

[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)}, 安田和弘^{C)}, 中嶋 薫^{D)}, 松波紀明^{E)}, 堀 史説^{F)},
岩瀬彰宏^{F)}, 木村健二^{D)}, 吉岡 聰^{C)}, 笹 公和^{G)}, 川面 澄^{H)}, 小牧研一郎^{I)}, 柴田裕実^{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)}, Kazuhito Yasuda^{C)}, Kaoru Nakajima^{D)}, Noriaki Matsunami^{E)}, Fuminobu Hori^{F)},
Akihiro Iwase^{F)}, Kenji Kimura^{D)}, Satoru Yoshioka^{C)}, 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 Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University

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

^{E)} School of Engineering, Nagoya University

^{F)} Department of Materials Science, Osaka Prefecture 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. Those interaction of energetic ions with material is the basis of a wide range of applications, such as material analysis, material 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 material. 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 material 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. 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 charge-state evolution for C-ions after penetrating C-foils, by direct observation of ion tracks formed in yttria-stabilized zirconia (YSZ), by tracing ion track temperature created by grazing angle irradiation of amorphous SiN films, by estimating effective depth of electronic sputtering of WO₃ films, as well as by observing changes in lattice structure and Vickers hardness of Ni and Zr-base alloys irradiated with energetic heavy ions.

Keyword: swift heavy ion, charge-state distribution, quasi-equilibrium in charge-state evolution, ion track, yttria-stabilized zirconia (YSZ), thermal spike, grazing incidence, electronic sputtering, WO₃ films, sputtering depth, modification of atomic structure, modification of Vickers hardness

[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^[1]を発現し、照射後の材料に1入射イオン当たり1000個以上の原子変位を生じるとともに、内部にイオントラックと呼ばれる直径10 nm程度の原子変位跡を生成する。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、その知見を酸化物、窒化物、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の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、 CeO_2 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^[11-15]が可能であることを示したほか、イオントラックの直接観察^[16-20]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につき研究している。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(原科研)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つのサブテーマから構成される。本報告では、「高速重イオン衝突基礎過程」に関連して、物質透過後の高速炭素イオンの電荷分布変化を、また「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」に関連して、高速重イオン照射によりイットリア安定化ジルコニア(YSZ)に形成されたイオントラック構造の直接観測と蓄積過程、高速重イオン斜入射により形成されるイオントラックの熱スパイク温度測定、高速重イオン照射による WO_3 薄膜電子励起スパッタリングの有効深さ、ならびに高速重イオン照射による弾性的相互作用によりもたらされる金属間化合物の局所構造と硬度変化につき報告する。

2.1 物質透過後の高速重イオン電荷分布変化

高速重イオンを物質に照射すると、入射イオンが標的構成原子と各種弾性・非弾性衝突を繰り返し、その重畳効果により光子入射や電子入射では見られない特徴的な変化がもたらされる。これらの基礎衝突過程は、イオンの価数と電子状態に強く依存するため、物質中を透過する高速イオンの電荷分布とその変化を知ることが、照射効果研究のため必要不可欠である^[1]。イオンが過剰な電子を持つ場合、衝突により電子損失が起きやすく、逆に過少な電子しか持たない場合、衝突により標的から電子捕獲しやすくなるため、物質透過中のイオン価数は、その入射価数に依存しない一定の平衡状態分布に達する。本連携重点研究では、極薄炭素膜($\sim 0.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)標的を実現することで、これまで研究例が少なかった平衡化以前の非平衡電荷分布や、平衡長すなわち平衡化に要する標的長に関する実験を可能とした。ここでは、医療照射などの応用でよく用いられる重イオンビームの一つである1.0および2.0 MeV/u炭素イオンの

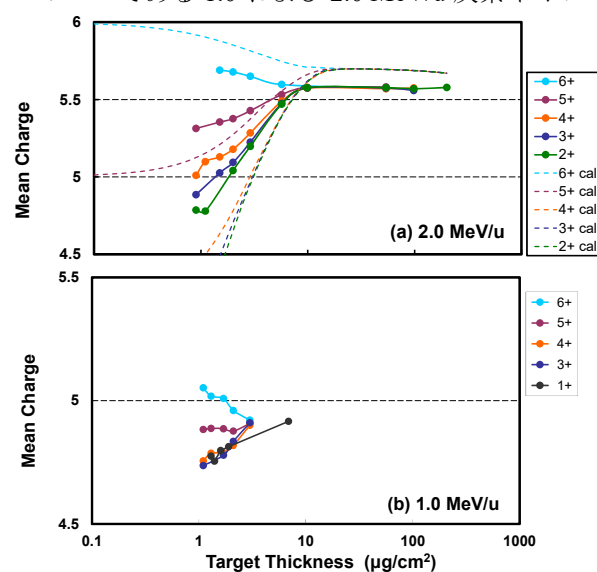


Figure 1. Mean charge-state evolution for (a) 2.0 and (b) 1.0-MeV/u C^{q+} ($q = 1-6$) initial ions after carbon foil penetration. See text for calculations.

