

[2024202008]

C₆₀ イオンによるイオントラック形成機構の解明 Elucidating the Formation Mechanism of Ion Tracks under C₆₀ Ion Irradiation

雨倉 宏^{#, A)}, 鳴海一雅^{B)}, 千葉敦也^{B)}, 山田圭介^{B)}
Hiroshi Amekura^{#, A)}, Kazumasa Narumi^{B)}, Atsuya Chiba^{B)}, Keisuke Yamada^{B)}
^{A)} National Institute for Materials Science (NIMS)
^{B)} National Institutes for Quantum Science and Technology (QST)

Abstract

The impingement of a C₆₀ cluster ion upon a solid can realize the temporospatially correlated injection of sixty C atoms to the solid at the same time and the same place within a dimension of C₆₀ molecule of 0.7 nm in diameter. This could result in ion track formation that differs from that of conventional monatomic ion irradiation. Although no ion tracks have been observed in Si even under high-energy 3.6-GeV monatomic U ion irradiation, certain tracks have been found in Si under low-energy 1-MeV C₆₀ ion irradiation. Here, we report investigation of the track formation under C₆₀ ion irradiation of less than 1 MeV: (i) With decreasing the ion-energy, the diameters and lengths of the tracks decreased; however, the length decreased more steeply than the diameter. (ii) Although the tracks were fuzzily perceived down to 60-keV irradiation, no tracks were observed under 30-keV irradiation, except for an extended damage zone.

Keyword: C₆₀ ion, ion track, silicon, 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示す。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直線的な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、応用上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非常に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]。一般にイオンに固有の Bragg ピーク付近のエネルギーでは高い電子的阻止能 S_e を実現できる。原子番号 Z が大きなイオンではなおさら高い S_e が得られる。照射実験で実現可能な一番重い元素 U 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 にほぼ近い 24 keV/nm が得られる。しかしこの場合でさえも、Si では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も確認されなかった^[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、トラック形成の 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 であり^[2]、トラック形成に今一つ届かなかったと当時は信じられた。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。QST 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 への加速が最大となる。そこで我々は高崎研において発生しうる最大エネルギー 9 MeV の C₆₀ イオンで Si ウェハーに照射し、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 よりも遥かに低い。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、径は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。さらに実験を進めると、同程度の 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^[5,6]。

1 MeV の C₆₀ イオン照射でトラックが観測されたため、1 MeV 未満のどのくらい低いエネルギーまでトラックが形成されるかを調べることにした。しかしこれまで用いた高崎研のタンデム加速器では 1 MeV 未満の加速は負イオンから正イオンへの荷電変換効率が下がってしまい、原理的に難しい。そこで高崎研のイオン注入装置(最大端子電圧 400 kV)を用いて、30 keV から 750 keV の C₆₀ イオンを発生させ Si に照射し、トラック形成を TEM 観察により評価した。もちろん加速エネルギーが下がるにつれ、形成されるトラックらしき構造は小さくなったが、ぎりぎり 60 keV までトラックらしきものを観測す

ることができた。その結果、前回のタンデム加速器を用いた MeV 域のデータと合わせて、60 keV から 9 MeV までの広いエネルギー域にわたる C_{60} イオン照射で形成されたトラックの平均直径と平均長さのデータを得ることができた。以下、その結果の一部について紹介する^[7]。

2. 実験方法

実験試料は市販の Si ウェハ（CZ 法で作製、ホウ素添加の p 型伝導、面方位<111>、電気抵抗率 $\sim 1 \Omega\text{cm}$ 、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、フッ化水素酸に漬けることにより表面酸化膜を除去した。以下、この形状のものをバルク試料と呼ぶこととする。

透過電子顕微鏡（TEM）観察を行うためには、試料の厚さを 200 kV 電子線が透過する 100 nm 以下に

薄くする必要がある。今回は二つの薄片配置で実験を行った。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）加工により縦・横が数 μm 、厚さ 100 nm 以下の TEM 観察用試料を切り出し、厚さ方向にほぼ平行に C_{60} イオンを照射した。（実際にはチャネリングを避けるため、試料面垂直から 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ほぼ円形の断面が観測される。

