

[R4-2]

高速重イオン衝突基礎・応用研究における イオントラック形成機構を通じた連携

Coordinated Study of Basic and Application Research utilizing Fast Heavy Ion Collisions through Ion-Track Formation Mechanism

今井 誠^{#A)}, 富田成夫^{B)}, 堀 史説^{C)}, 安田和弘^{D)}, 雨倉 宏^{E)}, 針井一哉^{F)}, 土屋 文^{G)},
畑田颯太^{B)}, 椎名陽子^{H)}, 笹 公和^{B)}, 金野泰幸^{C)}, 岩瀬彰宏^{C)}, 石川法人^{I)}, 加藤秀実^{J)}, 大久保成彰^{D)},
家田淳一^{I)}, 松波紀明^{G)}, 吉岡 聰^{D)}, Seo Pooreun^{D)}, 川面 澄^{K)}, 小牧研一郎^{L)}, 柴田裕実^{M)},
左高正雄^{N)}, 岡安 悟^{I)}, 高廣克己^{O)}, 松原章浩^{P)}

Makoto Imai^{#A)}, Shigeo Tomita^{B)}, Fuminobu Hori^{C)}, Kazuhiro Yasuda^{D)}, Hiroshi Amekura^{E)}, Kazuya Harii^{F)},
Bun Tsuchiya^{G)}, Sota Hatada^{B)}, Yoko Shiina^{H)}, Kimikazu Sasa^{E)}, Yasuyuki Kaneno^{C)}, Akihiro Iwase^{C)},
Norito Ishikawa^{D)}, Hidemi Katoh^{D)}, Nariaki Okubo^{D)}, Jun'ichi Ieda^{I)}, Noriaki Matsunami^{G)}, Satoru Yoshioka^{D)},
Seo Pooreun^{D)}, Kiyoshi Kawatsura^{K)}, Ken-ichiro Komaki^{L)}, Hiromi Shibata^{M)},
Masao Sataka^{N)}, Satoru Okayasu^{D)}, Katsumi Takahiro^{O)}, Akihiro Matsubara^{P)}

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

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

^{C)} Department of Quantum and Radiation Engineering, Osaka Metropolitan University

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

^{E)} National Institute for Materials Science

^{F)} Quantum Materials and Applications Research Center, National Institutes for Quantum Science and Technology

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

^{H)} Department of Physics, Rikkyo University

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

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

^{K)} Theoretical Radiation Laboratory

^{L)} Atomic Physics Laboratory, RIKEN

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

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

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

^{P)} 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 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 measuring charge-state evolution of heavy ions after penetrating C-foils, by measuring secondary electron yields for cluster projectile ions, by observing local structure and hardness change of intermetallic compounds with heavy-ion irradiation, by observing irradiation effects of ceramics oxides, by observing the cluster effect on the ion-track formation, by observing dynamic behavior of lithium ions in lithium oxide ceramics, as well as metamagnetic-material formation by heavy-ion irradiation.

Keyword: charge-state distribution, secondary electron, cluster effect, amorphous, radiation effects, hardness, local structure, C_{60} ion, ion track, dynamic measurements, Lithium, Hydrogen, Lithium-cobalt oxides, elastic recoil detection

[R4-2]

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ならびに入射イオンの励起、電離、電子捕獲、電子損失などの非弾性散乱ならびに標的構成原子核による入射イオンの弾性散乱が繰り返され、その重畳により他の手法ではなし得ない特徴的な構造（イオントラック）が形成され、標的の物性変化が発現する。また近年、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増すことも明らかになりつつある。本連携重点研究は、固体標的内でのこれらの基礎過程の未解明部分を明らかにしつつ、その知見を固体材料物性の改質・制御への応用に効果的にフィードバックして連携した成果を探求し、さらには産業応用への発展を見込むことを目的とする。

日本原子力研究開発機構原子力科学研究所と量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のタンデム加速器より得られる核子あたり数 MeV の高速重イオンでは、非弾性散乱による電子的阻止能が弾性散乱による阻止能より 3 桁以上大きく、さらに飛程も 10 μm 程度に達することから、固体材料表面から内部にまで電子励起効果がおよび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過程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、電子励起効果は個々の非弾性過程の頻度すなわち衝突断面積によっても異なる。我々は H19~H21 年度、H22~H24 年度、H25~H27 年度、H28~H30 年度ならびに H31~R3 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、基礎過程解明と材料物性改質の研究を進め、固体中の入射イオン電荷状態分布の動的変化や、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などの衝突基礎過程に関する知見を新たに得ると共に、電子励起により材料に形成されるイオントラックの直接観察および高速重イオン照射におけ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）などの物性改質を実現し、照射効果に電荷依存性やクラスター効果を見出すなど、基礎過程と照射効果の有機的研究連携を図ってきた。特に照射効果における電荷依存性については、それぞれ別の小テーマで見いだされた非平衡電荷発展と照射による格子定数やスパッタリング率の変化の研究結果を連携し、世界で初めて定性的、定量的説明を与えて連携の効果を最大限に発揮した。

R4~R6 年度の本連携重点研究では上記の成果をうけ、照射効果発現の鍵と考えられるイオントラック形成機構に着目して、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。そのため、「物質透過後の高速重イオン電荷分布」「コンボイ電子収量におけるクラスター効果」「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」「酸化物セラミックスの照射効果とイオントラック構造」「イオントラック形成とそのクラスター効果」「重イオン照射による磁気メタマテリアル作製」「リチウム酸化物セラミックス中のリチウムイオンの動的挙動と照射効果」の 7 つの研究グループを構成し研究連携する。

2. 各グループの実験と結果・考察

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が、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^[2-5]。2022 年度はタンデム加速器設置の重イオンスペクトロメータの電磁石電源制御装置の不具合の修理と新たな磁場装置の開発を行うと共に、これまで測定した 64 MeV S^{q+} イオンの平衡・非平衡電荷分布を、最近開発された電荷分布シミュレーションコードにより計算し比較した^[6]。うち平衡電荷分布を Fig. 1 に示す。赤丸印が筆者ら、青+と×印がその他の測定、黄実線が既存シミュレーションコード ETACHA による計算であるのに対し、青破線と青実線が新たな計算結果である。計算に用いる電荷変換断面積に標的密度効果を加味しない破線の結果に対し、これを加味して計算した青実線は ETACHA による計算と比較して高い再現性を示すことが明らかになった。

