きいことは , 多結晶体では粒界に微細なボイドが偏在するためである .

また収縮が起きているものは Mg , Al 原子の再配列によると考えられている [1-27,1-29] . Mg , Al 原子の再配列については , 様々な方法により測定が行われている . 中性子を照射したスピネルについて , 中性子回折法 , 核磁気共鳴法 (NMR) により , また , 電子線を照射したスピネルについて ALCHEMI 法により原子の再配列が確認されており , この内容に関しては第 5 章で詳しく述べる .

Table 1.3-3: 中性子照射した酸化物セラミックスのスウェリングおよび熱拡散率の変化 [1-30]

物質名	結晶性 *	スウェリング (vol%)	熱拡散減少率 (%)
Al ₂ O ₃	SC(0001)	1.6	45
Al ₂ O ₃	SC($\bar{1}012$)	1.6	45
Al ₂ O ₃	PC	1.9	53
MgAl ₂ O ₃	SC	0.1	8
MgAl ₂ O ₃	PC	0.3	45
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	SC	0.0	62
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	PC	0.2	54
Y ₂ O ₃	PC	0.1	24
Y ₂ O ₃ -1ZrO ₂	PC	0.3	33

(中性子照射量: 2.8×10^{25} n/m²(E > 0.1MeV) , 照射温度:742°C)

* SC:Single Crystal, PC:Polycrystal

1.3.2.2 機械的特性変化

Table 1.3-4 に示すようにスピネルは中性子照射により強度が増加することが知られている [1-31] . また , 単結晶では 652 および 827°C での重照射 (2×10^{26} n/m², E > 0.1MeV)

において破壊靱性がわずかに増加した [1-32] . TEM 観察ではボイドが見られなかったことから , これらの変化の原因は転位ループ周辺の歪領域や極微細な亀裂先端部のジョグにより , 亀裂の伝播が妨げられたと考えられている . あるいはもともと存在した傷の先端が中性子照射により丸くなったためと考えられている [1-29] . 多結晶スピネルの強度増加が単結晶スピネルのそれよりも小さいことから , 粒界での損傷効果は有害であることが示唆される . これは多結晶体で粒界近傍に密集して観察される微小な欠陥 (ループと思われる) によると考えられている [1-29] .

また , 中性子照射による単結晶スピネルのビッカース硬さへの影響が報告されている [1-33] . これによると , 照射温度 100°C , 照射量 $8.3 \times 10^{22}\text{n}/\text{m}^2$ ($E > 1.0\text{MeV}$) の試料の硬さは未照射試料のそれに比べて , 20 ~ 30% 上昇していることが分かった . 一方 , 照射温度 470°C , 照射量 $2.4 \times 10^{24}\text{n}/\text{m}^2$ ($E > 1.0\text{MeV}$) の試料の硬さは照射前に比べてほとんど変化していない . この各照射試料の硬さの増加量とこのときの各々のスウェリングの大きさとが比例しており , アニールを施すと , 硬さの減少はスウェリングの回復と似た挙動を示した . このことから , 硬さ (硬化) に影響を及ぼす欠陥の大部分はスウェリングを起こす欠陥と同じであると結論付けている .

1.3.2.3 熱的特性変化

Table 1.3-3 にスピネルおよびその他のセラミックスについて報告されている中性子照射による熱拡散率の変化を示す . 単結晶スピネルでは熱拡散率の低下は 8% と小さい . 一方 , その他の単結晶セラミックスは大きく熱拡散率が低下している . 多結晶体は , いずれの化合物も中性子照射により熱拡散率が大きく低下している . 熱拡散率は孤立した点欠陥の存在に敏感であることから , スピネルでは熱拡散率の低下が比較的小さく , 中性子照射による点欠陥の生成が極めて少ないと考えられている [1-26] .

Table 1.3-4: 中性子照射したスピネル (MgAl_2O_4) の強度変化のまとめ

結晶性 * (入手元 †)	照射量 ($E > 0.1\text{MeV}$) [n/m^2]	照射温度 [$^{\circ}\text{C}$]	強度増加 [%]	文献
SC (A)	2.2×10^{26}	412	0.05	[1-29]
SC (A)	2.2×10^{26}	542	-0.11	[1-29]
PC (D)	2×10^{26}	387	-0.316	[1-27]
PC (C)	$2.1 \times 10^{26*}$	157	0.8	[1-28]
PC (D)	2.2×10^{26}	407	-0.19	[1-29]
PC (E)	2.2×10^{26}	407	-0.39	[1-29]
PC (D)	2.2×10^{26}	542	-0.35	[1-29]
PC (E)	2.2×10^{26}	542	-0.31	[1-29]

* SC:Single Crystal, PC:Polycrystal

† A:Linde Division, B:Reaction sintered, C:American Lava

D:Ceradyne,Inc., E:Coors Porcelain

* 照射量 $E > 0.2\text{MeV}$

1.4 本研究の目的

核融合炉研究のロードマップでは、2040年頃には発電実証炉の運転が計画されている (Fig. 1.4-1) [1-34, 1-35]。建設に10年と考えると、2030年までに発電実証炉の工学設計が検討される必要がある。しかし、ITERの運転開始予定が2010年後半であり、工学設計開始時には14MeVの中性子照射データはほとんどないと予想される。そのため、原子炉照射や模擬照射実験による照射効果の理解、および計算シミュレーションによる照射効果の予測が設計にあたって重要視されている [1-36]。

照射効果は放射線の照射が材料の物性値に及ぼす影響であり、一般に放射線の種類、照射量、照射温度により変化することが知られている。それらは主に照射欠陥の生成に起因すると考えられているが、形成される照射欠陥と照射条件および材料への影響（照射効果）の関係は、原子炉での使用実績や照射データが豊富な一部の金属材料（オーステナイト鋼など）を除いて、十分に理解されてはいない。これらの関係を明らかにし、照射条件から材料中に形成される欠陥種が予測されれば、さらに照射による物性値への影響の予測が可能と考えられる。このように、照射欠陥の形成メカニズムを理解することは、核融合炉の工学設計を推し進めるために極めて重要である。

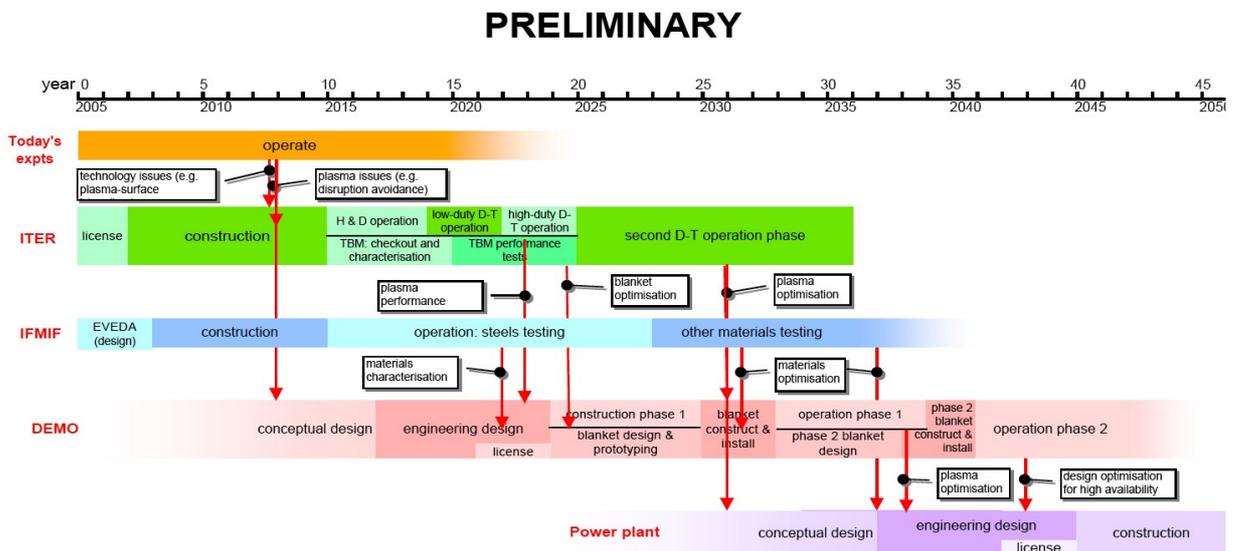


Fig. 1.4-1: 実用化を目指した核融合研究開発のロードマップ [1-34]

これらの背景を踏まえて、本研究では核融合炉材料の候補である炭化ケイ素 (SiC) とスピネル ($MgAl_2O_4$) について、原子炉での高速中性子照射試験を実施した。炭化ケイ

素は、機械的性質、熱伝導性、低放射化性、低スパッタ性に優れ、核融合炉の第一壁材やブランケット構造材として期待されている。スピネルは、電気絶縁材料や耐火レンガ構成材として知られている。また、中性子照射に優れた耐性を示し、比較的高い温度で照射された場合、スウェリングをほとんど起こさないと報告されている。このため、核融合炉ダイバータ等の高照射場の絶縁材料として期待されている。

これら核融合炉の候補セラミックスも、近年では比較的広い範囲の照射条件において照射損傷の研究報告が見られるようになり、照射条件と材料の照射効果との関係が明らかになりつつある。しかしながら、照射条件と結晶中に導入される欠陥種の関係や、それらの欠陥種が材料の物性値に及ぼす影響はよく分かっていない。

そこで本研究では、中性子照射された炭化ケイ素およびスピネルの微構造解析と、点欠陥を導入した結晶モデルの計算シミュレーションの比較より、材料中に導入された照射欠陥種を明らかにすることを目的とした。はじめに、中性子照射後の炭化ケイ素およびスピネルの微構造を調べるため、透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光装置による微構造観察と微小領域の分析、X 線回折測定による結晶構造解析、および等時アニール試験を行い、炭化ケイ素は照射条件による影響を、スピネルは材料組成比による影響を検討した。次いで、欠陥が材料の物性値に及ぼす影響を調べるため、点欠陥を含む炭化ケイ素およびスピネルの結晶モデルを作成し、分子軌道法と密度汎関数法による第一原理計算を行い、計算結果と測定結果の比較から結晶内に形成される欠陥構造を推定した。

以下に本論文の構成を示す。

第 1 章「緒言」では、セラミックス材料に中性子照射が及ぼす影響、炭化ケイ素およびスピネルの中性子照射損傷に関する既往の研究、ならびに本研究の目的について述べた。

第 2 章「試料調整・実験方法」では、本研究で用いた炭化ケイ素試料、スピネル試料の調整と中性子照射実験の概要について記し、照射後に行った実験について、その原理と実際の方法・手順についてまとめた。

第 3 章「計算シミュレーション」では、材料研究でよく使用されている計算方法とその有効性について記し、本研究で使用した分子軌道法および密度汎関数法の基本原理と、実際の計算手順を示した。

第 4 章「炭化ケイ素の中性子照射損傷の解析」では、4 種類の照射条件下で中性子照射した SiC の照射後およびアニール後の微構造の変化と X 線回折 (XRD) パターンの

変化を観察，測定した．TEM 観察用に調整した照射 SiC 試料を XRD 測定と同じ細かいステップ（50°C 毎）で高温アニールを行った．さらに，SiC の点欠陥モデルの第一原理計算から XRD パターンのシミュレーションを行い，実験結果と計算結果を比較することで，中性子照射下で形成される欠陥の種類を検討した．

第 5 章「スピネルの中性子照射損傷の解析」では，異なる組成のスピネルを同一条件下で中性子照射し，照射後およびアニール後の陽イオン分布を測定し，スピネルの中性子照射損傷に及ぼす非化学量論組成の影響を検討した．また，第一原理計算によりスピネル結晶中の安定な陽イオン配置を検討した．

第 6 章「結言」では，各章の研究結果から照射効果に及ぼす原子の結合性の違いについて考察し，本研究で得られた成果を要約した．

参考文献

- [1-1] 電気事業連合会 HP, 日本の原子力, <http://www.fepc-atomic.jp/index.html> 出典: 原子力ポケットブック 2007年版/URANIUM2005
- [1-2] 「平成 19 年版 原子力白書 (第 3 章)」原子力委員会, (2008.03).
- [1-3] 「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ - 総論レポート (第 1 章)」, 核燃料サイクル開発機構, (1999).
- [1-4] 原子力バックエンド対策専門部会報告書「超寿命核種の分離変換技術に関する研究開発の現状と今後の進め方」, 原子力委員会, (2000.03).
- [1-5] 石井保, Energy Review, 4 (2006) 12-15.
- [1-6] 北山一美, 油井三和, 日本原子力学会誌, 45 (2003) 33-43.
- [1-7] 「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 地層処分研究開発第 2 次取りまとめ 分冊 2 地層処分の工学技術 (第 2 章)」, 核燃料サイクル開発機構, (1999a).
- [1-8] 国際熱核融合実験炉 ITER ウェブサイト, <http://www.naka.jaea.go.jp/ITER/index.html>
- [1-9] 大井川宏之, 西原健司, 湊和生, 木村貴海, 荒井康夫, 森田泰波, 中山真一, 片倉純一, JAERI-Review 2005-43 (2005).
- [1-10] 大橋一孝, 西原哲夫, 國富一彦, 中野正明, 田沢勇次郎, 岡本太志, 日本原子力学会和文論文誌, 7 (2008) 32.
- [1-11] 核融合エネルギーの技術的実現性計画の拡がりと裾野としての基礎研究に関する報告書, 原子力委員会核融合会議開発戦略検討分科会, (2000).
- [1-12] 實川資朗, J. Plasma Fusion Res., 84 (2008) 253.
- [1-13] 石野榮, 「照射損傷」, 東京大学出版会 (1979).
- [1-14] 依田連平 編集, 「照射効果と材料」, 裳華房 (1994).
- [1-15] G. P. Pells, Rad. Effects, 97 (1986) 199.
- [1-16] 田中照也, 室賀健夫, 四 樹男, 土屋文, 鳴井 , 西谷健夫, 飯田敏行, 佐藤文信, 池田稔治, 鈴木晶大, J. Plasma Fusion Res. 83 (2007) 391.
- [1-17] E. R. Hodgson, J. Nucl. Mater., 179-181 (1991) 383.
- [1-18] 日本セラミックス協会 編, セラミックス工学ハンドブック【第 2 版】[応用] (第 12 編), 技報堂出版 (2002).
- [1-19] 宮崎広行, 平成 8 年度学位論文, 東京工業大学 (1997).

- [1-20] R. B. Matthews, J. Nucl. Mater., 51 (1974) 203.
- [1-21] K. Sasaki, T. Yano, T. Maruyama and T. Iseki, J. Nucl. Mater., 179-181 (1991) 1630.
- [1-22] T. Iseki, T. Maruyama, T. Yano, T. Suzuki and T. Mori, J. Nucl. Mater., 170 (1990) 95.
- [1-23] R. J. Price and G. R. Hopkins, J. Nucl. Mater., 108-109 (1993) 249.
- [1-24] 矢野豊彦, までりあ, 33 (1994) 1369.
- [1-25] L.L. Snead, R.H. Jones, A. Kohyama and P. Fenici, J. Nucl. Mater., 233-237 (1996) A26.
- [1-26] F.W. Clinard, Jr., G.F. Hurley and L.W. Hobbs, J. Nucl. Mater., 108-109 (1982) 655.
- [1-27] D.S. Tucker, T. Zocco, C.D. Kise and J.C. Kennedy, J. Nucl. Mater., 141-143 (1968) 401.
- [1-28] G.F. Hurley, J.C. Kennedy, F.W. Clinard, Jr., R.A. Youngman and W.A. McDonell. J. Nucl. Mater., 103-104 (1981) 761.
- [1-29] F.W. Clinard, Jr., G.F. Hurley, L.W. Hobbs, D.L. Rohr and G.F. Youngman, J. Nucl. Mater., 122-123 (1984) 1386.
- [1-30] G.F. Hurley and J.M. Bunch, J. Nucl. Mater., 59 (1980) 456.
- [1-31] 宗宮重行, 耐火物における状態図の応用, 窯業協会 (1968).
- [1-32] F.W. Clinard, Jr., G.F. Hurley, R.A. Youngman and L.W. Hobbs, J. Nucl. Mater., 133-134 (1985) 701.
- [1-33] H. Suematsu, T. Iseki, T. Yano, Y. Saito, T. Suzuki, T. Mori, J. Am. Ceram., 75 (1992) 1742.
- [1-34] Beyond ITER, ITER website (<http://www.iter.org/Future-beyond.htm>) (2005).
- [1-35] 二宮博正, 久保博孝, 秋場真人, 日本原子力学会誌, 50 (2008) 500.
- [1-36] 野澤貴史, 谷川博康, 「材料シミュレーションにおける課題と取り組み」核融合エネルギーフォーラム発表資料 (2008.03.11).

第 2 章

試料調製・実験方法

本章では，格子定数測定，TEM 観察，EDS 分析および等時アニール試験に使用した β -SiC と $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 試料の調整方法，中性子照射条件について，ならびに実験方法と実験装置の原理と特性について記す．

2.1 被照射試料の調製

2.1.1 β -SiC 試料の調製

研究に用いた β -SiC は，新日本製鐵（株）においてホットプレス法により作製されたものであり，旧 JNC：核燃料サイクル開発機構（現 日本原子力研究開発機構）より提供された．組成は， β -SiC > 99 wt%， Al_2O_3 < 1 wt% であり，合成に使用した原料粉末の純度は，SiC 98% (impurities; SiO_2 , free Si, free C), Al_2O_3 99.99% と旧 JNC より報告されている． Al_2O_3 の不純物は Fe (0.0010 wt%), Ca (0.0008 wt%), Mg (0.0004 wt%), Ti (0.0097 wt%) および Si (0.0020 wt%) と報告されている．SiC の不純物の詳細は不明である．

2.1.2 MgO·nAl₂O₃ 試料の調製

スピネル (MgO·nAl₂O₃) は本研究室にて作製した [2-1]。試料は、出発原料の MgO 粉末 (岩谷化学工業 (株) MH-30) と Al₂O₃ 粉末 (同社 RM-30) を各々 900°C, 1400°C で 2 時間仮焼し, n = 1.00, 1.01, 1.10 および 1.50 に調製後, ホットプレス法により, 1500°C, 38 MPa (Ar flow) の条件で焼結された。ホットプレス焼結後, 空气中で再加熱した。各試料は EDTA 滴定法により組成比 n を分析し, n = 1.00, 1.01, 1.10 および 1.48 であることが確認されている。なお, 分析は旧セイミケミカル (株) 環境分析センター (現 AGC セイミケミカル (株)) に依頼して行った。

2.2 中性子照射試験

2.2.1 β-SiC の中性子照射条件

β-SiC の中性子照射試験は, 高速増殖実験炉「常陽 (Mk-II 炉心)」にて 1992-1993 年 (第 24 ~ 27 照射サイクル) にかけて実施された。Fig. 2.2-1 に常陽の運転履歴を, Fig. 2.2-2 に Mk-II 炉心の模式図を示した。試料は照射リグ CMIR-4 (Core Materials Irradiation Rig: Fig. 2.2-5) 内で装荷位置 1A1 にて照射され, 運転中の全中性子束は 4.5×10^{19} n/m²·s, 高速中性子束は 3.2×10^{19} n/m²·s (E > 0.1 MeV) であった [2-2]。Mk-II 炉心燃料域での中性子スペクトルを Fig. 2.2-3 に, Mk-II 炉心の軸方向および径方向の中性子束分布を Fig. 2.2-4 に示した。試料は炉心のほぼ中心で照射されている。

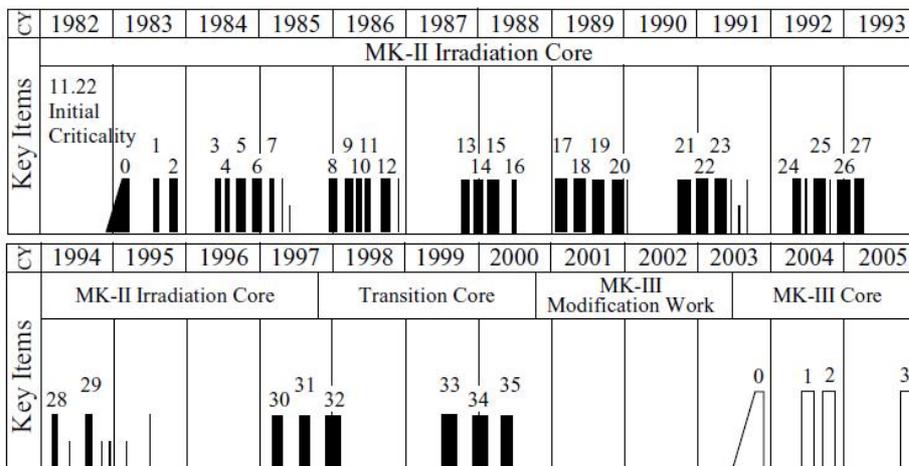


Fig. 2.2-1: 常陽の運転履歴 [2-2]

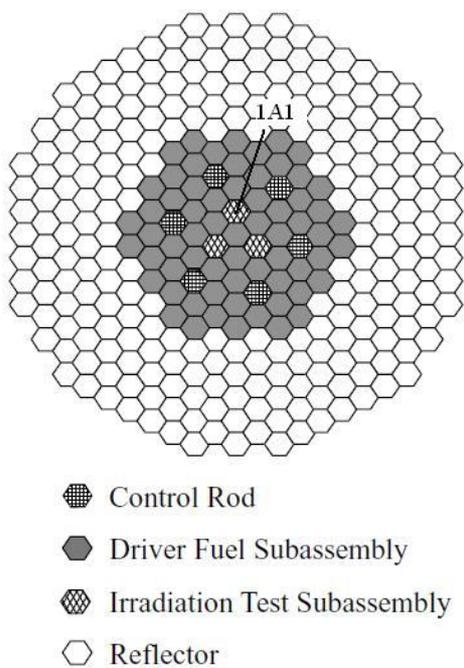


Fig. 2.2-2: 常陽 Mk-II 炉心の模式図 [2-2]

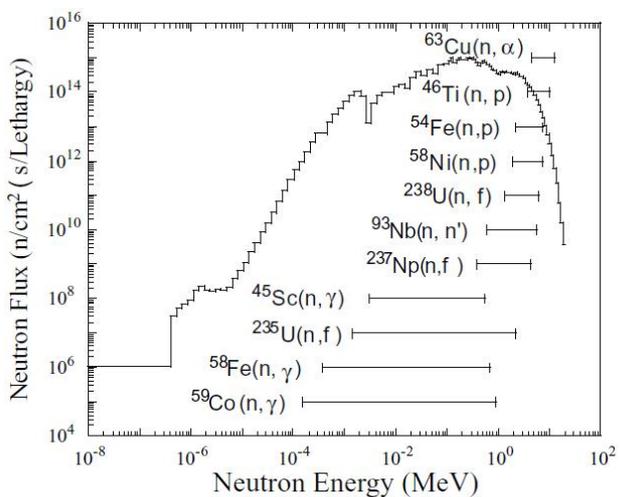


Fig. 2.2-3: 常陽 Mk-II 炉心の燃料域における中性子スペクトル [2-2]

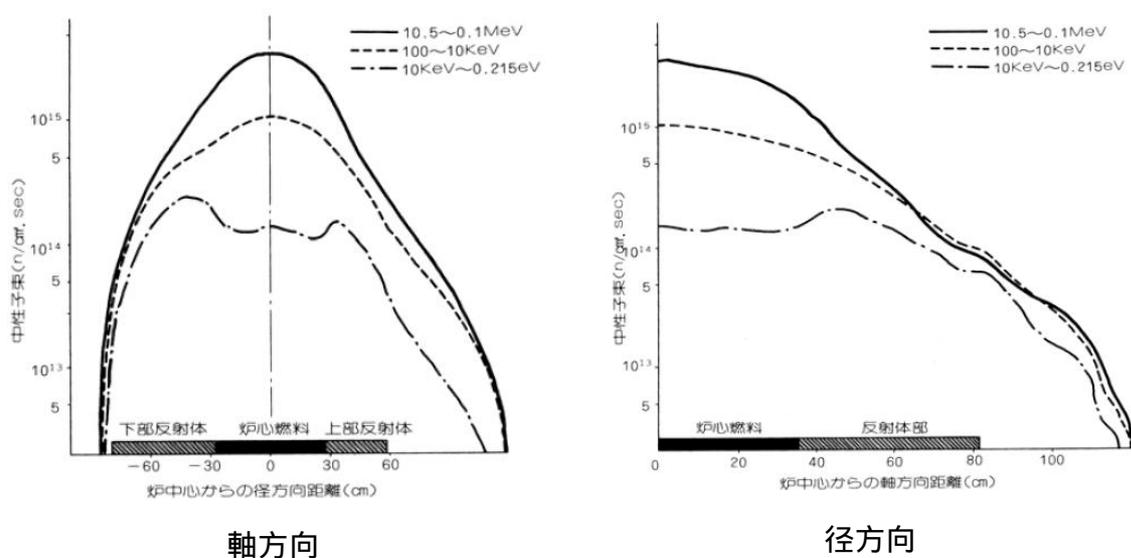


Fig. 2.2-4: 常陽 Mk-II 炉心の軸方向および径方向の中性子束分布

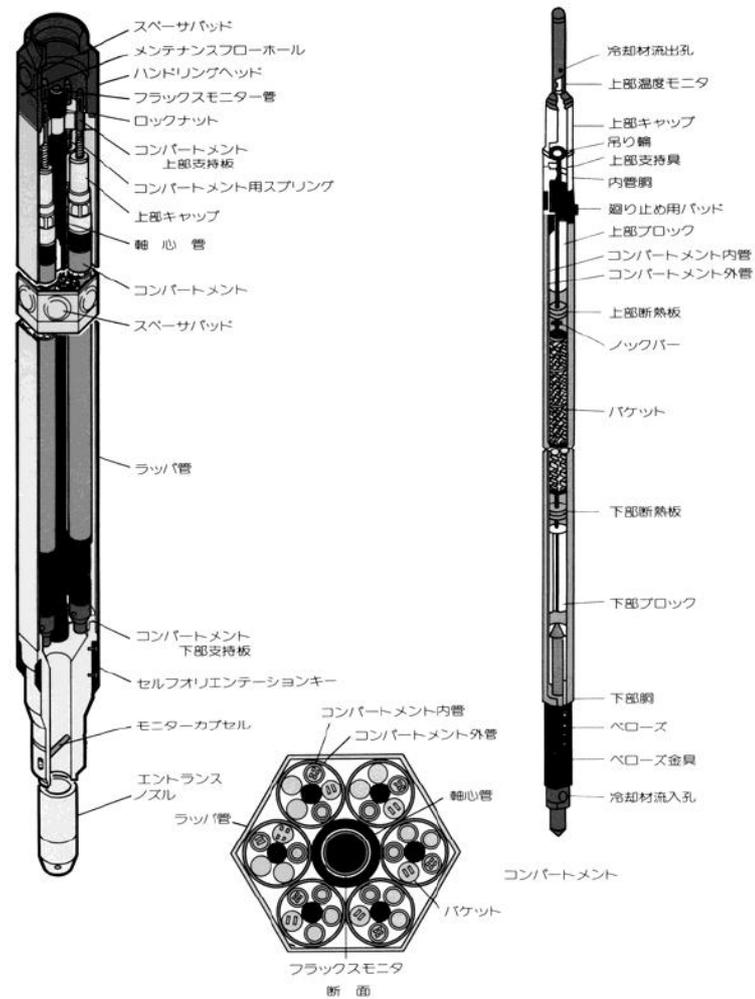


Fig. 2.2-5: 照射リグ CMIR (Core material irradiation rig) の模式図

各試料の照射条件を Table 2.2-1 に示す．照射温度はリグ内に同封された熱膨張差型温度モニタ (TED: Thermal Expansion Difference temperature monitor) により計測された．TED はステンレス製等のピンにナトリウムが密封されており，熱膨張の違いにより起こるピンの塑性変形率から照射中の最高温度を測定できる．

Table 2.2-1: β -SiC の中性子照射条件

試料 ID	中性子照射量 [n/m ²] (E>0.1 MeV)	照射温度 [°C]
T61	2.8×10^{26}	482
T63	3.9×10^{26}	585
T65	4.2×10^{26}	731
T67	3.7×10^{26}	735

2.2.2 MgO·nAl₂O₃ の中性子照射条件

MgO·nAl₂O₃ の中性子照射試験は材料試験炉 (JMTR) にて実施された．本研究で扱う 4 種類の組成のスピネル (MgO·nAl₂O₃, n=1.00, 1.01, 1.10, 1.48) は，ひとつのキャプセルで同時に照射されている．照射条件を Table 2.2-2 に，炉内でのキャプセルの配置を Fig. 2.2-6 に示す．He 雰囲気中で中性子照射され，照射量は E>0.1 MeV において 2.3×10^{24} n/m²，照射温度は 500~530°C であった．炉内の高速中性子束分布を Fig. 2.2-7 に示す．キャプセルは照射孔 J-11 に装荷され，付近での中性子束は， $0.5 \sim 10 \times 10^{17}$ n/m²·s (E> 1.0MeV) である．

Table 2.2-2: MgO·nAl₂O₃(n=1.00, 1.01, 1.10, 1.48) の中性子照射条件

中性子照射量 [n/m ²]		照射温度	照射時間	キャプセル番号	87M-32U
(E>1 MeV)	(E>0.1 MeV)	[°C]	[h]	照射番号	1417
9.9×10^{23}	2.3×10^{24}	500 ~ 530	440.6	照射孔	J-11
				雰囲気	He

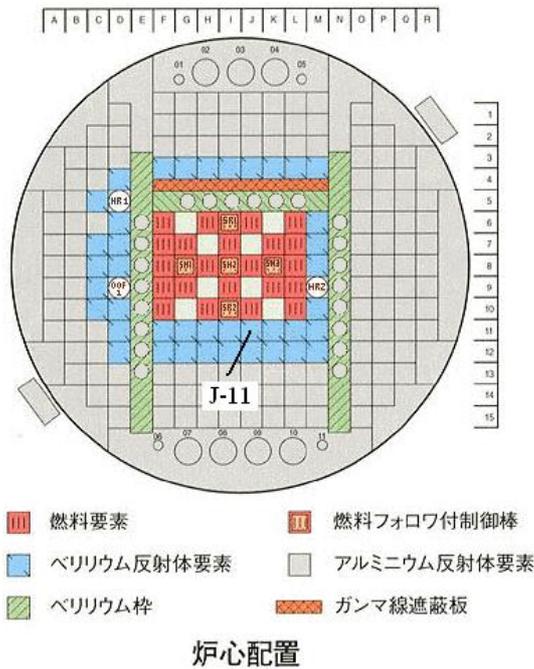


Fig. 2.2-6: 材料試験炉 (JMTR) の炉心と照射キャプセルの配置図 [2-3]

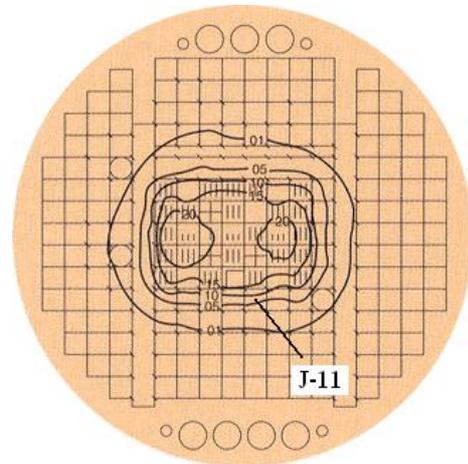


Fig. 2.2-7: 材料試験炉 (JMTR) の炉心の高速中性子束分布 ($E > 1.0$ MeV, $\times 10^{13}$ n/cm²·s) [2-3]

2.3 格子定数の精密測定

2.3.1 格子定数

結晶は原子が3次元に規則的に周期配列している。この周期の最小単位により構成される単位格子は平行六面体となり、その形は3軸の長さ a, b, c とそのなす角 α, β, γ により一義的に決定される。これらのパラメータを格子定数という [2-4]。

格子定数は結晶を構成する原子種、その組成比、配置に影響される。本研究に関連づけて言えば、同じ立方晶系に属するダイヤモンド、炭化ケイ素、シリコンは、C原子とSi原子の構成比が各々 10:0, 5:5, 0:10 である。C原子はSi原子よりも小さいため、格子定数 a は、ダイヤモンド < 炭化ケイ素 < シリコンとなる。なお、立方晶の場合、各パラメータには $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ の関係があるため、変動する格子定数は a のみとなる。

スピネル ($MgO \cdot nAl_2O_3$) の結晶系も立方晶である。スピネルは O^{2-} イオン (スピネルはイオン結合性の化合物であるのでイオンで表記している) が最密充填し、その間隙のうち四面体位置に Mg^{2+} イオン、八面体位置に Al^{3+} イオンが配置される結晶構造である。非常に長い時間をかけて生成された鉱物のスピネルでは、このような配列が

確認されているが，人工的に製造されたスピネルでは Mg^{2+} イオンと Al^{3+} イオンの位置がいくつか入れ替わっている [2-5, 2-6]．同じ組成比であっても，鉱物と人工物のスピネルでは格子定数 a が異なり，理想的な配列である鉱物スピネルの方が大きい．また，スピネルは広い非化学量論組成を示し， MgO と Al_2O_3 の組成比が Al_2O_3 過剰域においてもその結晶構造を維持する [2-7]． Mg が Al に置換する場合，電荷の中性を保つため， $Mg^{2+} : Al^{3+} = 3 : 2$ の比で交換される． Al^{3+} は Mg^{2+} よりもイオン半径が小さく，また置換により空孔が生成し，単位格子全体では原子数が減少するため， n が大きいほど（置換する数が多いほど）格子定数は小さくなる．

また，1.2.2 節で先述したが，格子定数は中性子照射によっても変化する．中性子の衝突によりはじき出しを受けた原子は，格子間にとどまることで周囲の原子を押し広げ，一般に単位格子は膨張しスウェリングを起こす．格子間原子は周期的に配列していないが，結晶中に比較的均一に分散していると考えられ，また，格子間原子などの点欠陥が及ぼす結晶の弾性変形が広範囲にわたるため，結晶格子の平均的な情報である格子定数が変化する．

2.3.2 粉末 X 線回折装置

粉末 X 線回折装置は，格子定数を測定する方法として最も広く利用されている．X 線の波長はオングストローム ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) のオーダーで，ちょうど原子や原子間距離の大きさに相当するため，結晶と相互作用を起こしやすい．X 線の波が周期的構造をもつ結晶（原子）に入射すると，原子から 2 次的に同じ波長の X 線が発生し，互いに干渉することで回折波が観測される．粉末 X 線回折装置は主として X 線源，回折光学系および検出器の 3 つの部分から構成される．

X 線源は熱電子 2 極真空管の構造をもつ X 線管球である．陰極には W フィラメントや LaB_6 単結晶を使用し，加熱した陰極から発生する熱電子を高電圧で加速し，ターゲット（対陰極）に衝突させることで X 線が発生させる [2-8]．ターゲットには V, Cr, Fe, Co, Cu, Mo, Ag, W 等を用いる．ターゲットの種類に応じて発生する特性 X 線の波長や試料による X 線の吸収が異なる．また，(印加電圧) × (電流の上限)，それによる X 線強度も異なってくるので適切な管球の選択が重要である [2-9]．本研究では Cu 管球を用いて測定を行った．

粉末 X 線回折光学系は，特性 X 線源の発散ビームを効率よく利用するための集中型光学系，コリメータを用いた写真法，主として放射光を用いる平行ビーム光学系に大

別される．また，X線の入射角と回折角が等しい対称法と，両者が異なる非対称法がある．さらに，試料により反射したビームを観測する反射法と，試料を透過したビームを観測する透過法という分類もある．特性X線を用いた回折装置では，分解能と回折強度のバランスがよいブラッグ・ブレンターノの集中法光学系が最も広く利用されている [2-10]．本研究で使用したX線回折装置 PW-1700 (Philips 製) もこのタイプであり，上記分類に従うと，同光学系は対称反射型擬似集中法となる．

X線検出器は，シンチレーション計数管が広く使われている．粉末かつ実験で用いるX線波長での検出効率は，ほぼ100%である．また最近では，CCD (Charge Coupled Device) の急進により，X線分野でもCCDが2次元検出器として利用されるようになってきている．CCDは高い検出感度と読取速度をもつが，電気的なノイズや暗電流によるバックグラウンドが存在するため，長時間よりは短時間の測定に向いている [2-9]．この他に，デバイ・シェラー法やガンドルフィ法等の写真法で利用されるイメージングプレートなどがある．

一般にX線回折法では，連続X線でなく特性X線を用いる．この場合，連続X線や試料からの蛍光X線はバックグラウンドとして観測される．また，Cuターゲットの場合， $K\beta$ 線の強度は $K\alpha$ 線の強度の約1/4であるため，これを取り除かないと回折パターン上に $K\beta \cdot K\alpha$ 線が混在し，解析が困難になる．このため，本研究で使用したPW-1700ではNiの $K\beta$ フィルターにより $K\beta$ 線を除去し，X線を単色化している． $K\beta$ フィルター法は元素固有の吸収端波長を利用して $K\beta$ 線を効率よく吸収させ，特性X線を単色化する [2-8, 2-9]．

2.3.3 測定試料の調整

粉末X線回折測定は，試料は微細結晶であり全体として結晶子の方位が無秩序になっていることを前提として回折強度を測定する．試料はその形状から粉末試料とバルク試料に分類できる．本研究での測定試料は， $1.2 \times 1.2 \times 15 \text{ mm}^3$ の棒状試料でバルク試料に分類される．バルク試料では試料作製法や加熱・冷却による圧縮または引張り応力が残留し，結晶子を歪ませている可能性があるため，可能であれば粉砕し，粉末にして測定することが望ましい．しかし，今回は中性子照射済の β -SiC試料の絶対量が少ないため，アニール試験も考慮してバルクのまま測定した．試料形状の影響については4.2.2節で示しているが，注意深く測定することにより，バルク試料と粉末試料の測定結果の間に有意な差は見られなかった．

集中法による粉末 X 線回折測定では、試料表面の平面度および平坦度は少なくとも約 0.02 mm 以下に抑える必要がある [2-9]。β-SiC 試料は精密に加工されており平面度と平坦度は十分に高く、また、平坦なガラス板の上で試料を試料ホルダーに固定し、目視により試料ホルダーと試料の測定面に段差がないことを確認してから測定した。

高い確度・精度で格子定数を求めるには、角度標準試料を被検試料に混入する内部標準法による測定が必要であり、本研究では Si 粉末 ($a_0=0.53408$ nm, $26\pm 1^\circ\text{C}$) の角度標準試料を使用した。本来は粉末同士を混合するべきであるが、被検試料はバルクであるため、Si 粉末をアラビア糊で溶いて測定面に綿棒で薄く塗布した。塗布後に角度 $133\sim 138^\circ$ の範囲で β-SiC(134° 付近) と Si(137° 付近) の回折強度を測定し、それらの強度が概ね同じになるように Si の塗り方を調整した。また、アニール試験を行うため、測定後に試料を水中で超音波洗浄して Si 粉末を洗い流している。

過去の測定データ [2-11] を参照すると、アニール温度 1300°C 付近で Si 粉末が溶解し、標準試料として機能しなくなる。被検試料を粉砕して Si 標準試料と混合すると、これを再び分離することができず、高温アニール後に溶解した Si ピークが邪魔になる。試料が十分にあれば高温用の試料を別に用意できるが、今回は測定試料が少量のため標準試料を分離できるように、測定はバルク状態で実施した。

2.3.4 回折データ測定と解析

測定方法には、連続測定、定時計数測定、定計数測定の 3 つがある [2-9]。連続測定は一定速度で 2θ (θ : 結晶の回折面と X 線入射方向のなす角度 (Fig. 2.4-4 参照)) を変化させながら強度を測定し、同定のような定性的な目的に適する。定時計数測定は、一定の 2θ 間隔ごとに各軸を停止して、強度を一定時間測定する。精密な粉末回折データの測定に用いられる。定計数測定では、一定の計数値に達するのに要する時間を測定し、統計変動が一定になるという利点がある。本測定は定時計数測定により行った。

定時計数測定では、強度を記録する 2θ の間隔 (ステップ間隔) と計測時間を設定する。本測定のステップ間隔は 0.02° 、計測時間は各ステップ 8 秒、計測範囲は $2\theta = 85\sim 140^\circ$ とした。ゴニオメーターの移動時間を含む全測定時間は、全体で約 8 時間である。できるだけ検出強度を稼ぐため、過去に本研究室で使用されていた格子定数用の測定プログラムよりも計測時間を 2 秒長くした。管球の電圧・電流は 40 kV, 40 mA とした。

高角反射の面間隔 d 値は高確度で決定できるため、格子定数の決定には $2\theta = 85\sim 140^\circ$ の範囲にある (331), (420), (422) および (333)/(511) 回折線を用いた。ブラッグの条件

式 (2.1) を θ について微分すると,

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

$$\Delta \lambda = 2 \Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \cdot \Delta \theta$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \cdot \Delta \theta$$

$\Delta \lambda = 0$ ならば

$$\frac{\Delta d}{d} = - \cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (2.2)$$

となり, θ が 90° に近づくにつれて格子定数の精度の尺度である $\Delta d/d$ が減少する. すなわち, 高角では θ の誤差による d の誤差率 $\Delta d/d$ が減少する [2-12].

また, 格子定数は試料温度に敏感であるため (物質の熱膨張の影響を受ける), 恒温で測定することが望ましい. X 線回折装置の起動後は, 管球に電流を流すことと冷却器の廃熱によって室温が上昇するため, エアコンをつけて室温が一定になってから測定を行った. 温度計を試料近傍に 2 カ所設置し, 定期的に温度を確認したところ, 測定中の温度は $26 \pm 1^\circ \text{C}$ であった.

測定データからバックグラウンドと $K\alpha_2$ 成分を除去し, プロファイルフィッティングにより $K\alpha_1$ の回折角を算出した. バックグラウンド除去の方法は, 2θ 範囲が広い回折パターンを扱う場合と, 特定の反射を対象とした測定データを解析する場合で大別できる. 前者は, 定性分析, 結晶化度の決定, パターン分解, リートベルト解析などが該当し, Sonneveld-Visser 法 [2-13], スプライン関数, バックグラウンド関数などを利用する. 後者は, 定量分析, 格子定数の精密化, 結晶子サイズと格子ひずみ解析などが該当する. これらは, フィッティング開始・終了角度付近の数点の強度を平均化した値を結ぶ直線でバックグラウンドを近似し, 本測定では開始または終了角度とその前後のそれぞれ 3 点を合わせた計 7 点 ($\pm 0.06^\circ$ の範囲) の強度をそれぞれ平均化し, 開始側と終了側を結び, 近似直線を作成している. $K\alpha_2$ 成分の除去には, Rachinger 法 [2-14] がよく利用され, 本研究もこれを用いている. $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線による回折プロファイルが互いに相似で, 強度比が 2:1 であり, 回折角が $\Delta 2\theta_r$ ずれていると近似すると, 実測回折プロファイル $I(2\theta)$ は

$$I(2\theta) = i(2\theta) + \frac{1}{2}i(2\theta + \Delta 2\theta_r) \quad (2.3)$$

$$\Delta 2\theta_r = 2 \tan \theta \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} (K\alpha_1) \quad (2.4)$$

(32)

と表せる．ここで， $i(2\theta)$ と $i(2\theta + \Delta 2\theta_r)$ はそれぞれ $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 特性 X 線による回折プロファイル， $\Delta\lambda$ は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 特性 X 線の波長の差， $\lambda(K\alpha_1)$ は $K\alpha_1$ 特性 X 線の波長を示す．測定では， $I(2\theta)$ をフィッティングして $K\alpha_2$ 成分を除去し，求められた $K\alpha_1$ を Parabola, Gaussian, Cauchy いずれかの関数を用いてフィッティングして回折線の 2θ を決定した．

2.3.5 格子定数の算出方法

式 (2.2) のように，測定誤差は $\theta=90^\circ$ に近づくとつれて小さくなる．このため格子定数は，数個の高角領域の反射の測定値を用いて算出される．以下，算出方法として，外挿法，最小 2 乗法，全回折パターンフィッティングについて説明する．なお，本研究では格子定数計算プログラム“ Cell calc ” [2-15] を使用し，最小 2 乗法により格子定数を算出している．

2.3.5.1 外挿法

外挿法 [2-16] は， d との関係式 (Table 2.3-1) を用いて格子定数を算出する．測定した各反射 (2θ) において得られた格子定数を， 2θ の関数に対してプロットし，角度誤差が最も小さくなる $2\theta = 180^\circ$ に外挿することにより格子定数を求める．その際，この関数は外挿をなるべく直線的にするものが望ましく，

$$\cos^2 \theta, \quad \frac{\cos^2 \theta}{\theta}, \quad \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}, \quad \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$

等の関数が横軸として用いられている．

2.3.5.2 最小 2 乗法

最小 2 乗法 [2-12, 2-17] は， d と逆格子定数の関係式 (2.5) を用いて線形最小 2 乗法により格子定数を精密化する方法である．

$$1/d^2 = h^2 x_1 + k^2 x_2 + l^2 x_3 + klx_4 + lhx_5 + hkx_6 \quad (2.5)$$

$$x_1 = a^{*2}, \quad x_2 = b^{*2}, \quad x_3 = c^{*2},$$

$$x_4 = 2b^*c^* \cos \alpha^*, \quad x_5 = 2c^*a^* \cos \beta^*, \quad x_6 = 2a^*b^* \cos \gamma^*$$

$1/d_0^2$ (d_0^2 : 格子面間隔の観測値) と系統誤差 $f(\theta)$ および式 (2.5) から重みつき残差 2 乗和

$$\Sigma \omega_i \left[\frac{1}{d_0^2} + f(\theta) - \frac{1}{d^2} \right] \quad (2.6)$$

が得られる．ここで ω_i は重み関数である．式 (2.6) を最小にする $x_1 \sim x_6$ を最小 2 乗法で精密化した後，格子定数に変換する．系統誤差 $f(\theta)$ は，測定に用いた光学系によって異なり以下の関数を使用するが，本研究では標準物質により回折角を補正しているためゼロに固定している．

$$\sin^2 2\theta, \quad \sin^2 2\theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right), \quad \sin \theta \cos^2 \theta, \quad \frac{1}{\cos \theta}$$

Table 2.3-1: 格子定数と格子面間隔 (d_{hkl}) の関係式

立方晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
正方晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
斜方晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
六方晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
菱面晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
単斜晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
三斜晶系	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}lh)$
$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$	
$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha, S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta, S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$	
$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$	
$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$	
$S_{31} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$	

(34)

重み関数 ω_i は，高角領域の回折線を重視するために，

$$1, \quad \sin^2 2\theta, \quad \delta^2(\theta), \quad \sin^2 2\theta \cdot \delta^2(\theta)$$

等の関数を用いる． $\sigma(\theta)$ は，重みの初期値を 1 として得られた格子定数から求めた各反射の計算回折角と観測回折角との差である．本研究では重み関数を $\sin^2 2\theta$ としている．

2.3.5.3 全回折プロファイルフィッティング

高角領域で反射が密集するなどにより十分な数の反射の d 値が求まらないときに，全回折プロファイルフィッティングは有効な手段である [2-18, 2-22]．広い 2θ にわたる回折データを精密測定し，リートベルト法 [2-19]，Pawley 法 [2-20]，Le Bail 法により解析を行う． $K\alpha_2$ 成分を含む特性 X 線を用いる場合は，これらの方法が特に役立つ．角度標準物質を混入し，標準物質の格子定数を固定して解析すれば，系統誤差を容易に補正できる．

2.4 電子顕微鏡観察

2.4.1 TEM 観察用試料の作製

電子顕微鏡を用いた材料評価で適切な情報を得られるかどうかは，試料作製プロセスが非常に大きなウェイトを占める．試料作製方法は，材料や評価の目的などにより様々であるが，TEM 観察用試料では，おおよそ次の条件を満たす必要がある [2-23]．

- 電子線が透過する（薄い）
- 表面が平坦
- 試料に損傷がない
- 表面に汚染，付着物等がない
- 反りがない

試料厚さは，材料の種類や加速電圧，評価目的により異なってくるが，高分解能での観察を行うためには，試料厚さが 50nm 以下にしないと電子の吸収効果により明瞭な像が得られない．

表面の平坦化は，特に化学エッチングにより試料を作製する場合に注意が必要である．

試料に導入される損傷は，機械的損傷とイオンミリングにより導入される損傷がある．機械的損傷は，試料作製の第一段階である機械研磨を行う際に粒径の大きな研磨

剤を用いると導入されやすい．これは徐々に粒径の小さな研磨剤を用いることで除去できる．薄膜化の最終段階において，イオンミリングによる損傷を軽減するためにイオンの加速電圧を 1kV 程度に下げたり（マイルドエッチング），試料を冷却するなどの対策がある．また， Ar^+ イオンによるスパッタリングの後，ヨウ素ガスを用いスパッタリングを行うことも効果がある [2-24]．ただし，ヨウ素ガスは金属を腐食させるので多用すると装置のメンテナンス頻度が高くなる．

試料表面の汚染，付着物には化学エッチングの際に形成される酸化膜や残渣，またはイオンミリング時の特定元素の優先蒸発やスパッタ物質の試料表面への再付着がある．前者はエッチング前の十分な洗浄により，後者はマイルドエッチングにより低減できる．

試料の反りは，最終薄片化した試料を TEM 観察用単孔メッシュに貼り付け後，接着剤硬化時に発生する歪みによって現れることが多い．接着剤を使用せず，ダブルメッシュで挟むことで回避できる．

試料作製（薄片化）方法は，機械的方法（粉砕法，ディンプリング法およびマイクロトーム法），化学的方法（電解研磨法と化学エッチング法）および物理的方法（イオンミリング法と収束イオンビーム（FIB）法）に分類される．また，直接 TEM 試料を作製する各種蒸着法もある．これらは観察対象（金属，セラミックス，半導体，生物試料等）や観察目的にあわせて最適な方法を選択する．Table 2.4-1 に主な試料作製法とその特徴をまとめた．

本研究では，ディンプリング法とイオンミリング法を用いて TEM 試料を作製している．ディンプリング法は，ディンプレーとよばれる凹面研磨装置で薄片化した試料中央部にくぼみをつける方法で，これにより，周辺部で強度を保ったまま，イオン研磨による最終薄片化の時間を大きく短縮することができる．また，薄片化につれ，試料の薄い部分が劈開し破損することがあるので注意が必要である．SiC は厚さ 30 μm 程度まで削っても大丈夫であったが，スピネルは 50 μm まで削ると破損することがあった．

Fig. 2.4-1 にイオンミリング装置の原理を示す．イオン化に用いるガスは Ar がよく使われている．高電圧が印可されたイオン銃内で電子が Ar 原子にぶつかることで Ar 原子の電子が剥ぎ取られてイオン化し Ar^+ となる． Ar^+ イオンはカソード側に引き寄せられ加速し，カソード中央の穴から試料に照射される．加速電圧は 5 kV 程度がよく使用され，試料台を数 rpm で回転させながら，上下のイオン銃から出た Ar^+ イオンを試料に衝突させて薄片化する．イオンビームの試料表面への入射角度 ϕ は，10~35° 程

Table 2.4-1: 各種試料作製法の長所と短所 [2-25]

作製方法	対象材料	長所	短所	特徴
粉碎法	セラミックス	簡便，表面汚染が少ない	劈開性のある試料に限られる	数 nm の薄膜領域も見いだせる
電解研磨法	金属，合金など	試料中に加工組織や照射損傷が導入されない	試料表面に酸化膜や汚染が生じやすい	電解研磨液，電圧，温度などに大きく依存する
化学エッチング法	半導体材料	試料中に加工組織や照射損傷が導入されない	試料表面に酸化膜や汚染が生じやすい，洗浄が困難な場合がある	腐食液の種類，濃度，温度に大きく依存する
マイクロトーム法	金属，酸化物で比較的柔らかい材料，生物試料	試料表面に照射損傷や汚染が生じない	切削時に格子歪みが導入される場合がある	装置が高価，熟練を必要とする
イオンミリング法	半導体，セラミックス，多層膜材料など	汎用性が高い，片面のみをスパッタすることも可能である	選択的なスパッタやイオン損傷が生じる場合がある	電解研磨，化学研磨で生じた不純物層の除去にも有効である
FIB 法	界面を含む種類の材料	スパッタ効率の異なる複合材料にも有効である	イオンビームによるダメージが大きい	微小領域を選択して試料を作製できる，装置が高価
真空蒸着法	金属，合金の薄膜	厚さが一様な膜が得られる，膜厚の見積もりが容易である	格子歪み，格子欠陥を含みやすい	高分解能観察に適した試料が容易に作製できる

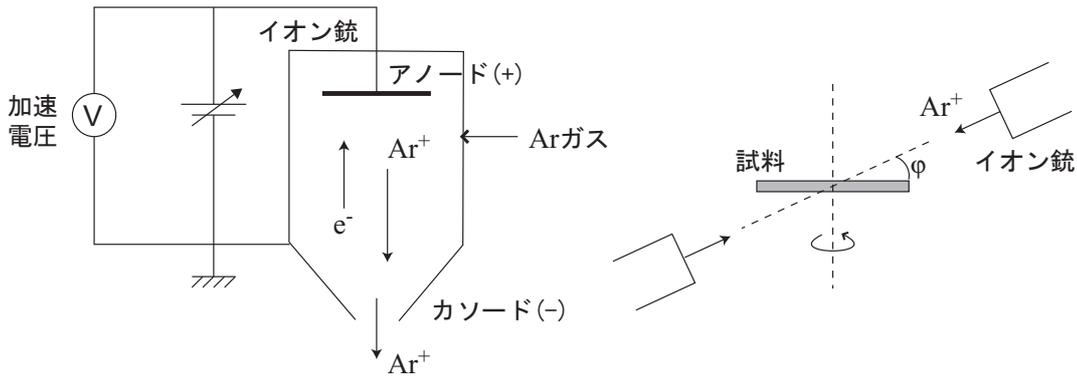


Fig. 2.4-1: イオンミリングの原理

度で用いられる．入射角度が高いほどスパッタリング速度が速くなるが，試料にイオンが蓄積されダメージを受けやすくなり，観察領域も小さくなる [2-26]．そのため，徐々に入射角度を落として試料を仕上げていく．材料により異なるがイオンスパッタリング速度は，およそ $2\text{--}3\ \mu\text{m}/\text{h}$ で化学エッチング法に比べて遅く，最終的な厚さ制御がより確実である．ただし，ディンプリングの段階で試料を十分に薄くしないとスパッタリングに多くの時間を要することになる．イオンミリング法の問題点は，試料に与える損傷である．試料表面に形成される非晶質層は数 nm 厚あり，高分解能観察においては像のバックグラウンド強度の不規則な変化となって現れる．また，材料によっては，結晶欠陥が二次的に導入されてしまい，誤った観察結果を導くおそれがある（半導体など [2-27-2-29]）．これらの対策としては，前述したように，薄膜化の最終段階でイオンの加速電圧を下げることや，ヨウ素ガスによるスパッタリングを行うことが有効である．

TEM 観察用試料の作製工程を Fig. 2.4-2 に示す．SiC，スピネルともに棒状試料で中性子照射された (Table 2.2-1)．最初に低速ダイヤモンドカッター ISOMET (BUEHER 製) を用いて， $0.7\text{--}1.0\ \text{mm}$ 厚に切断した．これを機械研磨するために接着剤 (アロンアルファなど) でガラス板に固定し，乾燥してから片面を研磨した．厚さ $0.3\text{--}0.5\ \text{mm}$ まで片面研磨した後，アセトンで試料をガラス板から剥がし，裏返して再度固定，もう一方の面を鏡面まで研磨した．研磨板は，粗さ $100, 60, 40, 15\ \mu\text{m}$ ($40, 15\ \mu\text{m}$ は鏡面仕上げ用) を使い最終厚さ $40\text{--}60\ \mu\text{m}$ まで研磨した．鏡面研磨された試料をガラス板から離し，必要に応じてデザインナイフで形を整えた．TEM 観察用のメッシュホルダーは $3\ \text{mm}\phi$ であり，試料はこれよりも小さい必要がある．薄くなった試料をキムワ

イプ等，多少クッション性のある紙の上に置き，その上から薬包紙（試料が透けて見えればよい）を被せて，デザインナイフを押し当てると容易に割ることができ，また，試料の飛散も防ぐこともできる．続いて，ディンプリングを行うために試料を専用の試料台に接着剤で固定（鏡面研磨されていない面が上）し，ディンプルグラインダー（GATAN 製）を用いて窪み最深部での試料厚さが $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 程度まで研磨した．研磨液はダイヤモンドスラリー（ $\sim 3\ \mu\text{m}$ ）を使用した．研磨後，試料を台から離し，Mo 製のダブルメッシュで補強・支持し， Ar^+ イオンでイオンミリング（806A, GATAN 製）を行った．イオンミリングの最終段階では，ビーム角度を $15\sim 20^\circ$ に傾けて仕上げた．また，試料汚染の除去や電子線によるダメージの除去には低い電圧で短時間のイオンミリングをかけた．Table 2.4-2 にイオンミリングの条件を示す．

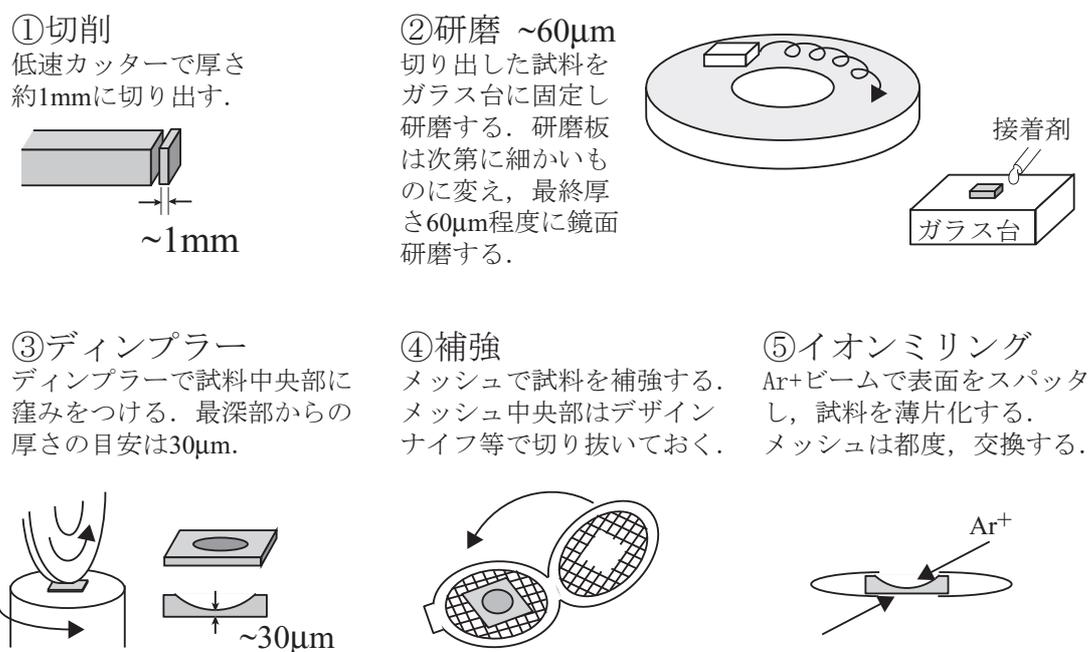


Fig. 2.4-2: TEM 試料の調整方法

2.4.2 透過型電子顕微鏡の構成

TEM の基本原理は，真空中で電子銃から放射された電子を加速して，試料に照射し，透過した電子を記録装置の上に拡大・結像するものである．本体は電子銃，各レンズ系，試料ステージ，画像記録系と真空系で構成されている．

電子銃は電子を発生させる装置であり，電子銃の種類により発生する電子の性質が決

Table 2.4-2: イオンミリング条件

	作製時	仕上げ時
電流	1.0 A	0.5 A
電圧	5-6 kV	<5 kV
ビーム電流	0.03-0.04 mA	0.02 mA
真空度	$4-5 \times 10^{-5}$ Pa	$4-5 \times 10^{-5}$ Pa
ビーム角度	35-20°	20-15°
時間	穴が開くまで	10-20 分程度

定される．電子源には，タンゲステンフィラメント， LaB_6 単結晶フィラメントが広く使用されており，最近では，電界放出型電子銃 (FEG) も普及している．輝度はタンゲステン < LaB_6 < FEG の順に高い．Fig. 2.4-3 に各電子銃のブロック図を，Table 2.4-3 に各電子銃の特性を示した．高圧電源で発生した高電圧は，高圧ケーブルを通して加速管に引加される．加速電圧は分析精度向上の観点から 200-300 kV が広く普及しており，高い加速電圧を用いる利点として次の 4 点があげられる．また，高分解能像を得るためには，入射電子の波長が均一である必要があるため，高圧電源の安定度は $\Delta V/V=2 \times 10^{-6}$ (min^{-1}) 程度を要求している．

- 入射電子の試料透過能の向上
- EDS, EELS での P/B 比 (ピーク / バックグラウンド) の向上
- 空間分解能の向上
- 輝度の向上

レンズ系は，大きく照射レンズ系，対物レンズ，拡大レンズ系に分類される．照射レンズ系は，加速管で加速された電子を収束させ試料に照射させるレンズ群であり，収束レンズ (Condenser Lens) ともいう．電子は収束レンズにより平行性が高められ，さらに収束レンズ絞りによってビーム周辺部をカットすることで，平行性のよい中心部の電子線のみを試料に照射する．対物レンズは，試料を透過した電子を結像する初段レンズであり，TEM の像質のほとんどは対物レンズの性能で決まる．対物レンズの性能のうち，以下の 4 項目が TEM の性能を示す代表的な光学指標になる [2-31] ．

- 焦点距離 f_0 : 焦点距離はレンズの励磁が強いほど短い．通常，対物レンズは励磁

を一定にして使用するため、焦点距離は一定である。また、焦点距離が短いほど球面収差が少なく分解能は高くなり、コントラストは焦点距離が長いほど高い。

- 球面収差係数 C_s : 球面収差はレンズ球面の外側を通る電子線と内側を通る電子線との焦点距離のズレにより生じる。TEM の点分解能 d は対物レンズの球面収差係数と波長 λ を用いて次式よりで表される。

$$d = 0.65(C_s\lambda^3)^{1/4}$$

一般に対物レンズの励磁が強いほど C_s は小さく、高い分解能が得られる。

- 色収差係数 C_c : 加速電圧の変動、対物レンズの励磁電流の変動、試料中での電子の非弾性散乱による電子線のエネルギー（波長）の不揃いによって色収差が生ずる。色収差係数も励磁が強いほど小さい。
- 最小焦点可変量 Δf : TEM 像にコントラストをつける場合、わずかにアンダーフォーカスにする方法が一般的に用いられる。このときの焦点ずれをデフォーカスといい、 Δf が小さいほど刻みの小さいデフォーカス量が得られる。

また、ポールピースの材質や形状の不均一性により対物レンズの屈折能が軸対象でないことにより、非点収差を生じるため、スティグメーターにより補正しなければならない。拡大レンズ系は中間レンズ群と投影レンズ群で構成され、像が 2~4 段にわたって拡大され、記録フィルムまたは観察用スクリーンに投影される。TEM の倍率は、試

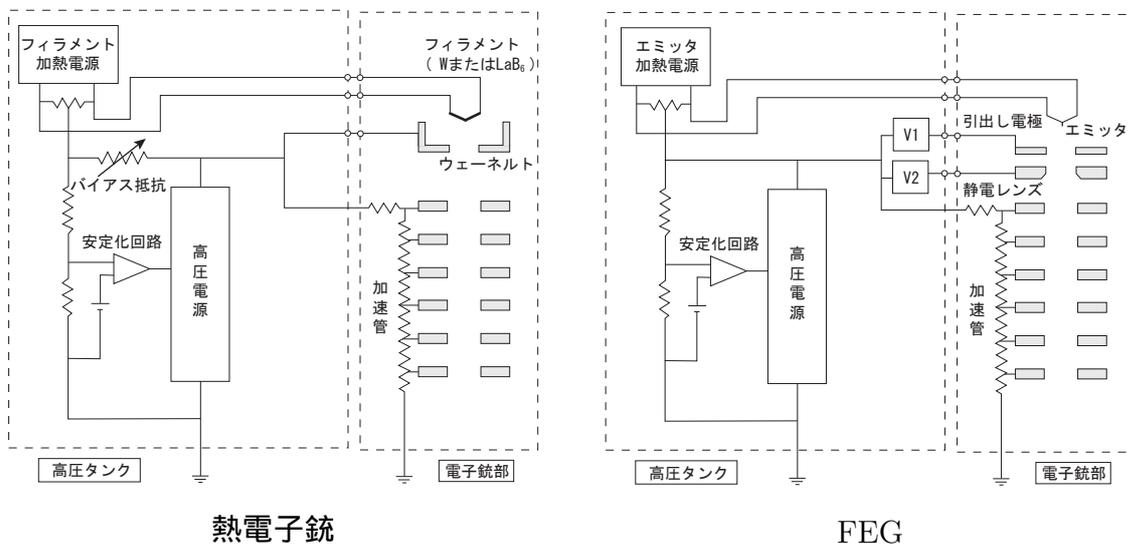


Fig. 2.4-3: 熱電子銃と熱電界放出型 FEG のブロック図 [2-31]

Table 2.4-3: 各種電子銃の特性比較 [2-31]

電子銃の種類		熱電子放出		電界放出		
		W	LaB ₆	加熱陰極 FEG		冷陰極 FEG W(310)
				ZrO/W(100)	W(100)	
輝度 (A/cm ² /str) at 200 kV		~ 5 × 10 ⁵	~ 5 × 10 ⁶	~ 5 × 10 ⁸	~ 5 × 10 ⁸	~ 5 × 10 ⁸
光源サイズ		50 μm	10 μm	0.1~1.0 μm	10~100 nm	10~100 nm
エネルギー幅 (eV)		2.3	1.5	0.6~0.8	0.6~0.8	0.3~0.5
使用条件	真空度 (Pa)	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
	温度 (K)	2800	1800	1800	1600	300
エミッ ション	電流 (μA)	~100	~20	~100	20~100	20~100
	短時間 安定度	1%	1%	1%	7%	5%
	長時間 安定度	1 %/hr	3 %/hr	1 %/hr	6 %/hr	5 %/15 min
	電流効率	100%	100%	10%	10%	1%
保守		不要	不要	立ち上げ時に 時間を要す	交換時数回の ビルドアップ	数時間毎に フラッシング
価格/操作性		安価/簡便	高価/簡便	高価/容易	高価/容易	高価/複雑

料上の実寸と投影されたフィルム上の実寸との拡大比である。拡大レンズ系の倍率の絶対精度は、一般に5~10%であるため、装置表示倍率の絶対精度は、5~10%より高い精度は期待できない [2-31]。

試料ホルダーには、トップエントリー型とサイドエントリー型がある。最近の主流はサイドエントリー型で、試料を2軸傾斜する機能を持っている。この方式は試料上方から検出する後方散乱電子やX線などの信号を効率よく検出することができる。試料交換が用意であることも広く普及している理由である。一方、トップエントリー型はホルダーの対称性がよく、高分解能観察に向いているが試料の交換に手間が掛かり、また分析などの用途に適さない等の欠点がある。

画像記録系には、写真フィルム、ビデオカメラ、CCDカメラ、イメージングプレー

トがある。写真フィルムはTEMのカメラ室で直接露光される。電子に対する感光特性は、可視光に対する特性と基本的に同じであり、露光時間（光量）により黒化度を調節する。フィルムの分解能は、種類や現像条件により異なってくるが、目安 $10 \mu\text{m}$ 前後とされる。ビデオカメラでTEM像を撮り、表示することは動的観察、即時プリント等の便利な機能を得られる。TEM像は、蛍光スクリーンで光に変換され、撮像素子に伝達される。医療分野、家電製品でのニーズから、CCDカメラの技術が飛躍的に発展したことで、最近では試料像の結像位置にTV検出器を配置して試料像を撮影し、その映像信号を画像処理装置を介して、直接にディスプレイに表示させるタイプが主流となっている。イメージングプレートは、高い感度、広い測定範囲、高い空間分解能を有する。殆どの放射線に感度を有しており、医療分野や放射線計測など広く用いられている。

真空排気系はイオンポンプ、ターボ分子ポンプ、油拡散ポンプおよびロータリーポンプなどを用い、高真空を維持している。真空度が低いと電子線が気体分子に散乱されたり、また油拡散ポンプからのヒドロカーボンの付着による試料汚染（コンタミネーション）の原因となり、試料の観察、分析の妨害となる。また、フィルムも水分を含んでいるため予備排気室で真空乾燥する。

本研究で用いたTEM：H9000（日立製作所製）での観察条件と装置の各種パラメータを Table 2.4-4 に示す。

Table 2.4-4: 観察条件と透過型電子顕微鏡 H9000 のパラメータ

加速電圧	300 kV
フィラメント	LaB ₆
フィラメント電流	8~12 μ A
コンデンサー絞り	C ₂ (C ₃)*
試料ホルダー	サイドエントリー型
真空度	0.5~1.2 \times 10 ⁻⁸ torr
カメラ長	1.0 m
スポットサイズ	#3: 1.0 μ m ϕ (#1: 0.2 μ m ϕ)*
点分解能	0.20 nm*
格子分解能	0.14 nm*
球面収差係数 C _S	0.9 mm
入射電子線の開き角	0.5 mrad

*ALCHEMI 分析時

*サイドエントリー型使用時

2.4.3 電子線回折図形の解析

加速電圧 300 kV の TEM における電子線の波長 λ は 0.001968 nm であり，試料結晶での原子間距離 0.2~0.3 nm と比較して著しく短い．このため，エwald球の半径 $k(=1/\lambda)=508.1 \text{ nm}^{-1}$ は，結晶の周期によって定義される逆格子の最短逆格子点間距離 $1/a_0$ (a_0 : 結晶の格子定数．例えば， $a_0=0.5 \text{ nm}$ の場合で最短逆格子点間距離は 0.020 nm^{-1}) と比較して非常に大きい．従って，エwald球が逆格子点の原点と交わる近傍では近似的に平面と考えられ，回折図形の幾何学的解釈を容易にさせる [2-23]．

TEM では制限視野絞りにより試料観察領域を制限して，微小領域での電子線回折図形を得られるので，微量の析出物や粒界相などの同定や界面での結晶方位の関係などを知ることができる．しかし，X線回折のような定量的な解析は困難である．電子線と物質との相互作用はX線の場合の約 10^4 倍と大きく，多重散乱が起こり運動学的回折（試料中での散乱は高々1回しか起こらないという仮定）が成り立たない [2-23]．このため，X線回折の場合にある $I(hkl) = |F(hkl)|^2$ ($I(hkl)$: (hkl) 面での回折強度， $F(hkl)$: 結晶構造因子) の関係が，電子線回折の場合には存在しない．

エwald球がミラー指数 (hkl) の面の逆格子点 g_{hkl}^* を切る場合，

$$K(=k - k_0) = g_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.7)$$

の関係を満足する．ここで， k_0 は入射電子の波数ベクトル， k は反射された電子の波数ベクトル， a^*, b^*, c^* は逆格子の基本ベクトルであり，次のように定義される．

$$a^* = (b \times c)/V, \quad b^* = (c \times a)/V, \quad c^* = (a \times b)/V, \quad V = a \cdot (b \times c)$$

$K(=k - k_0) = g_{hkl}^*$ はラウエの条件であり，これはブラッグ条件と等価である．つまりブラッグ条件は実空間での表現であり，ラウエ条件は逆空間での表現である．電子線回折図形はラウエ条件を満たした回折波が作図された図形である．Fig. 2.4-4 に (a) ラウエ条件と (b) ブラッグ条件を示す．

Fig. 2.4-4(a) 中の角度 θ_B を用いると $2|k| \sin \theta_B = |g| = 1/d$ となり，これはブラッグ条件 $2d \sin \theta_B = \lambda$ である．また $|g| = 1/d$ より電子線回折図形の原点（透過波の点）から回折点までの距離から面間隔 d が求まる．既知の材料であれば，その結晶系における格子定数と面間隔の関係から回折面を知ることができる．ただし，スクリーンに映し出される電子線回折図形は拡大された像であり，

$$r_{hkl} d_{hkl} = \lambda L \quad (2.8)$$

の関係がある (Fig. 2.4-5) . ここで r_{hkl} はフィルム上での回折斑点と原点の距離 , L はカメラ定数と呼ばれる装置固有の定数である . 試料からフィルムまでの距離が原理的にはカメラ定数であるが , 電子顕微鏡では試料とフィルムの間に対物レンズ , 中間レンズ , 投影レンズ等が置かれ , 数段にわたって像が拡大されるため実際の距離とは異なってくる . 本研究で用いた L は 1 m , 電子線の波長 $\lambda=0.001968$ nm であることより ,

$$\lambda L = 1.968 \times 10^{-2} \text{ (m}^2\text{)} \quad (2.9)$$

となるはずであるが , 実際に SiC の格子間隔の測定により得られた r_{hkl} と文献値の d を用いると ,

$$r_{hkl}d = 2.05 \times 10^{-2} \text{ (m}^2\text{)} \quad (2.10)$$

であった [2-30] . なお , この定数は試料ステージでの試料位置 (z 方向) やレンズ電流の値により変動することより , 電子線回折図形を撮影する前にはレンズ電流をリセットして基準値に合わせた上で撮影することが推奨されている . 本研究で撮影前にレンズ電流をリセットし , 試料微動ネジにより試料位置を一定の高さに合わせてカメラ長を一定となるようにした .

