

原 著 論 文 (1)

アルゴンイオン照射下でのモリブデンの紫外光電子分光[†]

北島正弘・中村一隆・藤塚正和・新野 仁・加藤博雄*・宮原恒昱*

金属材料技術研究所 ☎305 つくば市千現 1-2-1
* 高エネルギー物理学研究所 ☎305 つくば市大穂 1-1

(1991年4月23日 受理)

UV Photoemission Study on the Valence Band of Mo(110) During Argon Ion Bombardment

Masahiro KITAJIMA, Kazutaka NAKAMURA, Masakazu FUJITSUKA,
Hitoshi SHINNO, Hiroo KATO*, Tsuneyuki MIYAHARA*

National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, 305 Ibaraki
* National Laboratory for High Energy Physics, 1-1 Oho, Tsukuba, 305 Ibaraki

(Received April 23, 1991: Accepted June 3, 1991)

The electronic structure change in the valence band of molybdenum (110) during argon ion bombardment is studied. The UPS measurements using synchrotron radiation show that argon ion bombardment induces a reduction in intensity of the peak at 4.10 eV below Fermi energy and a decrease in the work function. This peak reduction is explained in terms of substitution of a vacancy for a molybdenum atom. The decrease in the work function also suggests that vacancies are being created in the surface region due to argon ion bombardment.

1. はじめに

イオン照射にさらされると、材料表面の物理化学的性質は変化する。これはイオン打ち込みや格子原子のはじき出しによる構造欠陥の生成に起因して、結晶の周期性が乱れ、表面の電子構造が変化するためである。

イオン照射による価電子帯の電子構造の変動については、これまで種々の光電子分光の結果が報告されている。たとえば、単結晶 Cu(111) にイオン照射した場合、フェルミ準位以下のエネルギーが 0.4 eV におけるピークの広幅化が観測されている¹⁾。この表面構造の乱れの効果は表面面内でのコヒーレント距離の変化や不均質ダンピング効果によって説明されている。一方、Parminiani らはアルゴンイオン衝撃を与えながら蒸着して作った Pb および Cu 薄膜において価電子帯バンドが狭くなるという結果を報告している²⁾。この結果は 4d 電子の局在化で説明されている。また、Huefner らはイ

オンスパッタリングによる表面の非晶質化に伴い微細構造が消失することを報告している³⁾。

ところで、モリブデンの場合、Mo 原子をアルゴン原子あるいは空格子へ置換すると価電子帯のエネルギー底部付近での構造が失われることがクラスター計算によって見出されている⁴⁾。ところが最近、Lawniczak-Jablonska と Heinonen は 1 keV アルゴンイオンで 2 時間スパッタした Mo の価電子帯の電子構造の線量依存性を AlK α 線による X 線光電子分光 (XPS) を用いて調べたが、高温で焼鈍した Mo との間に顕著な差異は観察していない⁵⁾。

最近、田中は⁶⁾ Ta の内殻電子の XPS スペクトル形がイオン照射中のみ変化し、照射を止めると照射前のスペクトルの状態に戻ることを確認している。このことは原子のはじき出しや注入原子との置換などの動的因子の電子構造への影響が照射中のほうが照射後よりも顕著に現れることを示唆するものと思われる。モリブデンの価電子帯に関する光電子分光については実験と理論の両面から多くの研究があるが^{7-15, 19-21)}、照射中における価電

[†] 第 10 回表面科学講演大会 (1990 年 12 月 3 ~ 5 日) にて発表。

子帯の光電子分光に関する研究報告は少ない。そこで、本研究では結晶構造の乱れが電子状態へ及ぼす影響を明らかにするために、3 keV アルゴンイオン照射中のモリブデンにおける価電子帯の紫外光電子分光 (UPS) スペクトルの測定を放射光を用いて行った。

2. 実験方法

光電子測光実験は高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリー施設で行った。UPS スペクトル (角度積分型) は、ビームライン BL-11D において、CMA 型分析器により測定した。光エネルギー領域は 84 eV から 120 eV であり、分解能は光エネルギーの 0.06% であった。真空排気は 400 l/s ターボポンプ 2 台により行い、到達真空度は $\sim 1 \times 10^{-8}$ Pa であった。照射中の作動ガス圧は $(1-2) \times 10^{-6}$ Pa であった。照射は試料温度約 1100 K において 3 keV アルゴンイオンにより行った。UPS 測定はこの温度で照射中と照射後に測定した。イオンビームは試料面に 45 度で入射し、電流密度は $\sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (流束 $\sim 1 \times 10^{13}$ ions/cm²s) であった。

