

電子線照射による金属表面ナノ構造の自己組織化

庭瀬敬右
兵庫教育大学

Keisuke Niwase: Self-organized nanostructures generated on metal surfaces by electron irradiation

1. はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた研究においてプローブとしての電子線照射が引き起こす損傷は、一般には歓迎されず、それを避けるためには観察は短時間で終わることが肝要とされている。一方、原子力材料研究の分野では材料が高エネルギーの粒子線に曝されておこる照射損傷が問題となっており、損傷の導入と観察が同時にできる透過型電子顕微鏡、特に超高圧電子顕微鏡は有力な研究機器として、弾き出しの敷居エネルギー^{1,2)}、点欠陥とその集合体に関する基礎的研究³⁾などに用いられてきた。電子線照射は、空孔と格子間原子の点欠陥対 (フレンケルペア) を均一に導入すること、そして電子顕微鏡内照射では、入射電子のエネルギー、照射方位、試料温度などの諸条件を比較的容易に制御できることが利点となっている。一方、薄膜試料に対して高エネルギーの電子線を連続的に照射する環境は、入射粒子が運動エネルギーの一部を物質に与えながら通過していく非平衡開放系 (散逸系) であり、動的な秩序化である自己組織化 (self-organization) が起こりえる系である。

粒子線照射下での点欠陥集合体の自己組織化に関する研究は、1970年頃からヨーロッパを中心に精力的に行われ、イオン照射下でのボイドラティス (図 1 a,b)、電子線照射での積層欠陥四面体ラティス^{4,5)}などの研究報告がある。自己組織化によってボイドや積層欠陥四面体が規則的に並ぶ現象は、格子間原子の一次元的な輸送 (図 1 c) が関与していると考えられている。一方、表面で起こる自己組織化として砂漠の風紋が良く知られているが、イオン照射下でのスパッタリングによっても波状パターンが試料表面に現れることが報告されている⁶⁾。

本稿では、低温で電子線照射を行うことによって金属薄膜にナノホールやナノグループ、ナノワイヤーが自己組織化によって生成される現象^{7~11)}を紹介する。

2. 実験結果および考察

2.1 金薄膜の低温電子線照射によるナノ構造の自己組織化

図 2 に Au(001) 薄膜に対して約 300nm の直径に絞った高強度の電子ビームを [001] 方位に沿って照射した場合に現れた TEM 像を示す。照射温度は 95K で、電子線の加速電圧は 400kV である。観察は、アンダーフォーカスの運動学的条件、所謂ボイドコントラストの条件で行った。電子ビームが照射された領域には 1-2nm の幅の [100] と [010] 方位に沿って伸びる明瞭な明るいラインがみられる。ステレオ観察法によってこれらのラインは、電子線の出射面側に形成されたグループ (溝) であることがわかった。電子ビームの周辺部では、ビームの中心部に比べてグループの長さは短い、グループの幅や間隔は照射領域全体にわたってほとんど一定である。

2.2 ナノホールの生成

Au(001) 薄膜を 95K の照射温度で [112] 方位から電子線照射した後に [001] 方位から観察

した TEM 像を図 3 に示す。黒矢印で示すように電子線の入射方位に沿って伸びる像が観察される。像の幅は 1-2nm であり、長さは数 10nm に達しておりアスペクト比の非常に大きな形状をしている。これは、電子線の出射面側から成長したナノホールであることがステレオ観察からわかった。灰色で観察される h と表示された像はヒロック（小丘）である。図 2 の写真ではナノホールは、ナノグループの中に極端に明るいスポットとして観察されている。照射試料を電子顕微鏡内で室温まで温度を上昇させて、ナノ構造の変化をみたものが図 4 である。ナノホールは、直径のより大きなボイドに変化し、ヒロックの高さは低くなっている。これは照射によって形成されたナノ構造が表面エネルギーの低い熱的に安定な構造へと表面拡散によって変化したためと考えられる。

