

[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^{C)}, 金野泰幸^{D)}, 岩瀬彰宏^{D,H)}, 和田 武^{I)}, 加藤秀実^{I)}, 吉岡 聡^{F)}, 木村健二^{G)}, 笹 公和^{J)}, 椎名陽子^{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)}, 左高正雄^{J)}, 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^{C)}, Yasuyuki Kaneno^{D)}, Akihiro Iwase^{D,H)}, Takeshi Wada^{I)}, Hidemi Katoh^{I)}, Satoru Yoshioka^{F)}, Kenji Kimura^{G)}, Kimikazu Sasa^{J)}, Yoko Shiina^{K)}, Kiyoshi Kawatsura^{L)}, Ken-ichiro Komaki^{M)}, Hiromi Shibata^{N)}, Makoto Matsuda^{O)}, Norito Ishikawa^{O)}, Masao Sataka^{J)}, Satoru Okayasu^{O)}, Katsumi Takahiro^{P)}, Akihiro Matsubara^{O)}, Sadaaki Furuta^{Q)}

A) Department of Nuclear Engineering, Kyoto University

B) Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

C) Faculty of Science and Technology, Meijo 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) The Wakasa Wan Energy Research Center

I) Institute for Materials Research, Tohoku University

J) Tandem Accelerator Complex, University of Tsukuba

K) Department of Physics, Rikkyo University

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 secondary electron yields for cluster projectile ions, by measuring lattice disordering and electronic sputtering of WO_3 thin films with high-energy heavy ion irradiation, by observing local structure and hardness change for NiZr alloy with heavy-ion irradiation, as well as by observing a shape elongation of Au nanoparticles embedded in SiO_2 substrates with coverage of ITO ($\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_z$, $x \sim 0.1$) and NiO after energetic heavy ion irradiation.

Keyword: swift heavy ion, heavy-ion irradiation, charge-state distribution, charge-state effect, WO_3 films, lattice disordering, electronic sputtering, compound alloy, local structure, amorphous, nanoparticle 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二次電子や二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、標的の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、衝突による二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、固体中での二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二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発展とコンポジット電子収量におけるクラスター効果を、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、WO₃ 薄膜物性改質の入射イオン電荷効果、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発展

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^[3-6]。医療照射に应用される炭素イオンの電荷分布発展を報告する。

12 MeV C^{1,3,4,5,6+} イオンビームの膜厚 1~7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 炭素薄膜透過後の出射電荷分布平均値の測定結果を Fig. 1 に示す。膜厚の増加とともに平均電荷が平衡に達すること、入射価数が +1,3,4 のとき +5, +6 価入射の場合と平衡に達する様子が異なることがわかる。

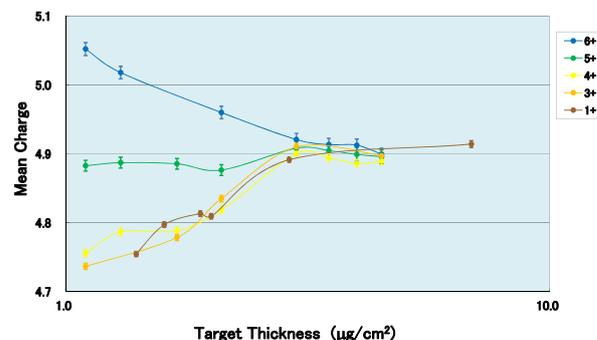


Figure 1. Evolution of mean charge-state for 12 MeV C^{1,3,4,5,6+} ions after C-foil penetration.

[H31-1]

2.2 コンボイ電子収量におけるクラスター効果

複数の原子より構成される分子（等核分子の場合クラスターと称される）を加速したイオンビーム、特にボーア速度より高速な分子ビームによる固体照射によって誘起される様々な物理現象は、単純に原子を別々に入射した場合とは異なる。これは、複数の原子が時間的、空間的に近接して存在するためにおこる効果であり、総じてクラスター効果と呼ばれる。特に高速クラスター照射における特異性の一つとして、二次電子放出量の抑制があげられる^[23]。2原子分子を照射した際の抑制効果は単原子入射と比較して、50%程度になることが知られている。このような分子照射に対する、固体内電子の応答における特異性を理解することは、高速クラスタービーム利用法の開発にあたって、非常に重要である。

