 解 説 (3)

電荷変換衝突過程と固体表面

今 西 信 嗣・大 平 俊 行

京都大学工学部原子核工学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

(1990年8月10日 受理)

Charge Changing Collision Process and Solid Surface

Nobutsugu IMANISHI and Toshiyuki OHDAIRA

Department of Nuclear Engineering, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606

(Received August 10, 1990)

イオンが物質中を通過すると構成原子と衝突して、電荷変換衝突が生じる。比較的高いエネルギーのイオンの電荷変換衝突が固体表面とのかかわりで検討されたことは、これまでほとんどなかった。これは電荷変換断面積が非常に大きいため平均自由行程が非常に短く、表面被覆層の影響を著しく強くうけ、媒質依存性がほとんど観測されなかったことによる。したがって、固体表面を清浄に保つ技術が確立してくると、こんどは固体の極表面の原子配列等の情報を得たり、表面被覆層の有無を容易にしらべうる道具に使える可能性がでてきた。ここでは $\text{NiSi}_2(111)$ 表面からの水素イオンの電荷分布の出射角依存性、出射エネルギー依存性についての実験結果を解析し、固体の極表面の原子配列や表面に吸着する不純物層の構造解析への応用について解説する。

1. はじめに

イオンが物質中を通過すると構成原子と衝突して、弾性散乱や非弾性散乱が起こる。この非弾性散乱の結果、イオンの電荷状態が変わるいわゆる電荷変換衝突は、イオンと物質間の主たる相互作用のひとつである。実験あるいは理論研究が開始されて以来半世紀以上になるが、いまだ十分な解決がなされていない。一方、放電現象にはじまり、最近では核融合工学や宇宙工学等の応用面からの要請があり、体系的なデータの集積ならびに機構の解明が急がれている。

ところで、この電荷変換衝突が固体表面とのかかわりで検討されたことは、これまでほとんどなかったといえる。ただ、低エネルギーイオン散乱分光法 (ISS) において、この手法をより定量的なものにするために、固体表面から入射イオンへの電子移行過程の検討が必要になってきた。その結果、低エネルギーイオンを固体表面に入射させた際のオージェ中性化や共鳴中性化についての知見が得られ、従来の表面の最外層の組成や構造解析にとどまらず、もっとミクロな電子分布等の情報も得られよ

うとしている。この低エネルギーイオン散乱分光法ならびにその応用については、すでに多くの解説¹⁾があるので、ここでは、これまでほとんど注意がはられていない、エネルギーの比較的高いイオンの電荷変換過程と固体表面とのかかわりについてのべる。

2. 電荷変換過程の基本的な事柄

2.1 定義と基本的な過程

電荷 q のイオンがターゲット原子と衝突すると、図 1 に示すような過程が起こり、電荷が q' に変わる。それらの過程を要約すると以下ようになる。

- ① イオンがターゲット電子をイオンの空の結合状態に捕獲する。
- ② クーロン励起によりイオンの電子が連続状態にもちあがり、電子を失う。
- ③ 同様にイオンの電子が結合状態に励起される。
- ④ ①—③の過程で生じたイオンの励起状態は X 線放出や電子放出で脱励起する。このとき電子を失う。
- ⑤ イオンが衝突前に既に励起状態にあるときも①—③の過程が生じる。

図1 イオン—原子衝突でおこる基本過程のうち直接あるいは励起状態を介して入射粒子の電荷変換につながる過程。破線は電荷変換過程を示す。

⑥ ターゲット原子も衝突により②—④の過程が生じる。

上記の過程はいずれも確率が非常に大きいので、1回の衝突で複数の過程が同時に進行する場合が多い。そこですべてを含めて1回の衝突で電荷が $q \rightarrow q'$ と変化する確率 P を断面積 $\sigma(q, q')$ と表わす。また電子損失断面積を σ_i 、電子捕獲断面積を σ_e と表わす。

過程①—③は衝突係数 p に依存する。通常の場合、 p が、関連する電子殻の半径 R に近づいた時にその電荷変換確率が高くなるため、非常にゆっくりとした衝突でない限り、イオンの散乱角は小さい。ここでは、イオンの速度 v が結合電子の速度 v_e に比べ、余り小さくはない場合についてとりあつかう。

