

多価イオン衝突による TiO₂(110)からの二次粒子放出

山田千樫研究室 藤田 祐崇

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正負のイオンのことを指すが、本研究において用いられる多価イオンは原子に束縛されている電子を取り去り、高度に電離した正のイオンである。このような多価イオンは1価イオンや中性粒子・光子とは異なる特徴を有している。

多価イオンの持つ一つの特徴は束縛電子に対する強いクーロン場により、相対論効果や量子電磁気学的効果が顕著にあらわれることである。また他に、多価イオンが持つ他の粒子・光子とは異なる大きな特徴としては、自身の持つ膨大なポテンシャルエネルギーがあげられる。多価イオンの持つポテンシャルエネルギーはそのイオンを生成するためのイオン化エネルギーの総和として定義され、価数 q とともに急激に増加していく。1価のヨウ素イオン(I⁺)のポテンシャルエネルギーがただか10eVであるのに対して、裸のヨウ素イオン(I⁵³⁺)では200keVにまで達する。

多価イオンは高温プラズマの主要な構成要素であり、その物性や電子あるいは他の粒子や固体表面との相互作用に関する基礎知識は高温プラズマの理解には不可欠であり、宇宙や核融合装置の研究、あるいはX線レーザーや多価イオンビームを用いる医療技術の開発などに極めて重要な基盤情報となる。また、多価イオンが物質に近づき相互作用すると、そのポテンシャルエネルギーから他の粒子では誘き起こされない特異な多価イオン照射効果が生じ、そのメカニズムの解明や、それを利用したナノデバイス創製など非常に興味深い研究対象となっている。

近年、EBIS(Electron Beam Ion Source)[1]などのイオン源の開発により高価数多価イオンが効率良く生成可能となり、精度のよい実験が可能となった。また、EBISを改良したEBIT(Electron Beam Ion Trap)[2]と呼ばれるイオン源も開発され天然に存在する一番重い元素であるウランの裸イオン(U⁹²⁺)をも生成可能となり多価イオンの詳細な研究が進められている。

1.2 低速多価イオン-固体表面衝突過程

原子物理学的な意味での「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

道速度よりずっとゆっくりと近づく状況を指している。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、表面へ到達するときには多価イオンへの電子移行や固体内部での様々な電子励起はほぼ完了していると考えられる。

低速多価イオン-固体表面衝突過程は、多価イオンの持つ膨大なポテンシャルエネルギーを表面微小領域(~10nm)に短時間(~10 fs)で注入する結果、高い2次粒子放出率(電子・イオン・中性粒子)やナノ領域における表面改質などが誘起される。この多価イオン照射効果は古くから知られる運動エネルギーが支配的になる1価イオンや中性粒子の衝突とは質的に異なる[3]。

低速多価イオンが固体表面に近づくと、表面から多数の電子が共鳴的に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とも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グメント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、内殻に落ちた際、フォトンも放出することもある[4]。つまり、多価イオンは固体表面に近づくと、固体表面から多数の電子を奪い、中性化しつつ固体表面と衝突する。このことから固体表面から多価イオンへの多電子移行が、低速多価イオン-固体表面衝突過程における主要な過程であるといえる。現在この多価イオンへの多電子移行は、古典的障壁乗り越えモデル(Classical Over Barrier Model)[5]によって説明されている。

1.3 Sputtering mechanism

一般的にSputteringとは高エネルギーのイオンが固体を衝撃する時に、表面近傍の原子やイオンを放出させる現象のことをいう。加速された粒子が固体表面に衝突した時、運動量の交換によって固体を構成する原子が空間へ放出されるSputteringはKinetic Sputteringと呼ばれ、運動量移行の結果としてSputteringが引き起こされる[6]。Kinetic Sputteringでは電子親和力と2次イオン強度は互いに相補関係[7]にあり、固体構成原子の電子親和力が大きい場合、放出される負の2次イオン強度は大きくなり、正の2次イオン強度は小さくなる。例えば、酸化物を構成する酸素は非常に電子親和力が大きいいため負の2次イオンとしての放出が大きい事が