[H28-1]

非平衡および平衡電荷分布を報告する。

実験は原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器にて、1.0 および 2.0 MeV/u C イオンビームを、加速した後、20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素薄膜を透過させ電荷選別することで、+1~+6 価の入射イオンとし、膜厚 0.9 ~ 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素薄膜透過後の炭素イオン電荷を高性能スペクトロメータ ENMA により測定することにより実施した。また、結果について考察するため、1 電子捕獲と 1 電子損失のみを考慮した価数分布レート方程式

$$\frac{dF_q}{dx} = \sum_{q'} F_{q'}(x) \sigma_{q'q} - F_q(x) \sum_{q'} \sigma_{qq'},$$

$$\sum_q F_q(x) = 1,$$

によるシミュレーションを行った。ただし、 $F_q(x)$ は衝突深さ x における q 価イオン収量、 $\sigma_{qq'}$ は q 価から q' 価へ価数を変える電子捕獲 ($q > q'$)、電子損失 ($q < q'$) 衝突断面積である。実験結果の一例として、2.0 及び 1.0 MeV/u C^{q+}イオン ($q = 2-6$ for 2.0 MeV/u, 1, 3-6 for 1.0 MeV/u) の炭素薄膜透過後の平均電荷 $\bar{q} = \sum_q qF(q)$ を Fig. 1 に示す。入射エネルギー 1.0 MeV/u において、入射電荷 +1, 3, 4 価による平均電荷変化が最小膜厚である 0.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ においてすら一致した後、平衡平均電荷である 4.9 が達成される膜厚 3.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に向かって一致したまま変化していく過程と、入射電荷 +5, 6 価での平均電荷変化は K 殻が閉じている入射電荷 +1, 3, 4 価イオンとは異なり、直接平衡平均電荷に向かって変化していく様子が見られており、我々が 2.0 MeV/u 硫黄イオンで観測した準平衡現象^{5,6)}が 1.0 MeV/u 炭素イオンでも観測されたことになる。図(a)の 2.0 MeV/u 炭素イオンについても弱いながら同様の準平衡が観測されている。

2.2 イットリア安定化ジルコニア中のイオントラック構造と蓄積過程

蛍石構造酸化物セラミックス中のイオントラックの構造とその蓄積過程の理解は、原子炉燃料や核変換ターゲット材料の健全性の評価のために重要である。これまでの本連携重点研究において、UO₂ の模擬材料として同一の結晶構造と類似の物性値を持つ CeO₂ 中のイオントラック構造と蓄積過程を主に電子顕微鏡法により調べてきた。ここでは、立方晶安定化ジルコニア (YSZ) 中のイオントラック構造と蓄積過程に関する結果を報告し、両者の相違について検討する。

原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器により 100 および 200 MeV Xe イオンならびに 340 MeV Au イオンを照射した YSZ 中のイオントラックは、フォーカス条件に依存してコントラストが白黒反転するフレネルコントラストとして観察された。この結果は、CeO₂ 中のイオントラックと同様であり、YSZ においてもイオントラックの中心領域では原子数密度が低下していることを示している。200 MeV Xe イオン照射により形成されたイオントラックをイオン入射方向から +1.0 μm の過焦点条件で撮影した時の

平均サイズは 1.8 nm であり、この値は CeO₂ のイオントラック直径 (2.2 nm) に比べて若干小さくなっていた。Fig. 2 は、340 MeV Au イオンを $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 照射した YSZ 中イオントラックのフレネルコントラストを示す明視野像 ((a)~(c)) ならびに原子分解能 HAADF-STEM 像と破線領域から取得した信号強度分布である ((d))。白いドットコントラストは Zr イオン原子列を表し、イオントラック中心領域においても蛍石構造の周期性に変化はない。また幅 5 nm 程度の領域で信号強度が低下しており、原子数密度が低下していることを示している。フレネルコントラストの大きさは 1.8 nm であり、この大きさは Fig. 2(d)

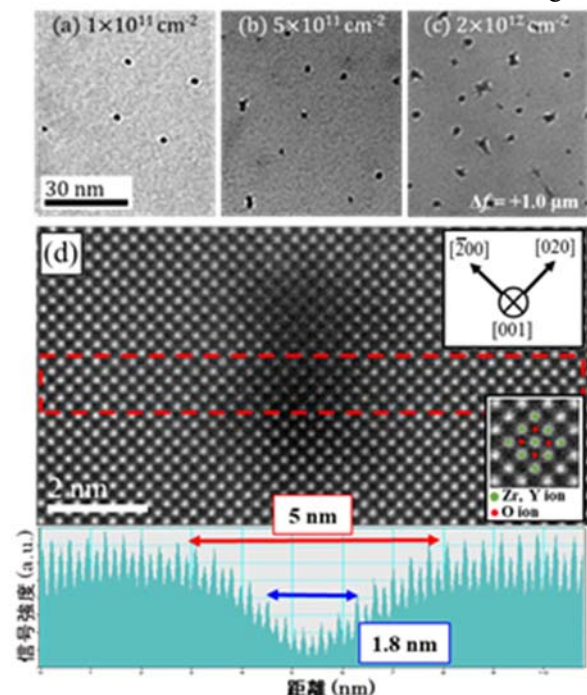


Figure 2. Bright-field TEM images of yttria-stabilized zirconia (YSZ) irradiated with (a) 1×10^{11} , (b) 5×10^{11} , and (c) $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 340-MeV Au ions; (d) Atomic scale HAADF-STEM image and signal distribution of the dashed-line area.

