

多価イオンと固体表面との相互作用の研究

電気通信大学大学院 情報理工学研究科

先進理工学専攻 中村信行研究室 縄田祐治

1. 背景・目的

1.1 多価イオン

一般に 2 価以上の正負のイオンのことを多価イオンという。我々の研究室では、20 価～80 価程度に高度に電離したイオンを主に取り扱っている。この多価イオンは 1 価のイオンや中性原子とは全く異なる特徴や振舞いを示し、非常に興味深い粒子として注目されている。多価イオンの持つ大きな特徴の一つは、非常に大きな内部エネルギーを持つことである。多価イオンの持つ内部エネルギーは、そのイオンを生成するのに必要なイオン化エネルギーの総和として定義されていて、価数 q の大よそ 3 乗に比例して急激に増加していく。図 1.1 に例としてヨウ素イオンの価数変化に対するイオン化エネルギーと内部エネルギーを示す。一価のヨウ素イオン (I^+) が持つ内部エネルギーは 10eV 程度であるが、電子を全て取り除いた 53 価のヨウ素の裸イオン (I^{53+}) の内部エネルギーは 200keV にも達する。このような大きなエネルギーを持つ多価イオンが物質に近づき相互作用すると、他の粒子では現れない特異な現象が起こることが報告されている。しかし、その詳細な機構は未だ明らかではなく、様々な研究がなされているのが現状である。

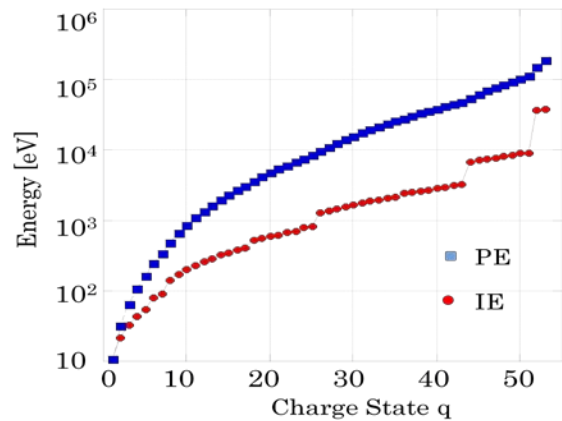


図 1.1 ヨウ素イオンのポテンシャルエネルギーとイオン化エネルギー

1.2 多価イオンと固体表面との相互作用

低速多価イオンを固体表面に接近させると、表面から多数の電子が多価イオンの高励起状態に移行し、自らの価数を下げると同時に表面を局所的に強く帯電させる。高励起状態に捕らえられた電子は、オージェ過程を経て内殻に落ちていくものと真空中に放出されるものがある。また、より内殻に落ちる際には、X線を放出する確率も増加する。つまり、多価イオンは固体表面に近づく際、固体表面から多数の電子を奪い、そのうちのいくつかを真空中に放出しながら中性化しつつ固体表面と衝突する。またここでの「低速」とは、多価イオンが相互作用をしかける相手の原子・分子あるいはその凝集体の内部で運動している active

な電子の軌道速度（水素原子ならボーア速度、金属ではフェルミ速度）よりずっとゆっくりと近づく状況をさしている。この速度領域では、イオンの表面への移動時間に比べ active 電子の量子遷移時間はずっと速く、多価イオンへの電子移行やオージェ過程の多くは表面到達前に起こると考えられる。

