

螢石型酸化物に形成される転位ループ性状と選択的はじき出し損傷の効果

Nature of Dislocation Loops in Fluorite Structure Oxides and the Role of Selective Displacement Damage

安田 和弘^a, 安永 和史^b, 椎山 謙一^a, 松村 晶^a

Kazuhiro Yasuda, Kazufumi Yasunaga, Kenichi Shiiyama and Syo Matsumura

^a九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門

^b九州大学大学超高压電子顕微鏡室

要 旨 螢石構造を有する酸化物セラミックスは、放射線照射に対して優れた耐性を示すことから、次世代軽水炉燃料や核変換不活性母相の有力な候補材料となっている。本論文は、電子照射した螢石型酸化物セラミックス中の転位ループの形成・成長過程を電子照射下「その場」観察により調べたものである。転位ループ性状は電子エネルギーに依存し、酸素イオン副格子にのみ弾性的なはじき出し損傷が誘起されるエネルギー範囲 (<1.3 MeV) では、積層不正を伴う転位ループが {111} 面上に形成される。一方、陽陰イオン副格子のいずれにもはじき出しが誘起されるエネルギー範囲では、{110} 面上に完全転位ループが形成される。透過電子顕微鏡観察および分子動力学計算に基づいて、低エネルギー電子照射により形成される転位ループは酸素イオン副格子の選択的はじき出し損傷に起因した {111} 面上の酸素イオンのみにより構成される転位ループであると考察した。

キーワード：螢石型酸化物セラミックス, 照射損傷, 選択的はじき出し損傷, 転位ループ, 電子照射下「その場」観察

1. はじめに

螢石構造酸化物セラミックスは、高速中性子や高エネルギーイオン等の放射線照射下において、非晶質化やスウェリングに対して優れた耐性を示すことが報告されている¹⁾。このような優れた耐照射損傷性により、螢石構造酸化物は原子炉燃料材料として重要な役割を担っている。例えば、二酸化ウランは軽水炉核燃料としての長期に亘る使用実績があり、立方晶安定化ジルコニアは使用済み核燃料中に生成する長寿命核種の核変換処理や、余剰プルトニウムの燃焼・削減を目的とした核的に不活性な母相材料の有力な候補となっている^{2,3)}。

結晶に入射した電子は、結晶の格子原子および電子に弾性的あるいは非弾的にエネルギーを付与し、いわゆる照射損傷を誘起する。入射電子が格子原子に伝達する弾性エネルギーの最大値 (T_m) は、次式によって与えられる。

$$T_m = 2 \left(\frac{m_e}{M} \right) \left(\frac{E + 2m_e c^2}{m_e c^2} \right) E \quad (1)$$

ここで m_e および M は、それぞれ電子および格子原子の質量であり、 E, c は電子エネルギー、光速である。(1) 式から導かれる T_m 値は、MeV 程度の高エネルギー電子を照射した場合でもはじき出しのしきいエネルギー (はじき出しエネル

ギー) 程度に留まるため、はじき出された格子原子が大きな運動エネルギーを持つことはなく、電子照射により結晶中に形成されるはじき出し欠陥は、空孔と格子間原子の孤立したフレンケル対である。超高压電子顕微鏡を始めとする電子顕微鏡を用いた電子照射下「その場」観察実験は、孤立したフレンケル対の形成下において、転位ループ等の点欠陥集合体の形成・成長、および点欠陥移動に関する動的かつ定量的な情報を与える有用な研究手段であり、はじき出しエネルギーや点欠陥の移動エネルギーの評価^{4,5)}、クラウディオ・バンドルの高速一次元運動の機構等⁶⁾、照射損傷の素過程に関する重要な知見が数多く得られている。

