

| | | | | |
|---------|-------------------------------------|---------|---------|--------|
| 氏名・(本籍) | はし 橋 | もと 本 | たく 拓 | ま 磨 |
| 学位の種類 | 博士(理学) | | | |
| 学位記番号 | 理博第1314号 | | | |
| 学位授与年月日 | 平成5年3月25日 | | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 | | | |
| 研究科専攻 | 東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻 | | | |
| 学位論文題目 | 低エネルギーイオン衝撃による固体表面からの反跳粒子のイオンフラクション | | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 楠 勲 教授 佐藤 幸紀 教授 吉原 賢二 | | | |

論 文 目 次

第1章 序 論

第2章 実験装置

第3章 Si表面からの散乱, 反跳粒子のイオンフラクション

第4章 Al表面からの散乱, 反跳粒子のイオンフラクション

第5章 Be表面からの反跳粒子のイオンフラクション

第6章 総 括

論文内容要旨

第1章 序論

イオンビームは、固体表面の元素分析や構造解析のためのプローブとして1960年代の終わり頃から盛んに用いられているが、それが固体表面とどのような相互作用を及ぼし合うのかは、まだ良く解明されていない。本研究では、そのような相互作用の一つである電荷移行を取り上げ、低エネルギーのイオンビーム衝撃により反跳した表面原子に対する電荷移行機構に関する研究を行った。本論文はその結果をまとめたものである。

反跳粒子を扱った研究は1980年頃から行われているが、多くは表面分析や構造解析に関する研究であり、反跳粒子に対する電荷移行機構に関する研究例は、Rabalaisらによるものが2, 3あるにすぎない。反跳粒子はイオンビーム衝撃により発生する二次粒子の一部である。したがって反跳粒子に対する電荷移行機構およびその確率が分かれば、二次イオン質量分析法 (SIMS) において捕捉される二次イオンのイオン化機構に関する知見も得られると期待され、さらなる研究が必要と考えられる。そこで本研究では、低エネルギー希ガスイオン (Ne^+ , Ar^+) を、清浄および H_2O または O が吸着した Si (100) 表面, Al 表面, および Be 表面に斜入射させ、表面から反跳した粒子のイオンフラクションを測定することにより、反跳粒子のイオン化の機構に関する知見を得ることを主な目的とした。

第2章 実験装置

本研究に使用した装置は3つの独立したチェンバーで構成され、各々差動排気されている。第一チェンバーはイオン源が納められ、ここで発生させたイオンビームは、第二チェンバー内に設置された電磁石により質量選別されて第三チェンバーに入り、その中央に設置された試料の表面を衝撃する。第三チェンバーは散乱実験室であり、試料ホルダー、TOF型エネルギー分析器等が設置されている。イオンビーム衝撃により表面からTOFエネルギー分析器方向へ散乱、反跳した粒子は、ドリフトチューブ内を通過した後、二次電子増倍管により検出される。二次電子増倍管入口に正負の高電圧を与えることにより、陰イオンまたは陽イオンを高い検出効率で測定することができる。ただし、本研究ではどの系でも陰イオンはほとんど検出されなかった。また、ドリフトチューブ内にはメッシュ状電極が設置されており、これに正負の高電圧を与えることにより中性原子のみを検出することができる。陽イオンと中性原子を同時に検出する測定モード ($\text{N}+\text{I}^+$ モード) と中性原子のみを測定するモード (N -only モード) とを続けて用いることにより、陽イオン強度 I^+ と中性原子強度 N とが求められる。陽イオンに比べて中性原子の検出効率が格段に小さいことから、陽イオンフラクションは I^+/N に比例する。本論文では I^+/N を (みかけの) 陽イオンフラクションと定義した。本論文で陽イオンフラクションという場合はすべて I^+/N を指す。

第3章 Si 表面からの散乱, 反跳粒子のイオンフラクション

散乱粒子のイオンフラクションは表面の汚染（すなわち吸着子の存在）に敏感であることが知られているが、反跳粒子のイオンフラクションに関する報告例はほとんどない。本章では H_2O を吸着させた Si (100) 表面を試料として、反跳粒子のイオンフラクションの吸着量依存性を測定した結果について述べ、考察を行う。

