

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360412

研究課題名（和文） 高速イオン散乱と分光学的複合手法によるリチウム酸化物中の水素に関する研究

研究課題名（英文） Hydrogen behavior in Lithium oxide materials investigated by ion beam analysis combined with optical measurements

研究代表者

永田 晋二 (NAGATA SHINJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40208012

研究成果の概要（和文）：

三元系リチウム酸化物における欠陥の生成・回復挙動と水素同位体の保持・放出特性を、光学的手法と高速イオンビーム分析を組み合わせた新たな実験方法で系統的に調べることにより、核融合炉におけるトリチウム回収システム構築に不可欠な水素挙動に関する新たな知見、水素脱離、欠陥回復についての数値データを得た。さらに酸化物中で特有とみられる酸素欠陥と水素の相互作用のメカニズムについて考究した。

研究成果の概要（英文）：

Hydrogen behavior and defect formation under the ion irradiation were systematically examined in ternary lithium oxides by using optical methods combined with ion-beam analysis techniques. Hydrogen trapping and release characteristics were quantitatively measured, and mechanisms of interaction between hydrogen atoms and oxygen vacancies were considered in details.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：原子力材料工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：リチウム、酸化物、高速イオン、光学特性、放射線照射効果、水素同位体挙動

1. 研究開始当初の背景

(1) 核融合燃料システムを構成するトリチウム増殖材としてリチウムセラミックスが提案されている。増殖材中の水素同位体の保持・放出挙動およびこれらへの中性子、イオン照射の影響を明らかにすることは、燃料であるトリチウムを効率的に回収する上で極めて重要である。ところが、現在得られている水素拡散・再結合定数、脱離エネルギーなどのパラメータは研究者によって大きな隔たりがあるだけでなく、学術的な基礎現象の把握も不十分な点が多いことが指摘されてい

た。

(2) これまで多くの研究がガス放出分析実験にもとづいているのに対し、我々は高速イオンビームを用いた固体内水素検出により水素挙動研究を進めてきたが、酸化物においてはさらに光学特性変化の同時測定によって欠陥に関する情報を得ることで、固体内水素の直接測定と分光分析実験の複合的利用が極めて有用であることを実証したことが、本研究の着想となっている。

2. 研究の目的

本研究では、高速イオン散乱による固体内

水素の格子位置、濃度の決定と紫外-赤外分光による酸素欠陥・分子結合分析を組み合わせることにより、セラミックス中の水素同位体の存在状態、動的な放射線照射効果を明らかにすることを目的とする。具体的には

(1) イオン散乱実験によりリチウムセラミックス中の水素濃度・格子位置を決定し、同時に紫外-赤外分光実験により電子状態・分子結合を観察して、水素の存在状態を明らかにする。

(2) イオン照射下での光吸収・誘起発光をその場測定により、欠陥の生成・消滅の動的挙動観察を行い、モデル解析によって、発光中心の消滅、欠陥形成のメカニズム、とくに高速イオンによる酸化材料における核的衝突および電子励起効果を考察する。

(3) 水素（捕捉、拡散、放出）へのイオンおよび照射の影響を調べ、水素の捕捉、拡散、放出を表す水素輸送モデルにおけるパラメータの変化を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料の形態としては、バルク単結晶、バルク焼結体、薄膜の3種類を準備した。バルク単結晶は、高品位の光学材料として市販されているLiTaO₃, LiAlO₂, Al₂O₃を用いた。Li₂TiO₃, Li₂ZrO₃については日本原子力研究開発機構より試料の提供を受けた。薄膜試料はRFマグネトロンスパッタ装置を利用し、組成と膜厚を精密に制御したタンゲステン酸化膜の作成をおこなった。

(2) 作成した試料に対し、X線回折、走査および透過電子顕微鏡観察、X線光電子分光分析等を用い、結晶構造、組織、電子状態などに関して十分なキャラクタリゼーションをほどこした。

(3) 試料をタンデム加速器およびイオン注入装置に接続された真空槽に設置し、イオン注入下のイオンビーム分析、および真空窓から同時に可視から近赤外にわたる分光測定をおこなう。水素・重水素濃度の定量は反跳粒子検出および核反応法により、水素の格子位置、欠陥分布を調べるためにはイオンチャネリングを併用した。

4. 研究成果

(1) リチウム酸化物LiAlO₂の単結晶試料について水素イオン注入を行い、水素の捕捉状態および注入にともなう損傷をイオンビーム分析と紫外・可視吸光度分析を組み合わせ調べた。イオンチャネリング実験によれば酸素原子とアルミ原子のはじき出される割合はほぼ等しく、また、損傷深さ分布は、注入イオンの投影飛程分布に比べ試料深くに達していた。チャネリング収量のエネルギー依存性を調べた結果、注入の初期では孤立した

