

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420692

研究課題名(和文) 先進電子顕微鏡法による蛍石型酸化物中の酸素欠陥挙動の動的観察・計測

研究課題名(英文) Dynamic observation/measurements of oxygen defects in fluorite-type oxides through transmission electron microscopy

研究代表者

安田 和弘 (Yasuda, Kazuhiro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80253491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：次世代軽水炉燃料や核変換処理材料として期待される蛍石型酸化物中には、放射線照射に伴って酸素イオン副格子にはじき出し欠陥が優先的に形成される。本研究では、酸素イオン点欠陥の挙動に着目しながら放射線照射によって蛍石型酸化物中に形成される種々の照射欠陥集合体の形成・成長過程、ならびに蓄積過程を先進電子顕微鏡を用いた「その場」観察・分析法により追求した。その結果、(1)電子照射下で形成される酸素転位ループの原子構造ならびに成長過程、(2)イオントラックの原子構造と蓄積過程、ならびに(3)電子照射下「その場」カソード・ルミネッセンス分光法による酸素空孔蓄積に関する重要な基礎的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：It has been known in fluorite oxides, as expected to be the new generation nuclear fuel and/or transmutation target, that the preferential displacement damage will be induced in oxygen sublattice. The present study investigated the nucleation-and-growth process of radiation-induced defects and its accumulation process through advanced transmission electron microscopy. Main results are (1) an atomic scale clarification of the nucleation-and-growth of oxygen-type dislocation loops, (2) atomic structure of ion tracks, and its accumulation process, and (3) development of in situ cathodoluminescence analysis in an HVEM and its application to oxides.

研究分野：放射線物性

キーワード：蛍石型酸化物 照射損傷 原子炉燃料 電子励起 転位ループ 選択的はじき出し損傷 電子顕微鏡法

1. 研究開始当初の背景

蛍石型酸化物は、優れた耐放射線照射損傷性を示すことが報告されており、次世代不活性燃料や放射性廃棄物/核変換処理材料の母相の有力候補に挙げられている。蛍石構造酸化物は、金属イオン副格子と酸素イオン副格子の質量、ならびにはじき出し損傷の閾エネルギー（はじき出しエネルギー： E_d ）が大きく異なることに特徴がある。すなわち、酸素イオンの質量は金属イオンの質量の 1/10 程度と小さく、かつ酸素イオン副格子の E_d は、金属イオンのその 1/2 程度と小さい。このため、蛍石構造酸化物中の酸素イオンフレンケル対の形成速度は、金属イオンに比べて著しく大きい。さらに酸素イオン点欠陥の移動の活性化エネルギーは、金属イオンのそれよりも十分に小さいため、蛍石型酸化物中の点欠陥挙動は、酸素イオンフレンケル対挙動の影響を大きく受けて、不均一に進行する。すなわち、酸素イオンフレンケル対挙動に支配される不均一な点欠陥反応によって、一般的な酸化物結晶とは全く異なる照射欠陥の形成・成長が現れる。

報告者らは、電子照射した安定化ジルコニアおよびセリア中に定比性転位ループとはそのコントラストや成長過程を大きく異にする酸素イオン転位ループが形成・成長することを明らかにしている。燃料および核変換処理材料の原子炉使用環境では、種々の放射線が存在し、格子原子に伝達される反跳エネルギースペクトルは、はじき出ししきい値以下から MeV 程度までの広範囲に及ぶため、酸素イオン副格子のみにはじき出し損傷が誘起される環境とはならない。しかしながら、そのような環境においても、酸素イオン副格子には優先的なはじき出し損傷が誘起され、これらは燃・材料中を高い移動度で離合集散する。従って、酸素イオンフレンケル対の集合体形成や蓄積過程、ならびに酸素イオン集合体と金属イオン点欠陥の相互作用に関する基礎的知見は、過酷な環境下で長期間に亘って照射を被る蛍石型酸化物の微細構造安定性を理解する上で極めて重要と考えられる。しかしながら、酸素イオンフレンケル対の挙動と照射誘起欠陥集合体の形成・成長過程の関連を追求した実験研究は少なく、酸素イオン欠陥の構造を原子レベルで追及した研究も不十分である。

