

イオン照射による金属ナノ粒子の楕円化現象のX線小角散乱による評価 Shape Elongation of Metal Nanoparticles Evaluated by SAXS

雨倉 宏, 河野 健一郎
Hiroshi Amekura, Kenichiro Kono

(独)物質・材料研究機構
NIMS

球形の Zn ナノ粒子(平均粒径 10 nm 程度)を分散させたシリカガラスに対して、200 MeV の Xe^{14+} イオンを照射し、誘起されたナノ粒子の形状変化を透過配置の X 線小角散乱(18 keV、カメラ長 3,086 mm)により評価した。イオンの通過により半径数 nm、長さ数 μm の円柱状の変質領域(イオントラック)が形成され、非常に細長い 2 次元散乱像が照射量 2×10^{11} ions/cm² 以上の全ての試料で観測された。一方、Zn ナノ粒子は照射量 1×10^{12} ions/cm² までは未照射の球形ナノ粒子と同様な等方的なパターンを示すが、 5×10^{13} ions/cm² 以上で明確な非等方なパターンへと変わることが観測され、イオントラックとナノ粒子の顕著な照射量依存性の違いが確認された。

キーワード： Ion-beam shaping、高速重イオン照射、ナノ粒子の楕円化、SAXS

背景と研究目的：

シリカガラス中に分散された粒径 10 nm 程度の球形の金属ナノ粒子に対して、100 MeV 級の高速重イオンビームを照射すると、球形であったナノ粒子がビームと同方向に伸びて楕円化する現象が報告されており、プラズモニクス等への応用可能性から注目を集めている[1-6]。我々はこれまでに、Zn ナノ粒子や V ナノ粒子に対してイオン照射量などのパラメータを変えて高速重イオン照射を行い、楕円化挙動を主に可視紫外域の直線偏光二色性(OLD)分光法を用いて評価してきた[5, 6]。本研究では、既に OLD 分光法で評価した Zn ナノ粒子試料に対して、X 線小角散乱法を適用し、楕円化挙動と照射量などパラメータとの関係を明らかにし、楕円化変形のみカニズム解明に資することを目的とする。

実験：

1) 試料作製方法と高速重イオン照射条件

厚さ 0.5 mm のシリカガラスに対して 60 keV の Zn イオンビームを 1×10^{17} ions/cm² まで注入し、固体内での照射誘起拡散凝集反応で Zn ナノ粒子を形成した[7]。Zn ナノ粒子は試料表面 100 nm 未満の深さにしか含まれていない。平均粒径は 10 nm 程度で、形状はほぼ球形であった。この試料に対して、表面から 45 度の角度(以下この方向を+45 度とする)で高速重イオン 200 MeV Xe^{14+} イオンまたは 60 MeV Ti^{5+} イオンを 2×10^{11} から 4×10^{14} ions/cm² の範囲で照射し、ナノ粒子の楕円化を誘起させた。

2) X 線小角散乱の測定方法

産業利用ビームライン I BL19B2(偏光電磁石光源)において、第 3 ハッチに試料を置いて透過配置の SAXS 測定を行った。X 線のエネルギーは 18 keV、ビーム径は(検出器上で) 0.20 mm 径であった。カメラ長はコーラゲン結晶の格子定数 64 nm の計測から決定したところ 3,086 mm であった。X 線の散乱分布は 2 次元ピクセル検出器 PILATUS-2M を用いて計測した。不感ギャップ補正のため、露光 30 秒毎に検出器を移動させ、計 3 回(計 90 秒)で足し合わせて平均化した。

試料は 35 mm スライドマウントに貼り付け、水平面内で回転できるゴニオステージに取り付けられた。試料面に対して+45 及び-45 度の二つの方向から X 線照射し SAXS を測定した。それぞれ X 線とイオン照射が平行、垂直の場合に相当する。尚、45 度入射でも X 線の透過率は 60%前後であった。波数 1 nm^{-1} 以上の高 q 領域ではシリカガラス自体による散乱がナノ粒子の散乱に対し

て無視できないため、バックグラウンドとして Zn ナノ粒子を含まないシリカガラスを測定し、その寄与を差し引いた。

測定結果および考察：

図 1 は 200 MeV Xe イオンを 3 つの異なる線量で照射した Zn ナノ粒子試料からの 2 次元散乱像で、試料面に対して -45 度(上側 3 つ)及び +45 度(下側 3 つ)の方向から X 線照射したものである。つまり、上側 3 つがイオンビームの照射方向と入射 X 線が垂直の場合で、下側 3 つは平行な場合である。

