

**真空ナノエレクトロニクス第158委員会  
第99回研究会**

# **絶縁材料の放射線耐性**

**秋吉 優史**

# ***RIC***

Radiation Induced  
Conductivity  
照射誘起電気伝導

電離放射線の照射により、価電子帯の電子がバンドギャップを超えて伝導体に励起される事で生成される自由電子とホールが、電場に従って移動することで電気伝導を誘起する。

線量率に大きく依存するが、自由電子とホールの再結合率が線量率に伴い変化するため非線形に変化する。

# ***RIED***

Radiation Induced  
Electrical Degradation  
照射誘起電気絶縁劣化

電場をかけながら絶縁体のセラミックスに放射線を照射すると起こる、不可逆な絶縁劣化。  
弾き出し損傷・電子励起・電場が同時に存在し、点欠陥が適度に移動しうる温度で誘起される。  
結晶中に金属コロイドが生成することによるとされる。

# ***RIC***

Radiation Induced  
Conductivity  
照射誘起電気伝導

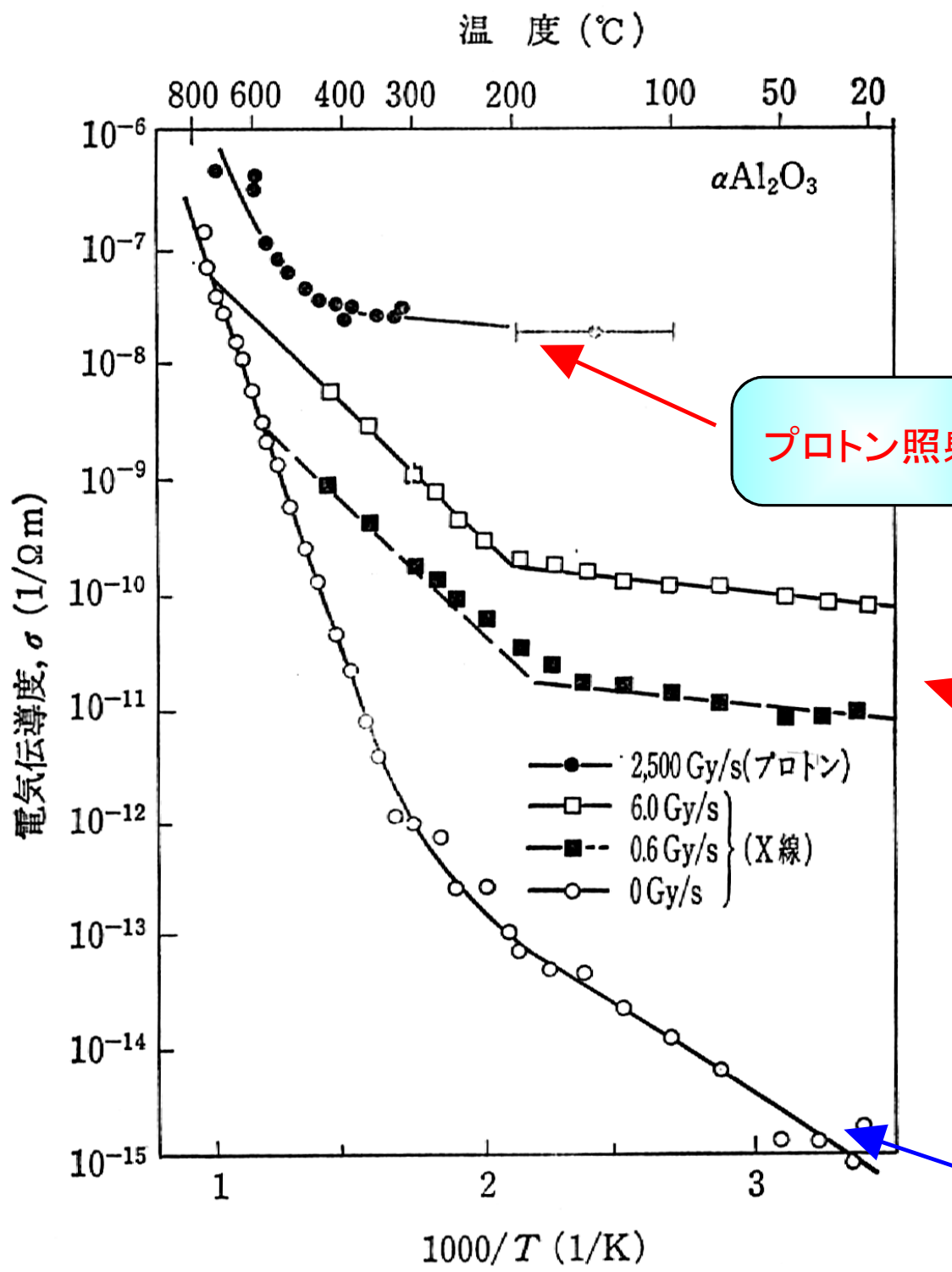
# ***RIED***

Radiation Induced  
Electrical Degradation  
照射誘起電気絶縁劣化

**照射の間だけ  
励起される  
電気伝導**

**永久的に残る  
絶縁破壊**

# RIC の例



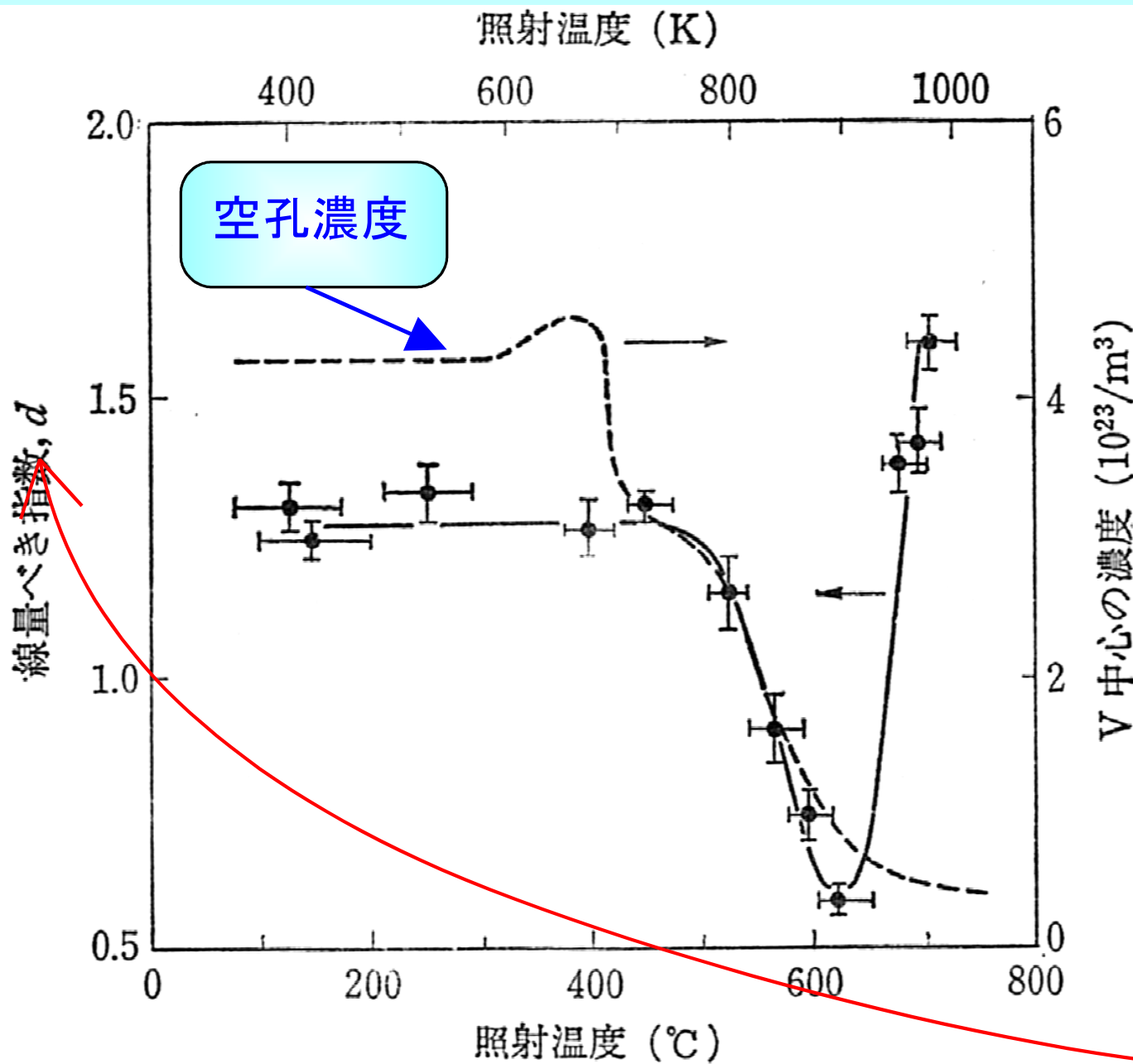
プロトン及び X 線照射による  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への照射誘起電気伝導の温度依存性

