

令和 2 年 4 月 13 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04518

研究課題名(和文) ナノ欠陥制御による新規耐照射性材料の開発研究

研究課題名(英文) Development of new radiation tolerant materials by controlling nano-defects

研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU, MANABU)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00264086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：原子力発電所に使用される構造材料は高温環境に加えて、中性子線や荷電粒子等のエネルギー粒子線場という特殊な環境下に曝される。このため、原子力材料には高温安定性に加えて、優れた耐照射性が求められている。本研究では炭化ケイ素(SiC)に多量の面欠陥を導入した「ナノ構造SiC」を作製し、その照射に伴う構造変化をイオンビーム技術および透過電子顕微鏡法を用いて調査した。その結果、重イオン照射環境下では照射エネルギーが大きくなるにつれ、単結晶SiCよりも優れた耐照射性を示すことが見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では優れた耐照射性を有する材料の開発を目的として、炭化ケイ素(SiC)に多量の面欠陥を導入した「ナノ構造SiC」の照射挙動を、イオンビーム技術と透過電子顕微鏡法により調査した。SiC中の面欠陥は1000以上的高温環境下でも安定に存在し、実操業条件においても組織変化による材料劣化を抑制できると考えられる。優れた耐照射性材料の開発は、原子力産業分野に使用される構造材料の信頼性に寄与することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The structural materials used in nuclear power plants are exposed to not only high temperature but also harsh radiation environments. Therefore, in addition to high temperature stability, excellent irradiation resistance is required for nuclear materials. In the present study, nanostructured SiC thin films with a large amount of surface defects were fabricated, and their structural changes upon irradiation were investigated using ion beam techniques and transmission electron microscopy. As a result, it was found that the irradiation resistance of nanostructured SiC was better than that of single-crystalline SiC under heavy-ion irradiation as the irradiation energy increased.

研究分野：構造解析

キーワード：照射効果 透過電子顕微鏡 構造解析 アモルファス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

原子力発電所に使用される構造材料は高温環境に加えて、中性子線や荷電粒子等のエネルギー粒子線場という特殊な環境下に曝される。照射環境下では格子間原子や空孔等の原子レベルの欠陥が導入され、その蓄積に伴い機械的性質等の材料特性が劣化し、重大事故を誘発される可能性がある。このため、原子力材料には高温安定性に加えて、優れた耐照射性が求められている。

欠陥は結晶粒界やポイドで消滅するため、ナノ結晶化やポーラス化による耐照射性材料の開発が試みられている。しかしながら、高温環境下では結晶粒やポイドの粗大化が起こり、これらの組織は実操業への応用が難しい。一方、研究代表者は米国テネシー大学、オークリッジ国立研究所のグループと共同研究を推進し、ナノ結晶化やポーラス化とは異なるアプローチで耐照射性材料の開発を行っている。例えば炭化ケイ素(SiC)に関しては、高密度の面欠陥(積層欠陥、双晶)を含む「ナノ構造 SiC(図1)」を作製し、その構造が1400 °Cの高温でも安定であることを確認した上で、イオン照射実験を行った。低温および室温での照射において、ナノ構造 SiC は通常の SiC よりも、それぞれ6倍および2倍程度の耐照射性を有することが確認された。このことは、ナノ欠陥を制御することにより耐照射性の改善が可能であることを示している。

研究代表者らの開発したナノ構造 SiC は、電子線照射下においても優れた耐性を有することが、他の研究者によっても確認されている。一方、同じグループが行った重イオン照射の実験では、耐照射性の改善が見られていない。ただし後者の実験では、電子線を透過させるために薄片化した試料に対して、電子顕微鏡内でイオン照射を行っており、申請代表者らの実験とは条件が異なっている。ナノ構造 SiC と通常の単結晶、多結晶 SiC の耐照射性を比較するには、同じ実験条件で照射を行うことが必要不可欠である。

