

[2023202002]

C₆₀イオン照射による閾値よりも遥かに低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)}, 山本春也^{B)}

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

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

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

Abstract

Injecting high-energy heavy ions in the electronic stopping regime into solids can create cylindrical damage zones called ion tracks. However, the tracks are formed in some materials only but not in all the materials. The propensity for tracks to form strongly depends on the properties of the solids: In general, the propensity is higher for insulators and lower for metals, although there are many exceptions. One notable exception was diamond: This insulator was irradiated up to the Bragg peak maximum using GeV uranium ions, but the tracks have never been observed. Here, we report, to the best of our knowledge, the first observation of the ion track formation in diamond under C₆₀ ion irradiations between 2 and 9 MeV.

Keyword: C₆₀ ion, ion track, diamond, swift heavy ion, cluster ion

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となる。

電子的損失過程が支配的となる数十 MeV 以上の重イオンは高速重イオン(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成す。この際、電子的阻止能 S_e が物質固有の閾値を超えた領域で、円筒状の損傷領域であるイオントラックが、軌跡に沿って形成され得る。ウランの核分裂の際に放出される核分裂片も SHI であり、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等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重要な材料の一つである。Si にイオントラックを形成させ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 が大きいイオンの Bragg ピーク付近のエネルギーを用いると、高い電子的阻止能 S_e が実現できる。周期律表で実質的に一番重い U イオンを用いて、Bragg ピーク付近に相当する 3.6 GeV のエネルギーで Si を照射すると、単原子イオンで実現できる最大の S_e に近い 24 keV/nm が実現できる。しかしこの場合でさえも、イオントラックの形成はおろか電子励起による点欠陥形成の可能性も Si では確認されなかった^[2]。

しかしその後、フランスの Orsay 施設において 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 S_e とトラック径のプロットから、トラック形成 S_e 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 S_e が 24 keV/nm で^[2]、トラック形成にぎりぎり届かなかったと当時は説明された。しかし最近我々はこの説明に疑問をもたらし結果を得ており、以下に簡単に記述する。

C₆₀イオンを数十 MeV 域に加速することは、現在においても世界中で唯一フランスの 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、現在のところ 9 MeV への加速が最大である。そこで我々は高崎研において 9 MeV の C₆₀イオンを Si ウェハに照射し、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて観察を行ったところ、イオントラックが確認された^[5,6]。9 MeV の C₆₀イオン照射の S_e 値は 21.3 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。さらにエネルギーを下げた 1 MeV での C₆₀イオン照射 ($S_e = 7.5$ keV/nm) においても、小さいがトラックを確認した^[5]。繰り返すが、3.6 GeV の U イオン ($S_e = 24$ keV/nm) ではトラックが形成されなかった。同じ S_e 値でも、単原子 SHI ではトラックが形成されず、C₆₀イオンだと形成された。文献^[6]では原因として (i) 速度効果、(ii) 核的阻止能との共同効果、(iii) トラックの再結晶化、を議論している。

今年度は Si と同じ結晶構造をとる diamond 結晶に数 MeV の C₆₀イオンを照射し、イオントラック形成について調べた。両者の物質は周期律表の同族元素であり、同様の sp³結合で形成されている。しかし違いの一つとして、Si では安定な sp²相は存在しないが、diamond は sp³結合以外にも sp²結合を中心とした安定相である graphite 相が存在する。

また diamond は超高压下を別にすれば、融解相を示さない^[7]。固体 diamond は加熱されると graphite に転移し、さらに加熱すると昇華する。トラック形

[2023202002]

