

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760047
 研究課題名 (和文) 欠陥を与えたイオン結晶上に成長する金属ナノクラスターのイオンビームアナリシス
 研究課題名 (英文) Ion beam analysis for metallic nanoclusters grown on a surface of defected ionic crystal
 研究代表者
 深澤優子 (FUKAZAWA YUUKO)
 大阪教育大学・教育学部・講師
 研究者番号：50379327

研究成果の概要：電子線照射により欠陥を与えたイオン結晶表面上に蒸着した単結晶銀薄膜の初期成長過程について、イオンビームを用いた手法により解明することを目的とし、欠陥が生成されたイオン結晶表面の構造解析を行った。高速イオンビームを用いた、イオン結晶表面の形状変化の観察結果から欠陥が誘起した表面格子歪みが起きている可能性が示された。またイオン散乱シミュレーションを行なった結果、表面の構造変化について定性的な説明ができることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	210,000	3,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：イオンビーム, 表面チャネリング, ナノ材料, 走査プローブ顕微鏡, 結晶成長, 電子刺激脱離

1. 研究開始当初の背景

固体表面に電子線などの荷電粒子や光を照射すると表面からイオンや中性粒子が脱離する。特に電子線によって誘起されたものは電子刺激脱離 (Electron Stimulated Desorption, ESD) と呼ばれている。表面から脱離した粒子に対して飛行時間測定法等で運動エネルギーや脱離の収量, 角度分布を得ることで, 固体表面と吸着物質との相互作用やさまざまな脱離の機構が研究されている。特にイオン結晶からの表面原子の脱離では, 紫外光照射によりハロゲン原子の脱離の密度が高いため, ハロゲン原子源としての使用

が提案されるなど今後応用面での発展が期待されている。またイオン結晶表面は, 適切な照射量で電子線照射を行うと, 表面の原子は一層ずつ層状に脱離するため, 規則正しいステップが高密度に生成され, 薄膜形成へ応用されてきた。

欠陥を与えた下地イオン結晶上に成長する金属薄膜の結晶性が良いことの原因として, 蒸発した金属原子は電子線照射によりできた F center (S center) の上 (格子点上) に吸着されやすいという説明がなされている。一方で電子線照射により生じるイオン結晶表面からの原子の脱離は, layer-by-layer

で起こるということが知られている。**layer-by-layer** で脱離が起こっている照射量では、ステップは単一原子層のみであるが、更に照射を続けると、表面が荒れた結果になる。金属原子にとって安定なサイトはステップの高さが高いほど、より安定になる。またこのサイトは **F center** の上にできるナノクラスターにとって最も安定なサイトとは異なる。

電子線照射により、下地イオン結晶に **F center** やステップなどの欠陥を生成して銀を蒸着する場合、銀はそれぞれの蒸着サイトでナノクラスターとしては結晶性良く成長するであろう。しかしこのようなクラスターが結合する際に生じる歪みが以降の膜形成に影響を与えることが予想される。しかしながら、どのような照射量領域でどのような欠陥が優先的な蒸着ポイントとなりうるかが調べられたら、結晶性の良い銀膜を比較的容易に得ることが出来るであろうと考えた。

2. 研究の目的

電子線照射により欠陥を与えたイオン結晶表面上に蒸着した単結晶銀薄膜の初期成長過程を解明するために、イオンビームを用いた手法により、欠陥によるイオン結晶表面の形状変化を詳細に調べることが目的とした。表面の構造解析法の1つとして電子線が多く用いられているが、イオン結晶の表面形状に対して、電子線は表面を壊してしまい、使用することが困難である。このため電子刺激脱離した **KCl(001)** 表面に高速陽子を入射し、表面チャネリングを起こして散乱する陽子のエネルギースペクトルや収量を観察することで、電子線照射量による表面の変化を調べる手法について研究を行った。