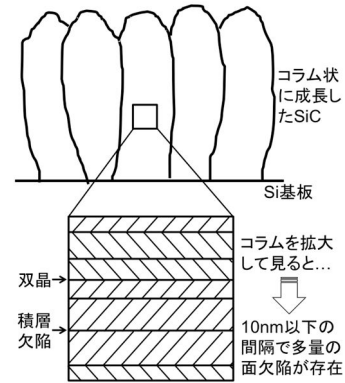


図1. ナノ構造 SiC の模式図。

### 2. 研究の目的

本研究では、高温環境下でも安定に存在できる面欠陥を多量に導入した「ナノ構造 SiC」を作製し、イオンビーム技術および電子顕微鏡技術を駆使して、照射環境下における本物質の構造変化および安定性を調べ、ナノ構造と耐照射性の関係を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

減圧化学気相蒸着法により SiC 薄膜を Si(001)単結晶基板に堆積させた。主な原料ガスは、 $H_2SiCl_2$ 、アセチレン( $C_2H_2$ )およびアンモニア( $NH_3$ )である。この試料に、室温においてエネルギー2 MeV あるいは 10 MeV の金(Au)イオンを照射した。イオン照射実験には、米国テネシー大学ノックスビル校に設置してあるタンデム加速器を用いた。比較のため、Si(001)基板上に成膜した 3C-SiC 単結晶薄膜にも同時に照射を行い(図2)、ナノ結晶 SiC との耐照射性の比較を行った。

試料をトライポッドポリッシャーによる機械研磨とイオンリングにより薄片化し、透過電子顕微鏡(TEM)用試料に加工した。試料の評価には、高分解能透過電子顕微鏡 JEM-3000F(九州工業大学工学部)を用いた。

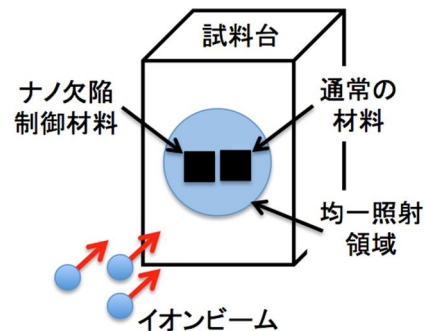


図2. 照射条件を同一にするための実験方法。

### 4. 研究成果

図3は、2 MeV の Au イオン照射を施した(a-c) 単結晶 SiC 薄膜および(d-f)ナノ構造 SiC 薄膜の断面暗視野像である。照射量  $5 \times 10^{13}$  Au/cm<sup>2</sup> では、単結晶 SiC の場合は表面から 220-450nm の領域にイオン照射による損傷領域が形成されている(図3(a))。これに対し、ナノ構造 SiC では顕著な損傷領域は確認できない(図3(d))。損傷領域から得られた電子回折図形にはブラッグ反射が見られ、結晶性が保たれていることが分かる。図3(b)と3(e)は、照射量  $2 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> で得られた試料である。結晶による明るいコントラストが消失した領域が形成され、その領域から得られた電子回折図形にはハローパターンが出現しており、アモルファス化が生じている。更に高い照射量( $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup>)では、表面からイオンの飛程まで完全にアモルファス化が起きていることが確認された(図3(c)および3(f))。

図3(b)および3(e)に示した線はアモルファス/結晶界面に相当する。ナノ構造 SiC と単結晶 SiC のアモルファス/結晶界面の位置は、ほぼ同じである。暗視野像に重ねたグラフはモンテカルロ法(SRIM2008)により得られた照射イオン(四角)と損傷(丸)の深さ方向分布である。上の横軸は照射損傷量で最大値は1 dpa(displacement of atoms)、下の横軸は Au 濃度で最大値は0.015 at%である。SiC の SRIM 計算においては電子阻止能が大幅に過大評価されているため、密度を調整することにより実験とシミュレーションの不一致を解消した。SRIM 計算に際しては、SiC 密度は  $2.41$  g/cm<sup>3</sup>(理論密度( $3.21$  g/cm<sup>3</sup>)の75%)、C と Si のしきい変位エネルギーはそれぞれ