知られている。

その他の、Sputteringとして、DIET(Desorption Induced by Electron Transition)と呼ばれる電子遷移の結果によるSputteringが知られている。特に、Knotec, FeibelmanによるTiO₂からのO⁺脱離モデルであるKF機構[8]はDIETの一例で、基盤表面原子Bあるいは吸着分子のうちの脱離後に基盤に残る原子Bの内殻電子が放出されて正孔が生じ、それと結合している原子Aとの結合電子がこの正孔にオージェ遷移をしてA⁺B⁺になりイオン間のクーロン反発でイオンA⁺が脱離するという機構である。すなわちA-B結合に関与する2個の結合電子の1つが原子Bの正孔に無放射遷移をし、この遷移のエネルギーをもらった他の1つの結合電子が放出されてA⁺とB⁺のイオンを生成する。

では、多価イオンによるSputteringはどのようなメカニズムであるかを考えると、多価イオン照射によるSputteringは運動エネルギーよりもポテンシャルエネルギーに強い依存性が見られるためPotential Sputteringと呼ばれている。Potential Sputteringのメカニズムについては1970年後半に多価イオンへの多電子移行によって局所帯電した表面について考えたCoulomb Explosion Modelが提案されている[9]。局所帯電した表面が緩和する時間は、標的材料の伝導性によって変化すると考えられ、そのため、絶縁体、半導体では電離された原子が十分長い間その電荷を保ち、互いのクーロン斥力により運動エネルギーを得て、表面から放出されいようモデルである。金属に多価イオンを照射した場合には、標的元素のポテンシャルスパッタリングが報告されていないことからCoulomb Explosion Modelは荒っぽくも射ているといえる。

しかし、現在においてもPotential Sputteringの詳細なメカニズムは標的材料に対して様々なモデルが提唱されており、未だ解明されていない部分が多いのが現状である。

2 研究の目的

低速多価イオン-固体表面衝突過程の主要過程は前述の通り固体表面からの多電子移行である。よって多価イオン照射によるDIETが起こりうると予想される。それもKF機構のような内殻を励起させる断面積の小さい電子遷移ではなく、断面積の大きい多電子遷移であるため多価イオン照射でのみ誘き起こされるDIET機構が存在すると考えられる。

そこで、本研究の目的は多価イオン照射によるDIET機構の知見を得て、多価イオン照射によるSputtering、表面改質のメカニズムを解明することにある。そのために、これまで多価イオン衝突の研究がされていないイオン結晶物質であるTiO₂(110)に多価イオンを照射し、TOF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry) により、

放出される2次イオン種、2次イオン収量を測定し、STM (Scanning Tunneling Microscopy) で表面に形成される照射痕の形状、照射痕サイズの価数依存性を観察した。

3 実験

3.1 実験の概要

本研究ではイオン源として電気通信大学に設置してあるTOKYO-EBITを使用し、I^{q+}: 25 ≤ q ≤ 51を用いた。標的はTiO₂の中でも最も安定でsample preparation やSTM観察例などの研究が多く報告されているルチル構造のTiO₂(110) (図1)を標的材料として用いた。

また、清浄表面の評価にはLEED (Low Energy Electron Diffraction)とSTMを使用した。

解析手法は、TOF-SIMS で多価イオン照射により放出される2次イオン種・2次イオン収量の測定、STM で多価イオン照射によって形成された照射痕形状・照射痕サイズを観察した。

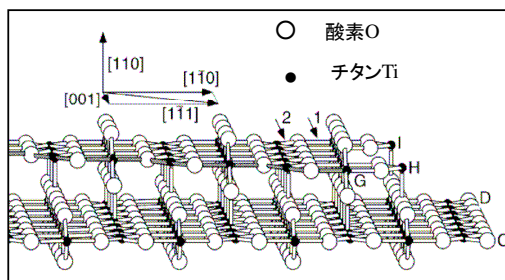


図1 ルチル構造 TiO₂

3.2 実験装置

図2に実験装置概要図を示す。装置全体は全て10⁻¹⁰Torr以下の高真空中に保たれている。本実験では第1照射室でSTM実験、第2照射室でTOF-SIMS実験を行うセットアップになっている。それぞれの照射室に標的を設置し、熱輻射とイオンパツタにより清浄表面を作製する。清浄表面評価は第1ビーム照射室ではSTM、第2ビーム照射室ではLEEDを用いた。

