

## $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の照射欠陥の陽電子消滅測定による研究

蔵元, 英一

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 応用力学研究所

青野, 泰久

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 応用力学研究所

竹中, 稔

九州大学大学院総合理工学研究科高エネルギー物質科学専攻 : 応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/17150>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 11 (2), pp.201-205, 1989-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

## $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の照射欠陥の陽電子消滅測定による研究

蔵元英一\*・青野泰久\*・竹中稔\*

(平成元年5月31日受理)

### Positron Annihilation Study of Radiation Defects in $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Eiichi KURAMOTO, Yasuhisa AONO and Minoru TAKENAKA\*

Positron annihilation studies have been performed for the radiation-induced defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens. Before irradiation polycrystals of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed positron annihilation lifetime about 125 psec. But this value was increased by 60 MeV O<sup>6+</sup> ion irradiation to about 155 psec. This is considered to be corresponding to positron lifetime at O-vacancy sites. But, this lifetime disappeared gradually in the period of several months probably because of recombination of vacancies and interstitial atoms at room temperature. On the other hand, it was found that in single crystals positron lifetime before irradiation is between these two values. This is probably due to lack of oxygen atoms in single crystals in the fabrication process and it already has O-vacancies in the matrix before irradiation.

#### 1. 緒言

近年各種セラミックスに対する研究が盛んに行われているがこれはこの材料が構造材、あるいは機能材として優れた特性を発揮する可能性を持っているからである。ここでは主として構造材として有用と考えられる $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下単に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と記す) 中の照射欠陥を研究する。現在この材料は実験用トカマク装置のトラスの一部に電気抵抗を増加させるためのいわゆるセラミックブレークとして用いられている。従って核融合炉実現へ向けて研究が進むにつれて高エネルギーの荷電粒子、中性子等による照射効果、照射劣化等が問題になることは必至である。照射効果は基礎的には構成原子がはじき出される現象であり、この格子中の原子欠損、すなわち原子空孔の研究には陽電子消滅測定法が有用な手段であることは金属における過去20年の研究が示している通りである。ここでは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の試料に高エネルギーの酸素イオンを照射して陽電子消滅測定を行った結果について述べる。

#### 2. 実験

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の試料としては多結晶 (焼結材) と単結晶の

両方を用意した。試料サイズ約 10mm×10mm×1mm<sup>1</sup> 程度に切断し陽電子消滅寿命測定には2枚づつ用意した。切断は機械的に行われたため歪除去を 1200℃, 15hr 空气中で焼鈍することにより行った。照射は九大理学部タンデム加速器にて 60MeV O<sup>6+</sup> イオンを室温で照射することにより行った。又一部京大原子炉 (KUR) 低温照射も行った。陽電子消滅寿命測定は <sup>22</sup>NaCl を薄いマイラー (3.6 $\mu$ m) に挟んだものを陽電子線源 (~10Ci) とし、ORTEC 社製各種モジュールで FAST-SLOW COINCIDENCE 回路を組み、RCA 社製の光電子増倍管 C 31024 を用いて行った。<sup>60</sup>Co 標準線源で測定した分解能曲線の半値幅は 235psec であった。Fig. 1 にその回路図を示す。一部陽電子消滅角相関測定も行ったが、これは東北大金研大洗施設にて <sup>64</sup>Cu 線源 (~1.6Ci) を用いて行われた。測定温度はいずれも室温である。陽電子消滅寿命スペクトルの解析はデンマークの Risø 国立研究所で開発された 'Resolution' プログラムを用いて主として二成分解析された。

#### 3. 結果および考察

Fig. 2 に 60MeV O<sup>6+</sup> イオンで照射された時の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の損傷の深さ分布と侵入イオンの深さ分布を TRIM3D コード<sup>2)</sup>で計算した結果を示す。共に 23 $\mu$ m の