プロトン照射

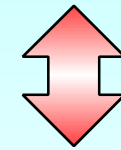
X線照射

未照射





線量率増加による電子-ホール対の生成速度増加



定常フェルミ準位の変化により、再結合の起こる確率が線量率に伴って上昇

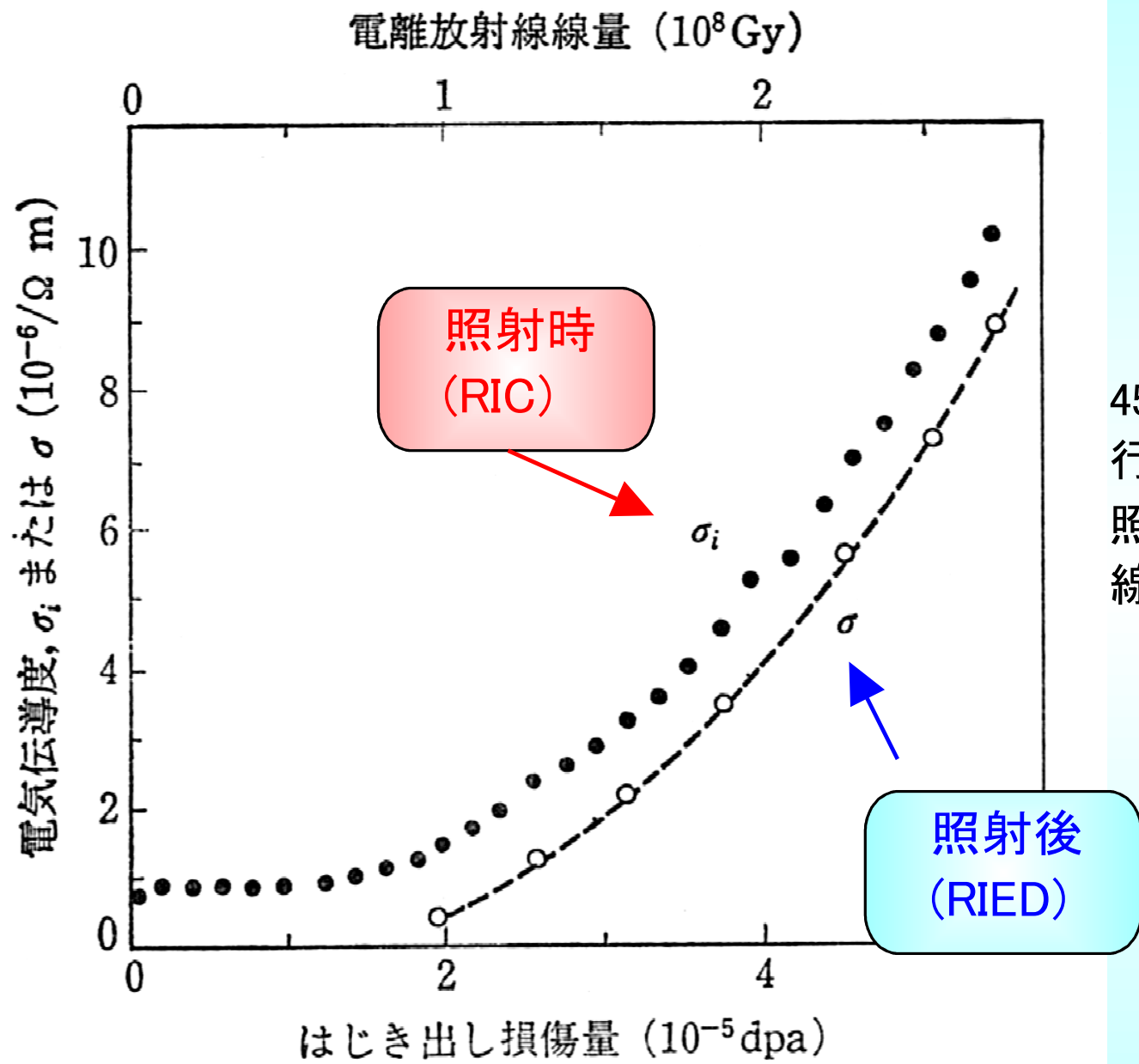
**RIC は照射線量率に対して非線形**

$$\sigma_i = \delta \phi_i d$$

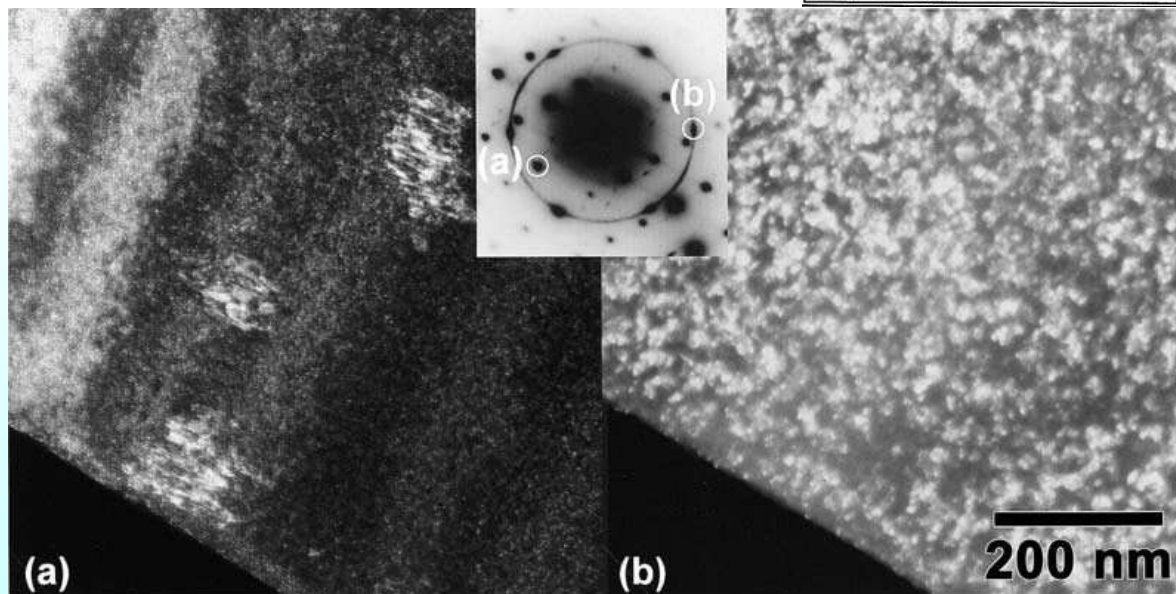
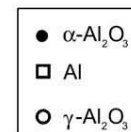
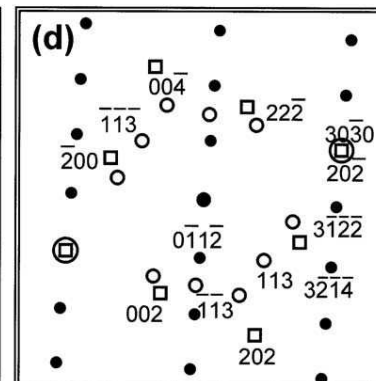
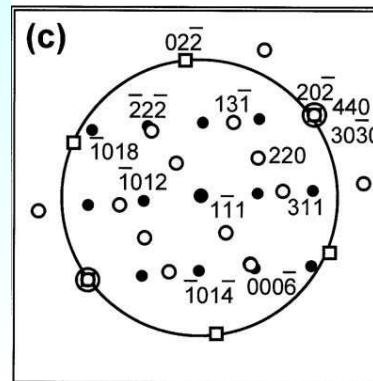
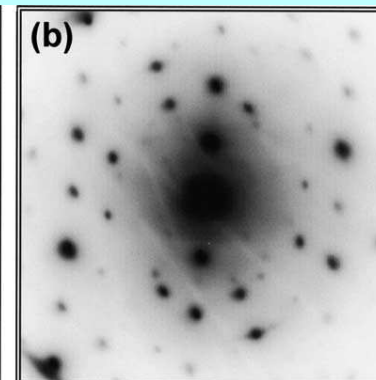
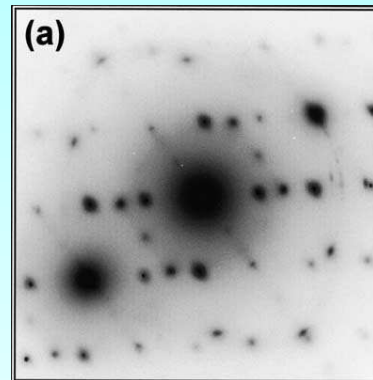
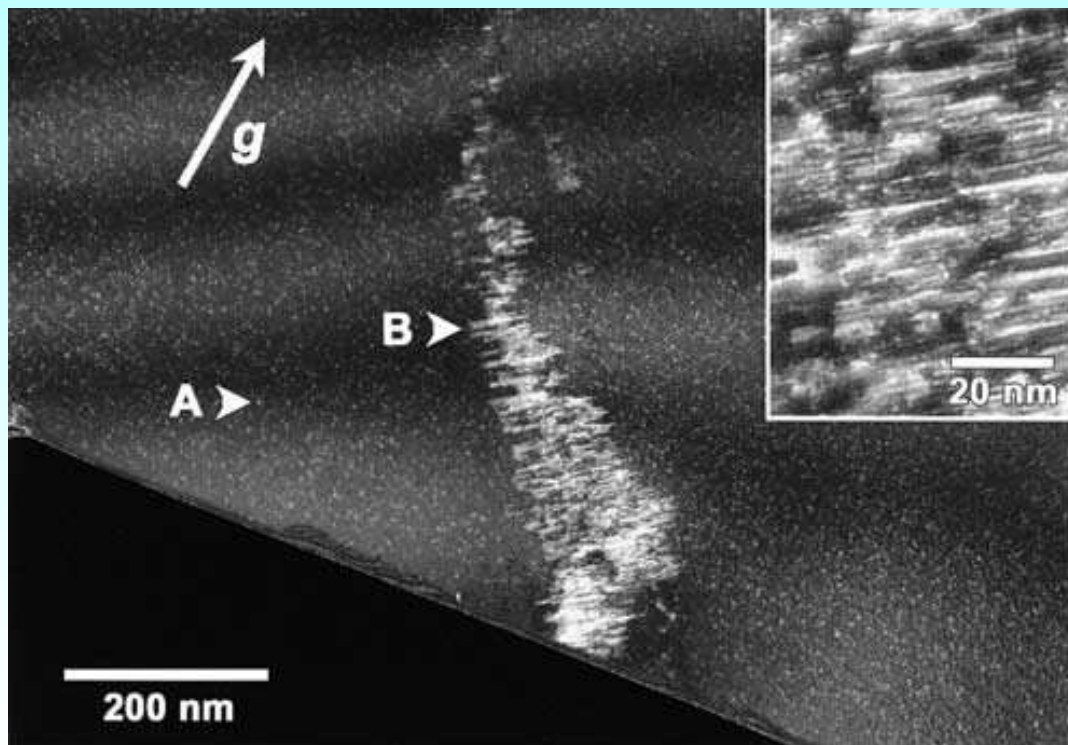
(  $\sigma_i$  : 照射下の電気伝導度、  
 $\delta$  : 定数、 $\phi_i$  : 照射線量率 )

G.P. Pells, J.Nucl. Mater., 155/156 (1988) 67

プロトン照射による  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への RIC 線量率べき指数  $d$  の温度依存性



450°Cで 1.8MeV プロトン照射を行った  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の電気伝導度変化。照射は 130V/m の電場中で行われ、線量率は 2800Gy/s に相当する



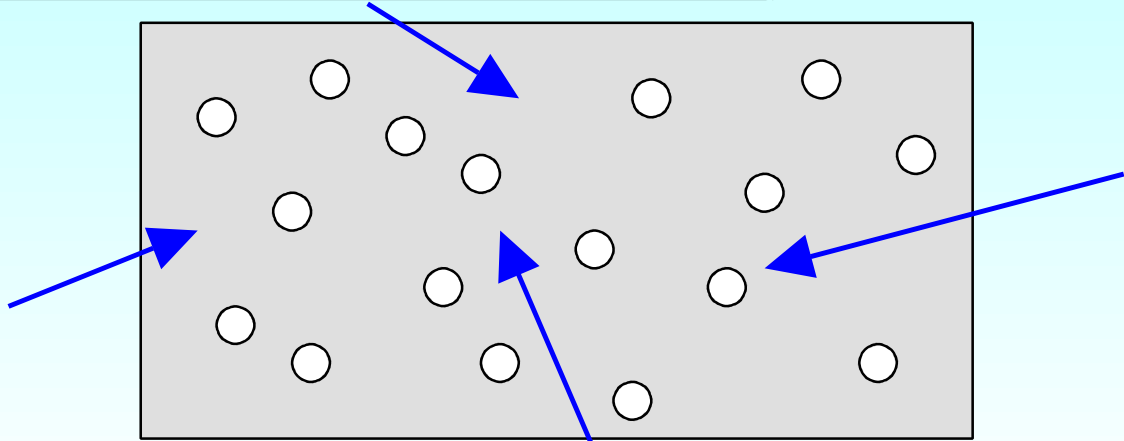
K. Yasuda et al., J. Nucl. Mater.,  
329-333 (2004) 1451

483°C、100kV/m の電場下で 100keV He<sup>+</sup> イオン照射した  
α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中に析出した Al コロイドの例

# 入射粒子による欠陥導入形態の違い

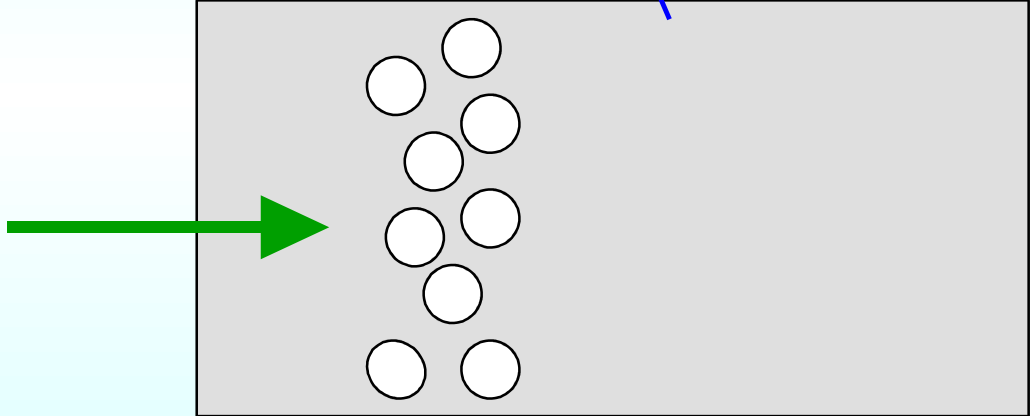
## 中性子照射

透過力の高い  $E > 0.1\text{MeV}$  の高速中性子により試料全体に均質に欠陥が導入される。  
Primary Knock-on Atom (PKA) をはじき出した後は狭い領域に欠陥が集中し、カスケードを形成する。



