

4 水吸着 Si 表面からのプロトンスパッタリング

本研究における清浄表面実験槽における典型的な実験条件の真空度 (4.5×10^{-10} Torr) における残留ガスの Q-mass スペクトルを図 4-1 に示す。図から主な残留ガスは H_2 、 H_2O 、 CO であることがわかる。この中で H_2 は分子が閉殻構造をしており Si に対しては化学吸着しないことが知られている。 CO も分子が閉殻構造をしているが σ -donation によって吸着する⁵⁶ことが知られている。また H_2O は孤立電子対を持ち解離吸着することが知られている。

H_2O は常温で Si(100)清浄表面に解離吸着するので、Si 清浄表面を作成直後から吸着を開始すると考えられる。本研究の実験条件においては残留 H_2O の分圧は 5×10^{-11} Torr 程度以下であったが、Si(100)-H 表面を用いた実験において、1 ML 以下の水素吸着表面からのプロトン収量は時間とともに増加し、1 ML の水素吸着表面からのプロトン収量よりも大きくなってしまった。これは、1 ML 以下の水素吸着表面の場合、残存している Si のダングリングボンドに水が解離吸着したためであると考えられた。 CO に関しては、本研究の実験条件では放出イオンとして C^+ や O^+ は観測されなかった。また、TDS においても CO のピークは認められなかった。

水が Si(100)の(2×1)清浄表面に吸着するときは OH と H に解離して吸着する。したがって、OH として吸着された水素原子は、Si に直接吸着された水素原子に比べて Si 基板から離れた位置に存在しているので、イオン化後の再中性化確率が小さくなっていると予想される。また、水吸着 Si(100)表面は原子的に平坦であることが STM の観測で確かめられているので、表面の違いによるプロトン収量や Si^+ イオン収量の変化が表面形状の差によるものであれば、 Si^+ イオンの中性化は(2×1)H 表面と同程度であると期待される。そこで、水吸着 Si(100)表面からのプロトン収量と Si^+ イオン収量を測定した。

4-1 実験装置

実験装置は水素終端 Si 表面の実験と同じものに、水蒸気を UHV チェンバーに導入する装置を付加したものをを用いた。水蒸気導入装置に関しては 4-2-2 節において述べる。

4-2 実験

水吸着 Si 表面からの多価イオン衝撃によるプロトンスパッタリングについて調べるために、UHV 雰囲気中の熱処理によって作成した Si(100)(2×1) 清浄表面に常温で水を飽和吸着させて多価イオン衝撃実験をおこなった。清浄表面は水素終端 Si 表面実験のときと同じ方法で作成した。測定も同じように、多価イオン衝撃によって放出されるプロトンを TOF で同定し、2DPSD を用いて二次元分布を測定した。

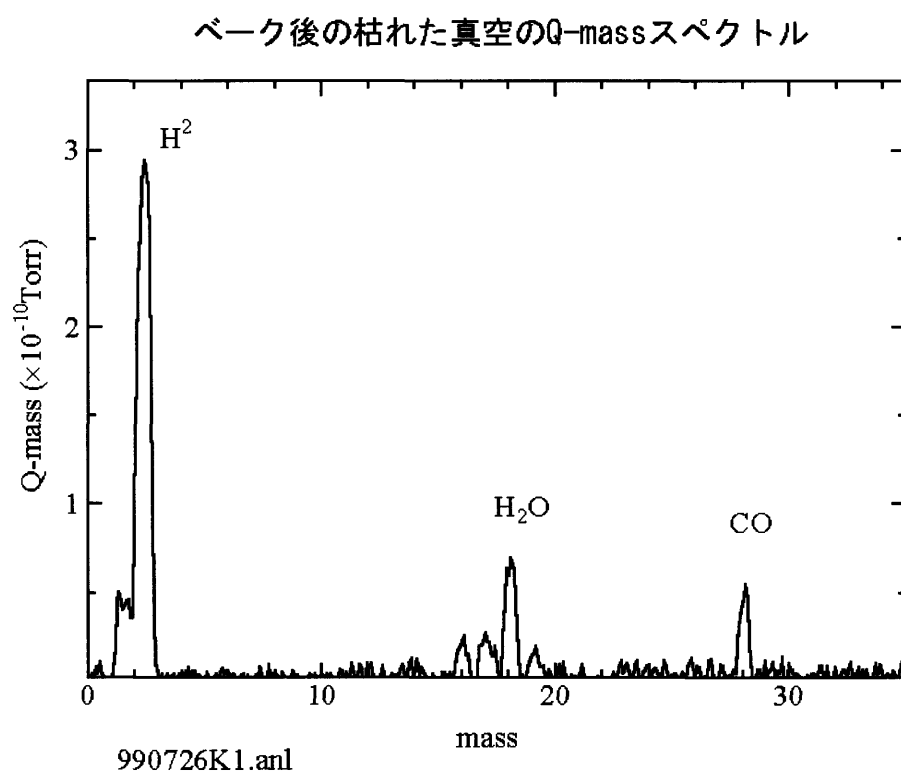


図 4-1 清浄表面実験槽における残留ガスの Q-mass スペクトル

4-2-1 超高真空中における残留水の Si 表面への吸着

図 4-2 は超高真空中での 900℃加熱によって作成した Si(100)(2×1)清浄表面を超高真空中に放置し、その表面を 3keV の Xe⁸⁺イオン衝撃したときに放出されるプロトンと Si⁺イオン収量の時間変化である。入射イオン強度は 22 時間にわたる全測定の前後に測定し、途中の入射イオン量は計測時間に比例するとしている、縦軸にはイオンビーム強度の変化も含まれている。図 4-2 においてプロトン収量と Si⁺イオン収量が時間とともに増加しており、Si(2×1)-H 表面からのプロトン収量の 3 倍程度、Si⁺イオン収量が 2.5 倍程度まで増加している。水は 1L(10⁻⁶Torr・sec)程度の曝露量で飽和すると言われており⁵⁷⁾、残留水の分圧が 5×10⁻¹¹Torr であるので 5 時間程度で飽和吸着すると考えられる。

図 4-3 の模式図に示すように、H₂O は常温で Si(100)清浄表面に H と OH に解離して吸着する⁵⁸⁾ ので、放出プロトンは Si(100) (2×1)表面に吸着した H と OH から放出されている。OH の H は Si 表面からの距離が大きいので、中性化の確率が小さくなって、プロトン収量が増加すると期待される。

また、図 4-2 において Si⁺イオン収量もプロトン収量と同じように増加している。Si⁺イオン収量に関しては、図 3-27 において Si 表面がでこぼこに変化する (2×1→1×1) ことによって 2 倍程度増加することを示したが、本実験条件において、Si の表面形状は変化せず原子的に平坦であるので、Si⁺イオン収量の増加は表面における電子状態の変化による中性化抑止の効果と考えられる。電子状態の変化の原因としては水分子吸着によるダングリングボンドの減少と酸素原子の存在が考えられる。SIMS において Si 基板からの Si⁺イオン収量が酸素の存在によって増加することはよく知られている。しかし、後述するように水吸着 Si(100)表面における Si⁺イオン収量は Si(100)(2×1)-H 表面と同程度であるので、水吸着によって酸素原子が表面に存在するようになっても Si⁺イオン収量は増加しない。図 4-2 においては時間の経過とともに水分子吸着によるダングリングボンドの減少が起こっていると考えられるので、Si⁺イオン収量の増加はダングリングボンドの減少によると考えられる。ダングリングボンドの減少による中性化抑止の効果はプロトンに対しても及ぶと考えられるので、図 4-2 においてはプロトンに対する中性化抑止の機構は二種類存在すると考え

られる。

図 4-4 は図 4-2 と同じ Si 清浄表面を UHV 中に放置して 2 時間 15 分後から 30 分間二次イオン収量を測定し、3 時間経過後に Si 基板を 200℃で 10 分間程度加熱したのち 3 時間 45 分後から 30 分間二次イオン収量を測定した結果である。図から、 SiOH^+ イオンの収量だけが非常に小さくなっており、他の二次イオン収量はあまり変化していないことがわかる。水吸着 Si 表面では、加熱によって表面の OH ボンドが消滅し、酸素原子が Si-Si ボンドにもぐりこむことが知られている⁶²⁾。 Si^+ イオン収量が加熱の前後でまったく変化していないのは、酸素原子の表面における位置に Si^+ イオン収量が依存しないことを示している。また、加熱後にプロトン収量が少し増加しているのは、この表面が水吸着飽和表面でないために加熱後においても水の吸着が進行し表面上の水素量（特に OH の水素）が増加しているためであると考えられる。

