

[H30-4]

大電流 MeV C₆₀⁺イオン照射による シリカガラス中に埋め込まれた金属ナノ粒子の楕円変形

Shape Elongation of Metal Nanoparticles Embedded in Silica Glass Induced by High Flux MeV C₆₀⁺ Ion Irradiation

雨倉 宏 #, A), 鳴海一雅 B), 千葉敦也 B), 平野貴美 B), 山本春也 B), Rang Li A), 岩瀬彰宏 C), 斉藤勇一 B)
Hiroshi Amekura A), Kazumasa Narumi B), Atsuya Chiba B), Yoshimi Hirano B),
Shunya Yamamoto B), Rang Li A), Akihiro Iwase C), Yuichi Saitoh B)

A) National Institute for Materials Science (NIMS)

B) National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

C) Osaka Prefecture University

Abstract

A C₆₀ cluster ion of 6 MeV provides electronic stopping power S_e of 15.0 keV/nm in SiO₂, which is comparable to that of a Xe monomer ion of 200 MeV. The shape elongation of metal nanoparticles is expected under 6 MeV C₆₀ ion irradiation, since it was accomplished under 200 MeV Xe irradiation, which has the same S_e . However, the experimental confirmation was not easy until recently, because the elongation required high fluence of $\sim 1 \times 10^{14}$ ions/cm², which was practically impossible to be supplied from conventional C₆₀ ion sources. Using a new type of high flux C₆₀ ion source which has been recently developed in QST-Takasaki, we have confirmed that Au nanoparticles are elongated under 4 MeV C₆₀ ion irradiation using transmission electron microscopy.

Keyword: shape elongation of nanoparticle, metal nanoparticle, C₆₀ ion, high fluence, swift heavy ion

1. はじめに

シリカガラス(SiO₂)中などに分散させた金属ナノ粒子に対して、高速(単原子)重イオンビーム(例えば、200 MeV Xe イオン)を照射すると、ビームと同方向に伸びて楕円形のナノ粒子、さらにはナノロッドに変形することが発見されて久しい^[1]。この現象の変形機構については未だに意見の相違は見られるが、高速重イオンが与える非常に大きな電子的エネルギー付与が重要な役割を果たしているという点においては意見が一致している。

単原子の高速重イオンビームと同程度の電子的エネルギー付与 S_e は、数 MeV 域の C₆₀ クラスターイオン照射によっても引き起こすことが可能である。実際、SiO₂ 中での 200 MeV Xe イオンの S_e 値は 15.0 keV/nm であるが、6 MeV C₆₀ イオンでは 15.1 keV/nm という値が得られる^[2]。(C₆₀ クラスターイオンの S_e 値は同速度のモノマーイオンの 60 倍と仮定して算出した。)

一方、前者のイオンの核子あたりのエネルギー(速度に相当)は 1.50 MeV/u であるのに対して、後者は 0.00833 MeV/u と 1/100 以下である。同じ S_e 値を与えるものの、両者ではイオン速度が極端に異なり、放出される δ 電子のエネルギー・飛程もだいぶ異なり、

だいぶ異なった状況が実現されていることが予想される。

本研究では、200 MeV Xe イオン照射と S_e の値が同じ 6 MeV C₆₀ イオン照射でも、同様にナノ粒子の楕円変形が起こるかどうかを調べ、高速重イオン照射で誘起されるナノ粒子の楕円変形現象の機構解明に資することを目的とする。また同じ S_e 値の照射の比較から、C₆₀ 照射の特殊性を明確にし、その背景の物理に注目したい。

尚、十分に明瞭な形でナノ粒子の楕円化・ロッド化を引き起こすためには、少なくとも 1×10^{14} ions/cm² 程度の (MeV 域の C₆₀ イオンにおいては) 比較的高いイオン照射量が必要であった。MeV 域の C₆₀ イオンにおいてこのような高線量の照射が数時間で実現できたのは、QST 高崎量子応用研究所において長年にわたり MeV クラスターイオンビームの開発が継続された成果であり、とりわけ数年前に開発された大電流 C₆₀ 負イオン源により初めて可能となった研究であることを付記したい。

