

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05333

研究課題名(和文) 高密度電子励起/格子励起損傷のシナジー効果と損傷組織発達

研究課題名(英文) Synergy effects of electronic/nuclear excitation and microstructure evolution in ceramic compounds

研究代表者

安田 和弘 (Yasuda, Kazuhiro)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：80253491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物/窒化物セラミックスは、核燃料や核変換処理材料として期待される重要な原子力材料であり、エネルギーや線質(エネルギー損失過程)が異なる放射線が共存する環境下に置かれる。本研究では、電子顕微鏡法、放射光分光法、分子動力学計算法などにより電子励起損傷とはじき出し損傷の同時・重畳照射に伴う照射欠陥形成(シナジー効果)を点欠陥挙動の立場から明らかにすることを目的として、イオンと電子を重畳照射したセラミックス中の照射欠陥形成と陽イオン配列の定量評価、窒化ジルコニウムのはじき出しエネルギー評価、および電子照射下「その場」カソードルミネッセンス法によりセリア中の点欠陥形成の評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果はこれまで十分に理解が進んでいなかったセラミックス材料のはじき出し損傷と電子励起の同時照射効果に関する基礎的な知見を与え、またそのための実験手法の開発に関わる成果を挙げている。また、窒化物のはじき出しエネルギーとその形態に関する知見は、原子力材料に留まらず関連する種々の機能性セラミックス材料の格子欠陥形成・制御に関する重要な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Oxide and nitride ceramics are important nuclear materials expected as nuclear fuels and transmutation targets. These materials are used under various radiations with different energies and energy loss process. In this study, we investigated the synergy effects of electronic excitation and elastic displacement damage through electron microscopy, synchrotron radiation spectroscopy, molecular dynamics simulation. Specifically, the effects of electronic excitation/displacement damage on the formation of radiation-induced defects in ceramics under swift heavy ion irradiation and with synergetic irradiation of ions and electrons, quantitative evaluation of the ion track structure and cation disordering, evaluation of the displacement energy of zirconium nitride, and evaluation of point defect formation in ceria through "in-situ" cathodoluminescence technique under electron irradiation were investigated.

研究分野：原子力学

キーワード：照射損傷 原子炉燃料・材料 はじき出し損傷/電子励起 電子顕微鏡法 分子動力学法 カソードルミネッセンス法 その場観察・計測法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化物/窒化物セラミックスは、核燃料や核変換処理材料として期待される重要な原子力材料である。これらの材料は、高速中性子、核分裂片、粒子および電子などの種々の放射線の環境で使用される。すなわちエネルギーや線質（エネルギー損失過程）が異なる種々の放射線が存在する複合照射環境で使用される。材料中に入射した放射線は、まず点欠陥（空孔及び格子間原子）、カスケード損傷およびイオントラックなどの一次照射欠陥を形成し、これらが熱的な再結合や拡散による離合集散過程を経て転位ループ、ポイド、その他の照射欠陥集合体（二次照射欠陥）へと変遷し、微細構造変化へ誘起する。イオン-共有結合を有するセラミックス材料中の照射欠陥の形成・成長ならびに微細構造発達過程は、以上のようなはじき出し損傷と電子励起損傷の相乗効果（シナジー照射効果）が重要であり、その際構成原子の選択的なはじき出し損傷も重要と要因となる。複数の副格子により構成され、点欠陥が電荷を付随するセラミックスのシナジー照射効果は重要かつ難しい課題であり、日欧米の研究グループによる精力的な研究が推進されていた。

2. 研究の目的

本研究ではセリア、窒化ジルコニウムおよびマグネシア・アルミネート・スピネルを対象に、はじき出し損傷と電子励起損傷のシナジー照射効果に関する基礎的知見を得ること、および新しい実験手法を確立することを目的として研究を進めた。そのため、種々のイオンならびに電子を照射した試料の照射欠陥集合体ならびにイオン配列中を電子顕微鏡法、X線散乱/分光法、ラマン分光法を用いて詳細かつ多角的に調べ、また分子動力学計算法により窒化ジルコニウム中のはじき出しエネルギーの評価とはじき出し過程の詳細な追跡を行った。