本研究では高速クラスターにより誘起される固体内電子の応答を研究するため、コンボイ電子およびコスタークロニッヒ遷移にともなうオージェ電子の測定を行ってきた。中でも、入射分子当たりのコンボイ電子の収量はクラスター構成原子数の2乗に比例するという強いクラスター効果を持つことが判明し、その効果は非常に厚い膜厚（ $\sim 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）でも現れ、通常の近接効果では説明できない新しいクラスター効果の可能性が示されている^[2]。

コンボイ電子収量におけるクラスター効果が表れる限界の膜厚を決めるため、 C^+ および C_2^+ を入射した場合の種々の膜厚に対する単原子あたりのコンボイ電子収量を測定した（Fig. 2）。コンボイ電子収量におけるクラスター効果は $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の膜厚において、消滅することが分かった。今後、この限界値が何に起因するのかを、種々のビームに対して同様な実験を行うことにより、明らかにしていく。

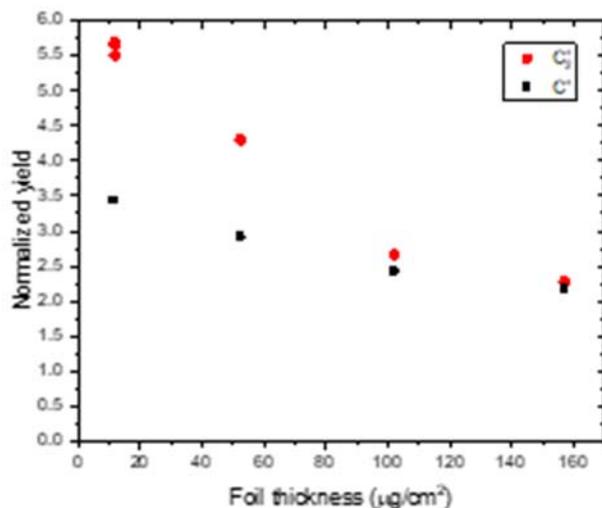


Figure 2. Convoy electron yield in C-C collisions, normalized to single atom projection.

2.3 WO_3 薄膜物性改質の入射イオン電荷効果

絶縁性及び半導体固体において、高エネルギーイオン照射に伴う電子励起効果によるトラック形成が観測され、さらに種々の固体において電子励起によ

るスパッタリング、 WO_3 多結晶薄膜の格子不整^[13]が報告されている。平衡電荷入射の場合、電子励起スパッタリング率(Y_{sp})は電子的阻止能(S_e)のべき乗に従い ($Y_{\text{sp}} \propto S_e^n, 1 \leq n \leq 4.6$)、電子励起スパッタリング率は弾性衝突スパッタリング率と比較して $10 \sim 10^3$ 倍大きい。入射イオン電荷 (Q_0) が平衡電荷 (Q_{eq}) より小さい場合、電子励起スパッタリング率は平衡電荷入射の収率より小さい^[24,25] (入射電荷効果)。入射電荷効果はトラック形成^[26-28]、格子不整^[13]においても報告されている。電子的阻止能はイオンの電荷に依存するので、電子励起効果もイオンの電荷に依存するとして入射電荷効果は定性的に理解できが、入射電荷効果の定量評価はまだ十分になされていない。本研究では、 WO_3 薄膜の格子不整、電子励起スパッタリング率に対する入射イオン電荷効果を定量評価し、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を議論する。電子励起効果の基礎的解明は高速重イオンによる非金属材料の物性改質への応用に重要である

RF マグネトロンスパッタ法で MgO 基板上に W を堆積した後、空气中酸化 (520°C , 1-80 hr) により WO_3 薄膜を作成した^[13,14]。未照射及び 90 MeV Ni イオン照射した WO_3 薄膜試料を X 線回折 (XRD, $\text{Cu-K}\alpha$) 測定すると、イオン照射による格子不整に起因する XRD 強度の減少がみられ、減少度が入射イオン電荷に依存する (入射イオン電荷効果)^[13]。Fig. 3 に示すように、平衡電荷入射の場合の格子不整率 (Y_{XRD})、スパッタリング率 (Y_{sp}) の電子的阻止能依存性は S_e のべき乗に従う。また Fig. 4 に示すように、 S_e は電荷 (Q) のべき乗に従う ($S_e \sim Q^k$)。入射電荷効果を評価するために相対収率 (RY)、すなわち非平衡電荷入射の場合の収率 (スパッタリング率等) と平衡電荷入射の場合の収率との比を導入する。平衡電荷入射の場合、電子励起効果が電子的阻止能 (S_e) の n 乗に比例することを考慮し、RY は深さ x の関数として次式を用いる。^[13,14]

$$RY = \frac{1}{x} \int^x \left[\frac{S_e(Q_m(x))}{S_{eq}} \right]^n dx, \quad S_{eq} = S_e(Q_{eq}).$$