このようなアスペクト比の大きなナノホールはどのようにして形成されたのであろうか。今回、ナノホールはナノサイズの電子ビームで直接穿孔された¹²⁾のではなく、数百ナノメートルの直径の電子ビーム照射領域内に生成されたことに注意すべきである。金においてフレンケルペアの生成を引き起こす電子線の数居エネルギーは、1 MeV 付近であり¹⁾、400keV の電子線のエネルギーではバルク内部には点欠陥は生成されない。一方、表面では束縛が弱いために、電子線の出射面側でスパッタリングが起こって表面空孔が形成される。スパッタリングの電子線の数居エネルギーは約 350keV と報告されている¹³⁾。そのため、低温電子線照射下でのナノ構造の形成はスパッタリングによって形成された表面空孔の集合によるものと考えられる。しかしながら、表面空孔のランダムな拡散のみでは、浅いピットは形成されても深い穴には成長しないことが簡単なモデル計算から示される¹⁰⁾。ナノホールの成長機構として図 5 のような機構が考えられている⁷⁾。照射誘起拡散¹⁴⁾によってナノホールの壁に形成された表面空孔は成長端の方向に動く。一方、付着原子はナノホールから排出される方向へ向かい、これらの表面点欠陥の移動はナノホールの深化を引き起こす。

2.3 ナノグループのパターン形成

前述の電子線照射下でのナノホールの形成は、鉄¹¹⁾や超高真空中で電子線照射されたシリコン¹⁵⁾でも報告されている。今回の金薄膜の低温電子線照射によるナノ構造の自己組織化に関して特筆すべき点は、ナノグループが結晶方位を反映したパターンとして現れることである。このパターンは電子線の入射方位に依存して変化する。Au(001)薄膜の [001] 照射では、グループは [100] と [010] 方位に沿って、[011] 照射では [100] 方位に沿って伸びる。[111] 照射ではグループの成長はほとんど見られない⁷⁾。このパターン形成に関して次のようなシナリオが考えられる。『ラザフォード散乱による直接的な衝突もしくはバルクでの衝突連鎖での間接衝突を通して表面原子に運動量が伝達される場合を考える。表面に垂直な運動量成分が与えられるとスパッタによって表面空孔が作られる。稠密方向に沿っては連鎖的に隣の原子に運動量が与えられる。表面での衝突連鎖は、ラザフォード散乱断面積の角度依存性に関係して起こり、表面のステップもしくはグループで止まり、そこに表面付着原子を作り、付近に表面空孔が形成される。グループの表面に作られた付着原子はグループの面積を縮小させる。また表面衝突連鎖は、表面空孔の稠密方位に沿った長距離の移動も引き起こす(図 6)。このような表面衝突連鎖による表面での原子輸送の異方性はグループやピットを並ばせる』。以上のシナリオは、ランダムな表面空孔の動きが抑制されている場合と表面衝突連鎖が起こるような物質のみ可能である。金と銀のグループの方位の違い⁹⁾は衝突連鎖の方向が金の場合は <100> であり、銀の場合は <110> である²⁾ ことに対応している。

2.4 金薄膜での最終構造と照射温度依存性

薄膜試料への電子線照射下でのスパッタリングは最終的には電子線の出射面側から入射面側への穴の貫通を引き起こす。図 7 は 95K で Au(011) 薄膜を 400keV の電子線で [011] に沿って照射した場合のナノ構造の発達を示す。ビーム中心の近くで貫通が起こり、その後、ナノスリットやナノワイヤーが形成されている。この方法を用いて生成された金のナノワ

イヤーが興味深い螺旋構造を持つことが報告されている¹⁶⁾。Au(001)薄膜を[001]、[111]方位から照射すると最終的な構造は微粒子が結合した状態になる¹⁰⁾。

一方、金薄膜を 95K から 300K の間の温度で照射した場合、240K を境にナノホールの密度は急激に減少し、そのサイズは大きくなる。この変化は 240K が表面拡散が活発になり始める温度であることを示唆している¹⁷⁾。

3. おわり

低温電子線照射で金属薄膜の電子線出射面側に形成されたナノホールやナノグループの自己組織化について紹介した。金薄膜表面に形成された規則的なグループの幅は、原子数個分のサイズであり、材料表面につくられた溝の幅として最も狭いものの一つである。このナノ構造は、室温では消失していくため、熱的な擾乱によって隠されていた照射誘起の異方的な原子輸送が低温で露わになった現象と考えられる。このような透過型電子顕微鏡を用いた非平衡開放系のその場観察実験¹⁸⁾は、衝突現象や表面欠陥拡散の基礎研究、ナノ構造形成などに新たな知見をもたらすと期待される。

