

[H28-1]

高速重イオン材料照射効果 －衝突基礎過程の知見に基づく材料物性制御とイオントラック生成機構解明

Study of Material Property Modification Induced by Swift-Heavy-Ion Irradiations Using the JAEA Tandem Accelerator － Material Property Control Based on Fundamental Knowledge of Basic Collision Processes and Ion-Track Formation Mechanism

今井誠^{#A)}, 富田成夫^{B)}, 岩瀬彰宏^{C)}, 松波紀明^{D)}, 安田和弘^{E)}, 中嶋薫^{F)},
堀史説^{C)}, 吉岡聰^{E)}, 木村健二^{F)}, 笹公和^{G)}, 川面澄^{H)}, 小牧研一郎^{I)}, 柴田裕夷^{J)},
松田誠^{K)}, 石川法人^{K)}, 左高正雄^{G)}, 岡安悟^{K)}, 高廣克己^{I)}

Makoto Imai ^{#A)}, Shigeo Tomita ^{B)}, Akihiro Iwase ^{C)}, Noriaki Matsunami ^{D)}, Kazuhito Yasuda ^{E)}, Kaoru Nakajima ^{F)},
Fuminobu Hori ^{C)}, Satoru Yoshioka ^{E)}, Kenji Kimura ^{F)}, Kimikazu Sasa ^{G)}, Kiyoshi Kawatsura ^{H)}, Ken-ichiro Komaki ^{I)},
Hiromi Shibata ^{J)}, Makoto Matsuda ^{K)}, Norito Ishikawa ^{K)}, Masao Sataka ^{G)}, Satoru Okayasu ^{K)}, Katsumi Takahiro ^{H)}

^{A)} Department of Nuclear Engineering, Kyoto University

^{B)} Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

^{C)} Department of Materials Science, Osaka Prefecture University

^{D)} School of Engineering, Nagoya University

^{E)} Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University

^{F)} Department of Micro Engineering, Kyoto University

^{G)} Tandem Accelerator Complex, University of Tsukuba

^{H)} Theoretical Radiation Laboratory

^{I)} Atomic Physics Laboratory, RIKEN

^{J)} Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

^{K)} Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

^{I)} Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

Abstract

When single swift heavy ion in MeV/u energy range irradiates solid matter, unique characteristic features that cannot be brought about by any other means, like photon or electron impacts, are exhibited as a result of cumulative effects of several consecutive elastic and inelastic collisions between the projectile ion and target atoms. Such interaction of energetic ions with materials is the basis of a wide range of applications, like materials analysis, materials modification and so on. The present study is intended to clarify those collision processes inside the solid target as well as to quest for controlled modification of physical properties of solid materials. In collisions of swift heavy ions, energies transferred to target electrons via inelastic processes are much larger than those to target nucleus via elastic collisions by three orders of magnitude. Such target-electron excitations are considered to play a role in materials modification, as they take place as deep as an ion range of 10 μm inside the solid. Since each inelastic collision process is strongly affected by the charge and electronic states of the projectile ions, information on the distribution and evolution of charge states in matter is essential for the basic study and applications of heavy-ion irradiation. Another cumulative effect of collisions of secondary ions and electrons, kicked out from the target by the projectile ions, cannot be neglected. It is also known that the intensity of such secondary particles is affected by the cluster effect. The energy of the excited target-electrons is transferred to the target lattice and provides ultrafast local heating along the ion path, through which a cylindrical damage region of several nm of diameter, *i.e.*, an ion track, is formed when the electronic energy is larger than a material-dependent threshold value. In the present study, we extensively continue our previous efforts by observing the cluster effects of convoy electron yields formed in C-foils by C-cluster ion impacts, change in atomic structure of NiTi target, heavy-ion induced electronic sputtering and disordering of Fe₂O₃ film, and the structure of ion-tracks created on MgAl₂O₄ single-crystal, as well as by tracing ion-track temperature created by grazing angle irradiation of amorphous SiN films.

Keyword: swift heavy ion, carbon-cluster ion, cluster effect, Ni-based intermetallic compound, modification of atomic structure, Fe₂O₃ film, electronic sputtering, optical modification, electron-lattice coupling, ion track, spinel, thermal spike, grazing incidence

[H28-1]

1. 本連携重点研究課題の目的

高速重イオン照射にともない、固体標的内では標的構成原子核による弾性散乱と、標的構成原子ならびに入射イオン自身の励起、電離、電子捕獲・損失などの非弾性散乱が繰り返され、入射イオンのみならず 2 次電子や 2 次粒子がさらなるカスケード衝突を引き起こす。これら衝突の重畳は、標的内部に他の手法ではなし得ない特徴的な効果を発現する^[1]。単一重イオン衝突においてすらその重畳効果は絶大であるが、入射イオンをクラスター化すると、近接効果によりその効果がさらに増すことも知られている^[2]。本研究では、固体標的内部におけるこれら基礎過程の未解明部分を明らかにしつつ、その知見を酸化、窒化、アモルファスなどの固体材料物性改質・制御への応用に効果的にフィードバックし、基礎応用連携して新たな成果を探索することを目的とする。