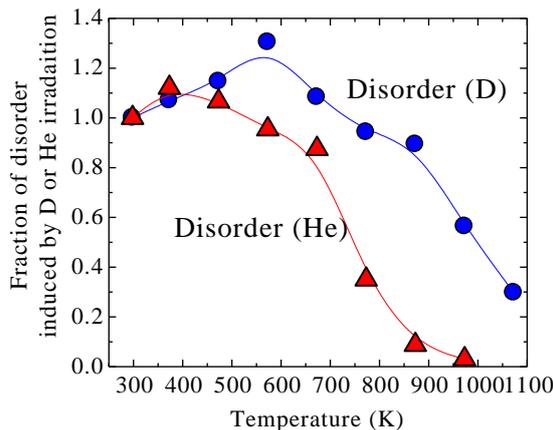


図1. 重水素、ヘリウムイオン照射したLiAlO₂単結晶試料におけるはじき出し損傷の熱処理による回復挙動

はじき出し原子が観察されるが、照射量の増加とともに格子ひずみが現れ、後方散乱収量が急激に増加する。また、光吸収特性は照射量により著しく変化することが分かった。この結果は注入にともなうLiAlO₂の損傷が原子衝突のはじき出しの効果だけによるのではなく、水素の侵入・捕捉が大きな役割を果たしていることを示唆する。このことから、水素イオンとヘリウムイオン照射効果の違いをしらべることで、水素挙動を明らかにすることを試みた。イオンチャネリング実験で観測される原子のはじき出し率は水素、ヘリウムに大きな違いが見られないが、その後の熱処理による回復挙動は大きく異なる。ヘリウム照射による格子の乱れは500Kで回復するが、水素照射試料では700Kまで回復が起こらない。このことは照射にともなう核的な衝突エネルギーの付与よりも、注入水素との化学的な相互作用が損傷の回復に大きく影響していることを示している。さらにこの結果は、Fセンターと同定される発光中心の形成が水素照射ではヘリウム照射にくらべ著しく

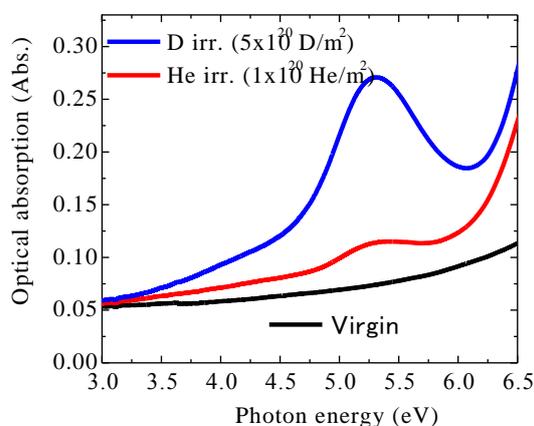


図2. 重水素およびヘリウムイオン照射されたLiAlO₂単結晶試料の紫外・可視吸光スペクトル

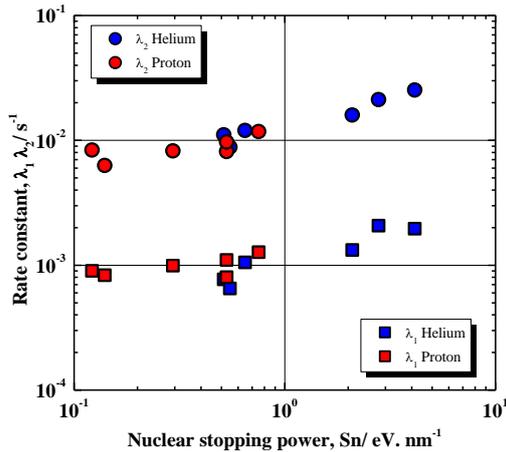


図3. イオン誘起発光測定より得られた Li₂ZrO₃ 焼結ペレット試料の発光中心の消滅・生成率の核的エネルギー付与依存性

少ないことと矛盾しない。このような水素との化学的相互作用の重要性はシリカや他の金属酸化物などリチウムを含まない酸化物材料でも観測された。たとえばシリカのイオン誘起発光のその場観察では、注入水素による OH 結合の変化により発光挙動すなわち欠陥形成挙動が異なる結果が得られた。また、酸化タンゲステンの水素挙動と光学特性変化の温度依存性を調べた結果 300-700 K の温度範囲で水素ガス暴露による着色挙動に変化は見られないが、脱色反応の観察と膜中の水素分析結果からその着色機構は大きく異なり、500 K 以下では水素侵入により起こると考えられ、500 K 以上では酸素欠陥形成と H₂O 放出を伴うことが予想される。

