

原子衝突学会誌「しょうとつ」
2021年5月17日発行
第18巻第3号

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.18 Issue3

2021

解説

高速重イオン照射したセラミックスにおける照射損傷メカニズム

石川法人, 田口富嗣, 大久保成彰

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://iopscience.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド



<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 -Vacuum & Optical Instruments-

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 18 卷 第 3 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説

| | |
|--|--------|
| 高速重イオン照射したセラミックスにおける照射損傷メカニズム 石川法人, 田口富嗣, 大久保成彰 | ... 43 |
| 第 28 回原子衝突セミナー報告 行事委員会委員長 | ... 56 |
| 学生発表奨励賞の設立について 顕彰委員会委員長 | ... 56 |
| 第 36 回化学反応討論会のお知らせ 広報渉外委員会委員長 | ... 57 |
| J-STAGE を利用した学会誌しょうとつの学術記事の公開について 編集委員会委員長 | ... 57 |
| 「しょうとつ」原稿募集 編集委員会事務局 | ... 57 |
| ユーザー名とパスワード | ... 58 |

高速重イオン照射したセラミックスにおける照射損傷メカニズム

石川法人^{1*}, 田口富嗣², 大久保成彰¹

¹ 日本原子力研究開発機構 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

² 量子科学技術研究開発機構 〒 319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

ishikawa.norito@jaea.go.jp

令和3年3月12日原稿受付

数十 MeV 以上の高速重イオンをセラミックス材料に照射すると、高い電子的阻止能に起因した照射損傷（イオントラック）が形成される。イオントラックの形成メカニズムである熱スパイク理論を用いると、多くの材料において、イオントラックの寸法が正確に予測できる。しかし、ある時期から、熱スパイク理論の予測が通用しない材料が相次いで報告されるようになった。なぜ、特定の材料でこの理論が通用しないのか？材料表面のイオン入射点に形成される 10 nm 弱のナノ隆起物（ナノヒロック）を透過型電子顕微鏡で観察していくうちに、その理由が明らかになってきた。我々の研究によって、照射損傷のメカニズム解明がどのように進んだかを解説する。

1. 高速重イオン照射による照射損傷：イオントラック

数十 MeV 以上の運動エネルギーをもつ高速重イオンを照射すると、多くのセラミックスにおいて、イオンの飛跡に沿って連続的な照射損傷が形成される。この特殊な照射損傷のことをイオントラックと呼んでいる[1-3]。イオントラックは、透過型電子顕微鏡（TEM）を利用すれば観察することができる。例えば、照射方向から観察すると、図 1 の

ように、円形のイオントラックが観察できる[4]。

また、照射方向とは傾いた方向から観察すると、図 2 のように、線状のコントラスト、つまり柱状のイオントラックを観察することができる[5]。ちなみに、セラミックスに形成されるイオントラックは、基本的には孔（いわゆる穿孔）ではなく、イオンの飛跡に沿って形成される格子欠陥を含む欠陥集合体である。

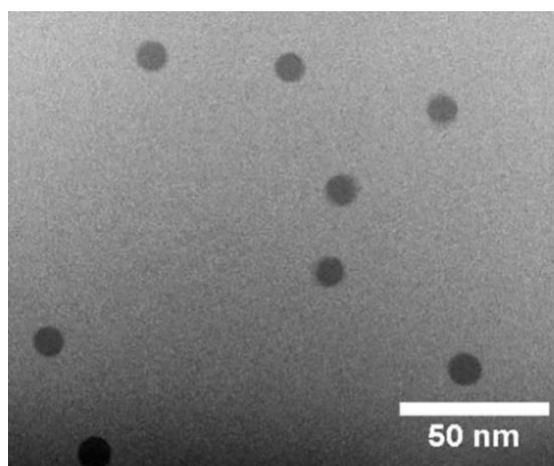


図 1: 143 MeV Xe イオンビームを照射した $Y_3Fe_5O_{12}$ の TEM 写真の例(参考文献[4]から引用)。照射方向と同じ方向から試料を観察すると円形のイオントラックが観察できる。

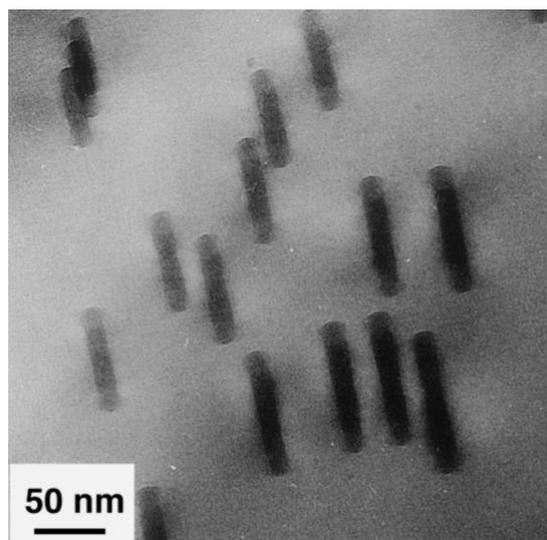


図 2: 880 MeV U イオンビームを照射した $Y_3Fe_5O_{12}$ の TEM 写真の例(参考文献[5]から引用)。照射方向と傾いた方向から観察すると、線状のイオントラックのコントラストが観察できる。

UO₂ のような核燃料セラミックスにおいても、高速重イオンの飛跡に沿ってイオントラックが形成される(図3)。核燃料の核分裂によって100 MeVオーダーの高い運動エネルギーをもった核分裂片が発生する。このような核分裂片も高速重イオンと言えるので、核分裂によって核燃料中にイオントラック損傷が形成されていく[6]。照射損傷の蓄積によって核燃料の特性は次第に劣化していくので、核燃料の劣化を予測するためには、高速重イオンによる照射損傷メカニズムの解明が重要である。

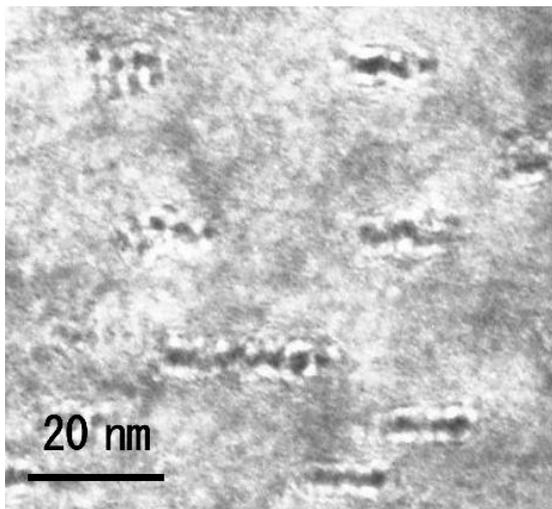


図3: 150 MeV Au イオンビームを照射したUO₂のTEM写真。(照射方向に対して斜めから観察。)

