

[H27-4]

## MeV の $C_{60}$ イオン照射による局所加熱 Local heating induced by single MeV $C_{60}$ ion impacts

林宏昭<sup>A)</sup>, 松崎勝太<sup>A)</sup>, 中嶋薫<sup>A)</sup>, 鳴海一雅<sup>B)</sup>, 齋藤勇一<sup>B)</sup>, 辻本将彦<sup>C)</sup>, Marcel Toulemonde<sup>D)</sup>, 木村健二<sup>#,A)</sup>  
H. Hayashi<sup>A)</sup>, S. Matsuzaki<sup>A)</sup>, K. Nakajima<sup>A)</sup>, K. Narumi<sup>B)</sup>, Y. Saitoh<sup>B)</sup>, M. Tsujimoto<sup>C)</sup>, M. Toulemonde<sup>D)</sup>, K. Kimura<sup>#,A)</sup>

<sup>A)</sup> Department of Micro Engineering, Kyoto University

<sup>B)</sup> Takasaki Advanced Radiation Research Institute, QST

<sup>C)</sup> Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University

<sup>D)</sup> CIMAP-GANIL (CEA-CNRS-ENSICAEN-Université de Caen Basse Normandie)

### Abstract

Gold and platinum nanoparticles of few-nm size were deposited on amorphous silicon oxide and amorphous silicon nitride films. These films were irradiated with 0.72 and 1.1 MeV  $C_{60}^{3+}$  ions. Local heating of these films induced by the single ion impact was evaluated by observing desorption of the nanoparticles from the target surfaces upon ion impact. It was found that the local heating at the exit surface is very sensitive to the film thickness. For thinner films, the observed local heating at the exit surface is enhanced compared to the entrance surface while the result is opposite for thicker films. The observed result can be well explained by the unified thermal spike model taking account of the broadening of the spatial distribution of constituent carbon ions during the passage across the film.

**Keyword:**  $C_{60}$ , thermal spike, nanoparticle

### 1. はじめに

高速イオンが物質に入射した時、イオンの運動エネルギーはまず物質の電子系に与えられ、電子-格子の相互作用により原子系に移行する。その結果イオンの軌道に沿ったナノメートル程度の領域に、 $10^{-11}$ 秒程度の時間にわたり熱スパイクと呼ばれる高温の状態が発生すると考えられてきた[1-3]。しかしながら、実際に熱スパイクの温度を測定することは非常に困難であった。最近、分子動力学 (MD) シミュレーションによって、試料表面に置かれたナノ粒子がその融点を超えて加熱されると表面から脱離することが示された[4]。我々は、この現象を利用して熱スパイクの温度を測定する方法を提案した[5]。ここでは、この温度測定法を使って、非晶質シリコン窒化 (a-SiN) 膜およびシリコン酸化 (a-SiO<sub>2</sub>) 膜に、0.72 MeV および 1.1 MeV の  $C_{60}$  イオンを照射した時の試料表面温度の上昇を測定した結果について報告する。特に、試料薄膜の入射面と出射面における温度上昇の違いに焦点を当てて、統合熱スパイクモデル (u-TS モデル)[6]により測定した温度上昇を説明できるかどうかを検討した。

### 2. 実験

厚さ 20 および 30 nm の a-SiN 膜と 20 nm の a-SiO<sub>2</sub> 膜の片側の表面に、金または白金のナノ粒子を真空蒸着により形成した。これらの試料に、高崎量子応用研究所の 400-kV イオン注入器を使って、0.72 MeV および 1.1 MeV の  $C_{60}$  イオンを  $3 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度照射した。照射の際に、ナノ粒子を形成した面への照射 (表面照射) と裏面への照射 (裏面照射) を行った。照射前後の試料を透過型電子顕微鏡 (JEOL JEM-2200FS) を用いて観察を行った。

