

多価イオンによる表面改質 —STM、AFM による照射痕の観察—

大谷研究室 寺田雅史

1 研究の背景

1.1 多価イオンの特徴

多価イオンとは、中性原子から電子を2個以上増加、もしくは減少させたイオンのことを言うが、本研究において用いられる多価イオンは重元素において電子を少数しか持たないような正のイオンである。このような多価イオンは一価イオンや中性原子とは全く異なる特徴を有し、非常に興味深い粒子として注目されている。多価イオンの大きな特徴の一つとして、ポテンシャルエネルギーの大きさが挙げられる。多価イオンの持つポテンシャルエネルギーはイオン化に必要なエネルギーの総和と等しく、その大きさは、例えば Xe^{46+} では 66 keV であり、 U^{92+} にもなると 800 keV にも相当する。このような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ような特異な現象が起こると予想され様々な研究がなされてきたが、未だ解明されていない部分も多い。

多価イオンは地球上においては容易に存在するものではない。特に低速の多価イオンを用意することは難しい技術であるが、EBIS (Electron Beam Ion Source) [1] や、ECRIS (Electron Cyclotron Resonance Ion Source) [2] などのイオン源の開発によって初めてそれが可能となった。中でも EBIS 型の多価イオン源は、より高価数の多価イオンの生成に適しており、近年 U^{92+} をも生成可能な EBIT (Electron Beam Ion Trap) [3] と呼ばれるイオン源も開発された。本研究では、理化学研究所にて開発された高温超伝導 EBIS [4] と、電気通信大学の Tokyo-EBIT [5] を多価イオン生成のイオン源として使用した。

1.2 多価イオンと固体表面

一価イオンなどの荷電粒子を固体表面へ照射すると、2次粒子として固体を構成している元素が中性もしくはイオンとして表面から放出される。これらの現象はスパッタリングとして古くから知られており、様々な測定、

研究が行われてきた [6]。また、荷電粒子を照射した固体表面を STM (走査トンネル顕微鏡) や AFM (原子間力顕微鏡) などの顕微鏡を用い、原子レベルで表面を観察し表面で起きた変化を探る研究も盛んに行われてきている [7]。

多価イオンにおいても近年同様の研究がいくつかのグループによって行われてきたが、多価イオンと固体表面の相互作用を考えると重要なのは、一価イオンのそれとは質的に異なる現象が起きていると予想されることである。例えば、本研究においても標的としている高配向性グラファイト (以下 HOPG) に一価イオンや多価イオンを照射し、STM で表面を観察したという例は数多くあり、いずれも幅数 nm の隆起状の照射痕が発見されている [8-11]、多価イオンの場合、幅数 nm の領域に莫大なポテンシャルエネルギーを付与していると考えられるため、照射痕の構造も一価イオン照射のそれとは違うものであると予想される。多価イオンと固体表面との相互作用の研究はナノテクノロジーへの応用が考えられており、我々の研究室でも様々な研究がなされている。しかし、そのメカニズムや、照射によって生成される照射痕の構造は未だ分かっていないことが多く、早期解明が期待されている。

1.3 HOPG を用いた研究例

HOPG は粘着テープなどでへき開するだけで、数 μm の平らな清浄表面が得られ、大気にさらしてもその表面が長く保たれるという点で広く使用されている。容易に扱える試料ということで、多価イオンと固体表面の相互作用の研究においても多くのグループが標的に選り研究を重ねてきた。

表 1-1 は多価イオンを HOPG へ照射し、表面上に生成された照射痕を STM、AFM で観察した例をまとめたものである。

表 1-1 多価イオン-HOPG 衝突を走査プローブ顕微鏡で研究した例

イオン	入射エネルギー (keV)	STM	AFM	
Xe ²³⁺ Xe ⁴⁴⁺	276	○	—	NIST [8]
Ar ⁹⁺	0.15	○	×	Wien [9]
Ar ⁸⁺	4	○	×	TMU [10]
Ar ⁸⁺	0.4	○	—	RIKEN [11]

*注 ○→照射痕を確認できた
×→照射痕を確認できなかった
—→観察を行っていない

このように複数のグループが様々な多価イオンを HOPG へ照射し、STM、AFM にて表面を観察してきたが、どのグループの結果を見ても STM では図 1-1 のような凸の隆起状照射痕を確認しているのに対し、AFM で照射痕を確認できたグループはない。STM はその原理上表面の電子分布を反映する局所状態密度の分布を見ており、表面構造の凹凸をそのまま反映しているものではない。一方 AFM は探針と試料表面間の原子間力を測定するもので、表面の凹凸を直接反映していると考えられる。

