

[H31-1]

高速重イオン衝突における基礎および応用研究の有機的連携 Coordinated Study of Basic and Application Research utilizing Fast Heavy Ion Collisions

今井 誠^{#A)}, 富田成夫^{B)}, 松波紀明^{C)}, 堀 史説^{D)}, 雨倉 宏^{E)}, 安田和弘^{F)}, 中嶋 薫^{G)}, 土屋 文^{H)},
岩瀬彰宏^{D,I)}, 和田武^{J)}, 加藤秀実^{J)}, 吉岡聡^{F)}, 木村健二^{G)}, 笹公和^{K)}, 川面澄^{L)}, 小牧研一郎^{M)}, 柴田裕実^{N)},
松田 誠^{O)}, 石川法人^{O)}, 喜多村茜^{O)}, 左高正雄^{K)}, 岡安 悟^{O)}, 高廣克己^{P)}, 松原章浩^{Q)}, 古田定昭^{Q)}

Makoto Imai^{#A)}, Shigeo Tomita^{B)}, Noriaki Matsunami^{C)}, Fuminobu Hori^{D)}, Hiroshi Amekura^{E)},
Kazuhiro Yasuda^{F)}, Kaoru Nakajima^{G)}, Bun Tsuchiya^{H)}, Akihiro Iwase^{D,I)}, Takeshi Wada^{J)}, Hidemi Katoh^{J)},
Satoru Yoshioka^{F)}, Kenji Kimura^{G)}, Kimikazu Sasa^{K)}, Kiyoshi Kawatsura^{L)}, Ken-ichiro Komaki^{M)},
Hiromi Shibata^{N)}, Makoto Matsuda^{O)}, Norito Ishikawa^{O)}, Akane Kitamura^{O)}, Masao Sataka^{K)},
Satoru Okayasu^{O)}, Katsumi Takahiro^{P)}, Akihiro Matsubara^{Q)}, Sadaaki Furuta^{Q)}

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

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

^{C)} School of Engineering, Nagoya University

^{D)} Department of Quantum and Radiation Engineering, Osaka Prefecture University

^{E)} National Institute for Materials Science

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

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

^{H)} Faculty of Science and Technology, Meijo University

^{I)} The Wakasa Wan Energy Research Center

^{J)} Institute for Materials Research, Tohoku University

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

^{L)} Theoretical Radiation Laboratory

^{M)} Atomic Physics Laboratory, RIKEN

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

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

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

^{Q)} Pesco Co., Ltd.

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 interactions of energetic ions with material are the basis of wide range of applications, such as material analysis, material modification and so on. The present coordinated research 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 the 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 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 coordinated research, we extensively continue our previous efforts by observing charge-state evolution for C-ions after penetrating C-foils, by measuring electronic sputtering yields of SiC and KBr with high-energy heavy ion irradiation, by observing amorphization processes of inter-metallic alloys with heavy-ion irradiation, as well as by observing an elongation of Au nanoparticles embedded in amorphous C-covered SiO₂ substrates irradiated with energetic heavy ions.

Keyword: swift heavy ion, heavy ion irradiation, charge-state distribution, electronic sputtering, lattice disordering, SiC, KBr, bandgap scheme, intermetallics, hardness, amorphous, nanoparticles elongation

[H31-1]

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。こういった衝突の重畳は、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、H25～H27年度ならびにH28～H30年度の一連の連携重点研究において、特に高速重イオン照射により標的材料に誘起される電子励起効果に注目し、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^[11-16]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^[17-22]とナノ粒子を利用したイオントラックの熱スパイク温度測定を実施し、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し、物性改質機構の考察に資することで、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、さらに標的固体中に埋め込んだ金属ナノ粒子の楕円変形に関する研究グル

ープを加えて、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た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。また、基礎的研究において解明した物質透過後の高速重イオン電荷分布を、医療用加速器や小型加速器質量分析装置などの産業製品や反跳質量分析器などの先端装置開発に適用する。

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「高速重イオン衝突過程の解明と断面積データ生産」と「高速重イオン照射による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、「高速重イオン衝突過程の解明と断面積データ生産」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、SiC および KBr における電子励起効果、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、ならびに高速重イオン照射によるナノ粒子の楕円変形につき報告する。

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。これらの衝突基礎過程は、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は、照射効果研究のため必要不可欠である^[1]。物質透過によりイオン価数は、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(～0.9 μg/cm²)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、材料改質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タングステンイオンの電荷分布を報告する。

実験は184 MeV W¹⁵⁺イオンビームを加速した後、20 μg/cm²の炭素薄膜を透過させ電荷選別することで+30 価とし、これら2種の入射ビームの膜厚4.6～20 μg/cm²炭素薄膜透過後の出射電荷を高性能スペクトロメータにより価数分離し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、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、 $F_q(x)$

[H31-1]