その後、TOKYO-EBITから引き出された多価イオンをビームライン[10]で輸送し価数分析磁石で価数選別を行い、STM実験を行う際は第1照射室で標的に多価イオンを照射後、真空中で標的をSTM観察室に移し、照射痕の観察を行った。TOF-SIMS実験の際は第2照射室で標的に多価イオンを照射し2次イオン質量スペクトルの測定を行った。

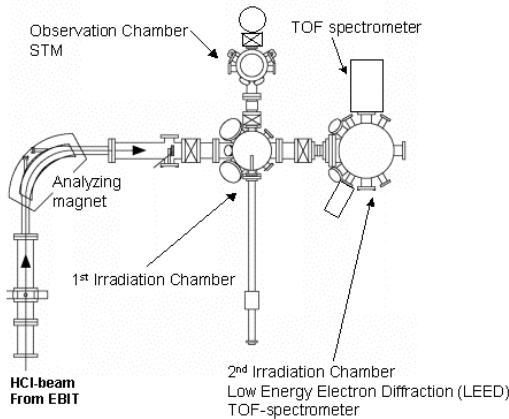


図2 実験装置

3.3 清浄表面作製

TiO₂(110)の清浄表面はR.A.Bennettらの研究[11]と同様の手法でイオンスパッタと熱輻射を繰り返して得た。

イオンスパッタはAr⁺をイオン銃でエネルギー1.5keV、サンプル電流650nAで10分間TiO₂に照射した。熱輻射はサンプルホルダーにTiO₂を設置する際、タンタル薄膜の上に設置し、タンタルに電流を流して真空が10⁻⁸Torrより悪くならないように徐々に温度を上げていった。最終的にタンタル薄膜に約8Aの電流を流し約1000°Cで15分間過熱した。このイオンスパッタと熱輻射を数回繰り返した後、清浄表面評価をSTM実験ではSTMで、TOF-SIMS実験ではLEEDで行った。清浄表面が得られていない場合、熱輻射のみを清浄表面が得られるまで繰り返した。

図3はSTMで評価したTiO₂(110)清浄表面である。白いラインがチタン、黒いラインが酸素の原子配列となっている。図4はLEEDで評価したTiO₂(110)清浄表面である。図4よりTiO₂(110)1×1の周期的なスポットが明瞭に確認でき清浄表面を得たと評価した。

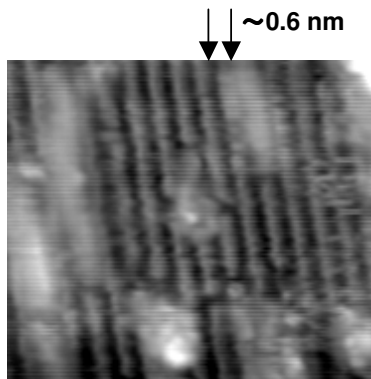


図3 TiO₂(110)清浄表面 STM 像

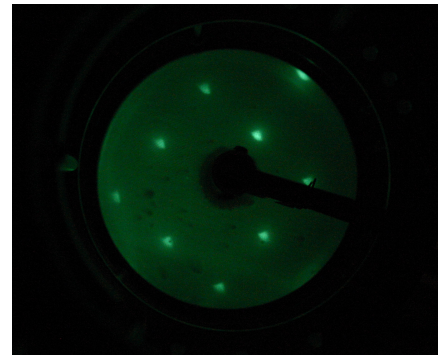


図4 TiO₂(110)清浄表面 LEED 像

3.4 TOF-SIMS

価数分析磁石で価数選別された多価イオンを第2照射室にてTiO₂(110)清浄表面に照射し、放出される2次イオンをTOF-SIMSで測定する。TOF-SIMSの詳細なセットアップを図5に示す。

