

平成 24 年度  
原子力機構施設利用総合共同研究  
成果報告集

東京大学大学院工学系研究科  
原子力専攻 共同利用管理本部

## 目次

| 課題番号     | 研究課題目                                     | 所属        | 研究代表者  | 頁  |
|----------|-------------------------------------------|-----------|--------|----|
| 1. 12007 | 秋吉台洞窟生成物から検出される放射線損傷<br>ラジカル信号を用いたESR年代測定 | 山梨大学大学院   | 福地 龍郎  | 4  |
| 2. 12009 | 先端半導体材料とデバイスの放射線損傷                        | 熊本高等専門学校  | 高倉健一郎  | 5  |
| 3. 12011 | C60+イオンによる炭素等電子トラップ形成と<br>鉄シリサイド発光特性の改善   | 九州工業大学    | 前田 佳均  | 20 |
| 4. 12017 | プロトン照射した人工衛星材料の帯電と<br>劣化機構の解明             | 東京都市大学    | 田中 康寛  | 6  |
| 5. 12019 | 極限耐性生物クマムシにおける放射線照射<br>によるDNA損傷・修復過程の解明   | 東京慈恵会医科大学 | 箕輪 はるか | 4  |

1. 秋吉台洞窟生成物から検出される放射線損傷ラジカル信号を用いたESR年代測定

# 秋吉台洞窟生成物から検出される放射線損傷 ラジカル信号を用いた ESR 年代測定

## ESR dating of speleothems from Akiyoshi cave using radical centers produced by radiation damage

福地 龍郎

山梨大学大学院総合研究部教育人間科学域科学文化教育講座

Tatsuro Fukuchi

Course of Science and Culture Education, Graduate School of Education and  
Human Sciences, University of Yamanashi

Radical centers produced by natural radiation damage are detected from travertine or fossil teeth and bones of bats collected from red clay sediments in Akiyoshi cave, Yamaguchi, Japan. A  $\text{CO}_2^-$  radical center ( $g=2.001$ ) derived from calcium carbonate minerals in travertine irregularly increases with increasing gamma radiation dose, while another  $\text{CO}_2^-$  radical center ( $g=2.003$ ) derived from calcium phosphate minerals in fossil teeth and bones of bats regularly increases with radiation dose. As a result of ESR dating, the formation age of the travertine is estimated at  $99 \pm 24 \sim 126 \pm 36$  ka (Reliable factor,  $R=83-91\%$ ), while those of the fossil teeth and bones are estimated at  $63 \pm 9 \sim 94 \pm 22$  ka ( $R=91-99\%$ ). These ESR ages are coincident with the radioactive age (7-9 ka) of Aso-4 tephra composing the red clay sediments.

### 【はじめに】

山口県秋吉台に代表される石灰岩地域は、 $\text{CO}_2$  が溶け込んで弱酸性になった地表水に浸食され、地下には洞窟が形成される。一方、洞窟内にしみ込んだ水から $\text{CO}_2$ が抜けてpHが中性に近づいて行くと、今度は水に溶けていた $\text{HCO}_3^-$ イオンと $\text{Ca}^{2+}$ イオンから炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) が晶出し、鍾乳石や石筍、トラバーチン等の洞窟生成物が形成される。このような洞窟生成物は一般に層状に成長して行き、各層には生成当時の大気や水の情報が記録されているので、その地域における過去の気候変動（古気候変動）を復元することができる。古気候変動を復元することは、将来の地球環境の長期予測をする上で非常に重要である。

古気候変動の復元は、洞窟生成物の酸素同位体比や炭素同位体比を調べることにより可能であるが、洞窟生成物から古気候変動の時間目盛を正確に決定する手法はまだ確立していない。第四紀

の若い年代測定にしばしば利用される $^{14}\text{C}$ 法では、地下水の滞留時間の問題に加えて、地下水中に含まれる $\text{CO}_2$ や有機物などの影響により正確な年代値を求めることは困難である。

そこで本研究では、秋吉台に分布する石灰洞の一つである『無名穴』から採取されたトラバーチン及びコウモリ化石骨から検出される放射線損傷ラジカル信号の $\gamma$ 線照射効果を調べ、ESR（電子スピン共鳴）年代測定を実施すると共に、得られたESR年代値について、地質学的に推定される年代との比較検討を行った。ESR法では、天然放射線により鉱物中に形成されるラジカル濃度をESR信号として検出し、放射線量に対する信号強度の成長直線（又は曲線）から鉱物が生成以来被曝してきた放射線の総量（総被曝線量：TD）を決定し、総被曝線量をその試料が一年間に被曝する放射線量（年間線量率：D）で割ることによりESR年代値（TD/D）が決定される（福地，2004）。

### 【洞窟生成物から検出されるラジカル信号】

『無名穴』から採取されたトラバーチン及びコウモリ化石骨から検出されるラジカル信号に $\gamma$ 線照射した時の信号強度の変化を図1～3に示す。 $\gamma$ 線照射は、高崎光量子研究所コバルト60線源食品照射棟第2照射室において、照射線量率2.02及び3.5C/kg/h（吸収線量率83.02及び143.8Gy/h）で実施した。また、ESR測定には、山口大学機器分析センター設置BRUKER製電子スピン共鳴装置（ELEXSYS E500）を使用した。

トラバーチンからは、年代測定に利用できる炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3$ ）起源の $\text{CO}_2^-$ ラジカル信号（ $g=2.001$ ）が検出されたが、 $\gamma$ 線照射を実施した結果、不規則な増大を示すことが明らかとなった。一方、コウモリ化石歯及び骨からはリン酸カルシウム（ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ）起源の $\text{CO}_2^-$ ラジカル信号（ $g=2.003$ ）が検出され、共に $\gamma$ 線照射によって規則的に増大することが確認された（Ikeya, 1993）。なお、図中の $\text{Mn}^{2+}$ はマンガンマーカを示す。

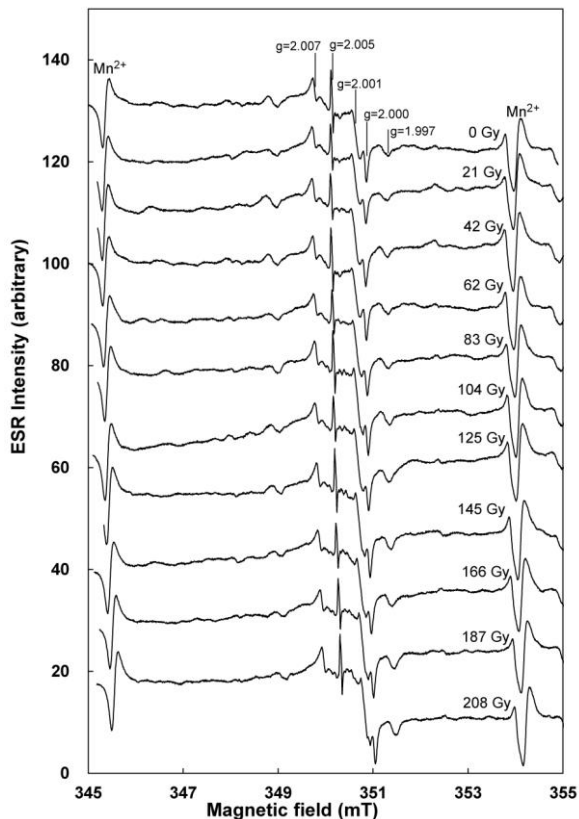


図1 秋吉台無名穴産トラバーチンから検出される ESR スペクトルの $\gamma$ 線照射による変化

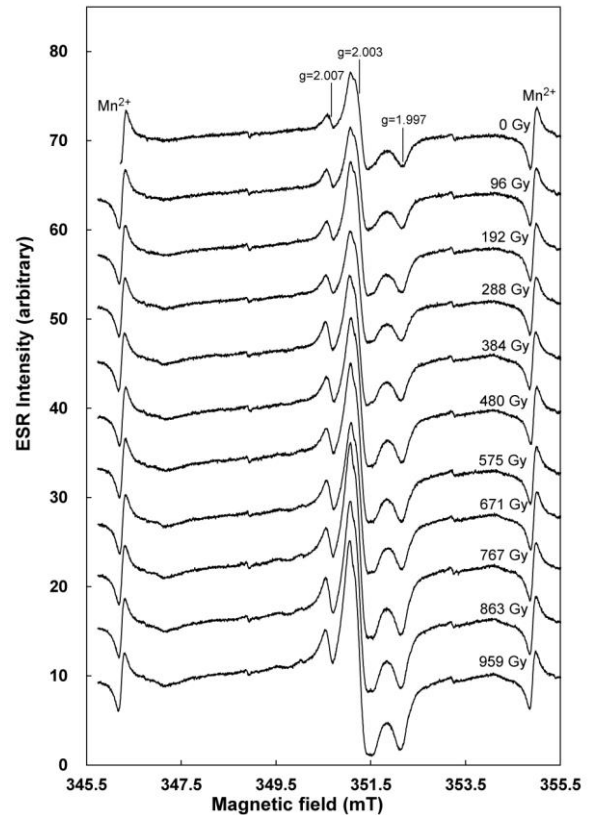


図2 秋吉台無名穴産コウモリ化石歯から検出される ESR スペクトルの $\gamma$ 線照射による変化

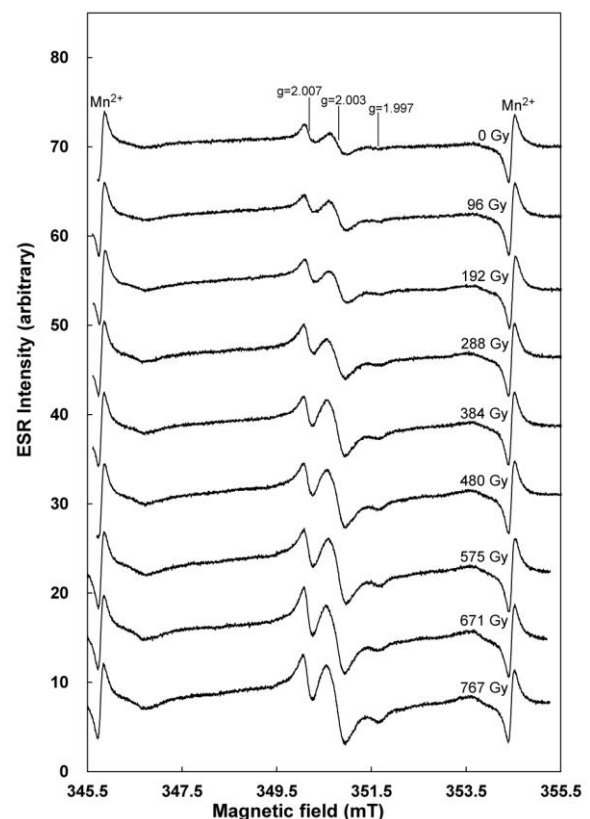


図3 秋吉台無名穴産コウモリ化石骨から検出される ESR スペクトルの $\gamma$ 線照射による変化

表 1 秋吉台無名穴産洞窟生成物から得られる年間線量率 (D) , 総被曝線量 (TD) 及び ESR 年代値とそれらの誤差.  $\sigma_D$ : D 値の誤差 ( $1\sigma$ ),  $\sigma_{TD}$ : TD 値の誤差 ( $1\sigma$ ),  $\sigma_{AGE}$ : ESR 年代値の誤差 ( $1\sigma$ ). コウモリ化石歯及び骨の放射性元素濃度は, 試料内部 (上段) 及び外部 (下段) を示す (Fukuchi & Imai, 1998 参照)。

| 試料       | g 値   | $^{232}\text{Th}$<br>(ppm) | $^{238}\text{U}$<br>(ppm) | $\text{K}_2\text{O}$<br>(%) | D<br>(Gy/ka) | $\pm\sigma_D$<br>(Gy/ka) | TD<br>(Gy) | $\pm\sigma_{TD}$<br>(Gy) | ESR<br>年代値<br>(ka) | $\pm\sigma_{AGE}$<br>(ka) | 決定<br>係数<br>(%) |
|----------|-------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|--------------------------|------------|--------------------------|--------------------|---------------------------|-----------------|
| トラバーチン①  | 2.001 | 11.729                     | 4.0440                    | 0.9468                      | 5.6320       | 0.9991                   | 556.58     | 88.39                    | 98.82              | 23.53                     | 90.67           |
| トラバーチン②  | 2.001 | 14.042                     | 1.6179                    | 1.0626                      | 4.5620       | 0.7549                   | 574.06     | 131.27                   | 125.83             | 35.52                     | 83.04           |
| コウモリ化石歯  | 2.003 | 0.1211<br>11.729           | 11.997<br>4.0440          | 0.0104<br>0.9468            | 7.7733       | 0.8279                   | 600.89     | 28.04                    | 77.30              | 8.99                      | 99.49           |
| コウモリ化石骨① | 2.003 | 0.0952<br>11.729           | 9.9746<br>4.0440          | 0.0074<br>0.9468            | 6.6640       | 0.6894                   | 419.53     | 44.08                    | 62.95              | 9.28                      | 98.28           |
| コウモリ化石骨② | 2.003 | 0.1328<br>14.042           | 10.975<br>1.6179          | 0.0092<br>1.0626            | 7.0781       | 0.7580                   | 663.14     | 137.76                   | 93.69              | 21.90                     | 90.67           |

### 【ESR 年代測定結果】

ESR 年代値を求めるに当たり, 含水比及び Rn 損失はゼロとし,  $\alpha$  線損傷生成効率については, トラバーチンでは  $0.15\pm0.05$ , コウモリ化石歯及び骨では  $0.15\pm0.02$  とした (Ikeya, 1993)。また, 各試料中に含まれる  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  濃度は, 産業術総合研究所地質調査総合センターの ICP-AES 及び MS により決定し, Adamiec & Aitken (1998) の放射線量換算表を用いて年間線量率を計算した。表 1 には, 年間線量率, 総被曝線量及び ESR 年代値を誤差 ( $1\sigma$ ) と共に示す。

ESR 年代測定の結果, トラバーチンからは,  $99\pm24\sim126\pm36$  ka という幅のある年代値が得られたのに対して, コウモリ化石歯及び骨からは,  $63\pm9\sim94\pm22$  ka という誤差範囲内で一致する年代値が得られた。回帰の程度を表す決定定数 (100%に近い程信頼性が高い) は, コウモリ化石歯や骨の一部では 98%以上の高い値を示しており, トラバーチンの年代値よりも信頼性が高いことが分かる。これは, 年代測定に使用した信号の放射線に対する特性の違いを反映しているだけでなく,  $\text{CaCO}_3$  試料中に含まれる天然  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの信号が強度補正に使用する  $\text{Mn}^{2+}$  マーカと重なっていることも影響していると考えられる。

『無名穴』は, 過去にも何度か洞窟調査が実施されている (山口大学洞窟研究会, 1966; 1979)。今回の学術調査によると, トラバーチン①と②は

コウモリ化石を挟むように産出し, トラバーチン②より下位に位置している。また, コウモリ化石を含む赤色粘土層は, 阿蘇火山起源の Aso-4 と考えられる火山灰を特徴的に含んでいることが判明しており, 一旦堆積した Aso-4 火山灰が再堆積してコウモリ化石を含む地層が形成されたと考えられる。再堆積の時期は, Aso-4 の降灰後, 固結前であるので, 降灰後それ程年代は経過していないと推定される。Aso-4 の年代は, 各種放射年代測定法により 70~90 ka と見積もられている

(町田・新井, 1992)。従って, コウモリ化石及びトラバーチンの生成年代は, 70~90 ka 前以降で, それ程年代が経過していない時期と推定され, コウモリ化石の ESR 年代値 ( $63\pm9\sim94\pm22$  ka) と一致する。トラバーチンの ESR 年代値は幾分古く出ているが, 誤差範囲内では一致している。

### 【謝辞】

本研究において使用したトラバーチン及びコウモリ化石は, 『山口大学秋吉台プロジェクト: 無名穴の獣骨化石分布調査 (調査団長: 田中和広 山口大学教授)』において採取されたものである。洞窟調査団の方々に深くお礼申し上げる。また, 産業技術総合研究所の今井登氏には, 放射性元素の ICP 分析をして頂いた。 $\gamma$  線照射では, 高崎量子応用研究所の八木紀彦氏並びに山縣諒平氏, 大学開放研究室の大工原和子氏に大変お世話になった。以上の方々に深く感謝する次第である。

## 引用文献

- G. Adamiec & M. Aitken (1998) *Ancient TL*, Vol.16, p.37-50.
- 福地龍郎 (2004) ESR 法による断層活動年代測定 —その原理と実践—. 深田研ライブラリー, No.63, 45pp.
- T. Fukuchi & N. Imai (1998) In: Parnell, J. (ed.) *Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction. Geological Society, London Special Publications*, Vol.144, p.261-277.
- M. Ikeya (1993) *New Applications of Electron Spin Resonance-Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific, 500pp.
- 町田洋・新井房夫 (1992) 火山灰アトラス [日本列島とその周辺]. 東京大学出版会, 276pp.
- 山口大学洞窟研究会 (1966) 無名穴, 石灰洞報告書. 第7集, 3-4.
- 山口大学洞窟研究会 (1979) 石灰洞報告書. 第19集, 38pp.

## 2. 先端半導体材料とデバイスの放射線損傷

## 先端半導体材料とデバイスの放射線損傷

### Radiation damages of the leading edge of semiconductor materials and devices

熊本高等専門学校情報通信エレクトロニクス工学科 高倉健一郎 角田功 米岡将士

東京理科大学理工学部電気電子情報工学科 杉山睦

#### 1. 研究目的と意義

半導体デバイスの高機能化に伴う利用範囲の拡大は日々進んでおり、原子力反応炉や高エネルギー粒子加速器、人工衛星といった高放射線環境下での利用も世界中で増加している<sup>(1)</sup>。こうした用途のデバイスについては、高放射線環境下におけるデバイス動作への影響を検証する必要がある、これまでSi及びGeを材料とするデバイスの高放射線環境下におけるデバイス動作についての報告は数多くなされてきた。また、近年では $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の基板を用いたデバイスでの報告もなされてきている<sup>(2)</sup>。一方で、スケーリングによる超微細CMOSの性能向上が限界を迎えていることに伴い、新しい技術としてひずみSi技術が注目されている。これはMOSFETにおけるチャネル部分のSi層に応力を加えてひずませることでキャリア移動度を高める技術である。チャネル部分に応力を加える方法は大きく分けてグローバルひずみとローカルひずみに分けられる。コストや製造プロセスの利便性の観点よりローカルひずみ技術を利用したデバイス開発が注目されており、本研究ではSiGeをS/Dストレッサとして使用する埋め込みSiGe (embedded SiGe : eSiGe) S/D MOSFETに着目している。高速デバイス動作において従来と比較し優位性を持つ構造であるが、ひずみ構造をもつeSiGe S/D MOSFETの放射線環境下でのデバイス動作については、Si、Ge、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 基板のデバイスとの比較を含め十分に検証されていない。

本報告ではeSiGe S/D pMOSFETを評価対象のデバイスとする。また、ひずみ構造による特性への影響を検証する為に、S/D部分の構造と同一構造であるSiGe/Geヘテロ接合ダイオードも同様に評価する。対象デバイスに放射線として2 MeVの電子線を照射することによる電気的特性の劣化傾向及び照射後の熱処理による回復傾向より、電子線による損傷について評価を行った。

#### 2. 実験

評価試料としては前述したとおりeSiGe S/D pMOSFETを使用した。試料は共同研究機関であるimecより提供を受けたものである。

図1はeSiGe S/D pMOSFETの断面構造を示したもので、S/D部分のSiとGeの比が8:2および7:3の試料を用いた。比較対象として、Ge無しの試料も準備した。ゲート絶縁膜はSiONで作製されており、厚さは1.5 nmである。ゲート長Lは0.3  $\mu\text{m}$ 、ゲート幅Wは10  $\mu\text{m}$ である。

電子線照射は、群馬県高崎市にある日本原子

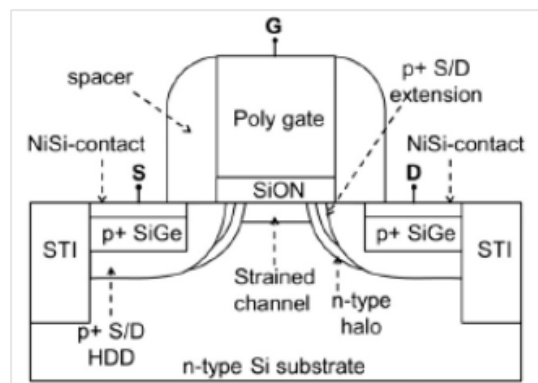


図1 試料断面図

力研究開発機構・高崎量子応用研究所の1号加速器を用いて行った。電子線の照射量は  $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$  から  $5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$  まで変化し、室温、無バイアス下で試料表面に対して垂直に照射した。照射前後の試料は、入力特性により比較し、閾値電圧  $V_T$  および伝達コンダクタンス  $g_m$ 、移動度  $\mu$  に着目した。

