

多価イオン照射固体表面のラマン分光研究

電気通信大学 量子・物質工学専攻 大谷研究室 馬場由香里

1.はじめに

1-1.研究背景と目的

多価イオンが固体表面に近づくと、表面から多価イオンへの多電子移行が起こり、局所的に表面の電子を奪う。その後、中空原子に変化した多価イオンは固体表面に衝突し、自身のポテンシャルエネルギーを付与する。この反応過程では、光子、正・負イオン、中性粒子、電子などの様々な2次粒子が同時に、かつ大量に放出されるため非常に複雑であり、未だ不明な領域が多い^{1,2)}。また、衝突後の固体に注目すれば、電子状態、原子配列の変化や結晶中に欠陥が生成されるなどの表面改質が起きていることが考えられる。

近年、走査型プローブ顕微鏡による表面観察から、多価イオン照射によって、固体表面にナノ構造が形成されることが明らかになってきた。図1はXe²²⁺を照射した高配向性グラファイト(以下HOPG)の走査型トンネル顕微鏡(STM)による表面観察像である。数nm程度の幅を持つ隆起構造が確認できる。このような隆起構造は、多価イオン1個の衝突につき、1個形成されることが明らかにされている³⁾。

また、1価イオンと固体との衝突に関する研究は古くから行われており、この場合、入射イオンの運動エネルギーが格子に受け渡されることによって欠陥が生成される。この過程は、玉突き的にイオンの軌跡周辺に欠陥が生じることからカスケード衝突過程と呼ばれている。一方、多価イオンの場合、このカスケード衝突に加え、ポテンシャルエネルギーを付与することによっても欠陥を生成するため、欠陥生成に対するポテンシャルエネルギーの効果を調べることが非常に重要となる。

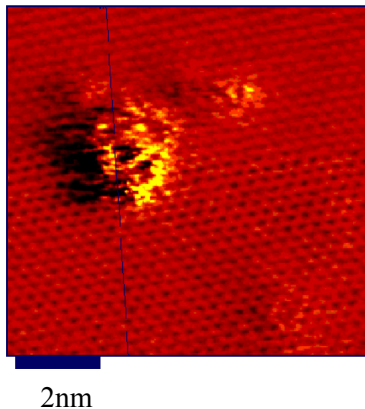


図1. Xe²²⁺照射 HOPG の STM 表面観察像

そこで本研究は、多価イオン照射 HOPG のラマンスペクトルからこれらの効果を系統的に調べた。結晶におけるラマン分光では、フォノンのラマンスペクトルから、結晶中の欠陥や格子の歪みなどを敏感に反映した情報を得ることができる。また、アニーリングによるラマンスペクトルの変化から、加熱による欠陥のふるまいを調べ、生成された欠陥の特性について明らかにした。

1-2.グラファイトのラマンスペクトル

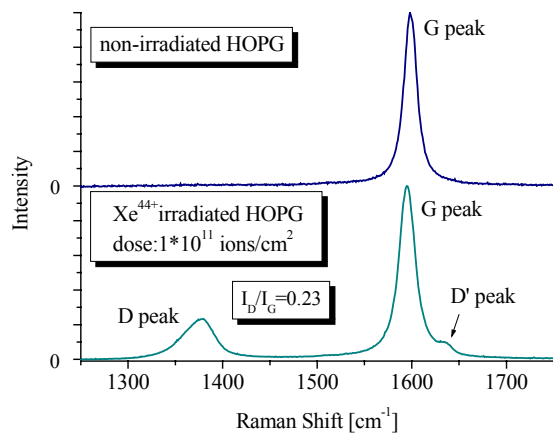


図2. Xe⁴⁴⁺照射 HOPG(下)と非照射 HOPG(上)のラマンスペクトル

図2はXe⁴⁴⁺照射 HOPGと非照射 HOPG のラマンスペクトルを比較したものである。グラファイトは、図3のように、sp²炭素からなる六員環が、蜂の巣状に広がって作られた層状の結晶構造をもち、その空間群はP6₃/mmcで表される。図4に、フォノンの分散関係を示した⁴⁾。図2に見られる1580cm⁻¹付近のピークは、結晶性のよいグラファイトに現れるラマンスペクトルでG peakと呼ばれている。G peakは、図3に示した、E_{2g2}の対称性を持つ振動モードに対応する。また、イオン照射などによってグラファイトに欠陥が生じると、D peakと呼ばれるラマンスペクトルが現れる。図2から、多価イオン照射によっても1380cm⁻¹付近にD peakが現れていることがわかる。このD peakは、図3に示したA_{1g}の対称性を持つ振動モードに対応するが、この振動モードは、完全な結晶では通常ラマン不活性である。欠陥や格子の乱れによって炭素