定数 B により $S_e = BQ_m^k$ と表される場合、

$$RY = \frac{1}{x} \int^x \left[\frac{Q_m}{Q_{eq}} \right]^{nk} dx.$$

また、 $x=0$ での極限は、

$$RY(x=0) = \left(\frac{S_e(Q_0)}{S_{eq}} \right)^n = \left(\frac{Q_0}{Q_{eq}} \right)^{nk}.$$

90 MeV Ni^{10} ($k=1, L=4.8 \text{ nm}$, 1 電子損失に相当) で照射した WO_3 薄膜の XRD 強度相対収率を Fig. 5 に示す。ここで、 WO_3 中での電荷展開実験値の報告はないので、飽和曲線近似

$$Q_m = Q_0 + (Q_{eq} - Q_0)(1 - \exp(-x/L)),$$

により平均電荷を計算し、特徴的な L は電子損失、捕獲断面積から推定した値を用いて相対収率 (RY) を計算した。モデル計算が実験値を 20% の精度で再現することがわかる。パラメーター n に関して、

[H31-1]

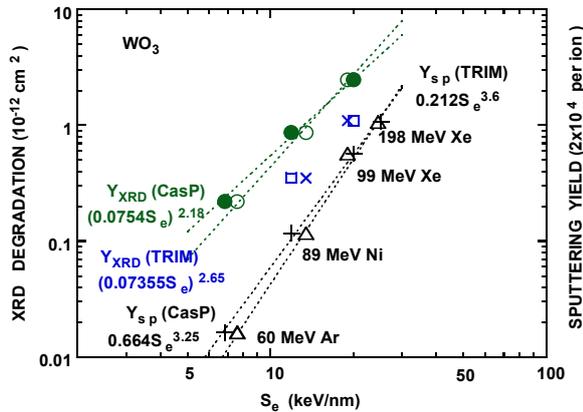


Figure 3. XRD intensity degradation of the diffraction angle of $\sim 48^\circ$ (o, ●), 23° (x, □) and the electronic sputtering yields (Δ, +) as a function of electronic stopping power S_e , which are calculated by TRIM 1997 [30] (o, x, Δ) and CasP [29] (●, □, +).

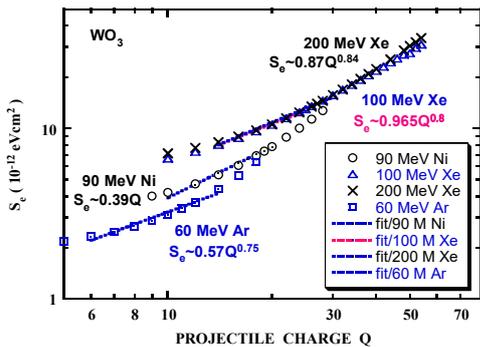


Figure 4. Electronic stopping power (S_e) as a function of incident ion charge Q for WO_3 calculated by CasP [29] for 200 MeV Xe, 100 MeV Xe, 90 MeV Ni and 60 MeV Ar. Power-law fits are also shown with $Q=14$ to 30 (200 MeV Xe), $Q=14$ to 25 (100 MeV Xe), $Q=10$ to 20 (90 MeV Ni) and $Q=6$ to 14 (60 MeV Ar).

