

イオン注入チタンサファイアの断面方向 EELS の深さ方向変化

石 川 芳 光
小 玉 展 宏
井 上 由 香

Change of Electron Energy Loss Spectra in the Depth Direction of Ion Implanted Titanium Doped Sapphire Crystals

Yoshimitsu ISHIKAWA
Nobuhiro KODAMA
Yuka INOUE

Electron energy loss spectra (EELS) of the ion implanted titanium doped sapphire crystals have been measured at four different areas of the crystals; surface, waveguide, damaged layer and bulk regions. The spectra obtained from the areas through which the implanted ions had passed into showed a shift of the plasmon-loss peak toward lower energy side. The change of refractive index in the depth direction was estimated by the Kramers-Kronig analysis of the measured spectra. The changes observed for the samples implanted of He⁺ ion by dose 10¹⁷cm⁻², C⁺ ion by dose 10¹⁶cm⁻² and C⁺ ion by 10¹⁷cm⁻² were all in good conformity to the results obtained from the optical mode measurement, but the sample implanted of B⁺ ion by dose 10¹⁶cm⁻² showed discrepancy.

1. はじめに

解析研究室が現有している透過型電子顕微鏡 (TEM) は微細構造を「像」として直接観察できる装置であるばかりでなく、試料に電子線を当てたときに発生する特性 X 線を用いた分析 (EDS=Energy Dispersive Spectroscopy) や試料を透過した電子線のエネルギー分析 (EELS=Electron Energy Loss Spectroscopy) を行うことができ、幅広い応用が可能である。しかし実際のところ依頼分析として求められるのは比較的低倍の像観察がほとんどであり、特にエネルギー分析装置に関しては有効に活用されているとはいえない。またこのような分析の技法に加え、従来行ってきた像観察や電子回折での「定量化」ということも評価解析部門での技術構築に

おける課題として考えなければいけないものである。

これらの技術の深化のためには、単に装置を操る技術だけでなくそこから意味のある有効なデータを引き出し、またそのデータを100%活用する解析技術が求められることは言うまでもない。

現在電子顕微鏡を操る技術としては、我々は十分なレベルにあると考えている。しかしそこから引き出されてくるデータを有効に活用する解析技術の方はまだ充分なものとはいえない。特に前述の EELS に関しては軽元素の分析のみならず、試料の電子状態の解析への応用¹⁾、またエネルギーアナライザを利用した元素分析像²⁾ や電子回折図形のコントラスト向上³⁾、といった応用が可能であるにもかかわらず我々は現在アナライザを活用しているとは言えない状態である。

本研究では以上のような現状を鑑み、電子顕微鏡技術を深めることを目指しながら実際の試料での応用研究を行うことを目的として、レーザの素材物質としてのイオン注入チタンサファイアの断面方向の EELS の変化を測定し、その解析により屈折率変化とイオン注入による損傷との関係を考察した。

[イオン注入チタンサファイアについて]

サタンサファイアは近赤外域 (700~1000 nm) で広帯域な発光を示し、波長可変レーザに応用されている物質である⁴⁾。我々は更に小型・高効率なレーザの可能性を探るために、導波路型波長可変レーザの研究を行なっている。光導波層の形成には高エネルギーのイオンを注入して損傷層を導入する方法を用いている。

この様な試料に対して EELS による解析を行なう目的は以下のように考えている。

サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の EELS のプラズモンロスピークから次のことがわかるはずである。

- ① プラズモンロスピーク位置により結晶かアモルファスかがわかる⁵⁾。
- ② Kramers-Kronig 解析^{5,6)} により屈折率が推定できる。

特にイオン注入により損傷層により導波層を形成した試料について、断面方向での屈折率変化の絶対値を測定した例はまだない。

今回はこれらの点を考慮し、イオン注入による損傷と光学的な特性の関係を探ることを目的として EELS の深さ方向の変化を測定し、結晶の比率や屈折率の深さ方向の変化を見積った。

2. 実験：電子エネルギー損失スペクトル (EELS) の測定

試料は入射エネルギー 1.7 MeV の He^+ イオン、2.0 MeV の B^+ イオン、2.0 MeV の C^+ イオンを引き上げ法で作成したチタンサファイア⁷⁾ の c 面に入射させて損傷層を形成したものをを用いた。TEM 観察は、イオンを入射させた面どうしを貼り合わせ、この面と垂直に切断し、機械研磨により薄片化した後、5 kV の He^+ イオンによるイオン研磨により薄片化した試料を用いた。イオン研磨による試料への損傷の有無は各イオン注入の影響のない部分で確認した。

EELS は TEM 付属のエネルギー分析器により加速電圧 198 kV の電子線を用い、回折モードで測定した。制限視野回折モードの状態では透過スポットだけを対物鏡で残し、これをエネルギー分析器に導入した。透過ス

ポットのビームを用いるのは非弾性散乱電子が弾性散乱電子以上に前方に集まり易いためである⁸⁾。

3. EELS データ (低エネルギー損失領域) の解析^{5,9)}

(1) 束縛電子の振動子モデル

EELS の低エネルギー領域には一般にバンド内 (絶縁体ならばバンド間) 遷移に基づくピークが現れる。この領域は物質の誘電応答と深い関係があり、一回散乱によるピーク形状 $S(\Delta E)$ は次の形に表わすことができる⁵⁾。

$$S(\Delta E) = C \cdot \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right) \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right] \quad (1)$$