3. 研究の方法

試料作製およびイオン照射実験

CeO₂粉末およびGd₂O₃粉末から、CeO₂焼結体ならびにGd₂O₂を含むCeO₂-Gd₂O₃焼結体を作製した。また市販のMgAl₂O₄単結晶を使用した。これらの試料を整形・研磨し、日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて高速重イオンを照射した。イオン種は350 MeV Auイオン、200 MeV あるいは100 MeV Xeイオンおよび100 MeV Krイオンであり、それらの電子的阻止能値は17~37 keV/nmと幅広い範囲を持つ。照射量は、電子励起損傷領域が孤立する低照射量から十分に損傷が重畳する高照射量とした。

電子顕微鏡観察・解析、電子照射下カソードルミネッセンス「その場」測定

イオンならびに電子照射した試料を九州大学超顕微解析研究センターの透過および走査透過電子顕微鏡を用いて観察した。イオントラックを予め導入した試料に100~1250 keVの電子を追照射し、酸素イオン点欠陥導入に伴う微細組織変化を「その場」観察した。また、超高压電子顕微鏡内にて電子照射しながらCL発光スペクトルを連続的に取得し、その解析から酸化物中の点欠陥蓄積過程を理解するための手法開発に取り組んだ。

窒化ジルコニウムを対象とした第一原理分子動力学計算は、SIESTAコードを用いて行った。原子基底関数としてダブルゼータ(DZ)基底関数系を使用し、電子間相互作用の多体効果を記述する交換・相関汎関数としてGGA-PBE汎関数を使用した。はじき出しのシミュレーションは、216個の原子を含む3x3x3のスーパーセルを用いてNVEアンサンブルを用いて50 Kの温度にて行った。まずセルを50 Kに平衡化させ、対象原子の速度ベクトルを変更することにより特定の方向にさまざまなエネルギーを付与した。各粒子の軌跡をモニターし、即時再結合が起こらないフレンケル欠陥が形成されるエネルギーをE₀値とした。

4. 研究成果

高速重イオン照射したセラミックス中の微細構造発達

高速重イオンを照射したセリア中にはイオン侵入深さに依存して、性状の異なる照射欠陥が形成された。図1はその一例を示しており、イオン入射方向に対して垂直な方向から観察した透過電子顕微鏡明視野像である。イオン侵入深さが7 μmの領域まではイオントラックならびに

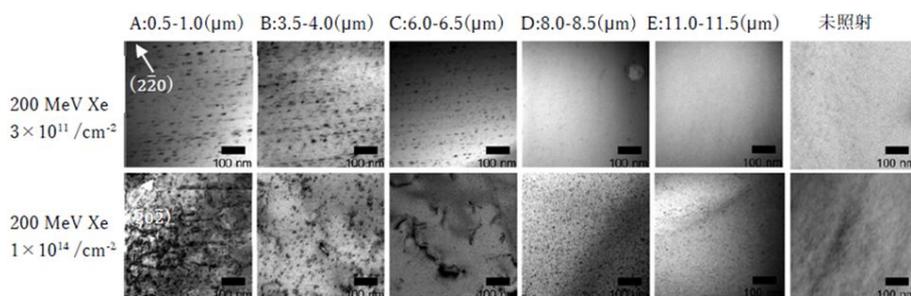


図1 高速重イオン照射したセリアに対してイオン入射方向に垂直な方向から観察(断面観察)した時の電子顕微鏡明視野像

転位線が形成され、それよりも深い領域ではドット状コントラストが観察された。ドット状コントラストは電子を照射すると成長し、酸素イオンの選択的はじき出し損傷により形成される不定比性照射欠陥であると考察した。さらにこの照射欠陥は電子的阻止能が比較的大きい領域で顕著に形成されており、電子的阻止能の付与により形成されたものと考えられる。以上の結果は1つのイオン照射により導入されるセラミックス中の照射欠陥が阻止能および異なるはじき出しエネルギーのために深さに依存して形成されることを示している。イオン種およびエネルギーにより形成される照射集合体を、電子的阻止能値ならびに核的阻止能値の関数としてプロットし、照射欠陥形成に及ぼす各阻止能値ならびにその比の効果について考察を進めた。