の結合が切れ、その領域にフォノンが局在化すると、ラマン活性となってスペクトルに現れる。D peak と G peak の相対強度 I_D/I_G を取ることによって、グラファイトの結晶性や面内の欠陥密度の指標とすることができる。⁵⁾

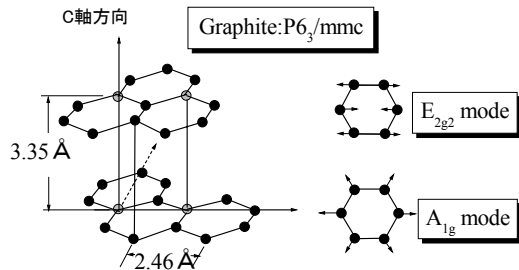


図 3. グラファイトの結晶構造と振動モード

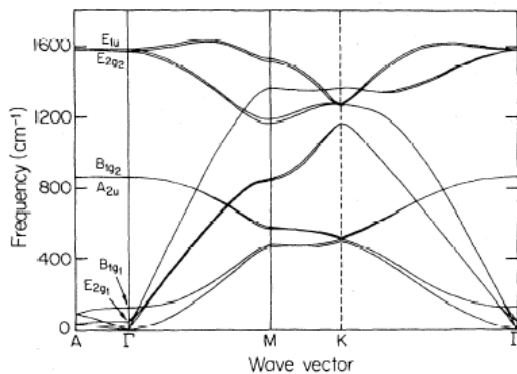


図 4. グラファイトのフォノンの分散関係

2. 実験

本研究は、Tokyo-EBIT²⁾と呼ばれる多価イオン生成装置を用いてイオン照射を行った。EBIT 内部で生成された多価イオンは、ビームラインによって輸送され、価数分析磁石にて価数を選別される。図 5 はビームラインの概略図である。本研究では、図 5 中に示した ex situ 照射室と第 2 照射室を使って、HOPG の C 軸方向に多価イオンを照射した。多価イオンを引き出す電圧と HOPG にかかる電位を適当に設定することで、すべての照射において照射イオン速度をそろえた。また、本研究で非常に重要である照射密度を保証する為に、図 6 のような装置を用いた。この装置により、多価イオンの高い 2 次電子放出率の特徴を使って、多価イオン-固体衝突イベントを計測することが可能となった。

まず、ビーム調整時には、試料位置に ϕ 1mm のアパーチャーを置き、試料位置後方に置かれた MCP (Microchannel plate) を使って、2 つの ϕ 1mm のアパーチャーを通過してくる多価イオンの数を計測する。

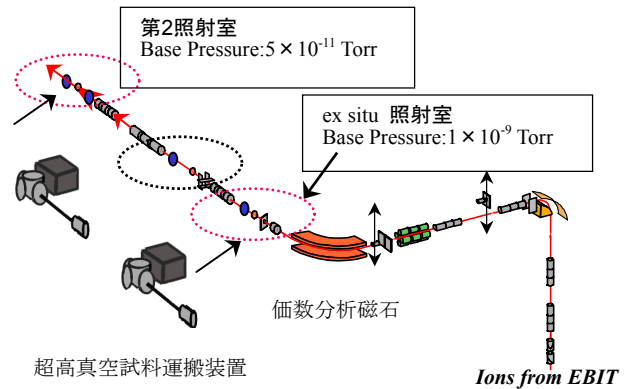


図 5. ビームライン概略図

この時、ビームラインのレンズを使いビームを絞り、多価イオンの数が最大になるように調整した。次に、HOPG 試料を置く。後方の MCP ではイオン数を計測することはできないので、試料位置前方に置かれた穴あき MCP を使って、HOPG から放出される 2 次電子のイベントを計数し、それを HOPG に入射した多価イオンの数とする。多価イオンが 1 個入射すると、多数の 2 次電子が一斉に放出されるので、MCP では非常に波高の高い 1 つの信号として検出される。この 1 つの信号を 1 イベントとして計数すれば、照射中に、HOPG に入射した多価イオンの数を知ることができる。このようにして、HOPG の ϕ 1mm 内に照射した多価イオンの数を統一し、全ての試料における照射密度を保証した。

