イオンビームによる結晶表面の研究

藤本文範*

Fuminori FUJIMOTO: Studies of Surface Structure by Means of Ion Beam

Recent studies in surface structure analysis by means of ion beams are reviewed. At first, it is introduced to get informations on the surface structures in real space, surface relaxation effect and the thermal amplitude of surface atoms by measuring the "surface peak" which is observed in axial channeling spectra of the Rutherford backscattered ions. The low energy ion beam (<10 keV) which is not neutralized by scattering only at crystal surface is also useful for structure analysis of surface layer of foreign atoms. At last studies on the surface channeling, where the incident ions enter a crystal with small glancing angle, are summerized. [J. Cryst. Soc. Japan 20, 92 (1978)].

1. はじめに

1963年にイオンビームの結晶中におけるチャネリング効果が発見されて以来、イオンビームによる結晶の研究が各国でさかんに行なわれるようになった。そしてチャネリング効果は結晶中における不純物原子の位置の決定、結晶格子の乱れの分布測定や原子核反応時間の測定等、すでに測定手段としてひろく応用されている¹⁾。またイオンビームは単に結晶ばかりでなく、後方散乱法として固体表面や界面における拡散、エピタクシーの問題の解明のための一つの不可欠な方法として確立しつつある²⁾。一方イオンビームによるスパッタリング現象を利用して、固体の微量分析やイオンビームにより発生するX線による微量分析³⁾、分析化学の方面においてもイオンビームが広く利用されるようになった。

イオンビームによる結晶の研究が始められた頃より、結晶表面の構造に対する研究手段として、イオンビームによる方法が有望であることが指摘されていた。最近になって、いくつかの異った方法で結晶表面に関する重要な性質が得られるようになった。ここではそれについて述べたい。

2. ネッチリング法

高速イオンが結晶軸に平行に結晶に入射した時にチャネリング現象がおこることは既によく知られている。この場合、後方散乱して来たイオンのスペクトルを分解能のよい検出器で測定すると、一番エネルギーの高い所に大きなピークが観測される。例として第1図aに500 keVのヘリウムイオンが金の単結晶の $<110>$ 方向から入射した場合を示す⁴⁾。これはイオンビームの一部が結晶表面の原子と衝突して後方散乱して来たもので、このピークは通常“表面ピーク”と呼ばれる。入射した大部分のイオンは結晶のチャンネルの中を原子と高角度散乱することなく進行し、一部表面原子で高角度散乱したイオンのみがランダム方向に進み、

* 東京大学教養学部物理教室

後方散乱して検出器より検出される。表面ピークの低エネルギー側のイオンは、これらのランダム方向に進んだイオンによるものである。

イオンビームの入射方向がランダムである場合の後方散乱イオンのスペクトルは第1図に示されたエネルギー範囲ではほぼ一定である。このスペクトルと結晶中の原子の密度、イオンに対する原子の阻止能、それに入射、結晶表面、検出器方向の幾何学的条件を知ることにより、表面ピークの面積から、結晶をチャネリングが起きる方向から見た時の結晶表面原子の面密度を知ることが出来る。第1図(a)の場合、表面ピークから得られた表面原子密度は $4.2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。第1図bに同じ結晶表面上に銀をエピタキシャルに蒸着成長させた時の後方散乱イオンのスペクトルを示す。金の表面ピークは明らかに小さくなり、表面密度は $2.9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ と減少している。

銀原子による表面ピークが低エネルギー側に見られ（これは銀原子の質量が金原子のそれより低いと銀原子が反跳を多く受け、後方散乱イオンのエネルギーが低くなることによる）、このピークの面積とラザフォード散乱の式から銀原子の表面密度が $3.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ であることが分かる。これらの測定結果は少なくとも銀が島状に結晶成長しているように考えられる。何故ならば、もし銀原子が一樣に金の結晶表面を覆っているならば、金の表面ピークは現われない筈である。

Appleton 達⁵⁾ は金の LEED 像が (5×20) 構造

の (100) 結晶表面を 1MeV のヘリウムイオンでチャネリング法を用いて、また一方では計算実験の結果と比較することにより、表面は通常の (001) 面の上に第2図に示されるような原子配列で表面原子が並んでいると結論出来る結果を得た。