試料は方位 (110) の単結晶 Mo であり、電子ビームによるゾーンメルト法で丸棒を作製した後切り出して実験に用いた。試料の清浄表面は ~ 1073 K においてアルゴンイオンによるスパッタアニーリングを、オージェ電子スペクトルにおいて酸素や炭素などの不純物ピークがまったくなくなるまで、繰返すことにより得た。

ピーク位置の決定については、スペクトル分解能を上げるため FIRO (Finite Impulse Response Operator)-デコンボリューション法¹⁶⁻¹⁸⁾を使用した。ピーク位置の決定後、ローレンツ型関数を用いデコンボリューションを行い、各ピークの積分強度を決めた。

3. 結果

Fig. 1 は約 1100 K における Mo 清浄表面の光電子スペクトルである。本図には FIRO 法によりデコンボリューションしたスペクトル、および APW (Augmented-Plane-Wave) 法によって計算された理論的状態密度もあわせ示されている²¹⁾。UPS スペクトルにはフェルミ準位 (E_F) 以下のエネルギーが 0.24 eV (A), 1.32 eV (B), 2.65 eV (C) および 4.10 eV (D) にそれぞれ 4 つのピークが観察される。ピーク D は他のピークと比べて幅が広く、入射光エネルギーが 84 eV の場合、デコンボリューションカーブからわかるように 3.75 eV と 4.50 eV の 2 つの微細なピークに分かれていることがわかる。このように、FIRO 法で得られたデコンボリューションスペクトルは理論的な状態密度 (DOS) とよく一致している。

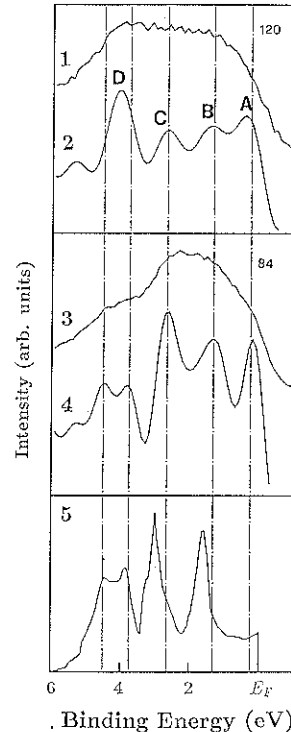


Fig. 1 Photoemission spectra of the valence band of clean Mo(110) at about 1100 K with photon energies of 120 eV and 84 eV, and density of state obtained by using the nonrelativistic augmented-plane-wave method. 1) and 3) are observed spectra at 120 eV and 84 eV respectively. 2) is a resolution enhanced spectrum by FIRO¹⁶⁻¹⁸⁾ with a Lorentzian width of 3 eV, window width of 0.11 of the triangle square window. 4) is a resolution enhanced spectrum with a Lorentzian width of 2 eV, window width of 0.11 of the triangle square window. 5) is a calculated density of state (DOS)²¹⁾. Peak positions are A) 0.24 eV, B) 1.32 eV, C) 2.65 eV and D) 4.10 eV below the Fermi energy.

Fig. 2 は試料温度約 1100 K で測定した、光エネルギー 84 eV から 120 eV における照射中および照射後の UPS スペクトルを表わす。また、Fig. 3 にはデコンボリューション後のスペクトル (光エネルギー 100 eV) を示す。測定中の線量は 10^{16} ions/cm² 以上であり、この領域ではスペクトルの線量依存は見出せなかった。ここで、B, C, D は DOS の各ピークに、A は DOS のフェルミエッジにそれぞれ帰属されているピークである^{7-10, 19-21)}。価電子帯底部に存在するピーク D は s-d 混成軌道のエネルギーギャップに位置する表面準位に起因するといわれ^{7, 23)}、強度は光エネルギーが高くなると増大している。

