

[21012]

C₆₀ イオン照射による閾値よりも遥かに低いエネルギーでのトラック形成 Ion Track Formation by C₆₀ Ions with Much Lower Energy Deposition Than the Threshold

雨倉 宏^{#,A)}, 鳴海一雅^{B)},

Hiroshi Amekura^{#,A)}, Kazumasa Narumi^{B)}

^{A)} National Institute for Materials Science (NIMS)

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

Abstract

Silicon is known as a hard material against swift heavy ion irradiation. Any monoatomic swift heavy ions with any energy do not form ion tracks in Si. It was reported that only C₆₀ ions with tens MeV have formed the tracks. The electronic stopping power (Se) threshold of ~30 keV/nm for the track formation was determined from an extrapolation from the track radii formed by 20-40 MeV C₆₀ ions. Nevertheless, we have observed track formation in Si under 6 MeV C₆₀ ions (Se = 18 keV/nm), which is much lower than the extrapolated threshold. To clarify the mechanism of the track formation in Si much lower than the threshold, we have carried out following studies: We have irradiated Si with 200 MeV Xe ions and 3 MeV C₆₀ ions, both of which provide almost the same Se of 14 keV/nm. Nevertheless, the tracks were formed under 3 MeV C₆₀ irradiation but not under 200 MeV Xe irradiation. According to past inelastic thermal spike (i-TS) calculations, the track formation cannot be explained by the melting transition but the vaporization transition. Since Si has quite high recrystallization susceptibility, tracks formed by the melting transitions are soon or later recrystallized and disappear. The vaporization transitions leave severe damage which cannot easily be recovered by the recrystallization. On the other side, the tracks formed under several MeV C₆₀ irradiations by us well match with the calculated tracks by the melting transition. The tracks formed by the melting remain due to the high concentration of point defects induced by the relatively high nuclear stopping power of the MeV C₆₀ ions.

Keyword: C₆₀ ion, ion track, S_e threshold, silicon

1. はじめに

固体中に打ち込まれたイオンと固体の相互作用として、核的エネルギー損失過程と電子的エネルギー損失過程の二つが知られている。前者は固体を構成する原子と入射イオンとの弾性的衝突過程によるものであり、低エネルギー域で支配的となる。一方、後者は固体の電子系と入射イオンとの非弾性的衝突過程によるもので、高エネルギー域で支配的になる。以下、それぞれの過程による単位長さ当たりのエネルギー損失量としての核的・電子的阻止能を Sn, Se と記す。

電子的損失過程が支配的になる数十 MeV 以上の重イオン（速度が Bohr 速度の 1/10 以上のものに相当）は高速重イオン(SHI)と呼ばれる。固体中に打ち込まれた SHI は主に電子系と相互作用し、止まりかけの部分を除けばほぼ直線的な軌道を取る。この際、電子的阻止能 Se が物質固有の閾値を超えた領域で、軌道に沿って円筒状の損傷領域であるイオントラックが形成されることが多い。ウランの核分裂の際に、一組の核分裂片（一方が質量数 95 程度、他方が 140 程度のイオン）が合わせて約 170 MeV のエネルギーで放出されるが、まさに核分裂片は高速重イオンである。さらに鉱物中に天然のウランが含まれる場合には鉱物中に形成されているイオントラックを数えることにより年代測定を行うことができる（イオントラック年代測定）。そういった応用の観点からもイオントラックの形成機構は大型加速器を用いて現在も精力的に調べられている。

シリコン(Si)は現在の科学技術において中心的な材料の一つであり、Si にイオントラックを形成しようという試みは古くからなされてきたが成功しなかった^[1]。一般に原子番号 Z が大きく、Bragg ピーク付近のエネルギーを用いると、高い Se が実現できる。周期律表で実用上一番重い U イオンを用いて、Bragg ピーク付近に相当する 3.6 GeV の高エネルギーで照射すると、単原子イオンで実現できる最大の Se に近い 25 keV/nm が得られる。しかしこの場合でさえも、Si にイオントラックの形成はおろか電子励起による点欠陥生成の可能性も確認されなかった^[2]。

しかしその後、フランスの Orsay 施設で 30 MeV^[3] や 40 MeV^[4] の C₆₀ イオンの照射が実現され、Si にイオントラックが形成された^[3,4]。そして Se とトラック径のプロットから、トラック形成 Se 閾値として ~30 keV/nm が外挿された。Mary らの 3.6 GeV の U イオン照射では Se が 25 keV/nm で^[2]、トラック形成にぎりぎり届かなかったようである。

