研 究

低 速 イ オ ン 散 乱 分 光 装 置*

生地 文也**, 尾浦憲次郎**, 埴 輝雄**

(昭和53年9月7日受理)

An Apparatus for Low Energy Ion Scattering Spectroscopy

Fumiya SHOJI, Kenjiro OURA and Teruo HANAWA

(Faculty of Engineering, Osaka University, Yamada-Kami, Suita, Osaka, Japan)

(Received September 7, 1978)

A UHV apparatus has been constructed, which allows surface analysis by ISS (Ion Scattering Spectroscopy), LEED and AES. This paper describes the ISS system of the apparatus. A B-A gauge type ion gun, which is used to produce noble gas ions, is operated at the pressure of 1×10^{-4} Torr with wide energy range (350~3000 eV). The accelerated ion beam passes through the magnetic sector mass spectrometer ($R=11.5$ cm, $\phi=60^\circ$, $M/\Delta M=20$) and the lens system. The scattered and secondary ions are energy-analysed by the cylindrical sector analyser ($R=4.5$ cm, $\phi=127^\circ$, $E/\Delta E=100$). The analyser allows energy analysis in the range of scattering angles from 0° to 95° . The base pressure in the sample chamber is 2×10^{-10} Torr, and the working pressures during ISS experiment are 8×10^{-10} Torr for Ne ions and 1×10^{-9} Torr for He ions, respectively.

A special specimen manipulator was devised to meet the requirement of the multiple measurement.

Some preliminary experimental results from a InSb(111) surface are presented.

1. はじめに

近年, 表面, 界面現象の研究が盛んになるに伴って, 低速イオン (~ 数 keV) と固体表面との相互作用の問題が注目されている. 低速イオンが固体表面に衝突すると, 二次電子放出, スパッタリング, イオンの散乱そしてイオンの中性化などの現象が伴う¹⁾. これらはいずれもイオンと固体表面近傍の原子あるいは原子群との間の相互作用に起因しておりどの現象からも表面に関する情報が引き出せる. 低速イオン散乱分光法 (ISS) はイオンの散乱現象を応用したもので Smith の研究²⁾以来発展してきた. この方法によれば, 固体表面の組成分析³⁾ばかりでなく表面構造解析⁴⁾もできる見込みがあることなど, 他の分析手段にない利点がかれまで示唆されてきた. しかし, ISS を表面分析手段として単独に使用し定量性のある議論をするにはまだ解決されなければならない問題がいくつかある. 特にイオンの固体表面における中性化や多重衝突についての研究をさらに進める必要が

Fig. 1 Schematic drawing of the ion scattering.
 M : Mass, E : Energy, θ : Scattering angle, $\bullet$: Incident ion, $\circ$: Surface atom.

ある.

本稿は次の2点を意図して設計製作した超高真空中で動作するISS装置に関するものである.

1. LEED および AES と組み合わせることにより素性の分った表面について実験をし, 中性化や多重衝突などの問題を明らかにする.
2. それぞれの手段の利点を生かして結晶表面の構造解析⁵⁻⁹⁾を進める.

* 昭和53年3月30日, 第25回応用物理学関係連合講演会で講演

** 大阪大学工学部電子ビーム研究施設

2. 装置の概要と構造

ISS ではイオンと固体表面との衝突過程において、弾性散乱されたイオンあるいは放出二次イオンのエネルギーに注目する。Fig. 1 において質量 M_1 、エネルギー E_0 のイオンが質量 M_2 の表面原子によって散乱角 θ (実験室系) 方向に散乱されたとする。先づ散乱後のイオンのエネルギー E_{ion} は次式で与えられる。

$$E_{\text{ion}} = E_0 f(\theta) = E_0 \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \times \left(\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta} \right)^2 \quad (1)$$

ここで $M_1 \leq M_2$ であれば平方根の前の符号は +, $M_1 > M_2$ であれば両方の符号を考えねばならない。ただし $M_1 > M_2$ の場合は $\theta \leq \arcsin M_2/M_1$ の散乱角に限られる。次に入射イオンと反跳イオンとのなす角を θ' とすれば、反跳イオンのエネルギー E_{recoil} は次式で与えられる。

$$E_{\text{recoil}} = E_0 \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta' \quad (2)$$