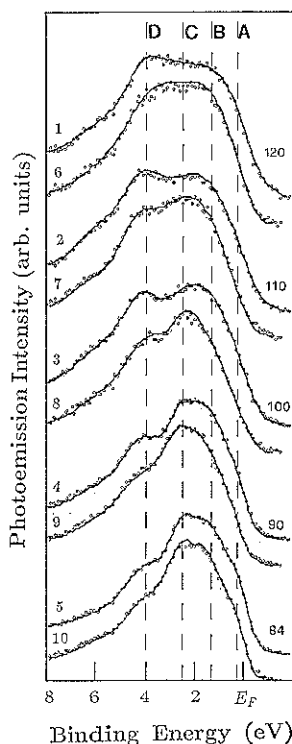


Fig. 2 Photoemission spectra of Mo(110) with photon energy of 84~120 eV 1)~5) after and 6)~10) during argon ion bombardment at about 1100 K. Circles are the observed data points and the solid curves are the smoothed lines by the cubic Spline function.

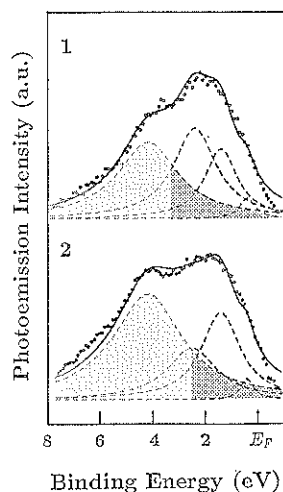


Fig. 3 Decomposition spectra of Mo(110) at a photon energy of 100 eV 1) during and 2) after argon ion bombardment. Shaded area shows the peak intensity of D (4.10 eV below the Fermi energy).

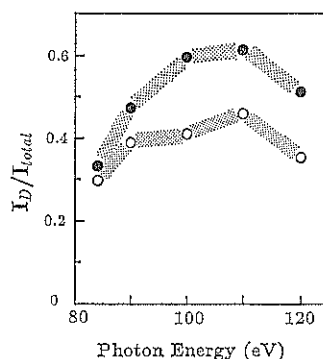


Fig. 4 The intensity ratio of the peak D (4.10 eV below the Fermi energy) to the total valence band intensity as a function of photon energy, during (○) and after (●) argon ion bombardment.

この傾向は 10.2 eV~21.2 eV の光エネルギーにおける角度分解型光電子分光の結果⁷⁾に対応している。照射中にはスペクトルの広幅化は認められないが、ピーク D の強度が照射後と比べて小さく、そしてバンド幅が全体に狭くなっている (照射中 4.6 eV, 照射後 5.3 eV) ことがわかる。ピーク A, B, C については顕著な変化は観測されていない。また、イオン照射中の仕事関数の値 (フェルミ準位から放出される光電子の運動エネルギーから求められる) は照射後の場合と比べて 0.3 eV 小さかった。Fig. 4 はピーク D の強度の全強度に対する割合を各光エネルギーで取ったものである。いずれの光エネルギーにおいてもピーク D の相対強度は照射後に比べて照射中は小さいことがわかる。

4. 考 察

UPS 測定から、アルゴンイオン照射中に Mo(110) の価電子帯底部におけるピーク D の強度が減少することおよびバンド幅全体が狭くなることがわかった。Fig. 5 はモリブデン表面近傍に打ち込まれたアルゴンイオンおよび原子核に付与されたエネルギー (核的エネルギー損失) の表面深さ分布である。イオンと原子が衝突するとき、核的エネルギー損失がはじき出しのしきい値 (25 eV/atom 程度) を越えると、原子のはじき出しが格子位置に空格子が生成される。本図の結果は TRIM 85 (Transport of Ions in Matter, 1985)²²⁾コードにより本実験の模擬条件で計算したものである。アルゴンイオンの飛程は 2.0 nm であり、エネルギー損失は表面から深くなるにつれてほぼ単調に減少することがわかる。ピーク D の強度の減少はイオン照射による構造の乱れ、すなわち、1) 格子欠陥の生成、あるいは、2) 空孔子点集合体の成長によるクレータ生成に起因するのではないかと