C₆₀ イオンを数十 MeV に加速することは現在においても Orsay 施設でのみ可能である。高崎研のタンデム加速器ではビームの純度を考慮すると、9 MeV が最大である。そこで我々は高崎研において 6 MeV の C₆₀ イオンを Si ウェハに照射し、透過電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、イオントラックを確認した^[5]。6 MeV の C₆₀ イオン照射の Se 値は 18.0 keV/nm で、Orsay での実験から導かれたトラック形成閾値 30 keV/nm より遥かに低いトラックが観察

[21012]

された。さらにエネルギーを下げた 1 MeV C_{60} イオン照射 ($Se = 7.5 \text{ keV/nm}$) においても小さいがトラックを確認した^[5]。7.5 keV/nm でトラックが形成されたという結果は、Si はトラックが非常に形成されにくい物質という従来の認識とは相いれず、むしろ Si はトラックが形成されやすい材料さえ言えそうな値である。

本研究では、諸条件を変えた C_{60} イオン照射などを行い、TEM 観察等によりイオントラックを評価し、 C_{60} イオン照射による従来信じられていた閾値よりも遥かに低い Se でのイオントラック形成の謎の解明を試みるものである。単原子高速重イオン照射では Se のみが大きく、 Sn が無視できるほど小さいが、数 MeV の C_{60} イオン照射の場合には、 Se が大きいだけでなく Sn も比較的大きい。このような MeV C_{60} イオン照射の特殊性が本現象と関係しているのかもしれない。

2. 実験方法

実験試料は、商用の Si ウェハ (p 型 (B 添加)、面方位 $\langle 111 \rangle$ 、電気抵抗率 $\sim 1 \Omega\text{cm}$ 、CZ 法で作製、厚さ $\sim 0.38 \text{ mm}$) から $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ のサイズにカットした後、フッ化水素により表面酸化膜を除去した。この形状のものを以下、バルク試料と呼ぶこととする。(また比較のために、別の業者から購入した n 型試料についても同様の実験を最近行った。)

透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行うためには、試料の厚さを電子線が透過する 100 nm 以下にする必要があるが、今回二つの配置を試みた。一つは未照射のバルク試料から集束イオンビーム (FIB) 加工により縦横数 μm 、厚さ 100 nm 以下の TEM 試料を切り出し、厚さ方向にほぼ平行にイオンを照射した。(実際にはチャネリングを避けるため、垂直から 7 度ずらしてイオン照射を行った。) この配置では、イオントラックの円形の断面が観測される。

もう一つの配置は、最初にバルク試料の面にイオン照射を行い、照射面から FIB 加工により深さ数 μm 、幅数 μm 、厚さ 100 nm 以下の TEM 試料を切り出す。この配置では、トラックの長さ方向の情報が観測される。

C_{60} イオン照射は量子科学技術研究開発機構の高崎量子応用研究所のタンデム加速器 (端子電圧 3 MV) を用いて行った。近年開発された大電流 C_{60} 負イオン源からの一価の負イオンをタンデム加速器で加速・荷電変換し、1-6 MeV の C_{60} イオンを用いる場合は +1 価イオン、9 MeV を用いる場合は +2 価イオンをさらに加速した。+2 価の場合は、分裂した C_{30} の +1 価イオンが若干混ざるが、少量であることを確認している。イオントラックの重なりが起らないように照射量は $5 \times 10^{10} - 2 \times 10^{11} \text{ } C_{60}/\text{cm}^2$ 程度に抑えた。正確な低い照射量を実現するために、3 mm アパーチャーとメッシュ型減衰器を用いてビーム電流は 50 pA 以下に減らして照射を行った。また比較のため、日本原子力研究開発機構の東海研究センターのタンデム加速器を用いて、200 MeV Xe^{14+} イ

オンの照射も行った。

イオントラックの観測は透過電子顕微鏡 JEOL JEM-2100 を用いて、明視野像観察で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 別の試料と比較

フランスのグループが行った我々より一桁エネルギーの高い数十 MeV の C_{60} イオン照射の実験から外挿されたトラック形成閾値は 30 keV/nm であり、我々がトラックを観測した 6 MeV での Se は 18.0 keV/nm であり、両者は矛盾して見える。一番つまらない可能性は、試料の質等が異なるために閾値が異なるというものである。過去の研究によると、結晶 Si はどのようなエネルギーの単原子高速重イオンの照射に対してもイオントラックを形成しない。一方、結晶性の著しく悪い Si 蒸着膜 (～ほぼ非晶質膜) ではトラックが形成された報告がある^[6]。