セラミックスのように複雑な結晶構造を呈し、複数の副格子により構成される結晶においては、はじき出し損傷過程は複雑なものとなる。例えば、螢石構造酸化物である安定化ジルコニア ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$)、セリア (CeO_2) および二酸化ウラン (UO_2) は、金属元素の質量が酸素イオンの質量に比較して数倍から十数倍ほど大きく、かつ金属イオン副格子のはじき出しエネルギーは、酸素イオン副格子のそれに比較して2倍程度大きい^{7,8)}。従って、電子照射を受けた螢石構造酸化物では、電子エネルギーに依存して、酸素イオン副格子にのみ選択的なのはじき出し損傷が誘起されたり、両イオン副格子にはじき出し損傷が誘起される。図1は、McKinley-Feshbachの式⁹⁾を用いて計算した CeO_2 中の構成原子のはじき出し断面積を入射電子エネルギーの関数として示したものである。図1より、およそ1.3 MeV以下の電子照射下では、酸素イ

^a 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

TEL & FAX: 092-802-3486

2011年7月21日受付

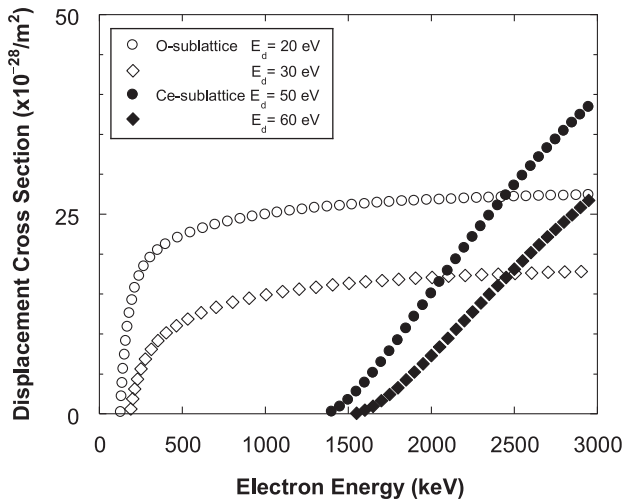


図1 CeO₂中のOおよびCeイオンのはじき出し断面積の入射電子エネルギー依存性. OおよびCe副格子のはじき出しエネルギーは、20–30 eVおよび50–60 eVとした.

オン副格子にのみはじき出し損傷が誘起され、それ以上のエネルギーでは両イオン副格子にはじき出し損傷が生じることがわかる. このような酸素イオン副格子の選択的なはじき出し損傷に起因して、電子照射した蛍石型酸化物結晶中には特徴的な照射欠陥の形成・成長が現れる. 本報告では、蛍石型酸化物セラミックス中に形成される特異な照射欠陥の特徴とその電子エネルギー依存性について述べ、照射損傷過程に対する酸素イオン副格子の選択的なはじき出し損傷の効果について、現時点での理解を報告する^{10–16}).

2. 電子エネルギーに依存する特異な転位ループの形成・成長

図2は、300 keV O⁺イオンを470 Kにて 5.1×10^{17} ions m⁻²まで照射した立方晶安定化ジルコニア単結晶に、370 Kにて200 keV電子を照射した時の照射欠陥の成長過程を示す明視野像である¹⁰). この照射欠陥は、イオン照射後に電子照射を施すことによって{111}面上に形成されたものであり、強い歪コントラストを呈しながら、直径約1.2 μmの大きさ

で成長し(図2c)、臨界サイズまで成長すると、強い歪みコントラストを伴う照射欠陥から、急激に転位組織へと変化している(図2c-d). 新たに出てきた転位組織にさらに電子照射を行うと、同様なコントラストを有する複数の照射欠陥が転位線近傍に形成される(図2e). これらの照射欠陥は、成長の後に再び転位線へと変化し(図2f)、電子照射下において核形成、成長、転位組織への変化の過程が繰り返される. このように電子照射によって安定化ジルコニア中に形成される照射欠陥は、定比組成を保った格子間型転位ループとは、そのコントラスト、サイズおよび成長過程のいずれにおいても、大きく特徴を異にする言わば「特異」な照射欠陥である. 臨界サイズに達すると、転位を増殖して消滅することは、この照射欠陥に特徴的な現象であり、興味深い. 同様なコントラストを有する照射欠陥は、200 keVの電子を照射した蛍石構造のCaF₂結晶においても観察されており、直径数μm以上の大きさまで成長した強い歪場を伴う照射欠陥から図2に示すような転位線が増殖される過程が報告されている¹¹).

