

[H28-1]

高速重イオン材料照射効果

－衝突基礎過程の知見に基づく材料物性制御とイオントラック生成機構解明

STUDY OF MATERIAL PROPERTY MODIFICATION INDUCED BY SWIFT-HEAVY-ION IRRADIATIONS USING THE JAEA TANDEM ACCELERATOR － MATERIAL PROPERTY CONTROL BASED ON FUNDAMENTAL KNOWLEDGE OF BASIC COLLISION PROCESSES AND ION-TRACK FORMATION MECHANISM

今井誠^{#A)}, 富田成夫^{B)}, 松波紀明^{C)}, 中嶋薫^{D)}, 木村健二^{D)}, 岩瀬彰宏^{E)}, 安田和弘^{F)}, 吉岡聰^{F)}, 椎名陽子^{B)}, 山本直樹^{B)}, 松崎勝太^{D)}, 古株弘樹^{D)}, 山本優輝^{E)}, AKM S.I. Bhuian^{F)}, 永石大誠^{F)}, 鶴田幸之介^{F)}, 山口芳昭^{F)}, 笹公和^{G)}, 川面澄^{H)}, 小牧研一郎^{I)}, 柴田裕実^{J)}, 松田誠^{K)}, 石川法人^{K)}, 左高正雄^{G)}, 岡安悟^{K)}, 高廣克己^{H)}

Makoto Imai ^{#A)}, Shigeo Tomita ^{B)}, Noriaki Matsunami ^{C)}, Kaoru Nakajima ^{D)}, Kenji Kimura ^{D)}, Akihiro Iwase ^{E)}, Kazuhito Yasuda ^{F)}, Satoru Yoshioka ^{F)}, Yoko Shiina ^{B)}, Naoki Yamamoto ^{B)}, Syota Matsuzaki ^{D)}, Hiroki Kokabu ^{D)}, Yuki Yamamoto ^{E)}, AKM S.I. Bhuian ^{F)}, Taisei Nagaishi ^{F)}, Konosuke Tsuruta ^{F)}, Yoshiaki Yamaguchi ^{F)}, Kimikazu Sasa ^{G)}, Kiyoshi Kawatsura ^{H)}, Ken-ichiro Komaki ^{I)}, Hiromi Shibata ^{J)}, Makoto Matsuda ^{K)}, Norito Ishikawa ^{K)}, Masao Sataka ^{G)}, Satoru Okayasu ^{K)}, Katsumi Takahiro ^{H)}

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

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

^{C)} School of Engineering, Nagoya University

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

^{E)} Department of Materials Science, Osaka Prefecture University

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

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

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

^{I)} Atomic Physics Laboratory, RIKEN

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

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

Abstract

When even a 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. Such interaction of energetic ions with materials is the basis of a wide range of applications, like materials analysis, materials modification and so on. The present study is intended to clarify those collision processes inside the solid target as well as to quest for controlled modification of physical properties of solid materials. 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 materials modification, as they take place as deep as an 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. Another cumulative effect of collisions of secondary ions and electrons, kicked out from the target by the projectile ions, cannot be neglected. It is also known that the intensity of such secondary particles is affected by the cluster effect, brought by vicinage effects of projectile ions. The energy of the excited target-electrons is transferred to the 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 study, we extensively continue our previous efforts by measuring equilibrium and pre-equilibrium charge-state evolution for W ions after C-foil penetration, an observation of cluster effects in convoy electron yields for C-cluster ions formed in C-foils, initial charge dependence of swift-heavy-ion irradiation effects on WO_3 thin films, swift-heavy-ion irradiation effects on atomic lattice structure and magnetic properties of CeO_2 non-magnetic oxides, and direct observation and electronic stopping power dependence of ion-tracks created on CeO_2 , as well as tracing ion track temperature created by grazing angle irradiation of amorphous SiN films.

[H28-1]

Keyword: swift heavy ion, equilibrium and pre-equilibrium charge-state distribution, WO₃ thin film, modification of atomic structure, ion track, thermal spike, grazing incidence

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と、標的構成原子核による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効果を生ずる^[1]。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の基礎過程の未解明部分を明らかにしつつ、その知見を酸化、窒化物、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、連携した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、さらに個々の非弾性過程の衝突頻度によっても電子励起の結果が異なる。我々は H19～H21 年度、H22～H24 年度ならびに H25～H27 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、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おり、固体中の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]などの衝突基礎過程に関する知見を新たに得ると共に、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^[11,12]、および照射後の材料に 1 入射イオン当たり 1000 個以上の原子変位が生じ、内部に直径 10 nm 程度の原子変位跡が生成されているイオントラックの直接観察^[13-16]を実施し、これらの照射効果に電荷依存性やクラスター効果を見出すことによって、基礎過程と照射効果との有機的研究連携を図ってきた。本連携重点研究では、上記の現状と成果を踏まえ、日本原子力研究会開発機構 (原子力機構) 原子力科学研究所タンデム加速器を利用して、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。

2. 各サブ・小テーマの実験と結果・考察

2.1 物質透過後の高速重イオン電荷分布変化

高速重イオンを物質に照射すると、入射イオンが標的構成原子と各種弾性・非弾性衝突を繰り返し、その重畳効果により光子入射や電子入射では見られ

ない特徴的变化がもたらされる。これらの基礎衝突過程は、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]。イオンが過剰な電子を持つ場合、衝突により電子損失が起きやすく、逆に過少な電子しか持たない場合、衝突により標的から電子捕獲しやすくなるため、物質透過中のイオン価数は、その入射価数に依存しない一定の平衡状態分布に達する。本連携重点研究では、極薄炭素膜 (～0.9 μg/cm²) 標的を実現することで、これまで研究例が少なかった平衡化以前の非平衡電荷分布や、平衡長すなわち平衡化に要する標的長に関する実験を可能とし、材料物性改質によく用いられる重イオンビームの一つである 1.0 MeV/u タングステンイオンビームの非平衡および平衡電荷分布を測定している。

