

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：12612

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2012～2013

課題番号：23740306

研究課題名（和文） 多価イオン照射による固体表面ナノ構造生成過程の研究

研究課題名（英文） Study of nano-scale surface modification processes induced by slow highly charged ion collisions

研究代表者

大橋 隼人 (OHASHI HAYATO)

電気通信大学・レーザー新世代研究センター・非常勤研究員

研究者番号：60596659

研究成果の概要（和文）：本研究では多価イオン源 (EBIT) で生成されたイオンを低速で高配向性グラファイト (HOPG) に衝突させた際に形成されるナノサイズの微細構造生成過程の研究を行った。衝突イオン価数を大きくすると生成される突起状構造の直径が大きくなり、その形状はビスマス 70 価と 75 価の間でカルデラ状に変化することが確認された。また、入射角度を変化させることで非対称隆起や 1 個のイオンで複数の表面改質を引き起こしたことを示唆する大変興味深い結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：We have studied about nano-scale surface modification processes induced by slow highly charged ion collisions on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). The diameter of hillock induced by an ion increases with increasing potential energy of incident ions. The shape of induced modifications has changed from a hillock-like to a caldera-like between Bi<sup>70+</sup> and Bi<sup>75+</sup>. In gradient incidence experiments, we observed interesting surface modifications that are asymmetric hillocks and several hillocks induced by an incident ion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：原子・分子，多価イオン，固体表面

## 1. 研究開始当初の背景

低速多価イオンが固体に衝突した際、衝突条件によって様々な固体表面状態変化が起こることが報告されている。この状態変化は多価イオンが衝突した場所から数 nm 程度の範囲内で起こるので、任意の場所に任意の大きさの表面ナノ微細構造が生成することが可能になれば、表面微細加工技術としての応用が期待される。しかし、その生成メカニズムは一部が解明されてきたものの、未だ謎に包まれている部分の多い多価イオン衝突反応過程であり、魅力的な原子物理学の研究対象である。

## 研究開始当初までに報告されている代表的な事柄

- (1) 低速多価イオンは固体表面に接近した際に、固体から電子を高励起状態へ捕獲する。その電子が遷移する際のエネルギーを受け取ったイオン内別電子が、真空中へ放出される (Auger 過程)。
- (2) 固体表面近傍で電子を多数失ったことで局所的に帯電した領域が、クーロン爆発することで表面構造が変化する。(1 衝突で 1 構造変化)
- (3) 表面ナノ構造変化は、衝突多価イオンのポテンシャルエネルギー (PE) に強く依存

- する。
- (4) ナノ構造変化は、絶縁体、酸化物、半導体及び導体の固体表面で観測されている。
  - (5) ナノ構造変化として、突起状 (Hillock)、クレーター及びカルデラ構造が報告されている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、多価イオンが固体表面に衝突する際の放出電子及び X 線のエネルギーを測定することで、多価イオンから固体に付与されるエネルギーと固体表面に形成される表面ナノ構造の関係を解明することである。表面ナノ構造は多価イオンのポテンシャルエネルギーに依存するとされているが、放出電子及び X 線のエネルギーを同時計測し、固体への付与エネルギーが見積もられたことはない。本研究では磁気ボトルを用いた飛行時間型電子エネルギー分析器を開発し、効率的な放出電子エネルギーの測定と同時に X 線エネルギー分析、その後固体表面状態を観測することで、衝突過程において多価イオンが固体に与える影響とそのメカニズムを明らかにする。

### (1) 表面ナノ構造のポテンシャルエネルギー依存性

A. S. El-Said *et al.* (Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 258 167 (2007)) の CaF<sub>2</sub>(111) 表面への多価イオン照射実験によれば、Hillock 直径と照射イオンのポテンシャルエネルギーの関係性には 2 つの閾値があり、これらは照射イオンからのエネルギー付与による標的物質の局所的な融解と昇華の相転移が起因するものとされている。ここでは付与されたエネルギーは孤立多価イオンそのものの PE とされており、Auger 電子や X 線放射によるエネルギーの散逸は考慮されていない。

### (2) 放出電子数及び電子エネルギー測定

多価イオンの固体表面への衝突では前節(1)の様に電子が放出されるが、その数は入射イオンの価数に依存し、50 価程度の多価イオンの場合はイオン 1 個当たり 100 個以上にもなる。しかし、その電子の運動エネルギーに関しては、放出角度が制限された測定しか行われていない。

