

1つ・2つ・3つ・・・の粒子と物質の相互作用の包括的な理解： 新しい機能の創成を目指して

田口明枝¹⁾ 井上遥佳¹⁾ 崔旭鎮¹⁾ 関 修平¹⁾
Akie Taguchi Inoue Haruka Wookjin CHOI Shu SEKI

¹⁾ 京都大学

(概要)

本研究「1つ・2つ・3つ・・・の粒子と物質の相互作用の包括的な理解：新しい機能の創成を目指して」では、単一の粒子およびクラスター粒子と物質の相互作用を、既存の解析手法とは完全に異なる物質転写法をもとにして、その相互作用の大きさを完全実験的に nm スケールで定量分析することにより、クラスターイオンと物質の相互作用（クラスター効果）の空間的評価へと展開した。従来、透過実験等の平均量としてのみ評価されてきたクラスター効果を、ナノワイヤの断面半径や長さという局所構造の情報として可視化することに成功した。これにより、標的表面近傍における局所的なエネルギー付与密度の増大を実験的に実証し、その発現機構を議論した。

キーワード：高エネルギー荷電粒子，ナノワイヤ， クラスター効果

1. 目的

電子やイオンなど荷電粒子ビームを用いた微細加工技術の発展において、sub-nm までエネルギー集束性を高めたビームの利用が可能となりつつある。この荷電粒子ビームの空間的な集束では、いまだ原理的なきょく源である空間電荷制限領域までは余裕があるものの、この明確な限界を踏まえた新しい技術の展開が望まれる。「電荷反発がその根源」であるならば、化学結合によって粒子を収束させる：クラスター粒子を用いることは、化学結合の本質的な長さ、例えば C-C 結合の代表的な長さである約 0.2 nm を鑑みれば、電子光学系による荷電粒子の集束限界を“桁”で打ち破る強力な選択肢になり得る。

一方で、化学結合で連結されたクラスター粒子と物質の相互作用においては、未だ定量的に解明すべき点も多い。クラスター効果と呼ばれる、クラスター粒子相互作用の特異性は、入射粒子の速度がターゲットとなる物質中の電子のボーア速度（軌道運動量）よりも十分に大きい場合に顕著に観測され、荷電粒子のエネルギー損失係数が同速の単一荷電粒子に比べて大きくなることをその特徴とする。本研究では、クラスター粒子入射によって形成されるナノ構造体の形態・サイズを定量評価することにより、物質とクラスター粒子の相互作用過程の解明を目指す。阻止能において電子阻止能が主となる場合、エネルギー散逸密度と線エネルギー付与（LET）は式（1）が成り立ちナノワイヤ半径から LET を見積もることが可能である。これを利用し、従来、単一イオンを対象として展開してきた STLip 法をクラスターイオンに応用した。炭素クラスターイオンである C₆₀イオンを有機薄膜に照射し、形成されたナノワイヤのサイズを定量的に評価することで、エネルギー損失過程におけるクラスター効果の実験的観測を目指した。

$$\rho_p(r) = \frac{LET}{2} \left[2\pi r^2 \ln \left(\frac{e^{1/2} r_p}{r_c} \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

2. 実施方法

量子科学技術研究開発機構（QST）高崎量子技術基盤研究所 TIARA の AVF サイクロトロン及びタンデム加速器が生成する各種高エネルギーイオンビームを複合的かつ選択的に用いることで、目的に応じた有機ナノワイヤアレイの作製を行った。具体的には、スピンコート法や真空蒸着法により作製した有機薄膜に対し、上記イオンビームを照射した後、ナノワイヤとして単離することでアレイ基板を得た。単離操作には、申請者がこれまでに報告した昇華プロセス^[1]および溶液プロセス

を適用した。研究項目：高速粒子集団と物質の相互作用の可視化 においては、粒子飛跡の過度な重なりを防ぐため、入射粒子数を 1.0×10^9 から $2.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の範囲で制御し、原子間力顕微鏡 (MultiMode 8 AFM, Bruker, Santa Barbara, CA, USA) を用いて観察したデータをもとに、断面半径を求めた。