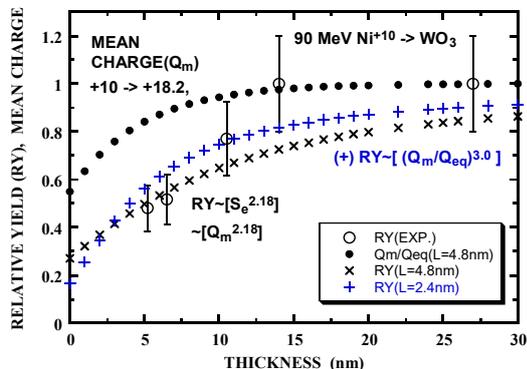


Figure 5. Thickness dependence of relative yield of XRD degradation of WO_3 films irradiated by 90 MeV Ni^{10+} . Open circles; experiments, closed circles; mean-charge evolution calculated with $L=4.8 \text{ nm}$, $Q_o=10$, $Q_{eq}=18.2$, x and +; relative yield calculated with $L = 4.8 \text{ nm}$, $n = 2.18$, $k = 1.0$, and $L = 2.4 \text{ nm}$, $nk = 3.0$ (e.g., $n=2.18$, $k=1.38$), respectively.

CasP^[29]と TRIM^[30]の差異 (20%)、 k の精度 (推定値 20%) を考慮した結果 ($nk=3.0$, 90 MeV Ni) と前述の結果 ($nk=2.18$) と大きな差異は見られなかった。また、100 MeV Xe の場合、3 電子損失に相当する $L=1.5 \text{ nm}$ を用いた結果も大きな差異を生じなかった。

90 MeV Ni イオン照射の場合、スパッタリングの相対収率 (RY), $Y_{sp}(90 \text{ MeV Ni}^{10+})/Y_{sp}(90 \text{ MeV Ni}^{+Q_{eq}})$ の実験値として $\sim 1/5$ を得た^[25]。XRD 減少率と同様に相対収率の膜厚依存性を Fig. 6 に示す。 $N = 3.25$ ($S_e(\text{CasP})$ を利用した結果) を用いて得られた実験値 (Fig. 3)、 $k=1$ (Fig. 4) のモデル計算と実験結果との比較より、膜厚として $L'_{sp} = 1.5 \text{ nm}$ を得るが、この値は平衡電荷入射のスパッタリング率の膜厚依存性^[14]から得られたスパッタリングの有効深さ $L_{sp}^* = 40 \text{ nm}/2.3 = 17 \text{ nm}$ よりはるかに小さい。ここで、2.3 は特徴的長さ L と $RY=0.9$ になる長さの違いを考慮した因子である。べき乗指数 $n=3.6$ (TRIM) 及び $k=2$ (最大値) を用いた場合 $L'_{sp}=7 \text{ nm}$ を得る。この値は L_{sp}^* に近づくが 2 倍程度小さい。XRD 減少率の場合、モデル計算と実験結果の良い一致が得られたが、スパッタリングのモデル計算は実験結果から 1 桁の差がある。これらの差異も今後の課題であるが、入射電荷効果の膜厚依存性のさらなる実験データが望まれる。電子損失断面積の経験式を用いたモデル計算との比較は電子励起機構解明に有用と考えられる。LiF スパッタリング^[24]の入射電荷効果の場合、 $L'_{sp} = 10\sim 30 \text{ nm}$ (入射角に依存) は $L_{sp}^* \sim 20/2.3 = 9 \text{ nm}$ ^[24]と同程度 (1 MeV/u Au⁺¹⁵, I⁺¹²) であるが、 $L'_{sp} \sim 30 \text{ nm}$ は $L_{sp}^* \sim 300/2.3 = 130 \text{ nm}$ ^[24]の $\sim 1/4$ (4.5 MeV/u Pb⁺²³) である。トラック形成、表面形態改質に対する入射電荷効果^[26-28]に関して、モデル計算を可能にするために平衡電荷入射の実験が望まれる。

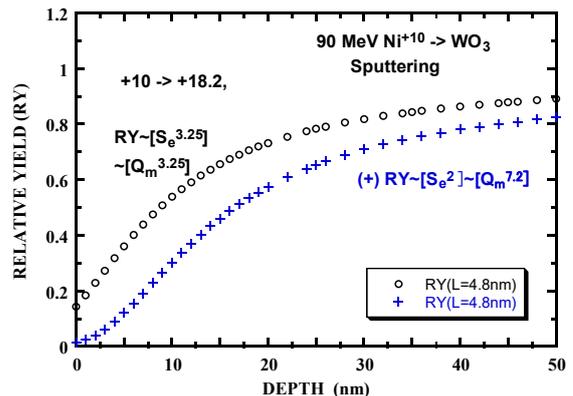


Figure 6. Relative yield (RY) of electronic sputtering of WO_3 films irradiated by 90 MeV Ni^{10+} . Open circles (o) and crosses (+) indicate RY calculated with $nk=3.25$ ($n=3.25$, $k=1$) and $nk=7.2$ ($n=3.6$, $k=2$), respectively.