2. 高速重イオンによる材料へのエネルギー伝達

照射損傷が生じる原因は、入射イオンからターゲット材料に伝達されるエネルギーである。このエネルギー伝達(原因)と照射損傷(結果)との因果関係(相関関数)を調べることで、照射損傷のメカニズム解明に必要な解析作業の一つとなる。エネルギー伝達密度を表わす物理量として、阻止能(stopping power)がある。阻止能 S は、移動距離 x 当たりに失うエネルギー E と定義されるので、

$$S = -dE/dx \quad (1)$$

と書ける。このエネルギー伝達には、独立した2つのプロセスが存在し、高速重イオンを照射したときのトータルの阻止能は、次のように2種類の阻止能の和で書ける。

$$S_{total} = S_n + S_e \quad (2)$$

つまり、核的阻止能(nuclear stopping power, S_n)と電子的阻止能(electronic stopping power, S_e)の和である。核的阻止能は、入射イオンと材料中の原子との間の弾性衝突に起因するエネルギー伝達密度であり、一方、電子的阻止能は、材料中を移動するイオンが材料の束縛電子との非弾性衝突によって電子励起や電離を引き起こされることに起因するエネルギー伝達密度を表わす。

イオントラックと呼ばれる照射損傷を生じさせる原因は、後者の電子的阻止能に相当するエネルギー伝達である。電子的阻止能が大きくなり、あるしきい値を超えた時のみイオントラックが形成されること、また一般に、電子的阻止能が高いほどイオントラックの直径は大きくなるのが既に分かっている[7-12]。

図4のように、イオンの質量数が高いほど電子的阻止能は高くなる傾向がある。また、電子的阻止能のイオンエネルギー依存性は、ある程度の高エネルギー領域で最大値をとる。そのような理由で、イオントラックを研究する際には、例えば20 keV/nm以上といった高い電子的阻止能を実現できる、いわゆる高速重イオン(swift heavy ions)を利用することになる。

ちなみに、数十 MeV 以上のフラーレン(C₆₀)ビ

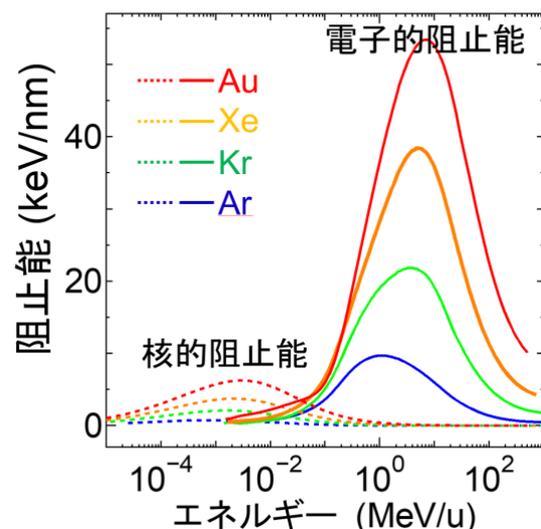


図4: UO₂に重イオン(Ar, Kr, Xe, Auイオン)を照射した場合の核的阻止能(点線)と電子的阻止能(実線)のエネルギー依存性。但し、イオンの運動エネルギーは、イオンの速度を揃えるために核子当たりのエネルギー(MeV/u)を用いた。

ームは、単原子の高速重イオンビームよりもさらに高い電子的阻止能を実現することが出来るため、高速重イオンビームの代わりにフラーレンイオンビームをイオントラック研究に利用することもある[5, 13].

大型イオン加速器の建設が相次いだ約半世紀前から現在に至るまで、イオントラック形成現象のメカニズム研究は精力的に行われてきた。

3. 熱スパイク理論

イオントラックの特徴を調べていくと、イオンの飛跡の近くで急激な温度上昇(熱スパイク)が起きていたことが推察される。そのため、イオントラック形成メカニズムとして、熱スパイクを仮定する熱スパイク理論(thermal spike model)が提唱されている。

今もって、いくつかの反対論(例えば、高速重イオンが通過した直後は非熱平衡状態であるにもかかわらず、熱平衡状態の熱物性パラメータを仮定している。高压状態に伴う影響が考慮されていない。)が根強くあるものの、熱スパイク理論はもっとも有力なメカニズムの一つとして認められている。

熱スパイク理論には、いくつかのバリエーションが存在する。もっともよく使われている Toulemonde 氏の開発した熱スパイク理論を、解説の最後の付記 A で説明する。興味のある方は、参照されたい。

熱スパイクの発生を支持する証拠として、多くのセラミックスにおいてイオントラックがアモルファス化していることがある。温度上昇によって生じた高温液体が、その後の急冷によってアモルファス化したことが推測される。つまり、熱スパイク理論で仮定する「融解」がイオントラック形成の原因であることが示唆される。

また、イオントラック内部(アモルファス)とイオントラック外部(母材の結晶)を区切る境界(図1でいうと、円形の境界線)がクリアに形成されている。このことは、境界を境に内部だけが結晶相変態したことを示唆している。つまり、「融点」を超えた領域/超えない領域の境を反映していると熱スパイク理論に基づいて説明できる。

また、しきい値以下の電子的阻止能ではイオン

トラックが形成されず、しきい値を超えるとイオントラックが形成され始めることが知られている[14]. イオントラックが形成される電子的阻止能のしきい値は、材料の融点と良い相関がある[7-12]. 融点を超えたときに、イオンの飛跡の近くが「溶融」するのだ、とみなせる根拠となっている。また、熱スパイク理論を仮定すると、イオントラックの直径が、電子的阻止能に対してどのように依存するのか、についても精度よく予測できる[7-12]. 以上のように、「溶融した領域が、そのままイオントラックの損傷領域として残る」という熱スパイク理論の描像に基づくと、あらゆる実験結果を説明することができる。

4. 熱スパイク理論の破綻: 報告例相次ぐ

イオントラックの直径について、熱スパイク理論の予測値と実験値が一致する事例が多く蓄積され、ほとんどのセラミックス材料において熱スパイク理論が成立するように思われた。しかし、ある時期から、ある特定のセラミックスについては、予測値と実験値との不一致が報告されるようになった[2, 3, 15-17]. 不一致が見られる特定のセラミックスには共通した特徴があった。

- (1) イオントラックの寸法について、熱スパイク理論に基づく予測値よりも実験値の方が明らかに小さい。
- (2) イオントラック内がアモルファス化していない。(具体的には、イオントラック内部には格子欠陥を含んでいるが、結晶構造がほぼ維持されている。)
- (3) その意味で耐照射性が高いともいえる[18].

