低速陽電子を用いた金属人工格子の研究

金 沢 育 三*

1. は じ め に

低速陽電子ビームは、当初原子・分子による散乱や電子・陽電子の束縛状態であるポジトロニウムに関する実験によるQED(量子電磁気学)理論検証などの目的のため開発がすすめられた。その後、表面物理の分野への応用とともに、従来白色陽電子線源を利用していた電子の運動量分布に関する研究あるいは1970年代より発展していた格子欠陥の研究と結びつき、この分野への応用が急速に広がっている。

エネルギー可変低速陽電子ビームは、試料への陽電子入射エネルギーを変えることにより、深さに依存した結晶の乱れあるいは電子状態の情報を得ることができる。特に、薄膜・人工格子中の電子顕微鏡で観察できる寸法以下の空孔型格子欠陥を非破壊的に評価できる唯一の分析法となっている。

本稿では、金属薄膜・金属人工格子研究への低速陽電子ビームの応用とその解析法について紹介する。まず第2節では従来比較的利用されていたMakhov関数を基にした解析法とその問題点について紹介する。第3節では、最近研究がすすんでいるスケーリング則による多層膜の新しい解析法について紹介する。第4節では、金属人工格子Ni-Hfについての応用例を紹介する。

2. 薄膜・多層膜中の陽電子ストップピング・プロファイル

陽電子の入射エネルギーごとの消滅ガンマ線のエネルギー

・スペクトルを解析する場合、入射エネルギー E の陽電子の多層膜中のストップピング・プロファイルを評価する必要がある。比較的多く採用されたストップピング・プロファイル $P(E, z)$ は Makhov 関数である。

$$P_i(E, z) = -\frac{d}{dz} \exp \left[-\left(\frac{z - \delta_i}{z_{0i}} \right)^m \right] \quad (1)$$

ここで E は陽電子の入射エネルギー、 z は表面からの深さ(m)、 m はパラメーターで通常 $m=2$ とされている。

また、

$$z_{0i}(E) = \langle z_i(E) \rangle / \Gamma(1+1/m) \quad (2)$$

で $\langle z_i(E) \rangle$ は i 層物質に対する入射エネルギー E (keV)[†] の陽電子の平均浸入深さを表す。 Γ はガンマ関数。さらに平均浸入深さは、次のように仮定される場合が多い。

$$\langle z_i(E) \rangle = (A/\rho_i) \cdot E^n \quad (3)$$

ρ_i は i 層の密度(kg/m³)、 A と n は物質にあまり依らないパラメーターであり、 $A = (3.5 \sim 4.0) \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{keV}^{-n}$ 、 $n = 1.6^{(1)}$ とされてきた。

また、 δ_i は

$$\left[1 - \int_0^z P(E, z') dz' \right]$$

が各層の境界で連続になるように決定されるパラメータである。しかし、Colemanら⁽²⁾による実験などを契機として、 A 、 n は物質に強く依存していることがわかってきた。最近Ghosh⁽³⁾は、モンテカルロ・シミュレーションによる計算機実験と比較することにより、図1に示すように A と n の物質の原子番号依存性を与えた。

また、陽電子の平均浸入深さとして

* 東京学芸大学助教授；自然科学系(〒184 小金井市貫井北町4-1-1)

Study of Metal Multilayers by Slow Positron Beam; Ikuzo Kanazawa (Natural Science, Tokyo Gakugei University, Koganei)

Keywords: slow positron, metal multilayers, stopping profile, defects, solid-state amorphization

† 1 eV $\approx 1.6 \times 10^{-19}$ J
1995年9月19日受理

図1 陽電子の平均浸入深さ評価のため必要とされるパラメーター A, n の原子番号依存性. (◇), (□), (■) は, それぞれ Ritley ら⁽⁴⁾, Jensen ら⁽⁵⁾, Jensen and Walker⁽⁶⁾ によるモンテカルロ・シミュレーションによる結果を示す⁽³⁾.

$$\langle z_i(E) \rangle = \frac{A_i}{\rho_i} \cdot E^{\alpha_i + \beta_i \ln E} \quad (4)$$

の Katz-Penfold 表現⁽⁷⁾を利用する場合もある. パラメーター A_i, α_i, β_i に対しては, モンテカルロ・シミュレーションによる結果との比較によって求めた原子番号依存性が報告されている⁽⁸⁾.

