Na/Si(111)の成長過程と2次イオン放出*

安江 常夫**・住口 達雄**・小島健太郎**,***

李 日昇**,****・越川 孝範**

(受理1994年11月30日, 掲載決定1995年1月7日)

Growth Process and Secondary Ion Emission for Na/Si(111)

Tsunao YASUE**, Tatsuo SUMIGUCHI**, Kentaro KOJIMA **,***

Ri-Sheng LI**,**** and Takanori KOSHIKAWA**

(Department of Applied Electronics and Fundamental Electronics Research Institute,
Osaka Electro-Communication University, 18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572, Japan)

(Received November 30, 1994, Accepted January 7, 1995)

1. はじめに

2次イオン質量分析法(SIMS)は, 固体表面の高感度分析法として広く用いられている. しかしその2次イオン放出過程については不明な点が多い. この問題は物理的にみてもイオン-固体相互作用という観点から, 非常に興味深い. アルカリ金属吸着系に対してはYuとLangにより電子トンネリングモデルで2次イオン放出が論じられている¹⁾. このモデルは共鳴中性化により2次イオン収率が決定されるというものであり, 仕事関数の関数として2次イオン収率が表現される. しかし2次イオン放出は表面ごく近傍で起こる現象であるため, マクロ量である仕事関数のみで記述して良いかどうかは検討の余地がある. そこで本研究ではNa/Si(111)に対してその成長過程を詳細に観察し²⁾, そこで得られた結果を基に2次イオン放出過程の検討を行った³⁾.

2. 実験方法

Si(111)基板(Bドープp型, 比抵抗1-100 Ωcm)は, 1200°Cで加熱清浄化を行った. Naは市販のアルカリ金属ディスペンサー(SAES ゲッターズ)を用いて蒸着した. 成長過程はオージェ電子分光法(AES), 反射高速電子回折(RHEED), および仕事関数変化($\Delta\phi$)により観察した. $\Delta\phi$ は2次電子スペクトルの立ち上がり位置の変化から求めた. 2次イオンの検出には四重極型質量分析計を用いた. 1次イオンとしては Ar^+ を用い, 表面状態を保持するため電流密度10 nA/cm²以下の静電条件で実験を行った. 実験装置の到達真空度は 2×10^{-9} Paであり, 成長過程の観察は 6×10^{-9} Pa以下, 2次イオン放出過程の観察は差動排気型のイオン銃を使用することにより 2×10^{-7} Pa以下で行った.

3. 実験結果および考察

3.1 Na/Si(111)の成長過程

Na/Si(111)について蒸着量に対するオージェ電子強度を測定した結果, ある蒸着量までは蒸着量に比例してオージェ電子強度が変化し, その後はほぼ一定値を示した. 本実験では絶対被覆率が不明なので, 以後一定値に達した時を被覆率 $\theta^*=1$ とした相対被覆率で表すことにする. Fig. 1に被覆率に対する仕事関数の変化を示す.

* 平成6年10月28日第35回真空に関する連合講演会で講演(28Bp-10)

** 大阪電気通信大学工学部応用電子工学科, エレクトロニクス基礎研究所(〒572 寝屋川市初町18-8)

*** 現在: 財団法人材料科学技術振興財団(〒157 東京都世田谷区喜多見1-18-6)

**** Permanent Address: Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015, China

Fig. 1 The change of the work function of Na/Si (111). Note that the coverage is not the absolute value but the relative one.

この系では仕事関数は急激な減少とやや緩やかな減少を繰り返し、 $\theta^*=1$ で一定値となる。すなわち図中に示したように6段階に分けることができる。この結果を解析するとき、仕事関数の急激な減少と緩やかな減少の違いを説明する必要がある。仕事関数の減少が表面上の双極子によるものとする、減少の割合の違いは双極子能率の表面垂直成分の違いと考えることができる。双極子能率の表面垂直成分の変化としては2種類が考えられる。1つは吸着量の増加とともに双極子間の距離が短くなるため、静電相互作用により基板から吸着子へ電荷が戻り双極子能率自身が小さくなる場合である。もう1つは吸着子が傾斜し、双極子能率の表面垂直成分が減少する場合である。前者については Topping の関係式⁴⁾を用いて解析することができる。Fig. 2 にその結果を示す。Topping の関係式が成立する場合、すなわち電荷の戻りにより双極子能率が減少している場合には図において直線となる。Fig. 2 から明らかなように第IIおよび第IV段階では Topping の関係式が成立している。吸着子の傾斜については、各段階での仕事関数変化の傾きから傾斜角を見積もることができる。その結果第II、第IV段階での吸着子の傾斜角は70°程度の値となった。この角度はSiの sp^3 軌道から期待される角度に対して、大きな矛盾はない。したがって仕事関数の変化は基板からの電荷の戻りと吸着子の傾斜のいずれかあるいはその両方により6つの段階を持つものと考えることができる。

Fig. 2 The plot of $\theta^*/\Delta\phi$ as a function of $\theta^{*3/2}$.

