

複合環境下におけるセラミックス材料の 特性変化と組織変化

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)

1996年3月

東京大学工学部

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

複合環境下におけるセラミックス材料の 特性変化と組織変化

寺 井 隆 幸*

原子力材料は高温、熱過渡、放射線照射、液体金属腐食、イオン・粒子注入、電場、磁場などの各種極限条件下で使用されることが多く、このためこれらの条件下におけるそのふるまいを解明することが望まれているが、そのふるまいはこれらの環境因子の複合作用によりきわめて複雑になる。これら複合条件下における材料の特性変化についてはこれまであまり研究が行われておらず、基礎・応用の両面から興味を持たれている。

本研究では、上記複合環境下における各種セラミックスの微細組織・組成・結晶構造の変化、照射欠陥や注入イオンの分布と存在状態の解析、電気伝導率などの物理的特性変化、腐食等による化学的特性変化や機械的特性変化などを検討・評価することにより、これらの複合条件下でのセラミックスの劣化・損傷の機構を解明し、高性能・高機能を有する新型セラミックスの創製研究や表面改質技術の開発に資することをその内容としている。

本研究は平成7～9年度の3年間にわたって実施するものであるが、平成7年度はその初年度であり、高温放射線照射場において電場が印可されたときの絶縁性セラミックスの絶縁特性の劣化についての研究状況の調査と予備的な実験を実施した。その結果、 Al_2O_3 単結晶について照射誘起電気伝導現象が確認されたが、照射誘起絶縁破壊現象については、試料表面の変質による可能性が強く示唆された。

なお、本研究は原子力用材料クロスオーバー研究制度の材料研究交流委員会（主査；岡本眞実東工大教授）での審議・決定に基づき、クロスオーバー研究推進費を活用して、動燃事業団から東大に委託されたものである。

本報告書は、東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：070D0337

事業団担当部課室および担当者：大洗工学センター先進技術開発室 加納茂機

*東京大学工学部システム量子工学科

Change in Property and Structure of Ceramics under Complex Conditions

Takayuki Terai*

Abstract

Nuclear materials are often utilized under severe conditions such as high temperature, thermal transient, irradiation, corrosion by liquid metal, particle implantation, electric field and magnetic field, and an investigation on the behavior of the materials is strongly required. However, the property change is so complicated by cooperative effects of these conditions that there have been few studies on it.

This project aims to clarify degradation mechanism of ceramics under the complex conditions and to contribute to the development of new advanced ceramics and surface modification. For such purposes, (1) to clarify the change in microstructure, composition and crystal structure of ceramics, (2) to analyze the distribution and condition of radiation defects and implanted ions, (3) to measure physical properties such as electric conductivity and (4) to investigate chemical and mechanical property change due to corrosion are to be carried out in FY 1995 - 1997.

In FY 1995, degradation in insulating property of ceramics with electric field at high temperature under irradiation was investigated not only in literature but also by preliminary experiments. As a result, the radiation induced conduction (RIC) phenomenon was confirmed on Al_2O_3 single crystal, while in the radiation induced electrical degradation (RIED), property change on the specimen surface rather than in the bulk was suggested.

Work performed by the University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Oarai Engineering Center, Shigeki Kano

* Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	2
1.2 放射線照射によるセラミックスの電気絶縁特性の変化に関する研究の目的	4
第2章 放射線照射によるセラミックスの電気絶縁特性の変化	9
2.1 セラミックスの照射効果	10
2.2 RIC (照射誘起電気伝導性)	14
2.3 RIED (照射誘起絶縁破壊)	20
第3章 単結晶アルミナに対する高温、高電圧下での電子ビーム照射	25
3.1 装置の概要	26
3.2 試料系	30
3.3 照射条件	32
3.4 結果および考察	34
3.4.1 照射誘起電気伝導性(RIC)	34
3.4.2 照射中の電流値の変化	39
3.4.3 電流値の温度依存性	41
3.4.4 バルクの電気伝導率測定	43
第4章 結論	48
参考文献	50

第 1 章 序 論

1.1 はじめに

原子力材料は高温、熱過渡、放射線照射、液体金属腐食、イオン・粒子注入、電場、磁場などの各種極限環境下で使用されることが多く、このためこれらの環境下におけるそのふるまいを解明することが望まれているが、そのふるまいはこれらの環境因子の複合作用によりきわめて複雑になる。これら複合環境下における材料の特性変化についてはこれまであまり研究が行われておらず、基礎・応用の両面から興味を持たれている。

また高速炉などの原子力プラントの飛躍的な性能向上および既存の原子力技術のブレークスルーのためには、原子力複合環境に適用できるセラミックスなどの新素材の開発が最有力の手段であると考えられているが、そのためには、これらの複合環境下におけるセラミックス材料の特性変化と組織変化の解明が必要である。

動力炉・核燃料開発事業団では、原子力用材料クロスオーバー研究として「複合環境用セラミックス系マルチコンポジットマテリアルと表面改質技術の開発」というテーマで研究が進められているが、本研究はこのテーマに関連して、上記複合環境下におけるセラミック材料の諸特性の変化と組織・構造変化の解析評価を行うことを目的としている。具体的には、上記複合環境下における各種セラミックスの微細組織・組成・結晶構造の変化、照射欠陥や注入イオンの分布と存在状態の解析、電気伝導率などの物理的特性変化、腐食等による化学的特性変化や機械的特性変化などを検討・評価することにより、これらの複合環境下でのセラミックスの劣化・損傷の機構を解明し、高性能・高機能を有する新型セラミックスの創製研究や表面改質技術の開発に資することをその内容としている。

本研究は平成7～9年度の3年間にわたって実施するものであるが、平成7年度はその初年度であり、高温放射線照射場において電場が印可されたときの絶縁性セラミックスの絶縁特性の劣化についての研究状況の調査と予備的な実験を実施した。平成8年度以降は、本年度の研究成果をふまえて電気的特性の変化についての研究をさら

に進める一方、腐食についての研究や組織変化についての研究を進める予定である。

関係各位におかれては、地味ではあるが、本研究のような基礎研究の重要性をお認めいただき、引き続き今後ともご指導とご支援をお願い申しあげる次第である。

なお、本研究は原子力用材料クロスオーバー研究制度で組織化されている材料研究交流委員会（主査；岡本眞実東工大教授）での審議・決定に基づき、動燃事業団に認可されているクロスオーバー研究推進費を活用して、動燃事業団から東大に委託されたものである。

1.2 放射線照射によるセラミックスの電気絶縁特性の変化に関する研究の目的

原子力工学や宇宙工学の発達に伴い、原子炉内や宇宙空間などの放射線環境下で用いられる材料の放射線環境下での挙動を知る必要性が高まっている。また、電子機器や工学機器の重要性が高まり、これらの機器の要素機能材料の照射効果は重要な課題となっている。なかでも、次代のエネルギー源の中核をになうと期待され、開発が進められている核融合炉では、各種要素材料として、セラミックの重要性が認識され、きわめて長期間の過酷な放射線照射環境に耐えられるセラミックスが要求されるようになった。なかでも、アルミナ(Al_2O_3)、マグネシア(MgO)、イットリア(Y_2O_3)、スピネル(MgAl_2O_4)などは、核融合炉における絶縁材として期待されている材料であるため、これらの絶縁材の照射中及び照射後の挙動を知ることは、核融合炉の開発に不可欠となっている。しかし、こういった放射線環境下での絶縁性セラミックスの挙動については様々な研究がなされているにもかかわらず、金属についての研究に比べて遅れているのが現状である。

セラミックの絶縁性は、電荷の担体(キャリア)である自由電子や自由電子正孔(以下ホールとする)の密度が極めて低いことに起因する。絶縁性イオン結晶では、この電子やホールの移動以外に、格子欠陥を媒介としてイオンが移動することにより、電気伝導が生じる。イオンによる電気伝導はイオン伝導と呼ばれ、イオンの移動を助ける格子欠陥の密度の増加に伴って上昇する。格子欠陥としては、熱平衡状態における点欠陥と、不純物の混入や、放射線照射により導入される点欠陥が挙げられる。Fig.1に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (多結晶アルミナ)の電気伝導度の温度依存性を、電離放射線照射下でのそれと対比して示してある[1]。

非照射試料の電気伝導度は、イオン伝導が支配的である。約550K以上では、Al空孔の拡散が、550K以下では、Alイオンの粒界拡散がそれぞれ支配的である[1]。

低温ではイオンの拡散はほとんど起こらないが、自由電子やホールの易動度は比較的高く、電子とホールによる伝導がイオン伝導より優勢となる。また、一般に絶縁体

ではホールの易動度は、自由電子のそれに比べ非常に小さく、ホールの電気伝導度への寄与は、無視できる。絶縁性完全結晶においては、自由電子の易動度は、電子-フォノン相互作用に支配される。しかし、格子欠陥や自由表面を有する実在の絶縁性結晶では、電子とホールは格子欠陥に捕獲されたり再結合したり、さらには自由表面へ消滅するため、自由電子の濃度及び易動度は減少する。このために、電子による電気伝導度は小さい。

さて、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へ励起され、自由電子・ホール対が生成される。電子やホールは、それ自身が自由な間は電場にしがたって移動することができ、電気伝導を誘起する。この現象を照射誘起電気伝導性 (Radiation Induced Conductivity : RIC) と呼ぶ。このように、RIC は、低温では自由電子とホールの移動に支配される。Fig.1 に示したように、低温領域で電離放射線照射による RIC がみられ、照射線量率とともに大きく増大している[1]。

(2.2 参照)

一方、酸化物絶縁性結晶に高温高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、照射を止めても完全には回復しない不可逆的な絶縁破壊が起こるといわれている [2]。この現象は照射誘起絶縁破壊 (Radiation Induced Electrical Degradation, RIED) と呼ばれている [2]。Fig.2 は、 α -Al₂O₃ に 723K で 130V/m の直流電場をかけ、1.8MeV の高速電子を照射した際の、照射誘起伝導度のはじき出し損傷量 (dpa, Displacement per atom) 依存性を示す [2]。電気伝導度は照射初期に電子励起により急激に増加し、その後 dpa に対して指数関数的に増加する。また、照射を中止しても電子励起による成分だけ減少し、完全には回復しない。この現象が RIED であり、照射後も電気伝導度が完全には回復しないという点で RIC 現象と異なっている。(2.3 参照)

すでに述べたように電気伝導度の増加には2種類あるが、このうち RIC については、照射線量率に応じて一定の値をとることが報告されており、またそのメカニズムについても説明がなされている。一方、RIED については、RIC が照射を止めれば電気伝

導度が照射前の値に戻るのに対して、照射を止めた後にも影響が残るという点で非常に深刻な問題である。このような放射線照射による電気伝導特性についての報告の多くが単結晶アルミナ（サファイア）についてのものである。しかし、研究例は多いが、RICほど現象の解明はなされていない。これらのことから、本研究においては、格子欠陥および不純物の影響を極力排除すること、さらに過去になされた研究との比較を目的として単結晶アルミナを本研究の試料として用い、RICの測定およびRIED現象の確認とその定量的な評価および現象のメカニズムの解明を試みた。