2. 研究の目的

次世代軽水炉燃料や長寿命放射線核種の核変換処理材料として、立方晶安定化ジルコニアなどの蛍石型酸化物の使用が期待されている。蛍石型酸化物中には、放射線照射に伴って酸素イオン副格子にはじき出し欠陥が優先的に形成され、それらは高い移動度で結晶中を拡散する。本研究では、優先的な酸素イオン点欠陥の導入により形成される照射欠陥集合体の形成・成長過程、ならびに蓄積過程を先進電子顕微鏡を用いた「その場」

観察・分析法により追求し、蛍石型酸化物の放射線照射下微細構造発達に及ぼす酸素イオンフレンケル対の挙動を明らかにすることを目的とした。具体的には、(1)電子照射下で形成される蛍石型酸化物であるセリアならびにイットリア安定化ジルコニア中の酸素転位ループの形成・成長過程、およびその原子構造、(2)高速重イオン照射により形成されるイオントラックの原子構造ならびにその蓄積過程、(3)電子照射下「その場」カソード・ルミネッセンス分光法の確立とその酸化物結晶への応用に関する研究を展開した。

3. 研究の方法

(1) 試料作製：CeO₂粉末、8 mol% Y₂O₃-ZrO₂粉末から、密度95%程度以上（理論密度）、粒径5 μ m程度の焼結体を得た。焼結体を加工・整形し、電子顕微鏡用薄膜試料をArイオン研磨法にて作製した。Arイオン研磨後に、500 eV程度の低エネルギーイオン研磨を施し、Arイオン研磨による表面の損傷領域を取り除いた。

(2) 電子照射に伴う酸素イオン転位ループの形成と構造解析：作製した試料に80 keVから3000 keVの幅広いエネルギーの電子を照射しながら、照射欠陥の形成・成長過程を「その場」観察した。電子照射下での「その場」観察実験は、九州大学超顕微解析研究センターならびに大阪大学超高压電子顕微鏡センターの超高压電子顕微鏡ならびに加速電圧200 kVの電子顕微鏡を使用した。

CeO₂試料に200 keV以下の電子を照射しながら、酸素イオン転位ループを導入した。この転位ループに対して、収差補正走査透過電子顕微鏡を用いた環状明視野法ならびに環状暗視野法により、{111}面上の転位ループをエッジオン状態で観察した。

(3) 高速重イオン照射に伴うイオントラックの構造と蓄積過程：日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて、電子的阻止能の異なるイオンを室温にて照射した。照射イオンは、340 MeV Au、200 MeV Xe、100 MeV Xe および 100 MeV の Kr である。これらのイオンの電子的阻止能は、試料表面にて 17~37 keV/nm である。照射試料から電子顕微鏡薄膜試料を作製した。観察は、イオン入射方向（平面試料）ならびにイオン照射方向に垂直な方向（断面試料）から行った。微細構造観察は、明視野法、弱ビーム暗視野法、HAADF-および ABF-STEM 法を用いて、種々の手法により観察を行った。さらに、佐賀シンクロトロン光センター内の九州大学ビームラインを用いて小角X線散乱実験によるイオントラックの構造ならびにサイズ測定を試みた。

(4) 電子照射下「その場」カソード・ルミネッセンス分光：九州大学の超高压電子顕微鏡に設置した「その場」カソード・ルミネッセンス計測システムによる電子照射下「その場」カソード・ルミネッセンス分光に関する

実験手法を確立に関する研究から開始した。電子照射に伴う $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ならびに安定化ジルコニアの酸素イオン欠陥の蓄積過程に関する研究を行った。

4. 研究成果

(1) 電子照射により導入したセリア中の酸素イオン転位ループをHAADF-STEM法により観察した。[111]方向から観察すると、転位ループは(111)面上にエッジオン状態で観察することができた(図1)。図1より、セリウムイオン原子列は転位ループ周辺で大きく歪んでいるものの、転位ループを挟む領域で余分なセリウム原子面は観察されない。すなわちこの結果は、転位ループがHAADF-STEM法では見えない酸素イオンの板状集合体であることを示す実験結果である。