### 3. 実験結果と考察

まず、Ge 量の違いにより Si チャネルへ加えられた圧縮応力の効果について議論する。図2は、電子線照射前の各試料の入力特性である。照射前は、Ge 量が増えることで、サブスレッショールド領域のドレイン電流は負方向にシフトした。また、ゲート電圧が -1.2 から -0.3 V までのドレイン電流の傾きは、Ge 量を増加によって大きくなった。図3は、それぞれ図2より導出した(a)  $V_T$  及び(b)  $\mu$  の Ge 依存性である。サブスレッショールド領域でのドレイン電流の負電圧シフトは  $V_T$  の変化が関係することが分かる。また、電圧の変化量は、エネルギーバンド構造シミュレーション<sup>(3)</sup>での価電子帯の遷移量に対応する。ドレイン電流の傾斜の増大は、図3(b)に示す Ge 導入による移動度の向上効果が原因である。チャネルの移動度は、ソース/ドレインの SiGe

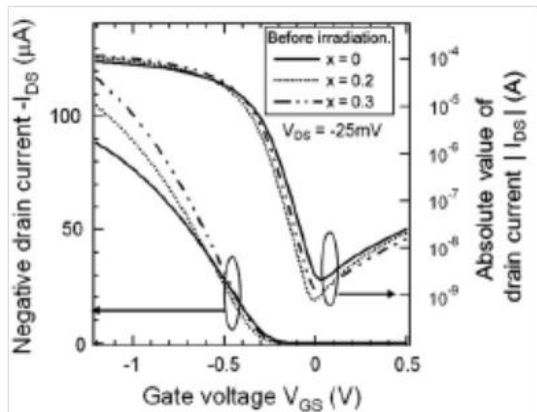


図2 電子線照射前の試料の入力特性

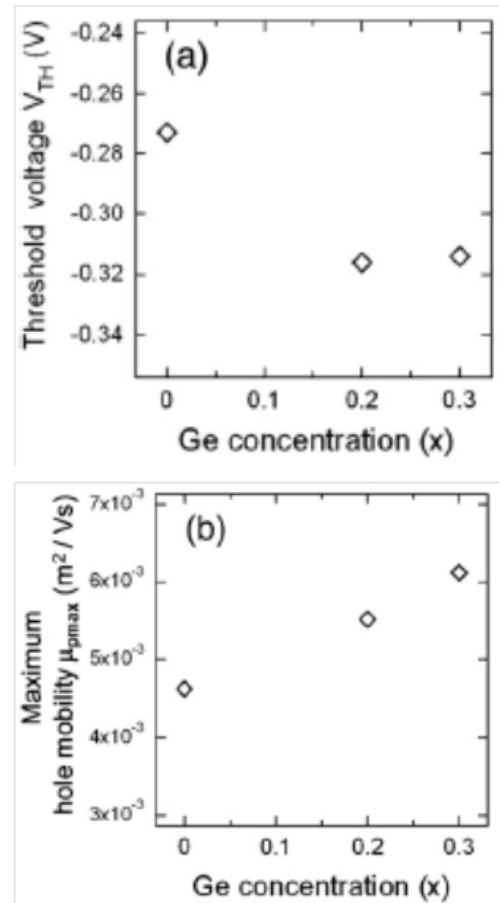


図3 Ge 量の違いによる(a) 閾値電圧および (b)移動度の変化

と基板の Si の間の格子定数の違いによる Si チャネルへの圧縮歪導入効果により向上したものと考えられる。

次に、電子線照射効果について議論する。図4は、電子線照射後の試料の入力特性である。

Ge 量は  $x=0.3$  である。サブスレッショールド領域のドレイン電流は電子線照射によりさらに負方向にシフトした。また、ドレイン電流の傾斜は緩やかになった。一般に、照射により MOSFET のゲート酸化膜はイオン化による電子-正孔対が生じ、また、チャネルには照射導入欠陥が発生し、これらが電気特性に影響を与えられている。上記を踏まえて、電子線照射によるドレイン電流の負電圧側へのシフトについて議論する。電子線照

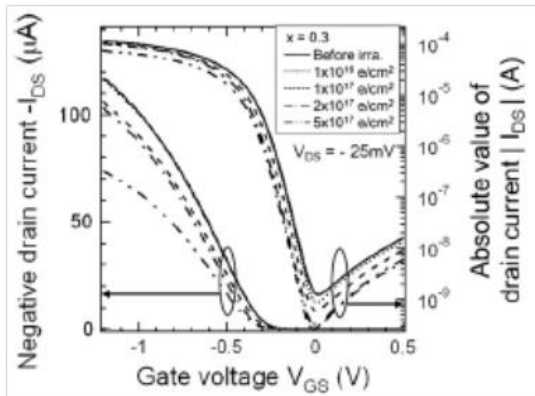


図4 電子線照射後の試料の入力特性

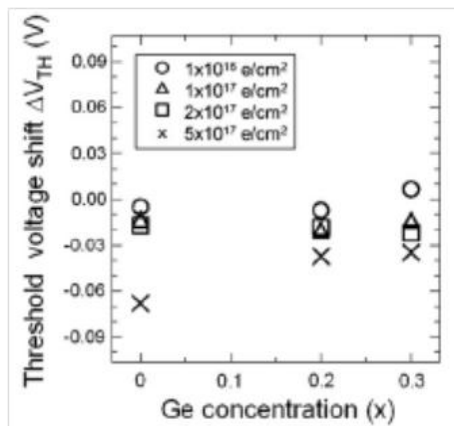


図5 電子線照射 MOSFET の Ge 量に対する  
閾値電圧のシフト量

射による閾値電圧のシフト量( $\Delta V_T$ )を Ge 量の関数として図 5 に示す。照射により閾値は、負電圧側にシフトした。酸化膜中の電荷蓄積が一因として考えられるが、本素子の絶縁膜厚が  $< 1.5 \text{ nm}$  と薄く蓄積量は少ないと予想される。従って、閾値シフトはチャンネルに導入された結晶欠陥に由来すると考えられる。照射によるドレイン電流の減少量を、照射前後の電流量の比 (Damage factor,  $D_F$ ) として評価した。このとき、閾値電圧変動によるドレイン電流変化の影響を考慮して、 $V_G - V_T = -0.8 \text{ V}$  となるドレイン電圧を用いた。このときのゲート電圧値は素子が強反転状態となっている。図 6 に、 $D_F$  の Ge 量依存性を示す。電子線照射量が  $2 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$  以下では、Ge 量に

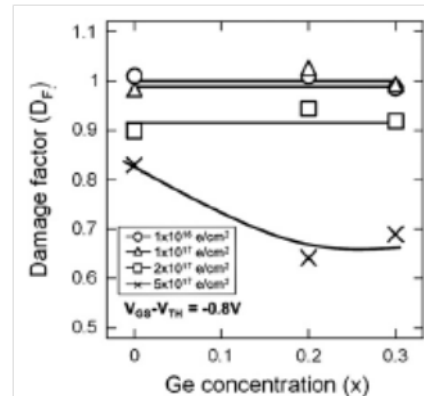


図6 Damage factor の Ge 量依存性

対する  $D_F$  はほぼ一定で、Ge 導入の効果が保持されている。照射量増大による  $D_F$  の減少は、Si チャンネル中に導入された結晶欠陥によるコンダクタンス低下が原因である。しかし、 $5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$  照射時の  $D_F$  は、Ge 量の増加に伴って減少している。Si チャンネルへの欠陥導入量は、ソースおよびドレインに導入された Ge 量に寄らず同じと予想される。従って、Ge 量による  $D_F$  減少量の違いは、別の要因を検討する必要がある。

$D_F$  減少の要因の一つに、Si チャンネルに導入された圧縮歪の緩和が挙げられる。照射によるソース・ドレイン領域の劣化は、SiGe/Si 界面の歪状態を変化させ、Si チャンネルの圧縮歪を緩和させると考えられる。Si チャンネルの歪量は、チャンネル移動度と直接関連するため、移

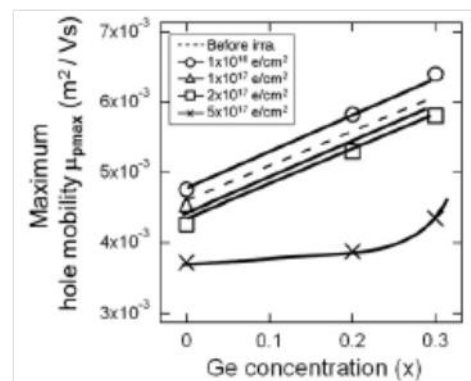


図7 移動度の Ge 量依存性

動度を調査することが効果的と考えられる。そこで、入力特性よりチャネル移動度を算出し、図 7 にまとめた。未照射時の移動度は、Ge 量に対して線形に増加しており、Ge による歪が導入されていることが分かる。電子線を照射した場合、 $2 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$  照射までは移動度はほとんど変化していない。つまり、歪導入効果が保持されていると考えられる。しかし、 $5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$  照射後は、Ge 導入素子の移動度が著しく減少している。このことから、圧縮歪による移動度向上効果が失われていることが分かる。

#### 4. 今後の方針

現在、MOSFET の素子構造はさらに高度化している。たとえば、n チャネル MOSFET への歪導入方法としてソース・ドレインへの C 添加が試みられており、さらに、ゲートで立体的にチャネルを形成させる fin 構造の検討などが挙げられる。今後は、これらの素子に対する照射効果について調査を進める。

#### 参考文献

- (1) C. Claeys, E. Simoen, Radiation effects in advanced semiconductor materials and devices, Springer Verlag, New York, 2002.
- (2) M. Kodera, T. Iguchi, N. Tsuchiya, M. Tamura, S. Kakimura, N. Naka, S. Kashiwagi, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 256 (2008).
- (3) C. Claeys, E. Simoen, S. Put, G. Giusi, F. Crupi, Solid-State Electron., 52, 1115 (2008).

#### 成果の公表

1. H. Ohyama, K. Takakura, J. Rafi, E. Simoen, J. Vanhellemont, Comparison of electron irradiation effects on diodes fabricated on

silicon and on germanium doped silicon substrates, Physica B, Vol.404, pp.4671-4673 (2010).

2. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, Device performance of Ge p-MOSFETs at liquid nitrogen temperature, Thin Solid Films, Vol. 518, pp. 2513-2516 (2010).
3. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, G. Eneman, E. Simoen, C. Claeys, Effects of electron irradiation on SiGe devices, Thin Solid Films, Vol. 518, pp. 2517-2520 (2010).
4. H. Ohyama, K. Takakura, K. Yoshino, T. Nakashima, E. Simoen, C. Claeys, Degradation of GaN LEDs by electron irradiation, Materials and Engineering B, Vol. 173, pp. 57-60 (2010).
5. H. Ohyama, K. Sakamoto, H. Sukisaki, K. Takakura, M. Sakamoto, K. Matsuo, I. Tsunoda, K. Kato, T. Nakashima, E. Simoen, B. De Jaeger, C. Claeys, Damages of Ge devices by 2-MeV electrons and their recovery, Microelectronic Engineering, vol.88, pp.480-483 (2011).
6. H. Ohyama, Y. Naka, K. Takakura, I. Tsunoda, M. B. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, Evaluation of electron irradiated embedded SiGe source/drain diodes by Raman spectroscopy, Microelectronic Engineering, vol.88, pp.484-487 (2011).
7. T. Nakashima, T. Idemoto, I. Tsunoda, K. Takakura, M. Yoneoka, H. Ohyama, K. Yoshino, M. B. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, Radiation damage of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  S/D p-type metal oxide semiconductor field effect

- transistor with different Ge concentrations, *Thin Solid Films*, vol.520, pp.3337-3340 (2012).
8. Y. Hirose, M. Warasawa, I. Tsunoda, K. Takakura, M. Sugiyama, Effects of Proton Irradiation on Optical and Electrical Properties of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p.111802 (2012).
  9. I. Tsunoda, T. Nakashima, Y. Naka, T. Idemoto, M. Yoneoka, K. Takakura, K. Yoshino, M. B. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, H. Ohyama, Local compressive stress generation in electron irradiated boron-doped Si<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub>/Si devices, *Phys. Status Solidi C*, vol.9, pp.2058-2061 (2012).
  10. J.M. Rafi, F. Campabadal, H. Ohyama, K. Takakura, I. Tsunoda, M. Zabala, O. Beldarrain, M.B. González, H. García, H. Castán, A. Gómez, S. Dueñas, 2 MeV electron irradiation effects on the electrical characteristics of metal–oxide–silicon capacitors with atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> and nanolaminated dielectrics, *Solid-State Electronics*, vol.79, pp.65-74 (2013).
  11. H. Garcia, H. Castan, S. Duenas, L. Bailon, F. Campabadal, J.M. Rafi, M. Zabala, O. Beldarrain, H. Ohyama, K. Takakura, I. Tsunoda, 2 MeV electron irradiation effects on bulk and interface of atomic layer deposited high-k gate dielectrics on silicon, *Thin Solid Films*, vol.534, pp.482-487 (2013).

### 3. C60+イオンによる炭素等電子トラップ形成と鉄シリサイド発光特性の改善

原子力機構施設利用共同研究  
平成 24 年度研究成果報告書

$C_{60}^{+}$ イオンによる炭素等電子トラップ  
形成と鉄シリサイド発光特性の改善

国立大学法人

九州工業大学大学院

教授 前田 佳均

(元 京都大学大学院エネルギー科学研究科)

平成 27 年 5 月 27 日

## 1. 研究の目的と意義

斜方晶構造の鉄シリサイド ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) の赤外発光のその増強メカニズムのこれまでの研究の蓄積から、鉄シリサイドナノ結晶内部での励起子の閉じ込め効果は励起子の運動を制限し、フォノンカップリング効率のよいナノ結晶での間接励起子発光による増強が起こることをつきとめたが、室温励起子発光はまだ実現していない。これは  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の静誘電率が大きく、励起子束縛エネルギーが小さいためである。本研究の目的は、シリコンより電気陰性度の大きな炭素原子を鉄シリサイド格子に導入して等電子トラップによる励起子の束縛エネルギーの増大を通じて、室温励起子発光の可能性を検証することである。

本研究の意義は、従来の等電子トラップを発光の原理にする半導体とはバンド構造が大きく異なる  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> での励起子の等電子トラップ形成と束縛励起子発光などまったく未知で、物理的に非常に興味深い課題を含んでいる。また、シリコンとの炭素置換型等電子トラップ導入が  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の室温励起子発光を可能にするならば、発光がよく確認されていないシリサイド半導体群 Mg<sub>2</sub>Si, Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, など光通信波長 1.5  $\mu$ m 帯域の光源が新たに誕生し、その持続可能な材料工学の視点からの意義は非常に大きいと思われる。また炭素クラスタイオンビームの半導体工学への新たな応用を切り開く意義がある。

## 2. 研究成果の概要

平成 23～24 年度にかけて、等電子トラップ元素：炭素の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶への精密な導入のために、C<sub>60</sub><sup>+</sup>イオン注入条件の検討と等電子トラップ効果による発光増強機構の検討とを行った。得られた結果を以下に箇条書きで示す。

- (1) イオンビーム合成した既存の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶 (ナノドット) への単一炭素原子導入条件を満足するため、ナノドット半径 6～8 nm 試料を作製した。
- (2) 60, 200keV で注入量：5e11～5e13 の C<sub>60</sub><sup>+</sup>イオンを注入した。炭素分布やそのイオン損傷は RBS と SIMRA コードによって推定した。
- (3) フォトルミネッセンス測定から、60keV で注入量：1e13cm<sup>-2</sup> で 220% の発光強度の増大が起こることを見出した。
- (4) 200keV や注入量をさらに増加させた場合は、注入損傷が増大し、発光強度は著しく減少した。
- (5) 炭素の注入損傷に由来した非発光中心と炭素のイオン化による束縛励起子効果による発光増強が競合関係であることを見出した。

- (6) 最適な炭素注入条件で励起子の束縛エネルギーが 2 meV 増加していることを見出した。これは等電子トラップ効果であると思われる。ただし、ナノ結晶内部での並進運動閉じ込めによる束縛エネルギー 8 meV と合わせても全体の励起子の束縛エネルギーは 10 meV 程度であるために、室温励起子発光には可能性は開けたものの、まだ不十分である。欠陥による空間ポテンシャルの乱れなど高次の影響の検討が必要であることが感じられる結果となった。
- (7) フォトルミネッセンス時間分解測定を行い、炭素注入前後で発光時定数は大きな変化はみられなかった。これは励起子の構造に大きな変化がないことが理由であると考えられる。
- (8) ナノ結晶の局所構造への炭素注入による影響をラマンおよび遠赤外分光によって調べた。主なフォノンの状態はナノ結晶のものと大きな変化が見られず、炭素注入による局所構造の変化はないと判断できる。原子サイズが小さいので格子侵入位置に炭素原子が配置している可能性が高い。
- (9) SEM 観察によるナノ結晶のサイズ分布計測では平均サイズがすこし減少しているが、発光特性に大きな影響を与えるものではない。したがって、炭素注入は構造への影響は小さいと判断した。

以上の研究結果から、本研究の目標である炭素 ( $C_{60}^+$ ) 注入による等電子トラップ形成の確認とそれによる  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の低温での発光増強に成功した。しかしながら、励起子束縛エネルギーの増加は室温励起子発光には不十分であることが判明した。これはイオン注入による欠陥などがもたらす空間ポテンシャルの影響によって励起子の散乱（高次過程）が影響している可能性がある。

### 3. 学会発表および論文

- 1) 西村ら：2011 年秋季応用物理学会 1 p W 9 「 $C_{60}$  イオン注入した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の発光増強」山形大学, 2011.
- 2) T. Nakajima et al: "Ion Beam Synthesis of Carbon Doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Nanocrystals Embedded in Si and Their Photoluminescence Enhancement", The 15<sup>th</sup> International Conference of Thin films (ICTF15), Kyoto, Nov. 15. (2011).
- 3) 中島ら：2012 年春応用物理学会 16 p - E 1 - 3 「 $C_{60}$  イオン注入した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の発光挙動：結晶組織依存性」早稲田大学, 2012
- 4) Y. Maeda, T. Nakajima, K. Nishimura et al.: "Ion Beam Synthesis of Carbon Doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Nanocrystals Embedded in Si and Their Photoluminescence Enhancement" E-MRS Spring Meeting, Strasbourg,

France, May 24, (2012)

- 5) Y. Maeda et al.: "Photoluminescence properties of carbon-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals"

Phys. Status Solidi C 9, No. 10–11, 1884–1887 (2012)

その他

中島孝仁：2011 年度京都大学大学院エネルギー科学研究科修士学位論文「炭素注入による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の発光増強の研究」指導教員：前田佳均

## 研究発表の添付



# Photoluminescence properties of carbon-doped $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals

Yoshihito Maeda<sup>\*1</sup>, Kentaro Nishimura<sup>1</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>, Bui Matsukura<sup>1</sup>, Kazumasa Narumi<sup>2</sup>, and Seiji Sakai<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Energy Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

<sup>2</sup> Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

Received 20 April 2012, revised 3 May 2012, accepted 4 May 2012

Published online 24 August 2012

**Keywords** iron silicide, infrared photoluminescence, nanocrystal, bound exciton

\* Corresponding author: e-mail [maeda@energy.kyoto-u.ac.jp](mailto:maeda@energy.kyoto-u.ac.jp), Phone: +81 (0)75 753 4722, Fax: +81 (0)75 753 4722

We report enhancement of intrinsic photoluminescence (PL) from  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals by doping carbon. In the appropriate dose of C<sub>60</sub><sup>+</sup> ion implantation into the average nanocrystal size of 14 nm, the PL intensity was enhanced by 260% and increase of the exciton binding energy of 1.8 meV in comparison with that of the non-doped nanocrystal. Furthermore, we found that there was a clear

correlation between the PL enhancement and increase of the exciton binding energy. This important result suggests that carbon atoms doped in the silicide lattice may play as an isoelectronic trap and probably form bound excitons with stable states as predicted theoretically. We found a new mechanism of the PL enhancement for  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals.