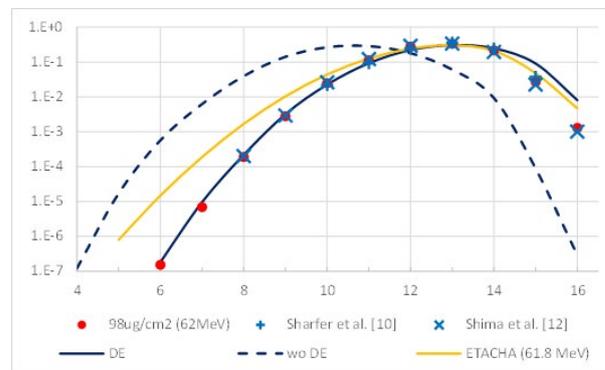


Figure 1. Experimental and calculated equilibrium charge-state fractions for 2.0-MeV/u S^{q+} -ion beams in carbon foils as a function of initial charge state q .

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呼ばれる）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、同数の原子を個別に入射した場合は異なる。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。本テーマでは高速分子・クラスタービーム照射において炭素薄膜から放出される二次電子のうちコンボイ電子収量に着目して、二次電子生成機構におけるクラスター効果の解明し、材料改質への効果的応用に資する。これまでの研究で、 C_n^+ 入射時のコンボイ電子収量は同速度の C^+ 照射時に比べ

[R4-2]

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^[7-9]。さらに O_2^+ 照射においても同様の効果を確認し、 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、標的厚 $157 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ になると $Y(\text{C}_2^+)/2Y(\text{C}^+)=1$ (近接効果なし) に近づく傾向を確認している。これは、イオン電荷や阻止能における近接効果が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し、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、電離を繰り返すことから、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。現在、コンボイ電子収量におけるクラスター効果は同核原子分子において観測されているが、異核原子分子に対する報告はまだなされていない。我々は異核二原子分子である CO^+ および CH^+ を照射してコンボイ電子収量の測定を計画している。異核二原子分子の場合、薄膜透過によるエネルギー損失が異なることにより、二原子間に速度差が生じ、分子 (クラスター) 効果における等速度性の重要度

についての知見が得られるものと期待される。

この測定のためにはビーム量の精密計測が不可欠であるため、後方散乱法によるビームモニター装置の開発を行った。Fig. 2 に装置の概略を示す。通常の 0 度電子分光装置の上流に周期的に挿入される金標的を設置し、金によって後方に散乱された粒子を SSD によって検出する。Fig. 3 に H_n^+ (500 keV/u) を入射したときの後方散乱粒子のエネルギースペクトルを示す。 H^+ および H_2^+ において、得られたスペクトルに差はなくビームモニターとして利用できることが確認できた。今後、 CO^+ および CH^+ に対するコンボイ電子収量の測定を行う。

2.3 高速重イオン照射による Ni-Zr 金属間化合物の局所構造と硬度変化

加速した重イオンをターゲット固体材料に照射することで、高密度エネルギーが局所的・瞬間的に材料内部に付与されると、原子の弾き出しや電子励起などの効果により物質内の原子配列に大きな変化をもたらす。この変化は瞬間的には極めて高いエネルギー状態であり、その後極めて短時間のうちに原子の再配列やフォノンの拡散により平衡状態に向かうが、原子の拡散や再配列が起こる前にエネルギーが拡散すると、熱的には非平衡のまま原子が本来あるべき位置とは異なる配置で凍結される場合がある。一般的な合金では、このような照射により配置が乱されても元の結晶自体が消失することではなく、原子空孔や格子間原子などの格子欠陥としてその痕跡が残留するが、物質の種類や照射条件によっては結晶構造や構造そのものが崩れたまま結晶に戻れない状態、すなわち非晶質 (アモルファス) 状態になる。通常の急冷でも、融点以上の液体状態から 10^2 K/s 程度の急冷でも結晶にならない合金が見つかっており、その合金種の組み合わせはいくつかの経験則を満たすものに限られている^[10]、それらの条件は特に金属間化合物に見出されている。アモルファスは長周期の規則性を有しないため電気伝導や機械的強度が結晶とは大きく異なり、金属固体で大きく構造が乱れたアモルファス領域が生成すると、材料としての特性が大きく変化する。そのため、照射によるアモルファス化は材料改質の制御プロセスとして期待できる。しかしながら、照射による変化の統一的な理解と解釈はなされていない。これまで我々は Ni や Zr 基の複数種の金属間化合物について種々の条件で重イオン照射を行い、様々な変化について結果を報告してきた^[11-13]、その変化は一様でなく変化の明確な要因など不明な点が多々ある。2022 年度は複数の結晶相を内包する Ni 基合金である Ni-Zr をターゲットとした重イオン照射効果について、微細構造と硬さの変化とそれらの相関の評価を行った。

試料はアーク溶解でボタン状 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ 合金を作成し、厚さ 0.5 mm の板材に切り出した後、回転研磨機による機械研磨、バフ研磨での鏡面研磨を施し、真空中にて 832°C - 12h の均質化処理を行った。イオン照射は 16MeV-Au , 5MeV-Ni を低エネルギー照射とし、 200MeV-Au , 100MeV-Ni を高エネルギー照射と

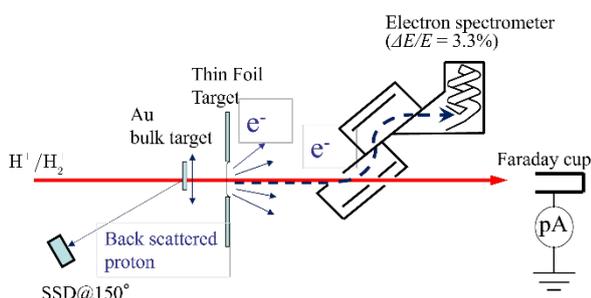


Figure 2. Schematic view of the experimental apparatus for zero-degree electron spectroscopy equipped with a backscattering beam monitor.