しかし Orsay と我々の両者とも商用の結晶ウェハを用いているため、このような大きな Se 閾値のシフトは考えにくい。しかし念のため、この可能性を否定するために前回用いた p 型試料の代わりに別の製造業者の n 型試料を購入し照射実験を行った。

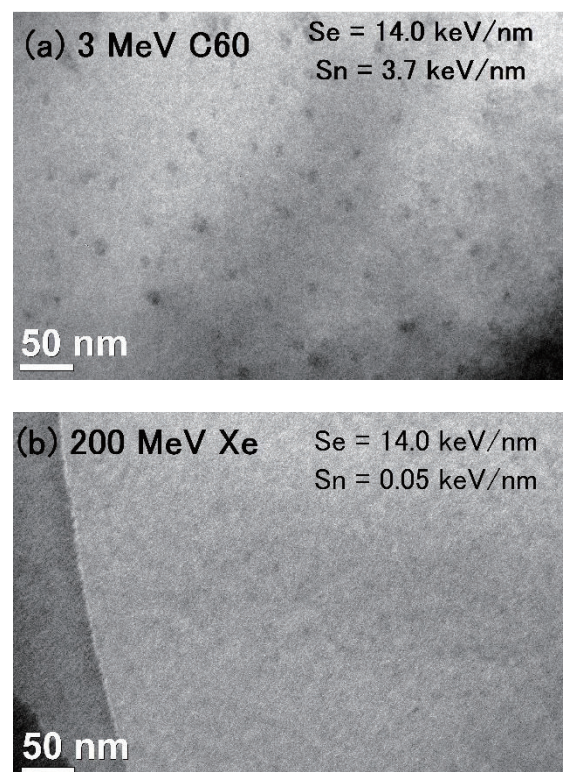


Figure 1. Bright field TEM images of Si crystals irradiated with (a) 3 MeV C_{60}^+ and (b) 200 MeV Xe^{14+} ions. Both the irradiations provide the same Se of 14.0 keV/nm but the different Sn , as shown in the figure. The fluence was $5 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ for both the samples.

[21012]

トラックサイズ等の定量的な解析は未だ行っていないが、一見して 6 MeV C_{60} イオン照射した n 型試料でも前回の p 型と同じようにトラックが確認された。つまり前回使用した p 型試料の質が著しく悪かったために、本来起こってはいけなかったトラック形成が起こってしまったという可能性はだいぶ低くなったと思われる。

3.2 同じ Se をもつ C_{60} と高速重イオンの比較

さらに前回使用した p 型試料が過去の Si について報告されてきたトラック形成と同様の挙動を示すかどうかを検証すべく、200 MeV Xe^{14+} イオンの照射を行った。過去の知見によると、結晶 Si はどのようなエネルギーの単原子高速重イオンの照射に対してもイオントラックを形成しない。一方、結晶性の著しく悪い Si 蒸着膜（～ほぼ非晶質膜）ではトラックが形成された報告がある^[6]。仮に我々の試料が著しく粗悪であれば、トラックが形成されてしまう可能性も否定できない。そこでその点を実験的に否定した。

200 MeV Xe イオン照射した試料の TEM 像を Fig. 1(b) に示す。観測の範囲において明確なトラックらしきものは観測できなかった。Si 中での 200 MeV Xe イオンの Se は 14.0 keV/nm であるが、3 MeV C_{60} イオンは同じ値の Se を与えるため、比較のため照射を行ってみた。結果を Fig. 1(a) に示す。同じ Se なのに、単原子高速重イオンである 200 MeV Xe イオンではトラックは形成されず、3 MeV C_{60} イオン照射では形成された。もし我々の数 MeV の C_{60} イオン照射でトラックが形成された理由が試料の質が著しく悪かったためであれば、トラックは 200 MeV Xe イオン照射でも観測されるはずである。しかし同じ Se にも関わらず、単原子高速重イオン照射ではトラックが観測されず、 C_{60} イオン照射でのみトラックが観測される実験結果は、我々が観測した Si でのトラック形成が試料の質といった外因的効果ではなく、本質的な現象であることを示唆している。同じ Se でも単原子高速重イオンと C_{60} イオンではトラック形成が異なるという違いは、我々が解明を目指す謎を解く重要な鍵となるかもしれない。