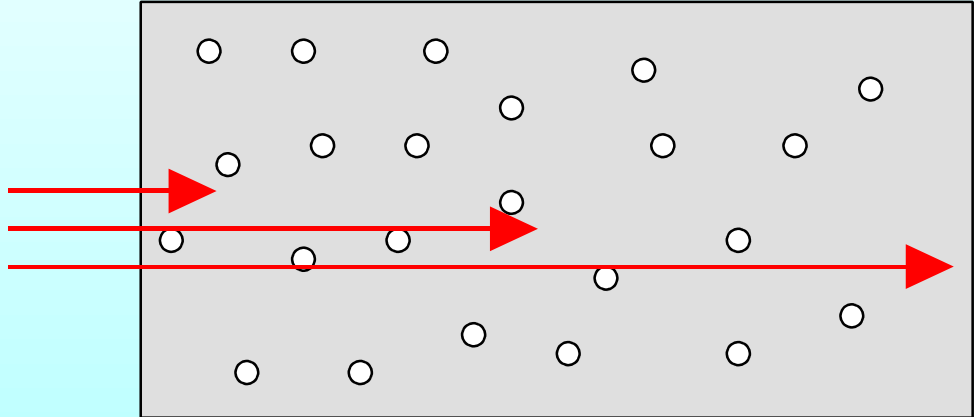
## イオンビーム照射

電子励起によりエネルギーを失っていき、ブラッグピーク付近に集中的に欠陥が導入される。  
PKAをはじき出した後の挙動は中性子照射と似ていて、カスケードを形成する。

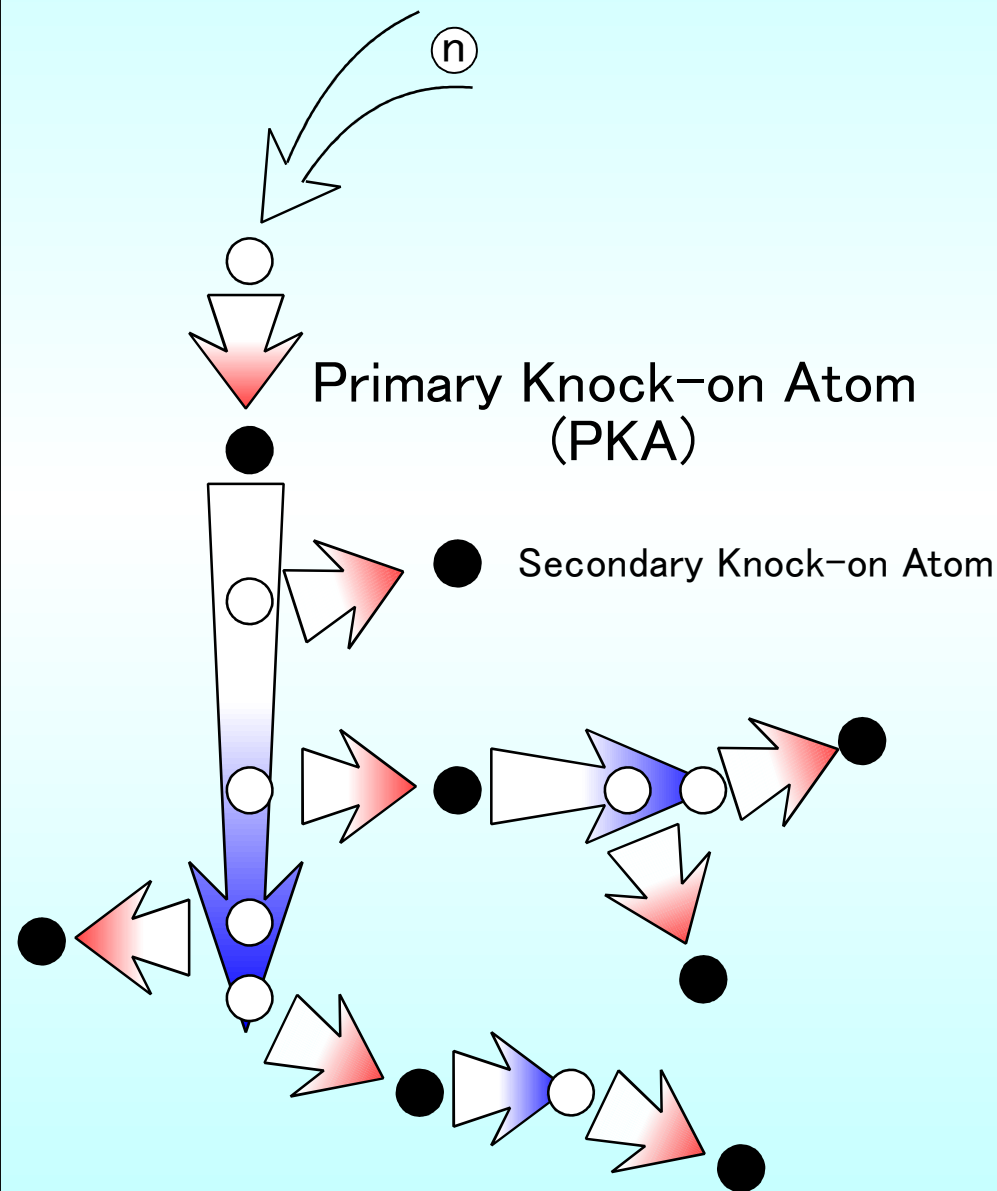


## 電子線照射

30MeV の電子線は、セラミックス中でおおよそ 10cm 程度の飛程を持つが、平均 PKA エネルギーは 225eV にとどまるため損傷関数は 3.75個となり、フレンケル対などの点欠陥のみが導入されると考えられる。



# 照射カスケード



入射粒子がある格子原子をはじき飛ばすと、その原子は Primary Knock-on Atom (PKA) となり、この原子がまた別の格子原子をはじき飛ばす。

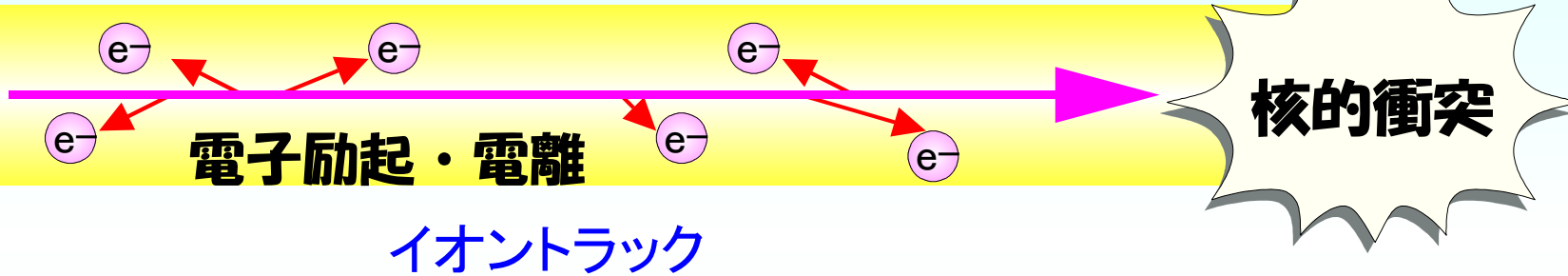
エネルギーが高いうちは弾き出しの確率は低いが、電子励起により徐々にエネルギーを失い、速度が落ちてくると弾き出しの断面積が増加するため、次々と弾き出しを起こして止まる。

この終端付近の連続して弾き出しが起こる領域を照射カスケードと呼び、瞬間的にその領域にエネルギーが解放されるため超高温状態となり、局所的な溶解状態となる。

物質に入射したイオンビームはそのほとんどのエネルギーを電子励起により徐々に失い、それに伴い阻止能が増加し、核的な衝突を起こす。弾性散乱された物質の原子はさらに他の原子をはじき飛ばしカスケードを形成する。

Primary Knock-on Atom (PKA)

弾性散乱 (弾き出し)

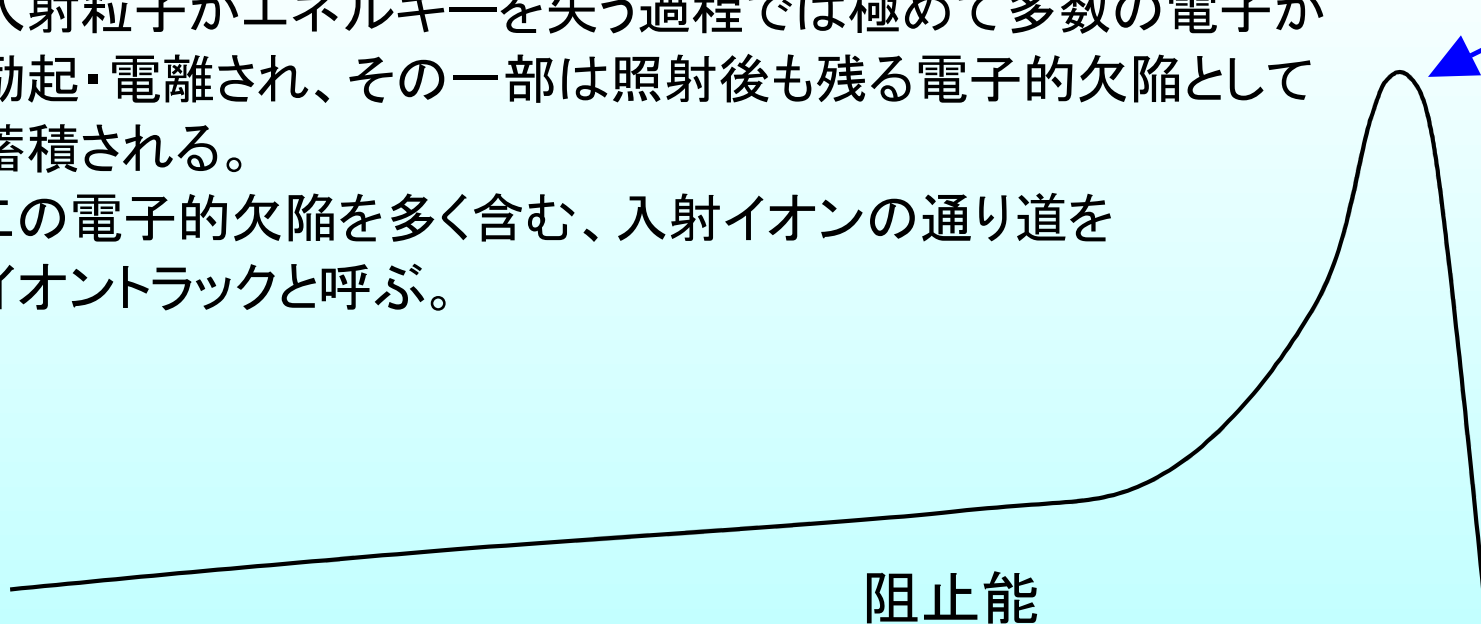


入射粒子がエネルギーを失う過程では極めて多数の電子が励起・電離され、その一部は照射後も残る電子的欠陥として蓄積される。

この電子的欠陥を多く含む、入射イオンの通り道をイオントラックと呼ぶ。

ブラッグピーク

阻止能





# $\gamma$ 線・X線と物質の相互作用

## トムソン散乱

弾性散乱。入射光のエネルギーが変化しない散乱過程。

## 光電効果

軌道電子に入射光子のエネルギーを全て与えて、軌道エネルギーを差し引いたエネルギーを持つ高速電子(光電子)を生成する。断面積は入射光子のエネルギーの $-3.2$ 乗に比例する。