2.4 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

金属合金への重イオン照射効果につき、照射イオン、エネルギー、線量、温度など様々なパラメータによって導入される欠陥の構造や状態が異なることが知られているが、特に化合物合金において、ある

[H31-1]

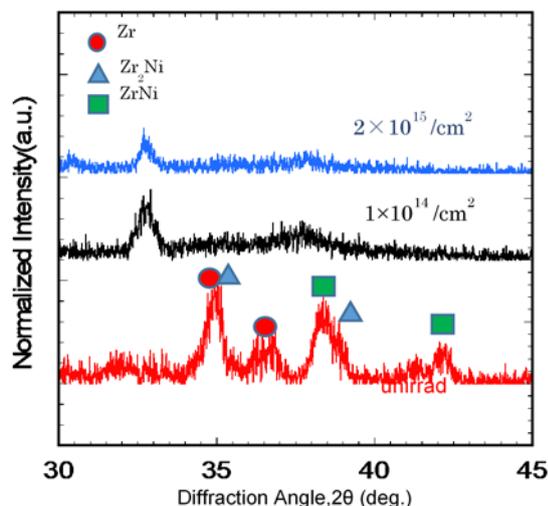


Figure 7. XRD profiles of NiZr alloy before and after 16 MeV Au ion irradiation.

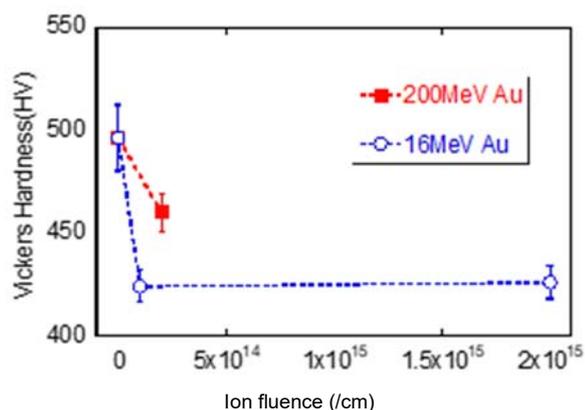


Figure 8. Micro-Vickers hardness change of NiZr alloy after 16 MeV and 200 MeV Au ion irradiation.

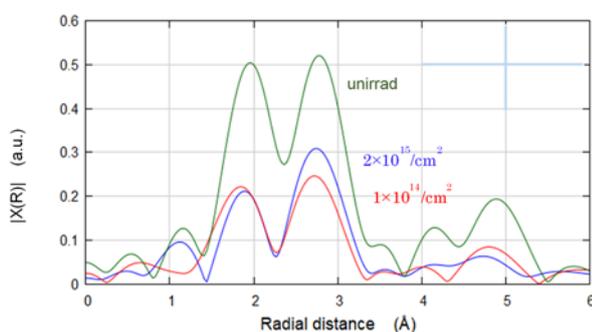


Figure 9. EXAFS profiles of NiZr alloy before and after 16 MeV Au ion irradiation.

一定の照射量以上では結晶構造が大きく乱れて再配列できずにアモルファス化するものがあることがわかってきた。アモルファス合金は、通常ある一定の条件を満たす合金組成についてのみ高温液体状態から極めて早い冷却速度で急冷することで長周期構造を形成する前に粘性流動が阻害され、過冷却液体状態である固体的なものが得られる。が、その合金の

組成や化学量論比について厳密な法則は解明されていない。近年多くの化合物を形成する多元系合金において 10^2 K/s 程度の冷却速度でもアモルファス化することが可能な合金系が発見され、それらは非晶質であるが故に高強度、軟磁性、耐食性など結晶材とは異なる優れた特性を持つ材料として注目されている。このようなアモルファス化の方法の一つとして重イオン照射を適用するのが本研究の目的であり、そのための照射合金種と照射条件についての検討を進めている^[31-33]。これまで、バルクサイズでもアモルファス化し易く広い過冷却液体領域を有する Zr-Cu 系の合金への重イオン照射による特性変化として、Ni 系の他の合金では重イオン照射でアモルファス化によって硬くなっていたが^[31,32]、Zr 系ではアモルファス化に伴い軟化する結果を得ている。今回 Ni-Zr 系の合金に対して重イオン照射を行い、さらにこれまでと異なる合金種での重イオン照射による変化挙動について評価した。