80 keVから3000 keVまでの幅広いエネルギーの電子照射下「その場」観察から、安定化ジルコニアでは酸素イオン転位ループと完全転位ループの2種類の欠陥照射が、電子エネルギーならびに照射温度に依存して相互に影響を与えながら核形成・成長することを見出した。これらの2種類の照射欠陥は、サイズ、コントラストおよび成長速度等が著しく異なることもわかった。以上の結果は、種々の放射線が存在する核燃料の照射誘起微細構造の理解に基礎的知見の与えるものである。

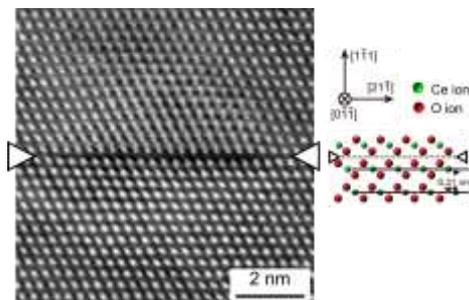


図1 電子照射により形成された CeO_2 中の酸素イオン(111)面上転位ループの原子分解能像。

(2) 200 MeV Xeイオンを照射したセリアおよび安定化ジルコニア中のイオントラック構造を走査透過電子顕微鏡法により原子レベルで観察した。これらの材料中のイオントラックは蛍石構造を保持していることを確認すると共に、イオントラックコア領域(直径2-3 nm)が原子密度の低下した原子空孔に富む構造であることを明らかにした(図2)。一方、フォーカス条件を変化させて明視野法で観察すると、コア領域はフレネルコントラストとして観察される。中心領域の密度の照射量依存性(図3)の解析から、高照射量域においてイオントラックコア領域の密度は飽和し、形成と回復が平衡していることが分かった。さらに、その周辺にはコア領域の回復に影響を与える電子顕微鏡法では「見えない」回復領域が存在すると考察した。すなわち、イオントラック構造を空孔に富んだコア領域の周辺を多量の格子間原子を含

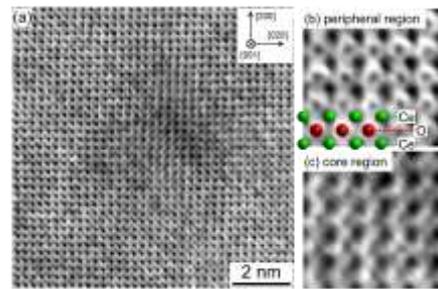


図2 200 MeV Xe イオン照射により形成された CeO_2 中のイオントラック(a), およびコア領域での酸素イオン格子の不規則性を示す拡大図。

む領域が取り囲む二層構造として捉えることができることを考察し、回復領域のサイズを直径13 nmと評価した。イオントラックが重畳する高照射量では、トラックの形成と回復の繰り返しによって格子間原子が蓄積し、微細結晶を伴う転位網構造が発達することがわかった(図4)。

電子的阻止能値の異なるイオンの場合には、電子顕微鏡法にて観察されるイオントラックの構造は定性的には変化しないものの、コア領域および回復領域の大きさ、ならびに形成効率が異なることがわかった。すなわち、電子的阻止能の増加に伴って、コア領域、回復領域および形成効率のいずれも増加した。これらの結果は核燃料中の核分裂片照射損傷を評価する上で重要な知見となる。

また、イオントラックを導入したセリアおよび SiO_2 ガラスにX線小角散乱法を適用し、イオントラックのサイズを評価した。 SiO_2 ガラスについては、従来得られている結果と同様に密度の異なる2層構造となっていることを示した。結晶固体であるセリアについてもイオントラックのサイズを評価し、これが照射量に依存して変化することを示唆する結果を得た。評価手法の確立ならびに系統的な研究を継続するよう計画している。

(3) 超高圧電子顕微鏡を用いて、電子照射に伴うはじき出し損傷を導入しながらカソードルミネッセンスを「その場」計測した。まず $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を対象に、発光スペクトルならびにその蓄積過程を調べた。また、電子エネルギー、電子線束密度、照射温度、試料厚さの関数として測定した。以上の系統的な結果に基づいて、