2.2 電荷分布の数学的表現

厚さ x (atoms/cm²) のターゲット気体中をイオンが通

過するとき、電子捕獲と損失過程が起こり、イオンの電荷は統計的にふらつく。イオンビーム全体でみると、電荷 q のものはある割合 $Y_q(x)$ で存在し、反応速度式は、

$$dY_q(x)/dx = \sum_{q \neq q'} \{ \sigma(q', q) Y_{q'}(x) - \sigma(q, q') Y_q(x) \} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 q と q' は可能な電荷状態すべてを表わす。図2は電荷分布の1例²⁾であるが、ターゲットの厚さが十分に厚くなると、電子の損失と捕獲がすべての電荷状態に対してバランスし、電荷分布はある平衡状態に達する。

$$\sum_{q'} F(q') \sigma(q', q) = F(q) \sum_{q'} \sigma(q, q'), \quad q \neq q' \quad (2)$$

ここで、 $F(q)$ は平衡分布をあらわす。図2の例では、ターゲット厚 $x \approx 10^{16}$ 分子/cm² つまり $0.53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で平衡に達している。電荷変換衝突断面積はこれからわかるように非常に大きい。ちなみにこの例では、 7×10^{-15} cm²/分子である。

平衡分布に達したときの平均電荷、つまり平衡平均電荷は、

$$\bar{q} = \sum_{q'} q F(q) \quad (3)$$

で与えられる。

3. 平衡平均電荷の媒質依存

これまで電荷変換過程が固体表面とのかかわりで検討されなかったのは、固体を通過するイオンの平衡平均電荷が媒質にほとんど依存しないという“実験事実”が過去にあったからである。これは固体表面が汚れていたため、媒質にかかわらず、つねに表面被覆の電荷分布を測定していたことによる。このことは Phillips³⁾ によって実験的に確かめられ、また、Berkner et al.⁴⁾ や Ecks-

図2 非平衡電荷分布から平衡電荷分布への推移²⁾。

図3 電荷変換に及ぼす表面被覆層の影響。スパッタとアニールにより表面を清浄にした Si ターゲットによる観測結果(■)。

表面に数層の炭化物等の不純物原子層の存在する Si ターゲットによる測定結果(●)。⁷⁾

tein と Matschke⁵⁾ によって追認されたが、広範囲の原子番号にわたる系統的な実験はなかった。

とくに1核子あたり数十keV～数百keVのエネルギー領域では固体中を通過するイオンの電荷分布が平衡に達する距離は1 nm 以下と非常に短いため、イオンの出射する表面に数層の不純物原子層が付着しているだけで、電荷分布はその固体本来の値が得られなくなってしまう。表面を清浄に保つことはなかなか困難でもあるので(図3)、これまで固体通過イオンの電荷分布の媒質依存については、詳しくは調べられなかった。この媒質依存についての本格的な実験ができるようになったのは、図4に示すような、Fukuzawa et al.⁶⁾ による“厚い”ターゲットを用いる散乱法が考案されたことによる。この散乱法では固体に入射し、その内部で散乱され、表面から出射してくるイオンを電場あるいは磁場でふりわけたのち、位置検出器を用いて、位置とエネルギーを同時測定する。このため、板状のターゲットを使用できるので、“薄い”ターゲットが作成できないため不可能であったターゲット種についても測定ができ、しかも比較的容易にターゲット表面を清浄に保つことができる。一部の領域をのぞく全元素にわたって測定ができるようになった。また、一回の測定で、広いエネルギー範囲にわた

図5 200 keV 水素イオンの中性原子の割合のターゲット原子番号依存。実線は電子捕獲断面積に OBK 近似、電子損失断面積に Bohr モデルを用いた平衡電荷分布の計算値⁷⁾。

り、平衡電荷分布を求めうる利点も大きい。

表面清浄化法は、最初は連続蒸着法や高温加熱法などいろいろ試みられたが、最近では高温加熱法とアルゴンイオンを用いたスパッタ法が併用されることが多い。真空度も以前は 10^{-6} Pa であったが最近では 10^{-9} Pa での実験が容易になった。

このようにして得られた電荷分布および平衡平均電荷は媒質に依存し、またターゲット原子の原子番号に対してプロットすると、周期的に変動することがわかった。この1例を H, He および B イオンについて図5～7に示す⁷⁻⁹⁾。たとえば、図5は、水素イオンの中性原子の割合をターゲット原子番号 (Z_t) に対しプロットしたものである。このように、超高真空中で表面を清浄にして測定した電荷分布は、 Z_t によって大きく異なり、 Z_t に対して振動的な構造を示す。