## コンプトン散乱

軌道電子に入射光子のエネルギーの一部を与えて、高速電子(コンプトン電子)を生成する。散乱後のエネルギーは散乱角に依存し、連続スペクトルとなる。

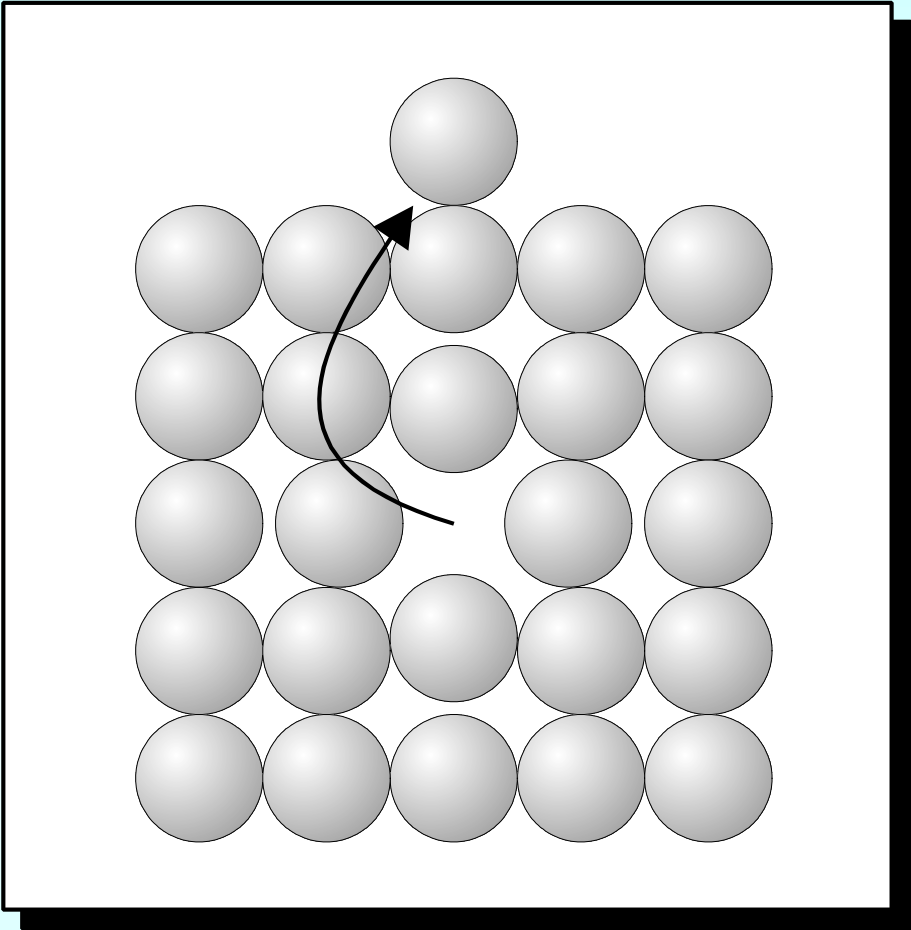
## 電子対生成

入射光子のエネルギーが  $1.022\text{MeV}$  以上の場合、原子核近傍のクーロン場中で電子と陽電子の対を生成する。入射光子は全エネルギーを失い消滅し、電子・陽電子の静止質量エネルギーの残りは運動エネルギーとして分配される。

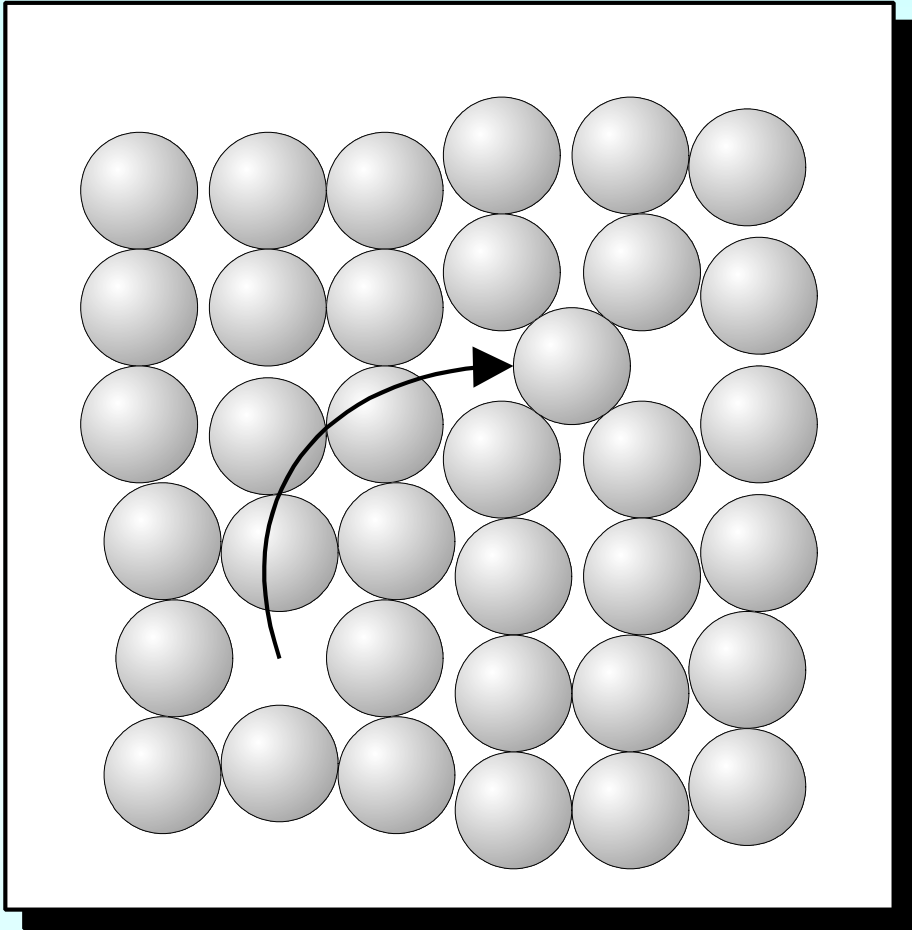
## 光核反応

高エネルギーの光子が原子核と直接反応し、様々な素粒子が放出される。 $Z=50$ 程度の核種では中性子の結合エネルギーが $10\text{MeV}$ 程度であり、これ以上のエネルギーの光子の入射により $(\gamma, n)$ 反応を起こして中性子が放出される。

# 弾き出し欠陥



フレンケル欠陥

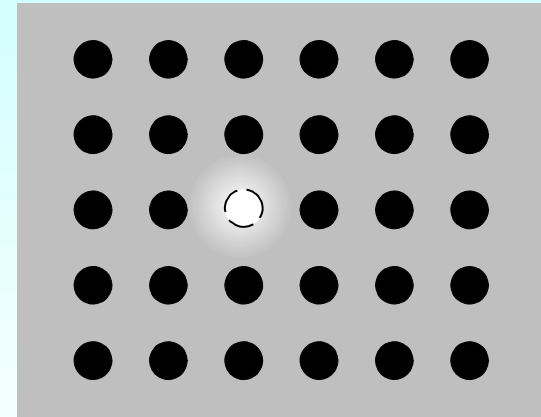


ショットキー欠陥



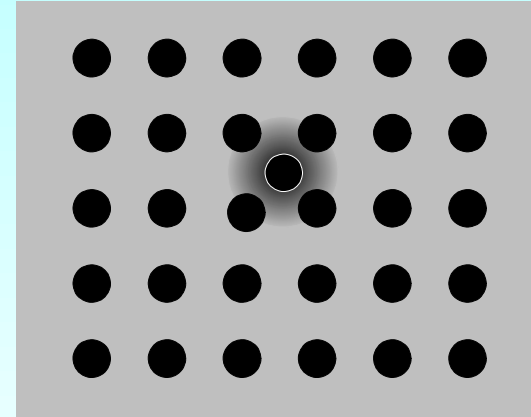
# 主な格子欠陥の例

## 空孔 Vacancy



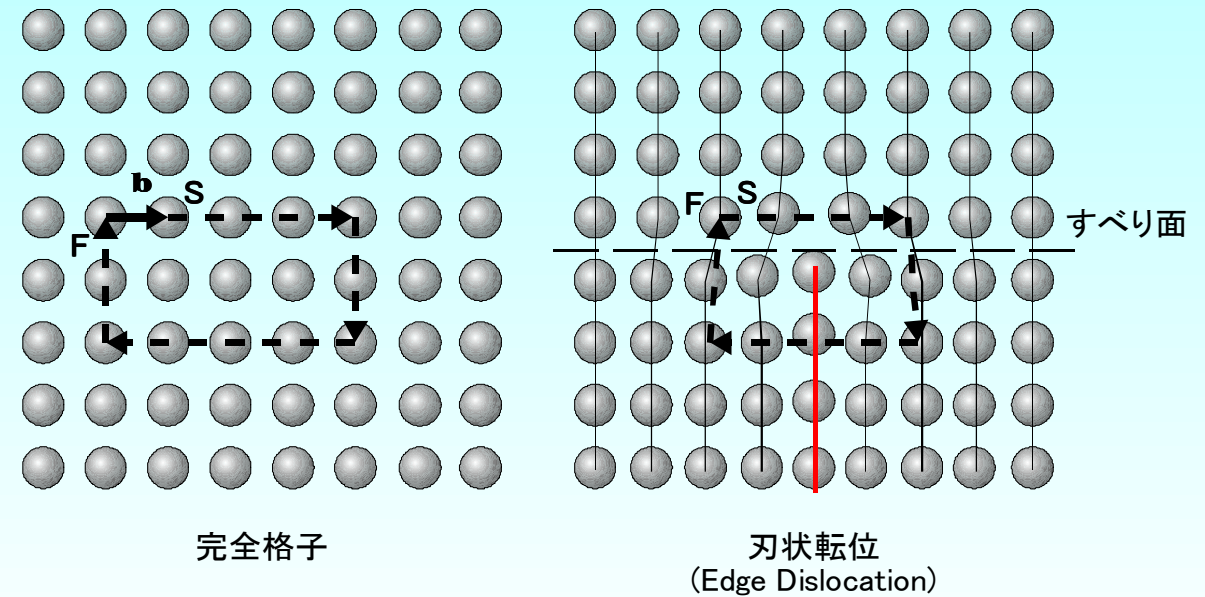
- ・最も基本的な格子欠陥の一つ。結晶格子を構成する原子がはじき飛ばされてあるべき格子点に原子がない状態となった欠陥。
- ・空孔そのものは基本的に結晶格子間隔を縮小する(縮める)方向に作用する。ただし、イオン結晶に於いては静電的反発力により、逆に膨らむ方向に作用する。
- ・空孔は高温にならないと余り移動しない。セラミックスに於いては概ね1000°C前後で動き始めると考えられている。
- ・原子レベルの像を捕らえることができる高分解能透過電子顕微鏡観察(HREM)でも、単一の空孔を観察することはできない。
- ・セラミックスはフォノンにより熱を伝達しており、空孔が導入されるとこのフォノンを散乱するため熱が伝わりにくくなる。

# 格子間原子 Interstitial atom



- ・空孔と共に最も基本的な格子欠陥の一つ。結晶格子を構成する原子の間に原子が入り込んだ欠陥。
- ・格子間原子は結晶格子間隔を拡大する。
- ・格子間原子は比較的低温でも移動する。セラミックスに於いては概ね400°C前後で動き始めると考えられている。
- ・空孔同様に高分解能透過電子顕微鏡観察(HREM)でも、単一の格子間原子を観察することはできない。
- ・空孔とは異なり、格子間原子は原子が密に充填した状態となるため、熱伝導に与える影響は空孔ほど大きくはないと考えられている。