ここで C は規格化因子、 ϵ は複素誘電関数、 β はスペクトルの捕集角、また $\theta_E = \Delta E / 2E$ で、 $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ は複素誘電率の逆数に負号を付けたものの虚部を示している。

物質の誘電応答を決めるということは (1) 式中の $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ を決めることにほかならない。絶縁体の場合伝導電子が存在せず、バンド内遷移は生じない。それ故に誘電的な性質はバンド間遷移モデルで記述される。ここでは束縛電子の振動子モデル⁹⁾ を使って考える。

いま固有エネルギーがバンド間遷移エネルギー $\hbar\omega$ と等しい様な振動子系が外場により強制振動させられる場合を考える。束縛電子が平衡位置のまわりで振動する様子は Hooke の法則で記述することができるので、これを用いて電場 E による電子の振動は

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{m}{\tau_j} \frac{dx}{dt} + m\omega_j^2 x = eE \quad (2)$$

と表わされる。ここで x は電子の座標、 m は電子の質量、 ω_j は固有な共鳴振動数である。方程式 (2) の第 2 項は電場に対して電子の移動 (つまり分極) が生じるときに逆向きに作用する抵抗力の項、第 3 項は Hooke 力の項で、右辺は電場から電子が受ける力である。

この方程式 (2) を解くと

$$x = -\frac{eE/m}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega/\tau_j} \quad (3)$$

となる。この x は電子の平衡位置からのずれを表わしており、これにより次の分極を生じる。

$$P_j = -N_0 f_j e x = \frac{N_0 e^2 f_j / m}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_j} \quad (4)$$

ここで N_0 は単位体積あたりの原子数、 f_j は 1 原子あたりの分極に関与する電子の割合である。

本来原子の全分極はこの P_j を各振動子について加え

たものになるが、ここでは今回測定した EEL スペクトルのプラズモンロスピークが1つの山だけであることから、1つの遷移だけを考慮し $j=1$ だけを考える。

誘電率と分極の関係は

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E} \quad (5)$$

と表わされる。ここに式(4)を代入すると

$$\epsilon = 1 + \frac{(4\pi N_0 e^2 / m) f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega / \tau_j} \quad (6)$$

となり、これを実部と虚部に分けると

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{\Omega_j^2 f_j \omega / \tau_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 / \tau_j^2} \quad (7a)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\Omega_j^2 f_j \omega / \tau_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 / \tau_j^2} \quad (7b)$$

となる。ここで $\Omega_j^2 = 4\pi N_0 e^2 / m$ 。

これにより(1)式の中の $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ は

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) = \frac{n e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2 + C_j)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (8)$$

と表わされる。

実測される EELS のプラズモンロスピークは(1)式の形をしている。この式の β はスリットの大きさで決まる定数なので、 $C \cdot \text{Im}(-\epsilon^{-1})$ の部分を取り出すことができる。この C の決定には Bethe の総和則⁵⁾ を用いる。

$$\int_0^\infty \text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) E dE = \frac{\pi}{2} E_p^2 \left(= \frac{\pi \hbar^2 Z n_0 e^2}{2 \epsilon_0 m} \right) \quad (9)$$

ここで E_p はプラズモンエネルギーである。これを用いて C が決まればスペクトルから $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ を取り出すことができる。しかし実際にはゼロロスピークの裾をのぞく(低エネルギー側)ためと多重損失ピーク(高エネルギー側に表れる2倍、3倍、…のエネルギーのピーク)の重なりを除くためにピーク部分を式(8)にフィッティングし、エネルギー側と高エネルギー側に外挿して $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ とした。

〔2〕 Kramers-Kronig 変換

$\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ から ϵ^{-1} の実部 $\text{Re}(\epsilon^{-1})$ を求めるには Kramers-Kronig の関係^{5,6,9)} を用いる。

電場に対して生じる電子分極の追従を考慮すると誘電関数は $E \rightarrow \infty$ で $\epsilon_1 \rightarrow 1$ 、 $\epsilon_2 \rightarrow 0$ であるとしてよい。よって上の $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ に Kramers-Kronig の関係式を使うことができ

$$\text{Re}\left(\frac{1}{\epsilon}\right) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) \frac{E' dE'}{E'^2 - E^2} \quad (10)$$

となる。ここで P はコーシーの主値積分を示す。

$\text{Re}(\epsilon^{-1})$ 、 $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ が求まれば

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_1 + i\epsilon_2} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + i \frac{-\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (11)$$

であるので、

$$\text{Re}\left(\frac{1}{\epsilon}\right) = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (12a)$$