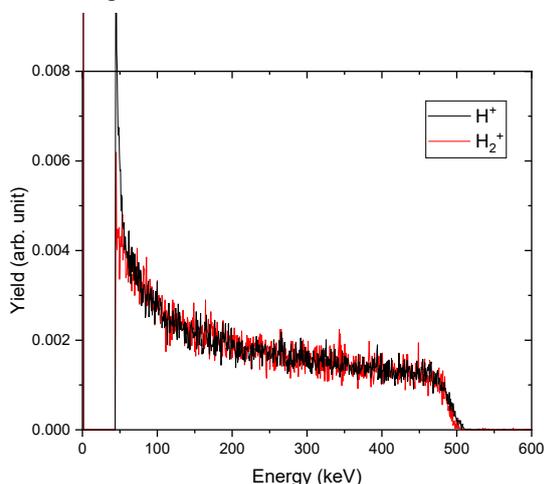


Figure 3. Energy spectra of H_n^+ backscattered from a bulk gold target.

[R4-2]

して行った。これらの照射エネルギーは低エネルギーと高エネルギーでそれぞれイオン飛程がおおよそ一致するように設定した。照射前後の試料については、X線回折測定(XRD)による結晶構造の測定、Ni吸収端でのX線吸収微細構造(XAFS)測定、同時計数陽電子消滅ドップラー拡がり測定を行った。さらに、これらの試料のマイクロピッカース硬さを荷重10 gfで測定した。

Ni₃₀Zr₇₀にそれぞれ異なるエネルギーのAuおよびNiイオン照射を行ったXRDスペクトルをFig. 4に示す。照射前のスペクトルからこの合金は主にZr相とNiZr₂相からなる複相組織であることが確認できる。Auイオン照射ではエネルギーの大小にかかわらず照射によってブロードなハローパターンが現れた。これは結晶が大きく乱れアモルファス化していることを示している。一方、Niイオン照射では低エネルギーでアモルファス化が確認されるが、高エネルギー照射では全くアモルファス化が確認されなかった。そのため、XAFS測定による局所構造を観察したところ、Ni原子周りの原子結合を示す配位数が、アモ

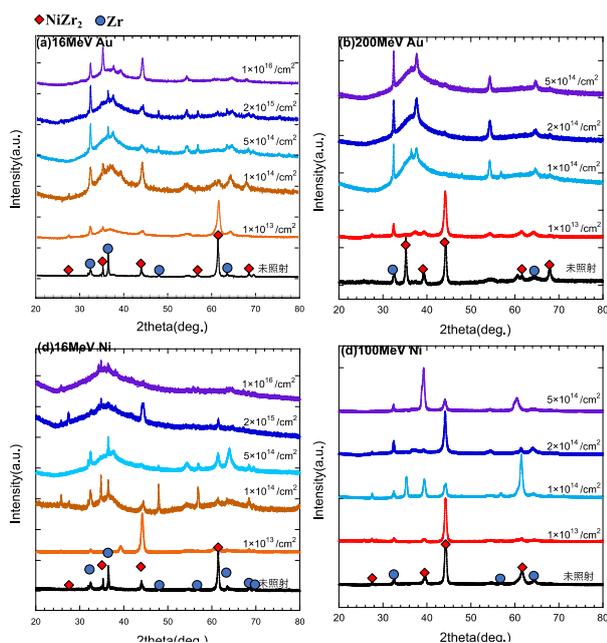


Figure 4. XRD spectra for Ni₃₀Zr₇₀ samples before and after irradiation. (a)16-MeV Au ion, (b)200-MeV Au ion, (c)16-MeV Ni ion, (d)100-MeV Ni ion.

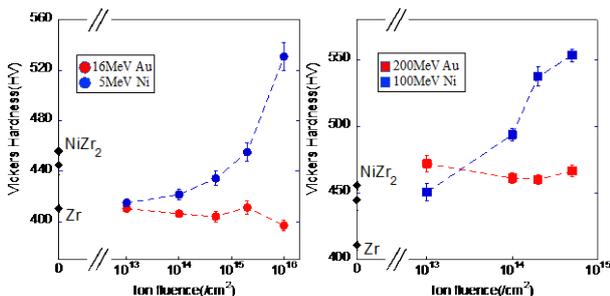


Figure 5. Change in the Vickers hardness as a function of ion fluence in each irradiation.

ルファス化が生じていない高エネルギー照射でも大きく減少していた。これはNi原子周囲では局所的な格子の乱れが生じており、照射によって生じた格子欠陥がNi原子周囲に発生していることを示している。にもかかわらず、高エネルギーNiイオン照射の場合のみがなぜアモルファス化していないのか、その原因についてははっきりしない。

Fig. 5には照射による表面の硬さ変化を示す。未照射試料にはNiZr₂相とZr相が存在しており、それぞれの領域での硬さをプロットしているが、照射によってこれらの結晶相の境界は確認できなくなったため、照射後の硬さは全体の平均値で表している。硬さと構造変化を対比して見ると、必ずしもアモルファス化したもののみが硬さが向上してはならず、逆にアモルファス化していない高エネルギーNi照射の状態硬さが上昇している。非アモルファス化での硬さ上昇は欠陥の導入によると考えられるが、化合物合金での偏析や析出物形成などの可能性は低く、照射損傷で良く見られる析出硬化ではないと考えているが、その理由解明も今後の検討課題である。また、それ以外のアモルファス化した試料の硬さも一様に同じ変化は示してはならず、XAFSの結果からもNi周囲の結合の変化が異なることから誘起したアモルファス相の状態は同じでないことがわかった。以上の結果から、照射誘起アモルファス状態は必ずしも一様で同じではなく、硬さとの相関はより微細な短範囲構造やそれらの分布状態などが反映される可能性が考えられる。

2.4 Gd₂O₃添加したCe_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}の構造と高速重イオン照射効果

セリア(CeO₂)は螢石構造を有する酸化物であり、UO₂やPuO₂の模擬材料として照射効果に関する基礎研究が進められている。本研究では、Gd₂O₃をドープしたセリア試料(Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}, 0 ≤ x ≤ 0.5)の高速イオン照射に伴う微細構造変化をGd₂O₃濃度の関数としてX線回折法ならびに透過電子顕微鏡法により調べた。セリア中のCeイオンは酸化還元反応に伴ってその価数が3価と4価で変動し、結果として電荷を伴う酸素イオン空孔を生成する。また、価数の異なるGd₂O₃添加によってセリア中には酸素空孔がその濃度に比例して導入される。以上の酸素空孔は、放射線照射によって生成される格子間原子の再結合サイトとして作用すると考えられ、照射欠陥の形成・成長過程に及ぼす酸素空孔の影響を明らかにすることは重要であるが、イオントラック等の照射欠陥構造とGd₂O₃添加量の関係は十分に理解されていない。