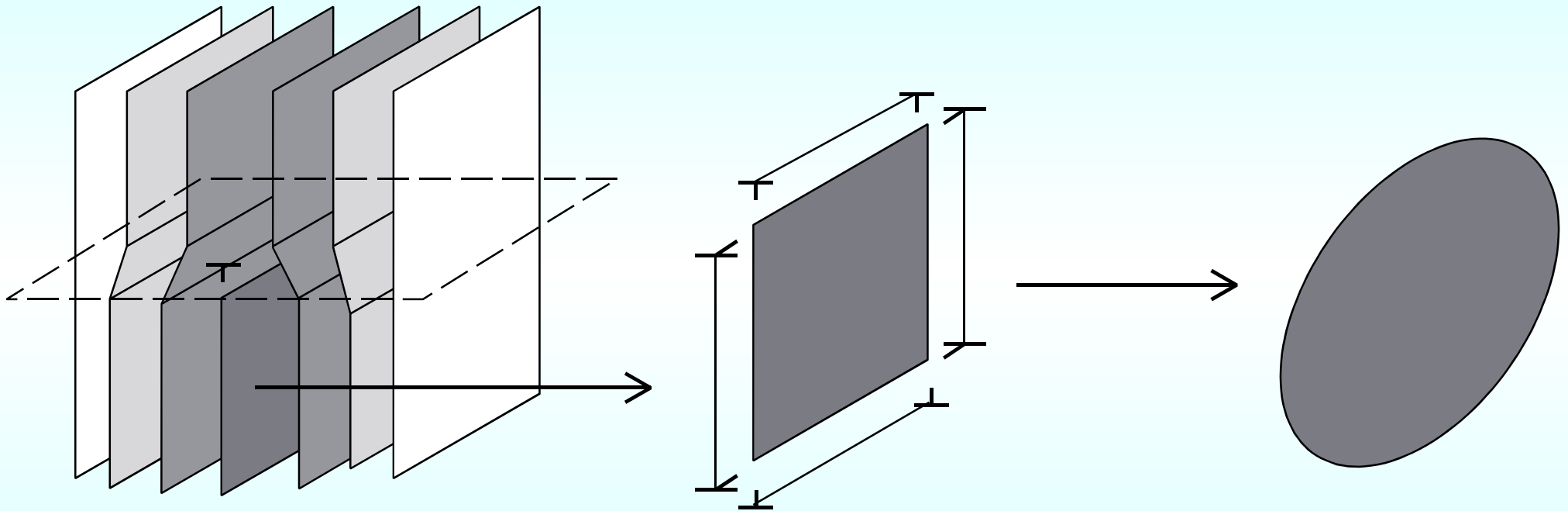
# 転位 Dislocation



- ・格子面が一層余分に入ったり抜けたり、面内でずれたりする欠陥で、刃状転位とらせん転位、及びその混合転位がある。
- ・格子間型の刃状転位を例にとると、一層余分に入ったエッジの部分以外は歪みは緩和されており、完全格子となっている。このため、空孔・格子間原子が0次元の点欠陥であるとする、転位は一次元の線欠陥であると言える。
- ・格子間型の刃状転位は結晶格子間隔を拡大する。ただし、孤立した格子間原子が与える歪みの和よりも、集合欠陥である転位が与える歪みは小さい。
- ・金属では挿入された面に垂直な、すべり面上ですべり変形が起こり、マクロな変形の原因となるが、セラミックスではすべり変形は出来ず、単に欠陥のシンクとして働く。

転位線が結晶内部で無限に続いているのではなく、有限の長さである場合

# 転位ループ Dislocation Loop



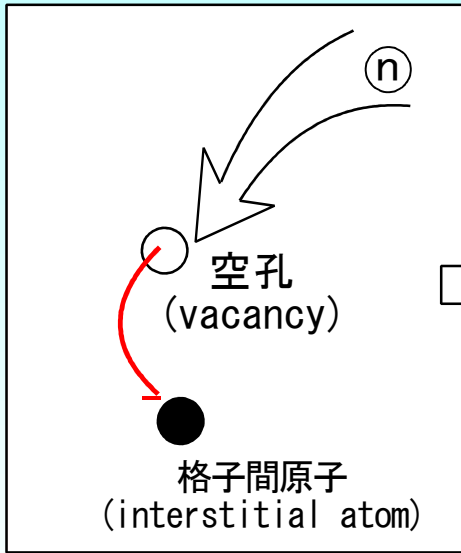
余分に挿入された面の全周が転位線となる。

転位線に働く張力により、  
転位線が丸いループ状となる。  
→ 二次元の面欠陥

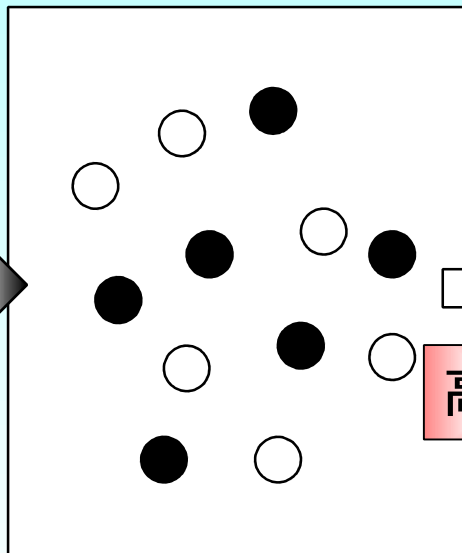
ボイド  
Void

バブル  
Bubble

- ・空孔が3次元的に集合して形成される欠陥がボイドであり、中には何も入っていない。
- ・それに対してヘリウムなどのガス原子が集まって出来た泡がバブルであり、中にガスが入っているかどうか分からない空隙はキャビティなどと呼ばれたりする。
- ・ボイドは弱い格子収縮効果があるが、個別の空孔が与える寄与の合計よりも小さい。格子間原子の寄与と差し引くと、プラスとなってしまう場合が多い。
- ・バブルはガス圧により弱い格子膨張作用がある。
- ・低温での照射直後には存在せず、アニールにより1000°C以上で生成する場合があるが、結晶中に残っていた空孔をかき集めただけなので量は少ない。1000°C以上の高温で照射した場合次々に生成する空孔のシンクとなるため、大量に生成する。