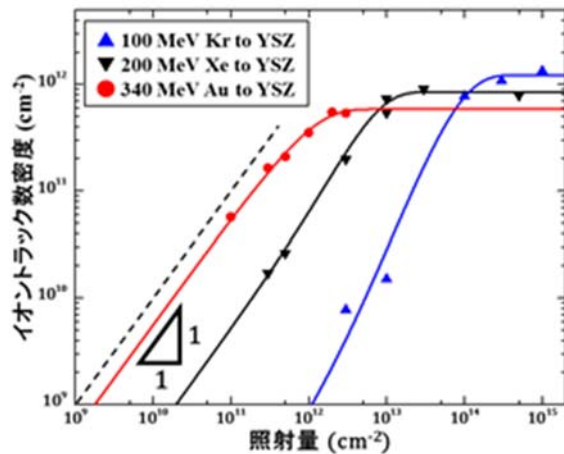


Figure 3. Irradiation-dose dependence of ion-track density in yttria-stabilized zirconia (YSZ).

[H28-1]

において原子数密度が著しく低下している領域に相当している。各種高速重イオンを照射した YSZ 中イオントラック数密度の照射量依存性を Fig. 3 に示す。100 MeV Kr イオンの結果を除き、イオントラック数密度は低照射量域において照射量にほぼ比例して増加しており、イオントラックが電子励起損傷から直接的に形成されていることを示している。しかしながら、実験データは 1 つの入射イオンから 1 つのイオントラックが形成される場合 (Fig. 3 の破線) よりも低い位置に表れており、形成効率が 1 以下であることを示している。また、すべての照射条件において、イオントラック数密度は高照射量域において飽和しており、高照射量でイオントラックの形成と回復が平衡していることを示している。この蓄積過程をイオントラック形成効率と電子励起損傷の重畳に伴う回復を考慮したモデルによりフィッティング解析したところ、セリアの蓄積過程は電子励起損傷からトラックが直接形成されると仮定したモデルで再現することができたが、YSZ では直接形成項のみでは十分に再現することは出来ず、電子励起損傷の重畳に伴うトラック形成項を加えることで再現することができた。フィッティングから得られたトラック形成効率および回復を誘起する断面積は、いずれの試料でも電子的阻止能値と共に増大したが、両者を比較すると YSZ は CeO_2 よりも著しく小さい値となり、YSZ の方が CeO_2 よりも電子励起損傷からの回復が起こり易いことを示している。このような回復過程の違いは、YSZ 中の酸素イオン副格子の空位が関与している可能性が高いと考えられる。

2.3 高速重イオン斜入射により形成されるイオントラックの熱スパイク温度測定

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の研究で明らかにされた^[21]。この照射痕は、イオン照射によ

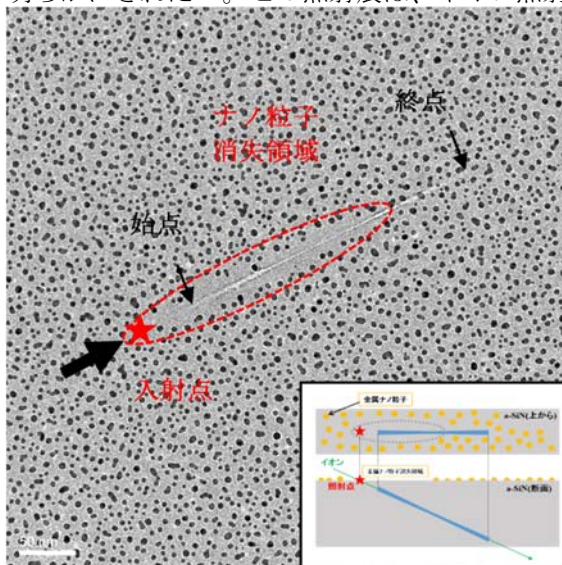


Figure 4. TEM image of Au-nanoparticle-deposited amorphous SiN film irradiated with 380-MeV Au ions at $\theta_i = 3^\circ$ from the nanoparticle-deposited surface.

り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。昨年度の本連携重点研究において、試料表面に蒸着した金属ナノ粒子がその融点を超えて熱せられると表面から脱離する現象を利用して、高速重イオンの斜め照射により表面の細長い領域でナノ粒子の融点を超える温度上昇が生じていることを確認した^[22]。このとき観測した、非晶質窒化シリコン(a-SiN)膜に金のナノ粒子を蒸着し、380 MeV の Au イオンを蒸着表面側から入射角 (表面から測った入射角) 3 度で照射した試料の TEM 像を Fig. 4 に示す。金ナノ粒子が数 nm 程度の多数の黒い粒子として見えている一方、太い矢印で示したイオンの入射方向に平行な白い直線状の構造が見られるが、これは a-SiN 膜中に形成されたイオントラックである。このイオントラックに沿った細長い領域で金ナノ粒子が消失しており、この領域で金ナノ粒子の融点を超える温度上昇が生じたことを示している。この結果を非弾性熱スパイク (i-TS) モデルによる計算結果と比較するには、イオンの入射点を特定する必要があるが、観測されたイオントラックの長さを調べた結果、イオントラックが試料中を貫通している時に予想される長さの 60% 程度しかなく、イオントラックの始点がイオンの入射点に対応しているとは考えられないことが判明した。そこで、イオン入射点の位置を特定するために、ナノ粒子の蒸着面とは逆の面から (裏面から) イオンを照射してナノ粒子消失領域とイオントラックの位置関係がどのように変化するかを調べた。

