

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 3日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510108

研究課題名（和文） 低速多価冷イオンの電子的励起過程による表面変形機構の解明

研究課題名（英文） The electron-phonon interaction resulting surface modification triggered by the low-energy highly-charged-ion

研究代表者

中川 幸子 (NAKAGAWA T., SACHIKO)

岡山理科大学・理学部・教授

研究者番号：10098585

研究成果の概要（和文）：低速高電離イオン（HCI）は固体表面に電子励起による高原状・層状的膨らみ（ヒロック）を作る。我々はその形成機構を、『電子励起過程に続く局在フォノンの協力現象的な緩和』と予測した。その物質依存性の解明に、原子の集積状態により電子状態が大きく変わる炭素系固体に注目し、ヒロック形成のもっとも重要な機動力が、フェムト秒で働く光学フォノンとピコ秒で働く音響フォノンに因るとする「2フォノンモデル」を確立した。

研究成果の概要（英文）：The low-energy highly charged ion (HCI) produces hillocks on a solid surface, which are mesa-like protrusions as the result of electronic excitation due to HCI. Our aim has been to make it clear how generally the electron-phonon interaction can explain the formation mechanism, for a wide range of target materials. The first step of synergetic reaction of target atoms may be to form the fast phonon, which is already known in semimetal and semiconductor. This is the optical phonon where intraplane motion of atoms is characteristic. The second step is the acoustic phonon caused by the entering HCI. These two types of successive phonons may produce the hillocks by a low-energy HCI, at least in the case of a semimetal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：HCI（多価イオン）、計算機シミュレーション、電子・フォノン相互作用、コヒーレントフォノン、表面改質、近接場効果

1. 研究開始当初の背景

低速高電離イオン(HCI)が固体表面に作る照射痕(ヒロック)は、絶縁体、半金属、

導体で、その形状や大きさに於いて明確な差が有る。

HCI照射は高電場の接近を意味し、固体内

電子の励起はHCIが固体へ入射する前から始まる。真空中にあるHCIが固体中の電子を励起し自身の高励起状態に捕獲してつくる高電離状態の中空原子や、その脱励起の理解は、COBMモデルとして既に確立されていた。

COBM自体はHCIへの電子移行に関しては半金属や絶縁体にも準用できる。しかし電子励起後の固体側の応答は、金属と絶縁体ではモデルも全く異なる。半金属についてはいずれのモデルが適切かも自明ではなかった。従って並立する2つの経験的モデルに代わって、『電子励起が電子格子相互作用を駆動した結果としての原子移動』という課題に対する、合理的かつ統合的な理論モデルの解明は積年の課題であった。

2. 研究の目的

研究目的は、『高励起の電子系と局在フォノンの相互作用』を調べる事である。固体応答の物質依存性を調べるためには、絶縁体でも金属でもない半金属を対象とするのが好適であるため、『結晶構成の幾何構造によって半金属(結晶性グラファイト=HOPG)から絶縁体(ダイヤモンド)まで多様な電子的特性を持つ』炭素系固体に注目した。実際にも、HOPGの実験結果は豊富である。

この研究は、次の3段階で進めた。

- (1) トリガーとしての電子励起
- (2) ビーム照射への固体応答
- (3) フォノンモデルの構築

3. 研究の方法

(1) 電子励起

固体中の電子励起の評価には、固体中の電子ガスの密度分布に応じた励起(r 依存)と考えるか、バンド中の電子励起(k 依存)と考えるか、個々の原子の軌道電子の励起(ψ 依存)と考えるかの3つがある。

HCIによるバンドからの励起は、既にダイヤモンドについて検証した(DOI:10.1016/0168-583X(95)00155-7)。個々の軌道電子の励起については、別に進行中の新学術研究(No. 2103)で検討している。密度汎関数法に基づく評価法([http://dx.doi.org/10.1016/S0080-87848784\(08\)62675-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0080-87848784(08)62675-7))は、チャンネルングの際の衝突係数依存性の評価には、その有用性が顕著であった(DOI:10.1016/0168-583X(95)01546-9)。今期は密度汎関数法の評価法をさらに深化させる。

(2) 固体応答

イオン注入は不純物を結晶中の特定のサイトに置くことを目的とする。しかし照射によって、結晶中の長距離秩序は一旦失われる。数ピコ秒以内で終結する、この「秩序→無秩序」構造転移は、原子的シミュレーションにより確認できる。その進み方が協力現象的であり、さらにポストアニーリングによる回復傾向にも、同様の傾向が見られた。これは固体原子が個別でなくフォノンとして応答する可能性を示唆し、層状の変形であるヒロックに対して、フォノン寄与の可能性を検討する必然性が有る。

(3) フォノンモデル

金属と絶縁体では電子格子相互作用の結果モデルが異なる。金属の場合、電子励起エネルギーは、「まず高温時に自由電子衝突により速やかに、低温時に原子・原子衝突により緩やかに霧散される」という2温度(段階)モデルが用いられる。絶縁体の場合は、「限局領域での電子励起エネルギーから熱エネルギーへ変換」という熱スパイクモデルが用いられる。しかしこれら両極端の経験的な2つのモデルは、その中間的電子特性を持つ半金属に対して、明快な答えを持たない。

