

走査型プローブ顕微鏡による

多価イオン照射痕の観測

電気通信大学 情報理工学研究科

先進理工学専攻 中村(信)研 工藤孝弘

1:背景、及び目的

1-1:多価イオン

一般に多価イオンとは原子や分子が2価以上の電荷を帯びた粒子である。我々の研究室では主に20価以上の高度に電離した正イオンを扱っている。高価数の多価イオンは中性原子や1価イオンとはまったく異なる特徴や振る舞いを見せ、近年世界中で注目されている研究対象である。

多価イオンは自然界では太陽コロナなどの高温プラズマ中に存在するが、研究室で生成するのは容易ではない。我々のグループが保有しているTokyo-EBIT(Electron Beam Ion Trap)[1]は高価数イオンの生成に適しており、 U^{92+} も生成可能である。

多価イオンの興味深い特徴のひとつとして、その膨大な内部エネルギーが挙げられる。多価イオンの内部エネルギーとはそのイオンを生成する為に必要なイオン化エネルギーの総和と定義されており、またそのイオンが中性原子に戻るまでに外部に及ぼす仕事でもある。この内部エネルギーは価数 q のおよそ3乗に比例して急激に増加する。図:1に例として Bi^{q+} イオンのイオン化エネルギーと内部エネルギーを示す。 Bi^{+} の内部エネルギーは6 eV程度であるが、 Bi^{83+} では約600 keVにもなる。

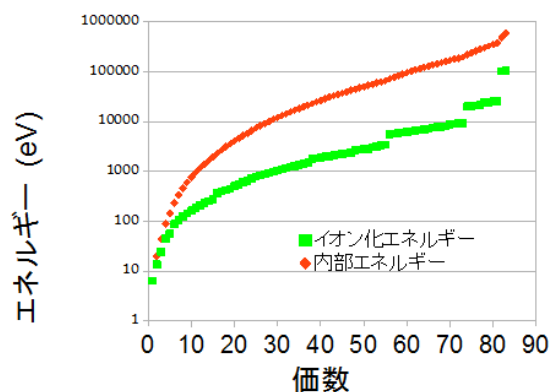


図:1 ビスマスの内部エネルギー

1-2:多価イオンと固体表面相互作用

多価イオンは多数の電子を失い、正に帯電した粒子であるので、固体表面に低速で接近すると固体表面から瞬時に多数の電子を奪い中性化する。別の言い方をすれば、多価イオンはその内部エネルギーを消費することで固体表面を励起、イオン化させる。

多価イオンは電子を吸収することで中性化するが、吸収された電子は最初外殻に捕らわれるので、多価イオンは励起状態となる。この電子はオージェ電子や特性X線を放出する。この時、より内殻にある電子の方がX線を出す確率が高い。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、その一部を真空中に放出しながら中性化しつつ固体表面に衝突する。この際内部エネルギー

は固体表面電子の励起、イオン化、光子、二次粒子の運動エネルギーなどに変換される。

またここで言う「低速」とは、多価イオンが相互作用する対象の原子、分子、あるいはその凝縮体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、金属ならフェルミ速度)より十分ゆっくり近付く状況である。この速度領域ではイオンの表面への移動速度に比べ active 電子の量子遷移時間はずっと短く、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。

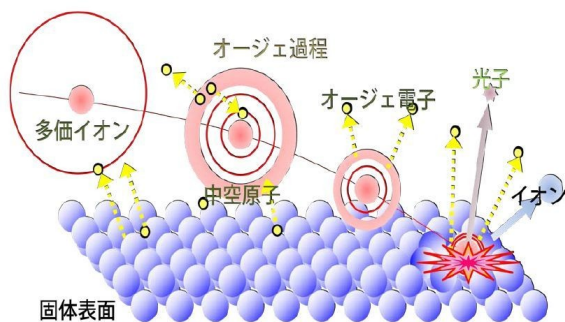


図:2 多価イオンと固体表面の相互作用

1-3:低速多価イオン照射痕

多価イオンはイオン化によって出来た内部エネルギーと外部電場による運動エネルギーの2種類のエネルギーを持っており、固体との衝突ではこの2種類のエネルギーを付与することで照射痕を構築することがある。また2種類のエネルギーは異なる原理で付与されると考えられており、内部エネルギーによる相互作用の研究では低速の高価数イオン、運動エネルギーによる相互作用の研究では高速の低価数イオンが用いられる。