試料の裏面から 380 MeV の金イオンを入射角 3 度で照射したときの TEM 像を Fig. 5 に示す。Fig. 4 と同様にイオンの入射方向と平行に白い直線状のイオントラックがみえており、その周囲の細長い領域で金ナノ粒子が消失している。また、ナノ粒子消失領域とイオントラックの位置関係は、イオントラックの始点と終点を入れ替えると、Fig. 4 の両者の位置関

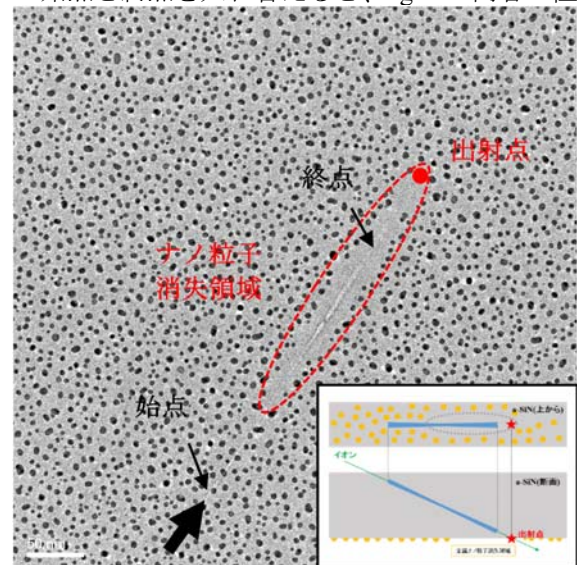


Figure 5. TEM image of Au-nanoparticle-deposited amorphous SiN film irradiated with 380-MeV Au ions at $\theta_i = 3^\circ$ from the non-deposited surface.

[H28-1]

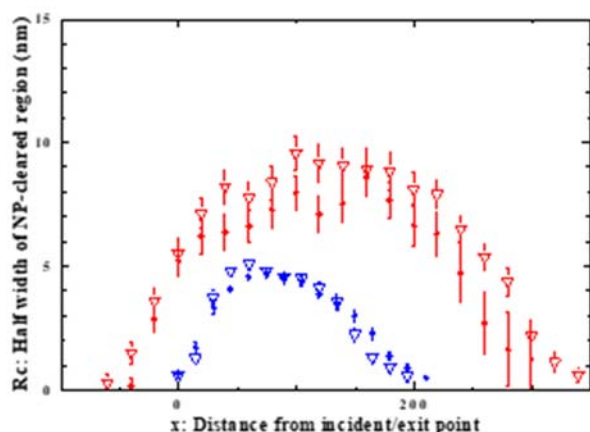


Figure 6. Pt- and Au-nanoparticle-cleared regions for the amorphous SiN films irradiated with 380-MeV Au ions at $\theta_i = 3^\circ$ from the nanoparticle-deposited and non-deposited surfaces.

係と非常に良く一致していることがわかる。これは、Fig. 4, 5 の挿入図に示したように、イオントラックが入射面付近と出射面付近では形成されておらず、a-SiN 膜の中央部分でのみ形成されていることを示唆し、この結果は、380 MeV の金イオンが a-SiN 膜を貫通した時のエネルギー損失が 10 MeV 程度であり、試料中では阻止能がほぼ一定であることから支持される。すなわち、入射面、出射面に関わらず表面付近では表面の影響からイオントラックが形成されず、表面から一定の深さ (~4 nm) だけ離れた場所でのみイオントラックが形成されたと考えられる。入射角を様々に変化して照射を行ったところ、入射角度が 2 度から 7 度の範囲では、表面から約 4 nm 離れた場所でのみイオントラックが形成されていることがわかった。以上の結果から、TEM 像におけるイオンの入射点および出射点を特定した結果を Fig. 4, 5 中に示した。続いて、金ナノ粒子あるいは白金ナノ粒子蒸着ターゲットにつき、イオンの入射点または出射点を原点としてナノ粒子の消失領域を決定した結果を Fig. 6 に示す。図中丸印が表面照射の、三角印が裏面照射の結果である。両者は非常に良く一致しており、上記の議論が正しいことを示唆する。今後は、表面の影響を取り入れた 3 次元の iTS モデルによる解析を検討する。

2.4 WO₃ 薄膜電子励起スパッタリングの有効深さ

多くの酸化物^[14,23-26]、フッ化物^[27]、窒化物^[15,24,28]等絶縁性・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（セラミックス材料損耗）が観測されている。セラミックスの多くは化学量論的スパッタリングを示す^[9,23-25]が、YBCO 高温超伝導酸化物^[29]、Gd₃Ga₅O₁₂ と Y₃Fe₅O₁₂^[30]及びフッ化物^[31] (CaF₂, LaF₃ と UF₄) の場合、化学量論からのずれが報告されている。電子励起スパッタリングの議論に必要な電子的阻止能の計算のため、ここでは平衡電荷入射を想定する^[32,33]。電子励起スパッタリング率 (Y) は電子的阻止能 (Se) のべき乗に従うことが知られており^[14,23-26,34] ($Y \propto Se^n$, $1 \leq n \leq$