(2) 捕捉水素のプロファイリング測定結果から、Li₂TiO₃ では水素の拡散に比べて表面再結合速度が十分に大きいのにに対し、Li₂ZrO₃ 中ではむしろ拡散速度が比較的早いことが予想される。実際、水素イオン入射よりも深い範囲にわたってはじき出し損傷を与える酸素イオン予照射した Li₂TiO₃ における水素注入では、予照射なしの試料と同一の水素分布が得られ、酸素イオン入射によるはじき出し損傷領域に水素は捕捉されない。これに対して酸素イオン予照射された Li₂ZrO₃ へ水素イオン注入した場合、深い領域における捕捉水素量は予照射なしの試料に比べて増加した。水素注入下および水素分析に用いるヘリウムイオンビーム照射下においては、Li₂ZrO₃、Li₂TiO₃ 中の酸素欠陥に由来する誘起発光が 350 から 500nm の波長範囲で観測された。とくに Li₂ZrO₃ に高速イオンを入射した際の誘起発光強度は入射イオン量の増加とともに単調に減少し、原子衝突により発光中心が破壊されていることが示される。この発光強度—照射量特性曲線は発光中心の消滅・生成係数を用いた現象論的モデルで解析した結果、

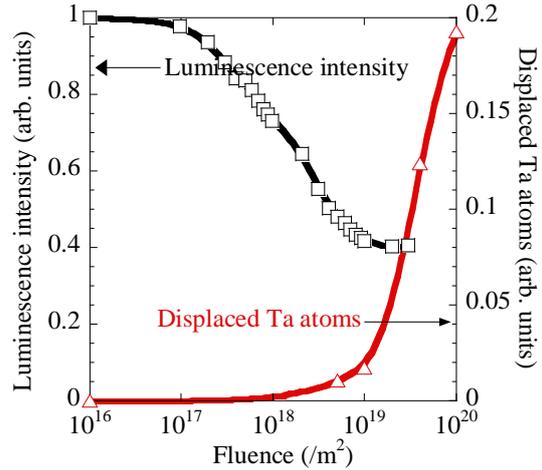


図4. 1 MeV 酸素イオン照射された LiTaO₃ 単結晶試料の光誘起発光強度とはじき出し損傷量の照射量依存性

発光中心の消滅・生成はおもに核的衝突効果によるものであって、高速イオンのエネルギー損失のほとんどをつかさどる電子励起の寄与は認められない。一方で、次に示すように、LiTaO₃ 単結晶では、電子励起効果が見出された。

(3) LiTaO₃ 単結晶中に形成されるはじき出し損傷と光誘起発光中心との関係を調べることによって、酸化セラミックス結晶に荷電粒子が入射した場合の電子励起効果について考察したほか、加熱再放出実験によって水素捕捉と欠陥との相互作用について検討をおこなった。5keV の水素イオンを注入した場合に観測される光誘起発光強度の減少は、後方散乱で測定されるはじき出し原子数増加に対応した変化を示した。一方で、1MeV の水素あるいは酸素イオンを照射した場合には、発光強度の減少に対して、はじき出し数には

