

高速重イオン照射による結晶中でのナノ粒子の楕円変形

Shape Elongation of Metal Nanoparticles Embedded in Crystals

雨倉 宏¹⁾ 大久保成彰²⁾ 石川 法人²⁾
Hiroshi AMEKURA Nariaki OKUBO Norito ISHIKAWA

¹⁾物質・材料研究機構

²⁾原子力機構

(概要) 高速重イオン照射によるナノ粒子の楕円変形のメカニズムとして、イオンハンマリングモデルが長らく支持されてきたが、近年熱応力モデルが提案された。前者は媒質が非晶質であること、後者は媒質にイオントラックが形成されることを必要である。しかし多くの物質では高速重イオン照射でトラックが形成されるが非晶質化も起こってしまう。トラックが形成されるが非晶質化しない物質として CaF₂ などが知られており、その照射挙動とナノ粒子の形成について検討した。

キーワード: ナノ粒子の楕円変形、高速重イオン照射、イオントラック、非晶質化

1. 目的

非晶質 SiO₂ などの媒質中に分散された球形の金属ナノ粒子を高速重イオンで照射すると、ビームと同方向に伸びて楕円形となる現象が報告されている。この現象が発見されてすぐにイオンハンマリング効果による変形機構が提案され、その後長らく支持された。媒質である非晶質 SiO₂ が高速重イオン照射によりイオンハンマリング現象を起こし、ビームと垂直方向に伸びようとして面内応力を発生させる。この面内応力に圧縮されて SiO₂ 中の金属ナノ粒子が面外方向、つまり高速重イオンビームと平行な方向、に逃れようとして楕円変形すると考えられた。ハンマリング効果は非晶質媒質でしか起こらないため、本現象の研究は SiO₂ をはじめとした非晶質物質内の金属ナノ粒子のみが注目された。

もう一つの要因は、当然、高速重イオン照射によるナノ粒子の楕円化現象は、イオンビーム関連の研究コミュニティで研究されたため、こういった物質中への金属ナノ粒子の作製に当コミュニティが得意とする手法であるイオン注入が主に用いられた点である。確かにイオン注入は多様な物質中に金属ナノ粒子を形成することが可能であるが、高いイオン注入量が必要なため、多くの場合、媒質は非晶質化してしまう。媒質が非晶質化した状態で高速重イオン照射が行われ、ナノ粒子の楕円化が確認されていたが、ハンマリング機構が信じられていたため、特に疑問は持たれなかったようだ。

また仮に、結晶中に金属ナノ粒子が形成された試料が準備されても、多くの結晶では高速重イオン照射により非晶質化が誘起されてしまい、ハンマリング機構と矛盾する結果は確認されなかった。

その後、Finland のグループにより、ハンマリングモデルとは一線を画す熱応力モデルが提案され、分子動力学を用いた検証がなされた。熱応力モデルではイオントラックが形成されることが重要で、媒質が結晶でも非晶質でも構わない。その後、我々を中心として実験サイドからのサポートもあり、現在、ハンマリングモデルの信頼性が揺らいでいる。両者の優劣をつけるためには、高速重イオン照射によりトラックが形成されるが非晶質化しない媒質中で、ナノ粒子の楕円化が起こるかどうかが見極めればよい。CaF₂ という物質が高速重イオン照射でトラックを形成するが非晶質化しないと言われている。本研究では CaF₂ への高速重イオン照射効果を検証するとともに、金属ナノ粒子を導入して楕円変形が起こるかどうかを明らかにする。

2. 方法

まずは準備段階として、金属ナノ粒子を含まない CaF₂ 結晶を準備し、タンデム加速器で 200 MeV Xe イオンを照射量 $1 \times 10^{11} - 2 \times 10^{14}$ ions/cm² の範囲で照射した。また 200 keV Ag イオン注入でナノ粒子を形成した CaF₂ にも同様の照射を行った。

3. 結果及び考察

金属ナノ粒子を含まない CaF₂ 試料はもともと透明であったが、照射により赤紫色に変化した。これは CaF₂ の色中心によるものと思われるが、照射量 1×10^{13} ions/cm² 以上では吸収強度が飽和してしまう。高速重イオン照射した CaF₂ 中の Ag ナノ粒子は楕円化によると思われる光学的非等方性を示した。