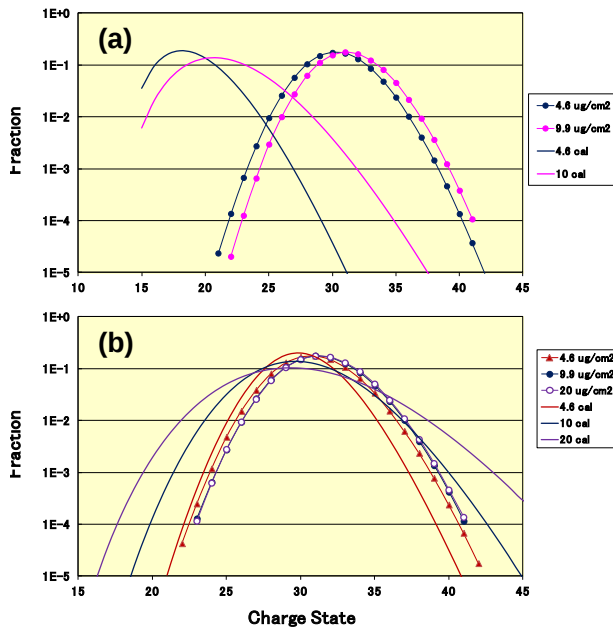


Figure 1 Charge-state distribution for 184 MeV (a) W^{15+} and (b) W^{30+} ion after C-foil penetration.

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、184 MeV W^{q+} イオン ($q = 15, 30$) の炭素薄膜透過後の電荷分布とシミュレーション結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1(b) より、 W^{30+} 入射において、膜厚 9.9 および 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ での出射電荷分布が完全に一致し、平衡電荷 $\bar{q} = \sum qF(q) = 31.4$ に達していることがわかる。この場合のシミュレーション結果は、電荷分布巾が過大となるものの、平均電荷はほぼ再現できている。これに対し、Fig. 1(a) の W^{15+} 入射では、シミュレーション結果は実験値の変化に追従出来ずに入射電荷の 15+ と実験値の 31+ の間の値となっており、使用した断面積の改善が必要と考えている。また、C, S イオン入射を含め、測定結果を衝突断面積理論計算値のベンチマークに応用している。

2.2 SiC および KBr における電子励起効果

酸化物、窒化物、アルカリハライド、希ガス固体 (frozen gas solids) 等絶縁性・半導体非金属材料において、高速重イオン照射による電子励起スパッタリング、格子不整 (X線強度減少、格子定数変化) 等電子励起効果が観測されており、高速荷電粒子によるトラック形成^[23]、核分裂片 (~ 1 MeV/u 重イオン) による固体 UO_2 からの U 原子放出^[24]、 H_2O ice の電子励起スパッタリング^[25] が報告されて以降多くの研究がなされている^[15,26-29]。弾性衝突による原子はじき出し効果とは対照的に、電子系から原子系へのエネルギー移行機構 (electron-lattice coupling) の解明が電子励起効果の基礎的理解とともに高速重イオン照射による非金属材料の物性改質への応用の鍵となる。高速重イオンの飛跡にそって生成する高密度電離状態を出発点にして、3つのモデルが提案されて

いる。第1は、クーロン爆発 (Coulomb Explosion: CE) モデル^[23]で、高密度電離状態中の正イオン間のクーロン斥力によって原子変位が誘起される。CE モデルによれば正イオンが電子励起スパッタリングに主要な寄与をなすと予想されるが、その実験値^[30]は小さい上に電荷中性化に要する時間は短く、CE モデルは適切でない。第2は、熱スパイク (Thermal spike: TS) モデル^[31]で、電子系から原子系へのエネルギー移行機構 "superheating" の説明は不明確であるが、高速重イオンの飛跡にそってある領域が melt 状態になり、蒸発するモデルである。TS モデルによる蒸発量の計算値はスパッタリング率の実験値よりはるかに小さく^[32]、TS モデルも適切とは言えない。第3は、格子と結合した自己捕獲励起状態 (self-trapped excited states coupled with lattice: STX^[33-39]) モデル、すなわち STX を構成する electron-hole (e-h) pair の無輻射再結合 (non-radiative decay) により原子が運動エネルギーを得る。このエネルギーはバンドギャップ程度であり、電子励起状態からの STX 生成効率の議論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。我々は 16 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、予想通り、電子的阻止能 $= 10$ 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相関を得た^[15,29]ものの、 $E_g < 3$ eV の場合、前述の予想と逆の傾向が見られ、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映しているためと考えられる。電子励起効果においては物質依存性が強く、さらなる実験が望まれる。

本稿では、SiC ($E_g = 2.86$ eV)^[40]、及び KBr ($E_g = 7.4$ eV)^[41] の電子励起スパッタリング率、イオン照射による結晶構造の乱れ (disordering) について報告し、電子励起スパッタリング率と disordering との相関を議論する^[29]。炭化物の電子励起スパッタリングの報告例がない事、アルカリハライドの化学量論的電子励起スパッタリングに関して、LiF^[42] 以外にデータがない事を理由として上記試料を選んだ。高速重イオン照射の結果を低エネルギーイオン照射 (弾性衝突効果が支配的) の結果と比較し、高速重イオン照射効果は電子励起によることを示す。さらに、高密度電離状態が中性化するまでの短い時間中のクーロン斥力 (Coulomb Repulsion: CR) による微小原子変位 (格子振動振幅程度) と高電子励起状態との結合モデル (highly excited state coupled with lattice: h-ESCL or equivalent to multi STX or bandgap scheme) を用いて、電子系から原子系へのエネルギー移行機構を議論する。

六方晶 SiC (厚さ 0.2 mm) および面心立方 KBr 単結晶を厚さ 1 mm 程度に劈開した試料に室温にて高エネルギー Xe, Ni, Ar, Cl イオンを照射して炭素薄膜 (100 nm) に集積したスパッタ原子を 1.5–1.8 MeV He⁺ ラザフォード後方散乱法 (RBS) により分析するとともに (炭素薄膜集積法^[27])、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) 法によりイオン照射による結晶格子不整 (disordering) を求めた。