成

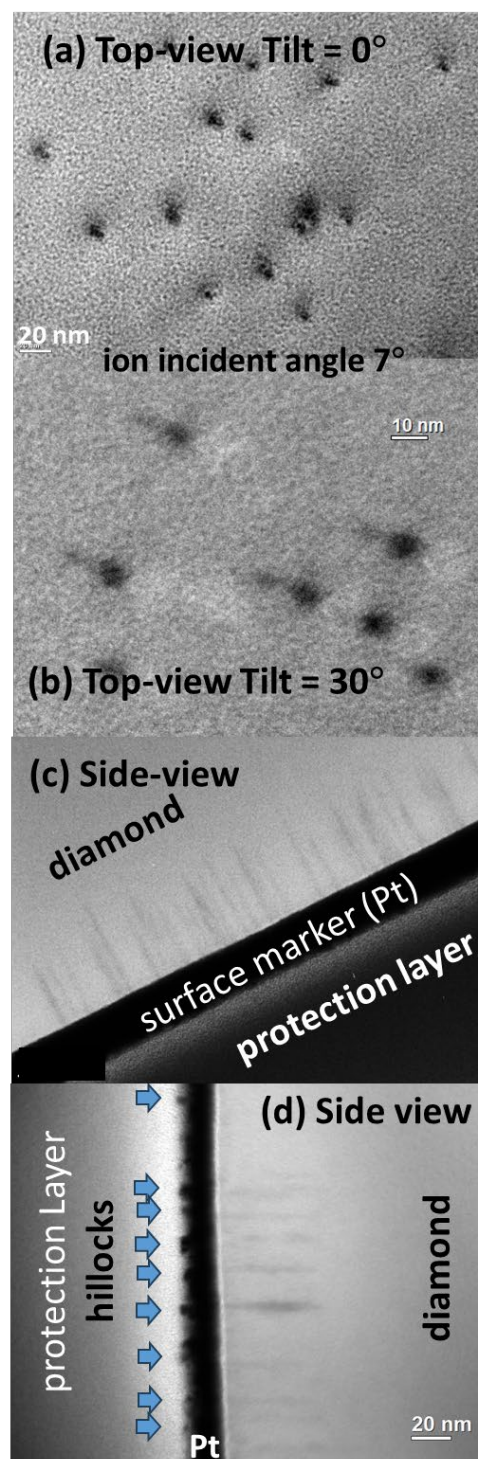


Figure 1. Bright field TEM images of ion tracks in diamond irradiated with 9 MeV C_{60}^{2+} ions. Top-view images with tilting angle of (a) 0° and (b) 30° from the surface normal. The C_{60} ion irradiations were performed with an incident angel of 7° from the normal. Side-view images are shown in (c) low and (d) medium magnifications. Thick black layers in (c) and (d) are deposited Pt films as surface markers.

[2023202002]

の機構として一番支持されている非弾性熱スパイク (i-TS) モデルでは、SHI 照射によりイオン飛程を中心に材料が加熱され、融解した領域がトラックとして残留すると考えている。もし diamond でイオントラックが形成されると、融解転移を介さないトラック形成であり、i-TS 理論の例外的な事例となる。

我々の知る限りでは、Diamond に MeV 域の C_{60} イオン照射を行ったという報告はないが、SHI 照射は多数試みられているようである。しかし SHI 照射ではトラックが形成されたという報告は聞かない。Diamond アンビルを用いて試料に圧力を印加しながら SHI 照射を行うプロジェクトのために、厚さ 2-3 mm の diamond を通過する ~ 50 GeV までの U イオンによる diamond への照射効果は Bragg Peak 域も含め調べられたが、トラックは確認されなかった^[8]。

2. 実験方法

実験に使用した diamond 試料は、Element Six 社が化学気相堆積 (CVD) 法で作製した高純度試料である。以前に購入した多結晶試料を実験に使用し、必要に迫られて単結晶試料も購入し使用した。多結晶といえども、粒界最小サイズはメーカー保証値で $\sim 1 \mu\text{m}$ 以上で、実際に TEM 観察した試料では粒径サイズは数 μm 以上あり、粒界を意識すること無しに TEM 観察を行うことができた。

C_{60} イオン照射は量子科学技術研究開発機構、高崎量子技術基盤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} 負イオン源で発生させた一価の C_{60} 負イオンをタンデム加速器前段部で加速した後、正イオンに荷電変換し、更に後段で加速した。1 MeV から 6 MeV の C_{60} イオンを用いる場合は後段部で +1 価イオン、9 MeV を用いる場合は +2 価イオンを用いた。イオン入射角度は試料面に垂直 0° 及び 7° 傾けて行った。トラックの重なりを避けるために、照射量は 5×10^{10} または $1 \times 10^{11} C_{60}/\text{cm}^2$ と低く抑えた。低い照射量を正確に実現するために、3 mm アパーチャーとメッシュ型減衰器を用いた。ビーム電流は 50 pA 以下に減らして照射を行った。