実験は原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器にて、+13 および+15 価の 1.0 MeV/u ¹⁸⁴W(30.6)イオンビームを、安定同位体である ¹⁸²W(26.5), ¹⁸³W(14.3), ¹⁸⁶W(28.4)と分離可能 (括弧内は存在%)とすべく 0.1% のエネルギー精度で加速・選別した後、20 μg/cm² の炭素薄膜を透過させ電荷選別することで、+13～+38 価の入射イオンとし、膜厚 1.4～20 μg/cm² の炭素薄膜透過後の炭素イオン電荷を高性能スペクトロメータ ENMA により測定することで実施した。また、結果について考察するため、1 電子捕獲と 1 電子損失のみを考慮した価数分布レート方程式

$$\frac{dF_q}{dx} = \sum_{q'} F_{q'}(x) \sigma_{q'q} - F_q(x) \sum_{q'} \sigma_{qq'},$$

$$\sum_q F_q(x) = 1,$$

を解くとともに、1 電子捕獲・損失に加えて電子励起・脱励起をも考慮した ETACHA コード^[17,18]によるシミュレーションを行った。ただし、 $F_q(x)$ は衝突深さ x における q 価イオン収量、 $\sigma_{qq'}$ は q 価から q' 価へ価数を変える電子捕獲 ($q > q'$)、電子損失 ($q < q'$) 衝突断面積である。実験結果の一例として、1.0 MeV W¹³⁺イオンの 2.1, 3.1, 5.0, 9.9, 20 μg/cm² 炭素薄膜透過後の電荷分布を Fig. 1(a)に示す。膜厚が増すに従って電荷分布が高い方にシフトしてゆき、やがて平衡に達して膜厚 9.9 と 20 μg/cm² ではほぼ同じ分布を示している。その平衡平均電荷と分布巾、 $\bar{q} = \sum_q qF(q)$ 、 $d = \left[\sum_q (q - \bar{q})^2 F(q) \right]^{1/2}$ はそれぞれ 31.4, 2.30 であった。ただし、 $F(q)$ は平衡時の q 価イオン収量である。このエネルギーでのタンングステンイオン平衡電荷分布の測定例はなく、本測定より、現在も加速器施設などで常用されている経験式^[19]は、若干小さい値を与えることが明らかとなった。次に 1.0 MeV W^{q+} ($q = 13, 15, 28, 29, 30, 38$) 入射イオンの炭素薄膜出射後平均電荷を Fig. 1(b)に示す。入射価

[H28-1]

数 28+, 29+, 30+ の膜厚 4.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ での平均電荷がほぼ同じ値を示しているのに対し、入射価数 38+ の平均電荷は、この値を経由せず平衡値へ向かっているのは、我々が 2.0 MeV/u S および C イオンで観測した準平衡現象に対応する可能性がある。

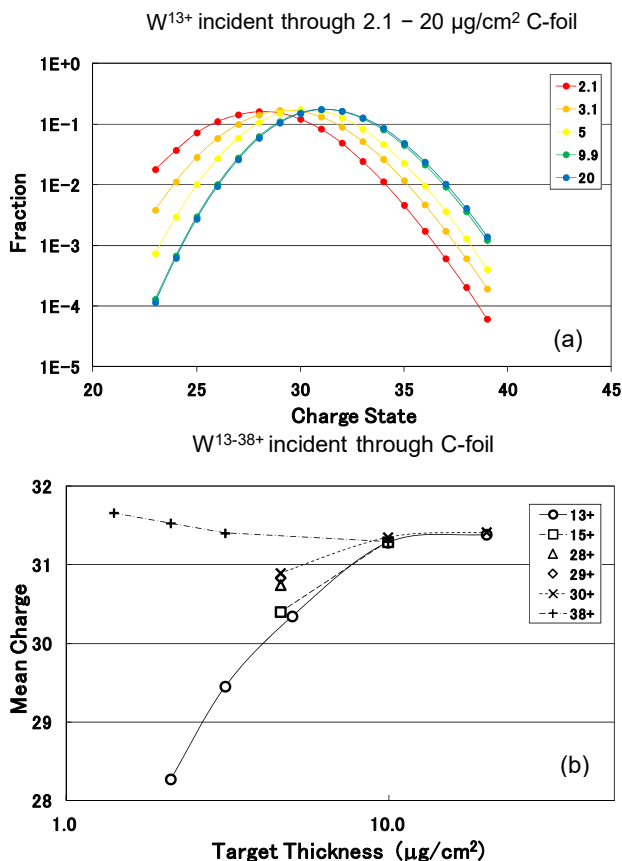


Figure 1. (a) Charge-state distribution for 1.0 MeV/u W^{13+} projectile ions after penetration through 2.1, 3.1, 5.0, 9.9, and 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ C-foils. (b) Mean charge state for 1.0 MeV/u W^{q+} ($q = 13, 15, 28, 29, 30, 38$) projectile ions after C-foils.