4 ただし UO₂ の場合、例外的に n は 4 以上である)、弾性衝突スパッタリング率 (~100、数 keV Au イオンによる Au の場合^[35]) と比較して特徴的に大きく、例えば SiO₂ の場合 $Y \sim 103$ ($Se = 20 \text{ keV/nm}$)^[14,26]、LiF の場合 $Y \sim 104$ ($Se = 20 \text{ keV/nm}$)^[27] である。従って電子励起スパッタリングに寄与する有効深さは弾性衝突スパッタリングの有効深さ (推定値 10 nm 以下) よりも大きいと予想されるが実験値の報告はない。有効深さに関する知見は、電子励起効果、すなわち電子系から原子系へのエネルギー移行機構の解明、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に有用である。本連携重点研究では、WO₃ 薄膜を用い 100 MeV Xe および 90 MeV Ni イオンによる電子励起スパッタリング率の膜厚依存性を測定し、スパッタリングに寄与する有効深さを求めて、有効体積または有効半径 (円筒形有効体積を仮定) を評価する。さらに、得られた有効深さとスパッタリング率から電子励起スパッタリングスパッタリングに関わるエネルギーとこのエネルギーのどの程度の割合がスパッタリングに寄与するかを評価し、励起子モデルの有効性について議論する。励起子モデルでは、格子と結合した自己捕獲励起状態 (self-trapped excited states coupled with lattice: STX) の生成後、STX の崩壊 (electron-hole pair (e-h pair) の再結合) により原子が運動エネルギーを得て、スパッタリング、欠陥生成に至る。

WO₃ 薄膜試料は、RF マグネトロンスパッタ法 (W of 99.95 % 純度及び Ar ガス) にて MgO 基板 (~0.05 x 1 cm³) 上に W を堆積した後、空气中酸化 (520 °C、1-80 hr) により作成し^[13]、その膜厚と組成を 1.4-1.8 MeV He⁺ラザフォード後方散乱法 (RBS) により評価した。また名古屋大学アイソトープ総合センターにおいて、Cu-K α X 線回折 (XRD) 法により薄膜試料の結晶性を調べた結果、多結晶構造は斜方晶 (orthorhombic) 又は単斜晶 (monoclinic) である。原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器より得られる高エネルギー Xe、Ni イオンを同試料に室温にて照射し、炭素膜 (~100 nm) 集積法^[29,32]を用いて、スパッタ原子を分析した。高エネルギーイオンが 100 nm の炭素薄膜を通過することで平衡電荷を達成する。100 MeV Xe 及び 90 MeV Ni イオンの炭素薄膜通過に際して損失するエネルギーの計算値は約 1.1 MeV であり、その影響は無視できる。高エネルギーイオンの電流密度は 3 nA cm⁻² であり、照射中の温度上昇は 40 °C 以下^[36]である。

Fig. 7 に示すように炭素膜に集積した W 量がイオン照射量に比例しており、照射領域の overlapping effect は無視できる。高照射量の場合、O と W 量の比は 3 に近く、化学量論的スパッタリングとみなせる。Fig. 7 の結果からスパッタリング率 (W 量 vs イオン照射量の slope に比例する) が膜厚に依存することがわかる。膜厚 ~60 nm の場合、炭素膜中の W 集積効率^[32] (0.35) を用いてスパッタ率 24×10^3 (100 MeV Xe) および 4.7×10^3 (90 MeV Ni) を得た。WO₃ 薄膜のスパッタリング率が膜厚とともに増加し、最大値、 2.4×10^4 (100 MeV Xe)、 4.7×10^3 (90 MeV Ni) に達し

[H28-1]