よって、図 1-1 のような HOPG 上に生成された照射痕は STM で見ただけでは、必ずしも凸であるとは言えない。照射痕の構造を解明し、多価イオンと HOPG の相互作用を明らかにするためには STM による観察だけでは不十分であり、AFM をはじめとする他の手段による観測を合わせて行うことが不可欠である。

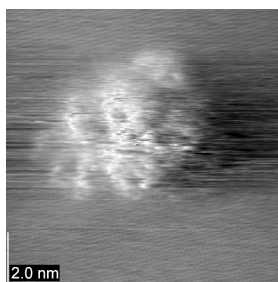


図 1-1 Xe⁴⁶⁺照射により生成された照射痕の STM 像

2 研究の目的

本研究の目的は、多価イオン照射によって HOPG 上でどのような表面改質が起きているのかを明らかにすることである。

そのために、今まで行われたことがない STM、AFM 両方による同一照射痕観察を試みた。また、照射痕の価数依存性、ポテンシャルエネルギー依存性、入射エネルギー依存性を系統的に測定した。これらの依存性を詳細に調べた研究は極めて少ないため、多価イオンと固体表面の相互作用メカニズムに関する新たな知見を得るものとして研究を行った。

3 実験

3.1 SPM

本研究において使用した SPM (走査プローブ顕微鏡) は日本電子製 JSPM-4500A である。

(図 3-1) 本装置は超高真空中で STM、非接触 AFM、接触 AFM モードの観察が可能である。また、導電性カンチレバーを用いれば STM、AFM を同一チップで同時に観察が可能という特徴を有している。

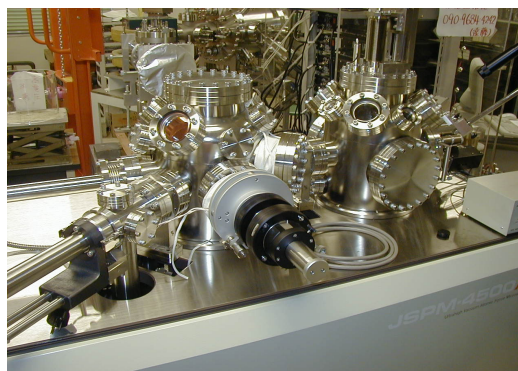


図 3-1 SPM の概観

3.2 装置全体の概要

本研究では Ar⁸⁺~Xe⁴⁶⁺ の多価イオンを HOPG へ照射した。価数 40 以下以下の多価イオンを照射する際は高温超伝導 EBIS を使用し、40 以上以下の多価イオンの照射には Tokyo-EBIT を使用した。

図 3-2 に高温超伝導 EBIS、ビーム輸送ライン、SPM の概観を示す。EBIS にて生成された多価イオンはビームとして引き出され、分析磁石によって価数分析され、照射室まで運ばれる。照射室で HOPG へ照射した後は一度試料を大気にさらし、SPM の試料準備室へ導入する。その後、観察室にて STM、AFM 観察を行う。

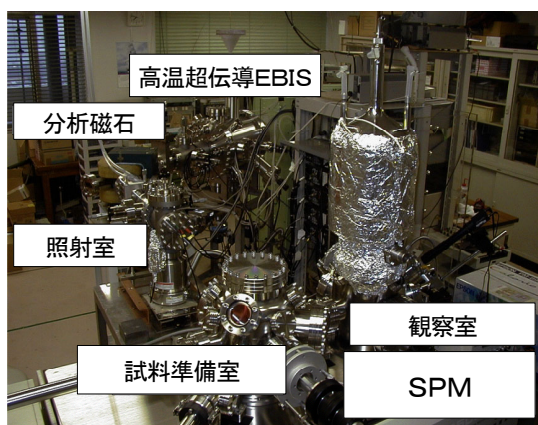


図 3-2 装置全体図

3.3 多価イオン照射の手順

照射する多価イオンの入射エネルギーは、引き出し電圧×多価イオンの価数 q で決まる。引き出し電圧をあまり低くすると多価イオンの引き出し効率が低下することから（本研究では引き出し電圧は約 2kV に設定）、多価イオンの入射エネルギーを抑える際は試料直前で減速することにした。また、照射する多価イオンの個数を知ることも重要である。そこで図 3-3 のような試料ホルダーを作成し、照射室内へ設置した。