© 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

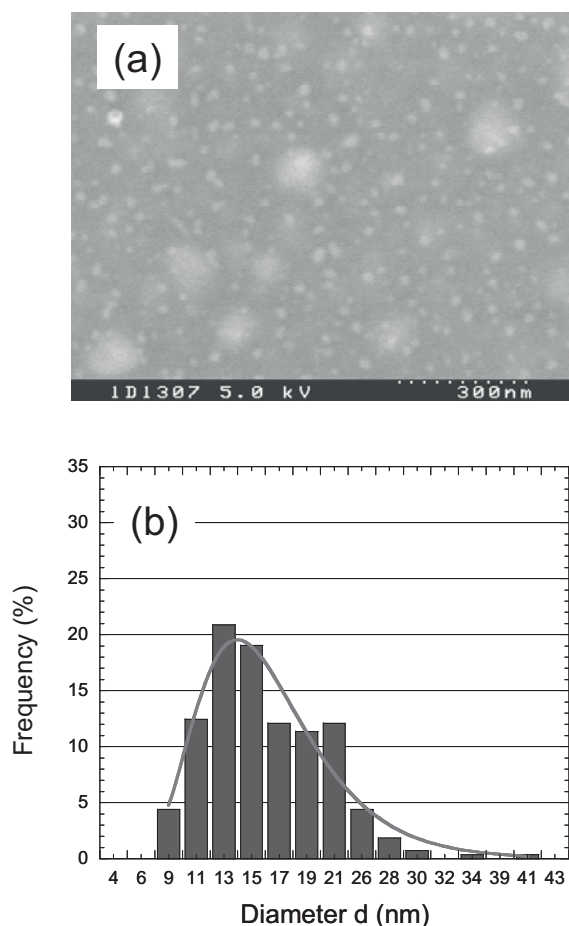
**1 Introduction** Semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with an orthorhombic structure has been noteworthy about an infrared (IR) light emitting material at telecommunication wavelengths [1, 2], light absorbing layers at IR part in the solar spectrum [3], antireflection coatings [4] and photonic crystals [5–7]. Some studies for application of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> to light emitters such as LEDs [2, 8] have been performed, however, present light emitting efficiency was not sufficient and it should be improved by finding physical mechanism of enhancement. The intrinsic light (A band) emission process in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> has been reported to be related to optical transition at an indirect bandgap between the Y point at the valence band and the minimum point on the  $\Lambda$  lines along the conduction band, and to be related also to optical phonon emission [1, 9, 10].

The enhancement of A band emission was found in the nanocrystals produced by ion-beam synthesis (IBS) [5, 9, 11]. The IBS using mass separated ions can realize high purity synthesis of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> to prevent optical effects from some transition metal impurities. The absorption spectrum measured at the indirect bandgap revealed the presence of the exciton absorption [12]. The indirect bandgap energy corresponded to the PL peak energy (0.803–0.805 eV at 8 K) observed in the impurity free IBS  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. It means that exciton states at the bandgap probably dominate the intrinsic light emission process. The exciton binding energy  $E_{\text{ex}}$  in

the bulk crystal is 3.1 meV, which is a very small energy because of a large static dielectric constant of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [9]. In cases of nanocrystals with the size close to the effective Bohr radius, we can expect increase of the exciton binding energy because of exciton confinement effects. In fact, we observed  $E_{\text{ex}} \sim 9$  meV in the nanocrystal with the average diameter of 14 nm and enhancement of PL intensity corresponding to increase of the binding energy. Other way to increase of the exciton binding energy may be to introduce bound states into the nanocrystal where excitons are confined. It has been theoretically predicted that carbon in  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> may form isoelectronic traps (IET) because of a large difference in electronegativity between carbon and silicon atoms [13]. If the IET can be realized, we can expect that electrons of excitons can be bounded near the IETs and the effective Bohr radius decreases so that the binding energy increases.

In this study, we systematically investigated PL properties of non-doped and carbon-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> in order to find a new mechanism of emission enhancement predicted from the bound exciton due to the IETs by carbon doping.

**2 Experiments** The  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals precipitated in a Si crystal matrix were prepared by ion-beam synthesis (IBS) containing two processes of <sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> ion implantation (the energy of 200 keV, the dose of 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>)



**Figure 1** (a) SEM image of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals (bright part in the image) precipitated in a Si crystalline matrix (dark part) after annealing at 800 °C for 2 h and (b) the size distribution. The average size was 14 nm in the logarithm Gaussian distribution.

and post-annealing at 800 °C [11]. Carbon doping was performed by implantation using  $C_{60}^+$  cluster ions at 60 keV in order to realize effective doping at the shallow layer of the sample where the nanocrystals precipitated. In this study, amount of carbon doped in the sample was not analyzed, so that the  $C_{60}^+$  ion dose was employed as an operation parameter of carbon doping. The depth profiles of implanted Fe atoms and implantation damage were measured by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). The nanocrystals at the shallow layer were observed with a scanning electron microscope (SEM).

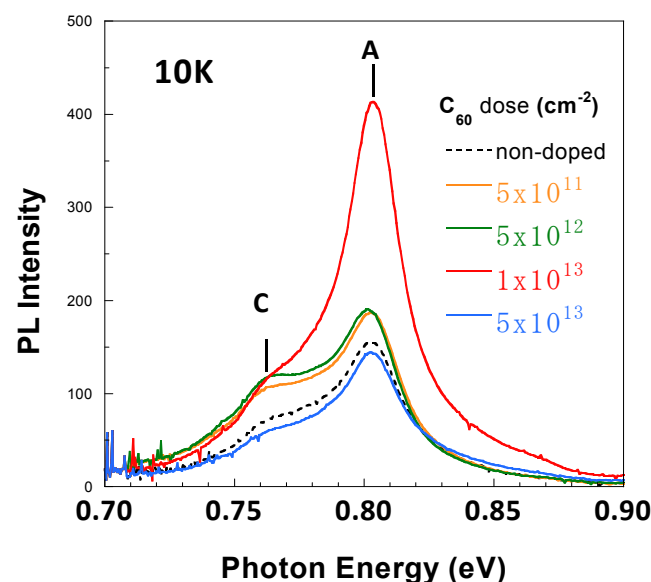
Photoluminescence (PL) was excited with an Ar<sup>+</sup> ion laser at 514.5 nm and the PL spectrum was measured with a monochromator (the focal length of 32 cm, Jobin-Yvon HR320) and a liquid N<sub>2</sub> cooled Ge pin photodiode (Edinburgh Instrument). The samples were cooled at 10 K in a He cryostat. The PL spectra were calibrated by using photosensitivity of the Ge detector.

### 3 Results and discussion

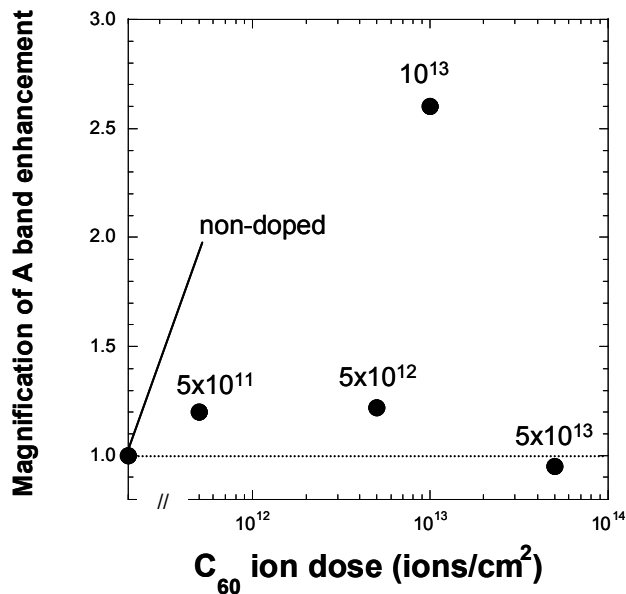
Figure 1(a) shows a SEM image of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals precipitated in a Si crystalline matrix (dark part) and Fig. 1(b) shows the size distribution obtained from the image. The size distribution can be fitted by the logarithm Gaussian distribution. The average size obtained from the fitting was 14 nm, which was a typical size of nanocrystals precipitated in the anneal condition at 800 °C for 2 h after  $^{56}\text{Fe}^+$  ion implantation into Si(001) substrates. The density of the nanocrystal at the area surface was calculated to be  $3.72 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

Figure 2 shows change of PL spectra for carbon-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals when the dose of  $C_{60}^+$  ions was increased from  $5 \times 10^{11}$  to  $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ . As shown in the figure, the PL spectrum can be decomposed into two main emissions being the A and C band emissions. The PL spectra were measured at 10 K. The A band emission is intrinsic and originated to indirect dissociation of excitons [9], while the C band may be related to transitions between the conduction band and acceptor levels due to Si deficiency [14, 15].

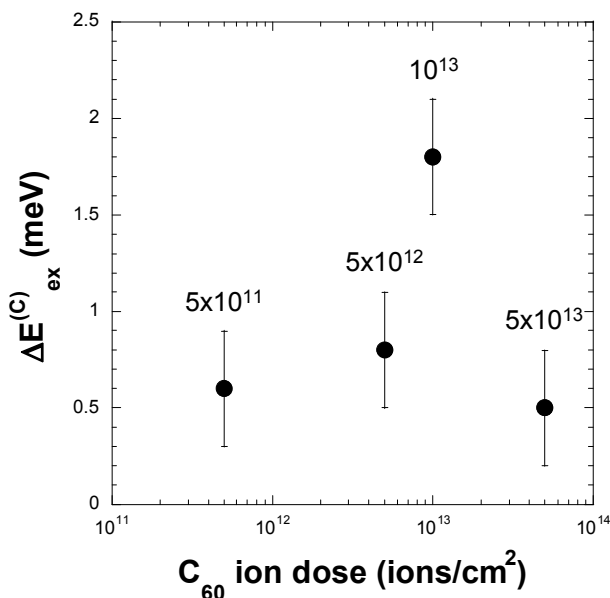
In comparison with the non-doped sample, we observed enhancement of PL intensity for both the A and C band emissions in the dose less than  $10^{13} \text{ ions/cm}^2$ , and found that the A band intensity was pronouncedly enhanced by 260% in the doping of  $10^{13} \text{ ions/cm}^2$ , while the intensity was decreased with increasing the dose above  $10^{13} \text{ ions/cm}^2$ . The behaviour of the C band intensity with the dose was the same to that of the A band one.



**Figure 2** Photoluminescence spectra of non-doped and C-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals. The symbols A and C denote emissions from the A band at 0.80 eV and the C band at 0.76 eV, respectively. The amount of carbon doped into the sample was expressed by the dose of  $C_{60}$  implanted into  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.



**Figure 3** Magnification of enhancement of the A band intensity as a function of  $C_{60}^+$  ion dose.

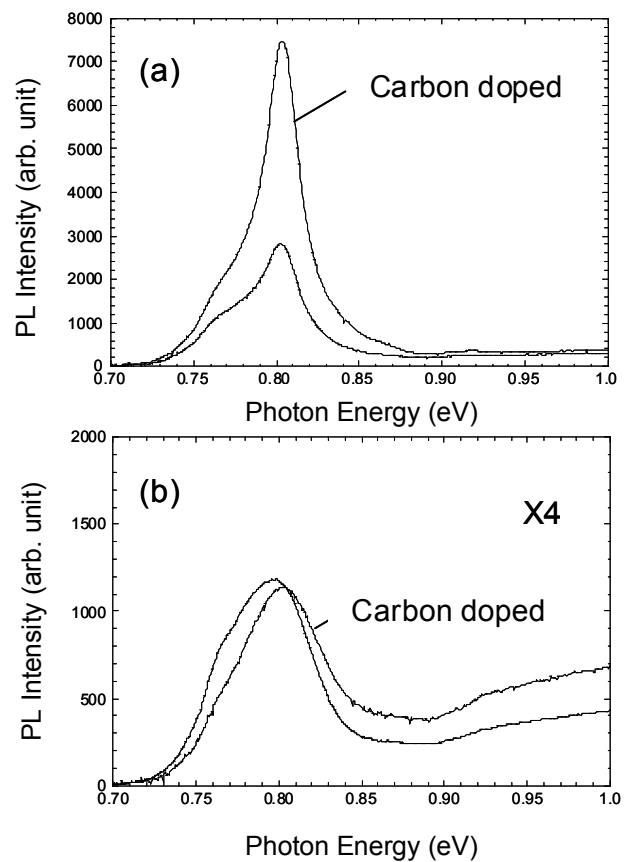


**Figure 4** Changes of binding energy of excitons ( $\Delta E^{(C)}_{ex}$ ) of carbon doped samples from that of non-doped one as a function of  $C_{60}^+$  ion dose.

Figure 3 shows magnification of enhancement of the A band intensity in comparison with the PL intensity of non-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystal as a function of  $C_{60}^+$  ion dose. It was found clearly that carbon doping was effective to enhancement of the A band emission. However, high dose case of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  induced decrease of the PL inten-

sity. RBS revealed that implantation damage at the shallow layer specially increased at this ion dose. We can speculate that such a surface damage can play as non-radiative recombination centers or thermalization traps of excitons which lead decrease of the PL intensity. Therefore, carbon doping effect on the PL may be lost by the implantation damage.

Next, we measured the exciton binding energy ( $E_{ex}$ ) as a function of the dose in order to confirm the bound state of excitons. The exciton binding energy in carbon-doped samples ( $E^{(C)}_{ex}$ ) can be calculated from a red shift of the A band peak energy. In comparison with the  $E_{ex}$  for the non-doped sample, the energy change ( $\Delta E^{(C)}_{ex}$ ) with doping carbon can be evaluated as shown in Fig. 4. It was found that carbon doping below the dose  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  of  $C_{60}^+$  ions contributed to increase of the binding energy. The maximum increase of 1.8 meV was observed at the dose corresponding to the maximum enhancement of the PL intensity. This result implies that there is a strong correlation between the magnification of A band enhancement in Fig. 3 and the change of binding energy in Fig. 4 and that the PL enhancement observed may come from the presence of bound exciton with a large binding energy.



**Figure 5** (a) PL spectra of non-doped and carbon doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystal and (b) those of polycrystalline film.

We investigated a difference in the effect of carbon doping into  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with different crystal morphology to the enhancement. Figure 5 shows (a) the PL spectra for the nanocrystal and (b) those of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> polycrystalline films in both non-doped and carbon doped cases.

The shape of PL spectrum for the polycrystalline film was different from that for the nanocrystal, and the intensity was smaller than that for the nanocrystal. It is because in the polycrystalline film some defect related light emissions dominate the PL property, and for such extrinsic emissions contribution of the intrinsic A band emission to the PL property decreases. We observed no effect of carbon doping into the polycrystalline film on the PL intensity. This result suggests that carbon doping may contribute strongly to the intrinsic A band emission relating to the exciton process and not to such a extrinsic emission process.

**4 Conclusions** We have systematically investigated the photoluminescence behaviours of carbon-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystal and found pronounced enhancement of the PL intensity in the carbon-doped nanocrystal with the most appropriate dose ( $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> as a C<sub>60</sub><sup>+</sup> ion dose in the present study). The exciton binding energy increased systematically with increasing the doped carbon except for the case of high dose implantation. It has been confirmed that there is a strong correlation between increase of binding energy of excitons and enhancement of the PL intensity.

From experimental results, it can be speculated that such an increase of the binding energy observed in carbon-doped sample has its origin in bound exciton states due to isoelectronic traps (IET) by carbon atoms doped into  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals. However, further studies are needed in order to confirm the real contribution of the IET to influence on the exciton states and enhancement of related intrinsic light emission.

**Acknowledgements** This work was supported by Inter-University Laboratory for the Common Use of Nuclear Facilities between The University of Tokyo and Japan Atomic Energy Agency (JAEA) (subject No.12011).

## References

- [1] H. Lange, Phys. Status Solidi B **201**, 3 (1997).
- [2] Y. Maeda, Y. Terai, K. Homewood, K. Takarabe, Y. Yamaguchi, M. Suzuki, T. Sadoh, and Y. Nakamura, Thin Solid Films **519**, 8433–8538 (2011), special issue, selected papers from APAC-SILICIDE, 2010.
- [3] Y. Gao, H. Liu, Y. Lin, and G. Shao, Thin Solid Films **519**, 8490 (2011).
- [4] M. Suzuki, A. Takada, T. Yamada, T. Hayasaka, K. Sasaki, E. Takahashi, and S. Kumagai, Thin Solid Films **519**, 8485 (2011).
- [5] Y. Maeda, Thin Solid Films **515**, 8118 (2007).
- [6] A. Imai, S. Kunimatsu, K. Akiyama, Y. Terai, and Y. Maeda, Thin Solid Films **515**, 8162 (2007).
- [7] Y. Maeda, Phys. Procedia **11**, 79 (2011).
- [8] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 1013 (2000).
- [9] Y. Maeda, Appl. Surf. Sci. **254**, 6242 (2008).
- [10] Y. Maeda, T. Nakajima, B. Matsukura, T. Ikeda, and Y. Hiraiwa, Phys. Procedia **11**, 167 (2011).
- [11] Y. Maeda, Y. Terai, M. Itakura, and N. Kuwano, Thin Solid Films **461**, 160 (2004).
- [12] H. Uono, I. Kikuma, T. Okuno, Y. Masumoto, and H. Tajima, Appl. Phys. Lett. **85**, 1937 (2004).
- [13] S. Kondo, M. Hasaka, and T. Morimura, Phys. Procedia **11**, 142 (2011).
- [14] R. Lang, L. Amaral, and E. A. Meneses, J. Appl. Phys. **107**, 103508 (2010).
- [15] T. Nakajima, T. Ichikawa, B. Matsukura, and Y. Maeda, Phys. Procedia **23**, 25 (2012).

1p-W-9

**C<sub>60</sub> イオン注入した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の発光増強**Photoluminescence enhancement of C<sub>60</sub> ion implanted  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals京大院エネルギー科学<sup>1</sup>, 原子力機構<sup>2</sup> ○西村健太郎<sup>1</sup>, 中島孝仁<sup>1</sup>, 松倉武偉<sup>1</sup>,鳴海一雅<sup>2</sup>, 前田佳均<sup>1</sup>Kyoto Univ.<sup>1</sup>, JAEA<sup>2</sup> ○K. Nishimura<sup>1</sup>, T. Nakajima<sup>1</sup>, B. Matsukura<sup>1</sup>, K. Narumi<sup>2</sup>, Y. Maeda<sup>1</sup>

E-mail: maeda@energy.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の発光には固有の A バンド: 0.803 eV, サイドバンド B: ~0.84 eV, C: ~0.77 eV が存在する[1]. これまで, 発光増強にはアルミニウム添加[2]の有効性が見出されているが, その他の有効な元素は見つかっていない. Kondo[3]は, 電気陰性度の大きな炭素が  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 格子中に発光効率に影響を与える等電子トラップを形成することを示唆した. そこで, 本研究では, C<sub>60</sub> イオンの表層注入によって  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶へ炭素ドーピング, 発光特性の変化を検討した.

【実験方法】 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶[1]への C<sub>60</sub> イオン注入は, エネルギー: 60 keV, ドーズ:  $5 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{13}$  C<sub>60</sub><sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>で行った. 試料のフォトルミネッセンス(PL)は, 514.5 nm の Ar<sup>+</sup>イオンレーザ(平均 18 mW)で励起して, 分光器(JY HR320)と窒素冷却 Ge:pin 検出器(Edinburgh Instrument)で測定した.

【結果】Fig.1 の左図に PL スペクトル(@10 K)を示す. PL スペクトルの A と C バンドは, C<sub>60</sub> ドーズ量によっていずれも独立に強度が変化した. 右図に無添加の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の PL 強度で規格化した A と C バンド強度の C<sub>60</sub> ドーズ量依存性を示す. ドーズ量:  $5 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  C<sub>60</sub><sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> の範囲でいずれのバンドも増強され, とくに A バンドは  $1 \times 10^{13}$  C<sub>60</sub><sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> で無添加試料の 2.6 倍に及ぶ顕著な増強が観察された. A バンドの起源が間接励起子の再結合発光[1]であることを考えると, この A バンド発光の顕著な増強は炭素による励起子の等電子トラップによる効果である可能性が大きいと思われる.

謝 辞: 本研究は京大院工原子力専攻「平成 23 年度 原子力機構施設利用共同研究」の助成を受けて行われた.

参考文献 [1] Y. Maeda: Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6242. [2] Y. Terai and Y. Maeda: APL 84 (2004) 903. [3] S. Kondo: Phys. Proc. 11 (2011) 142.

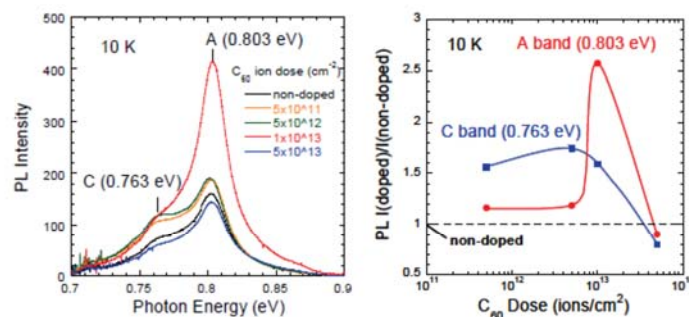


Fig.1 Photoluminescence spectra with the A and C bands emissions at 10 K (left) and the intensities of the A and C bands normalized by those of the non-doped sample as a function of the 60 keV-C<sub>60</sub> ion dose (right).

