

[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)},
尾関海太^{B)}, 椎名陽子^{H)}, 笹 公和^{B)}, 金野泰幸^{O)}, 岩瀬彰宏^{C)}, 石川法人^{I)}, 加藤秀実^{J)}, 大久保成彰^{I)},
家田淳一^{I)}, 松波紀明^{G)}, 吉岡 聡^{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)}, Uta Ozeki^{B)}, Yoko Shiina^{H)}, Kimikazu Sasa^{E)}, Yasuyuki Kaneno^{C)}, Akihiro Iwase^{C)},
Norito Ishikawa^{I)}, Hidemi Katoh^{J)}, Nariaki Okubo^{J)}, Jun'ichi Ieda^{I)}, Noriaki Matsunami^{G)},
Satoru Yoshioka^{D)}, Kiyoshi Kawatsura^{K)}, Ken-ichiro Komaki^{L)}, Hiromi Shibata^{M)},
Masao Sataka^{N)}, Satoru Okayasu^{I)}, Katsumi Takahiro^{O)}, Akihiro Matsubara^{P)}

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

^{B)} Institute of Pure and Applied Sciences, 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 (NIMS)

^{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 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. 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, and by metamagnetic-material formation with heavy-ion irradiation.

In the year of 2023, a significant progress has been made on ion-track formation by observing ion tracks for the first time in diamonds via irradiation with C_{60} ions, which was published in Nature Commun. 15, 1786 (2024).

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、固体標の内では入射イオンおよび標の構成原子の励起、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、固体標の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索し、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（原科研）と量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所（量研）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核的阻止能より 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、固体表面から内部にまで電子励起効果がおよび、材料物性改質に有効に働く。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变化や、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 年度は上記の結果をうけ、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している。R5 年度は原科研タンデム加速器においてエネルギー分析電磁石の故障などによる運転休止が発生し、重イオンビームによる衝突実験を行う研究テーマ「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」、「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」に大きな影響があったが、重イオンを照射に利用する研究グループ「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」については例年通りあるいはそれ以上の成果を得た。殊に「イオントラック形成とそのクラスター効果」研究において、従来イオントラックが形成されないと信じられていたダイヤモンド結晶に関し、 C_{60} クラスターイオン照射によりイオントラックが形成されることを実験的に確認し Nature Commun.誌で発表した。（2.5 章）

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。我々は極薄炭素膜（ $\sim 0.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）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]。R5 年度は装置故障のため新たな実験データは得られなかったが、R4 年度に発表した 64 MeV S^{qt} イオンに関する平衡・非平衡電荷分布シミュレーション^[6]に続いて、 W^{qt} イオンの電荷変換断面積の理論計算を実施した^[7]。うち Kr 標的と衝突する際の電子捕獲断面積を Fig. 1 に示す。理論計算で回転結合 (rotational coupling) を考慮する（黒丸印）ことにより我々の実験結果（赤星印）をよく再現できた。

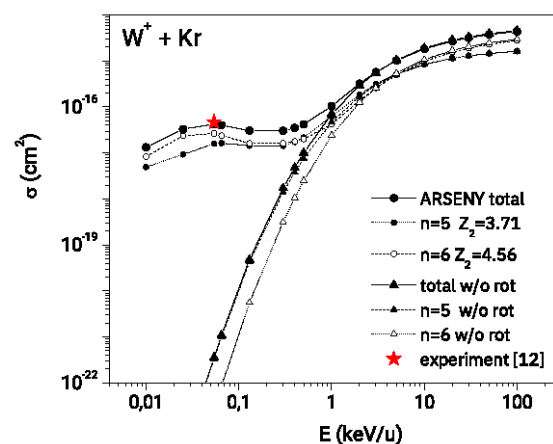


Figure 1. Theoretical total and partial charge-exchange cross sections for W^+ ions colliding on Kr atoms, calculated with and without taking the rotational interaction into account.