3. 研究の方法

(1) イオン散乱実験および原子間力顕微鏡観察

イオン散乱実験は奈良女子大学理学部物質分析用加速装置を使用して行った。超高真空(UHV)散乱槽に空气中で劈開した **KCl(001)** を試料として取り付け、ベーキングにより表面を清浄化した後、 10^{-8} Pa 台の真空度において実験を行った。試料表面に対し 45° の角度で 5keV、約 50 nA/cm^2 の電子線を照射し、各照射量において逐次、**KCl** 表面に対して $5 \pm 1 \text{ mrad}$ の角度で 550keV の H^+ を入射した。電子線を矩形のスリットでコリメートし、三角波磁場により表面に対して水平にスキャンすることで試料に一樣に照射されるようにした。電子線の電流は試料近くのファラデー・カップ(FC)で測定し、試料表面での照射量を求めた。試料表面で散乱した H^+ を磁場型エネルギーアナライザで選別し、半導体検出器(SSD)で検出した。エネルギーアナライザ

の分解能 ($\Delta E/E$) は入射ビームに対しては $\pm 0.2\%$ 、散乱ビームに対しては $\pm 0.4\%$ であった。 $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 表面軸チャネリングの周り $\pm 30 \text{ mrad}$ の範囲での $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 軸から測った入射方位角 ϕ_i と散乱イオンの収量との関係を求め、チャネリング・ディップの電子線照射量依存を調べた。電子線照射後の試料は神戸大学・研究基盤センターの AFM (Bio Scope NVB100; Digital Instrument) で観察した。

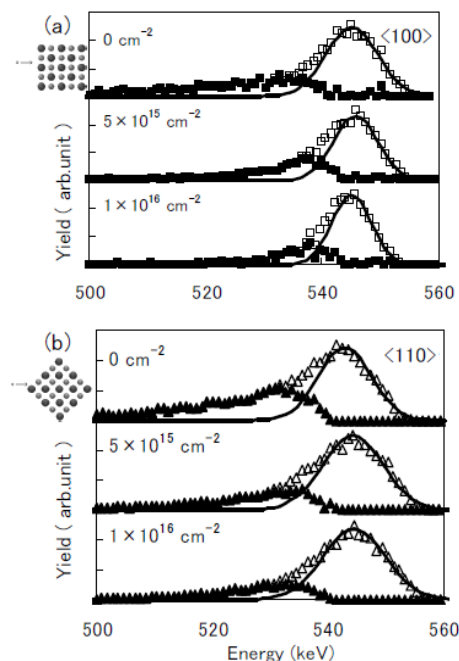


図1 エネルギースペクトル

図1に $\langle 100 \rangle$ チャネリング入射時(a)と $\langle 110 \rangle$ チャネリング入射時(b)の H^+ のエネルギースペクトルを示す。スペクトルは表面第一層で散乱したイオンによる大きなピークをもつ。このピークを高エネルギー側の裾に合わせて最小二乗法によりガウス型にフィットした後、スペクトルからさし引いた。この残りは、表面から潜って散乱したものである。チャネリング入射のスペクトルでは電子線照射を行っていないものには低エネルギー側に表面から潜って散乱した陽子が形成したピークの長い裾があるが $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 照射後のスペクトルでは低エネルギー側の裾がなくなった。さらに照射量を増やすと、エネルギースペクトルの幅は広くなり、低エネルギー側にさらに長く裾を引くようになった。電子線照射により $\langle 110 \rangle$ 軸チャネリングのエネルギースペクトルはすみやかに低エネルギー側の裾がなくなり、鏡面反射を起こしたスペクトルと同様の形になった。

図2(a)は $\langle 100 \rangle$ チャネリング軸の周りで散乱角 $10 \pm 2 \text{ mrad}$ ($2\theta_i$) に散乱した陽子のうち、表面第一層で散乱したものの収量を調べたものである。チャネリング・ディップ

