

[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)}, 椎名陽子^{B)}, 松波紀明^{C)}, 堀 史説^{D)}, 雨倉 宏^{E)}, 安田和弘^{F)}, 中嶋 薫^{G)}, 富田成夫^{H)}, 土屋 文^{C)},
金野泰幸^{D)}, 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)}, 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)}, Yoko Shiina^{B)}, Noriaki Matsunami^{C)}, Fuminobu Hori^{D)}, Hiroshi Amekura^{E)},
Kazuhiro Yasuda^{F)}, Kaoru Nakajima^{G)}, Shigeo Tomita^{H)}, Bun Tsuchiya^{C)}, Yasuyuki Kaneno^{D)}, 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)}, Masao Sataka^{K)},
Satoru Okayasu^{O)}, Katsumi Takahiro^{P)}, Akihiro Matsubara^{Q)}, Sadaaki Furuta^{Q)}

A) Department of Nuclear Engineering, Kyoto University

B) Department of Physics, Rikkyo University

C) Faculty of Science and Technology, Meijo University

D) Department of Quantum and Radiation Engineering, Osaka Metropolitan 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) Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

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 materials 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 W-ions after penetrating C-foils, by measuring secondary electron yields for cluster projectile ions, by measuring sputtering yields and lattice disordering of TiN thin films with high-energy heavy ion irradiation, by observing local structure and hardness change for Zr-Cu-Al alloy with heavy-ion irradiation, as well as by observing a shape elongation of Au nanoparticles embedded between NiO layer and SiO₂ substrate after energetic heavy ion irradiation.

Keyword: swift heavy ion, heavy-ion irradiation, charge-state distribution, secondary electron, cluster effect, electronic excitation effect, TiN thin film, electronic sputtering, lattice disordering, 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伴い、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 の速さ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、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きた。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きた。H31～R3 年度の連携重点研究では、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した。

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、物質透過後の高速重イオン電荷分布とコンボイ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、TiN 薄膜の電子励起効果、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

高速重イオンと物質の衝突過程は、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]。本報告では、材料照射に利用されるタングステンイオンの電荷分布を報告する。

184 MeV W¹³⁺イオンビームの膜厚 2.1～20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 炭素薄膜透過後の出射電荷分布測定結果を Fig. 1 に示す。膜厚 9.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ にて電荷分布が平衡に達し、平均 31.3 の非対称分布となった。一般に平衡電荷分布は対称性を示すことが知られており、理論計算とあわせ何が非対称性をもたらすかを検討中である。

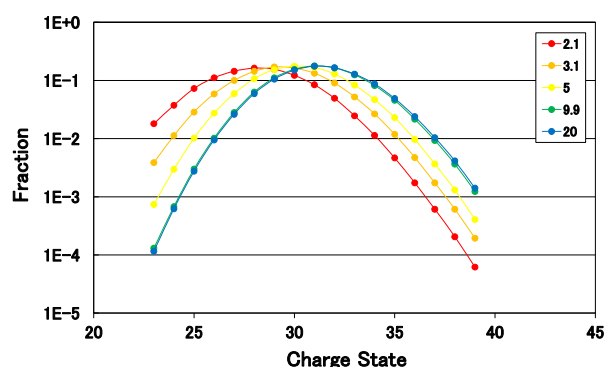


Figure 1. Charge-state distributions for 184 MeV W¹³⁺ incident ions after C-foil penetration.

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

[H31-1]

射によって誘起される様々な物理現象は、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、総じてクラスターあるいは近接効果と呼ばれる。このような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り特に重要であり、本研究は高速分子ビーム照射における炭素薄膜からのコンボイ電子収量に着目して、二次電子生成機構のクラスター効果を明らかにする。これまでの研究で、 C_n^+ 照射におけるコンボイ電子収量は同速度の C^+ 照射時に比べて大きく増加し、その効果は膜厚 $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度まで持続することを明らかにした。これは、イオン電荷や阻止能における近接効果がとうに消滅している長いイオン間距離においても、コンボイ電子収量における近接効果が持続することを示唆する。入射イオンと同速度で固体内を移動するコンボイ電子は極低エネルギー散乱によりイオンへの捕獲、電離を繰り返す。コンボイ電子収量における近接効果は、このような低エネルギー散乱において電子は個々の有効電荷 Z の入射原子ではなく、 n 個の電荷の集まりである nZ の電荷の粒子と相互作用するためと考えられる。コンボイ電子収量における近接効果が極低エネルギー散乱によるものだとすると、固体中でのフラグメントイオン間の相対速度（等核二原子分子入射の場合、エネルギーストラグリングに相当する）が重要な指標となると考えられ、本研究では異核二原子分子 CO^+ を固体標的に照射して、同核二原子分子 C_2^+ , O_2^+ 照射のコンボイ電子収量近接効果と比較検討を行う。測定済みの C_2^+ に続き、今年度 O_2^+ 入射によるコンボイ電子収量を測定した。