次に高速重イオン照射下マグネシア・アルミネート・スピネルの電子励起に伴う照射欠陥構造と陽イオン配列変化を放射光を用いたX線小角散乱法およびX線吸収端構造スペクトルの解析から定量的に評価し、イオントラックのサイズおよび陽イオン配列が電子励起損傷により主に八面体中心位置を占有するように変化することを示した。

さらにこれまでの我々の成果ならびに本研究分野の成果を当該分野の関連教科書の1章にまとめて出版した。

照射実験および計算法による窒化ジルコニウムのはじき出しエネルギー評価

第一原理分子動力学計算から、原子の衝突過程はエネルギーを付与する結晶方位に依存し、Zr原子とN原子で異なる方位依存性を持つことがわかった。図2ははじき出しエネルギーの方位依存性であり、Zr原子、N原子共に[110]方位の E_d 値が小さく、それぞれ22 eVおよび16 eVと評価された。また[111]方位と[210]方位では、Zr原子とN原子の E_d 値に顕著な差異が確認できる。これは質量の異なる両原子の衝突過程の違いに起因するものである。また結晶方位の対称性に関する加重を考慮して平均したZr原子およびN原子の平均 E_d 値は、それぞれ33 eVおよび29 eVと評価された。Zr格子間原子は<111>ダンベルとして存在し、N格子原子は八面体サイトの孤立格子間原子として存在しており、このことはZrとN原子の E_d 値の違いに影響を与えることも明らかとなった。

電子顕微鏡を用いた電子照射実験により転位ループ等の照射欠陥の形成過程を観察し、実験による E_d 値の評価を行った。N原子のはじき出し損傷に対する電子エネルギーのしきい値は80~100 keVの間にあることが明らかとなり、N原子の E_d 値が14 eV~18 eVの範囲にあると評価した。この結果は、計算によるN原子の E_d 値の平均値と良い一致を示している。

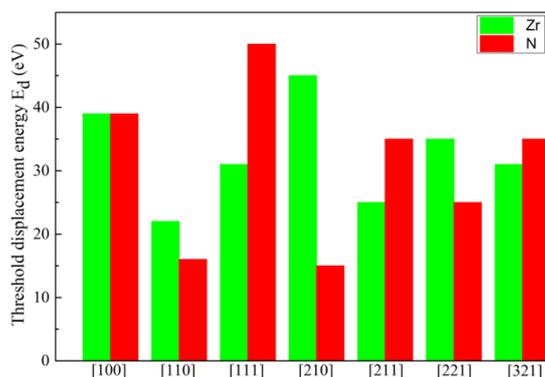


図2 第一原理分子動力学計算法から評価した窒化ジルコニウムのはじき出しエネルギーの方位依存性

電子照射下「その場」カソードルミネッセンス法によるセリア中の照射欠陥形成の研究

九州大学の超高压顕微鏡 カソードルミネッセンス (CL) 装置を用いて、400 keV から1250 keVの電子を照射しながらCLスペクトルを連続的に取得した。本実験で使用した電子エネルギーはセリア中で酸素イオンのみにはじき出し損傷を誘起し、セリウムイオンにははじき出し損傷を誘起しない。図3はCLスペクトルの一例であり、600 keV電子照射により得られたCLスペクトルを示しており、比較のために20keV電子照射により得られたスペクトルも示している。取得したスペクトルと文献から、酸素イオン空孔と Ce^{3+} イオンが近接して存在していると考察した。また、「その場」CL計測実験を電子エネルギーおよび照射温度を実験変数として系統的に実施し、はじき出し損傷断面積、電子的阻止能、電子透過能を考慮したモデル式からCLスペクトル強度の電子エネルギーおよび照射温度依存性を説明することを試みた。

