

高エネルギーイオン散乱法を用いた モノレイヤーアナリシス

木村 健二・万波 通彦

京都大学工学部 606-01 京都市左京区吉田本町

(1993年3月11日受理)

Monolayer Analysis Using High Energy Ion Scattering

Kenji KIMURA and Michi-hiko MANNAMI

Department of Engineering Science, Kyoto University
Yoshida-hon-machi, Sakyo-ku Kyoto 606-01

(Received March 11, 1993)

中高エネルギーのイオンを用いたラザフォード後方散乱分光法 (RBS) は表面領域の分析に広く利用されている。最近、高分解能のエネルギー分析器を用いて、表面の1原子層ごとの散乱を分離して観測した例が、相次いで報告された。この高分解能 RBS は、原子層ごとの組成分析や表面原子構造の解析をはじめ、表面研究に広く応用することができる。ここでは、まず高分解能 RBS によって、モノレイヤーアナリシスが可能になるための条件を検討した後、報告された例を紹介する。

1. はじめに

高速イオンを用いたラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford Backscattering Spectroscopy 略して RBS あるいは高エネルギーイオン散乱法: High Energy Ion Scattering 略して HEIS と呼ばれることもある) は、優れた組成分析法のひとつである。その特徴は、表面から数 μm 程度の深さまでの組成分析を、非破壊的に比較的短時間で定量的に行えることである¹⁾。最近では RBS に必要なイオン加速器が、多くの大学や研究所に設置され、いろいろな分野で広く利用されている。RBS の深さ分解能は、通常 10 nm 程度である。これは RBS で使用されている半導体検出器 (SSD) のエネルギー分解能 ($\sim 10 \text{ keV}$) により主に決定される。この深さ分解能を原子面間隔 ($\sim 0.2 \text{ nm}$) の程度にまで向上させることができれば、一層ごとの組成分析が非破壊的に行えるという、他の分析法では真似のできない表面分析が可能になる。また組成分析のみならず表面研究の有力な手法として利用することができる。

深さ分解能向上の一つの方法は、表面にすれすれの方

向に散乱したイオンを測定することである。この方法によって 1 nm 程度の深さ分解能を得ることができる²⁾。深さ分解能をさらにもう1けた向上させることができれば、一層ごとの分析が可能になる。そのためには、SSD のエネルギー分解能に比べて1けた以上良い分解能をもったエネルギー分析器を用いればよい。最近いくつかのグループで高分解能 RBS による一層ごとの分析を目指した研究が行われ、モノレイヤーアナリシスに成功した例が相次いで報告された^{3,4)}。ここではこれらの例を紹介するとともに、この新しい高分解能 RBS を用いた表面研究の可能性についても考察する。

2. RBS の原理

高速のイオンを固体の標的に照射するとイオンの一部は標的原子によってラザフォード散乱される。この散乱によってイオンはエネルギーの一部を失い、散乱後のイオンのエネルギーは $E = kE_0$ となる、ただし E_0 は入射イオンのエネルギー、 k は k 因子 (kinematical factor) と呼ばれ次式で与えられる¹⁾。

$$k = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1)$$

ここで、 M_1 , M_2 はイオンと固体原子の質量、 θ は散乱角である。この式から標的原子が重いほど散乱後のイオンのエネルギーは大きいことがわかる。この式を用いると、散乱イオンのエネルギーを測定することによりそのイオンが散乱された原子の質量を知ることができる。標的に数種類の原子が存在するときには、おのおのの原子によって散乱されたイオンの収率から試料の原子組成を定量的に求めることが可能である。