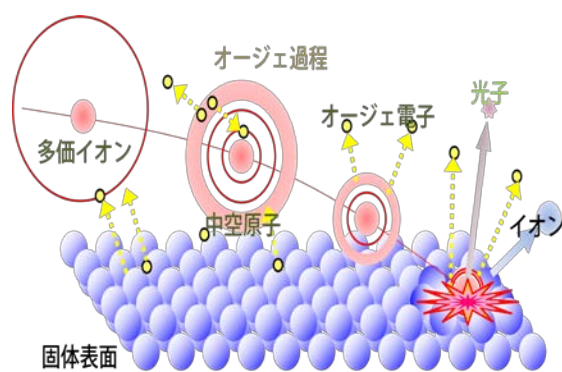


図 1.2 低速多価イオン—固体表面相互作用の模式図

1.3 研究目的

多価イオンと固体表面の相互作用の研究は、多価イオン衝突によって生じる二次電子、二次イオン、多価イオン中性化過程での X 線の観測など相互作用機構を解明する為に多くの研究が行われてきた。その結果、照射イオンの価数の増大と共にイオン一個当りの二次電子放出係数の増大、照射イオンのポテンシャルエネルギー増大に伴う二次イオン放出率の増加が報告されている。このように、多くの研究対象に対する報告がされているのだが、多価イオン照射による固体内電子励起による発光を観測した例はほとんどない。また多価イオン衝突による照射痕の観測も多く報告されているが高価数照射イオンを用いた報告例は少ない。本研究では多価イオンが固体表面と相互作用する際に多価イオン自身が持つエネルギー

をどのように消費するかを明らかにする為、固体内電子励起による表面発光観測、高価数照射イオンを用いた衝突痕観測実験を行った。

2 実験装置

本研究の衝突痕観測実験において表面観察を行うのに走査型トンネル顕微鏡を用いた。

走査型トンネル顕微鏡の基本は、鋭く尖った先端を持つ探針によるトンネル電流の測定である。トンネル電流 I は、探針—試料間の垂直距離 Z に指数関数的に依存する。垂直距離 Z が 0.1nm 大きくなれば、トンネル電流 $I(Z+0.1\text{nm})$ は元の電流 $I(Z)$ の e^{-2} になる。

探針—試料間距離 Z のみの測定では画像にはならないので、探針を 3 次元に動かせる微動機構を使って、探針先端を試料表面に沿って 2 次的に XY 走査させると試料表面の凹凸が測定可能となる。

STM には探針の高さを一定にしてトンネル電流の変化量を測定する方法 (Constant height mode)、トンネル電流を一定になるように探針を上下させたときの移動量から 3 次元形状を測定する方法 (Constant current mode) がある。分解能は垂直方向で 0.01Å 以下、水平方向で数 Å である。観察は、大気中、液体中、超高真空中などの様々な環境で可能なため、試料表面の原子・分子構造の直接観察、表面局所状態密度の形状観察、液晶の配向、生体試料の観察、電気化学反応の進行過程の観察などで使用されている。[1]

本研究では探針材料として白金イリジウム (PtIr)、タンゲステン (W) の二つを用いた。

白金イリジウム(PtIr)

PtIr 探針の走査型電子顕微鏡観察像を図 2.1 に示す。本研究で用いた PtIr 探針は、Pt が 80%、Ir が 20%の合金である。Pt は力学的特性である延性や展性に優れていて機械研磨に適した物質である。そこに、Ir を少量添加することで剛性が増す。一般的に線材を単に破断しただけの形態で走査型トンネル顕微鏡用の探針として実用化されている。これは、最も試料に近い突起がトンネル効果に寄与する為、平均的な形状が乱れていても平坦面の原子構造が観測出来ると考えられる。しかし、この方法での探針走査が可能な形状の再現性は本研究の観察において 4 割弱であった。この探針の表面は比較的、化学的に安定で大気中でも酸化されない。以上の理由から PtIr を探針の 1 つとして採用した。



図 2.1 白金イリジウム探針の写真

タングステン(W)

W 探針は NaOH 水溶液を使った電解研磨によって、容易に先端曲率半径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下のものが再現性よく得られる。軸対称性が良く、広域観察にも優れている。この探針の先端を走査型電子顕微鏡で観察した

像を図 2.2 に示す。W 表面には、常温で安定な酸化層が出来るが本研究では超高真空中でイオンスパッタによる清浄化を行った後に観測を行った。



図 2.2 タングステン探針の写真

3 衝突痕観測実験

3.1 実験方法

実験装置の概略図を図 3.1 に示す。本研究では、 $\text{Bi}^{50+} \sim \text{Bi}^{73+}$ の多価イオンを HOPG に照射した。まず、Tokyo-EBIT で生成した多価イオンをビームとして引き出し、価数分析磁石まで導く。価数分析磁石で価数選別されたイオンビームを照射室内に配置した標的試料に照射する。この時、ビームラインの静電レンズ系を使い、多価イオンの数が最大になるように調整した。また、照射イオンの数を知る為には標的試料の後側に MCP を配置した。