核子あたり数 MeV の高速重イオンでは、非弾性散乱による電子的阻止能が弾性散乱阻止能より 3 桁以上大きく、さらに飛程も 10 μm 程度となることから、電子励起効果が固体材料表面から内部にまで及び、これが材料改質に有効に働いている。電子励起を引き起こす個々の非弾性衝突の断面積は、入射イオンのエネルギー、価数、電子準位などに強く依存し、一次衝突による 2 次電子生成量とそのエネルギー分布などによっても標的に与えられる効果が異なる。我々は H19~H21 年度、H22~H24 年度ならびに H25~H27 年度の一連の連携重点研究において、特に電子励起効果に注目して、その基礎過程解明と材料物性改質への応用研究を進めてきた。衝突基礎過程に関しては、固体中での 2 次電子生成機構に始まり、入射イオン電荷状態分布の動的変化^[3-6]や、クラスターイオン入射による 2 次電子収量における非線形効果^[7]などの知見を新たに得た。応用研究については、高速重イオン照射による可視光透明酸化物 (Al, In ドープ ZnO) における 4 桁以上の電気伝導率増加^[8,9]や、CeO₂ の電子励起効果^[10]に代表される材料の電気伝導度・磁化特性・表面硬度・原子構造 (X 線回折強度) などの物性改質^[11,12]が可能であることを示したほか、照射後の材料に 1 入射イオン当たり 1000 個以上の原子変位が生じ、内部に直径 10 nm 程度の原子変位跡が生成されるイオントラックの直接観察^[13-16]を実施し、イオントラック生成機構の解明やトラック構造と物性変化との相関へと研究対象を拡大している。さらに、これらの応用研究による知見に電荷依存性やクラスター効果を見出すことによって、基礎過程と照射効果との有機的研究連携を図っている。本連携重点研究では、上記の現状と成果を踏まえ、日本原子力研究開発機構 (原子力機構) 原子力科学研究所 (原研) タンデム加速器を利用して、高速重イオン衝突基礎過程の解明と、高速重イオン照射による材料物性制御のさらなる進展をめざす。

2. 各小テーマの実験と結果・考察

本研究は、それぞれ基礎的、応用的過程に重点を

置く「高速重イオン衝突基礎過程」と「高速重イオン照射による固体材料物性改質とイオントラック生成機構解明」の 2 つの小テーマから構成されている。基礎過程研究では原子力機構原研タンデム加速器からのビームを使用して、その場衝突実験を行い、応用研究では、タンデム加速器で高速重イオン照射を行い、標的の準備ならびに照射ターゲットの観察や物性測定は、他の施設にて実施する。加速器管理上の事情により、平成 29 年度の原研タンデム加速器マシンタイムの大部分がキャンセルされたため、29 年度の基礎過程研究では、以前の実験結果の追加解析以外の顕著な進展は望めず、応用研究でも新たな高速重イオン照射は実施できず、照射済みの標的の解析が主要な部分となった。

2.1 高速クラスター照射における 2 次電子分光

高速クラスターイオンを物質に照射すると、複数の原子がほぼ同時刻に接近した距離を進行することになる。入射した原子によって散乱される標的中の電子は、衝突の際の衝突径数によってさまざまな運動エネルギーを持つが、大まかに低エネルギーの電子は大きな衝突径数に由来すると考えると、2 次電子生成に複数原子が同時に入射したことによる非線形効果、いわゆるクラスター効果が表れると期待される。また、固体内での散乱電子と入射イオンによる相互作用を考えると、イオンと等速の 2 次電子であるコンボイ電子には、イオンとの相対エネルギーが小さいことから、さらなるクラスター効果が表れると期待される。これまで、タンデム加速器から得られる高速炭素クラスターイオンを炭素薄膜に入射して、ビーム出射方向すなわち 0 度方向に放出される電子のエネルギー分析を行い、コンボイ電子収量に強いクラスター効果があることを見出した。今般、そのメカニズムを明らかにするため、コンボイ電子収率の標的膜厚依存性につき研究した。

図 1 に 3.5 MeV/atom C³⁺イオンを炭素薄膜に入射した際の 0 度方向電子エネルギースペクトルを示す。膜厚の増加に応じて、コンボイ電子ピークの中心が 155.5 eV から 150 eV へと変化し、その収量は大きく減少する。コンボイ電子は、入射イオンと標的の衝突の結果、標的電子/イオン電子を走行イオンの連続状態準位へと捕獲/損失する ECC/ELC 過程より生成され、走行イオンと等速で出射することが知られており、ピーク位置の変化は薄膜透過時のイオンのエネルギー損失を反映している。また、コンボイ電子ピークの右肩に現れる電子エネルギー分析器内の電界による高励起状態イオンの強制電離に起因する構造が、膜厚が厚くなるにつれて増加する傾向がみられた。

図 2 に入射クラスターイオン原子数あたりのコンボイ電子収量の膜厚依存性を示す。図 1 でも顕著なように C³⁺イオン入射の場合、膜厚が厚くなるにしたがって、コンボイ電子収量が減少するが、膜厚が十分に厚くなっても、その値は C⁺イオン入射のほぼ 3 倍程度になった。同じ図に示したコンボイ電子ピーク付近のバックグラウンドでは、10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の厚さ

[H28-1]

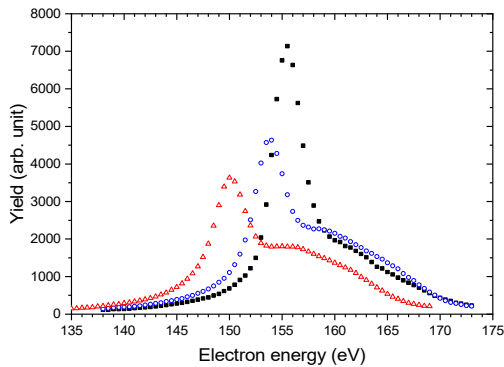


Figure 1. Electron energy spectra emitted from carbon foil of 10.5 (squares), 19.5 (circles) and 29.7 μg/cm² (triangles) in thickness by 3.5 MeV/atom C₃⁺ ion impact observed at zero degrees.

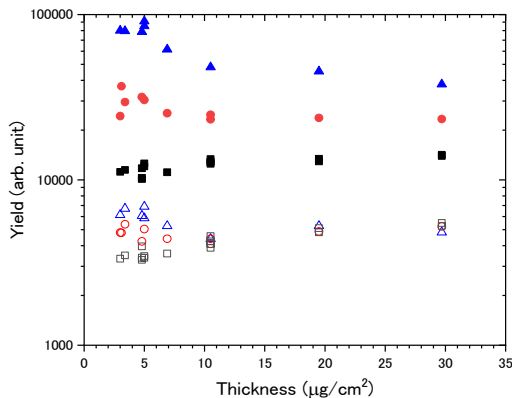


Figure 2. Convoy electron yields obtained with C⁺ (filled squares), C₂⁺ (filled circles) and C₃⁺ (filled triangles) ion impacts with those of background electrons with C⁺ (open squares), C₂⁺ (open circles) and C₃⁺ (open triangles) ions.