半金属や半導体には特有の光学コヒーレントフォノン励起が確認されており、また音響フォノンは形成された空孔によることも確認されているので、2種類のフォノンの段階的生成が、ヒロック形成に有効かどうかを確かめる。

4. 研究成果

(1) トリガーとしての電子励起

5節の雑誌論文⑤、⑥、⑧が該当する。密度汎関数法に基づく電子励起に関して、本研究では相反性を検討し⑤、クラスターについても検討した⑥、⑧。また招待講演(SHIMEC2012)で、一連の結果を報告する。

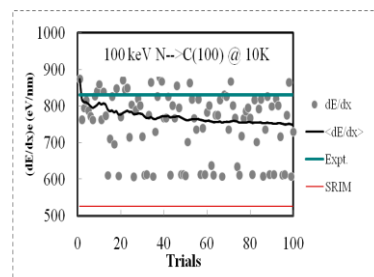


図1. 100 keVのNイオンをダイヤモンドに照射するときの電子励起によるエネルギー損失。論文⑤

- (2) ビーム照射への固体応答
5 節の雑誌論文①-④、⑦-⑩、著作①、
②、学会発表①-③が該当する。

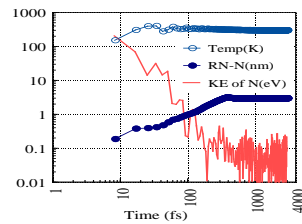


図2. 200eV/atomのN₂分子をダイヤモンドに照射すると、数百fsのうちに、エネルギー移行が終了する。論文⑦

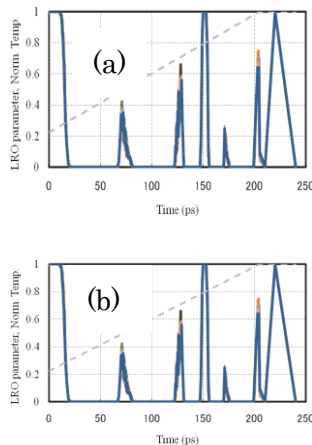


図3. 100eV/atomのボロンクラスタを結晶シリコンに照射して結晶性を崩壊させ、その後1323Kまで昇温(破線)したときの長距離秩序変数の変化。(a)B₂と(b)B₆の場合のポストアニーリング効果。学会発表③

低エネルギービームの場合、数百フェムト秒のうちに、入射エネルギーは固体中に散逸(図2)する。この照射効果を長距離秩序変数(LRO)で評価すると、数ピコ秒で結晶性の崩壊が急峻に起こり、アニーリングによって突発的な修復スパイクが現れる(図3)。この特異な回復傾向は協力現象的な結晶性の回復を意味し、フォノン励起の寄与を物語る。

(3) フォノンモデルの構築

5 節の学会発表④-⑤が該当する。これらの学会では、慎重を期して論文を発表しなかったが、2012年の国際会議(Ion Implantation Technology, Valladrid, Spain, June 25-29)では、論文を提出する。

結晶性の炭素系固体について、フォノン励起を検証した結果、半金属であるHOPGに限定した段階ではあるが、『2フォノンモデル』を確立した。実際、半金属結晶であるHOPGにおいてはヒロック形成を再現した。本研究の目標であったHCIが半金属結晶に入射する系について、確定したモデルの骨子は以下のようなものである。

低速HCIが固体表面へ接近すると、その高い静電エネルギーは真空を挟んで固体から多くの電子を捕獲する。その結果、半金属結晶では固体側の応答として、速いコヒーレントフォノン励起が、フェムト秒スケールで励起される。これはHCIからの運動量移送を伴わない光学フォノンである。

実際にHCIが固体中に入射すると、入射イオンの運動量が結晶中の原子に受け渡されて多くの空孔ができ、それら空孔が音響フォノンを励起する。他方、光学フォノン励起に起因する非平衡を緩和するように必然的に音響フォノンも誘起され、ピコ秒スケールでは、この音響フォノンがエネルギー散逸過程を主導する。

このモデルは、光学フォノンによる原子移動が、表面に平行な面内振動である点に特徴があり、電子励起の結果、原子集団の振舞いに層状構造が期待できる点がモデル作成に当たっては新しく、ヒロック形成を説明する重要な決め手と考えられた。「より普遍的な電子・格子相互作用の解明」に向けての問題点が絞り込めたことは、将来に向けての大きな成果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計21件)