次節で詳述するように, 電子濃度あるいは原子密度が大きく異なる物質による多層膜の場合, 式(1)の Makhov 関数では陽電子ストッピング・プロファイルの評価するのが困難になる. この場合, 一般化された Makhov 関数

$$P_i(E, z) = -B_i \frac{d}{dz} \exp \left[- \left(\frac{z - \delta_i}{z_{0i}} \right)^{m_i} \right] \quad (5)$$

を利用して解析をすすめることができる. しかし, 式(1)に比較してさらに i 層毎にパラメーター B_i, m_i が加わるため次節で述べるスケーリング則による解析法に比較して信頼できる解析を実行するのは難しい.

以上のように評価された入射エネルギー E の陽電子ストッピング・プロファイル $P(E, z)$ を基に, 原理的には以下の式(6)の一次元拡散方程式により, 再分布した陽電子分布 $n(z)$ を用いて入射エネルギーごとの消滅パラメーターなどの値を求める⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.

$$D(z)n''(z) + n'(z)[D'(z) - v_d(z)] - n(z)[v_d'(z) + \lambda_{\text{eff}}(z)] + P(E, z) = 0 \quad (6)$$

ここで, $D(z)$ は陽電子の拡散定数, $v_d(z)$ は電場に依存するドリフト速度で非金属の場合重要になる. また, 陽電子消滅項 $\lambda_{\text{eff}}(z) = \lambda_f(z) + k(z) \cdot C(z)$ プライム(')は z に関する微分を示す.

λ_f はバルクでの陽電子消滅率, $C(z)$ は欠陥濃度, $k(z)$ はその欠陥単位濃度当たりのトラッピング率である.

実際には, 後で述べる研究例でもわかるように式(6)の方程式を一般的に解くことは難しく, より単純化した系での

み定量的議論が可能となる.

3. 陽電子ストッピング・プロファイルのスケーリング則

Ghosh ら⁽¹¹⁾は単層および多層膜における陽電子ストッピング・プロファイルのスケーリング則を見いだしている. まず, 簡単のため単層の場合を考えてみよう. 陽電子入射エネルギー E の平均浸入深さ $\langle z(E) \rangle$ とそのストッピング・プロファイル $P(E, z)$ の積は次のような同一の関数で表現できることが示された.

すなわち

$$\langle z(E) \rangle \cdot P(E, z) = N_{\text{lm}} \cdot (u/C_{\text{lm}})^l \cdot \exp[-(u/C_{\text{lm}})^m] \quad (7)$$

ただし $u \equiv z/\langle z(E) \rangle$ であり, 深さ z を平均浸入深さで規格化したスケーリングパラメーターである. また, l, m と C_{lm} は物質に依存するパラメーター. N_{lm} は $P(E, z)$ の z に対する全積分値が1になるような規格化定数を表す. これらのパラメーターに対しては, モンテカルロ・シミュレーションの結果と比較することにより, 試料の原子番号依存性が求められている⁽¹²⁾.

陽電子ストッピング・プロファイルのスケーリング則の多層膜系への拡張は比較的容易である. i 番目の層における u を次のように定義する. すなわち,

$$u = \frac{(z - d_{i-1})}{\langle z(E) \rangle_i} + \sum_{j=1}^{i-1} \frac{(d_j - d_{j-1})}{\langle z(E) \rangle_j} \quad (8)$$

ここで d_i は表面から i 層までの深さを表す.

この再定義した u を用いると, i 層でのスケーリング関数 $\tilde{P}(E, z)$ は式(7)と同じ表現となる.

$$\tilde{P}(E, z) \equiv \langle z(E) \rangle_i P(E, z) = N_{\text{lm}} (u/C_{\text{lm}})^l \exp[-(u/C_{\text{lm}})^m] \quad (9)$$

各層の電子密度あるいは原子密度の差が大きい場合, それぞれの物質中の電子あるいは原子核と陽電子との散乱が各層によって大きく異なるため, 境界におけるそれぞれの層に対する陽電子の後方散乱率の差が大きい. このために陽電子のストッピング・プロファイルが大きく影響を受ける. 2 種の材料の境界における陽電子の散乱率は,

$$\Delta B_{i,i+1}(E) = \eta_{i+1}^+(E) - \eta_i^+(E) \quad (10)$$

と表すことができる⁽¹³⁾.

ただし, $\eta_i^+(E) = b_1 - b_2 \cdot e^{-b_3 \cdot E}$ はエネルギー E の陽電子が真空中から i 層の物質に入射する場合の後方散乱率を表している. ここで, b_1, b_2, b_3 は物質に依存するパラメーターで原子番号の関数として表される⁽¹²⁾.