でクラスター効果が消失し、単原子の場合とほぼ同じ収量を示している。入射価数が高いほうがクラスター効果が顕著であることから、コンボイ電子収量におけるクラスター効果は、薄膜脱出時の Free electron capture to continuum (FECC) 過程における捕獲断面積が増加しているためであると考えられる。

2.2 高エネルギーイオン照射による金属間化合物の構造変態と表面硬度変化

これまで、いろいろな Ni 基金属間化合物 (Ni₃Al, Ni₃V, Ni₃Nb, Ni₃Ta) のイオン照射を 1–200 MeV の各種イオンビームを用いて行い、これらの物質が、イオン照射により規則構造から不規則結晶構造に変化したたり非晶質構造に変態した結果表面硬度も大きく変化すること、またこれらのイオン照射誘起構造変態は、主にイオンビームと標的との弾性的相互作用による付与エネルギー密度と大きな相関を持つことを見出した。しかしながら今般、別の Ni 基金属間化合物 NiTi を 200 MeV Xe イオンで照射したところ、1–16 MeV の低エネルギー重イオンで照射した場合に比

べ、はるかに少ない照射量で規則構造から不規則構造へと変態した。

アーク溶解法によって作成した NiTi 金属間化合物を、原子力機構原子力機構タンデム加速器で 200 MeV Xe イオン照射した。照射温度は室温で、照射量は 1×10¹¹–5×10¹⁴/cm² であった。比較のため、量研機構高崎研のタンデム加速器を用いて 16 MeV Au イオン照射も行った。これらのイオンの NiTi における飛程は 2–10 mm 程度であるため、照射効果も表面付近にのみ現れると考えられる。そこで、試料表面付近の結晶構造を評価するため、入射角度を 0.5 度とした微小角入射 X 線回折法 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD) を用いた。また、一部の試料においては、KEK-PF における放射光 EXAFS 法による構造評価も行った。さらに、照射による表面硬度変化をマイクロピッカース硬度計により評価した。

図 3 に未照射の NiTi 試料において測定した GIXD スペクトルを示す。各ピークの位置から、単斜晶構造 (B19') あるいは立方晶型構造 (B2) を有することがわかる。図 4, 5 にそれぞれ低照射量の場合 (1×10¹¹–1×10¹³/cm²)、高照射量 (3×10¹³–5×10¹⁴/cm²) の場合の GIXD スペクトルを示す。図には、SRIM コードを用いて計算した dpa 値 (弾性的相互作用による正規の格子位置からはじき出し総数) も各照射量に対して示している。4.7×10⁻³ dpa というきわめて少ないはじき出し数で、B19' 構造や B2 構造に特徴的な超格子反射のピークは消滅し、BCC 不規則構造 (A2 構造) を示すピークのみが観測される。その後、7.9×10⁻² dpa まで照射しても A2 構造は保たれたままである。このようにきわめて小さい dpa 値の照射で構造相変態する実験結果からは、A2 構造への相変態が弾性的相互作用によるはじき出しの累積ではなく、電子の阻止能が大きいことによる高密度電子励起が原因となったと考えるのが妥当である。^[17]

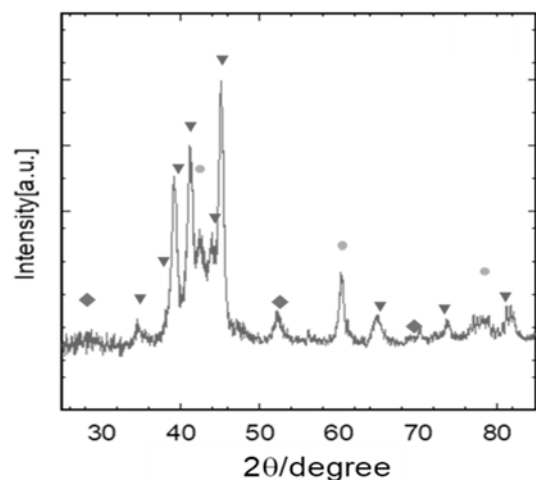


Figure 3. Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) spectrum of unirradiated NiTi target. Diamonds, reverse-triangles, and circles show peaks from monoclinic (B2), cubic (B19), and body-centered cubic (BCC) crystal structures, respectively.

[H28-1]