3. 表面シャドウイング法

前述の場合は表面ピークはチャネリング方向から見た時に直接見える原子だけを考慮して面密度が求められたが、実際には表面原子の後にある第2層原子も表面ピークに寄与する場

第1図 (a) 金単結晶（表面 (100) 面）の $\langle 110 \rangle$ 方向に入射した 0.5MeV ヘリウムイオンの後方散乱スペクトル。
(b) 同じターゲットの上にエピタキシャルに銀を一原子層程度成長させた表面からの後方散乱スペクトル

第2図 (001) 表面を $[101]$ 方向から見た時の原子配列。

●面心立方配列の表面原子、○表面での原子配列

第3図 イオンビームの一つの原子による
シャドウィング効果

合がある。それはイオンビームが原子と衝突した場合、各イオンは第3図に示されるような軌道を取り、原子の後方にイオンビームに対する影が出る。そしてその影の範囲はイオンのエネルギーが増せば小さくなり、また原子が小さければ小さくなる。もし第2層の原子がこの影の内と外にあることにより表面ピークに変化が生じる。このシャドウィング効果を用いて、Davies 達⁶⁾や Turkeuburg 達⁷⁾⁸⁾は結晶表面での表面に垂直方向の格子定数の変化 (surface relaxation) を調べることを試みた。その原理を第4図に示す。

今イオンビームが結晶表面に対して図に示されるような傾むいたチャネリングの方向から入射したとする。もし表面に垂直方向の格子定数が結晶内部と同じであるならば(第4図a)、第2層の原子は第1層原子の影に入って表面ピークに寄与しない。しかしもし表面原子の格子定数に変化があれば第4図bに示されるように第2層原子は表面ピークに寄与することになる。むしろ表面ピークが最小になる方向は第1層原子と第2層原子と結ぶ方向で、結晶のチャネルの方向とは異なってくる。従って表面ピークおよび表面ピークより低エネルギー側の結晶内部より散乱して来た部分の強度の入射方向に対する変化を測定すると、もし表面原子の格子定数に変化があれば、第5図に示されるように強度の最低の位置にズレが生じる筈である。Davies 達はこの方法で白金の(111)面の表面原子層のズレを求めることを試み⁶⁾、結晶内部に比べて表面では14%格子定数が多いという結果を出した。しかしその後の詳しい測定によると $1.5 \pm 1\%$ 程度であると結論されている⁹⁾。

Turkeuburg 達はこの方法を更に改良し、第6図に示されるようなチャネリング-ブロッ

第4図 結晶表面の表面に垂直方向格子
定数の変化の測定原理

第5図 結晶表面の格子定数に変化がある
場合のブロッッキングディップの
変化

第6図 チャネリング-ブロッ

キング法を用いて銅の(110)面⁷⁾, およびニッケルの(110)面の表面原子層のズレを測定した. この方法では0.02Åのズレの測定が可能であると結論されている. 銅についての測定結果は測定精度内で変化がなかった. しかしニッケルについては, 表面が清浄な時にはズレがなく, いくらかよごれている時に1.6%のズレがあるこれが見出されている. 測定結果を第7図に示す.

Feldman 達¹⁰⁾はこのシャドウイング法を用いて, タングステン単結晶表面原子の熱振動の振幅を測定することを試みた.

測定原理は, 第3図に示された原子によるイオンの影の大きさは, 前述したように入射イオンのエネルギーによって変化することを利用している. 結晶表面原子および第2層以下の原子が熱振動している場合, 入射イオンのエネルギーが増加すると表面ピークの面積も増大するであろう. もし, 表面原子の振幅が結晶内部原子のそれと異なれば, その増大の仕方も違って来る筈である. Feldman 達はこのような考えのもとにタンダステン結晶の(100)表面からの表面ピークの入射エネルギー依存性を測定し, また計算器実験と比較したところ, 表面原子の振幅が内部の原子の振幅の1.6倍にとった時両者がよい一致を示した. その結果を第8図に示す.

このように表面ピークは結晶表面構造に関する情報を含んでいる. しかしイオンをプローブとして用いる以上, 測定の時間とともに表面が破壊され表面ピークが増加す

第7図 表面がわずかに酸化で覆われたニッケル単結晶の(110)面から後方散乱した陽子の表面ピークと低エネルギー部(第5図参照)の[011]軸まわりの強度分布. 入射エネルギー: 165keV, 入射方向:[101]軸. 強度はラザフォード散乱による散乱角についての強度分布 σ_R で規格化してある.