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (12b)$$

からこれを逆に解くことにより ϵ_1 、 ϵ_2 が求まる。ここで求めた ϵ_1 、 ϵ_2 から屈折率 n 、吸光係数 K は⁹⁾

$$n^2 = \frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2} \quad (13a)$$

$$K^2 = \frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2} \quad (13b)$$

と求まる。これにより EEL スペクトルから屈折率 n を求めることができる。

〔3〕 EELS データの取扱い

実際のデータの操作は次の様になる。

まず生データ (Fig. 1(a)) からゼロロスピークの裾とプラズモンロスピークの多重損失ピークの重なりを除くために、プラズモンロスピークだけを取り出し (Fig. 1(b))、測定時の絞り径に応じた補正を行う (式(1))。次にこのピークにバンド間遷移に基づいた束縛電子の振動子モデルの式 (式(8)) をフィッティングする (Fig. 1(c))。この結果からプラズモンロスピークだけを取り出す際に切り捨てた部分を外挿する。これに Bethe の総和則 (式(9)) に基づく規格化を行い、誘電関数の逆数の虚数部を決定する (Fig. 1(d))。

このデータに Kramers-Kronig 変換 (式(10)) を行うことにより誘電関数の逆数の実数部が求められ (Fig. 1(e))、式(12)を用いて複素誘電関数が求められ (Fig. 1(f))、ここから式(13)により屈折率と吸光係数を定めることができる (Fig. 1(g))。

〔4〕 解析結果のチェック

式(8)にフィット後外挿した部分を最初の実測スペクトルと比較すると、実測値では 10 eV 付近にピークが観察されていた。これは表面プラズモンによるピークである。実際このピークは試料厚さが薄くなると大きくなる傾向を持っていたので、表面プラズモンの特徴を持っている。

計算で求めた吸光度の値と比較するために、サファイア単結晶の吸光度測定を実際に行なった。可視光域の 1.5 eV 付近の吸光度は 2×10^{-5} 程度で、EEL スペクトルを解析して求まる値 ($\sim 3 \times 10^{-2}$) よりずっと小さかった。誤差の原因の一つは入射電子線のエネルギー幅が

広いことにあると考えられるので、よりエネルギー幅の小さい電子線を用いた実験をするか、入射電子線の幅をスペクトルから deconvolution¹⁰⁾してやる必要があると考えられる。

4. 結果と考察

TEM によりこの試料には、表面付近 0.5 μm 以下の厚さでイオン照射損傷によるクラックの入った部分が存在し、その下に損傷の比較的少ない部分が存在する。この部分の厚さは注入イオン種により違っており、表面から 1.5~3.4 μm の深さまでであった。その下に 0.1 μm の厚さの損傷層が存在し、その下側はイオン注入の影響を受けていない部分が観察された。以下それぞれの部分を表面領域、導波層、損傷層、イオンの影響の及んでいない領域（または結晶部分）などと記す。

(1) プラズモンロスピーク位置の変化

プラズモンロスピークは Al_2O_3 の場合 26 eV 付近に

現れる。Fig. 2 にイオン注入の影響の及んでいない領域からの EEL スペクトル全体を示した。50 eV 以上の領域に現れているピークは多重散乱によるロスピークである。各試料の4つの領域のプラズモンロスピーク部分を取り出して重ねて示したのが Fig. 3 である。

文献⁵⁾によると Al_2O_3 の場合結晶のプラズモンロスピーク位置は 26 eV、アモルファスでは 23 eV に現れることが示されている。Fig. 3 を見るとピーク位置はイオン注入により低エネルギー側へシフトしていることがわかる。

このシフト量を定量化するために、式(8)にフィッティングして求めたプラズモンロスピーク位置と半価幅の深さ方向変化を Table 1 に示し、Fig. 4(a), (b) に図示した。プラズモンロスピークの位置は、 C^+ イオン 10^{16}cm^{-2} 注入試料の導波層以外のイオンの通過した部分全ての位置でイオン注入の影響を受けていない領域のピーク位置 (26 eV) と比べて低エネルギー側へシフトしてい