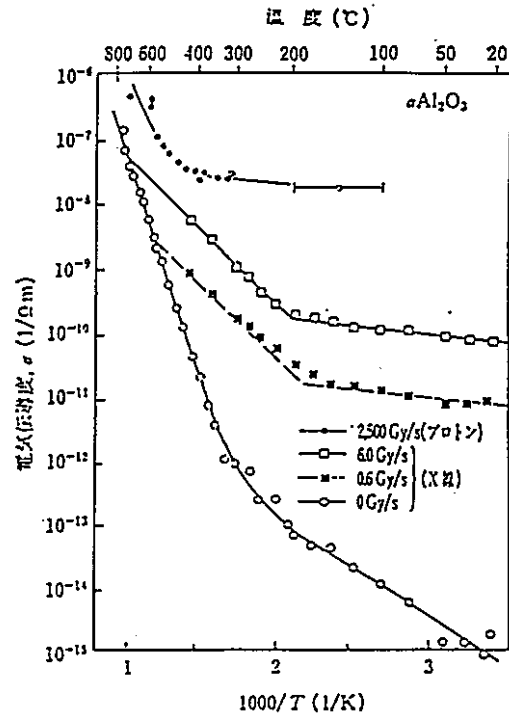


Fig.1 多結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の電気伝導度の温度依存性[1]。測定は、所定の線量率のプロトンおよびX線照射下において行われた。

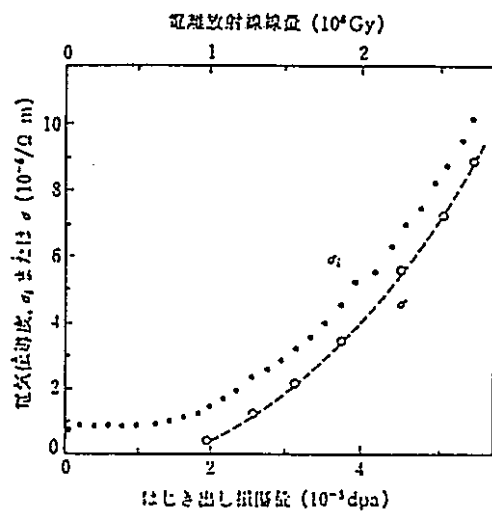


Fig.2 α -Al₂O₃の723Kにおける電気伝導度の放射線照射と電場の同時効果[2]。

1.8MeVのプロトンで電離放射線量率2800Gy/s,電場は130V/m。

σ_i および σ はそれぞれ照射中および照射後の値を示す。

第2章

放射線照射によるセラミックスの 電気絶縁特性の変化

2.1 セラミックスの照射効果

材料に放射線を照射すると、様々な照射効果が誘起される。多くのセラミックスの場合、主にイオン結合と共有結合からなっており、セラミックス照射効果の特徴は、イオン結合または、共有結合に起因する。絶縁性イオン結晶では格子欠陥を媒介としてイオンが移動することにより、電気伝導が生じるなど、固体材料の特性は、その格子欠陥と密接に関係している。

放射線が固体に入射すると単純なはじき出しによるフレンケル欠陥形成、電子励起およびカスケード損傷のうちのいくつかの効果が同時にあらわれる。以下でそれぞれの効果を簡単に述べることにする。

放射線照射により構成原子は同種または、異種原子の置換衝突を介するか、直接のはじき出しによりフレンケル対と呼ばれる空孔（空格子点）と格子間原子を形成する。また、2元以上の化合物の場合には、置換連鎖衝突、またははじき出し原子と元の原子と異なる格子点上の空孔と再結合し、原子配列の不規則化が誘起される。さらに空孔と格子間原子は局所に集合し、点欠陥集合体（クラスター）を形成する傾向がある。

また、放射線が固体に入射すると、固体中の電子との相互作用を通して電子系を励起する。非金属結晶の場合、価電子の電離により自由電子・正孔対が、また、励起により励起子（励起により生成した電子と正孔は、お互いのクーロン相互作用により、一緒になって束縛状態をつくることがある。このように、束縛された電子・正孔対を励起子という。励起子は電氣的に中性で、結晶中を自由に動くことができる）が形成される。

固体中の電子、正孔および励起子は、固体中を自由に移動しうる粒子である。電子系と格子系との結合が非常に強いときには、電子、正孔または励起子は強い格子歪みを誘起して局在化する。この状態を自己捕獲という[4]。すなわち、自己捕獲とは、励起子が格子ひずみを誘起し、エネルギーの一部を格子振動（フォノン）の形で放出し、安定化する現象である。

電子励起の結果、欠陥が生ずるためには、電子・正孔対や励起子の局在と断熱不安定性の2つの要因が必要である。この様子を配位座標曲線を用いて表示したものが Fig.3 である[4]。図の横軸は配位座標と呼ばれ、再結合が起こっている格子点の近傍における格子ひずみを表す。図の縦軸はエネルギーで、各曲線は断熱ポテンシャル曲線、すなわち、再結合の過程で経由する状態のもつエネルギーの格子ひずみ依存性を表す。配位座標 O は完全結晶の配位を、B は自己捕獲正孔の配位を、また C は自己捕獲励起子の配位を表す。実線で示した3つの断熱ポテンシャルは、上から順に電子・正孔対、励起子および基底状態に対応する。断熱ポテンシャル曲線の最小値が状態ごとに異なるのは、遷移が起こるたびに格子ひずみが誘起されることを意味する。再結合過程の途中で、励起子のさらに高い励起状態のなかに、図の点線で示すような断熱不安定性が存在する。Fig.3 に示す配位 D に相当する一種の準安定状態である。この状態の寿命は、マイクロ秒程度から数年にわたって分布する。このうち寿命の長いものを、自由点欠陥とみなすことができる。自由点欠陥はその後の点欠陥の挙動と点欠陥集合体形成の速度論過程を支配する。

高密度のエネルギーが瞬時に局所的に伝達される場合には、点欠陥が局在した「はじき出しカスケード損傷」（以降「カスケード」と呼ぶ）が形成される。弾性衝突の連鎖によって格子原子がはじき出されるが、このカスケード(cascade)によって生成する格子欠陥は、フレンケル対であるとは限らない。PKA(Primary Knock-on Atom 一次はじきだし原子)がエネルギーを失っていき、弾性衝突の平均自由行程が格子間距離程度になると、収束衝突(focused collision)などにより、格子原子の位置が次々に置き換わる置換衝突(replacement collision)が起こりやすくなり、元の格子位置から離れた位置に格子間原子が作られる。その結果として、中心部に空格子点が集合し、その周辺に格子間原子が分布するようになる。

エネルギーがそれほど大きくない PKA がカスケードによって作る格子欠陥は、ある程度巨視的にみると、一つの集団になっている。この集団を構成する空格子点の平均の数は、PKA のエネルギーにほぼ比例する[5]。

以上で述べてきた照射効果は現実には同時に引き起こされる。これらの同時効果を単純化して述べることにする。

まず、電子励起とはじき出し損傷の同時効果をみる。高密度励起下では、価電子帯の電子が多数伝導帯に励起され、原子間の結合力が弱まり、衝突過程に影響を及ぼす。また、電子励起により欠陥の荷電状態が変化し、欠陥の易動度の変化を通じて点欠陥の挙動と点欠陥集合体形成の速度論過程に影響をおよぼす。さらに、欠陥やイオンの配列、構造の安定性は、電子励起状態下で変化する可能性もある。

次に、単純なフレンケル対と多様なカスケードとの同時効果は、不均一な欠陥反応の結果として現われる。さらに、伝達エネルギーが弾きだしのしきいエネルギー以下でも、これが点欠陥の移動の活性化エネルギー以上であれば、点欠陥の移動に寄与する。これを、「照射誘起拡散」という。この効果は、低温照射で重要になる場合がある。

このようにして生じた、欠陥の大部分は再結合により、短時間で消滅する。一方、再結合をまぬがれた点欠陥は、正規の格子点以外の位置で安定化され、非晶質相を誘起したり、離合集散の過程で転位ループ、積層欠陥四面体およびボイドなどの点欠陥集合体を形成する。このように、放射線照射による一次衝突過程、ならびにその後の点欠陥の離合集散の過程で誘起される構造変化は、結晶の巨視的性質にも密接に関係している。

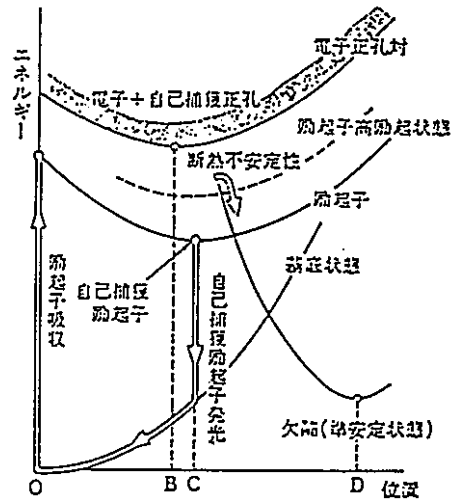


Fig. 3 アルカリハライド結晶における正孔の自己捕獲、励起子の自己捕獲および欠陥生成を示す断熱ポテンシャル[4]。

2.2 RIC (照射誘起電気伝導性)

絶縁性セラミックスに放射線を照射するとセラミックスの電導度が急激に増加し、照射線量率によって非照射化での電導度より高い値で電導度が一定になる現象がみられる。この現象を RIC(Radiation Induced Conductivity,照射誘起電気伝導性) と呼ぶ。RIC の特殊なケースとして、よく知られている現象は光電効果である。光電効果は RIC が放射線照射により電気伝導性が生じるのに対し、光によって自由電子を生じ、その結果電気伝導性が生じる現象である。核融合炉や宇宙空間のような放射線環境下において RIC による影響を評価することは非常に重要である。とくに、核融合炉が健全であるために絶縁性セラミックスが求められる条件は、照射中の体積スウェリングが 5%以下、電気伝導度が 10^{-4} S/m 以下である[6-9]。このため、RIC の定量的な評価が必要である。

本研究では RIC の定量的な評価に必要な基礎データを収集し、定量的な評価を行うことを目的としている。以下に RIC の定量的な評価とメカニズムについて現在報告されている事柄について簡単に述べる。

放射線照射下における電気伝導度を考える際、伝導帯にある電子の濃度は重要な因子である。RIC は照射によりターゲット原子中の電子が伝導帯に励起され、照射中の電気伝導度が数桁大きくなり、照射を止めると電気伝導度が照射前の値に戻る現象である。その理由としては、伝導帯に励起される電子の寿命が短いことが指摘されている。実在の絶縁性結晶は不純物や格子欠陥を含むため、照射下における電子濃度変化は、電子・ホール対生成過程と電子・ホール対再結合過程に支配され非常に複雑である。

これらの過程を記述するためのひとつのモデルを説明する[10]。Fig.4 は、価電子帯、伝導帯及び禁制帯についての概念図を示す。禁制帯にはいくつもの不純物や、格子欠陥による離散準位が存在する。ここでは、放射線照射によって格子欠陥は形成されない(離散準位は変化しない)が、電子励起により伝導帯には自由電子が、価電子帯に

はホールが、それぞれ形成される状態を考える。伝導帯の自由電子は、エネルギー的に近い A 領域の離散状態に捕獲されるが、熱的に励起されすぐに伝導帯に戻ることができる。ゆえに、放射線照射下において伝導帯と A 領域のトラップの間で、電子の平衡状態が成り立つ。

また、ホールについても同様に、価電子帯と A' 領域のトラップとの間で平衡状態が成り立つ。これら A および A' の領域の状態は、浅い捕獲状態(shallow trapping state)と呼ばれる。これに対し自由電子が伝導帯から離れた B 領域まで落ち込んだ場合、再び励起されるまでに長い時間がかかる。このため、電子は再励起される前にホールに捕獲されてしまう可能性がある。この B 領域の状態は、基底状態(ground state)と呼ばれている。また、この位置は、電子・ホールの再結合が起こる領域であるので、しばしば再結合中心と呼ばれる。その両側の浅い捕獲状態の間には、上下 2 本の境界線が存在する。上部の境界線は、基底状態から伝導帯に熱的に励起される電子の数と、伝導帯から落ちてくる電子の数とが、等しくなる位置に相当し、電子の定常フェルミ準位と呼ばれる。同様に、ホールの定常フェルミ準位が定義される。図には、放射線を低線量率と、高線量率で照射した場合の定常フェルミ準位を模式的に示している。電子及びホールの定常フェルミ準位は、放射線照射線量率に依存する。照射線量率が高い場合は、電子及びホールの定常フェルミ準位はお互いに離れる。