立方晶 (a : 格子定数) の場合 , 電子線回折斑点の指数付けは式 (2.11) で表される .

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.11)$$

式 (2.10) と測定した r_{hkl} から面間隔 d_{hkl} を計算し , 式 (2.11) より (hkl) の組合せを見つける . 一般に , 回折斑点は原点 (透過波の斑点) に近い点から 3 つを選択する . 原

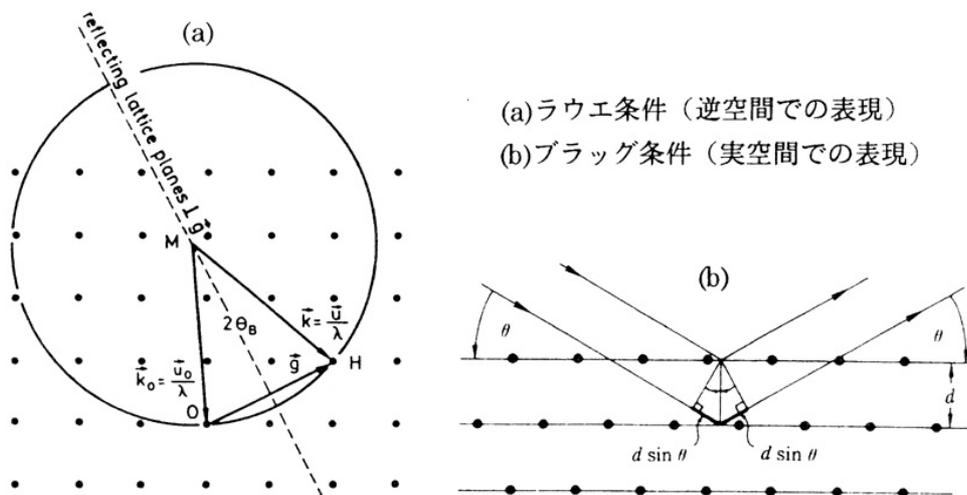


Fig. 2.4-4: ラウエ条件とブラッグ条件 [2-23]

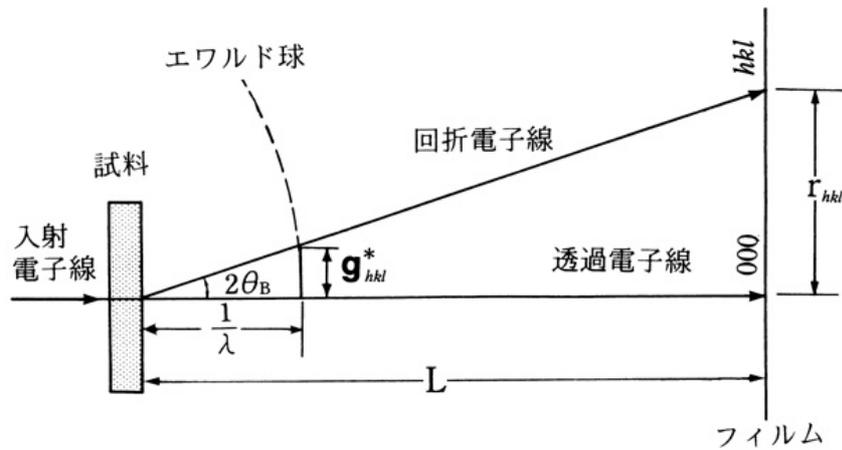


Fig. 2.4-5: 逆格子とエワルド球と回折斑点の位置関係 [2-32]

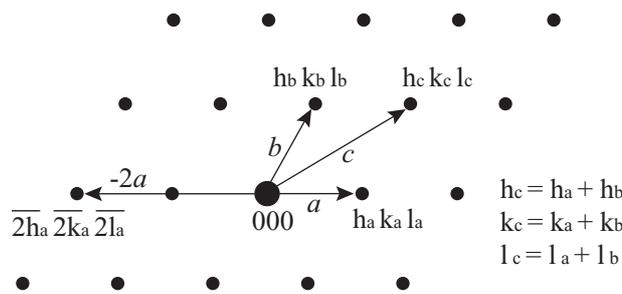


Fig. 2.4-6: 電子線回折図形による面指数の決定．中央の大きな斑点は透過波，その他が各回折面からの回折波を示す．

点からの距離が同じであっても構わないが，これらは互いに独立の方向でなければならない（原点と任意の点の延長上に他の点がない）． Fig. 2.4-6 では，原点から近い順に a, b, c 点を選択した．回折斑点はベクトルなので， c は a と b の合成ベクトルとして表される．原点に近い位置では (hkl) の組合せは 1 通りであることが多いが，例えば $h^2 + k^2 + l^2 = 9$ に対しては， (003) と (122) の 2 通りがある．この場合，先程の合成ベクトルの関係を満足するか否かより正しい面指数を決定する．式 (2.9) と式 (2.10) を用いて， Si , Y_2O_3 , TiO_2 の電子線回折図形の指数付けを行ったところ，後者の方が整数値に近い値であったため，面間隔の算出には式 (2.10) を用いている．

電子線の入射方向（結晶の方位）には一般に晶帯軸が用いられる．結晶において，ある方向に平行な面の群を晶帯といい，その方向を晶帯軸という．したがって，その晶帯に属する面の法線と晶帯軸は直交する．

2.4.4 高分解能電子顕微鏡観察

ある晶帯軸に平行に電子線を入射させると二次元的に回折条件を満足した電子線回折パターンが得られる。このような電子線回折パターンでは、原点（透過波）の近くに結晶の単位胞を示す回折波が現れ、透過波とこれら回折波の干渉で作られる二次元像により単位胞を示す二次元の格子像が観察される。逆格子原点の近くに存在する回折波と透過波による結像では、試料厚さに対して白黒のコントラストの反転が見られるため、格子像から明るい点が原子位置か、あるいは原子の存在しない場所であるのかを決定することは難しい [2-25]。しかし、すでにわかっている構造の場合には、そこから暗い点が原子に対応するかどうかを知ることができ、格子欠陥の研究に使用される [2-33]。積層欠陥、粒界、転位や双晶などの欠陥周辺では、欠陥部から生じた散漫散乱波が多重回折により励起されて明るく観察される。格子像は最適フォーカス以外でも観察され、フォーカス条件によっても白黒のコントラストが反転する。非常に薄い部分で最適ディフォーカス量で撮影した場合は、暗い所が原子位置、明るい所が原子のない場所に対応する。正焦点近くあるいはオーバーフォーカスでは白黒が反転する。試料エッジ部を含めて撮影すると混乱を避けることができる。

実際の観察および写真撮影にあたっては、レンズ系からくる収差の他に装置個々の性質を知っておくことが大切である。非点収差は非晶質部分から“むらむらコントラスト”を利用して補正することが一般である。むらむらコントラストは装置個々の状態（加速電圧やレンズ電流の安定度）により変化するため、専門書の解説写真と必ず同じ像が得られるわけではなく、実際に写真を撮り経験で掴んでいく部分がある。

フォーカスドリフトも装置の性質によるもので、観察結果に大きく影響を及ぼす。フォーカスドリフトは時間とともにフォーカスがアンダー側、あるいはオーバー側に移動する現象である。フォーカスドリフトはレンズ電流やレンズの冷却水温度の変動が原因となっており、時間の経過（2-3時間くらい）でかなり軽減されるので、この間に撮影場所の選定や回折条件の調整を行うと合理的である。また、観察で使用している H-9000 では、撮影像を決定してシャッターレバーを引いてから撮影されるまで 8 秒程度かかる。フォーカスドリフトが大きいと、この 8 秒間にフォーカスがずれて、現像した写真がピンぼけすることもあるため、フォーカスを合わせたらしばらく様子を見て、像が安定していることを確認して撮影するとよい。また、撮影中もドリフトは起こっているので露出時間はできるだけ短くする。本研究で撮影した高分解能像は、0.5-2.0 秒の露出時間で撮影した。

2.4.5 現像とイメージの取込み，倍率

本研究において TEM 観察像の取込みは銀塩写真によるため現像が必要であり，一連の作業を Fig. 2.4-7 に示す．撮影されたフィルムは TEM カメラ室内のフィルムボックスに収められるので，これを暗室に持ち込んで現像する．感光したフィルムは専用のフィルム立てに並べて，現像液（還元剤）に浸す．現像は温度・時間に大変敏感であるため，あらかじめ推奨される温度・時間を確認しておく必要がある．現像液は使用回数（処理枚数）とともに徐々に劣化するため，温度を 1~2°C 上げたり現像時間を長め（+30~60 秒くらい）に取るなど，状態に応じて現像条件を調整する．また，現像液は冷蔵庫に保管しておくことと劣化をかなり防ぐことができる．夏場に外に放置しておくことと酸化の進みが速く，すぐに劣化してしまうので，冷蔵庫での保管は有効である．劣化した現像液は紅茶色をしているので，使用せずに新しい現像液を用意する．現像液に浸した後はよく水洗してから定着液に浸す．定着では感光しなかった部分の感光剤を取り除く．感光剤が取り除かれるとフィルムは透明になるので，水洗・乾燥させれば現像作業は完了である．

画像イメージの電子化は，スキャナでの取込みが便利である．ただし，フィルムを台の上に直接置くと干渉縞が現れて，うまくスキャンされない場合があるので，取込みの際はフィルムと台の間に隙間をつくる．専用のホルダが市販されているが，自作するのも難しくない．スキャン時の解像度が低いと粗い画像に，高いとファイルサイズが膨大になるので，必要な画像サイズを考えて決定すべきである．例えば，電子線回折像はスポット位置が分かればよいので解像度は低めでよいし，高分解能像では画像を拡大するため高い解像度を必要とする．コンピュータ性能の向上とともに妥当な画像サイズは大きくなっていくと思われるが，現時点では，電子線回折像で 300dpi，観察像で 1200dpi，高分解能像を部分的に拡大する場合は 2400dpi の解像度でスキャンした．

スキャンした TEM 像を評価するために像の倍率を知る必要がある．観察時に装置で決定する（モニタに表示される）倍率は公称倍率とよばれ，実際の倍率とは多少の差がある．実際の倍率は，撮影した結晶格子の面間隔から求めることができる．本研究で用いている H9000 でのこの差を，秋吉が測定しており，SiC の格子面間隔から実際の倍率は，公称値の 97.0% であった [2-30]．

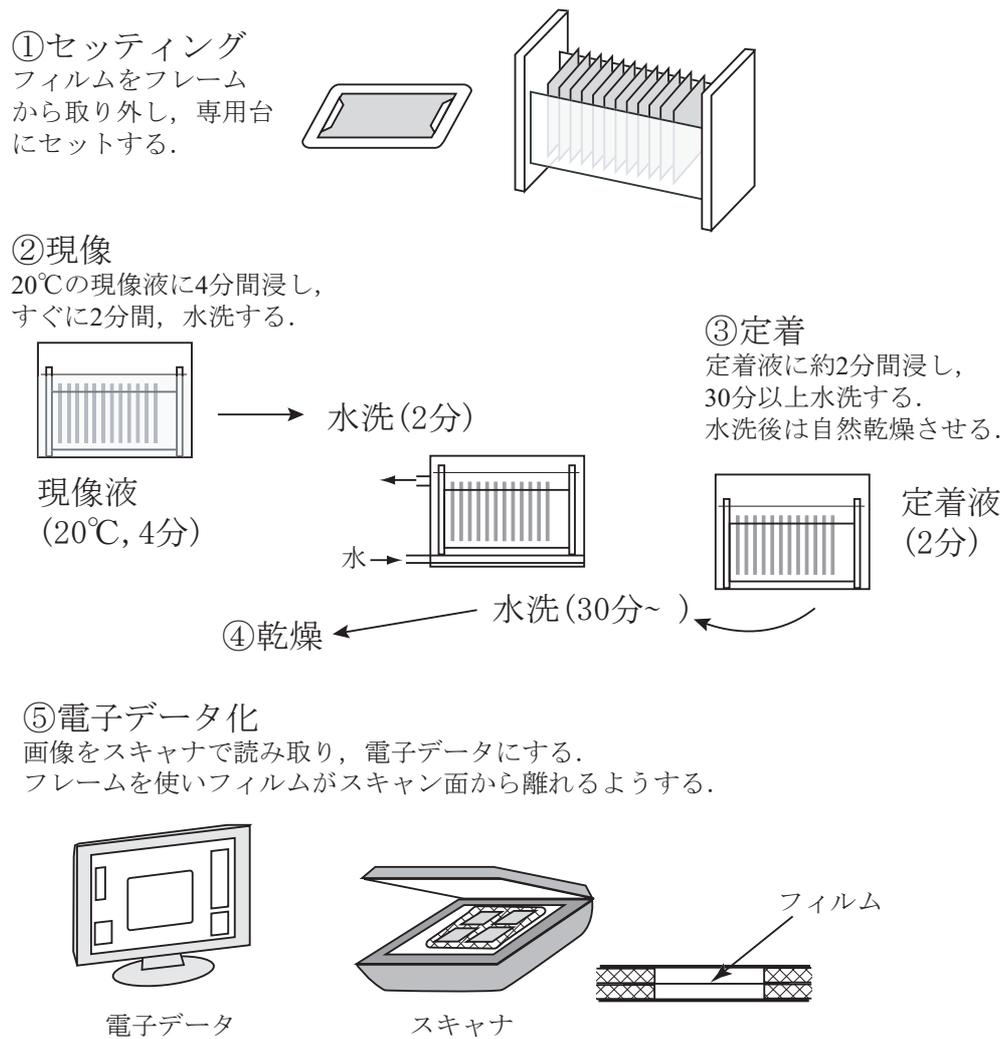


Fig. 2.4-7: フィルムの現像と電子データ化

2.5 陽イオン分布測定

2.5.1 EDS 法の原理と特徴

EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 法は試料から発生した特性 X 線を半導体検出器 (SSD: Solid State Detector) で波高分光する手法である [2-34]。走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査透過型電子顕微鏡 (STEM) と組み合わせ、バルク試料や薄膜試料の微小部分分析を行うことができる。SSD には高純度のシリコン単結晶に微量のリチウムをドープしたものが一般に用いられている。SSD に X 線が入射すると、固体中に束縛されていた電子が励起され、X 線エネルギーの大きさに比例した数のイオン対 (電子と正孔) を生成する。これを高圧に印加した電極で集めて電流パルスとして取り出す。また、シリコン中のリチウムを安定させるためと FET の熱雑音を下げるため、検出器は常時または測定時に液体窒素で冷却する必要がある。

検出器を保護するための検出窓にはベリリウム型、UTW (Ultra Thin Window) 型およびウィンドレス型の 3 種類がある。以前はベリリウム型がよく用いられていたが、現在は UTW 型が多く用いられている。ベリリウム (BEW) 型は厚さ $1.5\sim 7.5\mu\text{m}$ の金属 Be 膜を X 線入射窓に用い、検出器の真空を保持する。取り扱いが簡単で経年変化による性能の劣化も少ないが、Be 膜による低エネルギー側の軟 X 線領域の特性 X 線の吸収が強く起こり、軽元素の検出が困難である。Na ($Z=9$) 以上の分析に用いる。UTW 型は Al を蒸着した高分子膜 (パラレン, C_8H_8 など) やダイヤモンド膜 ($0.1\sim 0.5\mu\text{m}$) を使用している。入射窓による低エネルギー側の X 線の吸収が少なく、C ($Z=6$) からの軽元素の分析が可能であり、本研究で用いた Delta はこのタイプである。ウィンドレス (WL: windowless) 型はその名のとおり入射窓を取り除いたもので、検出効率を第一に考えている。B ($Z=5$) 以上の元素分析ができる。しかし、この場合には、後方散乱電子の影響を小さく抑える必要があり、SEM など低い加速電圧での分析に多く用いられている。

2.5.2 薄膜近似法

バルク試料では原子番号効果 (Z : atomic number), X 線の吸収 (A : absorption), 蛍光励起 (F : fluorescence) がおこるため、これらの影響を補正 (ZAF 補正) し、発生した X 線の強度を定量的に取り扱い組成分析を行う。一方、数十～数百 nm 厚さの薄膜試料

では X 線の吸収や蛍光励起の効果は小さく，これらを近似的に無視して X 線の強度を取り扱うことができる (Fig. 2.5-1) . この方法を薄膜近似法といい，試料から発生した特性 X 線強度 I は次式 (2.12) で与えられる .

$$I = \left(\frac{Q \cdot \omega \cdot a}{M} \right) \cdot (N_0 \cdot \rho \cdot C) \cdot (\eta_0 \cdot t) \cdot (\Omega \cdot \epsilon) \quad (2.12)$$

ここで， Q は K 殻 (L または M 殻) のイオン化断面積， ω は蛍光収率， a は全 K 線 (L または M 線) に対する $K\alpha$ 線 ($M\alpha$ または $L\alpha$ 線) の強度比， M は原子量， N_0 はアボガドロ数， ρ は密度， C は試料の濃度， η_0 は入射ビームの強度， t は試料の厚さ， Ω は検出立体角， ϵ は検出効率である .

AB 元素からなる試料では上式から測定される特性 X 線の強度と濃度との間には次式 (2.13) が成立する .

$$\begin{aligned} \frac{C_A}{C_B} &= \frac{M_A(Q_A \cdot \omega_A \cdot a_A)\epsilon_A}{M_B(Q_B \cdot \omega_B \cdot a_B)\epsilon_B} \times \frac{I_A}{I_B} \\ &= k_{AB} \times \frac{I_A}{I_B} \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここで k_{AB} は比例定数で B 元素の特性 X 線に対する A 元素の特性 X 線の発生割合であり， k 因子 (または Cliff-Lorimer 因子 [2-35]) という . k 因子は物理的定数ではなく，加速電圧や検出効率に依存した装置定数であり，含有率が既知の標準試料から実測して決定するか，または理論式から計算する .

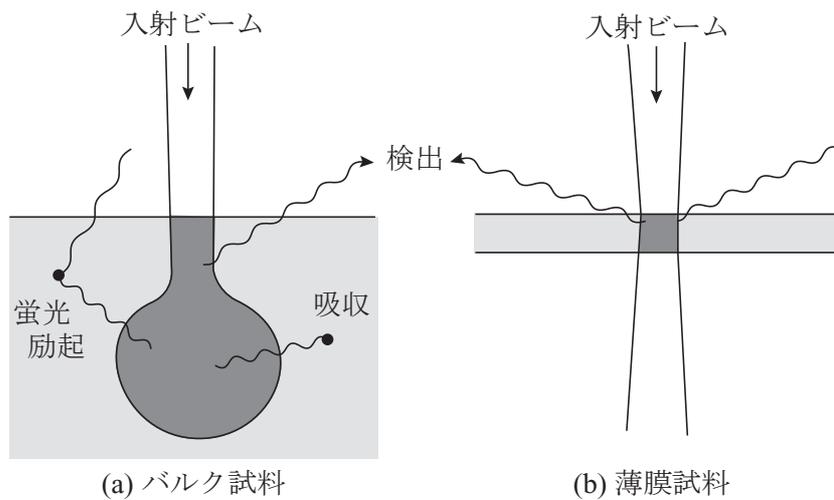


Fig. 2.5-1: バルク試料 (a) と薄膜試料 (b) での X 線の発生分布

2.5.3 ALCHEMI 法

X 線が周期的な格子をもつ結晶を横切ると定在波が発生する．X 線の方向に対してその定在波の最大値は原子の位置と一致し，回折条件の変化に伴う定在波の結晶内での強度分布の変化 (Borrmann 効果) は Von Laue によって最初に説明された [2-36]．入射波の方向に関する最初の実験的研究は Knowles により中性子ビームを用いて行われた [2-37]．この効果を利用して原子位置を決定しようという試みが Cowley によって示唆され [2-38]，X 線の Borrmann 効果を基にした原子の位置を測定する実験が Batterman により行われた (1969) [2-39]．これらの実験では不純物が置換型か格子間型か，またそれらのどのようなサイトを占有しているかを決定することに有効であったが，大きな単結晶を必要とした．

この原理を化合物に適用し，電子線を用いて置換型不純物のサイト占有率を定量的に決定する手法が ALCHEMI (Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis) 法である．ALCHEMI は Spence と Taftø により提案された [2-40]．ALCHEMI では透過型電子顕微鏡 (TEM) と EDS を用いて，結晶サイトに存在する不純物原子の割合をある結晶方向での特性 X 線強度の比から決定する．TEM を用いるので電子線回折図形により回折条件の設定が容易であり，微小結晶粒などの解析が行える [2-41]．また，組成分析に必要な k 因子 [2-42] や入射電子線の結晶内での密度分布を知ることなく得られた特性 X 線の強度のみから，そのサイト占有率を定量的に決定できるという利点をもっている．

2.5.4 ALCHEMI 法の原理

Fig. 2.5-2 に ALCHEMI の原理を示す．軽原子 A と重原子 B からなる化合物中に不純物原子 C が置換原子として微量に含まれているとし，この化合物での回折条件に伴う入射電子の結晶内での密度分布を考える．一つの規則格子反射を励起させた 2 波励起に近い回折条件で，入射電子線と A 原子，B 原子からなる面がほぼ平行になるようにセットされているものとする．入射電子がブラッグ角よりも小さい角度 ($\theta_1 < \theta_B$) で入射すると，結晶内での電子の強度分布は Fig. 2.5-2 下方に示すように，A 原子面上での入射電子の強度が最大となる．入射電子がブラッグ角よりも大きい角度 ($\theta_2 > \theta_B$) で入射すると，逆に B 原子面上での電子の強度分布が最大となる．これに対応して特性 X 線の強度分布が変化するので，不純物原子 C の位置はこれら 2 つの X 線スペクトルを比較することで知ることができる．Fig. 2.5-2 の場合では，C 元素の特性 X 線強度

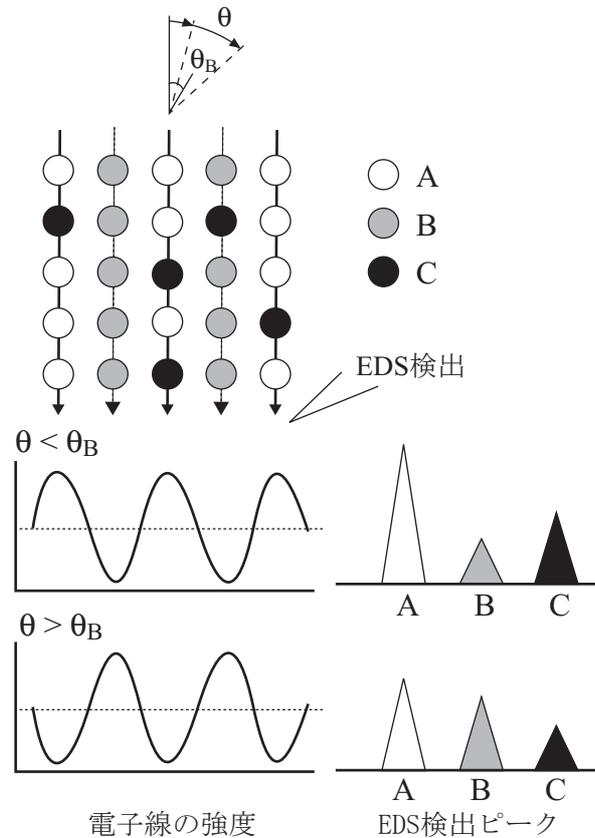


Fig. 2.5-2: ALCHEMI の原理．原子面 A, B からなる結晶格子と不純物原子 C の回折条件による特性 X 線強度の変化．

は A 元素と同様に $\theta = \theta_1$ の回折条件で増大しているので，C 原子は A 原子の位置を優先的に占有していると推定できる．

このように原子の並びに沿った電子線の入射により電子密度が増大する現象はチャンネルリング効果とよばれる．晶帯軸と平行な原子列に沿ってチャンネルリング効果を誘起する場合を軸チャンネルリング，また原子面に沿ってチャンネルリング効果を誘起する場合を面チャンネルリングという．一般的に電子密度の極大は， $\theta_1 < \theta_B$ では軽原子列上に， $\theta_2 > \theta_B$ では重原子列上にくる [2-31, 2-41]．

C 原子が A と B の原子位置をどの割合で占めるか（サイト占有率）を定量的に求めるには，ALCHEMI 回折条件下での 2 つの X 線スペクトルの他にチャンネルリングを生じない回折条件（非チャンネルリング条件または Non-ALCHEMI 条件という）で X 線強度を観測する．非チャンネルリング条件は，低次のブラッグ条件を避けた試料方位で，試料をある程度傾斜させると得られる ($\theta = \theta_3$)．この条件では結晶中の電子強度が一定

(54)

になる .

いま , B 原子面上にある原子 i ($i=A, B, C$) の割合を P_i , 原子 i の単位格子あたりの原子数を m_i , また K_i ($i=A, B, C$) を特性 X 線に対する k 因子や蛍光収量を考慮した係数とする . B 原子面上に A 原子が存在しない場合 , $P_A = 0$, $P_B = 1$ となる .

A 原子面上 , B 原子面上での入射電子の平均強度を $I_A^{(\eta)}$, $I_B^{(\eta)}$ とする . η ($=1\sim 3$) は回折条件 $\theta_{1\sim 3}$ に対応し , i 原子からの特性 X 線強度を $N_i^{(\eta)}$ とすると次式 (2.14) が成立する .

$$\begin{cases} N_A^{(\eta)} = K_A m_A I_A^{(\eta)} \\ N_B^{(\eta)} = K_B m_B I_B^{(\eta)} \\ N_C^{(\eta)} = K_C m_C (P_C I_B^{(\eta)} + (1 - P_C) I_A^{(\eta)}) \end{cases} \quad (2.14)$$

非チャンネルング条件 ($n=3$) では電子密度が一定であるので , $I_A^{(3)} = I_B^{(3)} = I$ となり ,

$$\begin{cases} N_A^{(3)} = K_A m_A I \\ N_B^{(3)} = K_B m_B I \\ N_C^{(3)} = K_C m_C I \end{cases} \quad (2.15)$$

以上から次式を得る .

$$P_C = \frac{N_C^{(\eta)}/N_C^{(3)} - N_A^{(\eta)}/N_A^{(3)}}{N_B^{(\eta)}/N_B^{(3)} - N_A^{(\eta)}/N_A^{(3)}} \quad (2.16)$$

原子濃度を表す式 (2.16) には入射電子線強度 I や係数 K は現れない . 動力学的波動関数は変動パラメータとしてのみ用いられており , 系統列に沿った正確な方位 , および薄膜試料の厚さはそれほど重要でない [2-43] . 測定精度は試料の結晶構造や不純物の濃度などにより制限を受けるが , 約 0.05 at% 以上の含有率をもつ不純物を含む結晶に有効である . ALCHEMI 法の結果をその他の手法と比較すると , それらはよく一致し [2-44] , およそ 0.2 at% の誤差の濃度でサイト占有率が決定できると報告されている [2-43] .

2.5.5 ALCHEMI 法のスピネルへの応用

スピネルの結晶構造は、最密充填した O^{2-} に対して Mg^{2+} が 4 配位（四面体位置：T-site）を、 Al^{3+} が 6 配位（八面体位置：O-site）となるが、人工のスピネルは一部で陽イオンの位置が入れ替わる。また中性子照射によっても、はじき出しを受けた陽イオンが構造空孔の一部にトラップされると考えられており、陽イオンのサイト占有率を測定することは興味深い。

スピネルに ALCHEMI を適応する場合、まず測定する結晶方向を決定する。原理から ALCHEMI では測定する原子が別々の原子面に存在する必要がある。スピネルの単格格子を [001] 方向から観察すると、四面体位置（T-site）と八面体位置（O-site）が (400) 面おきに交互に並ぶ。[001] 方向から見る場合は、 O^{2-} が O-site と同じ原子面に存在する。 O^{2-} は置換できるサイトがないため常にこの原子面に存在するとして、基準として用いることもできる [2-45]。しかし、本研究で用いた EDS は O 元素を定量することができなかつたため、この方法を用いることはできなかつた。本研究では天然に生成した鉱物スピネルを基準試料として用いる。鉱物スピネルの陽イオン配列（陽イオン分布）は、ほぼ理想的な配置をしている。鉱物スピネルを ALCHEMI 法により測定し、この結果と未照射、照射試料の測定結果を比較することにより、測定試料の陽イオン分布を求めることとした。

測定で得るデータは Mg, Al 元素の特性 X 線強度であり、陽イオン分布は測定値と以下の計算式から求められる。スピネル構造では、ALCHEMI 法を用いた場合、二波励起条件 η での i 元素の特性 X 線の強度 $N_i^{(\eta)}$ は以下のように表せる。

$$N_i^{(\eta)} = K_i m_i \{ I_T^{(\eta)} P_i + I_O^{(\eta)} (1 - P_i) \} \quad (2.17)$$

ここで、 P_i は i 原子の“ T-site の占有率 ”であり、 $P_i = (\text{単格格子中の T-site の } i \text{ 原子の数}) / (\text{単格格子中の } i \text{ 原子の数})$ と定義する。また、 $I_T^{(\eta)}$ 、 $I_O^{(\eta)}$ は各々 T-site、O-site での厚さ平均電子密度である。チャンネルング条件 $\eta = 1$ では、スピネル中の Mg と Al 元素からの特性 X 線強度は次式 (2.18) となる。

$$\begin{cases} N_{Mg}^{(1)} = K_{Mg} m_{Mg} \{ I_T^{(1)} P_{Mg} + I_O^{(1)} (1 - P_{Mg}) \} \\ N_{Al}^{(1)} = K_{Al} m_{Al} \{ I_T^{(1)} P_{Al} + I_O^{(1)} (1 - P_{Al}) \} \end{cases} \quad (2.18)$$

(56)

非チャンネルリング条件 $\eta = 2$ では $I_T^{(2)} = I_O^{(2)} = I$ となることに留意して ,

$$\begin{cases} N_{Mg}^{(2)} = K_{Mg} m_{Mg} \{ I_T^{(2)} P_{Mg} + I_O^{(2)} (1 - P_{Mg}) \} = K_{Mg} m_{Mg} I \\ N_{Al}^{(2)} = K_{Al} m_{Al} \{ I_T^{(2)} P_{Al} + I_O^{(2)} (1 - P_{Al}) \} = K_{Al} m_{Al} I \end{cases} \quad (2.19)$$

となる . 式 (2.18) と式 (2.19) から以下の関係を得る .

$$\begin{cases} \frac{N_{Mg}^{(1)}}{N_{Mg}^{(2)}} = \frac{I_T^{(1)}}{I} P_{Mg} + \frac{I_O^{(1)}}{I} (1 - P_{Mg}) \\ \frac{N_{Al}^{(1)}}{N_{Al}^{(2)}} = \frac{I_T^{(1)}}{I} P_{Al} + \frac{I_O^{(1)}}{I} (1 - P_{Al}) \end{cases} \quad (2.20)$$

式 (2.20) は T-site の占有率 P_{Mg} , P_{Al} についての連立方程式であり , チャンネルリング効果による電子密度の増減比 $I_T^{(1)}/I$, $I_O^{(1)}/I$ が分かればこれらを求めることができる .

化学量論組成スピネルは , パラメータ x を用いて $Mg_{1-x}Al_x(Mg_xAl_{2-x})O_4$ と表される . 鉱物スピネルでは x は室温で $0 \sim 0.06$ の値をとる [2-47-2-51] . $x = 0$ は理想的な陽イオン分布であり , $x = 0.06$ はわずかに位置の交換が起こっている . P_{Mg} , P_{Al} とパラメータ x の関係は ,

$$P_{Mg} = 1 - x, \quad P_{Al} = \frac{x}{2} \quad (2.21)$$

である . 未照射スピネルおよび照射スピネルの P_{Mg} , P_{Al} の計算は , 以下の 3 つの仮定の下で計算している .

- (1) 鉱物スピネルでは , 陽イオンは構造空孔を占有しない .
- (2) 鉱物スピネルでは , Al^{3+} イオンの 97.3% が理想的な配列をしている ($1 - P_{Al} = 0.973$) .
- (3) 鉱物スピネルでは , T-site にある一つの Mg^{2+} イオンは , O-site にある一つの Al^{3+} イオンと入れ替わる .

(2) の値は鉱物スピネルの陽イオン占有率を測定した Kashii らの報告値 $x = 0.054$ [2-51] から式 (2.21) より求めている . (3) は , (1) の仮定から必然的に発生する条件であるが , 陽イオン分布の変化は , 両イオンの位置交換においてのみ発生することを仮定している . 仮定 (1), (2) から $P_{Mg} = 0.946$, $P_{Al} = 0.027$ となり , 式 (2.20) と鉱物スピネルの EDS の検出結果から $I_T^{(1)}/I$, $I_O^{(1)}/I$ が求められる . 以降 , 式 (2.20) とこの値から未照射スピネルおよび照射スピネルの陽イオン分布が計算できる .

2.5.6 分析方法

測定試料の調製方法，中性子照射条件は 2.1 節および 2.2 節にて記した．測定の基準に用いる鉍物スピネルは，ミャンマーのモコックで産出した単結晶で，[001] 方向から観察できるように結晶方位を合わせてスライスし，TEM 試料を作製した．

二波励起条件は，[001] 晶帯軸から [100] 方向に試料を傾斜させて設定した．二波励起は電子線回折図形を確認しながら設定するため，表示される傾斜角を気にする必要はないが，参考として $7\sim 8^\circ$ 程度であった．特性 X 線スペクトルは， 0_{g400} （チャンネルリング）と 4_{g400} （非チャンネルリング）のブラッグ条件にて測定した．Fig. 2.5-3 にそれぞれの収束電子線回折図形を示す．測定部の試料厚さは約 $80\sim 160\text{nm}$ である [2-52,2-53]．測定時間は，Mg，Al 元素の積算カウントが $15000\sim 16000$ カウント（バックグラウンド除去後，およそ 10000 カウント）になるようにした．測定回数は，1 箇所につき計 6 回測定（ 0_{g400} ：3 回， 4_{g400} ：3 回）し，1 試料につき 5 箇所を測定した．

測定条件を Table 2.5-1 にまとめて示す．TEM 側の設定は，加速電圧 300kV ，カレント電流 $8\mu\text{A}$ とし，ビームの開き角を小さくするためにビームサイズは最小の #1 を用いた．また，測定の途中に収束絞りを #2 から #3 に変更しているが，これは #2 の絞りが汚れてしまい測定が困難となったためである．

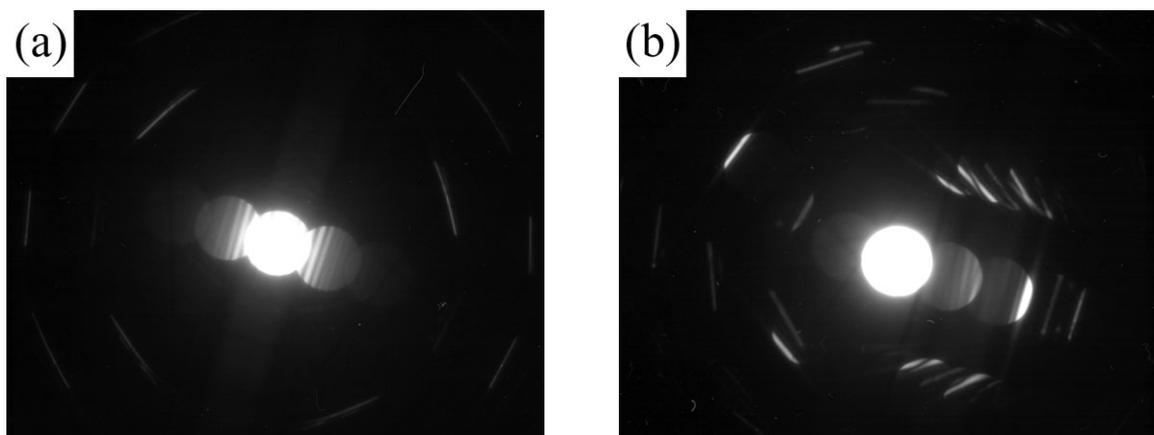


Fig. 2.5-3: (a) チャンネリング条件: 0_{g400} と (b) 非チャンネルリング条件: 4_{g400} での収束電子線回折図形

Table 2.5-1: スピネルの EDS 分析条件

試料厚さ	80~160 nm	
収束絞り	#2	#3
測定時間	100 s	200 s
Input rate	900~1000 cps	300~500 cps
ビームサイズ	#1 (0.2 μm)	
加速電圧	300 kV	
カレント電流	8 μA	

2.6 等時アニール試験

2.6.1 アニール処理

アニールは焼き鈍しともいわれ、一般に材料（または製品）を一定時間加熱することにより、成形または加工時の残留応力を除去する工程である。金属をはじめガラスやアクリル等の樹脂など幅広い分野で用いられている。また、半導体分野ではインプラント工程により発生した Si 格子間原子や空孔の除去、金属導体膜中の酸素を除去する水素アニールがある。本研究で行うアニールは、インプラント工程後に行うアニール処理と目的が似ており、中性子照射によって β -SiC 中に導入された格子欠陥を回復させるためのものである。

アニール処理は、その方法により等時アニールと等温アニールに分類される。等時アニールは、一定時間のアニールを順次昇温しながら、各温度で繰り返す。1つのアニール終了毎に物性値の変化を一定温度（例えば室温）にて測定することで、回復ステージが存在する温度範囲を知ることができる。等温アニールは、一定のアニール温度においてアニール時間を変化させる。任意のアニール温度における物性値の時間変化を測定することができ、回復の速度や活性化エネルギーを知ることができる。本研究はアニール温度と格子欠陥の回復ステージの関係を明らかにするものであり、等時アニールを行っている。

2.6.2 アニール条件

アニール前の照射試料の測定を行った後，赤外真空炉および真空高温炉を用いて段階的にアニール処理を行った．アニールは 100°C 毎または 50°C 毎に実施した．昇温速度は 30°C/min とし，目標温度での保持時間は 1 時間，冷却は自然放冷（真空中）とした．アニール条件と被アニール試料を Table 2.6-1 に示す．

被アニール試料は，棒状（格子定数用）と薄片（TEM 観察用）の β -SiC ならびに薄片（TEM 観察用）の $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ である．赤外真空炉では各々の試料を白金板で挟んでアニールした．真空高温炉では棒状試料は試料台中央に置いてそのままアニールしたが，1400°C 以上ではヒーター部からのタングステンが蒸着するため蓋（タングステン製）を被せた．また TEM 観察用試料は小さく，電気炉からの取り出しが困難であるため，白金薄板またはタンタル薄板で箱を作りその中に入れてアニールを行った．

Table 2.6-1: 等時アニール条件

装置 (型番: 製造元)	赤外真空炉 (T65: 真空理工製)	真空高温炉 (R1-2500EXS: 東京真空製)
アニール温度	200, 300, ..., 900, 1000°C	1050, 1100, ..., 1450, 1500°C
昇温速度	30°C/min	30°C/min
保持時間	1 h	1 h
真空度	$\sim 10^{-1}$ Pa	$\sim 6 \times 10^{-4}$ Pa
冷却	自然放冷	自然放冷
被アニール試料	β -SiC(T63, T67) $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (n=1.01, 1.10, 1.48)	β -SiC(T63, T67)

2.7 第2章のまとめ

本章では、格子定数測定、TEM 観察、EDS 分析および等時アニール試験に使用した β -SiC と $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の試料調製方法、中性子照射条件について、ならびに実験方法と実験に用いた装置の原理、特性について記した。

第1節、第2節では、被照射試料の調製方法と中性子照射についてまとめた。 β -SiC はホットプレス法で作製され、高速増殖実験炉「常陽 (Mk-II 炉心)」にて4種類の照射条件で高速中性子照射された。また、 $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n=1.00, 1.01, 1.10, 1.48$) はホットプレス法で作製され、材料試験炉 (JMTR) にて同条件下で高速中性子照射された。

第3節では、特性 X 線回折装置の原理と特徴を示し、格子定数を測定するための測定条件と試料調製方法を記した。測定に用いた β -SiC 試料は少量であったため、バルク試料の状態でも十分な測定結果を得られるように測定条件と試料調製を工夫した。また、測定結果の取り扱いと格子定数の算出方法について記した。

第4節では、TEM 観察用試料の作製方法、TEM の構成と観察条件、実際の観察手法 (電子線回折図形の解析、高分解能観察) と撮影したフィルムの現像と画像データの電子化についてまとめた。 β -SiC, $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ とともにイオンミリング法により最終研磨し、加速電圧 300 kV にて TEM 観察を行った。

第5節では、EDS の特徴と測定結果の取り扱いについてまとめ、 $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ の陽イオン分布測定に用いた ALCHEMI 法の原理とスピネルへの応用方法を記した。O 元素を定量する代わりに鉱物スピネルを基準と用いることで対象試料の陽イオン分布を求める方法を示した。

第6節では、アニール試験の目的と今回のアニール条件をまとめた。

参考文献

- [2-1] 福島康雅, 昭和 62 年度卒業論文, 東京工業大学 (1988).
- [2-2] T. Aoyama, T. Sekine, S. Tabuchi, Nucl. Eng. Des., 228 (2004) 21.
- [2-3] http://www.oarai.imr.tohoku.ac.jp/html_1/demo3.html, 東北大学金属材料研究所付属 量子エネルギー材料科学国際研究センター HP.
- [2-4] 中井泉, 泉富士雄 編著, 「粉末 X 線解析の実際 (1 章)」朝倉書店 (2002).
- [2-5] 中平光興, 「結晶化学 無機材料研究の出発点」講談社 (1995).
- [2-6] T. Yamanaka, Y. Takèuchi, Z. Krist., 165 (1/4) (1983) 65.
- [2-7] 日本セラミックス協会編, 「セラミック工学ハンドブック (応用 第 1 編)」技報堂出版 (1989).
- [2-8] 松村源太郎 訳, 「カリティ X 線回折要論 (第 1 章)」アグネ (1980).
- [2-9] 中井泉, 泉富士雄 編著, 「粉末 X 線解析の実際 (2 章)」朝倉書店 (2002).
- [2-10] J.C.M. Brentano, J. Appl. Phys., 17 (1946) 420.
- [2-11] 市川恒希, 平成 10 年度修士論文, 東京工業大学 (1998).
- [2-12] 松村源太郎 訳, 「カリティ X 線回折要論 (第 11 章)」アグネ (1980).
- [2-13] E.J. Sonneveld, J.W. Visser, J. Appl. Crystallogr., 8 (1975) 1.
- [2-14] W.A. Rachinger, J. Sci. Instrum., 25 (1948) 254.
- [2-15] 三浦裕行, 結晶学会誌, 45 (2003) 145.
- [2-16] 早稲田嘉夫, 松原英一郎, 「材料学シリーズ X 線構造解析 (6 章)」内田老鶴圃 (1998).
- [2-17] 山中高光, 「粉末 X 線回折による材料分析 (7 章)」講談社サイエンティフィック (1993).
- [2-18] 虎谷秀穂, 「実験化学講座 10 回折 (5 章)」丸善 (1992).
- [2-19] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2 (1969) 65.
- [2-20] G.S. Pawley, J. Appl. Crystallogr., 14 (1981) 357.
- [2-21] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Mater. Res. Bull., 23 (1988) 447.
- [2-22] 中井泉, 泉富士雄 編著, 「粉末 X 線解析の実際 (6 章)」朝倉書店 (2002).
- [2-23] 第 16 回電子顕微鏡大学 - 物質系 - 講義テキスト, 日本顕微鏡学会 (2006).

- [2-24] N.G. Chew and A.G. Cullis : Appl. Phys. Lett., 44 (1984) 142.
- [2-25] 進藤大輔, 平賀賢二, 「材料評価のための高分解能電子顕微鏡法」 共立出版 (1996).
- [2-26] 日本表面学会 編, 「透過型電子顕微鏡 (2章)」 丸善 (1999).
- [2-27] A.G. Cullis and R.F.C. Fallow : Thin Solid Films, 58 (1979) 197.
- [2-28] A.G. Cullis, N.G. Chew, L.J. Hutchison : Ultramicroscopy, 17 (1985) 203.
- [2-29] F.A. Ponce, W. Stutius, J.G. Werthen : Thin Solid Films, 104 (1983) 122.
- [2-30] 秋吉優史, 平成 12 年度学位論文, (2001).
- [2-31] 進藤大輔, 及川哲夫, 「材料評価のための分析電子顕微鏡法」 共立出版 (1999).
- [2-32] 坂公恭, 「結晶電子顕微鏡学 (5章)」 内田老鶴圃 (1997).
- [2-33] M. Sato, K. Hiraga, K. Sumino, Jpn. J. Appl. Phys., 19 (1980) L155.
- [2-34] 進藤大輔, 第 24 回分析電子顕微鏡討論会 予稿集, 日本電子顕微鏡学会, (2008) 1-01.
- [2-35] G. Cliff, G.W. Lorimer, J. Microscopy, 103 (1975) 203.
- [2-36] M. Laue, Acta Cryst., 2 (1949) 106.
- [2-37] J.W. Knowles, Acta Cryst., 9 (1956) 61.
- [2-38] J.M. Cowley, Acta Cryst., 17 (1964) 33.
- [2-39] B. Batterman, Phys. Rev. Letts., 22 (1969) 703.
- [2-40] J.C.H. Spence, J. Taftø, Microscopy., 130 (1983) 147.
- [2-41] 進藤大輔, 電子顕微鏡, 25 (1990) 11.
- [2-42] 堀田善治, 佐野毅, 根本実, 日本金属学会報, 28 (1989) 742.
- [2-43] K.M. Krishnan, Ultramicroscopy, 24 (1988) 125.
- [2-44] 第 16 回電子顕微鏡大学 講義テキスト, 日本顕微鏡学会 (2006).
- [2-45] T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita, J. Zaluzec, J. Nucl. Mater., 283-287 (2000) 952.
- [2-46] N. Kashii, H. Maekawa, Y. Hinatu, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1844.
- [2-47] H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, T. Yokokawa, D. Walker, Mater. Res. Bull., 37 (2000) 1125.
- [2-48] K.E. Sickafus, A.C. Larson, N. Yu, M. Nastasi, G.W. Hollenberg, F.A. Garner, R.C. Bradt, J. Nucl. Mater. 219 (1995) 128.
- [2-49] S. Lucchesi, A.D. Giusta, Miner. Petrol. 59 (1997) 91.
- [2-50] T. Yamanaka, Y. Takeuchi, Z. Kristallogr. 165 (1983) 65.
- [2-51] N. Kashii, H. Maekawa, Y. Hinatu, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1844.
- [2-52] 澤部孝史, 平成 14 年度修士論文, 東京工業大学 (2003).
- [2-53] T. Sawabe and T. Yano, J. Nucl. Mater., 373 (2008) 328-34.

第 3 章

計算シミュレーション

3.1 材料研究のシミュレーション

計算機シミュレーションの低コスト化と、ユーザーフレンドリーなソフトウェアの開発、微小領域における実験技術の向上によって、材料研究においてシミュレーションが用いられることが多くなってきた。

材料研究におけるシミュレーションは実験手法の一つといえる。広く使われている計算プログラムは、コンピュータ言語等の専門知識をほとんど必要とせず、多くの種類の材料に適用できる。使用者は原子の種類、位置、電荷等の基本的なパラメータを入力することで、アイデアを計算機実験という形で試すことができる。シミュレーションにより材料の構造、物性、現象を予測し検証し必要な実験項目を選定できることは、研究開発の迅速化と低コスト化にも貢献している [3-1]。また、原子の挙動を時間に対して直接観察できるので、材料内部の状態や極短時間に起こる反応など、実験による検証が困難な事象を量子物理または古典物理に基づいて解析することが可能である。

シミュレーションは、不純物原子を含む物質の結晶構造や不純物原子の位置、欠陥構

造の探査や未知化合物の分子モデル作成に有効であり、さらに、得られた原子配列を元に各種物性値（全エネルギー、格子定数、バンドギャップ、NMR スペクトルなど）を出力することができるので、実験値と計算値の比較からモデルの妥当性を検証できる。

中性子照射損傷による材料特性への影響は、照射試験および実機での使用により、その性質と傾向が多く材料で知られるようになった。しかし、複数の元素からなる化合物や複雑な結晶構造をもつ材料では欠陥種も多く、実験結果からのみでは欠陥種の限定が困難なため、照射欠陥の生成および回復のメカニズムは解明されていない部分が多い。そこで材料中に導入される欠陥の種類、生成メカニズムなどをシミュレーションにより解明しようとする研究が行われている。

本研究の実験・測定では、中性子照射したセラミックス材料について、TEM、EDS および XRD を用いた微小領域の測定、分析を実施し、アニール試験から照射損傷の回復挙動を調べた。その結果、照射条件の違いにより回復に関わる欠陥種が異なると推測された。本研究で行った計算シミュレーションでは、材料中の欠陥が測定した物性値に及ぼす影響を調べ、実験結果と比較することで回復に関わったと考えられる欠陥種を選定し、照射条件と関連付けて回復挙動を説明することを目的とした。

本章では、シミュレーションに用いたプログラムの計算原理と特徴を述べ、計算結果と考察は、第 4 章、第 5 章に示した。

3.2 シミュレーション手法

シミュレーション手法を大別すると、分子軌道法、密度汎関数法、分子力学法および分子動力学法 / モンテカルロ法の 4 つに分類される。

分子軌道法は、分子系の電子状態に対するシュレディンガー方程式を近似的に解く方法であり、さらに非経験的 (ab-initio) 分子軌道法、半経験的分子軌道法に別けられる。ab-initio 分子軌道法は、実験により得られる数値データを一切用いない計算手法で、計算機の性能向上とともに大きな系に対しても適用されるようになってきた。半経験的分子軌道法は計算コスト低減のため、参照される分子群の物性値（実験値）を再現するように予め決められたパラメータを用いる。近年は、より大きな系に対しても利用されており、MOPAC プログラム [3-2] などが知られている。

密度汎関数法は、密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) に基づき電子状態を計算する方法である。DFT では多電子系の基底状態が一電子密度の汎関数とし

Table 3.2-1: 計算プログラムの特徴の比較

パッケージ	MOPAC	Gaussian03	Material Studio	書籍 [3-5]
計算手法	PM3	Hartree-Fock	DFT	DV- $X\alpha$
全エネルギー解析				×
構造最適化				×
価電子軌道解析	×	?		
電荷解析				
波動関数分布				
計算コスト				
モデルサイズ				
価格	安価	高価	高価	無料
使いやすさ				

て与えられ，具体的には有効一電子方程式 (Kohn-Sham 方程式) を解くことにより全エネルギーを求める．密度汎関数法は，ab-initio 分子軌道法と比較して低コストで高い精度の結果を得ることができ，現在の量子科学計算の主流となっている．一方で，化学反応障壁の過小評価や var der Waals 相互作用の記述が困難であることが指摘されている [3-3]．

分子力学法では，古典力学的な原子 - 原子対ポテンシャル関数をあてはめ，力学モデルに基づいて各原子を動かして全エネルギーが最小となるように構造の最適化を図る．

分子動力学法は，ニュートンの運動方程式を数値的に解いて，またモンテカルロ法は，確率的に系の状態をサンプルして，凝縮系を構築する原子や分子の構造，運動を調べる．

本研究では，分子軌道法の一つである DV- $X\alpha$ 法と密度汎関数法を用いて，SiC およびスピネルの欠陥モデルの計算を行った．DV- $X\alpha$ 法は SCAT プログラムを，密度汎関数法は CASTEP プログラムを用いており，それぞれ後に述べる．

使用したことのある計算プログラムの特徴を Table 3.2-1 に示す．また，これらの項目は使用条件によっても異なってくるので，絶対的な使用感ではない．Gaussian03 [3-4] は分子向けのプログラムのため，本研究のような結晶材料にはあまり向いていない．

3.3 DV- $X\alpha$ 分子軌道計算

DV- $X\alpha$ 法は足立らにより開発された分子軌道法の一つである [3-6, 3-7] . DV- $X\alpha$ 法は, $X\alpha$ 法に DV 数値積分法を用いてシュレディンガー方程式を数値的に解く方法である . そのため, DV- $X\alpha$ 法の特徴を知るには, $X\alpha$ 法と DV 数値積分法を知る必要がある . 本節では, $X\alpha$ 法の導出までの過程と DV 数値積分法について記し, 続いて DV- $X\alpha$ 法の特徴と実際の計算について述べている .

3.3.1 Hartree-Fock 法

Hartree-Fock 法は, 現在広く使われている分子軌道法の基本であるが, Hartree-Fock 法にたどり着くにはいくつかの近似が必要である . [3-8-3-10]

3.3.1.1 Born-Oppenheimer 近似

N 個の電子と M 個の原子核からなる分子系の場合, 量子力学における粒子系のエネルギーであるハミルトニアン H は, 原子単位系で

$$H = \sum_{A=1}^M \left(-\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i>j)}}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{A,B=1 \\ (A>B)}}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1)$$

と書かれる . ここで, r_{iA} は i 番目の電子と A 番目の原子核の距離, r_{ij} は i 番目の電子と j 番目の電子の距離, R_{AB} は A 番目の原子核と B 番目の原子核の距離を表し, M_A , Z_A はそれぞれ A 番目の原子核の質量と原子番号である . (3.1) 式右辺は順番に, 原子核の運動エネルギー, 電子の運動エネルギー, 原子核と電子のクーロン引力ポテンシャル, 電子間のクーロン反発ポテンシャル, 原子核間のクーロン反発ポテンシャルの項である . このとき, 分子の定常状態のシュレディンガー方程式は, 波動関数 Ψ を用いて

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

であり, E は固有エネルギーである . (3.2) 式は一般にそのままでは解けないので, Born-Oppenheimer 近似 [3-11] によって固定された核のつくるポテンシャル場のなかに, 1 個の電子を入れたときの固有状態を考える . このとき, (3.1) 式の中で, 原子核の運動エネルギーを表す第 1 項は 0 となり, 原子核のクーロン反発ポテンシャルを表す第 5 項は定数となる . よって, 電子系のハミルトニアン H^{el} は残りの 3 項の和となり,

$$H^{el} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i>j)}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

である．また波動関数も電子の座標だけのものとなり，電子（の定常状態）に対するシュレディンガー方程式は，

$$H^{el}\Psi^{el} = \varepsilon\Psi^{el} \quad (3.4)$$

と書き下せる．ここで ε は全電子系のエネルギーである．

3.3.1.2 独立電子近似

電子に対するシュレディンガー方程式である (3.4) 式は，1 中心 1 電子系について解析的に解くことができる．しかし，一般の多電子系に対しては，シュレディンガー方程式を厳密に解くことはできない．そこで導入されるのが独立電子近似である．独立電子近似では，1 電子が他の電子と原子核の作る平均電場中を独立に運動すると考える．1 つ 1 つの電子の状態を一電子軌道関数で記述し，全電子波動関数は各電子の軌道関数の積で表す．すなわち i 番目の電子の一電子軌道関数を $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ とすると，全電子波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \simeq \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (3.5)$$

となる．ここで， Φ は近似波動関数を表し，正確な固有関数 Ψ と区別している．この関数形は Hartree 積といわれ，Hartree 積を用いた独立電子近似の方法は Hartree 法とよばれる．

3.3.1.3 平均場近似と SCF 法

(3.5) 式における軌道関数 $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ を決定するためには，平均場近似を導入して一電子ハミルトニアンをつくり，その波動方程式

$$h_i(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.6)$$

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j^{N-1} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j \quad (3.7)$$

を解けばよい．ここで， ρ_j は軌道 j の電子の電荷密度で，軌道 j の電子数を f_j として

$$\rho_j(\mathbf{r}) = f_j|\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (3.8)$$

である．平均場近似は，着目した電子以外の $N - 1$ 個の電子からの相互作用をそれぞれの電子の軌道関数で平均化する．ところで， $\rho_j(\mathbf{r})$ は軌道関数 $\phi_j(\mathbf{r})$ がわからないと計算できないし，(3.6) 式から $\phi_j(\mathbf{r})$ を得るには $\rho_j(\mathbf{r})$ が必要である．このため，適当

な出発点の $\phi_j(\mathbf{r})$ から出発して (3.6) 式の解を求め、その結果を使って $\rho_j(\mathbf{r})$ を計算して (3.7) 式をつくり、それを再び解くという操作を解が変化しなくなるまで繰り返す。これを自己無撞着 (SCF: Self-Consistent Field) 法といい、よく、SFC 法により解を導くことはセルフコンシステントに解くと表現される。SCF 法は電子間のクーロン相互作用を平均場で近似することから必要となる操作である。

3.3.1.4 Slater 行列式

このように導入された Hartree 法であるが、Hartree 積が Pauli の排他原理を満たしていないことが指摘された。Pauli の排他原理によれば、波動関数は 2 つの電子の入れ換えに対して反対称でなければならない。しかし、(3.5) 式の 2 電子系

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$$

ではそうならない。この問題を解決するため以下の関数が用いられる。

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) \} \quad (3.9)$$

$1/\sqrt{2}$ は波動関数の規格化条件に由来し、規格化定数とよばれる。(3.9) 式は電子の入れ換えに対して波動関数全体の符号が反転し、Pauli の排他原理を満たす。一般の N 電子系に対しては、このような条件を満たす積は $\phi_j(\mathbf{r}_i)$ を ij 成分とする Slater 行列式の形で書ける。

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

そして、電子波動関数として Slater 行列式を用いる独立電子近似の方法が Hartree-Fock(HF) 法とよばれる。

3.3.2 X_α 分子軌道法

3.3.2.1 X_α 法 [3-5, 3-12]

HF 法を用いると Pauli の排他原理に矛盾せずに電子状態をよく近似できるが、いくつか欠点がある。HF 法では、交換ポテンシャルを含めることにより同方向のスピンを

もつ電子が近づかない．交換ポテンシャルは

$$V_{Xk}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\sum_l \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1)\phi_l^*(\mathbf{r}_2)(1/r_{12})\phi_l(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2}{\phi_k^*(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_1)} \quad (3.11)$$

と表される．同様に逆向きのスピンをもつ電子同士も静電反発力で互いに近づかないはずである（相関相互作用）．しかし，HF 法ではこの相関相互作用が考慮されていない．もう一つは実際の計算上のことで，交換相互作用の計算は一般に四中心積分の膨大な計算になることである．

交換ポテンシャルは複雑な形で表されるが，物理的にはいま考えている電子が位置 \mathbf{r}_1 にいるとき，その周囲から電子 1 個分に相当する電荷を取り除いたときの静電ポテンシャルの変化に等しい．Slater は，自由電子ガスの場合について厳密に計算し，

$$V_{Xc}(\mathbf{r}) = -3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad (3.12)$$

であることを示した．また，実際の原子や分子では，これにある係数をかけた方がより正確なポテンシャルが得られることを指摘した．すなわち，(3.12) 式に係数 α をかけ，

$$V_{Xc}(\mathbf{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad (3.13)$$

とする．Slater はこのポテンシャルを用いる方法を $X\alpha$ 法と名付けた．自由電子では $\alpha = 2/3$ となる．この変数 α は， $X\alpha$ 法の全エネルギーの値が HF 法の値と等しくなるように決められることができ，通常分子軌道計算では，全ての原子について $\alpha = 0.70$ としても大きな誤差にはならない．

$X\alpha$ 法での全エネルギーは，(3.4) 式に両辺の左から Ψ^* をかけて積分すれば，

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum_k f_k \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad - \frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \left\{ \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1)^{(4/3)} + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1)^{(4/3)} \right\} d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (3.14)$$

となり（ $\uparrow \downarrow$ はスピンの向き），一電子方程式は

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - 3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \right] \phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1) \quad (3.15)$$

となる．

(70)

3.3.2.2 LCAO 法による分子軌道計算 [3-5, 3-12]

以上から，全電子波動関数を 1 電子の軌道関数 ϕ_k を用いて表すことができた． ϕ_k は分子軌道 k の波動関数で未知の関数であるので，これを表現する方法として軌道関数を既知の関数の組で展開する方法がある．展開に使われる関数は，基底関数とよばれ，構成原子の原子軌道が用いられる．分子軌道 $\phi_k(\mathbf{r}_1)$ を M 個の基底関数で展開する場合，

$$\phi_k(\mathbf{r}_1) = \sum_{i=1}^M C_{ik} \chi_i(\mathbf{r}_1) \quad (3.16)$$

となる．ここで C_{ik} は原子軌道 χ_i の振幅の大きさを決める係数で展開係数とよばれる．(3.16) 式は，原子軌道の線形結合として分子軌道を表現しており，LCAO(Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似とよばれ，J. A. Pople, R. Pariser, R. Parr により理論が作られた [3-13-3-15] ．

(3.16) 式の分子軌道を (3.6) 式に代入すると

$$h_k(\mathbf{r}_1) \sum_{j=1}^M C_{jk} \chi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \sum_{j=1}^M C_{jk} \chi_j(\mathbf{r}_1) \quad (3.17)$$

となる．いま原子軌道 χ_j がわかっているとすれば，展開係数 C_{jk} が求まれば分子軌道 ϕ_k とそのエネルギー ε_k が求まる．(3.16) 式の左から χ_i^* をかけて積分すると

$$\sum_{j=1}^M C_{jk} \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_k \sum_{j=1}^M C_{jk} \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.18)$$

であり，共鳴積分 H_{ij} および重なり積分 S_{ij} を

$$H_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad S_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (3.19)$$

と書くと，(3.17) 式は

$$\sum_{j=1}^M (H_{ij} - \varepsilon_k S_{ij}) C_{jk} = 0 \quad (3.20)$$

と表される．これはすべての分子軌道 ϕ_k について成立するので，連立方程式であり永年方程式となる．よって，(3.19) 式を計算すれば (3.20) 式より C_{jk} を求めることができる．

原子軌道を表す基底関数には， $e^{(-\zeta r)}$ を含む Slater 型軌道 (STO: Slater Type Orbital) や， $e^{(-\alpha r^2)}$ 型に書かれた Gauss 型軌道 (GTO: Gauss Type Orbital) があるが，計算が容易な GTO がよく使われる．基底関数はひとつの GTO を用いるのではなく，複数の GTO を線形結合の形で用意され，その数に応じて STO-3G，STO-6G などと書かれる．

STO-3G は 3 つの GTO から STO に近い原子軌道をつくることを表している．基底関数を構成する GTO の数が多いほど原子軌道を正確に表現できるが，その分計算コストは大きくなる．

3.3.3 DV- $X\alpha$ 分子軌道法

3.3.3.1 DV- $X\alpha$ 分子軌道法 [3-5, 3-12]

$X\alpha$ 法では原子軌道 χ_i に積分可能な関数を指定し，これを計算する．DV- $X\alpha$ 法の特徴は，この積分を数値的に行うことである．これは (3.6) 式が空間の任意の点で成立することに基づいている． r に対して，いくつかサンプル点を選び，その点での原子軌道やポテンシャルの値を求め，各点を重み付けして全サンプル点の和をとる．

サンプル点 r_k での重みを $\omega(r_k)$ とすると，永年方程式の (3.19) 式の行列要素は

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) h(r_k) \chi_j(r_k), \quad S_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \quad (3.21)$$

となる．(3.21) 式を計算するための χ_i は原子軌道関数を用いるので，任意の点の値は求まる．一電子ハミルトニアン h は (3.15) 式中の左辺 [] 内

$$h(r_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - 3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r_1) \right] \quad (3.22)$$

で与えられている．ただし，(3.22) 式の第 1 項は演算子なので基底関数を作用させる．DV- $X\alpha$ 法では数値積分を行うことから，被積分関数は STO や GTO に限らず任意の関数を使用できるので，基底関数として最適な実際の原子軌道関数を使用する．この原子軌道関数は各構成原子に対するシュレディンガー方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\nu(r) \right] \chi_i^\nu(r) = \varepsilon_i^\nu \chi_i(r) \quad (3.23)$$

を解いて得られる数値解である．ここで $V^\nu(r)$ は原子 ν のポテンシャル， χ_i^ν と ε_i^ν は原子 ν の i 番目の軌道の波動関数と固有エネルギーである．(3.21) 式は数値的に解かれ，セルフコンシステントな $V^\nu(r)$ ， χ_i^ν および ε_i^ν が求められる．また，(3.21) 式は

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 \right] \chi_i^\nu(r) = [\varepsilon_i^\nu - V^\nu(r)] \chi_i(r) \quad (3.24)$$

と書き換えられ，(3.21) 式に代入して H_{ij} は，

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \chi_i^{\nu*}(r_k) \left[\varepsilon_j^\mu - V^\mu(r_k) + V(r_k) \right] \chi_j^\mu(r_k) \quad (3.25)$$

として計算される．ここで，軌道 i は原子 ν ，軌道 j は原子 μ に属するとする．また， r_ν および r_μ は， ν および μ の原子核位置から見た r_k の座標である．

(72)

3.3.3.2 DV 数値積分法 [3-12]

DV- $X\alpha$ 法では各サンプル点での被積分関数の値に重みをかけて、全ての点の和をとることで積分を行う。サンプル点の重みは、その点の密度の逆数に相当する。サンプル点での被積分関数の値は、その近傍の関数値を代表することになるので、関数値の変化が激しい場所では、点を密にとる必要がある。サンプル点は、極座標表示で動径方向にフェルミ分布し、角度に関しては均一に分布する。座標の中心を原子 ν の核位置とすると、原子 ν まわりのサンプル点の密度 $d_\nu(\mathbf{r}_\nu)$ は

$$d_\nu(\mathbf{r}_\nu) = \frac{F_\nu}{4\pi r_\nu^2(1 + e^{r_\nu - R_0^\nu})} \quad (3.26)$$

となる。ここで、 R_0^ν は原子半径程度の値で、 $F_\nu = \ln\{(1 + e^{-R_0^\nu})/e^{-R_0^\nu}\}$ である。

系全体でのサンプル点の密度は

$$D(\mathbf{r}) = \sum_\nu t_\nu d_\nu(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

と書かれる。 t_ν は原子 ν に分配されるサンプル点の比率であり、 $\sum_\nu t_\nu = 1$ である。大きな原子には t_ν は大きな値を与えることが適当である。

全サンプル点の数を N とすると、数値積分の重み $\omega(\mathbf{r})$ はサンプル点の密度の逆数として

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{1}{N \cdot D(\mathbf{r})} \quad (3.28)$$

となる。 N の値が小さいと積分誤差が生じるので、誤差を小さくするには N を大きくする必要がある。だいたいの目安として、比較的原子番号の小さい原子では、1 原子あたり 200~300 のサンプル点をとれば、価電子領域では 0.1 eV 以内の誤差で軌道エネルギーを求めることができる。

3.3.3.3 Mulliken の電子密度解析

Mulliken は分子中の電子密度を解析して、イオン性や共有結合性を定量的に議論する方法を提案し、それは population analysis とよばれている [3-13]。H₂ 分子の場合、H 原子 A および B の電荷を Q_A および Q_B として、こられが 1 となるように定義すると、原子軌道 χ_A および χ_B から構成される分子軌道は (3.16) 式から

$$\Psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B \quad (3.29)$$

となり,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_A^2 + 2c_A c_B S_{AB} + c_B^2 \quad (3.30)$$

となる. ここで S_{AB} は原子軌道 χ_A および χ_B の重なり積分である. H_2 分子の場合, σ_g 結合軌道に 2 つの電子が入っているため, この軌道の電子占有数 $f = 2$ をかけて

$$f(c_A^2 + 2c_A c_B S_{AB} + c_B^2) = 2$$

を得る. 重なり積分 S_{AB} を無視する場合には, $f c_A^2 = f c_B^2 = 1$ で, それぞれ Q_A および Q_B となる.