イオンは固体内を進むときに固体内の軌跡の長さに比例したエネルギーを失う。このことからイオンが表面からどれくらい深さで散乱したかを知ることができる。イオンが固体内で単位長さ進むときに失うエネルギーは阻止能と呼ばれ、文献 5) に種々のイオンと標的原子の組合せに対して与えられている。たとえば 1 MeV の He イオンに対するシリコンの阻止能は 0.33 keV/nm である。図 1 に示すように、エネルギー E_0 のイオンが固体表面に角度 α で入射し、深さ z で散乱して β で出射する場合観測されるイオンのエネルギーは

$$E = k(E_0 - Sz \cos^{-1} \alpha) - Sz \cos^{-1} \beta \quad (2)$$

となる。ここで、 S は阻止能である。簡単のため阻止能 S のイオンエネルギー依存は無視している。(2)式を用いて、測定した散乱イオンのエネルギーを深さに変換することができ、散乱イオンの収率からその深さにおける試料の原子組成を求めることができる。RBS の深さ分解能を、1 MeV の He イオンをシリコン表面に垂直に入射させて 180° に後方散乱したイオンを測定する場合を例に考えよう。表面から 1 nm の深さで散乱したイオンは表面の原子で散乱したイオンに比べてエネルギーが 0.58 keV だけ低くなる。(2)式から計算できる。RBS で散乱イオンのエネルギースペクトルの測定によく使用されている SSD のエネルギー分解能は、1 MeV の He イオンに対しては 10 keV 程度なので、この場合

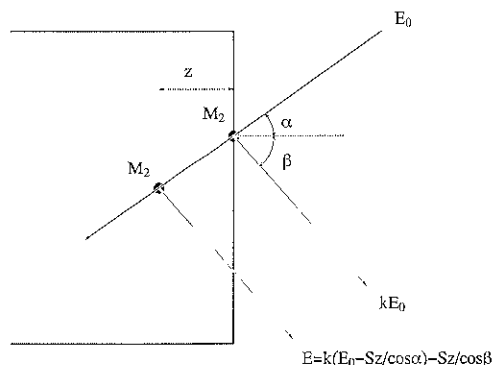


図 1 RBS による固体分析の説明図

には 17 nm 程度の深さ分解能で組成分析が可能である。

3. 高分解能 RBS によるモノレイヤーアナリシス

RBS の深さ分解能は、上述のように主に SSD のエネルギー分解能により決まり、通常は 10 nm 程度である。この深さ分解能は、イオンの入射方向や散乱イオンの観測方向を表面にすれすれにすることによって、向上させることができる。しかしながら、SSD を用いた RBS では最高の条件を選んでも深さ分解能は 1 nm 程度が限界とされている²⁾。これに対して、静電型または磁場型のエネルギー分析器では、エネルギー分解能をイオンエネルギーの 0.1% 程度にすることはそれほど困難ではない。これらのエネルギー分析器を用いた高分解能 RBS によるモノレイヤーアナリシスの可能性について考えてみよう。

例として 1 MeV の He イオンを用いて Au(111) を RBS で測定する場合を考えてみよう。この場合の阻止能 S は 0.76 keV/nm, (111) 面の面間隔 d は 0.236 nm である。第 1 原子層で散乱されたイオンと第 2 原子層で散乱されたイオンのエネルギーの差は

$$\Delta E = Sd(k \sin^{-1} \theta_i + \sin^{-1} \theta_e) \quad (3)$$

と表わされる。ここで θ_i , θ_e は図 2 に示したように、表面から測ったイオンの入射角と出射角である。たとえば、 $\theta_i = 90^\circ$, $\theta_e = 10^\circ$ では $\Delta E = 1.2$ keV となる。したがって、エネルギー分解能が 1 keV のエネルギー分析器を使えば、これらのイオンを分離することができ、モノレイヤーアナリシスが可能になるはずである。

上記の評価では、同じ原子層で散乱されたイオンのエネルギー損失はすべて同じであることを仮定していた。しかしながら固体内を通過するイオンのエネルギー損失は統計的な現象であり、同じ距離 t だけ進んだときでもエネルギー損失の量は一定ではなく、平均のエネルギー損失 St のまわりにある分布を形成する。この分布は t がある程度大きいときにはガウス分布となり、その半値幅 Γ は Lindhard と Scharff によれば