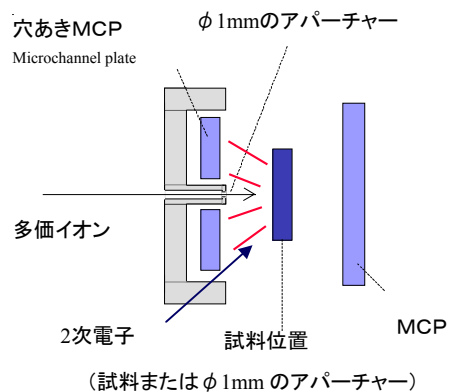


図 6. 照射した多価イオンの数を計測するための試料周辺の概略図(詳細は本文参照)

照射後の HOPG 試料は、超高真空試料運搬装置を使って、ラマン分光用真空槽 (5×10^{-6} Pa) に、真空を保持したまま運んだ。図 7 にラマン分光測定装置の概要図を示す。

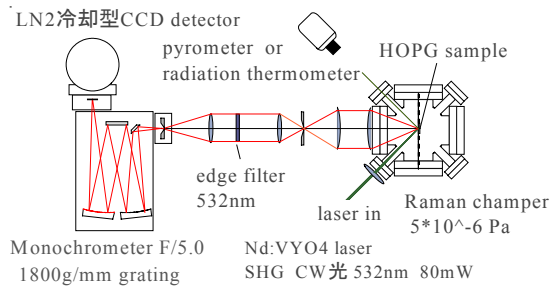


図 7. ラマン分光測定装置概略図

励起光は Nd:VVO₄ レーザー SHG 光 (CW) 80mW を HOPG の C 軸に対し 45° で入射した。図のような後方散乱配置で散乱光を集光し、フィルターを使って、励起光を取り除いた後、分光器に入射した。液体窒素冷却型 CCD にて検出し、ラマンスペクトルを得た。

HOPG 試料のアニーリング中、もしくはアニーリング後に、試料の位置を動かさずにラマン分光測定ができるようにした。通電加熱によってアニーリングされた試料の温度確認には、真空槽の外に置かれたパイロメーター (700°C~2000°C) 又は、アルメルクロメル熱電対で補正された放射温度計 (300°C~800°C) を使った。

3. 結果と議論

3-1. 欠陥生成に対する多価イオンのポテンシャルエネルギーの効果について

Ar¹⁶⁺、Ar¹⁸⁺、Kr³⁴⁺、Xe²⁹⁺、Xe⁴⁴⁺、Xe⁵⁰⁺ を照射イオン速度 5×10^5 m/s、照射密度 1×10^{11} ions/cm² に統一して、HOPG に照射した。図 8 に、この実験で照射した多価イオンの価数とポテンシャルエネルギーの関係を表した。

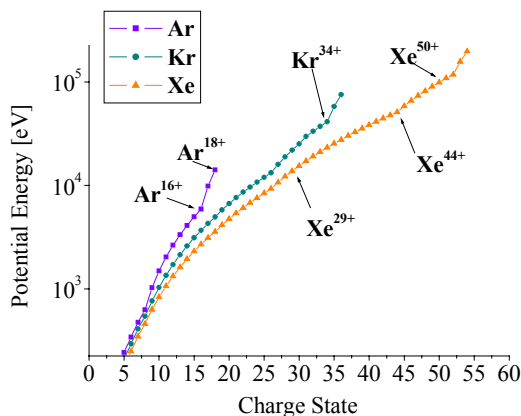


図 8. ポテンシャルエネルギーと価数の関係

それぞれの HOPG サンプルから得られたラマンスペクトルは図 9 のようになった。

非照射 HOPG に見られる G peak に加えて、各多価イオンを照射した HOPG からは D peak が見られた。図 9 中の各スペクトルの D peak 付近を比較すると、より高価数の多価イオンを照射したスペクトルの方が、D peak の強度が大きいことがわかる。また、多価イオンのポテンシャルエネルギーに対して、相対強度 I_D/I_G をプロットすると、図 10 のような結果を得ることができた。