このように M_1 , E_0 , θ , θ' が既知であれば E_{ion} あるいは E_{recoil} を測定すれば M_2 が求められ、表面原子を同定することができる。

ISS の実験では、したがってエネルギーの揃った正イオンを固体表面に当て、散乱イオンおよび二次イオンの強度およびエネルギー分布を散乱角あるいは入射イオンエネルギーの関数として測定することになる。これを実行するために装置は、(a)イオン源、(b)質量分析器、(c)試料マニピレータ、そして散乱イオンあるいは二次イオンを分光して検出する(d)分析器と検出器を備える必要がある。Fig. 2 は設計製作した装置の断面である。装置は先に述べた(a)~(d)の他に 4 枚グリッド LEED-AES も備えている。LEED-AES との組合せは結晶表面の構造解

Fig. 2 Cross-sectional view of the apparatus.

析に威力を発揮すると思われるが、このような装置例は非常に少ない。試料チェンバー内を UHV に保つためにイオンビーム系は差動排気している。以下装置の構造を詳細に述べる。

2.1 一次イオンビーム系

この系はイオン源、質量分析器およびレンズから構成されており、Fig. 3(a) に示す内部構造をしている。イオン源は自作の B-A 真空計型である。質量分析器は磁場偏向型で軌道半径 $R=11.5$ cm, 偏向角 $\phi=60^\circ$ である。He⁺ および Ne⁺ イオンを主に用いるので分解能が $M/\Delta M=20$ 程度になるよう分析管を設計したが、入射孔、射出孔とも取り換えができるようになっている。円筒レンズ L_3 は内径 $d=4.0$ cm, 全長 $l=37$ cm, またレンズ L_4 はそれぞれ $d=1.6$ cm, $l=10.4$ cm である。レンズ L_3 と L_4 とを隔っている孔は孔径 $s=0.3$ cm となっている。以上のビーム系で試料表面にイオンを照射するとき、Fig. 3 (b) に示すような電位配分で最もよくビームが絞れた。He⁺, Ne⁺, および Ar⁺ イオンビームの動作条件を調べたが、Table 1 はそれらをまとめたものである。

Table 1 Typical operating conditions of the primary beam.

Ionic species,	He, Ne, and Ar ions
Pressure in the ion source,	1×10^{-4} Torr
Ion energy,	$350 \text{ eV} \leq E_0 \leq 3000 \text{ eV}$
Energy spread,	$\Delta E_0 \approx 1.0 \text{ eV}$
Diameter of the beam spot on the sample,	1.6 mm (minimum)
Ion current density on the sample,	$3.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ (maximum)

Fig. 3 (a) Schematic drawing of the optical system of primary ions.

(b) A mode of optimum potential for producing the fine spot focused on the sample.

2,2 二次イオンビーム系

この系は127°円筒型分析器とチャンネルトロンから構成されており、試料表面から散乱あるいは放出されるイオンをエネルギー分光し検出する。**Fig. 4** はレンズL₄および試料部分と二次イオンビーム系の模式図である。分析器はステンレス (SUS 304) でできており、中心軌道

Fig. 4 Schematic drawing of the analysing section of scattered and secondary ions.

半径は $R=4.5$ cm, スリット幅は $W=0.045$ cm, およびエネルギー分解能は $E/\Delta E=100$ である。射出スリットのすぐ後にはチャンネルトロンが付いている。分析器とチャンネルトロンは半円形のステンレス箱に納め回転板上に固定している。回転板は試料を中心に回転し、回転角度は軸に直接取り付けた円板（半径 7.6 cm）上の目盛（ 1° 刻み）でわかるようになっている。この回転角から散乱角 θ が直接わかる。小角散乱イオンは shadow 効果を受けたり多重衝突を経験しているため表面構造解析ではこれを捕えることが大切となる。このため散乱角 θ の可変範囲は $\theta=0^\circ$ から $\theta=95^\circ$ となっている。 $\theta=0^\circ$ は直接イオンビームが分析器に入るため入射イオンエネルギーの較正にも使える。分析器の入射スリットは試料の回転中心から 2.7 cm の距離になっている。チャンネルトロンの入口には -2 kV $\sim$ 3 kV のイオン加速用電圧を印加し、出力は直流増幅器を通してレコーダで記録するか、パルスカウントしている。