Mulliken の電子密度解析は, S_{AB} が無視できない場合に対して有効な方法である. この方法では, 原子軌道 χ_A および χ_B の重なりに起因する項 $2f c_A c_B S_{AB}$ の半分を c_A^2 と c_B^2 にそれぞれ加えて Q_A および Q_B とする.

$$Q_A = 2c_A(c_A + c_B S_{AB}) \quad (3.31)$$

$$Q_B = 2c_B(c_B + c_A S_{AB}) \quad (3.32)$$

$$Q_A + Q_B = 2 \quad (3.33)$$

(3.32) 式は任意の分子軌道にも拡張でき,

$$Q_i^l = \sum_j f_l c_{il} c_{jl} S_{ij} \quad (3.34)$$

ここで f_l は l 番目の分子軌道の電子占有数で最大 2 である. Q_i^l は l 番目の分子軌道を占有する電子のうち, i 番目の原子軌道に属する有効電子数と解釈することができる. また Q_i^l の全分子軌道についての和

$$Q_i = \sum_l Q_i^l \quad (3.35)$$

は, 分子中の全電子を各電子軌道に配分したときの i 番目の原子軌道に割り当てられる電子電荷, すなわち有効電子軌道電子数 (Orbital population) となる.

共有結合性の強さは, 重なり積分 S_{ij} の大きさとその分子軌道を占有する電子数 f_l で決まる. l 番目の分子軌道に入る電子のうち, i 番目の原子軌道と j 番目の原子軌道が重なった領域の有効電荷は

$$Q_{ij}^l = f_l c_{il} c_{jl} S_{ij} \quad (3.36)$$

(74)

となる．この値が正の場合には結合軌道とよばれ，軌道電子はそれぞれの原子を結合させる．一方，負の場合は反結合軌道とよばれ，原子同士を離れさせる性質をもつ．

$$Q_{ij} = \sum_l Q_{ij}^l \quad (3.37)$$

は， i 番目と j 番目の原子軌道との軌道間の有効重なり電荷 (Overlap population) とよばれ，さらに原子 A および原子 B に属する全ての原子軌道について Q_{ij} を加えた

$$Q_{AB} = \sum_{\substack{i \in A \\ j \in B}} Q_{ij} \quad (3.38)$$

は AB 間の正味の結合次数 (Net bond order) であり，原子間の共有結合の強さの尺度として用いられている．

3.3.4 実際の計算

本研究では DV- $X\alpha$ 法の計算プログラムとして書籍『はじめての電子状態計算』 [3-5] に付属の SCAT プログラムを使用した．また，このプログラムの最新版は同書籍のウェブサイト (<http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/hajimete/index.html>) から入手が可能である．SCAT では，Slater の交換ポテンシャルは，すべての原子および化合物について $\alpha=0.7$ に固定されている．

SCF による計算は，ある程度の繰り返しでほぼ収束する．プログラムの初期状態では，回帰計算は一度の実効で 10 回行われる（変更可能）．また，収束条件が設定されており，各軌道の電子数 (Orbital population) の初期値（計算前）と終値（後）の差が 0.00001 以内となれば計算は終了する．しかし，計算するクラスターモデルが大きくなると，小数点 5 桁目までの収束は大変であるため，本研究の計算では 0.0001 以内まで収束で計算を完了とした．計算収束後は，クラスター内の原子間の結合次数を Mulliken の電子密度解析 [3-16] から評価した．

本研究では，点欠陥を導入した β -SiC のクラスターモデルについて計算を行っており，原子軌道には基底関数として C-1s~2p および Si-1s~3d を用いている．クラスターモデルの詳細は第 4 章に記している．なお，この計算では結晶モデルの構造緩和は行っていない．

3.4 密度汎関数法

3.4.1 密度汎関数法の基本原理

3.4.1.1 Hohenberg-Kohn の定理 [3-9, 3-17, 3-18]

密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory) は, 系のエネルギーを N 子の電子座標を変数とする波動関数で記述するのではなく, 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の関数として表示する方法である. Hohenberg と Kohn は, ある外部ポテンシャル ν の基底状態の波動関数に対応する電子密度 (ν - 表示可能な電子密度) の集合と外部ポテンシャルの集合の間に対応の対応が成り立つことを証明し, 変分計算の変数として波動関数ではなくて電子密度が採用できることを明かとした [3-19]. これは, Hohenberg-Kohn(HK) の定理として知られており, 以下のように書かれる.

- 存在定理 基底状態エネルギー E_G は一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ により一意に決められる.
- 変分原理 基底状態エネルギー $E_G[\rho(\mathbf{r})]$ は, N に規格化された一電子密度 $\rho'(\mathbf{r})$ に対し, $\rho'(\mathbf{r})$ が真の基底状態 $\rho(\mathbf{r})$ になるとき最小値を与える. すなわち

$$E_G\rho(\mathbf{r}) < E_G\rho'(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

通常波動関数 Ψ は N 個の電子座標の関数で, N 個の一電子波動関数の組で表される ((3.5) 式). 従って, それに対する変分原理は, N 次元 (複素数) の自由度で最小値を求める問題となるため, N が大きくなると大変な計算になる. それに対し密度に対する変分の場合は, 1 次元 (実数) の変分変数だけを計算すればよいので計算量は著しく節約される.

3.4.1.2 Kohn-Sham 方程式 [3-9, 3-17, 3-18]

電子密度により系のエネルギーを記述するため, Kohn と Sham は軌道 (波動関数) を導入し, 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は N 個の軌道 $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ により

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.40)$$

と表せるものと仮定した [3-20]. さらに運動エネルギー T はこの軌道を用いて

$$T_S[\rho] = - \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| \frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (3.41)$$

(76)

で代用し、「相互作用のない参照系」として記述した．これにより相互作用系の正確な運動エネルギー T の大半を参照系の運動エネルギー T_S により計算し，その差 $T - T_S$ は交換相関エネルギー E_{XC} に押し込んでしまおうと考えた．

$$E'_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (3.42)$$

ここで (3.42) 式の右辺第 3 項および第 4 項はそれぞれ相互作用エネルギーおよび古典的な電子間のポテンシャルエネルギーを表し，

$$V_{ee}[\rho] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.43)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.44)$$

である．また，式中の記号 [] は汎関数（関数の関数）を表している．相互作用のない参照系の一電子波動関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ は，交換相関ポテンシャル v_{XC} を含む以下の方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.46)$$

を解くことにより決定され，(3.45) 式を Kohn-Sham 方程式という． ε_i は Kohn-Sham 準位とよばれ，見かけ上シュレディンガー方程式の固有値と変わらない．この Kohn-Sham 準位を用いると全エネルギーは

$$E = \sum N_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) v_{XC} d\mathbf{r} \quad (3.47)$$

と表される．

3.4.1.3 LDA 法と GGA 法 [3-9, 3-17, 3-18]

密度汎関数法では電子の多体効果はすべて交換相関エネルギー E_{XC} に押し込まれるため，その厳密な形を見つけることは非常に難しく近似に頼ることになる．交換相関汎関数に対する近似は「一様な密度をもつ電子ガス」という単純なモデルを現実の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に局所的に適用する．すなわち，分子を密度一定とみなせる局所的な微小空間に分割し，各微小区間からの交換相関エネルギーの寄与を全空間にわたって積分することによって E_{XC} を計算する．これは，局所密度近似 (LDA: Local Density Approximation) とよばれる．

一様電子ガスについて，一電子あたりの局所交換相関エネルギー $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ (汎関数でなく関数) を考えると，一様でない電子系の交換相関エネルギーを局所的には一様な電子ガスで近似して

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.48)$$

と書き下せ，交換相関ポテンシャルは (3.46) 式から

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\delta\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (3.49)$$

と書ける．これを最初の値として (3.45) 式をセルフコンシステントに解くことができる．

LDA では電子密度の効果をすべて一様なものとしているが，実際の電子密度は非一様である．そこで一様な電子密度で記述される交換相関項に密度勾配を考慮した補正を施したのが一般化密度勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) である．GGA では交換相関エネルギーは

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (3.50)$$

と与えられ， $\rho(\mathbf{r})$ の微分項までを考慮している．GGA にはいくつかの派生が存在し，考案者の名前などから，PW91 [3-21], PBE [3-22], B3LYP [3-23] と名付けられている．

一般的には，LDA は原子間距離を短く，生成エネルギーを過大に評価する傾向がある．GGA は原子間距離を長めに評価するが，実験値からのずれは LDA より小さく，生成エネルギーも改善される傾向がある．このため，通常，実験値と比べて LDA では格子定数は短めに，GGA では大きめの結果を与える．格子定数の誤差は短めでも長めでも大体 1~2 % 程度が普通である [3-24] ．

しかし，van der Waals 力のような弱い結合の場合，GGA の計算は正しい格子定数を与えない．LDA ではある程度実験値に近い値となるが，GGA ではグラフィイトの c 軸格子定数を大幅に過大評価する [3-24] ．

3.4.2 計算条件の設定

3.4.2.1 周期的境界条件と平面波展開

近年の計算機能力の向上で計算モデルとして扱える原子数は増加してきたが， 10^{23} 個オーダーの原子を扱うことは不可能である．結晶のような周期的構造が無限に続く

(78)

物質ではポテンシャルの周期的な並びから、波動関数を平面波関数の線形結合で表すことができ、

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_G c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.51)$$

のように展開される。ここで $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ は波数ベクトル、 $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ は展開係数である。Kohn-Sham 方程式を解く方法としては、平面は基底を用いて一電子ハミルトニアン of 行列要素を計算し、その行列を対角化して係数 $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ を求めることが一般的である。

内殻から価電子までのすべての軌道を近似よく記述するためには、波数ベクトル \mathbf{G} の展開数は膨大な数を必要とする。しかし、物質の構造、電子状態、伝導特性などの多くの特性は、一般に原子の価電子状態から決定され、内殻電子の状態の寄与は小さいと考えられる。そこで、内殻電子は変化しないものと考えて、価電子のみを考慮して物質の基底状態を解析することが有効な手段となる。内殻電子の効果を原子核ポテンシャルに織り込んだ、価電子に対する実効ポテンシャルを擬ポテンシャルとよび、平面波に擬ポテンシャルを用いる方法を擬ポテンシャル法という。

3.4.2.2 擬ポテンシャル [3-25]

擬ポテンシャルは、価電子状態が孤立原子と同じ固有エネルギーをもつこと、その擬波動関数が節をもたず原子核中心からある半径 R_C (カットオフ半径) の外側で真の波動関数と一致すること、などを条件にして決定される。さらにノルム保存型の擬ポテンシャルでは、擬波動関数が真の波動関数とノルムが一致することを必要とする。ノルム保存型とは、 R_C を半径とした球内の波動関数の二乗積分 (ノルム：つまり電子密度) が全電子のものと等しいという意味である。ノルム保存条件は、擬ポテンシャル作成過程で求める参照エネルギー (価電子の固有値にとる場合が多い) において、エネルギーの一次微分まで全電子計算と一致することを保証してくれるが、参照エネルギー以外での一致を保証するものではない。

ノルム保存型は計算に多くの平面波基底を必要とすることが多いため、より少ない平面波基底で計算が可能な擬ポテンシャルの提案が盛んに行われた [3-26,3-27]。少ない平面波基底で計算するには、擬ポテンシャルから作られる擬波動関数が空間的に局在せず広がっていることが必要である (ポテンシャルが浅いと表現する)。しかし、Li から始める第一列元素の 2p 軌道、Sc から始まる遷移金属の 3d 軌道などの局在化した価電子状態の記述には、ノルム保存条件によりソフト化に限界がでてきた。そこで、ノルム保存条件を課さないウルトラソフト擬ポテンシャル (USPP: Ultra Soft Pseud-Potential)

が提案された．USPP は擬波動関数にノルム保存条件を課さない代わりに，電子密度を構成するときに，ノルム保存条件を満足するように擬波動関数からの寄与だけでは足りない分を補う（非線形内殻補正）．

3.4.2.3 カットオフエネルギー [3-25]

カットオフエネルギーは，波動関数を展開する平面波基底の数を決定するパラメータである．カットオフエネルギーが大きいと基底数は増えて計算の精度はよくなるが，計算コストも増加する．

(3.51) 式において波数ベクトル $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ が大きくなるにつれて展開係数 $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ は減少していくので，通常，波動関数を平面波基底で展開する場合には， $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < q_{max}$ となるように波数ベクトルの小さい方から \mathbf{G} を集めて平面波基底とする．従って， q_{max} は平面波基底の精度を決定する指標となる．しかし，慣習上，波数 q_{max} の平面波の運動エネルギー $\frac{\hbar^2 q_{max}^2}{2m}$ [eV] を用いており，この値がカットオフエネルギーである．

カットオフエネルギーの単位は，原子単位系を用いると q_{max}^2 [Ry: Rydberg] または $\frac{q_{max}^2}{2}$ [Hartree] と簡単に表されるので，計算系の論文はこちらの表記をよく見る．一方，実験系の論文では MKS 単位系を用いるため，eV 表示のものが多く (1 Ry = 13.6 eV) ．

$$q_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} \quad (3.52)$$

と書き換えると， λ_{min} はその平面波基底で表現できる実空間での最小構造の大きさの目安となる．カットオフエネルギー 1 Ry の平面波基底では

$$0.0529[\text{nm}](1\text{Bohr}) \times 2\pi/\sqrt{1} = 0.33[\text{nm}]$$

の大きさが表現できる．同様に 25 Ry なら 0.066 nm となる．

大ざっぱな目安としては，ソフトになるように十分工夫した擬ポテンシャルを使えば，20~25 Ry (270~340 eV) 以上のカットオフエネルギーであれば，ある程度信頼性のある計算ができる．

3.4.3 構造最適化 [3-28]

第一原理計算による原子構造の最適化とは，この種の計算がもたらす系の原子構造の関数としての全エネルギーを原子構造を動かすことで極小化（あるいは最小化）し

て、局所（または大域）の安定構造を得ることである。

3.4.3.1 計算手法と計算精度

構造最適化により、結晶の格子定数や最表面原子の構造、表面吸着原子の状態やその表面環境などを決定することができる。上記の説明の通り、構造最適化を実施するためには原子構造の関数としての全エネルギーが必要であり、全エネルギーはそれなりの精度が要求される。例えば、孤立 Si 原子の全エネルギーは、内殻電子と価電子の両方を扱う全電子計算では -8000 eV 、擬ポテンシャル法による計算でも -100 eV ある。一方で、欠陥の導入や原子位置の交換に伴うエネルギー変化は $1 \sim \text{数 eV}$ 程度である。計算する系の全エネルギーは、エネルギー変化に対して非常に大きな値となるため、構造最適化計算で用いられる全エネルギーは高い精度をもっていなければならない。

このため、計算手法の内部に乱数を使うものは、乱数による誤差が全エネルギーに現れるため構造最適化には使いにくい。前節に記した DV- $X\alpha$ 法も原子軌道関数の積分要素に乱数を用いており適していない。モンテカルロ法による計算手法も同様である。

構造最適化では計算精度とともに、構造最適化の最中にその計算精度が変わらないように注意を払う必要がある。平面波基底によって波動関数を展開する場合、平面波基底の数を一定に保ったとすると、格子定数が小さくなれば相対的な計算精度は上がり、格子定数が大きくなれば相対的な計算精度が下がる。基底数からくる計算精度の向上により通常、全エネルギーの値は下がり、格子定数が小さく見積もられることになる。このため、実際の計算では計算セルの形状の変化に伴って計算精度が時間変化しないようにする工夫が必要である。

3.4.3.2 アルゴリズム

構造最適化には原子構造をどのように動かすかを定める必要があり、原子にかかる力を計算できれば、その力の方向に原子を動かせばよいはずである。第一原理計算ではこの力を Hellmann-Feynman の定理を用いて計算する。原子位置を \mathbf{R} 、電子系のハミルトニアン $H(\mathbf{R})$ 、基底状態の波動関数を $|\Psi(\mathbf{R})\rangle$ とするとき、原子位置 \mathbf{R} に依存する全エネルギーは $E(\mathbf{R}) = \langle \Psi(\mathbf{R}) | H(\mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{R}) \rangle$ であり、このとき

$$\frac{dE(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = \left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{dH(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle \quad (3.53)$$

である。(3.53)式はLCAOのように基底が原子位置に依存しかつ完全系でない場合にPulay補正[3-29]を生じ、計算は容易ではない。しかし、平面波基底のように原子位置に依存しない基底を使う場合はこの項が現れず、平面波基底を使う計算において構造最適化の実行が容易になる理由となっている。

原子 i の位置 R_i と力の向き S_i が決まったとすると、 S_i の直線上に探索範囲 $R_i^S = R_i + \alpha S_i$ を考える。 α は直線のパラメータであり、一次元の最適化では α を動かして、 $E(R^S) = E(\alpha)$ を α について極小化する。位置 R での全エネルギーと力の情報だけでは極小化できないので、直線上のもう一点を適当に拾ってその値を使う必要がある。このように、ある次元上で極小化を行い、極小点で探索方向 S を更新しながら極小化を繰り返せば、多次元の最適化ができる。探索方向の決め方では、最急降下法と共役勾配法がよく知られている。

最急降下法では、 $S_i = F_i$ とする。すなわち原子に働いている力に沿った方向に各原子を動かす。これに対して共役勾配法では S の過去の一次元最適化の履歴を反映させることで、既に最適化した方向への最適化を繰り返さないようにしている。このため共役勾配法の方が最適化に要する時間は短くなる。

3.4.3.3 注意点

アルゴリズム中に極小エネルギーから抜け出す要素がないため、構造最適化は極小エネルギーを与えるが、最小エネルギーは与えない。従って、構造最適化の結果は与えられる初期構造に依存する。このため、最小エネルギーを与える構造を計算するためには、可能性のある原子構造についてそれぞれ構造最適化を行い、それらの結果を比較する必要がある。

3.4.4 実際の計算

本研究では密度汎関数法の計算プログラムとしてMaterialStudio4.1(後半はアップデートにより4.3)のCASTEPプログラムを使用した。また計算は本学のスーパーコンピュータTSUBAMEにより行われた。計算環境はモデルサイズにより異なるが、並列数~8CPU、使用メモリ~12GBとした。CASTEPはPayneらにより開発された[3-30]密度汎関数理論に基づいた平面波-擬ポテンシャル法電子構造計算プログラムであり、半導体、セラミックス、金属、鉱物などの材料の結晶および表面の物性を第一原理計算によりシミュレートする。

周期的境界条件の下，交換相関汎関数には主に GGA-PBE を用い，用意されていない場合は GGA-PW91 を使用した．収束条件は”fine” ($< 10^{-5}$ eV/atom) を選択し，構造最適化のアルゴリズムには BFGS [3-31] を用いた．BFGS は構造最適化による計算セルの形状変化にあわせてカットオフエネルギーを調整し，計算精度を保つことができる．準安定状態をスキップすることのないように，構造最適化時の原子の移動距離は最大で 0.001 Å に設定した．

本研究では， β -SiC および MgAl_2O_4 の単位格子またはスーパーセルを計算セルとして用いた．それぞれの計算モデルは第 4 章，第 5 章に記している．

3.5 第 3 章のまとめ

本章では，初めに材料研究において計算シミュレーションが担う役割と，本研究での計算シミュレーションの位置づけを述べた．材料の照射損傷研究では複雑に導入された照射欠陥を機器分析のみで同定することは難しく，実験結果を用いない計算シミュレーションによるアプローチは，実験により得られた現象を理解するための大きな助けになる．次いで，第 2 節では，現在使用されているシミュレーション手法について簡単に説明した．第 3 節では，分子軌道法の基本原理とその応用である DV- $X\alpha$ 法の原理および SCAT プログラムによる実際の計算について述べた．第 4 節では，密度汎関数法の基本原理と CASTEP プログラムによる実際の計算方法について述べた．

参考文献

- [3-1] 高野潤一郎「特集 マテリアル・シミュレーションの動向」, 科学技術動向, 9 (2001).
- [3-2] 平野恒夫, 田辺和俊「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 3 訂版」海文堂 (1998).
- [3-3] 原田義也「量子化学 - 下巻 - (第 21 章)」裳華房 (2007).
- [3-4] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [3-5] 足立裕彦, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆「はじめての電子状態計算」三共出版 (1998).
- [3-6] C. Satoko, M. Tukada, H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1333.
- [3-7] M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 653.
- [3-8] A. ザボ, N.S. オストランド (大野公男, 阪井健男, 望月裕志 訳)「新しい量子化学」東京大学出版 (1987).
- [3-9] 日本表面科学会 編「計算シミュレーションと分析データ解析」丸善 (2008).
- [3-10] 武次徹也, 平尾公彦「早わかり 分子軌道法」裳華房 (2003).
- [3-11] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," Ann. Phys., 389 (1927) 457-484.
- [3-12] 足立裕彦「量子材料科学入門」三共出版 (1991).
- [3-13] R. Pariser and R. Parr, J. Chem. Phys., 21 (1953) 466.
- [3-14] R. Pariser and R. Parr, J. Chem. Phys., 21 (1953) 767.
- [3-15] J.A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49 (1953) 1375.
- [3-16] R. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833.

- [3-17] 白井光雲, 第一原理計算と密度汎関数理論, 第8回コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD) ワークショップ (2005).
- [3-18] 菅野暁, 里子允敏, 大西樽平, 「密度汎関数法とその応用」講談社サイエンティフィク (1994).
- [3-19] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [3-20] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev 140 (1965) A1133.
- [3-21] J. P. Perdew, et al., Phys. Rev. B., 46 (1992) 6671.
- [3-22] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865 : 78 (1997) 1396.
- [3-23] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 96 (1992) 2155.
- [3-24] 小林一昭, 表面化学, 28 (2007) 129.
- [3-25] 山内淳, 表面科学, 28 (2007) 135.
- [3-26] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B, 41 (1990) 1227.
- [3-27] N. Troullier and J.L. Martins, Solid State Commun., 74 (1990) 613.
- [3-28] 吉本芳英, 表面科学, 28 (2007) 144.
- [3-29] P. Pulay, Molecular Physis, 17 (1969) 197.
- [3-30] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., 64 (1992) 1045.
- [3-31] B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen, J. Comput. Phys., 131 (1997) 133.

第 4 章

炭化ケイ素の中性子照射損傷の解析

4.1 研究背景

炭化ケイ素 (SiC) は熱安定性，熱伝導性および機械的特性に優れ，また低放射化，低スウェリングなど中性子照射に対する耐性も高いことから，核融合炉ブランケット材料として期待されている．SiC の物性値は中性子照射損傷により低下するが，照射後のアニールにより照射温度付近から徐々に回復することが知られている．この回復挙動は照射により導入された欠陥が複数種存在し，これらが段階的・連続的に回復するためと考えられている．しかし，どの照射温度でどのような欠陥が生成しているのか，またはどのアニール温度でどのような欠陥が消滅しているのか，という欠陥の形成・消滅機構は，必ずしも明らかにされてはいない．欠陥の形成・消滅機構は，核融合炉のような照射データのない環境での材料の照射効果を予測するために不可欠な知見である．

4.1.1 スウェリングに関する従来の報告

照射後のスウェリング測定を行う対象として、巨視的寸法（体積スウェリング）と格子定数がある．SiCの巨視的寸法スウェリングは中性子照射量の増加とともに大きくなるが、照射温度 1000°C 以下では照射量 5×10^{24} n/m² 程度で飽和することが知られている（Fig. 4.1-1, 4.1-2） [4-1-4-3]．この飽和スウェリング量は、照射温度の上昇に伴い線形的に減少する（Fig. 4.1-3） [4-4,4-5]．1000°C 近傍を挟んでスウェリングのメカニズムが異なり、照射温度 1000°C 以上での巨視的寸法スウェリングは照射量によって飽和せず、温度とスウェリング量との関係も線形ではなくなる [4-2]．空孔は 1000°C 付近から拡散・移動すると考えられており、空孔がボイドを形成することでスウェリングが再び増大するされている（Fig. 4.1-4）．

格子定数スウェリングは、照射温度 700°C 近辺まで巨視的寸法スウェリングと同じ挙動を示す（Fig. 4.1-5）．すなわち、照射温度に対して線形的に減少し、照射量に対しては 10^{25} n/m² 程度で飽和する．照射温度 700°C 以上では、格子定数スウェリングは巨視的寸法スウェリングに比べて小さくなる．これは、700°C 以上では転位ループが大きく成長して、格子定数への影響が小さくなるためと考えられる．さらに 1000°C 以上では、格子定数スウェリングはほとんどみられない．この温度では格子定数に影響を与える点欠陥やそのクラスターは拡散し、再結合または転位ループや粒界のシン

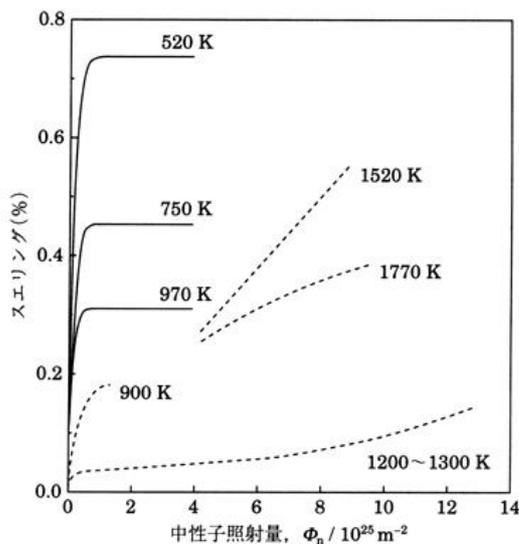


Fig. 4.1-1: SiC のスウェリングの飽和量と照射量，照射温度の関係 [4-1]

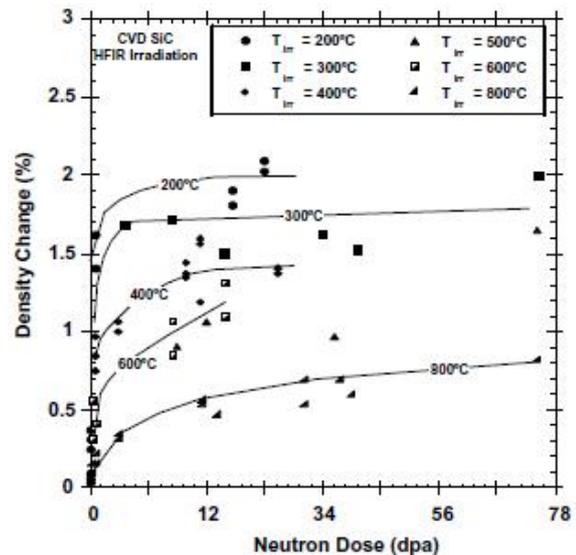


Fig. 4.1-2: CVD-SiC のスウェリングの飽和量と照射量，照射温度の関係 [4-3]

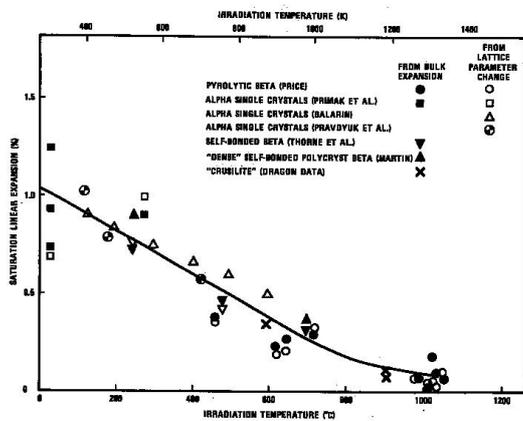


Fig. 4.1-3: SiCのスウェリング量と照射温度の関係 [4-5]

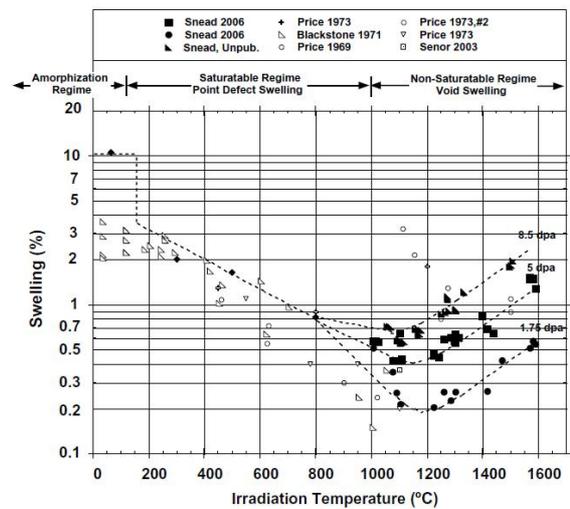


Fig. 4.1-4: 高温照射でのSiCのスウェリング量と照射温度の関係 [4-3]

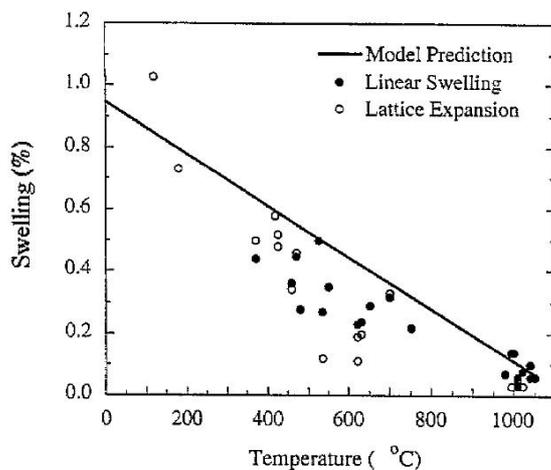


Fig. 4.1-5: 中性子照射によるSiCの巨視的寸法変化と格子定数変化の比較 [4-2]

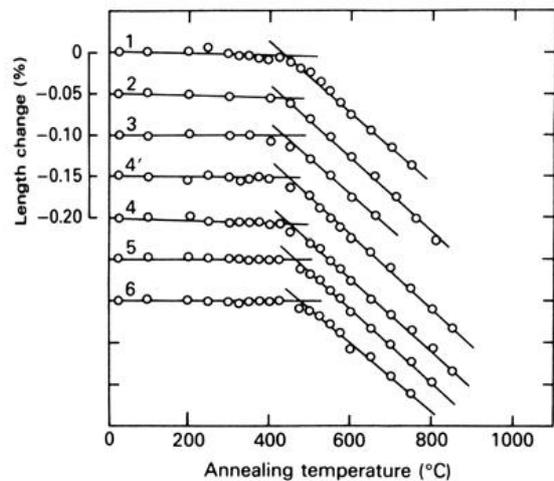


Fig. 4.1-6: 温度モニタとしてのSiCのアニールによる回復特性。中性子照射条件： $1.5 \times 10^{24} \sim 6.8 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ at 370°C [4-7]

クに吸収されて消滅していると考えられる。

照射したSiC試料をアニールすると、スウェリングは照射温度付近から回復が始まるということが知られている（Fig. 4.1-6）。この性質を利用し、SiCは原子炉の照射温度モニタとして使用されている [4-7]。アニールによるスウェリングの回復挙動は、中性子の照射温度、照射量そしてSiCの作製方法により異なる。照射量 $\sim 10^{26} \text{ n/m}^2$ 以下かつ照射

温度 500°C 以下では，アニール温度が照射温度付近よりスウェリングの回復が始まり，1400°C で照射前の値までほぼ完全に回復する．巨視的寸法と格子定数のスウェリング量および回復挙動は，ともにほぼ同じである (Fig. 4.1-7, 4.1-10) ．一方， 10^{27} n/m² オーダーのような重照射 (Fig. 4.1-8) や，500°C 以上の照射温度 (Fig. 4.1-9, 4.1-11) では，格子定数スウェリングは巨視的スウェリングと比較して小さい．これら格子定数と巨視的寸法スウェリングの回復曲線は，アニール温度 1200°C までほぼ同じ変位量である．700°C 付近で照射された SiC の巨視的寸法スウェリングは，1500°C アニール後も完全には回復しない．さらに照射温度が 1000°C を越えると，体積スウェリングはアニールにより全く回復せず，アニール温度 1000°C 以上では逆に増加する (Fig. 4.1-12) ．この体積増加は TEM 観察結果からポイドスウェリングであると報告されている [4-10] ．

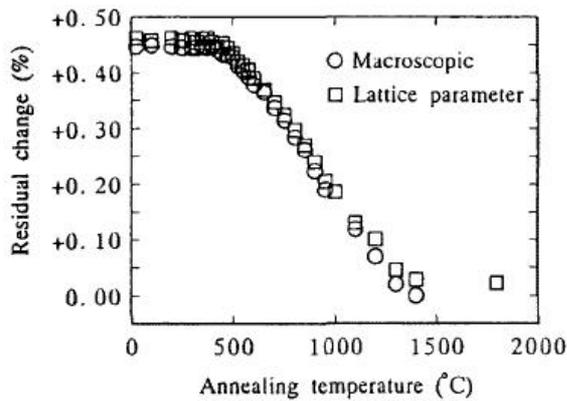


Fig. 4.1-7: 反応焼結 SiC (Si 除去) のアニールによるスウェリングの変化．中性子照射条件 : 3.0×10^{24} n/m² at 470°C [4-8]

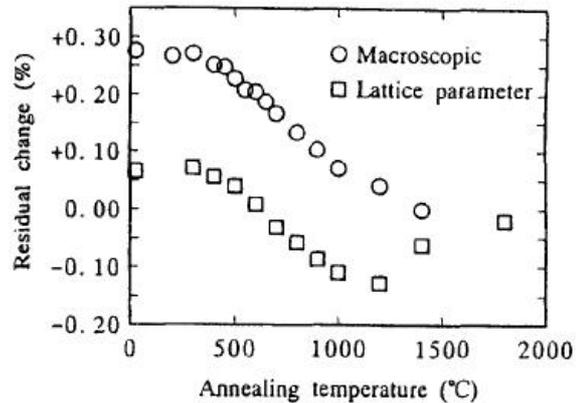


Fig. 4.1-8: 反応焼結 SiC (Si 除去) のアニールによるスウェリングの変化．中性子照射条件 : 1.7×10^{27} n/m² at 480°C [4-8]

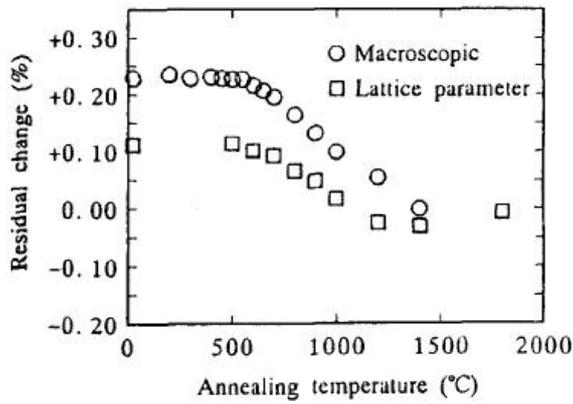


Fig. 4.1-9: 反応焼結 SiC (Si 除去) のアニールによるスウェリングの変化 . 中性子照射条件 : 4.8×10^{26} n/m² at 620°C [4-8]

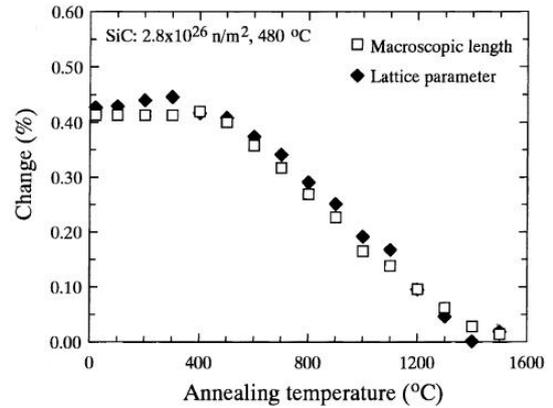


Fig. 4.1-10: ホットプレス焼結 SiC のアニールによるスウェリングの変化 . 中性子照射条件 : 2.8×10^{26} n/m² at 480°C [4-9]

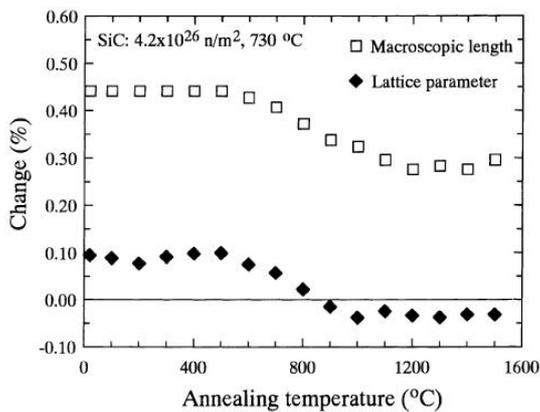


Fig. 4.1-11: ホットプレス焼結 SiC のアニールによるスウェリングの変化 . 中性子照射条件 : 4.2×10^{26} n/m² at 730°C [4-9]

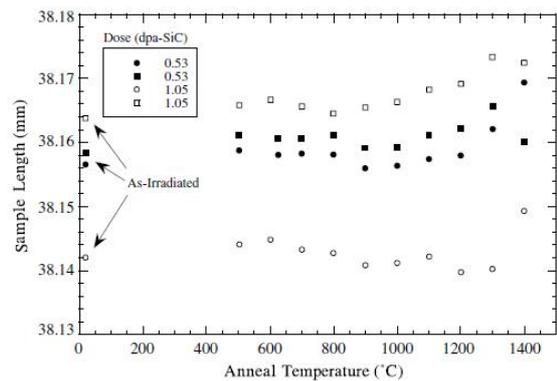


Fig. 4.1-12: CVD および常圧焼結 SiC のアニールによる巨視的寸法の変化 . 中性子照射条件 : $0.5-1.0 \times 10^{25}$ n/m² at 1100°C [4-10]

4.1.2 微構造変化に関する従来の報告

β -SiC の中性子照射後の格子欠陥構造は、転位ループの形成が $1.7 \times 10^{27} \text{ n/m}^2$, 640°C の照射条件において確認されている。転位ループは、積層欠陥に対して平行または 70° の角をなして導入されており、バーガースベクトル $b=a/3\langle 111 \rangle$ の $\{111\}$ 面上の格子間型転位ループである。転位ループのレイヤー厚さは 0.25nm で、 SiC_4 四面体の積層不整であることが解析されている [4-11]。転位ループの平均長さは照射温度の上昇とともに短くなる傾向がある (Fig. 4.1-13) 。

照射後アニールでは、アニール温度 1000°C まで転位ループに変化はなかったが、 1400°C では転位ループが成長し密度が減少したとの報告がある (Figs. 4.1-14, 4.1-15) 。

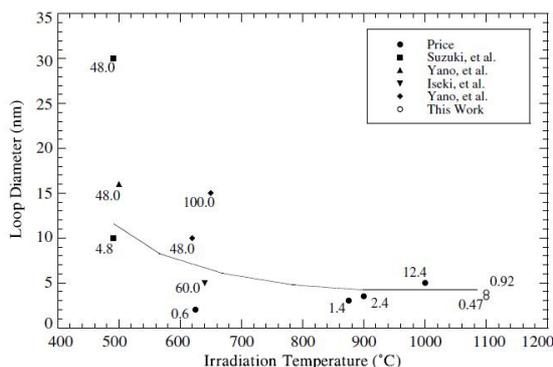


Fig. 4.1-13: 照射温度と転位ループの長さの関係 [4-10]

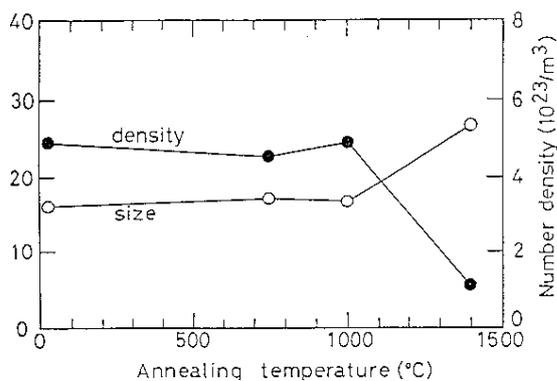


Fig. 4.1-14: 中性子照射後の SiC のアニールによる欠陥サイズと欠陥密度の変化 [4-12]

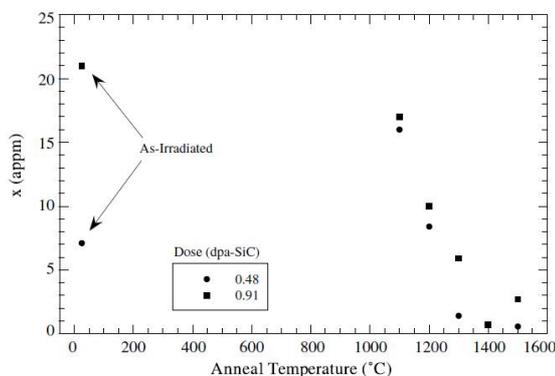


Fig. 4.1-15: 中性子照射後の CVD-SiC の欠陥濃度とアニール温度の関係 [4-10]

転位ループは比較的高い照射量では観察されるが、照射量が $\sim 10^{26}$ n/m²では、格子間原子の微小なクラスターであるブラックドットのみが観察されている [4-13] .

1000°Cを越える高温照射では、照射後またはアニール後にボイドが確認されている . 1100°C, 0.5 および 1.0 dpa の照射では、照射後にボイドは確認されなかったが、1500°C アニール後にボイドが確認された . ボイドは積層欠陥に沿って粒内に存在し、その大きさは 0.5 dpa で 3nm, 1.0 dpa で 5nm 程度であった [4-10] . 1130~1450°C, 1.8~8.5 dpa の照射条件では、照射後にボイドが積層欠陥に沿って確認されている . 特に 1450°C, 5.0 および 8.5 dpa では、ボイドは表面エネルギーを最小にするように {111} 面により構成される四面体を形成している (Fig. 4.1-16) [4-3] .

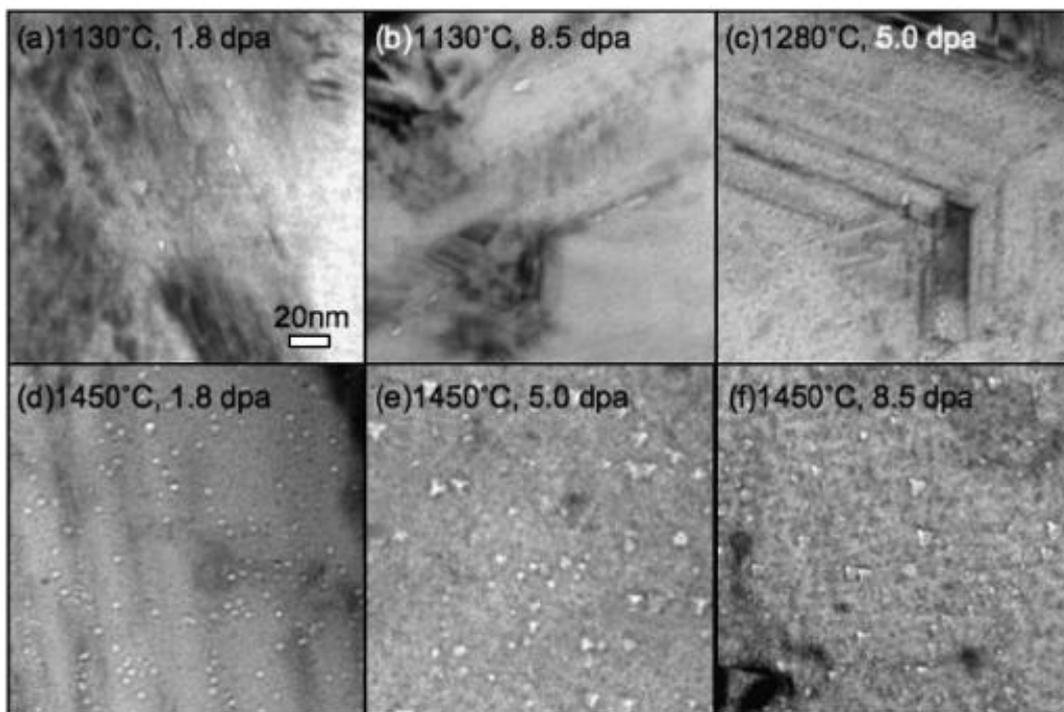


Fig. 4.1-16: 高温で中性子照射した CVD-SiC でのボイド成長 [4-3]

4.2 X線回折測定

4.2.1 試料と測定条件

XRDの測定条件と測定した β -SiC試料の中性子照射条件をそれぞれ Table 4.2-1, Table 4.2-2 に示す．特性 X 線の検出強度を上げるために走査スピードを 0.02 deg/8s とした（過去に測定された T61, T65 試料は 0.02 deg/6s で測定 [4-14]）．秋吉が測定した T63, T67 の巨視的寸法変化の結果は，1200°C 付近で回復が停止していることから格子定数も同様の挙動を示すと予想し，1000°C 以降のアニールステップを 50°C 毎としてより詳細に測定した．

Table 4.2-1: XRD 測定条件

特性 X 線	Cu-K α
管球電圧・電流	40kV, 40mA
測定方法	Step
測定範囲	85 ~ 140 deg
走査スピード	0.02 deg/ 8s
測定温度	26°C(\pm 1)

Table 4.2-2: β -SiC 試料の中性子照射条件と試料状態

試料 ID	照射量 [n/m ²]	照射温度 [°C]	試料状態	備考
T61	2.8×10^{26}	482	粉末	市川測定 [4-14]
T63	3.9×10^{26}	585	バルク	
T65	4.2×10^{26}	731	粉末	市川測定 [4-14]
T67	3.7×10^{26}	735	バルク	

4.2.2 測定条件の違いによる影響の確認

照射試料の絶対量が少ないため，本測定では棒状試料を粉砕せずに使用している．市川は試料を粉砕して測定しているため，これら (T61, T65) と今回の結果 (T63, T67) を比較するためには試料状態による影響を確認する必要がある．そこで，棒状の T65 試料を X 線回折測定して格子定数を求め，過去の測定結果（粉末試料）と比較した．T6x

試料は、格子定数測定用と巨視的寸法測定用に 2 本照射されており、1500°C アニールされた巨視的寸法測定用試料が棒状で残っている。格子定数は棒状試料で 0.4356 nm となり、粉末試料での値 0.4357 nm [4-14] とほぼ同じであった。バルク体のままで測定を行う場合は、試料作製時の残留応力による格子歪みの影響が懸念されるが、今回の測定では試料の状態による結果への影響はあっても非常に小さいものであった。

4.2.3 照射後および等時アニールによる特性 X 線回折線のシフト

Fig. 4.2-1 は、未照射試料と T63 (585°C) 照射試料 (アニール前) の特性 X 線回折 (XRD) パターンである。回折面は、低角側から β -SiC の (331), (420), (422), (333)/(511) であり、間に Si 標準試料の回折線を含む。未照射試料の (331) 回折線は他の回折線と比べて拡がり大きい。また、 α -SiC にみられる回折線が 102°, 110° と 127° 付近の確認できる。TEM 観察の結果も含めて、これらは出発原料の段階から存在する積層欠陥を含む粒子によるものと考えられる。

照射後の T63 (585°C) 試料の XRD パターンは、すべての回折線がブロードになり

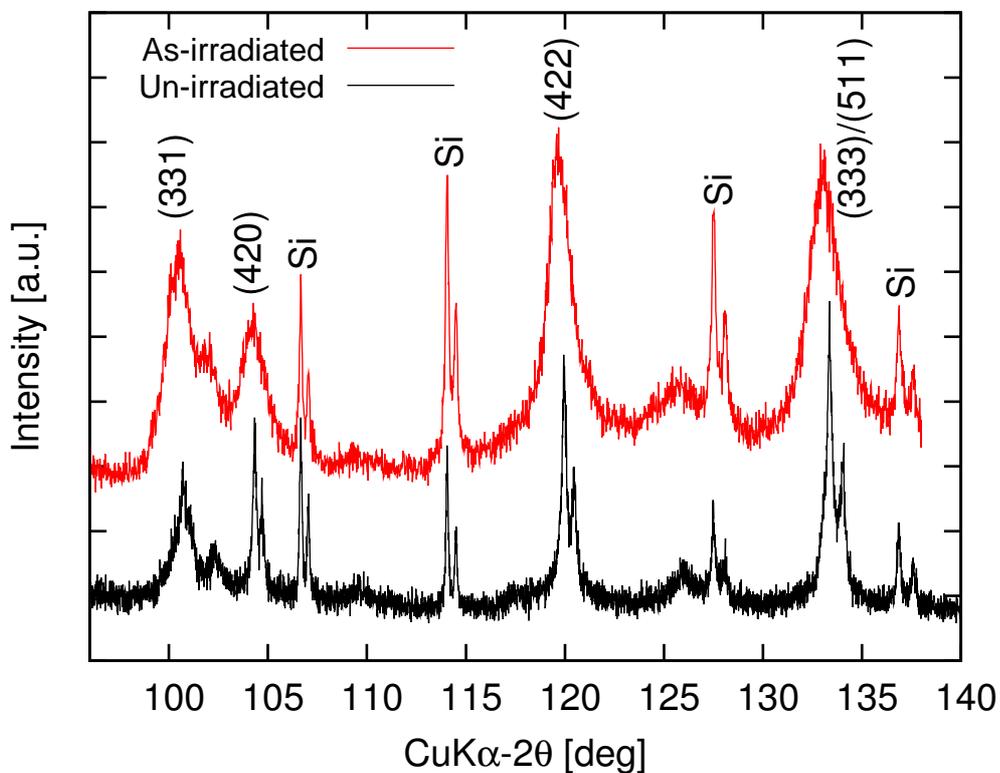


Fig. 4.2-1: 未照射試料 (黒) および照射試料 : T63 (585°C) (赤) の XRD パターン

$K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の区別がなくなっている．ブロードニングの主な原因は，結晶子サイズの効果と格子歪みの効果が一般に知られている．宮崎らは中性子照射された β -SiC の XRD パターンを Warren-Averbach 法により解析し，照射による転位ループの形成が結晶子サイズの減少に影響を及ぼしていると報告している [4-15]．転位ループは本研究で用いた測定試料にも確認され，照射試料の XRD パターンのブロードニングは，宮崎らの報告と同様に転位ループの形成にともなう結晶子サイズの減少によるものと考えられる．

次に，照射試料の XRD パターンの等時アニールによる変化を測定した．Fig. 4.2-2 は，アニール温度毎の T63 試料の回折線である．アニール温度の上昇に伴って各回折線が高角側へシフトし，回折線は 1000°C を超えたあたりからシャープになり始めた． 1400°C 以上では (422) 回折線にて $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ が区別されて見える．同じく Fig. 4.2-3 は T67 (735°C) 試料の XRD パターンのアニールによる変化である．こちらも T63 (585°C) と同様にアニールによって回折線が高角側へシフトし， 1000°C 付近から徐々に鋭くなっている．回折線の変化から，アニール温度 1000°C 以上においては，照射 β -SiC の結晶子サイズが大きくなっていると考えられる．

格子定数は各 $K\alpha_1$ 線の回折角から算出するが，照射試料の $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ は重なっているため，Rachinger 法によるフィッティングプログラムを用いて $K\alpha_2$ を除去したあとに， $K\alpha_1$ の回折角を求めた．各アニール温度における T61~T67 試料の回折線 ($K\alpha_1$) シフトを Figs. 4.2-4~ 4.2-7 に示す．図は照射前の回折角を基準として，低角側へのシフトは負の値となる． 1500°C アニール後，T61 (482°C) の回折線は，ほぼ照射前の値まで回復したが，T63 (585°C)，T67 (735°C) の (331) 回折線は低角側にシフトが残り，(420)，(422)，(333)/(511) 回折線は照射前よりも高角側に移動した．また，T63，T67 の (420) 回折線は，アニール温度 1250°C まで高角側にシフトして，その後，低角側にシフトした．T65 (731°C) の (331) 回折線は， 1200°C で照射前の値までほぼ回復したが，(420)，(422)，(333)/(511) 回折線はアニール温度 1000°C 以上で照射前の値よりも高角側までシフトし，照射前の値には戻らなかった．(420) 回折線は， 1200°C のアニールで低角側にシフトし，T63，T67 と同様の傾向となった．なお，T61 (482°C) と T65 (731°C) の回折線シフトは市川の XRD 測定データを用い，本研究において T63 (585°C)，T67 (735°C) と同様にカーブフィッティングして $K\alpha_1$ の回折角を決定している．

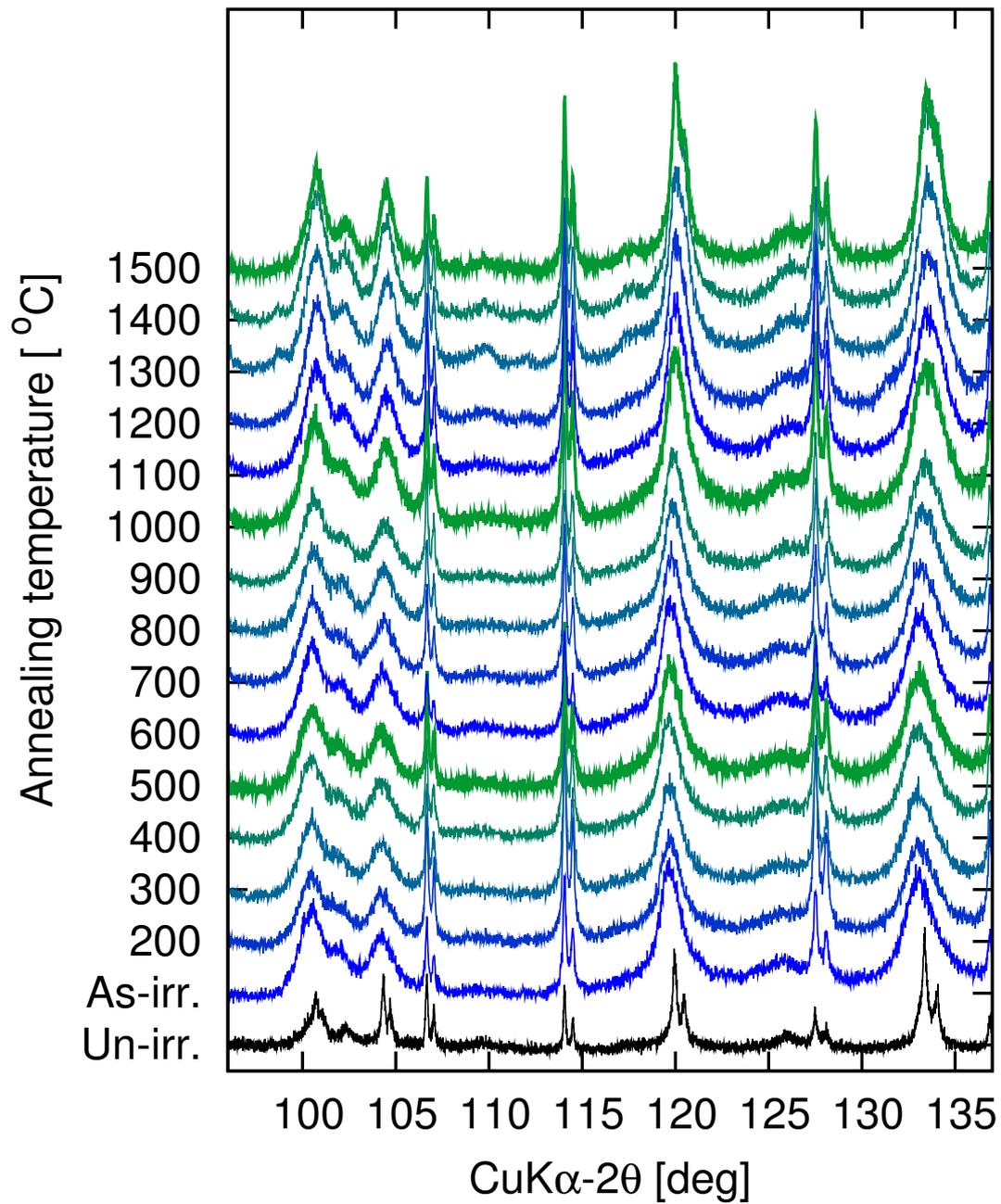


Fig. 4.2-2: T63 (585°C) 照射試料の XRD パターンの等時アニール (1h) による変化

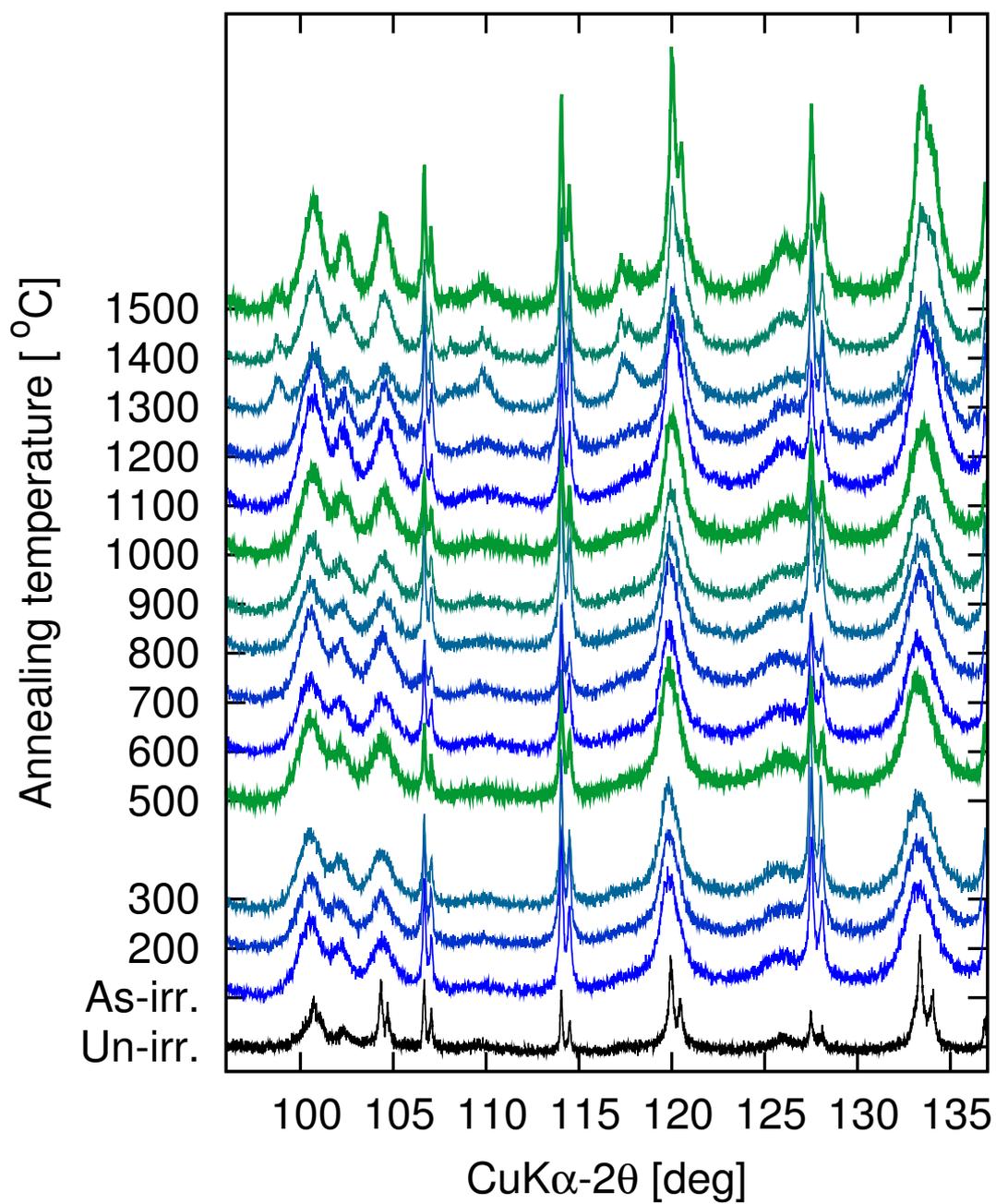


Fig. 4.2-3: T67 (735°C) 照射試料の XRD パターンの等時アニール (1h) による変化

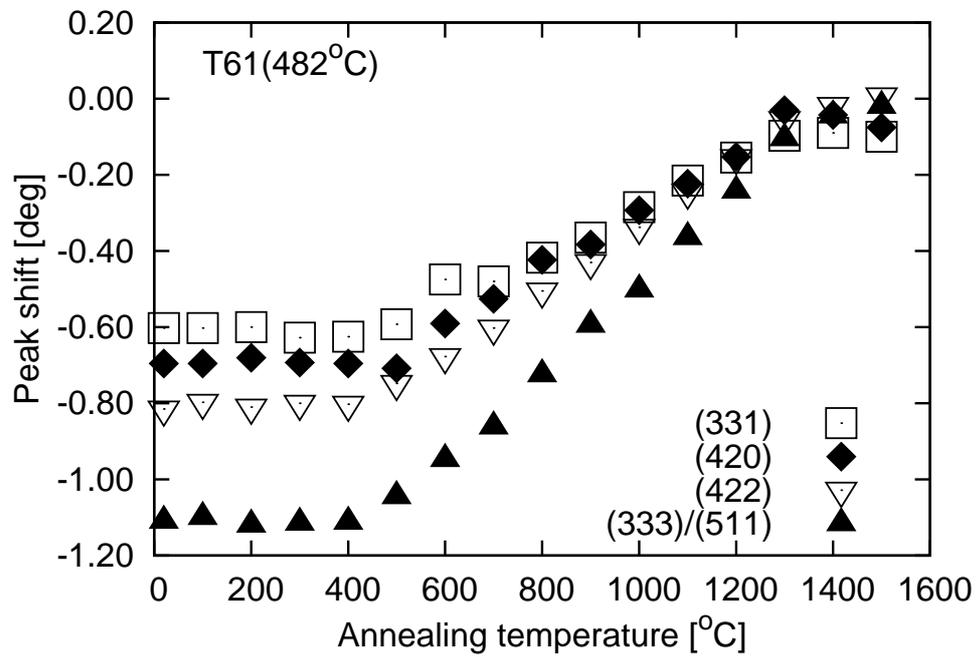


Fig. 4.2-4: T61 試料の等時アニールによる XRD の回折線シフトの変化

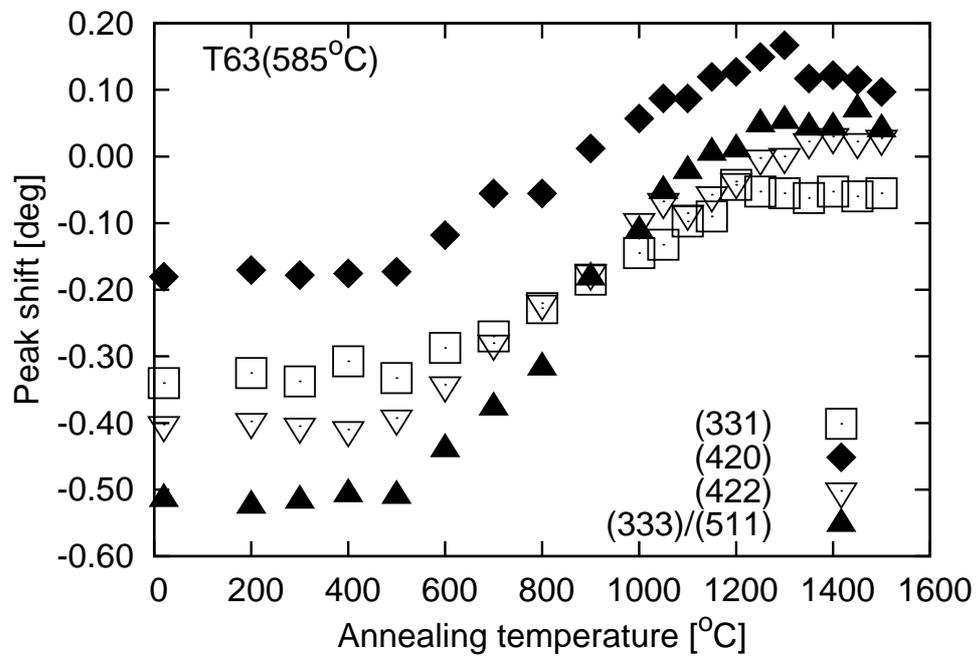


Fig. 4.2-5: T63 試料の等時アニールによる XRD の回折線シフトの変化

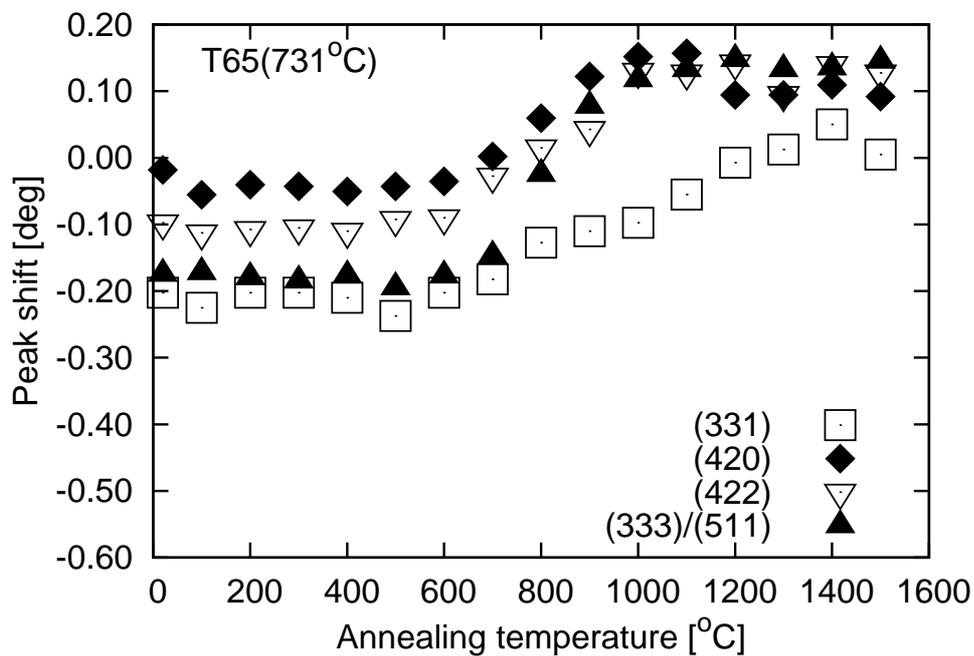


Fig. 4.2-6: T65 試料の等時アニールによる XRD の回折線シフトの変化

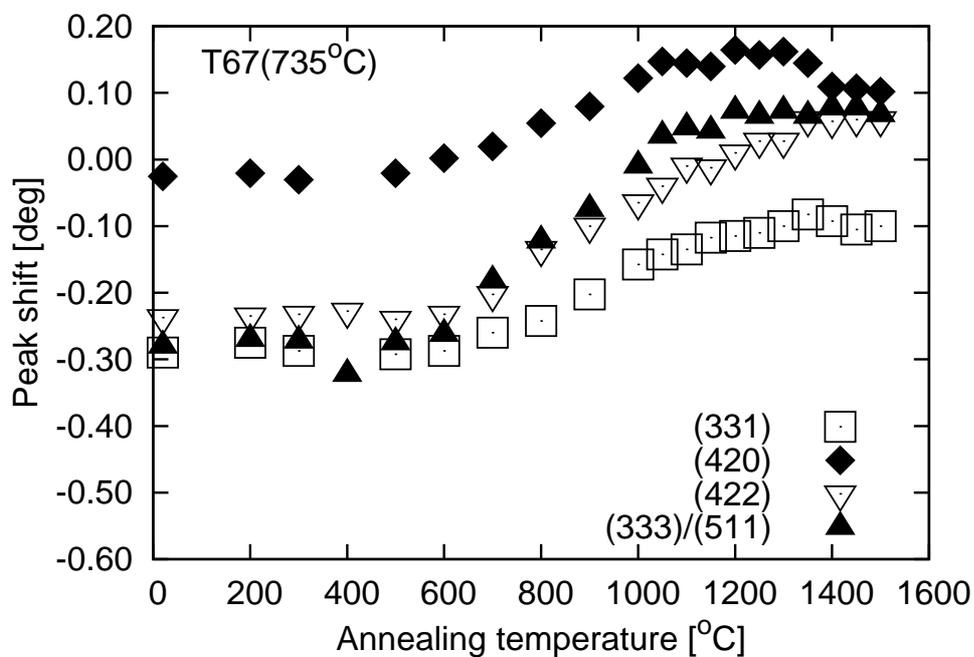


Fig. 4.2-7: T67 試料の等時アニールによる XRD の回折線シフトの変化

4.2.4 格子定数の変化

決定した $K\alpha_1$ から最小 2 乗法により各照射試料の各アニール温度 (1 時間保持) での格子定数を計算した。Fig. 4.2-8 は各照射試料の等時アニールによる格子定数変化である。T63 (585°C), T67 (735°C) とともに照射温度付近から回復が確認され, T61 (482°C), T65 (731°C) および過去の報告と一致する。T63, T67 の格子定数は, 各々 1200°C, 1050°C のアニール後に, ほぼ照射前の値に戻った。さらにアニール温度 1300~1350°C まで格子定数は減少し, その後 1500°C までほぼ一定値もしくは若干増加の傾向を示した。スウェリングが 1000°C 付近で照射前の値まで回復し, その後, 照射前よりも小さな値となる変化は, T65 試料と同様の回復挙動となった。この変化は, (420), (422), (333)/(511) 回折線が高角にシフトしたことにより導かれる。格子定数の算出では, 測定誤差の小さい高角領域の回折線を $\sin^2 2\theta$ で重み付けして (2.3.5 節)。 (422), (333)/(511) 回折線のシフトは, (331), (420) 回折線のシフトよりも影響が大きい。