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 以下の断面 TEM 試料を切り出した。この配置では、トラックの長さ方向の形状が観測される。

C_{60} イオン照射は量子科学技術研究開発機構、高崎量子応用研究所のタンデム加速器（端子電圧 3 MV）およびイオン注入装置（端子電圧 400 kV）を用いて

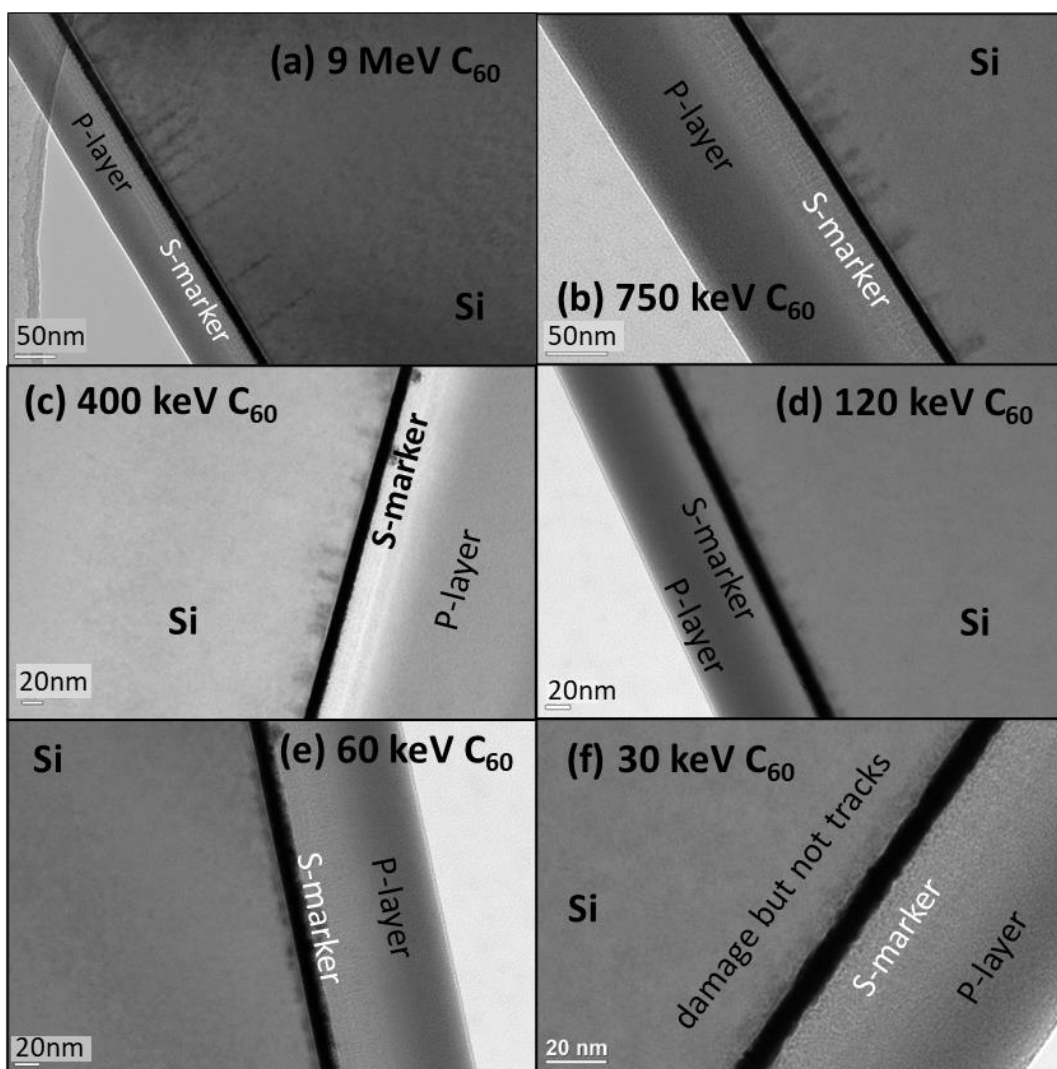


Figure 1. Side-view images of ion tracks in Si, formed with C_{60} ion irradiation of various energies ranging from 9 MeV to 30 keV, which were observed by bright-field transmission electron microscopy (BF-TEM). The samples were irradiated to a fluence of $1 \times 10^{11} \text{ C}_{60}/\text{cm}^2$ except to $5 \times 10^{10} \text{ C}_{60}/\text{cm}^2$ at 750 keV and 9 MeV. The black thin layers are Pt films deposited as surface markers. The P-layers are protection layers against FIB, made of deposited amorphous carbon. ^[7]

