

[H30-4]

MeV C₆₀ イオン照射による媒質に埋め込まれた金属ナノ粒子の楕円変形と Si 中でのイオントラック形成

Shape Elongation of Embedded Nanoparticles and Track Formation in Si under MeV C₆₀ Ion Irradiation

雨倉 宏 ^{#,A)}, 鳴海一雅 ^{B)}, 千葉敦也 ^{B)}, 平野貴美 ^{B)}, 山田圭介 ^{B)}, 山本春也 ^{B)}, 斎藤勇一 ^{B)}
Hiroshi Amekura ^{A)}, Kazumasa Narumi ^{B)}, Atsuya Chiba ^{B)}, Yoshimi Hirano ^{B)},
Keisuke Yamada ^{B)}, Shunya Yamamoto ^{B)}, Yuichi Saitoh ^{B)}
^{A)} National Institute for Materials Science (NIMS)

^{B)} National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

Abstract

Ion track formation in SiO₂ has been investigated under MeV C₆₀ ion irradiation, since it is one of the fundamental processes of the shape elongation of embedded nanoparticles by MeV C₆₀ ion irradiation. Here we report the track formation in crystalline silicon, instead of SiO₂, under 1 – 6 MeV C₆₀ ion irradiation, because it was believed that the track formation was impossible below 17 MeV C₆₀ ion irradiation. Nevertheless, we have observed the formation of large tracks of ~10 nm in diameter under 6 MeV C₆₀ irradiation, which were comparable to those formed by 40 MeV C₆₀ ions and larger than those formed by 20 MeV C₆₀ ions.

Keyword: ion track, C₆₀, cluster ion, synergy effect, silicon

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知られている^[1]。この現象の変形機構については未だに議論は終結していないが、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]。ただし、C₆₀ 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。

200 MeV Xe イオン照射した媒質中に埋め込まれた金属ナノ粒子は楕円変形を起こすので、同じ S_e 値をもつ 6 MeV C₆₀ イオンの照射でナノ粒子は楕円変形を起こすかどうかを実験により確認した^[2]。その結果、楕円化は 6 MeV でも 4 MeV でも、弱い 1 MeV でも起こることが判明した^[2]。

この結果は本現象の産業応用上で重要な意味を持つ。国内の加速器施設で 200 MeV 程度の重イオンを ~1 particle nA/cm² 程度以上の粒子束で発生させるところは、2,3 ヶ所に限られると思われるが、C₆₀ イオンを用いれば同じ程度の S_e が数 MeV 程度の加

速エネルギーで実現できる。数 MeV の加速器ならば国内に多数存在する。つまり産業利用にひとつ近づいた。

しかし高速単原子イオンに比べ、MeV C₆₀ イオンは高いスパッタリング率を示し、高線量まで照射すると、せつかく楕円変形させたナノ粒子が破壊されてしまう。この問題は解決するために、我々はより基礎的な側面に立ち返り、現象のメカニズムを解明する研究を展開している。

楕円化変形において、媒質中でのイオントラック形成が重要な役割を果たしていると考えられているが、まだ議論の分かれる状態である。ナノ粒子の媒質として非晶質 SiO₂ (以下 SiO₂ と表記) がよく用いられる。SiO₂ は容易にトラックを形成するが、一方、結晶 Si は非常にトラックを形成しづらいことが知られている^[3]。両者は同程度の密度をもち、両者に含まれる Si 原子はどちらも tetrahedral 結合をしている。一方で両者の熱/電気伝導度は著しく異なる。

文献によると、結晶 Si はどのような高速“単原子”イオンで照射をしてもトラックを形成しないことが報告されている^[3]。しかしこれは単純にトラック形成のための電子的阻止能閾値が高いということで、単原子イオンより大きなエネルギー付与を起こすことができる C₆₀ クラスターイオン照射の結果、20-40 MeV でトラックが観測されている^[4,5]。しかし実験データを外挿すると 17 MeV 程度にトラック形成閾値が存在し、それ以下ではトラックが形成しないと予想された。しかし我々が実際に 6 MeV で C₆₀ イオン照射を行うと、20 MeV で報告されているトラックよ

[H30-4]

り遥かに大きく、40 MeV で報告されているのと同程度のトラックが観測された^[6]。本報告では結晶 Si へ数 MeV の C_{60} イオンを照射した場合に形成されたイオントラックについて記述する。

2. 実験方法

実験に用いた結晶 Si 試料は、Czochralski (CZ)法で作製された商用の p 型 Si ウエハー (B 添加、抵抗率 $\sim 1 \Omega\text{cm}$ 、厚さ $\sim 0.38 \text{ mm}$ 、表面結晶方位 $\langle 111 \rangle$) より $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ に切り出した。フッ酸により試料の表面酸化膜は除いてある。

二種類の形状の試料を作製した。一つは C_{60} 照射前に FIB (30 keV Ga) を用いて数 μm 角、厚さ 100 nm 以下の TEM 試料として削り出し、TEM グリッド上に配置した状態で C_{60} 照射した。トラックの直径を評価するために用いた (pre-thinned 試料)。もう一種類の試料はまず C_{60} 照射を行った後、FIB により断面試料として削り出したもので、トラックの長さ方向の情報を評価するために用いた (post-thinned 試料)。