回折角 2θ と面間隔 d との間には Bragg の関係 " $\lambda = 2d \sin \theta$ " がある。X 線の波長 λ は一定なので, 面間隔が大きくなると回折角 2θ は低角側にシフトする。面間隔が

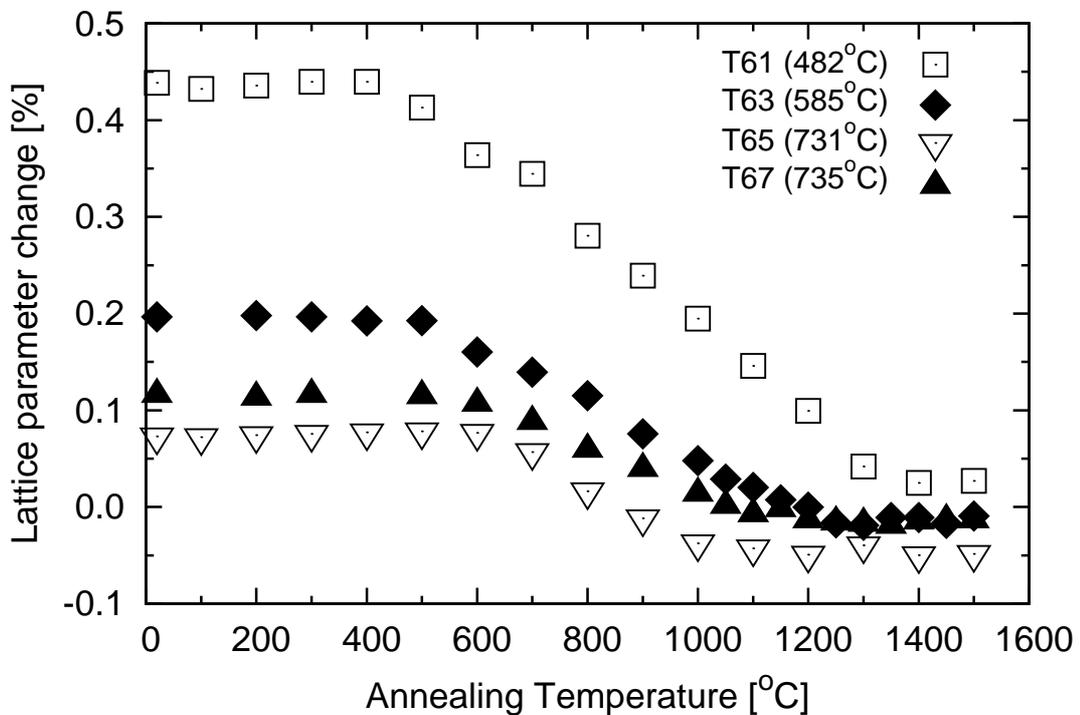


Fig. 4.2-8: 各照射試料における等時アニールによる格子定数の変化

$(d + \Delta d)/d$ だけ変化した場合の回折角 2θ とその変化量 $\Delta 2\theta$ との関係を示した。 $\Delta 2\theta$ は高角ほど大きく、 140° 付近の $\Delta 2\theta$ は、 100° 付近と比較して約 2 倍の変化がある。結晶格子がある比率で等方的（均等）に変化した場合、各面間隔も同じ比率で変化し、

$$\frac{d + \Delta d}{d} = \frac{a + \Delta a}{a} \quad (4.1)$$

となる。そこで、格子定数測定値と式 (4.1)、Bragg の関係を用いて回折線シフトを逆算し、この値と XRD 測定値を比較した。これを Figs. 4.2-10~ 4.2-13 に示す。

T61 (482°C) は逆算値と測定値がよく一致しており、結晶格子は照射によって等方的にスウェリングしたと考えられる。しかし、T63 (585°C)、T65 (731°C)、T67 (735°C) で

は、逆算値と測定値は一致しなかった。T65、T67 では、低角側の (331) 回折線のシフトが最も大きく、この傾向は 1500°C アニール後も保たれている。回折線シフトは、Fig. 4.2-9 の関係から外れており、照射による結晶格子のスウェリングは等方的でなかったと考えられ、その影響は 1500°C アニール後も残っている。

なお、Fig. 4.2-8 の T61 と T65 の格子定数は、市川の測定した XRD 測定データを用いて、 $K\alpha_1$ の決定を行った。このため、これら 2 試料の格子定数の計算結果は市川が過去に報告したものと多少異なり、つまり測定者による誤差を示す。この差は、フィッティング範囲の決定が手動であることにより発生する。入力マニュアルに従って行うので、入力角度が大きく異なることはないが、結果に若干の違いが現れうる。Fig. 4.2-14 は今回計算した格子定数と市川が計算した結果を比べたものである。差が見えやすいように直線を表示しており、2 線がほとんど重なっている。このことから、測定者による誤差は、格子定数変化の傾向を調べることに影響を与える程度ではないことがわかる。格子定数変化の値 (%) は、最大で 0.02%、平均して 0.005% の差となり、回折ピークの頂点がはっきりしない場合に大きくなった。測定者による誤差を小さくするためには、十分な回折強度を得ることが重要である。

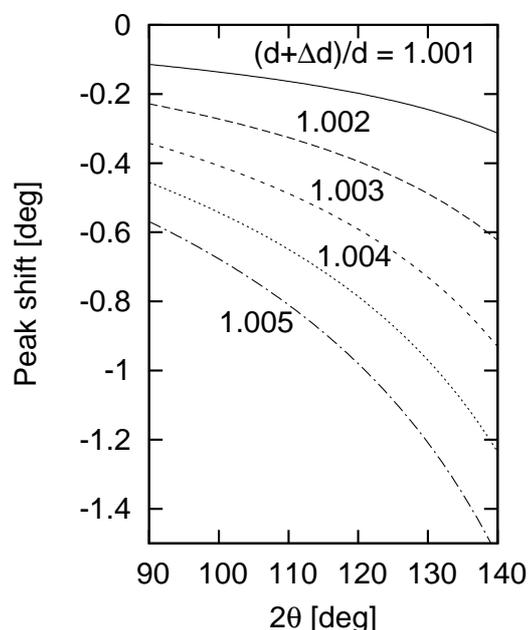


Fig. 4.2-9: Bragg 条件から求めた面間隔の変化と回折線シフトの関係

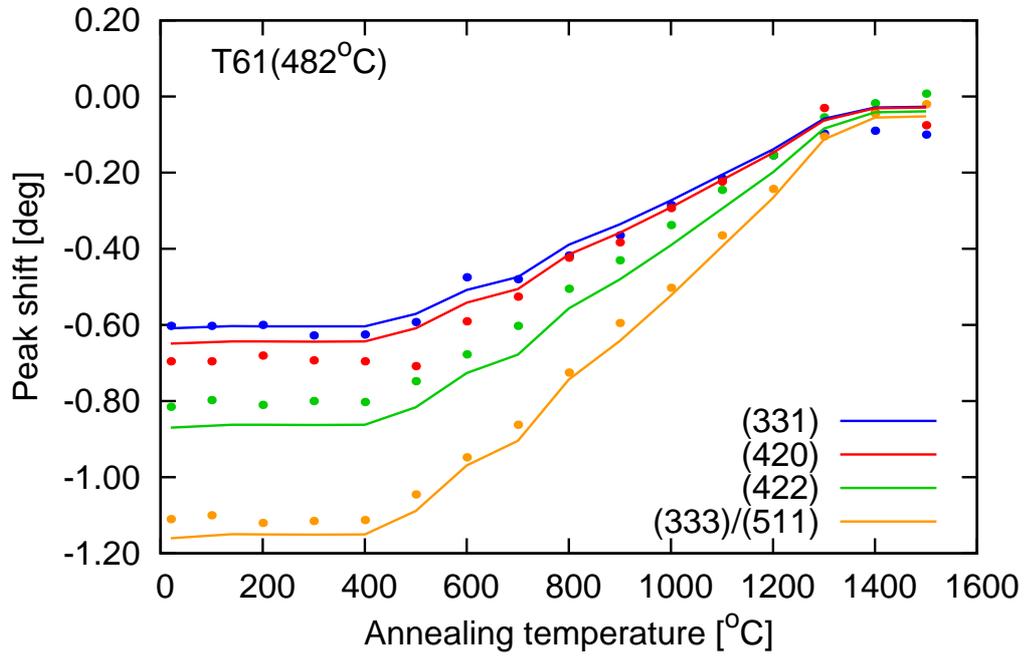


Fig. 4.2-10: 格子定数から逆算した回折線シフト（実線）と測定値（ドット）の比較（T61 試料）

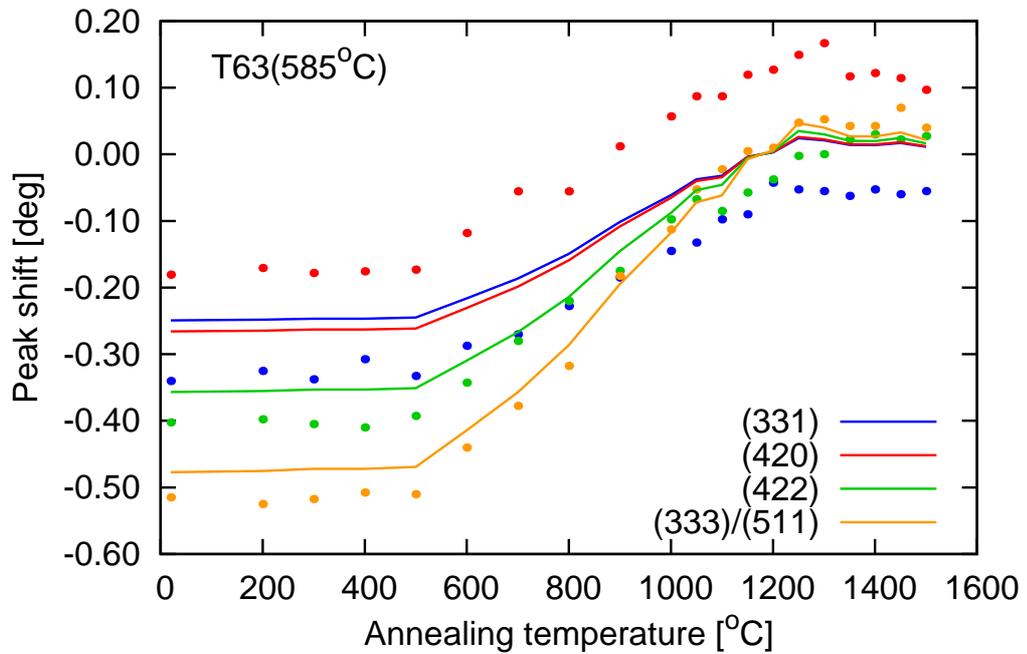


Fig. 4.2-11: 格子定数から逆算した回折線シフト（実線）と測定値（ドット）の比較（T63 試料）

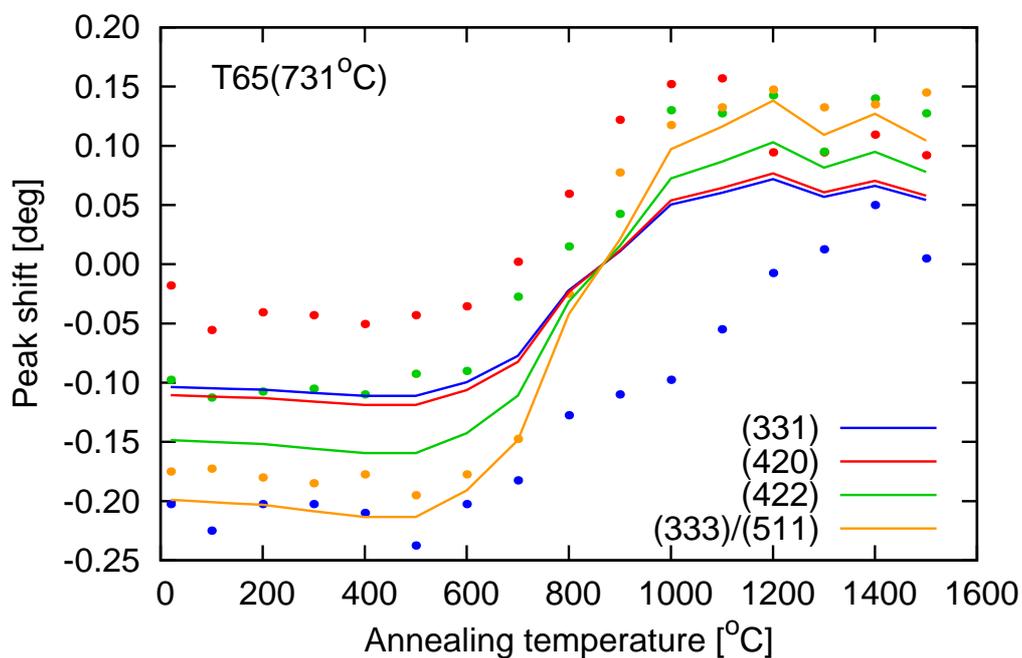


Fig. 4.2-12: 格子定数から逆算した回折線シフト（実線）と測定値（ドット）の比較（T65 試料）

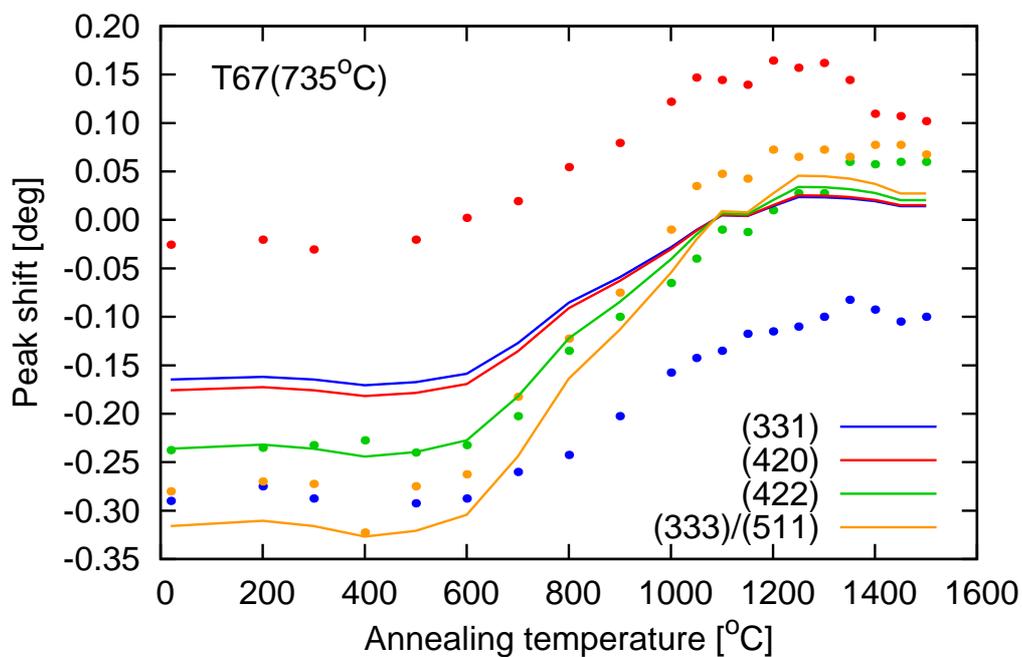


Fig. 4.2-13: 格子定数から逆算した回折線シフト（実線）と測定値（ドット）の比較（T67 試料）

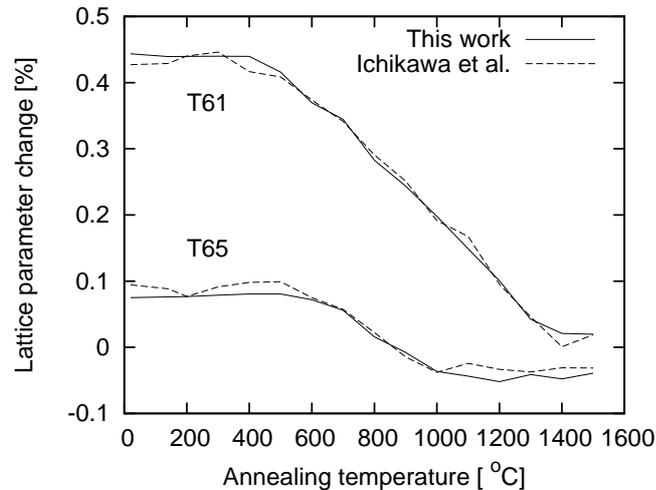


Fig. 4.2-14: 格子定数の計算結果の測定者による違い

4.2.5 巨視的寸法変化との比較

T61~67 試料の巨視的寸法は秋吉が測定している [4-16] . Fig. 4.2-15 に T61~67 の巨視的寸法変化とアニール温度の関係を示す . 巨視的寸法は棒状試料 ($1.2 \times 1.2 \times 15 \text{mm}^3$) の長さ方向にマイクロメーターを用いて測定されており , アニール条件は本研究と同じである . T61 (482°C) の巨視的寸法と格子定数のスウェリングは , 照射後の変化量およびアニールによる回復量ともに一致していた . 一方 , T65 (731°C) では回復量は一致したが , スウェリング量は , 格子定数が巨視的寸法よりも小さい値であった [4-17] . 今回測定した T63 (585°C) , T67 (735°C) の格子定数変化を , 秋吉が測定した同試料の巨視的寸法変化と比較すると , これらは T65 試料での結果と同様に , 格子定数のスウェリング量が巨視的寸法のスウェリング量よりも小さかった .

Fig. 4.2-16 は巨視的寸法変化と格子定数変化の差である . T61 (482°C) では , ほぼゼロとなり , これは格子定数スウェリングがそのまま巨視的寸法スウェリングとなって現れていることを示している . T63 (585°C) , T65 (731°C) , T67 (735°C) では , 巨視的寸法と格子定数の変化量の差は , 照射後から 1500°C アニールまで一定の値である . これら 3 試料のアニールによる巨視的寸法の回復は , 格子定数のスウェリングの回復によるものであると考えられる . 差に相当する体積変化の要因については , 4.6.1 節で考察する .

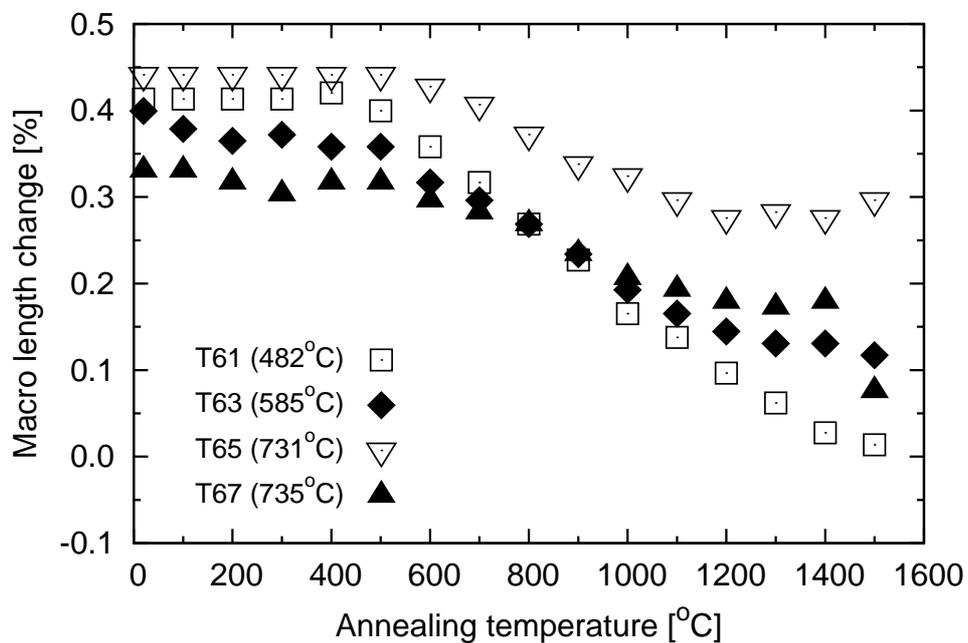


Fig. 4.2-15: (参考) 各照射試料における等時アニールによる巨視的寸法の変化 [4-16]

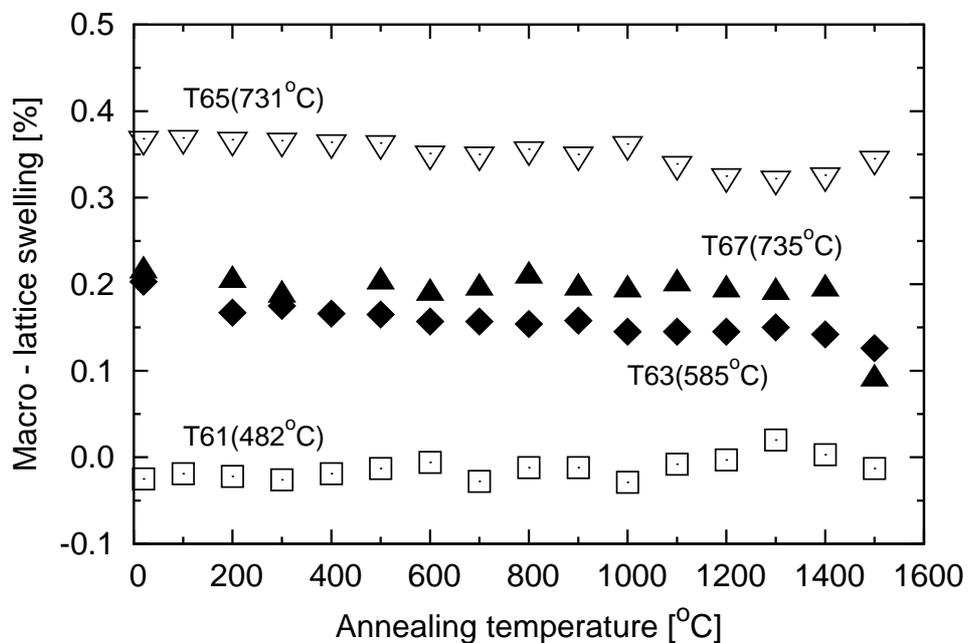


Fig. 4.2-16: 各アニール温度での巨視的寸法変化と格子定数変化の差

4.3 微構造観察

照射試料 T63 (585°C), T67 (735°C) の TEM 観察用試料は, X 線回折測定に用いた棒状試料を切り出して作製した。ただし, TEM 試料をあまり数多く切り出すと XRD 用の試料ホルダーに棒状試料が固定できなくなるため, アニール前, 500, 1000°C のアニール後に試料を切り出している。また T61 (482°C), T65 (731°C) 試料は未アニール試料が残っていなかったため, 巨視的寸法測定用試料 (1500°C アニール済) から TEM 観察用試料を作製し, 1500°C アニール後の状態を観察した。

切り出した試料はイオンミリング法により薄片化して観察を行った。薄片試料のアニールは Mo ダブルメッシュに挟んだまま, 白金 (T63) またはタンタル薄板 (T67) で作った試料ボックスに入れて行った。アニール条件は XRD の場合と同様である。しかし, 白金試料ボックスはアニール中に SiC 試料と反応を起こし, SiC 試料に多量の付着物が観察され, アニール温度 1200°C 以上での観察は不能となってしまった。また, アニールによるダメージが観察される場合は, イオンミリングを軽くかけた (20 分程度)。Table 4.3-1 に TEM 観察を行った試料とアニール条件を整理した。

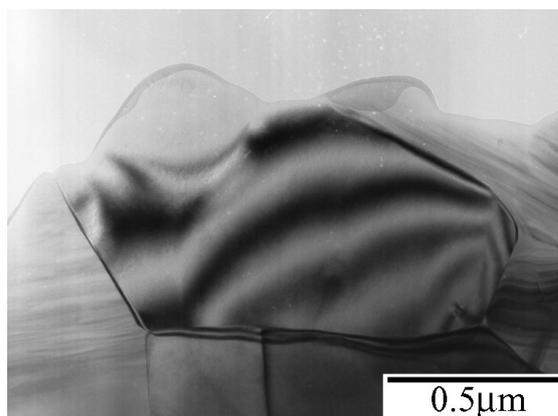
Table 4.3-1: 観察試料一覧

	照射温度 [°C]	照射後	薄片試料*	1500°C アニール後
T61	482	T51 [4-16, 4-17]	—	
T63	585		1000, 1050, ... 1150°C	
T65	731	T55 [4-17]	—	
T67	735		1000, 1050, ... 1400°C	
未照射			1200, 1300°C	

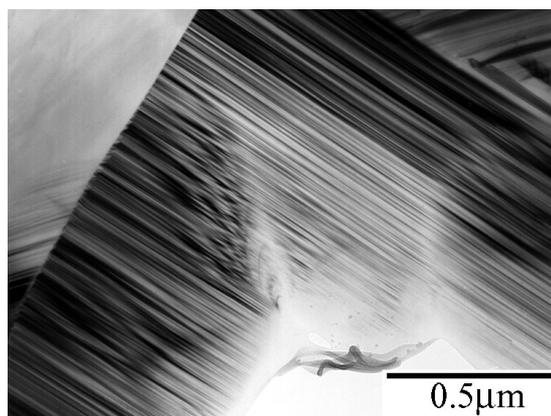
* 1050°C 以上では薄片試料をアニールしている。T63 は白金製の試料ボックス, T67 はタンタル製の試料ボックスに入れてアニールした。

4.3.1 未照射試料

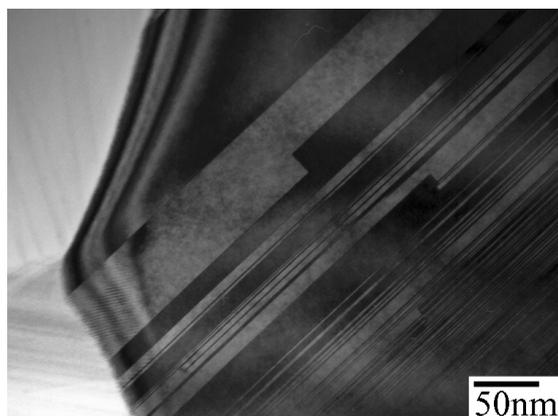
未照射試料では, 均一な電子線透過を示すきれいな粒子と積層欠陥をもつ粒子の 2 種類が観察された (Fig. 4.3-1)。Fig. 4.3-1(b) は, 積層欠陥による縞状コントラストである (観察方向は積層欠陥面にほぼ平行)。XRD 測定結果からも α 相のピークが小さ



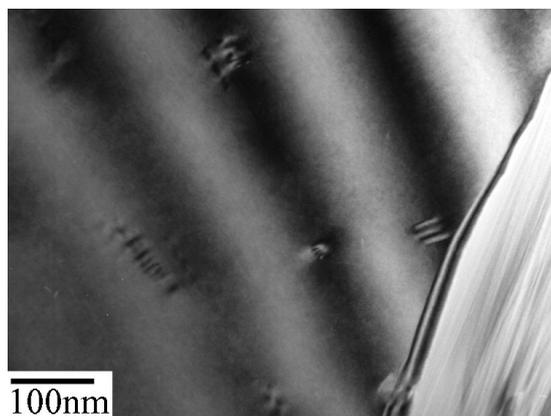
(a) きれいな粒子で等厚干渉縞が観察される (×40k, 606L)



(b) 積層欠陥の縞状コントラストが見られる (×40k, 606R)



(c) 積層欠陥の積み重なりには規則性はなく、途切れている部分も観察される (×150k, 609R)



(d) きれいな粒子内で観察された欠陥 (×100k, 607L)

Fig. 4.3-1: 未照射 β -SiC の TEM 観察像 () 内は観察倍率とフィルム No. (以下同様)

く現れていたが、 α -SiC のように周期的なものではなく、ランダムに積み重なっていた (c) (観察方向は積層欠陥面にほぼ平行)。このような積層欠陥は原料粉末に既に存在する。SiO₂ とカーボンブラックから合成した β -SiC 粉末では、球状粒子と共存する棒状粒子が積層欠陥を含有しながら成長する。一方、球状粒子には積層欠陥がほとんど見られないと報告されている [4-18, 4-19]。評価試料の出発原料の詳細はわからないが、球状粒子と棒状粒子が混ざっていたと思われる。また、きれいな粒子の中にも転位と思われる細かい欠陥が見られるものが観察された (d)。

4.3.2 照射試料

4.3.2.1 照射後 (アニール前): T63, T67 試料

Figs. 4.3-2 4.3-3 に中性子照射後の T63 (585°C), T67 (735°C) 試料の TEM 観察像を示した。粒内全体に照射によるダメージと考えられるブラックスポットが観察される。ブラックスポットは粒内の点欠陥クラスターや転位ループによる結晶格子の歪みにより現れ, T63, T67 の粒内に微小な照射欠陥が導入されたことがわかる。また, どちらの試料においても, 粒内および粒界にポイドは観察されなかった。

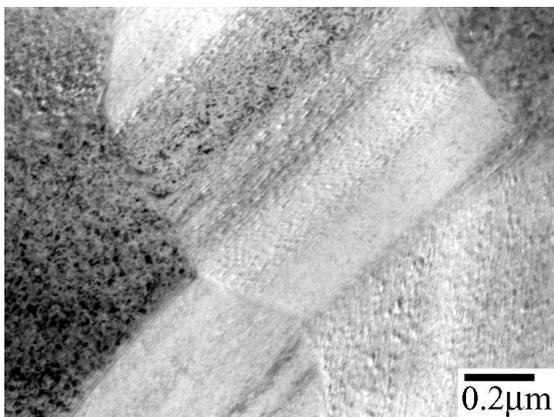


Fig. 4.3-2: 照射後 T63(585 °C) 試料
(×20k, 284L)

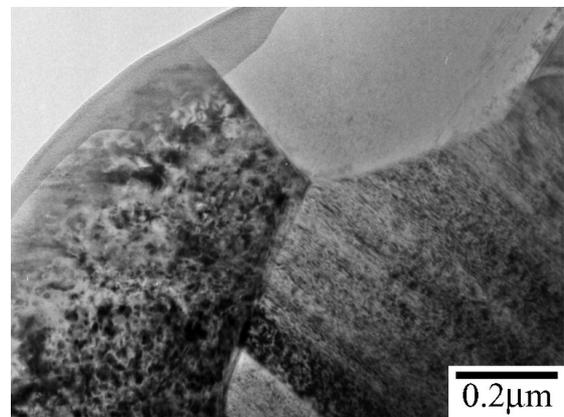
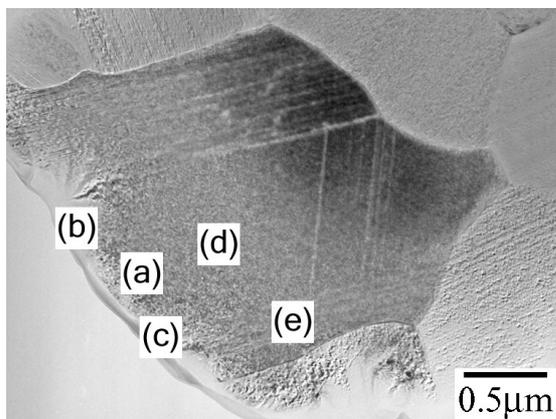


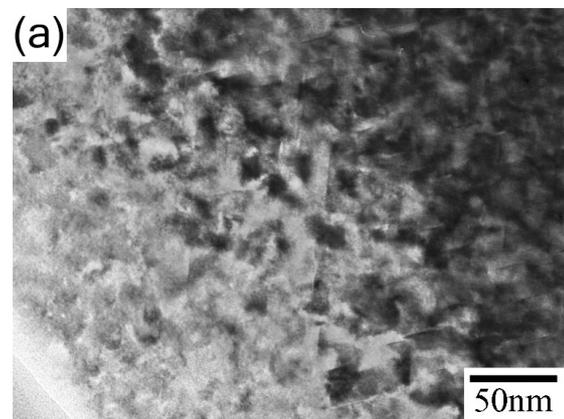
Fig. 4.3-3: 照射後 T67(731 °C) 試料
(×30k, 303L)

T63 (585°C) 試料の高分解能観察像と電子線回折図形を Fig. 4.3-4 に示す。試料の中央部分は β -SiC の規則的な結晶構造が観察される。その上下は積層欠陥が観察され, 電子線回折図形は積層方向にストリークが見られる (e)。中央部の比較的高倍率観察像 (a) では, [112] 方向の転位ループが高密度に観察された。測定した転位ループは, 最小 9.3 nm, 最大 23.7 nm であり平均値は 14.9 nm であった (Fig. 4.3-11(a))。(b) は積層欠陥がない部分の高分解能像 (d) はその電子線回折図形である。また (c) は中央部と積層欠陥の部分の境目付近の高分解能像であり, 積層欠陥部の電子線回折図形が (e) である。積層欠陥は密に積み重なっており, [112] 方向には転位ループは観察されなかった。また積層欠陥と平行な方向は, コントラストが積層欠陥と重なり, 転位ループを区別することはできなかった。

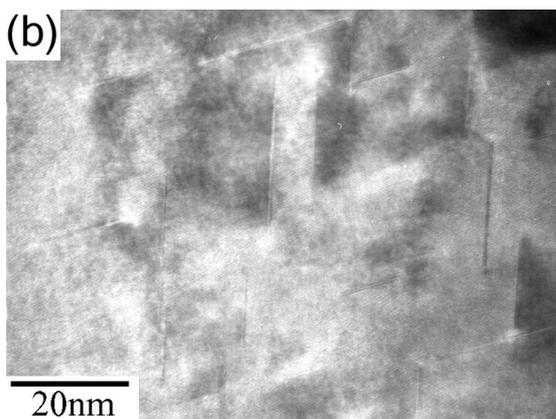
T61 (482°C), T65 (731°C) ロットは 2 本が照射された。1 本ずつ格子定数と巨視的寸法の測定に用いられ, T61, T65 試料の照射後観察の結果はない。しかし, T6x 試料



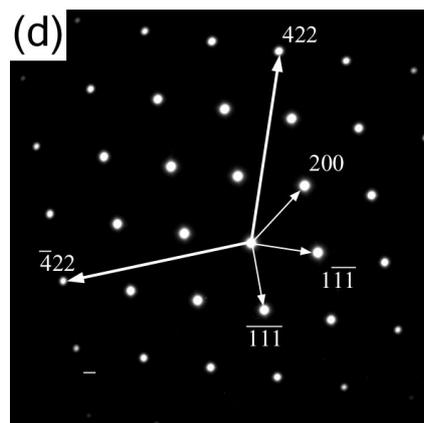
T63 (585°C) 試の各観察位置 (×20k, 301L)



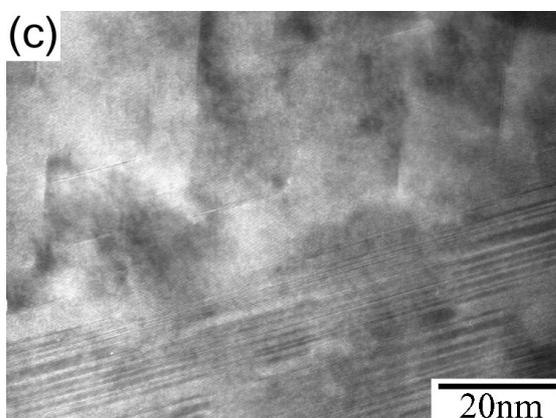
(a) [112] 方向に転位ループが観察される (×100k, 301R)



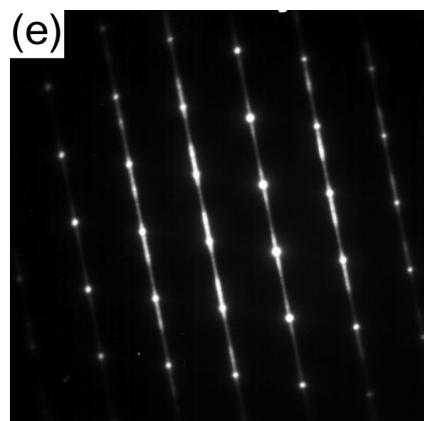
(b) 高分解能像 (×700k, 295L)



(d) 積層欠陥がない部分での電子線回折図形 (302Rd)



(c) 高分解能像 (×700k, 296L)



(e) 積層欠陥がある部分での電子線回折図形 (302Ld)

Fig. 4.3-4: 照射後 T63 (585°C) 試料で観察された転位ループおよびその近傍での電子線回折図形

と同時照射された T5x 試料 (ディスク形) の照射後 TEM 観察が秋吉により行われている [4-9,4-16] . T5x と T6x の照射条件はほぼ同じであり , T51 (520°C) , T53 (620°C) , T57 (727°C) の粒内にブラックスポットが観察され , 粒内または粒界にボイドは観察されなかった . また , 照射により粒内に導入された転位ループの長さは , どの試料においても 10~20 nm 程度と報告されている .

4.3.2.2 1500°C アニール後 : T61 , T63 , T65 , T67 試料

1500°C までアニールされた棒状試料 , T61 (482°C) , T63 (585°C) , T65 (731°C) , T67 (735°C) , から TEM 試料を作製し , 微構造を観察した . Figs. 4.3-5 ~ 4.3-8 は , 各照射試料 (1500°C アニール後) の比較的低倍率での観察結果である . 先の格子定数測定においては , アニールにより格子定数はほとんど照射前の値まで回復したが (Fig. 4.2-8) ,

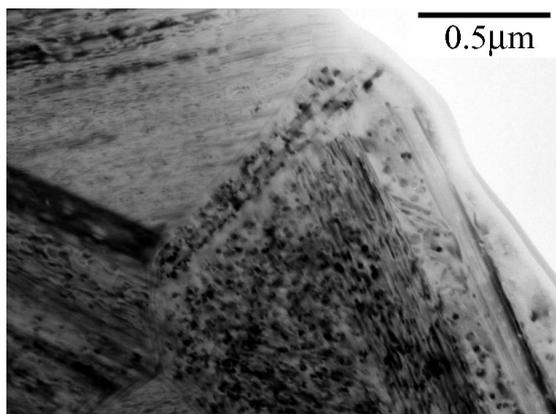


Fig. 4.3-5: 1500°C アニール後の T61 (482°C) 試料 (×30k, 099R)

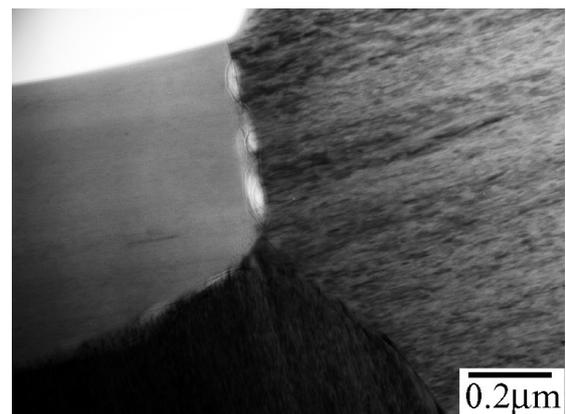


Fig. 4.3-6: 1500°C アニール後の T63 (585°C) 試料 (×50k, 224L)

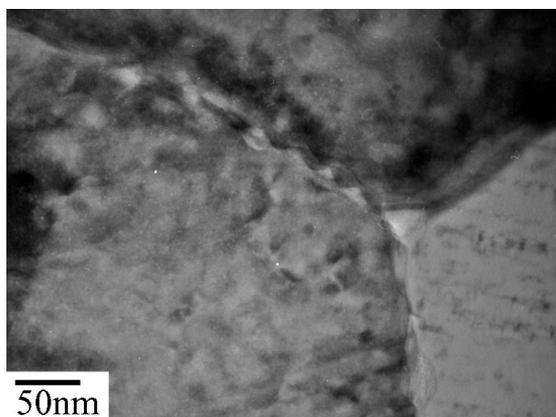


Fig. 4.3-7: 1500°C アニール後の T65 (731°C) 試料 (×150k, 150L)

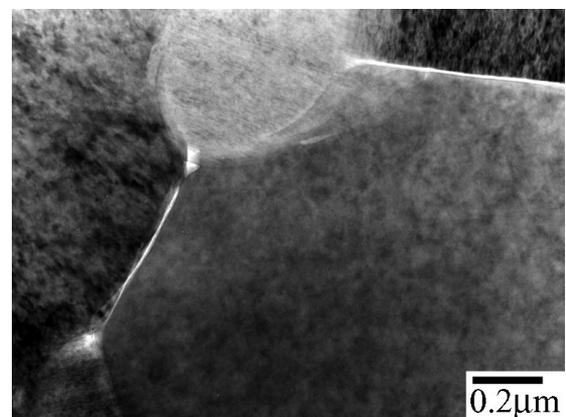


Fig. 4.3-8: 1500°C アニール後の T67 (735°C) 試料 (×20k, 264R)

1500°C アニール後も各試料，粒内にブラックスポットが観察され，本研究での照射条件においてブラックスポットによる格子定数への影響はほとんどなかったと考えられる．T63, T65, T67 試料の粒界の一部において，ポイドあるいはバブルが観察された．試料は高速炉照射により顕著に He を生成する元素 (B など) を含んでいないことから，これらは空孔の集合によるポイドと考えられる．一方，T61 試料ではポイドは観察されず，観察結果に違いが表れた．

Fig. 4.3-9 は，1500°C アニール後に T61 (482°C) 試料で観察された転位ループである．コーヒー豆のようなコントラストをしており，これらは低倍率にてブラックスポットとして観察される．ループの長さはおよそ 10~20 nm であり，アニール前 (T51 (520°C) 試料) の長さからの変化は見られない．Fig. 4.3-10 に示した T63 (585°C) 試料の観察像からは 20 nm 以上に成長した転位ループがいくつも観察された．一方で成長していない転位ループも観察されたが，今回の観察からはその違いは分からなかった．

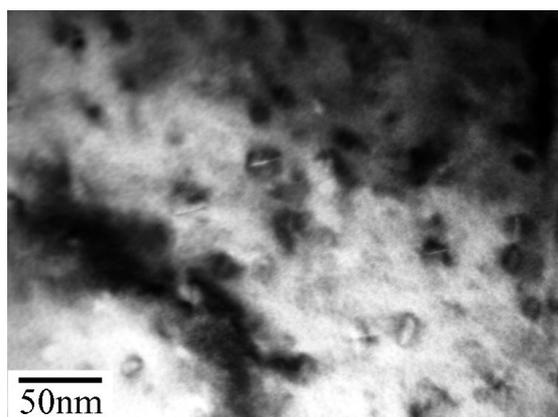


Fig. 4.3-9: 1500°C アニール後の T61 (482°C) 試料 ($\times 200k$, 329L)

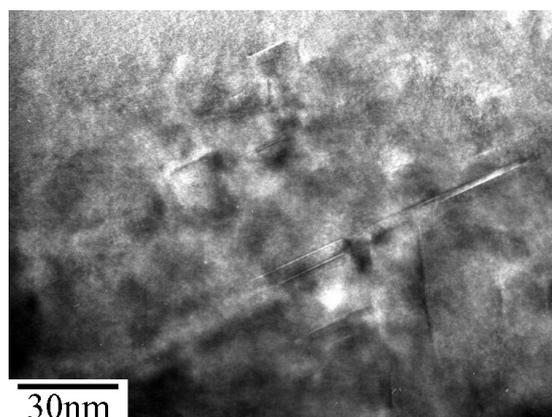


Fig. 4.3-10: 1500°C アニール後の T63 (585°C) 試料 ($\times 200k$, 316L)

Fig. 4.3-11 に (a) 照射後，(b)1150°C，(c)1500°C アニール後の転位ループ長さの分布を示した．全体として 10~20 nm の転位ループが最も多い．1500°C アニール後では，その割合は減少している．また，転位ループの分布の裾野は，40 nm 辺りまで広がって一部の転位ループが成長していることが分かる．

Fig. 4.3-11(b) は 1150°C アニール後の転位ループの長さ分布である．平均値は照射後の値 (a) とほぼ同じであるが，20 nm 以上の転位ループの分布が大きくなっている．Senor らは，1100 - 1200°C のアニールにより，CVD-SiC 中の欠陥濃度が減少し (Fig. 4.1-15) ，これはフレンケルペアの再結合または転位ループの成長によるものと

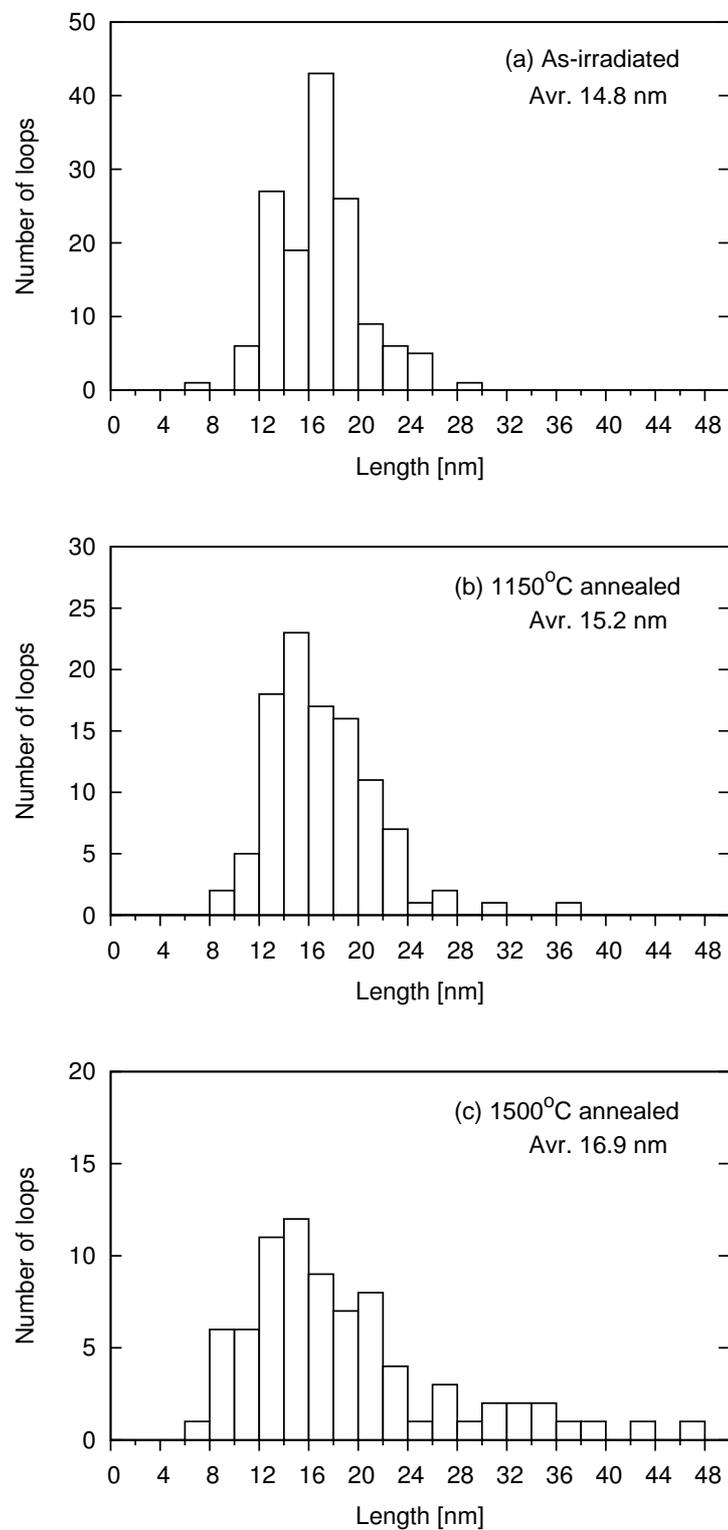


Fig. 4.3-11: T63 (585°C) 試料で観察された転位ループの長さ分布と平均値 (a) 照射後, (b) 1150°C アニール後, (c) 1500°C アニール後

報告しており [4-10] , T63 (585°C) 試料でもアニール温度 1150°C 付近では転位ループが成長していると考えられる .

転位ループは , その先端が格子間原子のシンクとしてはたらくことで成長する . 転位ループが成長したことから , T63 試料では格子間原子の濃度が減少しているはずである . T63, 65, 67 試料におけるアニール後のボイドの生成過程として , 格子間原子が転位ループのシンクに吸収されることにより , 過剰となった空孔の一部が粒界に蓄積することが考えられる . また , T65 (731°C) 試料の粒界に現れたボイドの高分解能像を Fig. 4.3-12 に示す . Fig. 4.3-13 はその低倍写真である .

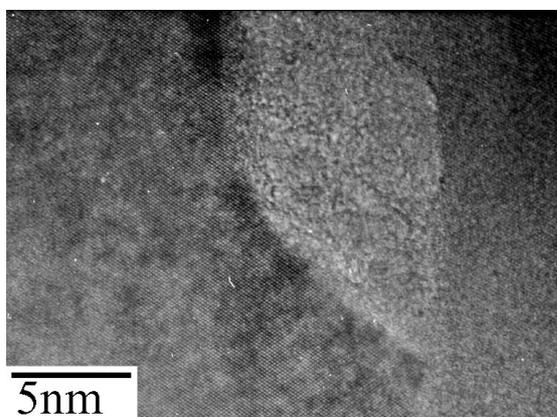


Fig. 4.3-12: 1500°C アニール後の T65 (731°C) 試料のボイド部の高分解能像 (×700k, 175R)

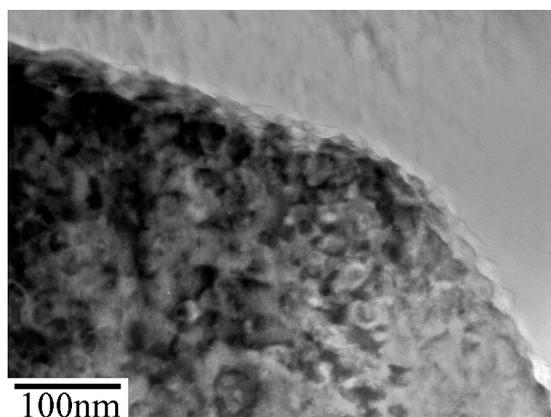


Fig. 4.3-13: 1500°C アニール後の T65 試料 (×120k, 176L)

Table 4.3-2: 照射後またはアニール後にボイドが確認された照射条件

	照射温度 [°C]	照射量 [n/m ²]
This work	482~735	2.8~4.2×10 ²⁶
Senor et al. [4-10]	1100	0.5~1.0×10 ²⁵
Snead et al. [4-3]	1130~1450	1.5~9.6×10 ²⁵

今回の照射条件ではアニール後に粒界にボイドが確認されたが , 過去の報告では粒内にボイドが観察されている [4-3, 4-10] . これらの照射条件を Table 4.3-2 に示す . 照射温度 1100°C 以上では , 粒内にボイドが確認されている . 空孔は 1000°C 付近から移動し始めると考えられており , これらの照射条件では照射中に空孔同士が集合して空

孔のクラスターを形成していると考えられる．ポイドサイズは，照射温度とともにポイドのサイズも大きくなる [4-3]．一方，本研究のように空孔が移動しないとされる低い照射温度では，空孔は主に単独で存在すると考えられる．このため，アニール温度が空孔の移動できる 1000°C 以上に達しても，アニール保持時間（1 時間）は照射時間（数ヶ月）に比べて非常に短いために，アニール中にポイドの核となる空孔クラスターは十分に成長しなかった可能性がある．

4.3.2.3 1000~1400°C 薄片試料アニール：T67 試料

1500°C までアニールされた T63 (585°C), T65 (731°C), T67 (735°C) では粒界にポイドが確認された．このポイドの生成する温度を知るために，TEM 観察用に調整した T63, T67 薄片試料を 1000°C から 1400°C まで 50°C 毎にアニールして観察を行った．しかし，T63 試料は試料ボックスの白金と反応して観察ができなくなってしまった．T67 試料の試料ボックスをタンタルで作製したところ，アニールによる反応は 1400°C でも見られなかった．

TEM 試料は，棒状試料から 1000°C アニール後に切り出して作製した．1000°C の観察では粒界にポイドは観察されなかった (Fig. 4.3-14)．1050°C アニール後の試料はアニールによってエッチングされ，エッジ近傍がボロボロになった (Fig. 4.3-15)．



Fig. 4.3-14: 1000°C アニール後の T67 試料 (×40k, 412L)

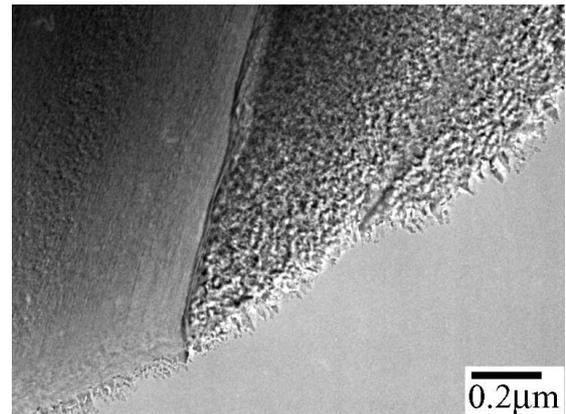


Fig. 4.3-15: 1050°C アニール後の T67 試料 (×20k, 413R)

1100°C アニール後は粒内もエッチングされ，Fig. 4.3-16 のように白色の点も観察された．これらは，試料厚さが薄くなったり，それが貫通して穴が開いていた部分で，穴の周囲は非晶質化していた．また薄くなった部分は積層欠陥が終端して結

晶構造の歪みが観察され (Fig. 4.3-17) , この部分からエッチングを受けて , 穴ができた考えられる . 粒内のエッチング跡は積層欠陥をもつ粒子に多く観察された .

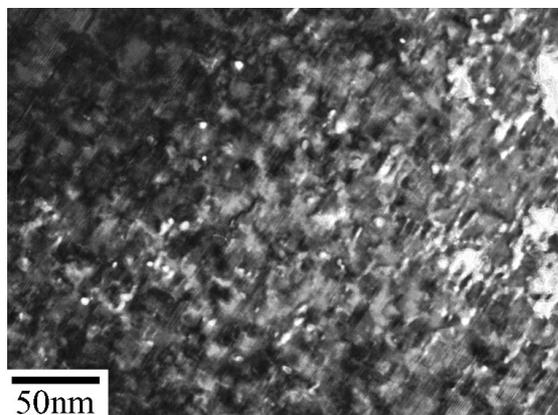


Fig. 4.3-16: 1100°C アニール後の T67 試料 (×100k, 446L)

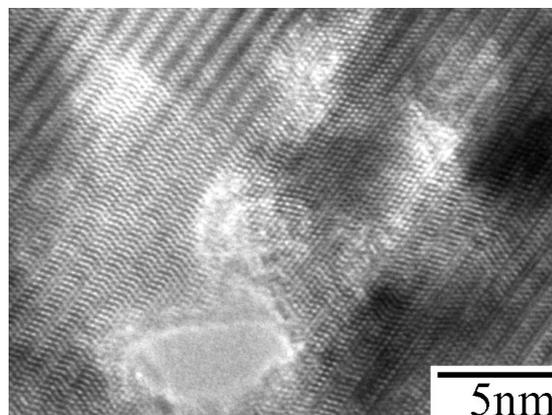


Fig. 4.3-17: 1100°C アニール後の T67 試料 (×700k, 447R)

1150, 1200, 1250 および 1300°C アニール後の TEM 像を Figs. 4.3-18 ~ 4.3-23 に示す . 1150°C アニール後の試料は薄片部がほとんどエッチングされてしまったため , 軽くイオンミリングをかけた後に観察した . エッチングの痕跡は , イオンミリング後に確認されず , アニールによる影響は表面付近のみであったと考えられる . 1150°C アニール後 , 20 nm 以上に成長している転位ループが観察された (Figs. 4.3-18, 4.3-19) . また , 粒内および粒界にポイドは確認されなかった .

Figs. 4.3-20 , 4.3-21 は , 1200°C アニール後の観察像である . エッジ付近では粒界部も大きくエッチングされ , また積層欠陥を含む粒内では , 1 辺 30 nm 程度の三角形の穴がいくつも確認された . 三角形の他に 1100°C アニール後にも確認されたような小さな穴もあり , 三角形はこれらが大きくなったものと思われる . この三角形の穴はすべて同じ方向を向いており , 結晶構造を反映して形成されたと考えられる . これら観察された三角形は , 短時間のイオンミリングで除去され , エッチングの影響は試料表面付近のみであったと考えられる . 確認のため , 未照射 SiC の TEM 試料を 1200°C でアニールしたところ , 三角形の穴が同様に観察された . このため , エッチングにより発生した穴は照射による影響ではなく , アニールによって増加した熱平衡欠陥が移動して表面に集まったものと思われ , 後述するように積層欠陥四面体と考えられる .

1250°C アニール後 , 再度イオンミリングを行い , アニールによる試料へのダメージを除去した . 粒内および粒界にポイドは観察されず (Fig. 4.3-22) , 1300°C アニール後も同様にポイドは見られなかった (Fig. 4.3-23) .

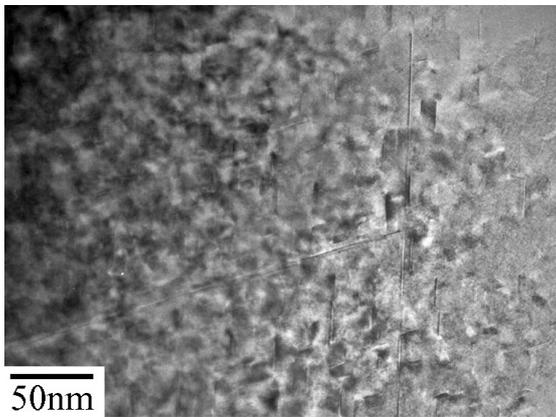


Fig. 4.3-18: 1150°C アニール後の T67 試料 (×200k, 462L)

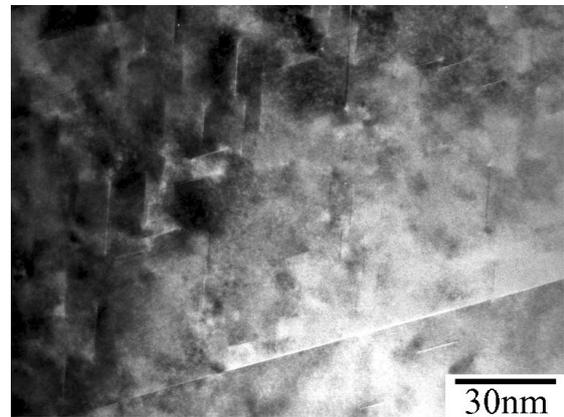


Fig. 4.3-19: 1150°C アニール後の T67 試料 (×400k, 464L)

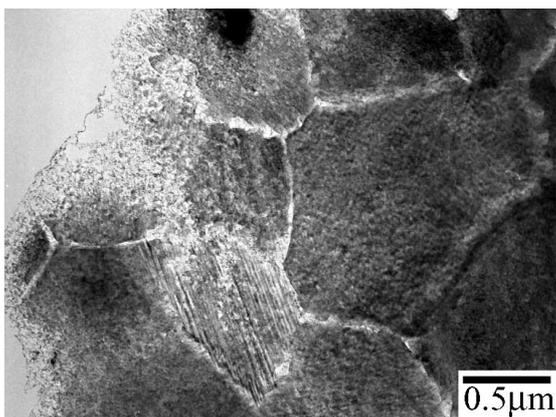


Fig. 4.3-20: 1200°C アニール後の T67 試料 (×10k, 486L)

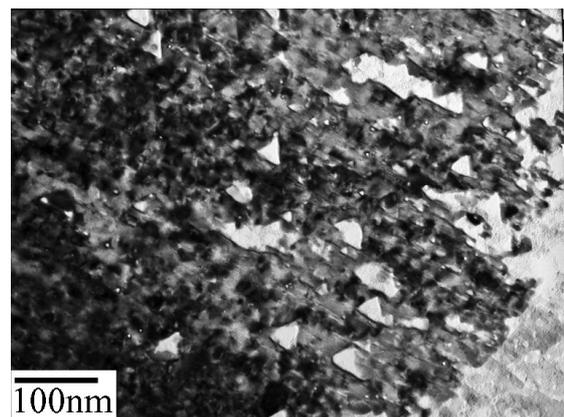


Fig. 4.3-21: 1200°C アニール後の T67 試料 (×200k, 479L)



Fig. 4.3-22: 1250°C アニール後の T67 試料 (×50k, 501R)

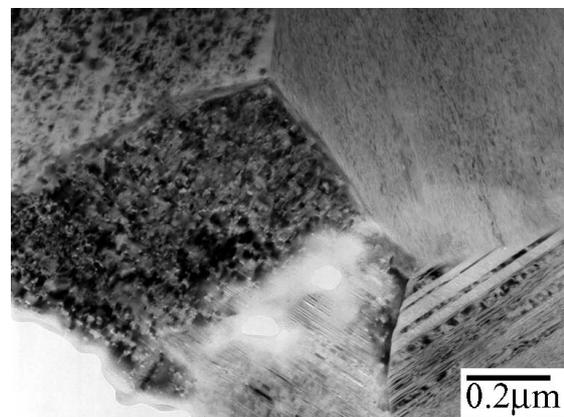
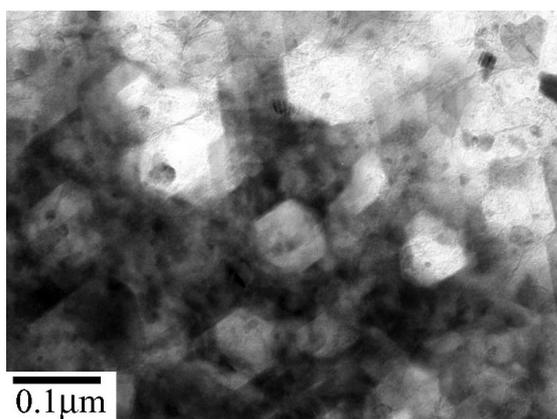
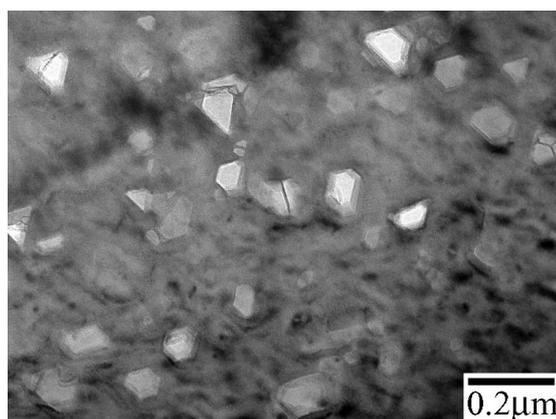


Fig. 4.3-23: 1300°C アニール後の T67 試料 (×30k, 530R)

1350, 1400°C アニール後の TEM 像を Figs. 4.3-24 ~ 4.3-26 に示す . 1350 および 1400°C アニール後の試料では積層欠陥のない粒内においても三角形または六角形の穴が確認された (Fig. 4.3-24) . Fig. 4.3-25 は , 穴が開く前の段階の三角形と考えられ , 試料の厚い部分で観察された . 三角形は中心から各頂点へ明るい稜線が伸びており , 四面体であることがわかる . イオンミリング後の観察では , 一部の粒界にポイドが観察され , 丸みのある穴が粒界に連続していた (Fig. 4.3-26) . これは 1500°C アニール後に T65(731 °C) で観察されたポイド (Fig. 4.3-12) と同様の形状である .