幅広い濃度範囲でGd₂O₃を添加したCe_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}試料(0 ≤ x ≤ 0.5)のXRD測定から、x値の増加に伴って格子定数ならびに格子歪みが増加すること、ならびにx ≥ 0.2の高濃度では格子定数は飽和し、格子歪は減少することを示した。x ≥ 0.2試料では、回折図形に規則格子反射が現れており、おいて螢石構造中にC希土型構造のナノドメインが形成され、この結果は酸素空孔が規則配列することを示唆している。この試料に200 MeV Xeイオンによる高密度電

[R4-2]

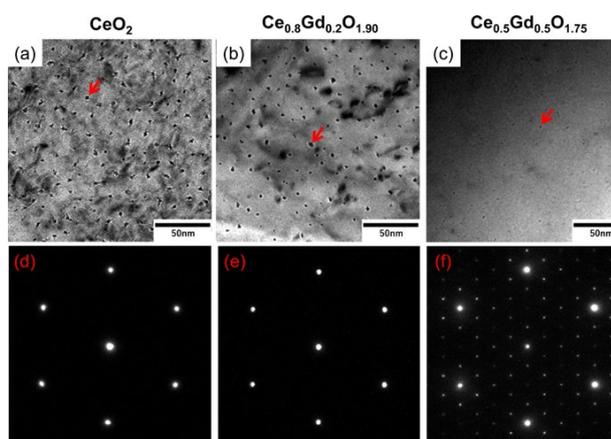


Figure 6. Bright field transmission electron microscopy (BF-TEM) images showing Fresnel contrast taken from the direction along the incident ions in (a) CeO₂, (b) Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90}, and (c) Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_{1.75} with 200-MeV Xe¹⁴⁺ ions to a fluence of $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. BF images were taken in a kinematical over-focus condition with a defocus value of $\Delta f = +1.0 \mu\text{m}$. The corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns along the [111] zone axis are shown in (d)–(f).

子励起損傷を付与すると、Fig. 6 に示すように、いずれの Gd₂O₃ 濃度試料でも明視野像においてフレネルコントラストとして観察されるイオントラックが形成されていた^[14]。イオントラック半径は、非ドーブ試料の 1.1 nm からドーブ量の増加に伴って 0.7 nm (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})、0.5 nm (Ce_{0.5}Gd_{0.5}O_{1.75})へと減少した。さらに、ドーブ量の増加に伴ってイオントラック面密度も減少することが明らかになった。照射試料の回折図形では、非照射試料に比べて規則格子反射の強度が低下していることが観察され、高密度電子励起付与によって酸素空孔の配列が不規則配列へと変化する、ならびに C 希土構造もしくは類似の構造を持つナノドメインが酸素欠損型の蛍石構造へと変換することが明らかになった。これらの結果は、電荷補償により導入された規則化酸素空孔がイオントラック形成の抑制に寄与していることを示唆している。

2.5 イオントラック形成とそのクラスター効果

3 MeV の C₆₀ イオンで照射した半導体 Si をビーム方向から透過電子顕微鏡で観察した像を Fig. 7(a) に示す。図中に観測される黒い点がイオントラックであり、この図に垂直な方向の観察から、イオントラックは深さ方向に伸びていることを確認している^[15]。一方、Fig. 7(b) は 200 MeV の Xe イオンで同様に照射した結果であるが、イオントラックは観測されなかった。加速されたイオンと固体の相互作用は核的エネルギー損失 S_n と電子的エネルギー損失 S_e が主要であり、高エネルギー域では S_e が支配的になる。イオントラックはある値以上の S_e でのみ形成されることが知られており、電子的エネルギー損失過程を介して形成されると考えられている。Fig. 7 に示した両イオンとも 14.0 keV/nm という同じ S_e 値を示すことから、両者ともトラックが観測されるか、されないか

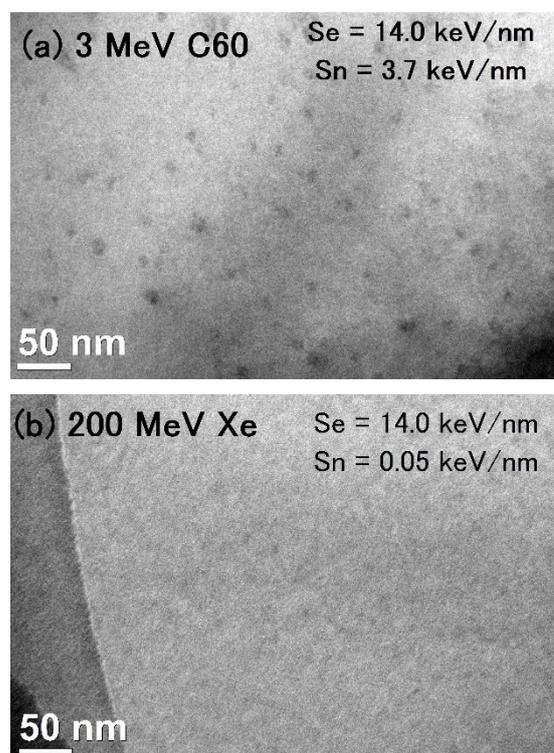


Figure 7. Bright field TEM images of Si crystals irradiated with (a) 3 MeV C₆₀⁺ and (b) 200 MeV Xe¹⁴⁺ ions. Both the irradiations provide the same S_e of 14.0 keV/nm but the different S_n , as shown in the figure. The fluence was $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ for both the samples.