材料の種類で言えば、 CaF_2 、 CeO_2 、 UO_2 などにおいて、不一致が報告された。熱スパイク理論の急先鋒である Toulemonde 氏は、熱スパイク理論と実験の不一致を最も気にしていた人物であろう。2011年の国際学会の時点で、この不一致について、“It’s a great mystery.”と戸惑いを吐露していた。

その後、セラミックス材料は、損傷の形態に応じて、2種類に分類できることが分かってきた。いつしかイオントラックの内部がアモルファス化する Amorphizable materials (アモルファス化可能材料)と、アモルファス化しない Non-amorphizable materials (非アモルファス化可能材料)の2つの分

類名で呼ばれるようになった。この分類名は、熱スパイク理論が通用する材料(前者)と通用しない材料(後者)という分類分けでもあり、メカニズムを解明していく上でも便利な分類法であった。

詳しく述べると、前者の材料(Amorphizable materials)については、熔融した領域がイオントラック損傷としてそのまま残ると仮定する通常の熱スパイク理論を使うと、実際のイオントラック寸法を良い精度で予測できる。

一方で、後者の材料(Non-amorphizable materials)は、熱スパイク理論が、そのままでは通用しない材料である。熔融した領域がそのままイオントラック損傷になると仮定すると、予測値と実験値が一致しなくなる。では、熱スパイク理論とは異なる理論を新しく構築する必要があるのか？それとも、熱スパイク理論は大筋では正しくて、それに何かしらの修正を加えれば良いだけなのだろうか？

5. 熱スパイク理論の修正

熱スパイク理論の強力な支持者である Toulemonde 氏も、Non-amorphizable materials における実験と理論との不一致を解消するために、熱スパイク理論を修正する必要性を感じていたはずである。考えた末に彼は、熱スパイク理論の大筋は残しつつ、「沸点」を超えて気化した領域がイオントラック損傷となるのだと仮定しよう、という突飛な案を、2012年の論文で提案してきた[19]。

その修正の結果、Non-amorphizable materials におけるイオントラックの直径寸法の実験値と予測値は一致するよう見えた。融点を沸点に修正するという苦肉の策ではあるが、見た目には不一致は解消しているように見える。つまり、融点を超えても照射損傷は起きないが、さらに到達温度が高い沸点を超えると、耐照射性の高い Non-amorphizable materials といえども損傷を起こすので、比較的細いイオントラックの直径データを説明できるようになる、というわけである。今現在も、この仮説は完全には否定されていない。

しかし、個人的には、私は、この仮説について大変懐疑的である。その理由を以下に述べる。理論と実験の不一致が見られる Non-amorphizable materials の代表は CaF_2 である。実は CaF_2 のイオ

ントラックは、飛跡方向に均一な太さの柱状形状ではない。飛跡方向に不均一なイオントラックが形成され、照射条件によっては、図5のように、立方体を飛跡に沿って並べたような特殊な形状になることがある[20]。この幾何学形状のイオントラックが、沸点を超えた温度での(ある種、爆発的ともいえる)「気化」によって形成されうるだろうか？これが大きな疑問である。

むしろ、一旦融けた高温液体が急冷中に再結晶していく中で、(結晶方位を反映した形の)立方体領域だけが損傷として残ったのだ、と考える方が自然ではないだろうか。つまり、熱スパイク理論の通常の想定である「融解」することが損傷プロセスの出発点であることは認めた上で、その後の冷却中の再結晶化の結果としてイオントラックが「残る」と解釈するのである。一旦融解はするが、「再結晶化」によって回復するので、最終的に残るイオントラック損傷の大きさは、融解した領域がそのまま損傷になると仮定した際の予測値よりも小さい(細い)値になるはずである。そう解釈すれば、実験で報告されている実験値(小さいイオントラックの寸法)も定性的に説明できそうである。

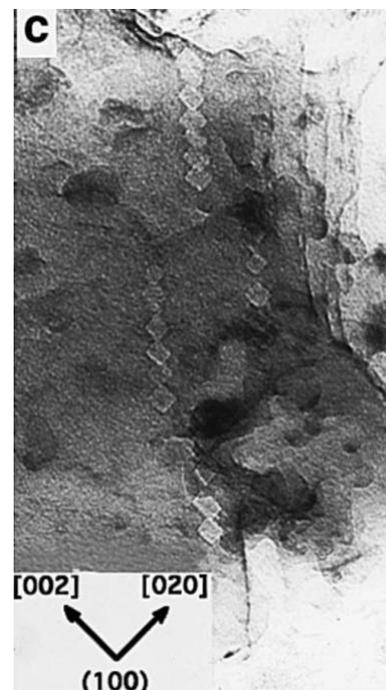


図5: 30 MeV C_{60} クラスターイオンビームを照射した CaF_2 の TEM 写真(参考文献[20]から引用)。

6. ナノヒロックとは

それでは、融解後の急冷中に再結晶が起きているとする仮説を、どのように証明すれば良いであろうか？我々は、照射した材料表面に形成される 10 nm 弱の大きさの隆起物(ナノヒロック)に注目した。我々のナノヒロック研究によって、再結晶化説が強固になった経緯を、これから述べたい。そのためには、まずナノヒロックとは何かについて説明する必要がある。

高速重イオンが入射する表面の入射点には、ナノヒロック(nanohillocks もしくは単に hillocks)と呼ばれる隆起物が形成されることが知られている。ナノヒロックは、イオントラックのうち表面隆起した部分であり、表面イオントラック(surface ion tracks)と呼ばれることもある。

イオントラックは、TEM による観察例が多いのに対して、ナノヒロックは、主に原子間力顕微鏡 (AFM) による観察例が多い[21–36]。超平坦なセラミックス表面(単結晶表面、もしくは、へき開面)に高速重イオンを照射した上で、AFM で照射表面を観察すると図 6 のようなナノヒロックが観察できる[35]。入射したイオンの数だけ、ナノヒロックが観察される。

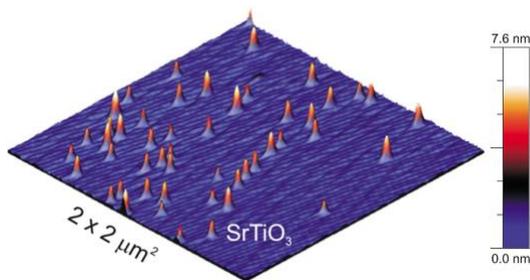


図 6: 103 MeV Pb イオンビームを照射した SrTiO₃ の AFM 分析画像 (参考文献[35]から引用)。

7. AFM 測定が抱える過大評価問題

これまで多くのセラミックス材料におけるナノヒロックが AFM で分析されてきたことをすでに述べた。しかしながら、実は、AFM を利用するとナノヒロックの直径が過大に評価されてしまう傾向がある[22–26, 34]。AFM が抱える過大評価問題についての十分な注意喚起[36]をしない限り、AFM のデータが独り歩きしてしまう可能性があった。

この過大評価問題の原因は、AFM の測定原理

にある。模式図(図 7)に示すように、AFM は、微小な針をプローブとして、超平坦な試料表面上をスキャンする。試料表面にナノ構造体が存在すれば敏感に検知できるので、AFM はナノ構造体を検知する非常に有力な手段である。しかし、針の先端の半径は、ナノヒロックの半径と同程度であるために、模式図のように、ナノヒロックの大きさを過大評価してしまう問題点を抱えているのである。

したがって、ナノヒロックを研究する際に、AFM のデータにこだわってしまうと誤解が生じてしまう。この過大評価問題は、今考えれば深刻な問題であり、問題を重要視せずに放置されていたことになる。

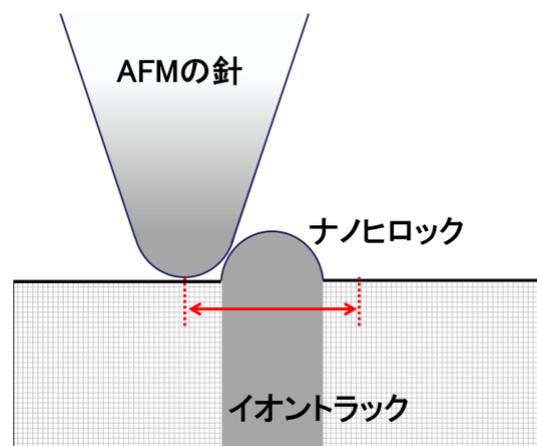


図 7: AFM の針でナノヒロックの直径を過大評価してしまうことを示す模式図

8. TEM 観察による過大評価問題の解決

一方、我々は、ある工夫により TEM を使って簡便にナノヒロックを観察する方法を見出した[37–40]。工夫の概略を、解説の最後の付記 B として説明する。興味のある方は参照されたい。