一方、線量率が低くなると、これらの準位はお互いに近ずき、線量率が零になれば、これらの準位は中央のフェルミ準位に一致する。このように、線量率が低い場合には、再結合が起こる領域が狭く、また、線量率が高い場合には、再結合が起こる領域が広がる。このため、線量率に比例して電子・ホール対の生成率は増加するが、同時に伝導帯の自由電子が再結合する比率も上昇し、伝導帯における自由電子の濃度の線量率依存性は非線形になる。このように、電子とホールの形成及び再結合過程が競合する場合、RIC は照射線量率に対して正比例しない。

RIC について様々な研究及び報告がなされているが、E.R.Hodgson ら[11]によると、RIC は、照射直後に絶縁性セラミックス試料の電導度が急激に増加した後に一定の値

で飽和する現象であるとされ、温度一定の条件では電導度は(1)式によって表される。

$$\sigma = \sigma_0 + KR^\delta \quad (1)$$

ここで σ_0 は未照射での電導度、 R は線量率、 K と δ は定数である。

K は物質に依存する定数で酸化物セラミックスでは、 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{S}/(\text{Gy } \Omega \text{ m})$ の範囲の値を取る[12-16]。 δ は線量率べき指数と呼ばれている。前述の再結合モデルによれば、 δ は0.5~1.0の間の値をとることが示されている[10]。また、(1)式によれば、照射線量率が 10^7Gy/h 以下なら核融合炉で用いるために必要な絶縁性は保てるとされている[17]。さらにRICの温度依存性を記述する試みも提案されている[10][13]。

RICへのはじき出し損傷効果を示す例として、Fig.5に、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に20MeVの陽子(プロトン)を照射したときの、線量率べき指数の照射温度依存性を示す[18]。線量率べき指数 δ は750K付近までは1.27の一定値をとり、そこから900Kまでの温度で0.58まで急激に低下し、温度の上昇とともに再び上昇している。陽子はイオン化の他にはじき出しを誘起し、ホールの捕獲中心であるV中心(Al^{3+} の空孔)を生成する。このV中心の挙動がRICに大きな影響を与えている可能性がある。また、図には、高速中性子照射した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中のV中心の温度依存性も示してある[18]。この結果から、線量率べき指数 δ の温度依存性は、次のように説明されている[18]。700Kまでは、高密度のV中心は、ホールを捕獲し、電子、ホール再結合を抑制するため δ は1以上の値になる。温度が上昇すると、V中心濃度は δ 値とともに減少する。すなわち、温度の上昇とともに格子間原子の易動度が高くなり、700K付近で空孔-格子間原子再結合が起こり始める。このため、ホールが捕獲から解放され、自由電子密度が低下する。さらに温度が上昇すると、格子間原子は集合して転移ループを形成し、再びV中心の濃度が増加する。この増加に伴って δ の値も上昇する。

また、理論的には中性子照射によるRICは電子・イオン対および点欠陥での電子の再結合が増加するため[19]X線や γ 線によるものより電気伝導度の飽和値は小さくなる。しかし、有機絶縁材においてRICの飽和値が γ 線照射に比べ中性子照射では減少

するという報告は存在するものの[20]、有機絶縁材から絶縁性セラミックスにまで対象を広げた実験では X 線および中性子線照射による RIC の飽和値の系統的な変化はみられない[21]。さらに、アルミナ(Al_2O_3)、マグネシア(MgO)、スピネル(MgAl_2O_4)といった絶縁性酸化物セラミックスについては、RIC の飽和値は線源には依存しないことが報告されている[13-16][22-28]。

このように、RIC は電導性を生むメカニズムやその照射線量率依存性についてもほぼ解明されているが、更に照射を続けると急激に不可逆的な絶縁破壊が進行することがここ数年の間報告されている。この現象を RIC とは区別して RIED(Radiation Induced Electrical Degradation, 照射誘起絶縁破壊)と呼ぶ。RIED については、次節で述べる。

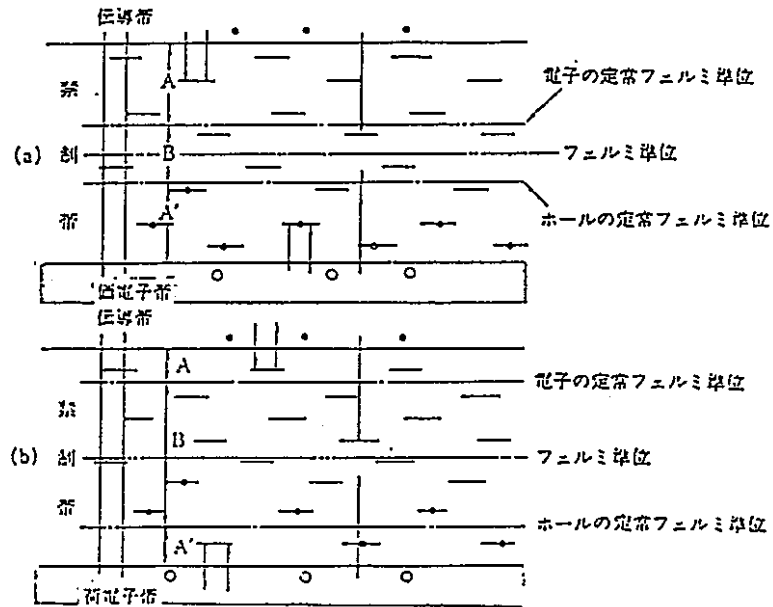


Fig.4 禁制帯の離散準位と、低線量率(a)および高線量率(b)で照射した場合の電子およびホールの定常フェルミ準位の変化を表す概念図[10]。

●は電子、○はホール、-は離散準位を表す。

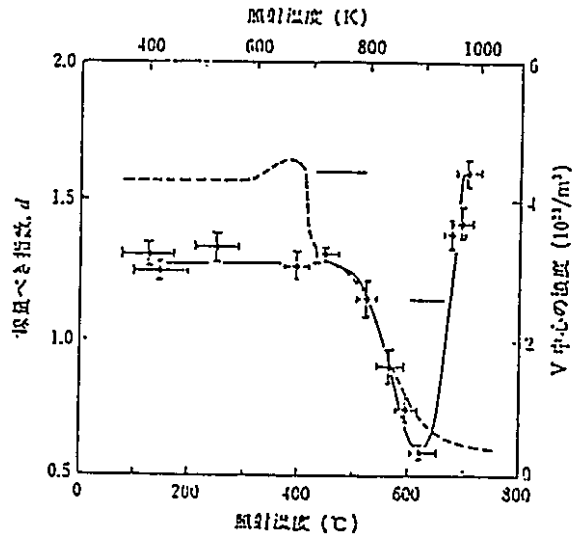


Fig.5 α -Al₂O₃に20MeVの陽子(プロトン)を照射したときの線量率べき指数の照射温度依存性[18]。

2.3 RIED (照射誘起絶縁破壊)

前節で述べたように RIC の特長は、絶縁性セラミックスに放射線を照射すると、その直後から電気伝導度が急激に増加し、最終的に照射線量率に応じた一定の値をとるといふ点が挙げられる。しかしながら、照射量を増やしていくと、RIC が見られた後に電気伝導度が急激に増加し照射後も電気伝導度が低下しない現象が Hodgson[29]により報告されている。この現象を RIED(Radiation Induced Electrical Degradation、照射誘起絶縁破壊)と呼ぶ。RIED は単結晶、多結晶のアルミナ(Al_2O_3)についての報告が多いが、マグネシア(MgO)、スピネル(MgAl_2O_4)にもみられる。Hodgson ら[30-37]により、照射温度および印加電圧の強さが電気伝導度に与える影響が報告されている。それによると、RIED が観察される条件は、試料が高温で高電場中に存在し、かつはじき出し損傷をおこすエネルギーを持った放射線照射を受けていることである。以下に単結晶 Al_2O_3 において RIED がみられる電場および温度についての条件をそれぞれ示す。

1. 電場条件

- a. 最低 18V/mm の電場が必要である。
- b. 72V/mm から 130V/mm の電場では、RIED が加速的に進行する。
- c. 電場は直流でも交流でもよく、交流では少なくとも 126MHz までは RIED がみられる[34]。

2. 温度条件

- a. 720K 付近で絶縁破壊がピークとなる[37][38]。
- b. 温度領域は 520K から 820K である[37-41]。

Fig.6 に単結晶 Al_2O_3 試料を 500℃に加熱し、1.8MeV、 10^6Gy/h の電子線を照射したときの、照射中の試料電流値の変化を示す[31]。照射時間が 30 時間付近で電流値が急激に変化している様子がうかがえる。変化がみられた付近での照射線量は、 $3.0 \times 10^7\text{Gy}$ である。さらに、照射線量率と温度を変化させ電子線を照射したのち、非照射下で電気伝導度の変化を比較した結果が Fig.7 である[31]。

Al₂O₃ の電気伝導度は、試料を 1000℃ に保ち、10⁵V/m の電場をかけ 100 時間保持した後に測定しても変化は観察されないことが報告されている[42]。また、Hodgson の実験[29]でも非照射下において試料を 500℃ に加熱し、1 週間保持した後に電気伝導度の測定をおこなっているが、伝導度の増加は観察されておらず、伝導度の増加は、試料を長時間高温に保ったためではなく、照射線量の増加によるものであるとしている。さらに、照射後も損傷の回復は起こらないこと、および照射時間により活性化エネルギーの著しい低下が見られることから照射中に電場が必要であることを、また、はじき出し損傷をおこす加速電圧で照射をしなければならないことを結論としている[29]。また、多くの報告書において RIED は照射線量の増加に伴って電気伝導度が指数関数的に増加するとされているが、一部には、ある照射量を超えると電気伝導度はそれ以上は増加せず一定の値で飽和するとする報告[43]も存在する。

それに対し、Shiyyama ら[44]は、E.R. Hodgson ら[38]によって RIED がみられたとする電子フルエンス $2.0 \times 10^{22} \text{e/m}^2$ を上回る $8.0 \times 10^{22} \text{e/m}^2$ ($\sim 9 \times 10^{-5} \text{dpa}$) を照射温度 723K、印加電圧 130V/mm の条件で加速電圧が 1MeV の超高压電顕(HVEM)を用いて照射したにも関わらず、RIC しか観察されなかったと報告している(Fig.8 参照)。また、単結晶アルミナに対する中性子照射による RIED の研究では、RIED は確認されていないとする報告が多く見られる[37][45][46]。照射温度 630K、照射量が 0.01dpa の中性子照射では RIED に似た挙動が観測されたが、照射後室温における電気伝導度が測定限界である 10^{-10}S/m 以下であることから照射中の電気伝導度の増加は表面漏洩電流か、気体のイオン化の効果によるものであると結論づけられている[45]。サファイアに対する中性子照射により RIED が見られたとする Hodgson の報告[30-37]とそのような現象は見られなかったとするその他の報告[41][45-50]との相異がどのような原因によるものかを検証するには、さらに実験を進める必要がある。