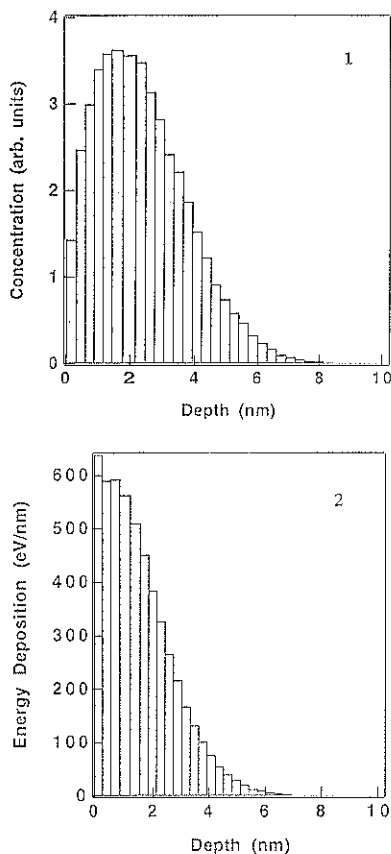


Fig. 5 Depth profiles of 1) argon ion implants (arb. units) and 2) nuclear energy deposition (eV/nm) in molybdenum under 2.1 keV argon ion bombardment derived from the TRIM 85²²⁾.

考えられる。2) のトポグラフィカルな効果については、クレータが生じ表面が粗くなると選択則が崩れるため、スペクトルの形状変化を誘起する新しい遷移が生じる可能性がある。イオン衝撃により発生する微少クレータは SiO₂/Si, PbS, および黒鉛などにおいてトンネル顕微鏡 (STM) により観察されている^{24~27)}。Wilson らはイオン照射によって発生するクレータの平均径が入射イオンエネルギーによって変化し、そのエネルギー依存性は核的エネルギー損失の臨界値を 900 eV/nm と設定することによりうまく説明できると報告している²⁴⁾。臨界核的エネルギー損失量はイオン衝撃クレータを生成するために必要な核的エネルギー損失量のしきい値を意味している。Fig. 6 は、Mo について臨界値を 900 eV/nm として、TRIM 85 に基づき計算したクレータ径と入射イオンエネルギーとの関係を表わしている。クレータ径はイオンエネルギーが増すと大きくなり 100 keV 付近で極

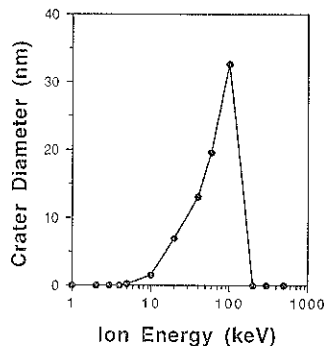


Fig. 6 Crater diameter as a function of ion energy calculated for molybdenum bombarded with argon ions using TRIM 85 code based on an energy-deposition cutoff at 900 eV/nm²⁴⁾. Circles show the calculated points.

大をもつが、5 keV 以下ではほとんど無視できるほど小さい。このことは UPS スペクトルに対するトポグラフィカル効果はきわめて小さいということを意味する。

Scheludchenko らは X α 分子軌道法に基づき bcc Mo₉-クラスターの電子状態について計算した結果を報告している⁴⁾。彼らの計算によると、中心部の Mo 原子を空孔子あるいはアルゴン原子で置換した場合、中心部の d 電子の密度が減るとともに価電子帯底部の構造が消失し、その結果バンド幅が減少することが示されている。このことは本研究において観察されたピーク D の強度の減少がアルゴン打ち込みや空孔子のような点欠陥の生成に関係していることを示唆している。モリブデンにおける光電子の平均自由行程は本研究での場合 (0.4~0.6) nm である²⁸⁾。そこで、TRIM 85 コードによる計算結果に基づき光電子の脱出深さ内での打ち込みアルゴンの数と空孔子点の数を見積ると、それらの比は 1:74 であった。総数をとっても、それらの比は 1:24 と空孔子点のほうが計算上かなり多い。実際、照射中の UPS スペクトルにおいても、クラスター計算で予想される 11.3 eV 付近には⁴⁾ Ar 3p のピークの存在は観察されなかった。これらのことは注入アルゴンがピーク D の強度減少の主因とはなっていないことを示している。また、空孔子を有するクラスターの仕事関数は減少すると予測されているが⁹⁾、これは本研究における照射中の測定結果と定性的に一致している。

5. ま と め

本研究においては、アルゴンイオン照射中の Mo(110) 単結晶の UPS 測定を放射光を用いて行った。その結果、フェルミ準位以下のエネルギーが 4.10 eV のピーク強度がアルゴンイオン照射により減少することがわか

った。これは、 $X\alpha$ -分子軌道法⁴⁾および TRIM 85 コードによる計算結果から、Mo 原子が空孔に置換されることによるものと考えられる。アルゴン照射中の仕事関数の減少もまた空孔の生成で説明できる。