図3は、200～1250 keVのエネルギー範囲の電子を照射したCeO₂の明視野像である¹²). いずれの電子エネルギーにおいても、ダブルアーク状の強い歪みコントラストを伴う照射欠陥が形成されている. 像コントラストの解析により、これらの照射欠陥は{111}面に存在し、晶壁面に垂直な<111>方向をバーガスベクトルとする転位ループ(板状の照射欠陥)であることが明らかにされている. 転位ループ密度は電子エネルギーの増加に伴って増加し、一方、照射欠陥サイズは電子エネルギーと共に減少している. CeO₂に形成された照射欠陥は、安定化ジルコニア¹⁰(図2)やCaF₂¹¹中に形成された照射欠陥と比較してサイズが小さく、転位組織へと変化する過程は観察されていないが、安定化ジルコニアやCaF₂中の照射欠陥と同様に強い歪みコントラストを伴う同一性状を持つ照射欠陥である.

図4は、電子照射によりCeO₂中に形成された転位ループを[110]方向から観察した時の高分解能像である¹³). 図中に矢印で示した位置に、{111}面に存在する転位ループがエッジオン状態で存在しており、周囲に強い歪場を誘起していることがわかる. また、図4bは[110]方向から見た

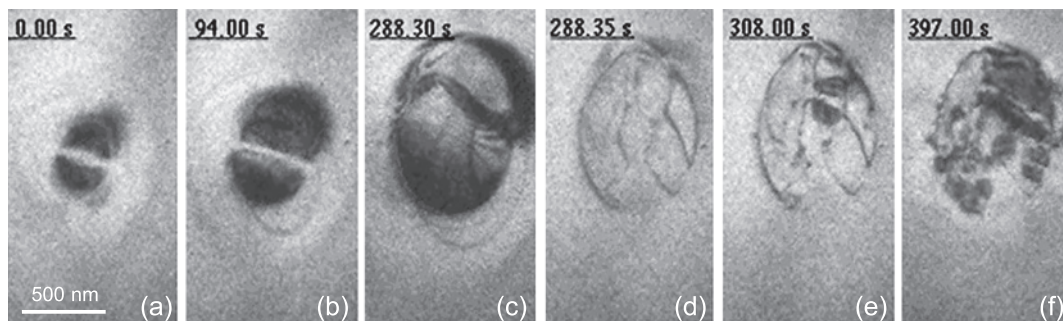


図2 300 keV O⁺イオン照射を470 Kにて 5.1×10^{17} m⁻²まで照射した後に、200 keV電子を370 Kにて照射した立方晶安定化ジルコニア中に形成された照射欠陥の成長過程. 写真中の時間は、(a)を基準とした電子照射時間である. 電子線束密度は、 1.1×10^{20} m⁻²s⁻¹.