\*高エネルギー物質科学専攻 応用力学研究所

POSITRON LIFETIME MEASUREMENT

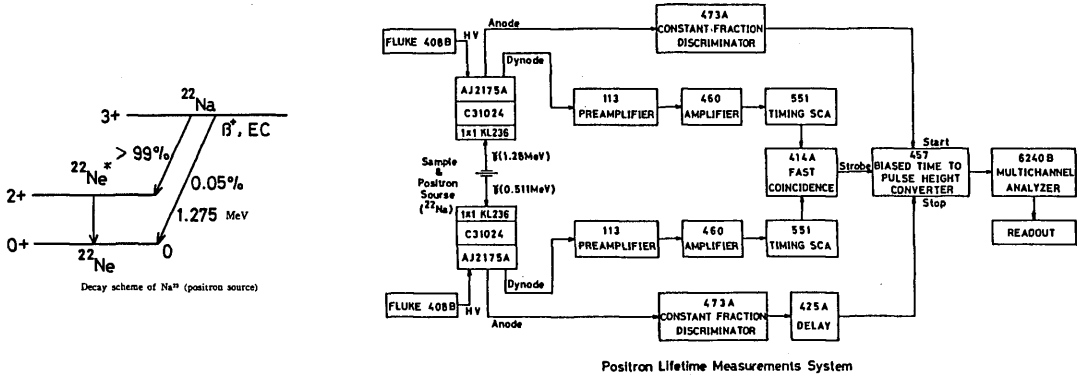


Fig. 1 Electronic circuit for positron annihilation lifetime measurement and <sup>22</sup>Na positron source

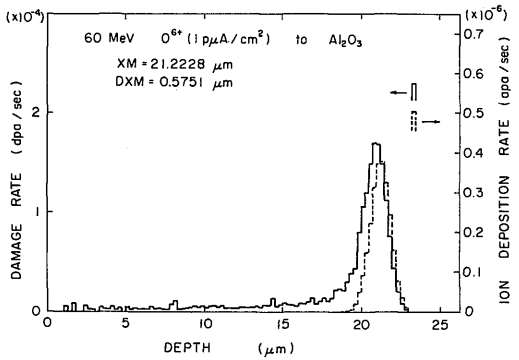


Fig. 2 Damage distribution and injected oxygen distribution in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculated by TRIM3D code

深さにまで亘っている。<sup>22</sup>NaCl から放出された陽電子は通常の固体試料で表面から 100 $\mu$ m 以上侵入することが知られているが、途中にトラッピングセンターが高密度で存在すればそこでトラップされると考えられる。本実験の場合 O イオンの照射量は  $2.37 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  でありこれにより形成される損傷量はピーク近傍で約 0.003dpa にあたる。室温照射中に原子空孔と格子間原子の再結合が特にカスケード中である程度生じたとしてもこの損傷量は陽電子をトラップするのに十分な量であると考えられる。打ち込んだ酸素量はピーク付近で約 10appm であり損傷量に比べてはるかに少ない。

Fig. 3 に多結晶 (焼結) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> につき照射前と照射

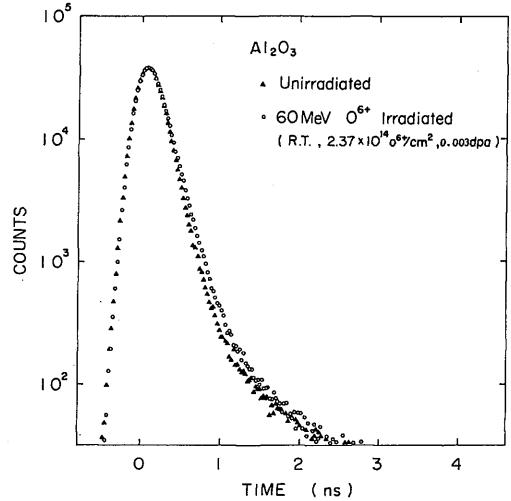


Fig. 3 Positron annihilation lifetime spectra (before and after irradiation) for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystal

後の陽電子消滅寿命スペクトルを示す。照射後の方が少し傾斜が緩くなっている、すなわち寿命が長くなっているのが分かる。これは原子空孔が導入されそこに陽電子がトラップされ消滅しているからである。

Table 1 に各種 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について寿命測定を行った結果を示す。sample 1 は東芝多結晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (焼結材) であり照射により寿命が 121psec から 151psec に伸び

