

レーザー照射表面の STM 観察

An STM Observation of HOPG Surface Irradiated by High Power Laser

寺 田 啓 子*・岡 野 達 雄*

Keiko TERADA and Tatsuo OKANO

1. は じ め に

固体表面の上に人為的にナノスケールの構造を作成することを一つの目的として、レーザー照射された清浄固体表面からの脱離分子の飛行時間質量分析と、形成された表面構造の走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察を in-situ に行う装置の開発および実験を行った。飛行時間質量分析法により表面からはぎ取られた分子やクラスターの質量、電荷、エネルギーに関する情報取得が、STM により表面に形成された欠陥の原子尺度での観察が可能となる。このような複合的観測を行うことにより、光誘起される表面分子過程の機構やナノスケール構造の形成過程の解明に寄与できるものと考えている。

固体表面での光誘起脱離については、すでに報告も多く、いくつかの総説にまとめられている^{1),2)}。今回は、熱的なレーザー昇温脱離過程が支配的と考えられる低温

凝縮気体層と、STM 観察試料としてしばしば用いられる高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) を被照射表面として用いた実験結果について報告する。

2. 実験方法と結果

本研究のために製作したレーザー誘起脱離実験装置の概略を図 1 に示す。装置は、ステンレス鋼製の超高真空容器 (UHV) と、試料移動機構、オージェ電子分光器 (AES)、四極子型質量分析器 (QMS)、走査トンネル顕微鏡 (STM) などにより構成されている。真空容器はターボ分子ポンプで粗引きした後、スパッタイオンポンプおよびチタングッターポンプにより排気される。加熱脱ガス後の到達圧力は 5×10^{-9} Pa 程度である。走査トンネル顕微鏡は、Parc Science 社製 STM-SU 2 ヘッドに Digital Instruments 社製 Nanoscope II コントローラーを組み合わせ使用した。レーザー照射の光源とし