図 9 中の G peak に注目すると、照射するイオンの価数があがるにつれて、幅が広がっていることがわかる。このような、スペクトル幅の広がりや、また振動数のシフトなどは、一般に結晶中に欠陥が含まれることによって生じると考えられている。これらは、フォノンの波動関数を記述することによって説明されている⁶⁾。本研究では、G peak のスペクトル幅の広がりに関して、一貫した再現性を得ることができなかったため、詳細を議論することはできなかった。今後、G peak のスペクトル幅の広がりや振動数のシフトなどの詳細な測定が望まれる。

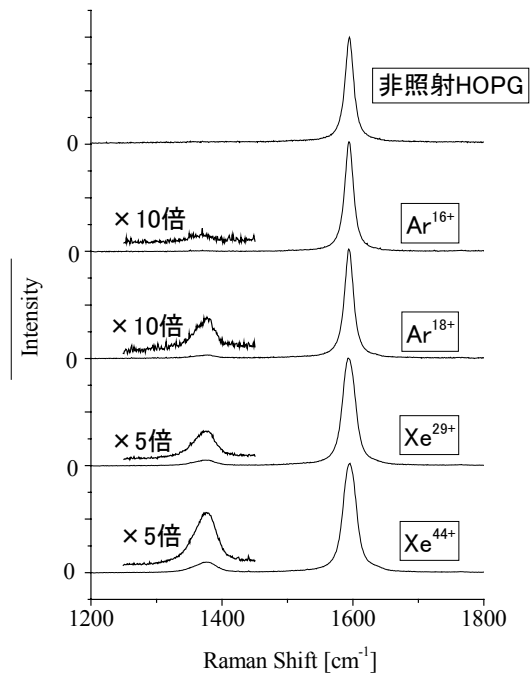


図 9. 照射した多価イオンの価数による HOPG のラマンスペクトルの変化

図 10 の結果より、多価イオンのポテンシャルエネルギーに対し、 I_D/I_G は線形的に大きくなることがわかる。ここで、このグラフに含まれる多価イオンの運動エネルギーによる効果がどの程度であるのかを考える必要が生じてくる。

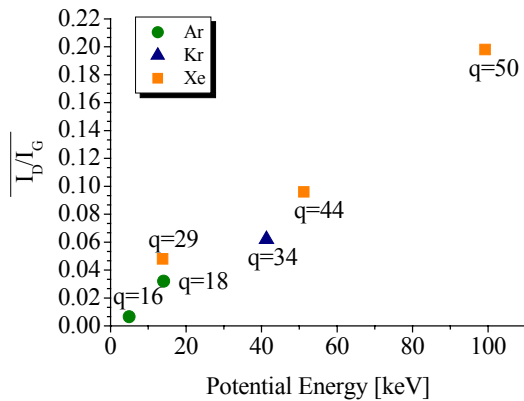


図 10. ポテンシャルエネルギーと I_D/I_G の関係

本実験結果の Ar^{16+} と Ar^{18+} を比較してみると、運動エネルギーが等しいにも関わらず、相対強度 I_D/I_G は、 Ar^{18+} は Ar^{16+} の 5 倍以上となっている。Xe に関しても同様であるため、 I_D/I_G の変化に対し多価イオンのポテンシャルエネルギーによる効果が大きいと言える。

さらに、本実験における多価イオンの照射密度 (1×10^{11} ions/cm²) と、過去の研究例⁷⁻⁹⁾における 1 価イオンの照射密度を比較することで、図 10 に含まれる運動エネルギーによる効果は、ほとんど無視できることが言える。1 価イオン照射によるグラファイトの D peak に関する研究では、対象となる照射密度がおおよそ $10^{13} \sim 10^{16}$ ions/cm² の重照射となっており、照射密度の変化と I_D/I_G の関係などについて詳しく調べられている。例をあげて説明する。

B^+ を運動エネルギー 100keV、照射密度 1×10^{14} ions/cm² で照射した HOPG のラマンスペクトルを図 11(a) に示した⁹⁾。次に、本研究において Xe^{44+} を照射イオン速度 5×10^5 m/s (運動エネルギーは 170keV)、照射密度 3×10^{11} ions/cm² で照射した HOPG のラマンスペクトルを図 11(b) に示した。(a) と (b) のいずれも I_D/I_G はおおよそ 0.6 となっており、ほぼ等しい。照射密度に注目すると、 Xe^{44+} 照射と同等の I_D/I_G を得るには、 B^+ 照射の照射密度を 300 倍以上高くしなければならない。