第72回応用物理学会学術講演会  
(山形大学 2011年9月1日)

1p-W-9

**C<sub>60</sub>イオン注入したβ-FeSi<sub>2</sub>ナノ結晶の発光増強**

Photoluminescence enhancement of C<sub>60</sub> ion implanted β-FeSi<sub>2</sub> nanocrystals

○西村 健太郎<sup>1</sup>, 中島 孝仁<sup>1</sup>, 松倉 武偉<sup>1</sup>, 鳴海 一雅<sup>2</sup>, 前田 佳均<sup>1</sup>

1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
2. 日本原子力研究開発機構

謝辞: 本研究は東京大学大学院工学系研究科原子力専攻(開放研) 原子力機構施設利用共同研究課題として実施されました。

**β-FeSi<sub>2</sub>結晶の発光**

・Aバンド(固有発光)  
間接励起子発光  
@0.803-0.805eV  
(フォノン放出: 31meV)

・Cバンド  
伝導帯-アクセプタ遷移  
@~0.773eV

・Bバンド: 不明

結晶形態, 励起子の束縛エネルギー E<sub>ex</sub>と発光強度

| 結晶形態             | E <sub>ex</sub> (meV) | 増強効果         | 発光強度  |
|------------------|-----------------------|--------------|-------|
| バルク結晶            | ~3                    | なし           | 非常に弱い |
| ナノ結晶<br>(R=15nm) | >10                   | 励起子の重心閉じ込め効果 | 強い    |

**励起子の重心閉じ込め効果  
(弱い閉じ込め理論)**

$R > a_B^* = 7.9 \text{ nm}$

ナノ結晶の束縛エネルギー-E<sub>ex</sub>(R)

$$E_{ex}(R) = E_{ex}^{(b)} + \frac{\hbar^2}{2M} \left[ \frac{\pi^2}{R - \eta(\sigma)a_B^*} \right]^2$$

$$\eta(\sigma) \approx 1, \quad \sigma = m_h^*/m_v^*$$

$$M = m_h^*(L) + m_v^*(Y) = 1.25$$

バルク結晶の束縛エネルギー-E<sub>ex</sub><sup>(b)</sup>

$$E_{ex}^{(b)} = \frac{\mu}{m_0 \varepsilon^2} \times 13.68 (\text{eV}) = 3.1 \text{ meV}$$

$$a_B^* = 0.53 \times \varepsilon \frac{m_0}{\mu} = 7.9 \text{ nm}$$

$$\varepsilon = \varepsilon(0) = 29.9, \quad \mu = 0.2m_0$$

データの出自: V.E. Borisenko ed., Semiconducting Silicides, Springer Verlag.

**更なる発光増強を目指して**

炭素原子 Siと置換した炭素=等電子トラップ  
電気陰性度: 炭素>シリコン  
(S. Kondo et al.: Phys. Proc. 11 (2011) 142.)

炭素による束縛励起子形成  
⇒束縛エネルギーの増加  
⇒更なる発光増強が期待できる

束縛励起子に伴う発光特性の変化

| 発光特性                                  | 炭素量Cの増加                                                                 | 留意点                                                                                      |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| ピークエネルギー: E <sub>p</sub> <sup>A</sup> | E <sub>p</sub> <sup>A</sup> (C): 減少<br>(レッドシフト)                         | E <sub>p</sub> <sup>A</sup> (C) = E <sub>p</sub> <sup>A</sup> (0) - ΔE <sub>ex</sub> (C) |
| 束縛エネルギー: E <sub>ex</sub>              | 増大<br>ΔE <sub>ex</sub> (C) > 0                                          | ΔE <sub>ex</sub> (C) = E <sub>ex</sub> (C) - E <sub>ex</sub> (0)                         |
| 発光強度: I <sub>p</sub> <sup>A</sup>     | 増大<br>I <sub>p</sub> <sup>A</sup> (C) > I <sub>p</sub> <sup>A</sup> (0) | 非発光過程と競合しある炭素量で飽和                                                                        |

**本研究の目的**

β-FeSi<sub>2</sub>ナノ結晶への炭素ドーピングによる発光の増強の有無, およびその励起子の束縛状態をE<sub>p</sub><sup>A</sup>およびE<sub>ex</sub>の炭素ドーピング依存性から検討する。

**実験方法**

・試料の作製

1. ナノ結晶の作製  
56Fe<sup>+</sup>イオン注入, 基板: Si(100)  
200 keV, 1×10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>  
赤外線ランプアニール(RTA)  
800°C, 2時間, 真空中

2. 炭素ドーピング  
C<sub>60</sub>イオン注入  
60 keV- C<sub>60</sub>  
5×10<sup>11</sup> C<sub>60</sub> cm<sup>-2</sup>  
5×10<sup>12</sup>  
1×10<sup>13</sup>  
5×10<sup>13</sup>

・測定方法

1. フォトルミネッセンス(PL)測定  
励起: 514.5 nm Arイオンレーザ  
液体窒素冷却Ge pin検出器

2. 注入損傷の評価  
ラザフォード後方散乱分光法

**Aバンド発光強度の変化**

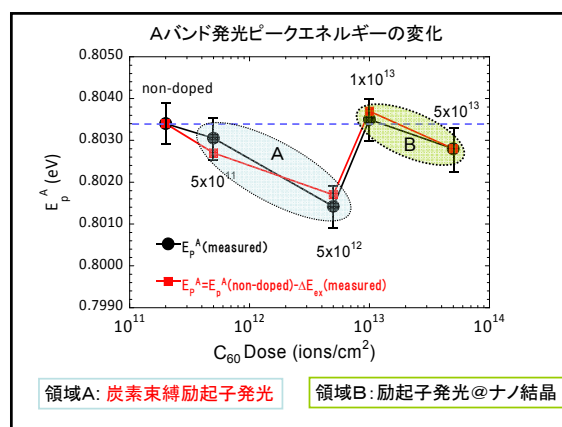
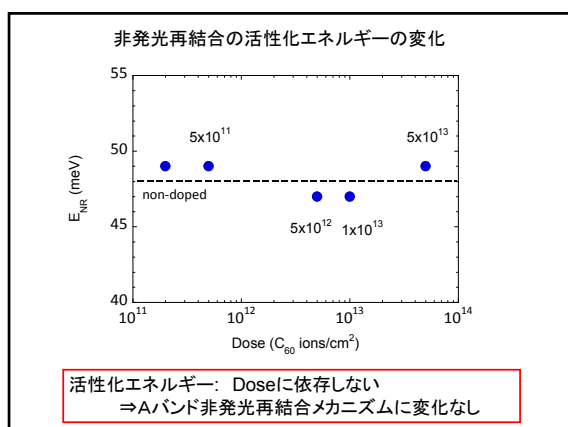
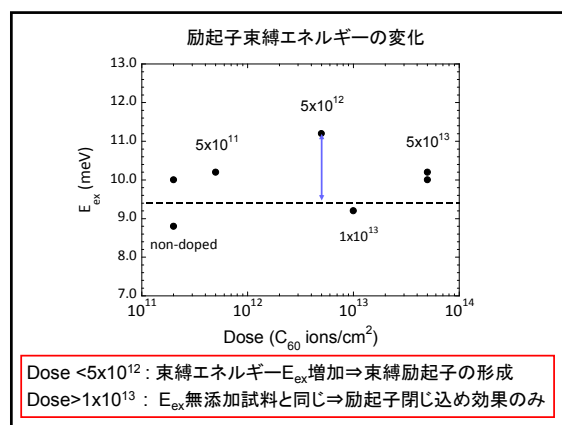
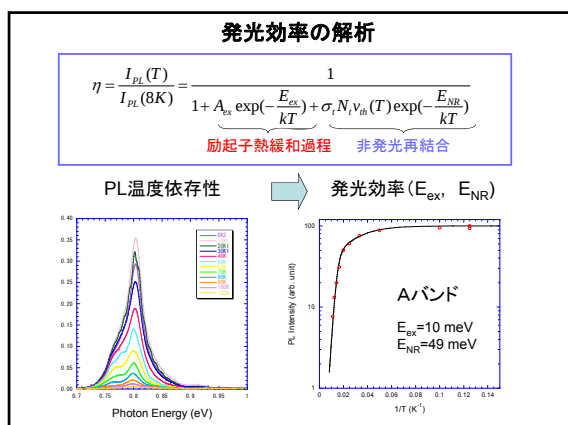
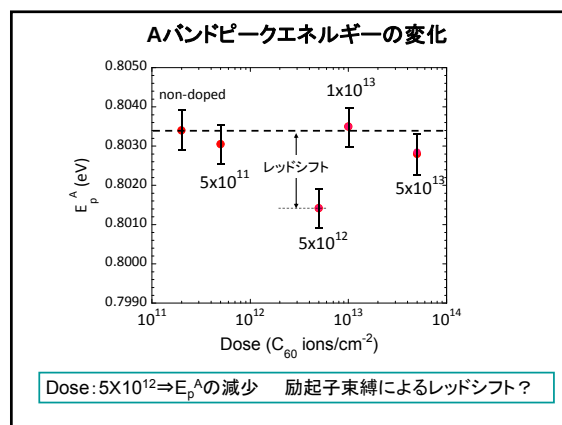
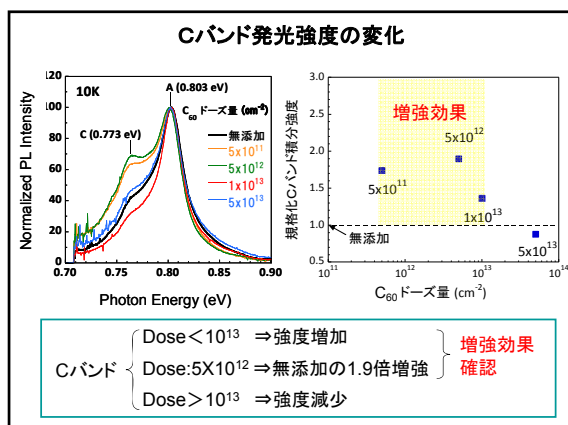
規格化Aバンド積分強度

増強効果

1×10<sup>13</sup>  
5×10<sup>11</sup>  
5×10<sup>12</sup>  
5×10<sup>13</sup>

ドーズ < 10<sup>13</sup> ⇒ 強度増加  
ドーズ: 10<sup>13</sup> ⇒ 無添加の2.6倍増強  
ドーズ > 10<sup>13</sup> ⇒ 強度減少

増強効果 確認



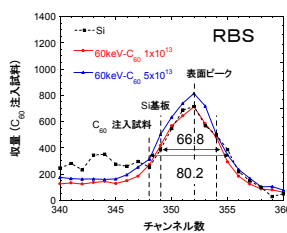
## 注入損傷による欠陥量の評価

100%非晶質化するドーズ:  $S_{\max}$ 

$$S_{\max} (\text{ions} / \text{cm}^2) = \frac{10^{21} (\text{keV} / \text{cm}^3)}{E_0 (\text{keV})} \times R_p (\text{nm}) \times 10^{-7} \quad E_0 : \text{注入エネルギー}$$

$$\text{欠陥密度} \quad N_{\text{vac}} (\text{cm}^{-3}) = \frac{1}{3} N_{\beta} (\text{cm}^{-3}) \times \frac{S_C}{S_{\max}} \quad N_{\beta} : \beta\text{-FeSi}_2 \text{原子密度}$$

$$S_C : \text{炭素のドーズ}$$



注入損傷の深さ

$$R_p = \frac{80.2 - 66.8}{2} = 6.7 \text{ nm}$$

$$N_{\text{vac}} (\text{cm}^{-3}) = 1.32 \times 10^9 S_C (\text{cm}^{-3})$$

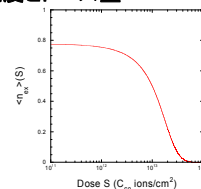
ドーズ量:  $S \propto$  注入欠陥:  $N_{\text{vac}} \propto$   
 励起子の非発光再結合中心の密度

## 考察: Aバンド強度とドーズ量

注入欠陥で熱消滅した残りの励起子

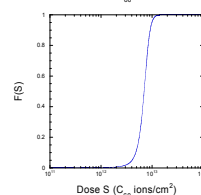
$$\langle n_{\text{ex}} \rangle (S) = \langle n_{\text{ex}} \rangle_0 f(S, S_V, \delta_V)$$

$$= \frac{\langle n_{\text{ex}} \rangle_0}{1 + \exp\left(-\frac{S - S_c}{\delta S_c}\right)}$$



炭素ドープによる発光増強率

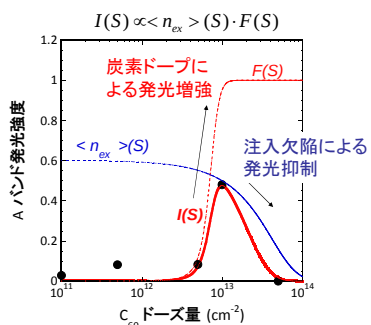
$$F(S)/F_0 = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{S - S_c}{\delta S_c}\right)}$$



発光強度のドーズ量依存性

$$I(S) \propto \langle n_{\text{ex}} \rangle (S) \cdot F(S)$$

## 考察: 発光強度のドーズ量依存性



Aバンド強度極大: 発光増強と抑制過程の競合

## 実験結果のまとめ

| 発光特性                     | 炭素量Cの増加に伴う変化                     | 実験結果                                                                            |
|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| ピークエネルギー: $E_p^A$        | $E_p^A(C)$ : 減少 (レッドシフト)         | 20meV @ $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のみ                                   |
| 束縛エネルギー: $E_{\text{ex}}$ | 増大 $\Delta E_{\text{ex}}(C) > 0$ | $\Delta E_{\text{ex}} = 18 \text{ meV}$ @ $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ のみ |
| 発光強度: $I_p^A$            | 増大 $I_p^A(C) > I_p^A(0)$         | 2.6倍 vs 無添加結晶 @ $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のみ                                    |

- 炭素ドープによる、励起子の束縛状態を確認した。
  - しかし、Aバンドの顕著な増強が起こるドーズ量では励起子の束縛状態は確認できなかった。
- ⇒ 炭素ドープによる新しい増強機構の可能性。

## 結論

- $\beta\text{-FeSi}_2$  ナノ結晶 (平均径: 30nm) への炭素ドープによる発光増強の有無、およびその励起子の束縛状態を炭素ドーズ量依存性から検討し、以下の結論を得た。
- ドーズ量:  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  以下でA, Cバンドの両方で増強効果を確認した。  
Aバンドでは無添加試料の2.6倍におよぶ増強を観察した。
- ピークエネルギーと励起子束縛エネルギーの変化に明らかな相関が  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  まで見られ、このドーズ範囲では炭素による束縛励起子発光が起こっている。
- Aバンドの顕著な増強は、束縛励起子の効果とは異なった、炭素ドープによる新しい発光増強と注入欠陥による発光抑制との競合が原因であると推察される。したがって、注入欠陥の軽減で発光強度はさらに増加する可能性がある。

**C<sub>60</sub> イオン注入した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の発光挙動：結晶組織依存性**Light Emission from C<sub>60</sub> Ion Implanted  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> with Different Crystal Morphologies京大エネルギー科学<sup>1</sup>, 原子力機構<sup>2</sup> ○中島 孝仁<sup>1</sup>, 西村 健太郎<sup>1</sup>, 松倉 武偉<sup>1</sup>,嶋海 一雅<sup>2</sup>, 境 誠司<sup>2</sup>, 前田 佳均<sup>1,2</sup>Kyoto Univ.<sup>1</sup>, JAEA<sup>2</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>, Kentaro Nishimura<sup>1</sup>, Bui Matsukura<sup>1</sup>,Kazumasa Narumi<sup>2</sup>, Seiji Sakai<sup>2</sup>, Yoshihito Maeda<sup>1,2</sup>

E-mail: maeda@energy.kyoto-u.ac.jp

**1. はじめに**

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶への適量 C<sub>60</sub> イオン注入を行うことで固有発光 A バンド(0.803eV)の発光増強が起こることを報告した[1]。そこで、本研究では炭素ドーピングによる発光増強機構の解明を目指して、ナノ結晶以外の結晶組織への C<sub>60</sub> イオン注入を行い、その結晶の発光挙動を検討した。

**2. 実験方法**

試料の作製には鉄イオンビーム合成法を用いた。多結晶薄膜からナノ結晶などの結晶組織はドーピングを 10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup> を一定にして、イオン注入エネルギーを 100~200keV で変化させて作製した。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 結晶への C<sub>60</sub> ドーピングは 60keV, 10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup> の条件で C<sub>60</sub> イオン注入して行った。フォトルミネッセンス(PL)スペクトルは 514.5nm-Ar イオンレーザーで励起し、32cm 分光器と Ge 検出器を用いて測定した[2]。

**3. 実験結果と考察**

Fig.1 に C<sub>60</sub> ドーピングした  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ナノ結晶の PL スペクトル(a)と  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 多結晶薄膜のスペクトル(b)を示す。図の黒線はドーピングしていない場合のスペクトルである。Fig.1(a)に示すようにナノ結晶の場合は、顕著な A バンドの発光増強が起こる[1]。一方、Fig.1(b)に示すように多結晶薄膜の場合は、ドーピングによって A バンド付近の発光増強は起こらないことが明らかに

なった。ドーピング効果の結晶組織による顕著な違いは、発光の性質に起因している。炭素ドーピングは励起子発光のみに物理的効果を示し、よって Fig.1(a)のように A バンド増強のみが起こると仮定すれば、多結晶組織では発光全体への A バンドの寄与がもともと小さく、欠陥起因発光の寄与が大きいため、発光増強が顕著にならなかったと理解することができる。

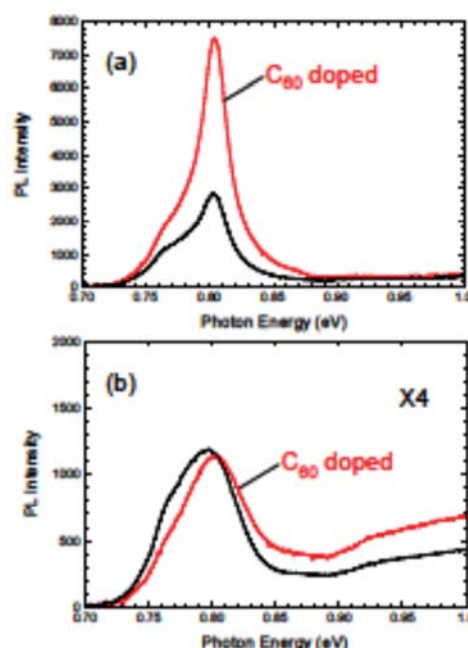


Fig.1 PL spectra of non-doped and C<sub>60</sub> doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals (a) and polycrystalline films (b). The dose of C<sub>60</sub> implanted into  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> was 10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup> at 60 keV.

**参考文献**

- [1] 西村ら：2011 秋季応物 1p-W-9.  
[2] Y. Maeda: Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6242-6247.

第59回応用物理学関係連合講演会  
(早稲田大学 2012年3月16日)

16p-E1-3

**C<sub>60</sub>イオン注入したβ-FeSi<sub>2</sub>の発光挙動:結晶組織依存性**

Light Emission from C<sub>60</sub> Ion Implanted β-FeSi<sub>2</sub> with Different Crystal Morphologies

○中島 孝仁<sup>1</sup>,  
西村 健太郎<sup>1</sup>, 松倉 武偉<sup>1</sup>, 鳴海 一雅<sup>2</sup>, 境 誠司<sup>2</sup>, 前田 佳均<sup>1,2</sup>

1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
2. 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター

謝辞: 本研究は東京大学大学院工学系研究科原子力専攻(開放研)  
平成23年度原子力機構施設利用共同研究課題として実施されました。

Maeda Laboratory, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University

発表の内容 1/13

- 研究背景と目的
- 実験方法
- 実験結果
  - 1 PLスペクトルの比較(1)
  - 2 PLスペクトルの比較(2)
  - 3 PL最大強度のドーズ量依存性
  - 4 励起子束縛エネルギーの導出
  - 5 励起子束縛エネルギーのドーズ量依存性
  - 6 非発光再結合の活性化エネルギーのドーズ量依存性
- 考 察  
炭素ドーブによる発光増強
- 結 論

Maeda Laboratory, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University

研究の背景 β-FeSi<sub>2</sub>のPLスペクトル 2/13

多結晶薄膜 ナノ結晶

10K PL Intensity (arb. unit) Photon Energy (eV)

Aバンド: 間接励起子の発光再結合過程⇒発光強度: 励起子の状態に依存  
Bバンド: 欠陥由来の発光 (Dライン) Cバンド: 伝導帯-アクセプタ準位間遷移  
Y. Maeda: Appl. Sur. Sci. 254 (2008) 6242.