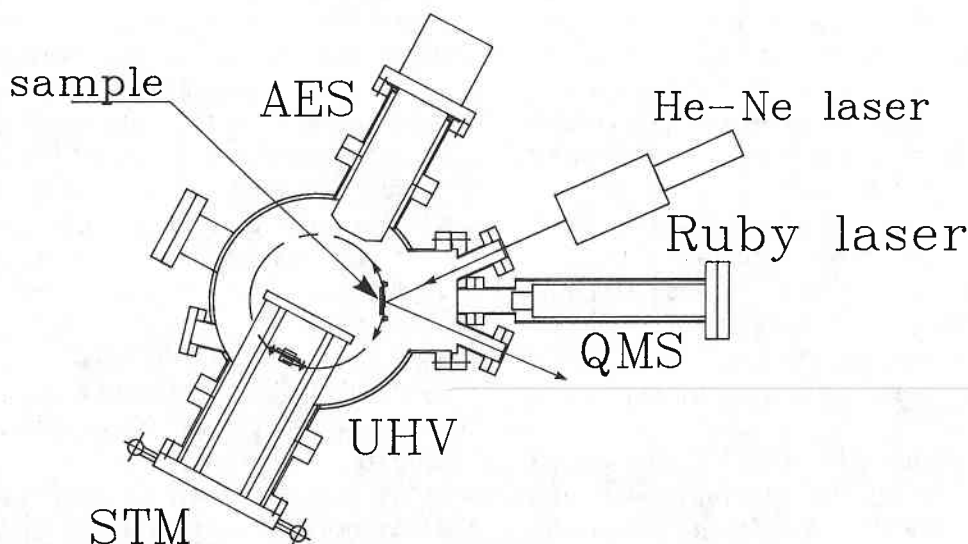


図 1 レーザー誘起脱離実験装置の概略。

*東京大学生産技術研究所 第 1 部

研 究 速 報

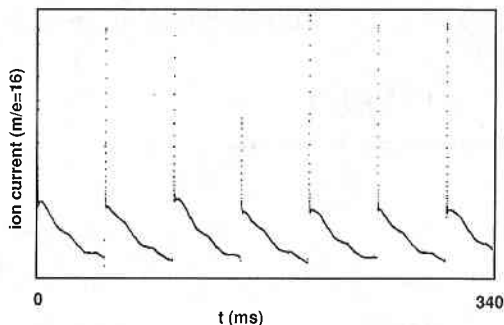


図2 凝縮メタン層のレーザーアブレーション。

では、ルビーレーザー（波長694.3nm, パルス幅25ns, パルスエネルギー1.0J）とエキシマレーザー（XeCl, 波長308nm, パルス幅10ns, パルスエネルギー150mJ）を使用した。照射される試料はXYZ移動機構にマウントされた回転導入端子に取り付けられ、試料表面のオージェ電子分光測定、レーザー昇温脱離実験、STM観察を真空を破ることなく連続して行うことができる。レーザー昇温脱離粒子の飛行時間分布は、QMSの出力信号を広帯域電流増幅器で増幅した後、高速デジタル波形記録器によって記録した。時間分解能は使用したデジタル波形記録器の性能で決まり20nsである。

図2はレーザー昇温脱離測定装置のテストのために行った凝縮メタン層のレーザー脱離時間スペクトルである。この測定では、機械式冷凍機により18.4Kに冷却された銅基盤上にメタンを凝縮させ、その表面に繰り返し周波数20Hzでエキシマレーザーを照射した。表面垂直方向に脱離したメタン分子（ $m/e=16$ ）を、QMSで検出している。時間分解スペクトルにおいて、鋭いピークの成分は試料表面から検出器へ直接入射した分子に対応しており、脱離分子の飛行時間分布を示している。また、鋭いピークの後に広がりをもって減衰している部分は真空容器内で散乱された分子によるもので、真空容器内の圧力上昇に相当している。減衰の時定数は、実効的な排気速度と容器の体積の比で決まる。

凝縮分子層をレーザー照射することにより発生するパルス分子線は広範な分子粒に適用しうることと、パルス幅が小さく時間分解能に優れていることから、表面分子反応の素過程を研究する手段として今後有用となると考えている。

次にわれわれは、従来、脱離粒子の測定のみが行われていたレーザー照射 HOPG 表面の原子レベルでの形態変化をこの装置を用いて研究した。グラファイト試料は、高配向性熱分解黒鉛（HOPG, Le Carbon-Lorraine 社製）表面を通常の方法によりはく離し、平坦面をだして