2.2 高速クラスター照射における 0 度電子分光

高速クラスターイオンを物質に照射した場合、複数の原子がほぼ同時に接近した距離を進行する。入射原子により散乱される物質中の電子は、衝突の際の衝突径数に応じた運動エネルギーを持ち、低エネルギーの電子は大きな衝突径数に由ると考えると、これらの電子に複数原子が同時に入射したことによる非線形効果、いわゆるクラスター効果が表れると期待される。また、固体内での散乱電子と入射イオンの相互作用を考えると、イオンと同速の電子であるコンボイ電子には、相対エネルギーが小さいことから、やはり単原子入射の場合とは異なる効果が期待される。

このような固体内での散乱電子の挙動についての知見を得るため、原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器から得られる高速クラスターイオンを炭素薄膜に入射し、0 度方向に放出される電子のエネルギー分析を行った。Fig. 2 にコンボイ電子収量の膜

厚依存性を示す。単原子入射の場合にくらべて収量が大きくなることと、膜厚に対する脱出長が伸びていることが明らかである。これは、コンボイ電子は入射イオンに対する相対エネルギーが小さく、入射イオンとの低エネルギー散乱を繰り返していることに起因すると考えられる。また 0 度電子分光により測定されたコスタークロニッヒ遷移強度を Fig. 3 に示す。 C_2^+ 入射の場合、単原子の時に比べて収量が抑制されており、小さい主量子数への遷移により強く抑制効果が表れている。これらの励起状態は、薄膜脱出時の遮蔽クーロンからクーロンポテンシャルへの遷移によるシェイクオフ過程により、薄膜内の散乱電子が入射イオンの束縛軌道に捕獲されて出来るとされている。つまり、入射イオンに対する散乱電子の相対エネルギー分布がコスタークロニッヒ遷移強度に影響すると考えられ、大きい相対エネルギーを持つ電子が抑制され、相対エネルギーの低い方向へ分布が変化している結果ととらえられる。

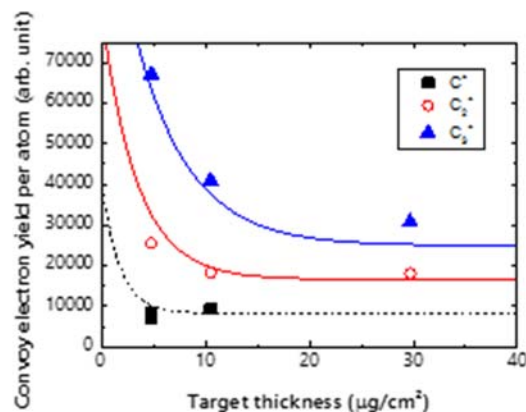


Figure 2. Convoy electron yields emitted from C_3^+ , C_2^+ , and C^+ cluster ions through C-foils at 3.5 MeV/atom.

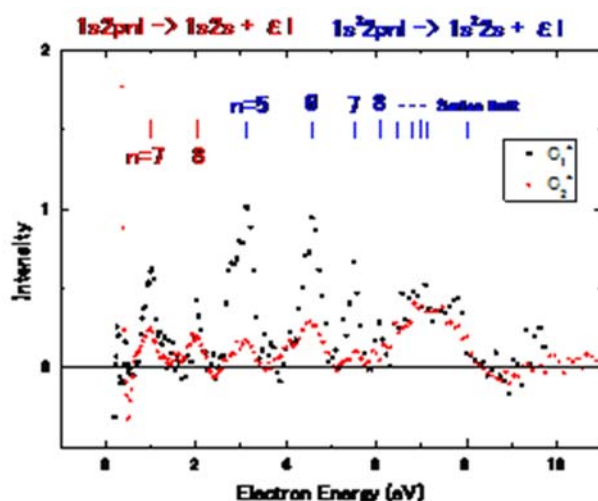


Figure 3. Electron energy spectra emitted from C_2^+ and C^+ ions through C-foil observed at zero degrees. Electron energy corresponds to the projectile rest frame.

[H28-1]

2.3 WO₃ 薄膜の高速重イオン照射効果における入射電荷依存性

酸化物、窒化物等多くの絶縁性・半導体セラミックス材料において、高速重イオン照射による電子励起スパッタリングなどの電子励起効果が観測されており^[20,21]、電子励起の理解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資すると期待される。また、照射に用いる高速重イオンの入射電荷は材料中の平衡電荷と異なる場合が多く、電子励起の目安となる電子的阻止能は電荷に依存するため、電子励起スパッタリングなど材料表面近傍での電子励起効果は入射電荷に依存すると予想されるが、具体的な研究例は限られており^[22,23]、その利用による効率的な材料開発は未だ手つかずである。このような状況に鑑み、本連携重点研究では、高速重イオン照射における入射イオン価数を変化させたときの WO₃ 薄膜結晶構造変化を X 線回折 (XRD) 測定^[22,24]し、照射効果における入射電荷依存性や平衡電荷に達する距離、さらに材料の構造変化や電子励起スパッタリング率の阻止能依存性につき研究している。

標的 WO₃ 薄膜は、RF マグネトロンスパッタ法にて MgO 基板 (~0.5 × 1.0 × 0.05 cm³) 上に W 原子を堆積した後、空气中酸化 (520 °C, 30~80 hr) することで作成し、Cu-K_α XRD 法により結晶性を評価した。WO₃ 薄膜は多結晶であり、結晶構造は斜方晶または単斜晶であるが、両結晶構造の差異は非常に小さく区別ができない。WO₃ 膜厚 (最小 2 nm) は、ラザフォード後方散乱法(RBS)により評価した。原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器において、この WO₃/MgO 標的を 90 MeV Ni¹⁰⁺、100 MeV Xe¹⁴⁺イオンビームならびにこれらビームを 100 nm の炭素薄膜を透過させイオン価数を平衡化したビームで照射した後、再度 XRD 測定を行い結晶性の変化を観測した。100 MeV Xe および 90 MeV Ni イオンが 100 nm 炭素薄膜透過により損失するエネルギーは約 1 MeV であり^[25]、これによる電子励起断面積、阻止能などへの影響は、本測定では無視できる。また、照射前後の WO₃ 薄膜表面を原子間顕微鏡で観測したところ、表面ラフネスは膜厚と同程度または膜厚より小さく、薄膜の不均一性の影響も小さいと考えられる。