Table 1 Positron Annihilation Lifetime Measurements for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	unirr.		irr. (60MeV O <sup>6+</sup> )		
Sample 1 (poly)	121 ps	—	151 ps	1156 ps (0.30%)	2.37 x10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup>
Sample 1 (poly) (90 days later)			134 ps	1463 ps (0.14%)	◇
Sample 1 (poly) (160 days later)			125 ps	—	◇
Sample 2 (poly)	128 ps	819 ps (0.10%)	138 ps	861 ps (0.13%)	1.87 x10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup>
Sample 3 (single)	158 ps	—	157 ps	760 ps (0.29%)	◇
Sample 4 (single)	141 ps	—	149 ps	—	3.75 x10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup>
Sample 5 (single)	135 ps	—			

	unirr.		irr. (KUR, 6 x10 <sup>16</sup> n/cm <sup>2</sup> , 20K)	
Sample 6 (poly)	128 ps	819 ps (0.10%)	136 ps	—
Sample 6 (poly) (45 days later)			127 ps	—
Sample 7 (poly)	138 ps	988 ps (1.37%)	139 ps	822 ps (1.40%)

ている。長寿命成分が0.3%存在しており o-P<sub>s</sub> (オルソポジトロニウム) の可能性もある量が少ないのでここではあえて問題とはしない。しかしこの照射試料を90日、160日と室温に保持している間に寿命スペクトルに変化が生じていることが分かる。すなわち照射による変化が次第に消えている。おそらく陽電子をトラップしていた原子空孔が格子間原子との再結合により消滅したものと思われる。最近の跡部等<sup>2)</sup>による低温中性子照射した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する光吸収の実験から酸素の原子空孔についての情報 (すなわち F<sup>+</sup>, F センター等) が得られており、これらは200℃~300℃で移動消滅しているのが観察されている。従って本実験の場合は再結合と考える方が良いと思われる。Al 原子も同然はじきだされているわけであるが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中では Al サブ格子は  $\frac{1}{2}$  が空位であるためそこにはじき出された Al はすぐ落ち込むと考えられる。従って寿命スペクトルには変化が表われないと考えられる。

sample 2 は同じく東芝製多結晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるが違うロットである。照射後の寿命が sample 1 の場合ほど伸びていないがこれは照射量が少ないために飽和条件に達せずマトリックスとの平均になっているためと考えられる。sample 3 は単結晶であるが驚くべきことに寿命が 158pssec と長い。野口等<sup>3)</sup>によって測定さ

れた結果とほぼ等しい値である。さらに驚くべきことは照射によって寿命変化が見られないことである。これは単結晶の場合にははじめから酸素欠損 (酸素原子空孔) が存在していると考え以外に解決の仕様がなない。焼結材の方が酸素供給が十分であり Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> マトリックス中での陽電子の真の寿命~125spec が出ていると考えられる。単結晶中での酸素原子空孔量は試料によって異なると考えられるので他の単結晶 (sample 4, sample 5, 共に京セラ製, 5 の方が高純度 three nine up) についても測定してみた。寿命が短くなっていくことは酸素欠損量が少ないことに対応していると考えられる。照射すると酸素原子空孔が導入されて寿命が伸びていることが分かる。

sample 6 は sample 2 と同じ試料であり中性子照射 (KUR, 20K, 1×10<sup>17</sup>n/cm<sup>2</sup>) でも同様に酸素原子空孔を導入することによる陽電子の寿命増加が見られる。ただ損傷量が  $\geq 10^{-4}$ dpa と小さいために原子空孔の寿命~155spec までは伸びていない。室温保持により回復してゆくことは同様である。sample 7 は店頭で見られる京セラ fine ceramics であるがこの場合は多結晶でも陽電子寿命が長く酸素欠損が存在していることがわかる。

Fig. 4, 5, 6, 7, に陽電子消滅角相関測定の結果を示

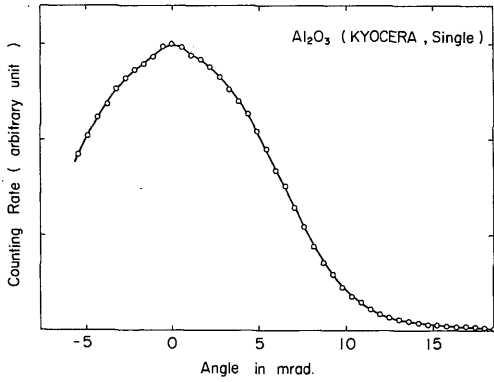


Fig. 4 Positron annihilation angular correlation curve for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal

