

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2023

課題番号：18K05005

研究課題名(和文) C60イオンに対する阻止能は炭素イオンの60倍か? ~二次粒子測定によるアプローチ

研究課題名(英文) Are stopping powers for C60 ions 60 times as large as those for C ions? - an approach by measuring secondary particles

研究代表者

鳴海 一雅 (Narumi, Kazumasa)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先進ビーム利用施設部・次長

研究者番号：90354927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：従来の重イオンをはるかに超える高密度エネルギー付与のツールとしてビーム利用の拡大が期待されるフラーレンイオンについて、ビーム利用研究が拠って立つ阻止能に密接に関わるスパッタリング収量を、金及び非晶質炭素について核的衝突が支配的な速度領域において初めて系統的に測定した。その結果、C60、C70イオンによる金のスパッタリング収量はそれぞれCイオンの場合の120～240倍、140～280倍程度になった。また、シミュレーションとの比較により核的衝突に由来することがわかった。非晶質炭素の場合には、核的衝突が支配的な速度領域にもかかわらず、観測されたスパッタリングは電子励起に由来することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオンビーム利用研究は理論・実験両面での膨大な阻止能データ及びそれに密接に関連する物理量の蓄積の上に成り立っている。研究開始当初はフラーレンイオンにはそのようなデータがほぼ存在していなかった。本研究は、C60、C70イオンによる金及び非晶質炭素のスパッタリングについて、同じ速度領域におけるCイオンと比較できる形で系統的に観測結果を提示したことに、上記の観点で大きな意義がある。また、金属同様に電気伝導性を持つ非晶質炭素において、核的衝突が支配的な速度領域で電子励起に由来するスパッタリングのみが観測されることを示したことは、イオンビーム・固体相互作用研究の常識を覆しかねない成果である。

研究成果の概要(英文)：Fullerene ions are expected to be a tool for highly dense energy transfer, which is much higher than those by heavy ions. However, for beam-application use, it is necessary to know physical quantities which relate closely to stopping powers for fullerene ions. In this study, sputtering yields of gold and amorphous carbon by fullerene ions have been measured systematically for the first time in the velocity range where nuclear collisions are dominant. It is observed that gold sputtering yields by C60 and C70 ions are approximately 120-240 and 140-280 times as high as those by C ions, respectively. The comparison with simulations reveals that the observed gold sputtering is due to nuclear collisions. In the case of amorphous carbon, on the other hand, it is demonstrated that the observed sputtering is due to electronic excitations though nuclear collisions are dominant in the velocity range where the measurement has been conducted.

研究分野：放射線物理学

キーワード：阻止能 C60イオン スパッタリング 二次電子放出

1. 研究開始当初の背景

荷電粒子に対する固体標的の阻止能(単位長さ当たりのエネルギー損失)は入射粒子の電荷の2乗に比例する。従って、入射粒子がイオンの場合、0次近似的には原子番号が大きいほど阻止能が大きくなり、標的に高密度でエネルギーを付与することになる。一方、複数の荷電粒子をほぼ同時・同位置(固体内の素励起に特徴的な時間・空間スケールよりも狭い時間・空間領域)に照射した場合、その個数に応じてエネルギー付与は増大し、エネルギー付与密度も高くなる。こうした現象は分子イオンやクラスターイオン(併せてクラスターイオンと呼ぶ)を入射粒子とした時に起こり得る。例えばC₆₀等フラーレンイオンに対する阻止能は、実現可能な最も原子番号の大きいウランイオンに対するものよりも数倍大きくなる。このような単原子イオンでは実現不可能な高密度エネルギー付与を引き起こすという特徴を背景にフラーレンイオンのビーム利用研究が国内外で進められてきた。高速重単原子イオンではイオントラックが形成不可能な物質中にイオントラックを形成すること(B. Canut *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B, 146, 296-301 (1998).)、サブMeV領域でもイオントラックを形成可能であること(K. Nakajima *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B, 291, 12-16 (2012).)から、これまで不可能であった材料や照射条件でのイオントラック形成、さらにそれを利用した細孔の形成や物性改質への利用が期待されてきた。また、数10 keV領域でも阻止能が十分大きく、かつ照射影響深さがnmスケールであることから、表面ナノ構造の作製や、極浅炭素イオン注入(Y. Morita *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B, 269, 2080-2083 (2011).)にも利用されてきた。二次イオン質量分析法においては、一次イオンとしてC₆₀等クラスターイオンを用いることで、従来の単原子イオンでは困難だった高分子・生体分子の検出が可能になり、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)に匹敵する方法として、生命科学、創薬等の分野で注目されてきた(N. Winograd, Anal. Chem., 77, 142 A-149 A (2005).)。