内部エネルギーによる照射痕は半導体や水素終端シリコン、GaAs など様々な物質において観測されている[2]。しかし、その原理は照射対象試料によって様々であり、詳細については未だ不明な点が多い。

図:3 は Kr^{30+} を HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite) 試料に低速で衝突させ、主に内部エネルギーによる相互作用で形成した隆起状照射痕である。観測には STM(Scanning Tunneling Microscopy) を用いた。

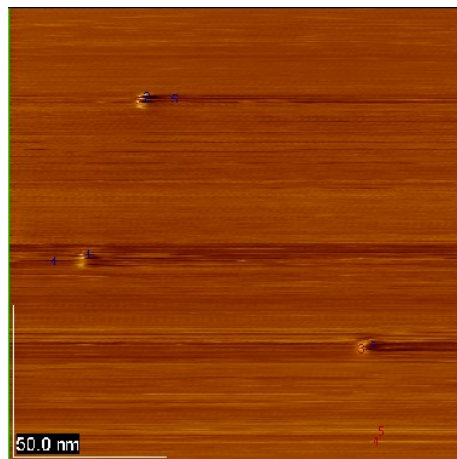


図:3 HOPG 上多価イオン照射痕

1-4:高速イオン照射痕

低速多価イオンが内部エネルギーによって照射痕を構築するのに対して、高速の低価数イオンや原子は運動エネルギーによる相互作用を起こす。高速イオンによる照射痕については他の研究グループからの報告例がいくつもあり、中でも近年、試料面に対して斜めに照射することで照射痕の形状を変化させる事ができるとの報告があり、注目を集めている[3][4]。

Akcoltekin は Xe を 92 MeV で $SrTiO_3$ 試料に 1° と 2° の角度で照射することでできた照射痕を AFM(Atomic Force Microscopy) で観測し、Xe1 個が衝突しただけで、複数のナノドットが1列に形成されることを見出した[4]。

低速多価イオン照射痕と高速イオン照射痕では、表面上は似たようなものができるが、その際に使われるエネルギーには大きな違いがある。多価イオンの内部エネルギーは最大でも数百 keV 程度であるが、高速イオンの運動エネルギーは最低でも数 MeV は必要である。これだけエネルギーに大きな差があるにもかかわらず、照射痕には大きな差がないのは、両者の相互作用の原理が違うからである。内部エネルギーは固体表面から電子を奪うことで、表面付近に集中的に付与されるのに対して、運動エネルギーは固体内部の入射軌道付近にある電子、原子核との相互作用により、徐々に付与される(図:4)。つまり、表面改質に関して言えば、低速多価イオンの方が圧倒的にエネルギー効率

が良い。

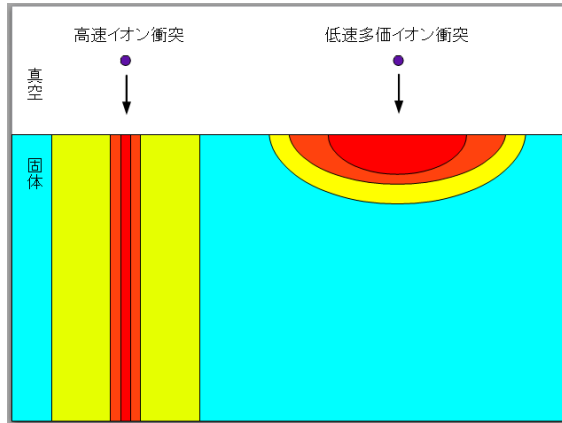


図:4 衝突時のエネルギー密度

1-5:研究目的

近年、この照射痕形成の原理を用いて超精密加工技術を開発することが期待されている。しかし、高速イオンによる照射痕を作るには、数 MeV～数 GeV もの膨大な運動エネルギーが必要であり、そのためには大型加速器が必要になる。それに対して低速多価イオンの内部エネルギーなら数十 keV 程度で済む。そして両者を比較すると表面上はほぼ同じものが構築できる。つまり、低速多価イオンを用いた場合の方が遥かにエネルギー効率がいい。しかし、多価イオンと固体表面の相互作用の原理については未だに不明な点が多く、実験データも高価数イオンを用いたものはまだ少ない。

