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*

深澤 優子^{*1}・光原 圭^{*1}・松本 雄吾^{*1}・鈴木 康文^{*1}

Observation of Electron-stimulated-desorption from Ionic Crystals Utilizing the Surface Channeling Technique

Yuuko FUKAZAWA^{*1}, Kei MITSUHARA^{*1}, Yuugo MATSUMOTO^{*1} and Yasufumi SUSUKI^{*1}^{*1}Division of Science Education, Osaka kyoiku University, 4-698-1 Asahigaoka Kashiwara, Osaka 582-8582

(Received November 14, 2007, Accepted January 12, 2008)

To understand the various surface morphology of ionic crystal that is irradiated by electrons, the surface channeling technique of ion beam is used. The energy spectra and the channeling-dips are measured by the detection of 550 keV proton beam scattered from the electron-irradiated surface of KCl(001). After the electron-irradiation, the roughness of the sample surface is observed by an Atomic force microscope. The results of these experiments are compared with the calculated results of a computer simulation. The proton beam which directed along the $\langle 100 \rangle$ axis penetrates into the crystal and is scattered at large angle. This result is due to the surface morphology changed by the electron-stimulated-desorption.

1. はじめに

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誘起脱離 (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^{1,2)}。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³⁾。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⁴⁾、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。

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。われわれは電子誘起脱離した 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を研究している。この手法は表面の形状に敏感であるとともに、表面構造の変化をその場ではほぼ非破壊に観察することができる⁵⁾。実験結果と比較していくために、陽子散乱実験後の KCl 表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察し、表面形状の解析を行った。また定性的な理解を助けるため、コンピュータシミュレーションを行った。

2. 実 験

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。超高真空 (UHV) 散乱槽は奈良女子大学理学部物質分析用加速装置に接続されている。空気中で劈開した 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5

Fig. 1 Schematic overview of experimental setup.

* 平成19年11月14日 第48回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪教育大学 (〒582-8582 大阪府柏原市旭ヶ丘 4-698-1)

keV, 約 50 nA/cm² 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 ± 1 mrad の角度で 550 keV の H⁺ を入射した. 照射により表面が帯電するのを防ぐため, 試料表面は 180°C に保った⁶⁾. 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様に照射されるようにした. 電子線の電流は試料近くのパラデー・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. $\langle 100 \rangle$ 表面軸チャネリングの周り ± 30 mrad の範囲での $\langle 100 \rangle$ 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. 入射イオンビームの電流は数 pA であり, 実験中の全照射イオン数は 10^{12} 個程度である. 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.

3. 実験結果

Fig. 2 にチャネリング入射時とチャネリングから 30 mrad 外したランダム入射時の 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

Fig. 2 Examples of the energy spectra for the random incidence (a) and the $\langle 100 \rangle$ channeling incidence (b). The highest energy peaks are fitted to the Gaussian forms of solid lines and the remainder from the energy spectra are shown by closed symbols.

ある. ランダム入射のスペクトルは照射により低エネルギー側に裾を引く形に変化した. 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 1×10^{16} 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り, ランダム入射のスペクトルと形に相違が見られなくなった. さらに照射量を増やすと, チャネリング, ランダムともに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る⁷⁾.

Fig. 3 は $\langle 100 \rangle$ チャネリング軸の周りで散乱角 10 ± 2 mrad (2θ) 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 1×10^{16} 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. Fig. 3 の結果に加え Fig. 2 (b) に示したように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参考文献 8 に示したように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内向きか外向きのかなり大きな角度に散乱されてしまうことがわかる.

イオンビーム実験後の KCl (001) 表面の AFM 像を Fig. 4 に示す. 清浄表面には劈開時のステップのみが観察されているのに対し, 電子線照射量 1×10^{16} 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.

Fig. 3 The channeling-dips around the $\langle 100 \rangle$ channeling direction for the electron-doses.

Fig. 4 Surface morphology of the electron irradiated KCl (001). (a) is section analysis and (b) is error signal mode image. These images are for the dose of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. (c) is error signal mode image for the clean surface.

4. シミュレーションおよび考察

シミュレーション条件の詳細は以前述べているため^{7,8)}、ここでは概要を簡単に説明する。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-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⁵⁾。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。

Fig. 5(a)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。**Fig. 5(b)** α, γ 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。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。ステップ密度 $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ の結果はフラットな表面の結果に対して、若干幅が広がったものの、フラットな結晶と同様にチャネリングのディップの底に2つのピークが確認できた。一方、**Fig. 5(b)** β, δ は表面第一層で散乱した陽子全体の収量をプロットして得たチャネリング・ディップである。

Fig. 5 (a) An example of the calculated energy spectra and the schematic trajectory of the protons that are scattered from the two atomic-rows on the surface⁵⁾. (b) The calculated channeling-dips around the <100> channeling direction for flat (α , β) and $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ uniformly-stepped (γ , δ) surfaces. α and γ are for the protons scattered from two atomic-rows on the surface. β and δ are for the protons scattered from the 1st layer of the surface.

どちらの表面にもディップの底の2つのピークは確認できず、全体の形も変わらなかった。

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。

5. ま と め

電子誘起脱離の起こった KCl(001) 表面に 550 keV 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、電子誘起脱離により表面の形状が変化したことで、表面チャネリングを起こしたイオンがかなり大きな角度に散乱されることがわかった。AFM を用いた観察では、電子誘起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をもつが、実験結果との一致は十分でない。表面形状の適切なモデル化が必要である。このことから逆にイオンチャネリング実験が表面形状を探ることに役立つ可能性をもつことを示唆している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、加速器の使用に関して奈良女子大学理学部物理科学科坂本直樹博士、小川秀巳博士、石井邦和博士、狩俣順也氏に、また AFM の使用に関し神戸大学研究基盤センターの藤居義和博士に多大な支援を受けた。記して謝意を表す。この研究は科研費補助金 (19760047) および大阪教育大学平成 19 年度若手教員等研究助成経費 (113302) の支援を受けて行われた。

〔文 献〕

- 1) I. Arakawa and T. Hirayama: Shinku, **49** (2006) 593.
- 2) 西島光昭：実験物理学講座 14 「表面・微粒子」, (共立出版, 1986) p. 68.
- 3) W. P. Hess, A. G. Joly, K. M. Beck, D. P. Gerrity, P. V. Sushko and A. L. Shluger: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 1140.
- 4) H. Hoche, J. P. Toennies and R. Vollmer: Phys. Rev. B., **50** (1994) 679.
- 5) Y. Fujii, K. Kishine, K. Narumi, K. Kimura and M. Mannami: Phys. Rev. A., **47** (1993) 2047.
- 6) 中嶋 薫, 木村健二：日本物理学会誌, **61** (2006) 98.
- 7) Y. Fukazawa, K. Mitsuhashi, Y. Shiomi, Y. Matsumoto and Y. Susuki: Proc. 9th Int. Symp. on Sputtering and Plasma Processes, Kanazawa, Ishikawa, Japan, 2007, p407.
- 8) Y. Fukazawa, K. Mitsuhashi, K. Ochi, Y. Matsumoto, Y. Shiomi and Y. Susuki: Shinku, **50** (2007) 301.