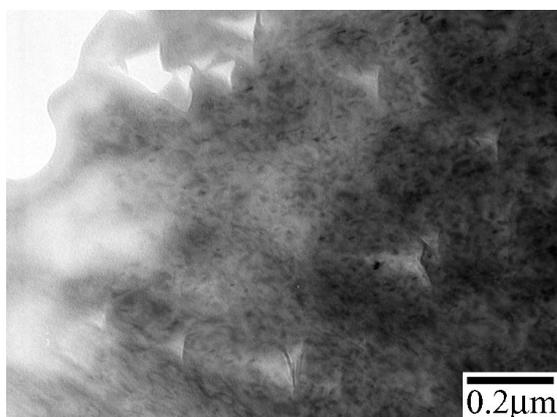


(a) 1350°C(×80k, 547R)

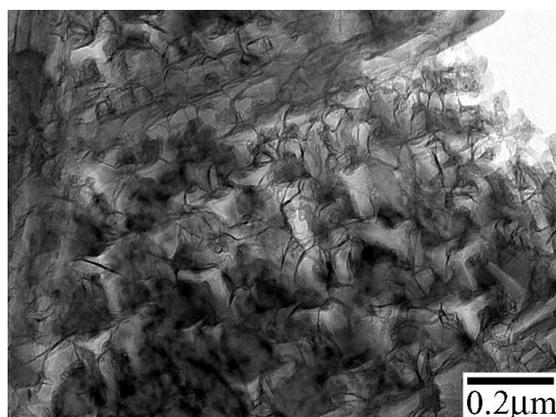


(b) 1400°C(×50k, 601R)

Fig. 4.3-24: 1350, 1400°C アニール後の T67 試料の積層欠陥のない粒内で観察された三角形と六角形の穴



(a) 1350°C(×50k, 562L)



(b) 1400°C(×50k, 597L)

Fig. 4.3-25: 1350, 1400°C アニール後の T67 試料の穴になる前の三角形

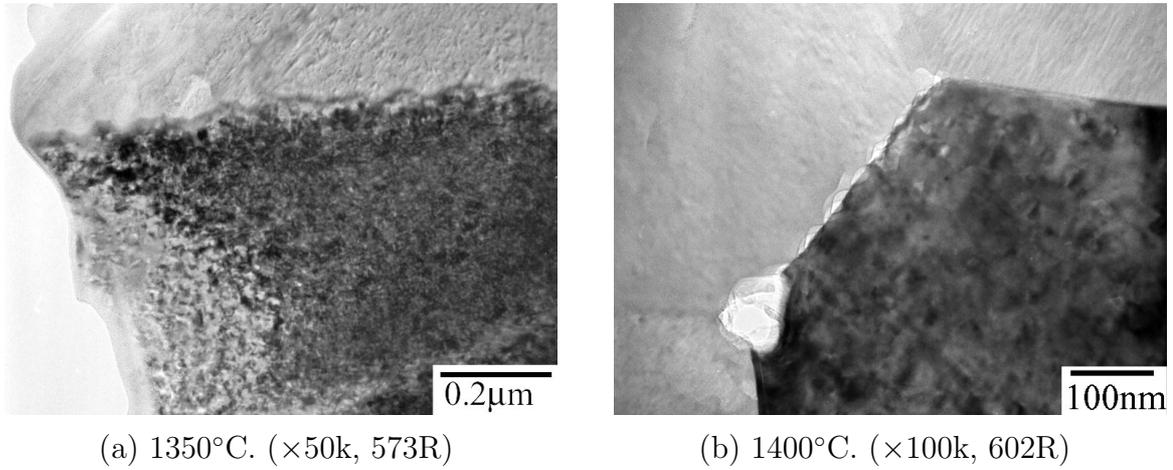


Fig. 4.3-26: 1350, 1400°C アニール後の T67 試料の粒界に観察されたボイド

Fig. 4.3-27 に 1150°C, 1350°C アニール後に観察された転位ループの長さ分布を示す。アニール温度の上昇とともに転位ループの平均長さは大きくなり、また、20 nm 以上の転位ループの割合も増えて、転位ループが成長していることがわかる。また、成長していない転位ループも存在する。T63 (585°C) 試料の測定結果 (Fig. 4.3-11) と比べると転位ループの平均値は小さい。これまでの報告から、照射温度が高くなると転位ループの平均長さは短くなる傾向があり (Fig. 4.1-13)、測定結果はこれに一致している。

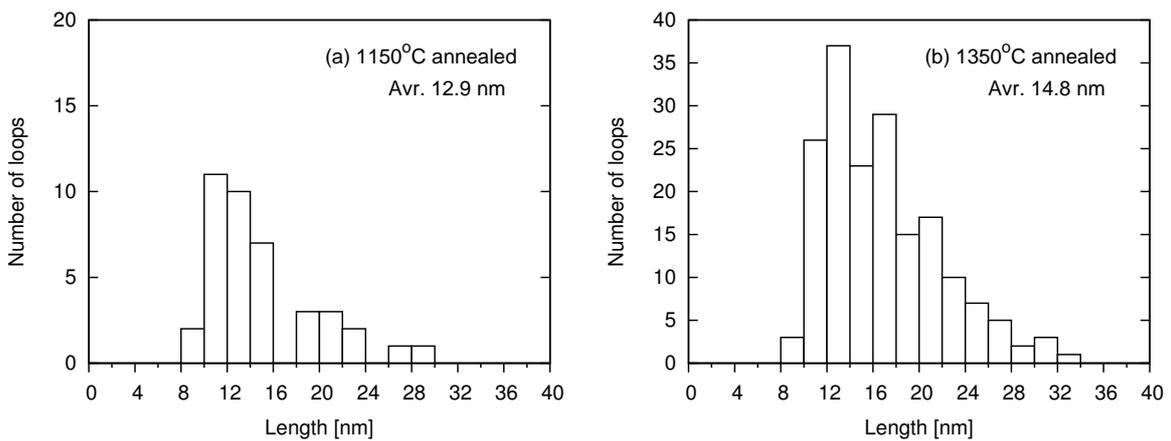


Fig. 4.3-27: T67 試料で観察された転位ループの長さ分布と平均値 (a) 1150°C アニール後、(b) 1350°C アニール後

4.3.2.4 薄片試料アニールにより観察された積層欠陥四面体

1400°C アニール後に観察された三角形と六角形の穴の高分解能像を示す。Figs. 4.3-28, 4.3-29 は $[011]$ 方向からの観察像で、積層欠陥の間隔が比較的広い部分である。拡大像から三角形は $[2\bar{1}\bar{1}]$ 方向と $[2\bar{1}1]$ 方向の辺が直接交わるのではなく、 $[01\bar{1}]$ 方向の辺が間に入っている。図中の結晶モデルは TEM 像と方位を合わせてあり、赤塗りの部分が境界になっていると考えられるが、表面の詳細な位置はわからない。表面となる結合は、モデル図にて $[2\bar{1}\bar{1}]$ 方向に平行な面であり、表面ダングリングボンドが 1 つ、または 3 つできるパターンが考えられる。 $[01\bar{1}]$ 方向に平行な面は、2 つダングリングボンドができる。ここではモデル図の黄と緑の原子は、どちらが C 原子か Si 原子かを区別していない。しかし、三角形の向きはそろっており、表面部となる結合は必ずどちらかの原子になることが分かる (Fig. 4.3-21)。

Figs. 4.3-30, 4.3-31 は、 $[111]$ 方向からの高分解像である。Fig. 4.3-31 は大略には三角形であるが、実際は短い辺を含む六角形であることが分かる。各々の辺は $\langle 011 \rangle$ 方向に平行である。

観察結果から $\{011\}$ 面を表面とする多面体構造は、 $\langle 111 \rangle$ 方向からは六面体に見えることも考慮して、Fig. 4.3-32 のようになり積層欠陥四面体と考えられる。ピンクは $\{011\}$ 面、グリーンは $\{111\}$ 面、ブルーは $\{001\}$ 面を表している。Fig. 4.3-32(b) から断面は頂点に近いと六角形に、底面に近いと三角形に近づく。これより Fig. 4.3-30 は頂点付近、Fig. 4.3-31 は底面付近の像であると考えられる。Fig. 4.3-32(c) は $\{011\}$ 面を延長したもので、この場合、 $\{111\}$ 面からは五角形に見える。TEM 観察からこのような五角形を確認しており、この多面体の構造は観察された穴をよく説明できる。また Fig. 4.3-32(d) に示すように、多面体を $\langle 001 \rangle$ 方向から見ると正方形に見える。今回は残念ながら $\langle 001 \rangle$ 方向から確認していないが、おそらく四角形の穴が観察されると思われる。

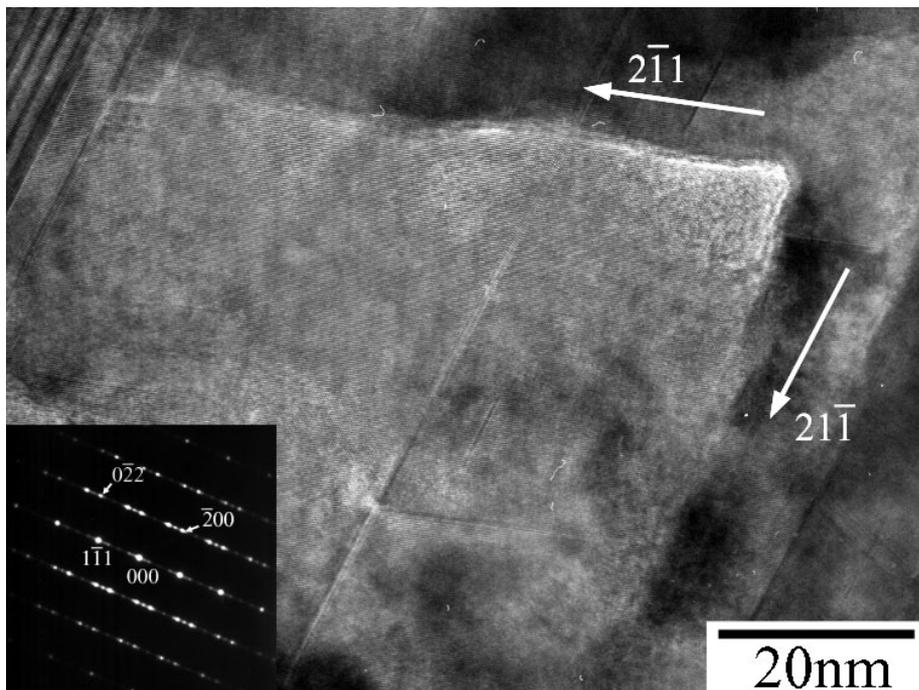


Fig. 4.3-28: 1400°C アニール後に T67(731 °C) で観察された三角形の [011] 方向からの HREM 像 ($\times 700k$, 595R)

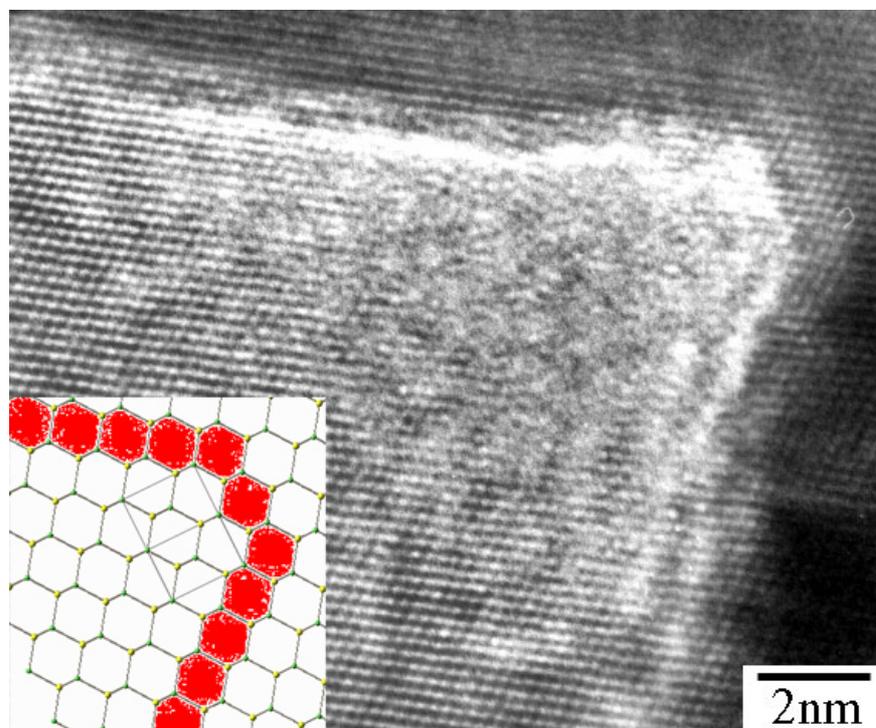


Fig. 4.3-29: Fig. 4.3-28 の拡大像と [011] 方向から見た β -SiC の結晶構造

(120)

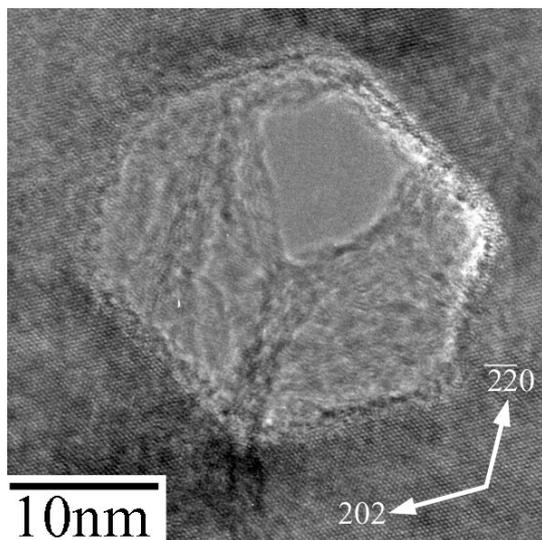


Fig. 4.3-30: 1400°C アニール後に T67 試料に観察された六角形の [111] 方向からの HREM 像 ($\times 700k$, 587R)

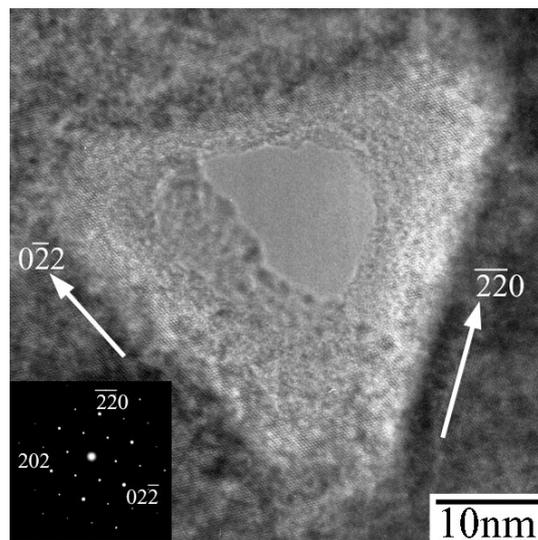
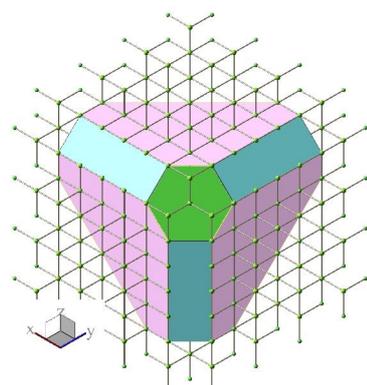
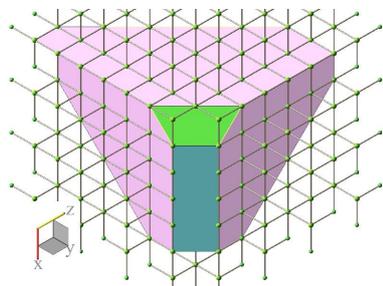


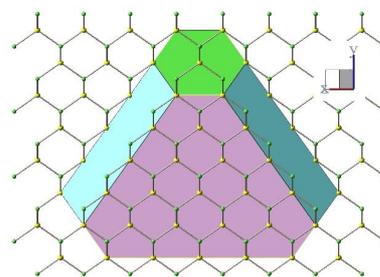
Fig. 4.3-31: 1400°C アニール後に T67 試料に観察された三角形の [111] 方向からの HREM 像 ($\times 700k$, 585R)



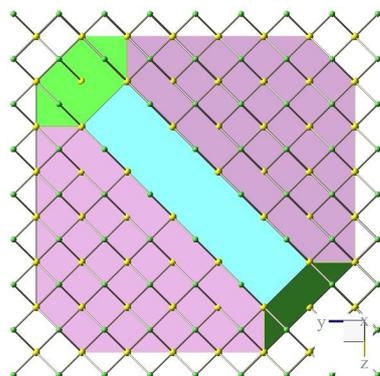
(a) $\langle 011 \rangle$ 方向



(c) $\langle 111 \rangle$ 方向 (2)



(b) $\langle 111 \rangle$ 方向 (1)

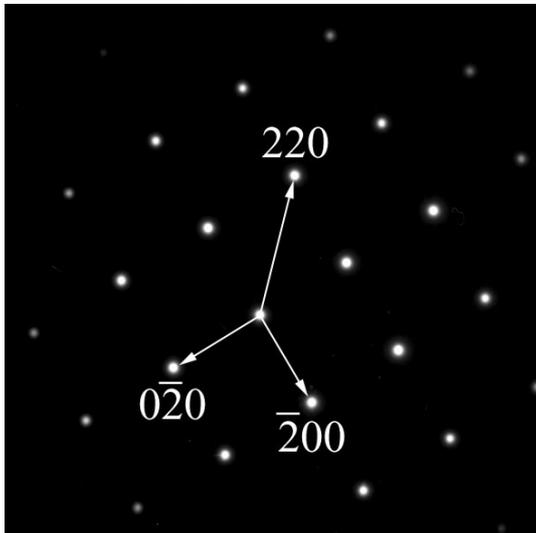


(d) $\langle 001 \rangle$ 方向

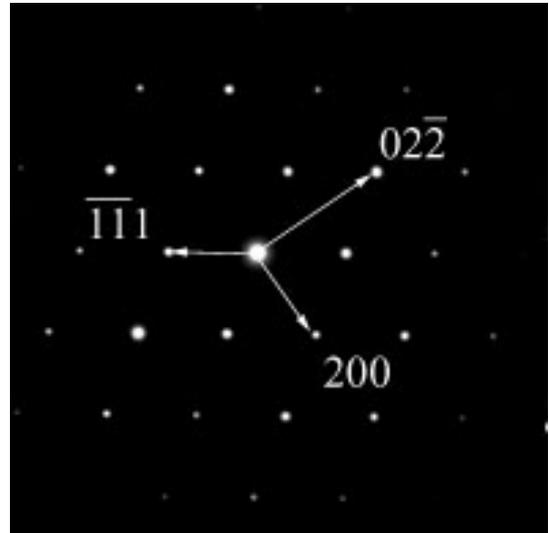
Fig. 4.3-32: TEM 観察の結果から作成した多面体 . ピンクが $\{011\}$ 面 , グリーンが $\{111\}$ 面 , ブルーが $\{001\}$ 面を表す

4.3.3 電子線回折図形

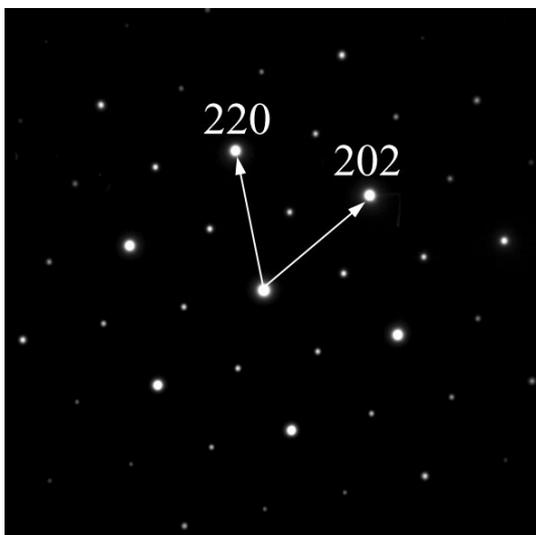
Fig. 4.3-33 に β -SiC の電子線回折図形とその指数を示す .



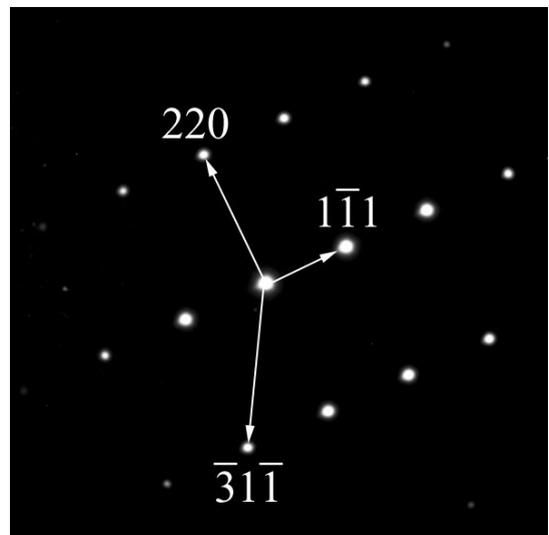
(a) (001) 面



(b) (011) 面



(c) (111) 面



(d) (112) 面

Fig. 4.3-33: 電子線回折図形と各回折斑点の指数

4.4 β -SiC 点欠陥モデルの DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算

4.4.1 クラスタサイズの決定

計算するモデルサイズ（原子数）は，一般に大きくなると計算時間が増大し，モデルが小さすぎると見たい物理現象がうまく模擬できなくなってしまう．そのため，クラスタサイズの決定は計算を効率的に行うための重要なステップになる．モデルサイズは，模擬した物性値を実験値と比較して評価し，電子状態の計算ではバンドギャップにより確認する報告が多くみられる．SiC は半導体材料でもあるので，そのバンドギャップについての実験ならびに計算による研究報告も多く，本研究でもバンドギャップの値を比較してクラスタサイズを評価した． β -SiC のバンドギャップは実験から約 2.4 eV であると報告されている [4-20, 4-21] ．

計算に用いる β -SiC クラスタは，格子定数を 0.43589 nm として作成した．クラスタモデルの作成は，最初に中心となる原子を決め，次に中心原子からどこまでの範囲（例：半径 nm ）を切り取るかを決定する．Si 原子を中心とした場合は，その周囲を 4 個の C 原子が囲み，さらにその周囲を 12 個の Si 原子が囲み … と続く．Fig. 4.4-1 はこのイメージである．これに示すように周囲の原子数は切り取り範囲を大きくすると雪だるま式に増える．

最初に欠陥のない完全結晶モデルについて計算し，適当なクラスタサイズを調べた． β -SiC の完全結晶のモデリングは，Kaneko らの報告 [4-22] をもとに，中心原子を

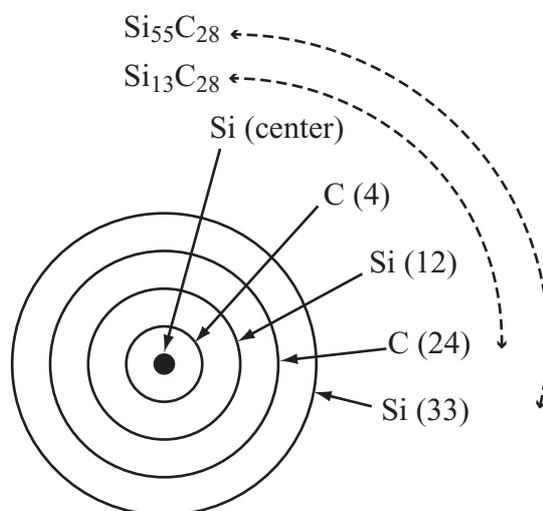


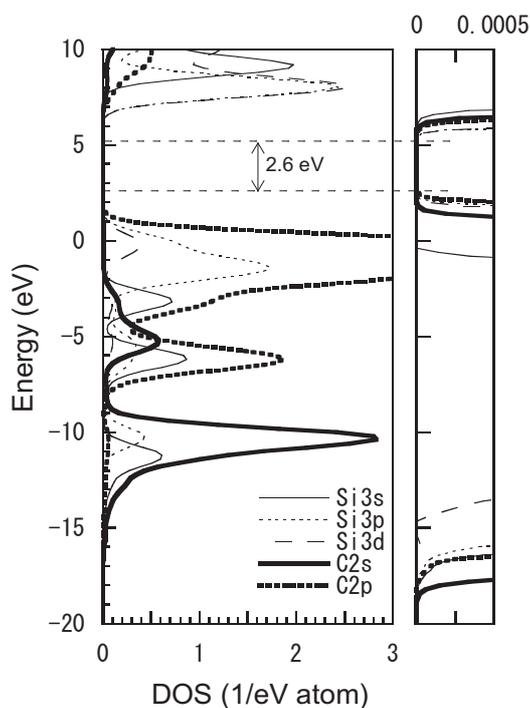
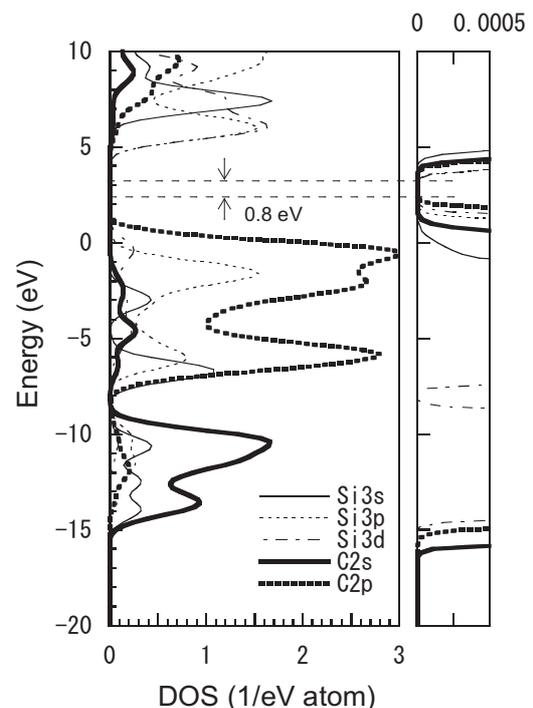
Fig. 4.4-1: SiC クラスタのイメージ．中心を Si 原子を 4 個の C 原子が囲んでいる

Si 原子として, $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ と $\text{Si}_{55}\text{C}_{28}$ を用いた. Fig. 4.4-1 に示すように, $\text{Si}_{55}\text{C}_{28}$ の方が一回り大きい. クラスタ表面からの影響を最小化するために, マデルングポテンシャル (形式電荷は Si : +4, C : -4) を用いた.

それぞれのクラスターモデルの計算結果から, 原子軌道 (Si-3s, 3p, 3d, および C-2s, 2p) の状態密度 (DOS : Density of States) を求めた. Figs. 4.4-2, 4.4-3 に $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ と $\text{Si}_{55}\text{C}_{28}$ クラスタモデルの DOS をそれぞれ示す. 各クラスターのバンドギャップは, $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ では約 2.6 eV と実験値に近い値であったが, $\text{Si}_{55}\text{C}_{28}$ では約 0.8 eV と小さな値であった.

$\text{Si}_{55}\text{C}_{28}$ クラスタでは特に伝導帯で Si-3s, 3p, 3d 軌道が大きく広がっており, バンドギャップが小さくなっている. これは, Si 原子の数が増え, Si 原子による相互作用がより取り入れられた結果と考えられ, $\text{Si}_{55}\text{C}_{28}$ クラスタの DOS のピーク位置は, $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ クラスタよりも精度よく現れている. 例えば, Fig. 4.4-3 において, -15 eV 付近に Si-3s 軌道が現れ, C-2s 軌道とバンドを形成している. このバンドの存在は, 他の報告からも確認される [4-22].

しかし, 2つのクラスターサイズを比較すると, バンドギャップ付近は $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ がよく表せているようである. ピークの位置を比較すると, -15 eV 付近以外は大きな差が

Fig. 4.4-2: $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ の DOSFig. 4.4-3: $\text{Si}_{55}\text{C}_{28}$ の DOS

ない．クラスターサイズが大きくなると計算時間だけでなく，相互作用の数も増えて結果が複雑になる．本研究では欠陥原子の結合状態の定性的な比較が目的であることから， $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ クラスターサイズを用いることとした．

4.4.2 欠陥モデルの作成

Fig. 4.4-4 に計算に用いたクラスターモデルを示す．クラスターモデルは，欠陥を含まない完全結晶モデルと，空孔モデル，格子間原子モデルを作成した．空孔モデルは C 原子空孔 (V_C) と Si 原子空孔 (V_{Si}) の 2 種類を作成した．格子間原子モデルは C 原子の四面体構造空孔 (I_{TC}) に C 原子または Si 原子が位置するモデルと，Si 原子の四面体構造空孔 (I_{TSi}) に C 原子または Si 原子が位置するモデルの 4 種類を考えた．I は格子間原子を意味し，C または Si が入る．

空孔モデルは，完全結晶モデルの中心原子を除くことで作成できる．種類は $V_{\text{Si}}\text{Si}_{12}\text{C}_{28}$ と $V_C\text{C}_{12}\text{Si}_{28}$ の 2 つであり，原子数は 40 個になる．クラスター内での原子間距離は，それぞれ C - Si=0.189 nm，C - C=0.308 nm，Si - Si=0.308 nm となる．

格子間原子モデルは，完全結晶モデルに格子間原子を加えると中心が格子間原子と

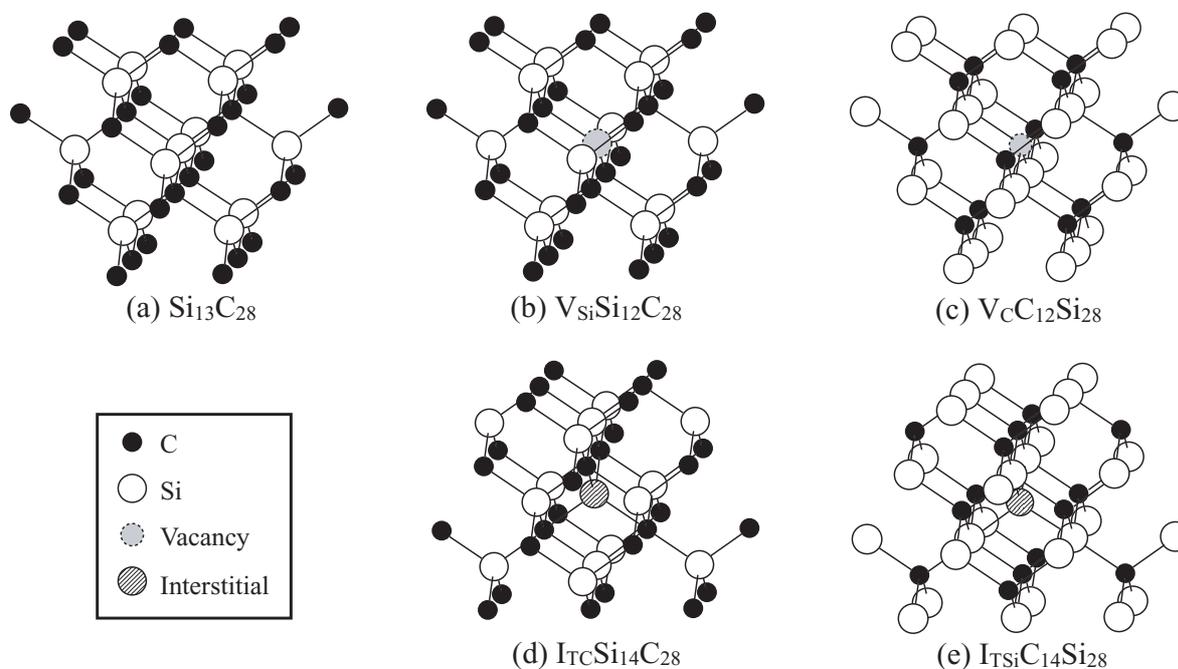


Fig. 4.4-4: 計算に用いたクラスターモデル (a) 完全結晶モデル，(b) (c) 空孔モデル，(d) (e) 格子間原子モデル

ならないので、まず広い範囲を取り込んだモデルに格子間原子を置き、格子間原子でセンタリングしてから適当なクラスターサイズまで原子を取り除いていった。格子間原子モデルは、完全結晶モデルとは中心が異なり同じ形のモデルではないので、クラスター内の原子数が完全結晶モデルにできるだけ近い値になるように作成した。種類は、C 格子間原子モデルが $C_{TC}Si_{14}C_{28}$ と $C_{TSi}C_{14}Si_{28}$ の 2 種類であり、添字の TC(または TSi) は C(または Si) 原子四面体構造空孔に位置することを示している。同様に、Si 格子間原子モデルの $Si_{TC}Si_{14}C_{28}$ と $Si_{TSi}C_{14}Si_{28}$ を作成した。原子数は格子間原子を含めて 43 個である。クラスター内の原子間距離は、それぞれ $I_{TC-C} = I_{TSi-Si} = 0.189\text{nm}$, $I_{TC-Si} = I_{TSi-C} = 0.218\text{nm}$ である。

4.4.3 各クラスターモデルの結合次数の計算

結合次数は原子間の結合の強さを表す指標に用いられ、一般に結合次数が大きくなると結合は強いと考えられる。また、原子間距離が短くなると結合に関与する電子が増えるので、結合次数は大きくなる。結合次数の性質や計算方法については 3.3.3 節にまとめている。

各クラスターモデルにおいて結合次数を計算した原子とその原子間距離を Fig. 4.4-5 に示す。それぞれのクラスターモデルは中心部分をピックアップし、計算対象の原子(濃く表示)と対象の結合(実線)をまとめた。Fig. 4.4-6 に各クラスターモデルにおける結合次数の計算結果を示す。

4.4.3.1 完全結晶モデル： $Si_{13}C_{28}$

完全結晶モデル $Si_{13}C_{28}$ では、C - Si 結合が支配的となり、C - C 結合と Si - Si 結合の結合次数は非常に小さい。完全結晶では、隣り合う C 原子と Si 原子が強く共有結合しており、それより離れた原子との相互作用はほとんどないと考えられる。

各結合成分を詳しく調べるために $Si_{13}C_{28}$ モデルの Overlap population を計算した。Overlap population は、電子の詰まっている軌道のエネルギー準位と電子数を分布関数で幅付けして密度曲線で表したもので、それぞれの結合がどの軌道間の相互作用によるものかを知ることができる。 $Si_{13}C_{28}$ モデルの Overlap population を Fig. 4.4-7 に示す。右側が結合成分、左側が反結合成分を表している。C - Si 結合は主に、-11.0 eV 付近にある C2s - Si3s 成分と C2s - Si3p 成分、-6.2 eV 付近の C2p - Si3s 成分、そして -1.3 eV 付近の C2p-Si3p 成分によって構成されている。C - C 結合は小さい結合

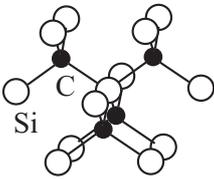
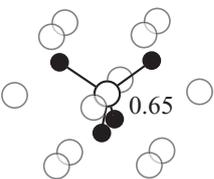
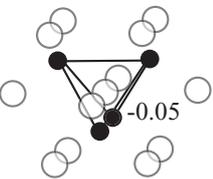
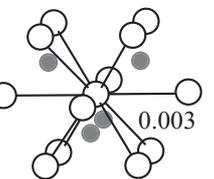
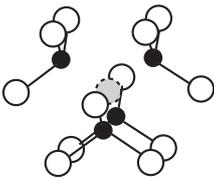
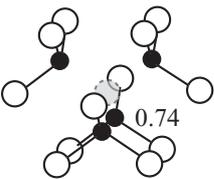
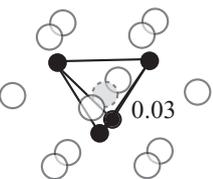
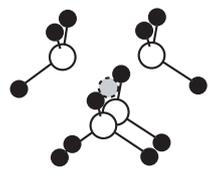
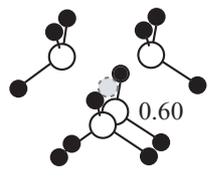
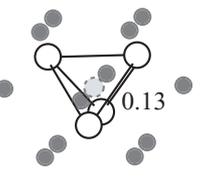
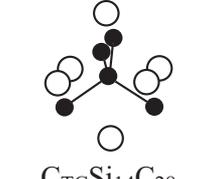
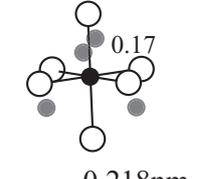
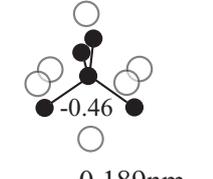
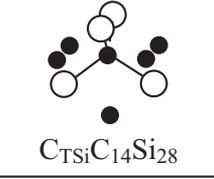
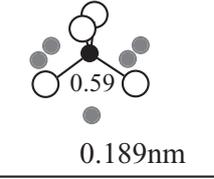
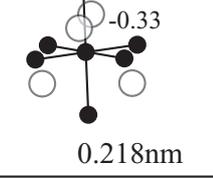
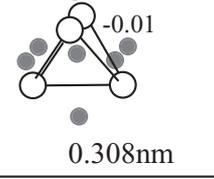
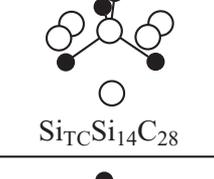
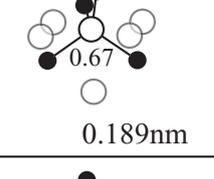
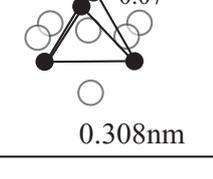
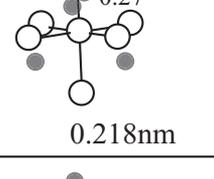
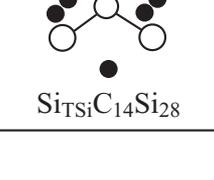
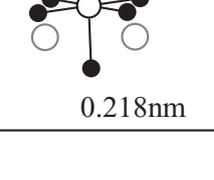
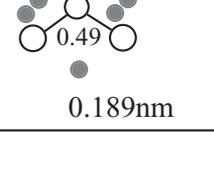
Cluster models	C - Si	C - C	Si - Si
 $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$	 0.65 0.189nm	 -0.05 0.308nm	 0.003 0.308nm
 $\text{V}_{\text{Si}}\text{Si}_{12}\text{C}_{28}$	 0.74 0.189nm	 0.03 0.308nm	<hr/>
 $\text{V}_{\text{C}}\text{C}_{12}\text{Si}_{28}$	 0.60 0.189nm	<hr/>	 0.13 0.308nm
 $\text{C}_{\text{TC}}\text{Si}_{14}\text{C}_{28}$	 0.17 0.218nm	 -0.46 0.189nm	<hr/>
 $\text{C}_{\text{TSi}}\text{C}_{14}\text{Si}_{28}$	 0.59 0.189nm	 -0.33 0.218nm	 -0.01 0.308nm
 $\text{Si}_{\text{TC}}\text{Si}_{14}\text{C}_{28}$	 0.67 0.189nm	 -0.07 0.308nm	 0.27 0.218nm
 $\text{Si}_{\text{TSi}}\text{C}_{14}\text{Si}_{28}$	 0.32 0.218nm	<hr/>	 0.49 0.189nm

Fig. 4.4-5: 結合次数を計算した対象原子（濃く表示）と対象原子間の距離

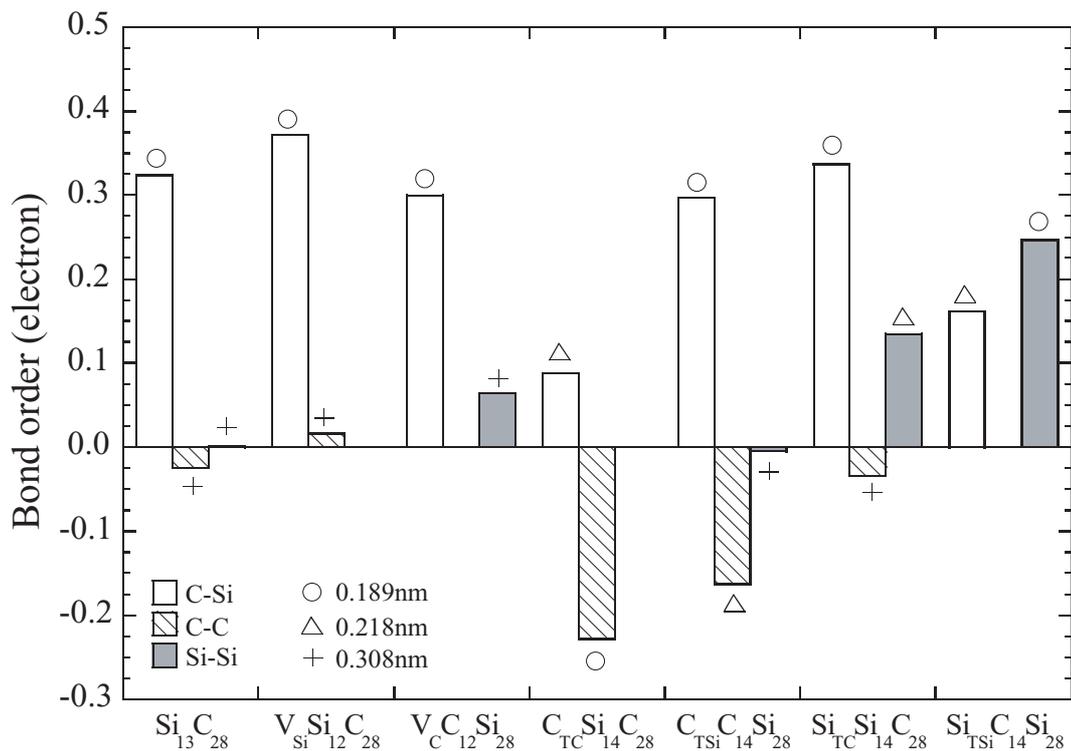


Fig. 4.4-6: 各クラスターモデルの結合次数

成分と反結合成分によって構成されていることがわかった。一方、Si - Si 結合はほとんど確認されず、Si 原子は C - Si 結合に寄与していると考えられる。なお、Fig. 4.4-7 では HOMO 準位を 0 eV (点線で表示) としている。また、以降に示す欠陥モデルの Overlap population は、C2s - Si3s 成分による結合のエネルギー準位が完全結晶モデルと同じになるように作図している。

4.4.3.2 空孔モデル：V_{Si}Si₁₂C₂₈，V_CC₁₂Si₂₈

Fig. 4.4-6 において、空孔モデルでの C - Si 結合の結合次数は、V_{Si}Si₁₂C₂₈、V_CC₁₂Si₂₈ ともに完全結晶モデルの C-Si 結合の結合次数に近い値となった。また、V_CC₁₂Si₂₈ モデルの空孔を取り囲む四面体を構成する Si - Si 結合の結合次数は増加し、空孔の形成により四面体の頂点となる原子同士の結合が強くなっている。

V_{Si}Si₁₂C₂₈、V_CC₁₂Si₂₈ モデルの Overlap population (Fig. 4.4-8) を完全結晶モデルの場合と比較すると、空孔モデルの C - Si 結合成分は、0 eV 以下の部分で完全結晶モデルとほぼ同じ位置にバンドが形成され、その電子密度は変化していた。高いエネルギー準位では、V_CC₁₂Si₂₈ モデルの 4.0 eV 付近に C - Si 結合の反結合成分と Si - Si 結

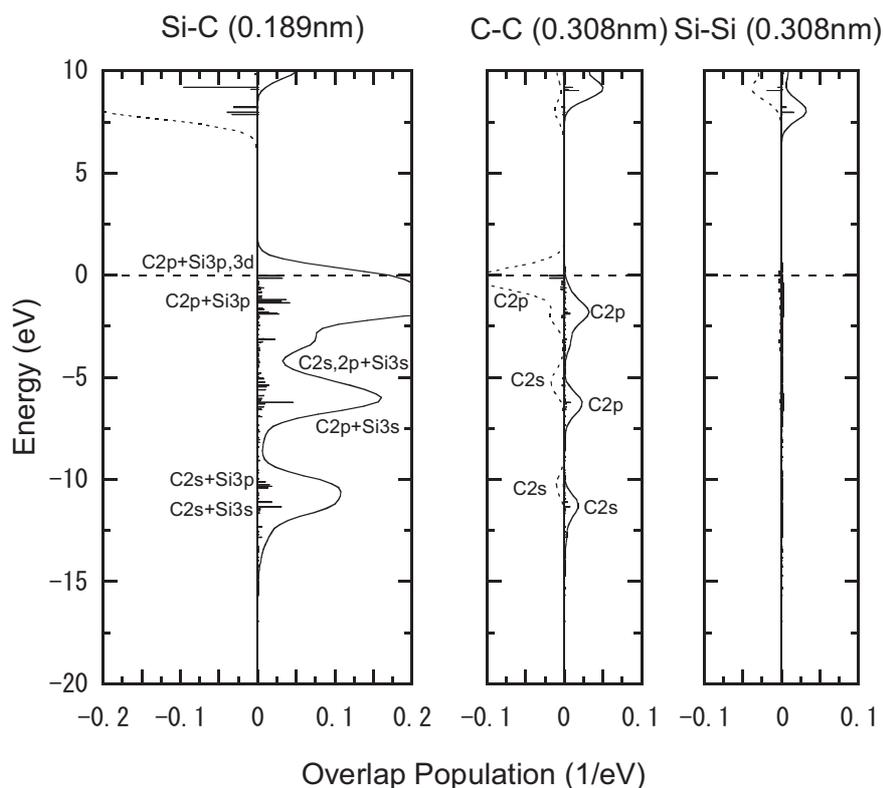


Fig. 4.4-7: 完全結晶モデル $\text{Si}_{13}\text{C}_{28}$ の Overlap population . 各図中の右側が結合成分 , 左側が反結合成分を表す

合の結合成分が現れ (Fig. 4.4-8(a)) , $\text{V}_{\text{Si}}\text{Si}_{12}\text{C}_{28}$ モデルでは , C - Si 結合の結合成分と C-C 結合の反結合成分が現れた (Fig. 4.4-8(b)) . これら 4 つのバンドは , V_{Si} および V_{C} 空孔の導入によって現れたと考えられる . $\text{V}_{\text{C}}\text{C}_{12}\text{Si}_{28}$ モデルでは , 完全結晶モデルでは確認されなかった Si - Si 結合が現れ , これらは Si - 3p と Si - 3d 軌道で構成されている . また , $\text{V}_{\text{Si}}\text{Si}_{12}\text{C}_{28}$ モデルの C - C 結合は , 1.0 eV 付近の C2p 軌道の結合成分が増加しており , これら電子密度の変化や高いエネルギー準位でのバンドの形成は , 空孔にあった原子との結合成分の寄与によるものと考えられる .

空孔と格子間原子の再結合を考えた場合 , 格子間原子は空孔を囲む原子を押し広げて空孔の位置にたどり着く . フレンケルペアの再結合は , $\text{Si}+\text{V}_{\text{C}}$ よりも $\text{C}+\text{V}_{\text{Si}}$ の再結合に要するエネルギーバリアが高いと報告されている [4-26] . 空孔モデルの計算から , V_{C} 空孔を囲む Si-Si 結合は比較的安定な結合を示しており , I+V 再結合は V_{Si} よりも V_{C} への再結合の方が容易に起こると予想される .

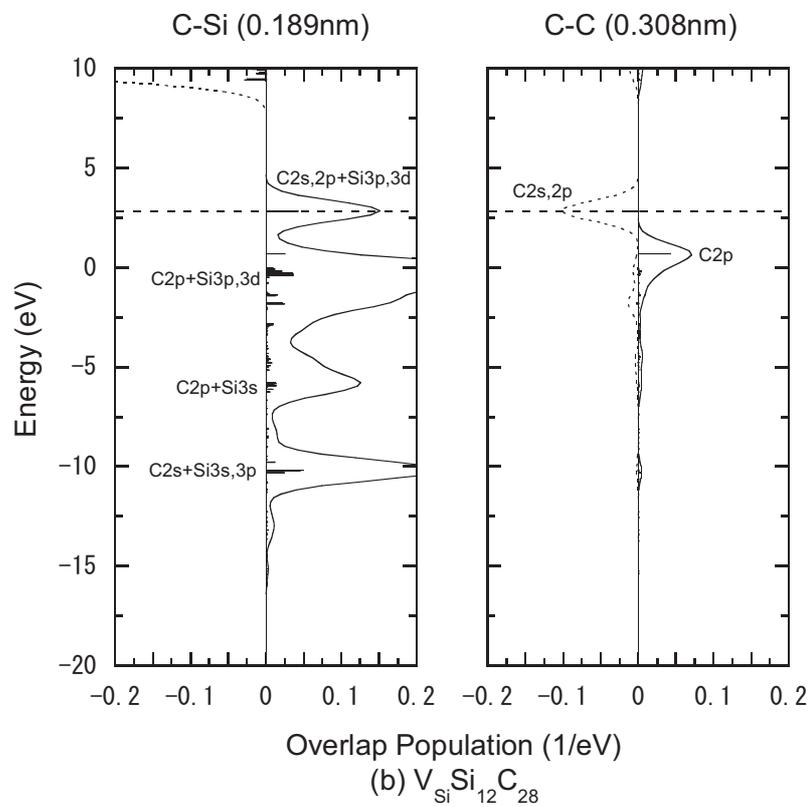
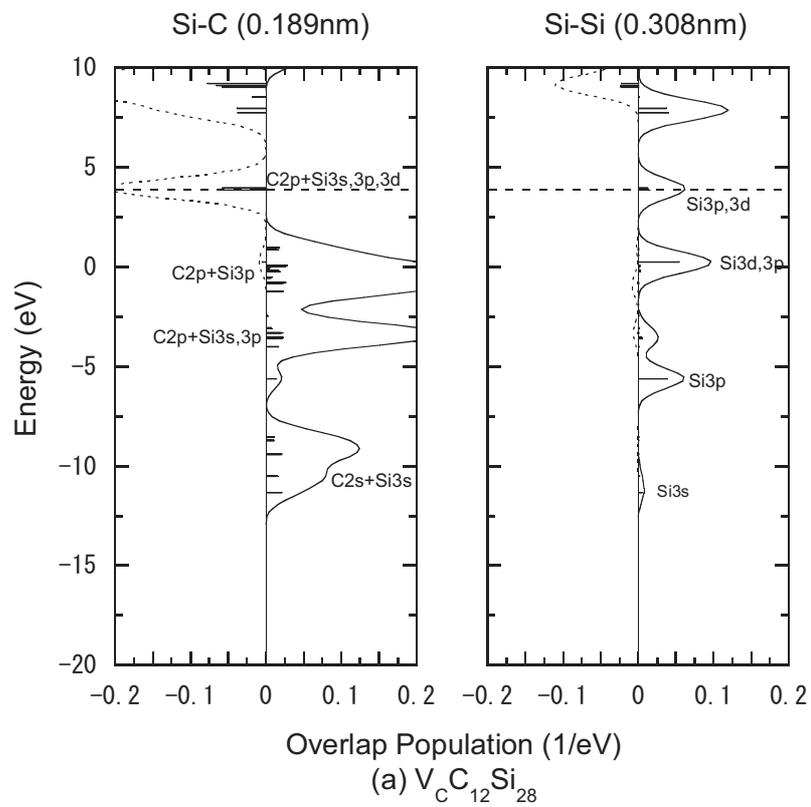


Fig. 4.4-8: 空孔モデルの Overlap population

4.4.3.3 格子間原子モデル： $I_{TC}Si_{14}C_{28}$ ， $I_{TSi}C_{14}Si_{28}$

格子間原子モデルの C - Si 結合は 4 種類ある．Fig. 4.4-5 に示す C_{TSi} - Si 結合と Si_{TC} - C 結合の原子間距離は 0.189 nm である．これらの C - Si 結合の結合次数は，完全結晶モデルの C-Si 結合の結合次数とほぼ同程度となり，空孔モデルの場合と同じ傾向であった (Fig. 4.4-6)．また原子間距離が 0.218 nm の Si_{TSi} - C 結合と C_{TC} - Si 結合の結合次数は，原子間距離が 0.189 nm の C - Si 結合と比較して小さい．原子間距離の増加により，結合に関与する電子が減少したことと， Si_{TSi} 原子と C_{TC} 原子の最近傍の原子との結合への寄与が大きいためと考えられ，これは，Overlap population の計算結果からも説明される．

各格子間原子モデルの Overlap population を Figs. 4.4-9, 4.4-10 に示す．C - Si の原子間距離の短い $C_{TSi}C_{14}Si_{28}$ モデルと $Si_{TC}Si_{14}C_{28}$ モデルの方が結合に寄与する電子数が多い．これら 2 つのモデルでは形成されるバンドの準位や電子密度は異なり， $C_{TSi}C_{14}Si_{28}$ モデルでは高いエネルギー準位での寄与が大きく，逆に $Si_{TC}Si_{14}C_{28}$ モデルでは 0 eV 以下のエネルギー準位での寄与が大きい．これは，原子間距離 0.218 nm の $C_{TC}Si_{14}C_{28}$ モデルと $Si_{TSi}C_{14}Si_{28}$ モデルにおいても同様に見られる．

C_{TC} - C 結合と C_{TSi} - C 結合の原子間距離は，それぞれ 0.189 nm と 0.218 nm である．これらの結合次数は大きく負の値となり，反結合軌道の寄与が大きい不安定な結合を示した (Fig. 4.4-6)．C 原子と Si 原子の原子半径の違いから β -SiC 中での格子間原子の形成エネルギーは，原子の種類によって異なると考えられており [4-24,4-25]， C_{TC} - C 結合と C_{TSi} - C 結合の原子間距離は，C 原子の原子半径 (0.077 nm) の 2 倍と比べてかなり大きいため，反結合軌道の成分が大きく寄与したと考えられる．

一方， Si_{TSi} - Si 結合と Si_{TC} - Si 結合の結合次数は正の値を示し，比較的安定な結合であると考えられる．Si 原子の原子半径は 0.118 nm であり，これらの原子間距離 (それぞれ 0.189 nm, 0.218 nm) の 1/2 に対して近い値である．このため， Si_{TSi} - Si 結合と Si_{TC} - Si 結合は，結合軌道の寄与が大きかったと考えられる．

Figs. 4.4-9, 4.4-10 から，C 格子間原子を導入した $C_{TC}Si_{14}C_{28}$ ， $C_{TSi}C_{14}Si_{28}$ モデルでは，高いエネルギー準位 (3.0~7.0 eV) に C - C 結合の大きな反結合成分が現れ，C 格子間原子はこの位置において不安定な結合状態であると考えらる．一方，Si 格子間原子を導入した $Si_{TC}Si_{14}C_{28}$ ， $Si_{TSi}C_{14}Si_{28}$ モデルでは，結合成分で構成される Si-Si 結合が見られ，安定な結合であると考えられる．

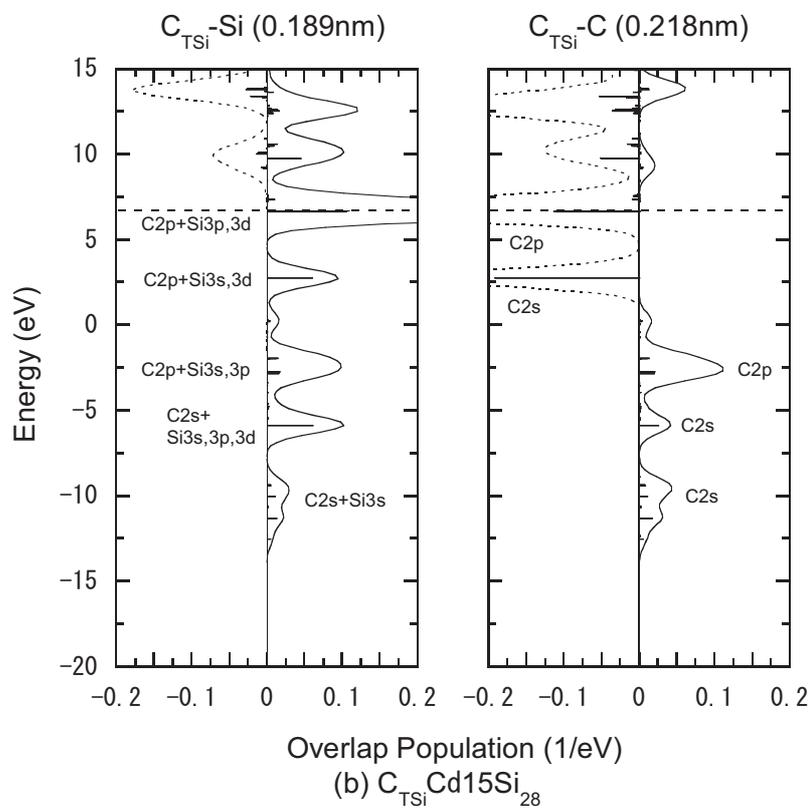
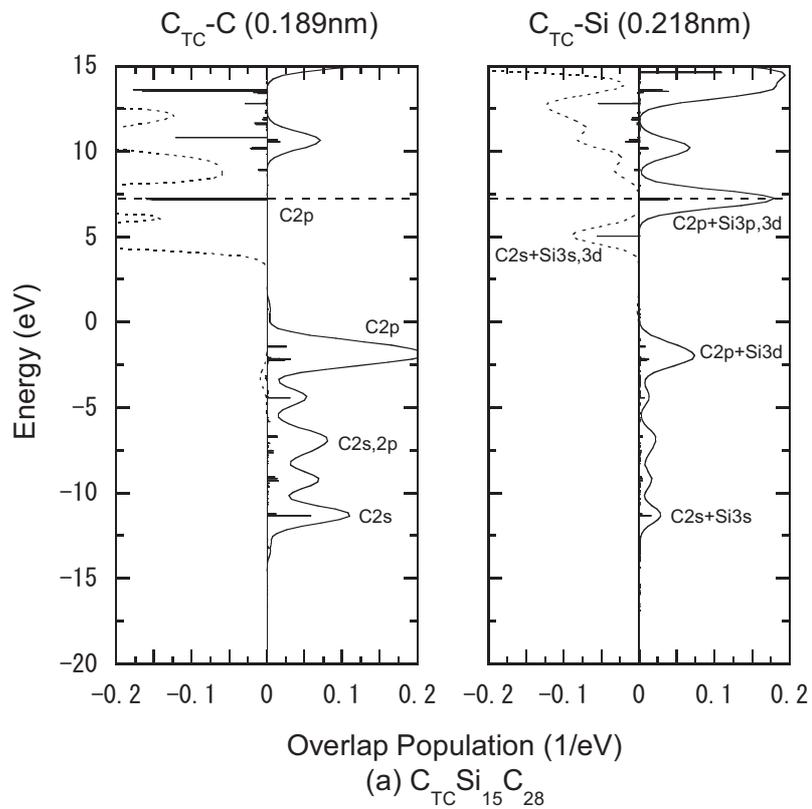


Fig. 4.4-9: C 格子間原子モデルの Overlap population

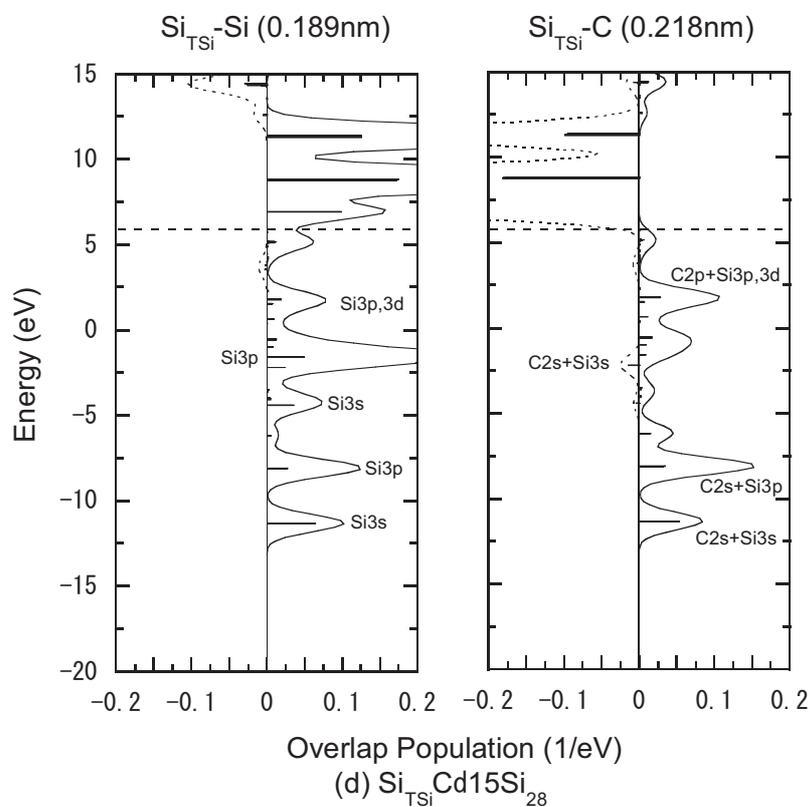
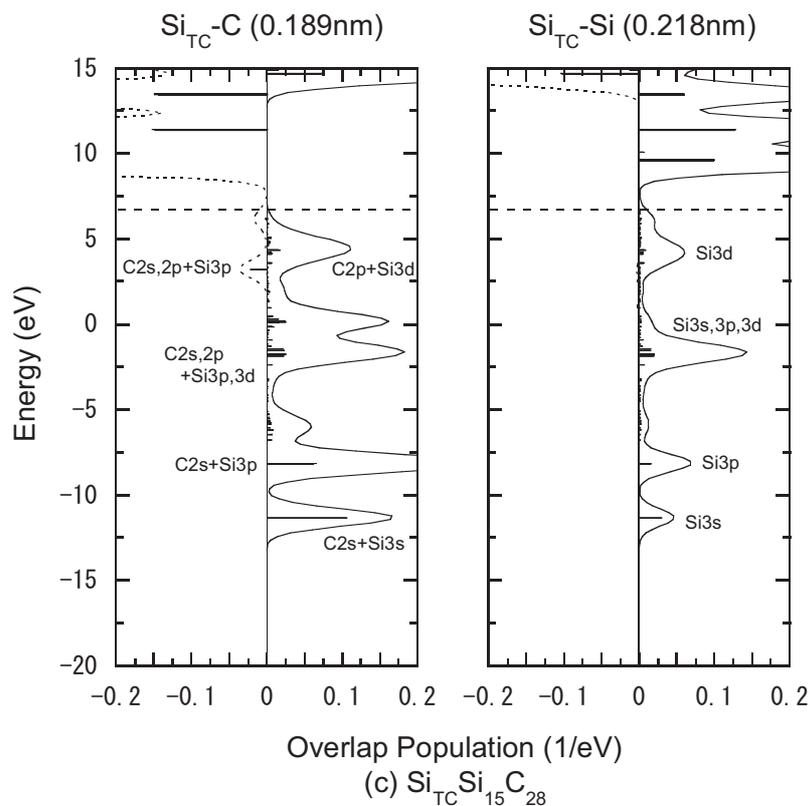


Fig. 4.4-10: Si 各格子間原子モデルの Overlap population

4.5 β -SiC 点欠陥モデルの特性 X 線回折パターンの予測

4.5.1 セルサイズの決定

密度汎関数法を用いた CASTEP プログラムでは周期的境界条件によって、作成したセルを 1 周期とする 3 次元の連続モデルによって構造最適化計算を行った。計算コストは、DV- $X\alpha$ 法の SCAT プログラムと同じようにセルが大きくなる（原子数が増える）ほど増加する。最小セルは格子点を 1 つだけ含む基本単位格子であり、計算時間は短い。しかし、実際の計算では結晶内に何らかの変化を与えて、それによる影響を見たいわけであり、基本単位格子はそれを模擬するには小さい。そのため、単位格子または、単位格子を a, b, c 方向にいくつか伸ばしたセル（スーパーセルとよばれる）が用いられている。セルのサイズは、欠陥サイズや欠陥濃度から適当な大きさを決定し、セルの終端で欠陥の影響が十分小さくなる程度のセルサイズが必要である。セルサイズが小さいと欠陥による影響がセル内で収まらず、計算結果は欠陥単体の影響ではなく、周囲に配置される欠陥の影響も受けたものになってしまう。

本研究では、単位格子 ($1\times 1\times 1$) とこれを a, b, c 方向に並べた $2\times 2\times 2$, $3\times 3\times 3$ スーパーセルを用いた。計算時間は、 $2\times 2\times 2$, $3\times 3\times 3$ スーパーセルで、それぞれ ~1 週間、~3 週間程度と長い。これは、セル内の全エネルギーが最小（正確には極小）となるように構造最適化を行うためである。初期構造が最適値に近ければ、計算時間は短縮される。

4.5.2 欠陥モデルの作成

β -SiC の欠陥モデルを Table 4.5-1 に示す。点欠陥 1 個を含むモデルは、 $2\times 2\times 2$ スーパーセルを用い、点欠陥はセル中央またはその付近に置いた。空孔モデルと構造空孔型の格子間原子モデルは、DV- $X\alpha$ 法による計算で用いた欠陥モデルと同じ配置である。ダンベル型の格子間原子は、1 つの原子位置に 2 個の原子が入る欠陥種で、格子間原子は、 $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の侵入方向が考えられている。侵入する位置および格子間原子の種類をあわせて 8 種類のダンベル型モデルがある。アンチサイトは結晶を構成する原子が別の原子に置換した欠陥であり、C 原子と Si 原子の入れ替わりによる 2 種類のモデルが考えられる。C 原子位置に Si 原子が置換した場合 (Si_C) を“ Si-アンチサイト ” という。

$3\times 3\times 3$ スーパーセルを用いては、点欠陥が複数連続した複合欠陥モデルを作成し

た．複合空孔の $V_C V_{Si}$ は， V_C と V_{Si} が隣接したモデルで divacancy とよばれる．空孔とアンチサイトの複合欠陥 $V_C C_{Si}$ は， V_{Si} 空孔に隣の C 原子が移動して形成される ($V_{Si} \rightarrow V_C C_{Si}$)． $V_C C_{Si}$ は，ESR 測定から 3C - SiC，6H - SiC 中にアニール温度 750°C 付近で生成するとの報告がある [4-27,4-28]． $C_{Si} Si_C$ は，隣り合う C 原子と Si 原子が位置を交換したモデルである．また，点欠陥 1 個を含むモデルを用いて，セルサイズによる計算結果への影響を調べた．

C_{C1002} ， C_{C1004} モデルは，ダンベル型欠陥 C_{C100} が連続する複合欠陥モデルである．SiC のダンベル型複合欠陥については，Bockstedte らが C - C 複合欠陥の安定な配置を報告している [4-29]．また， C_{C100x1} と C_{C100x2} モデルは，C - C 部分が 2 次的に連続しているモデルで， C_{C100x1} は $1 \times 1 \times 5$ スーパーセルを， C_{C100x2} は $1 \times 1 \times 10$ を用いている．ダイヤモンドでは，Goss らが連続的な C - C ダンベル複合欠陥が高温でも安定して存在すると報告している [4-30]．

Table 4.5-1: β -SiC の欠陥モデルの一覧

2×2×2							
空孔		アンチサイト		構造空孔型		ダンベル型	
V_C	V_{Si}	C_{Si}	Si_C	C_{TC}	C_{TSi}	C_{C100}	C_{C110}
				Si_{TC}	Si_{TSi}	C_{Si100}	C_{Si110}
						Si_{C100}	Si_{C110}
						Si_{Si100}	Si_{Si110}
3×3×3				1×1×5		1×1×10	
点欠陥		複合欠陥					
C_{Si}	$V_C V_{Si}$	C_{C1002}	C_{C100x1}		C_{C100x2}		
Si_{TSi}	$V_C C_{Si}$	C_{C1004}					
C_{C100}	$C_{Si} Si_C$						

4.5.3 計算条件

Table 4.5-2 に β -SiC の計算条件を示す．計算には密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory) を用い，交換相関項の汎関数には一般化勾配近似 (GGA-PBE, GGA: Generalized Gradient Approximation)，擬ポテンシャルには Ultrasoft 型を用いた．カッ

トオフエネルギーは 280 eV とし、計算の収束条件は 1.0×10^{-5} eV とした。また、平面波により波動関数を展開して周期的境界条件を課している。なお、計算条件の詳細は 3.4.2 節、3.4.3 節に記している。

Table 4.5-2: β -SiC の計算条件

理論	: 密度汎関数法 (DFT)
交換相関項の汎関数	: 一般化勾配近似 (GGA-PBE)
擬ポテンシャル	: Ultrasoft 型
カットオフエネルギー	: 280 eV
構造最適化	: あり
収束条件	: 1.0×10^{-5} eV
周期境界条件	: あり

計算は、最初に欠陥原子を含まない完全結晶モデル ($2 \times 2 \times 2$ スーパーセル) を構造最適化し、格子定数を実験値と比較して、計算条件の妥当性を確かめた。構造最適化計算の結果、格子定数は 0.43698 nm (実験値: 0.43589 nm) となった。GGA による計算では、格子定数が若干高めに見積もられる性質が知られており [4-31]、計算結果は妥当な値と考えられる。なお、全ての計算において立方晶という制約は設けていない (対称性は 1P1 とした)。

4.5.4 欠陥モデルの構造最適化計算

4.5.4.1 点欠陥モデル

Fig. 4.5-1 に構造最適化後の点欠陥モデル ($2 \times 2 \times 2$ スーパーセル) の原子配置を示す。灰色が C 原子、オレンジ色が Si 原子である。それぞれ導入した欠陥原子とそれに結合する周囲の原子を球で表している。

空孔モデル (V_C, V_{Si})、構造空孔型モデル ($C_{TC}, C_{TSi}, Si_{TC}, Si_{TSi}$) およびアンチサイトモデル (C_{Si}, Si_C) は、欠陥原子を四面体の中心に配置した。構造最適化後の欠陥原子は、 C_{TC}, C_{TSi} は配置した位置から移動したが、その他のモデルでは配置した四面体中央から移動しなかった。 C_{TC} は C 原子と Si 原子で形成される六角形の中心に移動し (Fig. 4.5-2)、 C_{TSi} は移動して後述するダンベル型 C_{Si110} と同じ配置になった。