Maeda Laboratory, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University

結晶形態と励起子の状態 3/13

**多結晶薄膜の励起子状態**

静誘電率 $\epsilon = 29.9$ : 大  
⇒有効ボーア半径 $a_B^* = 8\text{nm}$ : 大  
⇒欠陥と出会う確率: 大  
⇒発光再結合確率: 小  
(発光強度: 弱い)

**ナノ結晶の励起子状態**

(1) 励起子の閉じ込め効果  
 $a_B^* < R < 8\text{nm}$   
発光再結合確率 ⇒ 大  
束縛エネルギー ⇒ 大  
(励起子の熱的安定性向上)

(2) 並進運動の制限  
欠陥 (非発光再結合中心)  
での熱分離が減少

β-FeSi<sub>2</sub>結晶 β-FeSi<sub>2</sub>ナノ結晶 Si結晶

Maeda Laboratory, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University

炭素ドーブによるナノ結晶の発光増強 3/13

【理論予想】  
炭素による等電子トラップの可能性  
S. Kondo et al.: Phys. Proc. 11 (2011) 142.

電気陰性度: C>Si  
⇒Siと置換した炭素  
⇒励起子束縛エネルギー増大  
⇒発光増強

炭素原子 励起子半径が減少  
β-FeSi<sub>2</sub>ナノ結晶

【実験結果】  
西村, 前田ら: 第72回応用物理学会 1p-W-9

10K PL Intensity Photon Energy (eV)

A (0.803 eV)

C<sub>60</sub> Dose (cm<sup>-2</sup>)

- non-doped
- 5x10<sup>11</sup>
- 5x10<sup>12</sup>
- 1x10<sup>13</sup>
- 5x10<sup>13</sup>

C<sub>60</sub>ドーズ量1x10<sup>13</sup>ions/cm<sup>2</sup>で  
無添加の2.6倍の発光増強を確認  
⇒等電子トラップに起因する可能性  
があるが十分解明されていない

Maeda Laboratory, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University

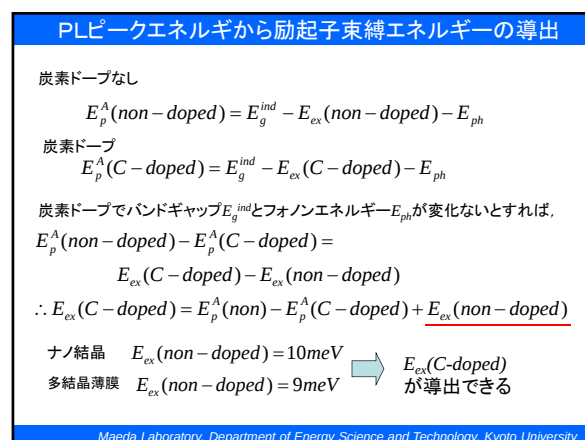
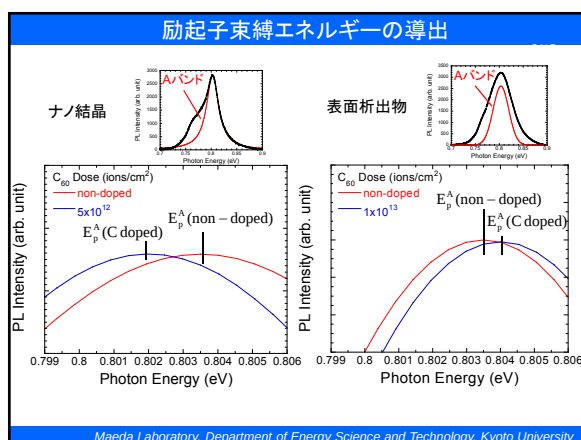
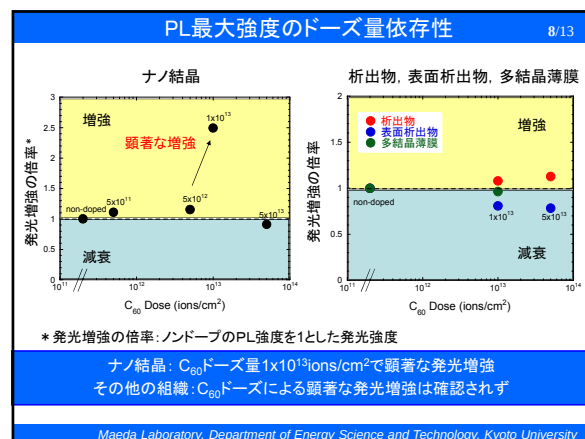
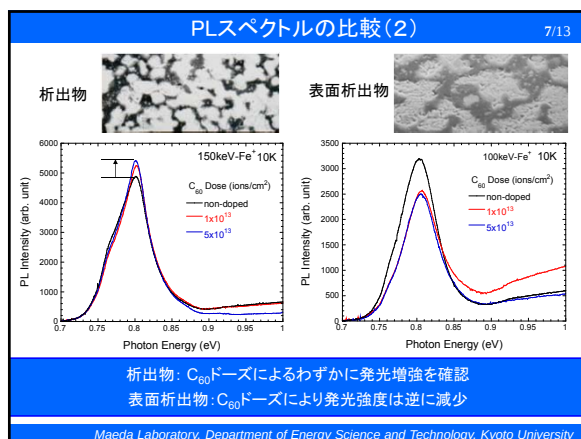
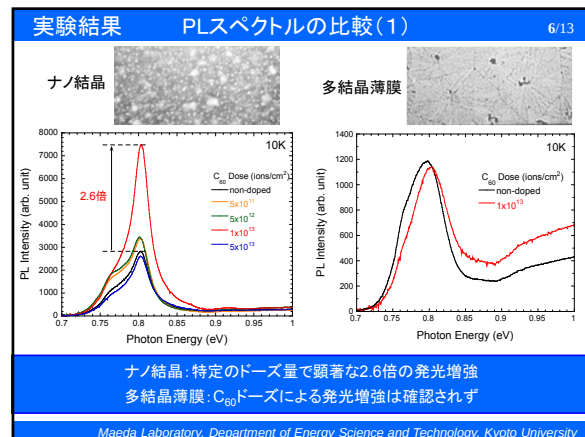
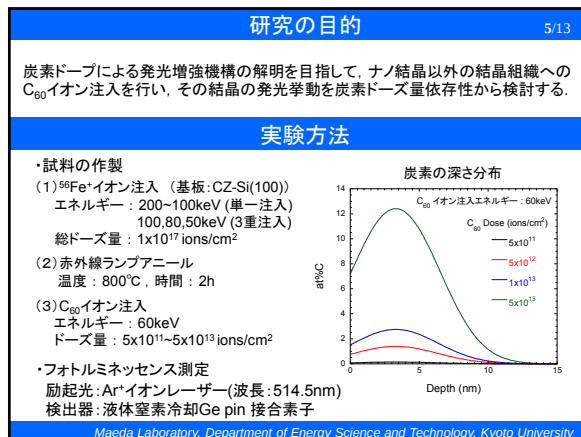
イオンビーム合成: 結晶組織の制御 4/13

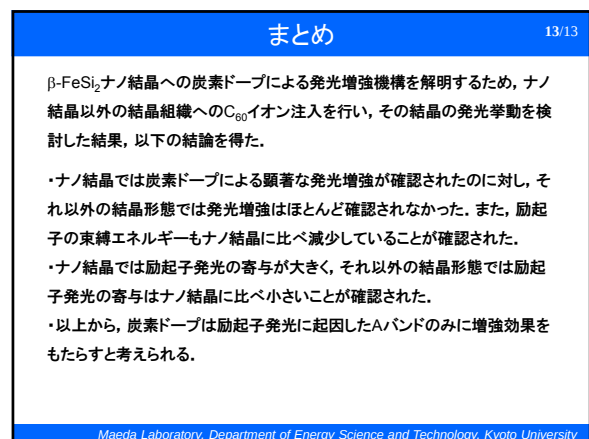
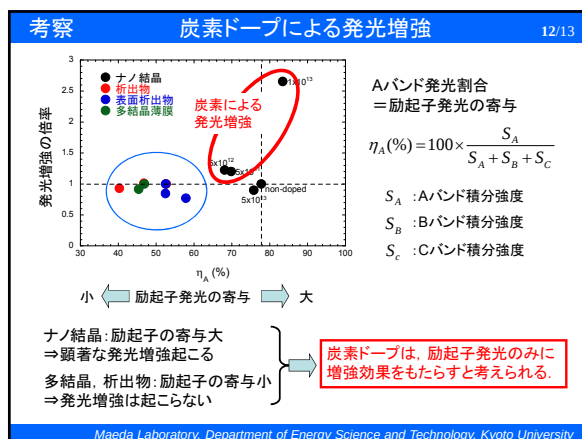
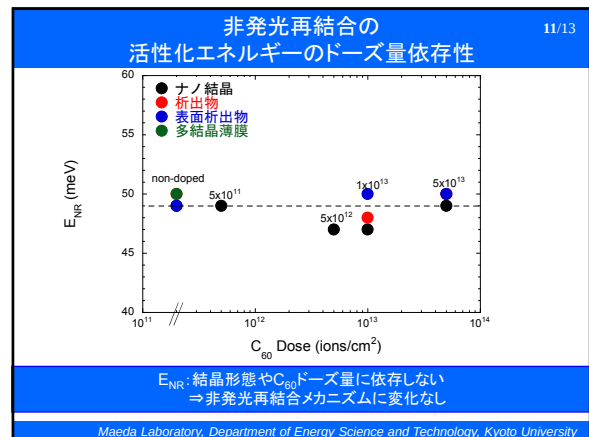
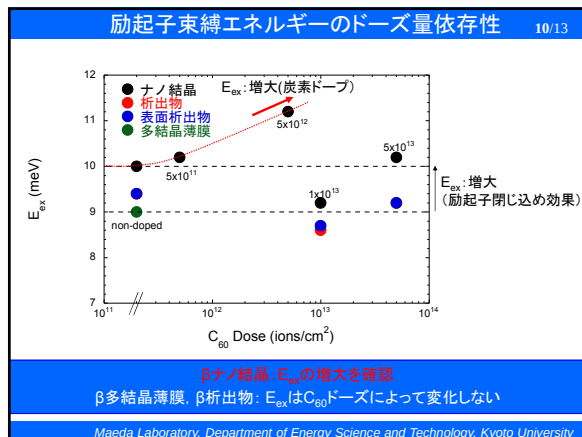
| 注入エネルギー(keV) | 200  | 150 | 100   | 100,80,50<br>(3重注入) |
|--------------|------|-----|-------|---------------------|
| 結晶組織         | ナノ結晶 | 析出物 | 表面析出物 | 多結晶薄膜               |
| 励起子閉じ込め効果    | 大    | 中   | 小     | なし                  |
| 炭素ドーブ効果      | あり   | 不明  | 不明    | 不明                  |

ナノ結晶 (200keV) 析出物 (150keV)

表面析出物 (100keV) 多結晶薄膜 (100,80,50keV)

Maeda Laboratory, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University





# Ion Beam Synthesis of Carbon Doped $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Nanocrystals Embedded in Si and Their Photoluminescence Enhancement

Yoshihito Maeda<sup>1,2</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>, Kentaro Nisimura<sup>1</sup>, Bui Matsukura<sup>1</sup>, Kazuyuki Akasaka<sup>1</sup>,  
Kazumasa Narumi<sup>2</sup>, Seiji Sakai<sup>2</sup> and Yoshikazu Terai<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Science and Technology, Kyoto University,

<sup>2</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency,

<sup>3</sup>Department of Engineering, Osaka University

maeda@energy.kyoto-u.ac.jp

## Introduction

A specific luminescence of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals has been observed at 0.803 eV (A band due to recombination of indirect excitons) and expected to be applied to Si based light emitters at telecom wavelengths [1]. Other effective elements for enhancement of the A band luminescence have not been found except for Al and B [2,3]. Carbon in the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> lattice was predicted to form isoelectronic traps (IET) because of its large difference in electronegativity between C and Si [4]. We can actively expect enhancement of luminescence efficiency by bound excitons (BEX) due to the IET. In this study, we investigated ion beam synthesis of carbon doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals embedded in Si and photoluminescence (PL) properties, and found pronounced PL enhancement by C doping.

## Experimental Procedures

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals were formed at the surface of Si substrate by ion beam synthesis, in which 200 keV-<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup> ions with the dose of 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> were implanted into Si(001) substrates. The iron implanted substrates were annealed at 800°C by rapid thermal anneal (RTA). We employed C<sub>60</sub><sup>+</sup> cluster ions to realize shallow implantation. 60 keV-C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions with doses of 5×10<sup>11</sup>-5×10<sup>13</sup> C<sub>60</sub><sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> were implanted into the surface layer with nanocrystals. The PLs excited with an Ar<sup>+</sup> ion laser of 514.5 nm were measured with a monochromator and a LN<sub>2</sub> cooled Ge-pin photodetector. All the spectra were detected at the constant optical condition in order to compare their intensities.

## Results and Discussion

Figure 1 shows some PL spectra at 10 K corresponding to the dose of C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions. The spectrum showed two components of the A band at 0.803 eV and the C band at 0.763 eV. Both intensities of the A and C bands were observed to be dependent upon the dose. In comparison with the non-doped sample, especially only the sample implanted by 10<sup>13</sup> C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> showed pronounced enhancement by 260 % of the A band luminescence. The intensity rapidly decreased as the dose increased from 10<sup>13</sup> C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup>. This critical dose of 10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup> at 60 keV corresponds to ~1 at%C. Using the density of 2×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> and the average size of 14 nm for spherical nanocrystal obtained by an electron microscope observations and the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> unit cell volume of 602.9 Å<sup>3</sup>, we can know that average number of C atom doped in the unit cell of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> is one atom at the critical dose. One C atom doping into  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> lattice can realize effective formation of BEX due to the IET, so that pronounced enhancement of the PL may be caused by quasi direct recombination of BEX.

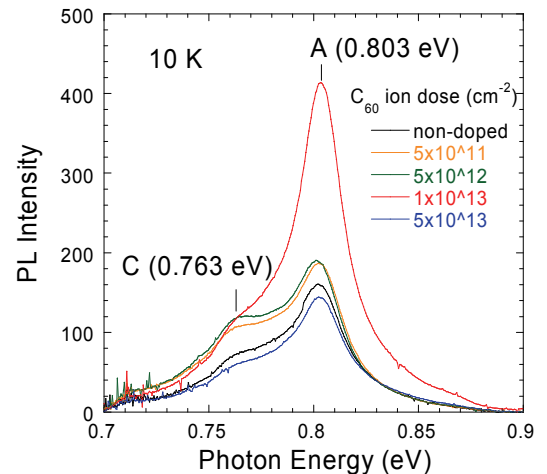


Fig.1 Photoluminescence spectra of carbon doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> as a function of the C<sub>60</sub><sup>+</sup> ion dose.

## Acknowledgement

This study has been supported by 2011 Joint Research Programs of the Univ. of Tokyo and JAEA.

## References

- [1] Y. Maeda, Appl. Surf. Sci. 254, 6242-6247 (2008)
- [2] Y. Terai and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. 84, 903-905 (2004)
- [3] Y. Terai and Y. Maeda, Optical Materials 27/5, 925-928 (2005)
- [4] S. Kondo, M. Hasaka and T. Morimura, Physics Procedia, 11, 142-145 (2011)

# Ion Beam Synthesis of Carbon Doped $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Nanocrystals Embedded in Si and Their Photoluminescence Enhancement

Yoshihito Maeda<sup>1, 2\*</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>, Kentaro Nishimura<sup>1</sup>, Bui Matsukura<sup>1</sup>, Kazuyuki Akasaka<sup>1</sup>, Kazumasa Narumi<sup>2</sup>, Seiji Sakai<sup>2</sup>, and Yoshikazu Tera<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Science and Technology, Kyoto University,

<sup>2</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency,

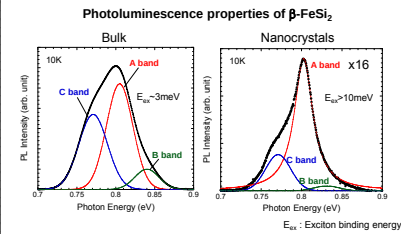
<sup>3</sup>Department of Engineering, Osaka University

\*e-mail: maeda@energy.kyoto-u.ac.jp

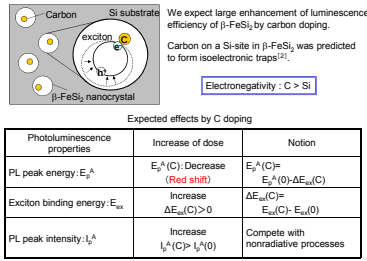
## Abstract

A specific luminescence of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals has been observed at 0.803eV (A band due to recombination of indirect excitons) and expected to be applied to Si based light emitters at telecom wavelengths. Other effective elements for enhancement of the A band luminescence have not been found except for Al and B. Carbon in the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> lattice was predicted to form isoelectronic traps (IET) because of its large difference in electronegativity between C and Si. We can actively expect enhancement of luminescence efficiency by bound excitons (BEX) due to the IET. In this study, we investigated ion beam synthesis of carbon doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals embedded in Si and photoluminescence (PL) properties, and found pronounced PL enhancement by C doping.

## Introduction



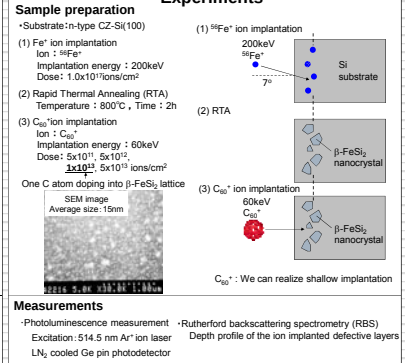
## Motivation



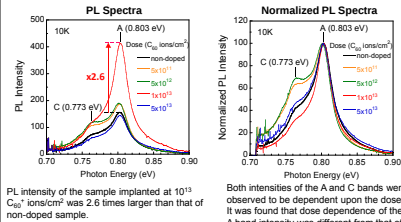
## Purpose of this study

In this study, we investigated photoluminescence behaviors of carbon doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals at low temperature and their dependence on the dose. We would discuss possible enhancement of the PL intensity due to bound exciton states by carbon doping.

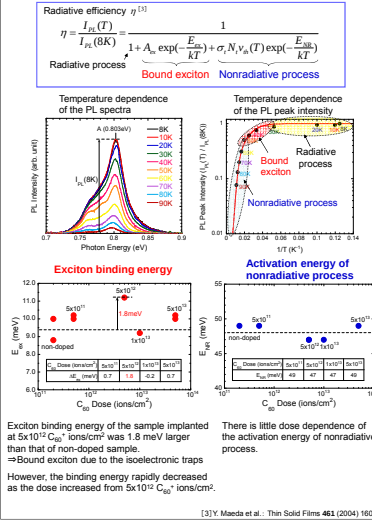
## Experiments



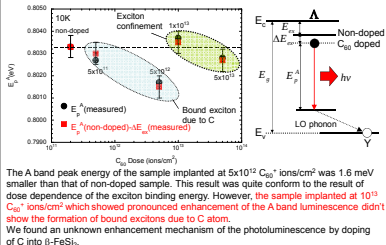
## Dose dependence of the PL spectra



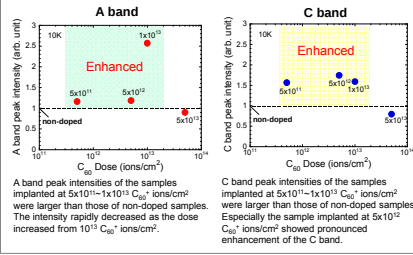
## Dose dependence of the exciton binding energy



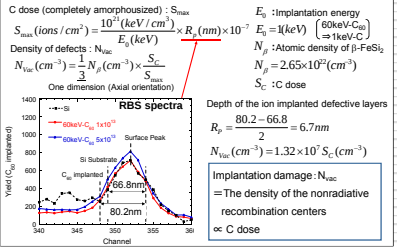
## Dose dependence of the A band peak energy



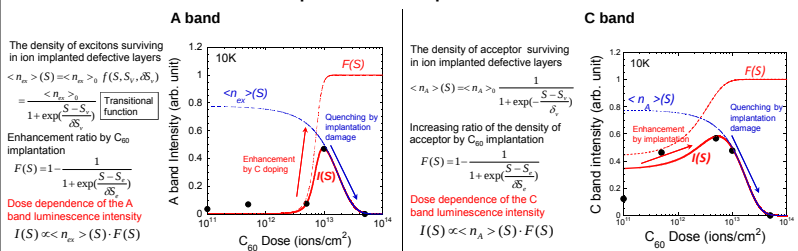
## Dose dependence of the peak intensities of the A and C bands



## Implantation damage



## Consideration of the dose dependence of the peak intensities of the A and C bands



## Conclusions

We have investigated PL behaviors of carbon doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanocrystals at low temperature and their dependence on the dose.