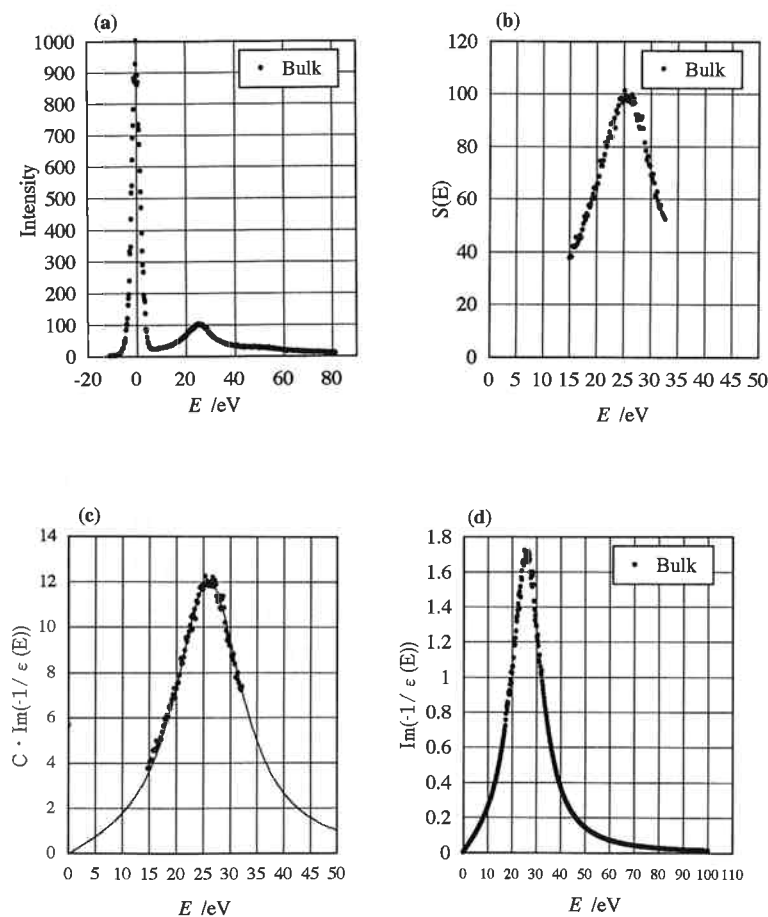


Fig. 1 The procedure of EELS data analysis. (a) observed spectrum, (b) extracted plasmon loss peak, (c) fitted curve to the theoretical formula derived from the oscillator model of bound electron, (d) extrapolation to low and high energy loss regions.

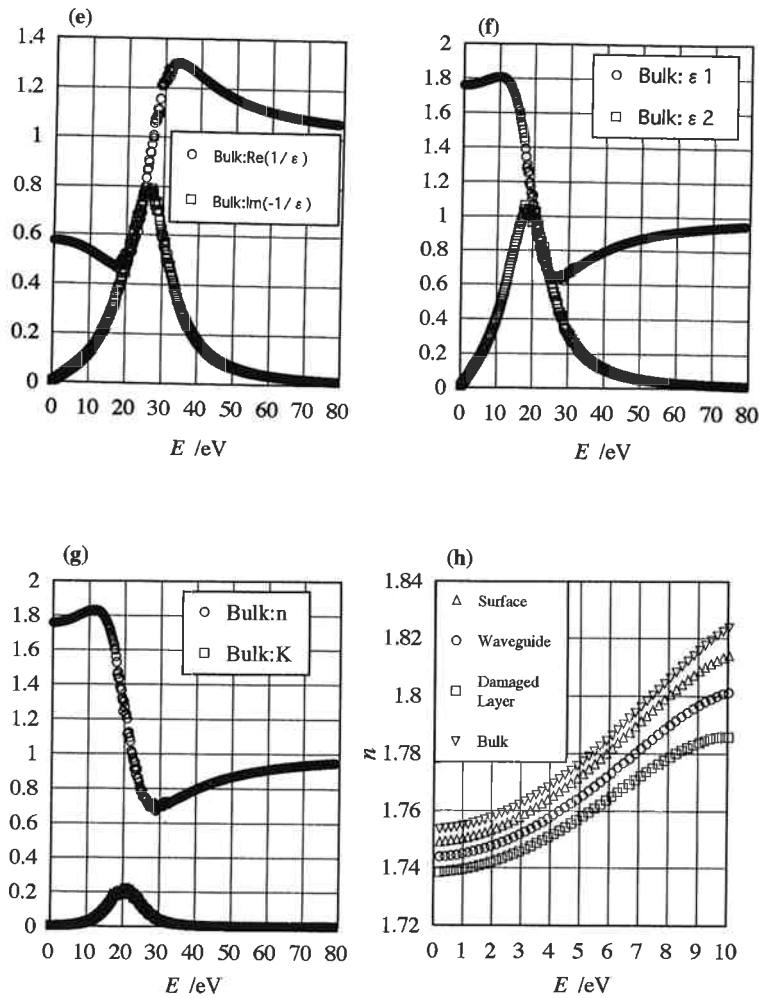


Fig. 1 The procedure of EELS data analysis. (e) real and imaginary parts of ϵ^{-1} , (f) real and imaginary parts of ϵ , (g) refractive index and absorption coefficient, (h) the depth dependence of the refractive index.

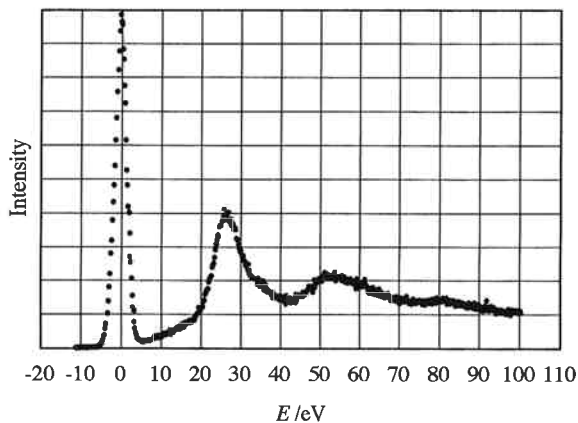


Fig. 2 The observed EEL spectrum of the titanium doped sapphire crystal.