測定より O_2^+ イオンの場合も C_2^+ 同様、薄い標的ほど単原子あたりのコンボイ電子収量が大きく、より厚い $157 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 標的で $Y(C_2^+)/2Y(C^+) = 1$ （近接効果なし）に近づく結果を得た。（Fig. 2） $11.5, 52.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

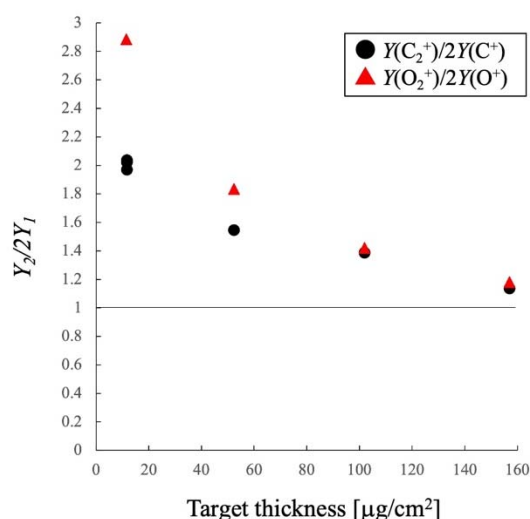


Figure 2. Target-thickness dependence of the vicinage effect on the convoy-electron yields. Ratio $Y_2/2Y_1 = 1$ means there is no vicinage effect..

標的においては、 $Y(C_2^+)/2Y(C^+)$ が C_2^+ 照射時に比べて有意に大きく、これは同速の C より O の方が固体中での有効電荷が大きいことを示唆している。今後、異核二原子分子である CO^+ を照射してコンボイ電子収量を測定し、 C_2^+ , O_2^+ 照射時に比べて近接効果が弱まるかを確かめ、コンボイ電子収量における近接効果に固体中でのフラグメントイオン間の相対速度が及ぼす影響につき検討する。

2.3 TiN 薄膜の電子励起効果

酸化物、窒化物等絶縁性および半導体固体材料において、高速イオン照射による電子励起に起因する表面近傍の原子放出（スパッタリング）等電子励起効果が観測されている。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（electron-lattice coupling）の解明は電子励起効果の基礎的理解とともに高速イオンによる非金属材料の物性改質への応用に不可欠である。本研究では、これまで提案された 3 つの電子励起モデルのうち、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（Bandgap scheme）に注目して電子励起機構解明に取り組んでいる。STX の崩壊、すなわち電子-正孔対（e-h pair）の無輻射再結合により原子が得る運動エネルギーはバンドギャップ程度であり、e-h pair 生成効率を無視すればバンドギャップ E_g とともに電子励起スパッタリング収量が増加すると予想される。 $E_g \geq 3 \text{ eV}$ である酸化物（ SiO_2 glass, SiO_2 single crystal, SrCeO_3 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , TiO_2 , ZnO , CeO_2 ）、窒化物（ Si_3N_4 , AlN ）とアルカリハライド（ LiF , KBr ）の場合、近似的に上記の予想に従う^[23,24]が、 WO_3 （ $E_g = 3 \text{ eV}$ ）の場合この予想より 2 桁以上大きく、 $E_g > 5 \text{ eV}$ である Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , ZrO_2 の場合 1 桁以上小さい。また $E_g < 3 \text{ eV}$ では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と考えられるが、実験値が少なくさらなるデータが望まれる。本報告では、TiN 薄膜の電子励起スパッタリング率（放出原子数／入射イオン）、イオン照射による結晶構造の乱れ（格子不整, disordering per unit fluence）について報告する。高速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、高速イオン照射効果は電子励起によることを示し、電子励起スパッタリング率と格子不整との相関を調べる^[24]。さらに、クーロン斥力（CR）+ STX 混合モデルを用いて、電子系から原子系へのエネルギー移行機構（electron-lattice coupling）を議論する。