500eV の Ne^+ を入射した時は TOF スペクトルに 4 つのピークが観測された。古典的な弾性二体衝突を仮定した飛行時間計算値との比較と、試料を種々の条件下で測定した結果から、スペクトル上のピークは飛行時間の短い方から、反跳 H, Si で QD 散乱された Ne, 同じく Si で QS 散乱された Ne, および反跳 O と帰属された。

次に種々の H_2O 吸着量の Si (100) 表面に対して、500eV の Ne^+ を入射して TOF 測定を行ったところ、 H_2O 吸着量の増加にともない Ne の陽イオンフラクションは減少したが、反跳 O の陽イオンフラクションは H_2O 吸着量の増加とともに増加した。

500eV の Ar^+ を入射したときは TOF スペクトルに 3 つのピークが観測された。古典的な弾性二体衝突を仮定した飛行時間の計算値から、飛行時間の短い方より反跳 H, 反跳 O, および反跳 Si ピークと帰属された。 H_2O 吸着量を変化させて測定を行った結果、 Ne^+ 入射の時と同様、反跳 O の陽イオンフラクションが、 H_2O 吸着量の増加にともない増加した。

散乱 Ne の陽イオンフラクションの吸着量依存性は、Rabalais らの研究で、散乱粒子のイオンフラクションに対して報告されている傾向と一致する。これは、 H_2O が吸着することによって、 Ne^+ の共鳴あるいはオージェ中性化が促進されるためであると考えられる。

反跳 O の陽イオンフラクションの H_2O 吸着量依存性は散乱 Ne とは逆の傾向を示している。 H_2O 吸着量の増加にともなう反跳 O の陽イオン化確率を増加させる因子としては、まず O の初期電荷状態と O と衝突する直前の Ne の電荷状態が考えられるが、O の価電子密度は H_2O 吸着量によらず一定であることが示唆されており、散乱 Ne の陽イオンフラクションの H_2O 吸着量依存性は O^+ を増加させるのとは逆の傾向を示していることから、どちらの可能性も考えにくい。そこで、出射軌道上での反跳 O-表面間電荷移行にその原因があると考えた。反跳 O は表面第一層の Si との結合を切り、その近傍を通過して真空側に出射すると考えられる。 H_2O 吸着量の増加とともに、表面第一層の Si は自身の価電子を吸着 O に奪われることによって陽イオン性を強めると考えられる。したがって衝突領域で生成した反跳 O^+ が出射軌道上で、そのような Si からの電子遷移により中性化される確率は H_2O 吸着量の増加とともに減少すると考えられる。反対に、衝突領域で生成した励起状態の O^* から近傍の Si への電子遷移は H_2O 吸着量の増加とともに起こりやすくなると考えられる。これら 2 つの効果により、反跳 O の陽イオンフラクションが H_2O 吸着量の増加にともない増加すると考えられる。

第4章 Al 表面からの散乱, 反跳粒子のイオンフラクション

近年、散乱粒子を用いて表面原子の価電子状態を計測しようという研究が試みられているが、

第3章で得られた結論は、反跳Oの陽イオンフラクションがO吸着サイト近傍の原子の局所的な価電子密度変化を反映するというものであった。したがって、反跳粒子を利用して散乱粒子と同様、表面原子の価電子状態が計測できる可能性がある。本章では、Oが吸着したAl表面を試料に用いて、500eVのNe⁺あるいはAr⁺衝撃により散乱、反跳する粒子のイオンフラクションの酸素吸着量依存性を測定した結果について述べ、考察を行う。

まず、500eVのAr⁺を入射したときは、TOFスペクトル上に2つピークが観測され、古典的な弾性二体衝突を仮定した飛行時間の計算値より、飛行時間の短い方から反跳Oおよび反跳Alと帰属された。

次に、O吸着量をいろいろに変化させてTOF測定を行った結果から、O吸着量の増加とともに反跳Alの陽イオンフラクションが増加する傾向が明らかになった。また、反跳OはO吸着量によらず、常にほとんどが中性原子として反跳することがわかった。