図 4-4 において表面近傍に存在する酸素原子がプラスイオンとしてまったく検出されていないのは、酸素原子がプラスイオンになりにくい（電子を供給しない）、もしくはマイナスイオンになりやすい（電子を吸収する）ためである。SIMS において、Si と O の相対二次イオン率はプラスイオンでは Si のほうが 3 桁大きく、マイナスイオンでは O のほうが数倍大きいことが知られている。

Si(100)·(2×1) 清浄表面を UHV 中に放置したとき（図 4-2）と Si(100)·(2×1)H 表面を水素原子に曝露したとき（図 3-27）において、プロトンと Si^+ イオンの収量が増加しているが、増加の割合は異なっている。図 3-27 においては、表面水素量が 2 倍になってプロトン収量が 10 倍になっており、 Si^+ イオン収量は 2 倍になっている。二次イオン放出収量に関して、原子的に平坦な Si·(3×1)H 表面における Si^+ イオン収量が Si(100)·(2×1)H 表面とほぼ等しく、プロトン収量が表面水素量にほぼ比例していることから、 Si^+ イオンおよびプロトン放出過程への表面水素量の影響はあまりないと考えられる。従って、図 3-27 におけるイオン収量増加の原因は表面の形状の変化（2×1→1×1）による中性化確率の減少によるものと考えられる。

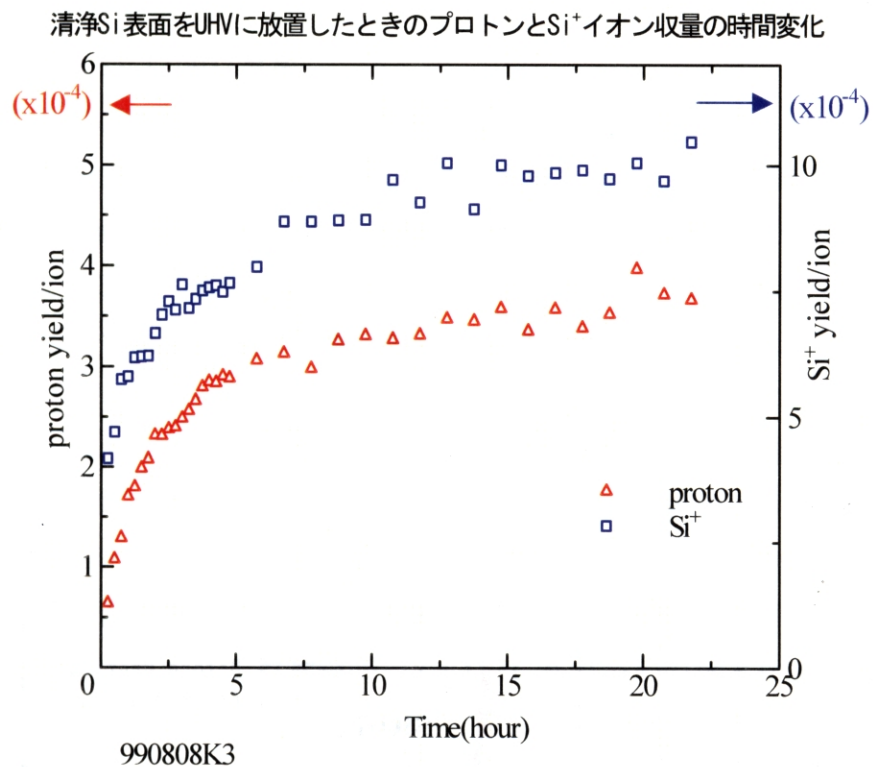


図 4-2 清浄 Si-(2x1) 表面を UHV に放置したときのプロトン、Si⁺ 収量の時間変化
(Xe⁸⁺, 3.0keV)



図 4-3 水の解離吸着の例

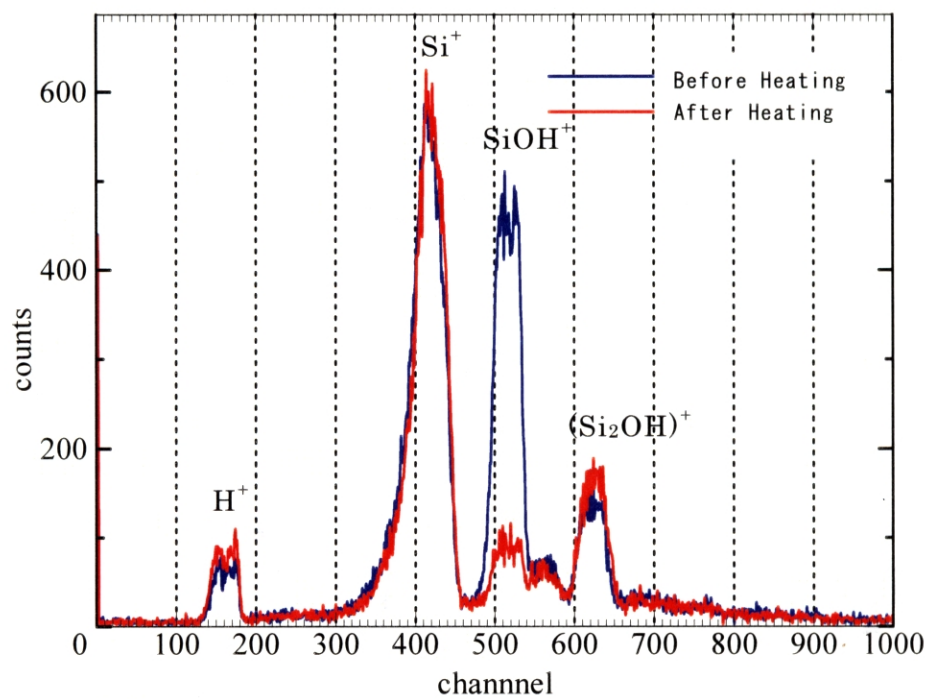


図 4-4 UHV 放置 Si 清浄表面からの二次イオン TOF スペクトル
(Xe^{8+} , 3.0keV)

4-2-2 水吸着 Si (100) 表面

水吸着 Si(100)表面に多価イオンを衝撃したときのプロトン収量を調べるために Si(100)表面に水を飽和吸着させた試料を作成した。水吸着 Si(100)表面は Si 清浄表面を水分子に曝露することで作成した。水吸着 Si(100)表面を作成するために UHV 実験槽に追加した装置を図 4-5 に示す。試料の水は超純水を用い、真空中で凍結、解凍を繰り返して溶解ガスを追い出した。水分子の導入はバリアブルリークバルブを通して行い、曝露量は QMS によって水の分圧を測定することでモニターした。水は 1L 程度の曝露量で吸着量が飽和するが、本研究では 10L の水を曝露して飽和水吸着 Si (100) 表面を作成した。

Si(100)表面への水吸着量の評価は TDS によって行った。水吸着 Si 表面の水素原子は、表面を加熱すると、水素分子として放出され则认为られているので、放出される水素分子の量を Si-(2×1)-H 表面からの量と比較することで水吸着量を評価した。図 4-6 に水吸着 Si (100) 表面と Si-(2×1)-H 表面からの TDS スペクトルを示す。水吸着表面からの水素の量は(2×1)-H 表面からの水素量の 76%であった。(2×1)-H 表面の水素原子の吸着量が 1ML であり、水分子は H と OH に解離して吸着されるので水の吸着量は 0.38ML ということになる。水の飽和吸着量は解離した H と OH がすべてのダングリングボンドを終端すれば 0.5ML となるが、実験による測定データは測定方法によってばらついている。UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)法⁵⁹⁾では 0.5ML、AES(Auger Electron Spectrometer)法⁶⁰⁾では 0.2-0.3ML、Flowers らの TPD(Temperature Programmed Desorption) 法⁶¹⁾では 0.41ML となっている。本実験における水の吸着量は、Flower らの TPD を用いた重水の吸着量の実験結果 0.41ML と良く一致している。Si(100) (2×1)表面に対する STM 測定によれば、水の飽和吸着系において孤立したダングリングボンドと考えられる輝点が観察されている⁶²⁾。水は解離吸着するために 2 個の隣接したダングリングボンドが必要であり、孤立したダングリングボンドには吸着できない。解離した O と OH が同じダイマーに吸着する以外に隣接したダイマーにクロスして吸着することがあるために孤立したダングリングボンドが残ると考えられている。STM 測定によれば、水の飽和吸着 Si(2×1)表面は原子的に平坦な表面である。