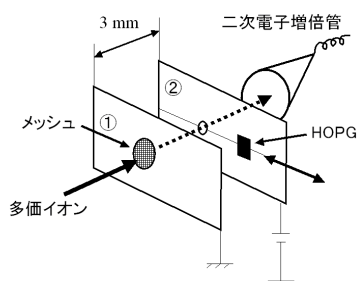


図 3-3 試料ホルダー

①はアースへ接地、②には 0~2 kV の電圧を印加する。ホルダーへやってくる多価イオンは①と②の 3mm 間で減速され、 $\phi = 2\text{mm}$ のアパーチャーを通し検出器（二次電子増倍管）で個数をカウントする。イオンの個数を確認できたら、②をスライドさせ、HOPG へ照射する。

3.4 STM、AFM による同一照射痕観察

同一照射痕観察は、STM と非接触 AFM にて行った。同一照射痕観察において重要なのは、

同じ照射痕を見ているということを証明することである。そのためには、まずは広いサイズ (200 nm × 200 nm 程度) で走査し、わざと HOPG 特有のステップや溝など目印になるものを画像に入れておく必要がある。そうすれば、ステップや溝の形状より、照射痕の位置が断定できる。また、ステップを画像に入れておくことによって、STM、AFM の分解能の判断材料にもなる。

3.5 価数、ポテンシャルエネルギー依存

照射痕の大きさが、照射する多価イオンの価数、ポテンシャルエネルギーによってどのように変化するかを系統的に見る測定を行った。照射した多価イオンは Ar^{8+} ($E_{\text{potential}} = 0.6 \text{ keV}$)、 Xe^{15+} ($E_p = 2.3 \text{ keV}$)、 Xe^{23+} ($E_p = 6.8 \text{ keV}$)、 Xe^{46+} ($E_p = 66 \text{ keV}$) の 4 種類である。

観察は STM にて行った。照射痕の幅を決める際、図 3-4 のように照射痕の立ち上がりだと思われる点を結ぶ 3 つの直線を照射痕の中心で交わるように引き、その平均を取った。

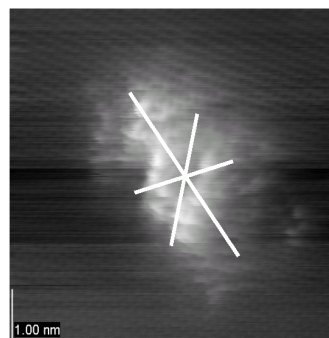


図 3-4 照射痕の幅の計測例

また、一つの多価イオン種につき照射痕約 20 個を観察し、平均の幅、高さを算出した。

3.6 入射エネルギー依存

照射痕の大きさが照射される多価イオンの入射エネルギーによってどのように変化するかを系統的に測定した。観察は STM にて行った。多価イオンは Xe^{23+} を使用し、入射エネルギーは 1 keV、23 keV、92 keV と変化させた。この測定も同様に、一つの入射エネルギーにつき約 20 個の照射痕を観察し、平均の幅、高さを算出した。

4 結果

4.1 STM、AFM による同一照射痕観察

図 4-1 に Xe^{46+} を照射した HOPG 表面の STM、非接触 AFM 像を示す。

a) は STM 像、b) は非接触 AFM 像である。

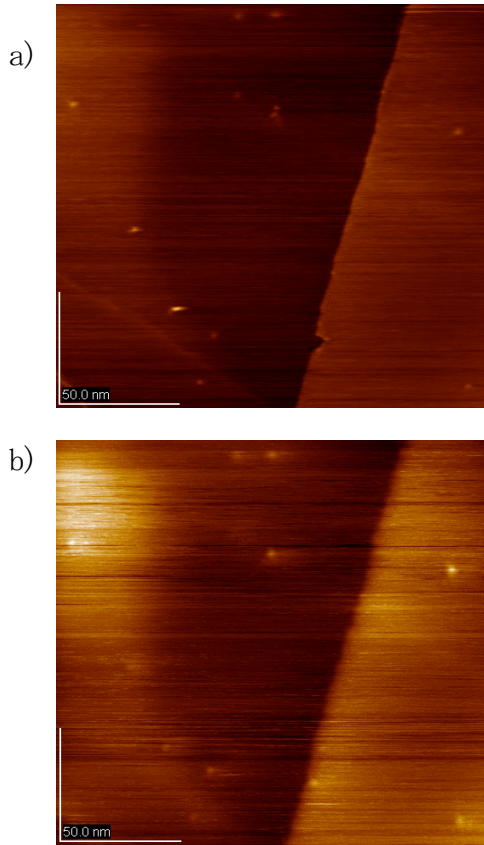


図 4-1 Xe^{46+} 照射 HOPG 表面の STM、非接触 AFM 像

結果、STM 像で確認できる多価イオン照射痕を AFM においても確認することに成功した。ステップの様子や照射痕の配置より、試料の同じ場所を見ていることは明らかである。