このようにビーム利用研究が進められてきたフラーレンイオンだが、阻止能に関するデータがほとんどない。イオンビームを利用した研究は理論・実験両面での膨大な阻止能データの蓄積(J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids," vol. 1 of series "Stopping and Ranges of Ions in Matter," Pergamon Press, New York (1984).)の上に成り立っている。そのため、このようなビーム利用の際に不可欠なフラーレンイオンに対する阻止能に関する系統的な実験データ・知見の提供が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は「C₆₀イオンに対する固体標的の阻止能が、同じ速度のCイオンに対する阻止能の60倍になるのか?」という問いに答え、もし60倍にならない場合はその要因となる物理過程が何かを明らかにすることである。具体的には、電子励起によるスパッタリングが起こらないと考えられている導体標的に対して、keV-MeV領域のフラーレンイオン照射によるスパッタリング収量と二次電子収量を、入射イオンの速度をパラメータとして測定によって明らかにし、さらに、スパッタリング収量と二次電子収量がそれぞれ同じ速度のCイオンの何倍になるかを決定し、前者より核的阻止能、後者より電子的阻止能がCイオンの何倍になるかを求め、その速度依存性を明らかにすることである。

3. 研究の方法

(1) スパッタリング収量の測定には水晶振動子微量天秤法を用いた。この方法は、水晶の共鳴周波数 f がその質量変化 Δm に比例して変動することを利用して、即ち、 $\Delta m/m = \Delta f/f$ (式1)の関係が成り立つ。ここで m は水晶振動子の質量である。式1を変形するとスパッタリング収量 Y は以下の式で与えられる。

$$Y = \frac{k_0 \Delta f N_0}{M_2 Q/e} \quad (式2)$$

ここで k_0 は周波数変化を質量に変換する校正係数、 N_0 はアボガドロ数、 M_2 は標的原子の質量数、 Q/e は入射イオンの数である。式2より、共鳴周波数の変化 Δf と入射イオンの数 Q/e を測定すればスパッタリング収量が決定できることがわかる。

図1に実験装置の概念図を示す。量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所イオン照射研究施設TIARAのイオン注入装置あるいはタンデム加速器からのイオンビームを散乱槽に導き、2軸マニピュレータの先端に

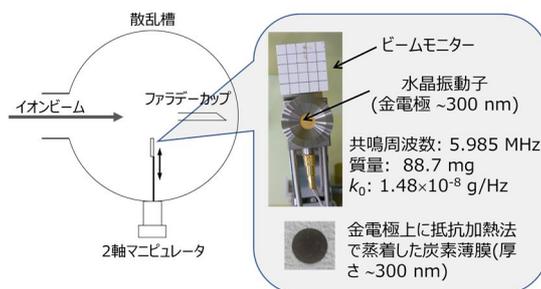


図1 実験装置の概念図。2軸マニピュレータ先端部の写真も併せて示してある。

取り付けた標的試料に照射する。金のスパッタリング収量測定には水晶振動子に電極として蒸着されている金薄膜を、非晶質炭素のスパッタリング収量測定には金薄膜上に蒸着した非晶質炭素薄膜を標的試料とした(図1右側写真参照)。照射したイオンは C_{60} 、 C_{70} 、 C イオンであり、0.018 ~ 1.08 MeV についてはイオン注入装置を、1.08 ~ 9 MeV についてはタンデム加速器を利用した。また、照射前後に散乱槽内のファラデーカップでイオン電流を測定し、入射イオンの数を求めた。