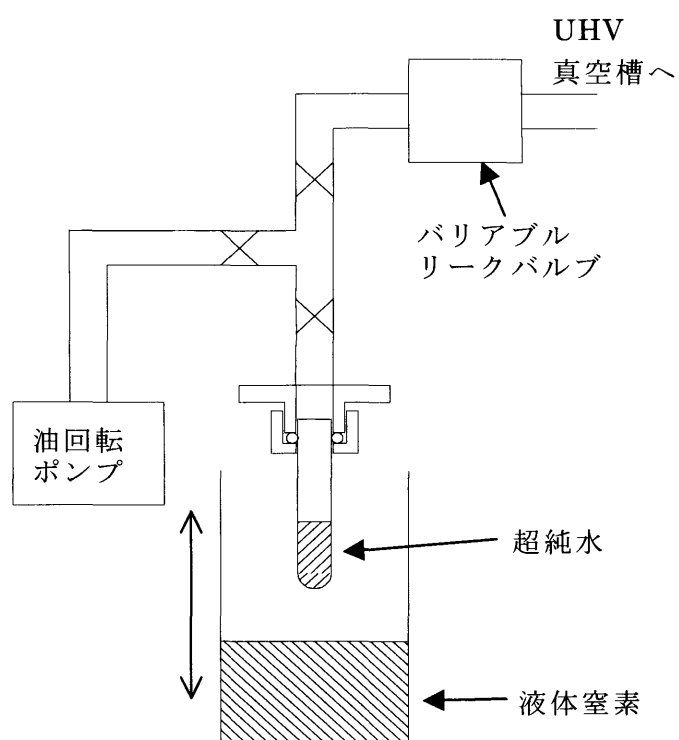


図 4-5 UHV チェンバーへの水導入装置の模式図
(液体窒素容器を上下移動して水の凍結溶解を繰り返し、溶解ガスを追い出す)

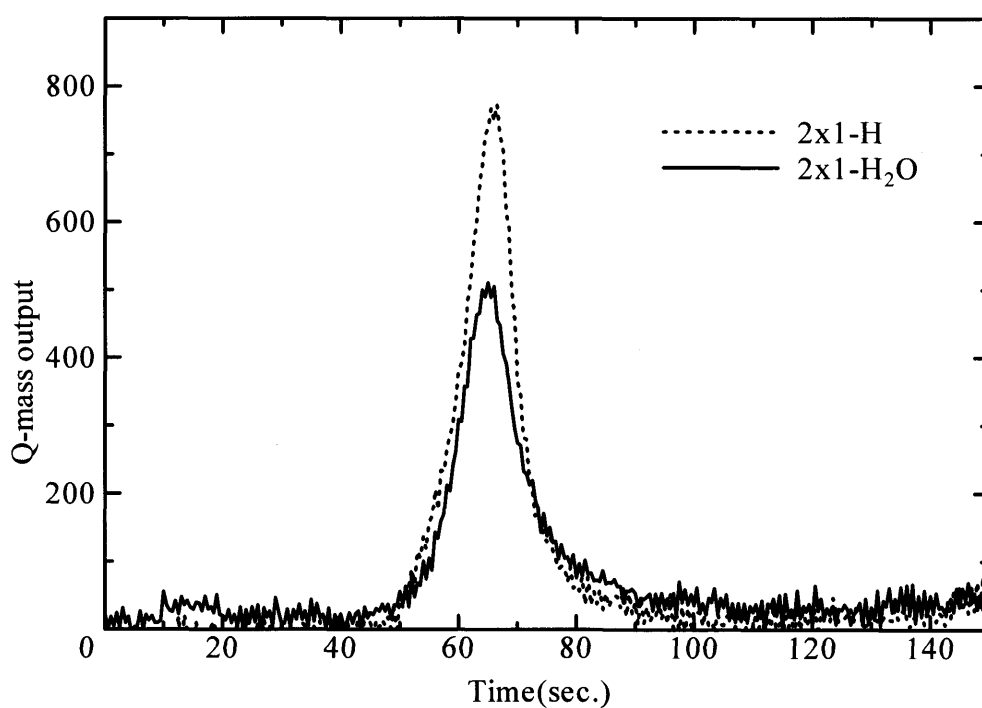


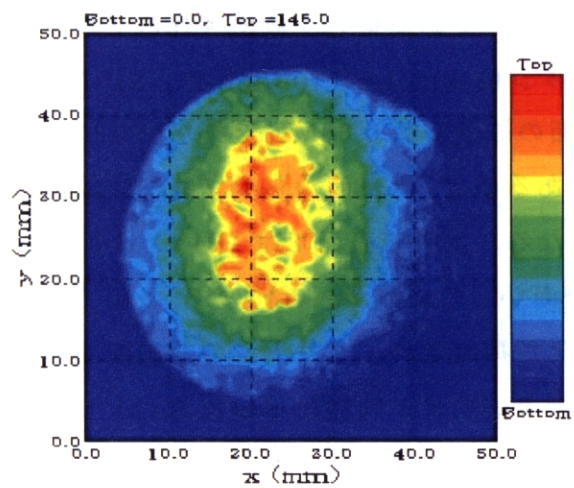
図 4-6 水飽和吸着 Si 表面と水素飽和吸着 Si 表面の TDS スペクトル

4-2-3 プロトン収量と Si^+ イオン収量

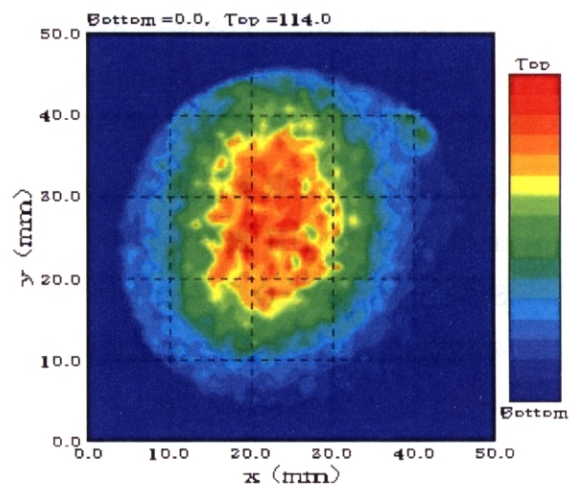
水吸着 $\text{Si}(2 \times 1)$ 表面に 3keV の Xe^{8+} イオンを衝撃し、放出されるプロトン収量と C を測定した。その結果、プロトン収量は $4.2 \times 10^{-4}/\text{ion}$ で、 Si^+ イオン収量は $8.5 \times 10^{-4}/\text{ion}$ あった。水吸着表面の被覆率は 0.38ML であり、 $\text{Si}(2 \times 1)\text{H}$ 表面のプロトン収率は $1.2 \times 10^{-4}/\text{ion}$ であるので、水表面からのプロトン放出断面積は $\text{Si}(2 \times 1)\text{H}$ 表面からの 4.6 倍となる。水吸着表面では OH の H 原子が Si 表面ではなく O 原子の上に存在し表面からの距離が大きいので、多価イオンの衝撃によってできたプロトンの中性化が抑制され、プロトンの放出断面積が増加したと考えられる。 Si^+ イオン収量は表面形状が同様に平坦な $\text{Si}(2 \times 1)\text{H}$ と同程度である。このことは、イオンの表面からの実効的な距離(高さ)によってイオンの中性化が抑制されていることを示している。

4-2-4 放出プロトンの二次元分布

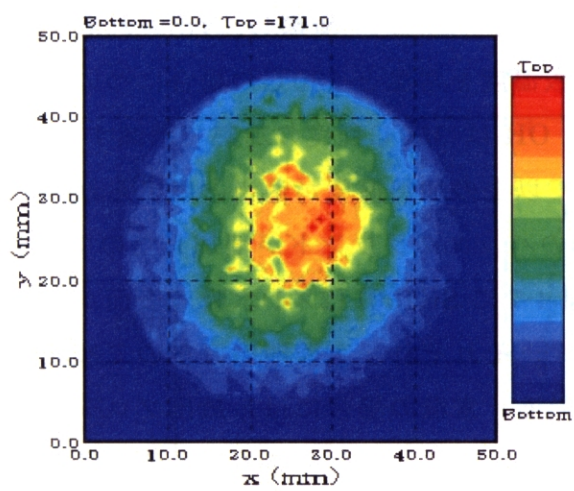
$\text{Si}(100) (2 \times 1)$ 水吸着表面に 3keV の Xe^{8+} イオンを衝撃し、放出されるプロトンの二次元分布の時間変化を、 Si 基板温度を常温と 130°C の場合について測定した。 $\text{Si}(100) (2 \times 1)$ 水吸着表面の OH は 350°C 程度の加熱で消滅する⁶⁰⁾ので表面変化を測定するためには 200°C 以上の加熱温度が適当と考えられたが、 Si 基板を加熱すると二次イオン検出器のバックグラウンドが増加したので、加熱温度は 130°C として実験を行った。図 4-7 に $\text{Si}(100) (2 \times 1)$ 水吸着表面からのプロトン放出の二次元分布の変化を示す。それぞれ、実験開始直後の二次元分布と 24 時間後の二次元分布を示している。常温の場合には、放出プロトンの二次元分布は水素終端 Si 表面に比べて非常に広く、また分布の形状変化はあまり認められない。一方、 Si 基板を 130°C に保った場合はプロトンの二次元分布が明らかに狭く変化していることがわかる。このことは $\text{Si}(100) (2 \times 1)$ 水吸着表面の表面状態が、基板温度 130°C において変化していることを示している。