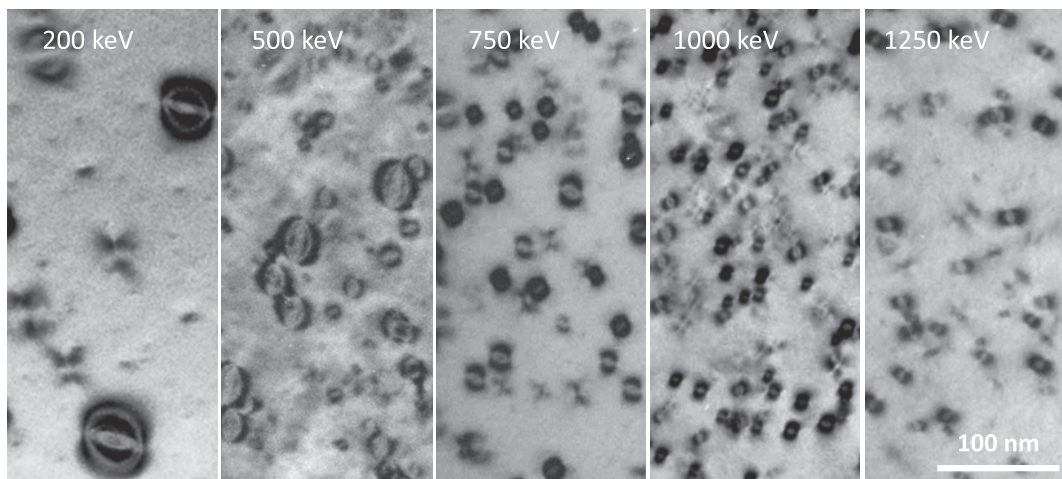


図3 CeO₂中に電子照射により形成された転位ループの明視野像の電子エネルギー依存性. 電子エネルギーは、200, 500, 750, 1000 および 1250 keV であり、照射温度は 296 K とした. 電子照射量はいずれの場合も $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ である.

蛍石構造の原子配置図であり、(111)面の積層がCeもしくはO原子のみからなる9層周期の原子面により構成されている. 図4aの格子像は、Ceイオンの原子カラムを反映したものであるが、転位ループに相当する位置に余分なCe原子面は存在していない. このことは、この転位ループが定比組成を保った格子間型転位ループではないことを示唆している. すなわち、電子照射によって選択的にはじき出された酸素イオン格子間原子が{111}面に板状に集合してできた積層不整を伴う不定比組成の転位ループであると考察される.

図5は、2および3 MeVの電子を照射したCeO₂の暗視野

像である¹³⁾. 図1に示すように、この範囲のエネルギーの電子は、OイオンとCeイオンの両方の副格子にはじき出し損傷が誘起すると考えられる. 像コントラストの解析から、1.5 MeV以上の電子照射により形成される転位ループは、 $1/2 \langle 011 \rangle \{011\}$ の性状を持つ完全転位ループであることがわかった. 図5に示されるように、これらの転位ループは高照量まで照射すると転位網へと発達しており、陽陰イオン副格子にはじき出し損傷が誘起される電子エネルギーでは、転位ループの成長過程は図2に示す特徴的な成長過程とは明らかに異なっている. 以上の結果は、電子照射下で形成される特異な転位ループの形成が、酸素イオン副格子の選択的にはじき出し損傷による格子間酸素イオンの集合体であるという考察を支持するものである.

3. 酸素イオン副格子の選択的にはじき出し損傷の効果

酸素イオン副格子の選択的にはじき出し損傷下で現れる特異な照射欠陥の形成・成長過程を原子レベルで理解するために、酸素イオンフレンケル対を導入したCeO₂モデル結晶中の酸素イオン点欠陥の挙動を分子動力学法により調べた¹⁶⁾. 図6は、4対の酸素イオンフレンケル対を導入した後に、300 Kにて緩和させたときの原子配置の変化を示している. それぞれのフレンケル対は、瞬時の再結合を防ぐために第7近接距離ほど離れた位置に導入した. [112]方向から見た原子配置では、CeもしくはOイオンのみから構成される{111}原子面がエッジオンの状態で示される. 格子間酸素イオンは、0.06 psの緩和後にその位置を変えて酸素イオンのみから成る隣接する{111}原子面間に板状集合体を形成するように集合し、10 ps後も原子位置は変化していない. この緩和過程における格子エネルギーは、酸素イオンが{111}面間に集合する時間(～0.06 ps)までに急激に減少し、その後は一定値に漸近した. さらに、{111}酸素イオン面間に酸素イオン集合体が形成された時の完全結晶に対する格子エネルギーの増加をフレンケル対当たりの値として評価すると、格