RF マグネトロンスパッタ法（Ti of 99.5 % purity および高純度 N_2 ガス）を用い、 SiO_2 glass、C-plane-cut Al_2O_3 （C- Al_2O_3 ）および R-plane-cut Al_2O_3 （R- Al_2O_3 ）基板（ 600°C , $\sim 1 \text{ cm}^2$ ）上に TiN を作成した^[24]。膜厚は 170 nm 程度である。Cu-K α X 線回折（XRD）法を用い、 SiO_2 glass および C- Al_2O_3 基板上 TiN 薄膜（TiN/ SiO_2 , TiN/C- Al_2O_3 ）の立方晶構造の（111）、（200）、

[H31-1]

Table 1 Sputtering yields of Ti (/ion), electronic and nuclear stopping powers (keV/nm), lattice disordering, i.e., XRD intensity decrease per unit ion fluence (Y_{XD} 10^{-12} cm 2). Values in parenthesis are for (220) plane.

Ion	Y_{SP} (Ti)	S_e (keV/nm)	S_n (10^{-12} cm 2)	Y_{XD}
60 MeV Ar	51.8	9.41(9.35)	0.0135	0.14
89 MeV Ni	147	15.5(16.5)	0.0305	0.27(0.2)
99 MeV Xe	380	26.7(25.5)	0.19	0.50(0.35)
198 MeV Xe	529	30.85(30.25)	0.11	0.6

(222)面 X 線回折強度より、薄膜試料の結晶性およびイオン照射による結晶性変化(disordering)を求めた。原子力機構原科研のタンデム加速器より得られる高エネルギーXe, Ni, Ar イオンを 100 nm カーボン膜を通過させ平衡電荷として入射試料に室温にて照射した。C-foil (100 nm) 集積法^[25,26]を用い、C-foil 中の Ti の集積効率 (0.34) ^[25]をあわせて Ti のスパッタリング率を得た (Table 1)。

弾性衝突による TiN のスパッタリング率 Y_{EC} は弾性衝突エネルギー損失 S_n (核的阻止能, Table 1) に比例するとし、スパッタリング率の実験値 0.527 (0.6 keV Ar ion) ^[27], 0.427 (0.6 keV Ni ion) ^[27], 0.7 (0.5 keV Cd ion) ^[28]を用いて、比例定数として 1.6 nm/keV を得た。 Y_{SP} (TiN) / Y_{EC} は $\sim 10^3$ となり、高エネルギースパッタリングは電子励起効果に起因することが確かめられた。さらに Y_{SP} は電子的阻止能 S_e のべき乗に比例し、べき乗指数が 1 より大きいこと (後述) も電子励起スパッタリングを支持する。未照射及び高エネルギー重イオン照射後の TiN/SiO $_2$ の XRD 強度を Fig. 3 に示す。各イオン照射に対して、TiN/SiO $_2$ の(111), (200)および TiN/C-Al $_2$ O $_3$ の(111) X 線回折強度のイオン照射量依存性は基板、回折面によらず同じ線形的減少を示す。ただし、TiN/R-Al $_2$ O $_3$ の(220) X 線回折強度のイオン照射量依存性は上述の依存性より 30 %程度小さい。(111), (200) X 線回折強度の減少

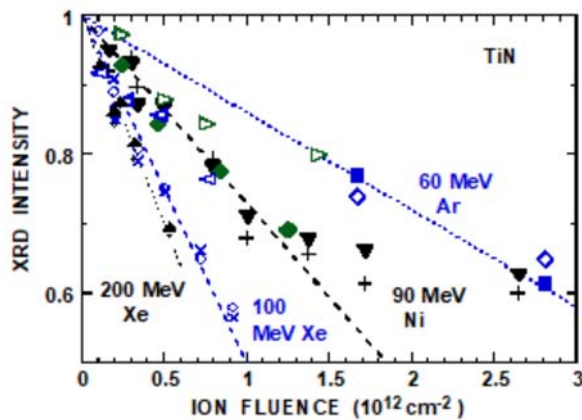


Figure 3. XRD intensity of TiN films normalized to unirradiated films. Diffraction planes (111) and (200) are indicated by $\blacksquare$, $\blacktriangledown$, $\circ$, $\blacktriangle$ and $\diamond$, $+$, $\times$, $\bullet$ respectively, for SiO $_2$ substrate, (111) by $\blacklozenge$ for C-Al $_2$ O $_3$, and (220) by $\blacktriangleright$ and $\blacktriangleleft$ for R-Al $_2$ O $_3$.