また、STM 像より AFM 像のほうが高く見える照射痕などがあるが（その逆もある）、このサイズ(200nm×200nm)の走査速度は速く、本質的な高さ情報は得られていない。正確な高さ情報を得るためには以下に示すようなサイズ(15nm×15nm 程度)での走査が必要となる。

図 4-2 に Xe^{46+} 照射による同一照射痕を STM、非接触 AFM により観察した結果を示す。a) は STM 像、b) は非接触 AFM 像である。

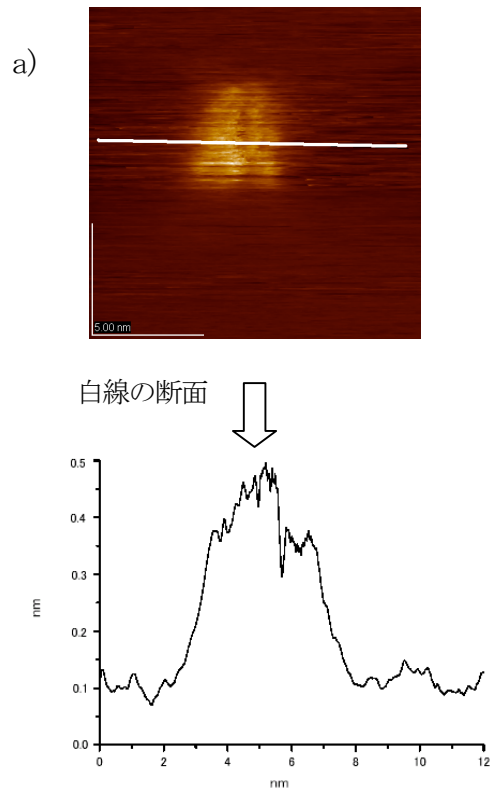


図 4-2 a) 1 つの照射痕の STM 像

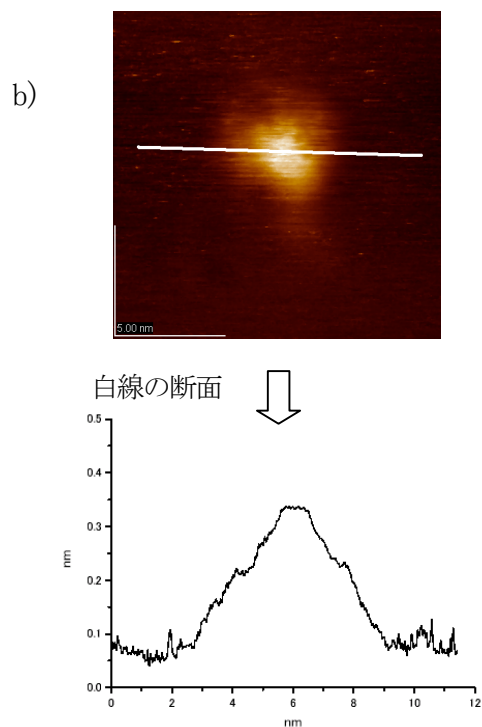


図 4-2 b) 4-2 a) と同一照射痕の非接触 AFM 像

結果、 Xe^{46+} 照射 HOPG 表面においては STM、AFM 両方で照射痕を確認できた。しかも、AFM で見ても照射痕は上に凸の隆起構造であった。

また、照射痕の幅、高さは STM、AFM ではほぼ同じであった。この結果により、多価イオン照射により電子状態の変化のみならず何かしらの原子配列の変化が引き起こされていることが明らかになった。

4.2 価数、ポテンシャルエネルギー依存

図 4-3 に照射する多価イオンの価数変化によ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あり、縦軸は a) は照射痕の幅、b) は照射痕の高さである。