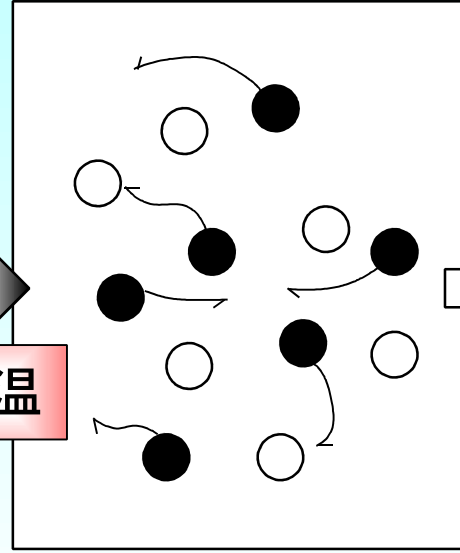


高速中性子による格子原子のはじき出し

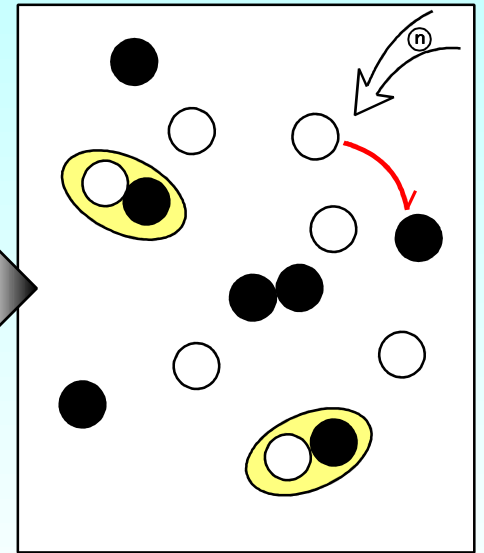


空孔-格子間原子対の蓄積

高温

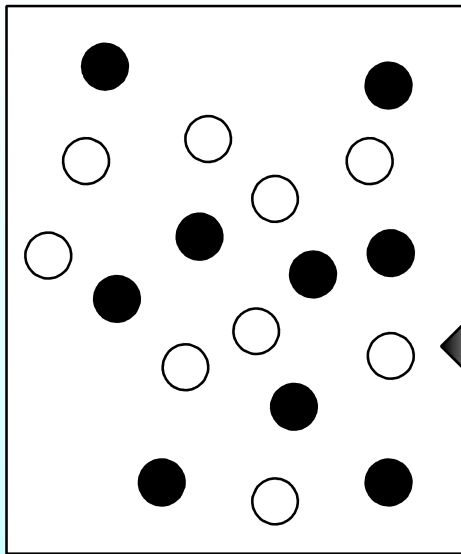


格子間原子の移動度が大きくなる

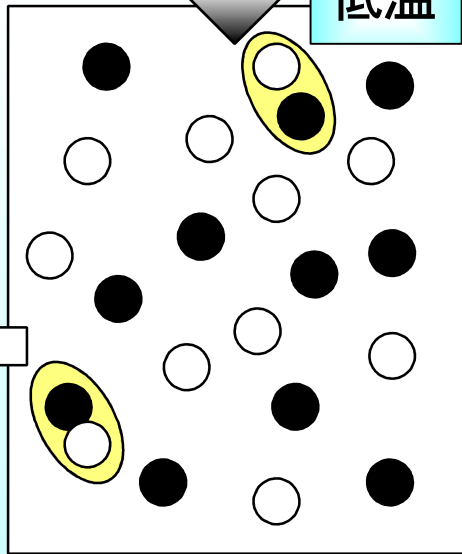


対消滅と対生成が次々と起こる一方、格子間原子同士の間が形成される

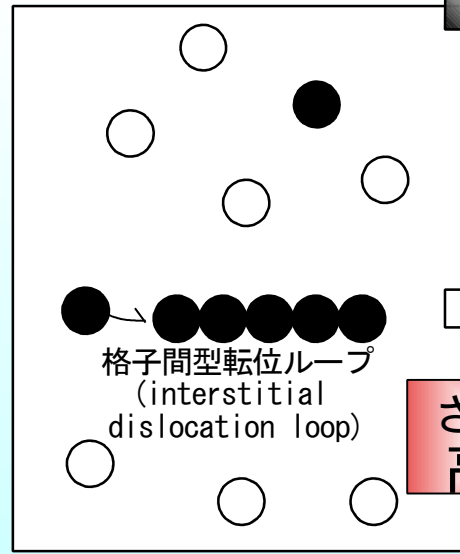
低温



温度により決まる一定の点欠陥濃度で安定

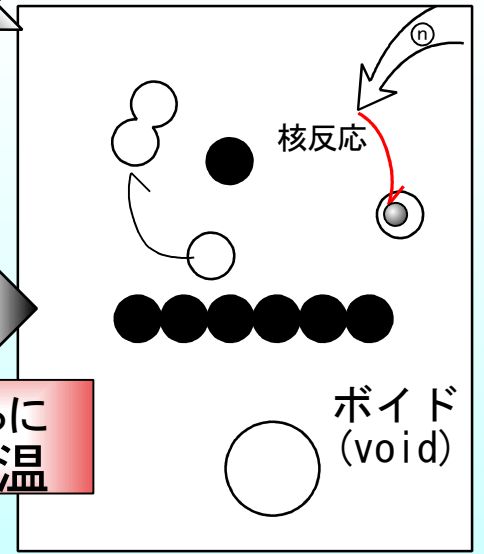


再結合半径以内に生成した格子間原子-空孔の対消滅



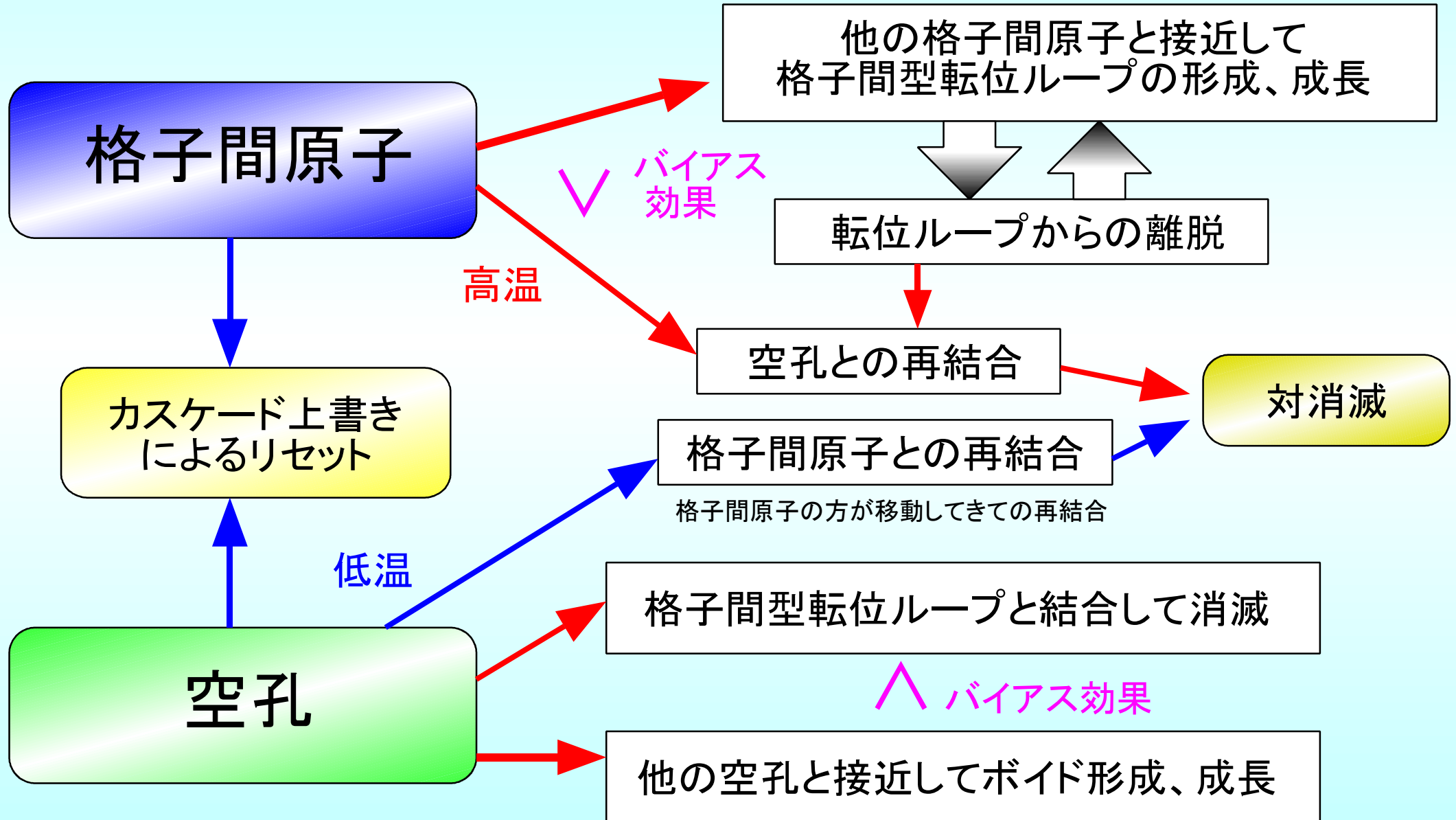
格子間原子対は移動せず次々と格子間原子を吸収して転位ループを形成する

さらに高温



空孔同士が集合し空孔対やボイドを形成する

# 欠陥成長



金属の場合空孔型転位ループもあり得る。



# 結晶の欠陥導入状態評価

## スエリング

点欠陥, ボイド, バブル,  
転位ループ, 粒界クラック  
などの複合的発現

## XRD

点欠陥, 転位ループ  
などによる格子歪み  
(異方性の検出可)

## 熱拡散率

フォノン伝導が主の  
セラミックスでは  
点欠陥, 特に空孔濃度  
を選択的に反映

## 相補的な測定による 欠陥導入状態評価

## 透過電顕観察

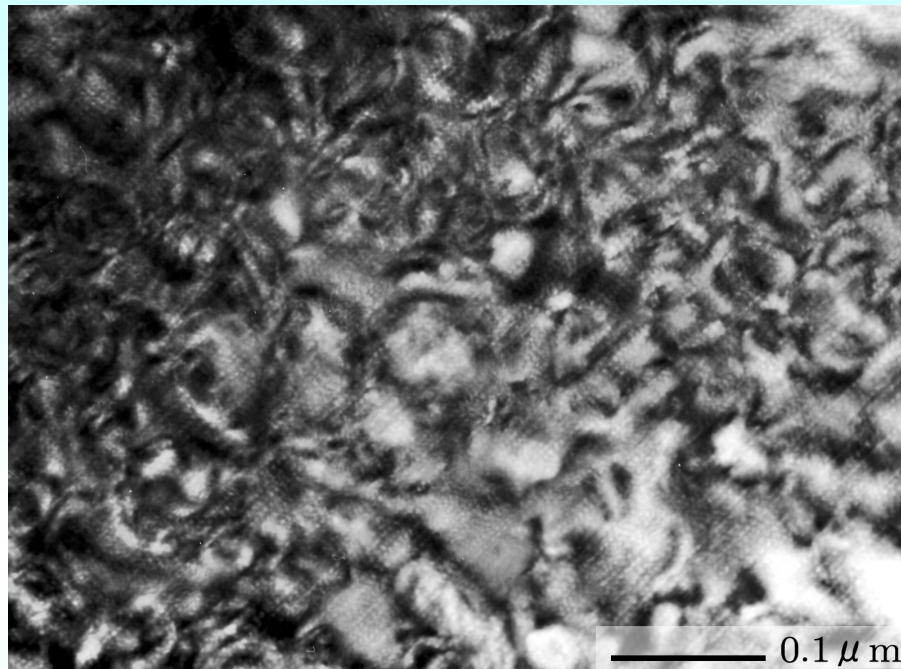
ある程度の空間的広がりを持つ  
構造か, 規則的な周期構造と  
して配列した格子を観察可能  
(点欠陥は見る事が出来ない)

## 陽電子消滅寿命

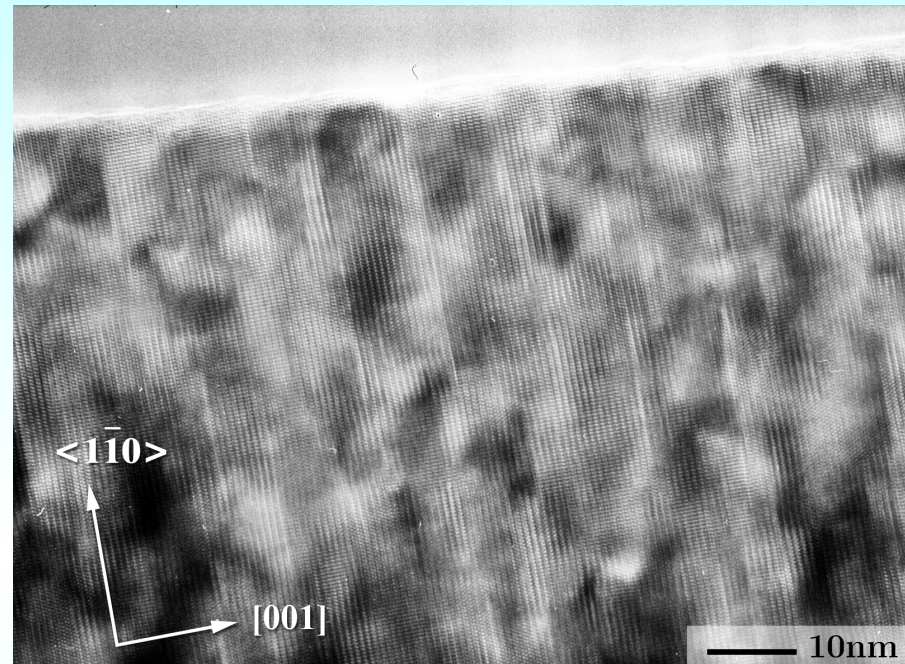
主に空孔やその集合体の  
導入状態を評価可能。



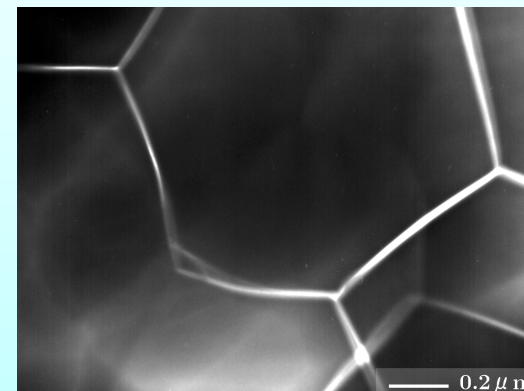
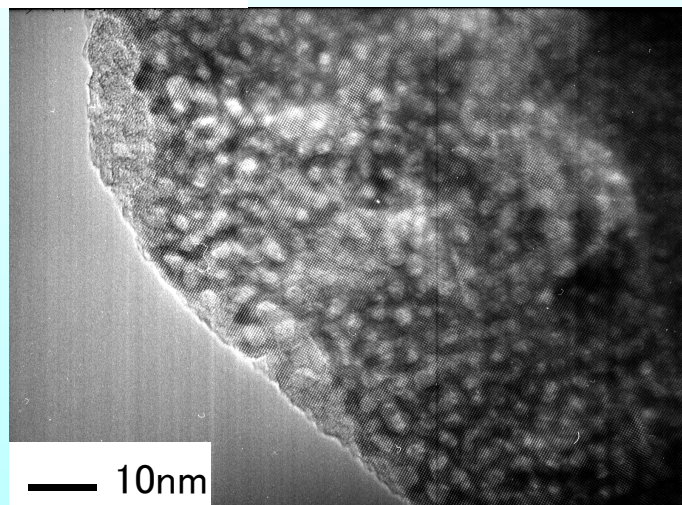
# TEM 観察例