行った。1 MeV から 9 MeV のイオンの照射はタンデム加速器を用いた。照射条件等は前年と同条件であるので前年の報告書を参考にさせていただきたい。750 keV 以下の照射はイオン注入装置を用いた。最大端子電圧は 400 kV に限られるため、30~120 keV、200~540 keV、750 keV の加速はそれぞれ C_{60} イオンの +1 価 (C_{60}^+)、+2 価 (C_{60}^{2+})、+3 価 (C_{60}^{3+}) を用いて実現した。トラックの重なりを防ぐために照射量は配置 A 試料に対して $5 \times 10^{10} C_{60}/cm^2$ 、配置 B 試料に対して $1 \times 10^{11} C_{60}/cm^2$ で行った。また C_{60} ビームの面内均一性を向上させるために、ビームを水平、垂直方向にそれぞれ 89 及び 502 Hz でスキャンさせた。イオン注入装置の試料直前のビーム電流をモニターするためのファラデーカップは十分に深くないため、一部の二次イオンが取り逃がしてしまい、正しいビーム電流値が得られない。そのため事前に測定したエネルギーに依存する係数を乗じて補正した。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、明視野モードで行った。

3. 実験結果と考察

Figure 1 は図に示した各エネルギーでの C_{60} イオンで照射した Si 試料を深さ方向に FIB で薄片化したものの明視野 TEM 像である。各図(a)~(f)のほぼ中央部分にある黒い層は C_{60} イオン照射直後（薄片化を行う前に）照射した試料表面に Pt 膜を蒸着したもの、つまり表面位置の目印 (S-marker) である。また P-layer と表示した層は Protection Layer の意味で試料薄片化の FIB 照射に対する保護膜として Pt 層の上に非晶質炭素を蒸着したものである。S-marker 層の Si 側で層よりほぼ垂直に伸びている黒い棒状の構造がイオントラックである。9 MeV で照射した試料ではアスペクト比の高い（幅に対して長さ方向の比率が大きい）トラックが形成される。エネルギーを下げていくとトラックのアスペクト比は減少し、