- A and C band luminescences of samples implanted at  $5 \times 10^{11}$ – $1 \times 10^{13}$  C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> are larger than those of non-doped samples. The sample implanted by  $10^{13}$  C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup> shows pronounced enhancement by 260% of the A band luminescence.
- In the range from  $5 \times 10^{11}$  to  $5 \times 10^{12}$  C<sub>60</sub><sup>+</sup> ions/cm<sup>2</sup>, we have observed correlation in dose dependence between the peak energy shift (red shift) and the exciton binding energy. We have confined the formation of bound excitons due to the isoelectronic traps.
- We discuss pronounced enhancement of the A band emission caused by the following two competition processes, enhancement due to C atom (unknown mechanism) and quenching due to the implantation damage as origin of pronounced enhancement of PL by carbon doping.

## My Abstracts

### Enhancement of IR light emission from beta-FeSi<sub>2</sub> nanocrystals embedded in Si

**Authors :** Yoshihito Maeda<sup>1,2</sup>, Kentaro Nishimura<sup>1</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>, Kazumasa Narumi<sup>2</sup>, Seiji Sakai<sup>2</sup>

**Affiliations :** <sup>1</sup> Department of Energy Science and Technology, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan, <sup>2</sup> Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki, 319-1195, Japan

**Resume :** Beta-FeSi<sub>2</sub> is one of important light emitting materials which can be synthesized on Si substrates. We report synthesis of beta-FeSi<sub>2</sub> nanocrystals embedded in a Si matrix and enhancement of IR light emission at 1544 nm (corresponding to the A band at 0.803eV). High purity synthesis of the nanocrystal can be realized by iron ion-beam implantation into Si substrates and post thermal anneal. We found the fact that the intensity of light emission was affected by a thermal annealing process. A double step process of both preannealing at 400 or 500°C and postannealing at 800°C was very effective to enhancement of the A-band light emission. Observations using Rutherford backscattering spectrometry (RBS), IR absorption spectroscopy and Scanning Electron Microscope (SEM) teach us that the enhancement of light emission from beta-FeSi<sub>2</sub> nanocrystals surely originate from increase in nucleation density of nanocrystals.

[Edit this abstract](#)  
[Show notifications](#)

[\(close full abstract\)](#)

---

### Photoluminescence property of carbon-doped beta FeSi<sub>2</sub> nanocrystals

**Authors :** Yoshihito Maeda<sup>1,2</sup>, Kentaro Nishimura<sup>1</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>, Bui Matsukura<sup>1</sup>, Kazumasa Narumi<sup>2</sup>, Seiji Sakai<sup>2</sup>

**Affiliations :** <sup>1</sup> Department of Energy Science and Technology, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan, <sup>2</sup> Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki, 319-1195, Japan

**Resume :** We report enhancement of photoluminescence (PL) intensity by doping of carbon atoms into beta-FeSi<sub>2</sub> nanocrystals. Carbon atoms were doped into the nanocrystals by implantation of C<sub>60</sub> cluster ions. The most appropriate condition of implantation dose at the energy of 60 keV was investigated by PL measurements. At the best doping condition, we found enhancement of the intrinsic (A band) PL intensity by 230% in comparison with non-doped samples. A model of bound excitons at doped carbon atoms in nanocrystals was discussed as one of possible models to understand the observed PL enhancement.

[Edit this abstract](#)  
[Show notifications](#)

[\(close full abstract\)](#)

---

### European Materials Research Society

23 Rue du Loess - BP 20 - 67037 Strasbourg Cedex 02 - France - Phone: +33-(0)3 88 10 63 72 - Fax: +33-(0)3 88 10 62 93 - [emrs@emrs-strasbourg.com](mailto:emrs@emrs-strasbourg.com)

#### 4. プロトン照射した人工衛星材料の帯電と劣化機構の解明

# プロトン照射した人工衛星材料の帯電と劣化機構の解明

内山 龍、三宅 弘晃、田中 康寛  
東京都市大学

## Study on Insulation Degradation Properties of Satellite Material irradiated by Proton

Ryo Uchiyama, Hiroaki Miyake, Yasuhiro Tanaka  
Tokyo City University

The spacecraft like a communication or a broadcasting satellite flying in GEO (Geostationary Orbit) is always exposed to plasma and/or radioactive-rays such as  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -rays. When the insulating materials, in which the spacecraft is wrapped to keep temperature in it stable, are irradiated by the high energy proton beam, sometimes an unexpected accident due to an electrostatic discharge occurs. However, it has not known how the irradiation affects to change of the electrical properties of the materials. In our previous research work, we especially focused on an internal charging phenomenon which must affect to the electrical properties of irradiated polyimide for spacecraft. Judging from the measurement results, it is found that a positive charge accumulates in polyimide rapidly up to a certain saturated value, then it gradually decreases even during the proton beam irradiation. As the reason for the phenomenon, we consider the generation of RIC (Radiation Induced Conductivity). In this paper, we tried to measure the space charge distribution and conduction current under DC stress of 100 kV/mm in proton beam irradiated different type of Polyimides to figure out the mechanism of RIC.

**Key words:** Spacecraft, Proton beam irradiation, Insulating material, Polyimide, Space charge, Conductivity

### 1. はじめに

人工衛星などの宇宙機は、温度変化の激しい宇宙環境に対して、熱制御系の役割として絶縁材料フィルムを積層した MLI (Multilayer Insulator) と呼ばれる熱制御材料が使用されている。しかし、MLI は高エネルギー荷電粒子や放射線環境下に曝されることによって、帯電・放電現象が発生し、絶縁材料の劣化や宇宙機に搭載されている機器の誤作動・故障を引き起こす[1]。特に宇宙環境に起因する衛星障害のうち、過半数以上が帯電・放電現象が原因であるという報告もなされていることから、宇宙機を設計する際には、MLI などの絶縁特性の評価が重要となってくる。しかし、現在検討されている宇宙機設計標準の中では低エネルギーによる表面帯電のみが考慮されており、高エネルギー荷電粒子、特にプロトン(陽子線)が照射された絶縁材料の絶縁特性はほとんど考慮されていない。

これまで本研究グループをはじめとする国内外の研究機関において、電子線照射による高分子材料の絶縁特性評価に関する研究が行われているが、プロトン照射による MLI 等の衛星材料の電気絶縁特性に関する研究はほとんど行われていない。これは従来の静止軌道環境における衛星軌道が静止軌道中心であり、電子線が支配的な領域であるためである。しかし、今後の宇宙機開発は、低中軌道の地球観測や GPS 衛星等が多く運用されていく傾向にある。これらの軌道はヴァ

ン・アレン帯の内帯でプロトンが支配的な領域にあたり、衛星材料のプロトン照射による絶縁劣化特性も電子同様に懸念される問題となる。

そこで筆者では、MLI として使用されている 2 種類のポリイミド絶縁材料をとりあげ、パルス静電応力法 (Pulsed Electro-acoustic Method: PEA 法) [2]により、プロトン照射中における試料の空間電荷蓄積特性の測定を行った。また、電気伝導特性を評価するため、PEA 法、および ASTM 法(American Society for Testing and materials method)[3]を用いてプロトンが照射されたポリイミドに直流高電界を印加し、空間電荷分布測定、導電率測定を行った。本報では、これらの測定結果と X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)や紫外・可視分光法(Ultraviolet・Visible Absorption Spectroscopy: UV-VIS)等の材料分析手法の結果をもとに、ポリイミドのプロトン照射による絶縁劣化特性解析を実験的に行ったので以下に報告する。

### 2. 測定原理および試料照射条件

#### 2.1 PEA 法の原理

Fig. 1(a)に PEA 法の原理図を示す。電極で挟んだ試料にパルス電界を印加することにより、空間電荷の存在する各位置(厚み方向)で静電応力が瞬間的に発生し、試料に蓄積している電荷が微小変位する。これにより、圧力波が発生する。圧力波は下部電極を伝搬してセンサー

(圧電素子)に到達し、電気信号に変換される。圧電素子から出力された電圧信号を信号処理することによって空間電荷分布を得る。なお、圧力波は試料内の電荷が蓄積するそれぞれの位置から発生するため、圧電素子に到達するまでに時間差が生じる。これが出力信号の時間差として検出されるので、試料内の空間電荷の位置情報を得ることができる。さらに、発生する圧力波の振幅は電荷密度に比例するため、電荷密度に比例した電気信号を得ることができる[2]。

## 2.2 ASTM法の原理

Fig. 1(b)に ASTM 法の原理図を示す。試料を電極で挟み、試料に直流電界を印加することにより、試料中を通過してきた漏れ電流  $I$  [A]が検出電極に出力される。出力された漏れ電流をピコ・アンメーターで計測し、漏れ電流を電極面積で除することで電流密度  $J$  [A/m<sup>2</sup>]を求め、更に印加電界  $E$  [V/m]で除することによって(1)式に示す導電率  $\kappa$  [S/m]を算出することができる[3]。

$$\kappa = \frac{J}{E} \text{ [S/m]} \quad (1)$$

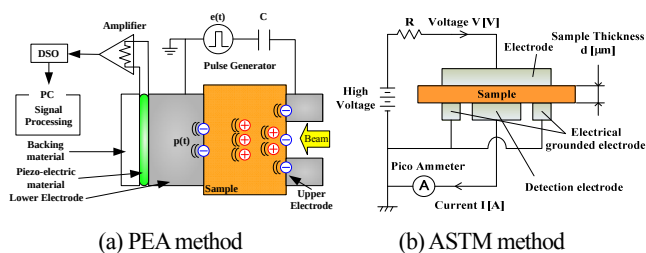


Fig. 1 Principle of the measurement

## 2.3 試料および照射条件

測定試料には、2種類の分子構造が異なるポリイミドフィルムを用いた。Fig. 2に両試料の分子構造を示す。それらの試料をそれぞれPA, PBとして表す。以下の説明では、PA及びPBに対する照射条件ごとにTable 1に示す名称で試料と照射条件を識別する事とする。なお、照射は全て電流密度 30 nA/cm<sup>2</sup>一定として真空度  $1.0 \times 10^{-4}$  Paの真空チャンバー内で30分間照射を実施した。また、Table 1には、両試料におけるプロトンの最大飛程の数値

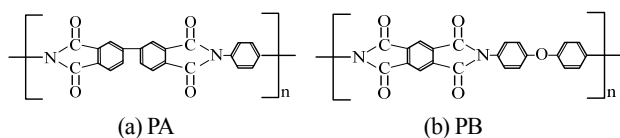


Fig. 2 Chemical structures of polyimide films

Table 1 Naming table of the irradiated samples

| Acceleration energy | Sample name |      | Penetration depth |
|---------------------|-------------|------|-------------------|
|                     | PA          | PB   |                   |
| 未照射                 | PA0         | PB0  |                   |
| 1.0 MeV             | PA10        | PB10 | 19 $\mu\text{m}$  |
| 1.5 MeV             | PA15        | PB15 | 37 $\mu\text{m}$  |
| 2.0 MeV             | PA20        | PB20 | 59 $\mu\text{m}$  |
| 2.5 MeV             | PA25        | PB25 | 84 $\mu\text{m}$  |

計算結果[4]を示す。両試料共に、各加速エネルギーにおけるプロトンの最大飛程はそれぞれ 19, 37, 59, 84  $\mu\text{m}$ である。なお、試料厚は、照射中の実験では、試料の照射面側にアルミニウム蒸着が施されてた厚さ 125  $\mu\text{m}$ の試料、照射後の実験では、50  $\mu\text{m}$ の試料を用いて測定を行った。なお、プロトン照射には日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の 3MV タンデム加速器、東京大学原子力専攻重照射設備のタンデトロン、およびヴァン・デ・グラーフを用いて行った。

## 3 プロトン照射中における空間電荷分布計測結果

### 3.1 照射中における空間電荷測定条件

測定試料には、2種類の分子構造が異なる厚さ 125  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを用いた。測定された電荷分布波形の正電荷蓄積部を積分することにより試料内部に蓄積している電荷量を算出した。測定時間は照射中 30 分、照射後 10 分の計 40 分間を 30 秒間隔で行った。

### 3.2 測定結果

Fig. 3 にプロトン照射時の各加速エネルギーの最大電荷蓄積時の空間電荷分布波形を示す。プロトンは図中右側から照射しており、電荷分布に見られる試料と電極界面の電荷のピークは、蓄積した正電荷により誘導された負電荷である。また、図中縦の破線は数値計算により算出したプロトンの最大飛程を示している[4]。

#### (1) 空間電荷分布と最大飛程

Fig. 3 より、全ての照射条件において試料内に正電荷の蓄積が確認される。これら蓄積した正電荷分布は、加速エネルギーに応じて試料内の正電荷蓄積位置に変化が観測された。各加速エネルギーにおける正電荷の分布に着目すると、加速エネルギーが大きいほど電荷蓄積位置も深くなるのがわかる。同図より、PA の場合、PA10 では照射面から約 19  $\mu\text{m}$ 、PA15 では約 38  $\mu\text{m}$ 、PA20 は約 57  $\mu\text{m}$  に正電荷蓄積のピークが確認され、数値計算により算出した飛程位置に観測された。さらに、PA15, PA20 の分布においては二つの正電荷蓄積のピークが確認された。一方、PB の場合、PB15 では照射面から約 36  $\mu\text{m}$ 、PB20 は約 50  $\mu\text{m}$  に正電荷蓄積のピークが確認され、PB20 では、数値計算により算出した飛程よりもわずかに短い位置に観測されたものの飛程の範囲内で観測された。故に今回観測されている試料内の正電荷は照射プロトンによって生じたものと考えられる。

#### (2) 電荷蓄積挙動と放射線誘起伝導度

Fig. 4にFig. 3の試料内正電荷から算出した総蓄積電荷量の経時変化を示す。同図より、両試料のプロトン照射中における電荷蓄積挙動をみると照射開始直後に蓄積量は最大となり、その後は照射中にもかかわらず蓄積量は減少した。同図(a)より PA の場合、照射開始 10 分後に PA15, PA20 では約 60  $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 、PA10 では約 20  $\mu\text{C}/\text{m}^2$ の一定値を取り、蓄積量の変化は観察されなくなった。また、照射後の蓄積挙動に着目すると、各加速エネルギーにお

いて1分後以降には電荷の蓄積が観測されなかった。一方、同図(b)よりPBの場合、PB15, PB20共に照射中にも関わらず、照射開始10分後には正電荷の蓄積は観測されなくなった。

これらの現象の原因の一つとして考えられるのは、電荷が蓄積する過程と減少する過程で、試料の物性が変化していると考えられる。具体的には放射線誘起伝導度(Radiation Induced Conductivity: RIC)[5]が生じたために、プロトン通過領域の導電率が上昇し、高エネルギープロトンが分子間結合を切断したことによって発生した電子や親イオン等のキャリアや、あるいは電極から注入された負電荷が、正電荷蓄積までドリフトし、マクロ的に中和状態を取るために電荷量が減少しているように観測されたものと考えられる。これらのことを検証するためプロトン照射試料に対し、直流高電界を印加した際の電流計測による導電率、および空間電荷分布測定を行い、電気絶縁特性の評価を行った。

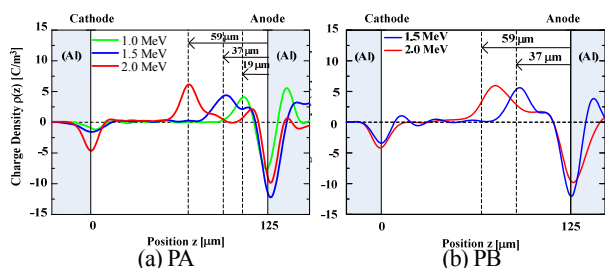


Fig. 3 Space charge distribution in each samples

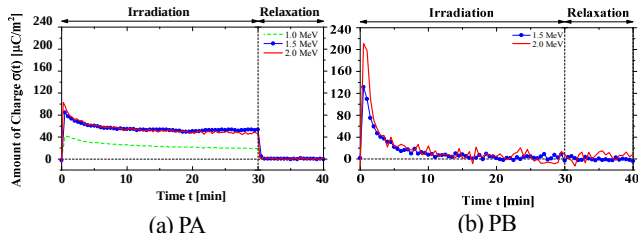


Fig. 4 Time dependence of accumulated total amount of charge in acceleration energy each samples

## 4 プロトン照射された絶縁材料の直流高電界下での導電率測定および空間電荷分布測定

### 4.1 測定試料および実験条件

測定試料には、試料厚さ  $50\ \mu\text{m}$  のPA, PBを用いた。実験はASTM法、およびPEA法を用いて直流電界下における未照射・プロトン照射試料の導電率測定、空間電荷分布測定を行った。プロトン照射後、大気圧下において約1日経過後の試料に直流電界  $100\ \text{kV/mm}$  を印加し、その際の電流密度の経時変化、および試料内空間電荷分布を観測した。測定時間は導電率測定ではPAの場合、印加360分、PBの場合、180分間(測定間隔2.5秒)行い、空間電荷測定では印加120分、短絡10分の計130分間(測定間隔10秒)行った。

### 4.2 プロトン照射後の絶縁材料における導電率測定

Fig. 5, 6に  $100\ \text{kV/mm}$  印加時のPA, PBの電流密度の経時変化、導電率算出結果をそれぞれ示す。また、Fig. 6の導電率はFig. 5における電流密度の180分値を用いて算出した。なお、Fig. 5(a)で1.5, 2.0 MeVで照射した場合では電界印加中に絶縁破壊が生じたため、導電率は絶縁破壊直前における電流密度を用いた。Fig. 5の縦軸は電流密度  $J\ [\text{nA/m}^2]$ 、横軸は時間  $t\ [\text{min}]$  を示し、Fig. 6の縦軸は導電率  $\kappa\ [\text{S/m}]$ 、横軸はプロトンを照射した際の加速エネルギー  $E\ [\text{MeV}]$  を表しており、加速エネルギー0 MeV時のプロットは未照射試料における導電率を示している。また、加速エネルギー毎の導電率のプロットはそれぞれの測定回数を示している。

Fig. 6(a)より、PA0は電界印加直後に最大値に上昇後、その後印加時間の経過に伴い電流密度は  $8.0\ \text{nA/m}^2$  まで減衰した。一方、プロトン照射試料では全ての照射条件において、電流密度の増加が観測された。またPA15, PA20では、電流密度はそれぞれ  $1.0 \times 10^3$ ,  $1.0 \times 10^4\ \text{nA/m}^2$  まで減衰した後、電界印加80, 30分後に上昇を始め、 $2.0 \times 10^4$ ,  $2.0 \times 10^5\ \text{nA/m}^2$  に達した際に絶縁破壊に至った。また、Fig. 7より、未照射試料の導電率  $1.0 \times 10^{-16}\ \text{S/m}$  と比較すると、約20000倍であった。一方、Fig. 6(b), Fig. 7よりPBの場合、プロトン照射による電流密度、および導電率の顕著な変化は観測されなかった。

### 4.3 プロトン照射後の絶縁材料における直流電界下での空間電荷分布測定

Fig. 7, 8に直流電界下におけるPA, PBの(1)空間電荷分布、(2)電界分布波形を示す。同図中(a)には未照射試料を、(b) - (e)にはそれぞれ加速エネルギー1.0 - 2.5 MeVのプロトン照射試料の測定結果である。図中赤線、青線は印加開始10秒後、120分後、緑線は短絡10分後をそれぞれ表している。また、同図(b) - (e)中の縦の破線は数値計算によって算出したプロトンの最大飛程を示している[4]。

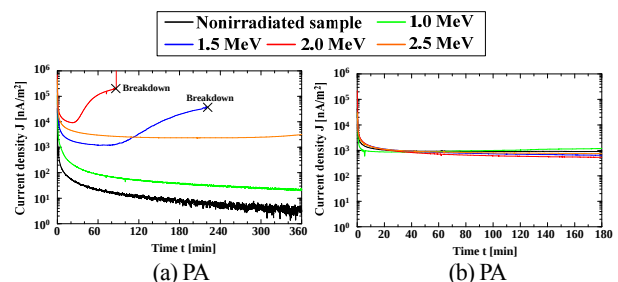


Fig. 5 Time dependence of the current density under a DC stress of  $100\ \text{kV/mm}$

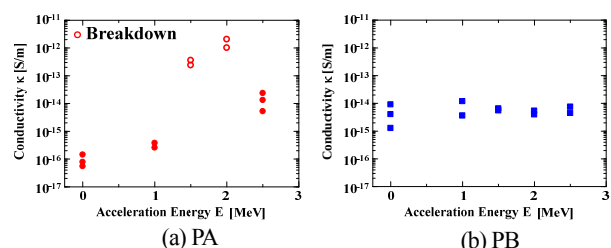


Fig. 6 The electrical conductivity in acceleration energy

Fig. 7(1-a)より、未照射試料である PA0 では電界印加による顕著な空間電荷の蓄積は確認できない。また、電界分布も 100 kV/mm 一定である。同図(1-b)より PA10 の場合、電界印加 10 秒後に微量の正・負電荷の蓄積が見られ、印加 120 分後には最大飛程、および陰極付近に正電荷、陽極に負電荷の蓄積がそれぞれ観測された。また、同図(2-b)より、電界は PA0 と比較して 1.3 倍の増加が観測された。同図(1-c)より PA15 の場合、印加開始直後に最大飛程、および陽極近傍の試料内に正・負の分極された電荷の蓄積が観測された。また、同図(1-c)より、電界は 1.5 倍の増加が観測された。同図(1-d), (1-e)より PA20, PA25 では、印加開始直後に陰極付近、および陽極近傍の試料内に正・負の分極された電荷の蓄積が観測された。また、同図(2-d), (2-e)より、電界は電界は PA0 と比較して 2.5 倍の増加が観測された。