Ta の XPS に関する未発表データを送っていただいたアルバック-ファイ社田中博士、FIRO プログラムを使わせていただいた東工大霜越博士、試料の調製に援助をいただいた大庭博士、木村博士および表面の清浄化に協力をいただいた池田博士、土佐博士には深く感謝いたします。本研究は高エネルギー物理学研究所 PF 施設共同利用実験 (受理番号 88-195) の一環として行われたものである。PF 施設の実験スタッフ諸氏にはこの場を借りて感謝の意を表します。

文 献

- 1) B.J. Slagsvold, J.K. Grepstad and P.O. Gartland: *Physica Scripta* **T4**, 65 (1983).
- 2) F. Parminiani and E. Kay: *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2480 (1988).
- 3) S. Huefner, G.K. Wertheim and D.N.E. Buchaman: *Chem. Phys. Lett.* **24**, 527 (1974).
- 4) L.H. Sheludchenko, L.M. Kurchenko, N. Yu, V.G. Aleshin and V.V. Nemoshkalenko: *Methody Resheta Energ. Strukt. Fiz. Sovietv Krist. Mater. Vses. Konf. 2nd.*, 117 (1982).
- 5) K. Lawniczak-Japlonska and M. Heinonen: *J. Phys. F18*, 2451 (1988).
- 6) 田中彰博, 私信。
- 7) R.C. Cinti, E. AlKhoury, B.C. Charaverty and N.E. Christensen: *Phys. Rev.* **B14**, 3296 (1976).
- 8) C. Noguera, D. Spanjaard, D. Jepsen, Y. Ballu, C. Guillot, L. Lecante, J. Paigne, Y. Petroff, R. Pinchaux, P. Thirty and R. Cinti: *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1171 (1977).
- 9) P. Mikusik, R. Nyholm and N. Matennson: *Czech. J. Phys.* **B31**, 1165 (1981).
- 10) H. Hoehst, P. Steiner, G. Reiter and S. Huefner: *Z. Phys.* **B42**, 199 (1981).
- 11) K. Jeong, R. H. Gaylord and S. D. Kevan: *Phys. Rev.* **B39**, 2973 (1989).
- 12) Shang-Lin Weng and E.W. Plummer: *Solid State Commun.* **23**, 515 (1977).
- 13) Shang-Lin Weng, T. Gustafsson and E.W. Plummer: *Phys. Rev. Lett.* **44**, 344 (1980).
- 14) F. Werfel and E. Mini: *J. Phys.* **C16**, 6091 (1983).
- 15) A. Amamou and W.L. Johnson: *Solid State Commun.* **35**, 765 (1980).
- 16) R.N. Jones and K. Shimokoshi: *Appl. Spectrosc.* **37**, 59 (1983).
- 17) K. Shimokoshi, T. Kanzaki and R.N. Jones: *Appl. Spectrosc.* **39**, 1014 (1985).
- 18) K. Shimokoshi, K. Edamoto and E. Miyazaki: *J. Electron Spectrosc. Related Phenon.* **50**, 77 (1990).
- 19) I. Petroff and C.R. Viswanathan: *Phys. Rev.* **B4**, 799 (1971).
- 20) D.D. Koelling, F.M. Mueller and B.W. Veal: *Phys. Rev.* **B10**, 1290 (1974).
- 21) N.C. Bacalis, K. Blathras and P. Thomaides: *Phys. Rev.* **B32**, 4849 (1985).
- 22) J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark: "The Stopping and Range of Ions in Solids" (Pergamon Press, New York, 1985).
- 23) F. Forstman and V. Heine: *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1419 (1970).
- 24) I.H. Wilson, N.J. Zheng, U. Knipping and I. S.T. Tsong: *Phys. Rev.* **B38**, 8444 (1988).
- 25) I.H. Wilson, N.J. Zheng, U. Knipping and S. T. Tsong: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2039 (1988).
- 26) I.H. Wilson, N.J. Zheng, U. Knipping and I. S.T. Tsong: *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 2840 (1989).
- 27) N. Nakayuki, Y. Koga and Y. Miyazaki: *J. Microscopy* **152**, 245 (1988).
- 28) M. P. Seah and W. A. Dench: *Surf. Inter. Anal.* **1**, 2 (1979).