(2) 二次電子収量の測定では、非晶質炭素自立薄膜標的に C_{60} 、 C イオンを照射し、後方に放出される二次電子をマイクロチャンネルプレート(MCP)で検出した。3軸マニピュレータの先端に取り付けた標的はその表面をイオンビームに対して45度傾け、それと平行にMCPを対置した。標的表面から放出されるほぼ全ての二次電子を検出するために、標的に対してMCP入り口に+700Vを印可した。MCPの波高出力は同時に検出された電子数に比例するので、そこから二次電子収量を決定した。照射したイオンは0.018 ~ 1.08 MeV についてはイオン注入装置を、1.08 ~ 6 MeV についてはタンデム加速器を利用した。

4. 研究成果

(1) 核的衝突が支配的な速度領域(0.5 ~ 150 keV/atom)で C_{60} 、 C_{70} 、 C イオンによる金のスパッタリング収量を測定した。図2に水晶振動子微量天秤法による測定例を示す。この図は金標的に1080 keVの C_{60}^+ を照射した時の水晶振動子共鳴周波数の時間変化を表す。イオンを照射するとスパッタリングによる金標的の質量減少に伴って共鳴周波数が増大し、照射を停止すると周波数変化が止まることがわかる。また、照射開始・停止直後に周波数がステップ関数的に増大・減少しているのが認められる。このステップ関数的変化は照射するイオンビームのパワーにほぼ比例して大きくなる。先行研究(T. Shiono *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 4647.)によると、イオン照射による温度分布の変化で熱応力が生じ、弾性定数が変化すること由来している。このステップ関数的変化量を差し引いた照射前後の周波数変化からスパッタリング収量を求めた。

得られた結果を図3に示す。速度をそろえて比較するために横軸には入射イオンの1原子当たりのエネルギーを取り、縦軸には入射イオンの1原子当たりのスパッタリング収量 Y_n/n (n は構成原子数)を取っている。 C_{60} 、 C_{70} イオンについては $Y_{60}/60$ と $Y_{70}/70$ がほぼ等しくなっていて、これらの値は同じ速度の C イオンによるスパッタリング収量 Y_1 よりも大きい。また、 C イオンによるスパッタリング収量は、若干大きな値をとるものの、SRIM2008コードによるシミュレーションの結果及びSigmundの線形衝突カスケード理論に基づく計算結果と悪くない一致を示す。 C_{60} 、 C_{70} 、 C いずれのイオンに

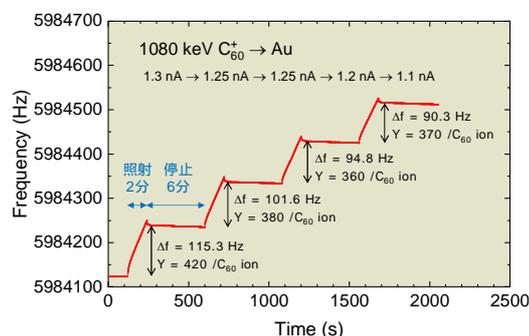


図2 C_{60}^+ 照射に伴う水晶振動子共鳴周波数の時間変化。2分照射、6分停止を4回繰り返した。照射前後の周波数変化とそれから求めたスパッタリング収量も示す。

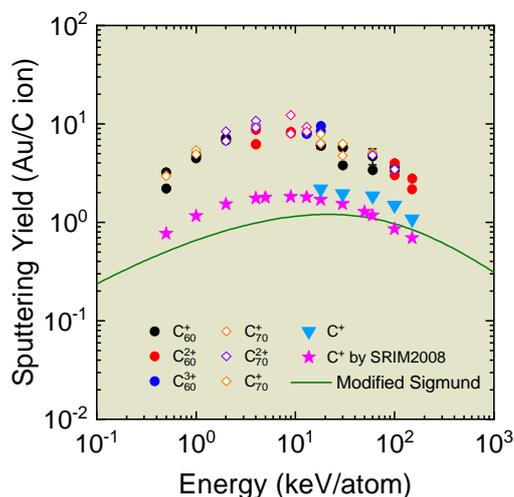


図3 1原子当たりのエネルギーの関数としてプロットした入射イオンの1原子当たりの金のスパッタリング収量 Y_n/n 。SRIM2008コードによるシミュレーションの結果とSigmundの理論による計算結果を併せて示す。