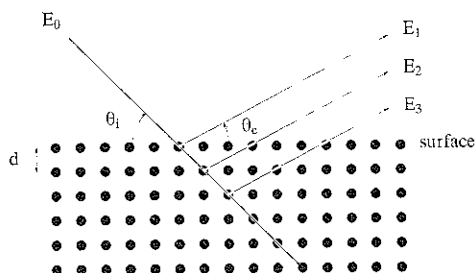


図 2 RBS によるモノレイヤーアナリシスの説明図

$$\Gamma = \begin{cases} \Gamma_B L(\chi) & \chi < 3 \\ \Gamma_B & \chi > 3 \end{cases} \quad (4)$$

と表わされる⁶⁾。ここで、 $\Gamma_B = (32\pi \ln(2)NZ_2Z_1^2e^4t)^{1/2}$ 、 $L(\chi) = (0.68\chi^{1/2} - 0.08\chi^{3/2})^{1/2}$ 、 $\chi = (v/v_B)/Z_2$ であり、 Z_1 、 Z_2 はイオンと固体原子の原子番号、 N は固体の原子密度、 v はイオンの速度、 v_B はボーア速度である。

第 n 番目の原子層で散乱されたイオンのエネルギー分布の幅、 Γ_n は (4) 式に固体内の通過距離 $t = (n-1)d(\sin^{-1}\theta_i + \sin^{-1}\theta_e)$ を代入して得られる。後で述べるように原子表面の外でもイオンはエネルギーを失うことを考慮すると $n-1$ ではなく $n-0.5$ を用いるほうがよい。先ほどの例 (1 MeV He → Au(111), $\theta_i = 90^\circ$, $\theta_e = 10^\circ$) では $\Gamma_n = 1.02(n-0.5)^{1/2}$ keV となる。この場合は $\Gamma_1 < \Delta E < \Gamma_2$ となるので、第 1 原子層は分離可能であるが第 2 層以降は分離が難しくなる。より深い層まで原子層ごとに分離して観測するには、 θ_i または θ_e を小さくすれば可能である。 $\theta_i = 90^\circ$, $\theta_e = 3^\circ$ では $\Delta E = 3.6$ keV, $\Gamma_n = 1.76(n-0.5)^{1/2}$ keV となり第 4 層まで分離することができる。 θ_e をさらに小さくすればより深くまで原子層ごとの分離が可能になる。

実際の表面は完全に平坦ではなく、ステップなどの欠陥が存在している。このために、同じ原子層から散乱されたイオンでも固体内の通過距離が異なりエネルギー分布の幅が広がる。これは、 θ_e が小さいほど大きな影響を与えるので理想的な表面でない限り θ_e を極端に小さくすることは得策ではない。さらに、理想的な表面であっても、 θ_e が面チャネリングの臨界角 ϕ_c より小さくなると、ブロッッキング効果により散乱イオンが観測できなくなる。面チャネリングの臨界角は

$$\phi_c = (2\pi NdZ_1Z_2 e^2 a_{TF}/E)^{1/2} \quad (5)$$

で表わされる⁷⁾。ここで a_{TF} はトーマス・フェルミ遮蔽距離である。上の例 (1 MeV He → Au(111)) では $\phi_c = 0.8^\circ$ であり、 θ_e は少なくともこの 2 倍程度大きい必要がある。

以上の考察から、RBS により表面から数原子層まではモノレイヤーアナリシスが可能であることがわかった。ただし、そのためには 0.1% 程度のエネルギー分解能を持ったエネルギー分析器と平坦な表面を持った試料が必要である。つぎの章ではモノレイヤーアナリシスの実際の例を見てみよう。

4. 高分解能 RBS によるモノレイヤーアナリシスの実際

高分解能のエネルギー分析器を用いた高分解能 RBS の試みは、25 年以上前から行われている⁸⁾。Bøgh らは 500 keV の He イオンに対してエネルギー分解能が