れ 20 と 35 eV とした。Au 濃度は 0.01 at% 程度であり、アモルファス化に対する不純物の影響は無視できる。単結晶 SiC では 0.53 dpa、ナノ構造 SiC では 0.57 dpa の損傷でアモルファス化が生じており、両者の耐照射性は同等であることが示唆された。

イオンエネルギーの影響を調べるために、エネルギー 10 MeV の Au イオン照射した。図 4 は、 $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> の照射を施した (a) 単結晶 SiC と (b) ナノ構造 SiC の断面暗視野画像である。これらの写真には、照射領域全体 (厚さ約 3.75 μm) が含まれている。暗い (A) と明るい (B) のコントラストは、それぞれ照射された SiC 薄膜と Si 基板に対応しており、黒い (C) 領域は未照射の Si 基板である。SRIM で計算されたダメージ分布と Au 分布も示している。計算の際、原子密度は、SiC および Si の密度は、それぞれ 2.41 g/cm<sup>3</sup> (図 3 と同じ) および 1.86 g/cm<sup>3</sup> (理論密度 (2.33 g/cm<sup>3</sup>) の 80%) とした。SiC 層の厚さは、図 4(a) が 1100 nm、図 4(b) が 530 nm である。なお、アモルファス化に伴う体積膨張を考慮していないため、計算で推定された損傷分布は実験よりも浅くなっている。図 4(c) と図 4(d) では、SiC 薄膜の損傷分布がほぼ同じであることから、ナノ構造 SiC と単結晶 SiC の原子密度が同じであることが示唆される。単結晶 SiC はナノ構造 SiC よりも厚いため、Au イオンが単結晶薄膜を透過してから Si 基板に入る際のエネルギー損失が大きい。その結果、SiC 膜の厚さが厚くなるにつれて、Si 中の Au イオンの飛程が短くなる。図 4(a) と 4(b) の結果は、この解釈を支持するものである。

電子回折実験の結果、SiC 薄膜中には結晶相とアモルファス相の両方が存在することがわかった (図 4(c) および 4(d) の挿入図参照)。アモルファス / 結晶界面を決定するために、単結晶 SiC およびナノ構造 SiC の表面近傍で得られた暗視野像を、それぞれ図 4(c) および 4(d) に示す。結晶相に対応する明るいコントラストは表面からの深さの増加とともに強度が低下し、単結晶 SiC では 270 nm (1.1 dpa)、ナノ構造 SiC では 480 nm (1.2 dpa) の深さで消失する。残存結晶領域の空間分布を定量的に確認するために、コントラスト強度プロファイル調べた。図 4(e) は、深さの関数としてのコントラスト強度のラインプロファイルを示したものである。ナノ構造 SiC の場合は、強度プロファイルは 1 つの結晶粒から得た。縦軸は暗視野像の深さ方向に対応しており、破線は背景の強度を示している。これらの結果から、ナノ構造 SiC では単結晶 SiC よりも深い領域まで背景の強度レベルを十分に超えるコントラストが観測されていることが確認された。以上より、10 MeV の Au イオン照射ではナノ構造化により耐照射性が改善されることが明らかとなった。