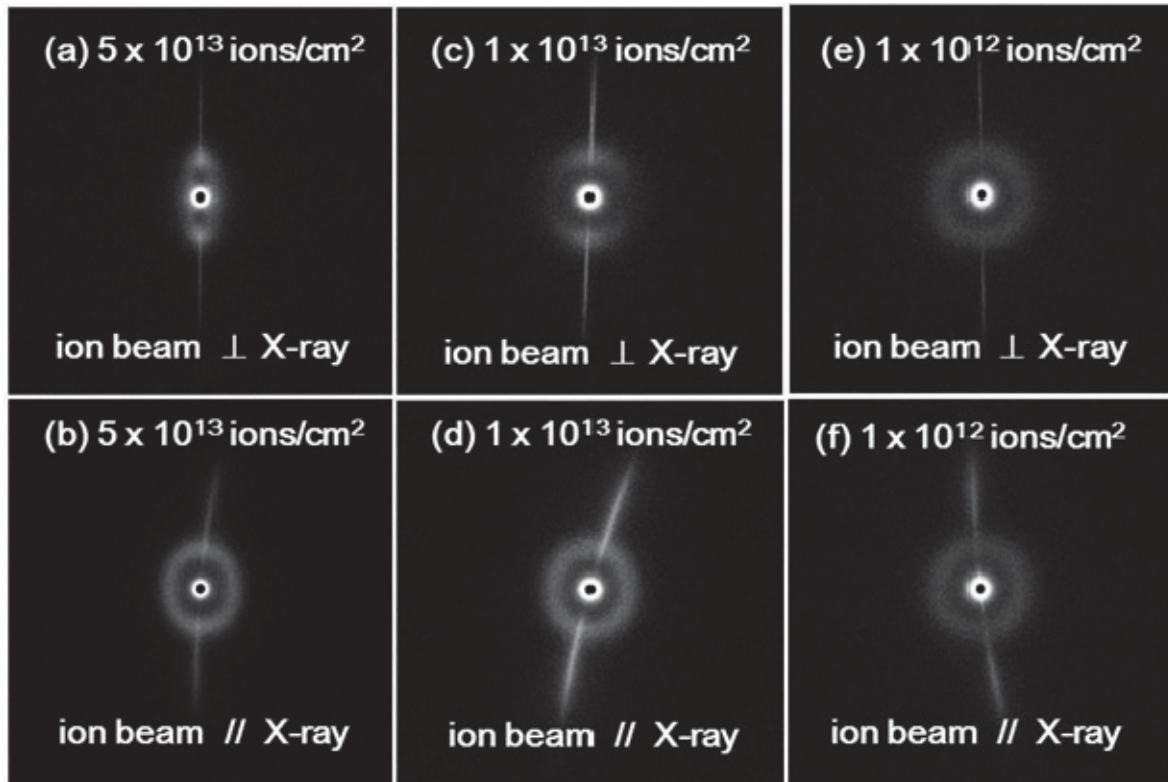


図 1. 200 MeV Xe イオンを異なる 3 つの線量で照射した Zn ナノ粒子を含むシリカガラスからの X 線小角散乱の二次元散乱像。上の 3 つが高速重イオンビームと X 線が垂直、下の 3 つが水平の場合。

1) イオントラックに関して

図 1 の各図は、非常に鋭い縦方向の線と中心付近の二重円または楕円とから構成されている。図には示していないが、イオン照射していない球状ナノ粒子についても測定を行ったところ、中心付近の二重円構造は観測されるものの線状の構造は観測されなかった。この線状の構造はイオントラックによると考えられる。高速重イオンは物質中をほぼ直線状に進むが、飛程に沿った半径数 nm の円柱状の領域の密度を変化させる。これがイオントラックである。200 MeV Xe イオンをシリカガラスに照射した場合、21 μm 程度までイオンが打ち込まれることが見積もられ、その数十%の深さまでイオントラックも形成される。密度が数%異なる半径数 nm、長さ十数 μm のアスペクト比が 1,000 を超える円柱状の領域がシリカガラス中に形成され、線状の散乱パターンが観測された。

一見、この説明だと、イオントラックの軸と垂直方向から X 線で見ている上側 3 つの図でトラックが線状に観測される点はいいが、トラックの軸と同方向から見ている下側 3 つの図でトラックが線状に観測された点は矛盾しているように思われる。実際、仮に X 線を“完璧に”トラックの軸方向から入射できれば線状構造は観測されないはずだが、トラック長が十数 μm と非常に長いために少しでも角度がずれると線状構造が現れる。上側の図では直線的で線幅が非常に狭く、非常に長い構造を反映するが、下側の図では線幅も太く少し曲がった線であることからこの解釈