TEM でナノヒロックを観察できるようになれば、高い空間分解能でナノヒロックを分析できるようになる。観察された TEM 写真の一部を図 8(a) – (d) に示す。これらの TEM 写真 ((a) Y₃Fe₅O₁₂, (b) ZrSiO₄, (c) LiNbO₃, (d) Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG)) を見ると共通するある特徴が見えてくる[39, 40]。まず、イオントラックの先に表面隆起物(つまりナノヒロック)が形成されていることが確認できる。また、イオントラックとナノヒロックの両方について、結晶格子像が確認されないのが、アモルファス化している特徴が確認できる。

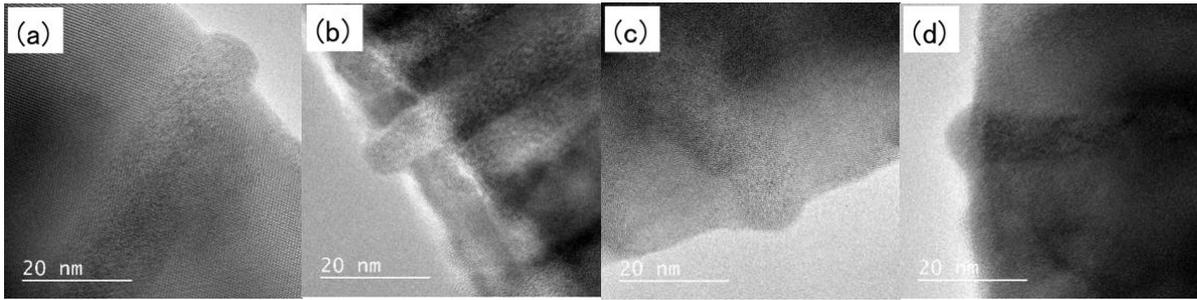


図 8: (a) 270MeV Au イオンビームを照射した $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の TEM 写真. (b) 200 MeV Au イオンビームを照射した ZrSiO_4 の TEM 写真. (c) 200 MeV Au イオンビームを照射した LiNbO_3 の TEM 写真. (d) 200 MeV Au イオンビームを照射した $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の TEM 写真. (すべて照射方向に対して斜めから観察.) [39, 40]

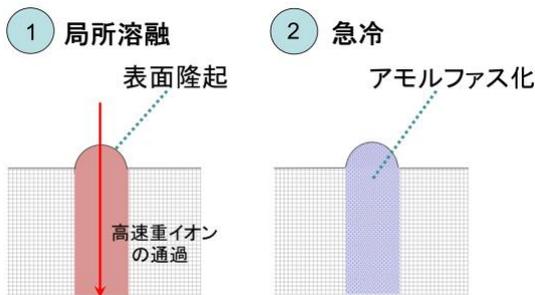


図 9: Amorphizable materials におけるイオン照射によるナノ構造形成プロセス

さらに、TEM 写真から分かる重要な特徴は、イオントラックの直径とナノヒロックの直径が、ほぼ等しいことである。実は、この観察事実は、それ以前の研究報告と異なっている。例えば、2013 年の参考文献[41]では、 ZrSiO_4 について、AFM のデータをもとに、ヒロックがイオントラックより明らかに大きい模式図が提示されている。また、2016 年の参考文献[25]では、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ において、ナノヒロックの直径の方が、イオントラックの直径よりも 1.5～4.8 倍も大きいことを示すデータが載せられている。

今になって分かることであるが、これらはすべて、AFM を使っていたことによる過大評価問題に由来している。一方で、TEM を使用してナノヒロックを観察できるとなれば、TEM は高い空間分解能を有しているので、AFM の過大評価問題を一気に解決できる。また、ナノヒロックとイオントラックを同視野で観察することも可能になるので、ナノヒロックとイオントラックの寸法を直接的に比較することもできる。TEM を使えば、ナノヒロックがアモルファス化しているのか、それとも結晶構造を有しているのかの判別も当然できるようになり、得られる情報量も一気に増えるのである。

9. 熱スパイク理論が適用できる材料 (Amorphizable materials)

(a) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, (b) ZrSiO_4 , (c) LiNbO_3 , (d) $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)はすべて、イオントラック内部およびヒロック内部がアモルファス化している。したがって、これらの材料は Amorphizable materials に分類される。これらの材料群においては、共通して、ナノヒロックとイオントラックがほぼ同じ直径をもっていることが TEM 写真から分かった。このことから図 9 に示した損傷形成プロセスを直感的に推察することができる。

① イオンの飛跡に沿った融解

- イオンの飛跡に沿って急激かつ局所的な温度上昇(熱スパイク)が起きる。
- 飛跡の近くの温度が融点を超えると融解が起きる。
- 高温液体中では体積膨張が起きる。(熱膨張および固体—液体相変態に伴う体積膨張が起きる。)
- 体積膨張によって内部圧力が上昇し、圧力を緩和するために表面隆起が起きる。

② 急冷によるアモルファス化

- 高温液体は、周りの母材から冷やされ急冷する。
- 急冷により、高温液体に特有の乱れた原子配置のままクエンチされて、アモルファス化する。
- ナノヒロック、イオントラックともにアモルファス状態となる。また、ナノヒロックとイオントラックの直径は同程度となる。

上記のシナリオは、熱スパイク理論に基づいている。熱スパイク理論は、イオントラックの形成を説明するために考案されたものであるが、ナノヒロックの形成も融解に伴う表面隆起現象だと、自然に解釈できるようになった。我々の TEM 観察によってナノヒロックの直径が、熱スパイク理論から予測される融解した領域の直径と一致することが明らかになったからである[39]。

10. Non-amorphizable materials のナノヒロック

次に、高速重イオン照射した Non-amorphizable materials について、TEM 観察した結果を見ていく。ナノヒロックの TEM 写真を示す前に、まず 200 MeV Xe イオンを照射した CeO_2 のイオントラックを観察した TEM 写真を示す(図 10) [42]。試料全体に白い点が規則的に整列しており、原子がきれいに並んだ結晶構造が見て取れる。

写真の中心の約 4 nm の直径の損傷領域の内側は、白い点が薄くぼやけている。この領域が、 CeO_2 のイオントラックである。高速重イオン1つが、この領域の中心を、紙面に垂直に通り抜けたことが分かる。Non-amorphizable materials のイオントラック内では、多少の格子欠陥が存在し、正規の位置からわずかにずれているものの、結晶格子はほぼ維持されていることが分かる。Amorphizable materials のイオントラックが(結晶性が失われていて)アモルファス化してしまっている様子とは対照的である。