1 keV という扇形磁場型エネルギー分析器を用いて、深さ分解能 1 nm を達成した⁹⁾。しかしながら一層ごとの分析には至らなかった。彼らの分析器は、 θ_e を小さくすればモノレイヤーアナリシスが可能な分解能をもっていた。モノレイヤーアナリシスが成功しなかった理由のひとつは、放射線損傷にあると思われる。彼らの分析器はエネルギースペクトルを得るために、磁場の掃引を必要としたために、長時間の照射を必要とした。このために試料に放射線損傷を引き起こしていた可能性が高い。その後も各種のエネルギー分析器を用いて、高分解能 RBS の開発と応用研究が各地で行われている¹⁰⁻¹³⁾。しかしながらモノレイヤーアナリシスにはいずれも成功していなかった。

初めてのモノレイヤーアナリシスの成功は、オランダの FOM 研究所のグループによってもたらされた⁹⁾。彼らは、エネルギー分解能が 0.09% のトロイダル静電型エネルギー分析器を用いて、100 keV のプロトンで NiSi₂(111) 表面を観察した。図 3 に [001] 軸ブロッッキング条件で測定したエネルギースペクトルの例を示した。表面第 2 原子層の寄与が第 1 原子層のピークにショルダーの形で認められる。実線は、モンテカルロシミュ

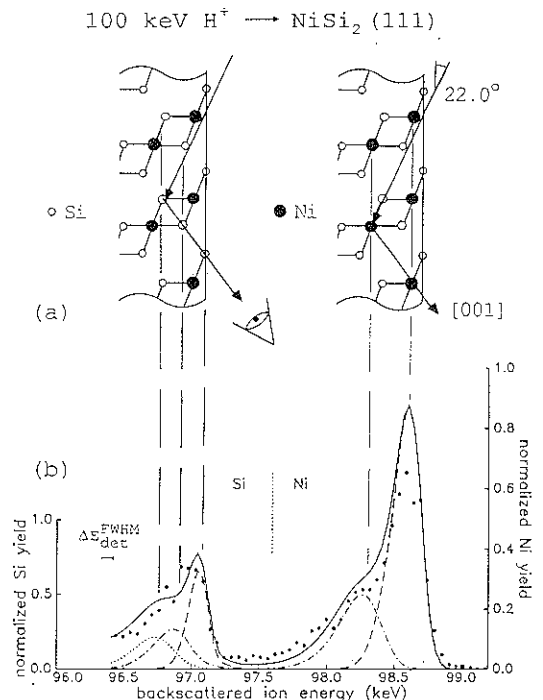


図 3 100 keV のプロトン散乱を用いて NiSi₂(111) 表面をモノレイヤーアナリシスした例 [001] ブロッッキング方向で観測している。第 1 原子層による散乱ピークに第 2 原子層の寄与がショルダーの形で見える⁹⁾

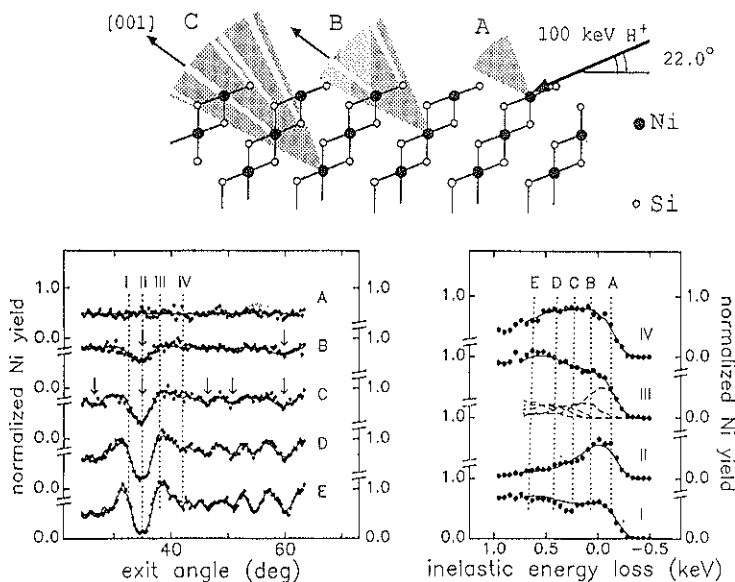


図 4 $\text{NiSi}_2(111)$ 表面をブロッキング測定した例
各原子層で散乱したイオンに対するシャドウイング効果から、表面の原子構造が決定できる³⁾