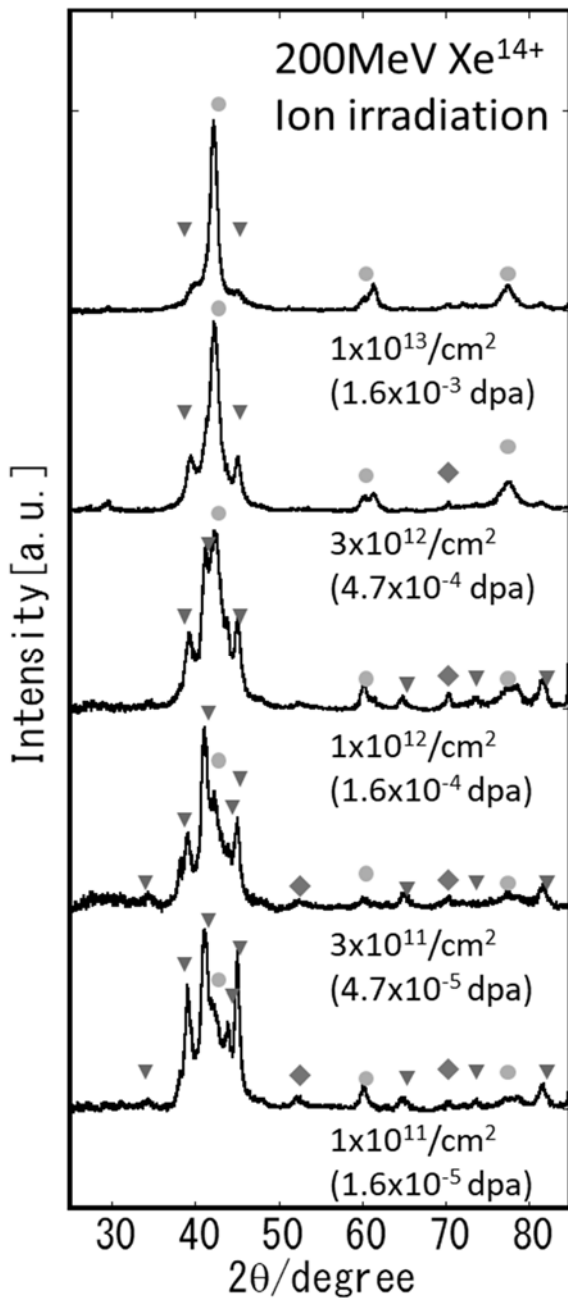


Figure 4. GXR D spectrum of NiTi target irradiated with 200 MeV Xe^{14+} ions of $1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$. Symbols are the same as in Fig. 3.

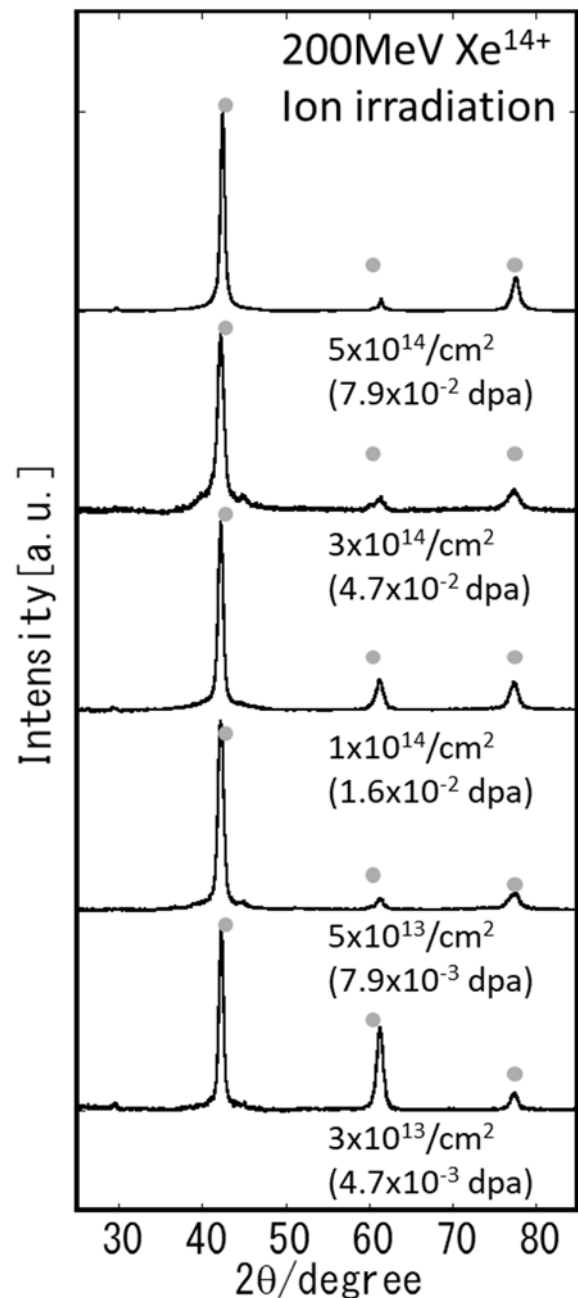


Figure 5. GXR D spectrum of NiTi target irradiated with 200 MeV Xe^{14+} ions of $3 \times 10^{13} - 5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$. Symbols are the same as in Fig. 3.

2.3 Fe_2O_3 薄膜の高速重イオン照射効果

酸化物・窒化物・アルカリハライド等の絶縁性・半導体セラミックスにおいて、高速重イオン照射による電子励起スパッタリング等の電子励起効果が観測されている^[18-20]。電子励起効果、即ち電子系から原子系へのエネルギー移行機構の解明は電子励起効果の基礎的理解とともに高速重イオンによる非金属材料の物性改質への応用の鍵となる。格子と結合した自己捕獲励起状態 (self-trapped excited states coupled with lattice: STX) モデル (または Bandgap scheme) によれば、STX の崩壊 (electron-hole pair

の再結合) により原子が運動エネルギーを得るが、このエネルギーはバンドギャップ程度であり、e-h pair 生成効率と e-h pair からの STX 生成効率を無視すると、バンドギャップが大きいほど電子励起スパッタリング率は大きくなると予想される。これまで 15 種類の酸化物と 3 種類の窒化物の電子励起スパッタリング率を測定し、バンドギャップ (E_g) > 3 eV の場合に、電子的阻止能 15 keV/nm における電子励起スパッタリング率とバンドギャップとの予想通りの相関を得た^[19]が、 $E_g < 3$ eV の場合は、前述の予想と逆の傾向が見られた。これは、バンドギャップの減少とともに e-h pair 生成効率が大きくなることを反

[H28-1]

映していると考えられるが、 $E_g < 3$ eV での実験が少なく、さらなるデータが望まれる。ここでは、 Fe_2O_3 ($E_g = 2.6$ eV) 薄膜の電子励起スパッタリング率、結晶構造のイオン照射による乱れ(disordering)について報告する。

RF マグネトロンスパッタ法 (Fe of 99.99 % purity 及び Ar ガス) により SiO_2 glass 及び C-plane-cut Al_2O_3 (C- Al_2O_3) 基板 ($\sim 0.5 \times 1$ cm^2) 上に Fe を堆積した後、空气中酸化 (500 °C, 2 – 5 hr) して Fe_2O_3 薄膜を作成し^[21]、1.4 – 1.8 MeV He^+ ラザフォード後方散乱法 (RBS) を用いて Fe_2O_3 薄膜の膜厚及び組成を評価した。試料の膜厚は 100 nm 程度である。Cu- K_α X 線回折 (XRD、名古屋大学アイソトープ総合センター) 法を用い、薄膜試料の結晶性及びイオン照射による結晶性変化 (disordering) を求めた。原子力機構原科研タンデム加速器からの高エネルギー Xe、Ni イオン及び名古屋大学の 200 kV 加速器からの低エネルギーイオン (100 keV Ne^+) を室温にて照射した。高エネルギーイオン照射では、イオンを 100 nm の炭素膜を通過させることで平衡電荷とした。高エネルギー (価数+10 程度) 及び低エネルギーイオンの電流密度は各々 3 nA cm^{-2} 、数 $\mu\text{A cm}^{-2}$ であり、照射中の温度上