AlはOと結合することにより陽イオンになることが、理論、実験の両面から示されている。したがって、反跳Alの陽イオンフラクションのO吸着量依存性の原因は、O吸着量の増加とともに陽イオン状態のAlの数が増加し、出射軌道上で中性化を免れて反跳するAl⁺の数が増加することによると解釈できる。さらに、陽イオン状態のAlの数が増えることにより、反跳Al⁺が出射軌道上で中性化される確率も減少すると考えられ、その効果もAl陽イオンフラクションの増加に寄与していると考えられる。

500eVのNe⁺を入射したときは、TOFスペクトルに3つのピークが観測された。弾性二体衝突を仮定した飛行時間の計算値、および同じ測定条件の下にSi(100)表面に対して行った測定結果から、飛行時間の短い方からAlでQD散乱されたNe、同じくAlでQS散乱されたNe、および反跳Oと帰属された。O吸着量を変化させてTOF測定を行った結果、O吸着量の増加とともに反跳Oの陽イオンフラクションが増加することがわかった。また、散乱Neの陽イオンフラクションには、H₂O吸着Si(100)表面のときほど顕著な吸着量依存性は見られなかった。

Ne⁺入射により反跳したOの陽イオンフラクションが表面O濃度の増加とともに増加するという傾向は、H₂O吸着Si(100)表面の場合と同じである。O吸着量の増加とともにAlは陽イオン性を強める。また、Al表面でも、Oの価電子密度はO吸着量によらず一定であることが示唆されている。したがって、本実験結果も第3章で行ったと同様に解釈できる。すなわち、衝突領域で生成した反跳O⁺が出射軌道上で近傍のAlからの電子遷移により中性化される確率は、O吸着量の増加とともに減少すると考えられる。反対に、衝突領域で生成した励起状態のO^{*}から近傍のAlへの電子遷移はO吸着量の増加とともに起こりやすくなると考えられる。これら2つの効果により、反跳Oの陽イオンフラクションがO吸着量の増加にともない増加すると考えられる。

第5章 Be表面からの反跳粒子の陽イオンフラクション

本章では1keV以下の希ガスイオンビーム(Ne⁺, Ar⁺)をO吸着Be表面に斜入射させ、表

面から反跳した粒子の陽イオンフラクションを測定した結果について示し、考察を行う。

1 keV の Ne^+ を入射したときは、TOF スペクトルに 1 本のややブロードなピークが観測された。飛行時間の計算値から反跳 Be ピークと帰属された。また、どの O 吸着量でも、反跳 O ピークは観測されなかった。したがって O 吸着サイトは表面第一層より下にあると考えられる。

O 吸着量を変化させて TOF 測定を行った結果、Al 表面に Ar^+ を入射したときに反跳した Al と同様、反跳 Be の陽イオンフラクションが O 吸着量の増加とともに増加する傾向が明らかになった。これはやはり、O との結合によって Be が陽イオン状態になることによると考えられる。

また、Be ピーク立ち上がり部分の陽イオンフラクションが、ピーク中央から右側と比べて格段に大きいことが明らかになった。ピーク立ち上がり部分は表面反跳過程を経て反跳した Be に対応すると考えられる。 Ar^+ を O 吸着 Be 表面に入射して得られた結果が、 Ne^+ を入射したときと一致することから、表面反跳過程の中身は Be - Be 衝突を含む二回衝突過程であることが示唆され、Be - Be 衝突により高い確率で Be^+ が発生すると考えられる。

したがって本結果は、SIMS において考えられている、二次イオン生成過程としての表面原子間衝突の重要性を実験的に示すものと考えられる。

第 6 章 総括

本研究では、低エネルギー (500~1500eV) の希ガスイオンビーム (Ne^+ , Ar^+) 衝撃によって表面から反跳した粒子に着目し、飛行時間 (TOF) 法を用いた測定を行った。散乱、反跳粒子のイオンフラクションを種々の条件下で測定することにより、いくつかの知見を得ることができた。それを以下に示す。