図 11 に TEM 観察したナノヒロックを示す。200

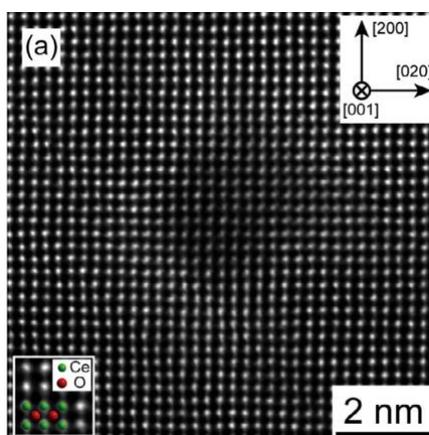


図 10: 200 MeV Xe イオンビームを照射した CeO_2 のイオントラックの写真。[42]

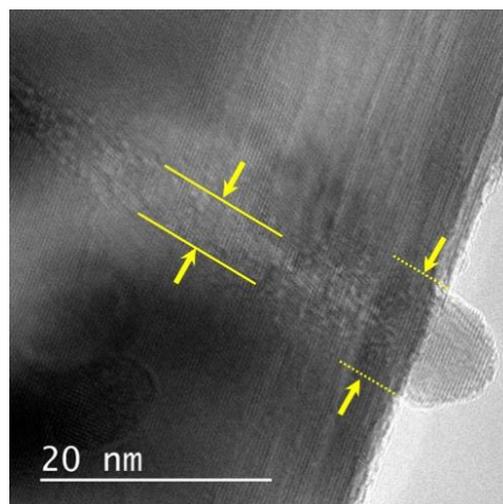


図 11: 200 MeV Au イオンビームを照射した CeO_2 のナノヒロックとイオントラックの写真[37](照射方向から傾いた方向から観察)。ナノヒロックの直径よりもイオントラックの直径が明らかに小さいことが分かる。

MeV Au イオンを照射した CeO_2 について、イオントラックとヒロックを同視野で見ることができる。ここで分かる特徴は、1)ヒロックもまた結晶格子を有していること。2)イオントラックの直径がヒロックの直径より、明らかに小さいことである。この 2 つの特徴は、その他の Non-amorphizable materials である CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 の TEM 写真においても共通して見られる特徴であることも分かってきた[38]。これらの特徴が、どのようなことを意味するのか、

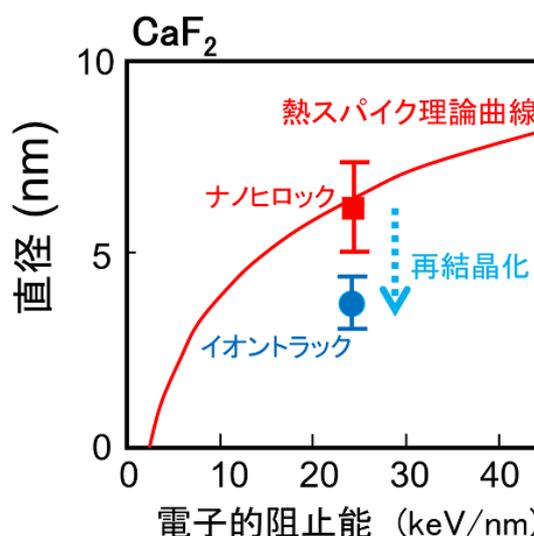


図 12: 熱スパイク理論から予測される融解した領域の直径の電子的阻止能依存性(赤い曲線:参考文献[2]中の Fig.14(a)). 200 MeV Au イオンを照射した CaF_2 の TEM 写真から見積もったナノヒロックの直径の平均値(■)とイオントラックの直径の平均値(●). ([38]のデータを基に図を作成.)

図 12 を使って整理したい。熱スパイク理論の計算によると、 CaF_2 において飛跡に沿って融解した領域の直径は、図の赤い曲線の電子の阻止能依存性によって示される[2]。我々の CaF_2 の TEM 観察の結果、ナノヒロックの直径(赤い■)は赤い曲線と一致することが分かった。Amorphizable materialsと同様に、Non-amorphizable materialsである CaF_2 においても、確かに融解の結果としてナノヒロックが表面隆起したことが示唆される。一方で、イオントラックの直径(青い●)は融解した領域の直径(赤い曲線)より明らかに小さい。これが、前述した実験値と予測値の「不一致」である。

つまり、ナノヒロックの大きさについては融解した領域の大きさと一致するので、Non-amorphizable materials においても一旦は融解したことが分かる。一方で、ナノヒロックとイオントラックの大きさの不一致は、融解後に再結晶化が起きたことを表しているのである。また、イオントラックとともにナノヒロックも(結果的に)結晶構造を有している事実も、再結晶化が起きたことを、さらに強固なものにしている。

11. Non-amorphizable materials のナノ構造形成プロセス

興味深いことに、200 MeV Au イオンを照射した CeO_2 の TEM 写真をよく見ると、ナノヒロックが球形になっていることが分かる(図 13)[37]。これは、融解した液体が表面隆起したこと、さらに、液体が

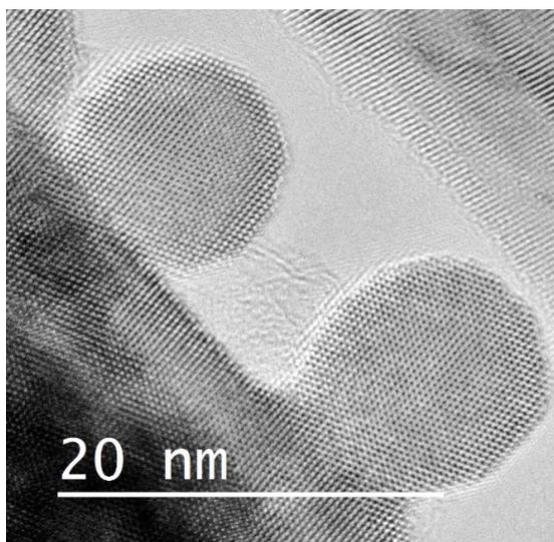


図 13: 200 MeV Au イオンビームを照射した CeO_2 に形成されたナノヒロック(ナノ球)の写真。[37]

表面張力によって球形化したことを示す直接的証拠である。

また、このナノヒロック(この場合、ナノ球)は、母材の結晶方位と同じ結晶方位をもっていた。つまり、プロセスの順番としては、表面の高温液体が球形化した後に、(母材の結晶構造をテンプレートにして)ナノ球がエピタキシャルに再結晶化したものと推測できるのである。

上記の結果をまとめると、Non-amorphizable materials については、図 14 のプロセスを想定することが出来る。

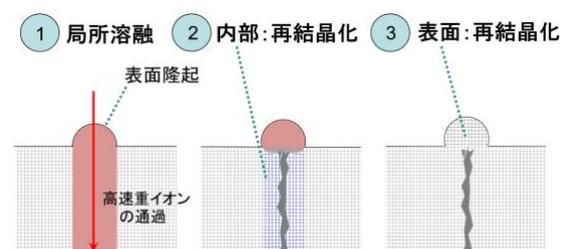


図 14: Non-amorphizable materials におけるイオン照射によるナノ構造形成プロセス

- ① イオンの飛跡に沿った融解
 - a) イオンの飛跡に沿って急激かつ局所的な温度上昇(熱スパイク)が起きる。
 - b) 飛跡の近くの温度が融点を超えると融解が起きる。
 - e) 高温液体中では体積膨張が起きる。(熱膨張および固体-液体相変態に伴う体積膨張が起きる。)
 - c) 体積膨張によって内部圧力が上昇し、圧力を緩和するために表面隆起が起きる。
- ② 冷却による再結晶化(内部:イオントラック部分)
 - a) イオントラック部分の高温液体は、周りの母材から冷やされ急冷する。
 - b) 急冷中にイオントラック部分は再結晶化する。
 - c) 融解した領域よりも細い部分だけが損傷領域として残る。
- ③ 冷却による再結晶化(表面:ナノヒロック部分)
 - a) 表面に残された高温液体は、表面張力等の条件がそろえば球形化する。条件が不