率を表 1 にまとめる。試料薄膜厚 (~ 170 nm) は減衰長 (X 線強度が $1/e$ に減少する長さ, (111), (200), (220) 回折に対し各々 3.7, 4.3, 6.0 μ m) より十分小さく ($< 1/20$), X 線減衰の影響は無視できる。格子不整を調べるために使用する高エネルギーイオンの場合、必ずしも平衡電荷入射ではなく、入射電荷 Q_i は平衡電荷 Q_{eq} ^[29]より小さい (60 MeV Ar: $Q_i=7$, $Q_{eq}=13$, 90 MeV Ni: $Q_i=10$, $Q_{eq}=19$, 100 MeV Xe: $Q_i=14$, $Q_{eq}=25$, 200 MeV Xe: $Q_i=14$, $Q_{eq}=30$)。非平衡電荷入射効果^[30]を参照し、電子損失断面経験式^[31,32]より、平衡電荷に達する長さ L_{EQ} として、各々 4.5, 4.4, 4.2, 4.0 nm を得た^[24]。TiN 薄膜厚は L_{EQ} より約 40 倍大きく、非平衡電荷入射の影響は無視できる。電子励起スパッタリング率 (Y_{SP} (Ti+N) per ion) と格子不整 (Y_{XD} per unit fluence) の電子的阻止能 S_e 依存性を Fig. 4 に示す。 Y_{SP} 及び Y_{XD} は S_e のべき乗に従い、 $Y_{SP} = (1.17S_e)^{1.95}$, $Y_{XD} = (0.0224 S_e)^{1.26}$ となった。両者のべき乗指数は 1 より大きく同程度である。

TiN, SiO $_2$, ZnO, Fe $_2$ O $_3$, WO $_3$, KBr および SiC のスパッタリング率と格子不整の電子的阻止能のべき乗依存性が報告されている ^[13,23,24] (Table 2)。スパッタリング率と格子不整の電子的阻止能 S_e のべき乗依存性の指数 (N_{SP} , N_{XD}) は 1 より大きく試料毎に同程度の値を示す。ただし Fe $_2$ O $_3$ の場合 N_{SP} は 1 に近く N_{XD} は N_{SP} より 2 倍大きい。スパッタリングには大きな原子変位が、格子不整には小さな原子変位とアニーリングが関与しているが、べき乗指数の類似性は両者が類似の電子励起起源/過程によると考えられる。 $S_e = 10$ keV/nm の格子不整とスパッタリング率との比 ($Y_{XD}/Y_{SP} 10^{-15}$ cm 2) は 1 程度あり、この議論を支持する。ZnO の場合、格子不整とスパッタリング率との比は非常に大きく、ZnO の電子励起スパッタリング率が非常に小さいことによると考えられる。SiO $_2$ の場合、透過電子顕微鏡(TEM), RBS-Channeling 法で得られた damage cross section^[33] が Y_{XD} と一致する。 ($S_e > 10$ keV/nm) ^[24]。

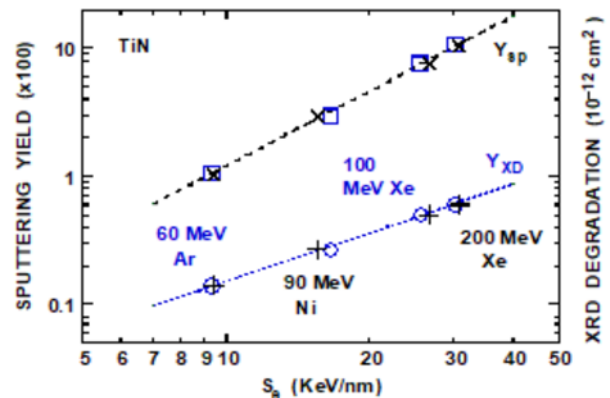


Figure 4 Sputtering yields Y_{SP} (Ti+N) per ion ($\square$, $\times$) and XRD intensity degradation Y_{XD} per unit ion fluence (10^{-12} cm 2) ($\circ$, $+$) as a function of electronic stopping power S_e (keV/nm).