Table 1. Projected range (R_p), electronic (S_e) and nuclear (S_n) stopping powers (keV/nm) for 200 and 100 MeV ^{136}Xe , 90 MeV ^{58}Ni , and 100 keV Ne ions near the surface of a Fe_2O_3 film, calculated by TRIM1997. Sputtering yields Y , estimated from the present measurements, as well as maximum fluence F_m used for the estimation and fluence $F_{1/2}$ at which the XRD intensity is reduced to half of that of unirradiated film

Ion	R_p (μm)	S_e (keV/nm)	S_n	Y	F_m (10^{12} cm^{-2})	$F_{1/2}$
200 MeV Xe	12	28.5	0.11	81.7	1	
100 MeV Xe	4.8	22.9	0.19	57.9	1.7	1.3
90 MeV Ni	4.8	15.6	0.03	38.3	2.8	6
100 keV Ne	0.12	0.35	0.26	2.3	5×10^3	7×10^3

昇は 40 °C 以下である。C-foil (100 nm) 集積法を用いて高エネルギーイオンによるスパッタリング率を得た。

図 6(a) に示すように、C-foil に堆積した Fe 量は高エネルギーイオンの照射量に比例し、この結果と C-foil 中の Fe の集積効率 (0.3) を用いてスパッタリング率を得た (表 1)。その際、RBS および XRD 測定より、イオン照射による組成変化、相変化とも見られないことを考慮して、スパッタリングは組成比に比例し、酸素の寄与を含むスパッタリング率は Fe スパッタリング率の 2.5 倍とした。低エネルギーイオン照射の場合、RBS 測定による膜厚減少からスパッタリング率 2.3 を得た。高エネルギーイオンによるスパッタリング率は弾性衝突に基づく計算値 (弾性阻止能 S_n に比例) より 2 桁大きく、高エネルギーイオン照射の場合、電子励起効果が主な役割を持ち、図 6(b) に示すように、電子励起スパッタ率 Y が電子的阻止能 (S_e) のべき乗則 $Y = B S_e^n$ ($B = 1.2$, $n = 1.25$) に従うことがわかる。XRD 強度は、イオン照射量の増加とともに単調に減少した (図 7(a))。これはイオン照射による disordering に起因する。100 MeV Xe イオン照射の場合、XRD 強度変化は結晶粒方位及び基板に依存しない。XRD 強度変化に要する 100 MeV Xe イオンの照射量は 100 keV Ne イオン照射量よりはるかに小さく (表 1 の $F_{1/2}$ 参照)、高エネルギーイオンの場合、電子励起効果が主な寄与をなしている。また、格子定数の減少 (100 MeV Xe) と増加 (100 keV Ne) が見られた (図 7(b))。格子定数の減少と増加は各々格子空孔と格子間 Ne によると推測される。90 MeV Ni イオンの場合、照射量 10^{13} cm^{-2} にて XRD 強度は 1/2.7 に減少し、0.1% の格子定数減少がみられた。

未照射と 100 MeV Xe イオン照射後の光吸収を比べると、380 nm にて光吸収度のわずかな減少が見られ、直接遷移 ($abs. \times E^2 \propto (E - E_g)$) を仮定して未照射試料のバンドギャップ $E_g = 2.6$ eV を得た。ここで、 $abs.$ は光吸収度、 E は光子エネルギーである。さらに、

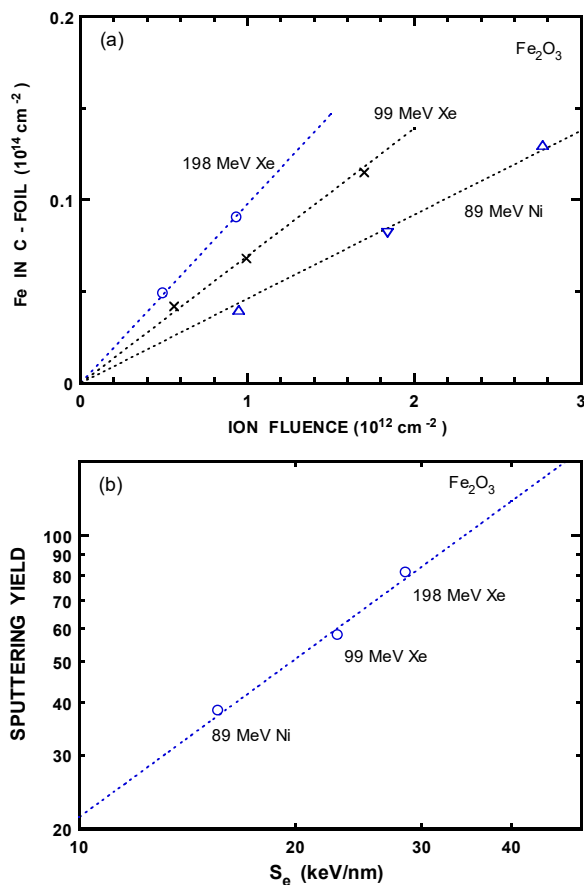


Figure 6. (a) Areal density of Fe in the C-foil collector as a function of ion fluence for 198 MeV Xe (o), 99 MeV Xe (x), and 89 MeV Ni (Δ) ions in their equilibrium charge states. (b) Sputtering yield per ion as a function of the the electronic stopping power S_e .