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とは異なる。これは、複数

[R4-2]

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、総じてクラスター効果あるいは近接効果と呼ばれる。本研究では高速分子・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の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、 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^[8-10]他、 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 $Y(O_2^+)/2Y(O^+)=1$ (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いては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と期待され、異核二原子分子である CO^+ および CH^+ によるコンボイ電子収量の測定を計画している。

本測定のためにはビーム量の精密計測と分子ビーム構成原子の確認（電荷質量比が同じ他種分子混入可能性の否定）が不可欠であるため、筑波大学にて開発した後方散乱法によるビームモニター装置を原科研タンデム加速器ビームラインに導入した。Fig. 2 に装置の概略を示す。既設の 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検出して、ビーム量測定とその構成原子特定を実現する。実験の結果、本装

置がビームモニターとして利用できることおよび CO^+ ビーム中に N_2^+ 分子が含まれないことを確認した。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

金属材料へ重イオン照射すると、その条件によっては照射領域に構造変化をきたし、材料特性に大きく変化をもたらす場合がある。このとき、重イオンが持つ局所的・瞬間的な高密度エネルギーが材料内部に付与され、原子の弾き出しや電子励起などによりまずは物質内の原子配列に大きく変化をもたらす。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拡散により平衡状態に向かうが、原子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非平衡状態の原子配置が凍結される場合がある。一般的な合金では、液体から 10^2 K/s 程度の急冷でも原子は再配列を起こし結晶状態になるが、この程度の急冷では結晶にならずに液体状のランダムな配置が凍結される合金がいくつも見つかった。重イオン照射では局所的に原子配置を乱した後に付与されたエネルギーは極短時間で拡散するため、急冷と同程度か更に早い速度で状態が凍結される可能性があり、照射により格子が擾乱されて元の結晶自体が消失して非晶質（アモルファス）状態になる場合がある。そのような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定されているが^[11]、特に金属間化合物やハイエントロピー合金などで見出されている。このような長周期規則性の低いアモルファスでは、電気伝導や機械的強度が結晶とは大きく異なり材料としての特性が大きく変化するため、照射によるアモルファス化は材料改質の制御プロセスの一つとして期待できるが、アモルファス化し易い合金に対する照射変化の統一的な理解は未だ得られていない。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研究してきたが^[12-14]、その変化は非常に複雑であり不明な点が多い。R5 年度対象とした Ni-Zr 合金のアモルファスは、水素透過膜などへの応用も期待されている合金であるが、アモルファス化の制御や機械的強度などの問題点が挙げられており、照射によるアモルファス化と微細構造制御による応用を検討している。そこで R4 年度に引き続き、化合物相で複数の結晶相を内包する Ni 基合金である Ni-Zr 合金をターゲットとした重イオン照射後の局所的な微細構造変化過程について評価考察を行った。

試料はアーク溶解でボタン状 $Ni_{30}Zr_{70}$ 合金を作成して厚さ 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およびバフ研磨で鏡面研磨を施し、真空中にて $832^\circ\text{C}-12\text{h}$ の均質化処理を行った。作成した試料は X 線回折により $NiZr_2$ 相と Zr 相の複相組織であることを確認した。この試料に 200 及び 100 MeV の Au イオンを原科研タンデム加速器にて照射した。照射前後の試料について、X 線回折測定(XRD)

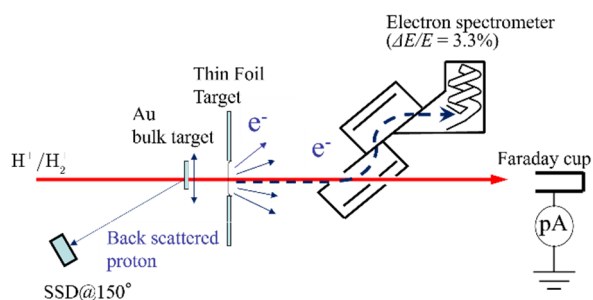


Figure 2. Schematic view of the experimental apparatus for zero-degree electron spectroscopy equipped with a backscattering beam monitor.