の底にチャネリング軸を中心にして対称な位置に2つのピークがあらわれた。チャネリング・ディップは電子線照射量が増えるにつれて少しずつ広がった。さらに照射を行うと先の2つのピークは約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の電子線照射量で見られなくなり、チャネリング軸近くのディップだけが残った。この照射量でのエネルギースペクトルに低エネルギー側のピークが見られないこととこの照射量では散乱角度分布にもランダム入射のときと大きな違いを生じていない実験結果がある。このことからチャネリング入射して結晶内に潜った陽子が再び結晶の外に出ることができなくなったことがわかる。一方 $\langle 110 \rangle$ チャネリング軸周辺でのチャネリング・ディップにはディップ底の2つのピークは見られず、ディップの幅は照射量が増えるにつれ、広がる結果となった (図 2 (b))。エネルギースペクトルが電子線照により鏡面反射のスペクトルと区別が付かなくなったことから、 $\langle 110 \rangle$ 軸チャネリングを起こしにくくなったといえる。

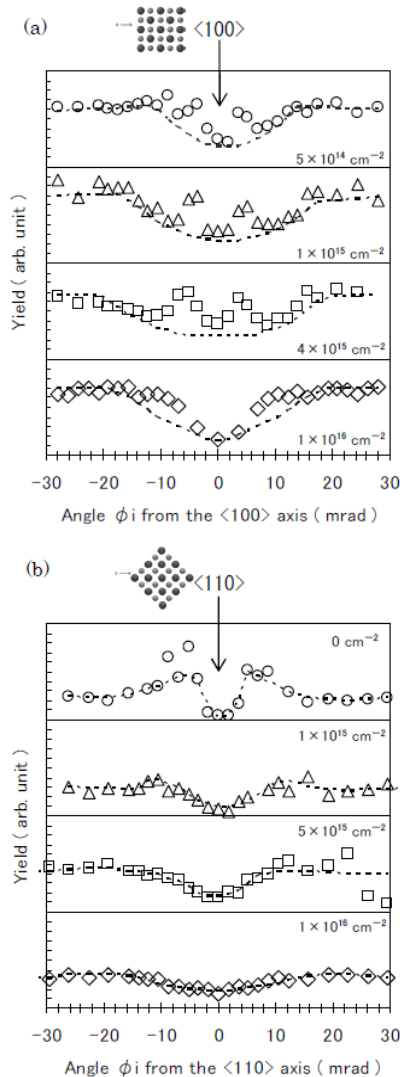


図 2 チャネリング・ディップ

イオンビーム実験後の KCl (001) 表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。清浄表面には劈開時のステップのみが観察されていたのに対し、電子線照射量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の試料表面は層状に剥離したように荒れており、数 nm の高さのステップが重なり合い、百 nm 程度のテラスをつくっているがステップが形成される方向は不規則であった。図 3 に電子線照射による表面の粗さ変化を示す。照射量が増えるにつれ、表面が荒れていく様子が分かる。このような形状の変化が、イオン散乱実験のエネルギースペクトルやチャネリング・ディップの変化に影響を及ぼした可能性が高い。