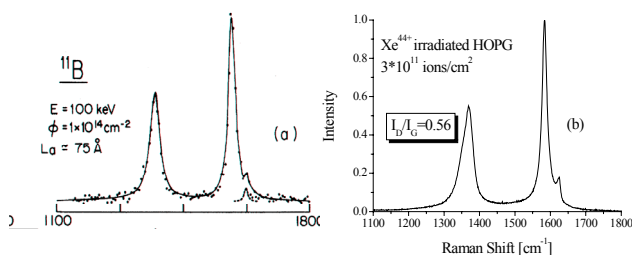


図 11. 1 価イオン⁹⁾と多価イオン照射によるラマンスペクトルの比較(a と b 共に同程度の I_D/I_G である)

図 11 以外での、多価イオンと 1 価イオン照射の研究も含めて総合的に比較してみると、多価イオン照射によって得られる I_D/I_G を、1 価イオン照射によって同程度得るには、照射密度を多価イオンの $10^2 \sim 10^3$ 倍程度高くしなければならないことが明らかになった。つまり、運動エネルギー付与によって欠陥を生成する場合(1 価イオン照射)、 10^{11} ions/cm² 程度の照射密度では、D peak として検出される程の欠陥は形成されないと言ってよい。従って、本研究における多価イオン照射で形成される欠陥は、運動エネルギーによる効果は無視できる程度であって、ポテンシャルエネルギーによる効果によって形成されたとと言える。

また次の点にも注意すべきである。ラマン分光で検出できる光学的な表皮深度が 40nm¹⁰⁾ であるのに対し、カスケード衝突による損傷の深度は、運動エネルギーが大きくなるにつれて非常に深くなる。例えば、運動エネルギー 200keV の He^+ 照射の場合で、損傷深度 900nm 程度となる⁹⁾。従って、運動エネルギーが大きくなると、ラマン分光で検出できない表面からより深い領域に欠陥が生成されるようになるため、 I_D/I_G は小さくなることが明らかになっている⁹⁾。本実験では、各イオンの運動エネルギーは、Ar では 50keV、Kr では 100keV、Xe では 170keV となっている。図 10 の結果では、運動エネルギーが大きくなるのに対し、 I_D/I_G も大きくなっている。よって、この結果に含まれる運動エネルギーの効果は非常に小さいことが明らかである。さらに、欠陥形成に対するポテンシャルエネルギーの効果は、カスケード衝突に比べ、より表面近傍で効いてくることが予想できる。この予想は、多価イオンが固体表面に衝突する前に、既に表面から電子を奪っていくという、Classical Over Barrier モデルによる多電子移行の説明や(多電子移行が始まる距離は価数の平方根に比例¹¹⁾)、表面では、局所的に電子を奪われ帯電状態となった粒子がクーロン反発を起こし 2 次イオンとして放出される、と考えるクーロン爆発モデル¹²⁾などの説明と一致している。

3-2. アニーリングによる D peak の変化について

1 価イオン照射では、重照射によってイオン衝突箇所が重なり合い、点欠陥などの欠陥が照射領域全域に渡って形成される。多価イオン照射では、照射領域内であっても、イオンが衝突した箇所以外ではきれいな結晶構造をとっていることが STM 表面観察の結果から明らかになっている。逆に言えば、多価イオンが衝突し STM で観察されるような隆起構造中には、局所的に多数の欠陥が存在することが予想される。以上のことから、1 価イオン照射と多価イオ

ン照射によって形成された欠陥は、全く異なるものであることが予想される。

本研究では、これを明らかにするために、多価イオン照射と1価イオン照射したHOPGをアニーリングし、 I_D/I_G の変化から欠陥の特性を調べた。過去の研究例より⁷⁾、1価イオン照射によってラマンスペクトルに現れるD peakの強度は、950°C・30分間のアニーリングで著しく減少し、結晶性が回復することが報告されている。一方、照射密度が 1×10^{15} ions/cm²以上の場合、同じ条件でアニーリングしてもほとんど変化がない。これは、 1×10^{15} ions/cm²以上の重照射によって、HOPGの表面がアモルファス化し、アニーリングによっても元に戻らないことを意味する。先ほど述べたように、多価イオン照射によって生じた隆起構造が、局所的にアモルファス化しているとすれば、アニーリングによっても、D peakが減少しない可能性がある。このような予想の下、次の実験を行った。