[R4-2]

による結晶構造の評価、Ni 吸収端での X 線吸収微細構造(XAFS)測定、陽電子消滅同時計数ドップラー広がり(Coincidence Doppler Broadening; CDB)測定及び陽電子寿命測定を行った。Fig. 3 に 100 MeV の Au イオン照射を行った $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ の XRD プロファイルを示す。照射前には Zr 相と NiZr_2 相からなる複相組織が確認でき、照射によって 30~40 度付近に結晶が大きく乱れアモルファス化していることを示すブロードなハローパターンが現れている。この結果は 200 MeV の Au イオン照射の結果とも類似しており、これらの照射では照射前に存在していた 2 つの結晶相のうち NiZr_2 相のピーク強度は低下し、最も線量の高い照射でも Zr 相が残留することがわかった。一般的な急冷においては、単一元素の金属は再配列が起きやすいためにメルトスパン法など現実的に最も早い急冷法でもアモルファス化は起こらないことを考慮すると、材料中に存在する 2 つの結晶相は、照射により局所的に乱された原子の再配列のし易さの違いによるものと考えられる。また Zr 結晶相の回折ピークを拡大して観察するとピーク位置が高角度側にシフトしており、結晶が照射量に依存して歪んでいることがわかる。この傾向は格子間隔の縮小を示しているが、今回単一ピークのみを観察であったため、どのような歪みであるかは、今後他の結晶面についても観察し結晶全体の歪の状態を観察する必要がある。Fig. 4 に照射による Ni 原子周りの原子結合や配位数に関する状態変化の XAFS 測定結果を示す。照射量の増加に伴い最も強度の強い NiZr_2 相内の Ni-Zr 結合を示すピークが減少し、 NiZr_2 相がアモルファス化したこととよく対応している。最も照射量の多い $1 \times 10^{14} \text{ /cm}^2$ 照射では第一配位のピークはほとんどなくなり、ほぼ完全にアモルファス化したことがうかがえる。一方で Zr 結晶相の変化過程を確認するために Zr の吸収端の測定も試みているが、測定信号が微弱なためまだ満足のいくデータが得られておらず、今後の課題として検討している。Fig. 5 に照射による陽電子寿命の変化を示す。未照射試料でも 162 ps と金属バルクとしてはやや高い値を示しており、照射前にも空孔型欠陥は微量ではあるが存在していることがわかる。照射量に依存して寿命は増加しており、照射により空孔型欠陥の増加成長が伺える。Fig. 6 の CDB 比率曲線の変化でも低運動量領域が照射によって増加していることから、空孔など空隙の増加が確認できる。一般的にアモルファス合金は自由体積と呼ばれる空隙を内包し、単空孔程度の空間体積を有している^[15]ことから、この陽電子寿命の増加はアモルファス化により生成した自由体積の可能性も考えられるが、一方では結晶のまま残留する Zr 相に XRD で格子歪みが観察されており何らかの損傷が生じているはずだが、現時点でその詳細までは特定できていない。今後、さらに陽電子寿命と CDB の測定解析から空孔及び空隙周囲の状態の解析を試みて、同一材料中の異なる結晶相でのアモルファス化と結晶歪の同時変化過程における相界面の変化等についての評価を進める。

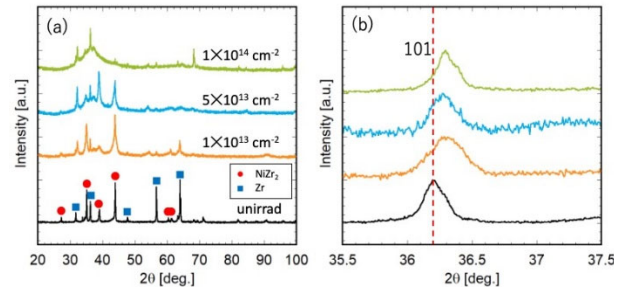


Figure 3. XRD profiles for $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ sample before and after 100 MeV Au ion irradiation. (a) wide range scan, (b) focused on the (101) plane.