[H31-1]

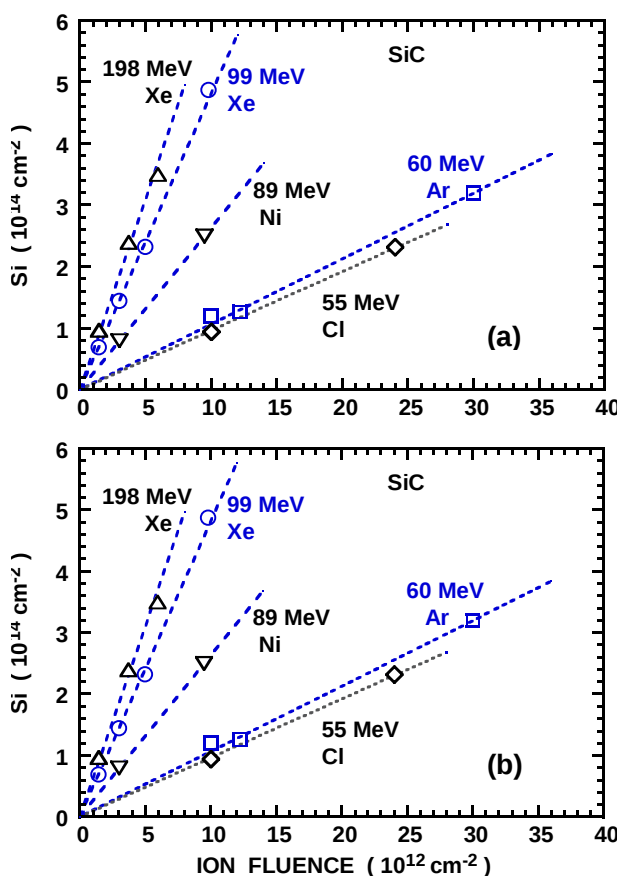


Figure 2 (a) Areal density of Si (10^{14} cm^{-2}) collected in C-foil sputtered from SiC, (b) XRD intensity of SiC vs ion fluence (10^{12} cm^{-2}) for 198 MeV Xe (Δ), 99 MeV Xe ($\circ$), 89 MeV Ni (∇), 60 MeV Ar ($\square$) and 55 MeV Cl ($\diamond$) ions with the equilibrium charge. An estimated error of the areal density and XRD intensity is 10 %.

炭素薄膜透過中にイオンは平衡電荷に達していると考えられる。炭素薄膜透過中のエネルギー損失の計算値は約 2 MeV (200 MeV Xe)、1 MeV (100 MeV Xe, 90 MeV Ni)、0.5 MeV (60 MeV Ar, 55 MeV Cl) である。チャネリング効果は意図していないが、試料が単結晶のためその影響を評価すると、100 MeV Xe イオンの場合、チャネリングの臨界角は 0.32° (SiC, $\langle 001 \rangle$ 軸方向の原子間距離 $d=0.504 \text{ nm}$)、 0.65° ($\langle 001 \rangle$ 軸方向の原子間距離 $d=0.33 \text{ nm}$) となるのに対し、イオンビームの発散角は約 0.5° とチャネリング臨界角と同程度あり、チャネリング効果の影響は小さい。

SiC からスパッタされた Si 収量のイオン照射量依存性をそれぞれ Fig. 2(a) に示す。KBr からスパッタされた Br 収量も同様な結果で、いずれもスパッタ収量がイオン照射量に比例し、照射領域のオーバーラップ効果の影響が小さいことがわかる。比例関係の傾きと炭素薄膜中への Si, Br の集積効率各 0.48^[43], 0.4 を用いてスパッタリング率 (原子数/イオン) を求め、試料の照射領域と未照射領域の RBS スペクトルに差異が見られないことから化学量論的スパッタリングを仮定して全スパッタリング率を得た結果を

Table 1 Electronic (S_e), nuclear (S_n) stopping powers (keV/nm) near surface of SiC and KBr, and projected range (R_p in μm) for 198 MeV ^{136}Xe , 99 MeV ^{136}Xe , 89 MeV ^{58}Ni , 60 MeV Ar^{+7} and 55 MeV Cl^{+7} ions calculated using TRIM1997^[44] and sputtering yield Y (per ion) of SiC and KBr. S_e^{av} (keV/nm) is the electronic stopping power averaged over the depth of d_{XP} (μm) relevant to XRD and Y_D (10^{-12}cm^2) the XRD intensity degradation.