$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に導入された転位ループ  
とボイド

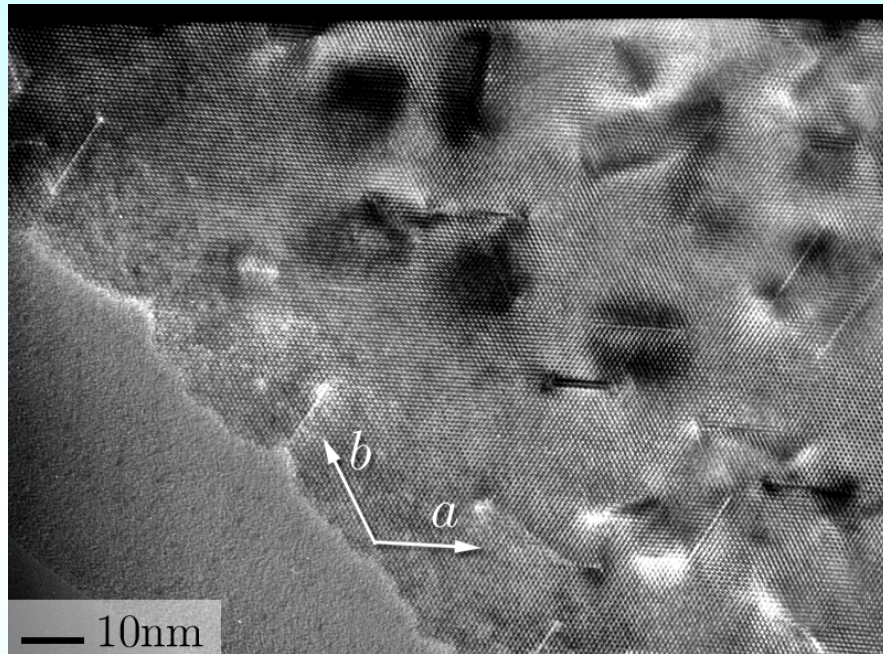


AlN に導入された転位ループ  
(観察面は $\{100\}$ 面)と粒界クラック

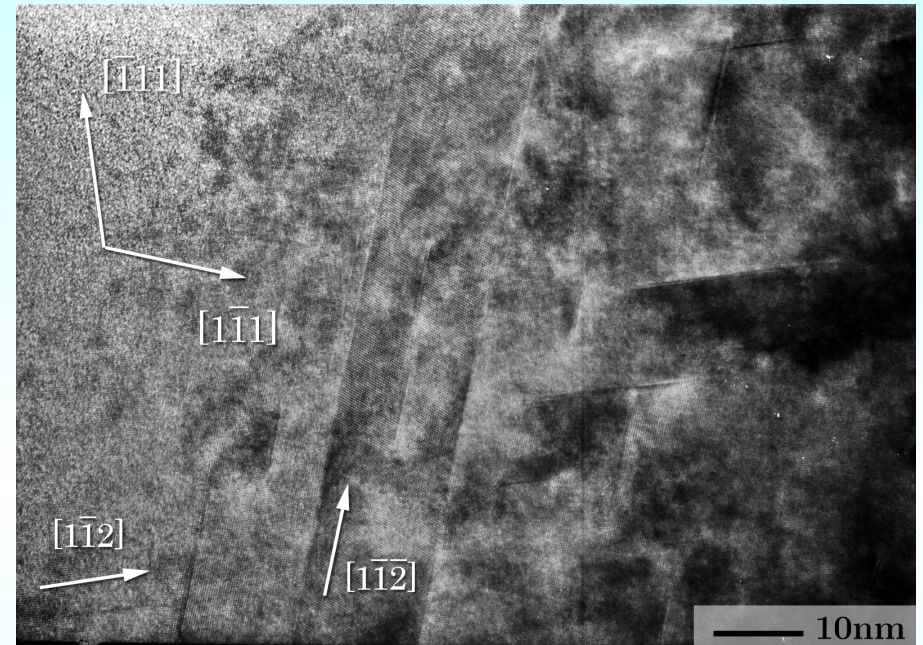




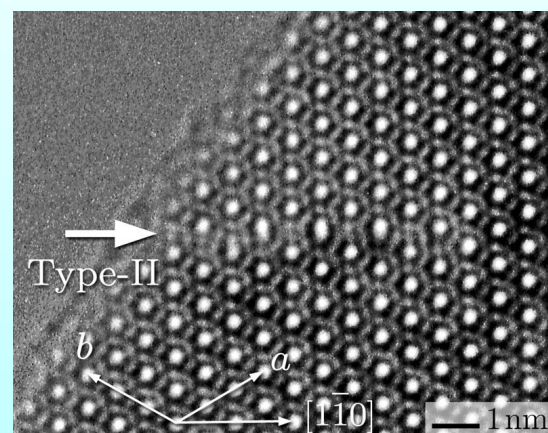
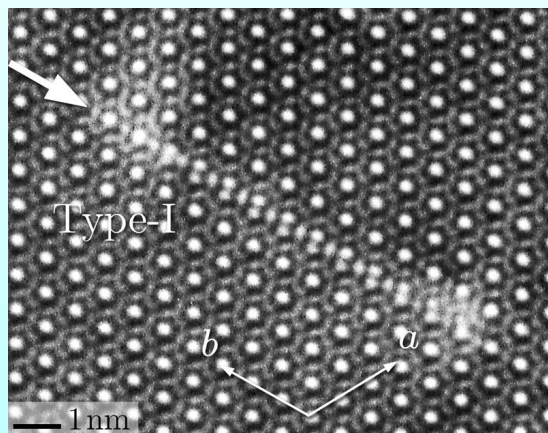
# TEM 観察例



$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  に導入された転位ループ  
(観察面は(001)面)

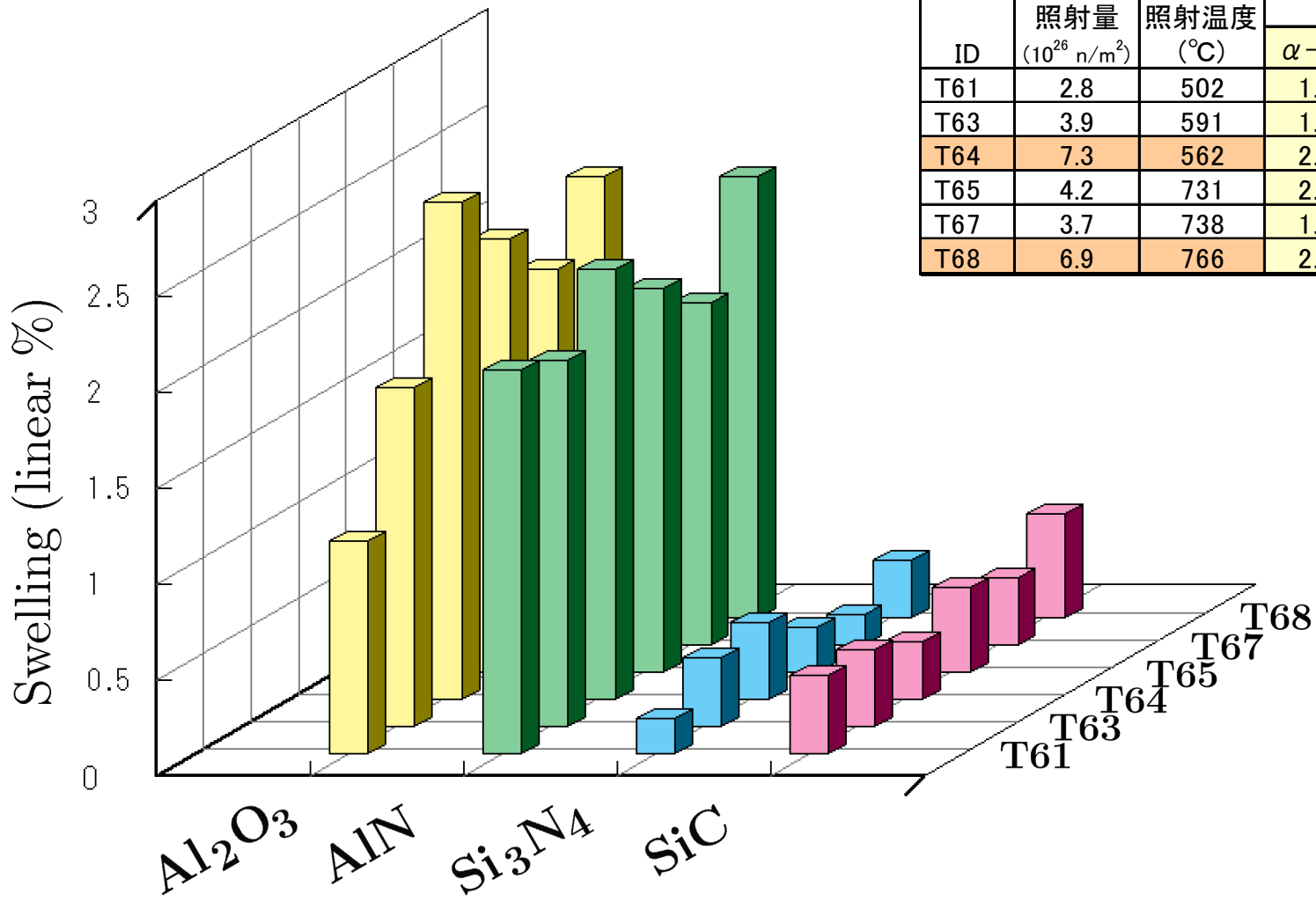


$\beta$ - $\text{SiC}$  に導入された転位ループ  
(観察面は(001)面)



# 4種類の材料間でのスエリングの比較

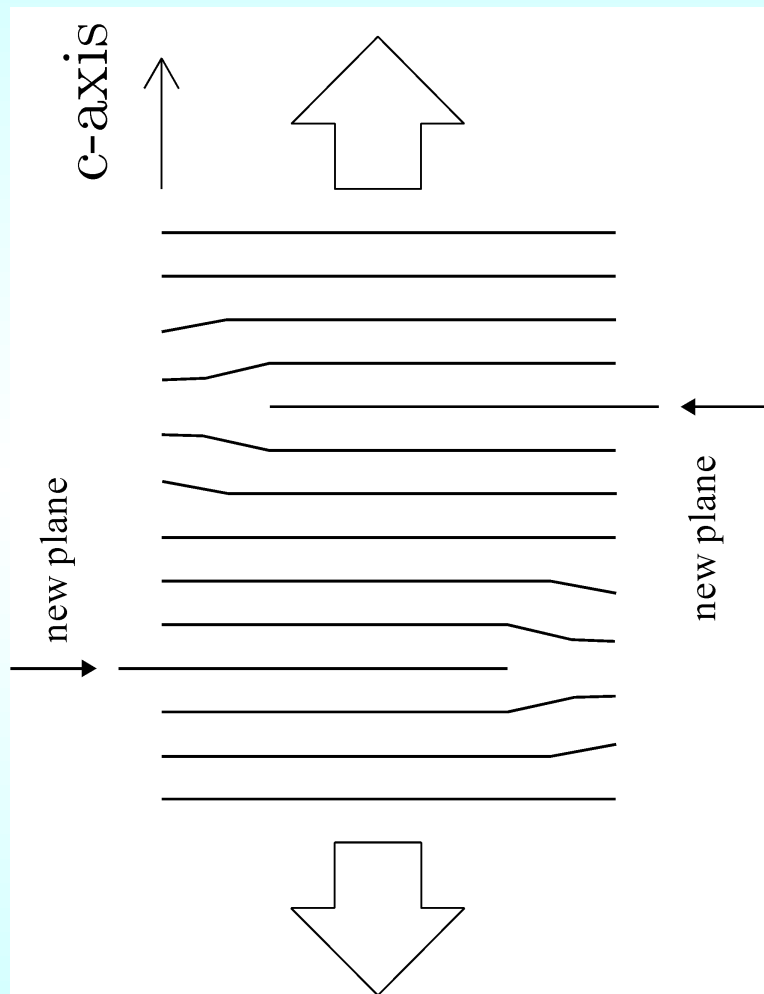
ID	照射量 ( $10^{26}$ n/m <sup>2</sup> )	照射温度 (°C)	スエリング(%)			
			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -SiC
T61	2.8	502	1.110	2.000	0.193	0.417
T63	3.9	591	1.770	1.920	0.355	0.399
T64	7.3	562	2.590	2.240	0.397	0.304
T65	4.2	731	2.260	2.000	0.229	0.445
T67	3.7	738	1.960	1.780	0.161	0.351
T68	6.9	766	2.300	2.300	0.303	0.535



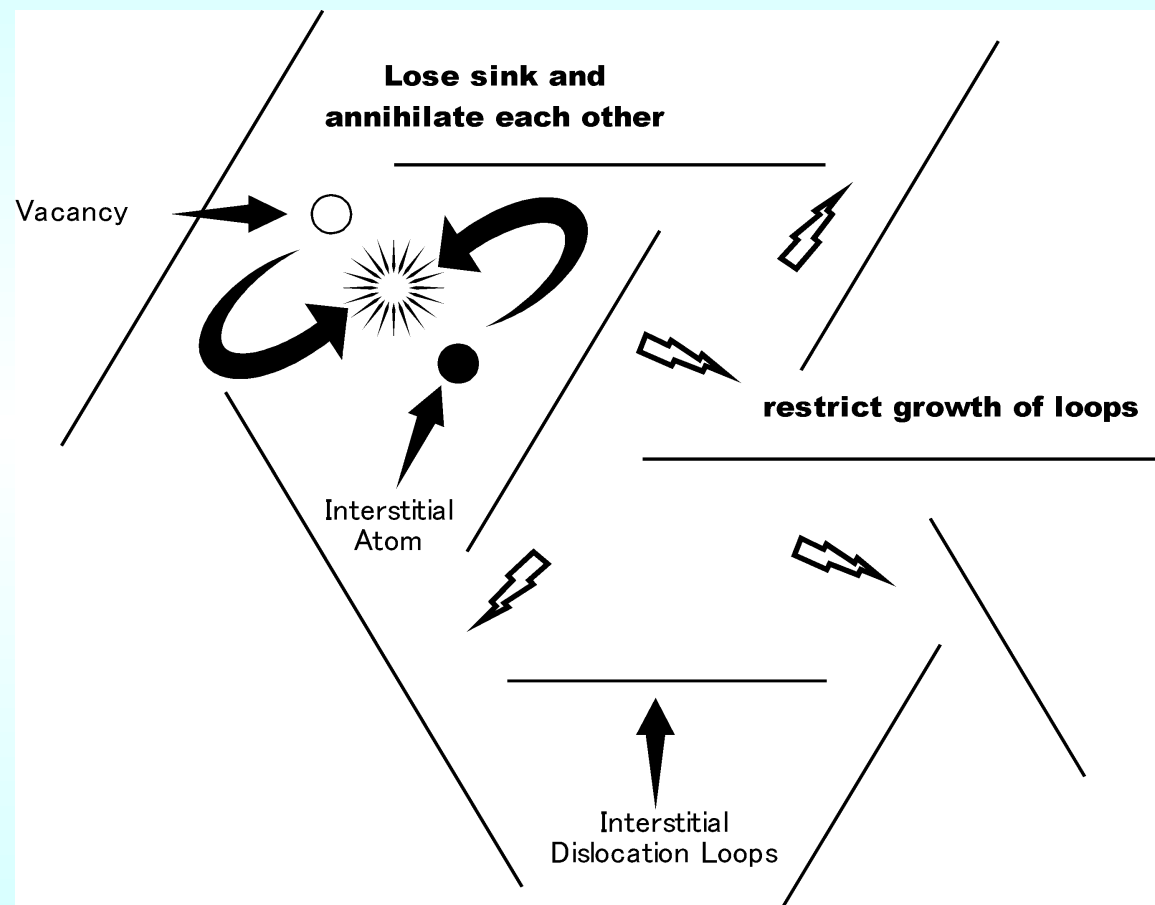
$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN と  
 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -SiC  
 との間で明らかな  
 差がある