試料アーク溶解法によって作成した $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 合金を約 0.5mm の厚さの板状に切り出し均質化熱処理を行い、200 MeV と 16 MeV の Au イオンを室温で 1×10^{11} から $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ まで照射した。これら照射試料に対し微小角入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD)、陽電子消滅測定およびマイクロビッカース硬度測定を行った。今回用いた NiZr 合金は組成比によって複数種の結晶相を内包する共晶系合金で、XRD 測定により未照射の状態では Zr_2Ni 、 ZrNi と純 Zr 相が混晶状態であった。Fig. 7 に 200 MeV の Au イオン照射前後での GIXD 測定プロファイルを示す。16 MeV の Au 照射でも正方晶と斜方晶のいずれの結晶相も照射によって消失し、代わりに 32.5 度付近に照射誘起と思われる結晶相が観察されつつ、非晶質化が進んでいることがわかる。この際の硬さ変化は Fig. 8 に示すように ZrCu 系の合金の場合と同様に軟化傾向にあることがわかった。200 MeV より 16 MeV の方が軟化が早く進む傾向が見られるが、今回の実験では結晶相ごとの硬さ測定ができなかったため、硬さは全ての結晶相の平均値となっている。各結晶相での相対的な硬さ変化については今後の検討課題である。また照射による微細構造を XAFS 測定したところ、Fig. 9 のように照射によって第一配位、第二配位と見られる原子結合のいずれも照射によって減少して非晶質化が起こったと考えられ、 $10^{14}/\text{cm}^2$ 以上で変化が飽和していることから、この照射量ですでに長周期構造はほぼ消失し、その後の照射による損傷が導入されても見かけ上変化が起こらなくなることで良く対応していた。以上より、NiZr 合金でも他の合金と比較して比較的低線量照射での照射効果が顕著に現れる傾向が見られ、その際の硬さは軟化傾向を示す合金系であることがわかった。

2.5 高速重イオン照射によるナノ粒子の楕円変形

酸化物中の金属ナノ粒子に高速重イオンを照射すると、ナノ粒子がビーム方向に伸びて楕円変形する現象が知られている^[34]。この現象は固体中に埋め込

[H31-1]

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^[35]。

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)イオン注入がよく用いられ、結晶性の媒質固体を用意しても、高濃度イオン注入により媒質が非晶質化してしまうことがほとんどであった。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、今度は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で媒質が非晶質化してしまう。このため、これまでの研究は媒質として非晶質 SiO₂を用いたも

のが大半で、非晶質 SiO₂以外では、少数だがイオン注入で非晶質化した LiNbO₃、非晶質 Si₃N₄、非晶質 Si、結晶性 AlN などにつき報告されている。

本研究では、多重蒸着と熱処理を組み合わせ、対象物質の薄膜と SiO₂基板との界面に Au ナノ粒子を形成させた^[36]。最初に SiO₂基板上に Au を 3 nm の厚さで電子ビーム蒸着し、急速熱処理法でナノ粒子を成長させる。ナノ粒子のサイズはこの過程でおおよそ決まり、同条件のサイズ分布の Au ナノ粒子上に異なる物質の薄膜を形成することができる。楕円変形はナノ粒子のサイズに依存するため、この点は重要である。目的の材料の薄膜を Au ナノ粒子の上にマグネトロンスパッタリングなどの手法で 50-100 nm 程度堆積させる。このようにして形成した試料に高速重イオン照射を行い、ナノ粒子の楕円化の度合いを直線偏光二色性分光法と透過電子顕微鏡(TEM)観察で評価した。