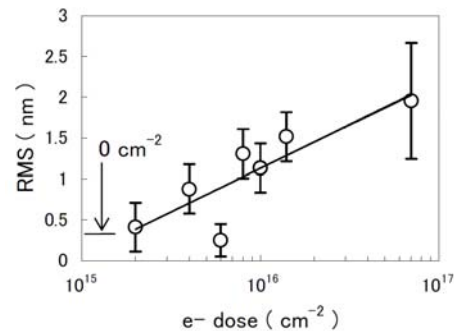


図 3 平均二乗粗さの電子線照射量による変化

(2) イオン散乱シミュレーション

イオン結晶表面の原子は層状に脱離するため、 $[100]$ 軸と $[010]$ 軸にそれぞれ平行な稜を持つ、高さ一原子層の直方体を乱数で決めた座標に置き重ねることで、密なステップを持つ表面を作り、シミュレーションを行った。表面原子とイオンビームとの相互作用にはトーマス・フェルミー・モリエールポテンシャルを使用し、表面からの距離依存の阻止能を使いエネルギー損失も計算した。ビーム軌道の進行方向に沿って上りとなるように作ったものをアップステップ、下りとなるようにしたものをダウンステップとして作り、それぞれに 550 keV の H^+ を 20,000~30,000 本入射した。入射角 θ_i は 6 mrad であり、散乱角 $\theta_s = 12 \text{ mrad}$ に散乱した H^+ のエネルギースペクトルを得た。アップステップ、ダウンステップの計算結果を足し合わせたものを一様なステップが存在する表面からの計算結果とした。

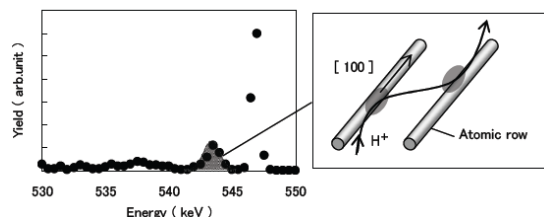


図 4 シミュレーションによるエネルギースペクトル

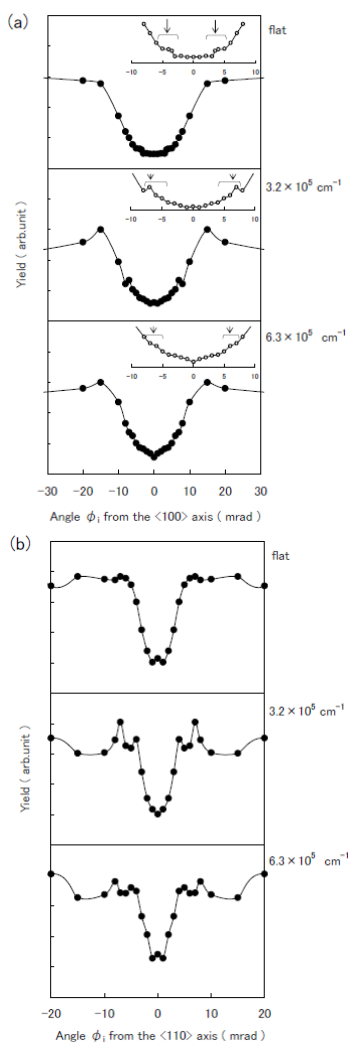


図5 シミュレーションによるチャネリング・ディップ

図4はチャネリング入射方位角 $\phi_i = 0$ のエネルギースペクトルの例である。高エネルギー側のピークは表面の1本の原子列で散乱したものであり、2番目に高いピークは表面の2本の原子列によって引き続いて散乱したものである。またそれ以降の低エネルギー側の裾は表面から潜って散乱したもの等に対応する。図5は表面第一層にある2本の原子列で引き続いて散乱した部分の収量のみをプロットして得たチャネリング・ディップのステップ密度依存を示した計算結果である。<100>軸では実験結果と同様、チャネリング軸を中心にして対称な位置に2つのピークがあらわれたが<110>軸ではあらわれなかった。今回のシミュレーションでは表面の欠陥として規則正しいステップのみを用意したため、チャネリング・ディップの形の変化について実験と定量的な比較はできない。実際の表面にはステップ以外の不規則な凹凸を形成する欠陥が生成されるが、この効果を取り

入れることで、実験結果と比較し得る定量的な議論が可能であろう。

4. 研究成果

電子刺激脱離の起こった KCl(001) 表面に 550keV の陽子を小角で入射し、散乱陽子のエネルギースペクトルおよびチャネリング・ディップの変化を調べ、シミュレーション結果と比較した。電子線照射後の試料は AFM で観察した。実験結果から、電子刺激脱離により表面の形状が変化したことで、<100> 表面チャネリングを起こしたイオンが外に出にくくなることがわかった。<110> 軸チャネリングでは照射量が増えるにつれチャネリングを起こしにくくなったが、これはチャネリングを起こす臨界角よりも入射角がわずかに大きくなってしまったために起きたものであろう。