[H28-1]

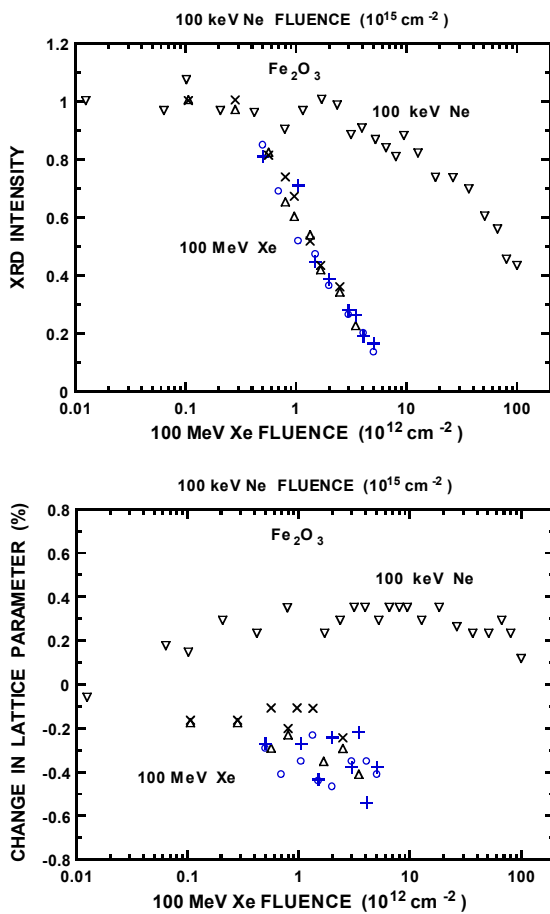


Figure 7. (a) Intensities of X-ray diffraction (XRD) peaks for 100-MeV Xe ion irradiations at ~33° on C-Al₂O₃ (o), ~33° on SiO₂ (Δ), ~36° on C-Al₂O₃ (+), ~36° on SiO₂ (x), and those for 100-keV Ne⁺ ion irradiation at ~33° on SiO₂ (▽) as a function of ion fluence. (b) Change in lattice parameter. Symbols are the same as in (a). Initial film thickness for 100 keV Ne⁺ ion impact was 69 nm.

イオン照射後もバンドギャップが変化しないことがわかった。SiO₂ 基板の薄膜に関しても同じバンドギャップ値を得た。本研究で得た E_g と文献値 2.2 eV^[22]、2.7 eV^[23] との一致は妥当である。間接遷移 ($abs. \times E$)^{1/2} $\propto (E - E_g)$ ^[24] を仮定すると E_g は約 1 eV 小さくなる。

本研究で得られた Fe₂O₃ の電子励起スパッタリング率は Bandgap scheme で説明できる。ここでは、電子系から原子系へのエネルギー移行機構について論ずる。クーロン爆発 (CE) モデルにおいて、正イオンは速やかに中性化すると考えられるが、非常に短い間 (~fs)、クーロン反発が適用できる可能性がある。単純な 2 イオン間 CE^[25] によれば Fe⁺-O⁺ の平衡位置からの変位が 0.01 nm (最近接原子間距離の 1/10 程度) となるのに要する時間は ~7 fs と見積もれる。また、小さな変位を生成するには十分な数 eV のエネルギー増加が見込まれ^[26]、この小さな変位と高励起状態が結合する可能性 (highly excited-state coupled

with lattice: h-ESCL) が考えられる。h-ESCL の e-h pair は光放出 (radiative decay) または非光放出 (non radiative-decay: nRD) によって再結合 (電子基底状態にもどる) し、h-ESCL の nRD は格子系へエネルギー移行即ち原子変位生成を意味する。原子変位の大小に従って、電子励起スパッタリング、phonon 生成に至る。h-ESCL の生成効率、nRD の分岐比、大きな原子変位の生成割合の定量議論が今後の課題である。

2.4 MgAl₂O₄ 中のイオントラック観察

耐照射損傷性に優れた酸化物セラミックス中のイオントラックの構造は、非晶質にはならないが中心領域の原子密度が低下し、周辺領域では転位ループ等の照射欠陥の形成や原子配列の不規則化領域が形成される。そこで、イオントラックの構造を原子レベルで明らかにするため、電子顕微鏡法、X 線分光・回折法、ラマンスペクトル法を用いた研究を進めた。

スピネル型構造 AB₂O₄ (A:2 価元素, B:3 価元素) を示す MgAl₂O₄ は、低温域では Mg が 4 配位、Al が 6 配位を占める正スピネル構造であるが、高温域では一部の Mg と Al がサイト交換をする不規則配列を生じることが知られており、高速重イオン照射によって陽イオン配列が不規則化する領域が形成されることも報告されている。本研究では、高速重イオンを照射した MgAl₂O₄ に誘起された局所状態の変化を X 線吸収分光 (XAFS) 法により観察し、密度汎関数理論に基づく計算スペクトルから実験結果の定量的な解析を行った。本手法の特長は Mg および Al の局所的な構造変化を個別に観察できることにあり、このような研究はほとんど例がない。

イオン照射実験は原子力機構原科研タンDEM加速器で行い、MgAl₂O₄ 単結晶に 200 MeV Xe イオンを 5×10¹¹ および 1×10¹³ cm⁻² まで照射した。XAFS 測定は UVSOR の BL2A で行い、照射および非照射試料に対して Mg K-edge 及び Al K-edge XANES を蛍光法により測定した。XANES 理論スペクトルは FL-APW 法により算出した。

図 8 にイオン照射した試料と非照射試料のそれぞれの XANES スペクトルの差分スペクトルを示す。低照射量である 5×10¹¹ cm⁻² 試料でも高照射量 1×10¹³ cm⁻² 試料と変化の傾向が同様であることが Mg K-edge および Al K-edge スペクトルの両方で示された。これらのスペクトル変化を解析するため、Mg と Al が不規則化したモデルおよび規則状態のモデルについての理論スペクトルを算出した。計算での差分スペクトルの微細変化は実験での差分スペクトルの変調と良い対応を示しており、200 MeV Xe イオン照射に伴う XANES スペクトルの変化が Mg(4 配位) と Al(6 配位) の位置交換に伴う不規則化によるものであることが明らかになった。