照射された HOPG は超高真空中で走査型トンネル顕微鏡のある観測室まで輸送し、観測する。

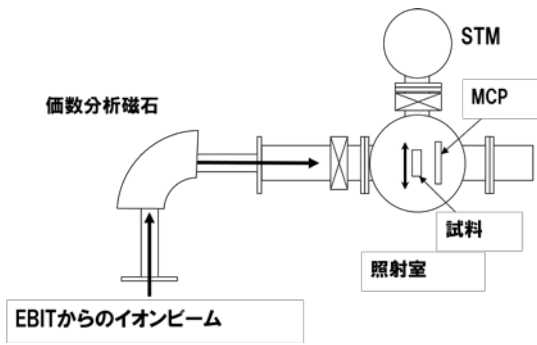


図 3.1 実験装置概略図

3.3 結果と考察

図 3.2 a),b)に Bi^{60+} イオンを照射した HOPG 表面の STM 像を示す。照射時間は 17 時間、イオン量は 3000~4500cps である。照射時間はビーム径、イオン量より照射密度が $3\sim 4 \times 10^{10}$ 個/ cm^2 になるように決定した。(a)は $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ の領域を STM で観察した像で、(b)は $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ の領域を観察した像である。(a)は (b)の一部を拡大したものである。

また図 3.3 a),b)に Bi^{75+} の照射イオンによって表面に出来る照射痕の STM 観察像を示す。照射時間は 8 時間、照射密度は $7\sim 8 \times 10^{10}$ 個/ cm^2 である。

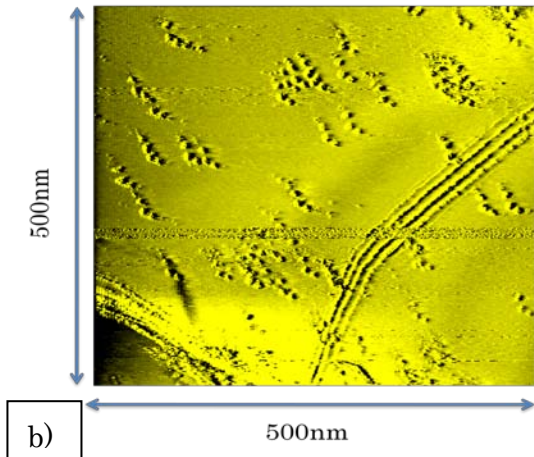
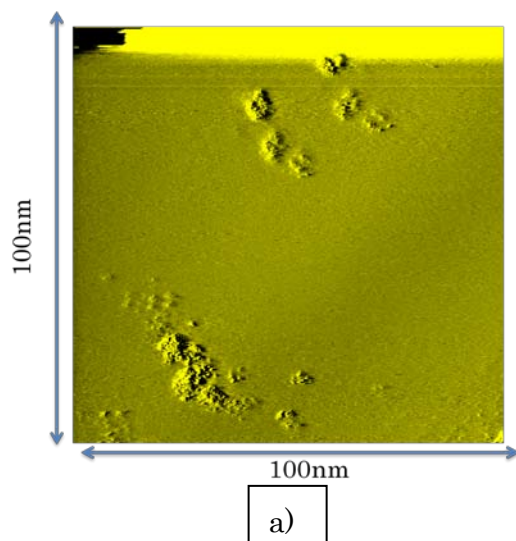