このように、RIED については、議論がなされている最中であり、現象の有無および、挙動については RIC ほど解明されていないのが現状である。

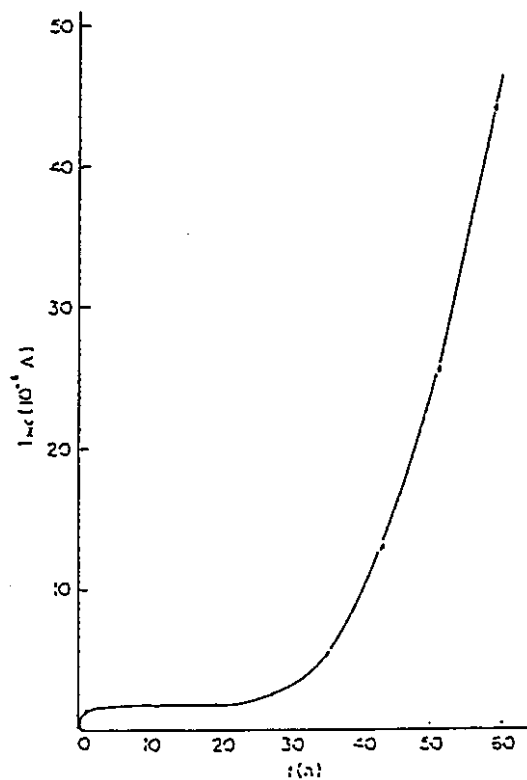


Fig.6 照射温度 500°C 、印加電圧 $1.3 \times 10^5 \text{V/m}$ 、加速電圧 1.8MeV の電子線照射による単結晶アルミナ中を流れる電流値と照射時間との関係[31]。

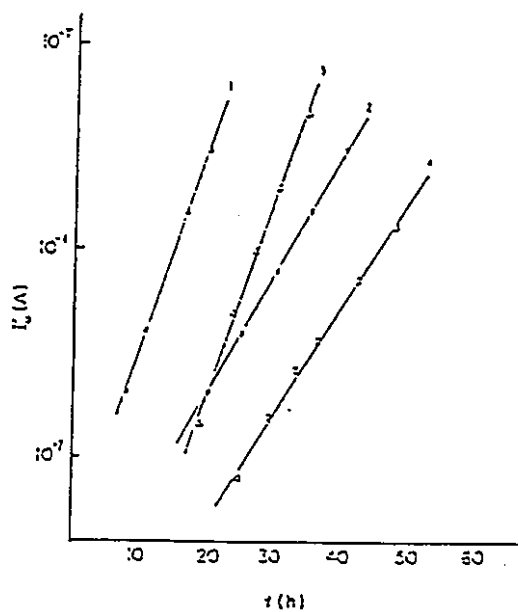


Fig.7 温度と照射線量率による非照射下での電気伝導度の変化
 (1.2)450°C (3.4)500°C (1.3) 1.0×10^6 Gy/h (2.4) 5.7×10^5 Gy/h[31]。

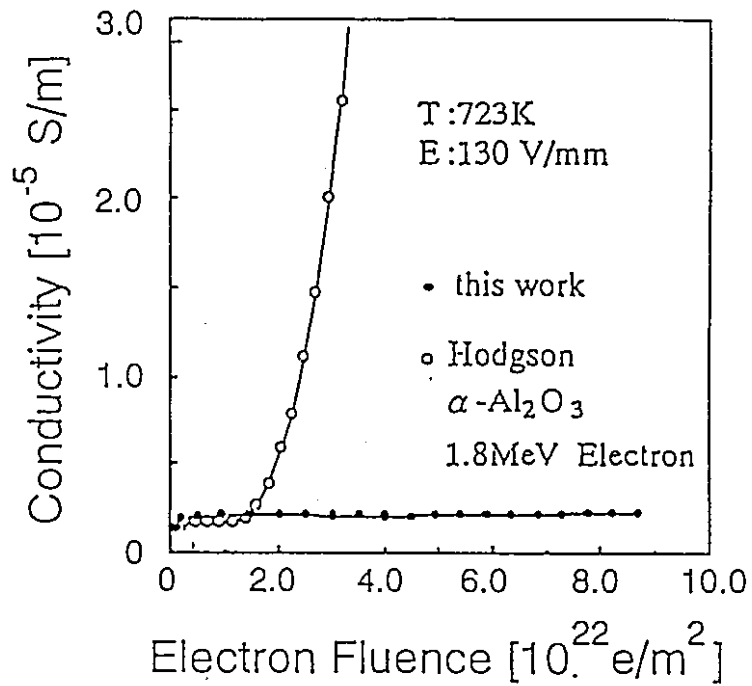


Fig.8 照射温度720K 印加電圧130V/mm HVEM1MeV 電子線照射中の電気伝導度の変化[44]。

第3章

単結晶アルミナに対する

高温、高電圧下での電子ビーム照射

3.1 装置の概要

照射には東京大学原子力研究総合センター（別館、地下）のダイナミトロン電子線線形加速器（コッククロフト・ワルトン型）を用いた。本加速器は現在、加速電圧及び電流値が 2.2MeV, 300 μ A の電子線を長時間安定に出すことが可能である。真空中で加速された電子線はチタン膜（圧力隔壁）を通して空気中に取り出すことができる。水平方向に三角波を印加してスキャンを行い、均等なビームを得ている。試料設置場所に予め、直径 1cm のファラデーカップを置いて照射を行い、試料に照射される電流値を測定した。

試料に電極として金を真空蒸着し、ホルダー (SUS316) に接着したものを絶縁材 (ローテック TM) に取り付ける。

試料を加熱するために用いるヒータードラム (SUS316) に 600W のシースヒータを巻き付け周りを断熱材で覆っている。熱電対はこのヒータードラムの被照射面の反対側から挿入され試料裏側の絶縁材まで届いている (Fig.9 参照)。

試料のヒーター側から表面側に向けて直流電圧 (80V, 160V/mm) を印加し、回路中を流れる電流 (I_1, I_2, I_3) の変化を抵抗 R_1, R_2, R_3 にかかる電圧をペンレコーダーにより記録することで評価した (Fig.10 参照)。

また、照射後の試料に対し、Fig.10 に示す回路で昇温実験を行い、電流値の温度依存性を測定するとともに、試料内を流れる電流を評価するため、Fig.11 に示すようなブリッジ回路を用いて測定を行った。

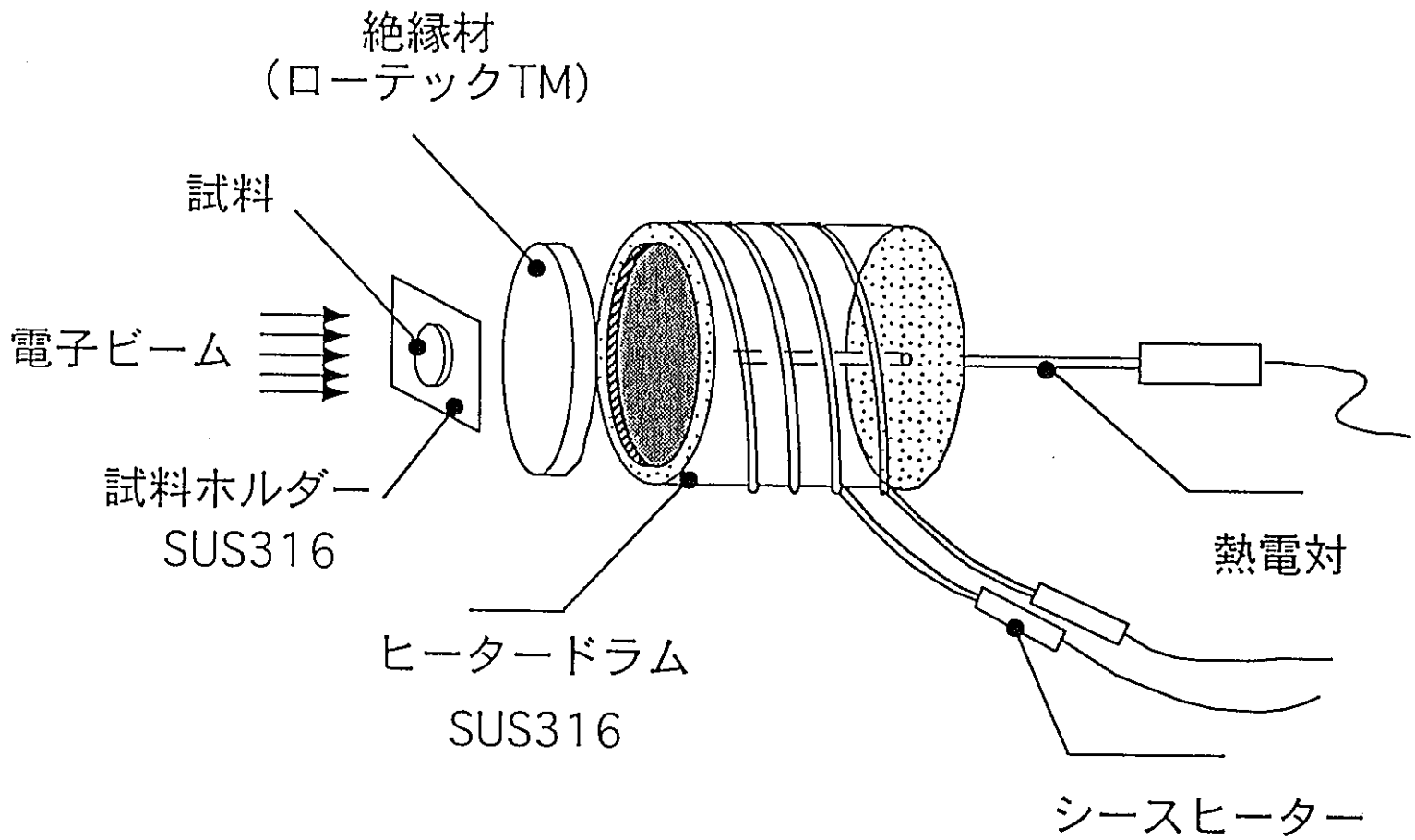


Fig.9 照射実験装置全体図。

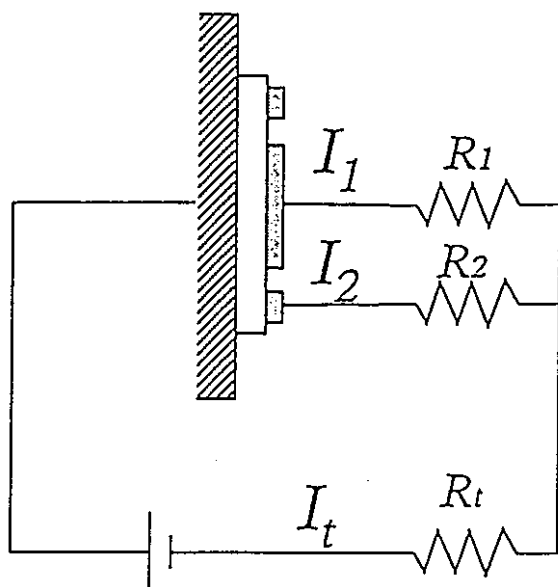


Fig.10 電気伝導率測定系。

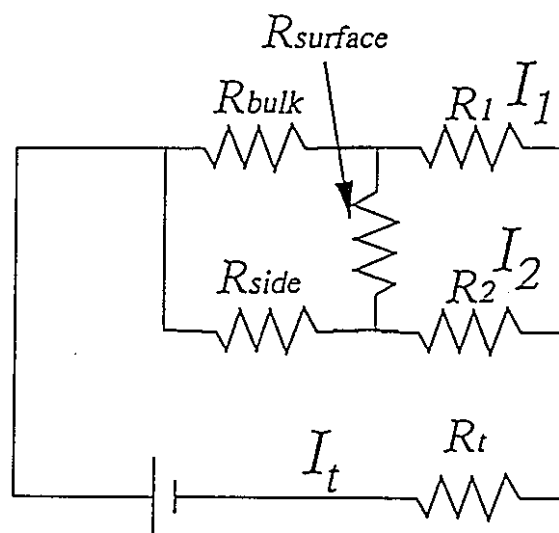


Fig.11 試料表面の電気伝導も考慮に入れた測定系の等価回路。

3.2 試料系

試料は応用光研工業（株）より購入した円盤状の光学用合成サファイア単結晶（0.5mm x 20mm ϕ ）で両面は研磨されて鏡面になっている。被照射面には中心電極が直径 10mm の円形、また内径が 16mm, 外径が 18mm ガードリングをそれぞれ銀ペーストで作製し、リード線の接着も銀ペーストを用いた(Fig.12)。ガードリングはバルク中を流れる電流と表面電流を分離する役目をもっている。