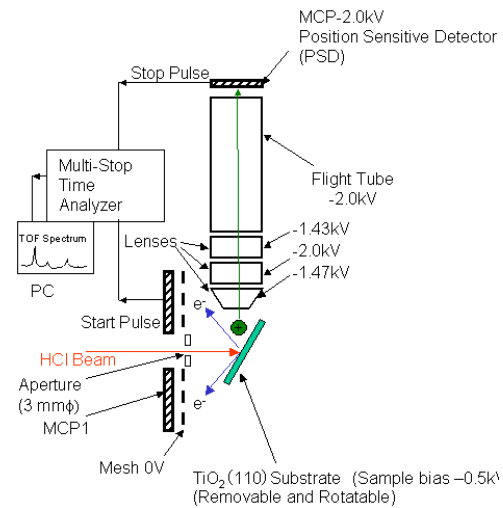


図5 TOF-SIMS セットアップ

多価イオンがTiO₂に適切に当たるようにサンプルバイアスを-0.5kV印可する。穴あきMCP1の穴を通過してきた多価イオンがTiO₂に照射されると、2次電子と2次イオンが放出される。MCP1で2次電子を検出できるようにMCP1の前のMeshはGNDになっている、多価イオンが1個標的に照射されると一斉に2次電子が放出されMCP1では非常に波高の高い1つの信号として検出される。この1つの信号を多価イオン衝突イベントとして計測すれば標的に照射された多価イオン数を知ることができる[12][13]。また、フライトチューブとフライトチューブの先にあるMCP2に-2.0kVを印可することで正の2次イオンをMCP2で検出できる、MCP2にはPosition Sensitive Detectorが設置されており2次イオンが全てMCP2に集まっているかを確認する

ことができる。よってMCP1からの2次電子検出信号(多価イオン照射イベント)をスタートパルス、MCP2からの2次イオン検出信号をストップパルスとしてマルチストップタイムアナライザーに取り込めば、スタートからストップまでの時間差を測定することで2次イオン質量スペクトルを得ることができる。得られたスペクトルを総多価イオン照射数で割り、多価イオン1個あたりの2次イオン放出量を求めた。

4 結果

4.1 TOF-SIMS

I^{25+} 、 I^{50+} を $TiO_2(110)$ に照射した時の2次イオン質量スペクトルは図6のようになった。

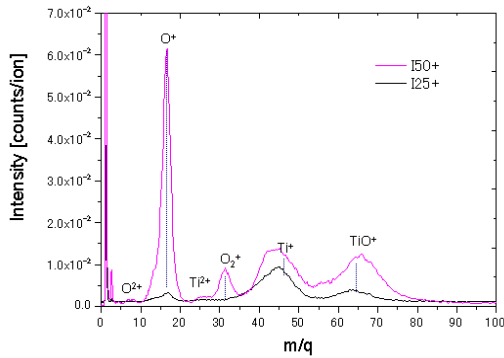


図6 I^{25+} 、 I^{50+} を照射した時のTOF-SIMS

この結果から多価イオン照射により $TiO_2(110)$ から放出される正の2次イオン種は H^+ 、 H_2^+ 、 O^+ 、 Ti^{2+} 、 O_2^+ 、 Ti^+ 、 TiO^+ などである事がわかる。

また、 I^{50+} 照射では O^+ の放出量が他の2次イオンと比較して非常に大きいことに注目できる。そこで、 O^+ のyieldに対する価数依存性と運動エネルギー依存性を算出すると図7、図8のようになった。

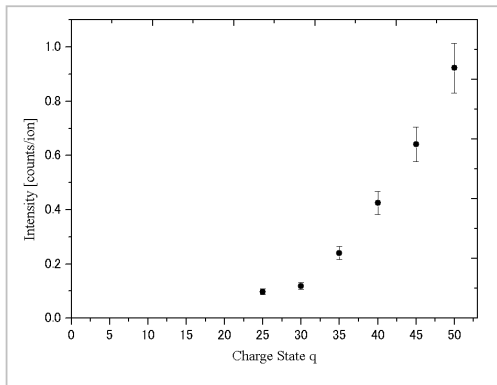


図7 O^+ yieldの価数依存性

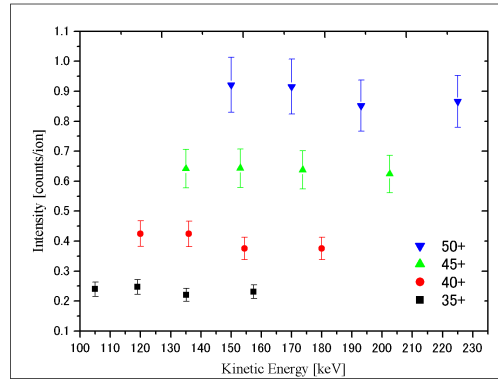


図8 O^+ yieldの運動エネルギー依存性

図7から O^+ のyieldは価数が増えるにつれて、増加していることがわかる。一方、図8のグラフを見てわかるように運動エネルギーに対しては同価数でyieldの増加は確認できなかった。 Ti^+ など他の2次イオンに対しての価数依存性を図9に示す。