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 以下に薄くする必要がある。二つの薄片配置で試料を作製した^[9]。配置 A では未照射のバルク試料から集束イオンビーム (FIB) 加工 (30 keV Ga^+ イオン) により縦・横が数 μm 、厚さ 100 nm 以下の TEM 用試料を切り出し、厚さ方向にほぼ平行に C_{60} イオンを照射した。(実際には多くの試料で垂直から 7° 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に近い断面が観測された。

配置 B では、最初にバルク試料の表面に C_{60} イオン照射を行った。その後、照射面に薄い Pt 膜を蒸着し表面マーカーとした。Pt 層を含む照射面から FIB 加工により深さ数 μm 、幅数 μm 、厚さ 100 nm 以下の断面 TEM 試料を切り出した。この配置では、TEM によりトラックの長さ方向の形状が観

測された。

Si などに比べて diamond が“硬い”ことを反映してか、FIB に対する diamond のスパッタリング率は Si などより 1 桁程度低いようであった。そのため、FIB の粒子束を上げざるを得なかったが、そうすると切削の空間制御性が劣化し、薄片化の失敗がたびたび起こり苦労した。

イオントラックの観測は透過電子顕微鏡 (TEM) JEOL JEM-2100 を用いて、加速電圧 200 kV、明視野像観察で行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 は、9 MeV C_{60}^{2+} イオンを線量 5×10^{10} 又は $1 \times 10^{11} C_{60}/\text{cm}^2$ まで照射した diamond 試料の TEM 明視野像である。 C_{60} イオンは試料面垂直方向から 7° 傾けて照射した。Fig. 1(a) は試料垂直方向から観察した像であり、実験方法で記述した「配置 A」の方法で作製された試料である。図で黒い楕円形の構造がイオントラックと考えられる。トラックが円形ではなく若干楕円形に観測された理由は、垂直方向から 7° 傾けて照射したためだと思われる。この解釈は楕円形の長軸がほぼ同じ方向を向いている観察結果とも整合する。

同じ試料を TEM 内で 30° 傾けて観測したのが Fig. 1(b) である。試料を傾ける際、試料上の観測場所が移動してしまうため、観測場所があまり移動しないように調整したが、Fig. 1(b) の観測場所は Fig. 1(a) と

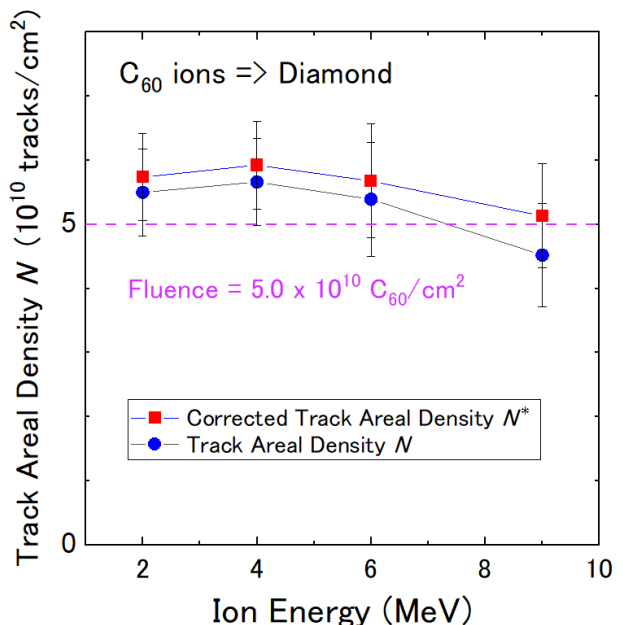


Figure 2. Track areal density N (tracks/cm 2) was evaluated from TEM images and plotted by blue circles for each ion energy. Red squares indicate the corrected areal density for the track overlapping. The areal density of the impinging C_{60} ions is shown by a horizontal broken line.