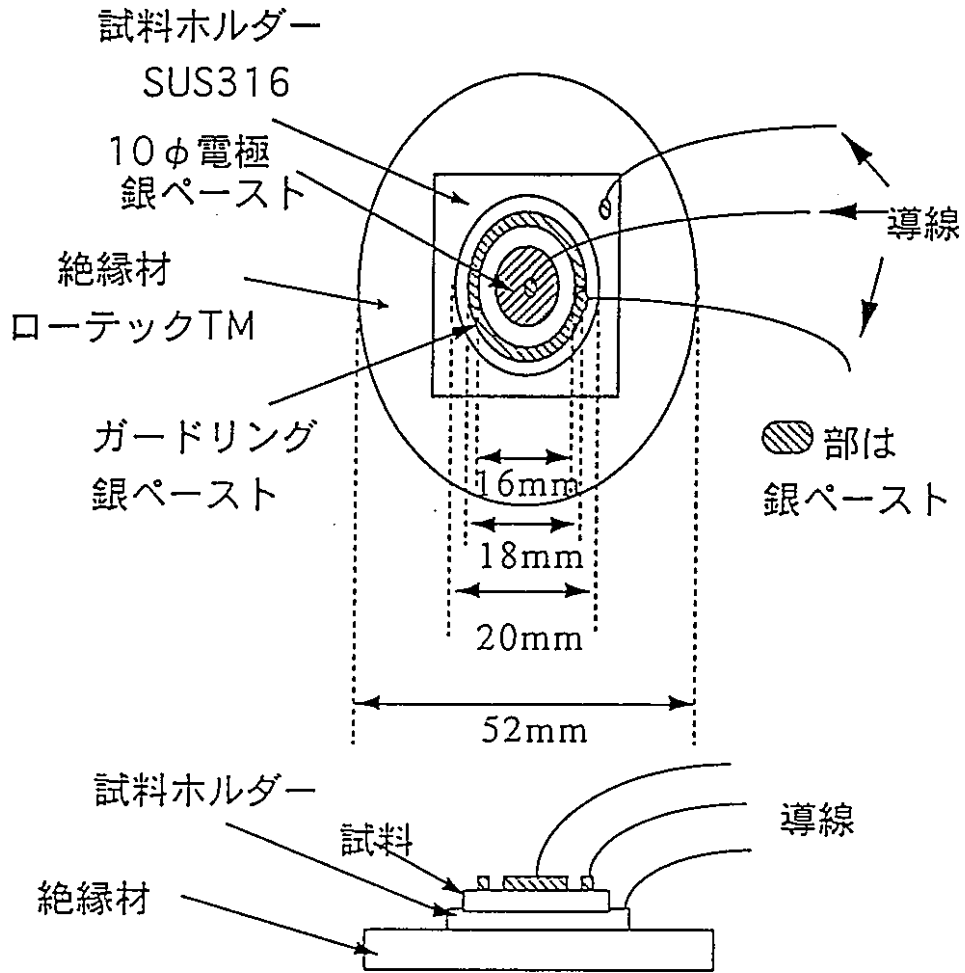


Fig.12 試料系詳細図。

3.3 照射条件

本実験では、加熱、電圧印加、電子線照射という3つの条件を安定に維持する必要がある。本実験で用いた条件を Table 1 に示す。

Table 1 照射条件

雰囲気	空气中
印加電圧	80V(160V/mm)
加速電圧	2.2MeV
照射電流	100(1.27 μ A/cm ²)~300 μ A(3.83 μ A/cm ²)
吸収線量率	2.04x10 ⁷ Gy/h(3.83 μ A/cm ²) (注1)

(注) 吸収線量の算出は、文献[51]の評価式を用いて以下の手順で行った。

文献[51]によると、阻止能 S は、次式のようになる。

$$S = -\frac{dE}{dx} = 6.06868(\text{MeV/cm})$$

300 μ A の電子線の場合、試料には、3.83 μ A/cm² の電流が流れるため入射する電子数は、 $3.83 \times 10^{-6} / 1.6 \times 10^{-19} = 2.39 \times 10^{13}$ (個/sec/cm²) である。

また、1MeV=1.6x10⁻¹³J であることから、これらを掛け合わせると
6.06868x2.39x10¹³x1.6x10⁻¹³=23.21(J/sec/cm³)。これを試料の密度 4.08g/cm³ で割ると

$$23.21 \div 4.08 = 5.688(\text{J/g/sec}) = 5.688 \times 10^3(\text{J/kg/sec}) = 2.04 \times 10^7(\text{Gy/h})。$$

以上から照射線量率は、2.04x10⁷Gy/h となる。

温度は非照射下において 500℃に設定し、電子ビーム照射を行った。試料後面の試料ホルダーまでシース熱電対を挿入した予備実験では、照射により試料が急激に加熱され、照射電流密度 $3.83 \mu \text{ A/cm}^2$ の電子線では、電子線による加熱のみで、520℃でほぼ一定になるなど、冷却系を設置していない本実験装置では、完全には温度を制御できなかった。本実験では絶縁をとるためにシース熱電対はホルダー後面の絶縁材まで挿入されている。この位置では 500℃で温度は一定となったが、試料と熱電対の先端までの距離が遠いため試料自体の温度は正確には制御できていない。そこで、Table 2 に予備実験での加速電流と安定温度の関係を示す。照射電流密度が小さいほど、ヒーターおよび、熱電対により温度の制御が容易となる。また、温度による影響を考慮するために非照射下での昇温実験を行い、照射を行った温度領域での電気伝導度の温度依存性を測定した。

Table 2 予備実験における照射電流密度と安定温度の関係

$1.28 \mu \text{ A/cm}^2$	500℃
$2.55 \mu \text{ A/cm}^2$	500℃
$3.83 \mu \text{ A/cm}^2$	520℃

3.4 結果および考察

3.4.1 照射誘起電気伝導性 (RIC)

電子線照射による電流値の変化を示したのが Fig.13 である。本項では特に RIC と推測される現象がみられた領域 (I_1 :100-200MGy I_2 :0-9MGy)についての考察を行う。RIC と推測される現象がみられた領域における照射電流密度と電流値の関係を示したのが Fig.14 である。試料が受ける加速電子は表面積から換算して高々 $10 \mu A$ 程度であり、またほとんどの電子は試料を透過してしまうと考えられるため、これらの電流は印加した 80V の電圧に起因していることは明らかである。 I_1 、 I_2 ともに照射電流密度に比例しており、この場合の RIC は $\sigma = \sigma_0 + KR^\delta$ (σ は電気伝導率、 K は比例定数、 R は線量率) で表される。RIC については 2.3 で述べたように、照射中の電気伝導度は次式で表される。

$$\sigma = \sigma_0 + KR^\delta$$

ここで σ_0 は未照射での電気伝導度、 R は線量率、 K と δ は物質による定数とされている。本実験では、 $\delta = 1.0$ 、 $\sigma_0 = 0$ であり、照射電流密度 $1.5 \mu A/cm^2$ ($2.22 \times 10^3 Gy/s$) のとき、観測された電流は $I_1 = 6 \mu A$ 、 $I_2 = 34 mA$ であることからバルクにかかる電圧 $= 39.2 V$ となる。さらに、中心電極 10ϕ 、試料厚さ $0.5 mm$ より抵抗率を求めると $\rho = 1.026 \times 10^6 \Omega m$ 、これにより電気伝導率 $\sigma = 9.75 \times 10^{-7} S/m$ となる。このとき K の値は $4.39 \times 10^{-10} s/(Gy \Omega m)$ と算出される。文献[10],[12-16]によると δ の値は $0.5 \sim 1.0$ 、 K の値は $10^{-12} \sim 10^{-9} s/(Gy \Omega m)$ であることから、この現象は RIC であると推測される。

Fig.15 に $\alpha-Al_2O_3$ に対する電子線照射における照射中の電気伝導度の変化についてまとめたものを示す[44]。フラックスが大きいほど電気伝導率が大きな値を取っている。本実験で用いた $2.55 \mu A/cm^2$ 、および $1.28 \mu A/cm^2$ の電子線はフラックスに換算すると、それぞれ $1.59 \times 10^{17} e/m^2s$ 、 $7.97 \times 10^{16} e/m^2s$ である。Fig.15 のフラックスの値と比べると、本実験で用いたフラックスの値が一桁以上違っているように見受けられる。

その理由については本実験で用いた試料が単結晶 (Fig.15 では多結晶) であるということ、空気雰囲気下 (Fig.15 は真空中での測定結果) であること、さらに測定温度が 873K (Fig.15 では 723K) であることが挙げられる。