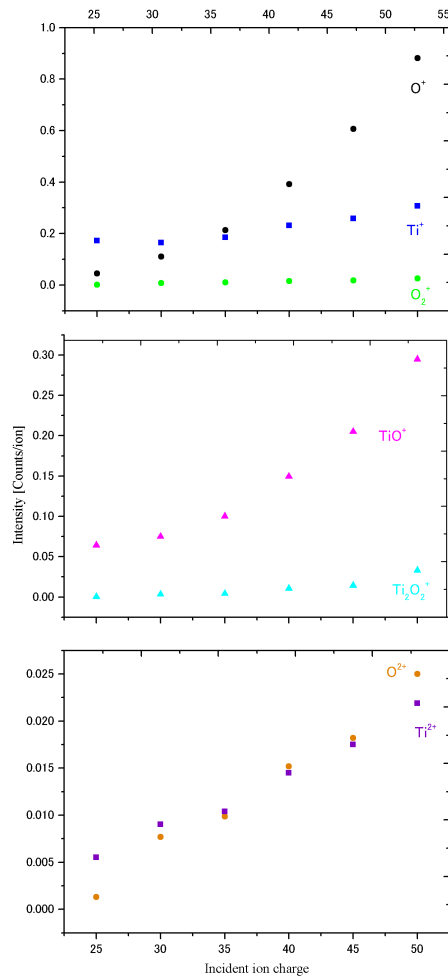


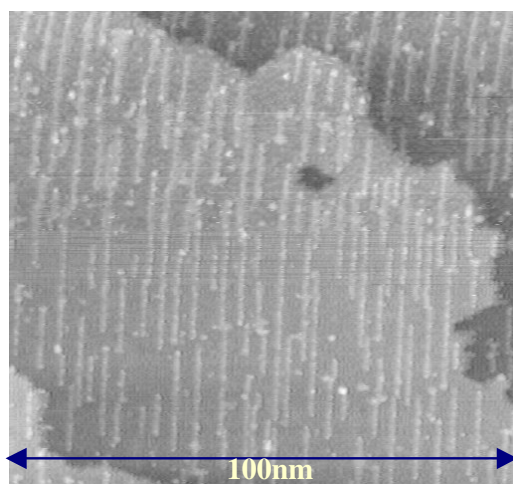
図9 2次イオン収量の価数依存性

図9から放出された2次イオン全てに対して価数依存性があることがわかった。

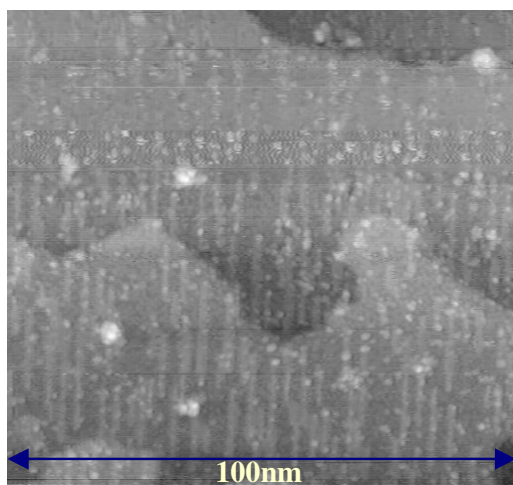
TOF-SIMSの結果から多価イオンの価数に対して2次イオンの収量、特にO⁺が増加し、運動エネルギーに対しては収量の依存性を示さなかった。このようなSputteringはKinetic SputteringやKF機構のようなSputteringではなく多価イオン照射特有のSputteringが起こっている事を示唆する結果といえる。

