

研究種目：基盤研究（A）
研究期間：2006～2009
課題番号：18206068
研究課題名（和文） スピネル型酸化物結晶における電子励起を伴う照射欠陥形成過程の原子分解能解析
研究課題名（英文） Atomic-scale study of lattice defect formation due to electronic excitation in spinel-type oxide
研究代表者
松村 晶（MATSUMURA, SYO）
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号： 60150520

研究分野： 材料物性学

科研費の分科・細目： 材料工学・金属物性

キーワード： イオン照射、イオントラック、高分解能電子顕微鏡、電子チャンネルリングX線分光、分子動力学計算、規則—不規則相転移、格子欠陥形成エネルギー、格子欠陥移動エネルギー

1. 研究計画の概要

本研究は、強い放射線照射環境で使用する材料として考えられている $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル結晶について、最新の電子顕微鏡技術による実験と分子動力学計算法によって、イオンや電子照射によって形成される構造欠陥を実験と理論計算の両面から原子分解能で解明し、電子励起過程が照射欠陥生成とその挙動に及ぼす効果を明らかにすることを目的としており、(1)イオン照射に伴う照射欠陥の形成とその安定性に関する実験、(2)スピネル中の欠陥形成挙動に関する分子動力学計算機実験、の2項目を研究の主たる柱としている。(1)では、電子励起が主たるエネルギー付与過程となる高速重イオン照射によって形成されるイオントラックとその周辺の微細構造を、高分解能原子像観察、環状暗視野像観察ならびに電子チャンネルリングX線分光実験（HARECXs法）など最先端の電子顕微鏡技術を駆使して原子レベルでの高い空間分解能で明らかにする。さらに、はじき出し損傷/電子励起）比を変数とした実験を行い、照射欠陥集合体の形成・成長過程とイオン配列の不規則化過程の相関を明らかにする。(2)では、GULP（General Utility Lattice Program）コードを用いた分子動力学計算により、点欠陥の形成・移動エネルギー、不規則化に伴うエネルギー変化を定量化した後、点欠陥の蓄積によって結晶の構造不規則化がどのように誘起されるかを原子レベルの挙動として明らかにする。

2. 研究の進捗状況

(1)イオン照射に伴う照射欠陥の形成とその安定性に関する実験

- ①(001)面方位の $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n=1.1$)単結晶ディスク状試料を作製し、日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて200 MeV Xe^{14+} イオンならびに350 MeV Au^{28+} イオンを照射した。
- ②照射試料のイオントラック周辺の構造について、高分解能電子顕微鏡観察を行ったところ、トラック中心部では、四面体位置にあるカチオンが減少して岩塩型結晶構造に近づいていることが明らかになった。
- ③環状暗視野像ではトラック内部で暗いコントラストを呈し、そこで原子密度が低下していることが明らかになった。
- ④ 10^{17}m^{-2} レベルまで強照射すると、イオン照射影響部の重なりが進み、それまで明確に存在していたイオントラックが消失し、全体に歪みが蓄積された組織となった。
- ⑤ HARECXsにより結晶サイトのカチオン配列の定量解析を行ったところ、 10^{15}m^{-2} 程度の照射の範囲ではスピネル構造を保ってカチオン配列が不規則化するが、 10^{16}m^{-2} レベルまで強照射すると四面体位置のカチオン数が減少して全体に四面体位置を専有する割合が増加することが明らかとなった。

(2)欠陥形成挙動に関する分子動力学計算

機実験

- ① スピネル結晶の様々な物性値を再現するよう原子ポテンシャルパラメーターの精密化を行い、点欠陥の生成エネルギー、移動の活性化エネルギー、点欠陥再結合体積、サイト交換に伴うエネルギー変化の数値解析を進めた。
- ② フレンケル欠陥の蓄積が進むと、特に4面体位置に陽イオンが不安定化して占有率が低下し、結晶構造が岩石型構造に近づいていくことが示された。この傾向は、イオン照射実験で明らかにされている挙動と定性的に合致している。
- ③ 結晶の構造転移は、室温付近の低温では、直接的に4面体位置の陽イオン占有率が低下して岩石型構造に近づいていくに対して、1800 K程度の高温ではスピネル構造の中で陽イオン配置の不規則化が進んだ後に、協力現象的に相転移することが示された。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