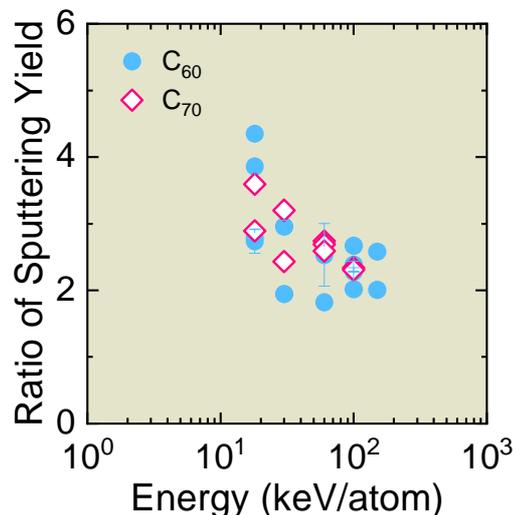


図4 1原子当たりのエネルギーの関数としてプロットしたスパッタリング収量の比 $R = Y_n / (n Y_1)$ 。

よるスパッタリング収量のエネルギー依存性も SRIM コードによる結果のエネルギー依存性とほぼ等しくなっている、即ち図の縦軸方向に平行移動するとほぼ重なることがわかる。SRIM コードは核的衝突に由来する現象のみ扱うので、この結果は金のスパッタリングが核的衝突に由来することを示す。

次に C_{60} 、 C_{70} イオンによるスパッタリング収量 Y_{60} 、 Y_{70} が C イオンによるもの Y_1 の何倍になるかを評価した。結果を図 4 に示す。縦軸は入射イオンの 1 原子当たりのスパッタリング収量の比 $R = Y_n / (n Y_1)$ である。図から $R = 2 \sim 4$ であり、これより C_{60} 、 C_{70} イオンについてそれぞれ C イオンの 120 ~ 240 倍、140 ~ 280 倍程度になることが明らかになった。

重元素標的に重イオンを照射した場合、標的中の衝突カスケードが非常に密になることが知られている。このような場合には、線形近似を前提とする線形衝突カスケード理論は成り立たなくなるので、実際のスパッタリング収量はこの理論の予測よりもはるかに大きくなる。これは非線形効果と呼ばれる。クラスターイオンを照射した場合にも同様のことが起こると考えられ、スパッタリング収量がクラスターイオンの構成原子数 n に比例しない、即ち $R > 1$ であることが知られている。先行研究においては Au_n イオンによる金のスパッタリング収量が n^2 に比例すること、即ち $R = n$ が報告されている (S. Bouneau *et al.*, Phys. Rev. B, 65, 144106 (2002).)。このような重元素同士の系においては十分に密な衝突カスケードが形成されるのでスパッタリング収量が n^2 に比例するのだと考えられる。一方、本研究課題のフラーレンイオンの場合には、スパッタリング収量が n に比例せずそれより大きくなる ($R > 1$) もの、 n^2 に比例するには至らなかった。この理由は n が非常に大きいものの原子番号が小さいので、衝突カスケードの密度がそれほど高くないからだと考えられる。

Sigmund の線形衝突カスケード理論ではスパッタリング収量が核的阻止能に比例する。フラーレンイオンの場合には、前述のように非線形効果により線形衝突カスケード理論は成り立たない。しかし、今、非線形効果を繰り込んだ実効的な核的阻止能を考えてみよう。そうすると C_{60} 、 C_{70} イオンに対する金の実効的な核的阻止能は C イオンに対する核的阻止能のそれぞれ 120 ~ 240 倍、140 ~ 280 倍程度ということになる。それぞれ 60 倍、70 倍を超えるわけだが、それは非線形効果によるということになる。