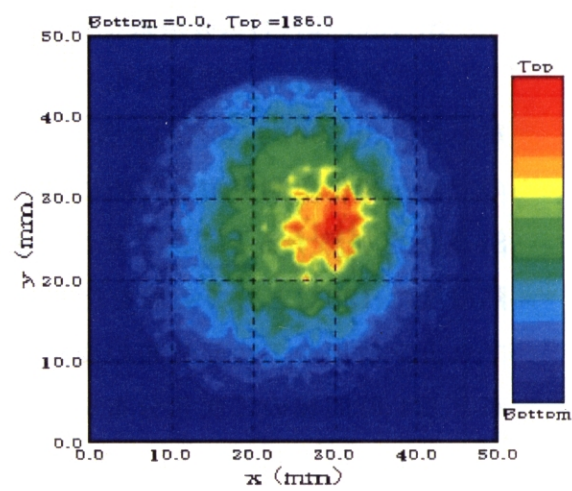
(1) : 常温、実験開始直後



(2) 常温、24 時間後



(3) : 130°C、実験開始直後



(4) 130°C、24 時間後

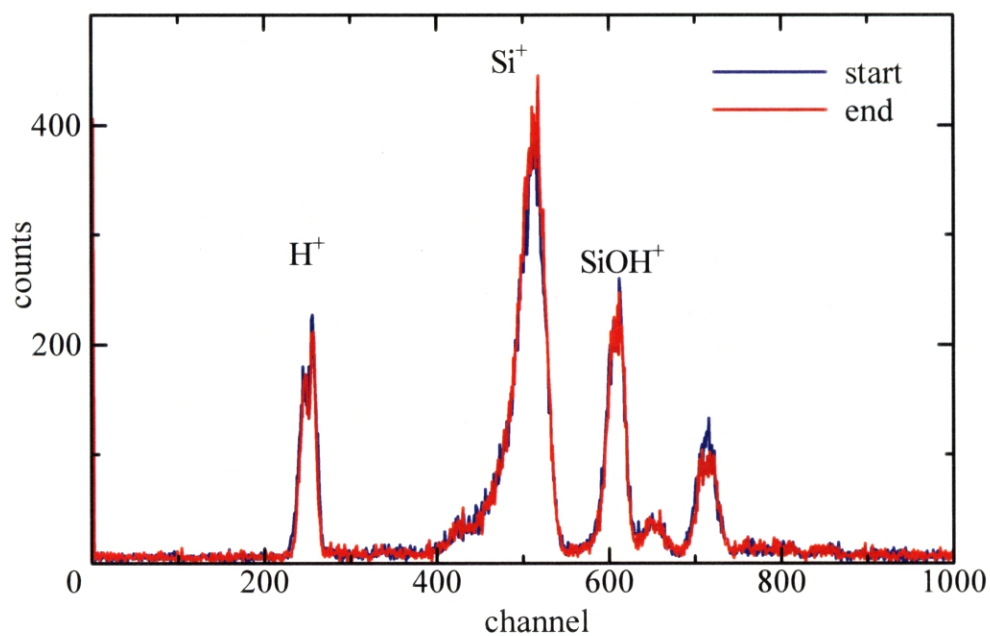
図 4-7 Si(100)2x1 水吸着表面からのプロトン二次元分布の時間変化

図 4-8 に放出二次イオンの TOF スペクトル変化を示す。各スペクトルは検出二次イオンの総数で正規化してある。図から、基板温度常温においてはプロトン、 Si^+ 、 SiOH^+ イオン収量の相対強度は変化していないが、130 度 C においてはプロトンと SiOH^+ のイオン収量が減少していることがわかる。

$\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 水吸着表面の温度による変化に関しては、Temperature Programmed Desorption (TPD)、Static SIMS(SSIMS)、XPS, Surface Infrared Spectroscopy(SIS)、High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS)などの方法で精力的に実験研究がなされている⁶³⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾⁶⁶⁾。 $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 水吸着表面はあまり安定な表面ではなく、水分子への曝露を続けると、常温においても Si-OH の酸素原子が $\text{Si}(100)$ のダイマーボンドやバックボンドに潜り込む、表面の酸化反応が起こると報告されている⁶⁵⁾。このとき、H は Si のダングリングボンドに吸着されて Si-H や Si-H_2 を生成すると考えられている。

本研究において、水吸着後 UHV 常温放置 24 時間程度では Si 表面の酸化による放出二次イオンスペクトルの変化はみとめられなかったので、水分子への曝露を続けない場合には常温での Si 表面の酸化はあまり起こらないと考えられる。温度を上げるとこれらの反応が促進され、350℃程度の加熱で Si-OH ボンドは消滅すると報告されている⁶³⁾。また、このとき表面からの原子分子の解離はほとんどないと報告されているので O 原子も H 原子も Si 表面にとどまっていると考えられる。本研究における TDS による測定において、H 吸着量はほとんど変化していなかった。このときの表面状態は、酸素原子の存在を除けば、表面は Si-H ボンドで覆われていると考えられ、 $\text{Si} \cdot (2 \times 1) \text{H}$ 表面に近いと考えられる。さらに加熱すると表面の水素原子は 530℃程度で H_2 分子として解離してゆき、さらに加熱すると表面の酸素原子も SiO 分子として解離していき、900℃まで加熱すると $\text{Si}(100)(2 \times 1)$ 清浄表面が再構成される⁶³⁾。

(1) 水表面(常温)のTOFスペクトル変化



(2) 水表面(130度)のTOFスペクトル変化

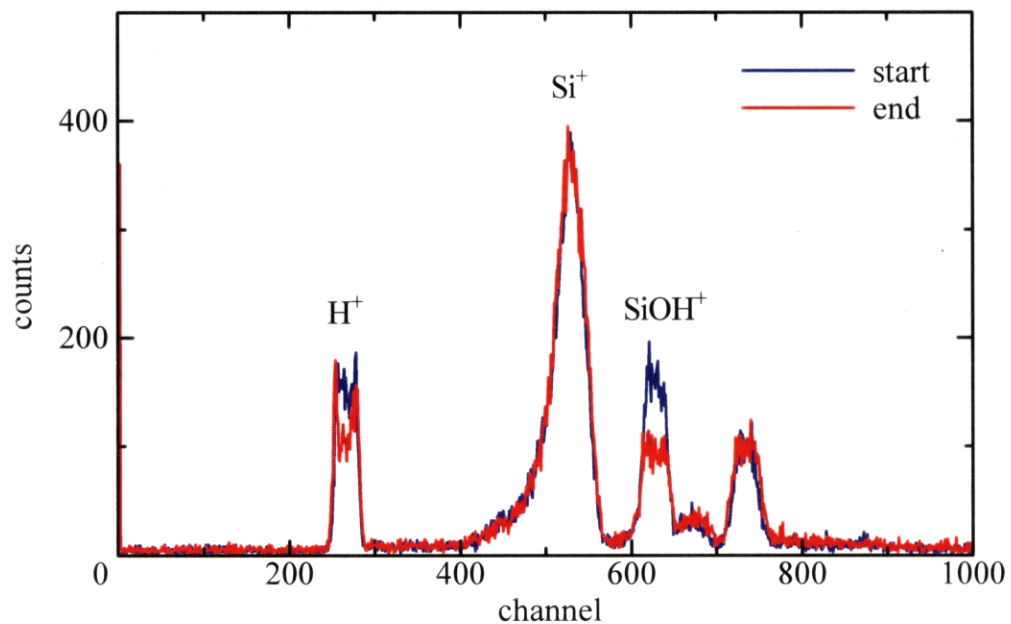


図 4-8 Si(100)2x1 水吸着表面からの二次イオン TOF スペクトルの時間変化 (Xe^{8+} 3keV)

プロトン収量は COB モデルによるイオンペア生成の確率と生成されたプロトンの生残り確率の積であるが、水表面においてはプロトン存在位置が 2 箇所存在し、両方位置でのイオンペア生成確率と生成されたプロトンの生残り確率がそれぞれ異なっていると考えられるので詳細な解析は困難であるが、 $\text{Si}(2 \times 1)$ -水吸着表面の $\text{Si}\cdot\text{H}$ からの収量が $\text{Si}(2 \times 1)\cdot\text{H}$ 表面の $\text{Si}\cdot\text{H}$ からの収量と同じであると仮定すると $\text{Si}\cdot\text{OH}$ からの収量は $\text{Si}\cdot\text{H}$ からの収量の 8 倍程度になることがわかる。