次に Fig. 8(1-a)より、PB0 では短絡 10 分後の測定結果より、陰極、および陽極付近に微量の正・負電荷の蓄積が観測された。これは、電界印加による電極からの注入電荷であると考えられる。同図(1-b), (1-c)より、PB10, PB15 の場合、最大飛程に正電荷の蓄積が観測された。また、陰極近傍の試料内には負電荷の蓄積がプロトンの未到達領域に観測されていた。この負電荷の蓄積は電極からの注入電荷であると考えられる。また、同図(2-b), (2-c)より、電界は PB0 と比較し、それぞれ 1.2, 1.1 倍の増加

が観測された。一方、同図(1-d), (1-e)より、PB20, PB25 では、未照射試料同様、陰極、および陽極近傍の試料内に正・負電荷の蓄積が見られた。

#### 4.4 導電率・空間電荷へのプロトン照射による効果

前節の結果より、PA においては照射試料では未照射試料と異なり、電界印加により、顕著な正・負の空間電荷分極が生じ、更に導電率は最大  $10^4$  倍の上昇、および絶縁破壊が観測された。一方、PB においてはプロトンを試料内に蓄積させた場合では、正電荷の蓄積のみが試料内に観測され、貫通させた場合では、未照射試料同様に顕著な空間電荷の蓄積は観測されなかった。また、導電率も空間電荷蓄積同様、顕著な変化は確認できなかった。このことから、同じポリイミドフィルムでも分子構造が異なることで、プロトン照射の効果が異なると考えられる。PA においては照射前後で試料内部の電気的特性が顕著に変化したと考えられる。高エネルギーのプロトンが分子鎖を切断することで、電子や親イオンによる正・負のキャリアが多量に発生したまま材料内部に残留し、それが直流高電界下で分離し、空間電荷分極が発生したと考えられる。また、この分極電荷は電界印加直後から発生しており、試料内の導電率も高くなっていると予想でき、導電率測定の結果からも、それが裏付けられていることがわかる。したがって、PA に関しては、プロトン照射により、絶縁特性が劣化していると言える。一方、PB

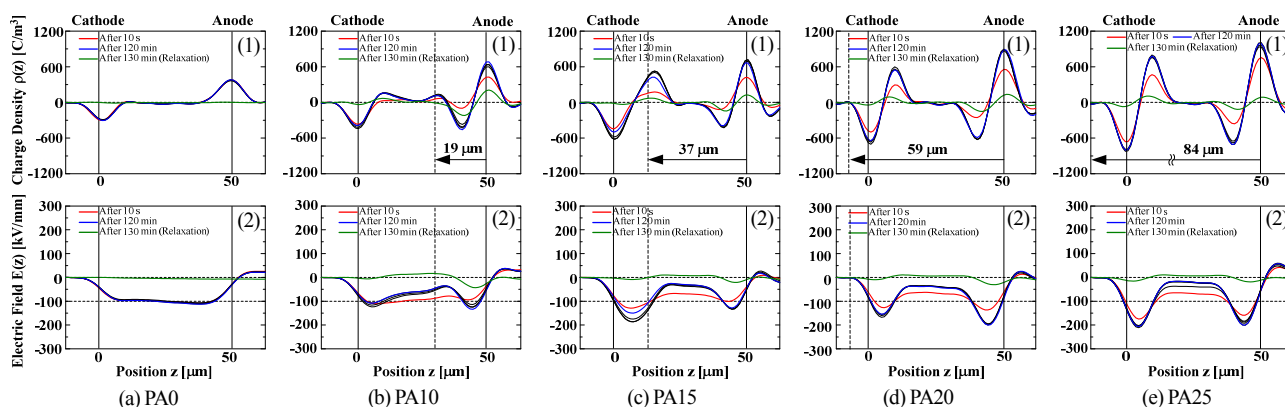


Fig.7 Space charge and electric field distributions in PA under DC average stress of 100 kV/mm  
1) Space charge distribution 2) Electric field distribution

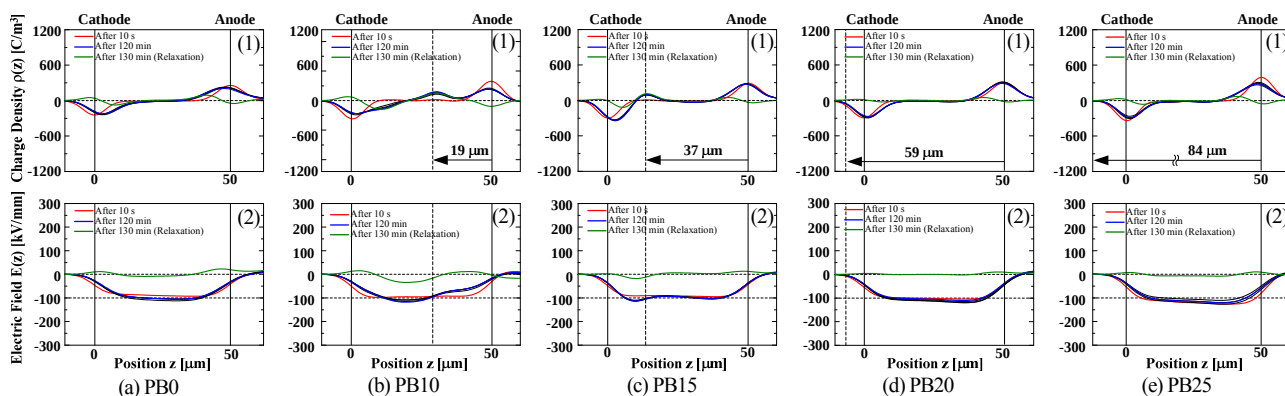


Fig.8 Space charge and electric field distributions in PB under DC average stress of 100 kV/mm  
1) Space charge distribution 2) Electric field distribution

に関しては、Fig. 8 (2-d), (2-e)より、プロトン照射によるキャリアの生成がない、あるいは極めて少ない、もしくは生成されてもPAと比較して、数時間で再結合等により減少していると考えられることから、空間電荷蓄積、導電率に変化が観測されなかったと考えられる。

## 5 XPS・UV-VIS によるプロトン照射材料の分子構造分析

前節のプロトン照射後のPA, PBの導電率・空間電荷に異なる結果が観測された。その違いは分子構造の差で生じるプロトン照射による分子鎖切断で生成された電子や親イオン等のキャリア量の差に起因していると考えられる。また、照射後は両試料とも着色し、時間経過とともに退色しているが、退色速度にPA及びPBで差が確認できる。一般的に着色はカラーセンターと呼ばれ、分子構造が変化し、光の吸収が起こる新たな準位が形成される事でエネルギーギャップが変歪し生じるといわれている。そこで、本章では、XPS及びUV-VISにより分子構造変化の解析、及び材料のエネルギーギャップの計測を実施した。

### 5.1 XPS によるプロトン照射材料の分子構造分析

測定試料には、試料厚さ25  $\mu\text{m}$ のPA20, PB20を用いた。プロトン照射後、大気圧下において約1日経過後の試料を用いた。なお、XPSの深さ方向における測定分解能は、試料表面より約10 nmである。加速エネルギー2.0 MeVの最大飛程は59  $\mu\text{m}$ であるため、プロトン照射の際に、試料の上層に厚さ50  $\mu\text{m}$ 、下層に25  $\mu\text{m}$ と試料を重ねることで、25  $\mu\text{m}$ の試料の照射面側から約9  $\mu\text{m}$ の位置にプロトンの飛程がくる様に調整した。

Fig. 9, 10にPA, PBの(a)未照射・(b)プロトン照射試料のXPSスペクトルの測定結果を示す。縦軸はスペクトルの強度[arb. unit]、横軸は分子の結合エネルギー[eV]を表している。なお、測定結果のピークは原子核の内殻軌道における1s軌道の電子をX線によって励起させた光電子の数がピークとして観測されたものである。また、Fig. 9, 10 (1-a), (2-a)の結合エネルギー285.1, 400.2 eVのピークはそれぞれPA, PBの分子構造のC元素、およびN元素の1s軌道からの電子のピークを示している。また、それぞれのピークはC-C, C-N, C=O等の分子構造の結合毎にピークを持ち、それらの積分値として表示されているため、分子の結合毎でピークの分割を行った。同図より、黒線は測定結果、青線は結合毎のスペクトル、赤線は青線を合成したスペクトルの結果を示す。

Fig. 9よりPAでは、プロトン照射によって、分子構造のベンゼン環におけるC-C(285.1 eV)の増加、イミド環におけるC-N(400.5 eV)、イミド環のカルボニル基におけるC=O(288.5 eV)の減少が観測された。次にFig. 10よりPBでは、プロトン照射によって、分子構造のベンゼン環におけるC-C(284.7 eV)の増加、エーテル結合のC-O(286.0 eV)、イミド環におけるC-N(400.5 eV)、イミド環のカルボニル基におけるC=O(288.5 eV)の減少が観

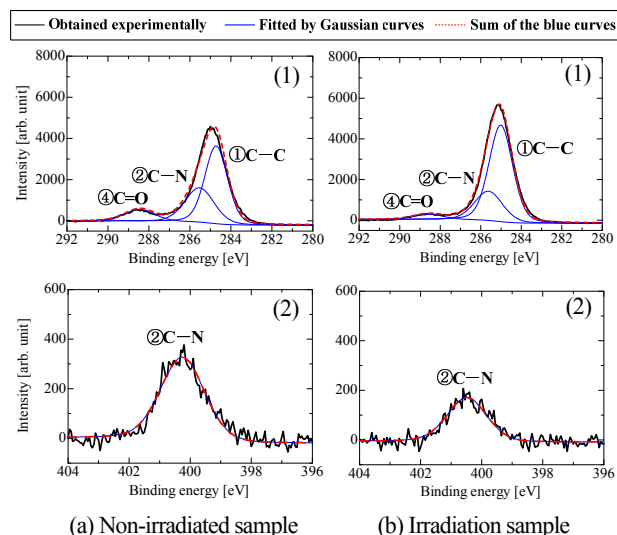


Fig. 9 XPS spectra of PA before and after proton irradiation

1) C<sub>1s</sub> 2) N<sub>1s</sub>

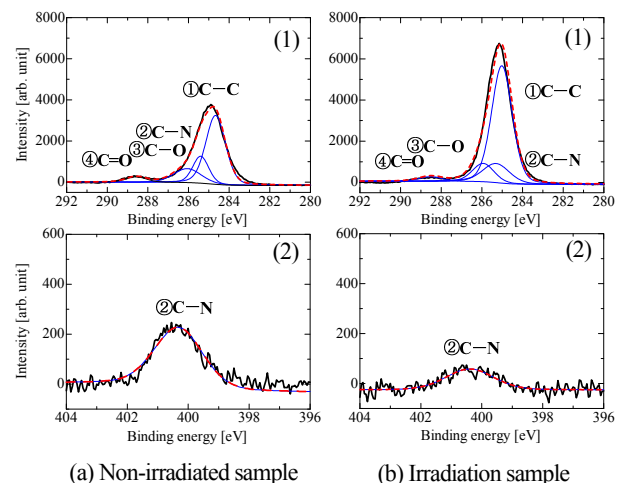


Fig. 10 XPS spectra of PB before and after proton irradiation

1) C<sub>1s</sub> 2) N<sub>1s</sub>

測された。また、両試料の結合ピークの変化量を比較すると、Fig. 9(1), 10(1)より、C-Cの結合において増加量に大きな差が観測された。同図よりPAでは結合の増加はほとんど変化は見られなかった。一方、PBの場合、結合は約2倍増加していることが観測された。測定結果より、両試料共にプロトン照射によって、C-Cの増加が観測されており、ベンゼン環の炭素原子間で新たな結合が生じていた。この現象として考えられるのは、分子間の架橋が考えられる。そのため、PBの場合、架橋の度合いがPAと比較して多いことから、前節で述べた導電率、空間電荷蓄積に顕著な差が観測されたと考えられる。

### 5.2 UV-VIS によるプロトン照射材料の分子構造分析

測定試料には、試料厚50  $\mu\text{m}$ のPA20, PB20のプロトン照射試料を用いて吸収スペクトルの測定を行った。プロトン照射後、大気圧下において1 - 13日経過した試料の吸収スペクトルを観測した。また、同時にプロトン照射後における照射痕の変化を観測した。Fig. 11にPA, PBの未照射、およびプロトン照射試料の吸収スペクトルの

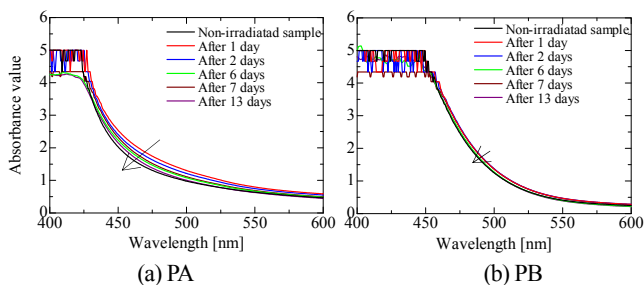


Fig.11 Results of the ultraviolet-visible absorption

Table.2 Results of the ultraviolet-visible absorption spectrum

| Sample | Non-irradiated sample | Irradiation sample (After 1 days) |
|--------|-----------------------|-----------------------------------|
| PA     | 2.79 eV               | 2.59 eV                           |
| PB     | 2.61 eV               | 2.64 eV                           |

Table. 3 Time dependence of irradiation marks in each sample

| Samples | Immediate after irradiation | 1 day | 13 days |
|---------|-----------------------------|-------|---------|
| PA      |                             |       |         |
| PB      |                             |       |         |

測定結果を示す。また、本測定結果より、基礎吸収端の波長から絶縁材料のエネルギーギャップを算出することができるので、Table 2 に未照射、およびプロトン照射試料のエネルギーギャップの実験算出値を示す。また、Table. 3 には、照射痕の経時変化を示す。

Fig. 11(a)より PA では、プロトン照射によって吸収スペクトルのシフトが観測されていることがわかる。また、その変化は照射後の経過に伴い、図中の矢印で示す様に未照射時のスペクトル近傍まで回復していることが確認できる。また、Table 2 より、プロトン照射から 1 日経過後の試料のエネルギーギャップは未照射試料と比較すると、プロトン照射によってエネルギーギャップが 2.79 eV から 2.59 eV に小さくなっている。また、Table. 3 より、プロトン照射により、照射範囲において照射痕が観測された。また、その照射痕は、13 日経過後においても観測された。一方、Fig. 11(b)より PB では、プロトン照射による吸収スペクトルの顕著なシフトは観測されなかった。また、そのため Table 2 より、エネルギーギャップの変化も確認されなかった。また、Table. 3 より、照射直後においては、照射痕が観測された。しかし、その照射痕は 1 日経過後においてほとんど観測されなかった。

以上より、PA に関してはプロトン照射によってエネルギーギャップが小さくなっており、価電子帯からの電子の励起確率が大きくなっていることが観測された。また、その変化は、照射後の時間経過に依存して減衰していた。また、時間経過に伴い照射痕も薄くなっていることが観測された。一方、PB では、プロトン照射によるエネルギー

ギャップの変化は観測されず、照射痕も 1 日経過後には観測されなかった。しかし、照射直後において照射範囲には照射痕が観測されており、上記の照射痕が観測された際にエネルギーギャップが小さくなるのが PA で確認されていることから PB では、照射直後において絶縁特性の劣化は生じているが、吸収スペクトル、照射痕の結果より、照射より 1 日経過後において観測されなくなっていることから、PA と比較して、絶縁特性の回復が早いことが今回の結果から考えられる。

## 6. 結論および今後の課題

2 種類の異なる分子構造を持つポリイミドフィルムを用いてプロトン照射を行った結果、プロトン照射による空間電荷蓄積特性、および RIC の効果が異なることがわかった。空間電荷分布測定、導電率測定による電気伝導特性の評価、および XPS, UV-VIS による材料分析の結果、PA の場合、高エネルギープロトン照射によって分子鎖切断で生成されたキャリアの発生、およびエネルギーギャップの低下によって導電率の上昇が生じていることがわかった。一方、PB では、プロトン照射による分子間での架橋によって、導電率、空間電荷蓄積に変化が生じなかったことがわかった。

以上の結果を整理すると、ポリイミドフィルムのプロトン照射による絶縁特性の劣化には以下の相互作用が挙げられる。

- ・プロトン照射領域の導電率上昇(RIC)
- ・空孔や材料中でのキャリアの発生
- ・エネルギーギャップの低下による励起確率の上昇

今後は、最終目的である絶縁特性劣化のメカニズムを解明するため、今回得られた結果を量子力学の分野で開発された分子軌道法に反映させ、分子構造中のトラップエネルギー分布を解析していく必要がある。

## 参考文献

- [1] C. Koons, J. E. Mazur, R. S. Selesnick, J. B. Blake, J. F. Fennell, J. L. Roeder and P. C. Anderson, "The Impact of the Space Environment on Space Systems", Proceedings of the 6th Spacecraft Charging Technology Conference, Air Force Research Laboratory, pp. 7-11, 1998.
- [2] T. Takada, H. Miyake, and Y. Tanaka, "Pulse Acoustic Technology for Measurement of Charge Distribution in Dielectric Materials for Spacecraft", IEEE NPSC Transactions on Plasma Science, Vol. 34, No. 5, pp.2176-2184, 2006
- [3] Metrology of volume resistivity and solid electric insulating material-surface resistivity: JIS C 2139 and 2008
- [4] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon Press, New York, 1985
- [5] L. Levy, T. Paulmier, B. Dirassen, C. Inguibert, and M. V. Eesbeek, "Aging and Prompt Effects on Space Material Properties", IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 36, No.5, pp.2228-2237, 2008.