さらに近年、高速イオンと固体間の相互作用を研究しているグループから、垂直方向以外での照射実験により照射痕形状を変化させることができるとの報告が出ている[3][4]。

そこで本研究では 35 から 75 価の多価イオンを HOPG 試料に垂直照射した際の照射痕と、31 価の Kr イオンを試料面に対して斜めに照射した際の照射痕の大きさを測定することで、多価イオンの内部エネルギーが固体表面に対して、どのようにエネルギーを付与するかを明らかにし、将来的な精密加工技術への応用の可能性も検討することを目的とする。

2:実験

2-1:装置

我々の研究室ではこれまで、ユニソク製の USM-1200 を用いて観測実験を行ってきた。この装置は超高真空中、液体ヘリウム温度での測定可能な STM である。我々はこれまでにこの STM を使って多くの実験を行ってきたが、経年により故障を繰り返すようになった。そこで本年度より独立行政法人理化学研究所より日本電子製の JSPM-4500 を譲り受け、これを使用することにした。JSPM-4500 は STM の機能に加え、AFM の機能も有しており、1 つの照射痕を 2 通りの方法で測定することが可能である。また装置内部のベーキングコイルを用いることで 10^{-9} Pa オーダーの真空度も容易に達成することができる。

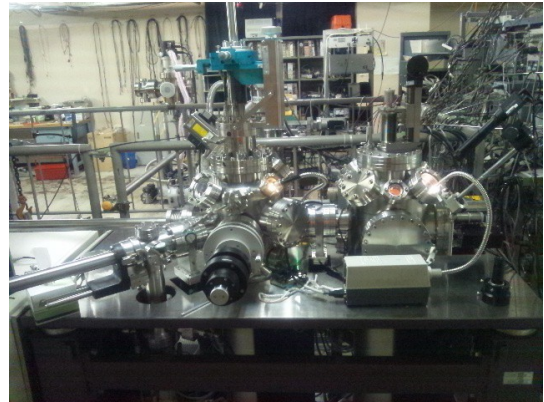


図:5 JSPM-4500

JSPM-4500 の照射室には図:6 の試料ステージが吊り下げられており、真空状態を破ることなく照射対象を変更することができる。写真右側の MCP(Micro Channel Plate)は小さな二次電子増倍管を束ねた素子で、イオン源より引き出された多価イオンの量を直接計測することができる。中央の穴あき MCP は感知面が下流向きに付けられており、下流に設置する固体試料と多価イオンが衝突した際に放出される二次電子を測定することで、イオン照射とイオン量計測を同時に行うことができる。左側の試料ステージは試料前面が解放されているので、斜入射実験に用いることができる。

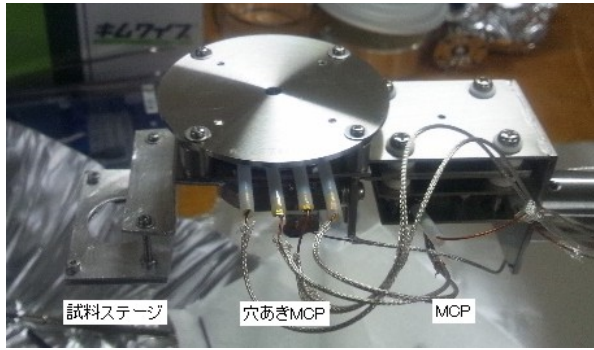


図:6 試料ステージ

本研究で照射対象として使用した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)は 3000 度の高温で製造された配向性の高い炭素結晶のことである。炭素原子の層が重なって出来た六方格子結晶構造で、層内の結合は共有結合で非常に強いが、層間の結合はファンデルワールス力による弱い結合になっている。この構造のため、容易に平坦で清浄な表面を作ることができる。