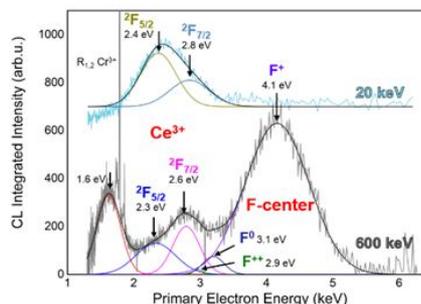


図3 600 keV および 20 keV の電子を用いたセリアのカソードルミネッセンススペクトル。図中の曲線はガウス曲線によるフィッティング結果を示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 J.M. Costantini, P. Seo, K. Yasuda, AKM. I.S. Bhuian, T. Ogawa, D. Gourier	4. 巻 226
2. 論文標題 Cathodoluminescence of cerium dioxide: Combined effects of the electron beam energy and sample temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 117379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2020.117379	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
1. 著者名 J.M. Costantini, G. Lelong, M. Guillaumetm, D. Gourier, S. Takaki, N. Ishikawa, H. Watanabe, K. Yasuda,	4. 巻 126
2. 論文標題 Optical Reflectivity of Ion-irradiated Cerium Dioxide Sinters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 175902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5100582	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
1. 著者名 安田和弘、渡辺恭志、Pooreun Seo、AKM Islam Saiful Bhuian、松村晶、Jean-Marc Costantini	4. 巻 54, no.3
2. 論文標題 超高压電子顕微鏡-カソードルミネッセンス分光法の照射損傷研究への応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 110-115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11410/kenbikyo.54.3_110	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
1. 著者名 J.M. Costantini, G. Gutierrez, H. Watanabe, K. Yasuda, S. Takaki, G. Lelong, M. Guillaumetm, W. J. Weber	4. 巻 0
2. 論文標題 Optical spectroscopy study of modifications induced in cerium dioxide by electron and ion irradiations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine	6. 最初と最後の頁 1695-1714
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14786435.2019.1599145	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

1. 著者名 J. M. Costantini, T. Ogawa, AKM S. I. Bhuiyan, K. Yasuda, T. Sugiyama, Y. Ohba, N. Ishikawa,	4. 巻 208
2. 論文標題 Cathodoluminescence induced in oxides by high-energy electrons: Effects of beam flux, electron energy, and temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 108-118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2018.12.045	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