### (3) 放射 X 線エネルギー測定

照射多価イオンの価数が低い (~ PE が低い) 時は、固体表面に近付いた際の固体標的から入射イオンの励起状態への電子捕獲により、Auger 過程を経て多数の低エネルギー電子が放出される。一方、K

または L 殻に空孔を持つ高価数重イオン衝突時には、数 keV のエネルギーを持つ電子が放出され、且つ X 線放射によるエネルギーの散逸が無視出来ない競合脱励起過程となってくる。また、Tona *et al.* (Phys. Rev. A 77 052902 (2008)) によれば K 殻に空孔を持つ H-like イオン衝突でも、L 殻への遷移に伴う L-Auger 電子が固体標的の励起過程の重要な役割を担っているとされている。しかし、これは直接 Auger 電子のエネルギー測定を行ったのではなく、放射 X 線エネルギー分布からの推測である。

### (4) これまでの研究内容の不足点

- ① 多価イオンが固体へ付与するエネルギーの正確な見積もり。
- ② 1 回の多価イオン衝突における、全放出電子の捕集及びエネルギー分析。
- ③ 放射 X 線と放出電子エネルギーの相関。

### (5) 本研究による解決方法

過去の研究から、表面ナノ構造変化が入射多価イオンの PE に依存していることは明らかであるが、実際に固体へ付与するエネルギーは単なる PE ではない。多価重イオンになると Auger 電子と X 線放射によるエネルギーの散逸が無視出来なくなるので、本研究ではこれらを同時測定することにより、より正確な付与エネルギーの見積もりを行い、表面構造変化との関係を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究では電子ビームイオントラップ (EBIT) で生成した多価イオンを単一価数イオンビームとして選別した後に固体表面へ照射し、衝突時の放出電子数及びエネルギーの測定を磁気ボトルを用いた飛行時間型分析法により行う。また、放射 X 線エネルギーも半導体検出器を用いて同時測定し、ビーム照射後には走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって固体表面状態を観測する。入射多価イオンのポテンシャルエネルギー、放出電子エネルギーと放出 X 線エネルギーから固体への付与エネルギーを見積もり、多価イオン衝突による表面ナノ構造生成過程を明らかにする。まず放出電子捕集兼エネルギー分析装置を開発した後、慎重にその性能評価を行い、様々な固体標的を対象に測定を行う。また、本研究では衝突領域に磁場が印加されている為、磁場の有無による表面構造変化の違いも検証する。

### (1) 磁気ボトルを用いた飛行時間型エネルギー分析器の開発

放出電子数及び電子エネルギーを測定する為に、磁気ボトルを用いたエネルギー分析器を開発する。これは光と気体分子標的の衝突実験において確立された技術を、固体表面衝突実験に初めて応用するものである。基本原理としては、磁気ボトル先端付近のサブ Tesla 程度の磁場と、 $\mu$ -metal で磁気遮蔽された領域内のソレノイドコイルにより生成された磁場を組み合わせ利用し、効率良く放出電子を捕集してエネルギー分析を行う装置である。本研究では、入射多価イオンを磁場と平行な向きで飛行させ固体表面に衝突させることで、磁場の影響による入射イオンの軌道変化を最小限に抑える。開口率 50 %の穴開き Multi-Channel Plate (MCP, gain  $10^4$ ) を 2 段組みで電子検出器に用いる場合、50 価の多価イオン衝突 1 回当たり 100 個以上の電子が放出されるので、捕集率 100 % を仮定すると 1 衝突当たり 25 個以上の電子のエネルギー分析が可能である。

#### (2) 放出 X 線のエネルギー測定

多価イオン固体表面衝突時に生成される入射イオンの励起状態の殆どが Auger 過程により脱励起するが、K 殻に空孔のある多価 Ar イオンの励起状態は、理論計算によればその約 16 % が X 線放射により脱励起する。50 価の多価イオン 1 個が固体表面に衝突する際には、励起状態が約 100 回以上生成されることが放出電子数から推測され、且つ入射イオンのポテンシャルエネルギーが増加するにつれて放射脱励起の割合も増加すると考えられる。従って、本実験において有感面積 250 mm<sup>2</sup> の X 線検出器を 30 cm 離れた位置に設置した場合は、毎秒約 38 個以上の X 線のエネルギー分析を行うことが可能と見積られる。