Ar⁺を照射イオン速度 1×10^5 m/s(運動エネルギー2keV)で、照射密度 5×10^{13} ions/cm²程度照射したHOPGと、Xe⁴⁺を照射イオン速度 5×10^5 m/s(運動エネルギー170keV)で、照射密度 1×10^{11} ions/cm²照射したHOPGのラマンスペクトルを得た。さらに950°C・30分間のアニーリング後のラマンスペクトルを測定した。得られた結果は図12のようになった。

図12の結果より、多価イオン照射の場合も、1価

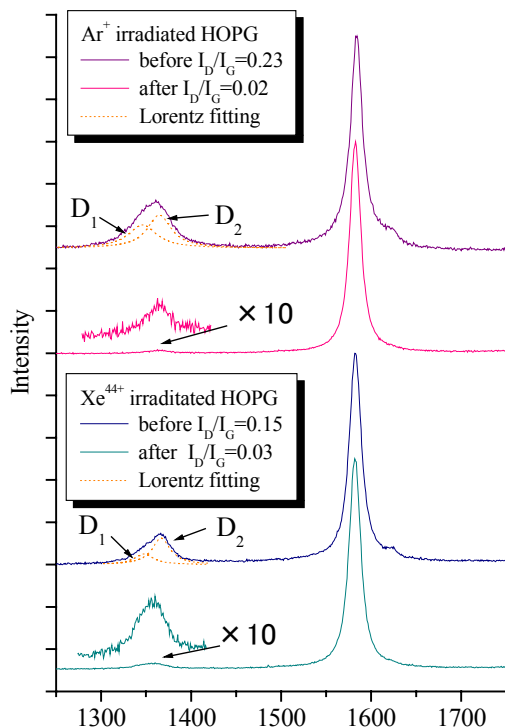


図12. 1価イオン照射と多価イオン照射HOPGのアニーリングによるスペクトルの変化

イオン照射の場合と同様に、アニーリングによってD peakが著しく減少することが明らかになった。また、D peakの形状に注目すると、多価イオン照射によるD peakが高波数側に偏る非対称の形をとるのに比べ、1価イオン照射の場合はそれほどでもない。しかし、アニーリング後のD peakの形状は、1価イオンの場合のほうが、非対称となっている。つまり、D peakを詳細に見ると、D₁ peakとD₂ peakという成分からなる2重構造と考えることができる。アニーリング前のD peakをローレンツ関数でフィッティングすると、低波数側(D₁)と、高波数側(D₂)に分解することができる(図12中の点線参照)。これらは理論計算されており¹³⁾、その結果では、D₁は図4中のK点、D₂はM点に由来しているものと考えられている。今後、アニーリングによる、D₁、D₂成分それぞれの変化の仕方や、そこから得られる欠陥の特性などを詳細に調べる必要がある。

D peakの強度が減少したことにより、多価イオン照射によって形成された欠陥も熱を与えると同復することが明らかになった。これは予想と大きく異なる結果であったが、我々のグループ内のSTM観察では、アニーリング後のHOPGからも隆起構造が確認されている。イオン照射による欠陥の構造がアニーリングによって変化する可能性も考えられるので、アニーリング前後のラマンスペクトルの変化とSTM観察による隆起構造の変化の関係など、複合的に調べる必要がある。

3-3. アニーリングによる欠陥の回復過程について

H⁺、Xe²⁹⁺、Xe⁴⁸⁺を同程度のD peakの強度が得られるように照射した。300°Cアニーリング下におけるラマンスペクトルを測定し、 I_D/I_G の時間変化を調べた。得られた結果は図13のようになった。

多価イオンXe²⁹⁺、Xe⁴⁸⁺と、1価イオンH⁺は同じような時間領域で、 I_D/I_G が減少することが明らかになった。 I_D/I_G を欠陥濃度として、回復過程における欠陥濃度の減少が1次の反応であると考えれば、縦軸に自然対数をとることで、グラフの傾きを回復過程の時定数とみなせる。グラフの傾きに注目すると、アニーリング直後、 I_D/I_G は非常に速い速度で減少し、その後、ゆるやかな速度で減少している。

5000sまでは、H⁺、Xe²⁹⁺、Xe⁴⁸⁺のいずれの場合も、ほぼ同じ傾きを持った2種類の時定数で表されるのに対し、5000s以降に注目すると、多価イオンの場合のみ、さらに非常にゆっくりとした速度で、 I_D/I_G が減少することが明らかになった。この結果より、多価イオン照射による欠陥の種類は3通り存在し、そのうち