と予想されたが、3 MeV C₆₀ イオンのみでトラックが観測された。つまり、イオントラック形成は S_e によって支配されていると考えられてきたが、それ以外にも重要な因子が存在するようである。Fig. 8 は横軸に S_e 、縦軸に形成されたイオントラックの半径をプロットしたものである。トラックが形成されない場合は半径ゼロとした。図中の白丸は C₆₀ イオンを 1 MeV から 9 MeV の範囲で照射した場合のトラック径であり、 S_e の増加とともに半径も増加している。黒三角は 200 MeV Xe イオンのような単原子の高速重イオンを照射した場合で、 $S_e \sim 24 \text{ keV/nm}$ 付近にある三角印は 3.6 GeV の U イオン照射で、これは Si 中の U イオンのブラッグピークにほぼ相当、つまり Si 中で単原子イオンが達成可能な S_e のほぼ最大値であるが、それでもトラックは形成されなかった。一方、 $S_e \sim 5 \text{ keV/nm}$ 程度でも C₆₀ イオン照射ではトラックが形成される。Fig. 8 の実線は非弾性熱スパイク理論で計算したトラック半径の S_e 依存性であるが、むしろ C₆₀ イオンの結果をよく再現している。つまり C₆₀ イオン照射で形成されるトラックサイズが Si としては正常な値であり、単原子イオン照射の場合はトラックが形成しない特殊な状況が発生しているようである。この状況を解明するため、同程度の S_e をもつ C₆₀ イオンと単原子高速重イオンではトラックの形成挙動にどの程度の差ができるかを、Si 以外

[R4-2]

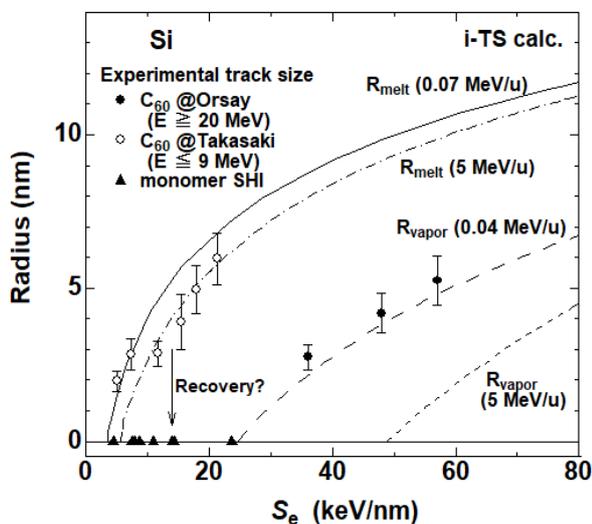


Figure 8. Electronic stopping power (S_e) dependence of radii of the melting and of the vaporized regions calculated by the inelastic thermal spike (i-TS) model. The mean radii of the tracks formed in Orsay and in this work are indicated by closed and open circles, respectively. Closed triangles indicate the results of monoatomic swift heavy ion (SHI) irradiation^[16].

の材料で調べる。2022 年度は Si に近い化合物半導体である AlN と GaAs について調べた。

Si に限らず、GaAs、Ge、InP などの 4 配位半導体では単原子高速重イオン照射ではイオントラックが形成しづらく、C₆₀ イオンを用いたトラックの研究が過去に報告されている^[17]。そこで 2022 年度は Si と同じ 4 配位半導体である AlN と GaAs について実験を行った。AlN を選んだのは、低エネルギーイオンによる核的エネルギー損失にも高エネルギーイオンによる電子的エネルギー損失についても強固であるとの報告^[18]による。また AlN 自体は 4 配位半導体のひとつとして古くから知られていたが、近年の窒化ガリウム GaN の発光応用に派生して注目されている材料の一つである。AlN は GaN と混晶を形成し、バンドギャップを広げることができる。本研究では Al₂O₃ 基板上に形成された厚さ 5 μm の AlN 膜を用いた。膜試料から収束イオンビーム (FIB) 法により、厚さ 100 nm 以下、数 μm 角の薄片を切り出し、TEM リング上に固定した。そして TEM リングと一緒に試料薄片を C₆₀ イオンまたは単原子イオンで照射した。

Fig. 9(a) は 200 MeV Xe イオン、(b) は 9 MeV C₆₀ イオンで照射した AlN の TEM 明視野像である。Fig. 9(a) では AlN はイオン照射に晒される前から多様な不均一な構造 (欠陥構造) を示す (Fig. 7(b) Si と比較いただきたい)。照射前から多くの欠陥構造を含むため、照射で導入されたイオントラックを明瞭に識別することが難しいが、200 MeV Xe イオン照射された AlN については明瞭なイオントラックらしきものを観測することができなかった。Fig. 9(b) は 9 MeV C₆₀ イオン照射された AlN である。Fig. 9(a) とよく似

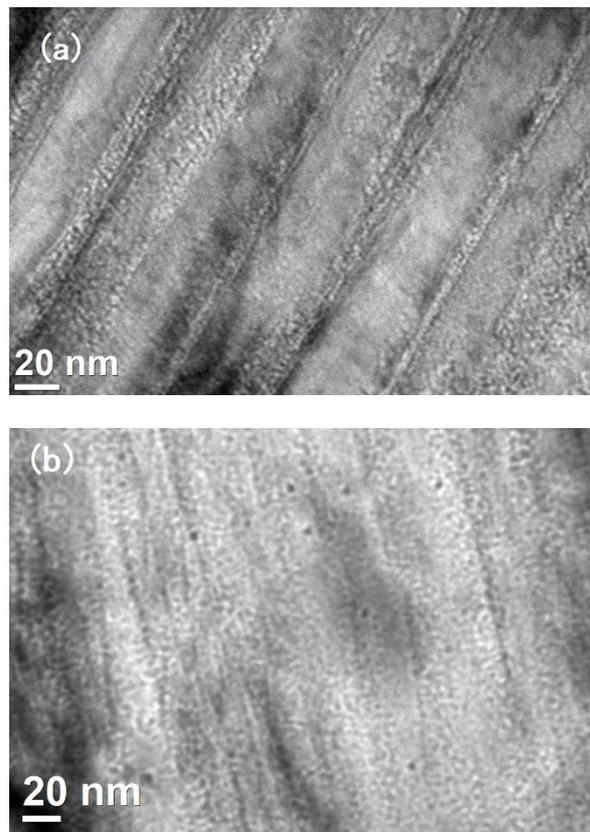


Figure 9. Bright field TEM images of AlN irradiated with (a) 200 MeV Xe¹⁴⁺ and (b) 9 MeV C₆₀²⁺ ions.