Fig. 10 は上記の方法で作製した試料を 200 MeV Xe¹⁴⁺イオンで照射した場合の各照射量での直線偏光に対する光吸収スペクトルである。試料表面にイオンビームを角度 45°で入射し、ビームの軌跡を試料表面に投影した直線に平行(垂直)に偏光した光を 0°(90°)偏光とよぶ。ナノ粒子が等方的(楕円化してない)であれば、0°と90°のスペクトルは一致し、楕円化が起こり0°と90°方向が非等方的になるとスペクトルは一致しなくなる。Fig. 10(a)は Au ナノ粒子を 50 nm の厚さの非晶質炭素(a-C)層で被覆した試料、Fig. 10(b)は In_{1-x}Sn_xO₂(ITO, x~0.1)で被覆した試料での結果である。a-Cで被覆した試料では照射前 2.15 eV 付近に Au ナノ粒子による表面プラズモン共鳴(SPR)吸収が観測される。SPR は多少幅広になるが照射量 1 × 10¹³ ions/cm² まで明瞭に観測される。同照射量まで 0°と 90°のスペクトルは一致しており、ほとんど楕円化が起きていない。5 × 10¹³ ions/cm² 以上では点線と実線スペクトルに小さな違い(二色性)が現れ、弱い楕円化が起きていると考えられる。SPR ピークは見えなくなるが、実線と点線のスペクトルは~2 eV 付近(SPR の近く)で交差しており、二色性は Au ナノ粒子の SPR に起因することを示唆している。なお、1.4 eV 付近の構造は測定系のノイズであり、また照射量とともに 5 eV 付近にピークが成長するが、これは SiO₂基板の点欠陥に起因する。同様の信号が Fig. 10(b)でも観測される。ITO で被覆した試料では Au ナノ粒子の SPR 吸収は 1.9 eV 付近に現れる(Fig. 10(b))。a-Cで被覆した場合(2.15 eV)より低エネルギー側に現れるのは、ITO の方が a-C より高い屈折率をもつためだと思われる。照射量 1 × 10¹² ions/cm² までは点線と実線のスペクトルはほぼ重なっているが、1 × 10¹³ ions/cm² で SPR が明瞭な分裂を示す。0°スペクトルでの SPR ピークが 90°スペクトルでのピークより低エネルギー側に観測される点は、ナノ粒子が 0°方向、つまりイオンビームの方向に伸びている事実と一致する。(伸びると低エネルギーシフトする。)更なる高線量 5 × 10¹³ ions/cm² では SPR ピークは更に大きく分裂する。Fig. 10(a),(b)の比較から、ITO で被覆された Au ナノ粒子の方がよ

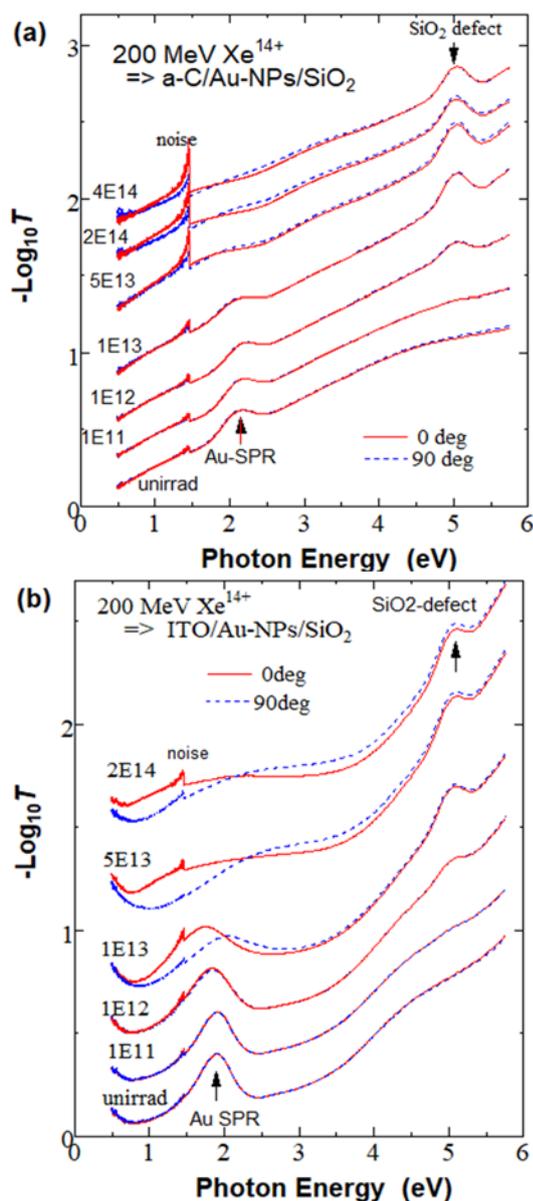


Figure 10. Optical absorption spectra of Au nanoparticles covered by (a) a-C and (b) ITO layers, measured by linearly polarized light parallel (90°) and perpendicular (0°) to the ion beam. Notes like 1E11 indicates fluence of 1 × 10¹¹ ions/cm². The spectra are vertically shifted for clarity.