しかし Fig. 1(a)(b) に示したトラック形成の有無のメカニズムを検討するにあたり、速度効果を検討する必要がある。200 MeV Xe イオンの方が 3 MeV C_{60} イオンより断然高速であり、低速イオンの方が同じ Se でもトラック形成に有利に働く。しかし 3.3 に示す非弾性熱スパイク (i-TS) 理論の計算から、両者の違いは速度効果では説明できないほど大きいことが示される。我々はむしろこのトラック形成の有無を Se の違いとして考える。もちろんイオントラック形成は大きな Se 値による効果であるが、 Se が重要な役目をはたしていると考えられる。

3.3 非弾性熱スパイク計算と実験との比較

Figure 2 はさまざまなイオン照射により Si 結晶に形成したトラックの半径を電子の阻止能 Se に対してプロットした図である。（トラックが形成されな

い場合は半径ゼロとしてプロットした。）黒塗りの三角形のデータは単原子の高速重イオンを照射した場合で、Si は単原子イオンではトラックが形成されないで、全て半径ゼロの線上にある。黒丸の 3 つのデータは Orsay 施設で行われた Si に C_{60} イオンを 20, 30, 40 MeV で照射した場合に形成されるトラックの半径である。白丸のデータは今回の我々のデータであるが、説明の都合上、今は無視して欲しい。

図中の実線、点線、破線、一点鎖線は、Chettah らが黒丸と黒三角のデータを説明するために行った非弾性熱スパイク (i-TS) 計算の結果である^[7]。

（白丸のデータは我々の最新のものであり、当然 Chettah らが論文を発表した時点では存在していなかった。）通常、i-TS 理論ではトラックの形成条件を熱スパイク効果により物質中に融解が起きる場合としている。この基準で計算したトラック半径の Se 依存性は、実線と一点鎖線になる。実線はイオン速度 0.07 MeV/u、一点鎖線は 5 MeV/u を仮定した計算結果である。当時、我々の白丸の結果が存在しなかったので、計算結果は当時の実験（黒丸と黒三角）を全く再現しないものであった。

そこで彼らはトラック形成条件を熱スパイク効果による物質の融解ではなく、気化が起こる場合として計算し直したのが、破線と点線である。実験結果は破線と良く一致する。破線は遅いイオン速度 0.04 MeV/u を仮定しているが、黒丸のデータ点は 20-40 MeV の C_{60} イオンによるため、計算に用いた遅いイオン速度は現実には即している。

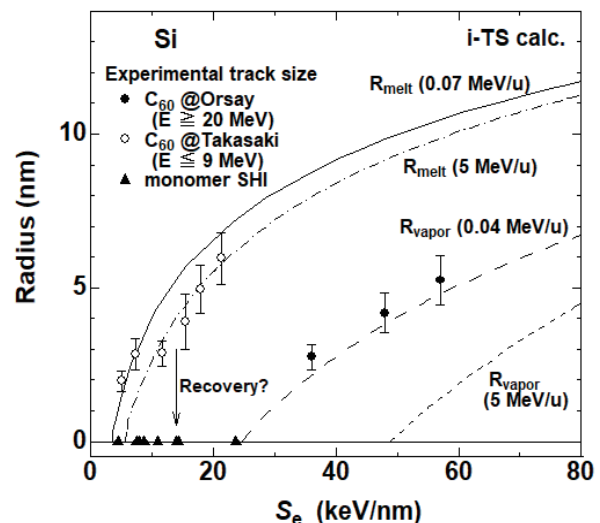


Figure 2. Electronic stopping power (Se) dependence of radii of the melting and of the vaporized regions calculated by the inelastic thermal spike (i-TS) model from Ref. [7]. The mean radii of the tracks formed in Orsay and those in Takasaki (this work) are indicated by closed and open circles, respectively. Closed triangles indicate the results of monoatomic swift heavy ion (SHI) irradiation.

[21012]

つまり Si では融解が起こってもトラックは観測されず、気化が起こって初めてトラックが観測されるようである。しかし i-TS 理論は多くの物質で融解によりトラックが形成されることを上手く説明してきた。たぶん Si においても融解によってトラックは(一時的にしろ)形成されていると思われる。

Chettah らは融解によってトラックが形成されない理由を、既に Chadderton^[8]が提案していた再結晶化というメカニズムを使って説明した^[7]。Si は高効率な再結晶化を起こす材料として知られており、融解によってトラックが形成されても、即座に再結晶化が起こりトラックが消滅してしまうと考えた。気化が起こって大きく結晶性が乱された場合にのみトラックが残ると考えた。