十分であれば(球の一部を切り取ったような)欠球の形になる。

- b) 変形後に再結晶化する。(母材の結晶構造をテンプレートにして、エピタキシャルに再結晶化する。)結果的にナノヒロックは結晶構造を持つことになる。
- c) 結果的に、ナノヒロックの直径は、(1)の融解領域の直径とほぼ同じ直径となる。

本研究の結果をもとに、Amorphizable materialsと同様に、Non-amorphizable materialsにおいても「融解」から出発してプロセスを理解していくべきだということを説明した。融解を仮定した熱スパイク理論が、ある時期は Non-amorphizable materialsには通用しないものと思われたが、理論が根本から破綻していたわけではなかったのである。また、本研究は、再結晶化説を強固なものにした。我々の報告後、我々の実験結果を追認するような分子動力学計算による計算結果が近年出始めている[43, 44]。あらゆる方向から再結晶化説は正しい、というコンセンサスが出来つつある。

12. 耐照射性材料はなぜ耐照射性が高いのか？

Non-amorphizable materials に分類されるセラミックス材料群は、耐照射性が比較的高いとされている材料群である。Non-amorphizable materials の一つである UO_2 は、エネルギーを取り出せる重要な核燃料材料であるとともに、耐照射性が高いという幸運にも恵まれた機能材料でもある。なぜ、 UO_2 も含めた耐照射性材料は、そもそも耐照射性が高いのであろうか？

我々が導き出した一つの答えは、再結晶化する能力が高いということである。一旦融解しても、それがそのまま損傷として残らない。すぐさま再結晶化によって原子配置の乱れを回復させる能力が、特定の材料には備わっているのである。再結晶化する能力は、自己修復能力とも言い換えることができる。例えば MgO のように再結晶化する能力が非常に高い材料は、イオントラックを観察することが難しいほどに損傷が回復しているために安定な材料だということが分かりつつある[43]。

再結晶化の能力を最大化することは、優れた耐照射性材料を開発していくことでもある。原子力応用を想定した場合、過酷な放射線環境におかれることは避けられない。何かしらの照射損傷を

受けることは避けられない。しかし、もともと材料が持っている自己修復能力を最大化する方策を突き詰めれば、材料寿命を延ばすことが出来るであろう。

ところで、再結晶化のしやすさは、どのような材料に備わっているのだろうか。再結晶化の能力の高い材料には、共通して2つの材料特性があると考えている。一つは、イオン結合性が高い材料であること[45]。共有結合と比較して、イオン結合を担う静電引力は、長距離まで作用する。一旦融解して原子配置が乱れてしまったとしても、カチオンのプラス(+)の電荷とアニオンのマイナス(-)の電荷の長距離引力によって、瞬時に+-+-+-...の3次元配列を再構築できるとすれば、再結晶化はたやすく起きるであろう。もう一つは、結晶構造が簡単な材料であること[43]。 UO_2 や CeO_2 、 CaF_2 は、すべて比較的単純な蛍石型結晶構造を有している。単純な結晶構造であれば、急冷中の短時間に、結晶構造を再構築するのは容易であろう。反対に、対称性が低い複雑な結晶構造を再構築するのは困難だと想像できる。

照射損傷学は、イオン・固体相互作用の知識と、材料学の知識の両輪を回して理解していく学問である。本研究結果は、この両者の知識が同程度に重要であることを再認識する格好の題材となった。応用上も重要で、かつ学問的にも面白い高速重イオン照射による照射損傷現象に少しでも興味を持っていただければ幸いである。

13. 謝辞

原子力機構・加速器管理課の方々には、高品質の高速重イオンビームをコンスタントに提供していただきました。ご支援に心より感謝します。また、国内外の研究者の方々に、本研究の発展のためにご協力いただきました。この場を借りて深く御礼を申し上げます。本研究は科研費(課題番号: 21360474, 16K06963, 20K05389)の助成のもとで行われました。

付記 A : 熱スパイク理論の概要

いくつかある熱スパイク理論のうち、Toulemonde 氏が考案したもの[2, 3]が、もっとも多く使用されているので、その概要を以下に説明する。理解を助けるために、代表的な時間スケールも示した。

- ① 電子系へのエネルギー伝達 ($10^{-17} \sim 10^{-15}$ 秒)

- a) 高速重イオンから材料の電子系へエネルギーが付与された結果、高エネルギーの2次電子(δ 線)が発生する。
- b) 動径方向に広がった δ 線が他の電子にエネルギー伝達することで、飛跡から垂直方向(動径方向)への付与エネルギー分布(Radial distribution of dose)が形成される。
- ② 電子系での熱拡散に伴う電子温度上昇($10^{-15} \sim 10^{-14}$ 秒)
電子系に付与されたエネルギーが熱に変換されると仮定する。熱拡散するのと並行して電子温度が上昇する。
- ③ 電子から格子へのエネルギー伝達($10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒)
- a) 電子系と格子系との温度差が生じる。
- b) 電子-格子相互作用によって、温度差に比例した熱が、電子系から格子系に付与される。
- ④ 格子系での熱拡散に伴う格子温度上昇($10^{-14} \sim 10^{-12}$ 秒)
- a) 格子系に付与された熱が熱拡散し、格子温度の上昇が起きる。
- b) 格子温度が融点を超えると、超えた領域が融解し、イオントラックが形成される。

この熱スパイク理論は、inelastic thermal spike model (i-TS)と呼ばれる理論である。電子系の熱伝導方程式(式(3))と格子系の熱伝導方程式(式(4))の連立方程式を解くことで、電子温度と格子温度の時間的・空間的推移を予想する。それゆえ、two-temperature modelとも呼ばれる。

以下のように2つの熱拡散方程式は、イオンの飛跡の中心から半径 r の位置で表される円筒座標系で表され、時間 t の関数で表される。

$$C_e \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa_e \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial r} \right) - g(T_e - T_L) + A(r, t) \quad (3)$$

$$C_L \frac{\partial T_L(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa_L \frac{\partial T_L(r, t)}{\partial r} \right) + g(T_e - T_L) \quad (4)$$

ここで、 T_e , C_e , κ_e は、それぞれ電子温度、電子比熱、電子系の熱伝導度、 T_L , C_L , κ_L は、それぞれ格子温度、格子比熱、格子系の熱伝導度を表わす。

g は、連立方程式で唯一のフリーパラメータで、電子-格子相互作用の強さに相当する。 g の値は実験データとのフィッティングによって導出される。少なくとも、研究の初期のころは、そのように g の値が決定されていた。一方で、様々な材料について実験データが蓄積され、 g の値を経験的に予測することも可能になってきた[2]。したがって g の値を経験則に基づいて決定してしまえば、形成されるイオントラックの寸法を(フリーパラメータなしで)計算で予測することが可能となる。

