

酸化セリウム中の酸素イオンフレンケル対の挙動におよぼす不純物の影響

Impurity effects on oxygen Frenkel pair recombinations in cerium dioxide

*椎山 謙一¹, 高木 聖也², 安田 和弘², 松村 晶², Alain Chartier³, Constantin Meis³

¹純真学園大学, ²九州大学大学院, ³CEA Saclay

酸化セリウム中の酸素イオンフレンケル対挙動におよぼす不純物の影響を調べるために、非ドーブおよび Gd をドーブした酸化セリウム中の酸素イオンフレンケル対の集合および再結合過程に対する分子動力学計算を行った。その結果、Gd は酸素イオンフレンケル対の再結合過程に影響を与えることがわかった。

キーワード：分子動力学法、蛍石型構造、欠陥集合体、電子照射、ガドリニウム

1. 緒言

蛍石型構造を持つ酸化セリウムに電子照射を行なうと、エネルギーに著しく依存した性状を持つ照射欠陥集合体が観察される。欠陥集合体を構成するイオン種、あるいはその形成過程は電子顕微鏡観察では断定できない。また、欠陥集合体の形成過程に酸化セリウム中の不純物が影響をおよぼすと考えられるが、これも明らかではない。そこで、欠陥集合体を構成するイオン種およびその形成過程、さらにそれらにおよぼす不純物の影響を明らかにするために、非ドーブおよび不純物ドーブした酸化セリウム中の酸素イオンフレンケル対(O-FP)の集合および再結合過程を分子動力学計算により調べた。

2. 計算方法

分子動力学計算では、ポテンシャルとして、経験的ポテンシャルの1つである Buckingham 型ポテンシャルに静電ポテンシャルを組み合わせたものを用い、アンサンブルとして、NPT アンサンブル(粒子数 $N=1500$, 圧力 $P=0.1$ MPa, 温度 $T=300\sim1200$ K) を用いた。また、計算セルとして、酸化セリウムの単位胞を $5\times5\times5$ 個並べたスーパーセルに周期境界条件を付加したものを用いた。このスーパーセルに O-FP を1対から4対導入し、その後の緩和過程を1 fs の時間間隔で10 ps まで調べた。不純物として、Gd を4~20 %ドーブし同時に、酸素空孔をGd 濃度に相当する量導入した。なお、計算はGULP (General Utility Lattice Program) コードおよび、SCIGRESS (富士通) で行った。

3. 結果および考察

温度 300 から 1200 K において、O-FP 導入後の FP 挙動を計算した結果、格子間酸素イオンは格子点酸素イオンと置換しながら $\langle 100 \rangle$ 方向に移動しやすいことがわかった。複数対の O-FP 導入後の FP 挙動を調べた結果、300 および 600 K において格子間酸素イオンは、(111) 面の酸素層面間に酸素イオン集合体を形成した。これに対し、酸素イオン空孔は10 ps まで初期位置から移動しなかった。温度 900 および 1200 K では、格子間酸素イオンと酸素イオン空孔は再結合した。酸素層面間の酸素イオン集合体の安定性を調べるために、(111) 面上における O-FP の形成エネルギーを計算すると、O-FP 1対当たりの形成エネルギーは O-FP 対の数とともに減少した。これは、格子間酸素イオンは単独よりも集合体を形成するほうが安定であることを意味する。これらの計算結果は照射実験結果をよく再現しており、1 MeV 程度以下の電子照射によって形成された照射欠陥集合体が照射によってはじき出された酸素イオン集合体であるという考察を支持している。不純物 Gd をドーブした酸化セリウム中の O-FP の挙動を計算した結果、Gd ドーブにより、再結合距離が短くなること、また再結合に要する時間が短くなる傾向にあることがわかった。

*Kenichi Shiiyama¹, Seiya Takaki², Kazuhiro Yasuda², Syo Matsumura², Alain Chartier³, Constantin Meis³

¹Junshin Gakuen Univ., ²Kyushu Univ., ³CEA Saclay