る。このシフト量は損傷層と表面のクラックの部分で大きい。また B^+ イオン 10^{16} cm^{-2} 注入試料以外では損傷層部分でプラズモンロスピーク位置が導波層部分より

も低エネルギー側へシフトしているのがわかる。シフトの大きさは注入イオンの質量が大きくなればなるほど、また注入量が多くなればなるほど大きくなる傾向がみられる。

ピーク位置のシフト量がアモルファスの存在比に単純に比例すると仮定して 26 eV と 23 eV を内分する比としてアモルファス量比を求めた結果が Table 1 の右端に示してある。これによると Fig. 4(a) でシフト量が最も大きい C^+ イオン 10^{17} cm^{-2} 注入の損傷層でもアモルファス部分の割合は約30%であった。高分解能 TEM による損傷層の格子像の観察^{11,12)} では C^+ イオン 10^{17} cm^{-2} 注入試料以外でははっきりとしたアモルファス領域は観察されず、欠陥が観察されたが、格子の乱れた部分も含めて考えればこの程度の存在比であることを確認している。

ピークの半価幅はアモルファス化すると広がると文

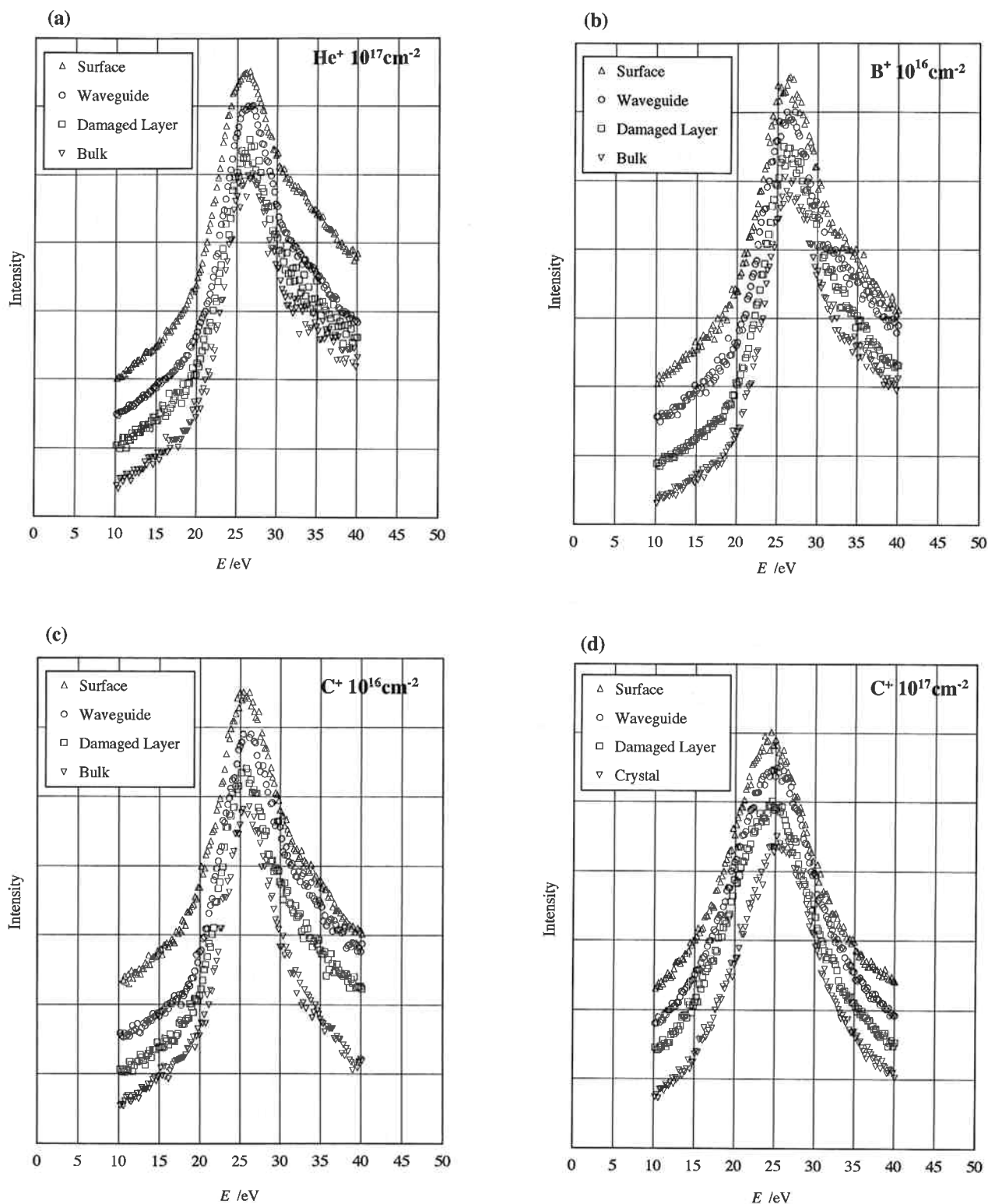


Fig. 3 The depth dependence of the plasmon loss peaks obtained from (a) the He^+ ion (10^{17}cm^{-2}) implanted, (b) the B^+ ion (10^{16}cm^{-2}) implanted, (c) the C^+ ion (10^{16}cm^{-2}) implanted, (d) the C^+ ion (10^{17}cm^{-2}) implanted, titanium doped sapphire crystal.