2,3 試料マニピレータ

製作したマニピレータの全景とヘッド部分の模式図を **Fig. 5** に示す. ペローズと細いワイヤおよび滑車の組み合わせによりすべてを動かしている. Fig. 5 (b)において, 6 cm オフセンタの試料ホルダは中心軸の周りに 360°回転できる (記号 B). これによって LEED, AES や

Fig. 5(a) Photograph of the manipulator

Knob A moves the sample in the vertical direction,
Knob B rotates the sample around the center,
Knob C changes the impact angle,
Knob D changes the azimuthal angle.

Fig. 5(b) Schematic drawing of the manipulator head.

A: Movement in the vertical direction,
B: Rotatory motion around the center,
C: Impact angle $\phi=0^{\circ}\sim 90^{\circ}$,
D: Azimuthal angle $\varphi=0^{\circ}\sim 180^{\circ}$.

Fig. 6 Schematic drawing of the vacuum system. The section enclosed by a dashed line is bakeable. V_g shows the automatic pressure controller. V_t shows the trap valve.

その他の手段による観察も可能である。入射イオンビームの試料面に対する照射角 ϕ は $\phi = 0^\circ$ から $\phi = 90^\circ$ まで (記号 C), また入射イオンビームに対する試料結晶の方位角 φ は $\varphi = 0^\circ$ から $\varphi = 90^\circ$ まで (記号 D) 変わる。

2.4 真空排気システム

試料チャンバー内を ISS 実験中でも 10^{-10} Torr 台に保つことを目的にした。予備排気と差動排気に 250 l/s の分子ポンプを、また主排気にはイオンポンプとチタンサブメーションポンプを使った。Fig. 6 は排気システムの模式図である。イオンポンプは 110 l/s のエレメントのみを購入し独自に設計した収納箱に納めポンプが効率がよく働くようチャンバーに放射状に 4 基取り付けしている。イオンポンプ用マグネットは取りはずしが簡単にできる。またチタンサブメーションポンプも最高の排気効率を発揮するように独自に設計したもの (Fig. 7) を使っている。試料チャンバーの容積は約 140 l あるが下半分はほとんどポンプ系となっている。イオン源は液体窒素トラップの付いた拡散ポンプで排気している。

この真空システムを分子ポンプで排気しつつ 200°C 程度でベークした後、イオンポンプおよびサブメーションポンプを動作させて試料チャンバー内の圧力変化を調べた。その結果、最終圧力として 2×10^{-10} Torr が得られるとともに ISS 実験中も Ne^+ , Ar^+ イオンの場合で 8×10^{-10} Torr, He^+ イオンのときで 1×10^{-9} Torr の圧力が得られた。Fig. 8 は He^+ イオン散乱実験をする前と実験中の試料チャンバー内の残留ガス分析例である。これから実験中のガスの主成分は He で、その他の $M/e = 18$ (H_2O), $M/e = 28$ (CO) は実験前に比べあまり増えていないことがわかる。

3. 散乱スペクトルの観察

以上述べた装置の動作テストとしてスペクトルを観察した。調べた試料は表面研磨後アセトン洗浄した InSb {111} である。Fig. 9 は $^4\text{He}^+$ を照射したとき得られたものである。 ^{115}In と ^{122}Sb による弾性散乱ピークは重なっているが、これは He^+ の重い元素に対する質量分解能が悪いためである。低エネルギー側にみられるいくつかのピークは In, Sb より質量数の小さな元素に対応するが、(1)式にあてはめて計算すればピークの一つは酸素と同定できる。 $E/E_0 < 0.1$ でみられるブロードなピークはスパッタ粒子に相当するものと考えられる。同図(b)は(a)と同じ場所を $^4\text{He}^+$ で照射し続け約 3 時間後に再び観察した結果である。このとき不純物によるピークは(a)に比べて $1/10$ 以下となり、同時にスパッタ粒子によるピークも小さくなっている。これは不純物が O_2 あるいは CO といった比較的軽い元素のため $^4\text{He}^+$ イオンでもスパッタリング効果が現われたものと思われる。スパッタリング効果は $^{40}\text{Ar}^+$ イオンを用いた場合さらに顕著になった。

Fig. 7 Photograph of titanium sublimator cryogenic pump. The area of a cold surface held at 78°K is about $6.8 \times 10^2 \text{ cm}^2$.