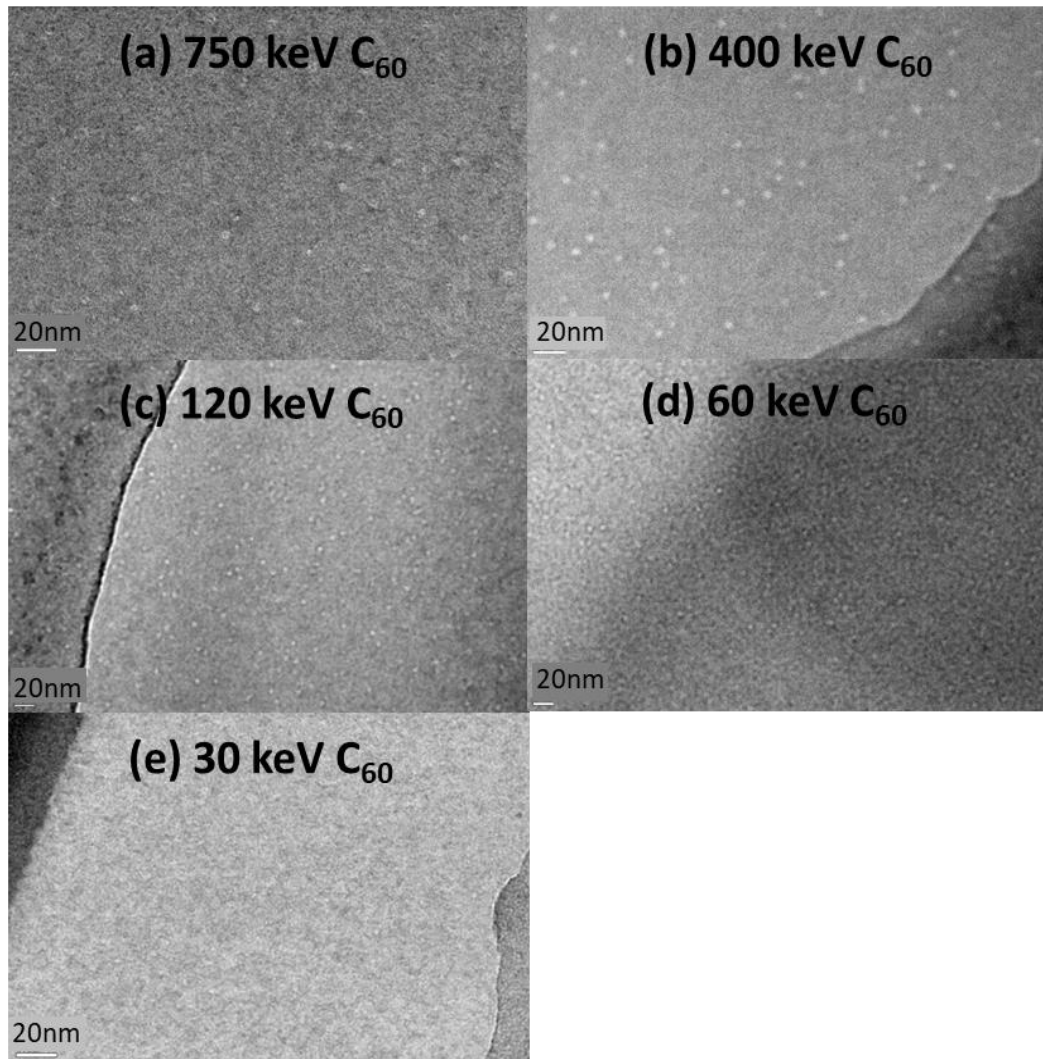


Figure 2. Top-view images of ion tracks in Si, formed with C_{60} ion irradiation of energies ranging from 750 keV to 30 keV, were observed by BF-TEM. The samples were irradiated to a fluence of $1 \times 10^{11} C_{60}/cm^2$ except to $5 \times 10^{10} C_{60}/cm^2$ at 750 keV. The ion tracks are indicated as white dots. Tracks were not detected at 30 keV. [7]

120 keV 以下ではトラックと呼ぶよりはドームに近い形になる。形状がドーム状でも 60 keV まではトラックに相当する空間的に分離した構造が観測される。このように観測された構造が分離しているのは、一つのイオンの固体への衝突に対して一つのトラックが形成されるという描像に合致するものである。しかし 30 keV では S-marker のすぐ隣に損傷領域のような連続的な層が観測されるが、60 keV 以上では観測された分離した構造は確認できなかった。よって C₆₀ イオン照射された Si におけるイオントラックの形成閾値エネルギーは 30 keV と 60 keV の間に存在すると考えられる。

Figure 2 は C₆₀ イオン照射した Si のイオントラックを C₆₀ ビームとほぼ同方向から観測したものである。この場合、最初に TEM 観察が可能な 100 nm 以下の厚さまで Si を薄片化した試料を TEM 用グリッドに載せ、それに対して垂直方向から 7° 傾斜して C₆₀ イオン照射を行った。図の白い点がトラックに相当する。エネルギーを下げるとトラックの径が減少することが分かる。かろうじて 60 keV までは白い点としてトラックが観測されたが、30 keV では観測できなかった。これは Figure 1 でも 60 keV ではトラックが観測されたが、30 keV では観測されなかった結果と一致する。