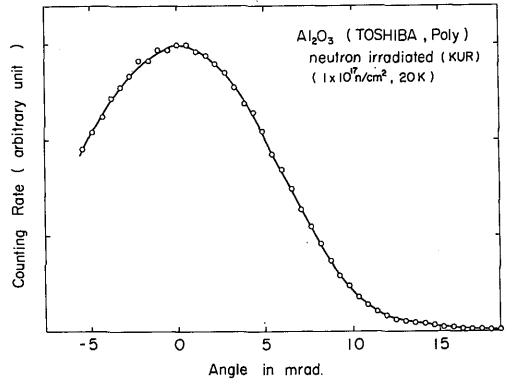


Fig. 6 Positron annihilation angular correlation curve for neutron-irradiated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystal (Toshiba)

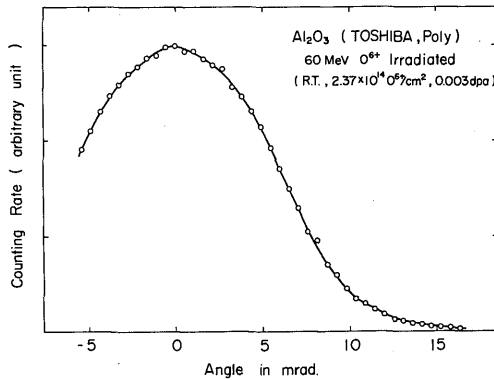


Fig. 5 Positron annihilation angular correlation curve for 60 MeV O ion irradiated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystal

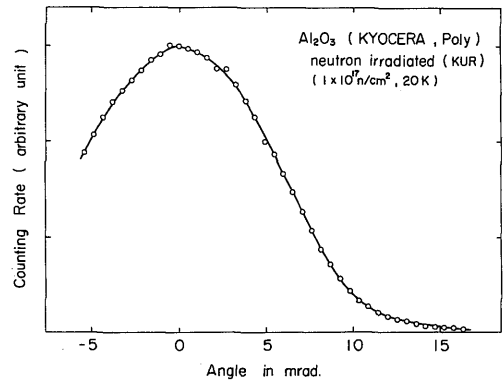


Fig. 7 Positron annihilation angular correlation curve for neutron-irradiated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystal (Kyocera)

す。測定が少なかったため同一試料につき照射前後の対応がつかない。照射試料も照射後時間を経過して寿命の回復が完了した後の角相関測定であるため酸素原子空孔による陽電子捕獲から来る幅の減少は見られていない。4本の曲線とも半値幅は11.8mradである。Fig. 4はsample 4照射前、Fig. 5はsample 1 (160日後)、Fig. 6はsample 6 (45日後)、Fig. 7はsample 7中性子照射試料である。角相関測定を行ったもう一つの目的はポジトロニウム (P<sub>s</sub>) 形成の有無を調べることである。イオン結晶ではFセンター中でP<sub>s</sub>が形成されることがDupasquier<sup>4)</sup>によって指摘されている。金属では著者等<sup>5,6)</sup>によりマイクロブイド中でP<sub>s</sub>形成が起きていることが示されてい

る。Fig. 4-7では顕著なP<sub>s</sub>形成を示す narrow componentは見られない。Fig. 4の単結晶が僅かに中央部に突起がありP<sub>s</sub>形成を示しているようにも見える。十分な照射を受けた試料について照射直後に測定する必要がある。

今後、単結晶を酸素中熱処理して酸素欠損量のコントロールを行い寿命変化を測定することが不可欠である。又角相関測定も行わなければならない。

## 謝 辞

タンデム照射実験において同実験室御手洗博士、黒柳教授に多大のお世話をいただきましたことに深く感謝致します。又単結晶試料の一部 (sample 3) を使

せていただきましたことを総理工材料開発専攻栗下博士および吉永教授に深く感謝致します。又角相関測定の際多大のお世話をいただいた東北大金研長谷川助教授に深く感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) J. P. Biersack and L. G. Haggmark, Nucl. Inst. Met., **174** (1980), 257.
- 2) K. Atobe, N. Nishimoto and M. Nakagawa, Phys. Stat. Sol. (a), **89** (1985), 155.
- 3) M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Chiba, T. Tanaka and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Japan, **32** (1972), 1242.
- 4) A. Dupasquier, Proc. Int. Sch. Phys. 'Enrico Fermi', Positron Solid-State Physics, (1983), 510.
- 5) E. Kuramoto, K. Kitajima and M. Hasegawa, Phys. Lett., **86A** (1981), 311.
- 6) E. Kuramoto, N. Kikuchi, D. Irisawa, M. Takenaka and M. Hasegawa, Proc. 8th Int. Conf. Positron Annihilation, Gent, (1989), 446.