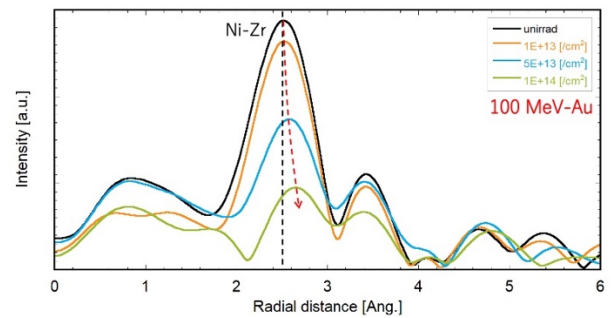


Figure 4. FT-XAFS spectrum change around Ni K absorption edge for 100 MeV Au ion irradiation.

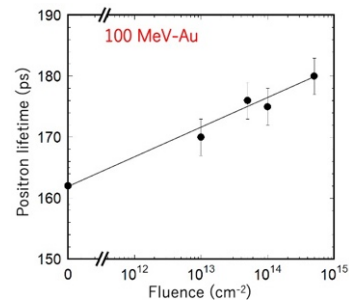


Figure 5. Positron annihilation lifetime change as a function of Au ion irradiation fluence.

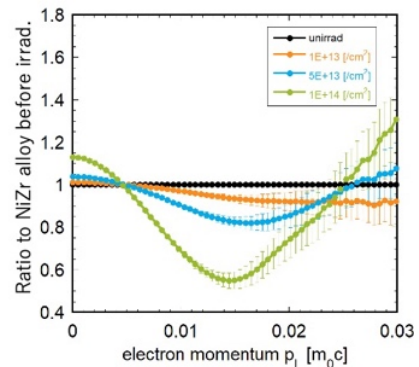


Figure 6. Variation of positron annihilation CDB ratios for 100 MeV Au ion irradiation.

[R4-2]

2.4 高速重イオン照射に伴う酸化物セラミックス中の照射欠陥形成と原子配列不規則化

高速重イオンを照射した酸化物セラミックスの微細構造変化および原子配列不規則化に関する研究を進めるため、R5 年度は以下の 2 つの測定を行った。

まず、予め 200 MeV Xe イオンを照射した試料における照射欠陥の形成・成長過程を電子顕微鏡内で 200 keV 電子を照射しながら「その場」観察した。この実験は原子炉内で生じる中性子、イオン、核分裂片等の複合照射環境を考慮したものであり、高速重イオン照射により形成されるイオントラックと電子照射により形成される酸素イオン点欠陥の相互作用に関する知見を得ることを目的としている。Fig. 7 は電子照射に伴う微細組織変化を示す明視野像である。電子照射初期に転位ループの核形成が始まり、照射時間の増加と共に 13 nm まで成長した。200 keV 電子照射は O イオンのみにはじき出し損傷を誘起するため、この転位ループは(111)面を晶壁面とする O イオンのみから構成される不定比性の格子間型転位ループであると考えられる。予め導入したイオントラックには顕著な変化は観察されなかった。この転位ループの成長過程が $D \propto t^\delta$ に従うと仮定してフィッティングした。ただし、 D : 転位ループ直径、 t : 照射時間、 δ : ベキ乗指数である。高速重イオンを予照射した CeO_2 中の転位ループの δ 値は、予照射を行っていない試料よりも小さい値を示し、イオン照射種や照射量にも依存することが明らかとなった。このことは酸素空孔の見かけの移動度が高速重イオン予照射によって低下することを示唆している。

次に、スピネル構造化合物 ZnAl_2O_4 に 340 MeV Au イオンを照射した際の局所構造の変化を観察するため、照射量を系統的に変化した試料 ($1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) を準備し、シンクトロン光 X 線で分光実験を行った。多くのスピネル構造化合物では、A サイトイオンと B サイトイオンのサイトの交換、即ち不規則化を生じるが、Zn 系化合物ではその不規則度が極めて小さいことが定性的に知られている。しかし、本研究での X 線吸収分光 (XAFS) 実験結果と第一原理法に基づく理論スペクトルを用いた Fig. 8 の解析