#### (3) STM による多価イオン照射後の固体表面状態観測

多価イオン照射により生じる固体表面のナノ構造変化を、大気に曝すことなく真空中で固体標的を移動させ、STM により観測する。多価イオン 1 個当たり構造変化が 1 つ生じることから、本研究の実験における典型的な多価イオンビーム (直径 1 mm, イオン毎秒  $10^4$  個) を用いると、STM でスキャンする範囲内 (100 nm x 100 nm) に表面構造変化を複数個観測する為には、最低約 4.5 時間の照射時間を要することになる。この照射時間が長いことから、前述の電子及び X 線測定は十分な S/N 比で測定結果を得ることが可能となる。

#### (4) 磁場の表面微細構造変化過程への影響

本研究では固体標的の近傍にサブ Tesla 程度の磁場を配置する為、無磁場時の多価イオン照射による表面ナノ構造変化とは異なる現象が、特に標的固体が常磁性体の時に顕著に現れると考えられる。また、Au はバルクでは反磁性を示すが、数 nm の微粒子状態では自発磁気モーメントが出現することが報告されている。本実験の多価イオン衝突時には孤立粒子～小クラスターサイズの Au が生成されるので、これらが磁場の影響を受け、無磁場状態の時と異なる測定結果が得られる可能性もあり得る。これらに着目しつつ、磁場による影響を評価する。

#### (5) 系統的測定 (付与エネルギーと表面構造生成過程の関係性説明)

本研究は過去に独立に測定されてきた (i) 放出電子数, (ii) 放出電子エネルギーおよび (iii) 放出 X 線エネルギーの測定と、(iv) 固体表面状態の観測を、1 回の実験で行うものである。測定すべき依存性としては、主に (I) 入射イオンのポテンシャルエネルギー ( $\approx$  イオン価数), (II) 入射角度 ( $\approx$  入射速度), (III) 標的固体の種類である。これらを幅広い条件で系統的に測定することで、多価イオンが固体に付与するエネルギーと表面ナノ構造生成過程の関係性を理解する為のデータを取得する。

#### 4. 研究成果

本研究では電子ビームイオントラップを用いた低速多価イオン照射による固体表面ナノ微細構造の生成過程について、STM による表面観察以外に放出 X 線及び電子エネルギー分析、磁場効果等の多角的分析研究を計画していたが、本研究室で使用していた STM の故障により他研究室から別の STM を移設したことに伴う実験装置の制約の為、入射イオン価数及びポテンシャルエネルギー依存性、入射角度依存性の研究に重点を置いた。

多価イオン照射による固体表面ナノ微細構造について、HOPG を標的固体として、50 ~ 75 価の多価 Bi イオンを照射した際に生成されるナノ微細構造の直径及び形状を調べる測定を行った。過去の報告では、50 価程度では Hillock 構造、73 価では周囲が隆起したカルデラ状の衝突痕観測されており、その中間を補う目的の実験であったが、価数が大きくなるにつれナノ微細構造の直径は単調増加していき、70 価では Hillock 状、75 価ではカルデラ状の照射痕が観測され、形状の変化は 70 価と 73 価の間で起きていることを示

唆する結果が得られた。

HOPG 固体表面への多価イオン照射時に生成されるナノ微細構造の大きさはイオンの価数に比例するという報告があり、今回の結果はそれを支持するものであったが、ポテンシャルエネルギーの差による寄与を検証する為、50 価の多価ヨウ素イオン照射による実験も行った。ポテンシャルエネルギーが 50 keV, 100 keV と倍違うにも関わらず、両者のナノ構造の直径は誤差範囲内で一致した。他の同価数異ポテンシャルエネルギー測定や誤差を小さくすることが今後の課題である。

HOPG 固体表面への入射角度依存測定では、入射角 60° の時に高低差非対称の楕円状の照射痕、入射角 30° の時には 1 回のイオン衝突により 2 つの衝突痕が観測され、顕著な興味深い入射角度依存性を示唆する結果が得られたが、統計が少ない上に低解像度観測しか行えていない為、今後追実による検証を行う。

## 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 0 件)

なし

〔学会発表〕(計 0 件)

なし

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://yebisu.ils.uec.ac.jp/nakamura/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大橋 隼人 (OHASHI HAYATO)

電気通信大学・レーザー新世代研究センター

・非常勤研究員

研究者番号：60596659