た柱状構造が観測されるが、中に黒い点状の構造が確認されており、AlN に形成されたイオントラックかもしれないが、更なる検証が必要である。

次に、現在 Si に次いで良質のウェハーが得られる半導体材料の一つである GaAs を照射した。Fig. 10 に TEM 明視野像を示す。興味深いのは、(a) 340 MeV Au イオン照射と (b) 9 MeV C₆₀ イオン照射した場合の両方でトラックかもしれない多数の黒い点が観測された点で、これは Si とはだいぶ異なる結果である。よって黒い点が本当にトラックなのかを調べるために、トラック像の defocus 条件に対する依存性を調べた。本観測では、通常の像は over-focus 条件で観測しており、トラックは黒い点として観測されるように設定してある。多くの物質で成立する条件ではあるが、もしトラック内が未照射部分より低密度であれば、under-focus 条件に変更すると、トラックは白い点として観測されるはずで、実際 Si で観測されたトラックでは、defocus 条件によりトラック像の色の反転が確認されている。Fig. 10 の GaAs の場合については、defocus 条件を反転させても黒い点は黒いままで色は反転せず、観測された黒い点が本当にトラックなのか疑問が生じてきた。最近、340 MeV Au イオン照射で確実にイオントラックを形成する Y₃Al₅O₁₂ という材料で観察を行ったところ、円筒状の長い構造が観測された。GaAs についても 340 MeV Au イオンで照射すれば長い円筒構造が観測されるはずで、

[R4-2]

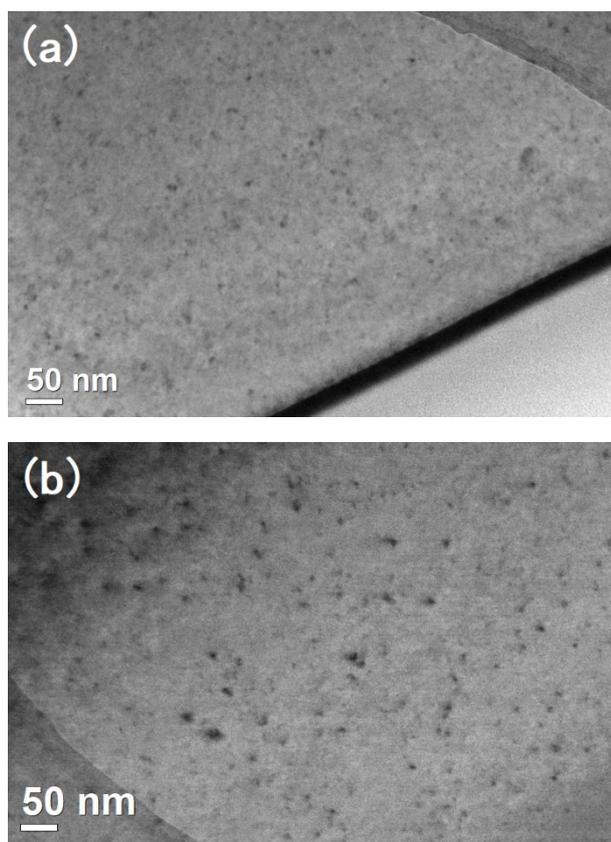


Figure 10. Bright field TEM images of GaAs crystals irradiated with (a) 340 MeV Au²³⁺ and (b) 9 MeV C₆₀²⁺ ions.

よって Fig. 10(a)で観測された点はイオントラックとは考えられない。しかし 9 MeV C₆₀ イオンでは飛程が短いため、Fig. 10(b)で観測された点がトラックであるか、更なる検討が必要である。今後は断面試料等を作製し、本当にトラックが形成されているかを別の方向から検証する。

2.6 重イオン照射による磁気メタマテリアル作製法

絶縁体磁性ガーネットに高速重イオンを照射することでイオントラックがアモルファス化し、照射領域に限定的な磁性喪失が起きることが知られている。本研究ではこの効果を利用し、マスクパターン上から照射を行うことで磁性の局所制御を行うことを目的としている。特に 2022 年度は、面直磁化困難軸を持つ磁性ガーネット薄膜の磁性の照射量依存性について詳細な実験と解析を行い、照射に伴う磁化の減少のみならず、閾値照射量を持つ保持力の増大現象が起きることを明らかにした (Fig. 11)。さらに、照射によるイオントラック型磁性喪失を模擬したマイクロマグネティックシミュレーションを行い、閾値が照射領域の連結による未照射領域の断片化に起因することを突き止めた^[19]。

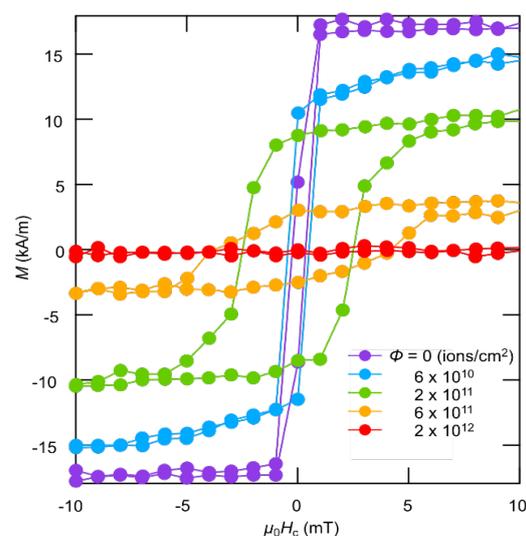


Figure 11. Magnetization curves of irradiated garnets.