4.2 STM

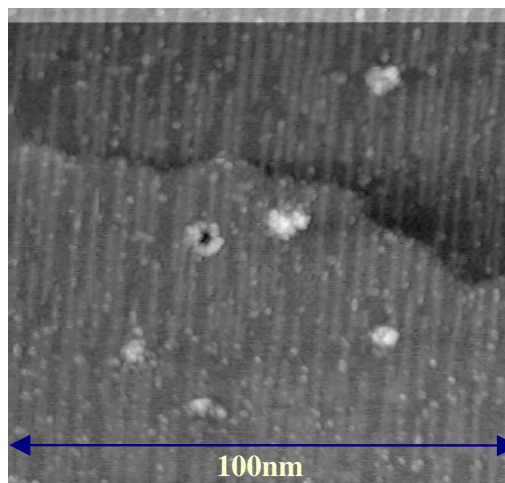
図10は(a)多価イオンを照射していない時のTiO₂(110)清浄表面(b) I³⁰⁺照射後のTiO₂(110)表面(c) I⁴⁰⁺照射後のTiO₂(110)表面(d) I⁵¹⁺照射後のTiO₂(110)表面のそれぞれのSTM像を表す。多価イオン照射は全て運動エネルギー150keVである。



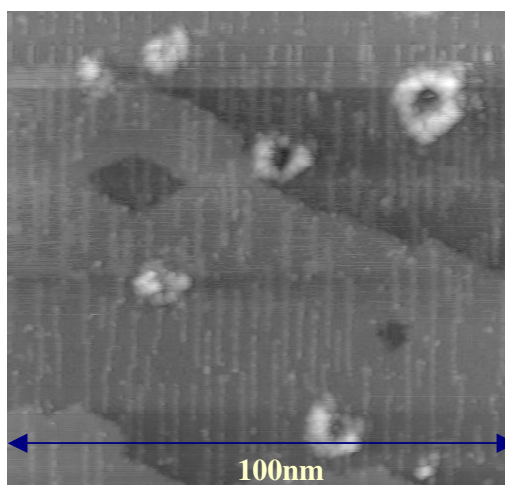
(a) 非照射 TiO₂(110)清浄表面



(b) I³⁰⁺照射後の TiO₂(110)



(c) I⁴⁰⁺照射後の TiO₂(110)



(d) I⁵¹⁺照射後の TiO₂(110)

図10 多価イオン照射による照射痕のSTM像

図10からわかるようにI³⁰⁺照射では照射痕が小丘状の形状をしているのに対し、I⁴⁰⁺、I⁵¹⁺照射での照射痕形状は外側が隆起し、内側が沈降したカルデラ状のものも形成されているのが確認できた。

また、照射痕サイズも図10から明らかのように価数が増えるにつれて大きくなっている。

4.3 考察

実験結果から、多価イオンの価数が増加するとともに2次イオンの放出量、照射痕の大きさが増大し、また、2次イオンはO⁺の放出量が顕著にあらわれ、高価数多価イオン照射痕はカルデラ状のものが形成されることが明らかになった。これらの結果について結晶性、Classical Over Barrier Model、Coulomb Explosion Modelの観点からTiO₂に多価イオン照射した場合どのような現象が起こってい

るか考察を行った。

TiO₂はイオン性度が約0.6のTi⁴⁺、O²⁻で形成されるイオン結晶であるためValence Bandの約60%がO²⁻の2P軌道の電子で構成されていると考えられる[14]。Classical Over Barrier Modelによる多電子移行を考えるとTiO₂から多価イオンに移る電子の多くはValence Band、すなわちO²⁻の2P軌道の電子から移行するものと考えられる(図11)。

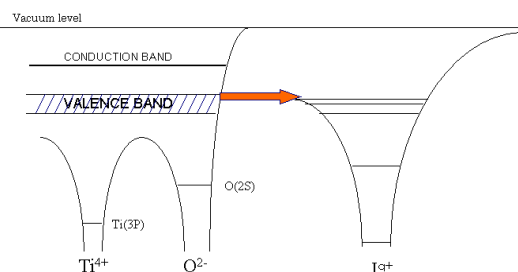


図 11 Classical Over Barrier Model で考える TiO₂ からの多電子移行

その結果、酸素、チタンともに正のイオンとなり、その緩和時間が十分長ければ正のイオン同士のクーロン反発が生じ、Coulomb Explosion Modelで考えられるような正のイオンとして2次イオンが放出されると考えられる。