[H31-1]

Table 2 Electronic stopping power (S_e in keV/nm) dependence of electronic sputtering yields $Y_{SP} = (B_{SP}S_e)^{N_{SP}}$ and lattice disordering $Y_{XD} (10^{-12} \text{ cm}^2) = (B_{XD}S_e)^{N_{XD}}$ [24].

Sample	B_{SP} (nm/keV)	N_{SP}	B_{XD} (nm/keV)	N_{XD}	Y_{XD}/Y_{SP} (10^{-15} cm^2) ($S_e=10 \text{ keV/nm}$)
TiN	1.17	1.95	0.0224	1.26	1.26
SiO ₂	0.58	3.0	0.055	3.4	0.67
ZnO	0.175	1.57	0.057	1.32	198
Fe ₂ O ₃	1.16	1.25	0.029	2.54	2.0
WO ₃	0.65	3.6	0.07355	2.65	0.53
KBr	0.77	3.0	0.127	2.4	3.9
SiC	1.86	1.53	0.0377	1.97	1.7

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)、クーロン斥力が適用できる可能性がある。単純な 2 イオン間 CR^[34]によれば Ti^+-N^+ の平衡位置からの変位が 0.02 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 ~12 fs と、同様に Si^+-O^+ (~15 fs for 0.025 nm), Zn^+-O^+ (~12 fs for 0.02 nm), Si^+-C^+ (~6 fs for 0.01 nm), K^+-Br^+ (~15 fs for 0.01 nm) と見積もられ^[24]、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) によって再結合し、電子的基底状態にもどる。h-ESCL の nRD は格子系へエネルギー移行、すなわ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、格子不整、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 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

アモルファス合金は、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速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。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ものの、金属のアモルファス化は高強度、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なるため新材料として注目されている。このようなアモルファス化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^[35-37]。これまでの研究で、一部の化合物合金において、ある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アモルファス化するものがあることがわかっており、複数の金属合金系について重イオン照射を行い、ア

モルファス化閾線量の合金種依存性や、アモルファス化に伴う特性変化としての硬さの変化について評価を行ってきた。その結果、合金種に強く依存してアモルファス化への過程が異なり、硬さ変化については合金種によって硬くなるものと軟らかくなるものがあることがわかってきた。これまで Zr-Cu 系合金で最も過冷却液体領域の広い共晶組成合金について照射改質の研究を進めてきたが、この合金系は組成がわずかに異なる亜共晶領域では著しく特性が異なることも知られており^[38]、本研究ではこの亜共晶合金での照射効果について評価を行った。

試料はアーク溶解法によって作成した亜共晶組成

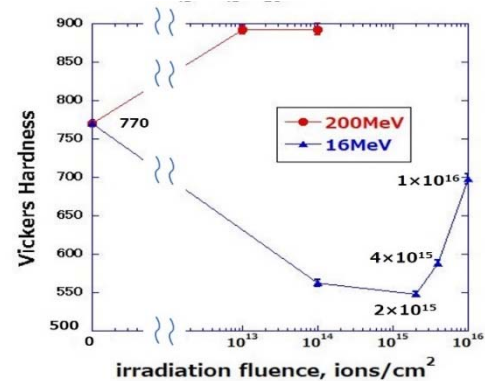


Figure 7. Micro-Vickers hardness change of $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ alloy after 16 and 200 MeV Au ion irradiation.

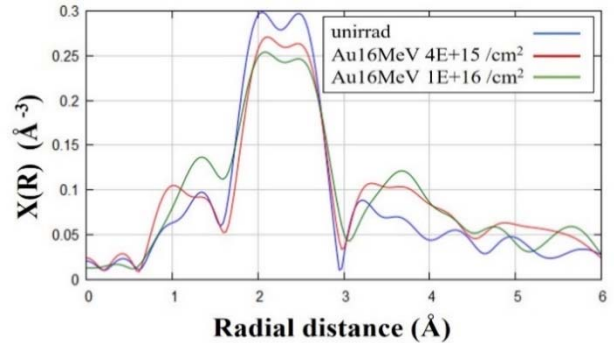


Figure 8. Profile change of EXAFS spectra for $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ alloy with 16 MeV Au ion irradiation.