この電荷分布の Z_t 振動はつぎのような物理的な意味を含んでいる。固体を密につまった原子ガスとみなし、二体原子衝突による一電子捕獲断面積 (σ_e) および一電子損失断面積 (σ_l) を用いると、平衡電荷状態にあるときの水素イオンの中性原子の割合 (ϕ_0) はつぎのように表わすことができる²⁾。

$$\phi_0 = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_l} \quad (4)$$

ここで電子捕獲は、OBK 近似¹⁰⁾等の計算や気体ターゲ

図4 平衡電荷分布を測定する散乱法。⁶⁾

図 6 1.0 MeV He イオンの平衡平均電荷のターゲット原子番号依存。
実験値は記号で、理論予想値は実線で示す。点線は阻止能。⁹⁾

図 7 400 keV/核子 ^{11}B イオンの各電荷の割合比 F_q/F_{q+1} のターゲット原子番号依存⁷⁾。

ットの実験から、イオンは標的原子内で自分と同じような速度を持つ軌道電子を捕獲しやすいという性質をもつことがわかっている。これは“速度のマッチング” (velocity matching) とよばれている。電子捕獲断面積は、この“速度のマッチング”の条件と、この条件を満たす軌道の電子数との関係から、標的原子の電子殻構造を反映してターゲット原子番号 Z_t に対して振動的な構造を示す。これに対して電子損失断面積は Z_t に対して単調で、 Z_t 依存性は弱い。結局、電荷分布は電子捕獲の媒質依存性を直接反映して Z_t 振動すると考えられる。図 5 中の実線は、電子捕獲断面積に標的原子の電子殻構造を考慮に入れて計算した水素イオンの中性原子の割合である。計算は、電子捕獲断面積には OBK 近似、電子損失断面積には Bohr の古典モデル¹¹⁾を用いた。計算値は実験値にほぼ近い値となり、また Z_t 振動も比較的良好に再現している。このように、 Z_t 振動はターゲット原子の

電子殻構造を反映したものといえる。

4. 化合物単結晶における電荷変換

これまでの単体の元素からなる固体ターゲットを用いた測定で、電荷分布のターゲット原子番号依存のデータがととのってきたので、こんどは化合物固体ターゲットについての電荷分布測定がおこなわれ、化合物の原子配列による効果も調べられている。つまり、100 keV 程度の水素イオンの場合、電荷変換断面積は $\sim 10^{-16}\text{cm}^2$ とほぼ原子と同じ大きさであるので、化合物固体表面から出射するイオンの電荷分布は、出射表面数原子層内の化合物の原子配列の影響を強くうけると予想されるからである。

ここでは、一例として、Ni と Si の化合物 (シリサイド) NiSi_2 について紹介する¹²⁾。 NiSi_2 は以下の三つの理由で都合がよい。①Ni, Si とともに単体の固体ターゲットについての電荷分布を測定することができ、これまでの実験から水素イオンの電荷分布は Ni と Si とで大きく異なる。②Si 基板上に Ni を蒸着し加熱するという比較的容易な方法で化合物を作ることができる。③Ni-Si 系シリサイドについては形成温度、原子組成、結晶性などがよく調べられている¹³⁾。特に NiSi_2 は Si(111), (110), (100) 面上にエピタキシーし、その結晶構造は CaF_2 型であることが知られている。結晶であることから原子配列に関する情報がある程度与えられており、電荷分布の解析には有利である。

NiSi_2 の作成では、まず、鏡面研磨された Si(111) 基板を化学エッチングののち、真空槽内で約 1200°C でアニールをおこない表面を清浄にする。さらに、電子ビーム蒸着法でこの基板上に約 80 nm の Ni を蒸着し、こ

図 8 $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$ の 6 MeV ^{11}B イオンによるラザフォード後方散乱法チャネルリング分析の結果。ランダム入射 (—), $\langle 111 \rangle$ 軸入射 (.....)¹²⁾