90 MeV Ni イオン照射 WO₃ 薄膜 (~6.5 nm) の XRD 強度のイオン照射量ならびに入射電荷依存性を Fig. 4 に示す。膜厚 30 nm 以下では回折角度 ~48° の回折強度が支配的であり、90 MeV Ni¹⁰⁺ イオン照射により XRD 強度が減少すること、また電荷平衡 Ni イオン照射では Ni¹⁰⁺ イオン照射に比べ減少の割合が高い事がわかる。さらに、90 MeV Ni¹⁰⁺ イオン照射による XRD 強度減少の照射量依存性は膜厚により異なるのに対し、電荷平衡 Ni イオン照射においては、XRD 強度減少の照射量依存は膜厚に関わらず一定となり、Ni¹⁰⁺ イオン照射における十分厚い膜厚の場合と一致することが見いだされた (Figs. 5, 6)。WO₃ 薄膜透過後のイオン平衡平均電荷の実験データは未だ報告されていないが、CasP コード^[26]によると、90 MeV Ni および 100 MeV Xe イオンについて、それぞれ 16.78,

20.44 となり、また炭素薄膜透過後の平衡平均電荷の実験値はそれぞれ 19, 25^[19]と知られていることから、初期電荷 10+, 14+であった Ni, Xe イオンは、WO₃ 薄膜入射後平衡電荷に向かって価数を上げていき、ある膜厚で平衡に達することが期待される。イオン価数が高くなるに従って XRD 強度減少率が増すことから、これらの結果は、WO₃ 薄膜入射後のイオンが価数を増しながら標的薄膜に照射効果を及ぼし、その局所的照射効果がイオン価数の変化に応じて増加していった後、イオン価数の平衡化により照射効果も平衡に達していることを示唆している。

次に、本測定における照射効果 (XRD 強度減少率ならびに電子励起スパッタ率) の電子的阻止能依存性を Fig. 7 に示す。電子的阻止能 S_eは、TRIM およ

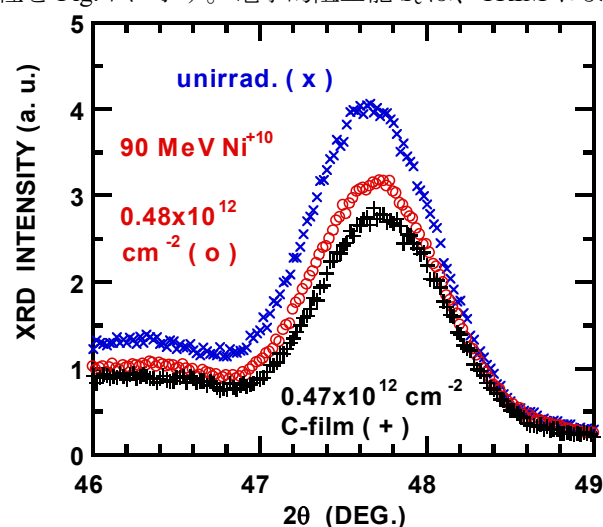


Figure 4. X-ray diffraction (XRD) intensity for 90-MeV-Ni-ion-irradiated WO₃ / MgO targets: x; unirradiated, o; Ni¹⁰⁺ ions at 4.8×10¹¹ cm⁻², +; Ni^{q+} ions at 4.7×10¹¹ cm⁻², where q denotes equilibrium charge after C-foil. Film thickness of WO₃ ~6.5 nm.

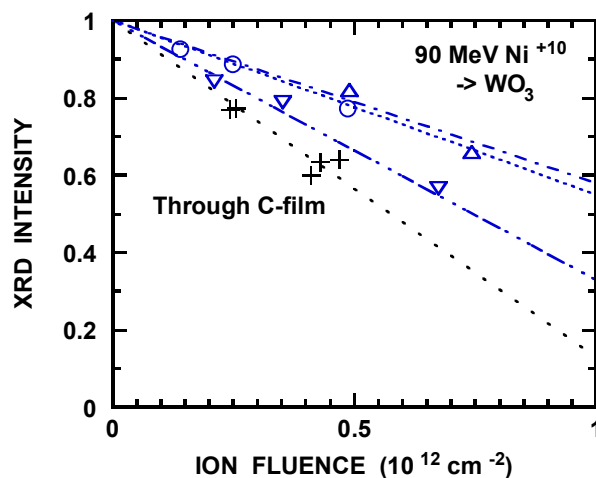


Figure 5. XRD intensity degradation of 90-MeV-Ni-ion-irradiated WO₃ films as a function of ion fluence: +; Ni ions in the equilibrium charge, Δ; Ni¹⁰⁺ ions on 5.2 nm, O; 6.5 nm, ▽; 10.5 nm films.

[H28-1]

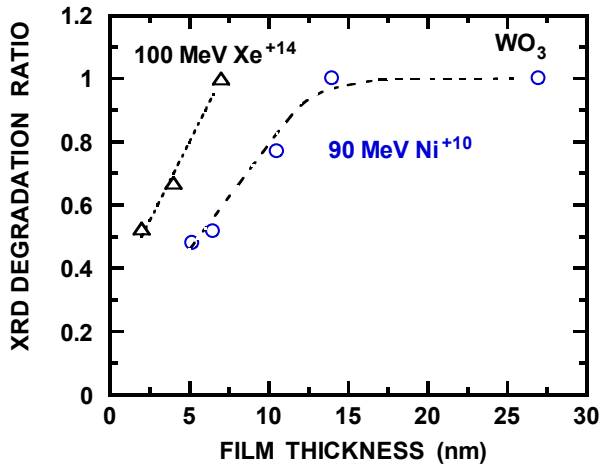


Figure 6. XRD intensity degradation ratio for 90-MeV-Ni¹⁰⁺-ion-irradiated WO₃ films to those for Ni ions in the equilibrium charge (o) and those for 100 MeV Xe¹⁴⁺ (Δ).