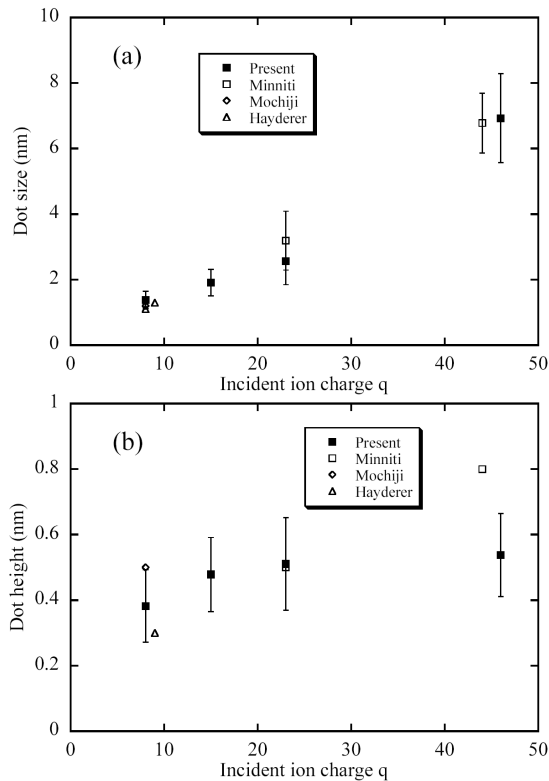


図 4-3 多価イオンの価数の違いによる照射痕の大きさの違い

図 4-4 には、図 4-3 の横軸を多価イオンのポテンシャルエネルギーに直したものを示す。横軸は多価イオンのポテンシャルエネルギーであり、縦軸は a) は照射痕の幅、b) は照射痕の高さである。

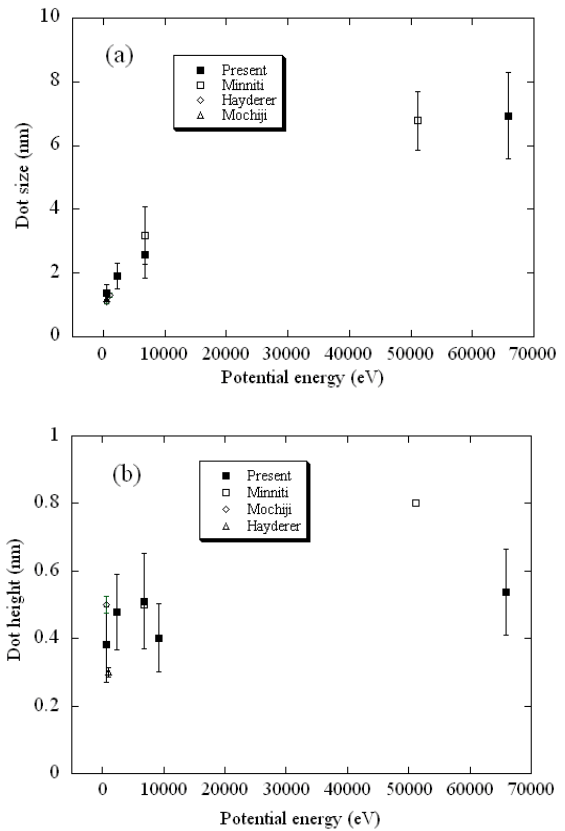


図 4-4 多価イオンのポテンシャルエネルギーの変化による照射痕の大きさの違い

■は本研究における測定結果をプロットしている。他の記号は、それぞれ□ → Minniti et al. [8]、◇ → Mochiji et al. [10]、△ → Hayderer et al. [9]の結果である。エラーバーは標準偏差を表している。

これらの結果から多価イオンの価数あるいはポテンシャルエネルギーが増加するにつれて照射痕の幅は顕著に大きくなるのが分かる。それに比べ、照射痕の高さには変化が見られない。

4.3 入射エネルギー依存

図 4-5 に、照射する多価イオン (Xe^{23+}) の入射エネルギーの変化による照射痕の大きさの変化を示す。横軸は多価イオンの入射エネルギーであり、縦軸は a) 照射痕の幅、b) 照射痕の高さである。