それでは我々の白丸の実験結果に注目しよう。実験結果は正にトラックが融解により形成されるという計算結果の上に位置している。つまり C₆₀ イオンで照射した場合は、Si でも再結晶化によるトラックの消滅が阻害され、融解により形成されたトラックの残留が観測されるようである。再結晶の阻害は、数 MeV 域の C₆₀ イオンが大きな Se を持つだけでなく、同時に比較的大きな Sn を持つことが効いていると考える。融解によりトラックを形成するだけでなく、大きな Sn により原子衝突による点欠陥が大量に生成されるため、再結晶化が阻害されると考える。

先ほど Fig. 1 で示した結果が速度効果では説明できないと書いた。Fig. 2 の実線と一点鎖線がそれぞれ速度 0.07 MeV/u と 5 MeV/u での計算結果である。その差が速度効果により引き起こされる違いであるが、その違いはあまり大きくなく、トラック半径がゼロになるような大きな変化は説明できない。しかし Fig. 1 では(a)で観測されたトラックが(b)では観測されず、トラック半径がゼロになるような大きな違いが起こっている。つまり、Fig.1 で観測された大きな変化は、Fig.2 で計算された速度効果に原因を求めることはできない。

Fig. 2 を見直すと、20-40 MeV の C₆₀ 照射の結果 (3 つの黒丸) は白丸の延長上にないことが分かる。数 MeV の C₆₀ では Sn は比較的大きく、融解によるイオントラックが観測されるが、20 MeV 以上の C₆₀ 照射では Sn が相対的に小さくなり、代わりに再結晶化が活性化すると考える。20 MeV 以上ではトラック形成は融解では起こらず、気化が起こって初めて観測されるようになるようだ。

4. まとめ

数十 MeV 台の C₆₀ イオン照射の実験から、Si におけるトラック形成の Se 閾値は 30 keV/nm 程度と外挿されている。ところが我々は Si への 6 MeV の C₆₀ イオン照射 (Se = 18 keV/nm) によりトラック形成を観測した。これは従来信じられていた閾値より遥かに低い Se でのトラック形成であり、本研究では本メカニズムの解明を目指す。

まず、我々が本現象を観測するのに用いた試料が

桁違いに粗悪なために、本現象を観測してしまったという可能性を否定するため、別の業者から購入した Si ウェハを用いて確認実験を行った。その結果、同じようにトラック形成を確認した。

過去の報告によると、単原子の高速重イオンでは Si 結晶にイオントラックを形成しないことが知られているが、著しく結晶性の悪い Si 蒸着膜ではトラックが観測されている。Si 試料の質の問題がないことをさらに確認するため、200 MeV Xe イオン照射 (Se = 14 keV/nm) を行ったが、トラックは観測されず、試料の質の問題は再度否定された。

トラックが形成されなかった 200 MeV Xe イオンと同じ Se を持つ 3 MeV C₆₀ イオンで照射したところ、明瞭なイオントラックが観測された。同じ Se でも C₆₀ イオンと単原子高速重イオンではトラック形成が異なることが分かった。

過去の i-TS 計算と我々の C₆₀ での結果を比べた。Orsay で報告された数十 MeV の C₆₀ イオン照射によるトラック形成は、融解転移では説明できず、気化転移により説明された。Si では熱スパイク効果による融解が起こると一時的にはトラックが形成されるものの、Si 固有の高効率な再結晶化によりトラックが消滅されてしまう。気化転移が起こると結晶が大きく乱されるため、トラックは再結晶化を免れる

我々の C₆₀ イオンによるトラック形成の結果は、融解転移を仮定した領域に位置していた。つまり、数 MeV の C₆₀ イオン照射は融解転移を引き起こし、再結晶化の影響を受けずにトラックを形成するようである。数 MeV の C₆₀ イオンでは Se だけでなく Sn も大きいので、Sn による大量の点欠陥生成が再結晶化を阻害し、融解転移によるトラックが残留したと考える。

参考文献

- [1] M. Toulemonde, et al., phys. status solidi A114, 467 (1989).
- [2] P. Mary, et al., Nucl. Inst. Meth. B62, 391 ((1992).
- [3] A. Dunlop, et al., Nucl. Inst. Meth. B146, 302 (1998).
- [4] B. Canut, et al., Nucl. Inst. Meth. B146, 296 (1998).
- [5] H. Amekura, et al., Sci Reports 11, 185 (2021).
- [6] K. Izui, J. Phys. Soc. Jpn. 20, 915 (1965).
- [7] A. Chettah, et al., Nucl. Inst. Meth. B 267, 2719 (2009).
- [8] L.T. Chadderton, Rad. Measurements 36, 13 (2003).