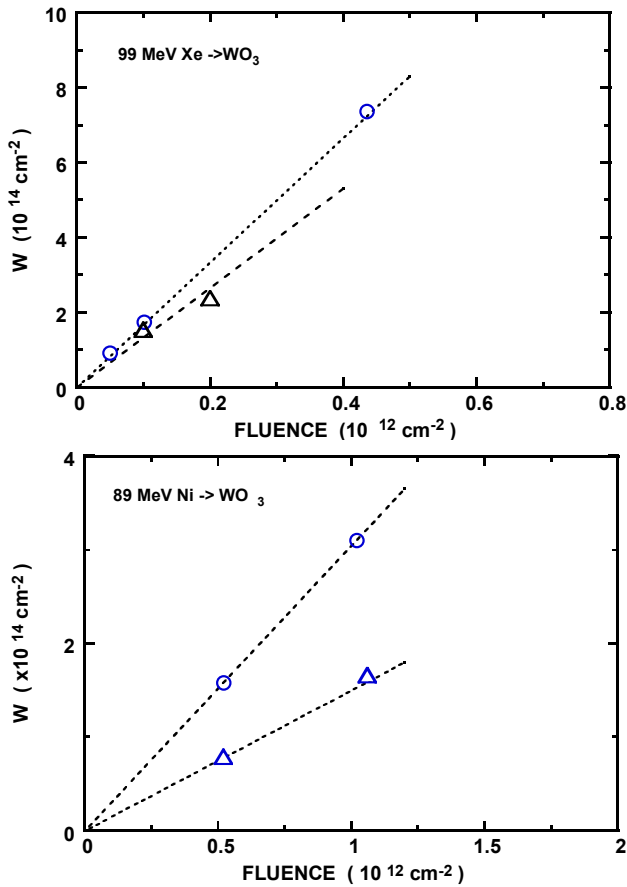


Figure 7. (a) Amount of W in C-foil vs 99 MeV Xe ion fluence for two different film thickness of 16.5 nm (Δ) and 28 nm (o); (b) amount of W in C-foil vs 89 MeV Ni ion fluence for two different film thickness of 12.6 nm (Δ) and 28.5 nm (o).

ていることがわかる (Fig. 8)。これらの最大値は厚い試料 ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) のスパッタリング率よりも 2 倍大きい、これは X 線回折強度減少効率の膜厚依存性 (結晶方位依存性) に対応し、スパッタリングおよび格子不整に対する電子励起効果が類似していることを意味する。

Fig. 8 から 100 MeV Xe、90 MeV Ni イオンのスパッタリングに寄与する有効深さ (L_s) を 40 nm と評価した。スパッタリング率の電子的阻止能依存性に比べて L_s の顕著な電子的阻止能依存性は見られない。これは、 L_s が WO_3 薄膜固有の物理量であることを示唆する。スパッタリングに寄与する体積を円筒形 (半径 r_s) と仮定すると、スパッタリング率 (Y) との関係式、 $Y = \pi r_s^2 L_s N$ から r_s として 1.6 nm (100 MeV Xe) および 0.7 nm (90 MeV Ni) を得た (Table 1)。ただし、 N は W と O の原子数密度 ($7.48 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) である。これらの有効半径は SiO_2 のトラック半径 (数 nm^[26]) より小さいが、トラック内部は空 (empty) ではなく格子不整領域として理解できる。透過電子顕微鏡による WO_3 薄膜中のトラック観測が望まれる。エネルギー収支について論じると、一個の損耗領域に付与される電子的エネルギー (E_D) は電子的阻

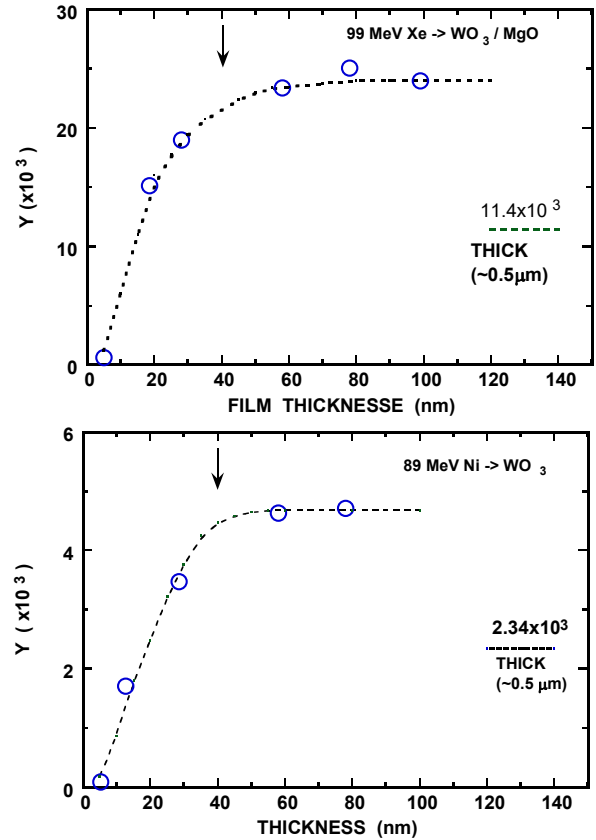


Figure 8. Sputtering yields of WO_3 as a function of film thickness for (a) 99 MeV Xe and (b) 89 MeV Ni ions. Sputtering yields of thick films ($> 0.3 \mu\text{m}$) are also indicated. Dashed lines are guides to eyes.

止能と有効深さの積で与えられ、760 keV (100 MeV Xe) および 530 keV (90 MeV Ni) となる。現在まで、スパッタ原子のエネルギーに関する実験値は無い。ここで、exciton model^[14,24,34]に基づいてスパッタ原子のエネルギーがバンドギャップ (3 eV) 程度と仮定する (この値はかなり過大評価と思われる) と、1 イオンあたりスパッタリングに要するエネルギー (E_s) はスパッタリング率 (Y) と 3 eV の積で与えられ、 E_s / E_D として 0.095 (100 MeV Xe) および 0.026 (90 MeV Ni) を得る。エネルギー収支の観点から exciton model は矛盾がないと言える。電子的エネルギー付与から格子系へのエネルギー移行効率 (格子と結合した励起状態、STX の生成効率)、高エネルギー励起状態の non-radiative decay 効率 (高エネルギー励起状態が光放出ではなく格子系にエネルギーを付与して基底状態にもどる効率)、格子系に付与さ

Table 1. Electronic stopping power (S_e) in keV/nm, sputtering yield, effective depth (L_s) for electronic sputtering (nm), radius (r_s in nm) of the assumed cylindrical-erosion volume.