TEM 像の解析から各エネルギーでのイオントラックの平均長さ L と平均直径 D 及びそれらの標準偏差を算出し、結果を Fig. 3 に示す。 L 及び D の E 依存性は図の実線と破線で示すように E のべき乗則

$$\begin{aligned} L &\propto E^P & (1) \\ D &\propto E^Q & (2) \end{aligned}$$

でフィットされた。ただし、フィットされたトラック長のべき P は 0.397、トラック直径のべき Q は 0.209 であった。つまりトラック長の方が大きなべきを示すため、エネルギー E の変化に対する変化も大きい。Figure 1 に関する記述の部分で既に触れたが、9 MeV でのイオントラックは大きなアスペクト比を示したが、エネルギーが下がるとともにトラックのアスペクト比は減少した。Figure 3 から同様の結論が得られ、エネルギーを下げるとべきの大きなトラック長の方がトラック直径に比べて大きく減少する。その結果として、アスペクト比は減少する。

4. まとめ

Si はイオントラックを形成しない物質として知られていた。実用的な元素のうち一番重い U のイオンを用いて、最大の電子的エネルギー付与 S_e が期待できる Bragg ピーク域で照射しても Si にトラックは形成されなかった。しかし 1998 年に Orsay グループにより 30 及び 40 MeV の C₆₀ イオン照射で Si にトラックが形成された^[3,4]。彼らはトラック径の S_e 依存性を外挿し、15 MeV 程度にトラック形成の閾値エネルギーがあると推定したが、実験的には検証しなかった。

我々は 6 MeV の C₆₀ 照射でもトラックが形成することを実験的に示し、さらに 1 MeV でも小さいなが

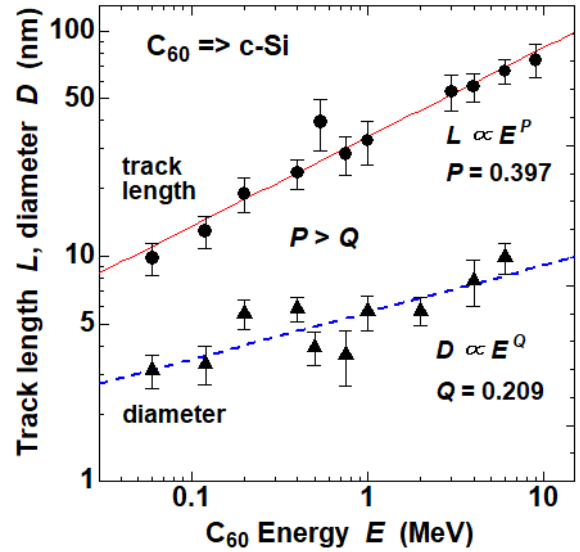


Figure 3. Ion energy (E) dependence of the mean track length (L , ●) and the mean diameter (D , ▲) in Si irradiated with C₆₀ ions, determined from TEM images. The E -dependences of L and D are fitted by power laws, as indicated by the solid and broken lines.

らもトラックが形成されることを報告した^[5,6]。しかし 1 MeV 未満の照射は使用していたタンデム加速器の制限から実行できなかった。今年度はイオン注入装置を用いることにより、30 keV から 750 keV の範囲の C₆₀ イオン照射を行うことができた。その結果、トラック形成の閾値エネルギーが 30 keV と 60 keV の間にあること、イオンエネルギーの減少とともにトラックのアスペクト比が減少することを明らかにした。

現在、30 keV から 9 MeV の広いエネルギー範囲におけるイオントラックの平均長さ と平均直径のデータがある。これを用いた更なる議論については文献^[7]を参照いただきたい。

参考文献

- [1] M. Toulemonde, et al., “High Energy Heavy Ion Irradiation of Silicon”, *phys. status solidi A*114, 467, 1989
- [2] P. Mary, et al., “Deep-level transient spectroscopy studies of U-irradiated silicon”, *Nucl. Inst. Meth. B*62, 391, 1992
- [3] A. Dunlop, et al., “Latent track formation in silicon irradiated by 30 MeV fullerenes”, *Nucl. Inst. Meth. B*146, 302, 1998
- [4] B. Canut, et al., “Latent tracks formation in silicon single crystals irradiated with fullerenes in the electronic regime”, *Nucl. Inst. Meth. B*146, 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] H. Amekura, et al., “An extraordinarily low-energy threshold of less than 60 keV for ion track formation in silicon”, *Materialia* 39, 102317, 2025