レーションの結果であり、破線は各原子層の寄与である。シミュレーションは実線結果をよく再現しており、測定が一層ごとの分解能をもっていることを示している。

彼らの分析器は、位置検出器を用いて散乱角分布が一度に測定できる、という特徴をもっている。この特徴を活かしたブロッキング測定の結果を図 4 に示す。この結果から $\text{NiSi}_2(111)$ 表面は図のように Si-Ni-Si の 3 重層で終わっていること、表面の Ni-Si の原子面間隔がバルクの値に比べて 0.019 nm 伸びていることが結論できる。

この実験では、図 3 のようにブロッキング方向で観測したときに各原子層の寄与を分離できた。しかしながら、RBS で通常測定するランダム方向のスペクトルでは各原子層の寄与を分離することはできなかった（たとえば、図 4 の I や IV のエネルギー・スペクトル）。これに対して、 θ_e を小さくすることにより、ランダム方向のスペクトルでも各原子層からの寄与を分離できることが、最近の研究で示された⁴⁾。図 5 は、 0.5 MeV の He イオンを $\text{SnTe}(100)$ に入射させたとき、 $\theta_e = 2.1^\circ$ で出射したイオンのエネルギー・スペクトルである。測定に使用したエネルギー分析器は、2 方向の集束性をもった斜入射型の 90° 扇形磁場エネルギー分析器（エネルギー・分解能 0.1% ）である。この分析器は、出口焦点面に置いた位置検出器を用いることにより、比較的短時間でエネルギー

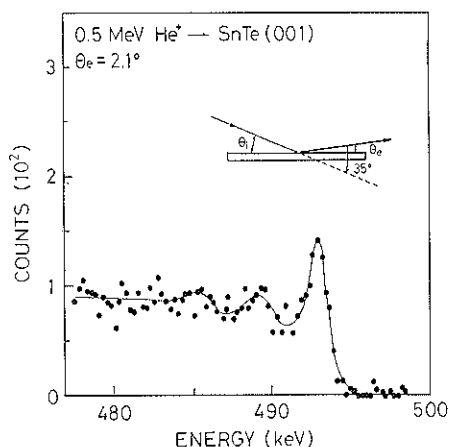


図 5 0.5 MeV の He イオン散乱を用いて $\text{SnTe}(100)$ 表面を観測した例
エネルギー・スペクトルは、等間隔に並んだいくつかのピークから成っている⁴⁾

スペクトルを得ることができる。図 5 のエネルギー・スペクトルには、ほぼ等間隔に並んだいくつかのピークが見える。種々の出射角に対してこのピークの間隔を測定した結果を図 6 に示した。図中の実線は (3) 式を用いた ΔE の計算結果である。実験結果はこの実線とよく一致している。このことは、図 5 のピークが表面の各原子層からの散乱イオンに対応していることを示している。この例では、散乱角が 35° の前方散乱イオンを観測してい

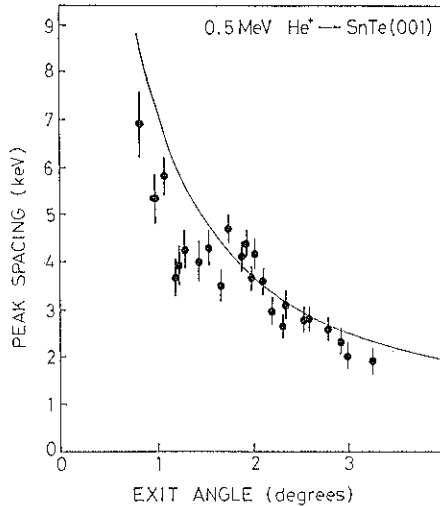


図 6 図 5 のピーク間隔を出射角, θ_e , を変えて測定した結果。実線は (3) 式の計算結果
実験との一致はよく, 図 5 に見られるピークが, 表面各原子層による散乱に対応していることを示している⁴⁾

る。Sn と Te は質量数が近いので, このような小さな散乱角では k 因子がほとんど等しい (k 因子の差は 8×10^{-4})。このために同じ原子面上の Sn と Te は, エネルギースペクトル上では一つのピークを形成している。