Fig. 3 The secondary Na^+ intensity emitted from Na/Si(111).

RHEED で観察された第VI段階の表面構造は $\delta 7 \times 7$ 構造であった。 $\delta 7 \times 7$ 構造は水素吸着の場合にも観察されており、構造モデルが提案されている⁵⁾。ここではその構造モデルを適用して各段階での吸着構造を考えた。第I段階ではセンターアトムおよびレストアトムに吸着する。この状態では各吸着子は孤立しているため仕事関数は急激に減少する。第II段階ではセンターアトムのバックボンドを切断し $SiNa_3$ クラスターを形成する。クラスター内では吸着子間の距離が短いため電荷の戻りが生ずる可能性がある。また吸着子は傾斜しているので、仕事関数変化は緩やかとなる。第III段階では、コ

Fig. 4 The variation of the secondary ion yield as a function of the work function change. The vertical abscissa is logarithmic scale.

ーナーアトムへの吸着，第Ⅳ段階ではコーナーアトムサイトでの SiNa_3 クラスターの形成を考えると第Ⅰ，第Ⅱ段階と同様に仕事関数変化を定性的に説明することができる．第Ⅴ段階では残存するダングリングボンドを終端して $\delta 7 \times 7$ 構造が完成する（第Ⅵ段階）．このモデルでは各段階での被覆率は実験的に観察された被覆率とほぼ一致する．

3.2 2次イオン放出過程

被覆率の変化に伴う Na^+ 2次イオン強度の変化を静的条件で測定した結果を Fig. 3 に示す．何種類かのシンボルは何回かの測定に対応する．図から被覆率が0.2付近までは2次イオン強度は増加するが，それ以降は急激に減少することが分かる．被覆率の増加と共に表面上のNa原子数が増加するため，2次イオン収率という観点では2次イオン強度を被覆率で規格化する必要がある．また電子トンネリングモデル¹⁾の適用が可能かどうかを検討するためには仕事関数変化に対する2次イオン収率の変化を見る必要がある．こうしたことから Fig. 3 の結果を整理しなおしたものが Fig. 4 である．Fig. 4 では第Ⅰ段階では，2次イオン収率はほぼ一定値を示しており，第Ⅱ段階で急激に減少している．また第Ⅲ段階以降については第Ⅱ段階とはわずかに異なった振る舞いをしているが，観測された2次イオン強度が小さいためこ

こでは詳細な議論をする事ができない．そこでここでは第Ⅱ段階までの2次イオン放出過程について考察する．まず第Ⅰ段階において2次イオン収率がほぼ一定であるのは，エネルギー準位から考えると， Na^+ イオンのイオン化準位と価電子帯の頂上が一致する可能性はあるが，一致するときの Na^+ イオンと表面との距離が離れすぎていて遷移確率が非常に小さく中性化がほとんど起こらないためと考えられる．第Ⅱ段階では仕事関数の変化に対してはほぼ線形であり，電子トンネリングモデルが適用できるように見える．しかし電子トンネリングモデルでは吸着子は完全にイオン化しているという前提条件がある．前節で述べたように第Ⅱ段階では電荷の戻りが起こっていることが考えられるので，電子トンネリングモデルをそのまま適用することは困難である．したがってここでの2次イオン収率の減少は表面上での荷電状態を反映しているものとも考えることも可能である．

4. ま と め

Si(111) 7×7 表面上へのNaの吸着過程において，仕事関数が6段階の変化をする事を観察した．この変化は表面上でのNaの荷電状態または吸着角度を反映しているものと考えることができる．またこの系からの2次イオン放出過程については単純な電子トンネリングモデルではなく，表面での荷電状態をも考慮する必要があることを示唆した．

謝 辞

本研究の遂行にあたり，Clausthal工科大学のE. Bauer教授に貴重なご意見を頂きました．ここに感謝の意を表します．

【文 献】

- 1) M. L. Yu and N. D. Lang, Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. **B14** (1986) 403.
- 2) R. S. Li, K. Kojima, T. Yasue and T. Koshikawa, Proc. 4th Int. Conf. the Structure of Surfaces, Shanghai, 1993, p. 365 (World Scientific, Singapore, 1994).
- 3) T. Koshikawa, T. Yasue, K. Kojima and R. S. Li, Proc. 9th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry, Yokohama, 1993, p. 116 (John Wiley & Sons, Chichester, 1994).
- 4) J. Topping, Proc. R. Soc. London **A114** (1927) 67.
- 5) A. Ichimiya and S. Mizuno, Surf. Sci. **191** (1987) L765.