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、エネルギーは 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照射された。チャネリング効果を避けるため、試料は表面垂直方向から 7 度傾けて照射した。照射量は $5 \times 10^{10} - 5 \times 10^{11} C_{60}/\text{cm}^2$ の範囲であった。試料の評価は透過電子顕微鏡 JEM-2100 を用いて加速電圧 200 kV で実施した。

3. 実験結果

図 1 は 6 MeV C_{60}^+ イオン照射された結晶 Si の透過電子顕微鏡明視野像である。図 1(a) は実験方法に書いた pre-thinned 配置の試料で、イオンは図の紙面上に対してほぼ垂直 (チャネリングを避けるために 7 度傾けている) に照射されている。黒いドットがイオントラックと考えられる。形状はトラック毎に異なって、完全な円ではなく、むしろ歪んでいる。これは透過像なので深さ方向にイメージが重なっているためであろう。 C_{60} イオンの構成 C 原子は試料内部でランダムな核的散乱を受けるため、トラック毎に形状が異なるのであろう。

図 1(b) は、図 1(a) の試料を 30 度傾けたものである。観測場所は tilting 中にずれたため (a) と同じではなく、倍率も異なる点に注意いただきたい。傾斜角 0 度の場合はおおよそ円状だったトラック像が、傾斜とともに一方方向に伸びて、円柱状のトラックであることが示された。

注目すべきは、黒い棒状のトラック本体の近くに

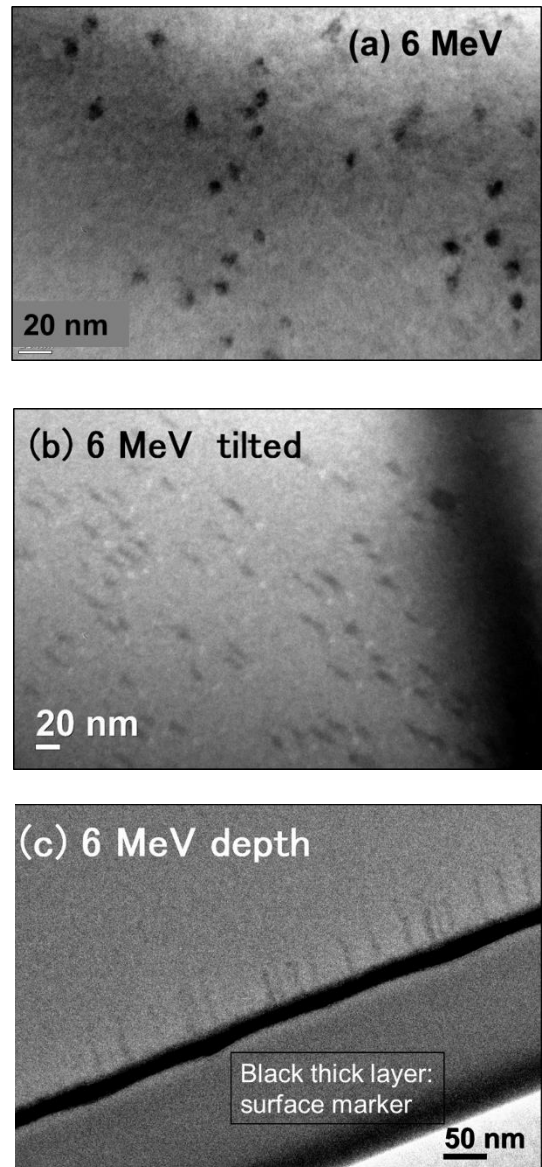


Figure 1. Bright field transmission electron microscopy (TEM) images of crystalline silicon irradiated with 6 MeV C_{60} ions^[6]. Pre-thinned sample without tilting (a), with tilting of 30° (b), and post-thinned sample (c). A black thick layer in (c) is a Pt layer for surface marker deposited after the irradiation.

白いドットが存在する点である。同様の形状は数十 MeV の C_{60} 照射した YIG などでも観測され^[7]、試料へのイオンの入射または出射部で、crater や hillock が形成したものとされている。我々の照射条件ではイオンは試料内に止まってしまうので、入射部である。過去の例からも、入射部と黒いトラック本体の間に損傷の無いように見える部分がある。

図 1(c) は post-thinned 配置による試料の断面像である。黒く厚い層は表面が分かりやすいように照射

[H30-4]

後に蒸着した Pt 層である。Pt 層から上側へ伸びた棒状の構造がトラックと考えられる。トラックはおおよそ真っ直ぐであるが、細かく見るとぐにゃぐにゃしており、試料構成原子との核的衝突の効果であると思われる。図 1(b)の結果は入射表面からある程度の深さまではトラックが形成されないと解釈された。図 1(c)を見る限り、明瞭に表面直下にはトラックが形成されていないと言えない。更なる調査が必要であろう

参考文献

- [1] C. D'Orleans, et al., Phys. Rev. B **67**, 220101 (2003).
- [2] H. Amekura, et al., Scientific Reports **9**, 14980 (2019).
- [3] P. Mary, et al., Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B **62**, 391 (1992).
- [4] B. Canut, et al., Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B **146**, 296 (1998).
- [5] A. Dunlop, et al., Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B **146**, 302 (1998).
- [6] H. Amekura, et al., Scientific Reports **11**, 185 (2021).
- [7] A. Dunlop, et al., Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B **132**, 93 (1997).