[2023202002]

は同一の場所ではない。また倍率も変えている。30°傾けると黒い丸（トラックの頭）からほぼ同一方向へ細い尻尾が伸びてくる。似たような挙動は、Si を 9 MeV C_{60}^{2+} イオンで照射した後、試料を傾けていった場合にも観測されている^[9]。しかし Si の場合、トラックの頭の太さと尻尾の太さは同程度で、トラックの形状が円柱状であると解釈された。今回の diamond の場合はトラックの頭が太く、尻尾が細く見える。

Figs. 1(c)と(d)は実験方法で「配置 B」の方法で作製された試料で、トラックの長さ方向が観測される。Fig. 1(b)から推定される太い頭と細い尻尾を持ったトラックの候補として、ニンジン（逆円錐）のように深さとともに直径の減少するトラックも考えられるが、Figs. 1(c)(d)を見る限り、顕著な逆円錐トラックは確認されなかった。別の候補として、トラックの本体や尻尾はほぼ同程度の太さを持つが、表面付近にそれより太い構造（hillock やクレーター）が局部的に存在するトラックも考えられる。この第二候補は Figs. 1(c)(d)の観測結果とも矛盾しないように見える。ただし、表面構造は Pt 層に埋まっており（少なくとも直接的には）観測できていない。

Fig. 1(d)の表面マーカー Pt 層の diamond とは反対側に注目いただきたい。矢印で示すように、たくさんの高さ 5 nm 程度の出っ張りが観測される。もちろん観測されている構造はコントラストから Pt に起因しているが、Pt 膜が出っ張る理由として、膜の下に hillock が存在するためだと考えられる。出っ張りのある場所は、全てではないが右側の diamond 層中のトラックの延長線上にあるように見える。試料表面とイオントラックが交差したところに hillock が形成されると考えられているため^[10]、この結果は解釈とは矛盾しない。

Ishikawa 等は（表面にある）hillock の直径と（物質中にある）イオントラックの直径を比較した^[10]。 $Y_3Fe_5O_{12}$ のような照射により容易に非晶質化してしまう物質では両者の直径は同程度であった。一方、 CaF_2 などのフッ化物は照射されても結晶性を維持する物質として知られている。（たぶん照射により一度結晶性は破壊されるが即座に結晶性が回復するのであろう。） CaF_2 において hillock とトラックの直径を比較すると後者が明らかに小さい。これはトラックが形成された後に一部回復が起こり、その結果としてトラックの直径が減少する。一方、hillock は表面にあるため、あまり回復の影響は受けず、形成直後の直径を維持するためだと説明されている^[10]。

同様の回復が diamond でも起こり、太い hillock とそれより細いイオントラックが形成されているのかもしれない。diamond が再結晶化の起こりやすい物質であるかどうかはよくわからないが、Si は再結晶性の強い物質として知られているようだ^[11]。

以上のように、(A) diamond の照射面に垂直方向から見た Fig. 1(a)の TEM 明視野像ではほぼ円形な構造、照射面と平行な方向からの像 Figs. 1(c)(d)からは柱状の構造が観測された。Fig. 1(b)のように像を

傾けることにより両者が同一のものを異なる方向から見たものであることが示唆された。つまり C_{60} イオン照射により diamond におおよそ円柱状の構造が導入されたことが示された。

(B) また C_{60} イオンのエネルギーを 2 MeV から 9 MeV の範囲で変えると、低エネルギーほど径が小さく像が不鮮明になるが、同様の円柱構造（イオントラック）が観測された。

(C) さらに Fig. 1(a)のような配置でトラックと思われるドット状の構造の個数を数え、各イオンエネルギーについてトラックの面密度(tracks/cm²)を見積り、Fig. 2 に丸印でプロットした。エネルギーによらず照射イオン数は一定になるように照射したが、エネルギーが高いほどトラックのサイズが大きい。そのため高いエネルギーではトラックの重なりが無視できなくなったようである。トラックの重なりを考慮したデータを四角印で Fig. 2 に追加した。いずれにしろ観測されたトラック面密度は、 C_{60} イオンの照射量(5×10^{10} C_{60}/cm^2)と実験誤差の範囲内で一致した。1 個の C_{60} イオンの注入で 1 個のトラックが形成されるという描像の下、観測された構造がイオントラックであると示唆される。

(D) 観測されたドット状の構造は defocus 条件により色が反転し、トラックという解釈と整合する。

以上の結果 (A)～(D)から、2–9 MeV の C_{60} イオン照射により diamond にイオントラックが形成されたと結論づける。これまで単原子の SHI による照射で diamond にイオントラックができたという報告はない。本研究では、2–9 MeV の C_{60} イオンを照射することにより、初めて diamond にイオントラックを形成した^[9]。