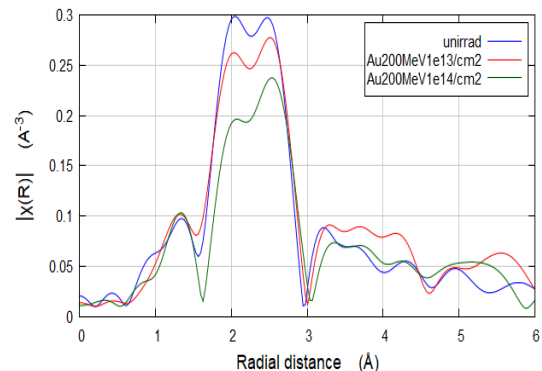


Figure 9. Profile change of EXAFS spectra for $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ alloy with 200 MeV Au ion irradiation.

[H31-1]

の $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金を約 0.5 mm の厚さの板状に切り出し均質化熱処理を行った。この合金に 16 MeV および 200 MeV の Au イオンを量子応用研究機構高崎研究所 TIARA と原子力機構原科研タンデム加速器にてそれぞれ室温で $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ から $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 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高エネルギー加速器研究機構 BL-27 にて Cu-K 吸収端を用いた X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定を行い、結晶構造と微細構造評価を行った。またそれらのマイクロビッカース硬さ測定を行った。

X 線回折結果よりいずれのエネルギー照射においても $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の照射でほぼ完全にアモルファス化していた。これは共晶合金の場合でもほぼ同様の結果であった。次に硬さ変化を見てみると (Fig. 7)、200 MeV では照射量が増えるにつれ硬化するのに対し、16 MeV では $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ までは軟化し、さらに照射を継続すると再び硬化した。このように、これらの結果から 16 MeV と 200 MeV でどちらもアモルファス化するにもかかわらず、硬度変化の挙動が全く異なることがわかった。同じアモルファスでの硬度変化の違いの要因を検討するために微細構造について次に比較する。Figs. 8, 9 に 16 MeV および 200 MeV-Au 照射の各照射量に対する EXAFS スペクトルの変化をそれぞれ示す。2 Å のピークは Cu-Cu、2.5 Å は Cu-Zr の配位をそれぞれ反映している。いずれの照射でも照射量が増えるに従いピークが減少しているが、200 MeV の方が Cu-Cu 結合の減少が顕著であることがわかる。陽電子消滅測定ではこれらの照射での自由体積変化はいずれのエネルギーでも一様に増加する同じ傾向が観察された。以上を踏まえると、重イオン照射では平均的な格子の再配列や空隙の変化の違いは見られないが極めて短範囲での結合の比率が変化することで、硬さなどの機械的強度に影響していると考えられる。

2.5 高速重イオン照射によるナノ粒子の楕円変形

酸化物中などに分散させた金属ナノ粒子に対して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^[39]。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^[40]、変形への媒質の重要性が示唆されている。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、高線量の低エネルギー (数十～数百 keV) イオン注入がよく用いられた。そのため、せっかく結晶性の媒質固体を用意しても、高線量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。また、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。このような事情があるためか、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あった。非晶質 SiO_2 以

外では、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 などが報告されている。

本研究では、多重蒸着と熱処理を組み合わせる方法で、対象の物質の薄膜と SiO_2 基板との界面に Au ナノ粒子を形成させた^[41,42]。最初に SiO_2 基板の上に 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に成長させる。その上に目的の材料の薄膜を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。目的の膜の堆積過程の前の段階である急速熱処理過程で、ナノ粒子のサイズはおおよそ決まってしまうため、同様のサイズ分布の 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。このようにして形成した試料に原子力機構原科研タンデム加速器にて高速重イオン照射を行い、ナノ粒子の楕円化の度合いを主に透過電子顕微鏡 (TEM) 観察で評価した。