静電型あるいは磁場型のエネルギー分析器を用いた高分解能 RBS では, SSD を用いる通常の RBS とは異なり, 特定の荷電状態の散乱イオンのエネルギースペクトルを測定する。このため, ISS における中性化の問題と同様に, 散乱イオンの荷電分布についても注意を払う必要がある。エネルギーが MeV 程度の He イオンの場合, 固体内の荷電変換過程の平均自由行程は 1 nm 程度である。それゆえ, 表面各層で散乱されたイオンの荷電分布が異なる可能性がある。そのときには, 特定の荷電状態の散乱イオンだけを観測したのでは組成分析に誤差を生じることになる。図 7 に, 表面各層で散乱された He イオンの荷電分布の測定結果を示した⁴⁾。縦軸は, He^+ と He^{2+} の収率の比である。荷電分布は, どの原子層で散乱したかにはよらず一定であることがわかる。これは, 1 度のラザフォード散乱でイオンの荷電分布は, 固体内の平衡荷電分布に近くなっていることを示唆している。高速の重イオンの場合, ガスターゲットとの 1 度の大角散乱によって, イオンの荷電分布は平衡分布に非常に近くなることが知られており¹⁴⁾, 固体においても同様のことが起こっていると考えられる。このことは, 組成分析などには, 散乱イオンのうちで特定の荷電状態のイオンだけを観測すれば十分であることを意味している。

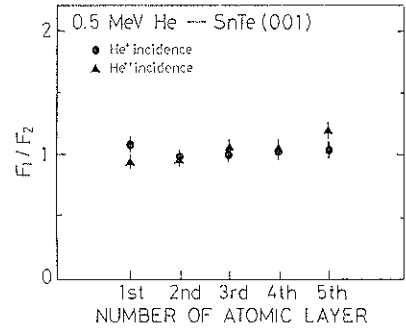


図 7 0.5 MeV の He イオンを SnTe(100) 表面に入射させたとき, 各原子層で散乱されたイオンの荷電分布
縦軸は He^+ と He^{2+} の収率の比である。荷電分布は入射イオンの荷電状態にも, どの原子層で散乱されたかにも依存していない⁴⁾

図 5 で, 表面原子層で散乱されたイオンのエネルギーは, (2) 式で深さ $z=0$ として計算した値よりも 2 keV ほど小さい。この値はピーク間隔のほぼ半分であり, 原子表面の外側においても, イオンは表面電子との非弾性散乱によってエネルギーを失うことを示している¹⁵⁾。非弾性散乱によるエネルギー損失の量は, イオンの軌道に沿っての電子密度によって変化する¹⁶⁾。そこで, 結晶の方位をいろいろ変化させて, 表面原子で散乱されたイオンのエネルギー損失を測定すれば, 表面の電子分布の様子を評価できる可能性がある。

高分解能 RBS が, 表面の 1 層ごとの組成分析や表面の原子構造の研究に有効であることは, $\text{NiSi}_2(111)$ 表面の解析例をもとに説明した。このような表面の静的な構造だけでなく, 表面原子の熱振動の研究に関しても, 高分解能 RBS は有力な手段となりうる。図 8 に, 0.3

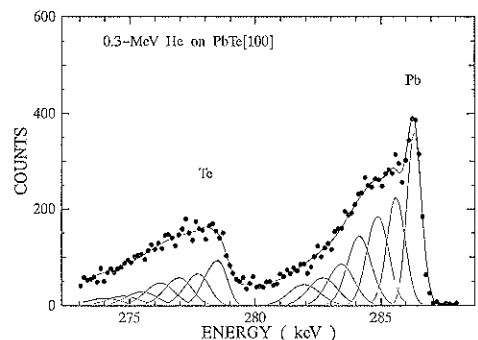


図 8 0.3 MeV の He イオンを, $\text{PbTe}(100)$ 表面に [100] 軸チャネリングの条件で入射させたときの 100° 散乱イオンのエネルギースペクトル
表面ピークが各原子層ごとに分離できる