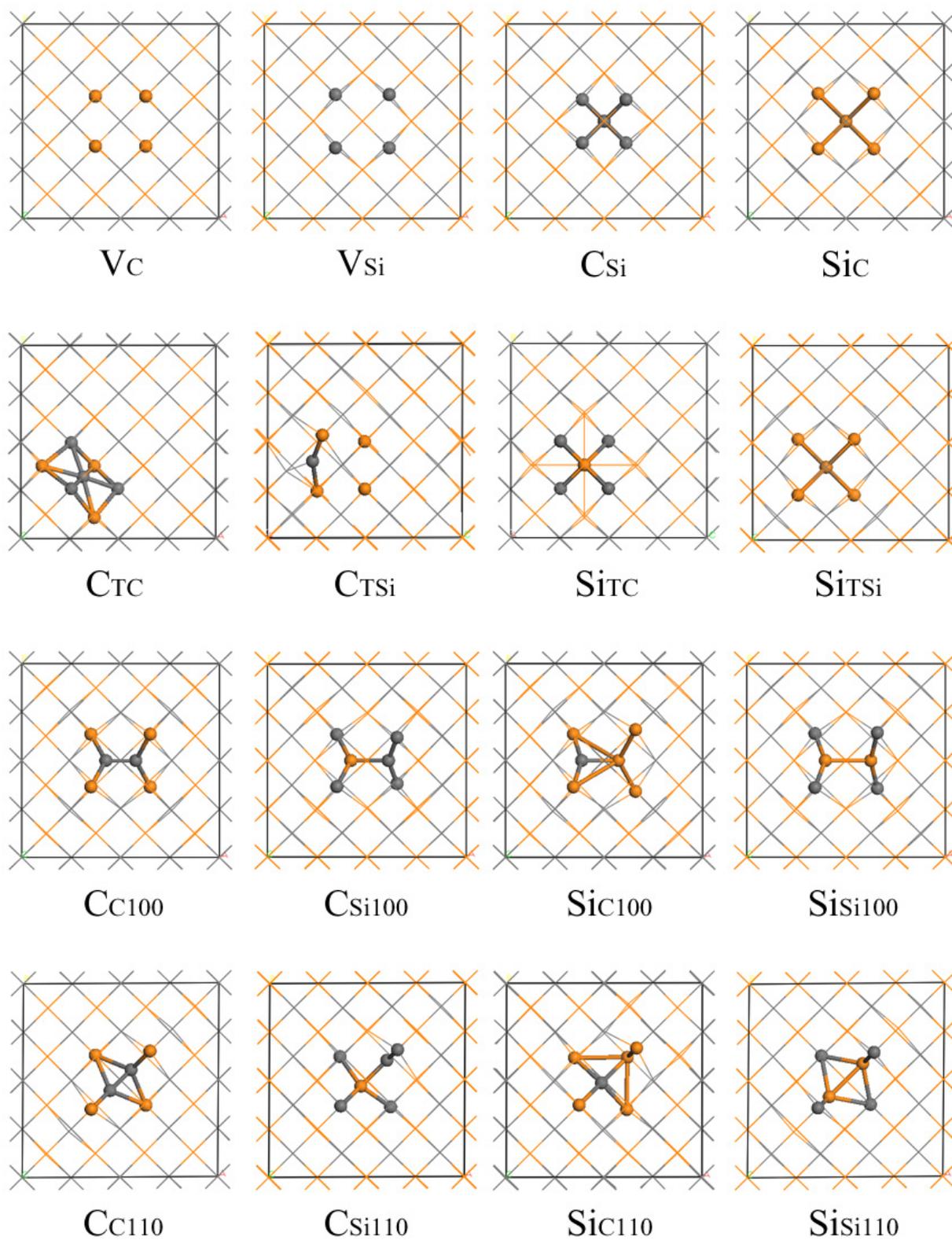
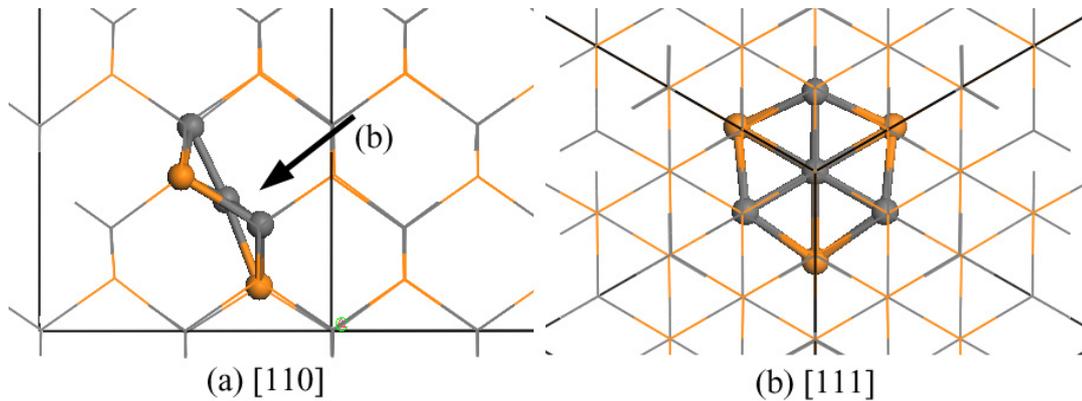
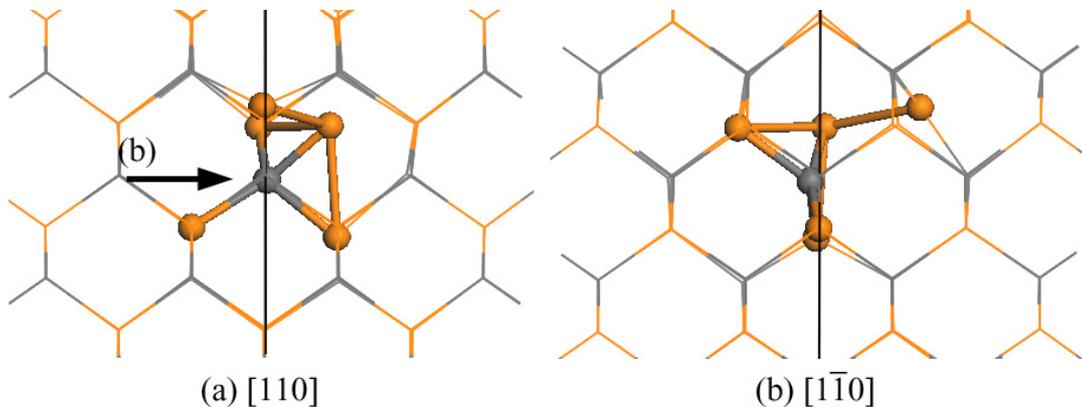


Fig. 4.5-1: 構造最適化後の点欠陥モデル (2×2×2 スーパーセル)

Fig. 4.5-2: 構造最適化後の C_{TC} (a) $[110]$ 方向から . (b) $[111]$ 方向からFig. 4.5-3: 構造最適化後の Si_{C110} (a) $[110]$ 方向から . (b) $[1\bar{1}0]$ 方向から

ダンベル型の格子間原子モデルは、欠陥原子が $\langle 100 \rangle$ 方向または $\langle 110 \rangle$ 方向に侵入し、原子はその方向に窮屈になる。そのため、構造最適化後のダンベル型モデルは、欠陥原子の侵入方向にセルが歪んでいる。ただし、 Si_{C110} のみは、四面体の外に押し出された (Fig. 4.5-3)。

完全結晶モデルと比較した点欠陥モデルの格子定数とセル体積を Fig. 4.5-4 に示す。体積が最も減少したモデルは C_{Si} (C アンチサイト) で、逆に最も増加したモデルは Si_{C100} (ダンベル) であった。空孔モデルの格子定数および体積はほとんど変化せず、スウェリングに与える影響は小さいと考えられる。ダンベル型モデルは、格子間原子を $\langle 100 \rangle$ 方向に導入したモデルは a 軸方向に、 $\langle 110 \rangle$ 方向に導入したモデルは ab 軸方向に格子定数が大きく増加した。 $\langle 100 \rangle$ ダンベルモデルは、 b 軸と c 軸の増減比が同じであり、セルは欠陥原子の侵入方向周り対して均等に变化している。 $\langle 110 \rangle$ ダンベルモデルについても Si_{C110} モデルを除いて a 軸と b 軸の变化は同じである。

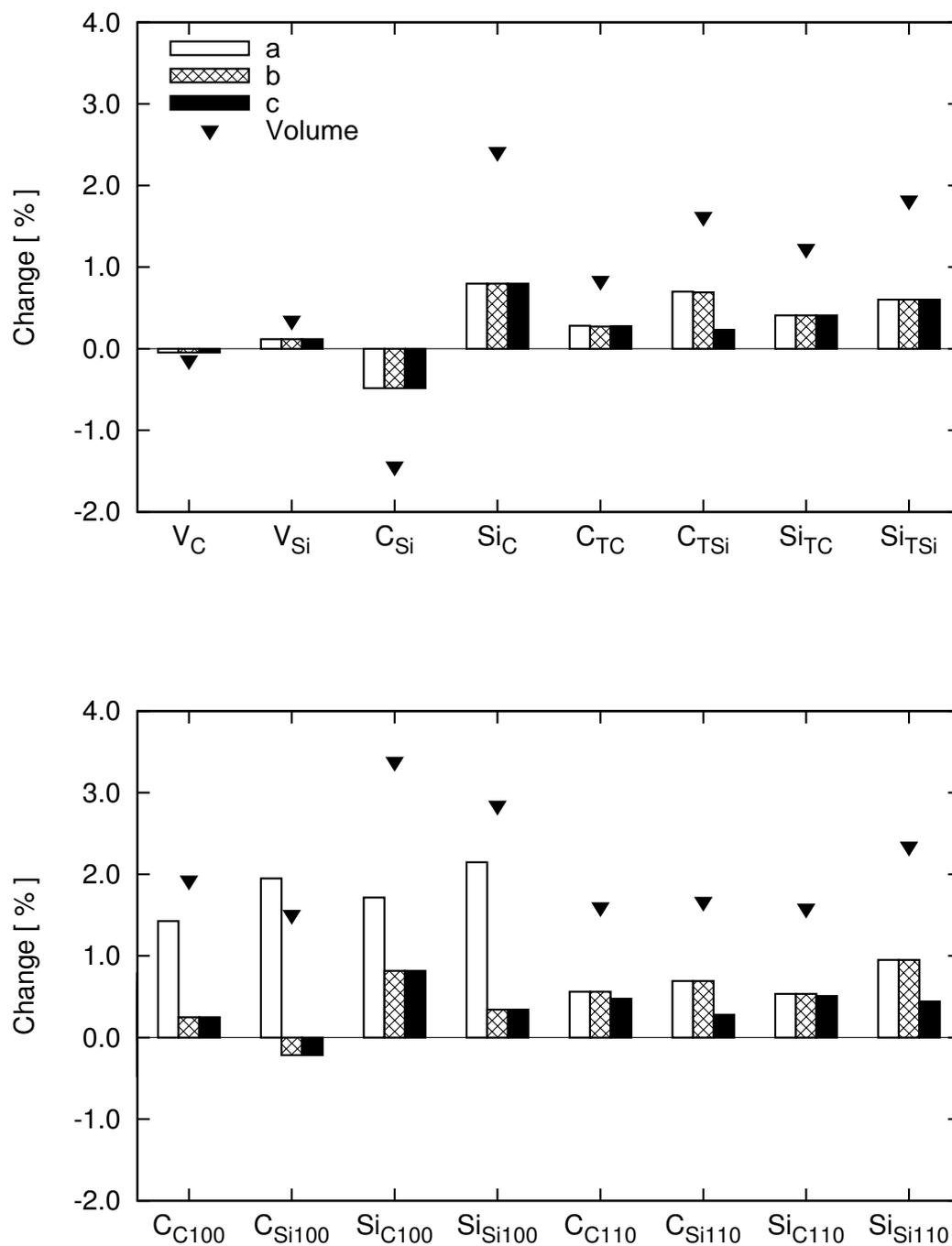


Fig. 4.5-4: 点欠陥モデルの格子定数と体積の変化

Table 4.5-3: 各点欠陥の形成エネルギー [eV]

Defects	This work	[4-32]	[4-33]	[4-34]	[4-35]
V_C	4.89	4.11	5.48	5.90	
V_{Si}	7.01	8.01	6.64	6.80	
C_{Si}	2.47	4.06	1.32	1.10	
Si_C	5.03	4.46	7.20	7.30	
C_{TC}	8.76	8.28	6.41	11.0	11.0
C_{TSi}	5.98	7.21	5.84	8.6	9.5
Si_{TC}	9.75	4.80	6.17	14.7	
Si_{TSi}	11.53	7.34	8.71	15.0	
C_{C100}	6.28	4.53	3.59		7.0
C_{C110}	6.85	4.69	3.16		13.3
C_{Si100}	6.57	4.96	3.32		7.4
C_{Si110}	5.99	4.65	3.28		
Si_{C100}	10.93	8.68	10.05		
Si_{C110}	12.95				
Si_{Si100}	13.27	7.95	9.32		
Si_{Si110}	9.12				9.4

Table 4.5-3 に各点欠陥の形成エネルギーを示す．全体の傾向は過去に報告された計算値 [4-32–4-35] と傾向が一致しており，構造最適化は妥当であったと考えられる．

Table 4.5-4: セルサイズによる欠陥の形成エネルギー [eV] の変化

Cell size	C_{Si}	Si_{TSi}	C_{C100}
$2 \times 2 \times 2$	2.47	11.35	6.28
$3 \times 3 \times 3$	2.42	11.11	5.95

C_{Si} , Si_{TSi} , C_{C100} は， $2 \times 2 \times 2$ と $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルを用いて構造最適化計算を行い，セルサイズによる欠陥形成エネルギーの変化を調べた．Table 4.5-4 にこれらの結果を

示す．セルサイズを大きくすると，構造最適化により緩和される空間が広がるため形成エネルギーは減少した．構造最適化による体積変化が比較的小さかった C_{Si} では，セルサイズを大きくしても形成エネルギーはそれほど変化せず，セルサイズは $2 \times 2 \times 2$ で十分であったと考えられる．一方， Si_{TSi} ， C_{C100} モデルは，セルサイズを大きくすると形成エネルギーが 0.2-0.3 eV 程度減少した． Si_{TSi} は狭い Si 四面体構造空孔に大きな Si 原子が入るため，また C_{C100} は一方向に集中して結晶格子を歪ませるために， $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルでは影響を十分に吸収していなかったと考えられる．

4.5.4.2 複合欠陥モデル

$V_C V_{Si}$ (複空孔)， $V_C C_{Si}$ (空孔-アンチサイト)， $C_{Si} Si_C$ (C - Si アンチサイト)，および C_{C1002} ， C_{C1004} ， $C_{C100 \times 1}$ ， $C_{C100 \times 2}$ (ダンベル型複合欠陥モデル) を $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルにより構造最適化した結果を示す．

Figs. 4.5-5~ 4.5-7 にそれぞれ $V_C V_{Si}$ ， $V_C C_{Si}$ ， $C_{Si} Si_C$ モデルの構造最適化後の原子配置を示す． $V_C V_{Si}$ モデルでは，複空孔の周囲の原子配置が，単独で V_C または V_{Si} 空孔が存在する場合 (Fig. 4.5-1) と同じであり，複空孔になることでの相乗的な変化は見られなかった． $V_C C_{Si}$ モデルでは，C アンチサイトの位置は紙面左下方向に移動し， C_{TC} モデルの構造最適化結果と似た配置になった． $C_{Si} Si_C$ モデルの C - アンチサイト部では周囲の C 原子が近づき，これは点欠陥 C_{Si} モデルと同様の計算結果となった．Si - アンチサイト部では周囲の Si 原子が外側に広がって，点欠陥 C_{Si} モデルと同様の結果である．C - Si アンチサイトの原子間距離は 0.1869 nm となり，完全結晶モデルでの値 0.1887 nm に近い値となった． $C_{Si} Si_C$ モデルの C - アンチサイト原子は，Si - アンチサイト原子との結合があるため， $V_C C_{Si}$ モデルのように移動せず，およそ配置した位置に留まったと考えられる．

これら 3 つのモデルの格子定数とセル体積の変化を Fig. 4.5-8 に示す． $V_C V_{Si}$ と $C_{Si} Si_C$ の格子定数はほとんど変化しなかった．また， $V_C C_{Si}$ は， C_{Si} ($3 \times 3 \times 3$ スーパーセル) の結果とほぼ同じ値になった．点欠陥を 2 つ連続させたモデルでは，空孔欠陥が格子定数に及ぼす影響は小さいようである． $C_{Si} Si_C$ は，格子定数が大きく減少した C_{Si} と増加した Si_C の組合せであり，互いの変化が相殺されたと考えている．

Fig. 4.5-9 に C_{C1001} ， C_{C1002} ， C_{C1004} の構造最適化後の原子配置を示す．なお， C_{C1001} は， $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルを用いて計算した C_{C100} である． C_{C1002} ではダンベル構造の C 原子が互いに近づいている．また， C_{C1004} では，C 原子はそれぞれの方向の C 原子

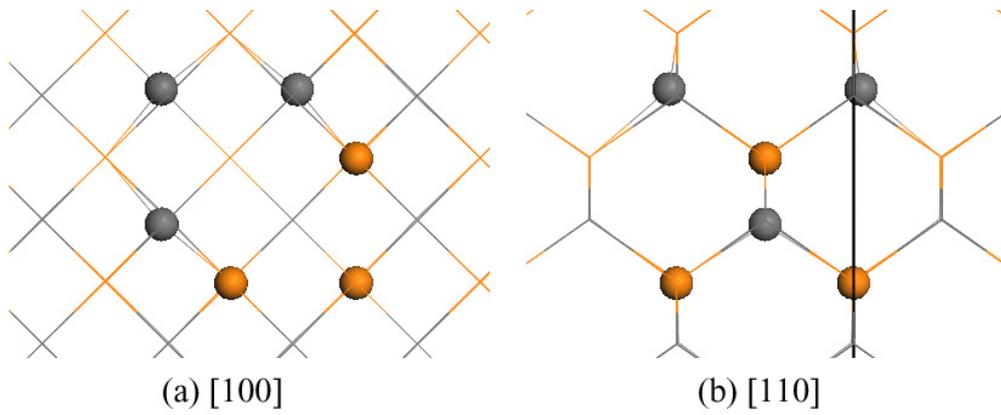


Fig. 4.5-5: 構造最適化後の $V_C V_{Si}$ (複空孔) モデル

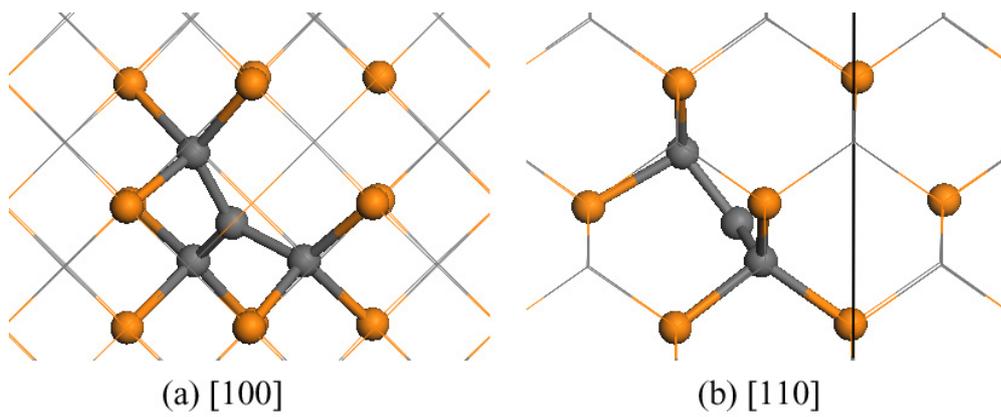


Fig. 4.5-6: 構造最適化後の $V_C C_{Si}$ (空孔-アンチサイト) モデル

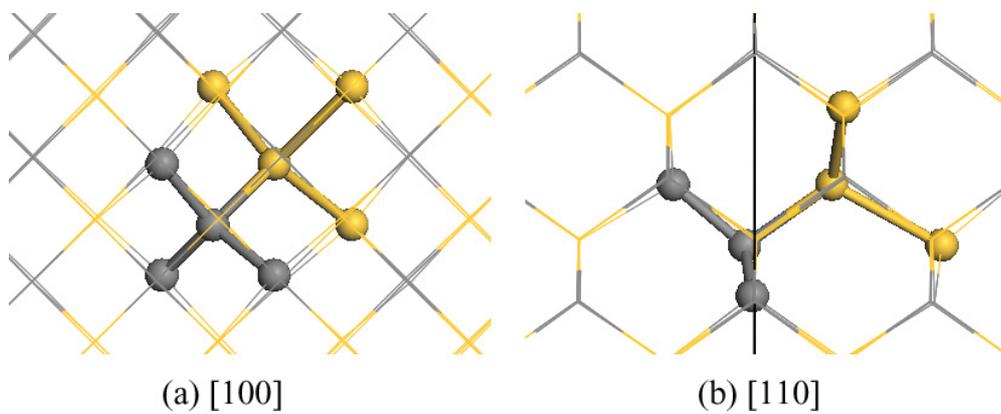


Fig. 4.5-7: 構造最適化後の $C_{Si} Si_C$ (C - Si アンチサイト) モデル

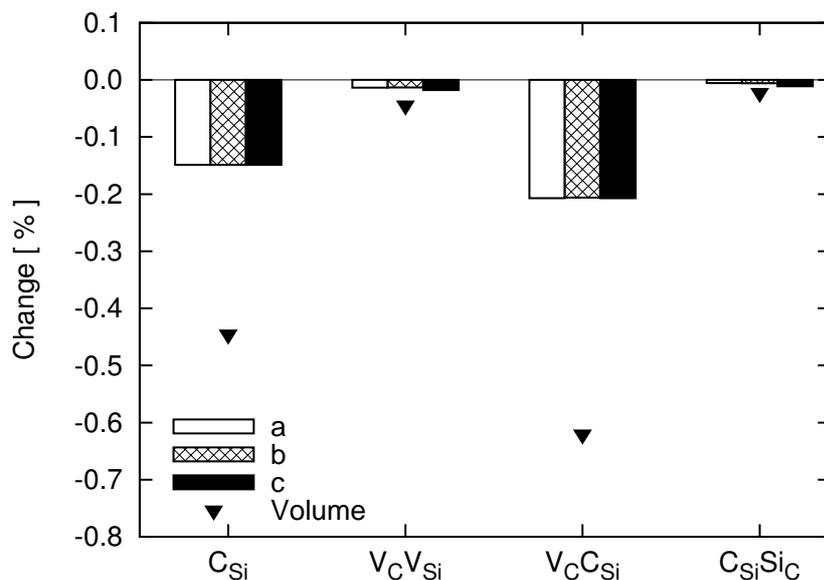


Fig. 4.5-8: 複合欠陥モデルの格子定数と体積の変化

と相互作用し，ダンベル原子位置はやや中央に寄っている．ダンベル型複合欠陥の構造最適化結果は，Boskstedte らの報告とよく一致した [4-29]．

Table 4.5-5 に計算した複合欠陥の形成エネルギーを示す．複合欠陥の形成エネルギーについての報告は少ないが，比較できた形成エネルギーは過去の報告とよく一致しており，構造最適化計算が妥当であることが確認できた． $V_C V_{Si}$ （空孔 + 空孔）， $V_C C_{Si}$ （空孔 + アンチサイト）， $C_{Si} Si_C$ （アンチサイト + アンチサイト）の形成エネルギーを比較すると，格子位置に原子が存在する方が形成エネルギーは小さく安定すると考えられる．ダンベル型複合欠陥の形成エネルギーは，点欠陥が単独で存在するときの形成エネルギーの合計値よりも小さく，欠陥は単独よりも集合している方が安定であると考えられる．

$C_{C100 \times 1}$ ， $C_{C100 \times 2}$ は，C - C ダンベル面が無限に続いたモデルである．Fig. 4.5-10 は， $C_{C100 \times 1}$ の構造最適化後の C - C ダンベル部であり， $C_{C100 \times 2}$ の結果も同じものとなった．この2つのモデルはスーパーセルのサイズが異なり， $C_{C100 \times 2}$ のセルサイズは $C_{C100 \times 1}$ の2倍で，欠陥濃度が低い．

4.5.5 特性 X 線回折 (XRD) パターンの予測

4.5.5.1 点欠陥モデルの XRD パターン

構造最適化後の欠陥モデルから，リートベルト法により特性 X 線回折 (XRD) パターンを予測し，欠陥モデルによるピークシフトへの影響を調べた．

$2 \times 2 \times 2$ スーパーセルを用いた欠陥モデルの XRD パターンのシミュレーション結果を Figs. 4.5-11~ 4.5-14 に示す．シミュレーション後の最大ピークは，高角側ほど回折線シフトが大きくなる欠陥モデルと，回折角度とシフト幅に相関のない欠陥モデルに分類できた．前者は，空孔，構造空孔型 (C_{TSi} を除く) およびアンチサイトのモデルが該当し，Fig. 4.5-4 からセルは等方的に変形している．後者は，ダンベル型モデルと C_{TSi} モデルであり，これらの回折線シフトに規則性は見られなかった．構造最適化後

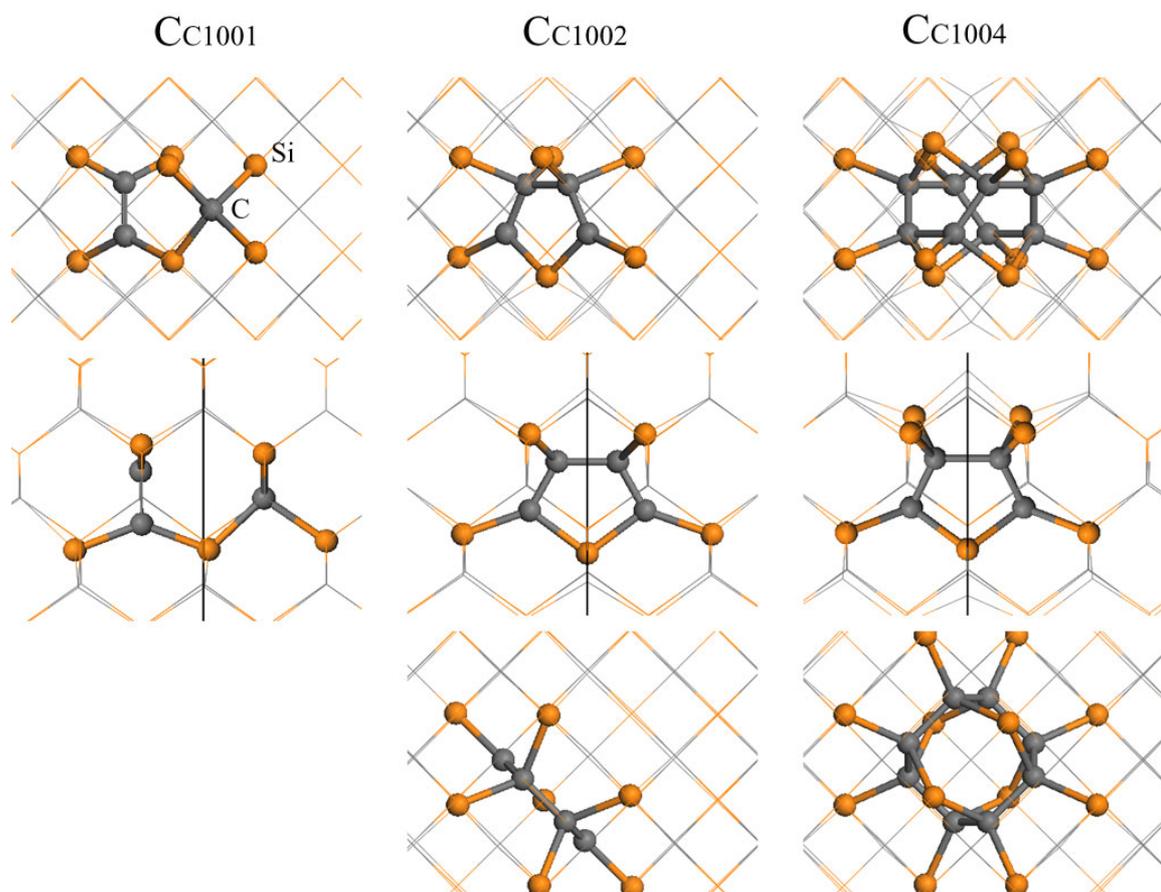
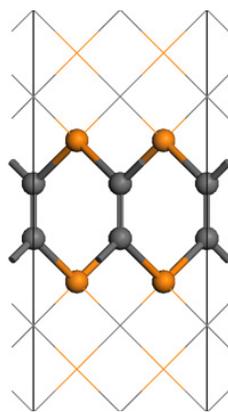


Fig. 4.5-9: 構造最適化後の C-C ダンベル型複合欠陥モデル (上から [100], [110], [001] 方向)

Table 4.5-5: 複合欠陥の形成エネルギー [eV]

Defects	This work	[4-36]	[4-37]	[4-38]
$V_C V_{Si}$	7.63	7.22		
$V_C C_{Si}$	7.33			6.73
$C_{Si} Si_C$	6.79			
C_{C1001}	5.95		6.9	
C_{C1002}	8.75		10.9	
C_{C1004}	11.53			

Fig. 4.5-10: 構造最適化後の C_{C100x1} モデル

の C_{TSi} モデルは、 C_{Si110} モデルとほぼ同じ原子配列となり、2つの XRD パターンもほぼ同じ形となった。

ダンベル型モデルでは欠陥による格子歪みに方向性があるため、等価であった回折面の面間隔に差が生じて、各回折線はいくつかに分離して現れた。格子間原子の侵入方向による違いが見られた。(331) 回折線について示すと、 $\langle 100 \rangle$ 方向から侵入したモデルにおいて分離した回折線の強度が右肩下がりになり、 $\langle 110 \rangle$ 方向のモデルでは(331) 回折線部分の中央付近に最強ピークが現れた。このため、 $\langle 100 \rangle$ 方向のモデルでは(331) 回折線の最大ピークのシフトが大きくなっている。

Fig. 4.5-15 は、異なるセルサイズで計算した Si_{TSi} 、 C_{C100} の XRD パターンの比較である。セルサイズが増加すると、セル体積の変化率が減少するため、 $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルでは全体的に回折線のシフトが小さい。 Si_{TSi} モデルではシフトの大きさ以外に特徴はなかったが、 C_{C100} では $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルを用いることで、大きく分離していた回折線がそれぞれの中心へ近づいている。 $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルでは、構造最適化によって a 軸が b, c 軸に比べて大きく伸びたため、(420) と (333)/(511) の回折線が大きく分離した(他のダンベル型でも同様)。

一方、 $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルによる構造最適化では、 C_{C100} の回折線はまとまって現れており、a 軸方向の歪みの影響がセル内でほぼ収まっていると考えられる。なお、セルサイズを大きくすることで、新たな回折線が現れたり、逆に回折線が消えるということはない。このことから、ダンベル型では $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルが有効である。 $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルにおいても、全体的な特徴に変化はなかったため、分離の拡がりについて XRD パターンの傾向を比較することは可能である。

4.5.5.2 複合欠陥モデルの XRD パターン

$V_C V_{Si}$ 、 $V_C C_{Si}$ 、 $C_{Si} Si_C$ 複合欠陥モデルの XRD パターンをそれぞれ Figs. 4.5-16~ 4.5-18 に示す。 $V_C V_{Si}$ の XRD パターンは、完全結晶モデルの XRD パターンからわずかに高角側にシフトしている。点空孔モデルの V_C および V_{Si} も回折線のシフトは小さかったが、複合空孔も変化は小さく、空孔が β -SiC の格子定数に及ぼす影響は格子間原子による影響と比較して小さいと考えられる。 $V_C C_{Si}$ の回折線は、 C_{Si} (C アンチサイト) の回折線とほぼ同じ位置に現れており、複合欠陥となることでの格子定数への影響は小さいと考えられる。 $C_{Si} Si_C$ の XRD パターンも同様に変化はほとんどない。

C - C ダンベル型の複合欠陥 C_{C1002} 、 C_{C1004} 、 $C_{C100 \times 1}$ 、 $C_{C100 \times 2}$ の XRD パターンを

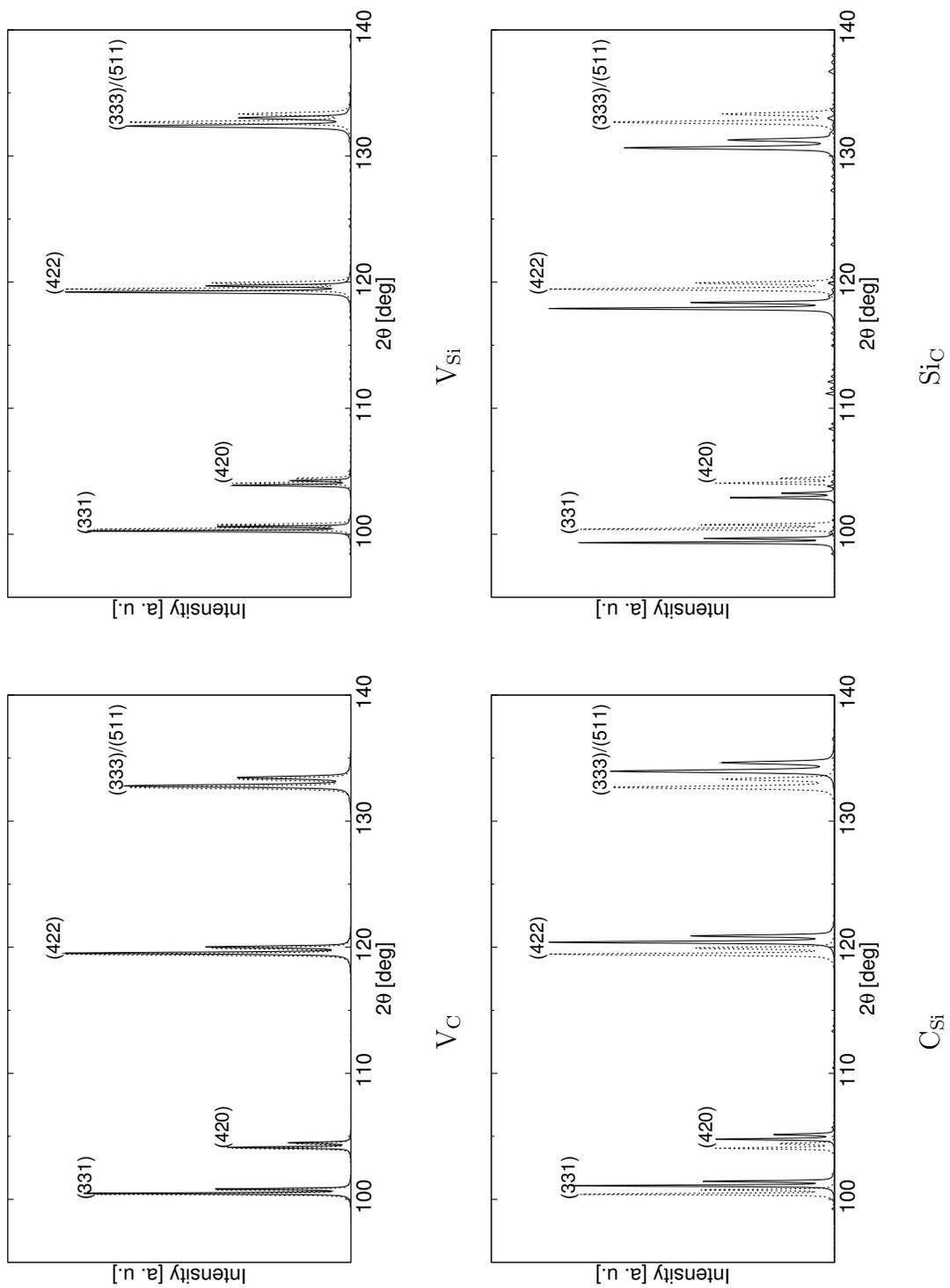


Fig. 4.5-11: 欠陥モデルのXRDパターン(1/4) . 点線は完全結晶モデルのXRDパターン

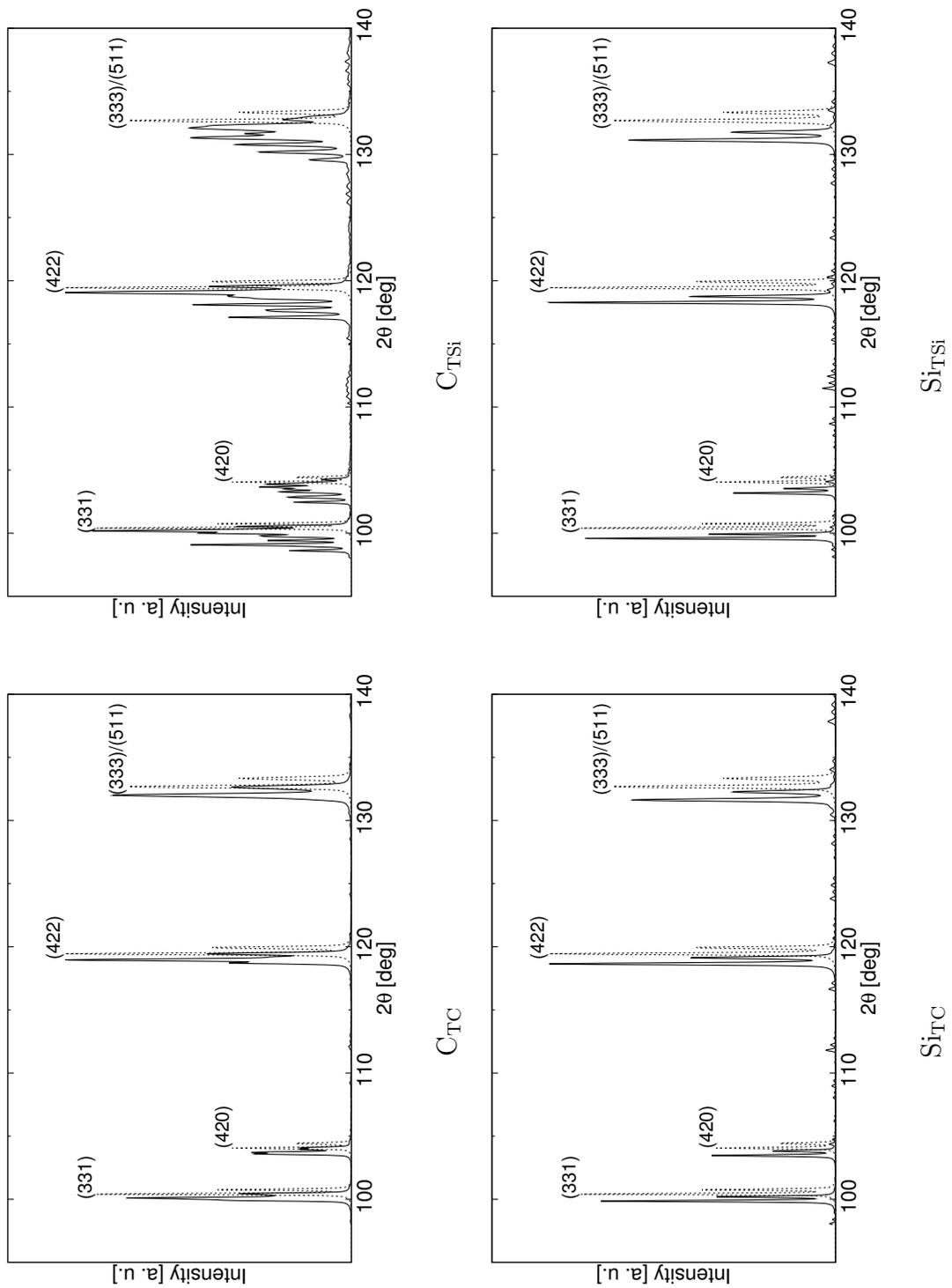


Fig. 4.5-12: 欠陥モデルの XRD パターン (2/4) . 点線は完全結晶モデルの XRD パターン

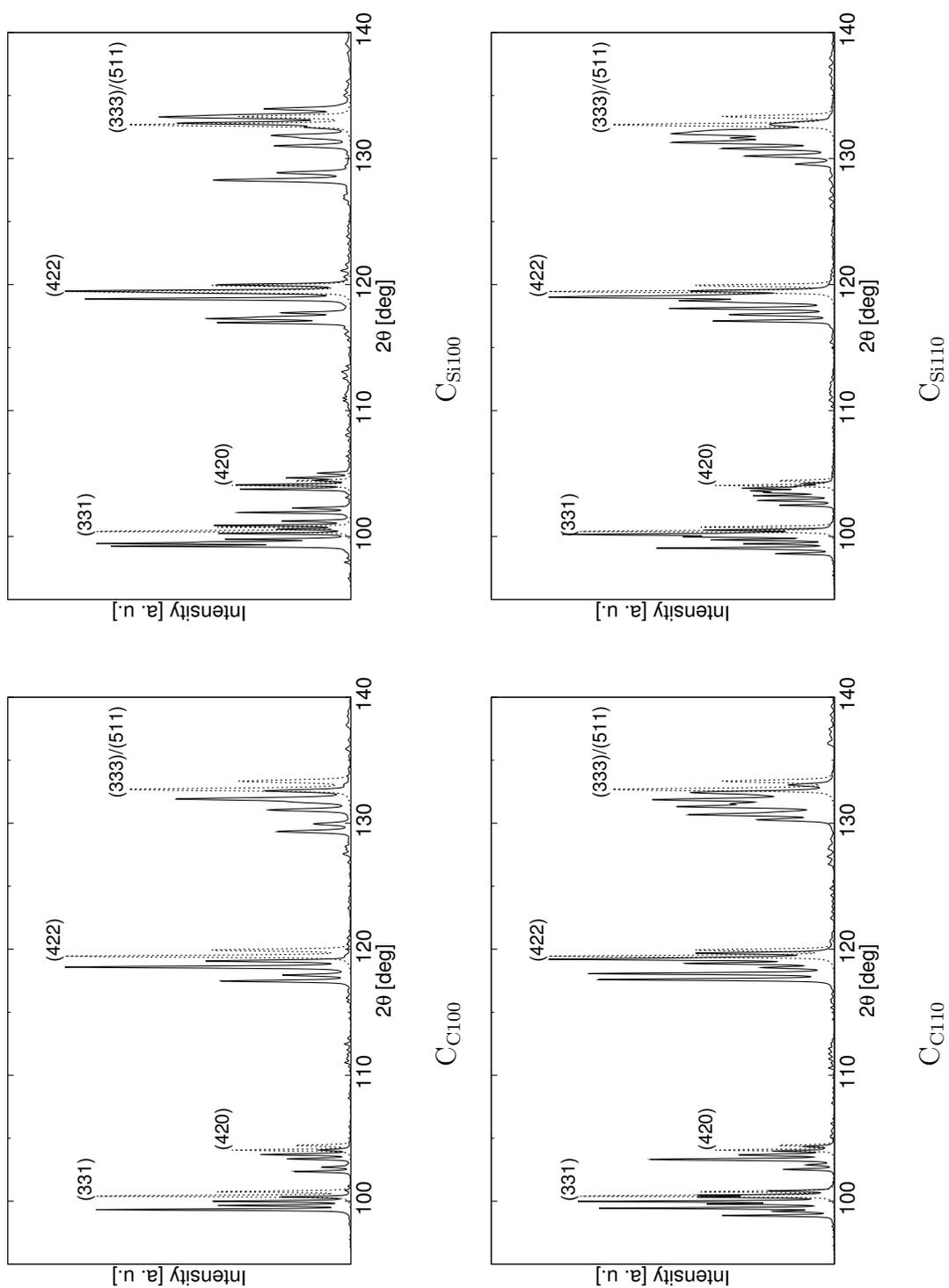


Fig. 4.5-13: 欠陥モデルのXRDパターン(3/4) . 点線は完全結晶モデルのXRDパターン

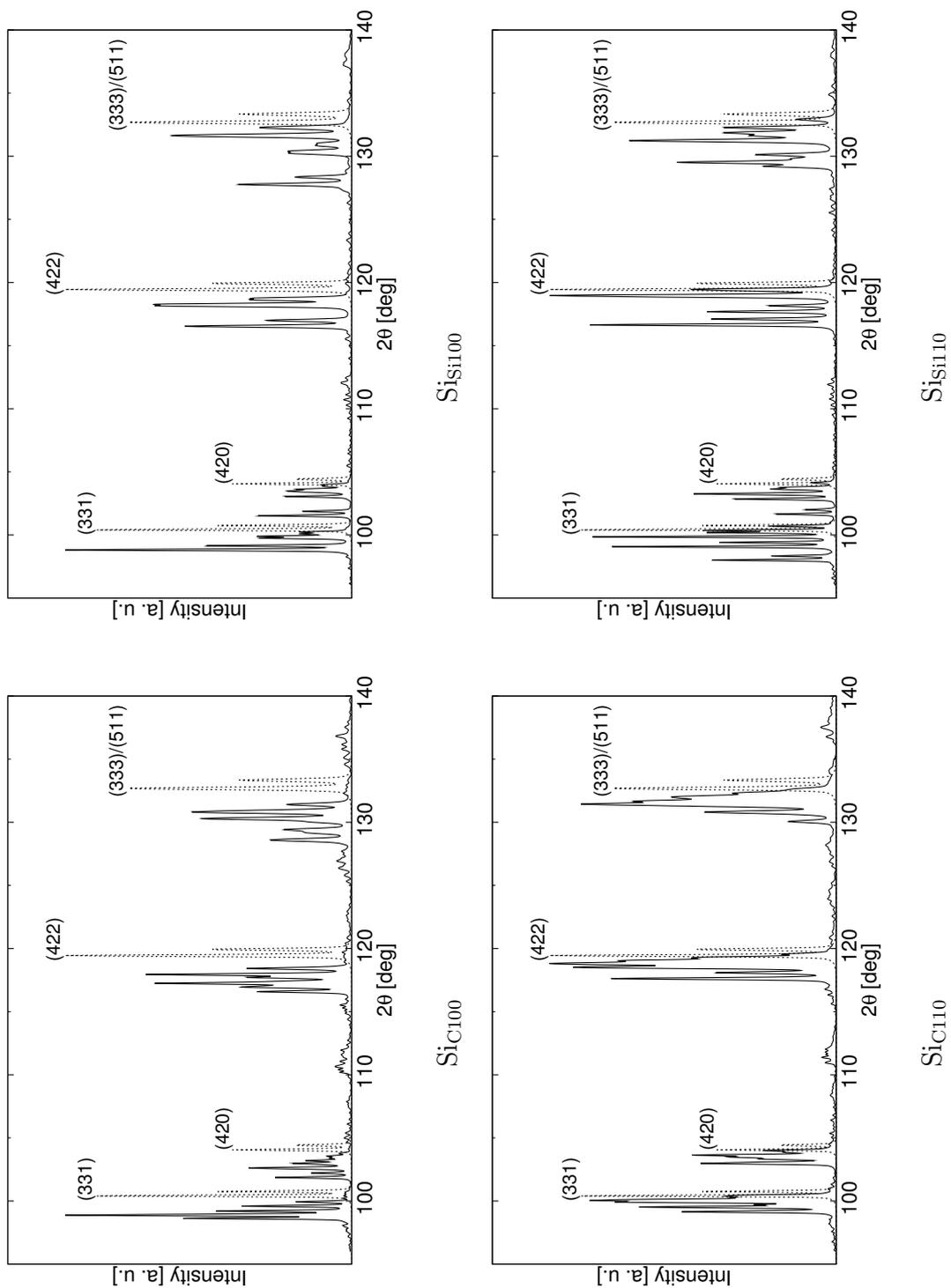


Fig. 4.5-14: 欠陥モデルの XRD パターン (4/4) . 点線は完全結晶モデルの XRD パターン

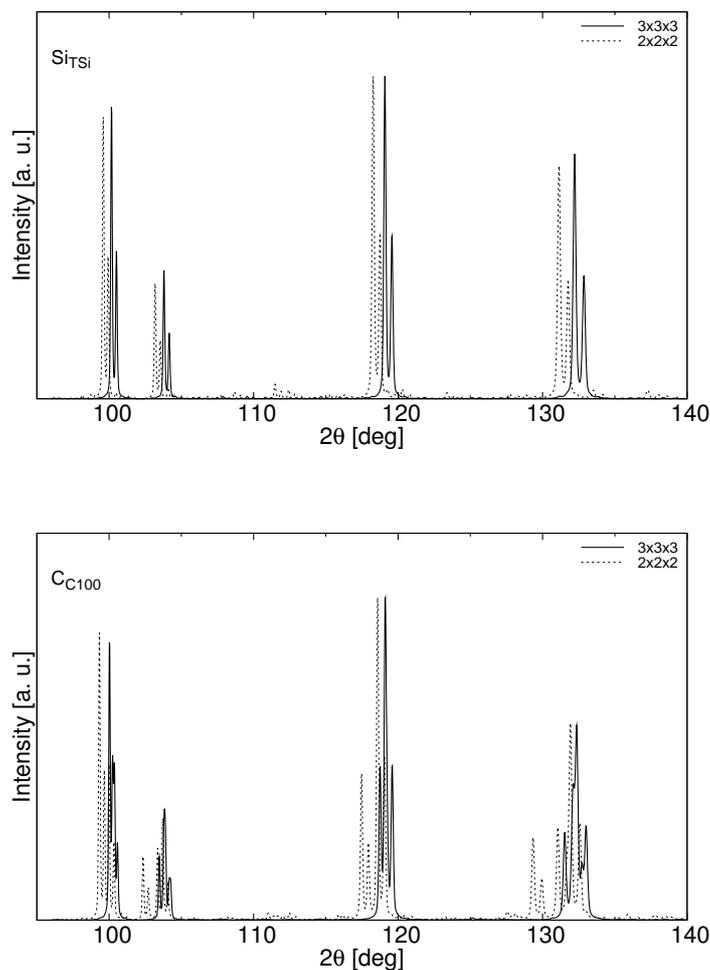


Fig. 4.5-15: XRD パターンにセルサイズが及ぼす影響

Fig. 4.5-19 に示す C_{C1004} の回折線の分離は少し大きく、セルサイズが十分な大きさでなかったと考えられる。 C_{C100x1} , C_{C100x2} は、C - C ダンベル面が連続する複合欠陥として作成したが、XRD パターンは β -SiC の位置から離れたものになった。C - C ダンベル型モデルの回折線のシフトを Fig. 4.5-20 にまとめた。欠陥数の増加とともに (331) 回折線のみが低角側へ大きくシフトしている。本研究では、計算プログラムの使用環境などの制限から、他のダンベル型について同様の検証を行うことができなかったが、この傾向は、照射試料 T63 (585°C), T65 (731°C), T67 (735°C) の XRD 測定結果とよく似ており、今回の計算結果から、T63, T65, T67 試料ではダンベル型の複合欠陥が存在している可能性が示唆される。

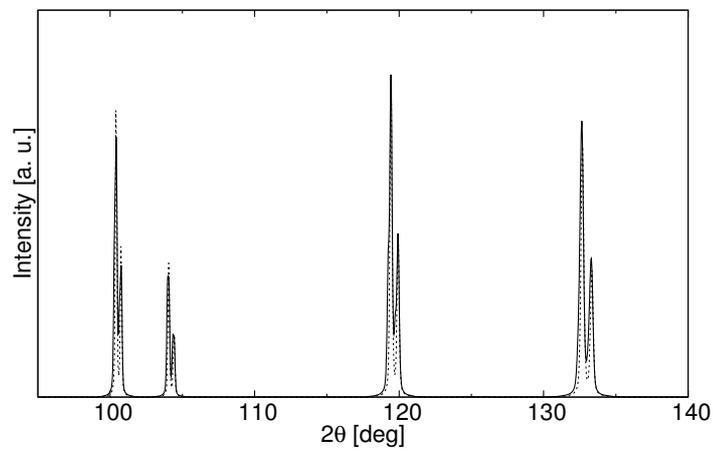


Fig. 4.5-16: $V_C V_{Si}$ の XRD パターン．点線は完全結晶モデルの XRD パターン

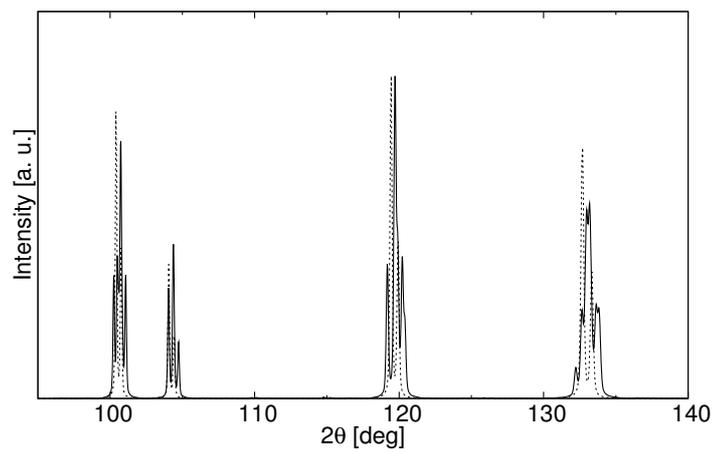


Fig. 4.5-17: $V_C C_{Si}$ の XRD パターン．点線は完全結晶モデルの XRD パターン

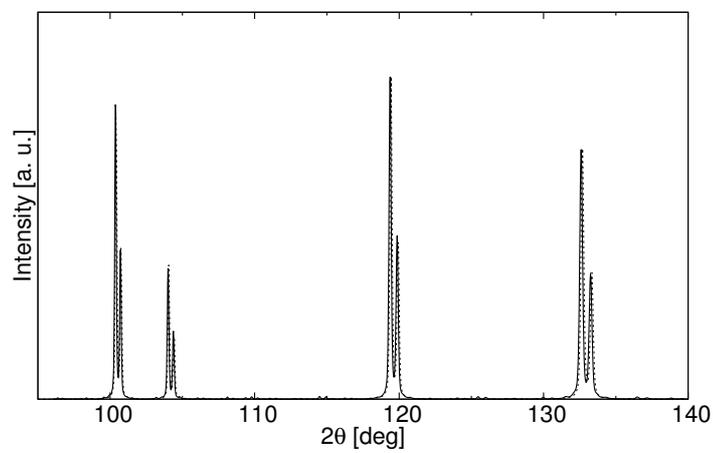


Fig. 4.5-18: $C_{Si} Si_C$ の XRD パターン．点線は完全結晶モデルの XRD パターン

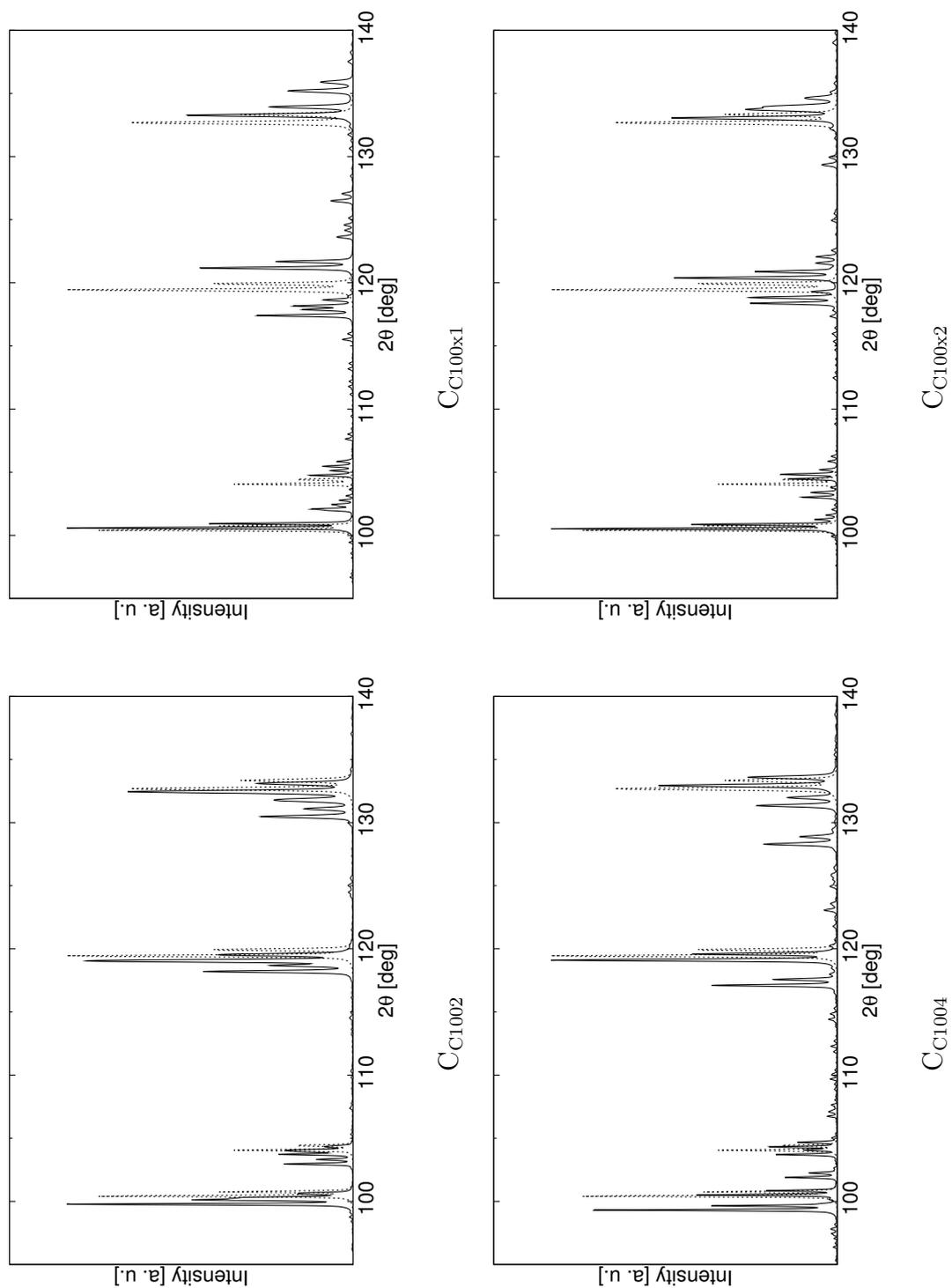


Fig. 4.5-19: C - C ダンベル型の複合欠陥の XRD パターン . 点線は完全結晶モデルの XRD パターン

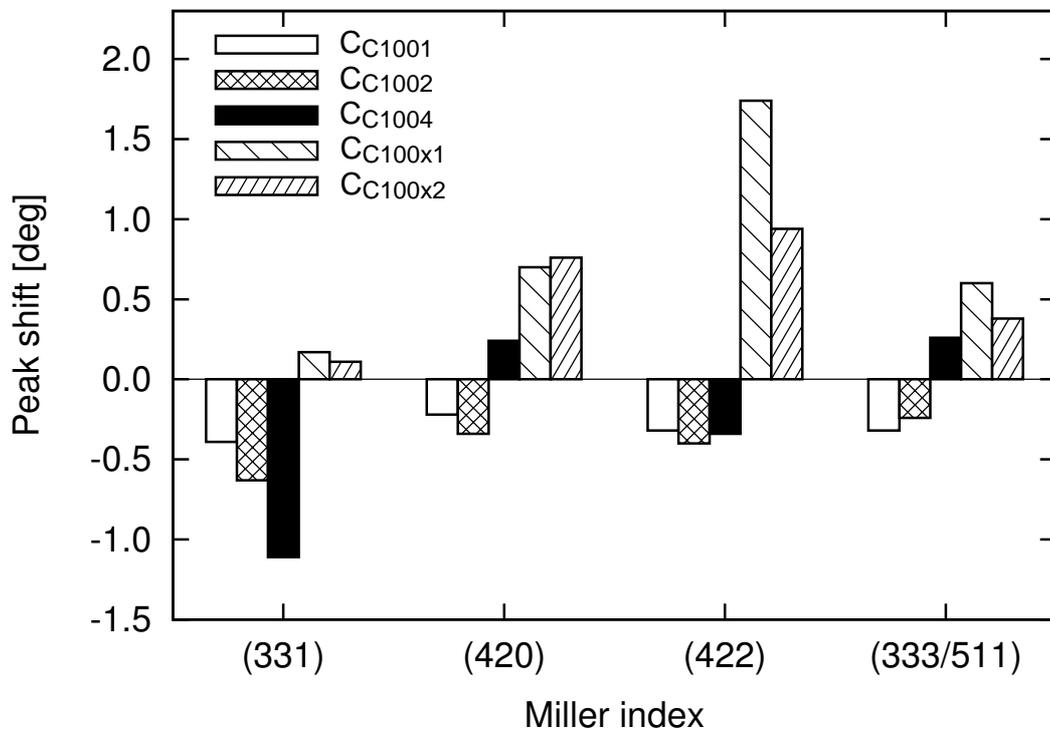


Fig. 4.5-20: C - C ダンベル型モデルの各回折線のシフト

4.6 第4章のまとめ

本章では，異なる照射条件にて中性子照射した炭化ケイ素の特性 X 線回折線測定，微構造観察を行い，照射効果の回復挙動を調べるため等時アニールを行った．また，第一原理計算より炭化ケイ素中の点欠陥の安定性を議論し，欠陥モデルの特性 X 線回折パターンのシミュレーション結果を実験値と比較した．以下にこれらの結果をまとめる．

- 中性子照射条件が特性 X 線回折パターンおよび格子定数に及ぼす影響
 - T63 (585°C), T67 (735°C) 試料では，照射によって回折ピークがブロードニングし，回折線の低角側へのシフトが確認された．また，等時アニールにより回折線のシフトは徐々に回復し，1000°C 以上では回折線がシャープになっていった．
 - T61 (482°C) 試料の各回折線は，1500°C アニール後にほぼ照射前の位置まで戻ったが，T63 (585°C), T65 (731°C), T67 (735°C) 試料では，1500°C アニール後に (331) 回折線のシフトが低角側に残り，(420), (422), (333)/(511) 回折線は照射前の位置よりも高角側にシフトした．
 - 中性子照射後の格子定数は，T63 試料で約 0.2 % ，T67 試料で約 0.1 % のスウェリングが確認され，等時アニールにより照射温度付近から回復しはじめ，1200°C 付近でほぼ完全に回復した．
 - T63, T67 試料の格子定数の回復挙動は，過去に測定された T65 試料での回復挙動と同様の傾向となった．
 - 算出した格子定数と式 (4.1) ，Bragg 条件から求めた各回折線角度の逆算値を測定値と比較した．T61 (482°C) 試料では，これらはほぼ一致し，照射後のスウェリングは等方的なものであると考えられた．一方，T63 (585°C), T65 (731°C), T67 (735°C) 試料では，逆算値と測定値は一致せず，照射後のスウェリングは等方的でないと考えられた．
- 中性子照射条件が炭化ケイ素の微構造に及ぼす影響
 - 未照射試料の TEM 観察からは，均一な電子線透過を示すきれいな粒子と縞状のコントラストを示す積層欠陥をもつ粒子が観察された．
 - 照射後の T63 (585°C), T67 (735°C) 試料には点欠陥クラスターや転位ループに起因するとみられるブラックスポットが粒内全体に確認された．また，

ポイドは確認されなかった。

- 1500°C アニール後の T61 (482°C) 試料の微構造はアニール前の状態と比較して大きな違いは見られなかった。一方, T63 (585°C), T65 (731°C), T67 (735°C) 試料の粒界の一部には, 空孔の集合によると考えられるポイドが観察された。
- TEM 観察用の薄片試料である T67 試料をアニールすると, 1200°C から粒内に積層欠陥四面体と思われる三角形の穴がいくつも観察された。これらは短時間のイオンミリングで除去できたため, 表面付近のみでの影響であったと考えられた。また, 未照射試料でも同様にアニールすると三角形の穴が観察され, 照射による影響ではないと考えられた。
- アニールによる影響を除去した T67 薄片試料では, 1350°C アニール後に粒界の一部でポイドが確認された。
- 照射後, T63 試料に導入された転位ループの長さは, およそ 10~20 nm であった。1150°C アニール後の観察では, 20 nm 以上の転位ループの割合が増加し, 1500°C アニール後には, 40 nm 程度まで成長した転位ループもいくつか観察された。一方で, 成長していない転位ループ (10~20 nm) も観察された。

● 欠陥モデルの第一原理計算

- DV- $X\alpha$ 法による分子軌道計算から, C 原子の共有結合半径が比較的小さいため, C 格子間原子が四面体中央に位置する場合は反結合成分の寄与が大きくなり, Si 格子間原子の場合と比べて不安定と考えられた。
- V_C 空孔は, その周囲で四面体を構成する Si 原子間同士の結合が大きく, IV 再結合には格子間原子がその間を通過する必要があるため, V_{Si} 空孔よりも安定した欠陥であると考えられた。
- 密度汎関数法による構造最適化計算から, 点空孔および複空孔による格子定数への影響は, 非常に小さいと考えられた。また, C_{Si} (C アンチサイト) モデルでは格子定数が大きく減少し, その他のモデルでは格子定数が増加した。
- 構造空孔型 C 格子間原子モデルは, 構造最適化により欠陥原子が移動し, DV- $X\alpha$ 法での結果と合わせて, 構造空孔の中央は不安定であると考えら

れた。

- ダンベル型の格子間原子モデルは格子間原子の侵入方向に大きく変形し、その影響を吸収するには $3 \times 3 \times 3$ 以上のスーパーセルを用いることが有効とわかった。
- 空孔、アンチサイト、構造空孔型の欠陥モデルでは、 C_{TSi} モデルを除いて、構造最適化後の XRD パターンは高角側の回折線ほど大きくシフトした。一方、ダンベル型欠陥モデルでは、格子間原子の侵入方向に計算セルが伸び、回折線はこれを反映して分離した。各回折線最強ピークのシフトと回折角度の間には相関は見られなかった。
- C - C ダンベル型複合欠陥は、欠陥原子数の増加とともに (331) 回折線が大きく低角側にシフトする傾向を示した。

XRD 測定および TEM による微構造観察から、T61 (482°C) 試料と T63 (585°C), T65 (731°C), T67 (7358°C) 試料との間で照射後およびアニールによる回復挙動に明かな違いが観察された。本研究で用いた β -SiC は、欠陥濃度が飽和する程度の中性子照射を受けている ($2.8 \sim 4.2 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$)。このため、測定・観察された試料間の照射効果の違いは、照射温度による影響が大きいと考えられ、照射温度 482°C と 585°C の間で照射欠陥の振る舞いが大きく変わるステージがあると推察される。

SiC 点欠陥モデルの第一原理計算は、欠陥種によって安定性が明らかに異なり、原子間距離が共有結合距離よりも大きい場合に結合性が不安定となった。XRD シミュレーションからも欠陥種による違いが確認され、ダンベル型複合欠陥のシミュレーション結果は (331) 回折線のシフトが大きく、585°C 以上で照射された試料の測定結果に近い傾向を示した。

4.6.1 T61 試料の照射挙動

T61 (482°C) 試料の格子定数は、アニールにより照射温度付近から回復が始まり 1500°C でほぼ完全に回復した。格子定数と巨視的寸法の変化量はほぼ同じ値で、巨視的寸法のスウェリングは格子定数のスウェリングの積算であると説明できる。また、XRD 測定から得られた回折線の変位は、格子定数変化から逆算された値とよく一致し、照射により結晶格子が等方的にスウェリングしたことを示している。従って、T61 試料に導入された照射欠陥の多くは、結晶格子を等方的に変形させる種類であると推察

され、欠陥モデルの計算から空孔、構造空孔型格子間原子、アンチサイトの寄与が大きいと考えられる。

TEM による微構造観察では、1500°C アニール後にボイドは観察されず、転位ループの成長も見られなかった。このため、アニール過程において、ほとんどの空孔と格子間原子が再結合して消滅したと考えられた。また、アニール後もブラックスポットや転位ループは観察されており、照射による損傷が完全に回復したわけではなかった。アニール後に格子定数や巨視的寸法はほとんど回復しているため、観察された転位ループはスウェリングにほとんど影響を及ぼしていない。格子間原子が形成する転位ループの外周（エッジ）以外の部分が、完全結晶の並びと連続しており、格子定数への影響がキャンセルされている可能性がある。

秋吉が測定した T51 (520°C) 試料の熱拡散率は、1500°C アニール後で照射前の値と比較して 5 割程度にとどまっており、試料中には空孔が存在していると考えられる [4-39]。T61 試料の粒内や粒界にボイドは観察されなかったことから、空孔はイントリンシックな転位ループや観察されない程度の微小なクラスターを形成している可能性がある。しかし、構造最適化計算では、格子定数に対して点空孔と複空孔モデルの影響は非常に小さく、アニール後に空孔が存在していても格子定数や巨視的寸法から評価することは難しい。

4.6.2 T63, T65, T67 試料の照射挙動

アニールによる T63 (585°C), T65 (731°C), T67 (735°C) 試料の格子定数のスウェリングの回復は、照射温度付近から開始し、900~1200°C で照射前の値まで回復した。その後、格子定数は若干収縮を示して、1500°C までほぼ変化はなかった。アニールによるスウェリングの回復量は、格子定数も巨視的寸法も同じであった。このことから、巨視的寸法スウェリングの回復分は、T61 試料と同様に格子定数スウェリングの回復によるものであると考えられる。

XRD により測定された回折線シフトと格子定数変化から逆算した回折線シフトは一致せず、結晶格子のスウェリングは等方的でないと考えられた。この傾向は照射後からアニール後まで変わらず、照射によって安定した欠陥が導入されたと考えられる。1500°C アニール後は点欠陥などの移動できる欠陥のほとんどが再結合・消滅しているとする、この安定した欠陥による影響がアニール後に残る。アニール後は 3 試料ともに、(331) 回折線が低角側にシフトを残し、(420), (422), (333)/(511) 回折線は照射前

よりも高角側にシフトする特徴が得られた．このような特徴は T61 (482°C) 試料では見られず，照射温度 482°C~585°C の間で新たな欠陥の形成ステージがあることを示している．

計算結果から， $\langle 100 \rangle$ 方向に導入される C - C ダンベル型複合欠陥の形成ステージが考えられる．C - C ダンベル型複合欠陥は，欠陥原子数の増加に伴い XRD パターンが測定値の傾向に近づく結果を示した．また，複合欠陥の形成によって空孔が過剰となるため，アニール後のボイドの生成を説明することができる．さらに，このモデルは構造最適化によって計算セルが膨張し，巨視的寸法は増加する．T63, T65, T67 試料の巨視的寸法スウェリングはアニール後も残っており，これも説明することができる．本研究では，C - C ダンベル型について計算を行ったが， $\langle 100 \rangle$ 方向のタイプであると 3 種類が考えられ，これらのモデルでも測定結果に近い結果を得る可能性がある．

T67(735°C) 薄片試料のアニールから，ボイドが 1350°C 近辺から現れることがわかった．ボイドの発生についての報告はこれまでいくつかあるが，本研究のように段階的に調べたものはなかった．また，T67(735°C) 試料の (420) 回折線は，1350°C アニール後に低角側にシフトした．ボイドの生成と (420) 回折線のシフトが同時に観察されたため，空孔の移動による影響ではないかと考え，複空孔モデルの XRD パターンを検討したが，残念ながらこの挙動は説明できなかった．しかし，空孔が関係する複合欠陥はまだいくつも考えられ，合理的な説明が可能なモデルが存在すると考えている．また，T63(585°C), T65(731°C) 試料の (420) 回折線も，それぞれ 1300°C, 1200°C アニール後に低角側にシフトしており，T67 試料と同様の変化が起こっていると考えられる．

参考文献

- [4-1] 矢野豊彦 . まてりあ, 33 (1994) 1369.
- [4-2] H. Huang, N. Ghoniem, J. Nucl. Mater., 250 (1997) 192.
- [4-3] L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T. Byun, S. Kondo, D.A. Petti, J. Nucl. Mater., 371 (2007) 329.
- [4-4] R.J. Price, J. Nucl. Mater., 48 (1973) 47.
- [4-5] R.J. Price, Nucl. Tech., 35 (1977) 320.
- [4-6] L.L. Snead, Y. Katoh, S. Connery, J. Nucl. Mater., 367-370 (2007) 677.
- [4-7] T. Yano, K. Sasaki, T. Maruyama, T. Iseki, M. Ito, S. Onose, Nucl. Tech., 93 (1991) 412.
- [4-8] H. Miyazaki, T. Suzuki, T. Yano, T. Iseki, J. Nucl. Sci. Tech., 29 (1992) 656.
- [4-9] T. Yano, M. Akiyoshi, K. Ichikawa, Y. Tachi, T. Iseki, J. Nucl. Mater., 289 (2001) 201.
- [4-10] D.J. Senior, G.E. Youngblood, L.R. Greenwood, D.V. Archer, D.L. Alexander, M.C. Chen, G.A. Newsome, J. Nucl. Mater., 317 (2003) 145.
- [4-11] T. Yano, T. Iseki, Phil. Mag. A., 62 (1990) 421.
- [4-12] T. Yano, T. Suzuki, T. Maruyama, T. Iseki, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 311.
- [4-13] T. Iseki, T. Yano, H. Miyazaki, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 588.
- [4-14] 市川恒希, 平成 10 年度修士論文, 東京工業大学 (1999).
- [4-15] 宮崎広行, 平成 8 年度学位論文, 東京工業大学 (1998).
- [4-16] 秋吉優史, 平成 12 年度学位論文, 東京工業大学 (2001).
- [4-17] T. Yano, M. Akiyoshi, K. Ichikawa, Y. Tachi, T. Iseki, J. Nucl. Mater. 289 (2001) 102.
- [4-18] 徐元善, 河本邦仁 (日本学術振興会 高温セラミック材料 第 124 委員会編), 『SiC 系セラミック新材料 最近の展開』内田老鶴圃 (2001).
- [4-19] V. V. Pujar, J. D. Cawley, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 774.
- [4-20] von Munch, in: O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), "Landolt-Borornstein, New Series, Group IV and III.V, vol. 17", Pt A, Springer, Berlin (1982).
- [4-21] D. N. Talwar and Z. C. Feng, Phys. Rev. B 44 (1991) 3191.