2.7 高エネルギーイオンビームを用いたリチウム酸化物セラミックス中のリチウムイオンの動的挙動に対する照射効果

最近、リチウムイオン伝導体である固体電解質被膜(LATP; $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$)の両面に正極(リチウムコバルタイト; LiCoO_2)と負極(カーボン; C)を被覆し、軽量化と安全性を目指した全固体の薄膜リチウムイオン二次電池の開発が進められている^[20-22]。この電池に約 3.5 V の電圧を印加すると、正極の LiCoO_2 層間を占有するリチウムイオンが固体電解質を透過し負極の C 層間に帯電されることで充電され、放電時には負極に帯電されたリチウムイオンが逆方向に固体電解質を透過し、エネルギー的に安定な LiCoO_2 へ移動する。この充放電時において、 LiCoO_2 層から C 層、あるいは C 層から LiCoO_2 層へのリチウムイオンの輸率や移動速度、C および LiCoO_2 層間内の過渡的なリチウムイオン捕捉濃度の情報は、全固体薄膜リチウムイオン二次電池の開発において極めて重要なデータとなる。しかしながら、材料中のリチウム濃度を直接観測する手法が確立されていないため、リチウムイオン二次電池中の正および負極-固体電解質界面におけるリチウムイオン移動量およびイオン伝導メカニズムについては明らかにされていない。本研究は、タンデム加速器からの 9 MeV の酸素イオン(O^{2+})ビームを利用した透過型反跳粒子検出(ERD)法を用いて、電圧を印加しながら Li 濃度をその場測定し、充放電時における正および負極間の Li^+ イオン移動量を定量的に評価するとともに、 Li^+ イオンの動的挙動に対する高エネルギーイオン照射効果について明らかにすることを目的とする。

Fig. 12 に示すように、パルスレーザー堆積法を用いて直径約 25 mm、厚さ約 150 μm のリチウムイオン導電性 LATP 固体電解質($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{P}_3\text{O}_{12-x}\text{AlPO}_4$)の片面に直径約 10 mm、厚さ約 65 nm の LiCoO_2 を正極として約 23 Pa の酸素ガス雰囲気において蒸着($\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$)した^[20-22]。さらに LiCoO_2 側に厚さ約 24 nm の金(Au)および LATP 側に厚さ約 16

[R4-2]

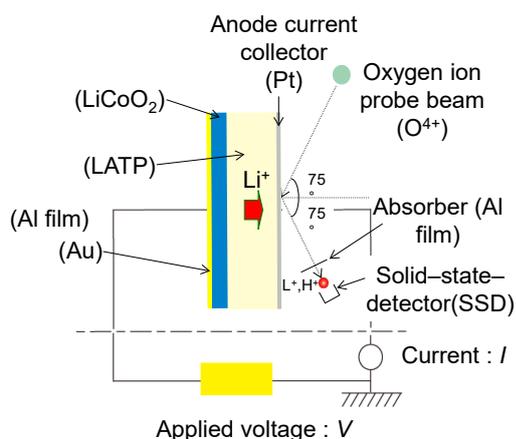


Figure 12. A schematic diagram of in-situ measurements on forward-scattered H^+ and Li^+ ions from 16 nm Pt/150 μm LAMP/65 nm $LiCoO_2$ /24 nm Au without and with applying various voltages using ERD with 9.0-MeV O^{2+} ion-probe beams.

nm のプラチナ(Pt)をそれぞれ電極として蒸着し、Au/ $LiCoO_2$ /LAMP/Pt の全固体リチウムイオン二次電池試料を作製した。まず、室温における試料中の H および Li の濃度分布について、9 MeV の O^{2+} イオンビームを Pt 側に試料表面の法線に対して 75° で入射し、 O^{2+} イオンとの弾性衝突により入射方向に対して 30° 前方に散乱された H^+ イオンおよび Li^+ イオンのエネルギーとその個数を表面障壁型半導体検出器(SSD)により測定する ERD 法により測定した^[23-25]。入射 O^{2+} イオンが SSD に直接入射しないよう $6 \mu m$ のアルミニウム(Al)薄膜をアブソーバーとして設置した。また、入射方向に対して 160° 後方に散乱された SSD で O^{2+} イオンを検出するラザフォード後方散乱(RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry)法により、Pt/LAMP 中の構成元素の分析(主に Pt および Co)および入射 O^{2+} イオン照射量を測定した。次に、室温において Pt 電極側に 0、1.0 および 1.5 V の各電圧を 15 min 以上印加し、得られた電流値が一定になり定常状態に達したことを確認した後、試料中の H および Li の濃度分布を ERD 法を用いて測定した。

作製した Au/ $LiCoO_2$ /LAMP/Pt の全固体リチウムイオン二次電池試料の Pt 電極側(Pt/LAMP)の ERD スペクトルを Fig. 13 の赤点で示す。横軸は前方に反跳された H^+ および Li^+ イオンのエネルギーで試料表面からの深さの情報を与え(測定可能な範囲: 表面から約 230 nm 程度の深さ)、縦軸は H および Li の各元素の濃度分布を表す。このスペクトルより、Li が LAMP(550 ch 以下)中に深さに対して一様に分布し、H が Pt 表面(333~340 ch 付近)および LAMP 表面に存在することがわかる。これらの H は、LAMP 作製時に吸収された H_2O 、あるいはその H_2O が Pt 表面上で解離し、Pt/LAMP 界面、LAMP バルク内へ拡散して格子間に固溶した H、あるいは形成された水酸基($-OH$)であると考えられる。室温において、試料に 0~1.5 V までの各電圧を印加して約 15 min 以上保持した後得られた Pt/LAMP 側における ERD スペク

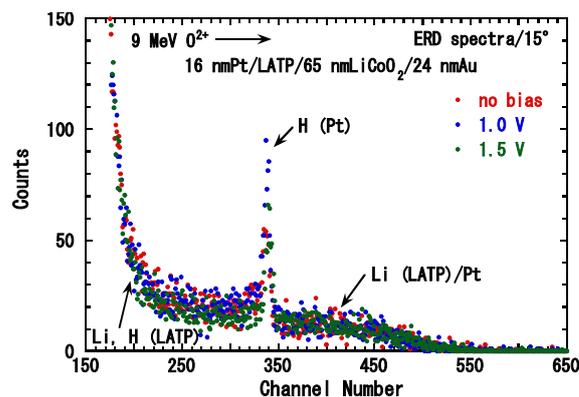


Figure 13. ERD spectra of recoiled H^+ and Li^+ ions from Pt/LAMP at room temperature before and after applying various voltages up to 1.5 V, obtained using 9.0-MeV O^{2+} ion-probe beams.