- ① H. J. Whitlow and S. T. Nakagawa, Ordering effects in extreme high-resolution depth profiling with MeV ion beams, Nucl. Instr. Meth. B, **272**, 430-432 (2012). 査読有
DOI: 10.1016/j.nimb.2011.01.116
- ② S. T. Nakagawa, Coarse-grained analysis of crystalline defects caused by ion beam irradiation, Elect. Eng. Jpn., **177**, 54 (2011). 査読有 (wileyonlinelibrary.com, 精選論文 DOI 10.1002/eej.21151)
- ③ S. T. Nakagawa, H. Nagao, and G. Betz, An MD simulation to form an NV-N centre using N₂ implantation into diamond, Diamond and Related Materials, **20**, 927-930 (2011). 査読有
DOI: 10.1016/j.diamond.2011.05.008
- ④ S. T. Nakagawa, H. Kanda, T. Sakai, M. Ohishi, H. Saito, S. Nakagawa, Y. Banden, and G. Betz, Molecular Dynamic Simulation for the NV-N Center Formation by Means of N₂ Beam Implantation into a Diamond, Trans.

- Mater. Res. Soc. Jpn., **36**, 79-82 (2011). 査読有
<http://rs-j.org/home/ja/backnumber>
- ⑤ S. T. Nakagawa and H. J. Whitlow, A predictive model for the electronic stopping force for molecular dynamic simulation (I), Nucl. Instrum. Meth. B, **268**, 3287-3290 (2010). 査読有
 DOI: 10.1016/j.nimb.2010.06.018
- ⑥ S. T. Nakagawa, A modeling for the interaction between a cluster beam and material (in Japanese), J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **31**, 580-586 (2010). 査読有 (解説論文) <http://jglobal.jst.go.jp/public/20090422/200902214491148430>
- ⑦ S. T. Nakagawa, H. Kanda, and G. Betz, The straggling of dissociation distance in molecular beam implantation (in Japanese), IEEJ Trans. EIS. **130**, 2182 (2010). 査読有
 DOI:10.1541/ieejtrans.130.2182
- ⑧ S. T. Nakagawa, Interactions of the cluster beams with solid surfaces, J. Vac. Sci. Soc. Jpn. **52**, 224-230 (2009). 査読有 (解説論文) <http://dx.doi.org/10.3131/jvsj2.52.224>
- ⑨ S. T. Nakagawa, A. Okamoto, M. Ohishi, H. Saito, H. Hashimoto, and G. Betz, What is the significance of Nitrogen-Vacancy centers in the doping into diamond?, Nucl. Instr. Meth. B, **267**, 1226-1228 (2009). 査読有
 DOI:10.1016/j.nimb.2009.01.020
- ⑩ S. Sangyuenyongpipat, H. J. Whitlow, S. T. Nakagawa, and E. Yoshida, Lithography with MeV energy ions for biomedical applications: accelerator considerations, Proc. CAARI 2008, AIP Conf. Proc. **1099**, 282-286 (2009). 査読有 DOI:10.1063/1.3120033.

[学会発表] (計 40 件)

- ① S. T. Nakagawa, The mesoscopic response of a crystal after ion beam irradiation, Low Carbon Earth Summit (LCES-2011): Track7-1-19, Dalian, China (10. 21. 2011). 招待講演
- ② S. T. Nakagawa, A computer simulation of post-annealing, Int. Workshop on Ion Beam Application of Functional Materials, Shandong, China, (8. 20. 2011). 招待講演

- ③ S. T. Nakagawa, Physics of amorphization, 11th Int. Workshop on Junction Technology, Kyoto, Japan, (6. 9. 2011). 招待講演
 DOI 10.1109/IWJT. 2011.5969996.
- ④ S. T. Nakagawa, H. J. Whitlow, K. Ohashi, Y. Mizuno, and G. Betz, An electron-phonon coupling model for nanohillock formation in HOPG due to low-energy highly charged ions, Int. Conf. Radiation Effect in Insulator, Beijing, China, (8. 17. 2011) Poster
- ⑤ S. T. Nakagawa, M. Takeda, and Y. Yamazaki, Formation mechanisms of nanohillocks by highly charged ion irradiation of surface, 17th Int. Conf. Ion Beam Modification (No.499), Montréal, Canada, (8. 23. 2010) Poster

[図書] (計 2 件)

- ① S. T. Nakagawa, Specific defect induced by a molecular beam implantation into a diamond, in *Diamond: Properties, Production and Uses*, (Chapter 8, pp. 145-153) NOVA Publisher, New York (2012).
- ② S. T. Nakagawa, Characterizing Nanoscale crystal perfection by crystal mapping, in *Ion beams in Nanoscience and Technology*, (Chapter 9 pp. 129-145) Springer-Verlag, Berlin (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 幸子 (Nakagawa T., Sachiko)
 岡山理科大学・理学部・教授
 研究者番号: 10098585

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山崎 泰規 (Yamazaki, Yasunori)
 東京大学・特任教授
 研究者番号: 30114903

斎藤 博 (Saito, Hiroshi)
 岡山理科大学・名誉教授
 研究者番号: 20013526

大石 正和 (Ohishi, Masakazu)
 岡山理科大学・名誉教授
 研究者番号: 40068911