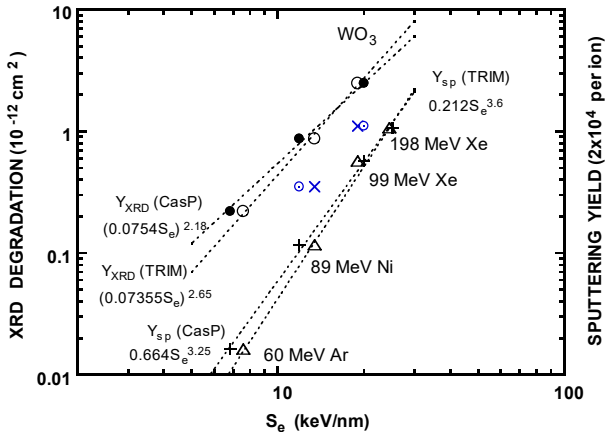


Fig. 7 XRD intensity degradation for thin and thick WO₃ films at diffraction angle of ~48 deg. (O, ●) and 23 deg. (X, ○), respectively, as well as electronic sputtering yield (Δ, +) by 60 MeV Ar, 90 MeV Ni, 100 and 200 MeV Xe ion irradiation in the equilibrium charge. The electronic stopping powers S_e are calculated using the TRIM^[25] (O, X and Δ) and CasP^[26] (●, ○ and +) codes.

び CasP コードで計算したが、値が互いに 10%程度異なるため、双方の値を用いた。膜厚 30 nm 未満の WO₃ 薄膜では Fig. 4 に示したとおり回折角度~48° の回折強度が支配的であるが、膜厚が 100 nm 以上になると、結晶構造変化に方位性が生じ、回折角度 23° の回折強度が支配的となったため、100 nm 以上の標的では 23° 回折強度の減少率を表示している。Fig. 7 より XRD 強度減少率ならびに電子励起スパッタ率が電子的阻止能の冪乗に従うことがわかる。冪乗の指数は 1 より大きく、電子励起効果の電子的阻止能依存性は非線形的となっている。XRD 強度減少率の冪乗指数は電子励起スパッタ率の冪乗指数よりわずかに小さいが同程度であり、原子構造変化は電子励起スパッタと同様、電子励起効果に起因すると確認できる。30 nm 未満と 100 nm 以上の WO₃ 薄膜の XRD 強度減少率の冪乗指数はほぼ同じであるが、その値

は前者が後者の 2 倍となっており、電子励起効果が結晶成長方位に依存することを意味する。また、平衡電荷イオン照射による電子励起スパッタ率の膜厚依存性から、スパッタリングが起こる有効深さを評価できると考えられ、WO₃ 薄膜イオントラックの実際の観測が待たれる。

ここで、XRD 強度減少率の膜厚依存性を以下のモデルに基づき計算する^[22,24]。平衡化前のイオン価数変化の実験測定例は、本連携重点研究 (2.1 節)^[3-6]を除き非常に少ないが、Fig. 1(b)にもあるように、初期入射電荷が平衡平均電荷より十分低い場合、平均電荷はおおむね単調に変化することから、平均電荷 (Q_m) は次の飽和関数に従うとする。

$$Q_m(x) = q_i + (q_{eq} - q_i)(1 - \exp(-x/L_c)),$$

ここで、 q_i は入射電荷、 q_{eq} は平衡電荷、 L_c は平衡電荷に達する平衡距離を表す。電子的阻止能 S_e が k を定数として Q_m^k と書けるとすると、電荷変化を考慮した相対強度は次式となる。

$$I = \frac{1}{X} \int_0^X [q_i + (q_{eq} - q_i)(1 - \exp(-X'/q_{eq}))]^k dX',$$

ただし、 n は XRD 強度減少率 (< 30 nm) の電子的阻止能依存性の冪乗指数 $n = 2.65$ (TRIM), $n = 2.18$ (CasP) で、 $X \equiv x/L_c$ である。電子的阻止能への O 原子の寄与は W の寄与と同程度と考えられるが、電子損失過程では W の寄与が支配的であると仮定し、また CasP が S_e の q_i 依存性を良く再現する事^[27]から、 q_{eq} (CasP) より k を求めた。このモデルを実験結果と比較し、90 MeV Ni¹⁰⁺ および 100 MeV Xe¹⁴⁺ イオンにつき、それぞれ $L_c = 7.1, 6.7$ nm を得た。この平衡距離は、電子損失のみで電荷が変化するとすると、断面積~10¹⁶ cm² に相当し、ほぼ同速度の衝突系に関する理論計算値(1.55 MeV/u U in Xe)^[28]と同程度である。

2.4 高速重イオン照射による重金属酸化物の磁性発現機構

最近、格子欠陥を多く含む非磁性酸化物において磁性が発現する現象が見出されており^[7,22]、本連携重点研究でも、CeO₂ を 150–200 MeV の高速重イオンで照射することにより、本来非磁性であった CeO₂ が強磁性を持つようになることを見出した。高速重イオン照射による磁性発現と 1 次元欠陥 (イオントラック) との関連を議論するため、CeO₂ 標的を原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器からの 150 MeV Kr, 200 MeV Xe イオンにて照射し、照射後の試料の結晶構造を X 線回折 (XRD) 測定し、その磁性を SQUID 磁束計により評価した。

イオン照射後 CeO₂ の XRD 測定より、照射による新たなピークの出現や消失は見られず CeO₂ 本来の蛍石構造を保っていることが分かったが、ピークが低角度側にシフトしてブロードニングを起こしていることが確認され、イオン照射によって本来の結晶構造は保ったまま、格子の膨張や格子の乱れが引き起こされていると推定される。ピーク位置から求めた格子定数を照射量に対してプロットすると、Fig. 8

[H28-1]