多層膜における境界での陽電子の散乱効果を考慮した陽電子ストッピング・プロファイルのスケーリング関数は次のように表すことができる.

$$\tilde{\tilde{P}}(E, z) = \frac{\langle z(E) \rangle_i N_p(E) P(E, z)}{(1 + A_{i,i-1}(E, z) + A_{i,i+1}(E, z))} = N_{\text{lm}} (u/C_{\text{lm}})^l \times \exp[-(u/C_{\text{lm}})^m] \quad (11)$$

図2 (a) 多層膜 Al(113 nm)/Pt(113 nm)/Si のモンテカルロ・シミュレーションにより得られた陽電子 stopping・プロファイルのスケール深さパラメーター u で表したスケール関数 $\tilde{P}(E, z)$.
(b) (a) の結果を各陽電子入射エネルギーごとに深さ z で表現しなおした陽電子 stopping・プロファイル. 図中の点線と実線はそれぞれ層間の境界における散乱効果を無視した陽電子 stopping・プロファイルの計算値と散乱効果を考慮した計算値を示す⁽⁸⁾.

ここで

$$N_p(E) \equiv [1 + A_{i,i-1}(E, z) + A_{i,i+1}(E, z)] / \int_0^\infty dz P(E, z)$$

また

$$A_{i,i-1}(E, z) = (\eta_{i-1}^+ - \eta_i^+) \exp[-(z - d_{i-1}) / \langle z(E) \rangle_i]$$

$$A_{i,i+1}(E, z) = (\eta_{i+1}^+ - \eta_i^+) \exp[-(d_i - z) / \langle z(E) \rangle_i]$$

を示す.

図2(a)は多層膜 Al(113 nm)/Pt(113 nm)/Si(サブストレート)における系のモンテカルロ・シミュレーションにより求めた陽電子 stopping・プロファイル $\tilde{P}(E, z)$ を深さ z を平均浸入深さで規格化したスケール・パラメーター u で表した図で、いずれの入射エネルギーでも近似的に同一の関数で表現されることがわかる. 図2(b)は(a)のモンテカルロ・シミュレーションによる結果を各陽電子入射エネルギーごとに深さ z で表現しなおした図である⁽⁸⁾. 図中の点線と実線はそれぞれ層間の境界における散乱効果を無視した式(9)による計算値と散乱効果を考慮した式(11)による計算値を示す. 図より境界における散乱効果により陽電子 stopping・プロファイルは大きく影響を受けていることがわかる.

4. 金属人工格子 Ni-Hf への応用と固相反応非晶質化機構⁽¹⁴⁾

新しい非晶質作成法として人工格子の固相反応による非晶質化がある. この人工格子による非晶質化は実用上重要と期待されているメカニカル・アロイング法⁽¹⁵⁾による非晶質化の基礎過程⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾と同様と考えられる. しかし, そのミクロ的機構については不明な点が多い. ここでは, 前述した陽電子ビームによる多層膜に対する分析法を適用することにより, 固相反応による非晶質化機構について興味深い知見を紹介する. Ni-Hf 多層膜の解析のためにガラス基板上的種々の厚さの Hf, Ni 単層膜の実験も行った. 例として, 図3に高周波マグネトロン・スパッタリング法により作成したパイレックスガラス上の厚さ 50 nm の Hf 単層膜の S パラメーター(陽電子が対消滅する際に発生する 511 keV の γ 線の全面積に対する中心領域の面積比)の陽電子入射エネルギー依存性を示す. 図中の点線は層間の境界での入射陽電子の散乱効果を無視した式(9)による計算値である. 実線は境界での入射陽電子の散乱効果を考慮した式(11)による計算値である. この系の場合には, いずれも実験結果との一致は比較的良好. この試料に対する入射エネルギー 5 keV の陽電子 stopping・プロファイルの計算値を図4に示す. 実線および点線は, それぞれ入射陽電子の境界での散乱効果の考慮の有無に対応している. これらの stopping・プロファイルはスケール深さパラメーター u により表された式(11)および式(9)のスケール関数を z により表現しなおすことにより得られる. Hf からパイレックスへと向かうと密度の大きな物質から小さな物質へ向かうことになり, 陽電子の後方散乱が減少する. このような境界での陽電子の散乱のため, Hf 層内の陽電子の分布が減少していることがわかる.