謝辞

本研究は、ドイツマックスプランク金属研究所の W. Sigle 博士、F. Phillipp 博士、A. Seeger 教授との共同研究である。ここに紙面を借りて深謝申し上げる。

文献

- 1) Hohenstein, M., Seeger, A. and Sigle, W.: J. Nucl. Mater. 169, 33-46 (1989)
- 2) Sigle, W.: J. Phys.: Condens. Matter, 3, 3921-3928 (1991)
- 3) Kiritani, M.: in Doyama, M. and Yoshida, S. (Ed.), Progress in the Study of Point Defects, University of Tokyo Press, Tokyo, 1977, p. 247-327
- 4) Jaeger, W. and Trinkaus, H.: J. Nucl. Mater., 205, 394-410 (1993)
- 5) Seeger, A., Jin, N.Y., Phillipp, F. and Zaiser, M.: Ultramicroscopy 39, 342-354 (1991)
- 6) Lewis, G.W., Nobes, M.J., Cater, G. and Whitton, J.L., Nucl. Instr. & Meth., 170, 363-369 (1980)
- 7) Niwase, K., Sigle, W., Phillipp, F. and Seeger, A.: Phil. Mag. Lett. 74, 167-174 (1996)
- 8) Niwase, K., Sigle, W., Phillipp, F. and Seeger, A.: J. Surface Analysis 3, 440-445 (1997)
- 9) Niwase, K., Phillipp, F., Sigle, W. and Seeger, A.: J. Electron Microsc., 48, 495-502 (1999)
- 10) Niwase, K., Phillipp, F. and Seeger, A.: Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4624-4628 (2000)
- 11) Niwase, K. and Abe, K.: Mater. Trans 43, 646-649 (2002)
- 12) Kizuka, T. and Tanaka, N.: Phil. Mag. A Lett., 71, 631-639 (1995)
- 13) Cherns, D.: Surf. Sci., 90, 339-356 (1979)
- 14) Urban, K. and Seeger, A.: Phil. Mag. 30, 1395-1418 (1974)
- 15) Takeda, S., Koto, K., Iijima, S. and Ichihashi, T.: Phys. Rev. Lett., 79, 2994-2997 (1997).
- 16) Kondo, Y. and Takayanagi, K.: Science 289, 606-608 (2000)
- 17) K. Niwase, F. Phillipp and A. Seeger: unpublished data.
- 18) 渡辺精一: 顕微鏡 40, 59-62 (2005)