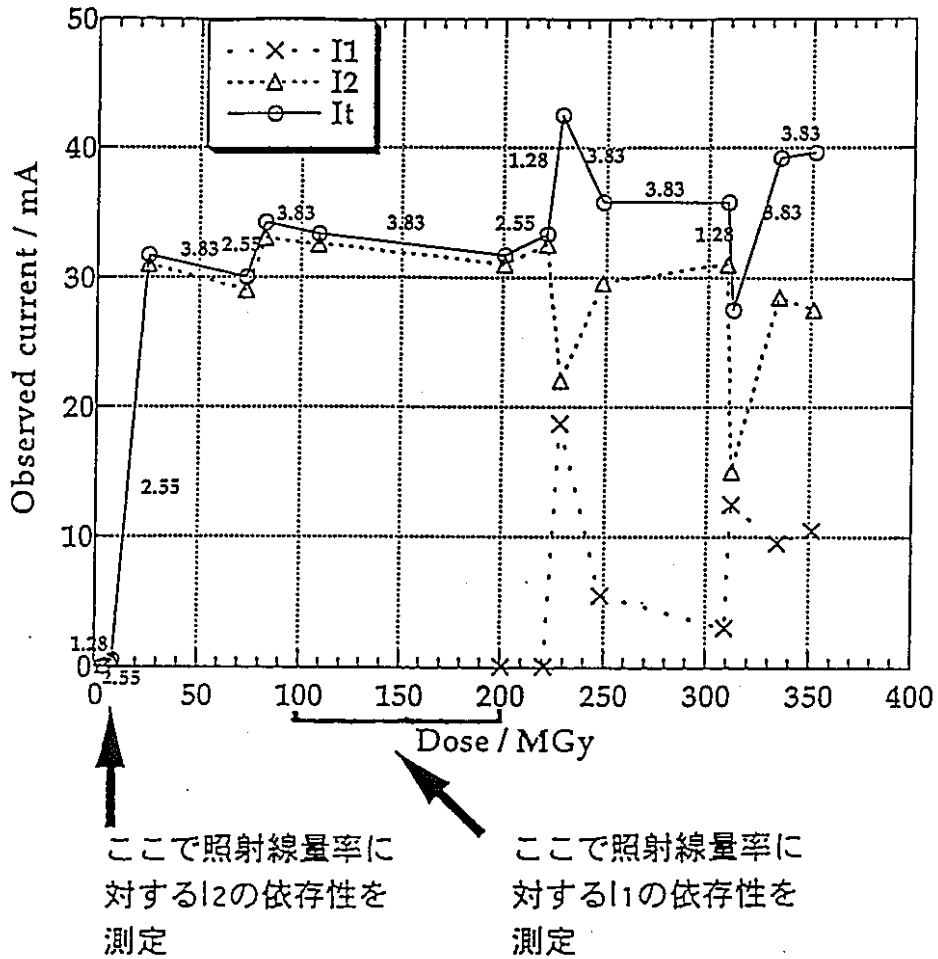


Fig.13 電子線照射による電流値の変化 (図中の数字は照射電流密度(μ A/cm²)を表す。I₁, I₂, I_tについては Fig.11 参照)。

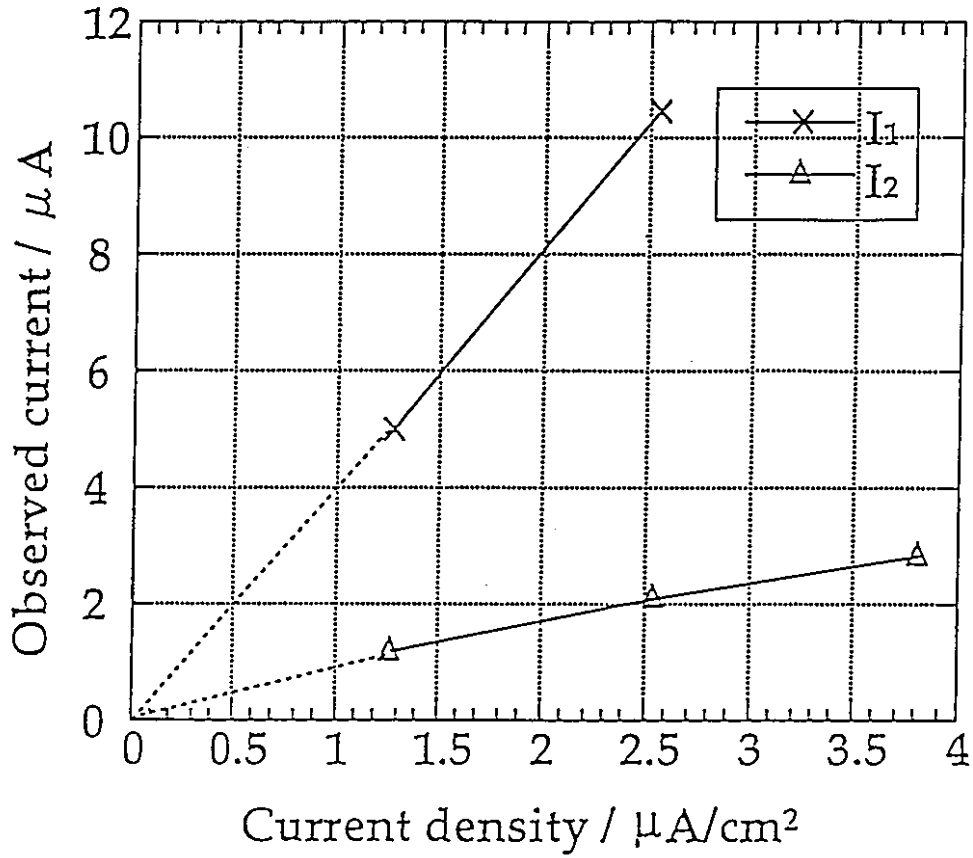


Fig.14 照射電流密度と電流値の関係。

(I_1, I_2, I_t については Fig.11 参照)

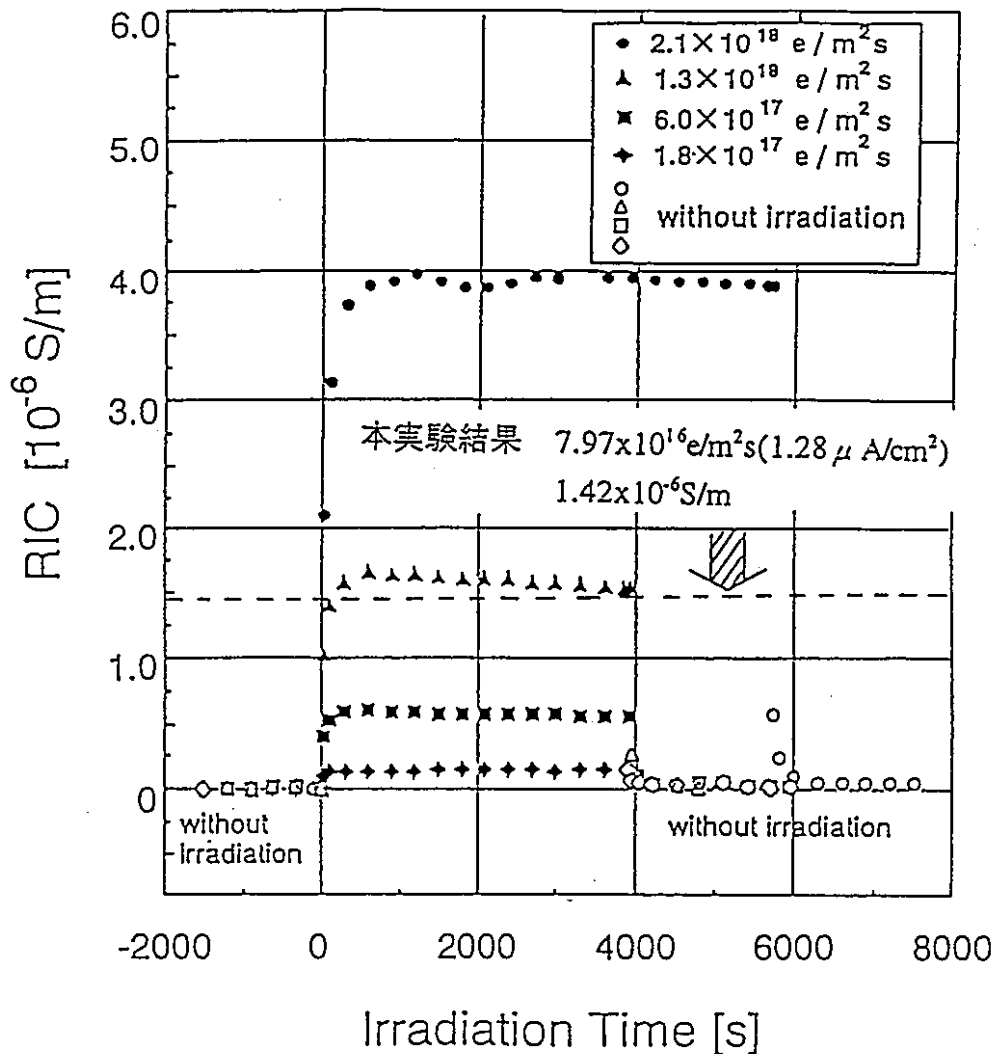


Fig.15 フラックスと電気伝導率の関係[44]。
 (多結晶アルミナに対する電子線照射、超高圧電子顕微鏡、
 真空雰囲気下、照射温度 723K)

3.4.2 照射中の電流値の変化

照射電流密度が $3.83 \mu \text{ A/cm}^2$ の電子線を用いて照射を行った。照射線量率に換算すると $2.04 \times 10^7 \text{ Gy/h}$ である (3.3 参照)。Fig.16 に吸収線量と電流値 I_1, I_2, I_t との関係を示す。全般にわたり $I_1 + I_2 = I_t$ が成り立つことから、Fig.11 の回路における電流の漏洩は無いと考えられる。

吸収線量が 9 MGy (照射開始から 1 時間後) の付近で、 $50 \sim 60 \mu \text{ A}$ 程度であった I_2 および I_t が約 30 mA に急増した。 $R_2 = R_t = 1 \text{ K } \Omega$ であることから

$$I_2 R_2 + I_t R_t = 60 \text{ V}$$

となる。また、 $I_2 R_2 \gg I_t R_t$ であることから全電圧からこのときの 2 つの抵抗 (R_2 と R_t) における電圧を引いた残りの電圧は側面にかかっているものと考えられることから、電流は試料側面を流れているといえる。そこで、試料を点検したところ側面に金属光沢が認められ、ガードリングと試料裏面間に導通を確認した。

さらに、吸収線量が 220 MGy (同 16 時間) 付近で $10 \sim 20 \mu \text{ A}$ 程度であった I_t が 19 mA まで急増した。これは照射により試料表面が変化したために、

試料側面 → 試料表面 → 抵抗 R_t

という新しい経路が繋がったためであると考えられる。

未照射の試料を高温に保ってもこの様な電流値の変化は見られず、さらに、照射を止めても電流はすぐには低下しなかったことからこれが RIED 現象である可能性があった。照射停止後も電流は流れているため、非照射下において試料を加熱し、試料温度と電流値の関係を調べたが、その結果については次項で述べる。

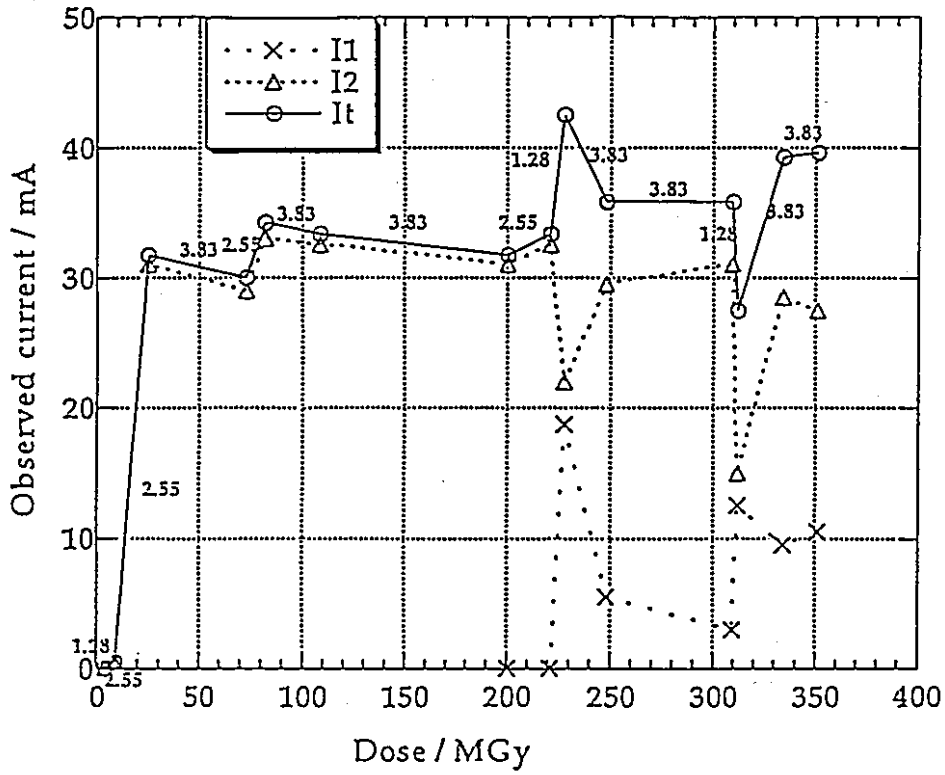


Fig.16 吸収線量と電流値の関係。

(I₁, I₂, I_t については Fig.11 参照)