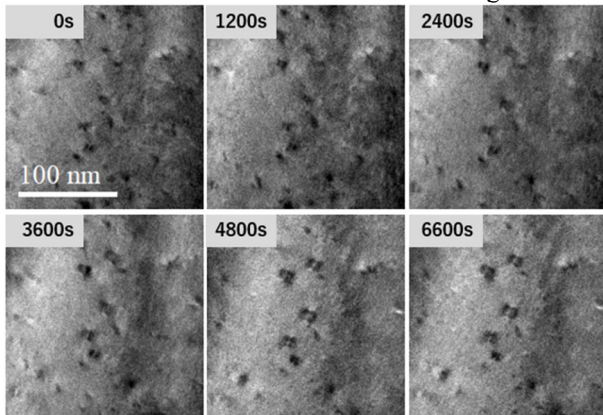


Figure 7. Growth process of oxygen-type dislocation loops in CeO_2 under 200 keV electron irradiation. Ions of 200 MeV Xe were irradiated to CeO_2 in advance to a fluence of $3.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

から、 ZnAl_2O_4 高速重イオン照射領域では、高いカチオン不規則度を生じていることが明らかになった。

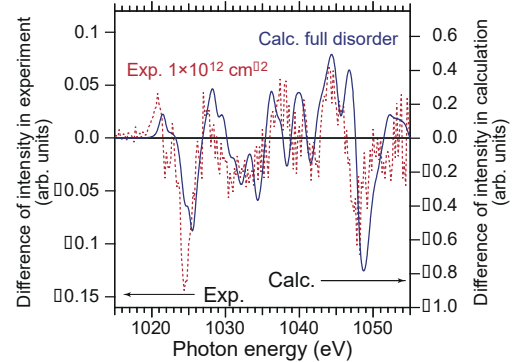


Figure 8. Differences in Zn L_3 -edge theoretical XANES spectra between the normal spinel and cationic disordered configurations of ZnAl_2O_4 compared with differences of experimental spectra between the pristine and irradiated samples with 340 MeV Au ions to a fluence of $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

2.5 イオントラック形成とそのクラスター効果

本研究では同程度の電子的阻止能 S_e を示す単原子の高速重イオンと MeV 域の C_{60} イオンを同じ物質に照射し、そのイオントラック形成挙動を比較して、イオントラック形成におけるクラスター効果を明らかにする。

我々はこれまでにシリコン(Si)に対して 200 MeV Xe イオンと 3 MeV C_{60} イオンを照射し、イオントラック形成の有無を透過電子顕微鏡(TEM)観察により評価してきた。200 MeV Xe イオンも 3 MeV C_{60} イオンも Si 中では同程度の $S_e \sim 14.0 \text{ keV/nm}$ を示すものの後者ではトラックが観測され、前者では観測されなかった^[16]。この違い (広義のクラスター効果) の起源を解明するため、Si での挙動をより詳しく検討^[17]するとともに、他の半導体でも同様の挙動が観測されるか探求している。特に化合物半導体の窒化アルミニウム AlN で顕著であったが、入手できた材料の質が Si に比べて極端に悪く、TEM で観察しても欠陥・不完全性由来と思われる多様な構造が多数観測され、またドット状の構造が観測されても本当にトラックか判定が難しい状況にある。さらにトラックらしき構造も試料の一部分でしか観測されず、果たして真性のものかの判定が難しい。化合物ではなく単元素半導体である Ge では既にイオントラック形成が報告されているが、Diamond は C_{60} イオン照射された報告がなく、また単原子の高速重イオン照射ではトラックが形成されないと結論されている。この結論は現在広く受容され、むしろ近年は diamond への単原子高速重イオン照射ではトラックができずに量子応用の観点から注目されている窒素空孔対 (NV 中心) がイオン飛程に沿って鎖状にできる可能性が提案されていることから、本当に C_{60} 照射でも diamond のトラックができないかを明らかにすることは応用上も意義深い。

[R4-2]