図:7 今回使用した HOPG 試料

実験の準備段階として、平坦で清浄な表面であることを確認するために HOPG 試料を STM で観測した。図:8 が HOPG の原子像である。

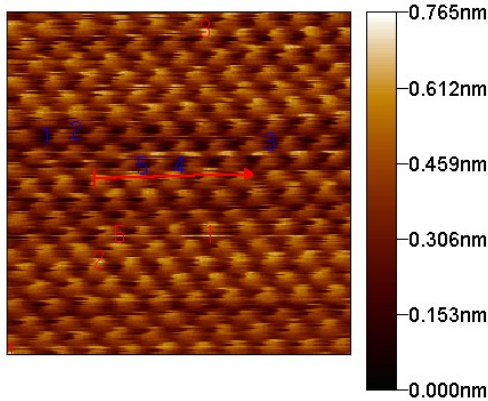


図:8 HOPG の原子像

2-2:実験

多価イオンは反応性が高く、空気中の分子と相互作用することで中性化してしまう、そこで実験系全体を 10^{-6} から 10^{-7} Pa 程度の真空状態にして照射実験を行なった。また、観測するには HOPG 試料上にある程度の高い密度で照射痕を分布させる必要がある。そこで MCP を用いて照射密度を計測し、100 nm 四方に 1 個以上の照射密度を達成するまで多価イオンビームを照射した。

3:実験結果と考察

3-1:照射痕サイズの変化

HOPG 試料に様々な価数の多価イオン(表:1)を垂直照射し、STM で観測することでその大きさを計測した。図:10 は照射痕の STM 像、図:11 は照射イオンの内部エネルギーに対する照射痕の直径である(一部過去の報告例から引用している)[5][6][7]。照射痕の大きさには個体差があり、それを誤差棒で表している。