第8図 タングステン(100)面からのヘリウムイオンの表面ピークの入射エネルギー依存性. 実線は, 表面原子の熱振動の振幅を内部のそれの α 倍とした時の計算機実験による結果, 縦軸は表面ピークに寄与する各原子列あたりの原子数.

る。このようなことが測定結果に重要な影響をおよぼすことも考えられる。この方法は極く最近開発されたばかりであり、今後の発展が期待される。

4. 低エネルギーイオンの表面散乱

低エネルギー（数 keV あるいはそれ以下）のイオンを固体に入射した時、大部分のイオンは固体中の電子を押えて中性化して後方散乱し、表面で散乱したもののみがイオンの状態で出て来る。2 keV の He イオンを多結晶ニッケルのターゲットにあてた時の例を第9図に示す¹¹⁾。この場合イオンのまま表面原子から散乱してくる原子のエネルギー E は

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{(1+\alpha)^2} \{ \cos \theta \pm \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \theta} \}^2$$

で与えられる。ここで E_0 は入射エネルギー、 $\alpha = M_2/M_1$ (M_1 : イオンの質量, M_2 : ターゲット原子の質量) θ はイオンの入射方向と散乱方向との間の角である(第10図参照)。第11図にアルミニウム基板に各種元素が付着し

第9図 2 keV のヘリウムイオンをニッケル多結晶に照射した時、後方散乱して来たヘリウム原子(左)とヘリウムイオンのエネルギーースペクトル

第10図 結晶表面における1回散乱と2回散乱

第11図 各種元素が付着したアルミニウム基板より後方散乱したイオンのスペクトル。入射ヘリウムのエネルギー: 1 keV. 低エネルギーにおけるバックグラウンドは基板よりのスパッタリングした2次イオンによるものである。

ているターゲットに1keVのヘリウムイオンが90°方向に散乱して来たイオンのスペクトルを示す。このようなスペクトルはターゲット原子の反跳により生じる。このスペクトルからアルミニウム基板上に鉛、銅、酸素が付着していることが分かる。低エネルギー側のバックグラウンドはスパッタリングした2次イオンによるものである。この場合ピークの大きさから付着元素の定量測定をすることはかなり困難な問題をふくんでいる。第12図に入射イオンのエネルギーにより散乱イオンの強度変化を示す¹²⁾。これは入射イオンの中性化の機構とも大いに関係があり、固体表面の電子状態の問題として非常に興味がある。このような問題が説明されないかぎり、定量的測定は困難なように思われる。

ターゲットが単結晶の場合、イオンの入射、測定方向によってスペクトルが変化する。第13図は600eVのNe⁺がニッケルの(110)面に入射した時のスペクトルである¹³⁾。[1 $\bar{1}$ 0]は(110)面中の[1 $\bar{1}$ 0]軸と結晶表面の垂線とを含む面内で $\phi=30^\circ$ 、 $\theta=68^\circ$ で測定したもの、

[001]は同じく結晶表面の[001]軸と垂線とを含む面内で、前と同じ条件で測定したものである。主ピークの高エネルギー側のピークは第10図の2回散乱によるものである。重イオンの場合しばしば多重散乱によるピークが観測される。

これが結晶の表面に吸着原子がある場合、イオンの入射方向により大きく変化する。第14図にニッケル単結晶の(110)面に酸素が吸着し(2×1)のLEED像を示す時に[1 $\bar{1}$ 0]方向と表面の垂線を含む面および[001]と表面の垂線とを含む面に沿って入射し、また、その面方向に、散乱したイオンのスペクトルを示す。高エネルギー側のピークはニッケル原子との衝突によるもので低エネルギー側のそれは酸素原子との衝突によるものである。

このスペクトルの特徴は、酸素によるピークは両方で変わらず、ニッケルによるピークが[001]方向の場合、[1 $\bar{1}$ 0]の場合に比べて非常に小さくなっている。このことはニッケル原子はイオンの入射方向から見た場合[001]の場合は酸素原子の影になると考えられる。LEEDの(2×1)像と考え合せると第15図のように酸素原子がニッケルの(110)面上に吸着していると考えられる。