- (1) H_2O 吸着 Si (100) 表面と O 吸着 Al 表面に対して行った実験から、 Ne^+ 入射により反跳した O の陽イオンフラクションが表面酸素濃度の増加とともに増加する傾向にあることが明らかになった。吸着 O 自身の価電子密度は吸着量によらずほぼ一定であることから、この結果は、O 吸着サイト近傍の基板原子 (Si, Al) の価電子密度が表面酸素濃度の増加とともに減少し、Ne との衝突によって生成した O^+ (または O^*) が出射軌道上で中性化を免れる確率 (共鳴イオン化する確率) が増加するためであると考えられる。
- (2) O 吸着 Al 表面と O 吸着 Be 表面では、酸素吸着量の増加とともに反跳基板原子 (Al, Be) の陽イオンフラクションが増加するという傾向が明らかになった。この原因としては、O と結合した基板原子の価電子密度が減少して陽イオン状態になり、その状態を保ったまま反跳していることが挙げられる。さらに出射軌道上で中性化される確率が表面酸素濃度の増加と共に減少する効果も寄与していると考えられる。
- (3) O 吸着 Be 表面では、表面反跳過程を経て反跳した Be の方が直接反跳した Be よりも陽イオンフラクションが格段に大きい。表面反跳過程の中身は Be - Be 衝突を含む二回衝突であると考えられ、したがってこの結果は Be - Be 衝突により高い確率で Be^+ が生成することを示すものである。また、この結果は SIMS において考えられている、二次イオン生成過程としての表

面原子間衝突の重要性を実験的に示すものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

イオンビームは固体表面を研究するための有用なプローブである。しかし、その基礎となるイオンビームと固体表面の相互作用については十分に解明されていない。特に、表面での電荷交換反応については基礎的な研究が少なく不明な点が多い。そのため、表面分析の有力な手段である二次イオン質量分析法 (SIMS) では、定量分析が困難である。本研究では、その基礎的知見を得るためにイオンと表面原子との弾性衝突で起こる反跳粒子の電荷状態に注目して、種々の表面で電荷交換反応について調べている。

実験装置は独自に開発したもので、数 eV から数 keV までの低エネルギーイオンビームが作成できる。イオン源からのビームは質量選別され、飛行時間測定 (TOF) のためにパルス化されて、超高真空の散乱室に導かれた。イオンビームとの準弾性衝突によって、表面からたたき出された反跳粒子の運動エネルギーを TOF 法で測定し、出射軌道上に置かれたグリッドに電圧をかけて荷電粒子と中性粒子との区別を行った。使用したイオンビームは Ne^+ 、 Ar^+ であり、清浄および H_2O または O が吸着した Si (100) 表面、Al 表面、および Be 表面に照射し、表面からの散乱および反跳粒子の種類と電荷状態 (イオンフラクション) を調べた。 H_2O 吸着 Si (100) 表面と O 吸着 Al 表面に対して行った実験からは、 Ne^+ 入射により反跳した O のイオンフラクションが表面酸素濃度の増加と共に増加する傾向を明らかにした。この結果は O 吸着サイト近傍の基板原子 (Si, Al) の価電子密度が減少した事を示唆する。 O 吸着 Al 表面と O 吸着 Be 表面では、酸素吸着量の増加と共に反跳基板原子 (Al, Be) の陽イオンフラクションが増加する傾向を明らかにした。この原因として、 O と結合した基板原子が陽イオンになることと、反跳陽イオンが出射軌道上で中性化される確率が減少する効果が相乗すると推論した。また、 O 吸着 Be 表面では、表面反跳過程を経て反跳した Be の方が直接反跳した Be よりも陽イオンフラクションが格段に大きい事を明らかにした。この結果は表面での Be - Be 衝突が高い確率で Be^+ を生む事を示唆しており、SIMS において考えられている二次イオン生成過程としての表面原子間衝突の重要性を実験的に示すものと考えられる。

以上のように本論文は表面研究のための新しい手法の提示と表面での電荷交換反応について有為な知見を引き出しており、著者が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有している事を示している。よって橋本拓磨提出の論文は博士 (理学) の学位論文として合格と認める。