(2) 金標的よりも原子番号の小さい非晶質炭素標的について核的衝突が支配的な速度領域 (0.5 ~ 100 keV/atom) で C_{60} 、 C_{70} 、C イオンによるスパッタリング収量を測定した。結果を図 5 に示す。速度をそろえて比較するために横軸には入射イオンの 1 原子当たりのエネルギーを取り、縦軸には入射イオンの 1 原子当たりのスパッタリング収量を取ってある。得られた 1 原子当たりのスパッタリング収量は C_{60} 、 C_{70} 、C イオンでほぼ等しくなり、1 原子当たりのエネルギーに対して単調に増加することがわかった。一方、核的衝突に由来する現象のみ扱う SRIM2008 コードによるシミュレーションの結果は核的阻止能に由来する極大を示す。SRIM コードの結果と異なり、測定した 1 原子当たりのスパッタリング収量は単調に増加することから、観測されたスパッタリングは核的衝突に由来するものではないことが示唆される。そこで、測定したスパッタリング収量を電子的阻止能 S_e の関数としてプロットした (図 6)。ここで C_{60} 、 C_{70} イオンに対する電子的阻止能は C イオンに対する電子的阻止能のそれぞれ 60 倍、70 倍と仮定した。図から明らかなように測定したスパッタリング収量は電子的阻止能でスケールリングできる。このことは観測されたスパッタリングが電子励起に由来することを示している。

スパッタリングには核的衝突あるいは電子励起にそれぞれ由来する衝突的スパッタリングと

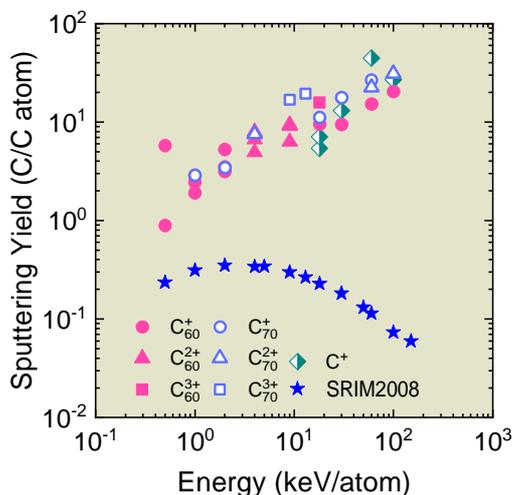


図 5 非晶質炭素の 1 原子当たりのスパッタリング収量 Y_n/n の 1 原子当たりのエネルギーに対する依存性。SRIM2008 コードによるシミュレーションの結果を併せて示す。

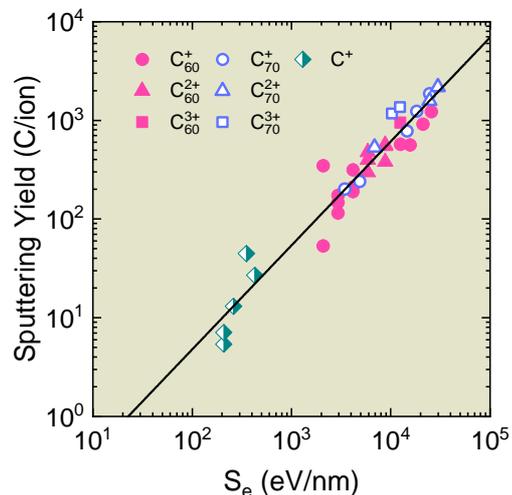


図 6 電子的阻止能 S_e の関数としてプロットした非晶質炭素のスパッタリング収量 Y_n 。実線は S_e に比例する直線を表す。

電子的スパッタリングの2種類がある。スパッタリングに関するこれまでの常識としては、特に金属などの導電性の標的について、核的衝突が支配的な速度領域で衝突的スパッタリングを観測し、電子励起が支配的な速度領域では電子的スパッタリングを観測してきた。本研究課題においても、核的衝突が支配的な速度領域で金のスパッタリング収量を測定したところ、得られた結果は前述のように核的衝突に由来する衝突的スパッタリングであった。それに対して、非晶質炭素の場合には、金属同様に電気伝導性を持ち、かつ核的衝突が支配的な速度領域にもかかわらず、衝突的スパッタリングの寄与は観測されず、電子励起に由来するスパッタリングが観測された。この観測結果はイオンビーム・固体相互作用研究のこれまでの常識を覆しかねない成果である。現時点で考えられる要因としては、非晶質炭素と金では電子励起に対する応答が異なるのではないかということが挙げられる。非晶質炭素と金の電子系の違い、即ち前者は共有結合、後者は金属結合であることが原因ではないかと考えられるが、そのように結論づけるためにはさらなる検討が必要である。