4. まとめ

keV 域の C_{60} イオンビームは有機材料の非破壊スパッタリングを始めとして、産業応用が十分に成功しているようであるが、MeV 域の C_{60} イオンビームは世界的にみても未だ実験室レベルにあるように思われる。その中で QST 高崎研は MeV 域の C_{60} イオンビームの発生・照射技術を確立したフロントランナーであり、その技術を応用し本研究のダイヤモンド初のイオントラックの形成は実現された。

これまでに、ダイヤモンドへ数十 MeV から数十 GeV の単原子イオンを照射する研究は行われてきたが、イオントラックが形成されたという報告は無い。単原子イオンで一番重く、一番高い電子的エネルギー付与 S_e が期待できる U イオンを、一番高い S_e が得られる Bragg ピーク付近で照射してもトラックは形成されなかった。

本研究では、2–9 MeV の C_{60} イオンをダイヤモンドに照射し、イオントラックと思われる円柱状の構造体の形成を観測した。構造体の面密度は照射した C_{60} イオンの照射量とほぼ一致し、 C_{60} イオンのエネルギー 2–9 MeV に依存しなかった。つまり、1 個の C_{60} イオンの注入で 1 個のトラックが形成されるとい

[2023202002]

う描像が確認された。

トラックをビームと平行方向から TEM で観測し、さらに 30°程度傾けると、トラックが太めの頭とそれより明らかに細い本体からなる二重構造であることが示唆された。

ビームと垂直方向から観測すると、マーカーとしてダイヤモンド表面に堆積した Pt 膜がトラックの延長上で突き出た構造があることを示した。つまりトラックと表面が交わるところに hillock が形成されていることが示唆された。これらの hillock はトラック本体よりも太い径を示していると考えられる。このようなトラック径よりも hillock 径が大きな構造は CaF₂ などで観測されており、再結晶化でトラックが一部回復したが、hillock は回復しなかったためとして説明されている。

非弾性熱スパイクモデルによれば、多くの物質でのトラック形成は、電子励起加熱による一時的な融解現象との関連で説明されている。しかしダイヤモンドは超高压下を別にすれば、融解を起こさないで Graphite 化し、そして昇華することが知られている。つまり他の系とは異なるトラックの構造が期待されるが、現在は未だ研究の途中である。

いずれにしろ、今までイオントラックが観測されなかったダイヤモンドにおいて、C₆₀イオンを用いて初めてトラックを形成した成果を強調したい。

参考文献

- [1] M. Toulemonde, et al., “High Energy Heavy Ion Irradiation of Silicon”, phys. status solidi A114, 467, 1989
- [2] P. Mary, et al., “Deep-level transient spectroscopy studies of U-irradiated silicon”, Nucl. Inst. Meth. B62, 391, 1992
- [3] A. Dunlop, et al., “Latent track formation in silicon irradiated by 30 MeV fullerenes”, Nucl. Inst. Meth. B146, 302, 1998
- [4] B. Canut, et al., “Latent tracks formation in silicon single crystals irradiated with fullerenes in the electronic regime”, Nucl. Inst. Meth. B146, 296, 1998
- [5] H. Amekura, et al., “Ion tracks in silicon formed by much lower energy deposition than the track formation threshold”, Scientific Reports 11, 185, 2021
- [6] H. Amekura, et al., “Mechanism of ion track formation in silicon by much lower energy deposition than the formation threshold”, Physica Scripta 98, 045701, 2023
- [7] I. Silvera, “Molten under pressure”, Nature Physics 6, 9, 2010
- [8] M. Lang, et al., “Energy loss of 50-GeV uranium ions in natural diamond”, Applied Physics A 80, 691, 2005
- [9] H. Amekura, et al., “Latent ion tracks were finally observed in diamond”, Nature Commun 15, 1786, 2024
- [10] N. Ishikawa, et al., “Hillocks created for amorphizable and non-amorphizable ceramics irradiated with swift heavy ions: TEM study”, Nanotechnology 28, 445708, 2017
- [11] L.T. Chadderton, “Nuclear tracks in solids: registration physics and the compound spike”, Radiation Measurements 36, 13, 2003