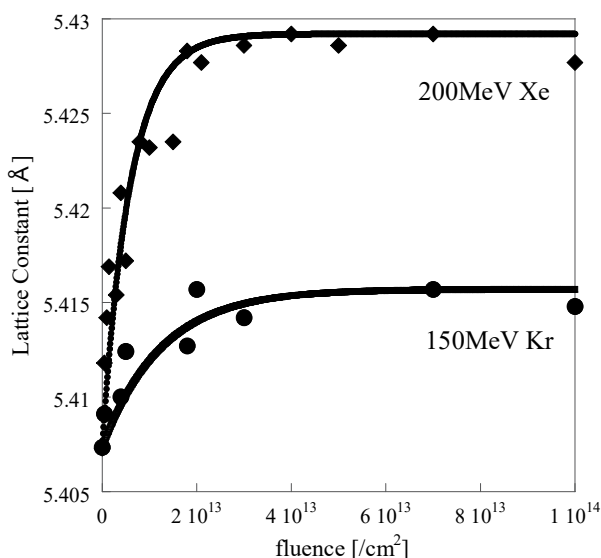


Figure 8. Lattice constant of CeO₂ targets after irradiation with 150 MeV Kr and 200 MeV Xe ions as a function of ion fluence.

のように、照射量が増加するにつれて格子定数は増加し、やがて飽和する。格子定数変化の照射量依存性を議論するため、Poisson's law

$$L(\phi) = (L_1 - L_0) \times (1 - \exp(-Sx\phi)) + L_0,$$

を適用した。ただし、 L_0 , L_1 はそれぞれ照射前および飽和後の CeO₂ の格子定数、 S , ϕ は照射面積および照射量を表す。イオン照射による材料へのエネルギー付与過程には、弾性衝突によるものと電子励起によるものがある。前者は核的阻止能 S_n 、後者は電子的阻止能 S_e で表され、酸化物に対して S_e の大きい高速重イオン照射を行うと、イオントラックと呼ばれる数 nm 程度の直径を持つ円筒状の飛跡が形成される。Poisson's law は照射イオンが衝撃した領域にイオントラックができ格子定数も増加するが、同じ場所に 2 回以上イオンが衝突しても、それ以上格子定数は変化しないという仮定に基づく。各照射量における格子定数測定値を Poisson's law にフィッティングし、照射面積を $1.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ 、イオントラック直径を 4.7 nm と推定した。この結果は、200 MeV Xe イオンが CeO₂ に形成したイオントラックの透過型電子顕微鏡による直接確認結果である直径約 4 nm とも、よい一致を示している。

150 MeV Kr イオン照射後の CeO₂ でも同様の傾向が確認でき、直径 3.2 nm のイオントラックが形成されたと推定した。イオントラックの大きさは S_e に依存するため、結晶構造変化に対する影響はイオン照射の電子励起による効果が大きい。XRD 測定の結果は、イオン照射で形成されたイオントラック内部に酸素原子空孔が導入され、正電荷をもつ Ce イオン同士の反発によって格子が膨張したためと考えられる。また半値幅の増加は、トラック内部で結晶性の乱れが起こっていることを示唆する。Fig. 9 に、200 MeV Xe イオン照射後 CeO₂ の磁化-磁場曲線 (M-H 曲線) を示す。未照射では CeO₂ は磁性を持たないが、イオ

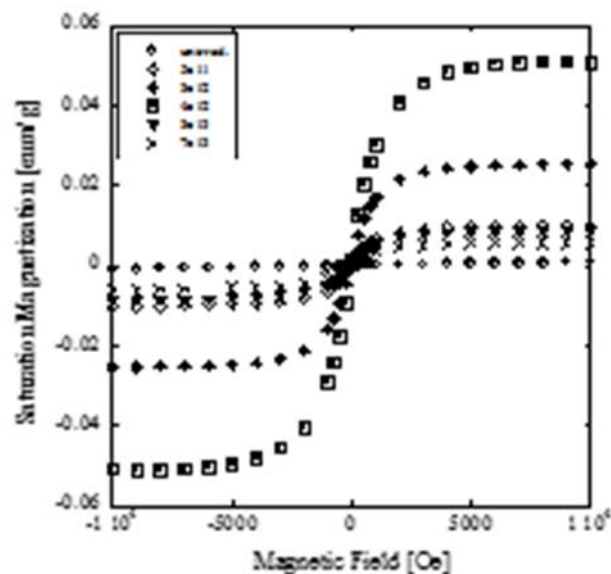


Figure 9. M-H curve for CeO₂ targets after irradiation with 200 MeV Xe ions.

ン照射後は強磁性が発現していることがわかる。CeO₂ 中の Ce イオンは Ce⁴⁺ として存在するが、イオン照射によって酸素原子空孔が導入されるため、Ce³⁺ となる。Ce³⁺ は 4f 軌道に不対電子を 1 つ持つ電子配置となり、この局在化された 4f 軌道の不対電子が強磁性発現に寄与すると考えられる。照射量が増加するにつれ飽和磁化値は増加するが、最大値に達した後は減少に転じ、磁性発現の照射量依存性は先述の格子定数のそれとは大きく異なる。磁化の照射量依存性には Poisson's law を適用することができず、イオントラックのオーバーラップ領域では変化は飽和するのではなく、減少に転じていることが示唆される。そこで Fig. 10 に示すようにイオントラックのオーバーラップ領域と非オーバーラップ領域について考える。イオントラックが 1 つ生成されたときの領域面積を S とすると、2 つめのイオントラックが生成されたとき、オーバーラップ領域の面積は S^2 と、非オーバーラップ領域の面積は $2S(1-S)$ と表され、 r 回イオントラックがオーバーラップした領域の割合は、二項係数を用いて

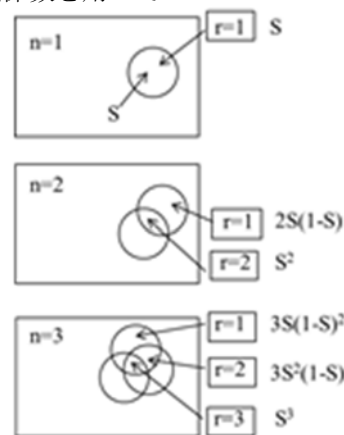


Figure 10. Schematic view of ion track overlapping.