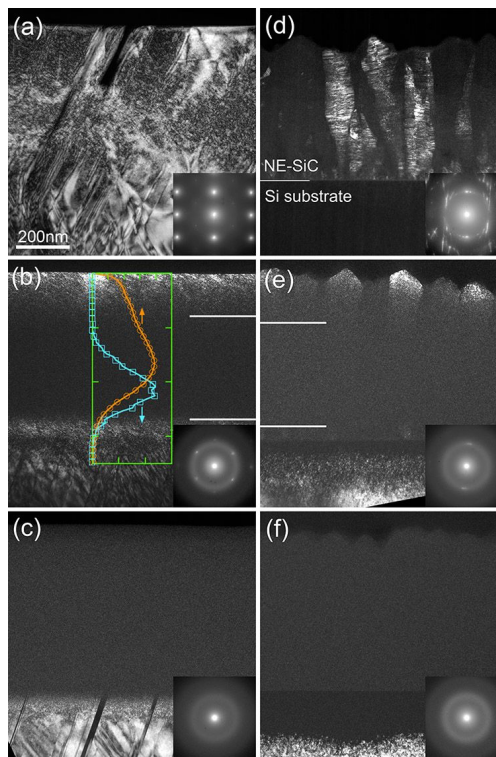


図 3. 2 MeV の Au イオンを照射した時の (a-c) SiC 単結晶薄膜および (d-f) ナノ構造 SiC の構造変化。照射量は (a, d)  $5 \times 10^{13}$ , (b, e)  $2 \times 10^{14}$ , (c, f)  $5 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> である。電子回折図形は、イオン照射による損傷領域から得た。

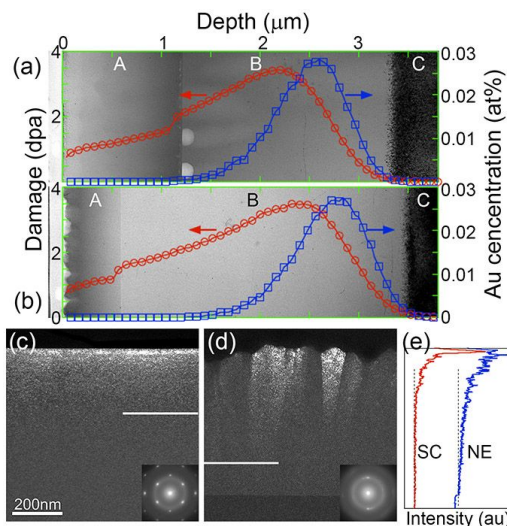


図 4. 10 MeV の Au イオンを  $1 \times 10^{15}$  Au/cm<sup>2</sup> 照射した Si 基板上の (a) 単結晶 SiC および (b) ナノ構造 SiC の構造変化。SRIM コードで計算した Au の分布 (四角) と損傷量 (丸) を重ね合わせて表示している。 (c) 単結晶 SiC および (d) ナノ構造 SiC の暗視野像と (e) 結晶コントラストの分布。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Q. Su, S. Inoue, M. Ishimaru, J. Gigax, T. Wang, H. Ding, M. Demkowicz, L. Shao, M. Nastasi	4. 巻 7
2. 論文標題 Helium irradiation and implantation effects on the structure of amorphous silicon oxycarbide	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 3900
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-017-04247-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Kimura, M. Ishimaru, M. Okugaw, R. Nakamura, H. Yasuda	4. 巻 56
2. 論文標題 Low-temperature synthesis of crystalline GeSn with high Sn concentration by electron excitation effect	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 100307
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/JJAP.56.100307	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imada Kenta, Ishimaru Manabu, Xue Haizhou, Zhang Yanwen, Shannon Steven C., Weber William J.	4. 巻 478
2. 論文標題 Amorphization resistance of nano-engineered SiC under heavy ion irradiation	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 310～314
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat.2016.06.031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井上晋輔、田島遼太郎、石丸 学、Qing Su、Michael Nastasi
2. 発表標題 Heイオン照射下におけるアモルファスSiOCの構造安定性
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成29年度合同学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 井上晋輔、田島遼太郎、石丸 学、Qing Su、Michael Nastasi
2. 発表標題 Heイオン照射アモルファスSiO <sub>2</sub> の電子線動径分布解析
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 井上晋輔、今田健太、石丸 学
2. 発表標題 ナノ構造化した炭化ケイ素の重イオン照射下における耐照射性
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部平成28年度合同学術講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 井上晋輔、今田健太、石丸 学
2. 発表標題 重イオン照射下におけるナノ構造SiCの構造変化
3. 学会等名 日本金属学会2016年秋期講演大会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	佐藤 和久  (SATO KAZUHISA)  (70314424)	大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授    (14401)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	仲村 龍介  (NAKAMURA RYUSUKE)  (70396513)	大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授     (24403)	