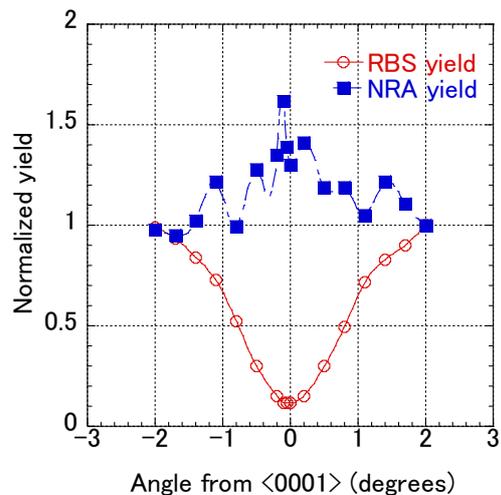


図5. 5keV 重水素イオンを注入した LiTaO₃ 単結晶試料のイオンチャネリングによる角度—収量曲線

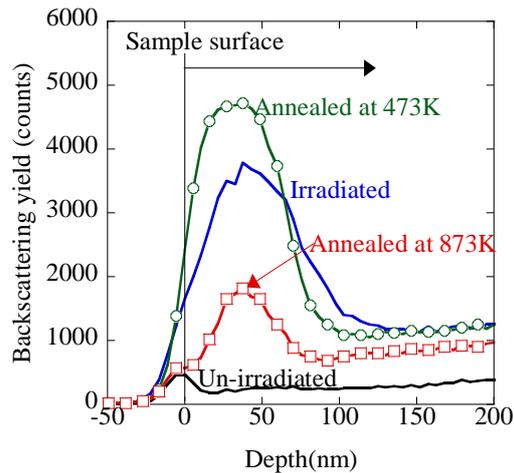


図6. 5keV 重水素イオンを注入した LiTaO₃ 単結晶試料のイオンチャネリングによるはじき出し損傷プロファイル

わずかな増加しか見られなかった。光誘起発光の観察深さにおいて、MeV 荷電粒子の場合、核的衝突効果に対して電子励起によって付与されるエネルギーの割合が大きいこと、また、チャネリング条件によって検出しているはじき出し原子が<0001>原子列からずれた原子だけであることを考慮すると、MeV の荷電粒子入射では電子励起による発光中心の損傷が著しいことが予想され、はじき出された原子が<0001>方向の原子列中の格子間原子として存在することを示唆している。

(4) LiTaO₃ 単結晶中に室温で形成された欠陥については、室温で 5keV イオン注入を行った後、等時焼鈍をおこなうと 2 段階で発光中心の回復が観測された。およそ 400K でまず発光中心の回復が見られ、注入後に室温で捕捉されていた水素の放出を伴うことから、注入水素は損傷した発光中心の近傍に捕捉されていると考えられ、さらに<0001>軸からののはじき出し原子の回復は 700K まででは起こらないことから、水素捕捉が格子間型欠陥の近傍で起こる可能性を示唆している。なお、ヘリウム 3 イオンを用いた核反応-イオンチャネリング実験では、注入重水素とヘリウム 3 との反応生成物は、入射粒子を<0001>結晶軸方向から入射した場合に多く検出され、室温では入射重水素は酸素に囲まれた格子間位置に存在することを示す結果が得られた。一方、温度を上昇させた場合に得られる角度-核反応収量曲線から、捕捉重水素が置換型位置にも安定して存在することが明らかになった。ただし、このときイオンチャネリングで観察されるはじき出し量は、加熱により照射直後よりも増加しており、単純にリチウムと置換しているのではないと予想される。また、600K で水素はほぼ完全に放出されるのに対し、はじき出し原子の回復が起こるのはそれ 700K 以上の温度であり、はじき出し Ta

原子と水素捕捉とは直接関連しておらず、むしろ発光中心である酸素八面体構造が水素挙動に重要な役割を果たしていると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① H. Katsui, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Shikama, Hydrogen trapping and luminescence characteristic in ion-implanted Li₂TiO₃ and Li₂ZrO₃, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B272, (2012) 275-279. 査読有
- ② B. Tsuchiya, S. Nagata, K. Morita, Hydrogen absorption and re-emission characteristics of metal-oxide bi-layer composite materials measured by ion beam analysis, Solid State Ionics, 192 (2011) 30-33. 査読有
- ③ H. Katsui, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Zhao, T. Shikama, Damage and deuterium retention in LiAlO₂ single crystals irradiated with deuterium ions using ion-beam techniques and optical absorption measurements, J. Nucl. Mater., 417(2011)753-755. 査読有
- ④ M. Zhao, S. Nagata, S. Yamamoto, M. Yoshikawa, T. Shikama, Hydrogen interaction with Pd/SiO₂/Si rectifying junction, Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials ,175 (2011) 223-228. 査読有
- ⑤ S. Nagata, H. Fujita, A. Inouye, S. Yamamoto, B. Tsuchiya, T. Shikama, Ion irradiation effects on the optical properties of tungsten oxide films, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B268(19), (2010) 3151-3154. 査読有
- ⑥ H. Katsui, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Shikama, Study on damage accumulation in LiAlO₂ single crystal irradiated with deuterium and helium ions by ion-channeling, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B268(17-18), (2010) 2735-2739. 査読有
- ⑦ S. Nagata, H. Katsui, B. Tsuchiya, A. Inouye, S. Yamamoto, K. Toh, T. Shikama, Damage process and luminescent characteristics in silica glasses under ion irradiation. J. Nucl. Mater. 386, (2009), 1045-1048. 査読有
- ⑧ A. Inouye, S. Yamamoto, S. Nagata, M. Yoshikawa, T. Shikama, Hydrogen retention induced by ion implantation in tungsten trioxide, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B267 (8-9), (2009), 1480-1483. 査読有
- ⑨ H. Katsui, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Shikama, Study on damage process and hydrogen effect in Li₂ZrO₃ by using ion-induced luminescence, J. Nucl. Mater. 386, (2009), 1074-1077. 査読有