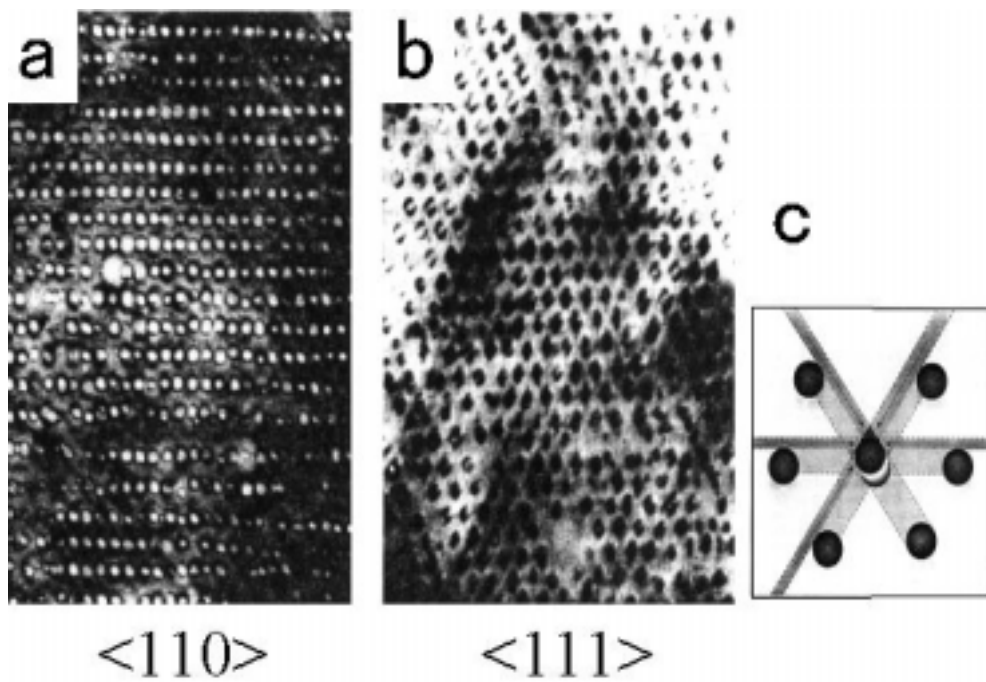


図1 Nb中に3.2MeVのNiイオン照射によって形成されたボイドラティス。照射温度は、1070Kで、照射量は100dpa。

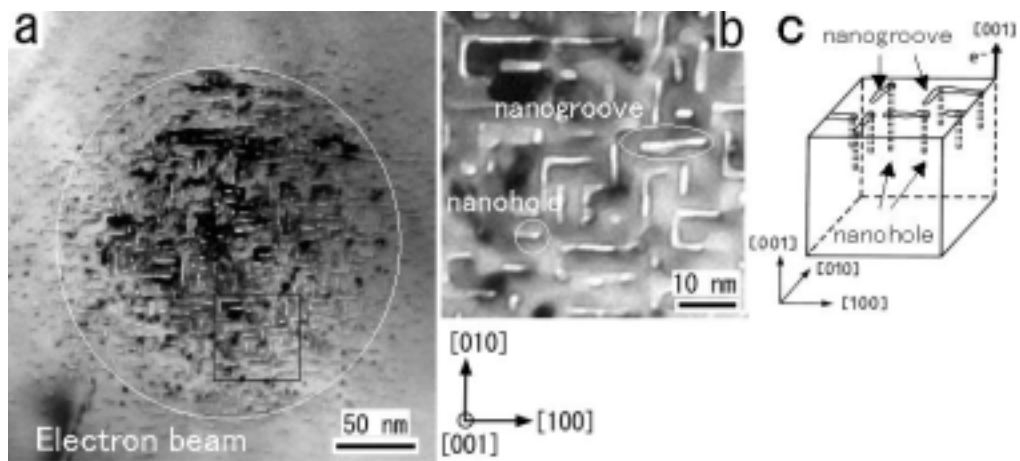


図2 400kVの電子線照射でAu(001)薄膜の出射面側に現れたナノ構造。照射は、[001]方位に沿って95Kの温度で行われた。(b)は、(a)の枠の部分拡大した像である。(c)は、ナノ構造の模式図。