Ions	S_e (keV/nm)	S_n	R_p (μm)	Y	$S_e^{\text{av}}(d_{\text{XP}})$ (10^{-12}cm^2)	Y_D (10^{-12}cm^2)
SiC						
198 MeV Xe	20.74	0.0735	15.3	258	17.62(10.5)	0.41
99 MeV Xe	17.2	0.129	10.2	200	13.53(6.5)	0.29
89 MeV Ni	11.35	0.0207	10.3	110	9.91 (8.5)	0.145
60 MeV Ar	6.4	0.00924	10.5	44.4	5.97(9.2)	0.052
55 MeV Cl	6.1	0.00794	10.1	40.0		
KBr						
198 MeV Xe	12.38	0.0508	27	713	11.63(8)	2.35
99 MeV Xe	9.7	0.089	18.3	500	8.5(8)	1.3
89 MeV Ni	6.81	0.014	18.3	113	6.64(8)	0.64
55 MeV Cl	3.65	0.0053	17.9	30		

Table 1 に示す。得られたスパッタリング率は弾性衝突カスケードに基づく計算値 (2 keV Ar, 核的阻止能 $=0.62 \text{ keV/nm}$, 入射角 20° からの推定値 ^{1[45]}を用い、核的阻止能に比例すると仮定して算出) より Si, Br と 10^3 倍大きく、電子励起効果が支配的であることがわかる。Fig. 1(b)に見られるように、X 線回強度 (002 回折角 $2\theta \sim 35.5^\circ$ (Si), $\sim 27^\circ$ (Br)) が照射量に比例して減少する。単位照射量当たりの X 線回強度減少率 (Y_D) を Table 1 に示す。電子励起スパッタリングに寄与する深さは 100 nm 以下と推定され ^{1[4]}、後述するように、表面近傍での電子的阻止能が良い指標となる。しかし、X 線の透過距離は 10 μm 以上であり、X 線回折強度減少率の電子的阻止能依存性を議論するためには X 線の透過距離を考慮する必要がある。SiC, KBr 中の Cu-K α X 線 (波長 0.154 nm) の透過距離 (X 線強度が約 1/3 に減少) はそれぞれ $\ell=69, 34 \mu\text{m}$ ^[46]、従って、この距離に相当する深さ各 $\ell \sin \theta = 21, 8 \mu\text{m}$ を得る。ここで、 θ は回折角の 1/2 である。電子的阻止能を S_e として、 $(S_e(d_{\text{XP}})/S_e(\text{surface}))\exp(-2 d_{\text{XP}} / \ell \sin \theta)$ が 20% 以下となる深さを d_{XP} とする。後述するように、 Y_D は電子的阻止能に超線形的に依存する。従って、深さ d_{XP} での X 線の寄与は 20 % よりかなり小さくなる。表面から d_{XP} までの S_e との平均値を S_e^{av} とし、 d_{XP} 、 S_e^{av} を Table 1 に示す。電子励起スパッタリング率 Y 、X 線回強度減少率 Y_D の電子的阻止能依存性は S_e のべき乗に比例し、SiC に対し $Y=(1.86 S_e)^{1.53}$, $Y_D=(0.0287 S_e)^{1.73}$, $Y_D=(0.037 S_e^{\text{av}})^{1.97}$ 、KBr に対し $Y=(0.77 S_e)^{3.0}$, $Y_D=(0.118 S_e)^{2.2}$, $Y_D=(0.127 S_e^{\text{av}})^{2.4}$ と、 Y と Y_D のべき乗指数として類似の値が得られており、スパッタリングと結晶格子不整が同じ機構によると言える。 Y_D の指数が Y の指数よりいくらか大きい、この違いは、電子励起スパッタリングは大

[H31-1]

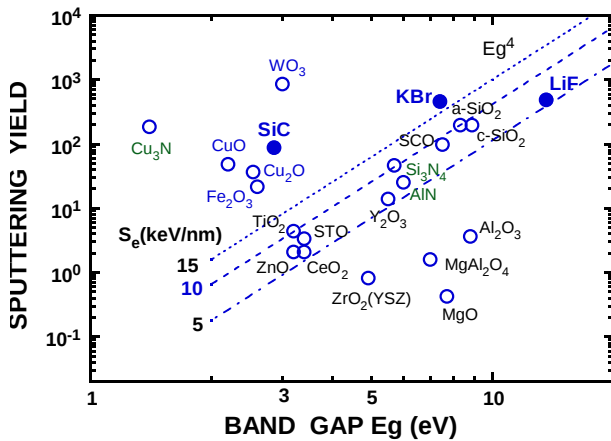


Figure 3 Sputtering yields at $S_e=10$ keV/nm vs bandgap, E_g (eV) for SiC and KBr (●), other data^[40] and LiF (●)^[29]. E_g dependence of the upper limit of the sputtering yields at $S_e=10$ keV/nm is indicated by dash line for $E_g > 3$ eV. Similarly, E_g dependence is shown for $S_e = 15$ keV/nm (dot line) and 5 keV/nm (dot-dash line).

きな原子変位に起因するのに対し、格子不整には小さな原子変位を含むことによると考えられ、 WO_3 薄膜にも類似の傾向が見られた^[13]。KBr の Y_D が SiC の Y_D より大きいことなど、 Y , Y_D のべき指数の物質依存性の要因は今後の検討課題である。

電子励起スパッタリング率の代表的な値として $Y(S_e = 10 \text{ keV/nm})$ とバンドギャップ E_g との相関を Fig. 3 に示す。本研究で得られた値は $Y=88$ (SiC)、 $Y=457$ (KBr) である。これまでに得られた結果^[15] とともに LiF の結果^[28]、 $Y=480$ (垂直入射、Li+F 全収量)、 $E_g = 13.6 \text{ eV}$ ^[41] を示す。KBr と LiF の Y は同程度で E_g 依存性が弱い。この理由として LiF で見られた非等方性の物質依存性、LiF の場合、スパッタ原子コレクターの集積効率を 1 としていることが考えられる。SiC の収率はこれまでの酸化物、窒化物の結果に基づく収率の上限値 (Fig. 3 の点線で示した E_g 依存性) より大きい。 $E_g < 3 \text{ eV}$ なので e-h 生成率の影響が大きい領域に分類される。 E_g がほぼ同じにもかかわらず、 MgO 、 Al_2O_3 の収率が SiO_2 よりはるかに小さいのは STX の存在・非存在によって説明される^[36]。弾性定数が小さい場合のみ STX が存在しうること^[36]を考慮すると、 ZrO_2 ^[47]、 $MgAl_2O_4$ ^[48] も弾性定数が大きいことから STX の非存在即ちスパッタリング収率が小さいと予想される。