[H28-1]

$$f(r) = \frac{n!}{r!(n-r)!} S^r (1-S)^{n-r},$$

と表される。強磁性はイオントラック内部で誘起されていること、1 回オーバーラップする度に磁化は減少するという仮定のもとで、このモデルを実験結果にフィッティングしたところ Fig. 11 のように良い一致を示した。

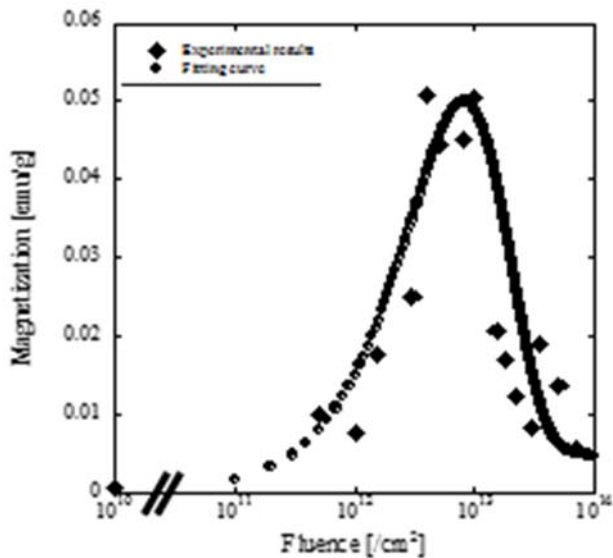


Figure 11. Heavy-ion-irradiation induced magnetization of CeO₂ as a function of ion fluence.

2.5 CeO₂ 中のイオントラック構造と蓄積過程の電子の阻止能依存性

CeO₂ は UO₂ と同じ蛍石構造を有し、融点や熱伝導度などの物性値も近いこと、軽水炉燃料 UO₂ の模擬材料として照射効果の研究が行われている。これまで、高速重イオン照射した CeO₂ 中のイオントラックの構造や蓄積過程に関する知見は不十分であり、特にイオントラック構造に及ぼす電子励起密度、すなわち電子の阻止能 S_e の効果に関する報告はほとんどない。本連携重点研究では、イオントラック構造と蓄積過程の電子の阻止能依存性を明らかにすることを目的とし、エネルギーおよび質量の異なる高速重イオン照射により、電子の阻止能値を 17~37 keV/nm まで変化した時の CeO₂ 中のイオントラックを透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 法を用いて観察した。

1600 °C で焼結した CeO₂ 試料に、原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器を用いて 100 MeV Kr⁸⁺ ($S_e = 17$ keV/nm)、100 MeV Xe¹⁴⁺ ($S_e = 22$ keV/nm)、200 MeV Xe¹⁴⁺ ($S_e = 27$ keV/nm)、および 340 MeV Au²⁶⁺ ($S_e = 37$ keV/nm) イオンビーム照射した。照射温度は室温とし、照射量は $1.0 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^{15}$ cm⁻² とした。TEM、STEM 観察には九州大学超顕微解析研究センター内の透過電顕 (JEOL JEM2100HC) および収差補正電顕 (JEOL ARM200F) を用いた。

いずれの場合もイオントラックは、焦点ずれ量に依存して白黒反転するフレネルコントラストとして

観察された。Figs. 12 (a), (b) に示す高分解能 HAADF-STEM 像は、高密度電子励起損傷が重畳するまでそれぞれ 100 MeV Kr⁸⁺ および 340 MeV Au²⁶⁺ を照射し生成したイオントラック周辺の観察結果である。上部の結晶格子像に見られる白色のドット状コントラストは、Ce 原子像列である。Figs. 12(a), (b) どちらの格子像でも蛍石構造の規則性に变化がなく、Ce イオン副格子の周期性が保たれている。一方、下部に示すイオントラック周辺の強度プロファイルでは、イオントラック中心領域で信号強度が低下しており、原子密度が低下していることが分かる。また、このイオントラックコア領域の直径は、100 MeV Kr⁸⁺ 照射で約 3 nm のフレネルコントラストとして観察されたイオントラック直径とほぼ等しい。340 MeV Au²⁶⁺ 照射の場合、その直径は約 7 nm であるが、信号強度が低下している領域はフレネルコントラストサイズとほぼ等しい 2 nm の結果を得た。

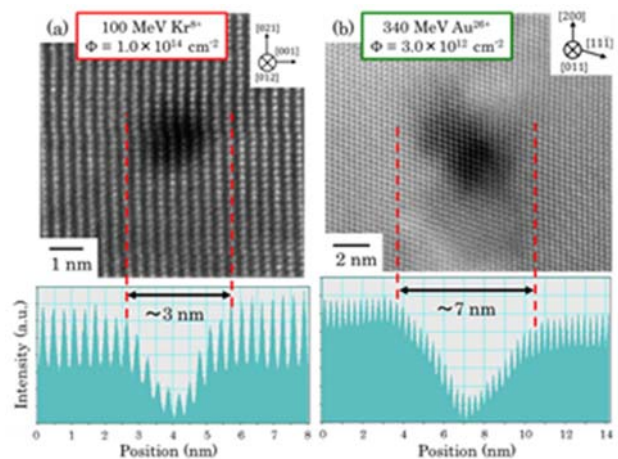


Figure 12. HAADF-STEM images with intensity profiles of CeO₂ irradiated with (a) 100 MeV Kr⁸⁺ to a fluence of 1.0×10^{14} cm⁻² and with (b) 340 MeV Au²⁶⁺ to a fluence of 3.0×10^{12} cm⁻².