基板温度 130°C においては、プロトンの二次元分布が狭く変化しているが、このとき Si 表面では $\text{Si}\cdot\text{OH}$ が減少し $\text{Si}\cdot\text{H}$ が増加している。したがって水表面からの広い分布のプロトンは Si に解離吸着された水の $\text{Si}\cdot\text{OH}$ から放出されていると考えられる。本実験におけるプロトンの二次元分布の変化は、 $\text{Si}\cdot\text{OH}$ ボンドが基板の加熱によって $\text{Si}\cdot\text{H}$ ボンドへと変化している途中の状態を表しているものと考えられる。

4-3 まとめ

この章では、プロトン収量の表面依存性が、プロトンと Si 表面との実効距離の違いによる中性化の抑制効果によるものであることを確かめるために、表面が原子的に平坦でかつプロトンの吸着位置が異なる Si 水吸着表面のプロトン収量を Si^+ イオン収量とともに測定した。その結果イオンと Si 表面との実効距離の違いによる中性化の抑制を確認した。

また、水吸着 Si 表面は Si 表面温度が上がると酸素原子が Si のダイマーボンドやバックボンドにもぐり込み表面が酸化され、表面の水素吸着状態が変化することが知られているが、この表面状態の変化を放出プロトンの二次元分布を測定することで可視化することができた。

5 実験結果のまとめ

5-1 多価イオン衝撃によるプロトン収量の価数依存性

本研究では、まず未処理表面からのプロトンスパッタリング収量の価数依存性を測定し、衝撃する低速多価イオン種にかかわらず強い価数依存性を持つことを示した。次に 4 価から 12 価までの Xe イオンを、超高真空中の熱処理によって再構成された Si(100)·(2×1) 清浄表面から作成した Si(100)·(2×1)H、Si(100)·(1×1)H 表面に衝撃したときの Xe イオン 1 個あたりのプロトン収量を測定した。実験結果を図 5-1 に示す。図にはプロトンと同時に測定された Si⁺ イオン収量も表示している。プロトン収量は Si-(2×1)H、Si-(1×1)H 表面ともに q^5 という非常に強い価数依存性を示していることがわかる。一方 Si⁺ イオン収量には価数依存性はみられない。同じようなプロトン収量の価数依存性は Kakutani らが未処理表面に関して報告しており、その生成機構を Burgdörfer らは COB モデルによって説明している。これらのことから、多価イオン衝撃によるプロトン収量の価数依存性は表面の性質に関係ない普遍的な現象であると考えられる。したがって、本研究における Si(100)·(2×1) 清浄表面から作成したよく定義された水素終端 Si 表面からのプロトンスパッタリングにおいても、多価イオン衝撃によるプロトン生成機構は COB モデルによって説明されることが考えられる。COB モデルでは多価イオンへの 2 電子移行を経てプロトンが放出されるとしているが、1 電子移行の確率は q^2 に比例すると考えられるので、2 電子移行確率は定性的に q^4 で与えられる。

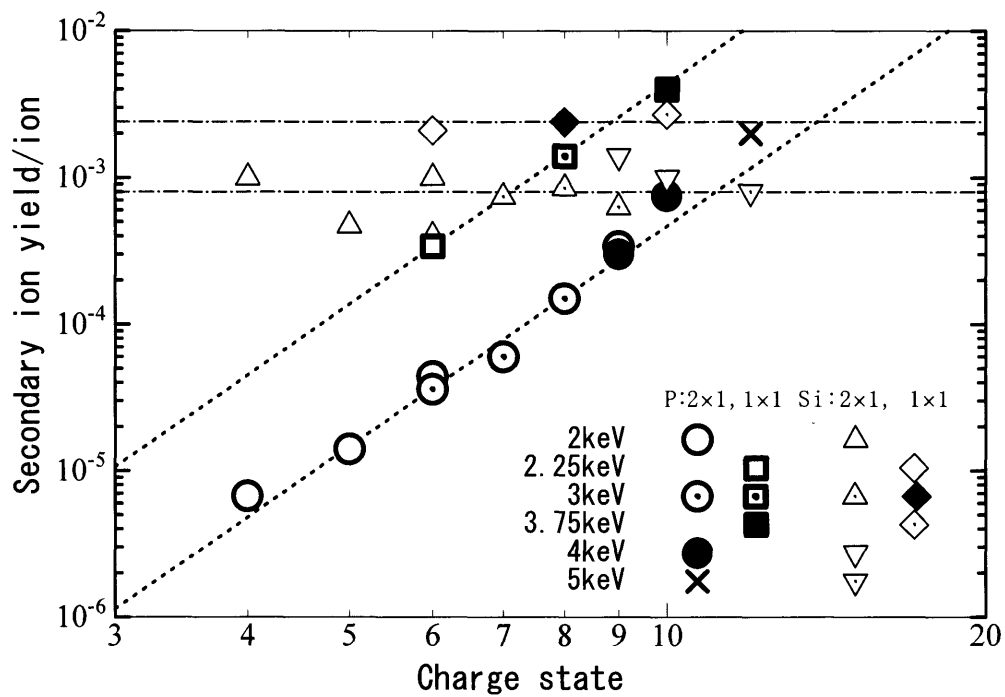


図 5-1 Si-2x1H、-1x1H 表面からのプロトンと Si⁺ 収量の価数依存性
(点線は q^5 の依存性を示す。プロトンには価数依存性があるが Si⁺ にはない)

5-2 多価イオン衝撃によるプロトン収量の表面依存性

本研究では超高真空中の熱処理によって再構成された $\text{Si}(100)\cdot(2\times 1)$ 清浄表面に水素、重水素、水を吸着させて表面状態を変化させて、多価イオン衝撃によるプロトン収量の表面に対する依存性を測定した。図 5-1 においても $\text{Si}\cdot(2\times 1)\text{H}$ と $\text{Si}\cdot(1\times 1)\text{H}$ 表面では表面に吸着した水素原子数が 2 倍程度しか変化していないのにプロトン収量は 10 倍程度増加している。 Si^+ イオン収量も 3 倍程度増加している。 $\text{Si}(100)$ の各表面を 3keV の Xe^{8+} イオンで衝撃したときのプロトン収量、 Si^+ イオン収量、水素被覆率、放出プロトンエネルギー、表面 Si^+ の寿命の一欄を表 5-1 に示す。表において $(2\times 1)\text{H}$ 、 $(3\times 1)\text{H}$ 、 $(2\times 1)\text{H}_2\text{O}$ の各表面は原子的に平坦な表面であり、 $(1\times 1)\text{H}$ と $(1\times 1)\text{D}$ 表面は原子的にラフな平面であると STM の観測によって理解されている。

プロトン収量は $(2\times 1)\text{H}$ と $(3\times 1)\text{H}$ 表面では表面上の水素原子数と同程度であるが、同じように原子的に平坦な $(2\times 1)\text{H}_2\text{O}$ 表面においては表面上の水素原子数は $(2\times 1)\text{H}$ 表面の 8 割弱であるにもかかわらずプロトン収量は $(2\times 1)\text{H}$ の 3.5 倍となっている。原子的にラフな $(1\times 1)\text{H}$ 表面においては表面上の水素原子数は $(2\times 1)\text{H}$ 表面の 2 倍程度であるのにプロトン収量は $(2\times 1)\text{H}$ の 10 倍程度になっている。 3keV の Xe^{8+} イオンで衝撃したときに表面上で生成されるプロトン量が表面上の水素原子数に対して一定であると仮定すると、これらのプロトン収量の変化は生成されたプロトンの中性化確率の違いを表していると考えられる。原子的に平坦な $(2\times 1)\text{H}_2\text{O}$ 表面においてプロトンの中性化確率が抑制されるのは $(2\times 1)\text{H}_2\text{O}$ 表面の Si-OH ボンドの水素が O 原子の上に存在するために Si 表面からの距離が大きいためであると考えられる。 $(1\times 1)\text{H}$ 表面の水素原子に関しては、表面の凸凹によって Si の表面からの距離が実効的に大きくなっているためであると考えられる。原子的に平坦な表面では Si^+ イオン収量は、プロトン収量とは対照的にほぼ同じであり、ラフな表面では増加している。