### 3. 結果と議論

#### 3.1 ナノ粒子の脱離

Fig. 1(a)に、白金のナノ粒子を蒸着した 20 nm の a-SiN 膜のイオン照射前の電子顕微鏡写真を示した。直径が 2 nm 程度の白金のナノ粒子が多数観察されている。この TEM 像から、ナノ粒子の面密度  $N$  は  $9.6 \times 10^{12}$  particles/cm<sup>2</sup> と求めることができた。この試料に 0.72 MeV の  $C_{60}^{3+}$  イオンを表面照射した後に観察した TEM 像を Fig. 1(b)に示した。直径 4 nm 程度の白い構造がいくつか見えており、これがイオン照射により生じたイオントラックである。これらのイオントラックの周りで白金のナノ粒子が消失していることがわかる。このことは、イオントラックの周辺の温度が白金ナノ粒子の融点を超えて上昇したことを示している。このようなイオントラックの周りのナノ粒子の消失は裏面照射の場合にも観測された。

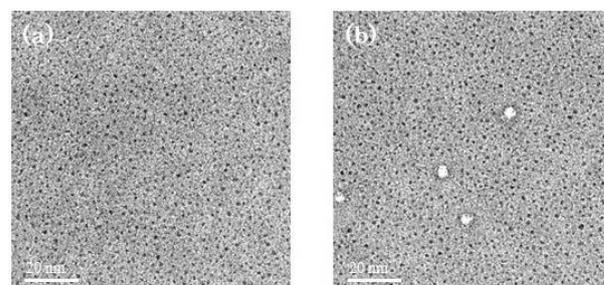


Fig. 1 TEM bright field images of Pt-deposited 20-nm a-SiN films observed before irradiation (a) and after irradiation with 0.72 MeV  $C_{60}$  ions on the front surface

[H27-4]

(b).

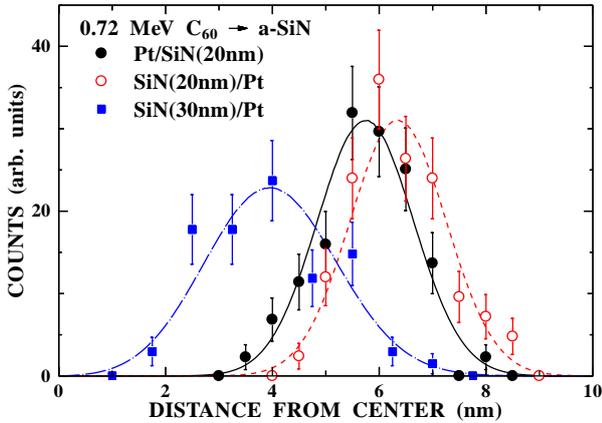


Fig. 2 Distributions of  $R$  for the results of the front surface irradiation on 20-nm a-SiN (closed circles) and the rear surface irradiations on 20- (open circles) and 30-nm a-SiN films (squares).

イオントラックの中心から、それに一番近いナノ粒子までの距離（最近接距離） $R$  は白金のナノ粒子の消失領域の目安になる。100 個程度のイオントラックについて最近接距離を測定し、得られた最近接距離の分布を黒丸で Fig. 2 に示した。また、同じ試料の裏面照射の時の結果を白丸で、30 nm の a-SiN 膜の裏面照射の結果を四角で示した。いずれの分布もガウス関数で近似できる比較的鋭いピークを示している。最近接距離の平均値 $\langle R \rangle$ は、20 nm の a-SiN 膜への表面照射および裏面照射でそれぞれ 5.8 nm と 6.3 nm であり、30 nm の a-SiN 膜の裏面照射の場合は 4.0 nm であった。ナノ粒子の面密度が十分に大きければ、最近接距離はナノ粒子の消失領域の半径と等しくなるが、実際にはナノ粒子の消失半径よりも大きくなる。そこで以下のようにして、測定した最近接距離からナノ粒子消失半径を推定した。

最近接距離  $R$  の分布は、ナノ粒子の消失半径  $R_c$  とナノ粒子の面密度  $N$  を使って以下のように表すことができる[5]

$$P(R)dR = 2\pi RN \exp\left\{-N\pi(R^2 - R_c^2)\right\}dR \quad \text{for } R > R_c \quad (1)$$

$$= 0 \quad \text{for } R < R_c$$

この分布の平均値を求めると

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty P(R)RdR = R_c + \frac{\exp(\pi NR_c^2)}{2\sqrt{N}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi N} R_c) \quad (2)$$