1. 著者名 S. Yoshioka, K. Tsuruta, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, T. Sugiyama, Y. Oba, E. Kobayashi, T. Okudaira	4. 巻 0
2. 論文標題 Local structure investigations of accumulated damage in irradiated MgAl ₂ O ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17101	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 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 K. Yasuda
2. 発表標題 Electron Microscopy Study for Radiation Damage in Oxide
3. 学会等名 MIRAI 2.0 R&I Week 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M.M. Rahman, 山本 知一, 松村 晶, J-M. Costantini, 安田 和弘
2. 発表標題 第一原理分子動力学法による窒化ジルコニウムのはじき出しエネルギー評価
3. 学会等名 日本金属学会 2021年周期第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂口 徳光, M.M. Rahman, 山本 知一, 松村 晶, 安田 和弘, 高木 聖也, 高野 公秀
2. 発表標題 電子照射に伴うZrN中の照射欠陥の電子エネルギー依存性
3. 学会等名 日本金属学会 2021年周期第169回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 P. Seo, J-M. Costantini, S.Matsumura, K. Yasuda
2. 発表標題 In-situ Cathodoluminescence in (Ce, Gd)O _{2-x} under High Energy Electron Irradiation
3. 学会等名 MRM 2021, Symposium on Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塘中 宏樹, 丸尾 彩夏, 安田 和弘, 松村 晶, 石川 法人, Costantini Jean-Marc
2. 発表標題 高速重イオン・電子の複合的照射下における蛍石構造酸化物の微細組織変化
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Pooreun SEO, BHUIAN A.K.M. Saiful Islam, COSTANTINI Jean-Marc, MATSUMURA Syo, YASUDA Kazuhiro
2. 発表標題 In-situ cathodoluminescence study of Gd ₂ O ₃ doped CeO ₂ in HVEM
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Pooreun SEO, BHUIAN A.K.M. Saiful Islam, COSTANTINI Jean-Marc, MATSUMURA Syo, YASUDA Kazuhiro
2. 発表標題 In-situ CL in Gd2O3 doped CeO2 under high-energy electron irradiation
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会: Symposium F "Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams" (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mohammad Majidur RAHMAN, Tomokazu YAMAMOTO, Kazuhiro YASUDA, Syo MATSUMURA, Seiya TAKAKI, Masahide TAKANO, Jean-marc COSTANTINI
2. 発表標題 Energy dependent formation of dislocation loops in ZrN under electron irradiation
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会: Symposium F "Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams" (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuhiro Yasuda
2. 発表標題 Transmission electron microscopy study of ion tracks in oxide ceramics
3. 学会等名 International Conference on Ion Beams in Materials Engineering and Characterizations (IBMEC-2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸尾 彩夏、塘中 宏樹、Mohammad Majidur Rahman、安田 和弘、松村 晶、石川 法人
2. 発表標題 はじき出し/電子励起損傷の重置に伴う蛍石構造酸化物の微細構造発達
3. 学会等名 日本金属学会21年春季第168回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Pooreun SEO, A.K.M.Saiful Islam BHUIAN, Jean-Marc COSTANTINI, Syo MATSUMURA, Kazuhiro YASUDA
2. 発表標題	Point defects production in gadolinia doped ceria under high energy electron irradiation by in-situ cathodoluminescence spectroscopy
3. 学会等名	日本金属学会21年春季第168回講演大会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	M.M. Rahman, T. Yamamoto, Y. Yamaguchi, K. Yasuda, S. Matsumura, S. Takaki, M. Takano
2. 発表標題	In-situ Observation of Radiation-Induced Defects in ZrN under Electron Irradiation in HVEM
3. 学会等名	第29回日本MRS年次大会、Symposium on "Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams" (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	H. Tomonaka, Y. Yamaguchi, K. Yasuda, S. Matsumura, N. Ishikawa
2. 発表標題	Microstructural evolution of fluorite-type oxides under synergistic irradiation of displacement and electronic excitation damage
3. 学会等名	第29回日本MRS年次大会、Symposium on "Innovative Material Technologies Utilizing Ion Beams" (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	P. Seo, AKM S. I. Bhuian, J.M. Costantini, S. Matsumura, K. Yasuda
2. 発表標題	Point defects production in ceria under high-energy electron irradiation by using in-situ cathodoluminescence
3. 学会等名	日本原子力学会2019年秋の大会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 K. Yasuda, Y. Yamaguchi, S. Matsumura, S. Takaki, N. Ishikawa, J.M. Constantini
2. 発表標題 Structure and accumulation of ion tracks in ceria and stabilized cubic zirconia
3. 学会等名 20th International conference on Radiation Effects in Insulators (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 P. Seo, AKM S. I. Bhuian, J.M. Costantini, S. Matsumura, K. Yasuda
2. 発表標題 Measurement of F centers production in ceria under high-energy electron irradiation by using in-situ cathodoluminescence
3. 学会等名 日本原子力学会九州支部第38回研究発表講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 K. Yasuda, J.-M. Costantini, and G. Baldinozzi	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 33
3. 書名 Comprehensive Nuclear Materials 2nd Edition, Volume 1, Chapter 1.06	

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学工学部量子物理工学科/工学府量子物理学専攻 http://www.energy.kyushu-u.ac.jp/qpn/index.html 九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門 量子線物性工学研究室 http://www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab3/member.html 九州大学大学院工学研究院 エネルギー量子工学部門 エネルギー物質科学講座 http://www.qpn.kyushu-u.ac.jp/lab3/

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
研究協力者	松村 晶 (Matsumura Syo) (60150520)	九州大学・工学研究院・教授 (17102)	
研究協力者	吉岡 聡 (Yoshioka Satoru) (50452818)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	
研究協力者	石川 法人 (Ishikawa Norito) (90354828)	日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所・研究主幹 (82110)	
研究協力者	高木 聖也 (Takaki Seiya) (70788455)	日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所・研究員 (82110)	
研究協力者	ジャンーマルク コスタンティニ (Jean-Marc Costantini)	フランス原子力庁サクレ 研究所・パリーサクレ 大学・原子力工学部門・研究部門長	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	Universite Paris-Sacray	CEA	CNRS	他1機関
バングラデシュ	Bangladesh Atomic Energy Commission			
米国	Univ. of Tennessee			