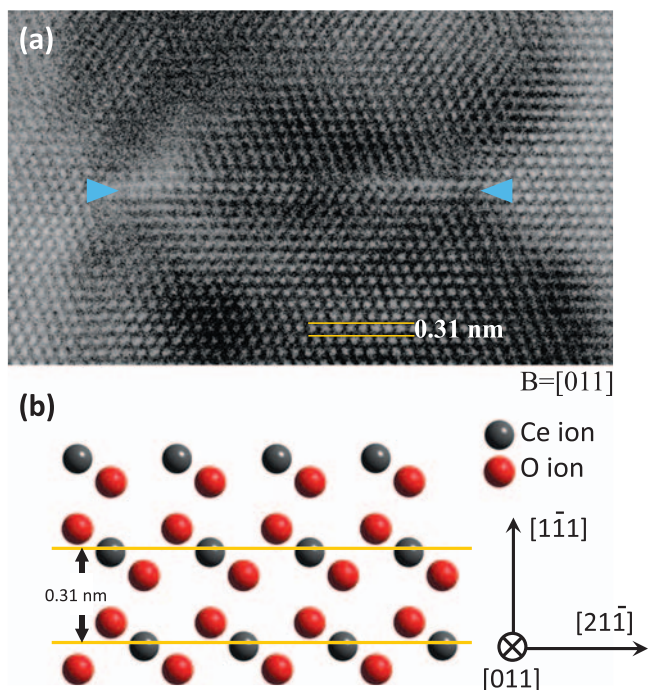


図4 CeO₂中に電子照射により形成された{111}面上に存在する転位ループの[110]方向からの高分解能電子顕微鏡像(a)および原子配置図(b). 電子加速電圧は400 kV.

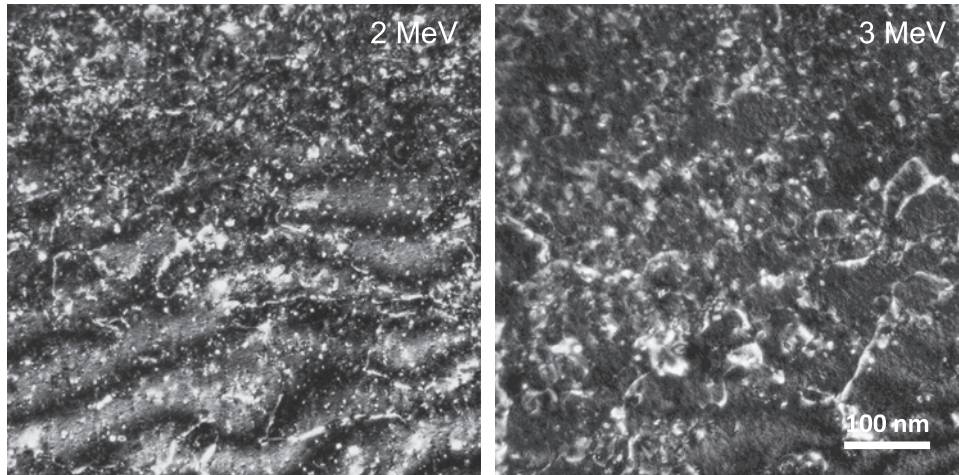
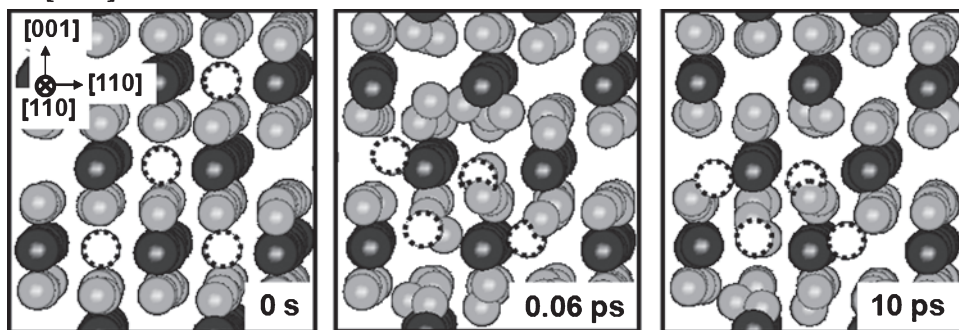


図5 2 MeV および 3 MeV 電子を照射した 300 K にて照射した CeO₂ の弱ビーム暗視野像.