図 3.2 Bi^{60+} 照射によって出来る衝突痕

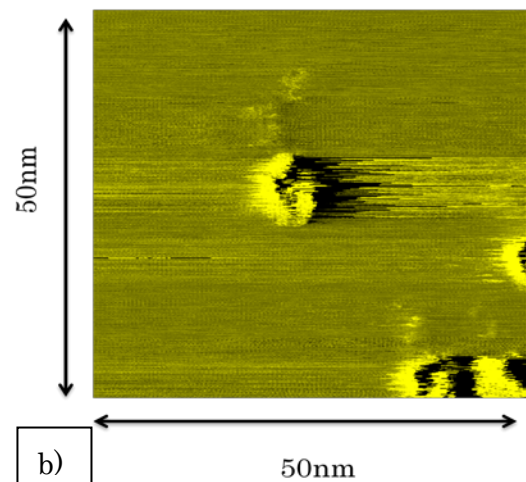
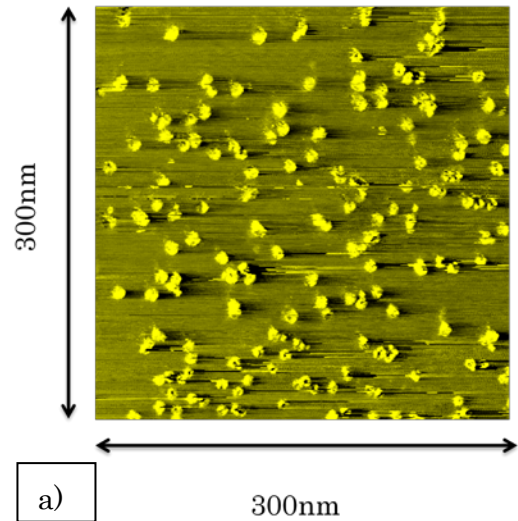


図 3.3 Bi^{75+} 照射によって出来る衝突痕

価数依存性

図 3.4 に照射多価イオンの価数に対する照射痕の大きさの変化を示す。横軸は多価イオンの価数で、縦軸は照射痕の幅である。前述のように、1つの価数につき 20 個ほどの照射痕を観測し、この幅を決定しているが、そのバラつき(標準偏差)を誤差棒により示している。

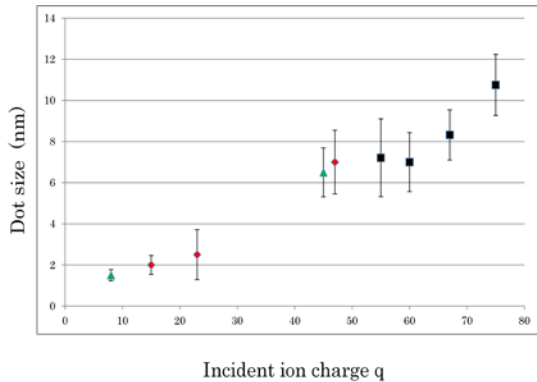


図 3.4 照射痕の価数依存性

■は本研究における実験結果であり、◆と▲はそれぞれ Terada et al[2]、Minniti et al. [3]の研究結果である。低価数領域では価数が増加すると衝突痕の大きさも増加することが報告されていたが、高価数領域でも同じく照射多価イオンの価数が増加すると、衝突痕の大きさも増加することが分かった。

4 表面発光観測実験

4.1 実験方法

本実験の装置概略を図 4.1 に示す。Tokyo-EBIT で生成した多価イオンビームをまず、価数分析磁石まで導く。その後、価数分析磁石で価数分別した多価イオンビームを穴あき MCP の直径 1mm の穴を通し標的試料に照射した。

照射多価イオンの数は、標的試料から放

出される二次電子を検出することで決定した。多価イオンが1つ標的に衝突すると多数の二次電子が標的から放出される。この二次電子群はMCPで非常に波高の高い1つの信号として検出される。この信号によりイオン1個の入射を検知することが出来る。

標的から放出された光子は写真に示した様に、標的試料の後ろ側からファイバーで真空の外に導き出し光電子増倍管で検出した。

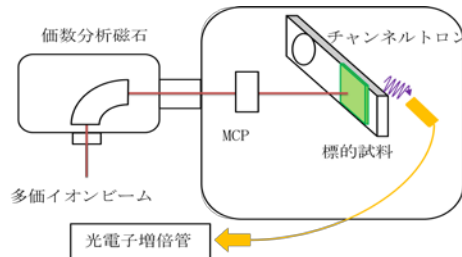


図 4.1 実験装置概略図

4.3 結果と考察

図 4.2 は価数分析磁石にかかる電流を変化させて得られた価数スペクトルである。MCP で検出したイオンの数は青線、光電子増倍管で検出した光子の数は赤線で表した。横軸は価数分析磁石にかかる電流、縦軸は計数率である。