3. 結果及び考察、今後の展開等

研究項目：高速粒子集団と物質の相互作用の可視化

クラスターイオンのエネルギー損失が単一イオンデータの原子数倍では説明できないというクラスター効果について、議論が進んできたものの、エネルギー損失測定では厚さ方向に積分されてしまうため観測が困難であるといった理由から局所的なエネルギー付与の観点から直接検証できる新たな実験プラットフォームが求められている。本研究では、これまで我々が研究を進めてきた STLIP (single particle triggered Linear Polymerization) 法を利用することで、クラスター効果の検証を試みた。

本研究で用いた有機ナノワイヤの作製手法の概念を Fig. 1 に示す。イオン照射によって安定なナノワイヤ形成が報告^[2]されているトリアリールアミン系化合物として tris (4-carbazolyl-9-ylphenyl) amine (TCTA) を対象とし、TCTA 薄膜に高エネルギーイオンビームを照射することで、1つのイオンが1本のナノワイヤを形成する。これは、照射したイオンによる飛跡 (ion track) に沿って生成されたラジカルを起点に局所的な重合反応が誘起され一次元構造体であるナノワイヤとなる。そのサイズは入射粒子と物質との相互作用過程を反映すると考えられ、特に、ナノワイヤの半径や長さは、飛跡内で固相重合反応が進行するために必要なエネルギー密度の閾値条件によって決定される。ターゲット材料が同一であれば、この閾値エネルギー密度は入射粒子の種類によらず一定であると考えられることを利用し、形成されたナノワイヤの形状を解析する。

この研究によって、粒子線のクラスター効果を決定づける証拠が得られると予想される。

本研究項目では、450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ と 1, 3, 6, 9 MeV C_{60} のクラスターイオンを照射して形成したナノワイヤ形状を比較することで、クラスター効果の解明に取り組んだ。

450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ 照射によって得られたナノワイヤは長さ方向に対しほぼ均一な太さを示す形状を得られた。単一イオン照射によるナノワイヤ形成では、イオントラック周囲の半径方向エネルギー分布によって反応領域が決定されると考えられ、ナノワイヤの半径はエネルギー密度が重合反応の閾値を超える領域の広がりを反映することが示されている^[1]。モンテカルロシミュレーションコード SRIM^[3]を用いて評価すると、ナノワイヤ形成に必要なエネルギー付与密度は約 11.9 eV nm^{-3} と見積もられた。

これに対し、 C_{60} のクラスターイオンを照射して形成したナノワイヤは、一方の端が太く、もう一方に向かって徐々に細くなる形状を示したことからクラスターイオンが薄膜中で徐々にエネルギー付与密度を減少させていたと考えられる。このとき、最終的な終着点はナノワイヤ形成に必要なエネルギー付与密度は約 11.9 eV nm^{-3} の条件を満たしていると仮定し、この閾値が単一イオンの線形和モデルによって再現できるか検証した。クラスターイオンと同じ速度の単一炭素イオンについて、ナノワイヤ末端に対応する侵入深さでの LET を SRIM を用いて計算したときのナノワイヤ末端におけるエネルギー付与密度を算出した (Fig. 2)。また、Fig. 12 のグラフを4次多項式でフィッティングし、 $x = 0$ における値を Table 1 に示した。ナノワイヤ形成に必要なエネルギー密度 (11.9 eV nm^{-3}) を基準として比較すると、低エネルギーの C_{60} イオンでは、単一イオンの重ね合わせから予測される値がナノワイヤ末端におけるエネルギー付与密度よりも大きくなる。これは、クラスターイオンがその地点に到達するまでの過程で、線形和モデルが想定するよりも多くのエネルギーを物質に付与していたことを示しており、正のクラスター効