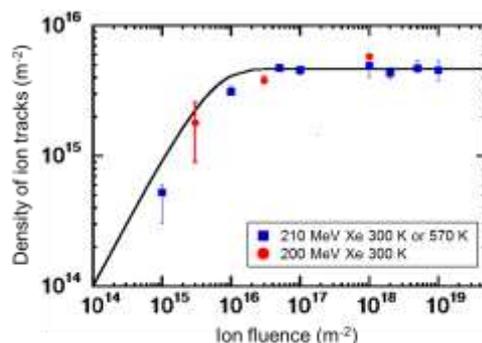


図3 200/210 MeV Xe イオン照射した CeO_2 中のイオントラック密度の照射量依存性。

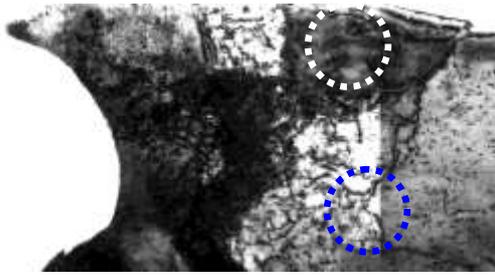


図4 210 MeV Xe イオン照射した CeO₂ 中の断面転位組織像。イオントラック損傷の重畳により高密度転位網と微細な結晶粒が形成している。

α -Al₂O₃中の酸素空孔の蓄積過程をモデル化した。安定化ジルコニアについても、同様な研究を行い、発光スペクトルを電子エネルギー、イットリア濃度および照射温度の関数として取得した。本項目については、今後も系統的な実験を継続し、手法の確立ならびに酸素空孔蓄積過程と耐照射損傷性に関する知見を得たいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ①S. Takaki, T. Yamamoto, M. Kutsuwada, K. Yasuda, S. Matsumura, “Atomistic Observation of Electron Irradiation-induced Defects in CeO₂, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 'Advances in Materials for Nuclear Energy'*: (MRS Proceedings) Volume 1514 (2013) 93.
- ②K. Furumoto, T. Tanabe, N. Yamamoto, T. Daio, S. Matsumura and K. Yasuda, “Development of novel optical fiber system for cathode- luminescence detection in high voltage transmission electron microscope“, *Materials Transactions* 54 (2013) 854.
- ③K. Yasuda, M. Etoh, K. Sawada, T. Yamamoto, K. Yasunaga, S. Matsumura and N. Ishikawa, Defect formation and accumulation in CeO₂ irradiated with swift heavy ions, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B* 314 (2013) 185.
- ④S. Takaki, T. Yamamoto, M. Kutsuwada, K. Yasuda, S. Matsumura, N. Ishikawa, M. Matsuda, M. Sataka, Atomic Structure of Ion Tracks in CeO₂ Irradiated with 200 MeV Xe Ions, JAEA-review, 2013-057 (2014) 55.
- ⑤S. Takaki, K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Ishikawa, Atomic Structure of Ion Tracks In Ceria, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, 326(2014) 140.
- ⑥K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Takaki, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Atomic Structure of Ion Tracks and Microstructure Evolution in Oxides Irradiated with Swift Heavy Ions, *Proc. Eleventh Int. Topical Meetings on Nuclear Applications of Accelerators (AccApp'13)*.”
- ⑦AKM S.I. Bhuian, T. Yamamoto, K. Kuwahara, K. Yasuda, S. Matsumura, H. Yasuda,

“Temperature dependent evolution of dislocation loops in YSZ under high energy electron irradiation,” *Trans. of Mater. Res. Soc. Japan* (2016), in press.

[学会発表] (計 31 件)