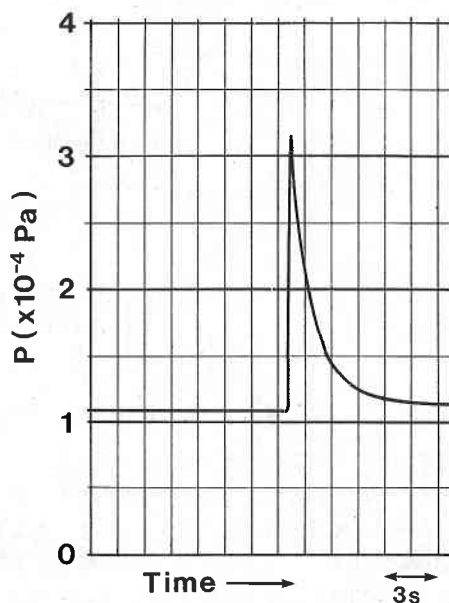


図3 レーザー照射による HOPG 表面からの気体脱離。

使用した。試料表面として HOPG を用いたのは、STM観察が容易であることに加え、この材料が高エネルギー密度の照射を受ける核融合炉第一壁候補材料であり、光あるいは粒子の照射による表面欠陥の生成過程の解明が期待されていることによる。ルビーレーザー等の高出力パルスレーザーを用いた照射試験がいくつかなされており、 C_3 、 C_3H_X の放出³⁾、高速中性原子、イオン、電子の複合的な放出⁴⁾などが報告されている。これらのさまざまな粒子放出と表面形態変化の関連を探ることが本研究の目的である。図3に示したのは、HOPG 表面にレーザー照射を行った際の真空系内の圧力変化である。真空容器の加熱脱ガス操作や試料表面の清浄化処理は行っていない。観測された圧力パルスのピーク値は 2×10^{-4} Pa であり、真空容器の内容積が 0.1 m^3 であることから脱離気体の総量は $2 \times 10^{-5} \text{ Pa m}^3$ となる。この値を分子数に換算し、照射面積で規格化すると、単位面積当たりの脱離分子数は $8.6 \times 10^{15} [\text{molec./cm}^2]$ となる。この値は表面の10分子層以上に相当する。これが、表面上に吸着した分子に起因するものか、表面層からの寄与かはいまだ不明であり、今後、飛行時間質量分析法によりさらに研究を進める必要がある。図4(a)はレーザー照射前、(b)はパルスエネルギー 0.5 J/cm^2 、(c)はパルスエネルギー 2.0 J/cm^2 でそれぞれ超高真空雰囲気中でレーザー照射された HOPG 表面の STM 観察像である。照射面積はいずれも 0.22 cm^2 である。図4(b)においては、照射により表面の層ごとのはく離が生じていることがわかる。