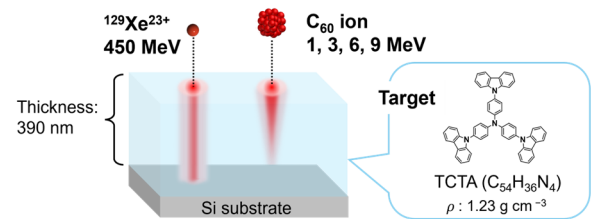


Fig. 1. Schematic illustration of TCTA nanowire formation by 450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ or C_{60} ions

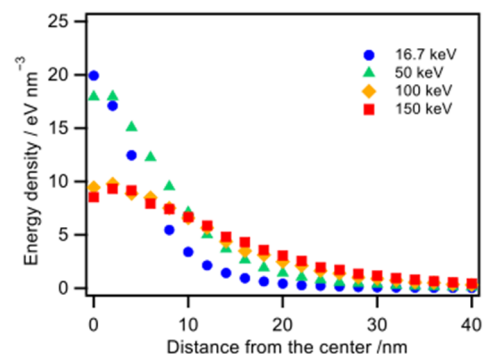


Fig. 2. Energy density as a function of radial distance from the track center for 60 C ions

果の存在を示唆している. 一方, 6 MeV および 9 MeV のクラスターイオンでは線形モデルが概ね一致した. これは, クラスター構成原子が進行中に拡がり, 独立した挙動に近づいたためと考える.

Table 1. Estimated energy deposition density at the nanowire end depth in TCTA thin film ($\rho=1.23\text{ g cm}^{-3}$), based on the linear superposition of single C ions at the same velocity

Ion	C 16. 7 keV× 60 (1 MeV)	C 50 keV× 60 (3 MeV)	C 100 keV× 60 (6 MeV)	C 150 keV× 60 (9 MeV)
Energy density / eV nm ³	20. 9	19. 2	9. 7	8. 9

本研究では, クラスターイオン照射によって形成されたナノワイヤの半径および長さの定量解析を通じて, 正のクラスター効果を実験的に観測した. 特に, クラスター効果が標的表面近傍において顕著に現れること, また低エネルギー領域においてもクラスター効果により高い電離効率が維持されることが明らかとなった. この結果は, 従来のエネルギー損失測定では厚さ方向に積分されてしまうため観測が困難であったクラスター効果を, ナノワイヤ形態の解析を通じて空間的に捉えることができる可能性を示唆している. 今回観測された正のクラスター効果は, 空間的に近接したイオンによる電場の重なりにより電子励起が相関的に増強され, 単一イオンの場合よりも高い電離断面積が実現するためであると考えられる^[4-6]. 以上の結果は, クラスターイオンによるエネルギー付与過程の理解を深めるものであり, 今後, 理論研究との比較を通じてクラスター効果の機構解明に貢献することが期待される.

4. 引用(参照) 文献等

[1]. Koshi Kamiya, Kazuto Kayama, Masaki Nobuoka, Shugo Sakaguchi, Tsuneaki Sakurai, Minori Kawata, Yusuke Tsutsui, Masayuki Suda, Akira Idesaki, Hiroshi Koshikawa, Masaki Sugimoto, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, Shu Seki, “Ubiquitous organic molecule-based free-standing nanowires with ultra-high aspect ratios”, *Nat. Commun.* **12** (2021) 4025.

[2]. A. Horio, T. Sakurai, G. B. V. S. Lakshmi, D. K. Avasthi, M. Sugimoto, T. Yamaki, and S. Seki, “Formation of Nanowires by Single Particle-Triggered Linear Polymerization of Solid-State Aromatic Molecules”, *Nanoscale*, **8** (2016) 14925.

[3]. James F. Ziegler, Matthias D. Ziegler, Jochen P. Biersack, “SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* **268** (2010) 1818.

[4]. W. Brandt, N. R. Arista, *Phys. Rep.* **11** (1974) 65.

[5]. N. R. Arista, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* **267** (2019) 701.

[6]. W. Brandt, R. H. Ritchie, *Phys. Rev. B.* **10** (1974) 4745.