以下に、プロセス①～④と、式(3)(4)との関係を説明する。

プロセス①に相当するのは、式(3)の $+A(r, t)$ の項である。 $A(r, t)$ は半径 r 、時間 t の関数で、飛跡から垂直方向(動径方向)への付与エネルギー分布を表わし、Waligorski によって提案された2次電子の動径エネルギー分布(radial energy distribution) [46]に基づいて定式化される。その際、 $A(r, t)$ は、電子的阻止能(S_e)と密接に関係するパラメータである。 $A(r, t)$ の時間・空間積分をとると S_e に等しくなるように定義される。

プロセス②は、 $+A(r, t)$ に相当する熱のインプットの後の電子系での熱拡散プロセスであり、電子系の熱拡散方程式(式(3))に従う。

プロセス③に相当するのは、式(3)の $-g(T_e - T_L)$ の項と式(4)の $+g(T_e - T_L)$ の項である。同じ絶対値をもつ負の項と正の項であることから分かるように、電子温度と格子温度の温度差に比例した熱が、電子系と格子系との間で伝達される。

プロセス④は、 $+g(T_e - T_L)$ 項がある状態での格子系での熱拡散プロセスであり、格子系の熱拡散方程式(式(4))に従う。

式(3)と式(4)の連立方程式を解くと、結果として電子温度 $T_e(r, t)$ と格子温度 $T_L(r, t)$ が得られる。計算の結果、 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ 秒の付近の時間スケールで電子温度の上昇が起こり、やや遅れて $10^{-14} \sim$

10^{-12} 秒の付近の時間スケールで格子温度の上昇が起きる様子が計算結果として得られる[47, 48]. 格子温度 $T_L(r, t)$ が融点を超える領域(半径 r)が、イオントラックの領域の予測値となる.

付記 B: ナノヒロックを観察するための工夫

イオントラックを TEM で観察することは、それほど困難でなく、これまで多くの観察例が存在する。例えば、図1, 2 が良い例である。

しかし、ナノヒロックの寸法を測定できるように TEM 観察をしようとしても、簡単にはいかない。また、ナノヒロックの結晶構造を知りたいと思っても、実は容易ではない。

例えば、図 14(a)のように、薄片化した試料の試料面に対して垂直方向から高速重イオンを照射したとする。図に示す方向から TEM 観察すると、ナノヒロックとイオントラックを含めた色々な組織が重なって見えてしまい、ナノヒロックだけの結晶構造を観察することが出来ない。

本研究[37-40]では、図 14(b)のように、薄片化し

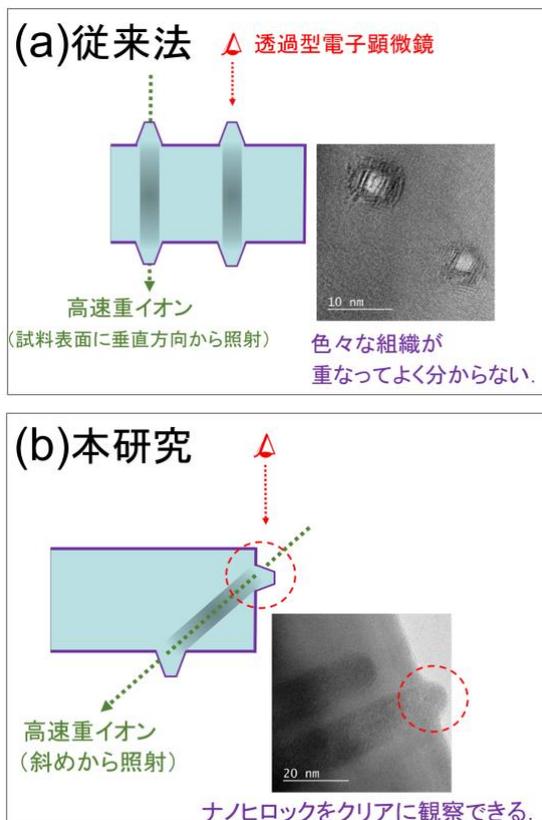


図 14: (a)従来法: 高速重イオンを試料表面に垂直に照射した後に TEM 観察する方法. (b)本研究で採用した方法: 斜めから照射すると、ナノヒロックをクリアに観察できる.

た試料に対して斜めから照射する。そうすることで、試料端に形成されるナノヒロックを TEM 観察できる(観察例として図 8, 11, 13)。つまり、同視野で、ナノヒロックとイオントラックの寸法を比較し、かつそれぞれの寸法を計測することも出来るようになる。当然、ナノヒロックの結晶構造を分析することも可能になる。

一般に、TEM で観察するためには、観察のための電子線が試料を透過する必要がある。そのために、出発原料を加工して 100 nm 程度以下の薄い TEM 用試料を準備する。我々は、試料を薄片化する方法として2つの方法を試している。

一つ目の方法は、集束イオンビーム加工 (Focused Ion Beam: FIB)法で、細く絞った Ga イオンビームを使用して特定箇所を切り出して薄片化する手法である。

二つ目の方法は、粉砕法である。この方法は、へき開性を持つ材料に使われる。粉末状のセラミックス試料を乳鉢で粉砕することにより薄片試料を作り、エタノール等で分散させたものを TEM 用グリッド上にすくい取ることにより TEM 試料とする。いずれの方法においても、薄片試料に加工した後に照射し、照射した試料を TEM で観察する。

後者の方法の利点は、試料作製が簡便であること、さらにセラミックス全般に適用できる手法であることである。非常に簡便なため、我々は、ほとんど後者の方法を採用している。

但し、斜めから照射せずとも、単結晶等の平滑な表面に対して、従来通り垂直方向から照射した後に、FIB 法などで断面観察用に加工した薄片試料について TEM 観察(いわゆる断面 TEM 観察)する方法も有効な方法であろう。そのような手法を採用する研究例も、近年増えている[44, 49]。一方で、平滑な表面が得られない粉状試料を出発原料とする場合は、(平滑な表面がもともと得られないため)ナノヒロックの観察の目的のためには粉砕法の方が有効と考えられる。

参考文献

- [1] L. T. Chadderton, Radiation Measurements **36**, 13 (2003).
- [2] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, and C. Trautmann, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **277**, 28 (2012).