献⁵⁾にある。今回の測定ではイオン注入の影響の及んでいない領域で半価幅が小さくなる傾向が見られたが、ピークのシフト量から求めたアモルファス量の比とは必ずしも一致した傾向を示していない。また C^+ イオン

10^{17}cm^{-2} 注入の場合他の試料と比較して約1.5倍の半価幅になっている。これは測定時に入射電子線が不安定であったことが原因として考えられる。ピークの幅を定量的に比較するためには、入射電子線のエネルギー幅を

Table 1 Results of fitting to the formula (8)

He ⁺ 10 ¹⁷ cm ⁻²	E _{max} /eV	ΔE/eV	a ratio
Surface	25.554	9.785	0.149
Waveguide	25.885	8.861	0.038
Damaged Layer	25.844	9.104	0.052
Bulk	25.958	8.612	0.014
B ⁺ 10 ¹⁶ cm ⁻²	E _{max} /eV	ΔE/eV	a ratio
Surface	25.697	10.138	0.101
Waveguide	25.721	9.139	0.093
Damaged Layer	25.934	8.651	0.022
Bulk	26.004	8.318	-0.001
C ⁺ 10 ¹⁶ cm ⁻²	E _{max} /eV	ΔE/eV	a ratio
Surface	25.793	10.250	0.207
Waveguide	25.995	9.208	0.002
Damaged Layer	25.696	8.671	0.101
Bulk	25.934	8.407	0.022
C ⁺ 10 ¹⁷ cm ⁻²	E _{max} /eV	ΔE/eV	a ratio
Surface	24.907	14.740	0.364
Waveguide	25.296	15.370	0.235
Damaged Layer	25.096	15.730	0.301
Bulk	25.940	15.040	0.020

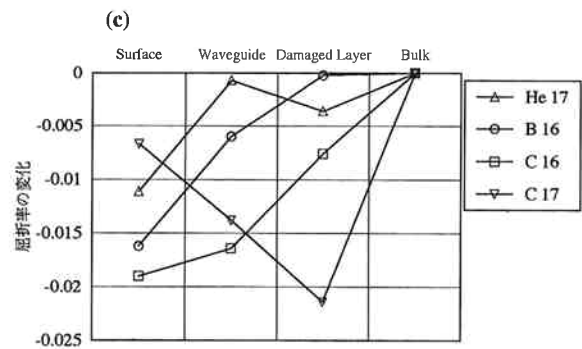
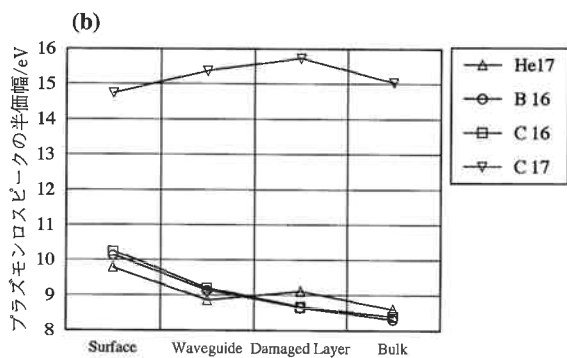
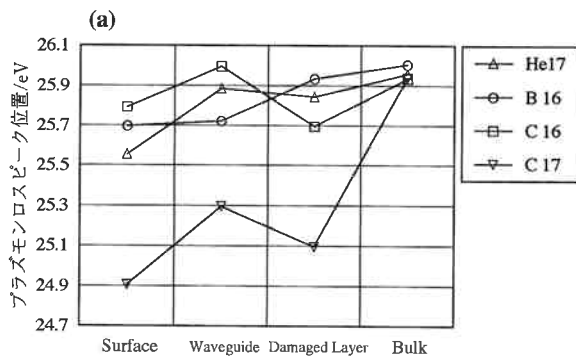


Fig. 4 The depth and implantation atom species dependence of (a) the energy of the plasmon loss peak top, (b) the full width at half maximum (FWHM) of the plasmon loss peak, (c) the refractive index of 1.5 eV light.

小さくするか、入射電子線のエネルギー幅の違いを deconvolution¹⁰⁾ しなくてはならないと考えられる。

〔2〕 屈折率の深さ方向変化

3 節に示した方法により求めた屈折率及び吸収係数の 4 つの領域の相違を Table 2 に示し、また Fig. 4(c) に

図示した。

計算の際屈折率の値が結晶部分で約1.76になる様に規格化因子を 3 節式(9)で求まる値より大きくしてある。これは次の二つの要因により屈折率が正しく求まらないことによるものである。

Table 2 Calculated refractive index and absorption coefficient of 1.5 eV light

He ⁺ 10 ¹⁷ cm ⁻² a)	<i>n</i>	Δn	<i>K</i>
Surface	1.74206	0.0112	0.037540
Waveguide	1.75166	0.0007	0.034091
Damaged Layer	1.74966	0.0036	0.034926
Bulk	1.75324	0.0000	0.033173
B ⁺ 10 ¹⁶ cm ⁻² b)	<i>n</i>	Δn	<i>K</i>
Surface	1.73875	0.0162	0.038016
Waveguide	1.74896	0.0060	0.035194
Damaged Layer	1.75475	0.0002	0.033309
Bulk	1.75491	0.0000	0.032038
C ⁺ 10 ¹⁶ cm ⁻² c)	<i>n</i>	Δn	<i>K</i>
Surface	1.73824	0.0190	0.038229
Waveguide	1.74078	0.0164	0.034589
Damaged Layer	1.74957	0.0076	0.034039
Bulk	1.75719	0.0000	0.032764
C ⁺ 10 ¹⁷ cm ⁻² d)	<i>n</i>	Δn	<i>K</i>
Surface	1.74835	0.0067	0.060594
Waveguide	1.74118	0.0138	0.059804
Damaged Layer	1.73359	0.0214	0.061071
Bulk	1.75500	0.0000	0.057898