[H30-4]

2. 実験方法

2.1 試料

二つの異なる方法でシリカガラス(SiO_2)中にナノ粒子を分散させた。球形の Zn ナノ粒子は、60 keV の Zn^+ イオン注入 (注入量 1×10^{17} ions/cm²) により熱処理無しで形成した。回転楕円体 (パンケーキ型) の Au ナノ粒子は、 SiO_2 基板の上に厚さ 3 nm の Au 薄膜を電子ビーム蒸着法で成膜し、急速熱処理をすることにより膜を分裂させ、ナノ粒子を形成した。その後、厚さ 100 nm の SiO_2 膜を上には積させた。

2.2 照射条件

これらの試料に対して、QST 高崎量子応用研究所のタンデム加速器を用いて、 C_{60} イオンの照射を行った。イオンの価数は+1 に固定して、エネルギーを 1–6 MeV の範囲で変化させた。試料は 3 mm 径のアップチャーを通してビームで照射された。ビーム電流は減衰器を通すことにより調整され、6 MeV の場合は~50 pA、それ以外は~100 pA 付近の値で照射した。

2.3 測定方法

ナノ粒子の楕円変形の評価は直線偏光吸収の異方で評価した後、選ばれた試料について透過電子顕微鏡電子顕微鏡観察を行った。TEM 試料は 30 keV Ga イオンビームを用いた FIB(Focussed Ion Beam)Milling 装置で薄片化し、透過型電子顕微鏡 JEOL-2100 を用いて加速電圧 200 kV で観察した。Scanning TEM による EDS 元素 Mapping には JEOL-2100F を用いた。

3. 実験結果

図 1 に透過電子顕微鏡(TEM)で観察した Au ナノ粒子の断面像を示す。(a)は C_{60} イオン照射前である。実験方法で記述したように、Au ナノ粒子は一度連続薄膜として SiO_2 基板に堆積させた後、熱処理により分裂させて形成した。その上に SiO_2 層を堆積する前に観測した SEM 像からも、大よそパンケーキ状の回転楕円体が形成されていた。

(b)はで試料表面に対して 45 度方向から 4 MeV C_{60} イオンで照射量 5×10^{13} $\text{C}_{60}/\text{cm}^2$ まで照射した試料の断面 TEM 像である。ビーム方向である 45 度方向にナノ粒子立ち上がっているようにも見える。照射前はパンケーキ型であったナノ粒子が、照射により、45 度に立ち上がった葉巻型回転楕円体に変化したことがわかる。

以上の観測から、MeV C_{60} イオン照射によっても高速 (単原子) 重イオンと同様なナノ粒子の楕円変形現象が引き起こされたことがわかった。

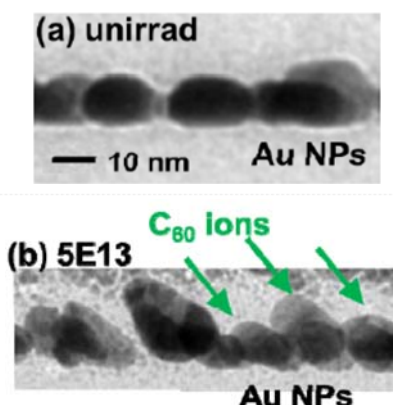


Figure 1. Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) images of Au NPs embedded in SiO_2 before (a) and after (b) irradiation of 4 MeV C_{60} ions to a fluence of 5×10^{13} $\text{C}_{60}^+/\text{cm}^2$. The ions were irradiated with an incident angle of 45° as indicated by arrows.

参考文献

- [1] C. D'Orleans, et al. "Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions", Phys. Rev. B **67**, 220101 (2003).
- [2] J.F. Ziegler, SRIM 2013, www.srim.org.