- [3] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer, and C. Trautmann, *Mat. Fys. Medd.* **52**, 263 (2006).
- [4] M. M. Saifulin, J. H. O'Connell, A. Janse van Vuuren, V. A. Skuratov, N. S. Kirilkin, and M. V. Zdorovets, *Nuclear Instr. and Methods Phys. Res. B* **460**, 98 (2019).
- [5] J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, and H. Pascard, *Nuclear Instr. and Methods Phys. Res. B* **135**, 295 (1998).
- [6] T. S. Noggle and O. Stiegler, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2199 (1960).
- [7] M. Toulemonde and F. Studer, *Philosophical Magazine* **58**, 799 (1988).
- [8] M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **156**, 1 (1999).
- [9] G. Szenes, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **146**, 420 (1998).
- [10] G. Szenes, *Phys. Rev. B* **52**, 6154 (1995).
- [11] G. Szenes, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **269**, 174 (2011).
- [12] G. Szenes, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **191**, 54 (2002).
- [13] J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, and M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **146**, 412 (1998).
- [14] N. Itoh, D. M. Duffy, S. Khakshouri, and A. M. Stoneham, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 474205 (2009).
- [15] T. Sonoda, M. Kinoshita, Y. Chimi, N. Ishikawa, M. Sataka, and A. Iwase, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **250**, 254 (2006).
- [16] N. Ishikawa, T. Sonoda, T. Sawabe, H. Sugai, and M. Sataka, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **314**, 180 (2013).
- [17] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166-167**, 903 (2000).
- [18] K. Trachenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R1491 (2004).
- [19] M. Toulemonde, A. Benyagoub, C. Trautmann, N. Khalfaoui, M. Boccanfuso, C. Dufour, F. Gourbilleau, J. J. Grob, J. P. Stoquert, J. M. Costantini, F. Haas, E. Jacquet, K.-O. Voss and A. Meftah, *Phys. Rev. B* **85**, 054112 (2012).
- [20] J. Jensen, A. Dunlop, and S. Della-Negra, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141**, 753 (1998).
- [21] F. Aumayr, S. Facsko, A. S. El-Said, C. Trautmann, M. Schleberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 393001 (2011).
- [22] A. S. El-Said, F. Aumayr, S. Della-Negra, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde, C. Trautmann, K. O. Voss, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **256**, 313 (2007).
- [23] C. Müller, K. O. Voss, M. Lang, R. Neumann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **212**, 318 (2003).
- [24] V. N. Popok, J. Jensen, S. Vučković, A. Mackova, C. Trautmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 205303 (2009).
- [25] A. Meftah, H. Benhacine, A. Benyagoub, J. J. Grob, M. Izerrouken, S. Kadid, N. Khalfaoui, J. P. Stoquert, M. Toulemonde, C. Trautmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **366**, 155 (2016).
- [26] N. Khalfaoui, C. C. Rotaru, S. Bouffard, M. Toulemonde, J. P. Stoquert, F. Haas, C. Trautmann, J. Jensen, A. Dunlop, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **240**, 819 (2005).
- [27] N. Khalfaoui, C. C. Rotaru, S. Bouffard, E. Jacquet, H. Lebius, M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **209**, 165 (2003).
- [28] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, T. Komatsubara, T. Ikeda, Y. Ohki, *J. Appl. Phys.* **100**, 044308 (2006).
- [29] E. Akcöltekin, S. Akcöltekin, O. Osmani, A. Duvenbeck, H. Lebius, M. Schleberger *New Journal of Physics* **10**, 053007 (2008).
- [30] C. Müller, M. Cranney, A. El-Said, N. Ishikawa, A. Iwase, M. Lang, R. Neumann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **191**, 246 (2002).
- [31] V. A. Skuratov, D. L. Zagorski, A. E. Efimov, V. A. Kluev, Yu. P. Toporov, B. V. Mchedlishvili, *Radiation Measurements* **34**, 571 (2001).
- [32] D. Schwen, E. Bringa, J. Krauser, A. Weidinger, C. Trautmann, H. Hofsäss, *Appl. Phys. Lett.*

- 101**, 113115 (2012).
- [33] A. Müller, C. Müller, R. Neumann, F. Ohnesorge, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **166-167**, 581 (2000).
- [34] J. H. O'Connell, G. Aralbayeva, V. A. Skuratov, M. Saifulin, A. Janse van Vuuren, A. Akilbekov, M. Zdorovets, Mater. Res. Express **5**, 055015 (2018).
- [35] S. Akcöltekin, H. Bukowska, T. Peters, O. Osmani, I. Monnet, I. Alzaher, B. Ban d'Etat, H. Lebius, and M. Schleberger, Appl. Phys. Lett. **98**, 103103 (2011).
- [36] I. Alencar, M. R. Silva, R. Leal, P. L. Grande, and R. M. Papaléo, Atoms **9**, 17, (2021).
- [37] N. Ishikawa, N. Okubo, and T. Taguchi, Nanotechnology **26**, 355701 (2015).
- [38] N. Ishikawa, T. Taguchi, and N. Okubo, Nanotechnology **28**, 445708 (2017).
- [39] N. Ishikawa, T. Taguchi, A. Kitamura, G. Szenes, M. E. Toimil-Molares, and C. Trautmann, J. Appl. Phys. **127**, 055902 (2020).
- [40] N. Ishikawa, T. Taguchi, and H. Ogawa, Quantum Beam Sci. **4**, 43 (2020).
- [41] F. Kohlmann, B. P. Kohn, A. J. W. Gleadow, and R. Siegele, Radiation Measurements **51-52**, 83 (2013).
- [42] S. Takaki, K. Yasuda, T. Yamamoto, S. Matsumura, and N. Ishikawa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **326**, 140 (2014).
- [43] R. A. Rymzhanov, N. Medvedev, J. H. O'Connell, A. Janse van Vuuren, V. A. Skuratov, and A. Volkov, Sci. Rep. **9**, 3837 (2019).
- [44] R. A. Rymzhanov, J. H. O'Connell, A. Janse van Vuuren, V. A. Skuratov, N. Medvedev, and A. E. Volkov, J. Appl. Phys. **127**, 015901 (2020).
- [45] K. Trachenko, J. Phys. Condens. Matter, **16**, R1491 (2004).
- [46] M. P. R. Waligorski, R. N. Hawn, R. Katz, Nucl. Track Radiat. Meas. **11**, 309 (1986).
- [47] C. Dufour, M. Toulemonde, Ion Beam Modification of Solids -Ion-Solid Interaction and Radiation Damage-, Springer International Publishing Switzerland,63 (2016).
- [48] Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier and M. Toulemonde, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 6733 (1994).
- [49] J. H. O'Connell, V. A. Skuratov, A. Akilbekov, A. Zhumazhanova, A. Janse van Vuuren, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **379**, 200 (2016).

2021 年度 役員・委員会

会長

長嶋泰之（東京理科大学）

幹事

星野正光（上智大学）〔副会長〕

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

中野祐司（立教大学）

石井邦和（奈良女子大学）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

小田切丈（上智大学）

久間晋（理化学研究所）

高峰愛子（理化学研究所）

鳥居寛之（東京大学）

永田祐吾（東京理科大学）

樋山みやび（群馬大学）

山崎優一（東京工業大学）

岡田邦宏（上智大学）

北島昌史（東京工業大学）

酒井康弘（東邦大学）

土田秀次（京都大学）

中野祐司（立教大学）

中村信行（電気通信大学）

星野正光（上智大学）

渡部直樹（北海道大学）

常置委員会

編集委員会

委員長：中野祐司（立教大学）

行事委員会

委員長：石井邦和（奈良女子大学）

広報渉外委員会

委員長：鳥居寛之（東京大学）

顕彰委員会

委員長：星野正光（上智大学）

庶務委員会

委員長：永田祐吾（東京理科大学）

編集委員 石川顕一, 岩山洋士, 大橋隼人, 岡田信二, 椎名陽子,
土田秀次, 冨田成夫, 中野祐司, 山崎優一



原子衝突学会誌しょうとつ

第 18 卷 第 3 号 (通巻 100 号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2021

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2021 年 5 月 17 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>