a) $E_p = E_{\max} \times 1.204$, $E = 1.431$ eVb) $E_p = E_{\max} \times 1.204$, $E = 1.426$ eVc) $E_p = E_{\max} \times 1.204$, $E = 1.456$ eVd) $E_p = E_{\max} \times 1.176$, $E = 1.476$ eV

① E_p にはピークの極大値を用いればよいわけではないこと。3節式(9)の第3項で、 n にアルミナの価電子の個数をいれて E_p を求めると約30になる。これはピークの極大値26の1.15倍に当たり、操作した値 (Table 2の下に示した) におおよそ等しい。

② 入射電子線のエネルギー広がりの影響を考慮する必要がある。K-K変換の式(3節式(10))は誘電関数の逆数の虚数部に $E'/E'^2 - E^2$ という重みをかけて和をとったものである。この重み関数は屈折率を求めたい700~1000 nm (=約 1.5 eV) 付近で大きいので、このあたりのデータには大きな重みがかかることになる。もし入射電子線のエネルギー広がり裾がかかってこの付近の $\text{Im}(-1/\epsilon)$ が大きく評価されていたとすると、これを補正するためのデータの圧縮のために大きめの規格化因子が必要となる。

C⁺ イオンを 10¹⁷ cm⁻² 注入した試料では、屈折率が損傷層で小さくなっており、導波層が形成されていることを示している。吸光係数もイオンの損傷を受けた部分で大きくなっており、イオン注入の影響で形成された欠陥により光が吸収されやすくなっていることを示している。プリズムカップラ法による光学測定¹²⁾の結果では、

導波モードは TE モードで6本、TM モードで3本と一致せず、光の減衰も大きかった。EELS の解析の結果はこの結果と一致している。

C⁺ イオンを 10¹⁶ cm⁻² 注入した試料の屈折率は損傷層の方が導波層よりバルクに近い傾向を示しており、また注入量のより多い 10¹⁷ cm⁻² と逆転している。この理由は不明である。吸光係数も導波層の方が大きい傾向がある。光学測定¹²⁾では C⁺ イオン 10¹⁶ cm⁻² 注入試料は導波モードがほとんど観察されず、光の減衰も非常に大きかった。EELS の解析の結果が正しければこの結果は一致している。

He⁺ イオン 10¹⁷ cm⁻² 注入試料の屈折率の変化は C⁺ 注入試料と比べて1桁小さかった。He⁺ イオンの大きさは C⁺ イオンと比べて小さいと考えられるので、同じ 10¹⁷ cm⁻² の注入量でも屈折率の変化が小さいものと考えられる。吸光係数も B⁺ イオン 10¹⁶ cm⁻² 注入試料、C⁺ イオン 10¹⁶ cm⁻² 注入試料と同程度であり、C⁺ イオン 10¹⁷ cm⁻² 注入試料の半分くらいであった。光学測定¹²⁾では導波モードは10本以上現れ、光の減衰も小さかった。EELS の解析の結果はこのこととも一致している。

B⁺ イオン 10^{16} cm^{-2} 注入試料の屈折率は損傷層で結晶部分とほとんど差がない。これでは導波するとは考えにくい。しかし光学測定¹²⁾ では数は少なく幅広いもののモードが観察され、この解析結果とは一致しない。この理由は不明であるが、入射電子線のエネルギー広がり測定ごとに違っていることが一因であると考えられる。この補正のためには先に述べた様に入射電子線のエネルギー幅を細くするか、入射電子線のエネルギー幅を考慮したピークプロファイルの deconvolution¹⁰⁾が必要であると考えている。

〔3〕 格子定数変化との関係

収束電子回折図形¹³⁾ から見積った格子定数の深さ方向変化¹⁴⁾ を Fig. 5 に示した。格子定数の変化に応じて結晶の密度が変化し、それに伴った屈折率の変化が観察されるものと考えられる。Fig. 5 から予想される屈折率の変化は、He⁺ イオン 10^{17} cm^{-2} 注入試料では損傷層付近で格子が圧縮され密度が大きくなっているので大きな屈折率を示すものと考えられ、B⁺ イオン 10^{16} cm^{-2} 注入試料では逆に導波層から損傷層に向かって屈折率が小さくなっていくものと考えられる。またどちらの試料でもイオン注入の影響の及んでいない領域と比べて導波層の屈折率は大きくなっているものと予想される。しかし Fig. 4(c) の屈折率の深さ方向変化は明らかにこれとは矛盾している。また、光学測定においてもイオン注入の影響のない部分よりも導波層の方が屈折率がわずかに小さいという結果であり、矛盾している。