れを 750°C で約 30 分間アニールすると NiSi_2 膜がエピタキシーする。この試料に 6 MeV ^{11}B を照射し、ラザフォード後方散乱分析法で結晶性を評価した一例を図 8 にしめす。Ni の表面ピークのすぐ下で $\chi_{\min}$ は 10% となり、Si(111) 面上にエピタキシャル NiSi_2 膜が形成されていることがわかる。また Ni と Si の原子組成比も 1:2 となっている。

図 9 は、実験装置の概略である。H イオンをタンデム型コッククロフト・ワルトン加速器で 500 keV に加速し、超高真空槽内 ($5 \times 10^{-9}\text{Pa}$) の固体ターゲットに照射する。固体内で散乱されて出てきた粒子のエネルギーと電荷分布は、半導体検出器 (SSD) と磁石の組み合わせで測定する。超高真空槽内にはスパッタイオン銃と電子銃が備えてあり、これらを用いてスパッタとアニールを

繰り返しおこないターゲット表面を清浄にする。また、イオンビーム励起によるターゲットからのオージェ電子を測定し表面の元素分析をおこない、表面が清浄に保たれていることを確かめる。

そのうち電荷分布の測定にはいる。エネルギーが比較的高いので、 H^- の割合は無視できるほど少ない。そこでまずターゲットと SSD の間に磁場をかけ、 H^+ をすべて横に飛ばして H^0 (中性原子) のみのエネルギースペクトルを測定する。つぎに磁石をはずして $\text{H}^0 + \text{H}^+$ のエネルギースペクトルを測定する。散乱粒子のエネルギーは入射エネルギーより下で連続に分布しているから、この両者のエネルギースペクトルから、それぞれの出射エネルギーにおける各電荷の割合を求めることができる。

このような細心の実験により、平衡平均電荷が固体表面の原子配列に強く依存するという事実がはじめて得られた。その一例を図 10 に示す。図 10 は、 $\text{NiSi}_2(111)$ 表面から出射する水素イオンの電荷分布を出射角をいろいろと変えて測定した結果である。イオンが表面第一、第二原子層と相互作用する時間 (距離) は出射角によって異なるため、これが電荷分布の出射角依存としてあらわれると考えられるからである。図中には Si, Ni それぞれ単体の固体ターゲットを用いて測定した電荷分布も示してある。 $\text{NiSi}_2(111)$ 表面から出射する水素イオンの電荷分布は、出射角度が浅くなるほど、また出射エネルギーが低くなるほど Si ターゲットの値に近くなる傾

図 9 実験装置の概略。
電荷分布測定 (SSD)、およびイオンビーム励起電子分光。

図 10 Si, Ni, および NiSi₂(111) 表面から出射する水素イオンの中性原子の割合。H⁰/(H⁰+H⁺+H⁻)。Si (■), Ni (●), NiSi₂(111),

出射角 10° 実験値 (▽), 計算値 (.....)

“ 15° “ (◇), “ (---)

“ 20° “ (△), “ (-.-.-)

“ 75° “ (□), “ (—)

向がある。出射角度が浅いほど、また出射速度が低いほど表面最外原子層との相互作用が大きいことから、NiSi₂(111) 表面には Si が少なくとも一原子層以上存在していると考えられる。

NiSi₂(111) の表面の構造については、W. S. Yang らが低速電子線回折 (LEED) による解析¹⁴⁾をおこなっている。彼らは NiSi₂(111) 表面は図 11 のようにほぼバルクの周期性を保っており、その最外原子層は Si, 第二原子層は Ni であるという結論をえた。最外原子層が Si であるという結果はここに示した実験結果と一致する。

彼らの得た表面原子構造模型をもとに、NiSi₂(111) 表面から出射角 θ で出てくる水素イオンの電荷分布の計算をした。計算ではつぎのような仮定をした。まず表面第一、第二、第三原子層をそれぞれ Si, Ni, Si とし、各原子層を通過するイオンの電荷分布の変化を計算していく。このとき各原子層内での原子の配置 (結晶性) は考えず、その原子数密度のみ計算に取り入れる。イオンが薄い原子層を通過するとき、電荷分布が平衡に達するまでの電荷分布の変化 (非平衡電荷分布) はつぎの式で表わすことができる^{2,12)}。

$$\phi^{out} = (\phi^{in} - \phi^i) \exp[-\sigma_e + \sigma_i] N_t / \sin \theta] + \phi^i \quad (5)$$