- [4-22] K. Kaneko, M. Yoshiya, I. Tanaka, S. Tsunekawa, *Acta. Mater.* 47. (1999) 1281.
- [4-23] E. I. Yuryeva, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 194.
- [4-24] F. Gao, E. Bylaska, W. Weber, L. Corrales, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* 180 (2001) 286.
- [4-25] C. Wang, J. Bernholc, R. Davis, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 12752.
- [4-26] M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 235202.
- [4-27] H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama, S. Misawa, H. Okumura, and S. Yoshida, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 37 (1990) 1732.
- [4-28] Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, U. Gerstmann, E. Rauls, Z. Hajnal, Th. Frauenheim, and H. Overhof, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 245212.
- [4-29] M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 235202.
- [4-30] J. P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, T. D. Shaw, P. R. Briddon, M. Rayson, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 195208.
- [4-31] 小林一昭 , *表面化学*, 28 (2007) 129.
- [4-32] Gao et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*190 (2001) 286.
- [4-33] F. Gao, E.J. Bylaska, W.J. Weber, L.R. Corrales, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 245208.
- [4-34] C. Wang, J. Bernholc, R.F. Davis, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 752.
- [4-35] Mattausch et al. *Mater. Sci. Forum* 353-356 (2001) 323.
- [4-36] L. Torpo, T.E.M. Staab, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 085202.
- [4-37] A. Gali, P. Deak, P. Ordejon, N.T. Son, E. Janzen, W.J. Choyke, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 125201.
- [4-38] G. Lucas, L. Pizzagalli, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, 255 (2007) 124.
- [4-39] M. Akiyoshi and T. Yano, *Progress In Nuclear Energy*, 50 (2008) 267.

第 5 章

スピネルの中性子照射損傷の解析

5.1 研究背景

5.1.1 スピネルの結晶構造

スピネル (MgAl_2O_4) は典型的なイオン結合性結晶であり、結晶系は立方晶に属する。その結晶構造はその名のとおりスピネル構造とよばれ、岩塩構造と閃亜鉛鉱構造を組み合わせたものとみることができる。スピネルの結晶構造を Fig. 5.1-1 に示す。スピネル構造の一般的な化学式は、 $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ と表記され、 O^{2-} イオンは立方最密充填に配置され、単位胞中の O^{2-} イオンは 32 個である。最密充填によって四面体の間隙 (64 個) と八面体の間隙 (32 個) ができ、 A^{2+} 、 B^{3+} イオンはこれら間隙に配置される。化学式から単位胞あたりの A^{2+} イオンは 8 個、 B^{3+} イオンは 16 個であり、 A^{2+} イオンが四面体の 8/64 に、 B^{3+} イオンが八面体の 8/16 に配置され、残りの間隙は構造空孔とよばれる。

Table 5.1-1 にスピネルの結晶構造パラメータを示す。ワイコフ位置の表記では、 Mg^{2+} イオンが 8a、 Al^{3+} イオンが 16d、 O^{2-} イオンが 32e となり、8b、16c および 48f は構造空孔になる。 O^{2-} イオンの原子座標は理想的には (3/8, 3/8, 3/8) になるが、実際はイオン半径や四面体位置の平均電荷、マデルング定数などにより変化するため、パラ

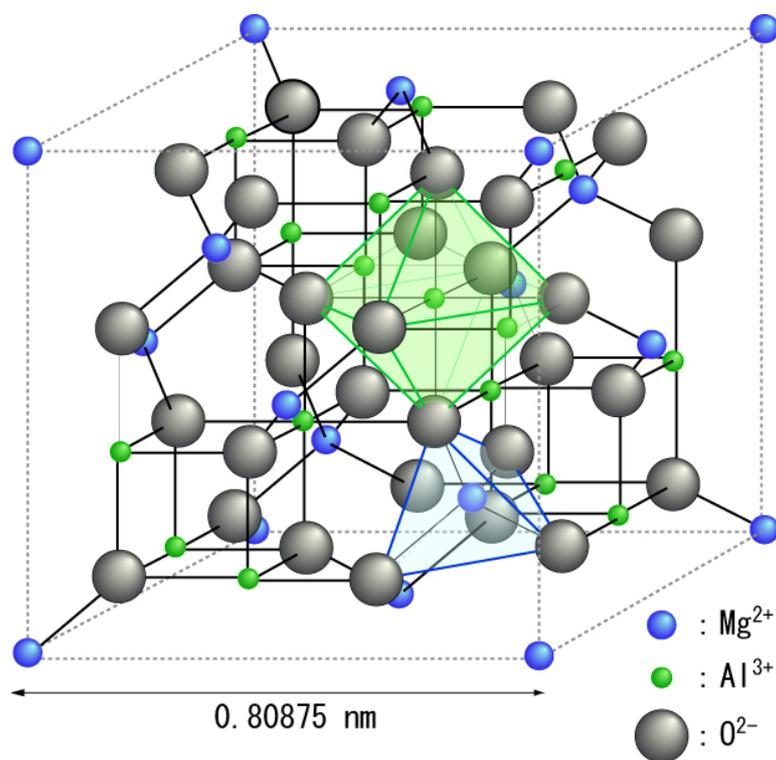


Fig. 5.1-1: スピネルの結晶構造

Table 5.1-1: スピネル (MgAl_2O_4) の結晶構造パラメータ

空間群	$Fd\bar{3}m$	(227)
	$Fd\bar{3}m$ S	ICSD
格子定数	0.80875 nm	
Wyckoff 記号	原子種	原子座標 (x, y, z)
48f	構造空孔	(u, 0, 0)
32e	O	(u, u, u) $u \approx 3/8$
16d	Al	(5/8, 5/8, 5/8)
16c	構造空孔	(1/8, 1/8, 1/8)
8b	構造空孔	(1/2, 1/2, 1/2)
8a	Mg	(0, 0, 0)

メータ u で表される．スピネル構造の一部を Fig. 5.1-2 に示す． A^{2+} 、 B^{3+} イオンの周囲には、 O^{2-} イオンがそれぞれ 4 配位、6 配位している．A - O 間と B - O 間のイオン間距離は、格子定数 a とパラメータ u を用いて、

$$A - O : \sqrt{3}a(u - \frac{1}{4}) \quad (5.1)$$

$$B - O : a\sqrt{2(\frac{3}{8} - u)^2 + (\frac{5}{8} - u)^2} \quad (5.2)$$

と表される． Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 O^{2-} のイオン半径を Table 5.1-2 に示す． $a=0.80875$ nm、 $u=0.375(3/8)$ とすると、A - O = 0.1751 nm、B - O = 0.2022 nm であり、 Mg^{2+} には四面体位置は窮屈で、 Al^{3+} には八面体位置は大きい．実際は、 u はもっと大きくて、0.388~0.395 程度と考えられている [5-1, 5-2]．

ここまで Mg^{2+} が四面体間隙 (T(etrahedral)-site)、 Al^{3+} が八面体間隙 (O(ctahedral)-site) に位置するとしてきたが、スピネルがこの配置を満たす場合は鉱物のような天然スピネル結晶だけで、人工的に作られるスピネルは Mg^{2+} と Al^{3+} がいくつか置換している．これはスピネルが陽イオンの order-disorder 遷移温度 (600-700°C) よりも高い温度で作製されるためであり、理想的な配置をもつ天然のスピネルも order-disorder 遷移温度を超えて焼鈍すると、陽イオンの配置は乱れる (Fig. 5.1-3) [5-3]．この場合の陽イオン半径の取扱いは、それぞれの位置での平均イオン半径を用いている [5-4]． Mg^{2+} と Al^{3+} イオンの交換の程度は、交換パラメータ x を用いて $(Mg_{1-x}Al_x)[Mg_xAl_{2-x}]O_4$ と表される．ここで、() 内が四面体位置、[] 内が八面体位置の組成である． $x = 0$ は理想的な配置で正スピネルといわれ、 $x = 2/3$ の場合をランダムスピネル、 $x = 1$ を逆スピネルという．

Table 5.1-2: スピネル構成原子のイオン半径と (イオン半径比)

	4 配位	6 配位
Mg^{2+}	0.058 nm (0.414)	0.072 nm (0.514)
Al^{3+}	0.039 nm (0.279)	0.053 nm (0.379)
O^{2-}	0.40 nm (1.000)	

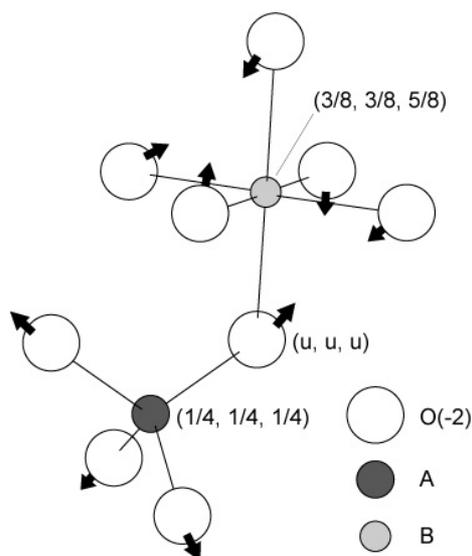


Fig. 5.1-2: パラメータ u による O^{2-} イオン位置の変化 . 矢印は u が増加する場合を示す .

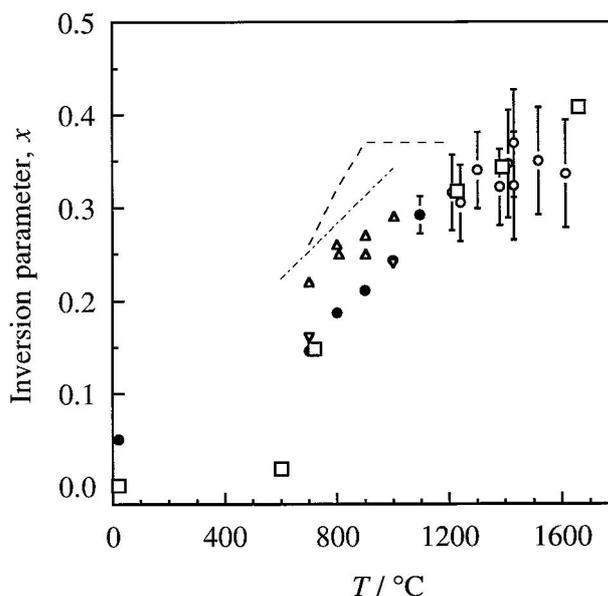


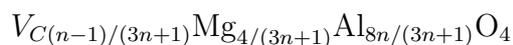
Fig. 5.1-3: $MgAl_2O_4$ の交換パラメータ x の温度依存性 [5-3]

5.1.2 スピネルの非化学量論組成

スピネルは広い範囲で非化学量論組成を有する . MgO と Al_2O_3 のモル比を $1 : n$ とすれば , その化学式は $MgO \cdot nAl_2O_3$ と表せる . Fig. 5.1-4 に $MgO - Al_2O_3$ 系の状態図を示す . $n=1$ の場合を化学量論組成スピネルといい , $n \neq 1$ の場合を非化学量論組成スピネルという . スピネルはイオン結晶であるので , 結晶内で電気的中性を保つために , 2 個の Al^{3+} が 3 個の Mg^{2+} と置換し , 陽イオン位置に陽イオン空孔 V_C が 1 つ生成する . この置換は次式により示される .



陽イオン空孔を含めた $MgO \cdot nAl_2O_3$ スピネルを表す化学式は



と表される . 陽イオン空孔は無秩序に分布すると考えられている [5-5] が , アルミナ過剰のスピネルでは , 空孔は Mg^{2+} があつた T-site ではなく , O-site に生成されるという報告もある [5-6, 5-7] .

5.1.3 スピネルの中性子照射損傷

スピネルの中性子照射によるスウェリングは、比較的高い温度 ($> 500^{\circ}\text{C}$) で照射された場合、非常に小さいことが知られている [5-8-5-14]。Table 5.1-3 に中性子照射したスピネルのスウェリングを示す。スウェリング量は単結晶体よりも多結晶体の方が大きく、これは多結晶体の粒界に微細なボイドが偏在するためと考えられている [5-9]。スピネルの低スウェリング性は、その結晶構造が複雑で転位ループの形成が困難であることや、照射により生成される格子間原子が照射中に付近の陽イオン空孔や構造空孔と再結合し消滅するためと考えられ [5-17-5-22]、陽イオン配列の変化として確認されている [5-22-5-24]。

スピネルの非化学量論組成 ($\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) と中性子照射効果の関係については以下の研究報告がある。Parker らは、 $n=1, 1.1, 2$ の組成において、中性子照射 (2×10^{26} n/m^2 ($E>0.111$ MeV) at $407^{\circ}\text{C}, 542^{\circ}\text{C}$) 後に導入された転位ループを weak beam 法により観察した [5-20]。 $n=1, 1.1$ の組成ではバーガスベクトル $b=a/4\langle 110 \rangle \{110\}$ の、また $n=1.1, 2$ の組成では $b=a/6\langle 111 \rangle \{111\}$ の転位ループが観察された。

Soeda らは、 $n=1.0, 2.4$ の組成において、電子線照射 (1.6×10^{27} n/m^2 (900 keV) at 597°C) による陽イオン分布の変化を測定した [5-24]。 $n=1.0$ ではダメージエリアで陽イオンがよりランダムな配列となった。また、 $n=2.4$ の組成では照射後に Mg^{2+} の分布に変化は見られなかったが、 Al^{3+} の分布は T-site での比率が増加した。

Yano らは、 $n=1.00, 1.01, 1.10, 1.48$ の組成において、いくつかの照射条件による中性子照射および照射後アニール試験を行い、巨視的寸法と格子定数の変化を測定し、以下のことを報告している [5-12-5-14]。 200°C 以下の低温照射では、 n が大きいほど、照射後の巨視的寸法のスウェリングは大きくなった。また、試料のスウェリング等時アニールによりは、照射温度付近の 200°C から回復し、 1000°C までのアニールでスウェリングはほぼ完全に回復した (Figs. 5.1-4, 5.1-5)。一方、 $500 - 530^{\circ}\text{C}$ の中温域での照射では、 $n=1.00, 1.01$ の組成において照射後に試料の収縮と格子定数の減少が確認され、 $n=1.10, 1.48$ の組成では照射前後での寸法変化は見られなかった (Figs. 5.1-6, 5.1-7)。収縮が見られた試料の巨視的寸法および格子定数は、 700°C アニール後にステップ的に照射前の値までの回復を示している。このように、スピネルの非化学量論組成は、少なからず中性子照射効果に影響を及ぼしている。

Table 5.1-3: 中性子照射したスピネル (MgAl_2O_4) のスウェリング

結晶性* (入手元 †)	照射量 ($E > 0.1\text{MeV}$) [n/m ²]	照射温度 [°C]	スウェリング [%]	文献
SC (A)	2.8×10^{25}	742	0.1	[5-15]
SC (A)	8×10^{25}	652	0	[5-18]
SC (A)	2.2×10^{26}	412	0.05	[5-9]
SC (A)	2.2×10^{26}	542	-0.11	[5-9]
SC (A)	2.3×10^{26}	652	0	[5-18]
SC (A)	2.3×10^{26}	827	0	[5-18]
PC (B)	2.8×10^{25}	742	0.3	[5-15]
PC (D)	2×10^{26}	387	-0.316	[5-17]
PC (C)	2.1×10^{26}	157	0.8	[5-16]
PC (D)	2.2×10^{26}	407	-0.19	[5-9]
PC (E)	2.2×10^{26}	407	-0.39	[5-9]
PC (D)	2.2×10^{26}	542	-0.35	[5-9]
PC (E)	2.2×10^{26}	542	-0.31	[5-9]
PC (B)	2.3×10^{26}	652	0.2	[5-18]
PC (B)	2.3×10^{26}	827	1.6	[5-18]

* SC:Single Crystal, PC:Polycrystal

† A:Linde Division, B:Reaction sintered, C:American Lava

D:Ceradyne,Inc., E:Coors Porcelain

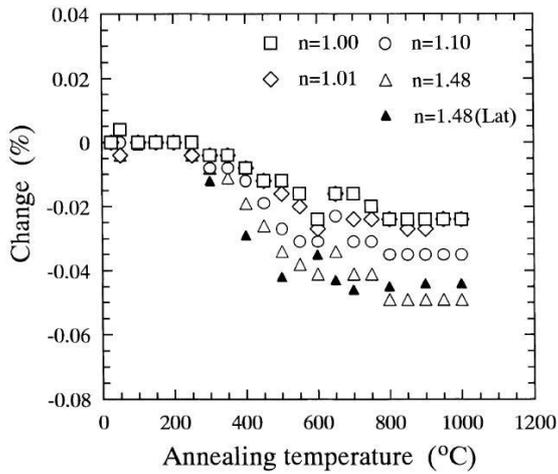


Fig. 5.1-4: MgO·nAl₂O₃ のアニールによるスウェリングの変化．中性子照射条件：3.8×10²³ n/m² at 170°C [5-14]

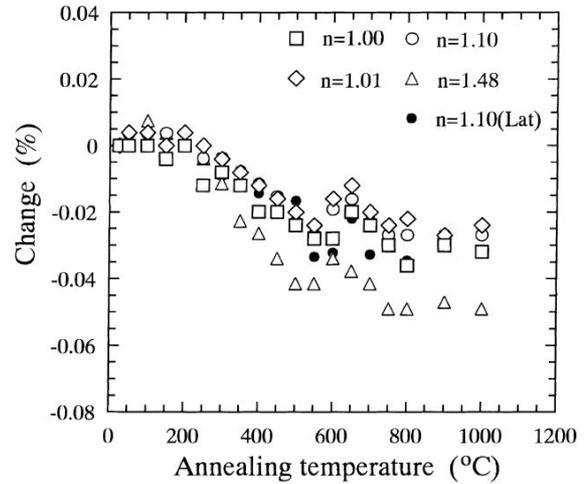


Fig. 5.1-5: MgO·nAl₂O₃ のアニールによるスウェリングの変化．中性子照射条件：5.7×10²³ n/m² at 190°C [5-14]

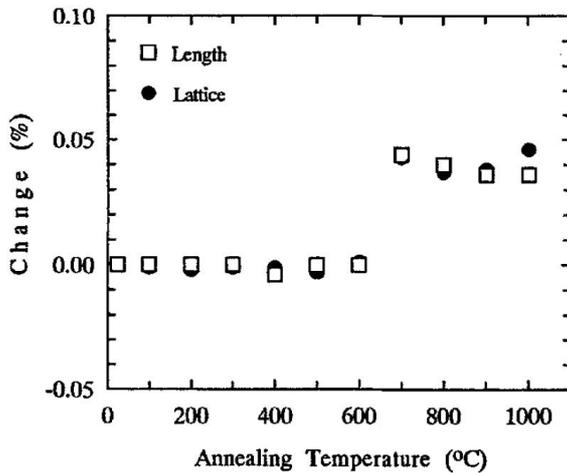


Fig. 5.1-6: MgO·nAl₂O₃(n=1.00) のアニールによるスウェリングの変化．中性子照射条件：2.3×10²⁴ n/m² at 500-530°C [5-13]

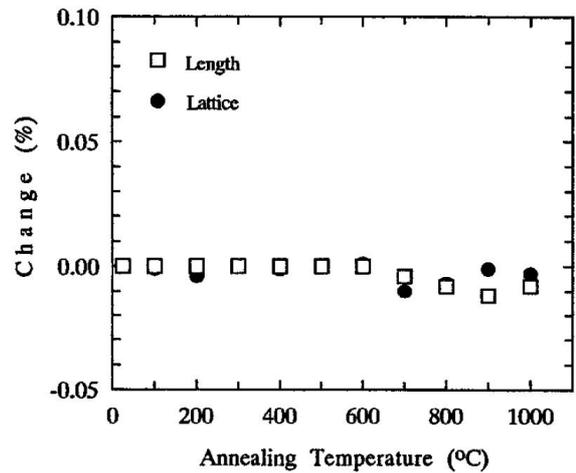


Fig. 5.1-7: MgO·nAl₂O₃(n=1.10) のアニールによるスウェリングの変化．中性子照射条件：2.3×10²⁴ n/m² at 500-530°C [5-13]

5.2 微構造観察

TEM 観察試料は、棒状試料から切り出して、イオンミリング法により作製した。棒状試料の一部は、以前に X 線回折測定などの他の実験に用いられ、短くなっているものもあった。試料が短すぎて低速カッターに設置が難しい場合は、樹脂で固めて長さを確保してから切り出した。

本研究で用いた照射試料は、先行して照射後の巨視的寸法および格子定数の測定が行われている [5-13]。これらの結果と共に、Table 5.2-1 に微構造観察および陽イオン分布を測定したスピネル試料 ($\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) の組成比と試料 ID を示す。なお、 $n=1.00$ の照射試料は他の測定ですべて使用され、残っていなかった。

Table 5.2-1: 本研究で用いたスピネル ($\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) 試料の中性子照射後の巨視的寸法変化と格子定数変化 [5-13]

Composition	Specimen ID	Macroscopic length change [%]	Lattice parameter change [%]
n=1.00	—	—	—
n=1.01	40	0.000	0.006
	44	-0.035	-0.046
n=1.10	78	0.000	0.000
n=1.48	113	0.008	-0.015

Neutron irradiation: 2.3×10^{24} n/m² (E>0.1 MeV) at 500 - 530 °C

5.2.1 照射試料：ID40

Fig. 5.2-1 に照射後の ID40 試料の TEM 像を示す。中性子照射によって少しザラついたコントラストが観察された。しかし、粒内はまだ透明感があり、菊池図形も観察された。菊池図形は結晶性のよい試料で明瞭に現れ、今回の照射条件では、試料のダメージは小さかったと考えられる。

Fig. 5.2-2 は、 $0g_{400}$ 回折での明視野像と暗視野像で、等厚干渉縞が観察される。クサビ形の試料では、二波励起条件下にて対物絞りをを用い透過波のみを選択して結像すると縞模様が見られ、試料厚さが消衰距離 (extinction distance: ξ) の整数倍 ($(n-1) \cdot \xi$)

, $n=1, 2, 3, \dots$) に相当する場所で明るく, その中間 ($(n-1) \cdot \xi + \xi/2$) では暗い像が現れる. 反射波のみを選択した暗視野像では等厚干渉縞の明暗が反転する.

消衰距離は結晶構造因子の逆数に比例し, スピネル {400} 面の二波励起条件では, 消衰距離はおよそ 80 nm となる. 試料厚さが 80 nm となる部分は, 明視野像にてエッジ部分の明線を 1 本目と数えて, 2 本目の明線になり, 測定は明視野にて明線 3 本目辺り (厚さ ~ 160 nm) までで行った.

測定は電子ビームを絞って行うため, 測定位置に電子線が集中する. 測定中の電子線の集中的な照射は, 位置の微調整に要する時間も含めると 5-10 分程度になり, これにより測定後に Fig. 5.3-4 のようなダメージ痕が観察された. そのため, 測定毎に位置を少しずつずらして, ダメージのない箇所を測定した.

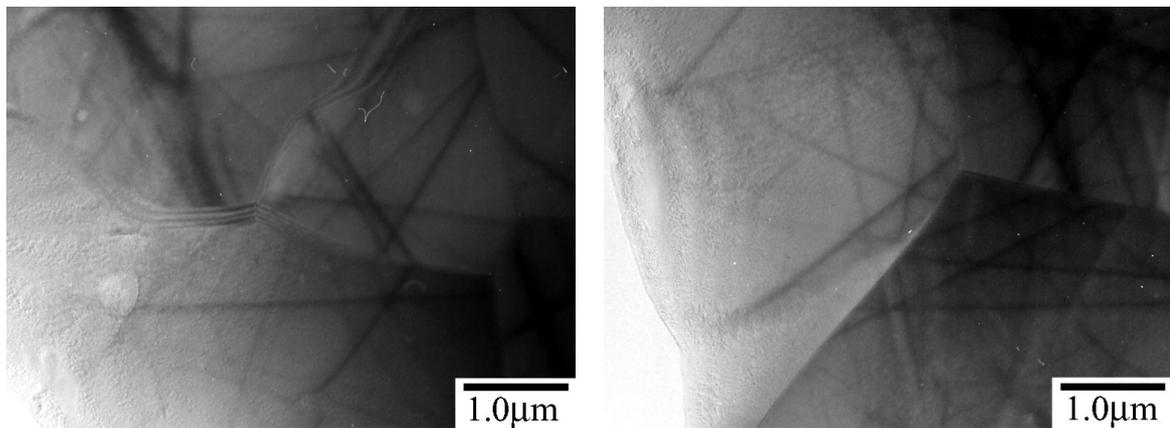


Fig. 5.2-1: 照射スピネル (ID40, $n=1.01$) の TEM 像 ($\times 6k$, 074R, 074L)

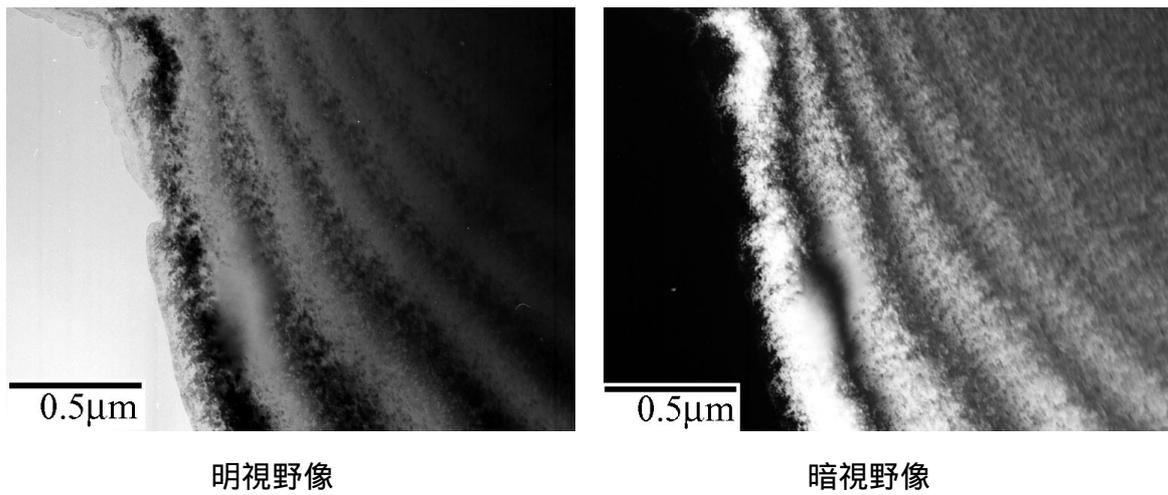


Fig. 5.2-2: $0g_{400}$ 励起条件で観察した等厚干渉縞 ($\times 30k$, 073L, 073R)

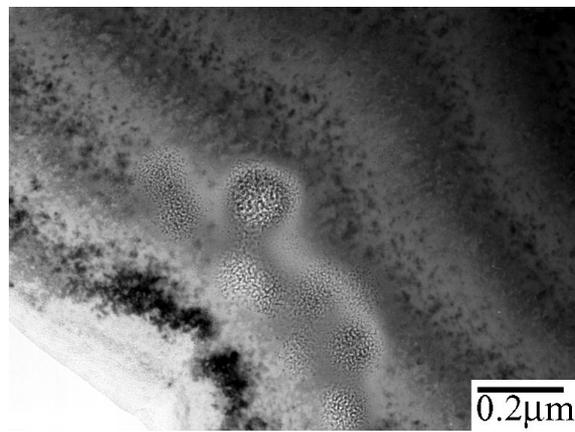


Fig. 5.2-3: EDS 分析によるダメージ痕 ($\times 50k$, 072L)

5.3 陽イオン分布測定

ALCHEMI 法によりスピネルの陽イオン分布を測定し、非化学量論組成による影響、中性子照射による影響およびアニールによる変化を調べた。陽イオン分布は、チャンネルリング条件、非チャンネルリング条件における Mg, Al 元素の特性 X 線強度の測定結果と式 (2.20) を用いて求める。式 (2.20) 中の $I_T^{(1)}/I$, $I_O^{(1)}/I$ を決定するために、まず基準とする鉍物スピネルの測定を行い、続いて未照射試料、照射試料を測定した。

5.3.1 鉍物スピネルの特性 X 線強度の測定

陽イオン分布測定の基準として用いる鉍物スピネルの特性 X 線強度を測定した。最初に電子のチャンネルリング効果を見るために、 $0g_{400}$ 励起から $4g_{400}$ 励起までの特性 X 線強度を測定した。Fig. 5.3-1 は、 $4g_{400}$ 励起（非チャンネルリング条件）での特性 X 線強度に対する Mg, Al 元素の相対強度である。測定には収束絞り #2 を用いた。 $0g_{400}$ 励起において、Mg 元素の特性 X 線強度は小さくなり、Al 元素の特性 X 線強度は大きくなった。逆に $2g_{400}$ 励起では、Mg 元素での強度が大きくなり、Al 元素では小さ

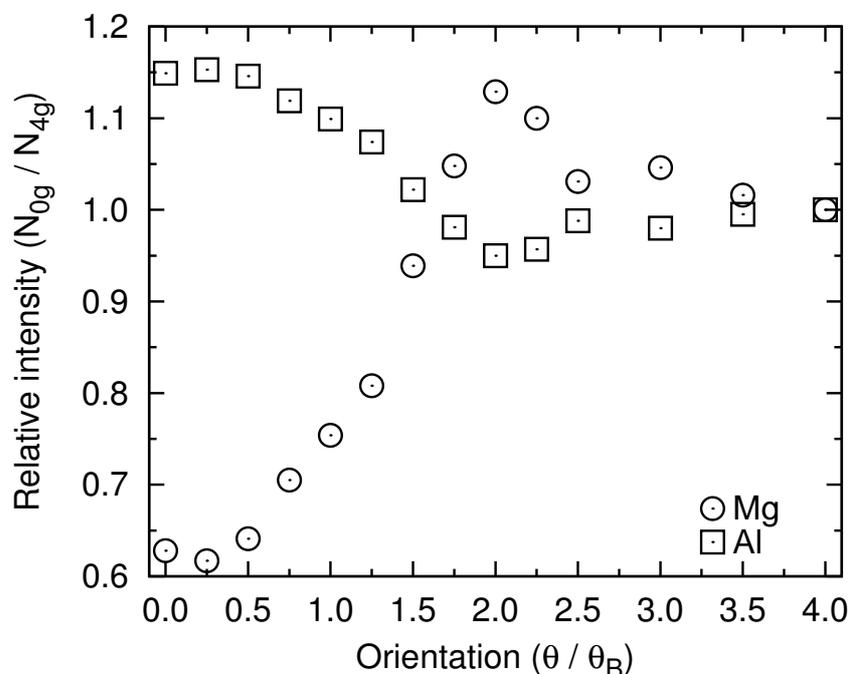


Fig. 5.3-1: 鉍物スピネル ($MgAl_2O_4$) のチャンネルリング効果による Mg, Al 元素の特性 X 線強度の変化 (収束絞り #2)

くなった．また， $2g_{400}$ 励起での変化は， $0g_{400}$ 励起での強度変化よりも小さく， $2g_{400}$ 励起以降での強度変化は徐々に減少していった．

電子のチャネリング効果は $0g_{400}$ 励起において最も大きく，相対強度は Mg 元素が 0.63 倍に，Al 元素が 1.15 倍になった． $P_{Mg}=0.946$ ， $P_{Al}=0.027$ の仮定のもと，相対強度から式 (2.20) において，

$$I_T^{(1)}/I = 0.597, \quad I_O^{(1)}/I = 1.164 \quad (5.4)$$

となる．

5.3.2 非化学量論組成スピネルの陽イオン分布

非化学量論組成スピネル ($MgO \cdot nAl_2O_3$: $n=1.00, 1.01, 1.10, 1.48$) の Mg および Al 元素の特性 X 線強度 $N^{(\eta)}$ は， $0g_{400}(\eta = 1)$ 励起および $4g_{400}(\eta = 2)$ 励起の 2 条件で測定し，各試料の相対強度 $N_{Mg}^{(1)}/N_{Mg}^{(2)}$ ， $N_{Al}^{(1)}/N_{Al}^{(2)}$ は Fig. 5.3-2 のとおりとなった．人工のスピネル ($n=1.00$) の相対強度は，鉱物スピネルの相対強度 ($0g_{400}$ 励起) と比較して

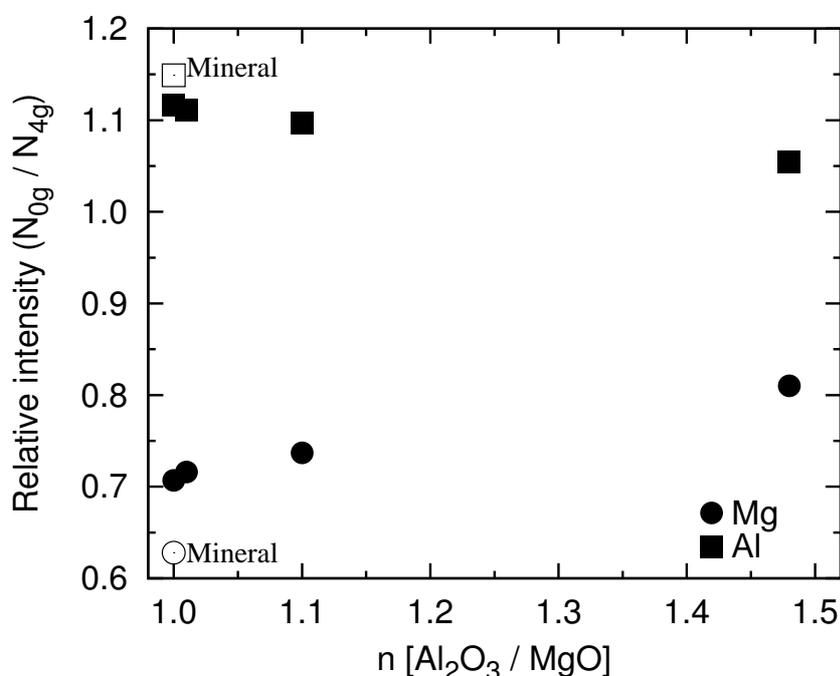


Fig. 5.3-2: 非化学量論組成スピネル ($MgO \cdot nAl_2O_3$: $n=1.00, 1.01, 1.10, 1.48$) の Mg, Al 元素の特性 X 線の相対強度 (収束絞り #2)

小さい．これは Mg^{2+} イオンと Al^{3+} イオンの位置が交換され，チャンネリング効果が相殺されたためと考えられる．相対強度は n が大きい組成ほど減少し，陽イオンの交換数は増加して配列がより不規則となることがわかる．

各試料の相対強度と式 (2.20) および式 (5.4) より陽イオン占有率を求め，Fig. 5.3-3 に示す．占有率は Mg^{2+} イオンが T-site， Al^{3+} イオンが O-site での値で，それぞれ式 (2.20) 中の P_{Mg} と $(1-P_{Al})$ にあたる．占有率にイオン数を乗ずると，それぞれのサイトにある Mg^{2+} ， Al^{3+} イオン数が求まる．ただし，ここでいうサイトには構造空孔も含んでいる．スピネルの結晶構造を [001] 方向から結晶をながめると，T-site と O-site は別々の面上に存在する．T-site は，ワイコフ位置 8a (Mg^{2+} イオン位置) 8b, 48f (構造空孔) に分類されるが，本測定でこれらは区別できない．O-site のワイコフ位置 16c (構造空孔) と 16d も同様である．そのため，各サイトの占有は，最初に 8a または 16d に配置され，満席である場合に構造空孔 (8b, 16c, 48f) を占めると仮定した．

T-site と O-site の単位格子あたりの Mg^{2+} ， Al^{3+} イオンの数を Table 5.3-1 に示す． n の増加とともに T-site での Mg^{2+} イオン，O-site での Al^{3+} イオンの数が減少し，陽イオン配列が不規則となった．単位格子中の Al^{3+} イオン数は n とともに増加するが，逆

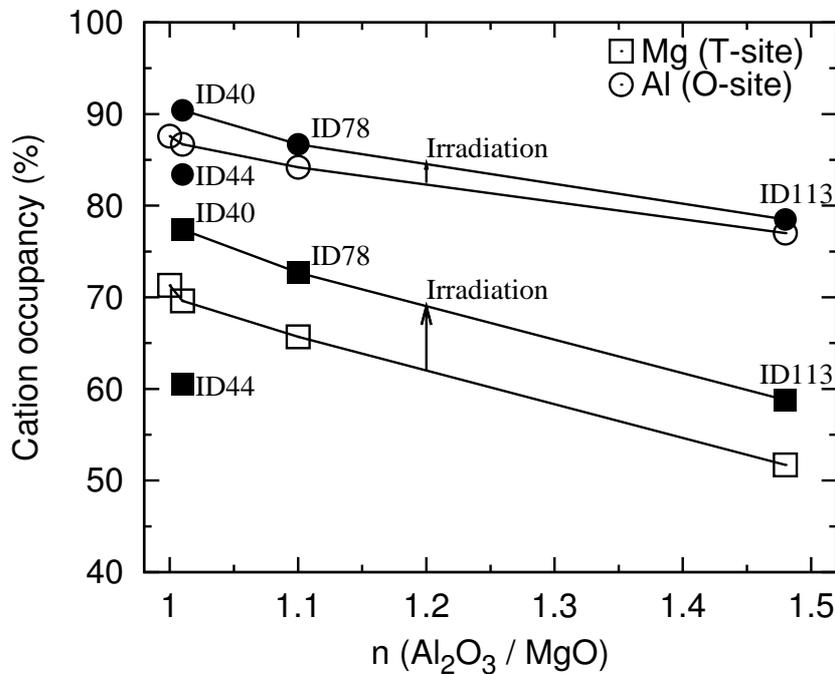


Fig. 5.3-3: 照射前と照射後の陽イオン占有率

Table 5.3-1: MgO·nAl₂O₃(未照射) 単位格子内の Mg²⁺, Al³⁺ イオン数および Vacancy の数

n		T-site(8)	O-site(16)	Total
1.00	Mg	5.70	2.30	8.00
	Al	1.98	14.02	16.00
	Vacancy	0.32	-0.32	0.00
1.01	Mg	5.52	2.42	7.94
	Al	2.12	13.92	16.04
	Vacancy	0.36	-0.34	0.02
1.10	Mg	4.88	2.56	7.44
	Al	2.57	13.80	16.37
	Vacancy	0.55	-0.36	0.19
1.48	Mg	3.04	2.84	5.88
	Al	3.99	13.80	17.41
	Vacancy	0.97	-0.26	0.71

に O-site での Al³⁺ イオン数は徐々に減少している．また，単位格子中の Mg²⁺ イオン数は減少するが，O-site での Mg²⁺ イオン数は増加，T-site では減少している．このように n が大きくなると，陽イオンはランダムスピネルの配列に近づく．

T-site のサイズは Mg²⁺ のイオン半径に対して小さく，Mg²⁺ イオンが入ることで T-site は広がるはずで (Fig. 5.1-2)，T-site の 8a 位置が等方的に (O²⁻ が <111> 方向に) 広がった場合を考えると，8a と頂点を共有する 8b はその分小さくなる．8a は Mg²⁺ イオンが入れる大きさに広がっているため，その分小さくなった 8b は陽イオンが入るには狭い．8a の拡がりの上限は，8b の四面体を構成する O²⁻ イオンが接触するまでと考えられる．また，8a 四面体の空間は，式 (5.3) から格子定数によっても増減する．パラメータ n が増加すると格子定数は減少する [5-25]．これにより 8a の拡がりは小さくなり，T-site にある陽イオンの平均半径が小さくなる，すなわち Mg²⁺ イオンの割合が減少すると考えられる．

各サイトのイオン数が決まると，残った席が陽イオン空孔の数となる．Table 5.3-1 から，空孔は T-site に集中しており，T-site の平均サイズは減少していると思われる．

一方，O-site の空孔数は負の値となった．これは，16d の席数以上に陽イオンが O-site にあり，陽イオンが構造空孔である 16c の位置を占めることを示している．

5.3.3 中性子照射による陽イオン分布の変化

中性子照射後（照射条件は Table 2.2-2）の非化学量論組成スピネル（ID40, ID44, ID78, ID113）の Mg, Al 元素の特性 X 線強度を $0g_{400}$ および $4g_{400}$ 励起条件にて測定した．各試料の相対強度 $N_{Mg}^{(1)}/N_{Mg}^{(2)}$, $N_{Al}^{(1)}/N_{Al}^{(2)}$ を Fig. 5.3-4 に示す．ID44 を除く 3 試料では，Mg, Al 元素とも n の増加とともに相対強度の変化が小さくなり，未照射試料と同じの傾向となった．

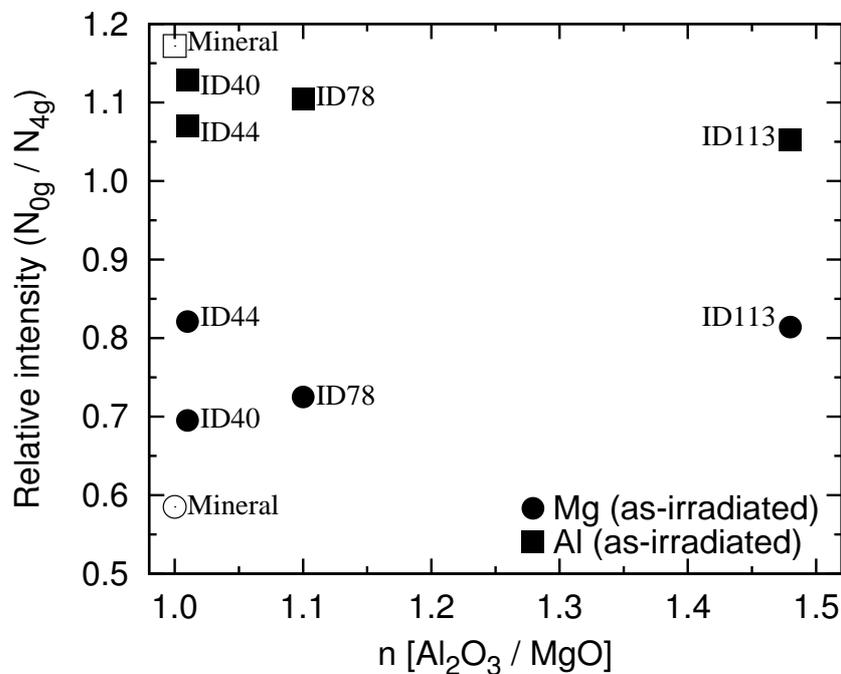


Fig. 5.3-4: 中性子照射後の非化学量論組成スピネル（ $MgO \cdot nAl_2O_3$: $n=1.00, 1.01, 1.10, 1.48$ ）の Mg, Al 元素の特性 X 線の相対強度（収束絞り #3）

なお，照射試料の特性 X 線の測定には収束絞り #3 を用いた（未照射試料の測定に用いた収束絞り #2 は汚れにより使用できなかった）．#3 の方が絞り径が小さく電子線の平行性が良くなるため，チャンネリング効果が大きい．Fig. 5.3-4 の鉱物スピネルの相対強度変化（#3 使用）は Mg 元素が 0.59，Al 元素が 1.17 であり，収束絞り #2 を使用した Fig. 5.3-2 の値（Mg 元素が 0.63，Al 元素が 1.15）と比べて若干大きい（鉱

物スピネルは占有率計算のために両方の収束絞りでしている)。

相対強度から求めた各試料の陽イオン占有率を Fig. 5.3-3 に示す。ID44 以外の試料では、中性子照射後に陽イオン配列の規則性が増した。単位格子あたりの照射スピネルの T-site と O-site の Mg^{2+} , Al^{3+} イオンおよび空孔の数を Table 5.3-2 に示す。ID40, ID78, ID113 試料では、照射後に T-site の Mg^{2+} イオン数および O-site の Al^{3+} イオン数は増加した。照射によりはじき出された陽イオンが本来位置するサイトに優先的に再配列したと考えられる。T-site に集中していた陽イオン空孔数は中性子照射後に減少しており、はじき出された陽イオンが T-site の陽イオン空孔と再結合している。これらの傾向は、Soeda らの報告とよく一致している [5-24]。

ID44 試料の陽イオン分布は、照射前と比較してランダムになり、T-site の陽イオン空孔数は増加した。また、過去の研究から ID44 試料の格子定数が照射後に減少したことが確認されている [5-13]。陽イオン分布が不規則（交換パラメータ x の増加）になると格子定数は減少することが報告されており [5-26-5-28]、ID44 試料の結果もこれらの報告と一致する。また、ID44 試料では、T-site の Mg^{2+} イオン数が少なくなっている。

Table 5.3-2: $MgO \cdot nAl_2O_3$ (照射) 単位格子内の Mg^{2+} , Al^{3+} イオン数および Vacancy の数

ID		T-site(8)	O-site(16)	Total
40	Mg	6.15	1.79	7.94
	(n=1.01) Al	1.53	14.51	16.04
	Vacancy	0.32	-0.30	0.02
44	Mg	4.80	3.14	7.94
	(n=1.01) Al	2.66	13.38	16.04
	Vacancy	0.54	-0.52	0.02
78	Mg	5.41	2.03	7.44
	(n=1.10) Al	2.18	14.19	16.37
	Vacancy	0.41	-0.22	0.19
113	Mg	3.46	2.42	5.88
	(n=1.48) Al	3.74	13.67	17.41
	Vacancy	0.80	-0.09	0.71

るため、照射後の T-site の拡がりは減少していると推測される。

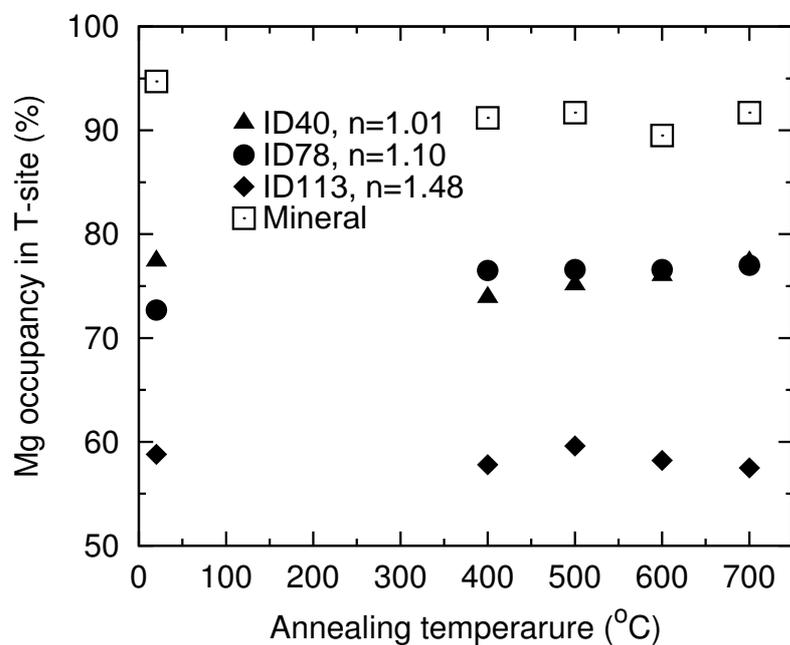
5.3.4 照射後の等時アニールによる陽イオン分布の変化

鉱物スピネルと各照射試料を 400~700°C または 400~800°C まで 100°C 間隔で等時アニールした。アニール条件は Table 2.6-1 のとおりである。鉱物スピネルと ID40 ($n=1.01$), ID78 ($n=1.10$), ID133 ($n=1.48$) 照射試料の T-site での Mg^{2+} イオンの占有率とアニール温度の関係を Fig. 5.3-5(a) に示す。同様に、O-site での Al^{3+} イオンの占有率とアニール温度の関係を Fig. 5.3-3(b) に示す。700°C までのアニールで各試料の陽イオン分布に変化は見られなかった。

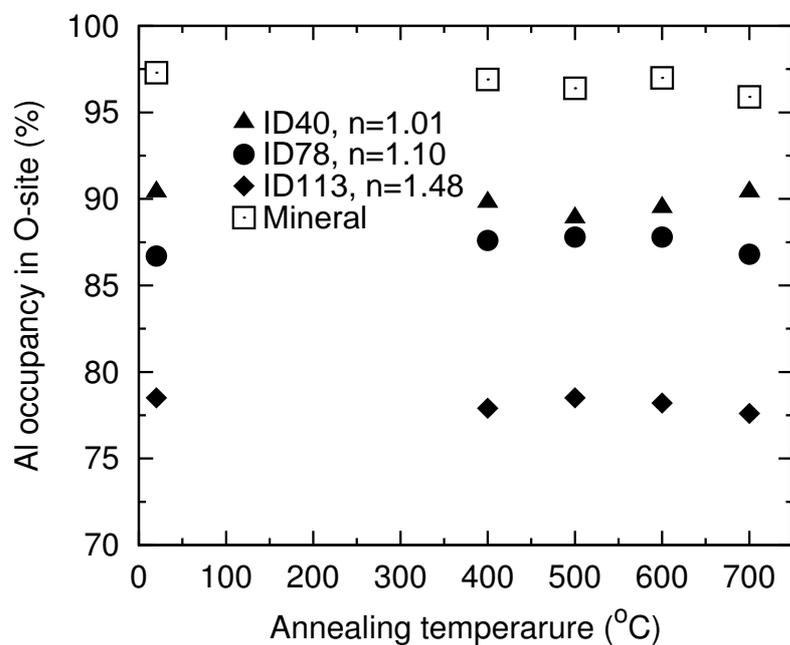
Fig. 5.3-6 は、ID44 試料のアニールによる陽イオン分布の変化である。アニール温度 600°C までは、 Mg^{2+} , Al^{3+} イオンのサイト占有率に変化はなく、700°C アニール後にステップ的に回復してほぼ照射前の値まで戻った。Table 5.3-3 にアニールによる ID44 試料の単位格子中での T-site と O-site の Mg^{2+} , Al^{3+} イオンおよび空孔の数の変化を示す。700°C アニール後の陽イオン分布はほぼ照射前の値にまで回復した。 $MgAl_2O_4$ の order-disorder 転移温度は 650-700°C にあり [5-26]、order-disorder によって陽イオン分布が回復した可能性がある。

ID44 試料の巨視的寸法および格子定数は、650°C のアニール後にステップ的に照射前の値まで回復している [5-13]。また、ID40, ID78, ID113 試料では巨視的寸法、格子定数ともにアニールによる変化は見られなかった。これらの変化は、今回測定した陽イオン分布の変化と一致しており、巨視的寸法と格子定数変化がスピネル結晶中の陽イオン分布と直接に関係していることが明らかになった。

本研究において測定に用いた試料は、すべて同時に同条件の元で中性子照射された。そのため、なぜ ID44 試料の陽イオン分布のみがランダムになる方向に変化したのかが疑問として残る。ひとつの可能性として各試料の実際の照射温度が考えられる。照射条件の公称温度は 500-530°C であるが、これは order-disorder 転位温度とそれほど大きく離れていない。局所的に照射中の温度変動を影響を受けた可能性が考えられる。また、低温で照射されたスピネルの巨視的寸法もアニール温度 650°C 付近で特徴的な挙動を示している (Figs. 5.1-4, 5.1-5)。order-disorder の影響を理解するためにも、これら低温照射の試料についてアニールによる陽イオン分布変化を測定が望まれる。



(a) T-site での Mg^{2+} イオンの占有率



(b) O-site での Al^{3+} イオンの占有率

Fig. 5.3-5: 鉍物スピネルと ID40 (n=1.01), ID78 (n=1.10), ID133 (n=1.48) 照射スピネルのアニールによる陽イオン分布の変化

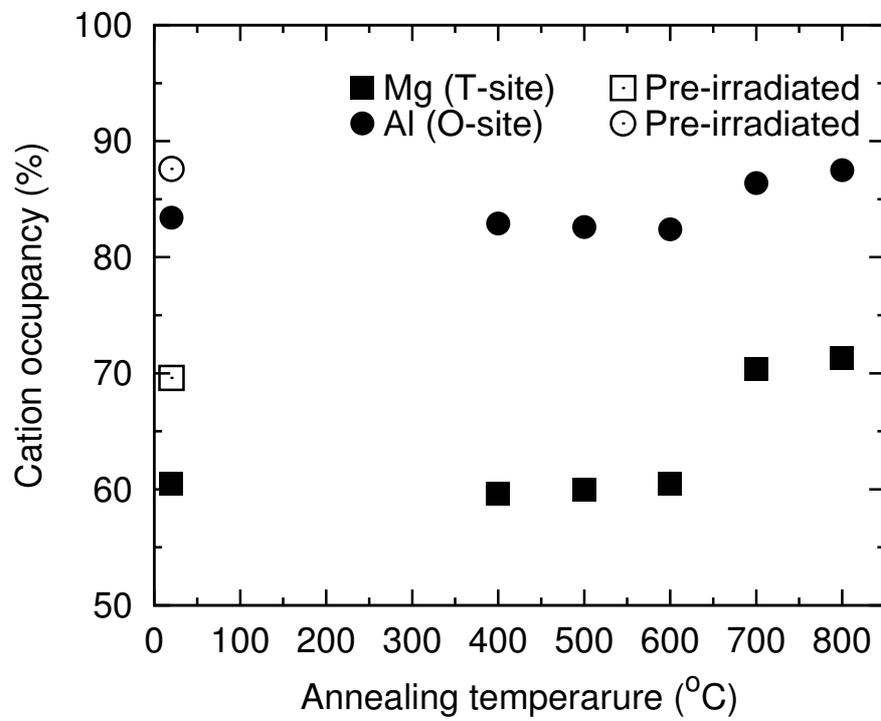


Fig. 5.3-6: ID44 (n=1.01) 照射スピネルのアニールによる陽イオン分布の変化

Table 5.3-3: 等時アニールによる $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (ID44:n=1.01) 単位格子内の Mg^{2+} , Al^{3+} イオン数および Vacancy の数の変化

Anneal Temp()		T-site(8)	O-site(16)	Total
20	Mg	4.80	3.14	7.94
	Al	2.66	13.38	16.04
	Vacancy	0.54	-0.52	0.02
400	Mg	4.73	3.21	7.94
	Al	2.74	13.30	16.04
	Vacancy	0.53	-0.51	0.02
500	Mg	4.77	3.17	7.94
	Al	2.79	13.25	16.04
	Vacancy	0.44	-0.42	0.02
600	Mg	4.80	3.14	7.94
	Al	2.82	13.22	16.04
	Vacancy	0.38	-0.36	0.02
700	Mg	5.59	2.35	7.94
	Al	2.19	13.85	16.04
	Vacancy	0.22	-0.20	0.02
800	Mg	5.66	2.28	7.94
	Al	2.01	14.03	16.04
	Vacancy	0.33	-0.31	0.02

5.4 MgAl₂O₄ 欠陥モデルの第一原理計算による状態解析

5.4.1 欠陥モデルの作成

スピネルの点欠陥モデルの計算は、セルサイズを単位格子として約 ~1.5 週間程度と長い時間を要したため、 $2 \times 2 \times 2$ 以上のスーパーセルは用いなかった。スピネルの計算時間が単位格子を用いても長かった理由には、 β -SiC とくらべて単位格子が大きいことと、 O^{2-} の原子座標が理想的な位置からずれていることが考えられる。このため、最初に完全結晶を構造最適化し、これをベースとして欠陥モデルを作成すれば、計算時間がある程度短縮する可能性はある。

スピネルの完全結晶モデルは、化学量論組成 ($n=1$)、理想的な陽イオン配列 ($x=0$) の条件で作成した。欠陥モデルは、 Mg^{2+} と Al^{3+} と交換したモデル、つまり交換パラメータ x を変化させたモデルと、 Mg^{2+} または Al^{3+} をワイコフ位置 16c (八面体構造空孔) に配置したモデルを作成した。Table 5.4-1 は計算したモデルのリストである。それぞれの欠陥モデルは、ターゲット間の距離によっていくつかの組合せが考えられる。

Table 5.4-1: スピネルの計算モデル (作成時)

Defect type	Model	Distance of targets [nm]
完全結晶	UC	—
$Mg^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+}$	UC1	0.3353
	UC2	0.5253
$Mg^{2+} \rightarrow 16c$	UC3	0.1751
	UC4	0.4407
$Al^{3+} \rightarrow 16c$	UC5	0.2859
	UC6	0.4044
	UC7	0.4953
	UC8	0.7004

まず、 Mg^{2+} と Al^{3+} と交換したモデルについて詳記する。 Mg^{2+} と Al^{3+} の互いの位置を 1 つ交換した場合のセル中の組成式は、



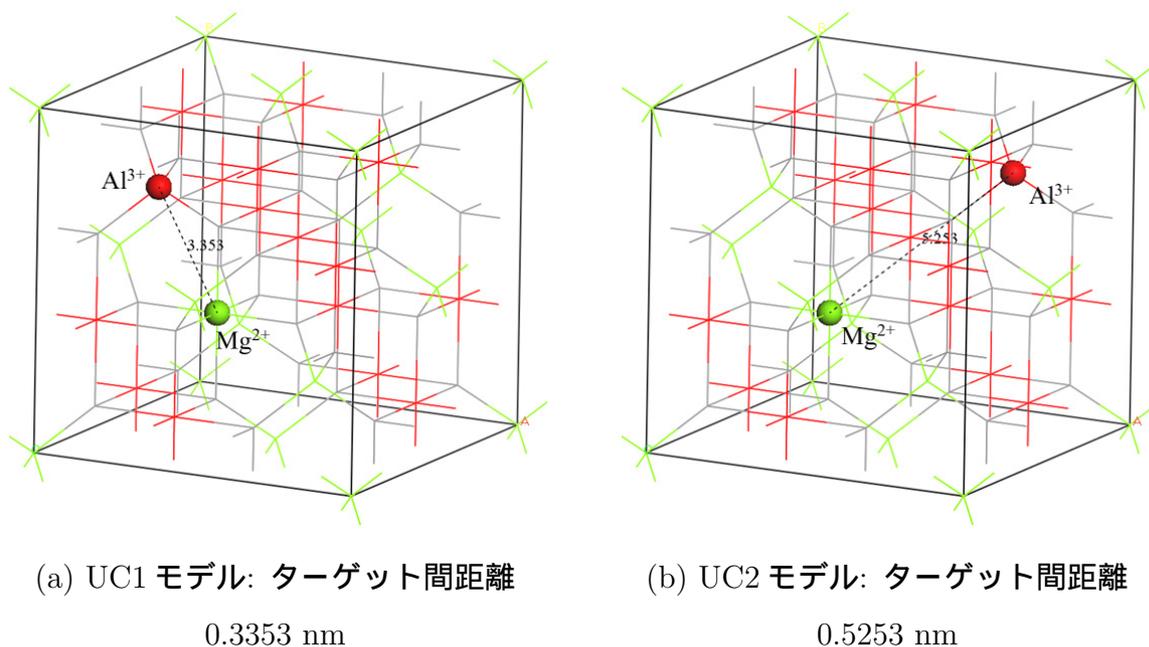
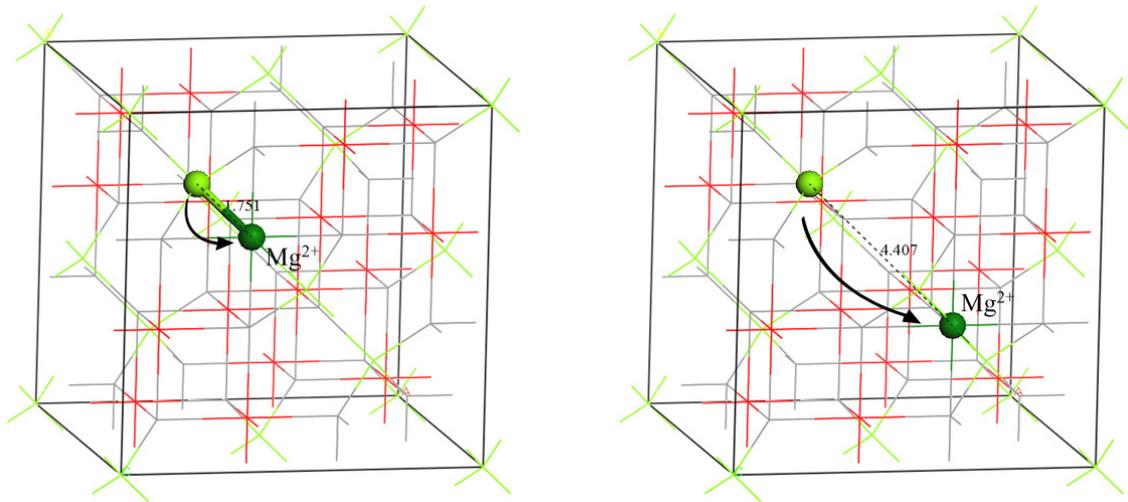


Fig. 5.4-1: Mg^{2+} と Al^{3+} と交換したモデルと両イオンの位置関係 (構造最適化前)

となり, $x=0.125$ である. ここで () 内は T-site (8a) に, [] 内は O-site (16d) にある陽イオンを示している. この交換で陽イオンの組合せは2通りあり, Fig. 5.4-1 に示す. ひとつは, O^{2-} イオンとの結合を挟んで隣り合った陽イオンの組合せである (Fig. 5.4-1(a)). これは最も近くにある Mg^{2+} と Al^{3+} の組合せで, ターゲット間距離は 0.3353 nm である (構造最適化前). もうひとつも, O^{2-} イオンを挟んでいるが, これは陽イオンの $\langle 111 \rangle$ 方向にある O^{2-} イオンを挟んだ組合せである. 結晶構造で確認すると, 隣り合うと言うほど近くではなく Mg^{2+} と Al^{3+} のターゲット間距離は 0.5253 nm である (Fig. 5.4-1(b)). 他にももっと離れたペアが考えられそうであるが, 単位格子を計算セルとした周期的境界条件の下では, どのペアを選んでも上記のどちらかに分類される.

次に, 陽イオンをワイコフ位置 16c (八面体構造空孔) に配置した欠陥モデルを作成した. このモデルでは, Mg^{2+} イオンまたは Al^{3+} イオンどちらか1個を 16c に配置し, 移動した陽イオンの場所は空孔となる.