電氣的性質が同じで質量だけが異なる重水素吸着表面、 $(1\times 1)\text{D}$ 表面からの重水素イオン収量を測定して $(1\times 1)\text{H}$ 表面からのプロトン収量を比較すると生成されたプロトンの生き残り確率を求めることができる(表 5-1)。この確率から計算すると、 $\text{Si}\cdot(1\times 1)\text{H}$ 表面においては、生成されて放出されるプロトンの再中性

化の寿命は、 $\sim 1.7\text{fs}$ 程度であり、 3keV の Xe^{8+} イオン 1 個の衝撃で 0.9 個程度のプロトンが生成されていることになる。また、このプロトン収量と重水素イオン収量の比から、表面位置でのプロトンのイオン寿命($\sim 0.6\text{fs}$)を求めることができる。これは、後述する放出プロトンエネルギーから求められる Si^+ の表面でのイオン寿命(11fs)に比べて非常に短くなっている。表面で生成されたプロトンはクーロン反発力で表面から離脱して行くので、実効的な再中性化の寿命は 0.6fs から 1.7fs に長くなっている。

$\text{Si}(2\times 1)\text{H}$ 表面における Si^+ イオンの寿命(2.6fs)も Si のバンドにおける空孔の寿命($<10^{-1}\text{fs}$)に比べると非常に長くなっている。これを説明するためには Si^+ イオン状態を局所化させて中性化を抑制する機構が必要である。

質量数が 1 と 2 の同位体であるプロトンと重水素イオンの収量が 15 倍も異なることは表面近傍のイオンが非常に中性化されやすいことを示しており、プロトンのように軽くない元素のイオンが、COB モデルの枠内でイオンペア生成とクーロン反発で放出されるためには、 Si 表面の Si^+ イオン中性化抑止機構とともに、放出イオンの再中性化を抑制する仕組みも必要になってくる。

Si surface	Si(100) (2×1)H	Si(100) (3×1)H	Si(100) (1×1)H	Si(100) (1×1)D	Si(100) (2×1)H ₂ O
Proton yield (/Xe ⁸⁺ , 3keV)	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	8.5×10^{-5}	4.2×10^{-4}
Si ⁺ yield(/Xe ⁸⁺ , 3keV)	8.3×10^{-4}	9.0×10^{-4}	2.4×10^{-3}	1.5×10^{-3}	8.5×10^{-4}
Coverage (ML, theory)	1	1.33	2	2	0.5
Coverage (ML, TDS)	1	1.5	2.0	-	0.38(Si-H) 0.38(Si-OH)
Coverage (ML, ERDA)	1	1.7	1.85 ± 0.18	-	-
Proton σ (10^{-18}cm^2)	0.177	0.197	0.959	0.0627	0.177(Si-H) 1.45(Si-OH)
Proton σ (ratio)	1	1.11	5.42	0.35	1(Si-H) 8.2(Si-OH)
$\langle E_{ } \rangle$ (eV)	0.6	0.7	1.2	-	-
$\langle E_{\perp} \rangle$ (eV)	0.6	-	4.7	-	-
$\langle E \rangle$ (eV)	1.2	-	5.9	-	-
Si ⁺ life (fs)	2.7	-	11	-	-
Proton life (fs)			0.6		
H ⁺ , D ⁺ survival prob.	-	-	1.45×10^{-3}	9.7×10^{-5}	-

表 5-1 各種 Si 表面におけるプロトン収量、 Si^+ イオン収量、水素被覆率、放出プロトンエネルギー、表面 Si^+ の寿命

5-3 多価イオン衝撃による放出プロトンの二次元分布

本研究では、2 DPSD 装置を開発して多価イオン衝撃による二次イオンの放出二次元分布を測定した。図 5-2 に未処理の Si 表面と清浄表面処理後に作成した Si-(2×1)H 表面を多価イオンで衝撃したときに放出されるプロトンと Si⁺イオンの二次元分布を示す。未処理表面からのプロトンは Si⁺イオンより分布が大きい。これと対照的に、Si-(2×1)H 表面からのプロトンは二次元分布が非常に狭くなっており、Si⁺イオンの二次元分布は広がっている。また、Si⁺イオンの二次元分布は入射多価イオンの下流側に広がっているように見えるが、プロトンの二次元分布は対称になっている。Si-(2×1)H 表面からのプロトン収量は未処理表面からの収量の 1/30 に減少している。

図 5-3 に色々な Si 表面からの放出プロトンの二次元分布を示す。Si-(2×1)H 表面から Si-(3×1)H、Si-(1×1)H 表面と表面上の水素原子数が増えると放出プロトンの二次元分布も広がっている。Si-(2×1) H₂O 表面においては表面上の水素原子数は Si-(2×1)H 表面よりも少ないが、放出プロトンの二次元分布は非常に大きく広がっている。2 DPSD 装置で測定される二次元分布は放出プロトンの表面に平行なエネルギー成分を現している。

本研究では Si-(2×1)H と Si-(1×1)H の表面に関して 2 DPSD 装置の TOF 分解能を上げることで放出プロトンの表面に垂直なエネルギー成分を求め、放出プロトンの平均運動エネルギーを求めた (表 5-1)。プロトン生成に対する COB モデルによれば生成されたプロトンはペア生成された表面上の Si⁺イオンからクーロン反発によってエネルギーを得ることとなる。したがって放出プロトンのエネルギーは表面 Si⁺のイオン寿命を求めることができる (表 5-1)。Si-(1×1)H 表面における Si⁺のイオン寿命は Si-(2×1)H 表面の 4 倍程度長くなっている。(2×1)H から (1×1)H 表面での Si⁺イオンの長寿命化は、Si⁺イオンと実効的な表面との距離が変化することで中性化が抑制される、と定性的に説明できる。