実験に使用した diamond は、Element Six 社で化学気相堆積(CVD)法により作製した高純度試料である。単結晶試料と多結晶試料を使用した。多結晶といっても粒界最小サイズはメーカー保証値で $\sim 1\ \mu\text{m}$ 以上で、実際にはもっと大きかった。実際に TEM 観察した試料(数 μm 角)でも粒界を意識することなく TEM 観察を行えた。 C_{60} イオン照射は量研タンデム加速器と大電流 C_{60} 負イオン源を用いて、加速エネルギー $1\sim 9\ \text{MeV}$ 、入射角度は試料面に垂直 0° 及び 7° 傾斜で行った。トラックの重なりを避けるため、照射量は 5×10^{10} または $1 \times 10^{11}\ \text{C}_{60}/\text{cm}^2$ とした。また比較のため原科研のタンデム加速器を用いて、 $200\ \text{MeV}\ \text{Xe}^{14+}$ イオン及び $340\ \text{MeV}\ \text{Au}^{28+}$ イオンで照射を行った。同様の理由で照射量は 5×10^{10} または $1 \times 10^{11}\ \text{ions}/\text{cm}^2$ とした。Diamond 試料は $30\ \text{keV}\ \text{Ga}^+$ イオンを用いた集束イオンビーム(FIB)法により TEM 観察が可能な厚さまで薄片化した。Si などに比べると diamond のスパッタリング率は 1 桁程度小さい、つまり“硬い”ようであった。そのため FIB の粒子束を上げざるを得なかったが、そうすると FIB の空間制御性が劣化し思わぬところが削れたため、最適な条件を探す必要があった。試料は二つの配置 A, B で作製した。配置 A は C_{60} イオン照射前に薄片化した後、垂直から 7° 方向から照射したもので、トラック

がほぼ円形に近い形で観測された。配置 B はバルクサイズの試料に C_{60} イオンを照射した後、照射面に垂直に薄片化したもので、トラックが棒状に観測された^[18]。TEM 観察は JEOL JEM-2100 を用いて、加速電圧 $200\ \text{kV}$ で明視野観察を行った。

Fig. 9 に $6\ \text{MeV}\ \text{C}_{60}$ イオン照射した diamond の明視野 TEM 像を示す。(a)は配置 A の試料でトラックをほぼ入射方向から観測したものである。トラックは黒色の円として観測され、楕円に見えるのは 7° 傾けて照射したためであると考えられる。Si などではチャネリングを避けるために、 7° 程度傾けて照射することはよく行われるが、トラックは長い円柱状の構造であるため、少し傾けても像が楕円になってしまう。(b)は配置 B の試料で、 C_{60} イオン照射後に表面に薄い Pt 膜を堆積した後で深さ方向に平行に薄片化した。Pt 膜から diamond 側へたくさんの黒い線が出ているのがイオントラックである。Fig. 9(a), (b)より、(I) $6\ \text{MeV}\ \text{C}_{60}$ イオン照射により diamond に円柱状の構造が導入されることが二方向から確認された。(II) さらに Fig. 9(a)で試料を TEM の中で傾けると、各楕円から直線状の尻尾が生えてくること、つまり Fig. 9(a)で観測された楕円が円柱構造であることが確認された^[18]。また(III)配置 A の低倍像でトラックの個数を数えてトラックの面密度($\text{tracks}/\text{cm}^2$)を見積もり、 C_{60} イオンの照射量($5 \times 10^{10}\ \text{C}_{60}/\text{cm}^2$)とほぼ一致したことから、1 個の C_{60} イオンの注入で 1 個のトラックが形