2.6 高速重イオン斜入射照射点近傍における局所的な温度上昇評価

高速重イオンの斜入射により、材料表面に非常に特異な照射痕が形成されることが最近の研究で明らかになり^[30]、イオン照射により表面に生じる局所的な温度上昇に起因することが示唆されている。しかしながら、既存の方法ではそのような局所的な温度上昇を測定することは極めて困難である。本連携重点研究では、高速重イオンの垂直照射により物質中に生じる熱スパイクの温度を、ナノ粒子の脱離現象を利用して測定する方法を提案し、その実行可能性を検討してきた^[15]。この手法を斜入射時の表面温度測定にも適用可能かどうか検討すべく、原子力機構原子力科学研究所タンデム加速器より得られた 380 MeV Au イオンを、非晶質窒化シリコン (a-SiN) 膜に、表面に対して数度といずれの角度で照射して温度上昇の測定を試みた。試料の a-SiN 膜には、あらかじめ金のナノ粒子を蒸着してあり、イオン照射の前後に透過電子顕微鏡 (TEM) による観察

[H28-1]

を行った。Fig. 13 にイオン照射後の TEM 像の例を示す。数 nm 程度の大きさの黒い粒子が金ナノ粒子であり、右上から左下に向かって見られる白く細長い構造が、イオン照射により a-SiN 中に形成されたイオントラックであると考えられる。イオントラック像の周辺で金ナノ粒子が消失していることが見て取れる。金ナノ粒子は、その融点を超えて熱せられると表面から脱離することが知られているので、金ナノ粒子の消失した領域では金ナノ粒子の融点を超えた温度上昇が生じたことがわかる。今後、TEM 像から消失領域を定量的に求める方法を検討し、非弾性熱スパイクモデルによる計算と比較する。

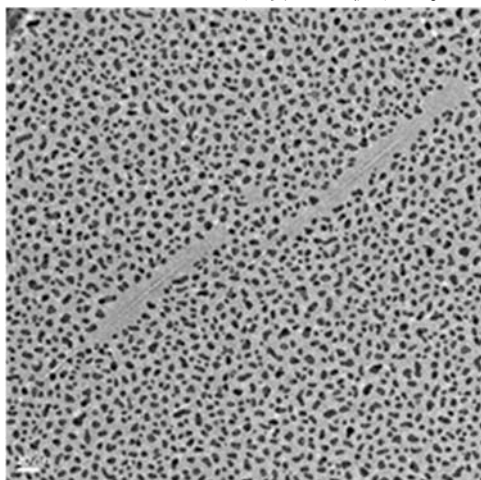


Figure 13. Transmission Electron Microscope (TEM) image of Au-nano-particle-deposited amorphous SiN film after irradiation with 380 MeV Au ion beam.

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.* A73, 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] 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
- [14] T. Kitayama, et. al., “Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C₆₀ ions”, *Nucl. Instrum. Meth.* B356-357, 22, 2015
- [15] K. Nakajima, et. al., “Tracing temperature in a nanometer size region in a picosecond time period”, *Scientific Reports* 5, 13363, 2015
- [16] 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
- [17] J. P. Rozet et. al., “Charge-state distributions of few-electron ions deduced from atomic cross sections”, *J. Phys.* B22, 33, 1989
- [18] E. Lamour et. al., “Extension of charge-state-distribution calculations for ion-solid collisions towards low velocities and many-electron ions”, *Phys. Rev.* A92, 042703, 2015
- [19] K. Shima et. al., “Equilibrium charge fractions of ions of Z= 4-92 emerging from a carbon foil”, *Atom. Data Nucl. Data Tables* 51, 173, 1992
- [20] M. Toulemonde et. al., “Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties”, *Nucl. Instrum. Meth.* B91, 108, 1994
- [21] N. Matsunami et. al., “Electronic sputtering of CuO films by high-energy ions”, *Nucl. Instrum. Meth.* B314, 55, 2013
- [22] N. Matsunami et. al., “Ion irradiation effects on tungsten-oxide films and charge state effect on electronic erosion”, *Nucl. Instrum. Meth.* B268, 3167, 2010
- [23] W. Assmann, et. al., “Charge-state related effects in sputtering of LiF by swift heavy ions”, *Nucl. Instrum. Meth.* B392, 94, 2017
- [24] N. Matsunami et. al., “Disordering of ultra thin WO₃ films by high-energy ions”, *Nucl. Instrum. Meth.* B, 2017 in press
- [25] J. F. Ziegler, et. al., “The Stopping and Range of Ions in Solids”, Pergamon Press, New York, 1985
- [26] G. Schiwietz et. al., “Introducing electron capture into the unitary-convolution-approximation energy-loss theory at low velocities”, *Phys. Rev.* A84, 052703, 2011
- [27] A. Blazevic et. al., “Stopping power of swift neon ions in dependence on the charge state in the non-equilibrium regime”, *Nucl. Instrum. Meth.* B190, 64, 2002
- [28] M.-Y. Song et. al., “Single- and multiple-electron loss cross-sections for fast heavy ions colliding with neutrals: Semi-classical calculations”, *Nucl. Instrum. Meth.* B267, 2369, 2009
- [29] T. Koide et. al., “Magnetic modification at sub-surface of FeRh bulk by energetic ion beam irradiation”, *J. Appl. Phys.* 117, 17E503, 2015
- [30] E. Gruber et al, “Swift heavy ion irradiation of CaF₂ – from grooves to hillocks in a single ion track” *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 405001, 2016