ここで ϕ^{in} , ϕ^{out} はターゲット原子層通過前、通過後の中性原子の割合、 ϕ^i はターゲット内で平衡状態にあるときの中性原子の割合、 σ_e , σ_i はターゲット原子との電子捕獲および電子損失断面積、 N_t は垂直出射のときのターゲット原子厚さである。上式を用いて Si-Ni-Si の

図 11 NiSi₂(111) 表面の原子構造模型。
上図：上面図，下図：断面図 A—A。

三原子層を角度 θ で横切る水素イオンの電荷分布を計算した。ここで ϕ^i には Si, Ni それぞれ単体のターゲットによる実験値を用い、また三原子層より下での電荷分布は $\phi = (\phi^{Ni} + 2\phi^{Si})/3$ とした。エネルギー 50 keV 以上の水素イオンの場合 $\sigma_e \ll \sigma_i$ であるから $\sigma_e + \sigma_i \sim \sigma_i$ とおいてよい。 σ_i の Z_i 依存性は弱いから Si, Ni とともに Ar 気体ターゲットによる実験値¹⁵⁾を使用した。図 10 内に計算結果を示す。計算結果は実験値をよく再現している。

5. おわりに

電荷変換衝突が固体表面とのかかわりで検討されたことは、これまでほとんどなかったといえる。それは、電荷変換断面積が非常に大きく、したがって、平均自由行程が非常に短く、表面被覆層の影響を著しく強く受け、媒質依存性がほとんど観測されなかったことによる。ところが、清浄な表面を保持する技術が確立すると、平衡平均電荷が周期的に原子番号に依存するいわゆる Z_i 依存がみだされた。こんどは逆に、非常に短い平均自由行程を利用して、固体の極表面の原子配列等の情報を得たり、表面被覆層の有無を容易に調べる道具に使える可能性が出てきた。

その一例として、エピタキシャルシリサイド NiSi₂(111) 表面から出射する水素イオンの電荷分布の出射角依存性、出射エネルギー依存性についての実験結果を紹介した。この測定データの解析から、NiSi₂(111) 表面には少なくとも一原子層以上の Si の存在していることがわかる。

さらに、この手法は結晶表面に吸着する不純物層の構造解析にも応用できると考えられる。さらに結晶方位依存性も今後に残された課題で、さらに精緻な実験をくりかえし、より定量性を高めていくことが望まれる。

謝辞

本研究課題は、福澤文雄名誉教授のご指導のもとに着手した。ここにあつく御礼申しのべる。研究を進めるにあたって、ご助力いただいた富田道男博士、吉田紘二氏、法沢恵造氏にあらためて感謝する。実験の一部は松下浩君、高嶋淳君と共同でおこなった。

文 献

- 1) 左右田 龍太郎, 青野正和: 応用物理 **54**, 917 (1985).
- 2) H. D. Betz: Rev. Mod. Phys. **44**, 465 (1972).
- 3) J. A. Phillips: Phys. Rev. **97**, 404 (1955).
- 4) K. H. Berkner, I. Bornstein, R. V. Pyle and J. W. Stearns: Phys. Rev. **A 6**, 278 (1972).
- 5) W. Eckstein and F. E. P. Matschke: Phys. Rev. **B 14**, 3231 (1976).
- 6) F. Fukuzawa: Phys. Lett. **43 A**, 147 (1973).
- 7) T. Ohdaira, A. Takashima, H. Matsushita, N. Imanishi and F. Fukuzawa: to be published.
- 8) Y. Haruyama, Y. Kanamori, T. Kido and F. Fukuzawa: J. Phys. **B 15**, 779 (1982).
- 9) Y. Haruyama, Y. Kanamori, T. Kido, A. Itoh and F. Fukuzawa: J. Phys. **B 16**, 1225 (1983).
- 10) H. D. Betz: Meth. Exp. Phys. **17**, 73 (1979).
- 11) N. Bohr: K. Dansk. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Meddr. **8**, 18 (1948).
- 12) T. Ohdaira, A. Takashima, H. Matsushita, N. Imanishi and F. Fukuzawa: to be published.
- 13) G. Ottaviani: J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1112 (1979).
- 14) W. S. Yang, F. Jona and P. M. Marcus: Phys. Rev. **B 28**, 7377 (1983).
- 15) Y. Nakai, T. Schirai, T. Tabata and R. Ito: Atomic Data and Nuclear Data Tables **37**, 69 (1987).