第12図 鉛のターゲットから後方散乱して来たヘリウムイオンの強度の入射エネルギー依存性

第13図 600eVのネオンイオンがニッケル単結晶の(110)表面から後方散乱して来たイオンのエネルギースペクトル。[110], [001]はそれぞれの結晶軸と結晶表面の垂線とを含む面内で入射し、その面方向で測定されることを意味する。

第14図 ニッケル単結晶の(110)面に酸素が吸着し(2×1)のLEED像を示す結晶に600 eVのヘリウムイオンを照射した時の後方散乱イオンスペクトル。[110]は表面の垂線と表面の[110]軸方向を含む面からイオンを入射し、その面方向に散乱したイオンのスペクトルで、[001]は同じく垂線と[001]軸方向を含む面から入射し、散乱したイオンのスペクトルである。

第15図 第14図のスペクトルから考えられるニッケル単結晶上の酸素原子の位置。○：ニッケル原子，●は酸素原子

同じような方法で銀の(110)面における酸素の吸着¹⁴⁾、タングステン(100)面での酸素の吸着¹⁵⁾、それにGaPの(111)のように極性のある結晶におけるイオンの散乱なども研究されている¹⁶⁾。また最近では金属結晶表面でのCO分子の吸着なども、この方法により研究され興味ある結果が得られている¹⁷⁾。この方面の研究についてはHeilandとTaglauerの最近の報告¹⁸⁾を参照されたい。

5. 表面チャネリング

速いイオンビーム(10 keV程度以上)が結晶に入射した時、散乱イオンは結晶面や軸の方向に殆んど進まず、いわゆるブロッキング現象がおこる。これは丁度チャネリング現象と相反の関係にあり、そのブロックされる角度範囲はチャネリング現象のおこる臨界角に等しい。しかし結晶表面がある結晶面に平行で、イオンビームがその面の臨界角より小さい臨み角で入射した時は、イオンは殆んど表面で散乱される。一部は結晶の内部2~3原子層まで侵入して外に出て来る。このような現象を表面チャネリングと呼ばれ、タングステン単結晶の(110)表面チャネリングで得られた275 keVのHeイオンの入射条件を第16図、

第16図 表面チャネリングにおける結晶方位とイオンの入射、散乱方向との関係。

各入射条件における散乱イオンの強度分布を第17図に示す¹⁹⁾。第17図の下に結晶表面近くでの原子列の並びを示しているが、これとの比較から、これら強度分布が結晶表面原子配列と密接な関係にあることを示している。この場合の散乱イオンのエネルギースペクトルは、第

第17図 タングステン単結晶(表面(110)面)からの表面散乱したヘリウムイオンの強度分布。黒丸は対応する方向における原子の配置を示す。入射イオンのエネルギー 275 keV

18図に示されるように入射エネルギーに近いところに大きなピークがあり、低エネルギー側に裾を引いている。

イオンが結晶表面に平行な軸の方向($\theta_{in}=0$)から、しかも ϕ_{in} が小さい時、イオンは結晶表面ポテンシャルにより集束され、反射電子回折における鏡面反射と同じような現象がおこる²⁰⁾。またその場合の散乱イオンのエネルギーの低エネルギー側の裾は小さくなる。しかしこのエネルギースペクトルは表面の状態に敏感であり、表面が清浄でない場合は急速に低エネルギー部分が増大する²¹⁾。

以上イオンの結晶表面における散乱、およびそれらを用いての結晶表面構造の最近

第18図 タングステンの(110)表面で散乱したヘリウムイオンのエネルギースペクトル。入射および測定方向についての記号は第16図に示す。

の研究について述べた。ここで述べた他にも Mashkova と Molchanov 達のイオン散乱に関する数多くの研究がある²²⁾。イオン散乱により得られる結晶表面に関する情報は電子線による場合の運動量空間についての情報と異なり実空間のものである。これはイオンビームによる表面研究の大きな特徴であり、電子線を用いた LEED あるいは RHEED と併用して研究することにより大いにその成果を上げることが期待される。しかしまだその歴史は浅く、まだ未解決の点が多い。今後のこの方面の研究の発展を期して止まない次第である。