このグラフから照射イオンの内部エネルギーが大きくなるほど、照射痕も大きくなっていることがわかる。

元素	価数
Kr	30
I	50
Bi	50, 55, 60, 67, 73, 75

表:1 照射イオンの価数

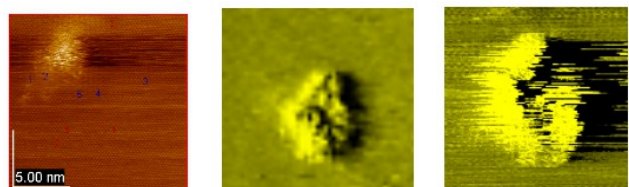


図:9 多価イオン照射痕
(スキャン範囲 15 nm×15 nm)
照射イオン 左:Kr³⁰⁺ 中央 Bi⁶⁰⁺ 右:Bi⁷⁵⁺

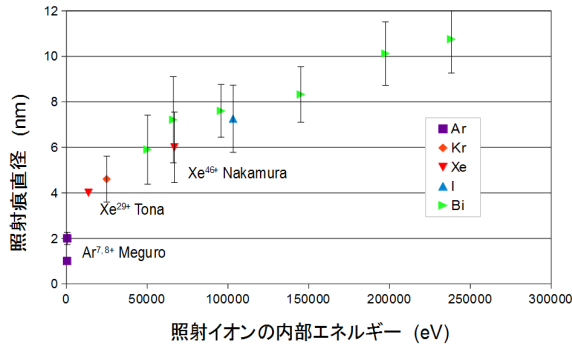


図:10 照射痕直径の内部エネルギー依存性

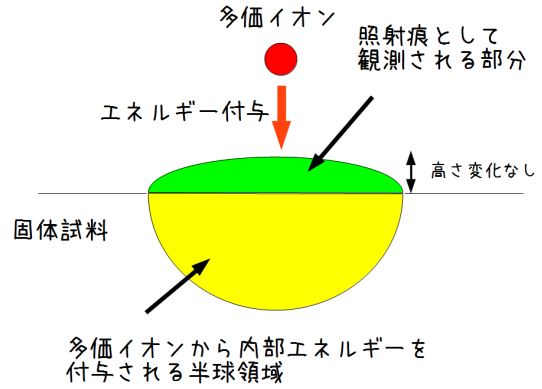


図:12 多価イオン照射痕と固体内部の相互作用範囲

次に図:11 の縦軸を半径の3乗の変換してみる(図:12)。するとグラフは綺麗な直線状になった。これは多価イオンの内部エネルギーが、固体内部の半球領域の体積と比例関係にあることを示している。STMによって観測される照射痕は、この半球領域の表面の一部に過ぎず、実際に多価イオンと相互作用しているのは、固体内部の半球領域である(図:12)。また、Nakamuraからは照射痕の高さは照射イオンに依存しないとの報告もある[7]。

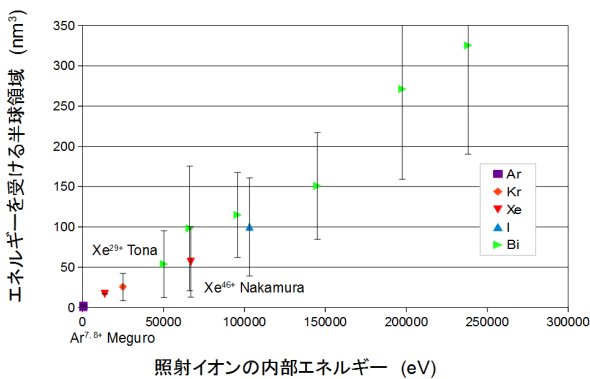


図:11 相互作用領域と内部エネルギーの関係

3-2:照射角度による照射痕形状の変化

HOPG 試料に Kr の 31 価イオンを、試料面に対して 30°, 60°で照射したところ、図:13, 14 のような照射痕形状の変化が見られた。60°照射では照射痕形状が楕円形に伸び、長径と短径の比率は約 3 対 1 であった。30°照射では 1 列に複数の照射痕が並んだものが観測された。1 列の長さは約 9 nm であった。