[110] view



[112] view

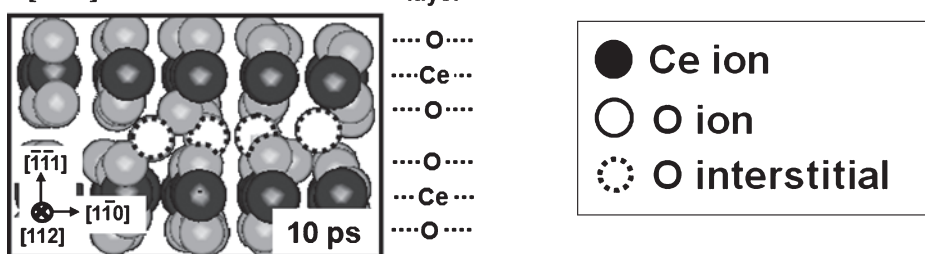


図6 CeO₂ モデル結晶に 4 対の酸素イオンフレンケル対を導入した後、300 K にて緩和させた時の [110] 方向ならびに [112] 方向から見た原子配置図. 酸素空孔はスナップショットの外側に導入されており、10 ps までの緩和時間では導入した位置に留まっている.

子エネルギーの増加値はフレンケル対数の増加と共に減少した. 酸素イオン面間に酸素イオン格子間イオン集合体が形成されると、クーロン斥力の増加を導くものと予想されるが、格子エネルギー変化に関する計算結果は、集合体形成に伴う格子歪エネルギーの低下が重要な因子であることを示唆している. 以上の結果は、先に述べた透過電子顕微鏡観察により得られた結果を定性的に再現するものであり、選択的はじき出し損傷により形成される酸素イオン格子間イオンが隣接する {111} 面酸素イオン間に積層不正を伴う酸素イオン転位ループを形成する初期過程を表わしているものと考えられる.

4. 終わりに

本研究では、200 keV から 3 MeV までの電子照射下における蛍石構造酸化物セラミックス中の照射欠陥集合体の形成・成長過程を「その場」観察し、電子エネルギーに依存して異なる性状の転位ループ形成が誘起されることを明らかにした. 酸素イオン副格子にのみはじき出し損傷が誘起される場合には、{111} 面上の隣接する 2 酸素イオン面間に酸素イオンのみから構成される形成される転位ループが形成され、この欠陥は臨界サイズまで成長すると転位線へと変化する特徴的な成長過程を示すことを明らかにした. このような特異な転位ループの形成・成長は、特定の電子照射下に限られる訳

ではなく、比較的低い弾性エネルギーが伝達される照射環境で誘起される現象であると考えられる。従って、幅広い一次はじき出しエネルギースペクトルを持つ高速中性子、あるいはイオン照射下においても酸素イオン副格子の優先的なはじき出し損傷の効果は、照射誘起微細組織発達過程に影響を及ぼすと考えられ、今後明らかにすべき課題である。また、照射下微細構造発達に及ぼす電子励起の効果も重要な課題である。200 keV 電子とそれ以上の電子エネルギーでは、CeO₂中の酸素イオン転位ループの成長速度が異なり、それぞれ照射時間 (t) に対して、 $t^{0.85}$ および、およそ $t^{1/3}$ に比例して成長することが明らかにされており¹²⁾、電子照射に伴う電子励起により酸素イオン空孔の移動度が増大していることを示唆している。さらに、性状の異なる転位ループの成長過程の解析から、それぞれの副格子のはじき出しエネルギーに関する情報を得ることもできる¹²⁾。以上のように、セラミックス中の点欠陥挙動の解析は、副格子によって異なるはじき出しエネルギー、移動度、ならびに電子励起効果など複雑なものであるが、幅広い範囲の電子エネルギーを利用した「その場」観察実験は、このような複雑な現象を理解するための有用な手段となると期待される。