図5に示されたように、観測された1原子当たりのスパッタリング収量 Y_n/n は C_{60} 、 C_{70} 、 C イオンでほぼ等しくなった。このことは C_{60} 、 C_{70} イオンによるスパッタリング収量が C イオンによるもののそれぞれほぼ60倍、70倍になることを意味する。一方、図6よりスパッタリング収量 Y_n は電子的阻止能にほぼ比例する。したがって、 C_{60} 、 C_{70} イオンに対する非晶質炭素の電子的阻止能は C イオンに対する電子的阻止能のそれぞれほぼ60倍、70倍と結論づけることができる。

(3) 2~150 keV/atom の C_{60} 、 C イオンを非晶質炭素自立薄膜に照射して後方に放出される二次電子収量を測定した。しかし、研究期間中に測定データの処理・解析が終了しなかったため、今後も引き続き研究を継続する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Narumi Kazumasa, Naramoto Hiroshi, Yamada Keisuke, Chiba Atsuya, Saitoh Yuichi	4. 巻 6
2. 論文標題 Sputtering Yields of Si Bombarded with 10-540-keV C60 Ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Quantum Beam Science	6. 最初と最後の頁 12~12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/qubs6010012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 3件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Narumi Kazumasa, Yamada Keisuke, Hirano Yoshimi, Chiba Atsuya, Saito Yuuichi
2. 発表標題 Carbon Sputtering by C60- and C70-ion Bombardment
3. 学会等名 21st International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-21)（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳴海一雅, 山田圭介, 平野貴美, 千葉敦也, 齋藤勇一
2. 発表標題 フラレンイオン衝撃によるスパッタリング
3. 学会等名 第33回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳴海一雅, 平野貴美, 山田圭介, 千葉敦也, 齋藤勇一
2. 発表標題 C60、C70イオンによる炭素のスパッタリング
3. 学会等名 QST高崎サイエンスフェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳴海一雅, 山田圭介, 平野貴美, 千葉敦也, 齋藤勇一
2. 発表標題 フラレンイオン衝撃による炭素スパッタリング
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Narumi Kazumasa, Yamada Keisuke, Hirano Yoshimi, Chiba Atsuya, Yuri Yosuke, Saito Yuuichi
2. 発表標題 Nonlinear effect on Au sputtering by C60- and C70-ion bombardment
3. 学会等名 29th international conference on atomic collisions in solids and 11th international symposium on swift heavy ions in matter (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳴海一雅, 山田圭介, 平野貴美, 千葉敦也, 百合庸介, 齋藤勇一
2. 発表標題 Measurement of Au sputtering yields by C60-ion bombardment
3. 学会等名 第21回「イオンビームによる表面・界面の解析と改質」応用物理学会薄膜・表面物理分科会特別研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鳴海一雅, 山田圭介, 平野貴美, 千葉敦也, 百合庸介, 齋藤勇一
2. 発表標題 C60イオン衝撃による金のスパッタリング収量の測定III
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鳴海 一雅、千葉 敦也、平野 貴美、山田 圭介、斎藤 勇一
2. 発表標題 Recent Activities with the Use of C60 Ion Beams in TIARA, QST/Takasaki
3. 学会等名 The 24th International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鳴海 一雅、山田 圭介、千葉 敦也、平野 貴美、斎藤 勇一
2. 発表標題 C60イオン衝撃による金のスパッタリング収量の測定
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鳴海 一雅、千葉 敦也、平野 貴美、山田 圭介、斎藤 勇一
2. 発表標題 Development of a highly-intense negative C60 ion source for a tandem accelerator and its applications
3. 学会等名 The 23rd International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-23) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鳴海 一雅、山田 圭介、千葉 敦也、平野 貴美、百合庸介、斎藤 勇一
2. 発表標題 C60イオン衝撃による金のスパッタリング収量の測定II
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	斎藤 勇一 (Saitoh Yuichi) (40360424)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用 研究所先進ビーム利用施設部・部長 (82502)	
連携研究者	千葉 敦也 (Chiba Atsuya) (40370431)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用 研究所先進ビーム利用施設部・上席技術員 (82502)	
連携研究者	山田 圭介 (Yamada Keisuke) (10414567)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用 研究所先進ビーム利用施設部・主任技術員 (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------