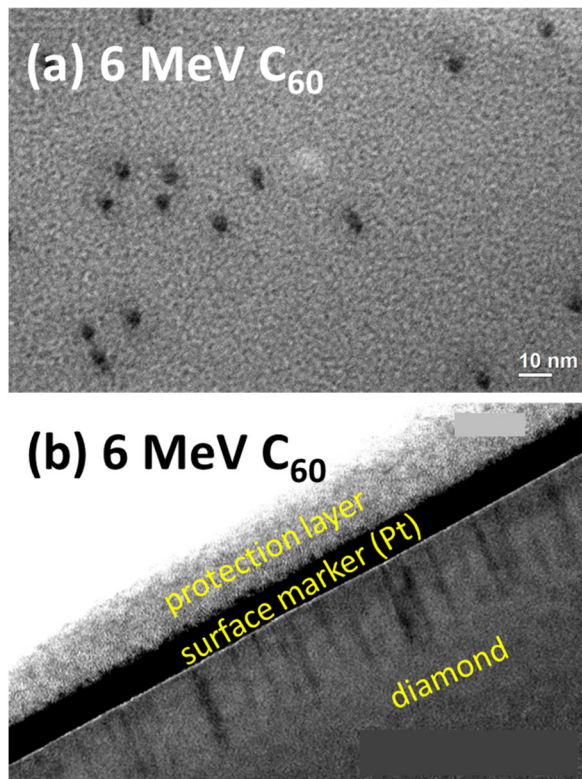


Figure 9. Bright-field transmission electron microscopy (BF-TEM) images of diamond irradiated with $6\ \text{MeV}\ \text{C}_{60}^+$ ions: The ion tracks are observed as black dots in (a) the top-view configuration and as thick lines below the surface marker layer in (b) the side-view configuration. In (b), a Pt layer was deposited as a surface marker on the irradiated surface of the diamond before thinning.

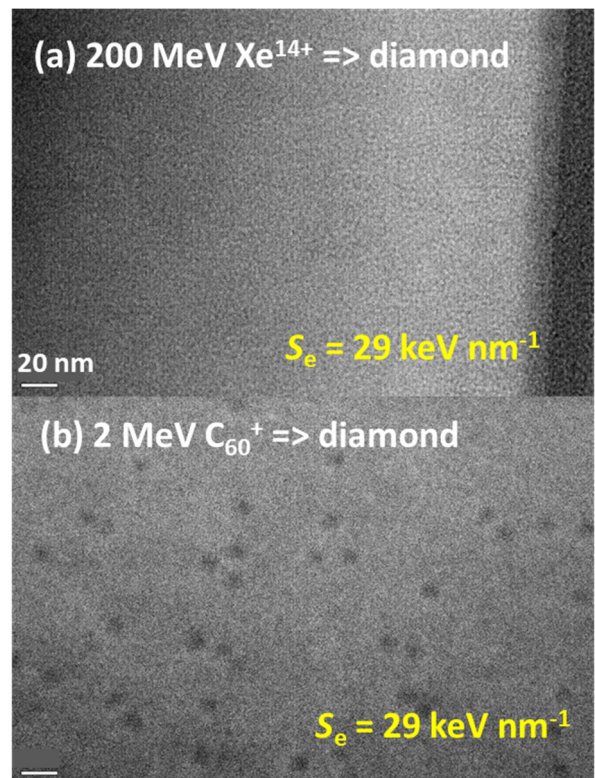


Figure 10. BF-TEM images of diamond irradiated with (a) $200\ \text{MeV}\ \text{Xe}^{14+}$ ions (b) $2\ \text{MeV}\ \text{C}_{60}^+$ ions: Both images are in the top-view configuration. Both of the ion beams provide almost the same electronic stopping power S_e of $29\ \text{keV}/\text{nm}$. The tracks are observed only in (b).

[R4-2]

成されたという描像を得た。(IV) C_{60} イオンのエネルギーを 2 MeV から 9 MeV の範囲で変えると、低エネルギーほど像が不鮮明になるが、やはりイオントラックは観測された。Fig. 9(a)に 6 MeV、Fig. 10(b)に 2 MeV の場合の TEM 像を示す。2 MeV の方が像は不鮮明であるが、トラックの形成は確認された。また (V) 観測された楕円構造は defocus 条件により色が反転する。以上の結果 (I)~(V) から、2-9 MeV の C_{60} イオン照射により diamond にイオントラックが形成されたことが強く示唆される。