Fig. 10 は SiO_2 基板上の Au ナノ粒子の上に NiO の薄膜を堆積させた構造の TEM による断面像 (イオン照射前後) である。(TEM 試料作製の過程で NiO 層の上に炭素層が堆積されている。) (a)(b) は明視野像で、色の濃い中央の層が NiO である。その下の層 (SiO_2 基板) との間に Au ナノ粒子が形成されている。照射前 (a) では NiO 層と SiO_2 の間に黒い粒状の線が観測でき、それが Au ナノ粒子である。

しかし NiO 層を縦に貫く方向にも黒い線が多数観測される。これらの線は Au ではなく、NiO 膜堆積時に形成された NiO の柱状粒界で、粒界の結晶面の方向と TEM の観察条件から濃淡が付いたものと考えられる。200 MeV Xe^{14+} イオンを上方 45 度方向から照射した試料を (b) に示す。45 度方向に伸びた構造が観測され、Au ナノ粒子の楕円化が示唆されるが、NiO 膜の柱状粒界との明確な区別が難しい。そこで走査型 TEM を用いて、サブナノサイズの電子ビームを試料上で走査し、各点から発生する特性 X 線を観測し、元素マッピングを実施した。結果が Fig. 10 (c)(d) である。黄緑色が Au、赤が Ni、青色が Si 元素に対応する。(c) が照射前であり、黄緑色の Au ナノ粒子が NiO 層 (赤) と SiO_2 基板 (青) の間に粒子状に存在することが明白となった。照射後 (d) では、Au ナノ粒子がイオン照射方向と同じ 45 度方向へ伸び、NiO 層の厚さ方向全体に広がっていることが分かる。

Fig. 10 (c) にも示されたように、Au ナノ粒子は照射前は NiO 層の下面に存在しており、イオン照射は上方斜め 45 度方向から行われた。しかし照射後 (d) ではナノ粒子が NiO 層の厚さ方向全域に広がることから、ナノ粒子はイオンの進行方向と逆向きに伸びることが分かる。つまりナノ粒子の楕円化現象は、イオンの持つ運動量によりナノ粒子を構成する原子が (イオンの進行方向に) 移動して全体として伸びるのではなく、イオンの通過により形成されたイオントラック内でのたぶん融解状態での原子輸送に起因する現象であると考えられる。

[H31-1]