Ion	S_e (keV/nm)	Y	L_s (nm)	r_s (nm)
100 MeV Xe	19.03	24×10^3	40	1.6
90 MeV Ni	13.36	4.7×10^3	40	0.7

[H28-1]

れたエネルギーがスパッタリングを導くためのエネルギーより大きい割合等詳細な議論が今後の課題である。

2.5 高速重イオン照射による金属間化合物の局所構造と硬度変化

本連携重点研究では、様々な Ni 基金属間化合物へのイオン照射を行い、局所的な構造変化、特に構造の乱れから非晶質に至る照射量の変化を評価してきた結果、照射による局所的な構造の変化は合金種に極めて敏感であり、規則-不規則変態するものや変化の照射量閾値が異なる非晶質構造への変態などを観測し、またこれらの変化に際して表面硬度も大きく変化することを見出した^[37-39]。これらの重イオン照射誘起の構造変化は、主に弾性的相互作用が原因であることが分かってきたが、同じ Ni 基金属間化合物でも合金種が異なるとその変化も一様でないことから弾性相互作用による化合物の変化を統一的に議論できておらず、合金種やイオン照射の条件をさらに多岐にわたって調査する必要がある。そこで基本構造の異なる Ni 基金属間化合物である Ni-Ti, Ni-Nb, Ni-Ta の照射によるアモルファス化と硬さとの相関について比較考察を行った結果と、他の化合物合金系での照射による変化を調べるため、Zr 基の化合物合金作成を作成し重イオン照射を行った。

アーク溶解法によって Ni-Ti, Ni-Nb, Ni-Ta, Zr-Cu 系の金属間化合物を作成し、従来と同じ照射条件となるよう 200 MeV Xe イオンを原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器により 1×10^{11} から 5×10^{14} / cm^2 室温にて照射した。また 16 MeV Au, 4.5 MeV Ni, 4.5 MeV Al イオンを量子科学技術機構高崎量子応用研究所タンデム加速器にて、それぞれ同程度の照射量で照射した。これら照射による結晶構造変化を評価するため、通常の X 線回折と入射角度を 0.5 度とした微小角入射 X 線回折法 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD) を行った。さらに、一部の試料について照射による表面硬度変化をマイクロビッカース硬度計により評価した。

用いた Ni 基金属合金は全て化学量論組成比が 3 : 1 の化合物を形成しているが、その基本構造は異なる。これまで主に Ni-Nb 合金での各種イオン照射でのアモルファス化の閾線量との相関において電子励起の大きい照射でアモルファス化が早く現れる傾向がみられていた。しかし同じイオン種の照射では NiTi 合金だけは結晶相が高照射量まで保持されアモルファス化しないのに対し、Ni-Ta, Ni-Nb では $10^{13}/\text{cm}^2$ 以上でアモルファス化が確認されている。これらの照射量に対する硬さ変化を測定したところ、Ni-Ta, Ni-Nb 合金ではアモルファス化による硬度の急激な上昇が確認されていたが、Ni-Ti 合金では $10^{13}/\text{cm}^2$ 以上の照射でも硬度もほとんどしておらず、アモルファス化との密接な関係性が確認された (Fig. 9)。すなわち、照射損傷による格子欠陥導入に比べアモルファス化は極端な特性変化をもたらすことが示された。またアモルファス化した 2 種類の合金では、すでに結晶のブラッグピークが消失しているにもかかわらず、

さらに照射量が増加するにつれてアモルファス状態のままでも硬度がさらに上昇していた。この結果は、アモルファス状態でも短範囲での微細構造において異なる状態が照射によって形成されており、それらの違いが機械的強度の違いに反映されるためと考えられる。このような短範囲領域の違いがどのように異なるのか、それが特性とどのような相関を持つのかについては今後の課題である。

次に 200 MeV Xe イオン照射した Zr 基金属合金の XRD スペクトルを Fig. 10 に示す。この試料は Zr:Cu:Al = 5:4:1 の複相組織で、Fig. 10 では主に Zr_2Cu と ZrCu の 2 相が観察されており、GIXD とは異なり照射領域以外の情報も同時に含んでいるものの、 $10^{14}/\text{cm}^2$ 以上でアモルファス化していることがわかる。本合金は Ni 基金属合金と異なりマトリクスが単相ではなく複数の化合物を有しているが、Ni 基金属合金と同様にアモルファス化が起っていた。現在、アモルファス化の閾線量や結晶相の変化などの詳細についての検討を進めている。

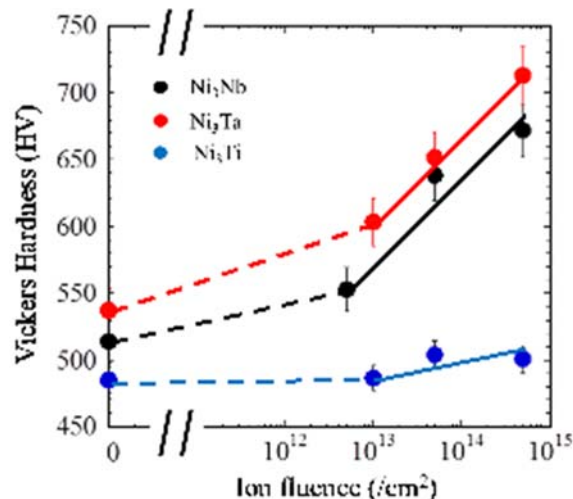


Figure. 9. Dose dependence of Vickers Hardness for Au-ion irradiated Ni-base alloys.