[学会発表] (計 18 件)

- ① S. Nagata, Status of functional ceramic research, 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2011年11月20日, Charleston, U.S.A
- ② H. Katsui, Hydrogen effect on damage evolution in lithium aluminate under ion irradiation at elevated temperature, 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2011年11月19日, Charleston, U.S.A
- ③ K. Hoshi, Defect formation and photoluminescence behavior in LiTaO₃ irradiated with hydrogen, 15th International Conference on Fusion Reactor Materials, 2011年11月18日, Charleston, U.S.A
- ④ S. Nagata, Temperature dependence of optical characteristics and hydrogen behavior in tungsten oxide films, Symposium on Fusion Technology, 2010年10月1日, Porto (Portugal)
- ⑤ 星 勝也、LiTaO₃ 単結晶の高速荷電粒子による欠陥生成と回復のルミネッセンス測定、日本原子力学会 2011 年秋の大会、2011 年 9 月 16 日、小倉
- ⑥ 永田 晋二、Al₂O₃ の光学特性に対する水素注入効果、日本原子力学会 2010 年秋の大会、2010 年 9 月 14 日、札幌
- ⑦ 且井 宏和、LiAlO₂ のイオン誘起発光と光吸収測定、日本原子力学会 2010 年秋の大会、2010 年 9 月 14 日、札幌
- ⑧ S. Nagata, Damage evolution and hydrogen accumulation in Al₂O₃ single crystals irradiated by H and He ions, 15th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2010年8月29日, Montreal, Canada
- ⑨ H. Katsui, Hydrogen trapping and luminescence characteristic in ion-implanted Li₂TiO₃ and Li₂ZrO₃, 15th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2010年8月29日, Montreal, Canada
- ⑩ 星 勝也、ABO₃ 型リチウム酸化物におけるイオン照射効果と水素捕捉、日本原子力学会 2010 春の年会、2010 年 3 月 28 日、水戸
- ⑪ 且井 宏和、イオン照射された単結晶 LiAlO₂ 中の欠陥形成と熱回復挙動、日本原子力学会 2010 春の年会、2010 年 3 月 27 日、水戸
- ⑫ 永田 晋二、酸化タンゲステン堆積膜の水素吸放出と光学特性の温度依存性、日本原子力学会 2010 春の年会、2010 年 3 月 27 日、水戸
- ⑬ 星 勝也、ABO₃ 型リチウム酸化物のイオン照射効果と水素捕捉、日本原子力学会 2009 秋の大会、2009 年 9 月 17 日、仙台
- ⑭ 且井 宏和、イオンチャネリングと光吸

収を用いた LiAlO₂ 中のイオン照射損傷の研究、日本原子力学会 2009 秋の大会、2009 年 9 月 17 日、仙台

⑮ H. Katsui, Hydrogen trapping and ion-induced disorder in LiAlO₂ single crystals, 14th international Conference on Fusion Reactor Materials, 2009 年 9 月 9 日, Sapporo, Japan

⑯ S. Nagata, Damage evolution and hydrogen accumulation in Al₂O₃ and SiO₂ single crystals irradiated by H and He ions, 14th international Conference on Fusion Reactor Materials, 2009 年 9 月 9 日, Sapporo, Japan

⑰ S. Nagata, Ion irradiation effects on optical properties of tungsten oxide films, Radiation Effects in Insulators 15 th International Conference, 2009 年 9 月 1 日 Padova, Italy

⑱ 永田晋二、RF プラズマで作成した酸化タンゲステン堆積膜の水素吸放出挙動、日本原子力学会 2009 春の年会、2009 年 3 月 25 日、東京工業大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~wshikama/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永田 晋二 (NAGATA SHINJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40208012

(2) 研究分担者

四竈 樹男 (SHIKAMA TATSUO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：30196365

土屋 文 (TSUCHIYA BUN)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：90302215

趙 明 (CHOU MEI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：50512224

山本 春也 (YAMAMOTO SHUNYA)

日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所・研究副主幹

研究者番号：70354941

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

井上 愛知 (INOYE AICHI)

東北大学大学院工学研究科・大学院生

且井 宏和 (KATSUI HIROKAZU)

東北大学大学院工学研究科・大学院生

星 勝也 (HOSHI KATSUYA)
東北大学大学院工学研究科・大学院生