は支持される。

X線小角散乱法は、豪州国立大学のグループにより既に高速重イオン照射による金属ナノ粒子の楕円化現象に対しては適用されている[3, 4]。彼らによるとイオントラックの信号はナノ粒子による信号に比べ非常に弱いため、両者が共存して観測されることは非常に稀であるらしい。しかし我々の結果では常に両者が共存して観測された。この原因として、豪州のグループは Au や Pt のような原子番号の大きなナノ粒子を用いてきたのに対して、我々は Zn という原子番号の比較的小さなナノ粒子を用いた点が挙げられる。さらに原子番号の小さな V のナノ粒子についても測定を試みたが、90 秒×3 回 = 270 秒の露光時間ではナノ粒子からの信号が弱過ぎて測定を断念した。

2) ナノ粒子の楕円化に関して

繰り返すが、図 1 の上側がイオンビームの照射方向と入射 X 線が垂直の場合である。ナノ粒子が楕円化して伸びる方向はイオンビームと同方向なので、照射量の増加とともに楕円化による非等方性が観測されている。下側の図ではナノ粒子の伸びる方向と同じ方向から観測しているため、楕円化が起ころしてもほぼ等方的に見える。二重円構造は粒子間の干渉縞によるのであろう。

図 1 の水平方向の右側±10 度の領域のデータを 1 次元化したものが図 2 である。実線が +45 度、破線が -45 度入射の結果である。線量 1×10^{12} ions/cm² では実線も破線もほぼ重なり、未照射(球形)のデータに近い。照射量を増やすと、実線と破線に差が生じ、同時に干渉ピークも低 q 側へシフトした。

干渉ピーク波数 q_{peak} と平均粒子間距離 L_{av} の間には、

$$L_{\text{av}} = 2\pi/q_{\text{peak}} \quad (1)$$

という関係があり、低 q 側へのシフトは L_{av} の増加に対応する。これまで我々はナノ粒子の楕円化は、球形だったナノ粒子がイオン照射により同じ場所で楕円に変形するものだと考えてきた。しかし平均粒子間距離の増加を説明するためには、小さなナノ粒子は照射により破壊され、より大きなナノ粒子に吸収されることにより平均粒子間距離が広がるという現象が、ナノ粒子の楕円化と平行して起こっている可能性が示唆される。

今後の課題：

粒径分布は現在、粒子間相互作用を考慮した Pedersen の local mono-dispersed hard-sphere モデル [8]を用いて検討中である。

参考文献：

- [1] C. D'Orleans et al., *Phys. Rev. B* **67**, 220101, (2003).
- [2] S. Roorda et al., *Adv. Mater.* **16**, 235, (2004).
- [3] R. Giulian et al., *Phys. Rev. B* **78**, 125413, (2008).
- [4] P. Kluth et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 113107, (2009).
- [5] H. Amekura et al., *Phys. Rev. B* **83**, 205401, (2011).
- [6] H. Amekura et al., *Nanotechnology*, **23**, 095704, (2012).
- [7] H. Amekura et al., *Nanotechnology*, **18**, 395707, (2007).
- [8] J. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 595, (1994).

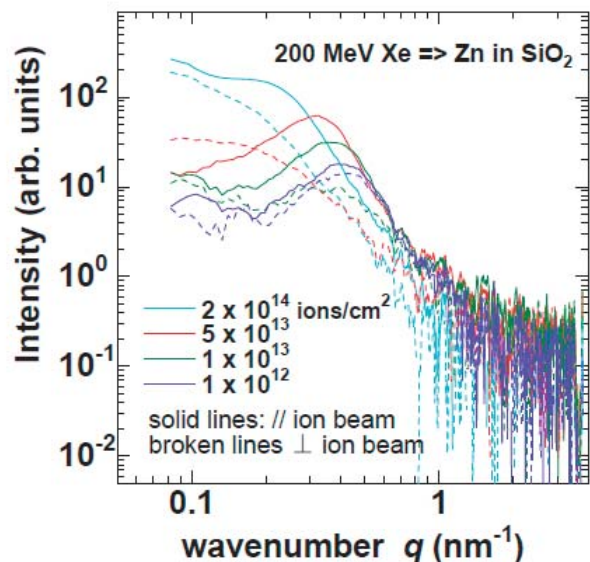


図 2. 異なる 4 つの線量で照射したシリカガラス中の Zn ナノ粒子からの二次元 X 線散乱像の水平軸右側の±10 度の範囲の信号から生成した 1 次元散乱パターン。破線が高速重イオンビームと X 線が垂直の場合で、実線は水平の場合。