127

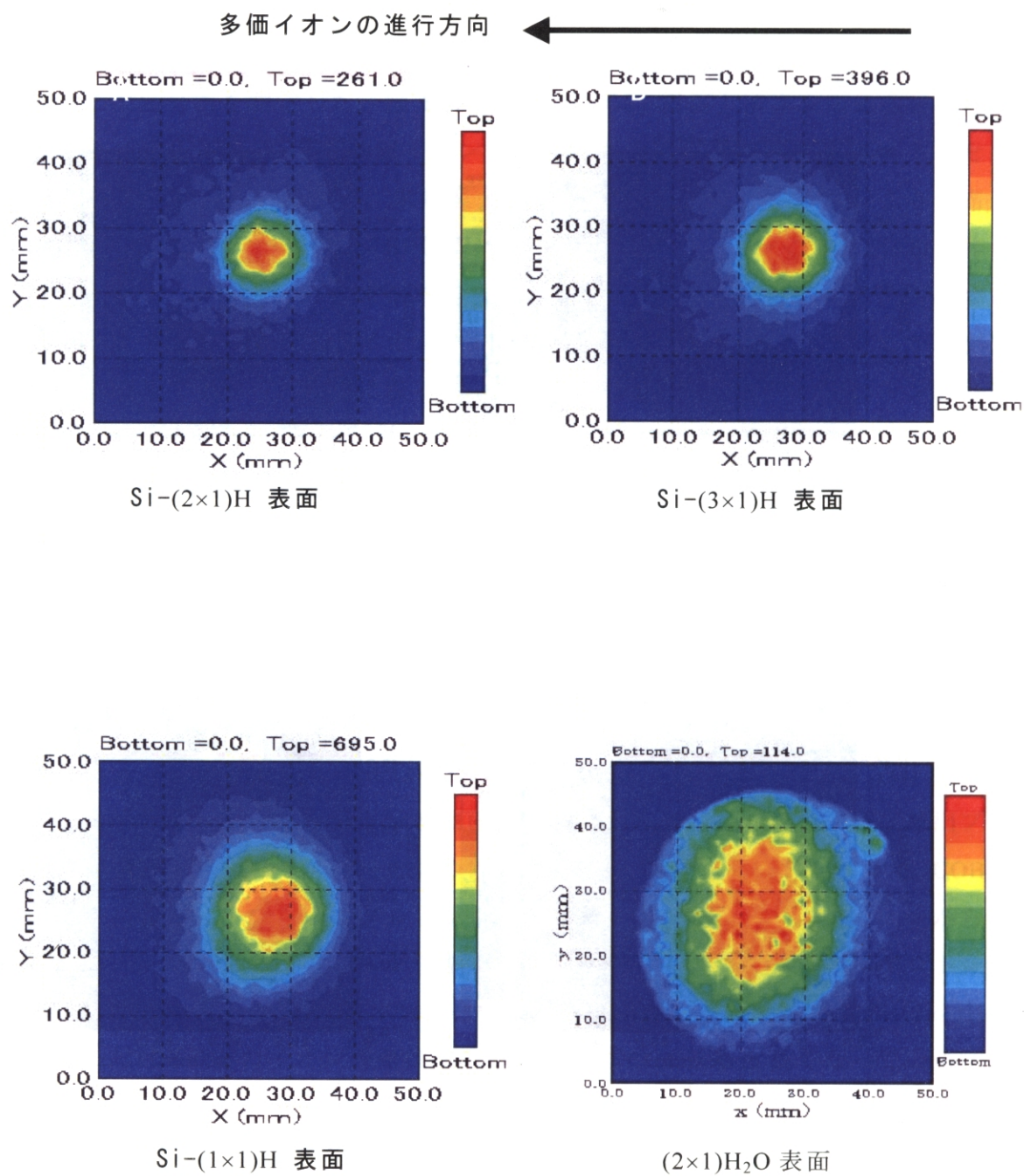


図 5-3 Si 各表面の放出プロトン二次元分布

6 まとめ

大きなポテンシャルエネルギーをもった多価イオンが物質の表面に近づくと、表面からプロトンが多価イオンの強い価数依存性をもって放出されることが知られている。この価数依存性は多価イオンの運動エネルギーを小さくした低速の多価イオンにおいては非常に強くなる（価数の 5 乗程度）ことが **Kakutani** らによって報告されている。この強い価数依存性は古典的障壁乗り越えモデル（COB モデル：Classical Over the Barrier）によって説明できることが **Burgdörfer** らによって示された。さらに、COB モデルによればプロトンの放出断面積の価数依存性は多価イオンの価数がある程度以上大きくなると飽和することが予想されていた。

本研究では、多価イオンによるプロトンスパッタリングを研究するために、低速の多価イオンを固体表面に衝撃し、放出プロトンの収量、二次元分布、放出エネルギーなどを測定した。実験に用いた多価イオンのビーム量は、二次元分布測定における長時間測定においても 10^9 個以下であり、多価イオンのビーム形状が $2 \times 5 \text{ mm}^2$ 程度であるので、多価イオンビームによる表面状態の変化は無視できると考えられた。

本研究では、まず **Kakutani** らと同じ実験装置を用い、 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 程度の真空度で表面に水や炭化水素が吸着していると考えられる **CuO** メッシュの表面に Ne^{q+} ($q=4-8$), Ar^{q+} ($q=4-13$), Kr^{q+} ($q=5-17$), Xe^{q+} ($q=7-24$) の各種イオンを 500 eV で衝撃し、放出プロトン収量のイオン価数依存性を測定した。その結果、価数依存性はイオンの種類によらず、その価数に対して強いべき依存性を示した。また、このべき依存性は価数が大きくなると飽和する傾向を示していた。この強いべき依存性は、COB モデルによる計算結果とよく一致していた。また、COB モデルの計算によるべき依存性の飽和の傾向も実験結果とよく一致した。未処理の表面に多価イオンを衝撃して放出されるプロトンの起源に関して、**Kakutani** らは重水を試料に塗布した実験結果からプロトンの起源は表面に吸着した炭化水素であると報告している。しかし、吸着表面の形状などは不明であり、それらの影響に関する議論はなされていなかった。

そこで、清浄表面実験が可能な超高真空実験槽を製作し、放出プロトンの二次元分布が測定できる TOF-2DPSD 検出器を開発した。清浄表面実験の前に未

処理の C 膜や Si 基板からの放出プロトン分布の測定をおこない、多価イオン衝撃によって放出される二次イオンの二次元分布を測定した。未処理の表面からはプロトン、 Si^+ イオンや表面に吸着している炭化水素イオンなどが検出された。放出プロトンは広い二次元分布を示したが、炭化水素イオンなどの重い二次イオンは非常に狭い二次元分布を示した。

次に本研究では、多価イオンによる起源の確定したプロトン放出を測定するために、LEED や STM などその性質が良く理解されている Si(100)の(2×1)清浄表面に水素原子や水を吸着させて作成した Si 表面を多価イオンで衝撃し、放出プロトンの放出断面積、放出二次元分布、放出エネルギー分布などを測定した。多価イオン衝撃による Si 表面からの二次イオン放出において Si 表面の清浄化処理前後でプロトンだけではなく、 Si^+ イオンなどのすべての二次イオン収量が 1 桁以上減少した。これは、Si 表面の清浄化処理によって Si 表面が原子的に平坦な表面になったために、表面で生成されたイオンが再中性化されやすくなり、二次イオンの収量が減少したものと考えられた。

さらに、良く定義された表面に多価イオンを衝撃し、放出プロトンの収量、二次元分布、放出エネルギー、放出角度などを測定した。その結果、Si 清浄表面に水素を吸着させた $\text{Si} \cdot (2 \times 1) \text{H}$ 表面からのプロトンの二次元分布は未処理の Si 表面と異なり非常に狭い二次元分布を示し、反対に Si^+ イオンの二次元分布は多価イオンの衝撃方向に広がった広い分布を示し、プロトンと Si^+ イオンの放出過程が異なっているのを示していた。

$\text{Si}(2 \times 1) \text{H}$ 表面と $\text{Si}(1 \times 1) \text{H}$ 表面においては、吸着された水素量は(1×1)H 表面の方が 2 倍程度多いだけであるが、プロトン収量は 10 倍になっており、放出断面積は 5 倍になっていた。また、プロトンが Si 表面から獲得するエネルギーも $\text{Si} \cdot (1 \times 1) \text{H}$ 表面のほうが大きかった。(2×1)H 表面は原子的に平坦な表面であるが(1×1)H 表面は原子的にはラフな表面である。この断面積の増加は、表面形状の差によって多価イオンによって Si 原子とペアでイオン化される水素原子が Si の実効的な表面から離れたところに位置しているために、生成されたプロトンの中性化確率が減少したためであると解釈された。また、放出プロトンがクーロン反発によってエネルギーを得ると仮定して、生成された Si^+ イオンの中性化時間を求めると、表面形状の差によって中性化時間が 2.7→11fs

と 4 倍程度長くなっていた。

また、3 章において $\text{Si}(1\times 1)\text{H}$ 表面と $\text{Si}(1\times 1)\text{D}$ 表面の収量の比較からプロトンの中性化時間は 1.7fs となった。また同様にして求めた Si-H ボンド位置におけるプロトンの中性化時間は 0.6fs となり表面上の Si^+ イオンの中性化時間 11fs に比べて非常に短く中性化しやすいことを示した。プロトンはクーロン反発力で表面から離脱して行くので、実効的な再中性化の寿命は 0.6fs から 1.7fs に長くなっていた。

Si 清浄表面に水素を吸着させた $\text{Si}-(2\times 1)\text{H}$ 表面からのプロトン収量は未処理の Si 表面からの収量より一桁以上小さい値を示した。しかし、収量は小さくなったけれども、価数依存性は未処理の表面と同じような依存性を示していた。また、プロトン収量は表面のプロトンの吸着量よりも表面状態やプロトンの吸着位置で大きく変化した。そして、プロトンの放出エネルギーも表面の状態で大きく変化した。また、水吸着表面ではプロトンの二次元分布が常温では変化しないが、表面温度を 130 度に保つと変化する。これらのことから、多価イオンによるプロトン放出は表面の変化に非常に敏感であると考えられた。

多価イオンによるプロトンスパッタリング収量のイオン価数依存が、未処理表面からのプロトン収量と同じようなべき依存性を示したことはプロトンスパッタリングの初期過程が、COB モデルで説明されるように、表面原子から多価イオンへの多重電荷移行による表面イオンのクーロン反発によって起こっていることを示していた。また、放出されるプロトンの二次元分布、放出エネルギーなどが、表面状態によって大きく異なることは、表面に生成されたイオンペアの中性化の確率が表面状態によって大きく変化していることを示していた。

プロトンスパッタリングの価数依存性は非常に強いので、低速多価イオンは表面状態が変化しないときには表面の水素を超高感度で検出するプローブとして非常に有効である。また、表面状態の変化にも非常に敏感であり、また表面状態をほとんど変化させないので、表面状態のモニタープローブ、特に表面のラフネスを測定する手法ととしても非常に有用であると考えられた。

謝辞

本研究を行うにあたり、まず、最初から最後まで指導いただいた山崎教授に心から深謝いたします。小牧教授には常に指導助言をいただき、有難うございました。共同研究者としてともに実験を行った高平氏、鶴田氏、特に岡林氏に感謝します。研究に用いた EBIS イオン源を開発した東博士、角谷博士に敬意を表します。長期間にわたる研究実験において直接間接にお世話になった小牧・山崎研究室のスタッフ・大学院生の方々と物理学教室（特に低温施設）の方々にお礼を申し上げます。最後に私を支えてきてくれた家族（特に妻）に“ありがとうございます”です。