[H28-1]

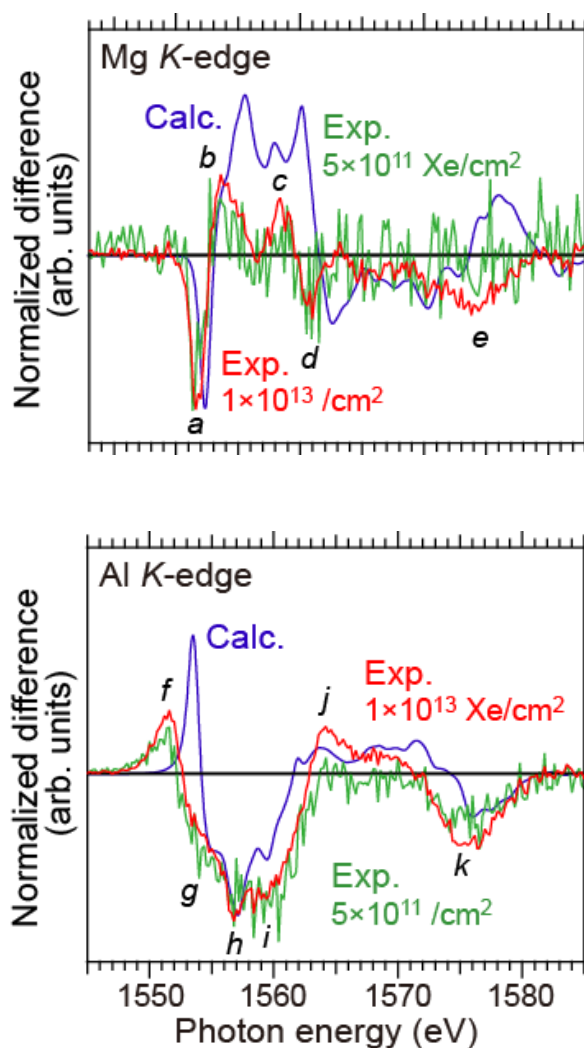


Figure 8. Differences of (a) Mg *K*-edge and (b) Al *K*-edge XANES spectra. Calculated spectrum differences (blue) were taken between the ideal model and the 1NN exchange model. Experimental spectrum differences (red) were taken between the pristine MgAl_2O_4 and the irradiated MgAl_2O_4 to the fluence of 5×10^{11} or $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

2.5 高速重イオン斜入射により生成される熱スパイクの温度測定

高速重イオンの斜入射により、表面には細長い特異な構造の照射痕が形成されることが最近明らかにされた^[27]。この照射痕は、イオン照射で生成される熱スパイクにより表面に生じる局所的な温度上昇に起因することが示唆されているが、実際の温度を測定することは困難であり、この特異な照射痕の生成メカニズムには未解明の部分が残っている。我々は、高速重イオン照射により物質中に生じる熱スパイクの温度を金属ナノ粒子の脱離現象を利用して測定する方法を提案し、それが実際に可能かどうかを検討してきた^[28]。今般、この方法を使って斜入射高速重イオンによる表面温度上昇の測定を試みた。

非晶質窒化シリコン(a-SiN)膜に白金や金のナノ粒

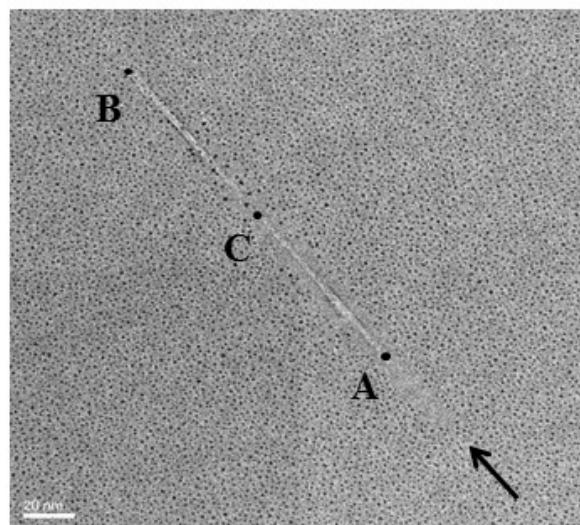


Figure 9. TEM image of Pt-nanoparticle-deposited a-SiN film irradiated with 380 MeV Au ions at $\theta_i = 4^\circ$.

子を蒸着し、380 MeV の Au イオンを表面から数度のすれすれの入射角で照射して透過電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。図 9 に白金ナノ粒子を蒸着した a-SiN 膜のイオン照射後の TEM 像の例を示す。TEM 像全面に白金ナノ粒子が 2 nm 程度の大きさの黒い粒子として見えている。TEM 像には白く細長い構造も見られるが、これはイオン照射により a-SiN 中に形成されたイオントラックであり、イオントラック像の周りでナノ粒子が消失していることがわかる。金属ナノ粒子は、その融点を超えて熱せられると表面から脱離することが知られているので、ナノ粒子の消失した領域でナノ粒子の融点を越えた温度上昇が生じたことがわかる。

TEM 像からナノ粒子消失領域を評価した結果を図 10 に示す。図には、イオンの入射点を原点として、イオンの進行方向に距離 x だけ離れた位置での消失領域の半幅 W を、金と白金の両方について示している。白金ナノ粒子は幅が約 10 nm で長さ約 100 nm の細長い領域で消失していることがわかる。また、金ナノ粒子は白金ナノ粒子に比べて、幅も長さもより大きな領域から消失していることがわかる。これは、金ナノ粒子の融点 (0.4 eV/atom に相当) の方が白金ナノ粒子の融点 (0.64 eV/atom に相当) よりも低いためである。この図は熱スパイクによる温度上昇の等高線図に相当している。図 10 には、1 次元の非弾性熱スパイクモデル (1D-iTS モデル) で計算した結果も示した。測定結果との一致は良くないことが分かるが、1D-iTS モデルでは表面の影響が考慮されていないためである。今後、表面の影響を取り入れた 3 次元の iTS モデルにより測定結果が再現できるかどうかを検討する。