これは照射角度が変化したことにより、相互作用中に多価イオンが試料面に対して水平方向に移動することで、内部エネルギー付与に偏りが生じたためと思われる。

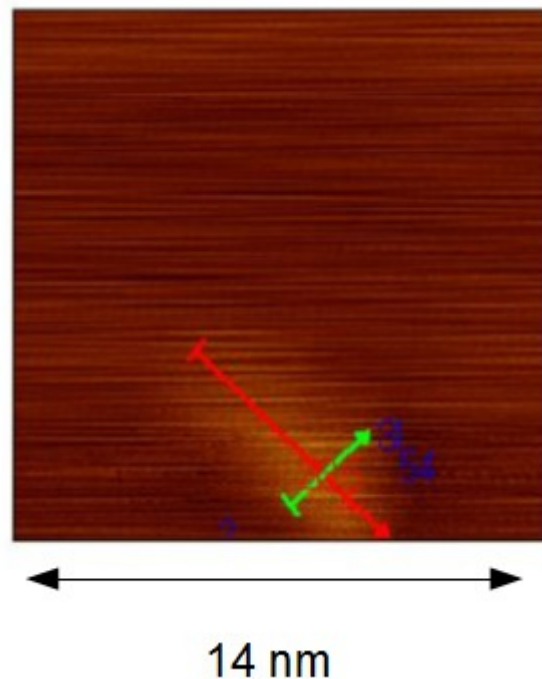


図:13 60°照射痕

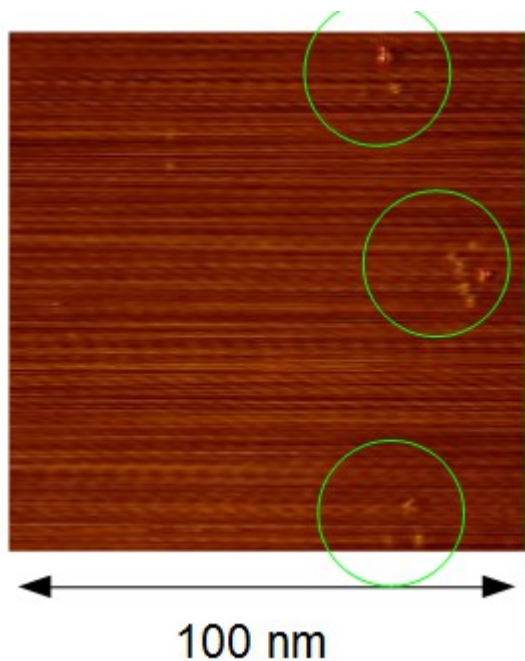


図:14 30° 照射痕

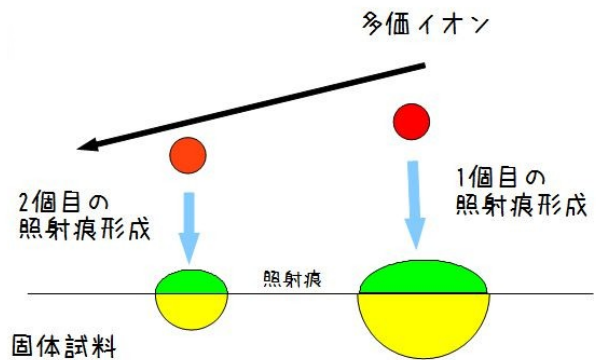


図:16 30° 照射痕形成の原理

また照射痕の長さが入射イオンの速度から相互作用の時間を見積もることができる。60°照射痕の長径が約7 nm、30°照射痕の長さが約9 nmであることと、多価イオンの加速電圧が3 keVであることを考えると、入射イオンの速さが約 4.6×10^5 m/s、相互作用時間は60°入射で約30 fs、30°入射で約20 fsである。

角度	60°	30°
相互作用時間	30 fs	20 fs
水平移動距離	7 nm	9 nm
垂直移動距離	12 nm	5 nm

表:2 相互作用時間と入射イオンの移動距離

図:16, 17に斜入射痕形成の概略図を示す。60°入射の際には相互作用の初期段階で多くの内部エネルギーを付与することで照射痕形成を行う。多価イオンは相互作用を続けながら接近し、横方向にも移動するが、この間中性化が進み、徐々に付与するエネルギーが少なくなってくる。やがて完全に中性化し、付与するエネルギーが無くなることで相互作用は終わる。30°照射でも同様の原理で相互作用が起こるが、その過程でHOPG側に電子が無い部分ができることが予想される。多価イオンの内部エネルギーは電子を媒介として授受されるので、電子が無い部分とは相互作用ができず、途中で途切れたような照射痕が形成される。

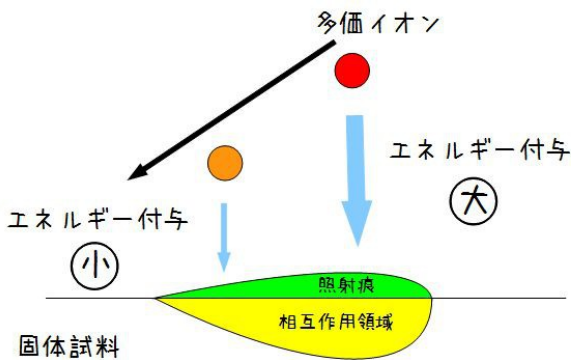


図:15 60° 照射痕形成の原理

引用

[1]E.D.Donetz, Rev. Sci.Instrum. 67,873(1996)
 [2]H. J. Andra, Nucl. Instru. Meth. B 43, 306(1989)
 [3]R. M. Papaleo, M.R. Silva, R. Leal Phys. Rev. Lett 101 167601(2008)
 [4] Ender Akcoltekin, Thorsten Peters, Ralf Meyer nature nanotechnology vol 2 290 – 294[2007]
 [5]T. Megruro, A. Hida, Y. Koguchi Nucl. Instru. Meth. B 209 170 (2003)
 [6]M. Tona, H. Watanabe, S. Takahashi J. Phys.: Conf. Ser. 58 331[2007]
 [7]N. Nakamura, M. Terada, Y. Nakai Nucl. Instru. Meth. B 232 261(2005)