高密度電離時には速やかに中性化すると考えられるが、非常に短い間 ($\sim fs$)、Coulomb repulsion (CR) が適用できる。単純な 2 イオン間 CR^[49]によれば Si^+-C^+ 、 K^+-Br^+ 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 $\sim 6, 9 \text{ fs}$ と見積もられ、この微小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 electron-hole pair は非光放出 (non radiative-decay: nRD) によって再結合して格子系へエネルギーを与え、原子変位を生成す

る。原子変位の大小に従って、電子励起スパッタリング、disordering、phonon 生成に至る。KBr の場合、室温付近での nRD の分岐比は 1 に近い^[50]。また、bi-STX (multi-STX の形態のひとつ) の nRD による欠陥生成率が STX よりも大きいことが議論され、電子励起効果の電子の阻止能依存性が超線形になることのひとつの要因と考えられる。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物質依存性、定量議論が今後の課題である。

2.3 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

我々の研究グループでは、優れた高温耐性や高強度を誇り構造材料として利用されている Ni 基金属間化合物に重イオン照射を施すことにより、結晶構造から非平衡相であるアモルファス状態に変態し、それに伴う表面の硬度制御による材料改質への応用の可能性を見出した。その中で Ni 基合金でも異なる合金組成である Nb や Ta と Ti の合金ではアモルファス化の有無と合金硬さの変化に大きな違いが見られた^[51,52]が、その違いの原因については解明できていない。そこで、2019 年度は金属間化合物の中でもバルクでのアモルファス合金の作成が容易で広い過冷却液体領域を有する Zr 基合金^[53]の結晶材に対する重イオン照射効果について各種の照射条件での結晶相及び微細構造の変化や、アモルファス化において重要な要因の一つと考えられる空孔型欠陥の挙動について検討を始めた。本稿では金属間化合物である $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金の照射によるアモルファス化と硬さとの相関について考察を行った結果について報告する。

Ar ガス雰囲気中でのアーク溶解によって作成した直径 8mm ϕ の棒状 Zr-Cu-Al 合金を約 0.5mm 厚のディスク状に切り出し、真空中にて 773K で均質化熱処理を行った。この合金を X 線回折 (XRD) 測定にて結晶性と結晶構造を確認した上で、 200MeV の Au および Xe イオン照射を室温で 1×10^{14} から $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ の照射を行った。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) およびマイクロビッカース硬度測定を行った。

Fig. 4 の GIXD 測定結果より未照射での $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金の構造は主に正方晶系 Zr_2Cu と斜方晶系 Zr_7Cu_{10} の複相組織である。いずれの照射でも各結晶相のピーク強度は照射によって低下し、大きく結晶相が乱れている一方、ブロードなプロファイルが出現していることから乱れた結晶相がアモルファス化していることがわかる。また、同じ 200 MeV のイオンでも Au イオンと Xe イオンでの各結晶相の変化過程が異なり、Au イオンの照射では $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ の照射で Zr_2Cu のピークが完全に消失し、 Zr_7Cu_{10} 相ではピーク強度は減少したものの消失はせずピーク位置が低角側へシフトした。一方 Xe イオン照射では、同じ $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ の照射量では Zr_2Cu および Zr_7Cu_{10} 共にピーク強度は減少するものの完全には

[H31-1]

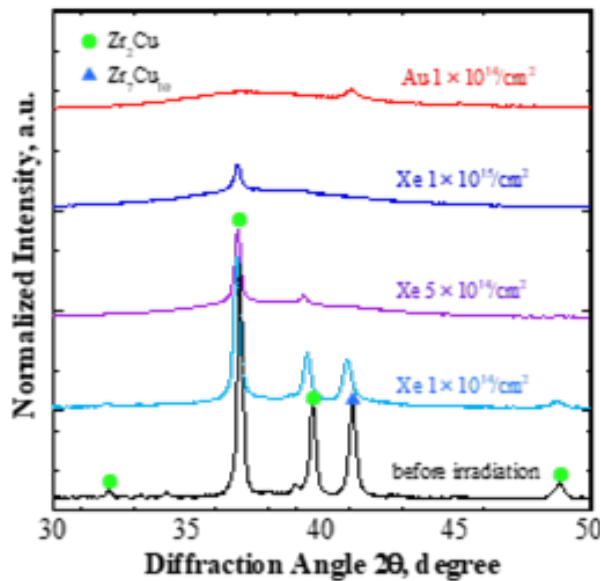


Figure 4 GIXD profiles of $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ inter-metallic alloy for 200 MeV Au and Xe ion irradiation.