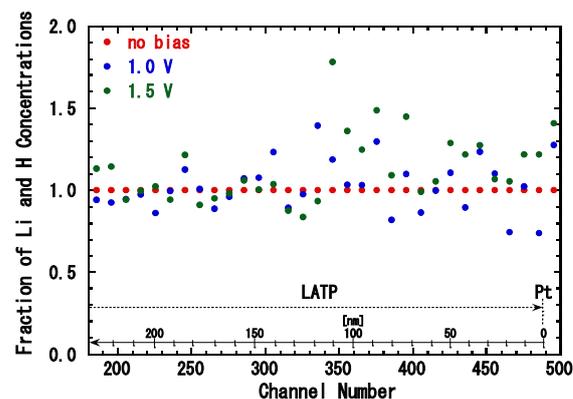


Figure 14. Dependence of H and Li distributions in Pt/LAMP on the voltages, normalized to the ERD spectrum for the sample with no bias in Fig. 13.

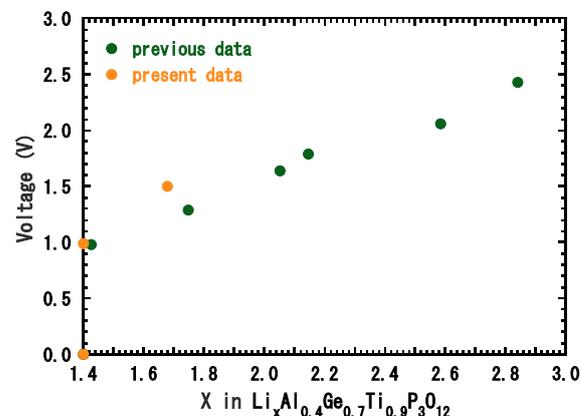


Figure 15. Correlation between Li contents, x , in $Li_xAl_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P_3O_{12}$ and applied voltages at temperatures.

[R4-2]

トルを Fig. 13 の青(1.0 V)、緑点(1.5 V)で示す。LiCoO₂ および LAMP 中の Li 濃度は、印加電圧の増加とともに増加することがわかる。電圧印加前の ERD スペクトルを基準として、各電圧を印加した後に得られたそれぞれの ERD スペクトルを規格化した結果を Fig. 14 に示す。LAMP 中の Li 濃度 (x in Li _{x} Al_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P₃O₁₂)は、1.0 V ではほとんど変化しないが、電圧を 1.5 V に増加するとわずかに増加し、平均して約 $x = 1.68$ に達した。また、LAMP 中の Li 濃度の勾配が Pt/ LAMP 界面から約 100 nm 程度の範囲まで広がっていることから、Pt/ LAMP 界面近傍に形成された空間電荷層の厚みは約 100 nm 程度であると考えられる。この値は LiCoO₂ の厚さ、すなわち LiCoO₂ からの Li⁺イオン移動量に大きく依存すると考えられる。また、Pt/ LAMP 界面の H 濃度は 1.0 V の電圧印加で増加するが、1.5 V の電圧印加では減少した。これは、Au/LiCoO₂ および LAMP バルク内に占有する H が、電圧印加により Pt 表面側へ移動することを示す。さらに電圧を 1.5 V まで印加すると、Pt 表面の H 同士が結合して H₂ を形成して放出されると考えられる。Fig. 15 から求めた、印加電圧に対する LAMP 中の Li 濃度変化を Fig. 15 に示す。その LiCoO₂ 中の Li 濃度における印加電圧依存性は、以前測定した Li 濃度変化と比較すると、ほぼ似た傾向を示すことがわかる。従って、Li⁺イオンの電圧印加による LiCoO₂ 正極から LAMP 固体電解質側への移動だけでなく、H⁺イオン(プロトン)伝導も観測されたと考えられる。

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] 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
- [3] M. Imai et al., "Charge state evolution of 2 MeV/u sulfur ion passing through thin carbon foil", *Nucl. Instrum. Meth.* B256, 11, 2007
- [4] 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
- [5] 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
- [6] M. Imai et al., "Stripping features of 2-MeV/u sulfur-ion beams penetrating carbon foils", *Nucl. Instrum. Meth.* B520, 13, 2022
- [7] S. Tomita et al., "Nonadditivity of convoy- and secondary-electron yields in the forward-electron emission from thin carbon foils under irradiation of fast carbon-cluster ions", *Phys. Rev.* A73, 060901(R), 2006
- [8] S. Tomita, et al., "Measurement of backward secondary-electron yield under molecular ion impact coincident with emerging projectiles", *Nucl. Instrum. Meth.* B354, 109, 2015
- [9] Y. Shiina, et al., "Measurement of Auger electrons emitted through Coster-Kronig transitions under irradiation of fast C₂⁺ ions", *Nucl. Instrum. Meth.* B460, 30, 2019
- [10] A. Inoue: *Acta Mater.* 48, 279, 2000
- [11] H. Kojima, et al., *Mater. Trans.*, 58, 739, 2017
- [12] A. Iwase, F. Hori, *Quantum Beam Sci.*, 4, 4010017A, 2020
- [13] F. Hori, *Nucl. Instr. and Meth. B* 535, 11, 2023
- [14] P. Seo, et al., *J. Appl. Phys.* 132, 235902, 2022
- [15] H. Amekura, et al., *Scientific Reports* 11, 185, 2021
- [16] H. Amekura, et al., *Physica Scripta* 98, 045701, 2023
- [17] A. Kamarou, et al., *Phys. Rev. B* 78, 054111, 2008
- [18] C. Harkati Kerboua, et al., *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* 269, 2006, 2011
- [19] K. Harii, et al., "Magnetic Hysteresis Induction with Nanocolumnar Defects in Magnetic Insulators", *J. Phys. Soc. Jpn.* 92, 073701, 2023
- [20] Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources* 94, 175, 2001
- [21] J. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1901, 1997
- [22] H. Xia, L. Lu, and G. Ceder, *J. Power Sources* 159, 1422, 2006
- [23] B. Tsuchiya, S. Nagata, and K. Morita, *Solid State Ionics* 192, 30, 2011
- [24] B. Tsuchiya, K. Morita, and S. Nagata, *Surf. and Interf. Analysis* 44, 717, 2012
- [25] B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima, and H. Tsuchida, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 315, 341, 2013