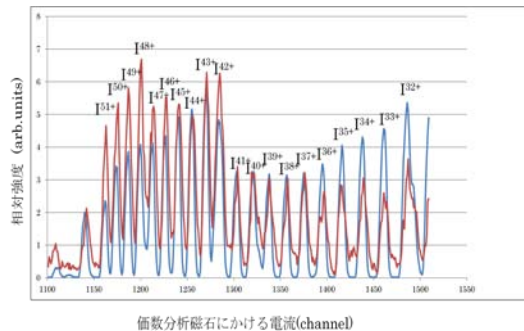


図 4.2 価数スペクトル

図 4.2 で得られたスペクトルについて各ピークの面積を求めることで、照射多価イオ

ンの数、放出された光子の数を算出し、多価イオン1個当りの光子の数を計算した。図4.2の光子数によるスペクトル(赤線)のようにピークが分かれていないものには正規分布を当てはめることにより面積を求めた。

引き出し電圧2kV,3kV,4kVで実験を行った結果をそれぞれ図4.3、図4.4、図4.5に示す。

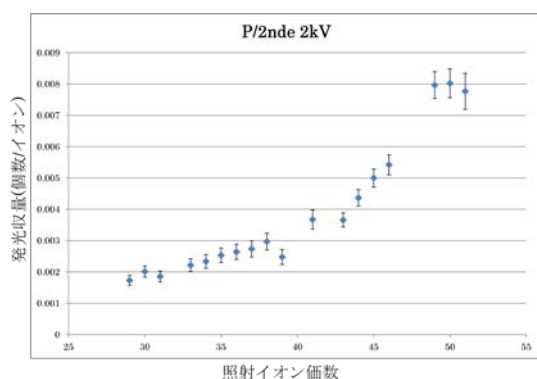


図 4.3 2kV 引き出しにおける価数に対する発光強度

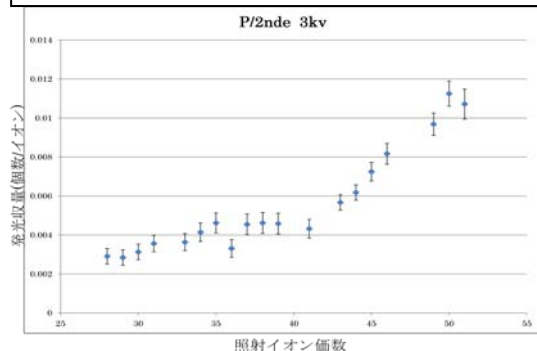


図 4.4 3kV 引き出しにおける価数に対する発光強度

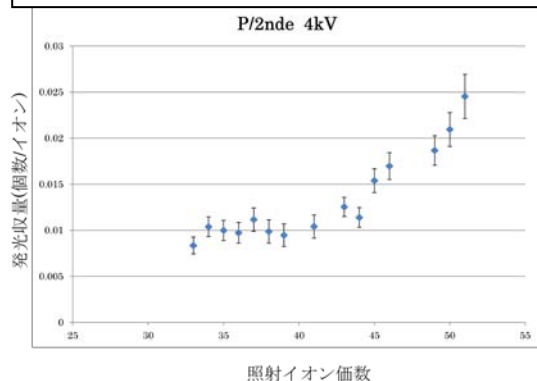


図 4.5 4kV 引き出しにおける価数に対する発光強度

以上三つの結果より、引き出し電圧を大きくする(運動エネルギーを大きくする)ほど発光強度は全体的にどの価数においても大きくなるのが分かる。またどの引き出し電圧においても43価付近から発光強度の増加量が変わっている。つまり、43価より低価数側での増加量と高価数側での増加量は明らかに異なる。どの引き出し電圧でもこのような発光強度の増加量変化が現れるので、多価イオンの運動エネルギーに起因するものではないと考えられる。多価イオン自身が持つ内部エネルギー、電子配置を考えると、 I^{43+} はNe様イオンであり $[1s^2 2s^2 2p^6]$ の閉殻構造をしている。つまり I^{44+} から高価数領域側ではL殻に空の電子軌道を持ち始める。L殻に空席があると、多価イオンの中性化過程で大きなエネルギーを持つLx線やL Auger電子を放出する。これより、この大きなエネルギーを持つLx線やL Auger電子が蛍光体の電子励起を引き起こし発光強度が増加したのではないかと考えられる。

参考文献

- [1] 森田 清三, “はじめてのナノプローブ技術”, 工業調査会
- [2] 寺田 雅史 電気通信大学大学院 修士論文 (2005)
- [3] Minniti et al., Phys. Scr. T92 (2001)