謝 辞

本研究における電子照射下「その場」観察実験、電子顕微鏡観察は九州大学超高压電子顕微鏡室ならびに大阪大学超高压電子顕微鏡センターにて行った。大阪大学での実験は、文部科学省「超高压電子顕微鏡連携ステーション」事業として、行ったものである。理論計算の成果は、フランス原子力庁サクレ研究所の A. Chartier および C. Meis 両博士、ロシア・クルチャトフ研究所の A.I. Ryazanov 教授との共同研究によるものである。また、研究成果の一部は、文部科学省原子力試験研究、ならびに科学研究費基盤研究として実施したものである。関係各位に改めて深く感謝の意を表したい。

- 1) Sickafus, K.E., Minervini, L., Grimes, R.W., Valdez, J.A., Ishimaru, M., Li, F., McClellan, K.J. and Hartmann, T.: *Science*, **289**, 748 (2000)
- 2) Degueldre, C. and Paratte, J.M.: *J. Nucl. Mater.*, **274**, 1 (1999)
- 3) Akie, H., Muromura, T., Takano, H. and Matsuura, S.: *Nucl. Technol.*, **107**, 182 (1994)
- 4) Kiritani, M., Yoshida, N., Tanaka, H. and Maehara, Y.: *J. Phy. Japan*, **38**, 1677 (1975)
- 5) Nakai, K., Kinoshita, C., Muroo, Y. and Kitajima, S.: *Philos Mag.*, **A48**, 215 (1983)
- 6) Arakawa, K., Ono, K., Isshiki, M., Mimura, K., Uchikoshi, M. and Mori, H.: *Science*, **318**, 956 (2007)
- 7) Meis, C. and Chartier, A.: *J. Nucl. Mater.*, **341**, 25 (2005)
- 8) Guglielmetti, A., Chartier, A., Van Brutzel, L., Croconbette, J.-P., Yasuda, K., Meis, C. and Matsumura, S.: *Nucl. Instr. and Meth. B*, **266**, 5120 (2008)
- 9) McKinley, W.A. and Feshbach, H.: *Phys. Rev.*, **74**, 1759 (1948)
- 10) Yasuda, K., Kinoshita, C., Matsumura, S. and Ryazanov, A.I.: *J. Nucl. Mater.*, **319**, 74 (2003)
- 11) Watanabe, M., Noma, T., Yasuda, K., Yasunaga, K., Matsumura, S. and Kinoshita, C.: *Proc. of 16th Electron Microscopy Congress*, 1854 (2006)
- 12) Yasunaga, K., Yasuda, K., Matsumura, S. and Sonoda, T.: *Nucl. Instr. and Meth.*, **B250**, 114 (2006)
- 13) Yasunaga, K., Yasuda, K., Matsumura, S. and Sonoda, T.: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., B* **266**, 2877 (2008)
- 14) Ryazanov, A.I., Yasuda, K., Kinoshita, C. and Klaptsov, A.V.: *J. Nucl. Mater.*, **323**, 372 (2003)
- 15) Yasuda, K., Yasunaga, K., Shiiyama, K. and Matsumura, S.: Proc. of 10th Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission & Fusion Engineering, Kyoto, Japan (2010)
- 16) Shiiyama, K., Yamamoto, T., Takahashi, T., Guglielmetti, A., Chartier, A., Yasuda, K., Matsumura, S., Yasunaga, K. and Meis, C.: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res., B*, **268**, 2980 (2010)