CMIR-4 及びCMIR-5 T6x 棒状試料の  
 照射後スエリング測定結果

# 転位ループの導入形態モデル



$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  中での転位ループ  
のピルアップモデル



$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{SiC}$  中での  
ナノパーティション構造



# 電子線照射による欠陥導入

## 原子炉実験所 KURRI-LINAC

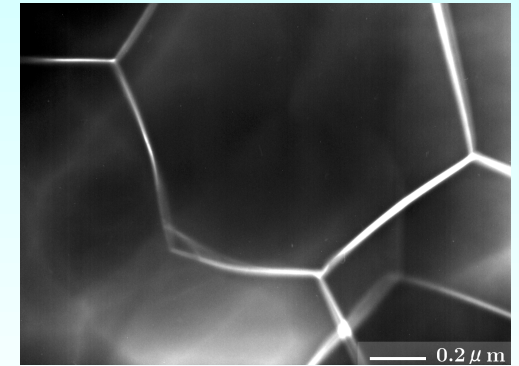
尖頭電流 $\sim 500\text{mA}$ , パルス幅 $0.1\sim 4\mu\text{s}$ ,  
繰り返し周波数 $\sim 100\text{Hz}$  での照射により、  
平均電流 $130\mu\text{A}$ 以上での照射が可能である

- ・ほぼ点欠陥のみを導入
- ・5cm程度の飛程があり均一に欠陥導入が可能
- ・照射量は $\sim 0.02\text{dpa}$ 程度(一週間で)
- ・照射ホルダーの工夫で様々な照射温度で照射が可能
- ・30MeV運転では中性子が発生(10MeV運転をテスト中)
- ・照射計画 $\rightarrow$ 照射 $\rightarrow$ 測定が短いスパンで実施可能



# 密度

完全結晶である場合の真密度と、  
実際の材料の見かけの密度の差から、  
結晶粒の充填状態を知ることができる。



照射により粒界クラックの発生した  
AlN の TEM 写真

焼結体などでは焼結条件により完全に結晶粒が密に充填していない場合がある。  
また、材料に照射を行って欠陥を導入する場合は、結晶粒内に歪みが入ることで  
結晶粒自体の密度が変化する(スエリング)し、異方性スエリングなどが生じる場合  
は、異なる方向を向いた結晶粒の集合体である試料内部に歪みが生じて粒界クラ  
ックが発生し、大きな密度変化を生じる場合がある。

マクロな密度変化と、後述する X 線回折測定によるミクロな格子変化と合わせて、  
結晶状態がどのように変化したかを相補的に知ることが出来るため、非常に重要  
な評価である。

# 光学的性質

透光性のある結晶の場合、波長による光の透過率の違いによって結晶状態を評価できる。

また、波長の短い光や放射線を当てることで励起された結晶構造が脱励起することにより特定の波長の光が放出される場合があり、その波長や強度から結晶構造を知ることができる。



天然の黄色(右)と他は照射トパーズの色  
(Museum of Gems より)

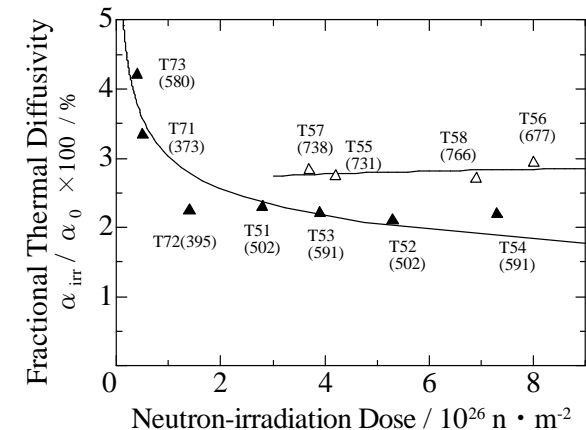
特定の波長の光を色中心 (color center) の生成などによって吸収するようになると、着色して見えるようになる。

ダイヤモンドやサファイア、トパーズなど一部の宝石では照射により着色処理を行っている物がある。

さらに、反射光の波長が入射光の波長からシフトする、ラマン散乱を測定することで、結晶の振動準位や回転準位、電子準位を知ることができる(ラマン分光法)。

# 熱、電気物性

セラミックスの場合、結晶粒内の欠陥の導入状態によって熱伝導率が異なる。  
金属試料では照射により電気伝導度が大きく変化することが古くから知られている。



中性子照射に伴う AlN の熱拡散率変化

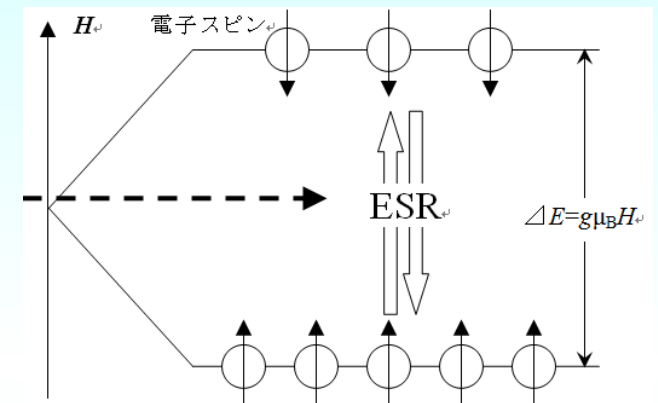
金属などでは自由電子が熱の輸送を行うため、結晶構造変化に余り影響を受けないが、絶縁体であるセラミックスの熱伝導率にもっとも重要な寄与をなす要因は、格子振動すなわちフォノンの寄与である。

広い温度領域にわたって重要なフォノン-フォノン相互作用に加えて、さらに種々の格子欠陥のために非調和性を生じてフォノン-格子散乱が起き、それがさらに平均自由行程を減少させ、熱伝導率に影響する



# 電子状態

ESR ( electron spin resonance ) 測定や、誘電率、電気伝導度などの測定により、結晶中の電子の分布状態を知ることが出来る。



ゼーマン分裂および電子スピン共鳴(ESR)の概念図

ESR 測定は物質中にある不対電子の量と、その置かれている環境を知る測定方法であり、その対象は磁性体、金属や半導体、有機物中のラジカル、固体中の点欠陥など様々な分野にわたる。

試料中には不対電子が存在する必要があるが、電子が対になっている場合は、電子が二つあることにより効果を打ち消しあってしまうため、信号は得られないため、測定可能な試料は限られる。

# X線回折

Laue や Bragg らによって確立された X線回折によって、結晶構造状態評価を行う上で無くてはならない非常に重要な格子面間隔の情報を得ることが出来る。

**格子定数 × 空間群 → ある面指数の面**

どのような対称性を持てばどのような面間隔を持つ格子面が存在しうるか  
→ 230の空間群（結晶構造の対称性をまとめた集合）

様々な組成の結晶に対してこの格子定数と空間群をデータベース化  
→ 測定されたスペクトルからどのような結晶であるかを知ることが出来る。

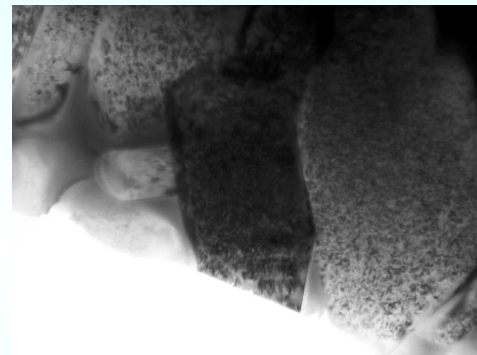
それぞれの回折ピークの詳細な解析（半値幅の変化やピークシフト、相対強度変化など）によって、結晶粒の分布状態や、特定の方向に歪みがかかるなどの応力状態を知ることなども可能となる。

# 透過電子顕微鏡観察(TEM)

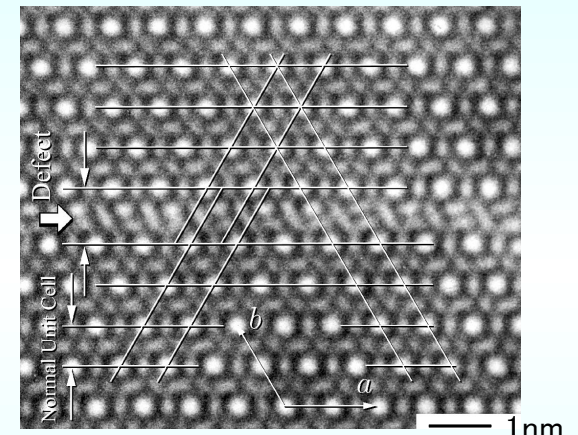
高倍率で結晶状態を観察可能であり、高分解能観察(HREM)では原子の配列状態を直接的に視覚的に知ることが出来る。



日立 H-9000 型 300kV TEM



中性子照射した  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の  
明視野(Bright Field)像



中性子照射した  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中の  
格子欠陥構造高分解能像 (HREM)

ただし、本質的に原子の「規則的な配列状態」を視覚化する装置であり、個別の格子間原子や空孔を検知することは困難であり、アモルファス構造などは捉えることが出来ない。  
また、試料調整が決定的に重要な役割を果たしており、いかに試料を電子線が透過しうる nm オーダーまで薄膜化するかが目的の観察を行えるかどうかの鍵を担っている。

# 陽電子消滅法

陽電子と電子とが対消滅を起こすと、2本の 511keV  $\gamma$  線が反対方向に放出されるが、そのエネルギーは消滅時の陽電子と電子の運動量の分だけ 511keV からずれている。

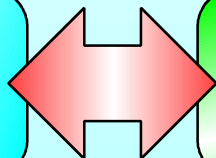
これをドップラーシフトと言い、物質中での電子状態を知る有効な手段として広く利用されている。

物質中に入射された陽電子が電子と対消滅するまでの寿命は、物質に依存するが 100ps~1ns のオーダーであり、消滅相手の電子の密度に大きく影響する。

材料が均一ではなく、陽電子が空孔やその集合体に捕獲されたとき、陽電子の寿命はこれらの欠陥のない試料に比べて長くなる。

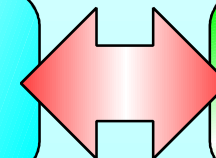
これは、局所的に欠陥のところで電子密度が低くなるためである。

空孔サイズ



陽電子寿命

欠陥の数



長寿命成分  
の強度