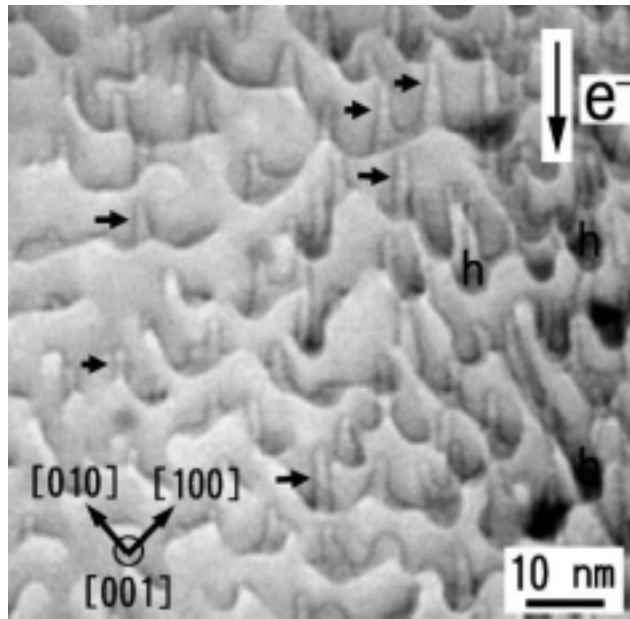


図3 Au(001)薄膜の 400kV の電子線照射によって生成されたナノホール。95K の温度で [112]方位から照射後、[001]方位から観察した。

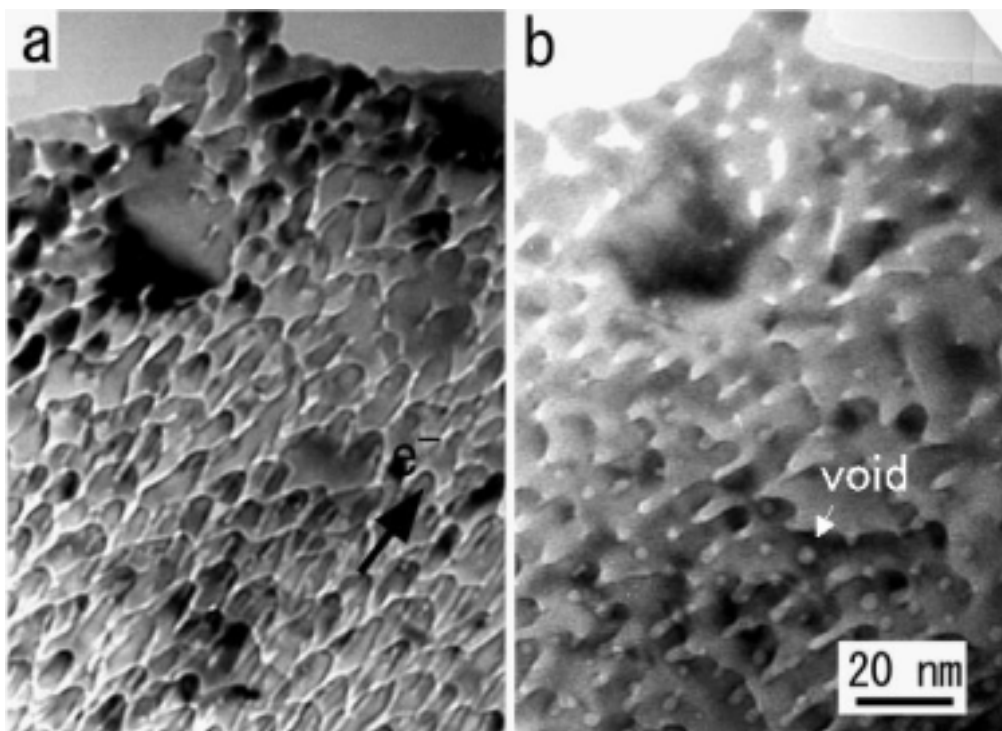


図4 Au(001)薄膜の 110K の温度での電子線照射によって生成されたナノ構造の室温での変化。800k e V の電子線を [112]方位から照射後、[001]方位から観察した。(a)110K で照射、(b)室温で焼鈍。ナノホールはボイドに変換している。

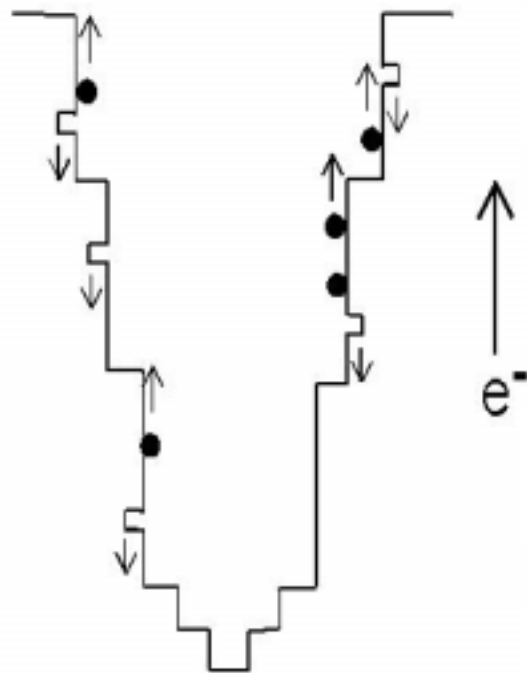


図5 ナノホールは成長機構。照射誘起拡散によって表面空孔はナノホールの先端に移動し、付着原子は排出されるために電子線の出射面側から入射方位に沿ってナノホールは成長する。