- ①S. Takaki, K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Atomic Structure of Ion Tracks in Ceria”, 17th Int. Conf. on Radiation Effects in Insulators, Helsinki, (2013 年 7 月)
- ②K. Yasuda, S. Takaki, T. Yamamoto, K. Kuwahara, S. Matsumura, “Nucleation-and-growth of Anomalous Dislocation Loops in Fluorite-type Oxides Formed under Electron Irradiation, The Third Workshop On TEM With In Situ Irradiation (WOTWISI-3), Sapporo, 2013 年 7 月 (基調講演)
- ③K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Takaki, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Atomic Structure of Ion Tracks and Microstructure Evolution in Oxide Ceramics Irradiated with Swift Heavy Ions”, Eleventh Int. Topical Meeting on Nuclear Applications of Accelerators, Brugge, 2013 年 8 月.
- ④椎山謙一, 高木聖也, 安田和弘, 松村晶, A. Chartier, C. Meis, “酸化セリウム中のフレンケル対の挙動”, 日本金属学会 2013 年秋期大会, 金沢, 2013 年 9 月
- ⑤桑原健人, 高木聖也, 山本知一, 安田和弘, 松村晶, “CeO₂ 中の転位ループ形成・成長過程の電子エネルギー依存性”, 日本金属学会 2014 春季講演会, 東京, 2014 年 3 月.
- ⑥K. Yasuda, S. Takaki, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Atomic structure of ion tracks in oxide ceramics”, Int. Conf. on Atomic Collisions in Solids (ICACS 26), Hungary, 2014 年 7 月 (招待講演)
- ⑦吉岡聡, 高木聖也, 山本知一, 安田和弘, 松村晶, 堀出朋哉, 石川法人, “小角 X 線散乱法による酸化物セラミックス中のイオントラックのサイズ評価”, 日本金属学会 2015 年秋期大会, 名古屋, 2014 年 9 月
- ⑧K. Yasuda, S. Takaki, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Structure and Accumulation of Ion Tracks in Oxide Ceramics”, Int. Union of Mater. Res. Soc., 15 th Int. Conf. in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, 2014 年 8 月 (招待講演)
- ⑨S. Takaki, T. Yamamoto, K. Yasuda, S. Matsumura, N. Ishikawa, “Atomic Scale Study on Ion Tracks in Ceria Irradiated with 200 MeV Xe Ions”, Int. Union of Mat. Res. Soc., 15 th Int. Conf. in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, 2014 年 8 月 (若手奨励賞受賞)
- ⑩渡部恭志, 天雲祐輔, 山本知一, 安田和弘, 松村晶, J.-M. Costantini, “超高压電子顕微鏡内カソードルミネッセンス「その場」測定による α -Al₂O₃ 中の照射欠陥蓄積過程の研究”, 平成 27 年度日本金属学会鉄鋼協会合

同学術講演会, 福岡, 2015 年 6 月

- ⑪ K. Yasuda, “Transmission electron microscopy study of radiation-induced defects fluorite-type oxides”, CEA-Sacaly, France (招待セミナー) 2015 年 5 月
- ⑫ K. Yasuda, “Structure of Defects and Microstructure Evolution in Oxide Ceramics - Role of Electronic Excitation and Selective Displacement Damage”, 2nd MINOS workshop, Cadarashe, 2015 年 11 月 (招待講演).
- ⑬ AKM S.I. Bhuiyan, T. Yamamoto, K. Kuwahara, K. Yasuda, S. Matsumura, H. Yasuda, “Temperature and Electron Energy Dependent Evolution of Dislocation Loops in Yttria Stabilized”, MRS 2016 Spring Meeting and Exhibit, 2016 年 3 月 (ポスター賞受賞) .
- ⑭ 高木聖也, 安田和弘, 松村晶, 石川法人, “蛍石構造酸化物中のイオントラック構造と微細組織発達(1)CeO₂とZrO₂の比較”, 日本原子力学会 2016 年春の大会, 2016 年 3 月
- ⑮ 永石大誠, 高木聖也, 安田和弘, 松村晶, 石川法人, “蛍石構造酸化物中のイオントラック構造と微細組織発達(2)電子的阻止能依存性”, 日本原子力学会 2016 年春の大会, 2016 年 3 月
- ⑯ 吉岡聰, 高木聖也, 安田和弘, 松村晶, 堀出朋哉, 石川法人, “高速重イオン照射によるセラミックス中欠陥構造の SAXS 評価”, 徹底討論! 小角散乱の魅力~基礎・応用・産業利用, 2016 年 3 月

[図書] (計 1 件)

- ① “Advances in Materials for Nuclear Energy“, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1514 (MRS Proceedings)*, 2013, Edited by C. Deo, G. Baldinozzi, M.J. Caturla, C.-C. Fu, K. Yasuda, Y. Zhang. (編著)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等: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/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 和弘 (YASUDA KAZUHIRO)
九州大学・工学研究院・准教授
研究者番号 : 80253491

(2) 研究分担者

椎山 謙一 (SHIYAMA KENICHI)
純真学園大学・保健医療学部・准教授
研究者番号 : 30243900

(3) 連携研究者

松村 晶 (MATSUMURA SYO)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号 : 60150520

吉岡 聰 (YOSHIOKA SATORU)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号 : 50452818