## 5. 極限耐性生物クマムシにおける放射線照射によるDNA損傷・修復過程の解明

## 極限耐性生物クマムシにおける

## 放射線照射による DNA 損傷・修復課程の解明

東京慈恵会医科大学 アイソトープ実験研究施設 箕輪はるか・吉沢幸夫

## 1. 序論

地球上や宇宙空間には常に放射線があり、生物には元来、放射線に対する防御機構が備わっている。放射線による DNA 損傷の修復過程に関する研究は、それを利用した分析技術や、放射線耐性を増強させる技術の開発、放射線医療における正常細胞防護などへの応用が期待できる。

放射線に対して特に強い耐性を持つ生物が存在し、これらを対象とした研究が行なわれている

(図 1)。放射線耐性菌 *Deinococcus radiodurans* では DNA 損傷を修復する特殊な酵素を持つことが報告されている。ネムリユスリカ *Polypedilum vanderplanki*、ヒルガタワムシ *Rotaria rotatoria*、クマムシ *Tardigrada*、は、乾燥耐性と放射線耐性を持つことが知られており、ネムリユスリカでは体内のトレハロース濃度を高めることにより乾燥耐性を持つとされているが、放射線耐性機構についての詳細は不明である。

本研究では、極限耐性生物クマムシにおける DNA 損傷の修復メカニズムを明らかにすることを目的とし、クマムシにガンマ線を照射して経過を観察し、放射線に対する応答を調べた。

## 2. 試料

## 2-1. クマムシについて

クマムシ *Tardigrada* は、体長 0.5～1mm の小動物で、4 対 8 本の足を持つ。緩歩動物門として独立に分類されている。地表、陸水中、海水中、土壤中など様々な環境に生息し、現在約 1000 種が知られている。通常は水中に棲息し、多くの種が乾燥耐性を持ち、乾燥するとクリプトビオシス (cryptobiosis) と呼ばれる無代謝の活動停止状

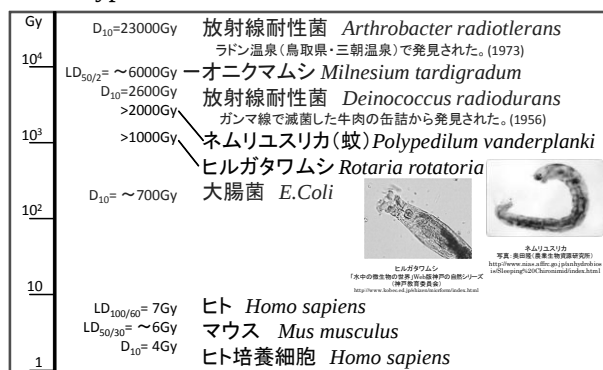


図 1. 放射線耐性生物

態となる。乾燥状態で 120℃の高温、-270℃の低温、6000 気圧の高圧、炭酸ガス・硫化水素ガスにさらして蘇生したという報告がある (鈴木, 2007、Suzuki, 2003)。放射線耐性に関して、堀川ら(2006)の報告によれば、オニクマムシ *Milnesium tardigradum* のガンマ線照射 48 時間後の半数致死量は約 5000Gy であることが確かめられている。また、5000Gy の He イオンを照射されたヨコズナクマムシ *Ramazzottius varieornatus* が次世代の個体を残したことが観察されている (堀川, 2013)。乾燥させたカザリヅメクマムシ *Richtersius coronifer* とオニクマムシ *Milnesium tardigradum* を人工衛星に乗せて宇宙空間に曝した実験において、地球に帰還後加水により再生し、25 日以上生存したとの報告がある (Jönsson et al., 2008)。

## 2-2. クマムシの採取

## 2-2-1. コケより採取

慈恵医大西新橋校 (東京都港区) 近郊にてコケ (主にギンゴケ *Bryum argenteum*) を採取した。コケを水に浸し、ベールマン装置 (ガーゼを敷いた漏斗) に入れて 1 晩置き、溶出液からキャピラリーピペットを用いてクマムシを採取した。

## 2-2-2. 活性汚泥より採取

東京都下水道局 有明水再生センター 第二沈殿池より、活性汚泥を含む処理水を採取した。活性汚泥をベールマン装置に入れて 1 晩置き、クマムシを多数含む溶出液を得た。

## 2-3. クマムシの種類

コケより採取したクマムシは、形態によりオニクマムシ *Milnesium tardigradum*、チョウメイムシ *Macrobiotus* と同定された。またごく少数のトゲクマムシ *Echiniscus* が観察された (図 2)。このうち

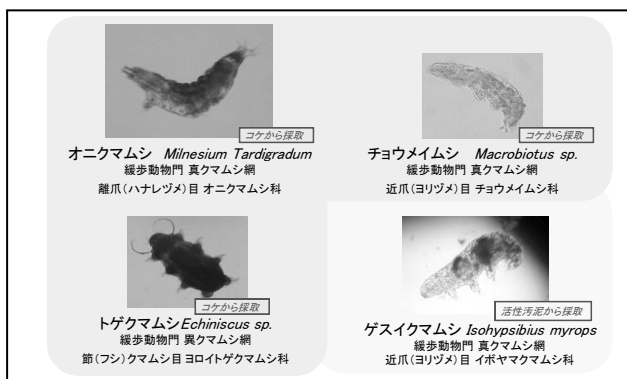


図 2. クマムシの種類

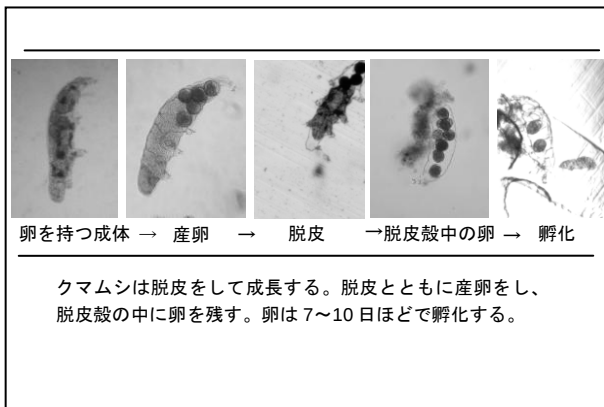


図3. クマムシの生態：脱皮と産卵

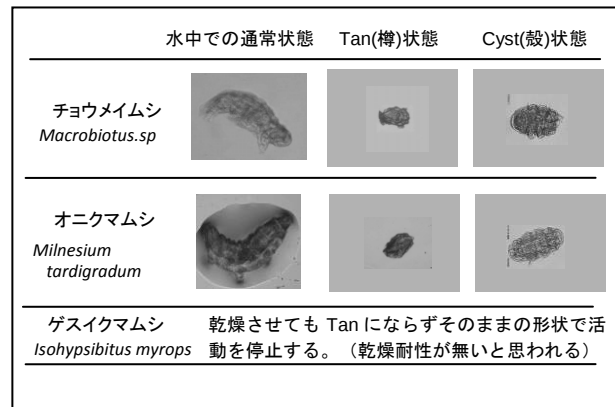


図4. クマムシの生態：状態変化

身体が大きく活発に活動するオニクマムシを放射線照射実験に使用した。

活性汚泥より採取されたクマムシは形態からゲスイクマムシであると考えられ（宇津木, 2005）、16s-rDNA 解析により *Isohypsibius* 種と同定した。

#### 2-4. クマムシの生態

脱皮と産卵：クマムシは脱皮をして成長する。1、2 齢が幼生であり、2 回の脱皮をした 3 齢から成体となる。3 齢以降は脱皮とともに産卵をする。1 回の産卵で 1 個から 10 数個の卵を産む。卵は 7~10 日ほどで孵化する（図 3）（鈴木, 2006）。

状態変化：水分を取り除いて乾燥させると数十分で「タン（Tan）」（樽）状態となり、この状態のクマムシに水を加えると 1 日程度で通常状態に戻った。水質の悪化や長期間飼育により「シスト（Cyst）」状態となり、活動を停止した（図 4）。

### 3. ガンマ線照射実験

日本原子力開発機構 高崎量子応用研究所 コバルト-60 照射施設 2 棟 第 7 セルにて、ガンマ線を照射した。試料には水中で通常状態のクマムシを用いた。

#### 3-1. オニクマムシのガンマ線照射実験

東京都港区にてコケから採取したオニクマムシを、ねじ蓋付き透明軟膏容器（直径 2.5cm）に約 10 匹ずつ水約 2ml とともに入れ照射用試料とした。総線量が 1000, 2000, 5000Gy となるよう照射位置により調節し、1 時間ガンマ線を照射した。

実体顕微鏡（EZ4, Leica, SZX16, OLYMPUS）を用いてクマムシを観察した。照射終了より一定時間経過ごとに、活動しているクマムシの数（Moving）と動いていないクマムシの数（Dead）を計測した。

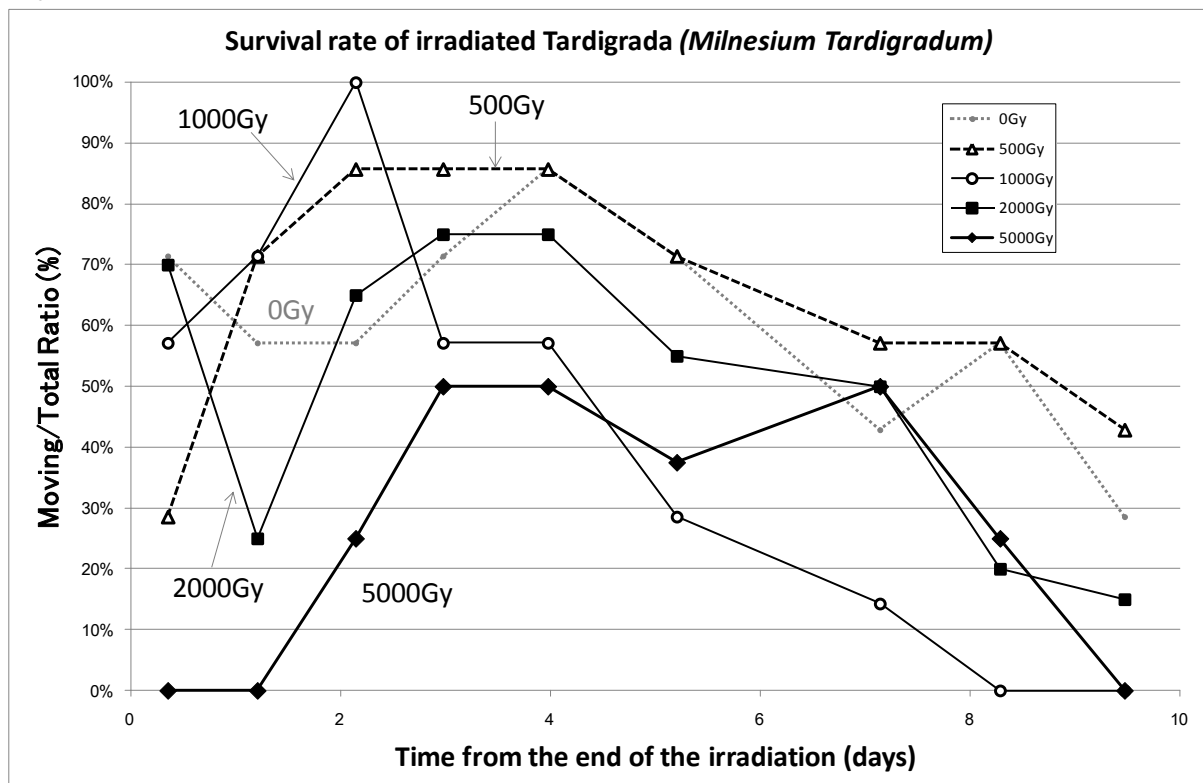


図5. ガンマ線照射オニクマムシ

### 3-2. ゲスイクマムシのガンマ線照射実験

東京都水再生センターの活性汚泥より採取したゲスイクマムシを、1 試料あたり 60～100 匹を水約 5ml とともにチューブ（15ml, FALCON）に入れ照射用試料とした。総線量が 1000, 2500, 5000, 7500Gy となるよう照射位置により調節し、1 時間ガンマ線を照射した。

照射した試料を約 4 時間後にペトリディッシュ（35mmφ, FALCON）に移し、実体顕微鏡（EZ4, Leica, SZX16, OLYMPUS）を用いてクマムシを観察した。その後一定時間経過ごとに、活動しているクマムシの数（Moving）、動いていないクマムシの数（Dead）、卵（Egg）の数を計測した。

## 4. 結果

### 4-1. ガンマ線照射オニクマムシ

図 5 に、オニクマムシのガンマ線照射後の活動数推移を示す。非照射群は徐々に活動を停止し、10 日後に活動していた個体は 30%であった。500Gy 照射群は、照射直後に 70%の個体が活動を一時的に停止したがその後回復し、照射 10 日後まで観察したが、経過に非照射群との顕著な違いはなかった。

1000Gy、2000Gy 照射群では、照射後一時的に活動を停止した個体が多くいたが、しばらくすると再び活発に活動した。活動が停止した期間は、1000Gy 照射群が照射後 1～2 日、2000Gy 照射群が 3～4 日で、最終的に活動を停止し、動かなくなるまでの時間は 2000Gy 照射群の方が長かった。

5000Gy 照射群では、照射 1 日後にはすべての個体が活動を停止したが、3 日後から徐々に活動を始め、7 日後には 50%が活動していた。

### 4-2. ガンマ線照射ゲスイクマムシ

図 6 に、ガンマ線を照射したゲスイクマムシの照射後の活動数推移を示す。試料溶液（活性汚泥）には、1 試料あたり照射前 60～100 匹のクマムシが活動していた。5000Gy、7500Gy 照射群では、ガンマ線照射 4 時間後に観察した際には活動個体が見られず、その後回復しなかった。照射 4 時間後には 1000Gy 照射群が 10%、2500Gy 照射群では 30%のクマムシが活動を停止していたが、5 日後には両方とも最大 90%のクマムシが活動しているのが観察された。照射直後には動いていなかった個体がある後動き始めたと思われる。

非照射群は、活動個体が徐々に減少し約 10 日程度で 80%の個体が活動を停止したのに対し、1000Gy、2500Gy 照射群では、より長期間活動する個体が見られた。80%の個体が活動を停止したのは 1000Gy 照射群が 16 日後、2500Gy 照射群は 21 日後であった。照射 9 日後の活動率は、非照射群 8%に対して、1000Gy 照射群 15%、2500Gy 照射群 52%であった。

### 4-3. ガンマ線照射ゲスイクマムシの卵

ガンマ線照射したゲスイクマムシの、調査時点で試料ペトリディッシュ内に存在した卵の総数の推移を図 7 に示す。非照射群では、照射後に産卵された卵は順次孵化した一方、親クマムシの数は徐々に減少した。そのため卵の総数は親クマム

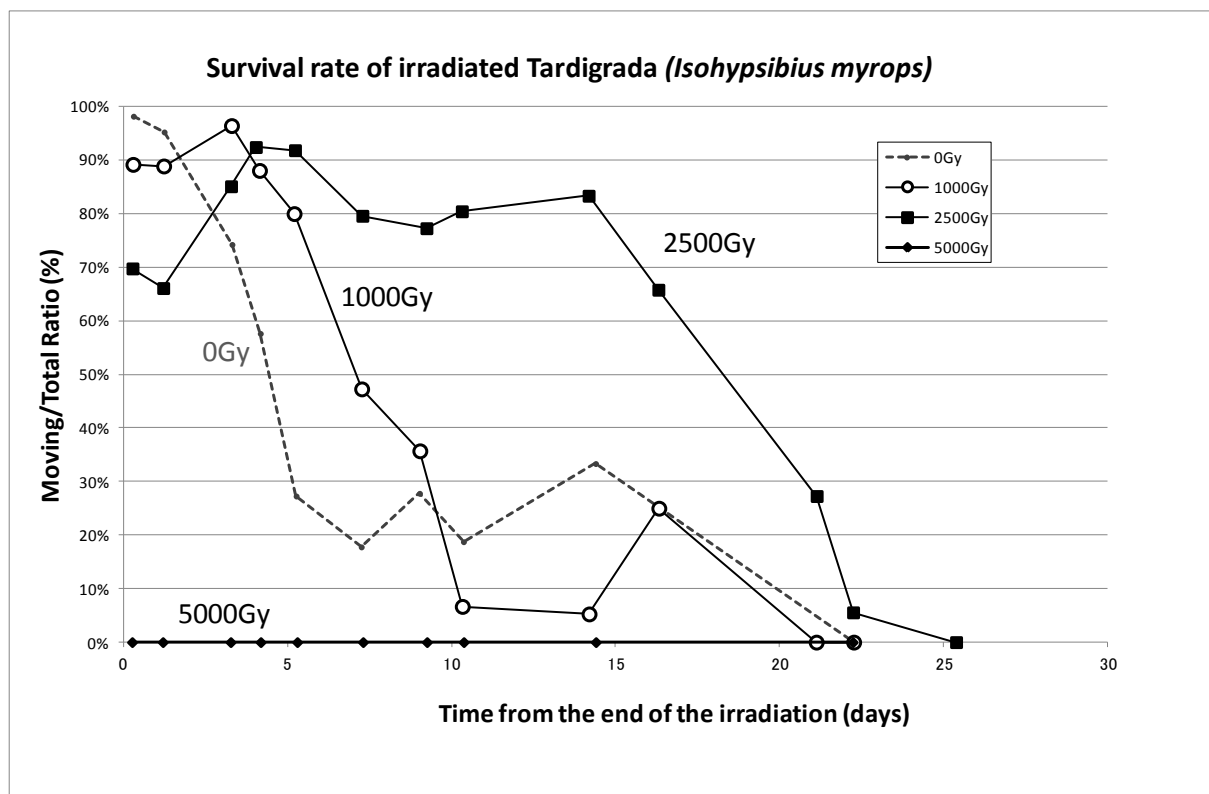


図 6. ガンマ線照射ゲスイクマムシ

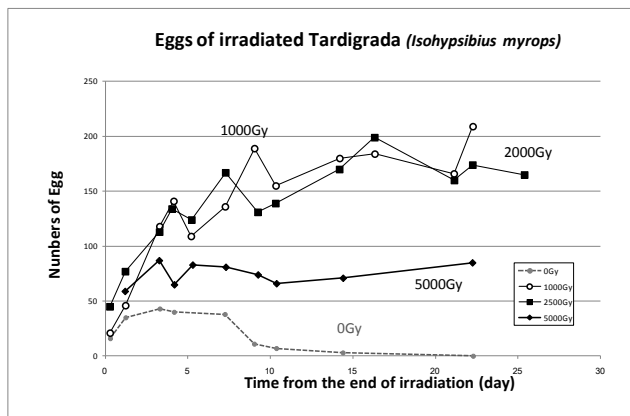


図 7. ガンマ線照射ゲスイクマムシの卵

シが減少した照射 5 日後頃から減少に転じ、およそ 20 日後にはすべて孵化してゼロとなった。1000Gy、2500Gy 照射群では、照射後多くのクマムシが卵を産んだがそれらの卵は孵化しなかった。そのため卵の総数は増加する一方で減少せず、親クマムシが徐々に活動を停止することにより卵の総数は一定となった。5000Gy 照射群では、照射後に産卵した様子はなく、卵の数は照射前より増えておらず、数の増減は数え落としによるものと考えられる。非照射群では、産卵した個体は全体の 10%程度であったが、1000Gy、2500Gy 照射群では 30~40%の個体が産卵した。一腹中の平均卵数は、非照射群 5 個、1000Gy 照射群 6 個、2500Gy 照射群 7 個であり、照射群の方が非照射群に比べ親クマムシ 1 匹あたりの産卵個数が多かった。

## 5. 考察

### 5-1. 放射線照射に対する応答

オニクマムシ、ゲスイクマムシとも 1000~5000Gy 照射群では、照射後一時的に活動を停止したのち活発に活動し、最終的に活動を停止するまでの時間が非照射群よりも長くなった。クマムシは乾燥状態から活動状態に戻る際、形態が通常に戻ってもすぐには活動せず、1~3 日程度静止していた後に動き出すことがある。この間に無代謝状態から活動状態への変化を体内で行なっているのであろう。放射線を照射した場合、活動を停止している間に放射線照射による損傷を修復していると考えられる。活動が一時的に停止した時間は 1000Gy 照射群よりも 2000Gy あるいは 2500Gy 照射群の方が長かった。照射線量が高いほど回復に時間がかかり、限界を超えて回復できなくなると活動を停止すると考えられる。

乾燥あるいは放射線照射から回復期の状態にあるクマムシの体内で起きている現象が、放射線耐性機構を解明する手掛かりになることが本研究により示された。

### 5-2. クマムシの種による放射線感受性の違い

オニクマムシの 5000Gy 照射群は 3 日後に 50%の個体が活動していたが、ゲスイクマムシの 5000Gy 照射群は照射後活動を停止し、その後回復することはなかった。ゲスイクマムシよりもオニクマムシの方が放射線耐性がより高いと考えられる。オニクマムシには乾燥耐性があるがゲスイクマムシには乾燥耐性がないことから、乾燥耐性機構と放射線耐性機構との関連性が示唆される。

### 5-3. 産卵と孵化

放射線照射された個体は非照射群よりも活発に産卵した。しかし 500Gy 以上のガンマ線を照射された個体の産んだ卵は孵化しなかった。500Gy の照射は、成体の生存に問題のない線量であり、脱皮・産卵はむしろ促進されたが、卵の孵化は阻害されたと考えられる。

クマムシを宇宙空間に曝した実験において、帰還後の生存は確認されたが、その個体から産まれた卵は孵化しなかったという報告がある (Jönsson et al., 2008)。この理由は、卵細胞が特に放射線感受性が高いため、あるいは、卵が孵化する過程における重要な機能において放射線による損傷を回復できなかったためと考えられる。この機能を特定し調べることで、クマムシの放射線に対する応答機構が解明できる可能性がある。

## 6. 参考文献

- (1) 鈴木忠 (2007) クマムシ類の様々な生態と環境耐性、生物の科学 遺伝 61, 2, 11-15
- (2) 鈴木忠 (2006) 岩波科学ライブラリー122 クマムシ?! 小さな怪物、岩波書店
- (3) Suzuki A. C. (2003) Life History of *Milnesium tardigradum* Doyere (Tardigrada) under a Rearing Environment. Zoological Science 20, 49-57
- (4) 宇津木和夫 (2005) 下水処理場のクマムシ、自然環境科学研究 18, 1-8
- (5) Horikawa DD, Sakashita T, Katagiri C, Watanabe M, Kikawada T, Nakahara Y, Hamada N, Wada S, Funayama T, Higashi S, Kobayashi Y, Okuda T, Kuwabara M. (2006) Radiation tolerance in the tardigrade *Milnesium tardigradum*. Int. Radiat. Biol., 82, 12, 843-848
- (6) 堀川大樹 (2013) クマムシの放射線耐性 放射線生物研究、48(3), 256-266
- (7) Jönsson K I, Rabbow E, Schill R O, Harms-Ringdahl M, Rettberg P (2008) Tardigrades survive exposure to space in low Earth orbit. Current Biology 18 (17) R729-731
- (8) 箕輪はるか、吉沢幸夫、倉林二郎 (2013) 緩歩動物クマムシの放射線耐性に関する研究 (第 130 回 成医会一般演題) 東京慈恵会医科大学雑誌 128(6), 199