消失せず、いずれのピークも低角側へのシフトが確認できる。低角へのピーク移動は格子面間隔の膨張が起こったことを意味しており、いずれの照射でも結晶相の乱れは格子膨張を引き起こしているものの、イオン種によりその起こりやすさが異なることがわかった。次に Fig. 5 に Xe イオン照射した合金のマイクロビッカース硬さの変化を照射量の関数として示す。Au イオン照射の場合も含め、照射によって元の硬さに対して軟化していることがわかった。これらの2つのイオン照射効果を比較すると、Xe イオンではほとんど変化のない $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ の照射量でも Au イオン照射では大きく硬度が低下し、Au イオンの方が低照射量でも大きく強度に影響する照射効果を起こしている。

これらの結果を GIXD と比較して考察する。第一に、Au イオン照射では $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 照射ですでに大きく結晶が乱れており Xe イオンでは同じ照射量で結晶相がまだ残っている。このようなイオン種依存性は入射イオン当たりの損傷形態が異なるためであると考えられるが、同じアモルファス合金においてアモルファス状態が保持されつつ硬さが変化する場合があります [54-56]、アモルファス化してもさらに照射でその性質が異なる変化が進む可能性も考えられるため、今回の評価のみではこれ以上その違いを定性的に議論することはできない。次に、乱れた結晶相が Au イオン照射では主に Zr_2Cu であるのに対し、Xe イオンでは $\text{Zr}_7\text{Cu}_{10}$ の方が先に乱れる傾向を示しており、硬度低下にはアモルファス化の量、もしくは結晶相のうち Zr_2Cu の乱れが優先的に影響するか、いずれかであると考えられるが、現時点ではこれらの結晶相ドメインの定量比率を評価することができていないことから、いずれが主要な要因であるかは特定できていない。今後の実験と考察により主要因がいずれであるか解明したい。

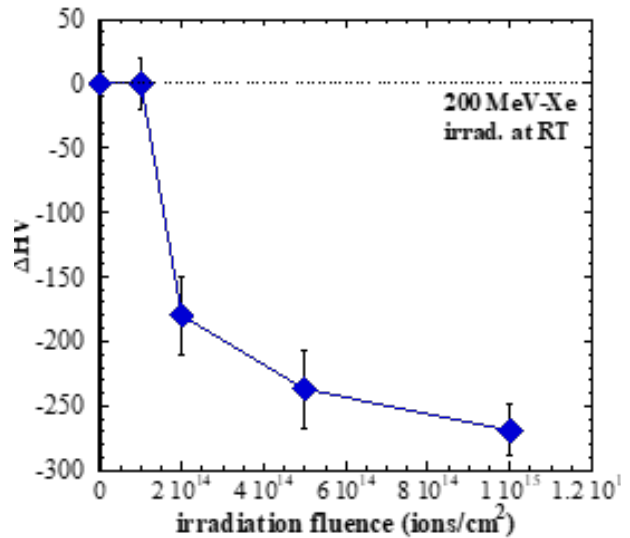


Figure 5 Change in micro Vickers hardness by 200 MeV Xe ion irradiation.

2.4 高速重イオン照射によるナノ粒子の楕円変形

金属ナノ粒子を分散させた酸化物などの固体に対して高速重イオン照射を行うと、ナノ粒子がビーム方向に伸びて楕円化する現象が知られて久しい。この現象は固体中に埋め込まれたナノ粒子だけに起こり、固体表面に形成された（埋め込まれていない）ナノ粒子では起こらないため、変形への媒質の重要性が示唆されている [57]。現象の発見当時、固体中に金属ナノ粒子を形成する方法として、高濃度の低エネルギー（数十～数百 keV）イオン注入が用いられたため、イオン注入過程で結晶性の媒質が非晶質化してしまう問題があった。

イオン注入以外の方法で結晶中にナノ粒子を形成しても、ナノ粒子の楕円化を誘起させるための高速重イオン照射により媒質が非晶質化してしまう。このような事情から、これまでの研究は媒質として非晶質 SiO_2 を用いたものが大半で、これ以外の媒質は、少数だが LiNbO_3 （イオン注入で非晶質化したもの）、非晶質 Si_3N_4 、非晶質 Si 、結晶性 AlN などに限られた。さらに最近まで楕円化のメカニズムにイオンハンマリング効果が関与していると考えられていた。ハンマリングは非晶質材でのみ起こ

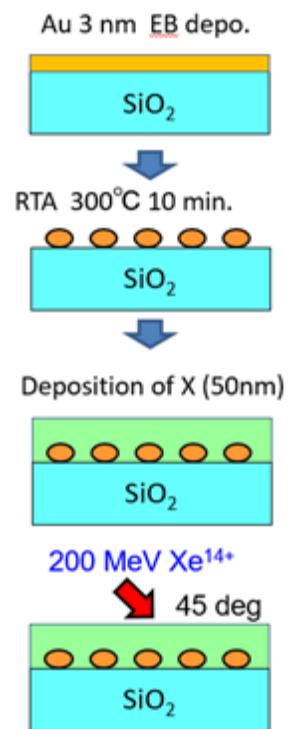


Figure 6 Schematically depicted Au nanoparticles embedded in deposited matrix X.