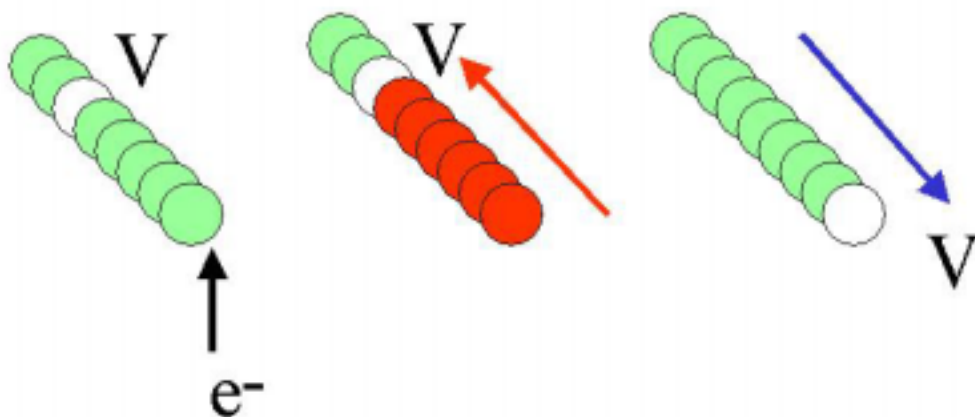


図6 置換衝突連鎖による表面空孔の長距離拡散。表面空孔が存在する稠密方位内で電子線の衝突が起こった場合、衝突連鎖によって表面空孔が長距離拡散する。

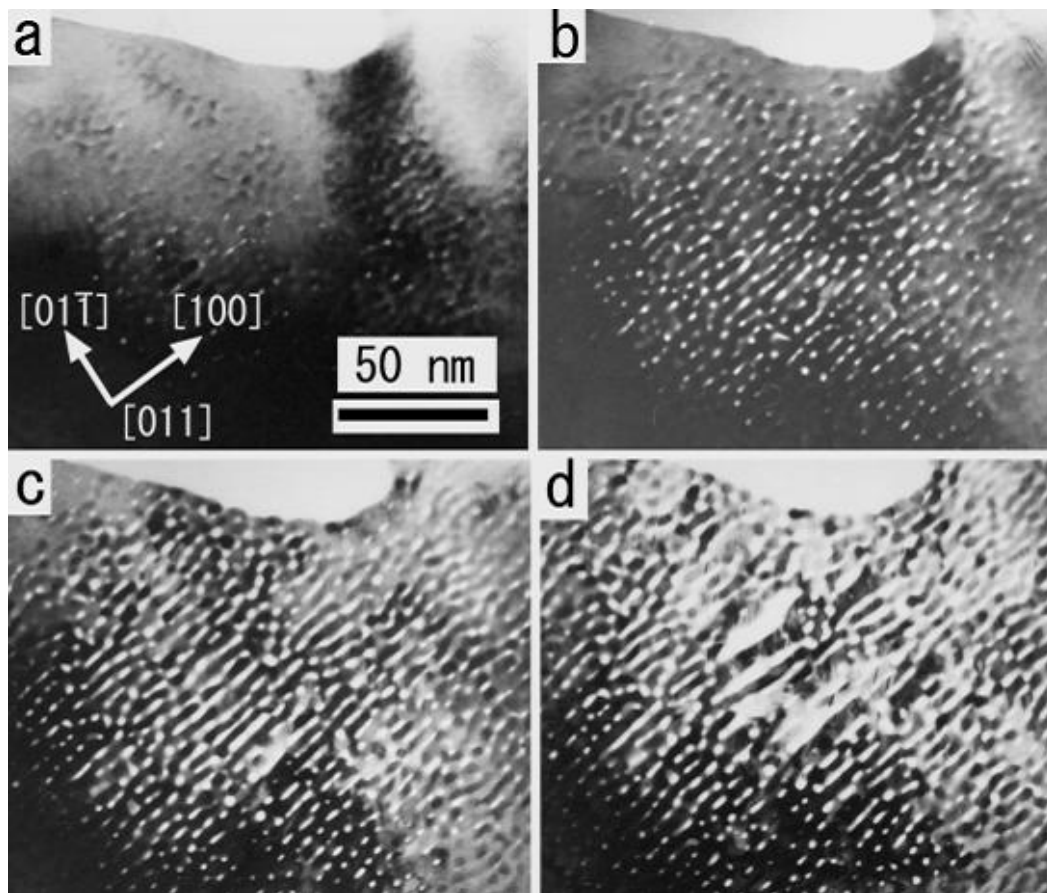


図7 Au(011)薄膜の400keVの電子線照射によるナノワイヤーの形成。95Kの温度で[011]方位から照射した。(a) 300 s, (b) 480 s, (c) 600 s, (d) 750 s