図3 パイレックス・ガラス上の厚さ 50 nm の Hf 単層膜の S パラメーターの陽電子入射エネルギー依存性. 実線および点線は, それぞれ入射陽電子の境界での散乱効果を考慮した場合と無視した場合の計算値.

さて低速陽電子ビームによる Ni-Hf 多層膜の結果の例を示そう。図5は石英ガラス上にバイレイヤー厚さ(周期) $\lambda \sim 200$ nm [Hf 100 nm/Ni 100 nm] を5層積層し、表面第一層が Hf である多層膜の S パラメーターの陽電子入射エネルギー依存性を示す。S パラメーターは 0~3 keV まで増加する。3~7 keV まで減少し、7~16 keV の領域で一定値を示す。

図4 バイレックス・ガラス上の厚さ 50 nm の Hf 単層膜の陽電子入射エネルギー 5 keV の場合の陽電子 stopping・プロファイルの計算値。実線および点線はそれぞれ入射陽電子の境界での散乱効果の考慮の有無に対応している。

図5 石英ガラス上にバイレイヤー厚さ $\lambda \sim 200$ nm [Hf 100 nm/Ni 100 nm] を5層で表面第一層が Hf の場合の S パラメーターの陽電子入射エネルギー依存性。実線および点線は、それぞれ入射陽電子の境界での散乱効果を考慮した場合と無視した場合の計算値。

3~4 keV の S パラメーターの値 0.568 (3~4 keV の場合はほとんどの陽電子は Hf 層内にある) は、良く焼鈍されたほとんど欠陥の無い Hf のそれよりも非常に大きい。このことは、この多層膜中の Hf 層では多量の空孔型欠陥が存在し、高い確率で陽電子を捕獲してしまうため、陽電子の拡散距離が短くなると考えられる。図中の点線と実線はそれぞれ式(9)および式(11)を利用して計算した S パラメーターである。

ただし、Hf 層の S パラメーター値 0.568 および Ni の S パラメーター値 0.504 は各単層膜の実験値をもとにした。また Ni 層中の陽電子の拡散距離 L は 100 nm の Ni 単層膜の実験より ~ 10 nm を採用した。図より境界における入射陽電子の散乱効果を無視した場合、高エネルギー領域で実験との一致が良くないことがわかる。

図6は石英ガラス上に図5の場合と同様の多層膜であるが、表面第一層が Ni の場合の S パラメーターの陽電子入射エネルギー依存性を示す。S パラメーターは 0~3 keV にかけて少しずつ減少し、3~10 keV まで逆に増加する。低エネルギー側の S パラメーターの増加は陽電子の一部が表面まで拡散し、ポジトロニウムを形成するためと考えられる。図中の点線と実線はそれぞれ式(9)および式(11)を利用して計算した S パラメーターである。計算に用いたパラメーターは図5の場合と同じである。やはり境界における入射陽

図6 石英ガラス上にバイレイヤー厚さ $\lambda \sim 200$ nm [Ni 100 nm/Hf 100 nm] を5層で表面第一層が Ni の場合の S パラメーターの陽電子入射エネルギー依存性。実線および点線は、それぞれ入射陽電子の境界での散乱効果を考慮した場合と無視した場合の計算値。

図7 石英ガラス上にバイレイヤー厚さ $\lambda \sim 100$ nm [Hf 50 nm/Ni 50 nm]を10層で表面第一層がHfの場合のSパラメーターの陽電子入射エネルギー依存性とアニーリングによる変化。

電子の散乱効果を無視した場合、高エネルギー領域で実験値との一致は良くない。

さてHf-Ni多層膜のアニーリングによる固相反応非晶質化によりSパラメーターはどのように変化するであろうか。図7は $\lambda \sim 100$ nmのHf-Ni多層膜のSパラメーターの焼鈍による変化を示す。ただし、焼鈍温度はX線により得られた非晶質化温度を選んだ。非常に興味深いのは、非晶質化によりHf層(陽電子エネルギーが2 keV近傍)のSパラメーターが大きく減少することである。このことは、Hf層内に多量に含まれていた空孔型欠陥がHf-Ni層の非晶質化にともない消滅していることを意味している。これはHf層内の多量の空孔型欠陥がNi原子の拡散を誘起し、空孔型欠陥の消滅を引き起こしているものと考えられる。従来、固相反応による非晶質化は次のような条件のもとに起こり得ると定性的に予想されている。すなわち、各層の自由エネルギーの層全体の平均に比較して融合層のエネルギーが十分低く、かつ一方の原子の拡散が他方に比べて非常に大きいことなどである。しかし、なぜHf/M多層膜、Zr/M多層膜(Mは非晶質化を起こすいくつかの金属系)で非晶質化が顕著に起こるのか十分に理解されてはいなかった。(ZrとHfは物理・化学的に類似の性質を持つことが知られている。)