[H28-1]

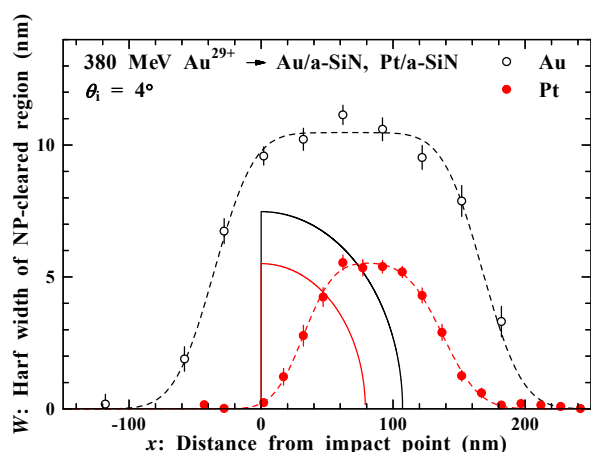


Figure 10. Pt- and Au-nanoparticle-cleared regions. Calculated results using the 1D-iTS model are also shown by solid lines for comparison.

参考文献

- [1] H. D. Betz, "Charge States and Charge-Changing Cross Sections of Fast Heavy Ions Penetrating Through Gaseous and Solid Media", *Rev. Mod. Phys.* 44, 465, 1972
- [2] S. Tomita et. al., "Nonadditivity of convoy- and secondary-electron yields in the forward-electron emission from thin carbon foils under irradiation of fast carbon-cluster ions", *Phys. Rev.* A73, 060901(R), 2006
- [3] M. Imai et. al., "Charge state distribution and its equilibration of 2 MeV/u sulfur ions passing through carbon foils", *Nucl. Instrum. Meth.* B230, 63, 2005
- [4] M. Imai et. al., "Charge state evolution of 2 MeV/u sulfur ion passing through thin carbon foil", *Nucl. Instrum. Meth.* B256, 11, 2007
- [5] M. Imai et. al., "Equilibrium and non-equilibrium charge-state distributions of 2 MeV/u sulfur ions passing through carbon foils", *Nucl. Instrum. Meth.* B267, 2675, 2009
- [6] M. Imai et. al., "Equilibrium and non-equilibrium charge-state distributions of 2.0 MeV/u carbon ions passing through carbon foils", *Nucl. Instrum. Meth.* B354, 172, 2015
- [7] S. Tomita, et. al., "Measurement of backward secondary-electron yield under molecular ion impact coincident with emerging projectiles", *Nucl. Instrum. Meth.* B354, 109, 2015.
- [8] H. Sugai et. al., "Electrical conductivity increase of Al-doped ZnO films induced by high-energy-heavy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B250, 291, 2006
- [9] N. Matsunami et. al., "Electrical property modifications of In-doped ZnO films by ion irradiation", *Nucl. Instrum. Meth.* B268, 3071, 2010
- [10] T. Kishino et. al., "Effect of 10 MeV iodine ion irradiation on the magnetic properties and lattice structure of CeO₂", *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 05FC07, 2014
- [11] D. Ueyama et. al., "Hardness modification of Al-Mg-Si alloy by using energetic ion beam irradiation", *Nucl. Instrum. Meth.* B351, 1, 2015
- [12] N. Matsunami, et. al., "Ion induced modifications of Mn-doped ZnO films", *Nucl. Instrum. Meth.* B365, 191, 2015
- [13] T. Kitayama, et. al., "Temperature of thermal spikes in amorphous silicon nitride films produced by 1.11 MeV C₆₀³⁺ impacts", *Nucl. Instrum. Meth. B* 354, 183, 2015
- [14] T. Kitayama, et. al., "Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C₆₀ ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B356-357, 22, 2015
- [15] K. Nakajima, et. al., "Tracing temperature in a nanometer size region in a picosecond time period", *Scientific Reports* 5, 13363, 2015
- [16] T. Kitayama, et. al., "Sputtering of amorphous silicon nitride irradiated with energetic C₆₀ ions: Preferential sputtering and synergy effect between electronic and collisional sputtering", *Nucl. Instrum. Meth.* B365, 490, 2015
- [17] M. Ochi et al., *Nucl. Instrum. Meth.* B427, 14, 2018.
- [18] M. Toulemonde et. al., "Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties", *Nucl. Instrum. Meth.* B91, 108, 1994
- [19] N. Matsunami et. al., "Electronic sputtering of CuO films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B314, 55, 2013
- [20] W. Assmann, et. al., "Charge-state related effects in sputtering of LiF by swift heavy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B392, 94, 2017
- [21] N. Matsunami et. al., "Deuterium retention in Fe₂O₃ under Low-energy deuterium-plasma exposure", *Phys. Scr.* T145, 014042, 2011
- [22] P. Basnet, et. al., "α-Fe₂O₃ nanocolumns and nanorods fabricated by electron beam evaporation for visible light photocatalytic and antimicrobial applications", *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 2085, 2013
- [23] P. Kumar, et. al., "Controlling band gap and refractive index in dopant-free α-Fe₂O₃ films", *Electron. Mater. Lett.* 11, 13, 2015
- [24] M. S. Ferah, et. al., "Effect of thin layer thickness of iron oxide prepared by sol-gel on the opt-electronic properties of the material", *J. New Technol. and Mater.* 4, 8, 2014
- [25] D. S. Gemmell, "Determining the stereochemical structures of molecular ions by "Coulomb-explosion" technique with fast (MeV) molecular ion beams", *Chem. Rev.* 80, 301, 1980
- [26] G. Szenes, "Coulomb explosion at low and high ion velocities", *Nucl. Instrum. Meth.* B298, 76, 2013
- [27] E. Gruber et al, "Swift heavy ion irradiation of CaF₂ – from grooves to hillocks in a single ion track" *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 405001, 2016
- [28] K. Nakajima et al., "Tracing temperature in a nanometer size region in a picosecond time period", *Scientific Reports* 5, 13363, 2015