3.4.3 電流値の温度依存性

照射済み試料について室温から 600℃まで昇温試験を行い、それぞれの電流値を測定した。その結果を Fig.17 に示す。室温において電流 I_1 、 I_2 は既に大きな値を取っており、試料表面はもはや絶縁体ではなくなっている。190℃付近で I_2 及び I_1 が低下し始め、400℃付近から再び増加する。この現象については再現性が確認されている。室温が 20℃の状態から 600℃まで加熱した試料を放置して自然冷却を行った結果、昇温時に見られた電流値の低下は見られず、緩やかに単調減少した。

室温から 600℃までの範囲において全体を通じて比較的大きな電流が流れている理由としては電極と導線の接着に用いた銀ペーストの側面への蒸着による影響が考えられる。特にガードリングと導線を接着している銀ペーストが試料側面側にはみ出ししており、電子線照射により局所的に加熱され電子線の照射方向である試料側面、試料裏面に付着したと考えられる。また、200℃付近における電流値の減少は、試料表面に吸着した水分子などが温度の上昇に従い、脱離して行くためにおこると推測される。400℃付近での電流の急増は I_1 、 I_2 がともに変化していることから試料に由来する抵抗が小さくなるためであると考えられる。一方、冷却時には表面吸着原子が少ないために低温における電流値の異常な低下は起こらないと考えられる。

昇温時および冷却時のこのような電気伝導度の変化は RIED に類似した現象が観測されてからしか見られないため、このメカニズムを解明することが RIED 現象の解明の手がかりとなる可能性もある。しかし、電流の経路が特定できないために試料自体の電気伝導率の変化は評価できない。RIED 現象はバルク（試料自身）の電気伝導率の増加であることから、これまでの結果からだけでは本実験の目的である RIED 現象の確認およびその定量的な評価はできない。したがって、次項ではバルクの電気伝導率の測定を行った。

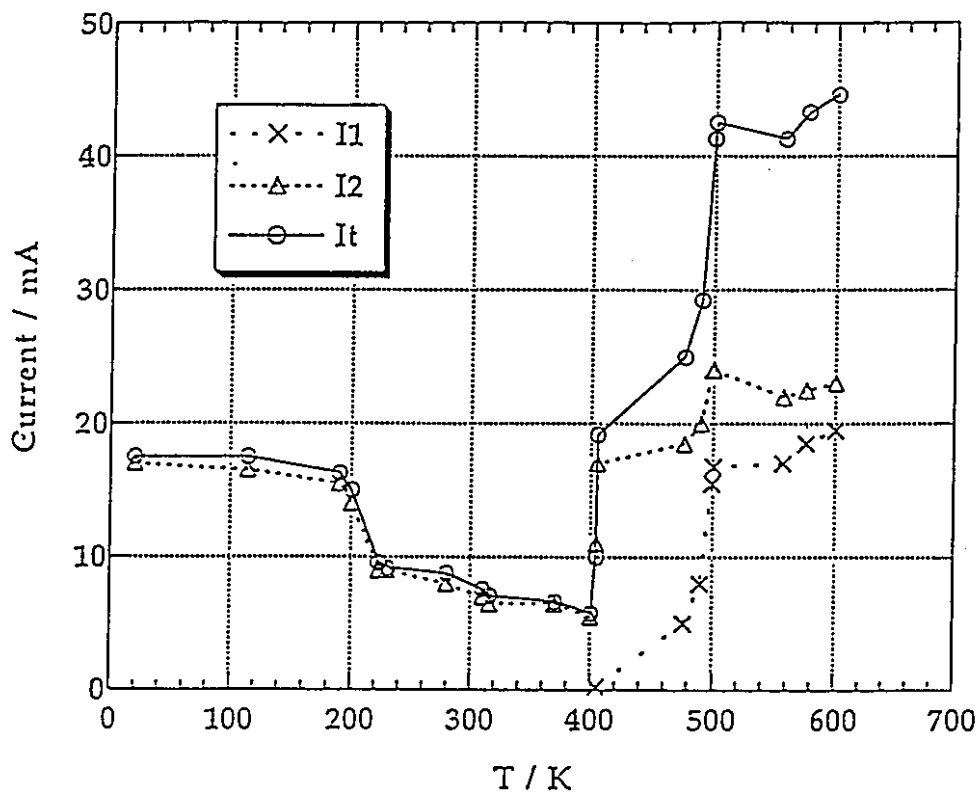


Fig.17 照射後試料を加熱した際の電流値の変化。

(I₁, I₂, I_t については Fig.11 参照)

3.4.4 バルクの電気伝導率測定

試料側面に確認された金属を除去しテスターで絶縁を確認した。Fig.18 に示した回路で電流 I_2 は試料側面を流れる電流であると考えられる。一方、電流 I_1 が表面電流であるのか試料内部を流れているのかという点についての評価が RIED を解明する際の重要なポイントとなる。そこで、電流経路が試料内部と表面の 2 通りあると考えて、中央電極とガードリング間が抵抗 R_{surface} 、中央電極と裏基板間が抵抗 R_{bulk} 、ガードリングと裏基板間が抵抗 R_{side} で結ばれた等価回路を考える (Fig.18)。この場合には、抵抗 R_{surface} の電位差をゼロにできれば以下の式およびキルヒホッフの法則により R_{bulk} が求められる。

$$R_{\text{side}}/R_2 = R_{\text{bulk}}/R_1$$

試料温度 600°C において可変抵抗 R_1 を 2.3M Ω 以下の範囲で可変抵抗 R_2 を 8.8 Ω 以上の範囲で変化させたが、抵抗 R_{surface} の電位差をゼロにすることはできなかった。しかしながら、抵抗 R_{surface} の電位差は試料側面側が常に高電位であるために次の不等式が成立する。

$$R_{\text{side}}/R_2 < R_{\text{bulk}}/R_1$$

$R_1 = 2.3\text{M } \Omega$ 、 $R_2 = 8.8 \Omega$ では $R_{\text{bulk}} > 2.6 \times 10^5 R_{\text{side}}$ となる。

したがって、 $R_{\text{bulk}} \gg R_{\text{side}}$ であるためにバルクには電流は流れないと近似できる。そうすると、 R_{side} にかかる電圧 3.6V、流れる電流 70.6mA より $R_{\text{side}} = 51.0 \Omega$ 、 R_{surface} にかかる電圧 50mV、流れる電流 6.4mA より $R_{\text{surface}} = 7.8 \Omega$ となる。これらから $R_{\text{bulk}} > 13.3\text{M } \Omega$ となり、矛盾を生じない。また、本実験体系では未照射試料の抵抗は 160M Ω 以上であることが分かっている。この結果より、 I_1 の経路には必ず試料表面を含んでおり、試料内部を電流が流れている可能性を完全に否定するものではないが、本実験体系ではバルク自体の抵抗の顕著な低下は見られなかった。また、今回観察された RIED に類似する現象が試料表面の劣化に起因するものであるという可能性が高まっ

た。

バルクの抵抗を抵抗率および電気伝導率に換算すると、それぞれ $8.35 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ 以上、 $1.20 \times 10^{-7} \text{S/m}$ 以下となる。これらの値を他の文献と比較したものが Fig.19, Fig.20 である。Fig.19 から分かるように本研究の結果は E.R.Hodgson の報告している RIED 現象とは異なるものであるといえる。なお、Fig.20 においても E.R.Hodgson のいう RIED とは異なっているが、Zong らの結果を完全に否定するものではない。この様に、本実験における結果は RIED 現象に対して否定的な結果となったが、RIED 現象の有無を結論づけるためには、今後さらにフルエンスを増加させるとともに、測定精度を上げて検証を行うことが必要であると考えられる。