以上の結果はこの系の非晶質化について重要な知見を与えている。すなわち、作成時においてHf層は局所的にhcp構造から大きくゆらいでいることが振動角相関法により確認されており⁽¹⁸⁾、また、多量の空孔型欠陥を含んでいる。このことは、多層膜中のHf層はエネルギー的に相当高い相になっていることを意味する。また、Hf層内の多量の空孔型欠

陥はM金属の原子拡散を強く誘起する。以上の特徴は、まさに、前述した非晶質化の重要な要素に対応している。

5. おわりに

以上、低速陽電子ビームによる金属人工格子への応用と解析法について紹介した。今後、制御した多層膜の実験の蓄積と低速陽電子ビームを用いた陽電子寿命法および角相関法などの分析法の発展により、強力な材料評価法になるものと期待される。低速陽電子ビームの最近の技術上の発展と応用の詳細については、他の解説⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾なども参照されたい。

文 献

- (1) A. P. Mills, Jr. and R. J. Wilson: Phys. Rev., **A26**(1982), 490.
- (2) P. G. Coleman, J. A. Baker and N. B. Chilton: Mater. Sci. Forum, **105-110**(1992), 213.
- (3) V. J. Ghosh: Appl. Surf. Sci., **85**(1995), 187.
- (4) K. A. Ritley, M. Mckeown and K. G. Lynn: in *Positron Beams for Solids and Surfaces*, Eds. P. J. Schultz, G. Massoumi and P. J. Simpson AIP, New York, (1990), p. 3.
- (5) K. O. Jensen, A. B. Walker and N. Bouarissa: in "Positron Beams for Solids and Surfaces", Eds. P. J. Schultz, G. Massoumi and P. J. Simpson AIP, New York, (1990), p. 17.
- (6) K. O. Jensen and A. B. Walker: Surf. Sci., **292**(1993), 83.
- (7) L. Katz and A. S. Penfold: Rev. Mod. Phys., **24**(1952), 28.
- (8) G. C. Aers: J. Appl. Phys., **76**(1994), 1622.
- (9) A. van Veen, H. Schut, J. de Vries, R. A. Hakvoort and M. R. Ijpm: in *Positron Beams for Solids and Surfaces*, Eds. P. J. Schultz, G. Massoumi and P. J. Simpson AIP, New York, (1990), p. 171.
- (10) G. C. Aers: in *Positron Beams for Solids and Surfaces*, Eds. P. J. Schultz, G. Massoumi and P. J. Simpson AIP, New York, (1990), p. 162.
- (11) V. J. Ghosh, D. O. Welch and K. G. Lynn: in *Proc. 5th Inter. Workshop on Slow-Positron Beams for Solids and Surfaces*, Ed. E. H. Ottewitte AIP, New York, (1992), p. 937.
- (12) G. C. Aers, P. A. Marshall, T. C. Leung and R. D. Goldberg: Appl. Surf. Sci., **85**(1995), 196.
- (13) G. C. Aers: Appl. Phys. Lett., **64**(1994), 661.
- (14) N. Oshima, T. Nakajyo, I. Kanazawa, T. Iwashita, Y. Ito, We-Hyo Soe and R. Yamamoto: Appl. Surf. Sci., **85**(1995), 329.
- (15) C. C. Koch, O. B. Calvin, C. G. McCamey and J. O. Scarbrogh: Appl. Phys. Lett., **43**(1983), 1017.
- (16) W. C. Johnson: Mater. Sci. Eng., **98**(1988), 1.
- (17) I. Kanazawa, T. Oguchi, T. Ohata, K. Tokumitsu, Y. Sakurai, S. Nanao and I. Iwashita: Phys. Rev. B, **47**(1993), 7732.
- (18) I. Kanazawa: Phys. Rev. B, **50**(1994), 9635.
- (19) 「陽電子計測の科学」氏平祐輔編, 日本アイソトープ協会, (1993).
- (20) 岡田漱平, 金沢育三: 応用物理, **59**(1990), 917.
- (21) 金沢育三, 末岡 修: 固体物理, **30**(1995), 702.