となる。TEM 像から得られた最近接距離の平均値 $\langle R \rangle$ とナノ粒子の面密度  $N$  を使って、式(2)からナノ粒子の消失半径  $R_c$  を求めることができる。MD シミュレーションによれば、 $R_c$  の位置で最高到達温度がナノ粒子の融点に等しいことになるので、融点の異なるナノ粒子の結果から、イオン照射点付近の温度

分布を推定することができる。Fig. 3 にその結果を示した。横軸はイオントラックの中心からの距離（イ

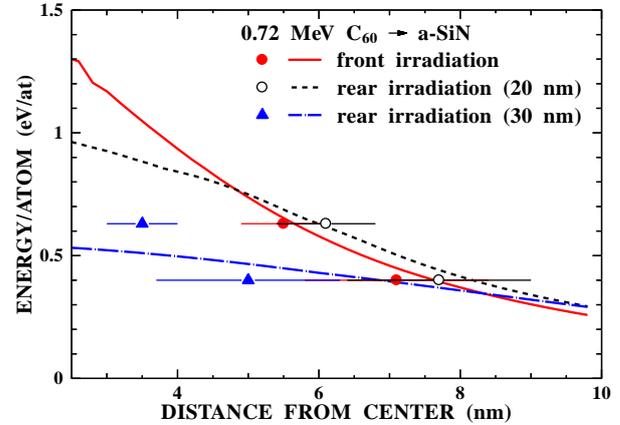


Fig. 3 Temperature distributions of local heating upon impact of 0.72 MeV  $C_{60}$  ions on a-SiN films. The results of the front surface irradiation (closed circles), the rear surface irradiation on the 20-nm a-SiN film (open circles) and the rear surface irradiation on the 30-nm a-SiN film (triangles) are shown. The results of the u-TS calculations are also shown by lines.

オン照射点からの距離)で、縦軸は原子 1 個あたりのエネルギーで示した温度である。赤丸が表面照射の結果で、白丸と三角がそれぞれ、膜厚が 20 nm と 30 nm の時の裏面照射の結果である。ここで、MD シミュレーションによって金ナノ粒子は 0.4 eV/atom 以上のエネルギーを与えられると表面から脱離することが示されているので[4]、金ナノ粒子が脱離するのに必要なエネルギー(温度)を 0.4 eV/atom とした。この値は金を融解させるのに必要なエネルギーより 16%程度小さく、ナノ粒子の融点がバルクに比べて低下することを示している。白金のナノ粒子についても同様の融点低下が生じるとして、その融点を 0.64 eV/atom と評価した。

Fig. 3 から、a-SiN の厚さが 20 nm の場合は、イオ

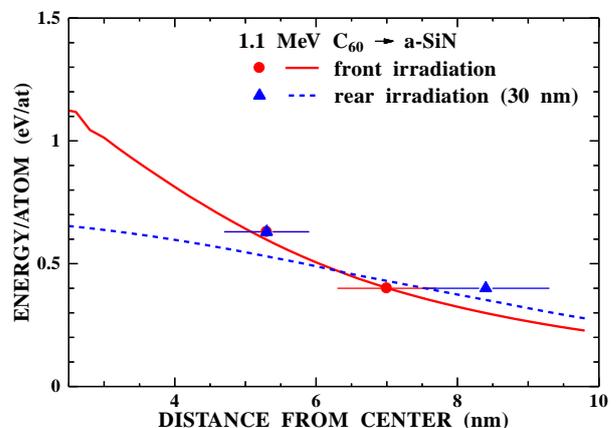


Fig. 4 The temperature distributions of local heating upon impact of 1.1 MeV  $C_{60}$  ions on 30-nm a-SiN films. The results for the front surface irradiation (closed

[H27-4]

circles) and the rear surface irradiation (triangles) are shown. The results of the u-TS calculations are also shown by lines.