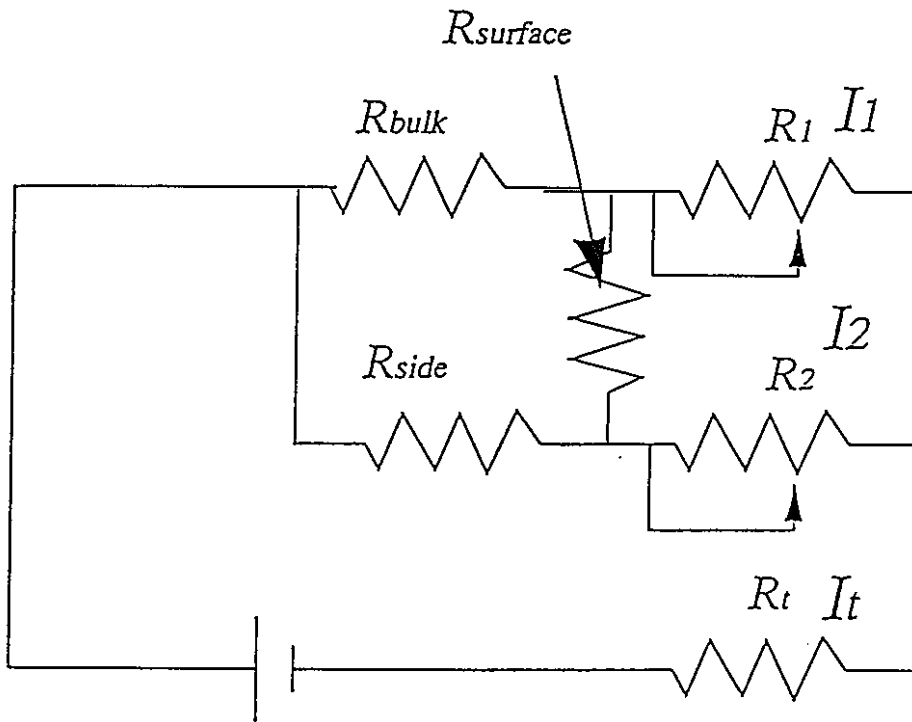


Fig.18 回路図 (R_1, R_2 は可変抵抗、 R_t は $1K \Omega$)。

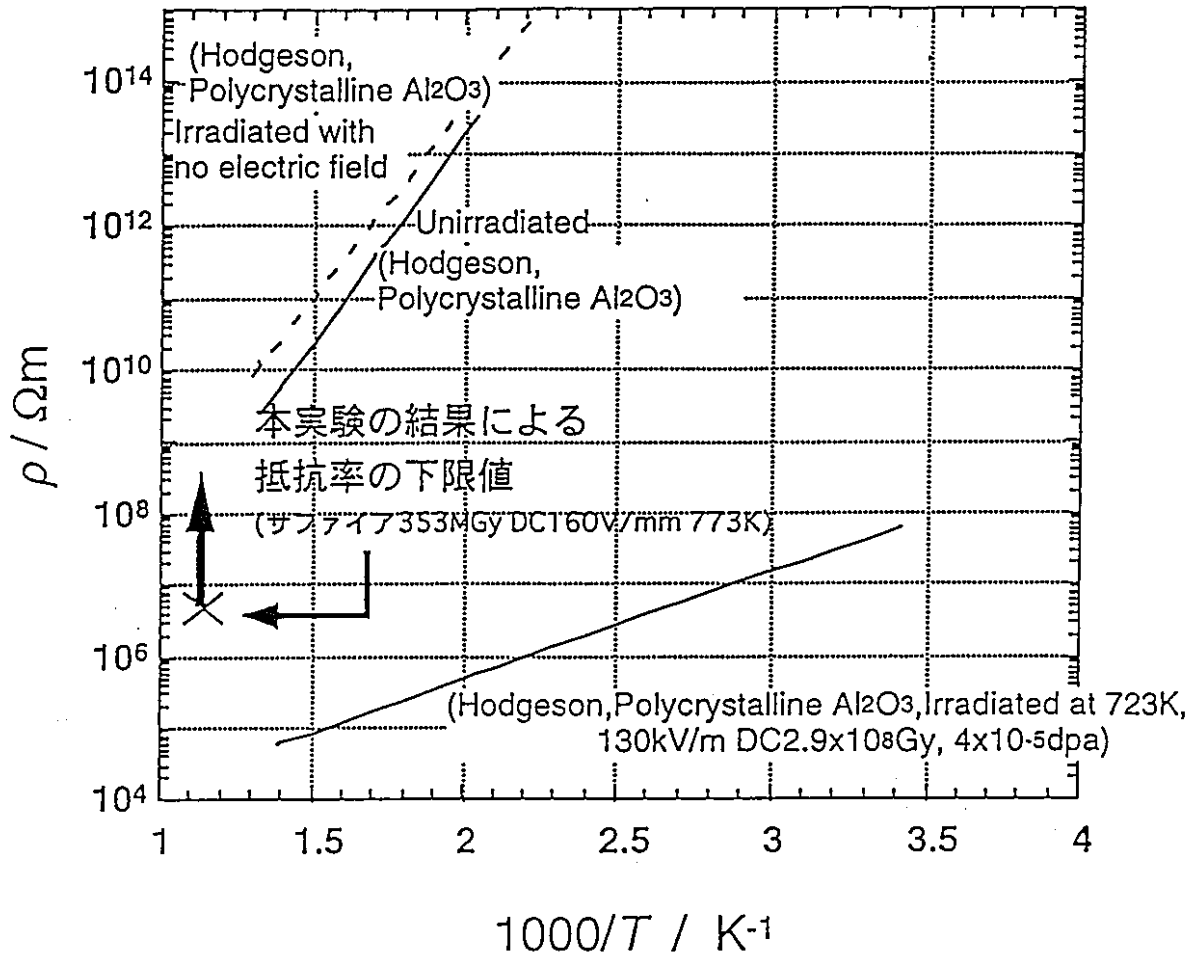


Fig.19 多結晶アルミナに対する電子線照射[52]。

RIED studies on single crystal alumina at 673-823 K

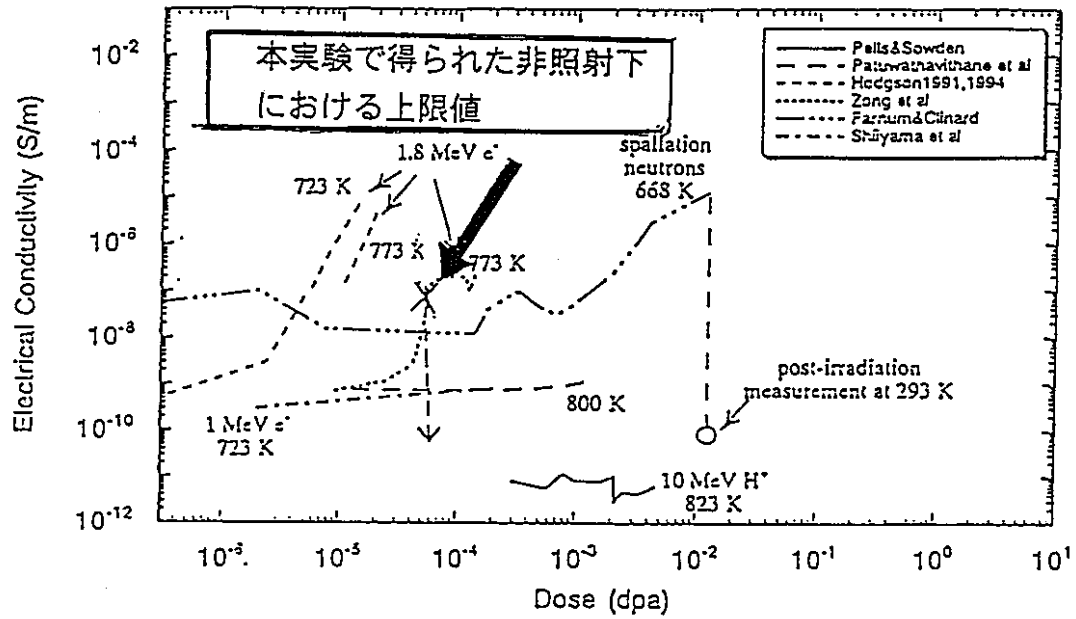


Fig.20 単結晶アルミナに対する電子線照射[53]。

第 4 章

結 論

本研究において、サファイアに対する電子ビーム照射により RIC(照射誘起電気伝導性)および RIED(照射誘起絶縁破壊)現象の確認とその定量的な評価及び現象のメカニズムの解明を目的として以下の実験を行った。

(1)電子線照射中に回路を流れる電流の測定

- a. 照射初期における電流値の照射線量率との関係
- b. 照射線量の増加に伴う電流値の変化

(2)照射後試料の非照射下における昇温による電流値の変化の測定

(1)については、照射線量の増加によってサファイアの電気伝導特性に RIC 及び RIED に類似した現象が確認された。しかし、RIED に類似した現象では、電流は試料表面を流れている可能性が高くなった。

(2)については、照射後も電流が流れていることから、RIED に類似した現象が観察されたが、原因はおもに試料表面の汚れや変化によるものと推定された。試料のバルクの抵抗は $13.3 \text{ M}\Omega$ 以上であり、照射によって顕著な低下は見られなかった。

以上から本実験条件下ではバルクの効果としての顕著な RIED 現象は確認されなかった。RIED 現象の有無を結論づけるためには、今後さらにフルエンスを増加させるとともに測定精度を上げて実験を行うことが必要であると考えられる。

参考文献

- [1]G. P. Pells, Rad. Effects, 97, 199 (1986).
- [2]E. R. Hodgson, Cryst. Lat. Def. Amorph. Mater., 18, 169 (1989).
- [3]Y. Toyozawa, "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", (ed. E. E. Koch, R. Haensel and C. Knuz, Pergamon), p.317 (1974) および E. I. Rashba, "Rashbam Excitons" (ed. E. I. Rashba and M. D. Sturge, North Holland), p.543 (1982).
- [4]伊藤憲昭, 日本結晶学会誌, 30, 176 (1988).
- [5]J. R. Beeler, Jr. Radiation Damage in Reactor Materials, Vol.2, p.3, IAEA (1969).
- [6]S. Zinkle, Plasma Dev. and Oper. 3 (1994) 139.
- [7]L.L.Snead, Technical Meeting on Irradiation Testing of ITER Materials Components, Garching (1994).
- [8]E.R.Hodgson, Working Meeting on Irradiation Effects on ITER Diagnostic Components, Garching (1995).
- [9]S.J.Zinkle and E.R.Hogson, J.Nucl. Mater. 191-194 (1992) 58.
- [10]A. Rose, Phys, Rev., 97, 322 (1955).
- [11]E. R. Hodgson, J. Nucl. Mater., 191/194, 552 (1992).
- [12]L. W. Hobbs, F.W.Clinard, Jr.,S. J. Zinkle and R.C.Ewing, J. Nucl. Mater. 216 (1994) 291.
- [13]R.W. Klaffky, B.H. Rose, A.N. Goland and G.J. Dienes, Phys. Rev., B21 (1980) 3610.
- [14]W. Kesternich, F. Scheuermann and S. J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 219 (1995) 190.
- [15]A.Moslang, E. Daum and R. Lindau, Proc. 18th Symp. of Fusion Technology , Karlsruhe, Germany, August 22-26, 1994, p. 1313.
- [16]D.J. Huntley and J.R. Andrews, Can. J. Phys. 46 (1968) 147.
- [17]E. R. Hodgson, J. Nucl. Mater., 179/181,383 (1991).

- [18]G. P. Pells :J. Nucl. Mater., 155/156, 67 (1988).
- [19]D.K. Nichols and V. A. J. van Lint, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-13, No.6 (1966) 119.
- [20]S. E. Harrison, F. N. Coppage and A. W. Snyder, IEEE Trans. Nucl.Sci. NS-10 (Nov.1963)118.
- [21]H. W. Wicklein, H. Nutley and J. M Ferry,IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-10(Nov. 1963) 131.
- [22]G.P. Pells, Rad. Effects 97 (1986) 199.
- [23]E.R. Hodgson and S. Clement, Rad. Effects 97 (1986) 251.
- [24]T. Shikama, M. Narui, Y. Endo, A. Ochiai and H. Kayano, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 544.
- [25]R.H. Goulding, S.J. Zinkle, D.A. Rasmussen and R.E. Stoller, J. Appl. Phys., in press; also Fusion Reactor Materials semiann. prog. report for period ending Sept. 30, 1993, DOE/ER-03 13/15,p.434.
- [26]V.A.J. van Lint, J. W. Harrity and T.M. Flanagan, IEEE Trans. Nucl.Sci.NS-15, No.6 (1968) 194.
- [27]E.H. Farnum, J.C. Kennedy, F.W. Clinard and H.M. Frost, J. Nucl.Mater. 191-194 (1992) 548.
- [28]K. Noda, T. Nakazawa, Y. Omay, H. Maekawa, J. Kaneda, C.Kinosita, Fusion Eng. Des. 29 (1995) 448.
- [29]E. R. Hodgson , J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 383.
- [30]E. R. Hodgson, Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater. 18 (1989) 169.
- [31]E. R. Hodgson, Journal of Nuclear Materials 179-181 (1991) 383.
- [32]E. R. Hodgson, Radiat. Effects Defects Solids 119-121 (1991) 827.
- [33]E. R. Hodgson, Nucl. Instr. Methods B 65 (1992) 298.
- [34]E. R. Hodgson, Journal of Nuclear Materials 191-194 (1992) 552.

- [35]E. R. Hodgson, in Defects in Insulating Materials, Vol.2, eds. O. Kanert and J-M Spaeth(World Scientific, New York, 1993) p.332.
- [36]A. Morono and E. R. Hodson, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 1119.
- [37]E. R. Hodson, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 1123.
- [38]S. J. Zinkle and E. R. Hodgson, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 58.
- [39]L. W. Hobbs, F. W. Clinard, Jr., S. J. Zinkle and R. C. Ewing, J. Nucl. Mater. 216 (1994) 291.
- [40]G. P. Pells, J. Nucl. Mater. 184 (1991) 177.
- [41]G. P. Pells and B. C. Sowden, J. Nucl. Mater. 223 (1995) 174.
- [42]R. A. Weeks, E. Sonder and J. Narayan, Am. Ceram. Soc. Bull. 57 (1978) 316.
- [43]X-F Zong, C-F Shen, S. Liu, Z-C Wu, Y. Chen, B. D. Evans, R. Gonzalez and C. H. Sellers, Phys. Rev. B 49 (1994) 15514.
- [44]Kenichi Shiiyama, Tadahiro Izu, Chiken Kinoshita and Masanori Kutsuwada, presented at ICFRM-7 (1995).
- [45]E.H.Farnum and F.W. Clinard,Jr.,J. Nucl. Mater. 219 (1995) 161.
- [46]E.H. Farnum, T. Shikama,M. Narui,T.Sagawa and K. Scarborough, "Radiation Induced Electrical Degradation Experiments in the Japan Materials Testing Reactor" , J. Nucl. Mater., in press.
- [47]T. Shikama, M.Narui, Y.Endo, T.Sagawa and H.Kayano, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 575.
- [48]C. Patuwathavithane, W. Y. Wu and R. H. Zee, J. Nucl. Mater. 225 (1995) 328.
- [49] 文献 44 に同じ.
- [50]Md. M. R. Howlader and C.Kinoshita, presented at ICFRM-7 (1995).
- [51] S. M. Seltzer and M. J. Berger, Int. J. Appl. Radiat. Isat. 33 (1982) 1189.
- [52] T. Terai et al., presented at REI-8 (1995).

[53]C. Kinoshita and S. J. Zinkle, presented at ICFRM-7 (1995).