[H31-1]

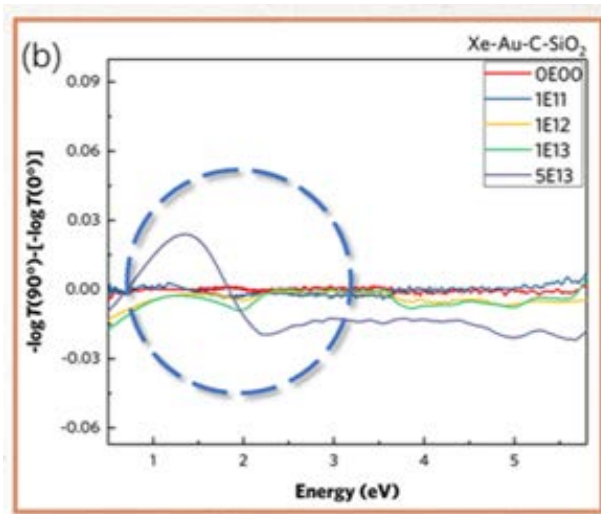


Figure 7 Difference spectra of linearly polarized optical absorption between the polarization angle of 0 deg. and of 90 deg.

ると信じられているため、少数の例外を除けば、媒質はほぼ非晶質であった。

我々はこれまで、まず非晶質 SiO_2 基板上に厚さ 3 nm の Au 薄膜を電子ビーム蒸着法で堆積して形成した後、急速熱処理を行って Au 薄膜を分裂させ、さらにその上に SiO_2 膜を堆積することにより、 SiO_2 中に埋め込まれた Au ナノ粒子を作製してきた (Fig. 6) [58]。この方法で形成されたナノ粒子はいわゆるパンケーキ型の回転楕円体で、長軸がおおよそ 20 nm 程度あった。本研究は、この最後の過程で Au ナノ粒子を覆うために堆積させる物質を SiO_2 以外のものに変え、高速重イオン照射を行うことにより、ナノ粒子楕円化の被覆物質依存性を評価することを目論む。この方法だと Au ナノ粒子のサイズは、 SiO_2 基板上に堆積させた Au 膜が熱処理でナノ粒子に分裂する過程、つまり Au と SiO_2 の表面エネルギーなどで決まり、被覆媒質を変えてもナノ粒子のサイズは変化せず、ナノ粒子の初期サイズ依存性を考慮せずに楕円化の効率が評価可能となる。

2019 年度は、ナノ粒子上に非晶質カーボンを厚さ 50 nm 堆積させた試料に対し、200 MeV Xe^{14+} イオンを入射角 45 度で照射した。比較のため、QST 高崎で 4 MeV C_{60}^{+} イオン照射を行った。ナノ粒子の楕円化は偏光吸収の偏光角度依存性と透過電子顕微鏡観察から評価した。Fig. 7 に楕円化で伸びた方向に平行な直線偏光で測定した光吸収スペクトルと垂直な場合の差を示す。照射量 5×10^{13} ions/cm² で明瞭な分散型の信号が観測され、ナノ粒子の楕円化が示唆される。ただし、媒質が SiO_2 の場合に比べて、楕円化信号は非常に小さかった。透過電子顕微鏡観察からも楕円化の証拠は得られた。

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 CeO_2 ", *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 WO_3 films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B409, 272, 2017

[14] N. Matsunami et. al., "Effective depth of electronic sputtering of WO_3 films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B460, 185-188, 2019.

[15] N. Matsunami, et. al., "Electronic excitation effects on Fe_2O_3 films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B435, 142, 2018

[16] N. Matsunami, et. al., "Ion irradiation effects on WNxOy thin films", *Nucl. Instrum. Meth.* B435, 146, 2018

[17] S. Yoshioka, et al., "X-ray absorption near edge structure and first-principles spectral investigations of cationic disorder in MgAl_2O_4 induced by swift heavy ions", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 4962, 2018

[18] T. Kitayama, et. al., "Temperature of thermal spikes in amorphous silicon nitride films produced by 1.11 MeV C_{60}^{3+} impacts", *Nucl. Instrum. Meth.* B 354, 183, 2015

[19] T. Kitayama, et. al., "Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C_{60} ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B356-357, 22, 2015

[20] K. Nakajima, et. al., "Tracing temperature in a nanometer size region in a picosecond time period", *Scientific Reports* 5, 13363, 2015

[21] T. Kitayama, et. al., "Sputtering of amorphous silicon nitride irradiated with energetic C_{60} ions: Preferential sputtering and synergy effect between electronic and collisional sputtering", *Nucl. Instrum. Meth.* B365, 490, 2015

[22] H. Kokabu, et. al., "Measurement of local temperature around the impact points of fast ions under grazing incidence", *Nucl. Instr. and Methods* B460, 34, 2019

[23] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, "Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in

[H31-1]