200 MeV Xe イオンと 2 MeV C_{60} イオンは diamond 中でほぼ同じ電子的阻止能 $S_e \sim 29 \text{ keV/nm}$ を示すが、両者のイオンで照射した diamond の TEM 明視野像を Fig. 10 に示す。同じ S_e にも関わらず、前者ではトラックが観測されないが、後者では観測された。この挙動は Si と同じであり、Si 以外で本挙動を示す物質を初めて実験的に確認したこととなる。今後は両者の類似点、相違点を検討し、機構解明を検討する。また同様の挙動を示す物質の探索を進めていく。

2.6 重イオン照射による磁気メタマテリアル作製法

絶縁体磁性体に高速重イオンを照射することで、イオントラックのアモルファス化による磁性変化が生じることが知られている。我々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技術開発を行ってきた。R5 年度は厚みをイオントラック長程度にした二次元磁性体 CrGeTe_3 試料について、重イオン照射による磁性変化を磁気・電気測定を通じて計測した。 CrGeTe_3 は狭ギャップのモット絶縁体であり、アモルファス化によって金属転移するという理論予測があるが、急冷などではアモルファス化が困難な相図であるため、非常に強力なアモルファス形成能を持つ重イオン照射によるアモルファス化を試みた。200 MeV の Xe 重イオンをフルエンス $10^{14} \text{ ions/cm}^2$ で照射した結果、X 線回折における結晶ピークが消失し、透過電子顕微鏡観察によっても試料のアモルファス化が確認された。この試料に対し、電気抵抗率が室温で 2 桁以上低下し、100 K 以上キュリー温度が上昇するという劇的な物性変化が生じていることが観測された(Fig. 11)^[9]。

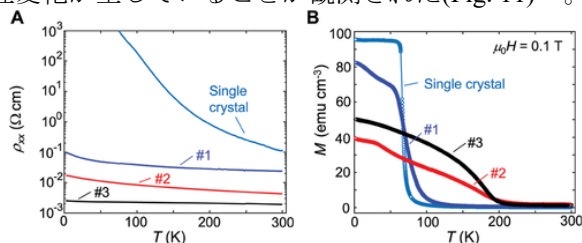


Figure 11. Temperature dependences of electric resistivity and magnetization in CrGeTe_3 irradiated with 200 MeV Xe ions.

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] I. Yu. Tolstikhina, M. Imai, V.P. Shevelko., "Mechanisms of non-adiabatic charge-exchange transitions in slow collisions of W ions with He, Ar and Kr atoms", *Nucl. Instrum. Meth.* **B535**, 241, 2023
- [8] 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
- [9] S. Tomita, et. al., "Measurement of backward secondary-electron yield under molecular ion impact coincident with emerging projectiles", *Nucl. Instrum. Meth.* **B354**, 109, 2015
- [10] Y. Shiina, et. al., "Measurement of Auger electrons emitted through Coster-Kronig transitions under irradiation of fast C_2^+ ions", *Nucl. Instrum. Meth.* **B460**, 30, 2019
- [11] A. Inoue: *Acta Mater.* **48**, 279, 2000
- [12] H. Kojima, et al., *Mater. Trans.*, **58**, 739, 2017
- [13] A. Iwase, F. Hori, *Quantum Beam Sci.*, **4**, 4010017A, 2020
- [14] F. Hori, *Nucl. Instr. and Meth. B* **535**, 11, 2023
- [15] F. Hori, et al., *J. Alloys and Comp.* **707**, 73, 2017
- [16] H. Amekura, et al., "Ion tracks in silicon formed by much lower energy deposition than the track formation threshold", *Scientific Reports* **11**, 185 2021
- [17] H. Amekura, et al., "Mechanism of ion track formation in silicon by much lower energy deposition than the formation threshold", *Physica Scripta* **98**, 045701, 2023
- [18] H. Amekura, et al., "Latent ion tracks were finally observed in diamond", *Nature Commun* **15**, 1786, 2024
- [19] S. Zhang, K. Harii, T. Yokouchi, S. Okayasu, Y. Shiomi, "Amorphous Ferromagnetic Metal in van der Waals Materials", *Adv. Electron. Mater.* **10**, 2300609, 2023