このようなシナリオで本研究の結果を考察すれば、2次イオン放出量、照射痕サイズの価数依存性はCoulomb Explosionの寄与が多価イオンの価数とともに大きくなったと考えることができ、カルデラ状の照射痕はCoulomb Explosionの寄与がある程度大きい時に隆起していたものが噴出すような現象が起こっていると考えられる。2次イオンのO⁺の放出量が多いことは酸素から電子が多価イオンに移行した結果、Coulomb ExplosionによってO⁺が多く放出されたと考えられる。また、O²⁺の2次イオンが放出されたことからこの考え方は妥当だといえる。

5 総括

これまで多価イオン衝突の研究がされていないイオン結晶物質であるTiO₂(110)清浄表面に多価イオンを照射し、TOF-SIMSにより、放出される2次イオン種、2次イオン収量を測定し、STMで表面に形成される照射痕の形状、照射痕サイズの価数依存性を観察した。

得られた結果をまとめると、

TOF-SIMS

- 放出された2次イオン種は、H⁺、H₂⁺、O⁺、Ti²⁺、O₂⁺、Ti⁺、TiO⁺、などである事がわかった。
- 高価数では放出された2次イオン種のなかでもO⁺の強度が大きい。
- 2次イオン放出量の価数依存の確認。

STM

- 多価イオン照射によって形成される照射痕は、低価数では小丘状、高価数ではカルデラ状のものを確認。
- 照射痕サイズの価数依存性を確認

これらの結果について結晶性、Classical Over Barrier Model、Coulomb Explosion Modelの観点から考察を行った。TiO₂(110)はイオン性度が約0.6のTi⁴⁺、O²⁻で形成されるイオン結晶であるためValence Bandの約60%がO²⁻の2P軌道の電子で構成されていると考え、Classical Over Barrier Modelによる多電子移行はこの酸素から多く多価イオンに移行し、その結果として、チタンと酸素の正イオン同士によるCoulomb Explosionが起こるものと考えた。このような考察で本研究の大部分は説明できる。

本研究において標的となる試料はTiO₂(110)のみを扱い、そのSputtering、表面改質のメカニズムについて追究した。今後は他の試料での系統的な調査が望まれる、そして多価イオン照射によるSputtering、表面改質のメカニズムが解明されることを期待する。

参考文献

- [1]E.D.Donetz,IEEE Trans,Nucle.Sci.NS-23(1976)904
- [2]E.D.Donetz,Rev.Sci.Instrum.67,873(1996)
- [3]加藤太治,大谷俊介:日本物理学会誌 57(2002)890.
- [4]J.-P.Briand,L.deBilly,P.Charles,S.Essabaa,P.Briand,R.Geller,J.-P.Desclaux,S.Bliman,and C.Ristori,Phys.Rev.Lett.65,159(1990)
- [5]J.Burgdorfer,P.Lener,and et al,Phys.Rev.A44,5674(1991)
- [6]P.Sigmund:Phys.Rev.184(1969)383.
- [7]H.A.Storms,K.F.Brown and J.D.Stein:Anal.Chem.49(1977)2023
- [8]M.L.Knotek and Peter J.Feibelman Phys,Rev,Lett 40(1978)964
- [9]I.S.Bitenski,M.N.Murakhmetov,and E.S.Parilis,Sov. Phys.Tech.Phys.24,618(1979)
- [10]M.Tona and S.Takahashi:J.Phys.Conf.Ser.2(2004) 57.
- [11]R.A.Bennett,P.Stone,N.J.Price,and M.Bowker: , Phys.Rev.Lett.82(1999)3831.
- [12]N.Yoshiyasu,S.Takahashi,M.Shibata,H.Shimizu,K.Nagata,N.Nakamura,M.Tona,M.Sakurai,C.Yamada, and S.Ohtani:Submitted to Jpn.J.Appl.Phys.
- [13]S.Takahashi,M.Tona,K.Nagata,N.Yoshiyasu,N.Nakamura,M.Sakurai,C.Yamada and S.Ohtani:Nucl.Instr.and Meth.B235(2005)456
- [14]S.Munnix and M.Schmeits,Physical Review B 30(1984)4