Fig. 8 Mass spectra of the residual gas in the sample chamber.

P_{base} (before the scattering experiment): 4×10^{-10} Torr,
 P_{working} (during He^+ ion scattering experiment): 2×10^{-9} Torr.

Fig. 10 Scattering spectra (a), (b), (c) and schematic representations of the shadow effect (d), (e), (f), which are observed on the $\text{InSb}(111)\text{-O}$ surface. Ion energy is 1000 eV. Impact angle is fixed, and scattering angle is varied. Ion current density is 3.4×10^{-6} A/cm².

Fig. 9 Scattering spectra of 1000 eV He ions from $\text{InSb}(111)$ surface. The broad peak in the low energy region is due to sputtered ions. Ion current density is 3.4×10^{-6} A/cm².

表面不純物を検出する場合、散乱条件を適切に選ばば検出感度はあがる¹⁰⁾。Fig. 10 はこの例を表面に酸素が微量に存在する場合の $^4\text{He}^+ \rightarrow \text{InSb}(111)\text{-O}$ について示す。これは照射角 ϕ を $\phi = 40^\circ$ とし散乱角 θ を $\theta = 95^\circ$ から徐々に小さくしながらOとInSbの散乱ピーク強度を調べたものである。散乱角 θ が小さくなるにつれOのピークが増大しInSbのピークは減少している。この原因は同図(d), (e), (f)に示す模式図からもわかるように

Fig. 11 Scattering spectra of 1000 eV He, Ne and Ar ions from InSb{111} surface. Impact angle is 30°. Scattering angle is 80°. Ion current density: He (3.4×10^{-6} A/cm²), Ne and Ar: (1.6×10^{-6} A/cm²).

shadow 効果である。

ISS は元素に対する分解能散乱とイオンイールドが共

にイオンと元素との組み合わせで著しく異なるためすべての元素に対して同等の検出感度が期待できない。Fig. 11はプローブイオンを変えて InSb 表面を観察した例である。理論的には⁴⁰Ar⁺の方が最も質量分解能が良いが、図からわかるように散乱イオン強度が極めて小さい。むしろ²⁰Ne⁺がこの場合プローブイオンとして適している。

4. おわりに

本稿では筆者等が試作した装置の構成と InSb 表面への応用例を中心に述べた。ISS を表面構造解析に用いる場合プローブイオンによるスパッタリング効果は避けられない。どこまで入射エネルギーおよびイオン電流密度が下げられるかが今後の大きな課題となろう。本装置の LEED-AES は動作中である。今後 LEED による表面周期構造の解析と ISS による原子配置の決定を同時に行い、表面の構造解析を進めたい。装置を試作するにあたり文部省科学研究費特定研究「表面エレクトロニクス」から一部補助を受けた。

〔文 献〕

- 1) H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, "Electronic and Ionic Impact Phenomena" (Oxford, Clarendon Press, 1952).
M. Kaminsky, "Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces" (Springer-Verlag, New York, 1965).
- 2) D. P. Smith: J. appl. Phys., **38** (1967) 340.
- 3) 例えば H. H. Brongersma and P. M. Mul: Surface Sci., **35** (1973) 393.
- 4) 例えば S. H. Begemann and A. L. Boers: Surface Sci., **30** (1972) 134.
- 5) W. Heiland, H. G. Schäffler and E. Taglauer: Surface Sci., **35** (1973) 381.
- 6) W. Heiland and E. Taglauer: J. Vac. Sci. and Technol., **9** (1972) 620.
- 7) W. Heiland, F. Iberl and E. Taglauer: Surface Sci., **53** (1975) 383.
- 8) H. H. Brongersma and J. B. Theeten: Surface Sci., **54** (1976) 519.
- 9) S. Prigge, H. Niehus and E. Bauer: Surface Sci., **65** (1977) 141.
- 10) E. Taglauer and W. Heiland: Surface Sci., **33** (1972) 27.