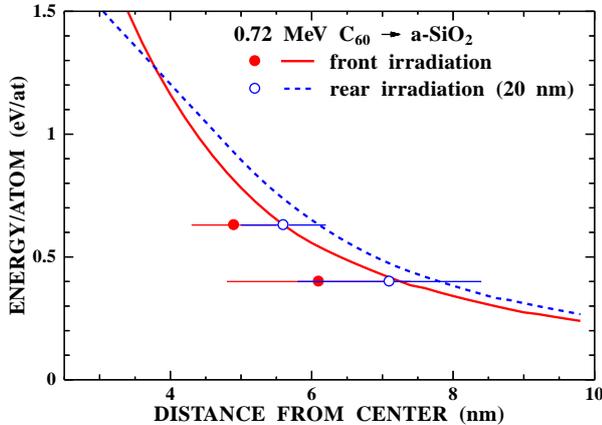


Fig. 5 Same as Fig. 4, but for 0.72 MeV  $C_{60}$  ions on the 20-nm a-SiO<sub>2</sub> film.

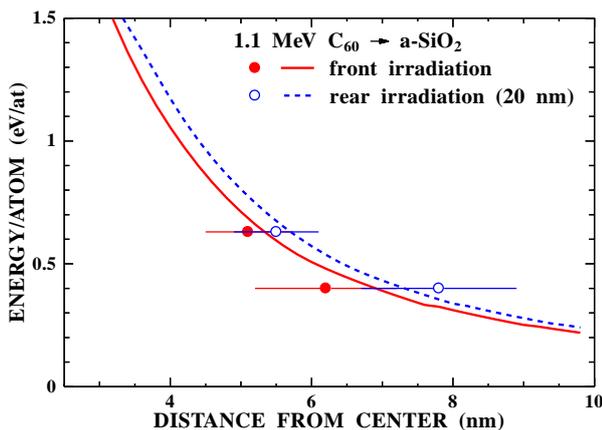


Fig. 6 Same as Fig. 4, but for 1.1 MeV  $C_{60}$  ions on the 20-nm a-SiO<sub>2</sub> film.

ンの入射面に比べて出射面の方が温度が高くなっていることがわかる。一方、膜厚が 30 nm になると、逆に射出面の方が温度が低くなっている。また、30 nm の a-SiN 膜への 1.1 MeV の  $C_{60}$  イオン照射の結果を Fig. 4 に示したが、この場合には、射出面の方が入射面よりも温度が高い結果になっている。一方、20 nm の a-SiO<sub>2</sub> 膜への 0.72 MeV と 1.1 MeV の  $C_{60}$  イオン照射の結果を Fig. 5 と 6 に示した。この場合には、いずれのエネルギーでも、射出面の方が入射面よりも温度が高いことがわかる。このように、イオンのエネルギー、膜の種類や厚さによって、入射面に比べて射出面の温度が高くなったり低くなったりと、複雑な振る舞いをする事がわかった。

### 3.2 u-TS モデルによる温度上昇の計算

前節の結果を理解するために、u-TS モデルを用いて  $C_{60}$  イオン照射によって生じる温度上昇を計算してみた。u-TS モデルとは、電子的阻止能および核的

阻止能により物質の電子系と原子系に与えられたエネルギーの拡散を、電子系と原子系のカップリングを含めて、熱の拡散方程式により計算するモデルである[6]。Fig. 7 に 0.72 MeV の  $C_{60}$  イオンが a-SiN に

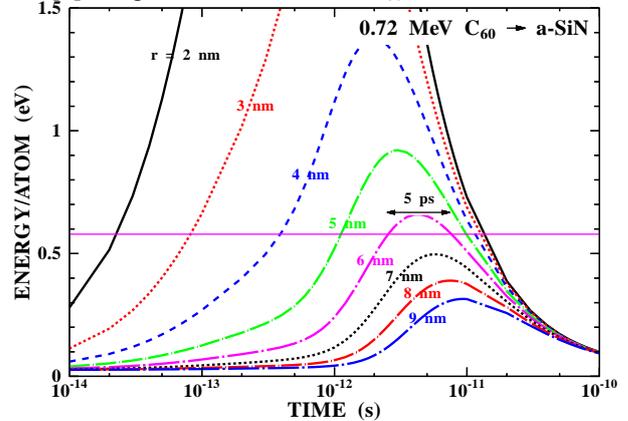


Fig. 7 Temperature evolution calculated using the u-TS model for a-SiN irradiated with 0.72 MeV  $C_{60}$  ions. The temperature (energy deposited on the target atoms) at the entrance surface is shown as a function of time at various radial distances  $r$  from the impact position. The horizontal line shows the effective highest temperature at  $r = 6$  nm.