格子定数と屈折率の関係の考察では単位胞中の原子数がどの部分でも変化していないことを仮定して格子定数と屈折率を結びつけた。しかしこの様なイオンを注入した物質では注入イオンがチタンサファイア中に留まり単位胞の質量も変化するので、格子定数の変化が屈折率の

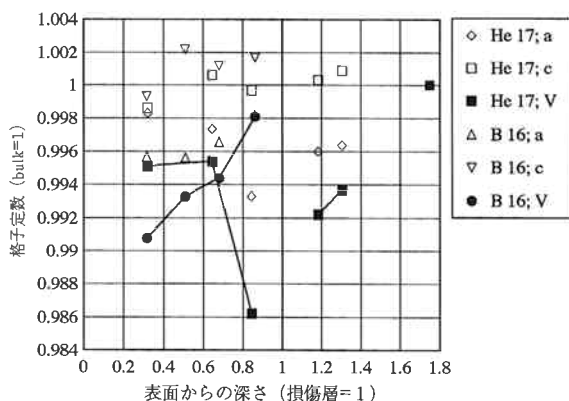


Fig. 5 The change of lattice constants determined by the fitting simulated CBED patterns¹³⁾ to observed ones.

変化と一義的には対応しないと考えられる。

5. ま と め

いくつかの種類イオンを注入したチタンサファイアの EEL スペクトルを表面付近、導波層、損傷層、イオン注入の影響のおよんでいない領域の 4 箇所測定した。イオン注入によるアモルファス化によりプラズモンロスピークの低エネルギー損失側へのシフトが観察された。このシフト量から見積ったアモルファス部分の割合は高分解能 TEM の格子像の観察結果と矛盾していなかった。

次に観察されたスペクトルに束縛電子の振動子モデルに基づくフィッティングを行い、これを Kramers-Kronig 変換することで 4 箇所屈折率の変化を求めた。この結果 He⁺ 10^{17} cm^{-2} 、C⁺ 10^{17} cm^{-2} 注入試料では導波層の屈折率が損傷層より大きい傾向が得られはっきりとした導波層が形成されていることがわかった。これは光学的なモードの測定実験の結果と一致する。しかし B⁺ 10^{16} cm^{-2} 、C⁺ 10^{16} cm^{-2} 注入試料では損傷層の方が導波層（と期待される部分）より屈折率が大きく、導波層が生じていないと結論された。これは C⁺ 10^{16} cm^{-2} については光学測定の結果と一致するが、B⁺ 10^{16} cm^{-2} に関しては光学測定で導波モードが観察されており矛盾する結果となった。より詳細な検討のためにはエネルギー幅の細い入射電子線による高分解能 EELS の実験が必要であると考えている。

6. 謝 辞

チタンサファイアへのイオン注入による損傷層の導入は通産省大阪工業試験所の堀野裕治氏、藤井兼栄氏との共同研究として行ったものであり、ここに深く感謝致します。

また吸光度測定を行って頂いた現情報システム部須崎公之氏、および本研究を進めるにあたり有益な助言および議論をしていただいた解析研究室の樋口眞次氏に感謝致します。

文 献

- 1) 例えば、倉田、磯田、小林、日本結晶学会誌、**36**, 199-203 (1994).
- 2) 橋本、横田、楨田、長岡、日本物理学会1992年秋の分科会、abstract 27p-S-12 (1992).
- 3) R. HOLMSTAD, O. L. KRIVANEK, R. HØIER, K. MARTHINSEN and J. C. H.

- SPENCE, Ultramicrosc., 52, 454-458 (1993).
- 4) P. F. MOULTON, J. Opt. Am., B3, 125 (1986).
- 5) R. F. EGERTON, "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope", New York: Plenum Pr. (1986).
- 6) F. WOOTEN, "Optical Properties of Solids", New York: Academic Pr. (1972).
- 7) 原、小玉、内藤、小田、竹林、東ソー研究報告、36, 167-177 (1992).
- 8) 倉田博基、第3回電子顕微鏡大学講義テキスト、114-128 (1993).
- 9) 田中政志、私信.
- 10) R. KUZUO and M. TANAKA, J. Electron Microsc., 42, 240-243 (1993).
- 11) 石川、小玉、内藤、堀野、藤井、平成6年度日本結晶学会年会、abstract 18P-65 (1994).
- 12) 石川、小玉、内藤、堀野、藤井、第41回応用物理連合講演会、abstract 29p-ZP-5 (1994).
- 13) 例えば、M. TANAKA, M. TERAUCHI, "Convergent-Beam Electron Diffraction", Tokyo: JEOL-Maruzen (1985).
- 14) 石川、小玉、内藤、堀野、藤井、第54回応用物理学会学術講演会、abstract 29p-T-5 (1993).



著者
氏名 石川 芳光
Yoshimitsu ISHIKAWA
入社 平成元年4月1日
所属 東京研究所解析研究室
副主任研究員



著者
氏名 小玉 展宏
Nobuhiro KODAMA
入社 昭和59年4月2日
所属 東京研究所
主任研究員



著者
氏名 井上 由香
Yuka INOUE
入社 平成2年3月16日
所属 東京研究所
研究員