AFM を用いた観察では、電子刺激脱離の起こった表面にはステップの方向が揃っていない不規則な形状がみられ、平均二乗粗さは照射量の増加とともに大きくなった。シミュレーションによる計算結果では、定性的に実験結果と同じ傾向があらわれ、<100> 軸チャネリングの実験結果に見られたディップ底の2つのピークは2本の原子列によって散乱されたために形成されたものであることがわかった。またこの2つのピークの位置が照射量の増加とともに変化したことから、AFM 像で見られた表面形状の変化だけではなく、原子列の位置が変化した、すなわち表面原子の格子歪みが起こった可能性がある。このことは原子脱離後の表面の適切なモデル化を行うことでイオンチャネリング実験が表面構造を探ることに役立つ可能性をもつことを示唆している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Yuuko Fukazawa, Kei Mitsuhashi, Yuuki Shiomi, Yuugo Matsumoto, Yasufumi Susuki, Scattering of fast protons on densely stepped surfaces of ionic crystals, *Vacuum* 83 (2008) 653 - 657, 査読有

② 深澤優子, 光原 圭, 松本雄吾, 鈴木康文, 電子誘起脱離が起こったイオン結晶に対する表面チャネリングの観察, *真空* 51 (2008) 131-134, 査読有

③ Yuuko Fukazawa, Kei Mitsuhashi, Yuuki Shiomi, Yuugo Matsumoto and Yasufumi Susuki, Scattering of fast protons at densely stepped surfaces of ionic crystals, *Proceedings of the ninth international symposium on sputtering and plasma*

〔学会発表〕(計9件)

- ① 深澤優子, 原子脱離により起こるイオン結晶表面の表面格子歪みに対する考察, 日本物理学会第64回年次大会(2009年3月28日 於・立教大学池袋キャンパス)
- ② 深澤優子, 高速陽子の散乱を用いたイオン結晶表面の構造解析, 第49回真空に関する連合講演会(2008年10月28日 於・松江市くまびきメッセ)
- ③ 松本雄吾, 電子線をラインスキヤンし刺激脱離させたイオン結晶表面のモフォロジー, 第49回真空に関する連合講演会(2008年10月28日 於・松江市くまびきメッセ)
- ④ Yuuko Fukazawa, MeV-Ion Axial Surface Channeling from an Electron Irradiated KCl (001) Surface, The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (2008年10月28日 於・松江市くまびきメッセ)
- ⑤ 松本雄吾, 電子線照射によって生じるイオン結晶表面の原子脱離のシミュレーション, 日本物理学会2008年秋季大会(2008年9月21日 於・岩手大学上田キャンパス)
- ⑥ 深澤優子, 電子線により誘起されたKCl表面形状変化の表面チャネリングへの影響, 日本物理学会第63回年次大会(2008年3月23日 於・近畿大学)
- ⑦ 深澤優子, 電子誘起脱離が起こったイオン結晶に対する表面チャネリングの観察, 第48回真空に関する連合講演会(2007年11月14日 於・学習院大学)
- ⑧ 深澤優子, 電子線照射によりステップを形成したKCl表面での高速イオンチャネリング, 日本物理学会第62回年次大会(2007年9月21日 於・北海道大学札幌キャンパス)
- ⑨ Yuuko Fukazawa, cattering of fast protons at densely stepped surfaces of ionic crystals, The ninth international symposium on sputtering and plasma processes (ISSP 2007), (2007年6月8日 於・金沢国際ホテル)

〔その他〕

ホームページ : 大阪教育大学リポジトリ
<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp/dspace/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深澤優子 (FUKAZAWA YUUKO)
大阪教育大学・教育学部・講師
研究者番号 : 50379327

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者