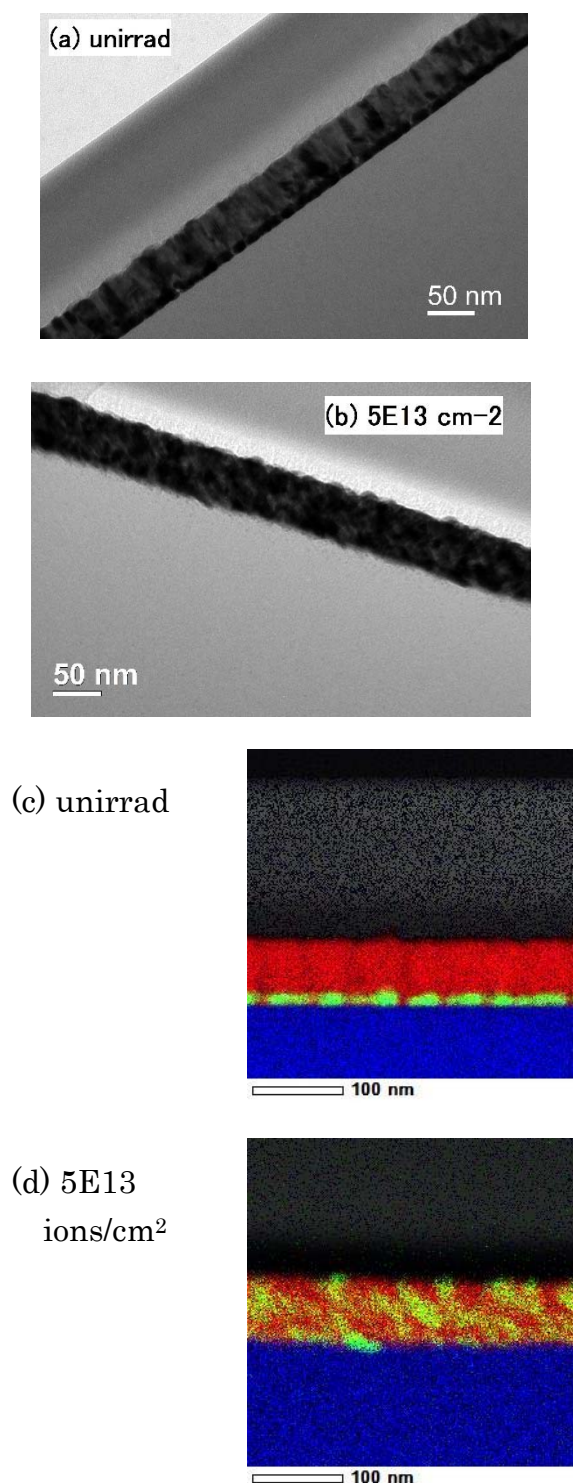


Figure 10. TEM images of Au nanoparticles sandwiched between SiO₂ substrate and NiO layer. (a,b) bright field images before and after irradiation with 200 MeV Xe¹⁴⁺ ions to a fluence of 5×10^{13} ions/cm². (c,d) Element mapping by STEM-EDS before and after the irradiation. Green (Au), red (Ni), and blue (Si).

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

[H31-1]

- around the impact points of fast ions under grazing incidence”, Nucl. Instr. and Methods B460, 34, 2019
- [23] N. Matsunami et al., “Electronic sputtering of SiC and KBr by high energy ions”, Nucl. Instr. Meth. B 478, 80-84, 2020
- [24] N. Matsunami et al. “Modification of SiO₂, ZnO, Fe₂O₃ and TiN Films by Electronic Excitation under High Energy Ion Impact”, Quantum Beam Sci. 5, 30(21pp), 2021
- [25] N. Matsunami et al., “Electronic sputtering of oxides by high energy heavy ion impact”, Nucl. Instr. Meth. B 193, 830-834, 2002
- [26] N. Matsunami et al., “Sputtering of nano-crystalline gold by high energy heavy ions”, J. Nucl. Mater. 302, 206-210, 2002
- [27] R. Ranjan et al., “Absolute sputtering yield of Ti/TiN by Ar⁺/N⁺ at 400-700 eV”, J. Vac. Sci. Tech. A 19, 1004-1007, 2001
- [28] G. Betz et al., “Sputtering of Multicomponent Materials”, Chap. 2 in Sputtering by Particle Bombardment, Vol. 2, R. Behrisch ed., Springer Berlin, Germany, 11-90, 1983
- [29] K. Shima et al., “Equilibrium Charge Fractions of Ions of Z=4-92 Emerging from a Carbon Foil”, At. Data Nucl. Data Tables 51, 173-241, 1992
- [30] N. Matsunami et al., “Charge State Effect of High Energy Ions on Material Modification in the Electronic Stopping Region”, Atoms, 9, 36(pp23), 2021
- [31] R. D. DuBois et al., “Scaling laws for electron loss from ion beams”, Nucl. Instr. Meth. A 544, 497-501, 2005
- [32] R. D. DuBois et al., “Target-Scaling Properties for Electron Loss by Fast Heavy Ions”, Chap. 8 in Atomic Processes in Basic and Applied Physics, V. Shevelko, H. Tawara Eds. Springer, Berlin, Germany, pp185-209, 2012
- [33] A. Meftah et al., “Track formation in SiO₂, quartz and the thermal-spike mechanism”, Phys. Rev. B 49, 12457-12463, 1994
- [34] D. S. Gemmell, “Determining the Stereochemical Structures of Molecular Ions by “Coulomb-Explosion” Techniques with fast (MeV) Molecular Ion Beams”, Chem. Rev. 80, 301-311, 1980
- [35] M. Ochi et al., Nucl. Instr. Meth. B 427 (2018) 14
- [36] H. Kojima et al., Mat. Trans. 58, No.5 (2017) 739
- [37] A. Iwase and F. Hori, Quantum Beam Sci., 4, 7 (2019) 2
- [38] F. Hori et al., J. Alloys and Compound, 707 (2017) 73
- [39] F. Chen, H. Amekura, Y. Jia, Ion Irradiation of Dielectrics for Photonic Applications, Ch. 6, Springer, 2020
- [40] S. Roorda, et al., Adv. Mater. **16**, 235-237, 2004.
- [41] H. Amekura, et al., Scientific Reports **9**, 14980, 2019
- [42] R. Li, et al., Nanotechnology 31, 265606, 2020