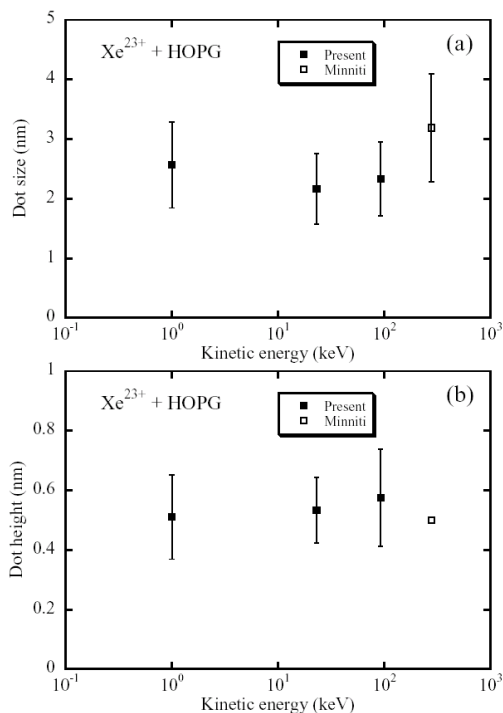


図4-5 多価イオンの入射エネルギーの違いによる照射痕の大きさの違い

結果、図に見られるように照射痕の幅、高さともに入射エネルギーにはほとんど依存していないことが明らかになった。

5 まとめ

多価イオンを照射した HOPG 表面を STM、AFM にて観察した。結果、STM にて確認された隆起状照射痕を AFM (非接触 AFM) でも初めて確認できた。それも照射痕の大きさは STM、AFM でほぼ同様であり、隆起状のものであった。この結果により、HOPG 表面上の数 nm の原子配列が多価イオン照射により局所的に変化することが明らかになった。AFM にて確認できたのは Xe⁴⁶⁺照射による照射痕だけであり、Ar⁸⁺、Xe¹⁵⁺、Xe²³⁺、Xe²⁶⁺では確認できなかったが、必ずしも照射痕が無いとは言えない。以下にその理由を挙げる。まず考えられる理由は、非接触 AFM の分解能である。非接触 AFM の横分解能は STM に比べるとかなり劣り、HOPG の原子像は観察できない。また、非接触 AFM における原子間力 (引力) は極めて小さく、その力を正確に感知するのは困難である。よって照射痕が小さいとき、その姿を確認することは極めて困難な測定であると言える。これら

の理由で Xe⁴⁶⁺以下の多価イオン照射では照射痕が確認できなかったと考えられる。

また、HOPG 表面上の照射痕の大きさが、照射される多価イオンの価数、ポテンシャルエネルギー、入射エネルギーにどのように依存するかを系統的に測定した。結果、照射痕の幅は多価イオンの価数、ポテンシャルエネルギーが増加するにつれて大きくなるが、入射エネルギーにはほとんど依存しないことが明らかになった。一方、照射痕の高さは多価イオンの価数、ポテンシャルエネルギー、入射エネルギーを変えてもほとんど変化が見られなかった。

この結果より、多価イオンと HOPG の相互作用を考えると、その反応領域 (多価イオンが表面に影響を及ぼす領域の大きさ) は多価イオンの入射エネルギーには関係なく、価数、もしくはポテンシャルエネルギーにだけ依存しているものと予想される。しかし、その領域が多価イオンの価数に強く依存しているのか、それともポテンシャルエネルギーに強く依存しているのかは本研究の結果だけでは明らかになったとは言えない。

今後、これを明らかにするために、価数が一つ変化するだけでポテンシャルエネルギーが大きく変化するような2種の多価イオン (例えば Xe⁵²⁺と Xe⁵³⁺など) や、価数が同じでポテンシャルエネルギーが大きく異なるイオン (例えば Ar¹⁸⁺と Xe¹⁸⁺) を照射し、照射痕の幅を統計的に測定する実験が行われることを期待する。

参考文献

- [1] E.D.Donetz, IEEE Trans, Nucl. Sci. NS-23(1976)904
- [2] J. Consolino, R. Geller, C. Lerot : Proc. 1st Int'l. Conf. on Ion Source, (Salay,1969) p.537
- [3] E.D.Donetz, Rev. Sci.Instrum.67,873(1996)
- [4] N.Nakamura et al, Rev.Sci.Instrum,75,9(2004)
- [5] N.Nakamura et al, Phys.Scr., T 73, 362(1997)
- [6] W.R.Grove, Phil. Trans. Roy. Soc. London 142 (1852) 87
- [7] B.An et al, Jpn.J.Appl.Phys. 39(2000) 3732
- [8] Minniti et al., Phys. Scr. T92 (2001) 22
- [9] Hayderer et al., Phys. Scr. T92 (2001) 156
- [10] Mochiji et al., J. Appl. Phys. 82 (1997) 6037
- [11] Meguro et al., Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3866