参考文献

- ¹ T. A. Carlson, C. W. Nestor, N. Wasserman, J. C. McDowell, Atomic Data 2, 63(1970)
- ² R. E. Marrs, S. R. Elliot and D. A. Knapp, Phys. Rev. Lett., 72, 4082(1994)
- ³ J. Das and R. Morgenstern, Phys. Rev. A47, R755(1993)
- ⁴ S. Ninomiya, Y. Yamazaki, F. Koike, H. Masuda, T. Azuma, K. Komaki, K. Kuroki, and M. Sekiguchi, Phys. Rev. Lett. 78, 4557(1997)
- ⁵ R.E.Marrs, S.R.Elliot and D.A.Knapp, Phys. Rev. Lett., 72, 4082(1994)
- ⁶ H.Ryuhuku, K.Sasaki and T.Watanabe, Phys. Rev. A 21, 7451(1980)
- ⁷ J.Burgdörfer, P.Lerner and F.W.Meyer, Phys.Rev. A 44, 5674(1991)
- ⁸ J.Burgdörfer, F.Meyer, Phys. Rev. A 47, R20(1993)
- ⁹ H. Winter, C. Auth, R. Schuch and E. Beebe, Phys. Rev. Lett. 71, 1939(1993)
- ¹⁰ F. Aumayr, H. Kurz, D. Schneider, M. A. Briere, J. W. McDonald, C. E. Cunningham and H. P. Winter, Phys. Rev. Lett. 71, 1943(1993)
- ¹¹ J.P.Briand, L. de Billy, P.Charles, S.Essabaa, P.Briand, R.Geller, J.P.Desclaux, S.Bliman and C.Ristori, Phys.Rev.Lett. 65, 159(1990)
- ¹² Y.Yamazaki, S.Ninomiya, F.Koike, H.Masuda, T.Azuma, K.Komaki and M.Sekiguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1199(1996)
- ¹³ P.Sigmund, Phys.Rev. 184, 383(1969)
- ¹⁴ Y.Y.Arifov, E.K.Vasileva, D.D.Gruich, S.F.Kovalenko, S.N.Morozov, Izv Akad, Nauk SSSR, Ser Fiz 40, 2621(1976)
- ¹⁵ I.Bitensky, E.Parilis, S.Della-Nega and Y.Le Beyec, Nucl.Instr. and Meth., B72, 380(1992)
- ¹⁶ S. T. De Zwart, T. Fried, D. O. Boerma, R. Hoekstra, A. G. Drentje and A. L. Bers, Surf. Sci. Lett. 177, L939(1986)
- ¹⁷ N. Kakutani, T. Azuma, Y. Yamazaki, K. Komaki, K. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L580(1995)
- ¹⁸ T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, H. P. Winter, M. Schmid and P. Varga, Phys. Rev. Lett. 74, 5280(1995)

-
- ¹⁹ S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, V. Le Beyec and E. A. Schweikert, Phys. Rev. Lett., 60, 948(1988)
 - ²⁰ S.Della-Negra, Y. Le Beyec, B.Monart, and K.Standing and K.Wien, Phys.Rev.Lett., 58, 17(1997)
 - ²¹ I.Bitensky, E.Parilis, S.Della-Nega and Y.Le Beyec, Nucl.Instr. and Meth., B72, 380(1992)
 - ²² K.Kakutani PhD Thesis (1995)
 - ²³ J.Burgdörfer and Y.Yamazaki, Phys. Rev. A, 4140(1996)
 - ²⁴ D. Menzel and R. Gomer, J. Chem. Phys. 41, 3329(1964)
 - ²⁵ P. A. Redhead, Can. J. Phys. 42, 886(1964)
 - ²⁶ P.R.Antoniewicz , Phys. Rev. B 21 , 3811(1980)
 - ²⁷ M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 40, 964(1978)
 - ²⁸ K. Okuno, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 1124(1989)
 - ²⁹ H. Inoue, T.Kaizuka and S.Kita 応用物理学会 40, 26(1971)
 - ³⁰ M. Niwa, M. Udagawa, K. Okada, T. Kouzaki and R. Sinclair, Appl. Phys. Lett., 63(5),675(1993)
 - ³¹ R. C. Henderson, J. Electrochrm.Soc., 119, 772(1972)
 - ³² A. Ishizaka, K. Nakagawa and Y. Shiraki, Collected Paper of MBE-CST-2 Tokyo, 183(1982)
 - ³³ T.Takahagi, A.Ishitani, H.Kuroda, Y.Nakagawa, J.Appl.Phys., 64, 3516(1988)
 - ³⁴V. A. Borrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavashari and SB. Christman, Appl. Phys. Lett., 53, 998(1988)
 - ³⁵ G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. , 56, 656(1990)
 - ³⁶ G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal and A. J. Becker Appl. Phys. Lett., 58, 1656(1991)
 - ³⁷ K. Itaya, R. Sugawara, Y. Morita and H. Tokumoto, Appl. Phys. Lett., 60, 2534(1992)

-
- ³⁸ Y. J. Chabal and K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett., 53, 282(1984)
 - ³⁹ T. Sakamoto and G. Hashiguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 25, L78(1986)
 - ⁴⁰ J. J. Boland , Phys. Rev. Lett. 65, 3325(1990)
 - ⁴¹ T. Nakasawa and W. M. Gibson, J. Vac. Sci. Technol. 17,256(1980)
 - ⁴² K. Oura, J. Yamane, K. Umezawa, M. Naitoh, F. Shouji, and T. Hanawa, Phys. Rev. B, 1200(1990)
 - ⁴³ C.C.Cheng and J.T.Yates Jr. , Phys. Rev. B43, 4041(1991)
 - ⁴⁴ Y.J.Chabal and K. Raghavachari, Rhys, Rev. Lett., 53, 282(1984)
 - ⁴⁵ C.J. Wu and E.A. Carter, Chem. Phys. Lett., 185,172(1991)
 - ⁴⁶ Z. Jing and J. L. Whitten, Phys. Rev. B46, 9544(1992)
 - ⁴⁷ M. Shi, Y. Wang, J. W. Rabalais, Phys. Rev. B48, 1689(1993)
 - ⁴⁸ F. W. R. Wampler, Phys. Rev. B51, 4998(1995)
 - ⁴⁹ F. Shoji, A. Yamada, T. Shiramizu, K. Oura, Nucl. Instrm. and Meth. B 135, 366(1998)
 - ⁵⁰ J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett., 44, 1419(1991)
 - ⁵¹ T.Vondrak and X.-Y.Zhu, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1967.
 - ⁵² R.A. Baragiola and T.E. Maday, Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces, Plenum Press New york, 313(1991)
 - ⁵³ W.Widdra, S.I. Yi, R.Maboudian, G.A.D. Briggs, and W.H. Weinberg, P.R.L. 74, 2074(1995)
 - ⁵⁴ P.Bratu, W.Brenig, A Gross, M.Hartmann, Hofer, P.Kratzer, R.Russ, Phys. Rev. B, 54, 5978 (1996)
 - ⁵⁵ H.M.Madden,D.R.Jennison,M.M.Traum, G.Margaritondo and N.G.Stoffel Phys. Rev. B, 26,896(1982)
 - ⁵⁶ Y.Imamura, N.Matsui, Y.Morikawa, M.Hada, T.Kubo, M.Nishijima and Chem.Phys.Lett. 287, 131(1998)
 - ⁵⁷ H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann, Solid State Comm., 457(1982)
 - ⁵⁸ Y. J. Chabal and S. B. Christman, Phys. Rev. B, 29,6974(1984)

-
- ⁵⁹ E. Schroder-Bergen and W. Ranke, Surf. Sci. 236 103(1990)
- ⁶⁰ J.P. Lacharme, C. Sebenne, S.M. Cherif, M. Chikhi, N. Safta and M.A. Zabi, Appl. Surf Sci. 65/66 598(1993)
- ⁶¹ M. C. Flowers, B. B. H. Jonathan, A. Morris, S. Wright, Surf. Sci. 351, 87(1996)
- ⁶² L. Andersohn and U. Kohler, Surf. Sci. 77,284(1993)
- ⁶³ X. L. Zhou, C. R. Flores and J. M. White, Appl. Surf. Sci. 62, 223(1992)
- ⁶⁴ R. K. Schuze and J. F. Evans,, Appl. Surf. Sci. 81, 449(1994)
- ⁶⁵ M. Niwano, M. Terashi, M. Shinohara, D. Shoji, N. Miyamoto, Surf. Sci., 401, 364(1998)
- ⁶⁶ H.Ikeda, K.Hotta, T.Yamada, S.Zaima, Y.Yasuda, Jpn. Appl. Phys. 34, 2191(1995)