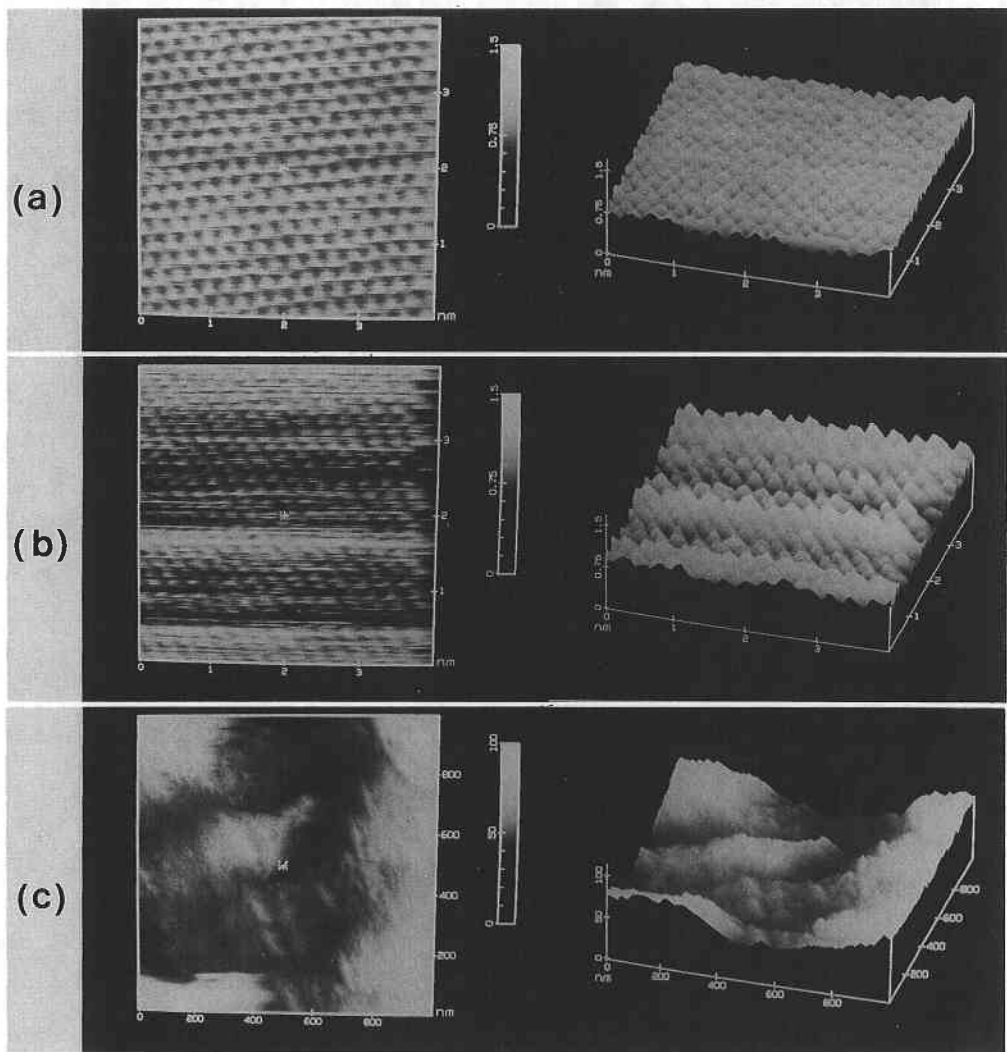


図4 超高真空雰囲気ではレーザー照射されたHOPG表面構造の観察。(a)未照射表面, (b)0.5J/cm², (c)2.0J/cm²。

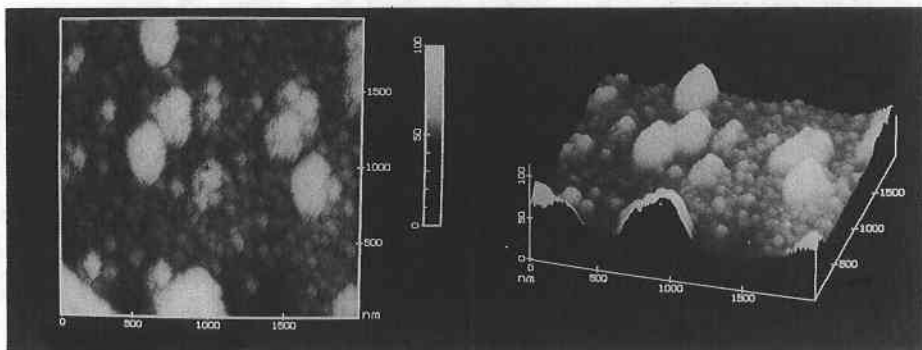


図5 大気中でレーザー照射されたHOPG表面構造, 1.85J/cm²。

研 究 速 報

これは、グラファイトの層内の熱伝導度 ($3\text{--}5\text{W/cm/K}$) に比べ層間の熱伝導度 (0.03W/cm/K) がはるかに小さいため表面数層に著しい温度上昇が起こるためである。Vankatesan らの Rutherford 後方散乱分光法による研究では⁵⁾、HOPG の表面熔融のスレッシュホールドエネルギーは 0.6J/cm^2 と報告されており、 0.5J/cm^2 で表面層の一層ごとの離れが生じるという今回の実験結果と整合している。図 4(c)では照射エネルギーが 2.0J/cm^2 と大きくなり、表面層に大きなクレータが生成されている。文献 4) によれば、このエネルギー領域では電子やイオンの同時生成が報告されており、照射部分でのプラズマ形成が関与しているのではないかと考えられる。図 5 は、大気中でパルスエネルギー 1.85J/cm^2 で照射された HOPG 表面の STM 像である。真空中照射に比較すると表面に数百 nm の付着物が多数存在することがわかる。付着物の起源は不明であるが、光学顕微鏡を用いた観察によれば、HOPG 表面レーザー照射部分に明らかな変色が見受けられ、表面の酸化に関連することを推測させた。

3. お わ り に

レーザー誘起脱離法と STM 観察を併用することにより、表面における原子尺度での欠陥生成過程を探る新しい実験方法の可能性が示された。今後、清浄表面のレーザー照射により発現されるさまざまな光誘起脱離過程がどのように表面構造の形成に関連するかということを追及するとともに、得られた知見から光照射によるナノ構造形成の道を探って行きたい。

本研究に使用された STM 装置の導入に当たっては、申請研究 B の援助を受けた。関係各位に感謝いたします。

(1993年 8 月 25 日受理)

参 考 文 献

- 1) W. Ho: Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV, ed. G. Betz and P. Varga (Springer, Berlin, 1990) p. 48.
- 2) L. J. Richter and R. R. Cavanagh: Progress in Surface Science **39** (1992) 155.
- 3) 室賀健夫：第 3 回核融合特別研究成果報告会予稿集, (1990), 73.
- 4) 宇佐見誠二：第 3 回核融合特別研究成果報告会予稿集, (1990), 139.
- 5) T. Vankatesan et al.: Phys. Rev. Letters **53** (1984) 360.