Mg^{2+} イオンと 16c の組合せは2通り考えられる (Fig. 5.4-2). Fig. 5.4-2(a) は, Mg^{2+} イオンと第1近接にある 16c との組合せである (4ヶ所). Fig. 5.4-2(b) は, Mg^{2+} イオンと第2近接にある 16c との組合せである. ターゲットとした Mg^{2+} イオンと隣り合う Mg^{2+} イオンは4個あり, これを A とする. A と隣り合う Mg^{2+} イオンはターゲットを除くと3個であり, これを B とする. この AB 間の 16c との組合せとなり, $4 \times 3 = 12$



(a) UC3 モデル: ターゲット間の距離
0.1751 nm

(b) UC4 モデル: ターゲット間の距離
0.4407 nm

Fig. 5.4-2: Mg²⁺ イオンを 16c (八面体構造空孔) に配置した欠陥モデル (構造最適化前)

ヶ所ある。16c は全部で 16ヶ所であるから、Mg²⁺ イオンと 16c の組合せは 2 通りとなる。

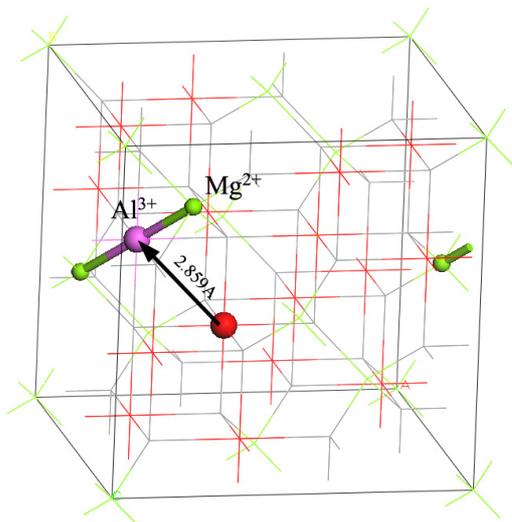
Al³⁺ イオンと 16c の組合せは 4 通りある (Fig. 5.4-3)。Fig. 5.4-3(a) は第 1 近接の組合せで、ターゲットの Al³⁺ イオンから <110> 方向にある 16c との組合せである (6ヶ所)。Fig. 5.4-3(b) に示す 16c は、ターゲットと結合していた O²⁻ イオンの向こう側で、<100> 方向にある (3ヶ所)。周期的境界条件から、[100] と $\bar{1}00$ 方向どちらも同じ位置にたどり着くため 3ヶ所となる。Fig. 5.4-3(c) に示す組合せは、少し複雑な位置関係となる。ターゲットは 6 個の O²⁻ イオンと結合しており、この O²⁻ イオンを C とする。C はターゲットを含む 3 個の Al³⁺ イオンおよび 1 個の Mg²⁺ イオンと結合しており、この Mg²⁺ イオンを D とするとき、CD 方向の延長に 16c がある (6ヶ所)。Fig. 5.4-3(d) の 16c は、ターゲットから “ [111] ” 方向にある。ターゲットを中心として結晶格子を <111> 方向から見るときの軸は 3 通りあるが、Mg²⁺、Al³⁺ イオンが軸上で重なる方向は 1 つのみで、これを [111] と記した。この方向ではイオンと構造空孔の並びが、



の周期で繰り返される。この最初の Mg²⁺ と最後の Mg²⁺ の間が 16c 位置である (1ヶ所)。

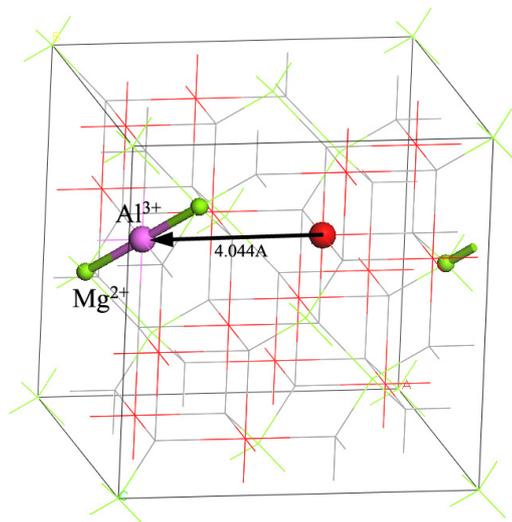
なお、構造空孔は四面体構造空孔 (8b および 48f) もあるが、5.3 節の陽イオン分布

の測定結果から四面体構造空孔へは位置しないと考えられたため，こちらのモデルは計算していない．



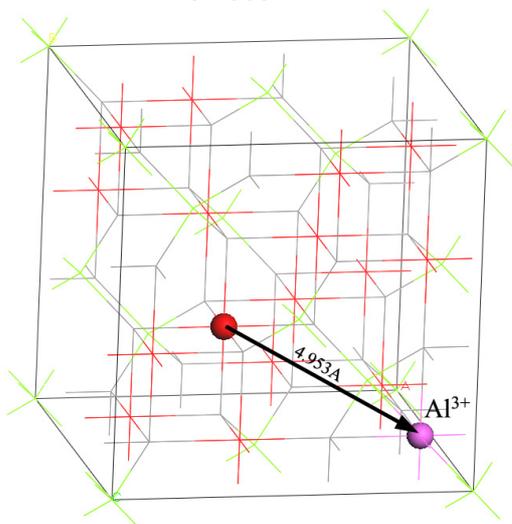
(a) UC5 モデル: ターゲット間の距離

0.2859 nm



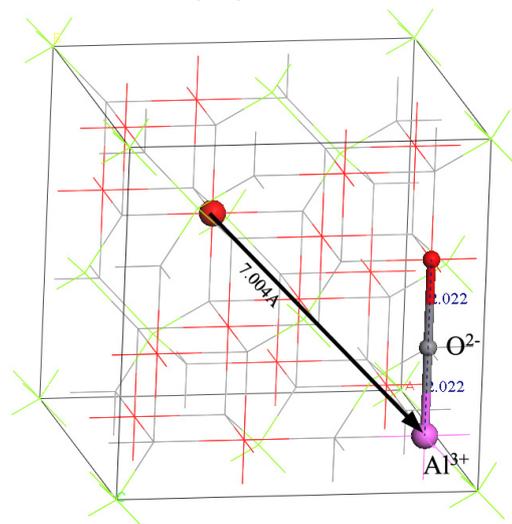
(b) UC6 モデル: ターゲット間の距離

0.4044 nm



(c) UC7 モデル: ターゲット間の距離

0.4953 nm



(d) UC8 モデル: ターゲット間の距離

0.7004 nm

Fig. 5.4-3: Al³⁺ イオンを 16c (八面体構造空孔) に配置した欠陥モデル (構造最適化前)

5.4.2 計算条件

スピネルの計算条件は β -SiCの計算条件と基本的に同じであるが、Mg原子の汎関数はPBE型が用意されていなかったため、PW91型を用いた。Table 5.4-2にスピネルの計算条件を示す。

Table 5.4-2: スピネルの計算条件

計算方法	: 密度汎関数法 (DFT)
交換相関項の汎関数	: 一般化勾配近似 (O, Al: GGA-PBE, Mg: GGA-PW91)
擬ポテンシャル	: Ultrasoft 型
カットオフエネルギー	: 370 eV
構造緩和	: あり
収束条件	: $< 1.0 \times 10^{-5}$ eV
周期境界条件	: あり

5.4.3 欠陥モデルの構造最適化

5.4.3.1 完全結晶モデル

構造最適化後の完全結晶モデルは、格子定数が 0.82062 nm となり、実験値 (0.80875 nm) と比べて約 1.5 % ほど大きい値となった。一般化勾配近似による計算では、格子定数は ~2 % 程度大きく見積もられる [5-29] のため、計算値は妥当な範囲にあると考えられる。Fig. 5.4-4 は、構造最適化後の完全結晶モデルである。O²⁻ イオンが移動しており、その位置を示すパラメータ u は 0.3892 で、過去の報告値 (0.388~0.395 [5-1, 5-2]) とよく一致した。また、Mg²⁺ - Al³⁺ 間の距離は、0.3402 nm と 0.5330 nm となった。

5.4.3.2 Mg²⁺ ⇌ Al³⁺ 交換モデル

構造最適化後の Mg²⁺ と Al³⁺ を交換したモデルを Fig. 5.4-5 に示す。交換した陽イオン間の距離は、完全結晶モデルでの陽イオン間の距離と比較してわずかに増加した。どちらのモデルにおいても全体の陽イオンの位置はほとんど変化なく、陽イオンの交換による影響は小さい。

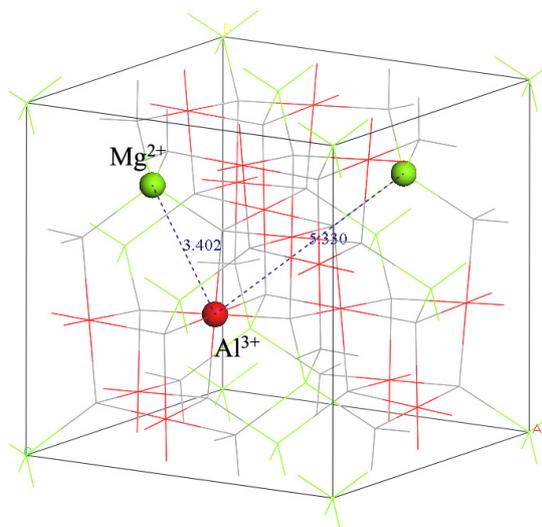
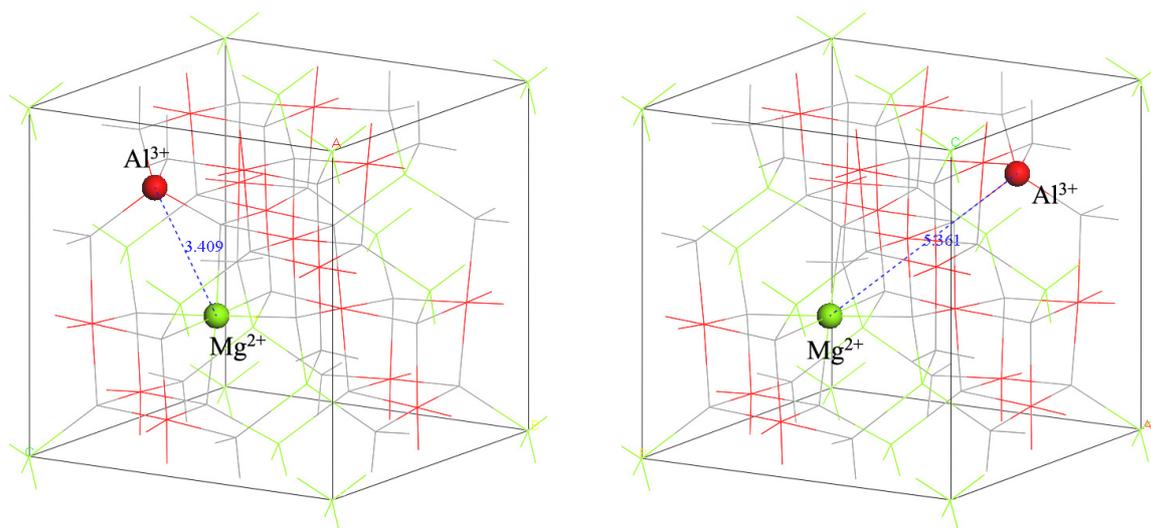


Fig. 5.4-4: UC モデル: 構造最適化後の完全結晶モデル . 格子定数 0.82062 nm



(a) UC1 モデル: 格子定数 0.82059 nm,
ターゲット間距離 0.3409 nm

(b) UC2 モデル: 格子定数 0.82095 nm,
ターゲット間距離 0.5361 nm

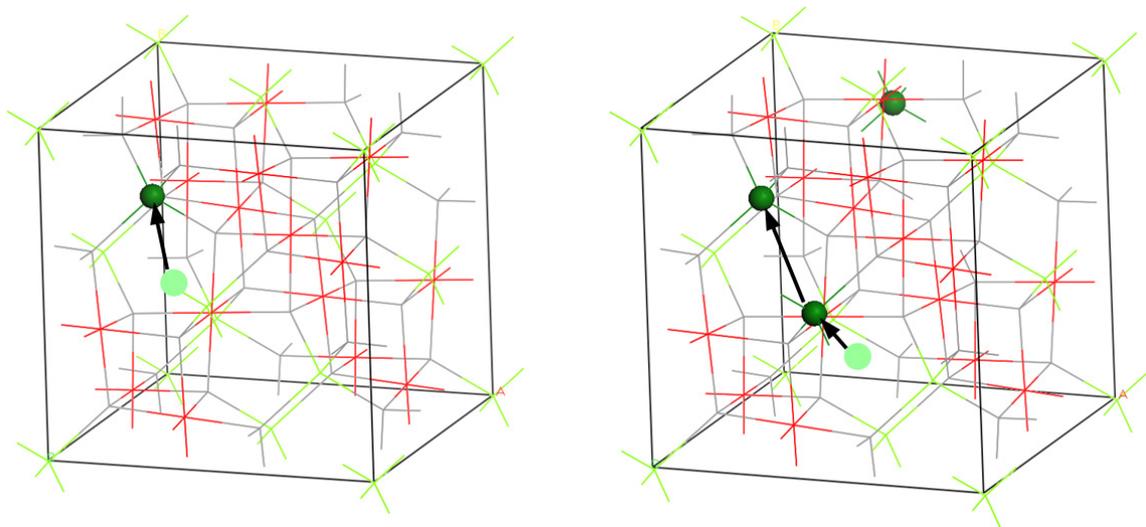
Fig. 5.4-5: Mg^{2+} と Al^{3+} を交換したモデルと両陽イオンの位置関係 (構造最適化後)

5.4.3.3 $Mg^{2+} \rightarrow 16c$ 欠陥モデル

Mg^{2+} イオンを 16c 位置 (八面体構造空孔) に移動した欠陥モデルの構造最適化計算の結果を Fig. 5.4-6 に示す . 欠陥モデルは構造最適化により , ほぼ完全結晶モデルの配列に戻った . ターゲット間の距離に近い UC3 モデルでは , 16c に配置した Mg^{2+} イオンが元の位置に戻り (Fig. 5.4-6(a)) , ターゲット間に別の Mg^{2+} イオンを挟む UC4 モデルでは , 16c に配置した Mg^{2+} イオンが間にある Mg^{2+} イオンを格子位置から押し出

し、その Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔と再結合した Fig. 5.4-6(b) .

このように、16c にある Mg^{2+} イオンと陽イオン空孔が隣り合っていないくても、それらの間にある Mg^{2+} イオンとともにスライドして元のイオン配置に戻り、八面体構造空孔は Mg^{2+} イオンにとって安定な位置ではないことがわかった .



(a) UC3 モデル: 格子定数 0.82047 nm (b) UC4 モデル: 格子定数 0.82048 nm

Fig. 5.4-6: Mg^{2+} イオンを 16c (八面体構造空孔) に配置した欠陥モデル (構造最適化後) . 薄緑が Mg^{2+} イオンを配置した場所 . 構造緩和により Mg^{2+} イオンが移動し、完全結晶モデルと同じ配置に戻った .

5.4.3.4 $Al^{3+} \rightarrow 16c$ 欠陥モデル

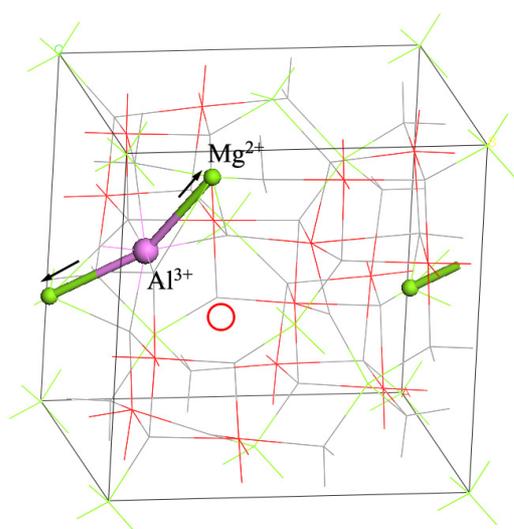
Al^{3+} イオンを 16c 位置 (八面体構造空孔) に移動した欠陥モデルの構造最適化計算の結果を Fig. 5.4-7 に示す . 欠陥イオンの Al^{3+} の位置は、構造最適化によってあまり変化せず、Fig. 5.4-7(a), (b) では、周囲の Mg^{2+} イオンが格子位置から押し出されている (矢印の方向) . Al^{3+} イオンと Mg^{2+} イオンが距離をとることは静電的な斥力によるものと考えられるが、この場合に欠陥イオンの Al^{3+} ではなく格子位置にある Mg^{2+} イオンが移動している . UC5 モデルおよび UC6 モデルのセルの左外と右内にある Mg^{2+} イオンは周期的境界条件 (PBC) から同一のものである .

UC5 モデルでは、 Mg^{2+} イオンがおよそ 16c の位置まで移動している . この Mg^{2+} イオンと陽イオン空孔の間に O^{2-} イオンがある .

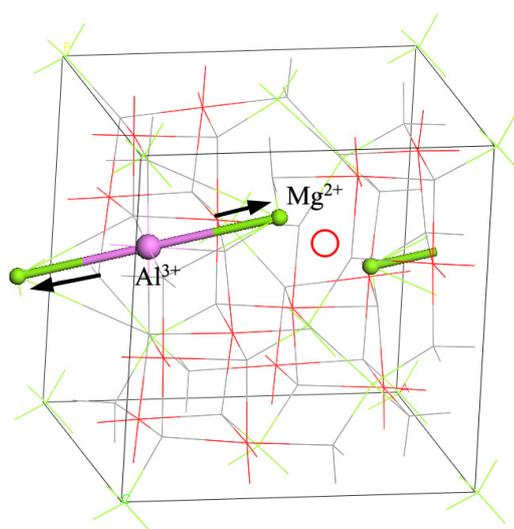
UC6 モデルでは欠陥の Al^{3+} イオン右側の Mg^{2+} イオンは移動して、陽イオン空孔に近づいている . しかし、左側の Mg^{2+} イオンも周期的境界条件より、この陽イオン空孔

に近づいている．本来，左側の Mg^{2+} イオンは陽イオン空孔から離れる方向に移動するはずである．しかし，PBCにより左側の Mg^{2+} イオンも陽イオン空孔に近づき，静電的な斥力によって右側へ移動した Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔と結合しなかった可能性がある．

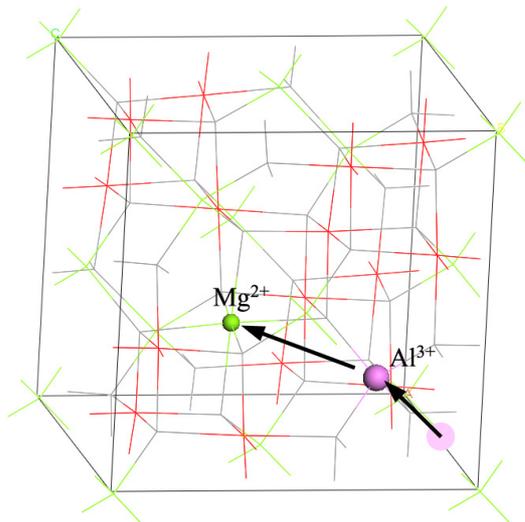
移動した Mg^{2+} イオンは，紙面左右方向に移動していることから，この方向にセルを



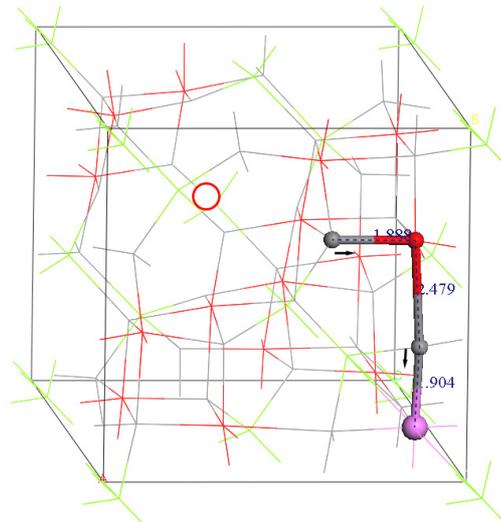
(a) UC5 モデル: 格子定数 0.82558 nm



(b) UC6 モデル: 格子定数 0.82538 nm



(c) UC7 モデル: 格子定数 0.82068 nm



(d) UC8 モデル: 格子定数 0.82984 nm

Fig. 5.4-7: Al^{3+} イオンを 16c (八面体構造空孔) に配置した欠陥モデル (構造最適化後) . (a), (b) の右側面にある Mg^{2+} イオンは周期的境界条件より左側面の Mg^{2+} イオンと同一である . (c) は構造最適化後の配置が UC1 モデル ($Mg^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ 交換モデル) と同じ配置となった .

伸ばした $2 \times 1 \times 1$ スーパーセルを用いれば、計算コストを大きく増やすことなく周期的境界条件の影響を減少できると思われる、計算を行った。構造最適化の結果を Fig. 5.4-8 に示す。UC5 モデルのイオン配置は、Fig. 5.4-7(a) と大きく変わらなかった。UC6 モデルでは、 Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔と結合して、 Al^{3+} イオンはその Mg^{2+} イオンがあった位置へ移動した。この結果、UC6 モデルの構造最適化後のイオン配置は、UC1 モデルと同じになった。

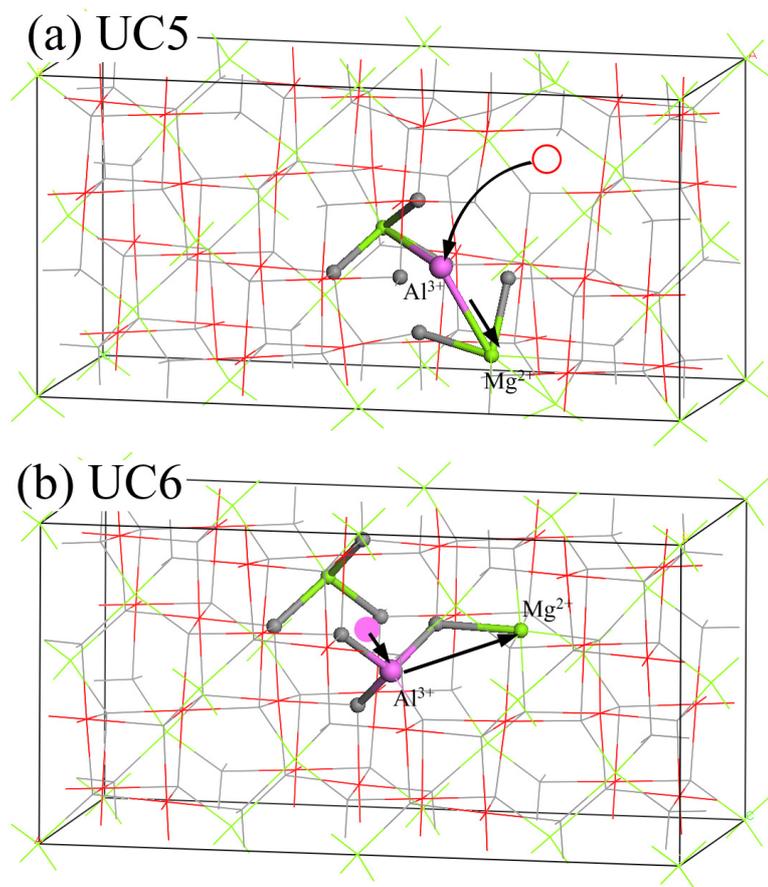


Fig. 5.4-8: $2 \times 1 \times 1$ スーパーセルによる構造最適化 (a) UC5, (b) UC6

Fig. 5.4-7(c) に示す UC7 モデルの陽イオン配置は、構造最適化後、 Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔へ移動し、 Al^{3+} イオンが移動した Mg^{2+} イオンの位置に移動したことで、陽イオンの配置は UC1 モデルと同じものになった (Fig. 5.4-7(c))。UC7 モデルでは、 Mg^{2+} イオンの第一近傍にある Al^{3+} イオン位置が陽イオン空孔となっており、16c に配置された Al^{3+} イオンと陽イオン空孔との間に Mg^{2+} イオンが存在するため、静電的な斥力によって Mg^{2+} イオンは陽イオン空孔の方向へ移動しやすかったと考えられる。

UC6 モデルと UC7 モデルは、構造最適化前の Mg^{2+} 、 Al^{3+} イオンおよび陽イオン空孔の位置関係がよく似ている。つまり、 Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔と 16c にある Al^{3+} イオンの間にある。このため、 Mg^{2+} イオンへの静電的斥力は、陽イオン空孔の方向に強く与えられると推測され、 Mg^{2+} イオンは陽イオン空孔の方へ移動したと考えられる。また、UC5 モデルも構造最適化前の Mg^{2+} イオンと陽イオン空孔の位置関係は、UC6 モデル、UC7 モデルとよく似ているが、 Mg^{2+} イオンは静電的斥力を陽イオン空孔の方へ大きく受ける位置にない。そのため、UC5 モデルでは、 Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔の方向へは移動しなかったと考えている。

4 つ目の点欠陥モデルである UC8 では、構造最適化後も 16c に配置した Al^{3+} イオンは移動しなかった (Fig. 5.4-7(d))。Fig. 5.4-3(d) に示すように、構造緩和前の $Al^{3+} - O^{2-}$ のイオン間距離は、16c、16d に位置する Al^{3+} イオンに対して 0.2022 nm である。構造緩和後は、 Al_{16c}^{3+} と Al_{16d}^{3+} の間にある O^{2-} は、16c にある Al_{16c}^{3+} イオンに近づいた。逆に、 $Al_{16d}^{3+} - O^{2-}$ 間は約 0.004 nm も大きくなり格子が大きく歪み、格子定数は大きく増加している。

5.4.3.5 欠陥モデルの構造最適化の比較

計算した欠陥モデルを眺めると、陽イオンを 16c に配置したモデルのうち、構造最適化後も陽イオンが 16c の位置にあったモデルは、UC5 と UC8 であった。その他のモデルでは、 Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔と結合して、また Al^{3+} イオンが Mg^{2+} イオンの位置へ移動して、完全結晶モデルまたは UC1 モデルと同じイオン配列になった。これらの違いとして、陽イオンと陽イオン空孔の位置関係が大きく影響していると考えられる。

16c に陽イオンを配置すると、この陽イオンと付近の陽イオンの間には、これら 2 つのイオンを結ぶ方向に静電的斥力が発生する。この斥力の方向に陽イオン空孔があるモデルでは、 Mg^{2+} イオンが移動して陽イオン空孔と結合し (UC3, UC4, UC6, UC7)、 Al^{3+} イオンはその Mg^{2+} イオンがあった位置 (8a) に移動している (UC6, UC7)。一方、UC5, UC8 モデルでは、 Mg^{2+} イオンに働く斥力は陽イオン空孔の方向ではなく、その方向にある別の陽イオンとの斥力と釣り合った位置に Mg^{2+} イオンが移動したと考えられる。

本研究で作成した欠陥モデルの格子定数は、完全結晶モデルの値よりも大きくなり、実験結果のように格子定数は減少しなかった。単位格子中で、陽イオンを 1 つ移動ま

たは交換する組合せは、これで全てであり、格子定数の減少には複数の陽イオンの交換が関係していると考えられる。

5.4.4 構造最適化後の結晶パラメータと全エネルギー

各欠陥モデルの構造最適化後の格子定数変化、パラメータ u (O^{2-} イオン座標) および全エネルギー変化を Table 5.4-3 に示す。ただし、各モデルは $1 \times 1 \times 1$ セルを用いて、格子定数変化と全エネルギー変化は、構造最適化された完全結晶モデルを基準とし、パラメータ u は、32 個すべての O^{2-} イオンの x, y, z 座標の平均値である。

5.4.4.1 $Mg^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ 交換モデル

Mg^{2+} と Al^{3+} の位置を交換した UC1 モデルの格子定数変化はほとんどなく、UC2 モデルの格子定数はやや増加した。格子定数は、交換パラメータ x の増加に伴い減少するとされ [5-26-5-28]、計算結果は過去の報告と一致しなかった。パラメータ u は減少して、T-site のイオン間距離が減少 (O-site のイオン間距離が増加) している (式 (??) 参照)。これは配位数とイオン半径の関係 (Table 5.1-2) から、T-site への Al^{3+} イオンの置換によって T-site のイオン間距離が小さくなるためと説明される。また、全エ

Table 5.4-3: 構造最適化後の欠陥モデルの結晶パラメータと全エネルギーの変化

Defect type	Model	Lattice parameter		Total energy
		change [%]	u	change [eV]
完全結晶	UC	0.000	0.3892	0.00
$Mg^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+}$	UC1	-0.004	0.3880	0.43
	UC2	0.040	0.3880	0.38
$Mg^{2+} \rightarrow 16c$	UC3	-0.012	0.3890	0.01
	UC4	-0.012	0.3890	0.01
$Al^{3+} \rightarrow 16c$	UC5	0.611	0.3873	5.59
	UC6*	0.585	0.3880	4.52
	UC7	0.022	0.3880	0.43
	UC8	1.124	0.3872	8.00

* 周期境界条件の影響を含む

エネルギーは両モデルとも約 0.4 eV 増加し，完全結晶モデルの方が安定している．

5.4.4.2 Mg²⁺ → 16c 欠陥モデル

Mg²⁺ イオンを 16c 位置（八面体構造空孔）に配置した UC3, UC4 モデルは，構造最適化によってほぼ完全結晶の配列に戻ったため，格子定数， u および全エネルギーともにほとんど変化しなかった．

5.4.4.3 Al³⁺ → 16c 欠陥モデル

構造最適化によって，UC5, UC6 モデルは，格子定数が約 0.6 % 増加し，全エネルギーはそれぞれ 5.59 eV, 4.52 eV 増加した．ただし，UC6 モデルは $2 \times 1 \times 1$ スーパーセルを用いた場合に UC1 モデルと同じイオン配置となり，周期的境界条件による影響が明らかになったため，UC6 の計算結果は例外とした．また，UC7 モデルも，UC1 モデルと同じイオン配置となった．UC8 モデルにおいては，格子定数が約 1.1 % も大きくなり，全エネルギーは 8.00 eV 増加した．

これらの結果から，作成した欠陥モデルにおいて 16c に配置した Al³⁺ (Al_{16c}³⁺) イオンは比較的安定ではないことが分かる．UC5, UC8 モデルでは Al³⁺ イオンは構造最適化後も 16c に位置し，周囲の Mg²⁺ イオンが移動している．UC8 モデルの Al_{16c}³⁺ イオンと周囲の O²⁻ イオンとのイオン間距離は，0.1904 nm であった．これは，この O²⁻ イオンと結合するその他の Al_{16d}³⁺ イオンとのイオン間距離 (0.1999 nm, 0.2479 nm) よりも近い．また，構造最適化後の完全結晶モデルの Al_{16d}³⁺ - O²⁻ のイオン間距離は 0.1944 nm であった．従って，Al_{16c}³⁺ イオンと周囲の O²⁻ イオンとの相互作用は，比較的大きいと考えられる．

パラメータ u は，UC5, UC8 モデルで大きく減少している．これらの減少は，Al_{16c}³⁺ を導入したことによる周囲の O²⁻ イオンの変位に起因している．UC5 モデルと UC8 モデルのパラメータ u の値はほぼ同じであるが，これは O²⁻ イオンがほぼ同じように変位したためである．Fig. 5.4-7(d) から分かるように，Al_{16c}³⁺ の隣にある Al_{16d}³⁺ - O²⁻ 間の距離は，Al_{16c}³⁺ と Al_{16d}³⁺ の間にある O²⁻ イオンを除いて構造最適化後に小さくなっている．この結果，平均の Al_{16d}³⁺ - O²⁻ 間の距離は縮まり，パラメータ u が減少している．

5.5 第5章のまとめ

本章では、中性子照射したスピネルの陽イオン分布（四面体位置：T-site と八面体位置：O-site の陽イオン占有率）測定と、スピネル欠陥モデルの第一原理計算を行った。以下にこれらの結果をまとめる。

- 非化学量論組成による陽イオン分布の変化
 - 陽イオン分布は、モル比 n ($\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) の増加に伴ってランダムとなった。
 - n の増加に伴って生成される陽イオン空孔は、T-site に分布した。
- 中性子照射による陽イオン分布の変化
 - 照射後の ID40 ($n=1.01$), ID78 ($n=1.10$), ID113 ($n=1.48$) 試料は、陽イオン分布がやや規則的になり、また陽イオン空孔の T-site への集中が緩和された。
 - 照射後の ID44 ($n=1.01$) 試料は、陽イオン分布が不規則となり、T-site の陽イオン空孔数は増加した。
 - 各試料を 700°C または 800°C まで等時アニールしたところ、ID40, ID78, ID113 試料の陽イオン分布は変化しなかったが、ID44 試料の陽イオン占有率は T-site と O-site とともに、 700°C アニール後にステップ的に照射前の値まで回復した。
 - ID44 試料の陽イオン分布のアニールによる回復挙動は、市川が測定した同試料の格子定数および巨視的寸法の回復挙動と一致した。
- 欠陥モデルの第一原理計算
 - Mg^{2+} イオンと Al^{3+} イオンの位置を交換 ($x = 0.125$) したモデル (UC1, UC2 モデル) は、格子定数がわずかに増加し、過去の報告と一致しなかった。全エネルギーは、 $0.39 \sim 0.43$ eV 増加して、完全結晶モデルの方が安定であった。
 - Mg^{2+} イオンを八面体構造空孔（ワイコフ位置 16c）に配置した欠陥モデル (UC3, UC4 モデル) は、構造最適化によりイオン配置が元の状態に戻った。 Mg^{2+} イオンを第一近接と第二近接の 16c に配置したが、どちらも同じ結果となった。
 - Al^{3+} イオンを 16c に配置した欠陥モデルのうち、UC5, UC8 モデルでは、構造最適化後も Al_{16c}^{3+} イオンが 16c に残り、 Al_{16c}^{3+} イオンに近接する Mg^{2+} イ

- オンが移動して離れた。UC6 (2×1×1 スーパーセル), UC7 モデルでは構造最適化によって Mg^{2+} イオンが陽イオン空孔と結合し, Al_{16c}^{3+} イオンはその Mg^{2+} イオンの格子位置に移動して, UC1 モデルと同じイオン配置となった。
- 構造最適化後に UC5, UC8 モデルの全エネルギーはそれぞれ増加し, これらのモデルにおいて, Al_{16c}^{3+} イオンは安定な欠陥ではないと考えられた。
 - UC5 と UC8 モデルでは, Al_{16c}^{3+} イオン周囲の Mg^{2+} イオンは, 陽イオン空孔と結合せず, Mg^{2+} イオンの格子位置が空席にならなかったため, Al_{16c}^{3+} イオンは構造最適化後も 16c 位置に存在したと考えられた。

5.5.1 陽イオン分布と格子定数の関係

Mg^{2+} イオンと Al^{3+} イオンがその位置を交換した場合, 両イオン半径の増減の差し引きから全体のイオン半径は減少する (Table 5.1-2 参照)。このため, 交換パラメータ x が増加するほど単位胞の体積は減少すると考えられる。また, $MgO : Al_2O_3 = 1 : n$ の組成比 n が増加する場合も, Mg^{2+} イオンがイオン半径の小さい Al^{3+} イオンと入れ替わるため体積は減少する。

本研究で用いたスピネルは, 焼結温度 1500°C でホットプレス法により作製されており, 陽イオンの order-disorder 遷移温度 (600-700°C) を超えるために交換パラメータ x は, 0 よりも大きくなる (Fig. 5.1-3)。ALCHEMI 法による陽イオン分布測定の結果, 化学量論組成スピネルでおよそ x はおよそ 0.25 (1.98/8) であった (Table 5.3-1)。また, 過去に測定された同試料の格子定数は 0.80826 nm であり, 理想的な配列での格子定数 0.80875 nm よりも小さかった。

陽イオン半径の平均値は, 陽イオン分布の測定結果 (Table 5.3-1, 5.3-2) とイオン半径 (Table 5.1-2) から求められる。また, 各試料の格子定数は過去に測定されている [5-12] (Table 5.5-1)。格子定数と陽イオン平均半径の関係をプロットすると, Fig. 5.5-1 の白抜きプロットのようになる。これらは線形的な関係を示すが, 理想的な場合 (Mineral) と ID44 の結果がずれた位置にプロットされる。この理由として, 陽イオンと構造空孔の結合による影響が考えられる。測定した陽イオン分布からは, 陽イオンが O-site を過剰に占有しており, 陽イオン半径の平均を求めるときに O-site (6 配位) として計算される陽イオン数が増えるため, 平均値が大きくなる。

ここで, T-site (8a) から O-site (16c) 構造空孔に陽イオンが移動したと考えると, 陽イオン空孔となった T-site は幾分体積が縮むと考えられる。T-site は O^{2-} イオンを頂

Table 5.5-1: 本研究で用いたスピネル試料の格子定数 [5-12]

Composition	Sample-ID	Lattice parameter [nm]	
		Unirradiated	Irradiated
n = 1.00		0.80826	
n = 1.01	40	0.80819	0.80825
	44		0.80783
n = 1.10	78	0.80714	0.80713
n = 1.48	113	0.80356	0.80344

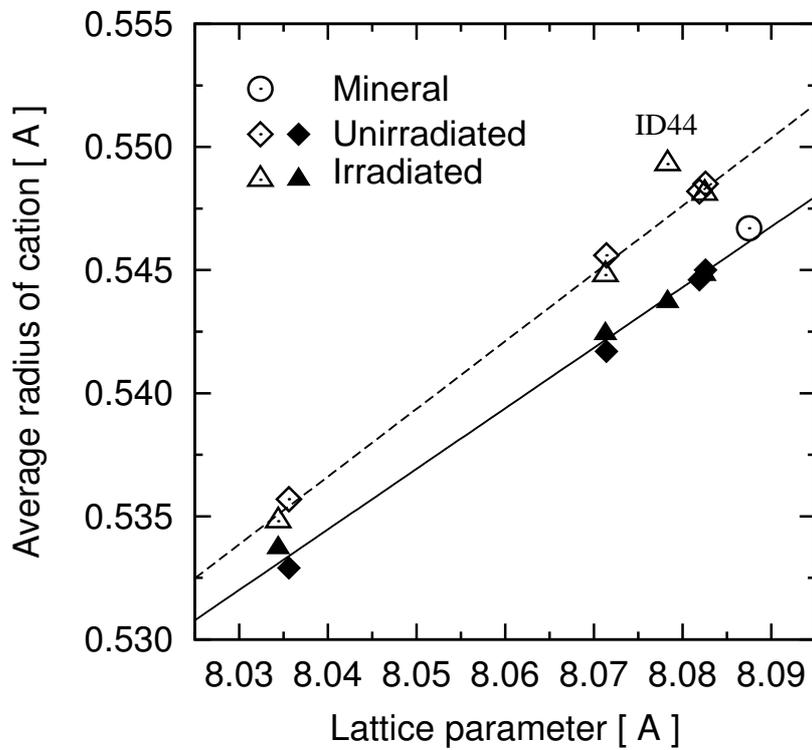


Fig. 5.5-1: 格子定数と陽イオン平均半径の関係

点とする正四面体であり、 O^{2-} イオンを剛体として、各々の O^{2-} イオンが接するまで小さくすることができる。正四面体の一边を l としたとき、それに外接する球の半径は $(\sqrt{3}/8)l$ であり、最も縮んだ T-site ($l = 0.280 \text{ nm}$) には半径 0.0315 nm の球が入る隙間が残される。T-site が陽イオン空孔となるとき、半径 0.0315 nm の球が入ると考えてみる。このとき、この球を含めた陽イオン平均半径と格子定数の関係は、Fig. 5.5-1 の黒塗りプロットとなり、理想的な配列と ID44 の状態も含めて線形的な関係で一義的に説明できる。

ID44 試料は照射後の格子定数が大きく収縮したが、上述のように考えると格子定数の変化する要因は、

- 交換パラメータ x の増加（陽イオン分布の不規則化）による格子定数の減少
- O-site の陽イオン過多による格子定数の増加
- T-site の陽イオン空孔増加による格子定数の減少

が挙げられる。Fig. 5.5-1 中の白抜きプロット（上 2 つの要因を考慮）と黒塗りプロット（3 つの要因を考慮）とを比較すると、陽イオン空孔の増加が格子定数の減少に大きく影響を与えていると考えられる。

5.5.2 構造空孔 (16c) に配置される陽イオン種

陽イオン分布測定では、すべての測定試料で O-site に陽イオンが過剰に入り、構造空孔である 16c を一部の陽イオンが占有していることを示した。第一原理計算では、 Mg^{2+} または Al^{3+} イオンを 16c に配置した欠陥モデルの構造最適化後に、 Mg^{2+} イオンは 16c から移動するが、 Al^{3+} イオンは 16c にとどまる結果を得た。このことから、16c に位置する陽イオンは Al^{3+} イオンである可能性が高い。

16c にある Al^{3+} イオンと周囲の O^{2-} イオンとのイオン間距離は、UC8 モデル (Fig. 5.4-7(d)) において 0.1904 nm であり、この O^{2-} イオンと結合するその他の Al^{3+} イオンとのイオン間距離 (0.1999 nm , 0.2479 nm) よりも近い。また、構造最適化後の完全結晶モデルの $Al^{3+} - O^{2-}$ のイオン間距離は 0.1944 nm であり、16c にある Al^{3+} イオンは、周囲の O^{2-} イオンとの相互作用が比較的大きいと考えられる。

しかし、 Al^{3+} イオンを 16c に配置したモデルの格子定数は増加し、検討した欠陥モデルには測定結果を反映したモデルはなかった。この理由として、今回用いたモデルには T-site の陽イオン空孔が存続するモデルがなかったことが考えられる。 Mg^{2+} イオ

ンを 16c に配置したモデルで，この状態を期待したが，構造最適化後に Mg^{2+} イオンは元の位置に戻った．

セルサイズを単位格子とし，完全結晶モデルから 1 つの陽イオンを 16c に移動して作成できる欠陥モデルは，今回作成したものがすべてである．この中に T-site の陽イオン空孔と 16c への陽イオンの配置を両立するモデルがなかったことから，T-site の陽イオン空孔をもつモデルは，複数の陽イオン配列が関係していると考えられる．例えば，交換パラメータ x が 0.125, 0.250 の場合において陽イオン空孔（16c の格子間イオン）を配置するモデルや，陽イオン空孔を単位格子中に 2 つ（またはそれ以上）配置するモデル等が考えられる．

参考文献

- [5-1] K.E. Sickafus, J.M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 3279.
- [5-2] R. Smith, D. Bacorisen, R.W. Grimes, *J. Phys. Condens. Matter.*, 17 (2005) 875.
- [5-3] H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura and T. Yokokawa, *American Mineralogist*, 82 (1997) 1125.
- [5-4] R. Dupree, M.H. Lewis, M.E. Smith, *Phil. Mag. Letters.*, 53 (1986) L17.
- [5-5] 中平光興,「結晶化学 無機材料研究の出発点」講談社 (1985).
- [5-6] 宮部久子, 山口悟郎, *日本化学会誌*, 5 (1976) 742.
- [5-7] T.E. Mitchell, L. Hwang, A.H. Heuer, *J. Mater. Sci.*, 11 (1976) 264.
- [5-8] G.F. Hurley, J.M. Bunch, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1980) 456.
- [5-9] F.W. Clinard Jr., G.F. Hurley, L.W. Hobbs, D.L. Rohr, R.A. Youngman, *J. Nucl. Mater.* 122& 123 (1984) 1386.
- [5-10] W.A. Coghlan, F.W. Clinard Jr., N. Itoh, L.R. Greenwood, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 382.
- [5-11] Y. Fukushima, T. Yano, T. Maruyama, T. Iseki, *J. Nucl. Mater.* 175 (1990) 203.
- [5-12] T. Yano, Y. Fukushima, H. Sawada, H. Miyazaki, T. Iseki, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 1046.
- [5-13] T. Yano, H. Sawada, A. Insani, H. Miyazaki, T. Iseki, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 116 (1996) 131.
- [5-14] T. Yano, A. Insani, H. Sawada, T. Iseki, *J. Nucl. Mater.* 258-263 (1998) 1836.
- [5-15] P.L. Jones, J.P. Schaffer, F.H. Cocks, F.W. Clinard, Jr. G.F. Hurley, *J. Nucl. Mater.*, 127 (1985) 221.
- [5-16] G.F. Hurley, J.C. Kennedy, F.W. Clinard Jr., R.A. Youngman, W.A. McDonell, *J. Nucl. Mater.*, 103-104 (1981) 761.
- [5-17] D.S. Tucker, T. Zocco, C.D. Kise J.C. Kennedy, *J. Nucl. Mater.*, 141-143 (1986) 401.
- [5-18] F.W. Clinard, G.F. Hurley L.W. Hobbs, *J. Nucl. Mater.*, 108-109 (1982) 655.
- [5-19] L.W. Hobbs, F.W. Clinard Jr., *J. Phys.* 41 (1980) C6-232.
- [5-20] C.A. Perker, L.W. Hobbs, K.C. Russell, F.W. Clinard Jr., *J. Nucl. Mater.* 133& 134 (1985) 741.

- [5-21] K. Nakai, K. Fukumoto, C. Kinoshita, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 630.
- [5-22] K.E. Sickafus, A.C. Larson, N. Yu, M. Nastasi, G.W. Hollenberg, F.A. Garner, R.C. Bradt, J. Nucl. Mater. 219 (1995) 128.
- [5-23] E.A. Cooper, C.D. Hughes, W.L. Earl, K.E. Sickfus, G.W. Hollenberg, F.A. Garner, R.C. Brecht, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 373 (1995) 147.
- [5-24] T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita, J. Zaluzec, J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 952.
- [5-25] C.C. Wang, J. Appl. Phys., 40 (1969) 3433.
- [5-26] T. Yamanaka, Y. Takèuchi, Z. Kristallogr. 165 (1983) 65.
- [5-27] P. Fischer, Z. Kristallogr. 124 (1967) 275.
- [5-28] S. Hafner, F. Laves, Z. Kristallogr. 115 (1961) 321.
- [5-29] 小林一昭, 表面科学, 28 (2007) 129.
- [5-30] T. Yamamoto, A. Chartier, K. Yasuda, C. Meis, K. Shiyama, S. Matsumura, Nucl. Instr. Meth. B, 266 (2008) 2676.

第 6 章

結言

6.1 β -SiC と MgAl_2O_4 の点欠陥の挙動

本節では中性子照射によって生成する β -SiC と MgAl_2O_4 の点欠陥の挙動を結晶構造と結合性の違いから考察し，Table 6.1-1, Table 6.1-2 にまとめた．

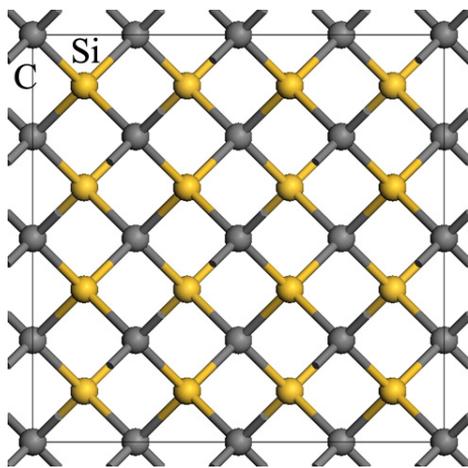
6.1.1 結晶構造

β -SiC と MgAl_2O_4 は立方晶系の結晶構造であり，格子定数はそれぞれ 0.43589 nm, 0.80875 nm である． MgAl_2O_4 は大きな格子定数をもつが，これは結晶構造が複雑なことから単位胞が大きくなったためであり，原子間距離は大きくは変わらない（C-Si: 0.189 nm, O-Mg: 0.175 nm, O-Al: 0.202 nm）．

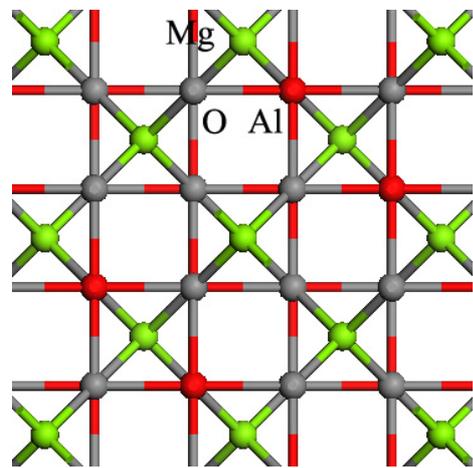
Fig. 6.1-1 に [100] 方向，[110] 方向から見た β -SiC と MgAl_2O_4 の結晶構造を示す．近いサイズで比べられるように， β -SiC は $2 \times 2 \times 2$ セルで示している．[100] 方向からの格子綾はどちらも正方形の間隙が見られる．また，[110] 方向から見ると β -SiC は六角形の比較的大きな間隙が並び，転位ループ ($b=a/3\langle 111 \rangle \{111\}$) はこの間隙に導入

される．本研究の結果および既往の研究から， β -SiC の転位ループはアニールにより成長することが確認されている（第 4 章）．

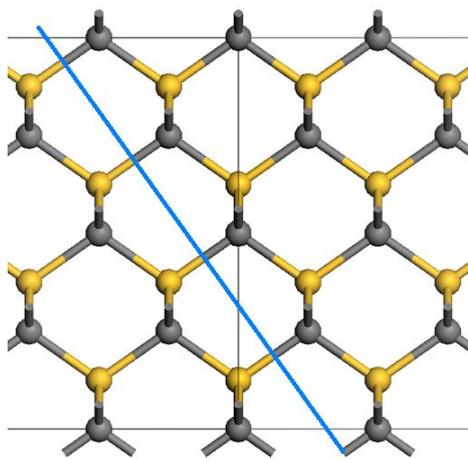
MgO·nAl₂O₃ に導入される転位ループは，バーガースベクトル $b=a/4\langle 110 \rangle \{110\}$ ($n=1.0, 1.1$) または $b=a/6\langle 111 \rangle \{111\}$ ($n=1.1, 2.0$) に導入されることが報告されている．しかし，これらの転位ループは電子線照射によって縮小し，転位ループを形成する陽イオンがはじき出しを受けて構造空孔と再結合して転位ループが消滅するためと報告されている [6-1]．格子間原子が再結合する構造空孔は，本研究の結果および既往の研究から八面体構造空孔（16c）と考えられる（第 5 章）．MgAl₂O₄ の結晶構造を [110] 方向から見ると，転位ループ（青線）は八面体構造空孔（青円）の間を通過して



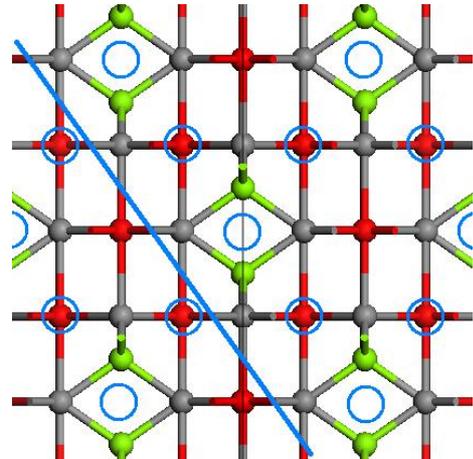
[100] 方向から見た β -SiC



[100] 方向から見た MgAl₂O₄



[110] 方向から見た β -SiC．青線は転位ループの導入面．



[110] 方向から見た MgAl₂O₄．青線は転位ループの導入面，青円は 16c．

Fig. 6.1-1: β -SiC と MgAl₂O₄ の結晶構造

おり、転位ループからはじき出された陽イオンが八面体構造空孔と再結合することは、比較的容易であると考えられる。

転位ループの成長を考えた場合、 β -SiC では転位ループは構造空孔と同じ面上にあり、格子間原子が転位ループの先端位置の構造空孔と再結合して転位ループが成長すると考えられる。一方、 MgAl_2O_4 では転位ループと八面体構造空孔は同じ面上になく、陽イオン格子間原子は八面体構造空孔と優先的に再結合するため、転位ループが成長しにくいと考えられる。

6.1.2 結合性と点欠陥の安定性

β -SiC と同じく、C 原子のみで構成されるダイヤモンドと Si 原子のみで構成されるシリコン単結晶も共有結合性の結晶であることから、 β -SiC 結晶中での C-C 結合や Si-Si 結合も比較的安定していると考えられる。ただし、4.4 節の DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算から示されるように、共有結合半径よりも大きな距離での結合は不安定であり、4.5 節の DFT 計算による構造最適化では適当な結合距離となる位置まで移動した。また、格子間原子と原子空孔は、これらが近接しなければ互いに引き合わない。再結合距離は C 原子で 0.066 nm、Si 原子で 0.070 nm (6H-SiC) と報告されている [6-2]。このため、 β -SiC に導入される点欠陥は、導入された位置または近い範囲で準安定に存在すると考えられる。

MgAl_2O_4 はイオン結合性の結晶であり、Mg 原子と Al 原子はそれぞれ陽イオンとして結晶中に存在するため、これらは互いに近づくと静電的に反発する。格子間に配置された陽イオンは周囲の陽イオンと反発して、また陰イオンと引き合い、これらの力が釣り合う位置に最終的に落ち着くと考えられる。計算した欠陥モデル UC3, UC4, UC6 および UC7 モデルでは、格子間陽イオンまたは第一近接にある Mg^{2+} イオンが移動して陽イオン空孔と再結合した (5.4 節)。 Mg^{2+} イオンは Al^{3+} イオンと比べて移動しやすいと報告されている [6-3]。これらのモデルでは、 Mg^{2+} イオンと陽イオン空孔が近接 (0.175~0.335 nm) しており、また陽イオン空孔と最近接の陽イオンの中間に位置する。このため、静電的な釣り合いから Mg^{2+} イオンは移動して、陽イオン空孔と再結合したと考えられる。このように MgAl_2O_4 では静電的な効果も加わることで、格子欠陥の導入による影響は β -SiC と比較して広範囲にわたり、格子間陽イオンの付近に陽イオン空孔があれば、これらは再結合し消滅する。一方、UC5 と UC8 モデルでは、格子間陽イオンまたは付近の陽イオンが陽イオン空孔と再結合することはなかつ

た．UC5 と UC8 モデルでは，格子間陽イオンに最近接する Mg^{2+} イオンは陽イオンに囲まれており，陽イオン空孔の位置に移動するには，その間を通過する高いエネルギーが必要であると考えられる．

6.1.3 有効な構造空孔数と点欠陥の蓄積

β -SiC には，C 原子，Si 原子を頂点とする四面体構造空孔が単位格子中にそれぞれ 4 つ存在する． β -SiC の格子間原子は，どちらの構造空孔に配置されても（原子間距離が妥当であれば）比較的安定に存在すると考えられる．そこで，格子間原子が配置され得る有効な構造空孔数は，8/8 atom と表せる． $MgAl_2O_4$ の単位格子中には，四面体構造空孔が 56 個（8a, 48f）と八面体構造空孔が 16 個（16c）ある．陽イオン分布測定から陽イオンは八面体構造空孔と優先的に結合すると考えられ，有効な構造空孔数は，16 / 24 cation となる．従って，原子（陽イオン）がはじき出されたときに，再結合に關与する構造空孔の割合は， β -SiC の方が多いと考えられる．

それぞれの結晶中での点欠陥の挙動を整理すると， β -SiC の構造空孔型，ダンベル型格子間原子は，周囲の構造緩和を伴って殆どその位置に存在した． $MgAl_2O_4$ の八面体構造空孔 16c に配置した Mg^{2+} イオンは構造最適化によって格子位置に戻り， Al^{3+} イオンは，16c に留まる場合と 8a（ Mg^{2+} イオンの格子位置）に移動する場合があった．どちらも陽イオン間の距離が近いため，離れる方向に移動している．また，陽イオン同士の反発が強いため， $MgAl_2O_4$ ではダンベル型格子間原子は存在しないと考えられる．

β -SiC のアンチサイト欠陥は，単独で存在する場合は格子定数に大きく影響を及ぼしたが，C-Si が入れ替わった $C_{Si}Si_C$ アンチサイトでは，格子定数は殆ど変化しなかった． $MgAl_2O_4$ のアンチサイト欠陥は，Mg-Al が入れ替わったモデル（UC1, UC2）であり，これらの結晶構造も殆ど変化しなかった．また， $MgAl_2O_4$ のアンチサイト欠陥の形成エネルギーは，小さく安定であると考えられ，これは人工スピネルの陽イオンが入れ替わっていることから理解しやすい．

β -SiC の原子空孔は比較的安定であり，また再結合半径は小さく付近の格子間原子への影響も小さいと考えられる． $MgAl_2O_4$ の陽イオン空孔の周囲は局所的に負電荷が大きくなるため，陽イオンを引きつけると考えられる．

これら点欠陥の挙動から，格子間原子と空孔の再結合を考えると， β -SiC の点欠陥は比較的安定で再結合半径も小さいため，再結合には十分な接近が必要である．このため，格子間原子は蓄積しやすいと考えられる．一方， $MgAl_2O_4$ では 16c にある陽イオ

ンは周囲の陽イオンと反発するが、陽イオン空孔の方向からは斥力を受けない。このため構造空孔にある陽イオンは陽イオン空孔の方向へ力を受け、陽イオン空孔と再結合しやすいと考えられる。従って、八面体構造空孔に位置する陽イオンが必ずしも安定ではなく、中性子照射による陽イオンのはじき出しによって陽イオン空孔が近接位置に生成した場合、構造空孔にある陽イオンはこれと再結合し、構造空孔は再び空席になると推察される。このサイクルが繰り返される結果、格子間陽イオンは構造空孔に蓄積しにくいと考えられる。

以上の考察から、スピネルの低スウェリング性は、構造空孔数の多さだけでなく、静電的な相互作用によって構造空孔と再結合した陽イオンが陽イオン空孔へ移動しやすいことも強く影響していると考えられる。

Table 6.1-1: β -SiC と $MgAl_2O_4$ の点欠陥の挙動のまとめ (1/2)

	β -SiC	$MgAl_2O_4$
空間群	$F\bar{4}3m$	$Fd\bar{3}m$
結合性	共有結合	イオン結合
スウェリング*	～ 0.5% 程度	～ 0.2% 程度
構造空孔 (単位格子中での数)	C-四面体 (4) Si-四面体 (4)	T-site : 8a (8), 48f (48) O-site : 16c (16)
格子間原子 (イオン) の構造空孔への配置	4 種類のモデルが考えられ、 C_{TC} , C_{TSi} は、 Si_{TC} , Si_{TSi} と比較して不安定である。	陽イオン分布測定から 16c に配置されると考えられる。
有効な構造空孔数	8 / 8 atom	16 / 24 cation
構造空孔型格子間原子の挙動	C 原子：構造空孔内で比較的安定な位置まで移動。 Si 原子：構造空孔の中央に位置して、周囲の原子が押し拡げられる。	陽イオン間の距離が近いいため、近接する格子位置の陽イオンから離れる方向に静電的斥力が働く。

* 照射温度 400～800°C, 照射量 $\sim 10^{26}$ n/m²

Table 6.1-2: β -SiC と MgAl_2O_4 の点欠陥の挙動のまとめ (2/2)

	β -SiC	MgAl_2O_4
ダンベル型格子間原子の挙動	ダンベル構造を維持し, 周囲の原子位置が押し広げられる.	陽イオン同士の斥力が強く, 存在しないと考えられる
アンチサイトの挙動	周囲の原子位置が緩和され, 単独のアンチサイト欠陥では格子定数が大きく増減するが, C_{SiSiC} では殆ど変化しない.	周囲のイオン配列は殆ど変化せず, 形成エネルギーは小さい.
原子空孔の挙動	比較的安定である. V_{C} は周囲の Si 原子四面体間の結合が大きくなり, V_{Si} よりも安定と考えられる. 格子間原子との再結合半径は小さい.	局所的に負電荷が大きくなり, 陽イオンを引きつける.
空孔との再結合	再結合半径よりも外では互いに引き合わない.	陽イオン空孔は静電的に安定な位置であり, ポテンシャル勾配に沿って陽イオンが移動する.
格子間原子と原子空孔の再結合	再結合半径が小さく, 再結合には互いが接近する必要がある.	静電的相互作用により構造空孔にある陽イオンは, 陽イオン空孔の方向へ移動しやすく再結合しやすい.
中性子照射による点欠陥の蓄積	格子間原子は比較的安定であり, 蓄積しやすい.	格子間陽イオンまたはその周囲の陽イオンは, 静電的に安定でなく, 陽イオン空孔と再結合しやすいため蓄積しにくい.

6.2 本研究のまとめ

本研究では，中性子照射された炭化ケイ素およびスピネルに導入された照射欠陥種を明らかにすることを目的とし，TEM，EDS および XRD による微構造解析と，点欠陥を導入した結晶モデルの計算シミュレーションから，以下のことを明らかにした．

- 重照射した β -SiC は照射温度が比較的高い場合，巨視的寸法スウェリングが格子定数スウェリングよりも大きくなり，また，アニール後も巨視的寸法スウェリングが残る要因として，照射後にダンベル型複合欠陥が形成されている可能性が高いことを明らかにした．
- スピネルの陽イオン分布および格子定数の回復挙動から，照射後に観察される格子定数の収縮は，陽イオン分布の乱れと T-site の陽イオン空孔の増加が大きく影響することを明らかにした．
- 本研究で得られた結果と炭化ケイ素，スピネルの結合性の比較から，スピネルの低スウェリング性には，構造空孔の数だけでなくイオン結合に起因する静電的相互作用が大きく影響を及ぼしていることを示唆する結果を得た．

6.3 本研究の独創性と今後の展望

実験結果とシミュレーション結果の比較は様々な用途で行われている．第一原理計算は電子の相互作用を計算することから，電子軌道に依存する物理パラメータの局所評価によく用いられている．電子材料では，バンド計算や振動解析からバンドギャップや各種振動スペクトルを取り出して測定結果と比較する報告が多い．結晶材料の第一原理計算を行う場合，これらのパラメータの他に格子定数パラメータも同時に得られる．

そこで本研究では，中性子照射による格子定数のスウェリングを欠陥モデルの第一原理計算から説明しようと試みた．照射試料では点欠陥，クラスター，転位ループなど複数種の欠陥が導入されている．格子定数はこれらの影響を平均した値として（立方晶のため）1つのパラメータで表され，その算出も最小2乗法による最も確からしいという微視的パラメータとしては大まかな値である．このためか，中性子照射による格子定数のスウェリングを第一原理計算の結果から議論した報告は，SiC について見えない．

本研究の独創性は，格子定数そのものではなく，格子定数の算出に用いる回折線のシフトに着目した点である．これまで中性子照射後の SiC の回折線のブロードニング

に注目した報告はあるが、個々の回折線シフトの変化を調べた報告はなかった。回折線シフトは照射条件により特徴ある変化が確認され、これらの特徴は点欠陥モデルまたは複合欠陥モデルを用いた理論計算から説明できることを示した。

本研究で用いた計算モデルは、数多く考えられる欠陥モデルのいくつかである。類似のモデルや欠陥原子数を増やした規模の大きなモデルなどを検証すれば、さらに測定値に近いモデルを見つけられると期待される。また、今回は第一原理計算と XRD パターンのシミュレーションを包括して行える Material Studio を用いたが、より大きなモデルを用いる場合は、分子動力学計算を用いる方が効率的と考えている。

最後に、本研究では β -SiC と MgAl_2O_4 の照射欠陥について研究を行った。材料の格子欠陥が格子定数に及ぼす影響の報告は、他の数多くの材料についてもなされており、これらの材料においても同じように検証が可能である。本研究が測定分野と計算分野の橋渡しとなり、材料中の照射欠陥の挙動の解明に役立つことを期待している。

参考文献

- [6-1] K. Yasuda and C. Kinoshita, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Rev. B, 191 (2002) 559.
- [6-2] F. Gao and W. J. Weber, J. Appl. Phys., 94 (2003) 4348.
- [6-3] J.R. Martinelli, E. Sonder, R.A. Weeks, R.A. Zuhr, Phys. Rev. B, 33 (1986) 5698.

本論文の要旨

セラミックスは耐熱性、低放射化性に優れた材料で、核融合炉のブランケット部材として用いた場合に高い熱効率、放射能の低減といったメリットが考えられる。ブランケット材料は、高温環境で核融合反応により発生する 14 MeV 中性子の重照射を受ける。材料の照射効果は照射場にも影響され、核融合炉環境を模擬する照射施設が計画されているが、照射試験は限られた貴重な実験になる。そのため材料の照射効果、つまりは照射欠陥の挙動を理解し、ある程度の精度で予測できることが求められている。しかし、セラミックス材料への中性子照射効果に関する研究は金属材料と比較して少なく、照射欠陥の生成・回復機構を十分に説明するまでには至っていない。

本研究では、ブランケット部材として期待される炭化ケイ素および電気絶縁材料として期待されるスピネルについて、微構造解析と第一原理計算により、中性子照射がそれぞれの結晶構造に及ぼす影響を評価した。

第1章「緒言」では、核融合炉の構成材料としてのセラミックスに期待される特性、材料の中性子照射に伴う物性変化と照射欠陥の関係および材料の照射損傷評価の重要性を述べ、本研究の目的と意義について記した。

第2章「試料調製・実験方法」では、照射試料の調製および中性子照射条件、ならびに照射損傷評価に用いた実験方法・原理について述べた。炭化ケイ素は4種類の照射条件で重照射され、本研究では特に照射温度の影響に注目し、スピネルは組成の異なる4種類の試料を同時照射し、非化学量論組成が及ぼす影響を評価した。次いで、中性子照射損傷の評価に用いた実験機器の特徴と、信頼性の高い結果を得るために理解すべき測定原理について説明し、実際に用いた測定条件を記した。

第3章「計算シミュレーション」では、材料研究における計算シミュレーションの役割とその有益性について述べ、よく使用される計算手法をまとめた。次いで、本研究で使用した分子軌道法と密度汎関数法の基本原理、本研究での計算条件について記

した .

第 4 章「炭化ケイ素の中性子照射損傷の解析」では，中性子照射した炭化ケイ素の透過型電子顕微鏡を用いた微構造観察と特性 X 線回折 (XRD) 測定の結果，および炭化ケイ素の欠陥モデルの計算結果を示した . 照射後の微構造観察では各試料ともボイドは観察されなかったが，1350°C 以上のアニール後，585°C 以上の温度で照射された試料では，粒界に沿って空孔が集合したと考えられるボイドが観察された . T67 (735°C) 試料のアニールからボイドはアニール温度 1350 °C 以上で観察され始めた .

XRD 測定結果から算出した各試料の格子定数は，1500 °C アニール後にほとんど照射前の値まで回復した . しかし，ボイドが観察された試料の (331) 回折線の変位は，高角側の変位よりも大きく，結晶格子を完全な立方晶とすると Bragg 条件が満足されなかった . この傾向は照射後からアニール後まで変化せず，結晶中に安定な欠陥が形成されていると考えられた .

欠陥モデルの第一原理計算から，空孔欠陥が原子間の結合状態や格子定数に及ぼす影響はかなり小さいことが示唆され，これは複空孔 (divacancy) においても同様であった . 対して，格子間原子の計算結果は，炭素原子のアンチサイト欠陥が格子定数を大きく減少させることを示唆した . また，炭素原子のダンベル型複合欠陥では，欠陥原子数が増加すると (331) 回折線が低角側に大きくシフトする傾向を示した . これは，XRD 測定結果の傾向とよく似ており，ボイドが観察試料では照射中にダンベル型複合欠陥が形成されたと考えられた .

第 5 章「スピネルの中性子照射損傷の解析」では，ALCHEMI 法により非化学量論組成スピネルの陽イオン分布の中性子照射による変化を測定した . 照射前の陽イオン分布は，アルミナのモル比の増加に伴い， Mg^{2+} イオン， Al^{3+} イオンともにランダムとなった . また，電荷の中性を保つため生成される陽イオン空孔は四面体位置に集中した . 中性子照射後は，化学量論から離れた組成において陽イオンの配列がやや規則的になった . 逆に，化学量論組成に近いスピネルの一部では，陽イオン分布がより不規則となり，四面体位置の陽イオン空孔数が増加したため，はじき出しを受けた陽イオンが八面体構造空孔と再結合していると考えられた .

陽イオン配列が規則的となった試料ではアニールによる変化はなかったが，不規則となった試料では，700°C アニール後に陽イオン分布が照射前の値までステップ的に回復した . この試料は照射後に格子定数が減少してアニールによって同様の回復挙動

を示しており，格子定数と陽イオン分布の関係から，格子定数の減少は，陽イオン分布の不規則化と四面体位置での陽イオン空孔の増加によることを明らかにした．

欠陥モデルの第一原理計算では，八面体構造空孔に配置した Mg^{2+} イオンは構造最適化によって元に位置に移動し，不安定な配置であったと考えられる．一方， Al^{3+} イオンは八面体構造空孔にとどまり，八面体構造空孔との再結合は Al^{3+} イオンによる可能性を示唆した．

第6章「結言」では，第4章と第5章で得られた結果から炭化ケイ素とスピネルの点欠陥の挙動を結晶構造と結合性の違いから考察し，本研究の総括を行うとともに，今後の展望について記した．

本研究に関する発表論文等

(1) 学術雑誌掲載論文（査読有り）

- (a) Takashi Sawabe and Toyohiko Yano, “ Neutron irradiation effect on site distribution of cations in non-stoichiometric magnesium aluminate spinel ”, *J. Nucl. Mater.*, **373**, pp. 328-334 (2008). [第 5 章]
- (b) Takashi Sawabe and Toyohiko Yano, “ Electronic structures of β -SiC containing point-defects studied by DV- $X\alpha$ method ”, *Prog. Nucl. Energy*, **50**, pp. 594-600 (2008). [第 4 章]
- (c) Takashi Sawabe, Masafumi Akiyoshi, Katsumi Yoshida, and Toyohiko Yano, “ Microstructure of heavily neutron-irradiated SiC after annealing up to 1500°C ”, *J. Nucl Mater.*, in press. [第 4 章]
- (d) Toyohiko Yano, Takashi Sawabe, Katsumi Yoshida and Yoshiro Yamamoto, “ High-Temperature Neutron Irradiation Effects on CVD-Diamond, Silicon and Silicon Carbide ”, *J. Nucl Mater.*, in press. [第 4 章]

(2) 国際会議発表

- (a) Takashi Sawabe, Toyohiko Yano, “ Calculation of Electronic Structure in β -SiC Containing Point-defects by DV- $X\alpha$ Method ”, The 2nd COE-INES International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES2), Yokohama, Japan, P-04, November 26-30 (2006). [第 4 章]
- (b) Takashi Sawabe, Masafumi Akiyoshi, and Toyohiko Yano, “ TEM observation of neutron-irradiated SiC after 1500 °C annealing ”, The Second Tokyo

Tech-MIT Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (TM-INES 2), P-10, Kamakura and Tokyo, Japan, July 23-25 (2007). [第 4 章]

- (c) Takashi Sawabe, Masafumi Akiyoshi, Katsumi Yoshida, and Toyohiko Yano, “ Microstructure of heavily neutron-irradiated SiC after annealing up to 1500°C ”, Thirteenth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM 13), Nice, France, P-142, December 10-14 (2007). [第 4 章]

(3) 国内学会発表

- (a) 澤部 孝史, 矢野 豊彦, “ 中性子照射によるスピネル中の陽イオン分布の変化スピネル ”, 日本原子力学会 2002 年秋の大会, C16, いわき明星大学, 9 月 14 ~ 16 日 (2002). [第 5 章]
- (b) 澤部 孝史, 矢野 豊彦, “ 中性子照射によるスピネル中の陽イオン分布の変化 (II) ”, 日本原子力学会 2003 年春の年会, F12, アルカス SASEBO, 3 月 27 ~ 29 日 (2003). [第 5 章]
- (c) 澤部 孝史, 秋吉 優史, 矢野 豊彦, “ 中性子照射した SiC の回復過程の高分解電子顕微鏡観察 ”, 日本原子力学会 2007 年春の年会, M09, 名古屋大学, 3 月 27 ~ 29 日 (2007). [第 4 章]
- (d) 澤部 孝史, 吉田 克己, 矢野 豊彦, “ β -SiC 点欠陥モデルの格子定数計算 ”, 日本原子力学会 2008 年春の年会, F22, 大阪大学, 3 月 26 ~ 28 日 (2008). [第 4 章]
- (e) 澤部 孝史, 吉田 克己, 矢野 豊彦, “ 中性子照射による SiC の X 線回折ピークシフトとアニールによる回復 ”, 日本原子力学会 第 7 回若手研究者発表討論会, 電力中央研究所, 10 月 24 日 (2008). [第 4 章]

謝辞

本研究は，東京工業大学 原子炉工学研究所 矢野研究室で行われました．本稿をまとめるにあたり，本研究の機会を与えて戴き，終始御懇篤なる御指導ならびに御鞭撻を賜りました 矢野 豊彦 教授に深甚なる感謝の意を表します．

ご多忙中にもかかわらず，本論文の審査を快く引き受けて戴き，また本論文を作成するにあたり御高閲と多くの有益な御助言を賜りました 東京工業大学 大学院理工学研究科 原子核工学専攻 池田 泰久 准教授，尾上 順 准教授，小原 徹 准教授，高橋 実 准教授に深く心より感謝の意を表します．

本研究を遂行するにあたり，多大な御助言ならびに御助力を戴きました 東京工業大学 原子炉工学研究所 今井 雅三 技官，東京工業大学 大学院理工学研究科 原子核工学専攻 吉田 克己 助教，京都大学 工学研究科 原子核工学専攻 秋吉 優史 助教に心より感謝申し上げます．

本研究を遂行するにあたり，御協力ならびに御討論を戴き，また苦楽を共にした 本研究室博士課程 山崎 宰春 氏に深く感謝致します．

最後に，終始あたたかく見守り助けてくださった祖父母そして両親に心より感謝の意を表します．

2009年3月

東京工業大学 大学院理工学研究科

原子核工学専攻 矢野研究室

澤部 孝史