MeV の He イオンを PbTe(100) 表面に, [100] 軸チャネリングの条件で入射させたとき, 100° 散乱した He^+ のエネルギースペクトルを示した。表面の Pb および Te 原子で散乱されたイオンが, いわゆる表面ピークを形成している。原子が格子位置に静止しているときには, シャドーイング効果のため, 表面ピークは表面第1層で散乱されたイオンだけになる。ところが, 図8では第2層以下の寄与がはっきりと見えている。これは原子の熱振動のためにシャドーイングが不完全になるためである。この第2層以下の寄与から, 表面付近の原子の熱振動の様子を知ることができる。従来の表面ピーク強度の解析と異なり, 各層ごとの寄与を分離できるため, 表面近傍における熱振動振幅の増大が, 深さとともにどう変化しているかなどの詳細な情報が得られるものと期待される。

5. おわりに

高エネルギーイオン散乱分光法を用いたモノレイヤーアナリシスの可能性を検討し, 実際に行われた例を紹介した。この方法により, 表面の原子層ごとの組成分析や表面の原子構造の解析が可能であることを示した。また, この方法が表面電子分布の測定や表面原子の熱振動の研究にも有効に利用できる可能性を指摘した。現在のところ, この方法の最大の欠点は使用されているエネルギー分析器の暗さにある。散乱イオンに対する分析器の受け角は 1 msr 以下である。このために, 測定には大量のイオン照射が必要となり照射損傷を引き起こすおそれがある。高分解能 RBS の発展のためには, 受け角の大きな明るい分析器の開発が必要である。

文 献

- 1) たとえば L.C. Feldman and J.W. Mayer: "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis" (North-Holland, Amsterdam, 1986) Ch. 3.
- 2) J.S. Williams: "Ion Beam Surface Layer Analysis" (ed. by O. Meyer, G. Linker and F. Kappeler, Plenum Press, New York, 1976) p. 223.
- 3) J. Vrijmoeth, P. M. Zagwijn, J. W. M. Frenken and J. F. van der Veen: Phys. Rev. Lett. **67**, 1134 (1991).
- 4) K. Kimura, H. Ohtsuka and M. Mannami: Phys. Rev. Lett. **68**, 3797 (1992).
- 5) H. H. Andersen and J. F. Ziegler: "The Stopping and Ranges of Ions in Matter" (Pergamon, New York, 1977).
- 6) J. Lindhard and M. Scharff: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **28** (1954) No. 8.
- 7) たとえば D. S. Gemmell: Rev. Mod. Phys. **46**, 129 (1974).
- 8) E. Bøgh: Phys. Rev. Lett. **19**, 61 (1967).
- 9) E. Bøgh: "Channeling" (ed. by D. V. Morgan, John Wiley & Sons, London, 1973) Ch. XV.
- 10) J. K. Hirvonen and G. K. Hubler: "Ion Beam Surface Layer Analysis" (ed. by O. Meyer, G. Linker and F. Kappeler, Plenum Press, New York, 1976) p. 457.
- 11) A. Fenerstein, H. Grahmann, S. Kalbitzer and H. Oetzmann: "Ion Beam Surface Layer Analysis" (ed. by O. Meyer, G. Linker and F. Kappeler, Plenum Press, New York, 1976) p. 471.
- 12) D. O. Boerma, F. Labohm and J. A. Reinders: Nucl. Instr. and Meth. **B 50**, 291 (1990).
- 13) Th. Enders, M. Rilli and H. D. Carstanjen: Nucl. Instr. and Meth. **B 64**, 817 (1992).
- 14) M. Meron and B. Rosner: Phys. Rev. A **30**, 132 (1984).
- 15) K. Kimura, M. Hasegawa and M. Mannami: Phys. Rev. B **36**, 7 (1987).
- 16) Y. Fujii, K. Kishine, K. Narumi, K. Kimura and M. Mannami: Phys. Rev. A **47**, 2047 (1993).

1) たとえば L.C. Feldman and J.W. Mayer: "Fundamentals of Surface and Thin Film A-