高分解能観察、環状暗視野像観察、HAREXCSなど電子顕微鏡技術を駆使して、高速イオン照射による結晶の不安定化過程を原子レベルの挙動として明らかにすることが出来ている。また、実験結果と比較可能な分子動力学計算結果も得ることに成功しており、そこから実験のみでは難しい詳細な原子挙動に関する知見が得られており、本研究が設定した目標にほぼ到達している。

4. 今後の研究の推進方策

イオン照射方向に沿った構造変化を実験的に明らかにすることで、電子励起効果とはじき出し損傷の比の関数として照射欠陥集合体の形成・成長過程とイオン配列の不規則化過程の相関についての検討を進める。類似した結晶対称性を有する蛍石型結晶の照射損傷過程と比較して、酸化物セラミックスの照射損傷に関する一般的な理解に繋げたい。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① A. Chartier, T. Yamamoto, K. Yasuda, C. Meis, S. Matsumura, Frenkel pair accumulation induced crystallization of amorphous $MgAl_2O_4$, *Journal of Nuclear Materials*, **378**, 188-192, (2008), 査読有。
- ② T. Yamamoto, A. Chartier, K. Yasuda, C. Meis, K. Shiiyama, S. Matsumura, Molecular dynamics simulation of point defect accumulation in $MgAl_2O_4$, *Nuclear*

Instruments and Methods in Physics Research Section B, **266**, 2676-2682, (2008), 査読有。

- ③ K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Matsumura, The atomic structure of disordered ion tracks in magnesium aluminate spinel, *JOM*, **59**, 27-30, (2007), 査読有。
- ④ K. Yasuda, S. Matsumura, Radiation damage effects in insulators for fusion reactors: Microstructure evolution in $MgO-Al_2O_3$ system oxide crystal, *Advances in Science and Technology*, **45**, 1961-1968, (2006), 査読有。
- ⑤ K. Yasuda, T. Yamamoto, M. Shimada, S. Matsumura, Y. Chimi and N. Ishikawa, Atomic structure and disordering induced by 350 MeV Au ions in $MgAl_2O_4$, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **250**, 238-244, (2006), 査読有。

[学会発表] (計 16 件)

- ① A. Chartier, T. Yamamoto, K. Yasuda, C. Meis, S. Matsumura, Molecular dynamics simulation of irradiation induced phase transition in $MgAl_2O_4$, *Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2008)*, 2008年10月28日, Tallahassee, Florida, USA.
- ② 山本知一, 安田和弘, 椎山謙一, 松村 晶, A. Chartier, C. Meis, $MgAl_2O_4$ 中のフレンケル対再結合・蓄積過程の MD シミュレーション, *日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会*, 2008年09月24日, 熊本大学.
- ③ S. Matsumura, T. Yamamoto, K. Yasuda, K. Shiiyama, A. Chartier, and C. Meis, Molecular dynamics study of irradiation-induced structural change in magnesium aluminate spinel compound, *ECI conference on Innovative Dynamics Studies of Materials at the Nanoscale*, 2008年06月30日, Gyeong-ju, Korea
- ④ K. Yasuda, S. Matsumura, Production and stability of radiation-induced defects in MgO/Al_2O_3 under electronic excitation, *14th International Conference on Radiation Effects in Insulators*, 2007年08月29日, Caen, France.
- ⑤ S. Matsumura, T. Yamamoto, K. Yasuda, Y. Chimi, N. Ishikawa, Atomic resolution transmission electron microscope analysis of disordered ion tracks formed in magnesium aluminate spinel by swift heavy ions, *Materials Science & Technology 2006 Conference and Exhibition*, 2006年10月18日, Cincinnati, OH, USA.