[H31-1]

り大きな楕円変形を呈していると考えられる。実際に TEM で観察した ITO 試料の断面 TEM 像を Fig. 11 に示す。ITO 層も Au ナノ粒子も In、Sn、Au といった原子番号の大きな元素からなるため、TEM 明視野像では黒くなってしまいが、よく見ると同一方向を向いた棒状の構造がたくさん観測され、Au ナノ粒子が楕円変形したものであると考えられる。ITO 層より表面側に見られるもう一つの層は TEM 用の試料作製時に補強のために堆積させた炭素膜である。

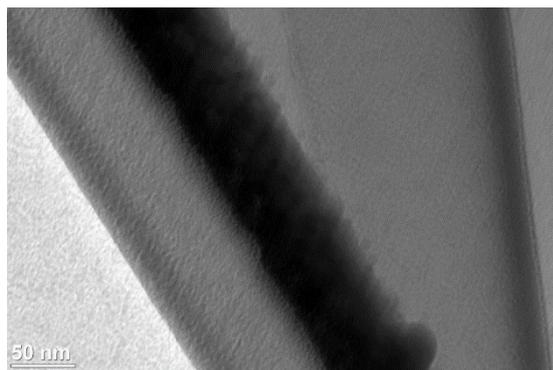


Figure 11. Cross-sectional TEM image of 50 nm-ITO/Au NPs/SiO₂ sample (black layer) irradiated with 200 MeV Xe¹⁴⁺ ions to a fluence of 5×10^{13} ions/cm². Surface side is covered by deposited carbon.

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., "Effective depth of electronic sputtering of WO₃ films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B460, 185-188, 2019.
- [15] N. Matsunami, et. al., "Electronic excitation effects on Fe₂O₃ films by high-energy ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B435, 142, 2018
- [16] N. Matsunami, et. al., "Ion irradiation effects on WN_xO_y 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 MgAl₂O₄ 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 C₆₀³⁺ impacts", *Nucl. Instrum. Meth.* B 354, 183, 2015
- [19] T. Kitayama, et. al., "Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C₆₀ 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 C₆₀ 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 B* 460, 34, 2019
- [23] H. Kudo et al., *Japanese Journal of Applied Physics* 45, L565 (2006).
- [24] W. Assmann et al., "Charge-state related effects in sputtering of LiF by swift heavy ions", *Nucl. Instr. Meth. B* 392, 94-101, 2017.
- [25] N. Matsunami et al., "Ion irradiation effects on tungsten-oxide films and charge state effect on electronic erosion", *Nucl. Instr. Meth. B* 268, 3167-3170, 2010.
- [26] I. Alencar et al., "Impact Features Induced by Single Fast Ions of Different Charge-State on Muscovite Mica", *atoms* 9, 17(pp11), 2021.
- [27] R. M. Papaleo et al., "Direct Evidence for Projectile Charge-State Dependent Crater Formation Due to Fast Ions", *Phys. Rev. Lett.* 101, 167601(pp4), 2008.
- [28] S. Gupta et al., "Conducting ion tracks generated by charge-selected swift heavy ions", *Nucl. Instr. Meth. B* 381, 76-83, 2016.
- [29] P. L. Grande et al., "Convolution approximation for the energy loss, ionization probability and straggling of fast ions", *Nucl. Instr. Meth. B* 267, 859-865, 2009.
- [30] J.F. Ziegler et. al. "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon Press, New York, 1985
- [31] M. Ochi et al., *Nucl. Instr. Meth. B* 427 (2018) 14-19.
- [32] H. Kojima et al., *Mat. Trans.* 58, No.5 (2017) 739-748.
- [33] A. Iwase and F. Hori, *Quantum Beam Sci.*, 4(1) 7 (2019) 2-24.
- [34] C. D'Orleans, et al., *Phys. Rev.* B67, 220101 (2004).
- [35] S. Roorda, et al., *Adv. Mater.* 16, 235-237 (2004).
- [36] H. Amekura, et al., *Scientific Reports* 9, 14980 (2019).