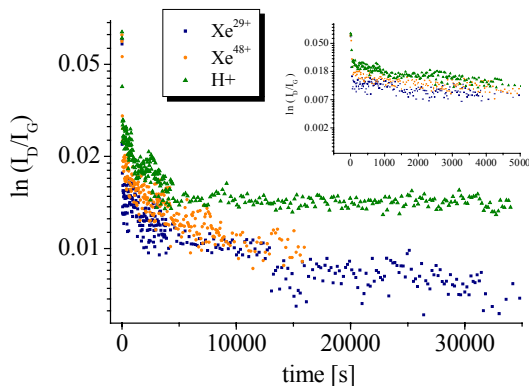


図 13. 300°Cアニーリング下の I_D/I_G の時間変化 (縦軸は自然対数、右上は 5000s までの拡大図)

比較的速い 2 つの回復過程を示すものは、1価イオン照射によるものと共通するものであることがわかった。このように、 I_D/I_G を見ることによって大まかな欠陥の挙動を調べることができた。今後、さらに低温でのアニーリングを行い、アニーリング直後の非常に速い回復過程に関して、詳細に調べる必要が考えられる。また、もっと照射密度が高い試料を用いることで、 I_D/I_G が大きい領域でのアニーリングによる時間変化を調べることも重要である。

4. まとめ

- 多価イオン照射によって形成される欠陥は、照射密度 1×10^{11} ions/cm² においては、ポテンシャルエネルギーの付与によるものであり、さらに、相対強度 I_D/I_G はポテンシャルエネルギーに対して線形的に大きくなることが明らかになった。
- 1 価イオン照射(運動エネルギーによる効果)によって、多価イオン(ポテンシャルエネルギーによる効果)と同程度の I_D/I_G を得るためには、照射密度を多価イオンの $10^2 \sim 10^3$ 倍にしなければならないことが明らかになり、欠陥形成に対するポテンシャルエネルギーの効果は運動エネルギーと比較して表面近傍に効くことがわかった。
- 多価イオン照射によって形成された欠陥は、アニーリングによって回復することが明らかになった。
- アニーリングによる欠陥の回復過程から、多価イオン照射によって形成された欠陥は 3 種類存在することが明らかになった。

本研究により、多価イオン照射によって、HOPG に形成される欠陥の種類や大きさなどの特徴について明らかにするために、今後、調べるべき点が浮き

彫りとなった。ラマンスペクトルに関しては、励起光の波長による D peak の分散や形状、 D_1 や D_2 の変化を調べる必要がある。また、層方向の乱れに対して敏感な 2 次のラマンスペクトルなど、より広範囲にわたる詳細なラマンスペクトルを測定する必要がある。それには、高分解能の分光器を使った測定や、顕微ラマンによる空間分解能をあげた測定などを行うことなどが望まれる。また、STM や他の計測手段などの結果と比較することで、総合的な理解をしていく必要がある。

5. 参考文献

- ¹⁾大谷俊介 応用物理学会誌: 57.190 (1988)
- ²⁾中村信行, 清水宏, 大谷俊介 J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 49(6), 229-236 (2001)
- ³⁾N. Yoahiyasu, S. Takahashi, M. Shibata, et al, Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- ⁴⁾R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 26, 4514 (1982)
- ⁵⁾R. J. Nemanish, S. A. Solin Phys. Rev. B20, 392 (1979)
- ⁶⁾H. Richter, Z. P. Wang & L. Ley, Solid State Phys. 15, 377 (1982)
- ⁷⁾B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and et al, Phys. Rev. B. 24, 1027 (1981)
- ⁸⁾K. Nakamura and M. Kitajima, Phys. Rev. B. 45, 78 (1992)
- ⁹⁾B. S. Elman, M. Shayegan, M. S. Dresselhaus, and et al, Phys. Rev. B. 25, 4142 (1982)
- ¹⁰⁾Diane S. Knight, William B. White, J. Mater. Res. 4, 385 (1989)
- ¹¹⁾J. Burgdorfer, P. Lener, and et al, Phys. Rev. A44, 5674 (1991)
- ¹²⁾I. Bintensky, E. Parilis, S. Della-Nega and Y. Le Beyec, Nucl. Instr. And Meth. , B72, 380 (1992)
- ¹³⁾PingHeng Tan, et al, Appl. Phys. Lett., Vol74, No13, 29 (1999)