文 献

- 1) *Channeling: Theory, Observation and Applications* ed. by D. V. Morgan, John Wiley & Sons (1973) D. C. Gemmell: *Rev. Mod. Phys.* **46**, 129 (1974).
藤本文範: 金属セミナー **2**, 1 (1977) 日本結晶学会誌 **16**, 307 (1974).
万波通彦: 日本物理学会誌 **27**, 605 (1972).
- 2) *New Uses of Ion Accelerators*: ed by J. F. Ziegler, Plenum Press (1975).
F. W. Saris and J. F. Van der Veen: *Proc. 7th Int. Vac. Congr. & 3rd Int. Conf. Solid Surfaces* (Vienna, 1977).
平木昭夫: 真空 **16**, 288, 316, 358 (1973).
- 3) F. Folkmann: *Ion Beam Surface Layer Analysis* ed. by O. Meyer et al, p. 695, Plenum Press (1977).
寺沢倫孝: X線分析の進歩 **8**, 125 (1976).
俵博之: 分光研究 **26**, 148 (1977).
- 4) E. Bøgh; 前述 1) の “Channeling” Ch. XV
- 5) B. R. Appleton, D. M. Zehner, T. S. Noggle, J. M. Miller, O. E. Show III, L. H. Jenkins and J. H. Barrett; *Ion Beam Surface Layer Analysis*, ed. by O. Meyer et al, p. 607. Plenum Press (1976).
- 6) J. A. Davies, D. P. Jackson, J. B. Mitchell, P. R. Norton and R. L. Tapping; *Nucl. Instr. and Meth.* **132**, 609 (1976).
- 7) W. C. Turkeburg, W. Soszku, F. W. Saris, H. H. Kersten and B. G. Colenbrander; *Nucl. Instr. and Meth.* **132**, 587 (1976).
- 8) W. C. Turkenburg, R. G. Smeenk and F. W. Saris, to be published in *Surface Sci.*
W. C. Turkeburg, thesis, University of Amsterdam (1976).
- 9) J. F. van der Veen, R. G. Smeenk, and F. W. Saris *Proc. 7th Int. Vac. Congr. & 3rd Int. Conf. Solid Surface* (Vienna, 1977).
- 10) L. C. Feldman, P. L. Kauffman, P. L. Silverman R. A. Zuhr and J. H. Barrett *Phys. Rev. Letters* **39**, 38 (1977).
R. A. Zuhr, L. C. Feldman, R. L. Kauffman and P. J. Silverman, *Proc. III Ion Beam Analysis*, (Washington, D. C., June, 1977).
- 11) E. Taglauer and W. Heiland: *Proc. 7th Int. Vac. Congr. & 3rd Int. Conf. Solid Surface* (Vienna, 1977).
- 12) R. L. Erickson and D. P. Smith: *Phys. Rev. Letters*. **34**, 297 (1975).
- 13) E. Taglauer and W. Heiland: *Surface Sci.* **33**, 27 (1972).
- 14) W. Heiland, F. Iberl, E. Taglauer and D. Menzel, *Surface Sci.* **53**, 383 (1975).
- 15) S. Prigge, H. Niehus and E. Bauer, *Surface Sci.* **65**, 141 (1977).
- 16) H. H. Brougersma and P. Mul: *Surface Sci.* **35**, 393 (1973).
- 17) W. Heiland, W. Englert and E. Taglauer: *Am. Vac. Soc. Meeting* (Boston. USA, Nov. 1977).

- 18) W. Heiland and E. Taglauer: *Surface Sci.* **68**, 96 (1977), *Proc. 7th Int. Vac. Congr. & 3rd Int. Conf. Solid Surface* (Vienna 1977), *Appl. Phys.* **9**, 261 (1976).
- 19) A. D. Marwick, M. W. Thompson, B. W. Farmery and G. S. Harbinson, *Rad. Effects* **15**, 195 (1972).
- 20) R. Sizmann and C. Varelas: *Nucl. Inst. and Meth.* **132**, 633 (1976).
- 21) C. Varelas, K. Günther and R. Sizmann: *Proc. Int. Conf. on Atomic Collisions in Solids* (Moscow, 1977).
- 22) 例えば E. S. Mashkova and V. A. Molchanov *Rad. Effects* **23**, 215 (1974).