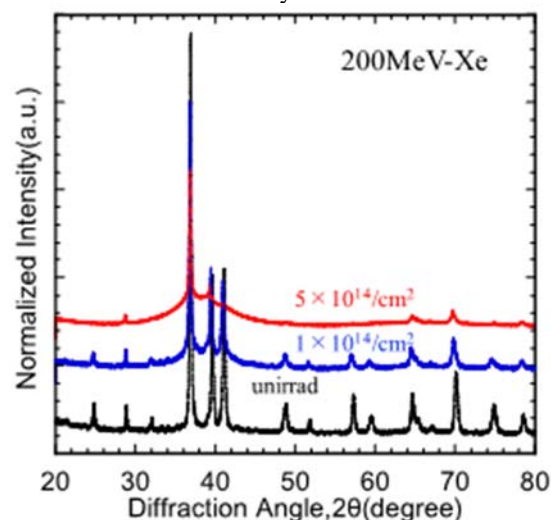


Figure. 10. XRD spectra of Zr-base alloys irradiated with 200-MeV Xe ions.

[H28-1]

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. A* 73, 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] N. Matsunami, et. al., "Disordering of ultra thin WO₃ films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B409, 272, 2017
- [14] N. Matsunami, et. al., "Electronic excitation effects on Fe₂O₃ films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B435, 142, 2018
- [15] N. Matsunami, et. al., "Ion irradiation effects on WN_xO_y thin films", *Nucl. Instrum. Meth.* B435, 146, 2018
- [16] S. Yoshioka, et al., "X-ray absorption near edge structure and first-principles spectral investigations of cationic disorder in MgAl₂O₄ induced by swift heavy ions", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 4962, 2018
- [17] 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
- [18] T. Kitayama, et. al., "Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C₆₀ ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B356-357, 22, 2015
- [19] K. Nakajima, et. al., "Tracing temperature in a nanometer size region in a picosecond time period", *Scientific Reports* 5, 13363, 2015
- [20] 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
- [21] 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
- [22] H. Kokabu, et. al., "Measurement of local temperature around the impact points of fast ions under grazing incidence", *Nucl. Instr. and Methods B* in press, 2019
- [23] N. Matsunami, et. al., "Electronic excitation induced sputtering of insulating and semiconducting oxides by high energy heavy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B209, 288, 2003
- [24] N. Matsunami, et. al., "Electronic sputtering of nitrides by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B256, 333, 2007
- [25] N. Matsunami, et. al., "Electronic sputtering of CuO films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B314, 55, 2013
- [26] M. Toulemonde, et. al., "Electronic sputtering of vitreous SiO₂: Experimental and modeling results", *Nucl. Instrum. Meth.* B379, 2, 2016
- [27] M. Toulemonde, et. al., "Jetlike component in sputtering of LiF induced by swift heavy ions", *Phys. Rev. Lett.* 88, 057602, 2002
- [28] N. Matsunami, et. al., "Electronic and atomic structure modifications of copper nitride films by ion impact and phase separation", *Nucl. Instrum. Meth.* B267, 2653, 2009
- [29] N. Matsunami, et. al., "Sputtering of high Tc superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}", *Nucl. Instrum. Meth.* B175-177, 56, 2001
- [30] A. Meftah, et. al., "Electronic sputtering of Gd₃Ga₅O₁₂ and Y₃Fe₅O₁₂ garnets: Yield, stoichiometry and comparison to track formation", *Nucl. Instrum. Meth.* B269, 955, 2011
- [31] M. Toulemonde, et. al., "Electronic sputtering of LiF, CaF₂, LaF₃ and UF₄ with 197 MeV Au ions, Is the stoichiometry of atom emission preserved?", *Nucl. Instrum. Meth.* B406, 501, 2017
- [32] N. Matsunami, et. al., "Ion irradiation effects on tungsten-oxide films and charge state effect on electronic erosion", *Nucl. Instrum. Meth.* B268, 3167, 2010
- [33] W. Assmann, et. al., "Charge-state related effects in the sputtering of LiF by swift heavy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B392, 94, 2017
- [34] N. Matsunami, et. al., "A multi-exciton model for the electronic sputtering of oxides", *Nucl. Instrum. Meth.* B230, 507, 2005
- [35] N. Matsunami, et. al., "Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids", *At. Data and Nucl. Data Tables* 31, 1, 1984
- [36] N. Matsunami, et. al., "Permeation of implanted deuterium through SrCeO₃(5%Yb)", *Nucl. Instrum. Meth.* B65, 278, 1992
- [37] 岩瀬彰宏, まてりあ 57, 51, 2018
- [38] H. Kojima, et. al., *Mat. Trans.* 58, 739, 2017
- [39] M. Ochi, et. al., *Nucl. Instr. Meth.* B427, 14, 2018