- Solids”, *J. Appl. Phys.* 56, 3645-3652, 1965.
- [24] M. D. Rogers, “Ejection of Uranium Atoms from Sintered UO_2 ”, *J. Nucl. Mater.* 22, 103-105, 1967
- [25] W. L. Brown et. al., “Sputtering of Ice by MeV Light Ions”, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1027-1030, 1978.
- [26] M. Toulemonde, et. al., “Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties”, *Nucl. Instru. Meth. B* 91, 108-123, 1994.
- [27] N. Matsunami et. al., “Electronic excitation induced sputtering of insulating and semiconducting oxides by high energy heavy ions”, *Nucl. Instru. Meth. B* 209, 288-293, 2003.
- [28] W. Assmann, et. al., “Charge-state related effects in sputtering of LiF by swift heavy ions”, *Nucl. Instru. Meth. B* 392, 94-101, 2017.
- [29] N. Matsunami et. al., “Electronic sputtering of SiC and KBr by high energy ions”, *Nucl. Instru. Meth. B* (2020 in press).
- [30] N. Matsunami et. al. “A multi-exciton model for the electronic sputtering of oxides”, *Nucl. Instru. Meth. B* 230, 507-511, 2005.
- [31] M. Toulemonde et. al., “Jetlike Component in Sputtering of LiF Induced by Swift Heavy Ions”, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 057602(4pp), 2002.
- [32] N. Matsunami et. al., “Electronic sputtering of nitrides by high-energy ions”, *Nucl. Instru. Meth. B* 256, 333-336, 2007.
- [33] N. Itoh, “Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides”, *Ad. Phys.* 31, 491-551, 1982
- [34] W. L. Brown et. al., “Sputtering of Ices by High Energy Particle Impact”, *Nucl. Instru. Meth. B* 14, 392-402, 1986.
- [35] K. S. Song, R. T. Williams, “Self-Trapped Excitons”, Second Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [36] P. Martin et. al., “Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals”, *Phys. Rev.* 55, 5799-5809, 1997.
- [37] N. Itoh, A. M. Stoneham, “Excitonic model of track registration of energetic heavy ions in insulators”, *Nucl. Instru. Meth. B* 146, 362-366, 1998.
- [38] N. Itoh, A. M. Stoneham, “Materials Modification by Electronic Excitation”, Cambridge University Press, 2001.
- [39] D. M. Duffy, S. L. Daraszewicz, J. Mulroue, “Modelling the effects of electronic excitations in ionic-covalent materials”, *Nucl. Instru. Meth. B* 277, 21-27, 2012.
- [40] W. Martienssen, H. Warlimont (Eds.), “Handbook of Condensed Matter and Materials Data”, Springer, Berlin, 2005.
- [41] J. T. Devreese et. al., “A Resonance of the Electronic Polaron Appearing in the Optical Absorption of Alkali Halides”, *Solid State Commu.* 11, 673-678, 1972.
- [42] M. Toulemonde et. al., “Electronic sputtering of LiF, CaF_2 , LaF_3 and UF_4 with 197 MeV Au ions: Is the stoichiometry of atoms emission observed?”, *Nucl. Instru. Meth. B* 406, 501-506, 2017.
- [43] N. Matsunami et. al., “Electronic sputtering of oxides by high energy heavy ion impact”, *Nucl. Instru. Meth. B* 193, 830-834, 2002.
- [44] J. F. Ziegler, et. al., “The Stopping and Range of Ions in Solids”, Pergamon Press, New York, 1985.
- [45] J. Pezoldt et. al., “Sputtering effects in hexagonal silicon carbide”, *Mat. Sci. Eng.* B29, 94-98, 1995.
- [46] E. Storm, H. I. Israel, “Photon Cross Section from 1 keV to 100 MeV for Elements $Z=1$ to $Z=100$ ”, *Nucl. Data Tables A* 7, 565-681, 1970.
- [47] H. M. Kandil, J. D. Greiner, J. F. Smith, “Single-Crystal Elastic Constants of Ytria-Stabilized Zirconia in the Range 20 ° to 700 °C”, *J. Am. Ceramic Soc.* 67, 341-346, 1984.
- [48] A. Yoneda, “Pressure Derivatives of Elastic Constants of Single Crystal MgO and MgAl_2O_4 ”, *J. Phys. Earth*, 38, 19-55, 1990.
- [49] D. S. Gemmell, “Determining the Stereochemical Structures of Molecular Ions by “Coulomb-Explosion” Technique with Fast (MeV) Molecular Ion Beams”, *Chem. Rev.* 80, 301-311, 1980.
- [50] K. Tanimura, “Electronic structure of the relaxed exciton trapped by an alkali impurity in KBr”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11, 3835-3845, 1978.
- [51] M. Ochi et al., “Effect of elastic collisions and electronic excitation on lattice structure of NiTi bulk intermetallic compound irradiated with energetic ions”, *Nucl. Instrum. Meth. B* 427, 14, 2018
- [52] H. Kojima et al., “Ion Species/Energy Dependence of Irradiation-Induced Lattice Structure Transformation and Surface Hardness of Ni_3Nb and Ni_3Ta Intermetallic Compounds”, *Mat. Trans.* 58, 739, 2017
- [53] A. Inoue, “Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys”, *Acta. Mater.* 48, 279, 2000
- [54] N. Onodera et al., “Local structure and hardness change of $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ bulk glassy alloy after heavy ion irradiation”, *Nucl. Instrum. Meth. B* 282, 1, 2012
- [55] N. Onodera et al., “Positron annihilation study of free volume in electron irradiated $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ bulk glassy alloy: Effects of thermal relaxation before irradiation”, *J. Phys. Conf. Ser.* 443, 012022, 2013
- [56] Y. Fukumoto et al., “Behavior of free volume in ZrCuAl bulk metallic glass after irradiation”, *J. Phys. Conf. Ser.* 225, 012010, 2010
- [57] S. Roorda, et al., “Aligned Gold Nanorods in Silica Made by Ion Irradiation of Core-Shell Colloidal Particles”, *Adv. Mater.* 16, 235, 2004
- [58] H. Amekura et al., “ C_{60} ions of 1 MeV are slow but elongate nanoparticles like swift heavy ions of hundreds MeV”, *Scientific Reports* 9, 14980, 2019