入射した時の入射面における原子温度の時間変化の計算結果を示した。このとき  $C_{60}$  イオンの阻止能は、等速の C イオンの阻止能を SRIM コードで計算して、それを 60 倍した値を使った。図には入射点からの距離が異なるいくつかの場所の結果を示している。例えば、照射点から 6 nm 離れた位置では、温度は 0.66 eV/atom まで上昇しており、この位置では白金ナノ粒子の融点を超えて白金ナノ粒子が脱離することが示唆される。しかしながら、MD シミュレーションによると脱離までに数ピコ秒が必要であることを考慮して、各場所で 5 ピコ秒以上にわたって続いた温度の最高値を求めて、Fig. 3 に実線で示した。測定した入射面の温度 (赤丸) を良く再現していることがわかる。

一方射出面では、試料中を通過する際の多重散乱やクーロン爆発により、 $C_{60}$  イオンを構成していた個々の C イオンは空間的に広い範囲に分布することになる。これらの個々の C イオンによる熱スパイクを u-TS モデルで計算して、それらを足し挙げることにより射出面における温度分布を計算した。その際に、今回の条件では、クーロン爆発の効果は多重散乱に比べて無視できるので[7]、射出面における C イオンの空間分布は、多重散乱により生じる空間分布を SRIM2011 により計算して求めた。

Fig. 3 に膜厚が 20 nm の結果を破線で、30 nm の結果を一点鎖線で示した。20 nm の場合には、入射面に比べて中心付近で温度が低くなり中心から離れた位置では逆に温度が高くなっていることがわかる。厚さが 30 nm になるとこの傾向は更に大きくなるこ

## [H27-4]

とがわかる。またいずれの場合も測定結果と良く一致していることが分かる。このように、膜厚によって出射面の温度分布が複雑に変化した原因は、試料中を進む間に C イオンの空間分布が広がったためと理解できた。

a-SiO<sub>2</sub> 膜に関しても u-TS モデルを用いた計算を行い、その結果を Figs. 4-6 に実線（入射面）と破線（出射面）で示した。いずれの場合も測定結果を比較的良く再現しており、上記の解釈が正しいこと示している。

## 4. 結論

0.72 および 1.1 MeV の C<sub>60</sub> イオンを a-SiN および a-SiO<sub>2</sub> 膜に照射した時の、入射面および出射面における個々のイオンの照射点付近の温度上昇を、金および白金ナノ粒子の脱離を観察することで推定した。その結果、入射面に対して出射面の温度上昇が、イオンのエネルギーや膜の種類、膜厚等によって高くなったり低くなったり複雑に変化することがわかった。この原因を調べるために、C<sub>60</sub> イオンが試料中で個々の C イオンに分解し、その空間分布が広がることを考慮して、出射面における温度上昇を u-TS モデルを用いて計算した。計算結果は、測定結果を良く再現しており、測定された出射面における温度上昇の複雑な振る舞いは、C<sub>60</sub> イオンが試料中で個々の C イオンに分解してその空間分布が広がることに起因していることがわかった。

## 参考文献

- [1] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer, C. Trautmann, *Mat. Fys. Med.* **52** (2006) 263.
- [2] Z. G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde, *J. Phys. Condens. Matter* **6** (1994) 6733.
- [3] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **166-167** (2000) 903.
- [4] C. Anders, I. Baranov, S. Della-Negra, V. Domaratsky, M. Fallavier, A. Novikov, V. Obnorsky, K. Wien, S. Yarmiychuk, G. Ziegenhain, H.M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **267** (2009) 2503.
- [5] K. Nakajima, T. Kitayama, H. Hayashi, M. Matsuda, M. Sataka, M. Tsujimoto, M. Toulemonde, S. Bouffard, and K. Kimura, *Sci. Rep.* **5** (2015) 13363.
- [6] M. Toulemonde, W.J. Weber, G. Li, V. Shutthanandan, P. Kluth, T. Yang, Y. Wang and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 054106.
- [7] T. Kitayama, Y. Morita, K. Nakajima, K. Narumi, Y. Saitoh, M. Matsuda, M. Tsujimoto, S. Isoda, M. Toulemonde and K. Kimura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **356-357** (2015) 22.