The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	飛行時間型低速イオン散乱法による固体表面の構造解析に関する研究
Author(s)	田中, 保宣
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110066
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

飛行時間型低速イオン散乱法による
固体表面の構造解析に関する研究

1996年

田　中　保　宣

内容概要

本論文は、筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程に在学中に行った飛行時間型直衝突低速イオン散乱法（ TOF-ICISS ）による固体表面の構造解析に関する研究についてまとめたものであり、７章より構成されている。

以下、各章毎にその内容の概要を述べる。

第１章では、本研究を行うに至った背景を述べ、本研究の目的及び固体表面研究における本研究の占める位置を明らかにした。低速イオン散乱法（ ISS ）による固体表面構造解析は、表面の１～２原子層にきわめて敏感であり、その原理自体が古典力学に基づいているため非常に単純で理解しやすい手法である。本章では、本研究において用いた ISS の改良型である飛行時間型直衝突低速イオン散乱法（ TOF-ICISS ）の固体表面の構造解析、及びその動的変化に対する有用性について述べると共に、本研究において得られた結果の内容について簡潔に述べ、各章間の関連を示した。

第２章では、低速イオンと固体表面の間の散乱過程の基本事項について述べ、表面研究におけるいくつかの優れた特徴を示す。まず、後方散乱粒子を検出する ISS 法による表面の組成分析や構造解析の有効性と問題点について述べる。特に、散乱条件を直衝突条件に限定した場合（ ICISS ）における、定量的構造解析手法としての利点を述べ、完全な直衝突条件を実現するための工夫について説明する。

第３章では、本研究において用いた飛行時間型直衝突低速イオン散乱装置について述べる。本装置においては、飛行時間型弾性反跳粒子検出装置（ TOF-ERDA ）、及び低速電子線回折（ LEED ）による表面分析も可能であり、これらを組み合わせることにより、より詳細な表面構造に関する情報を得ることが出来る。

第４章では、 TOF-ICISS を用いて Pb/Si(111) 系の成長初期過程について研究を行った結果について述べる。室温で Si(111) 表面上に Pb を蒸着させた場合、約 1ML 蒸着した段階で成長様式が２次元層成長から３次元島成長に変化し（ Stranski-Krastanov 成長）、そのときの island の構造は、 Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$] の方位関係を持った Pb(111) エピタキシャル island である。一方、基板温度を上げて（ 250 ℃ ） Pb を蒸着させた場合、初期段階では室温の時と同じように２次元層成長をするが、その後は、吸着と脱離の平衡状態になり、室温の時のような３次元島成長は起こらない事が確認された。

第５章では、Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Pb表面に対する水素吸着効果について研究を行った結果について述べる。Si(111)清浄表面に基板温度250℃でPbを1.5ML蒸着するとSi(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Pb表面と呼ばれる２次元層表面が得られる。この表面に基板温度100℃で水素を吸着させると、表面構造が変化しPb(111)エピタキシャルクラスタが形成されることがわかった。この現象は、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面のSi-Pb結合がH原子の攻撃によりSi-H結合に置き換わり、結合を切られたPb原子が表面上を拡散し、表面エネルギーが最小になるような状態、つまりPb微結晶状態に変化する事によるものであると考えられる。TOF-ICISSは、このような表面構造の動的変化の観察にも非常に有効な手法であることを明らかにした。

第６章では、$SrTiO_3$(100)表面の構造解析について研究を行った結果について述べる。未処理の$SrTiO_3$(100)表面は、最表面に付着物層が形成されているが、600℃程度の加熱によりその変性層は除去され再構成のない１×１表面が現れる事が確認された。この時の表面構造は、TiO_2終端表面とSrO終端表面が混在した形になっており、その存在比率はTiO_2終端面がやや優勢である事が明らかになった。

第７章では、本研究によって得られた結果を総括した。

目次

第１章　緒論　・・・1

第２章　低速イオン散乱法（ISS）による固体表面の構造解析　・・・7
２．１　緒言　・・・7
２．２　低速イオン散乱法（ISS）の基礎事項と問題点　・・・7
２．２．１　二体弾性衝突モデル　・・・7
２．２．２　相互作用ポテンシャル　・・・9
２．２．３　シャドーイング及びブロッキング効果　・・・10
２．２．４　散乱断面積　・・・13
２．２．５　中性化現象　・・・14
２．３　飛行時間型直衝突低速イオン散乱法（TOF-ICISS）による表面構造解析　・・・15
２．４　コンピュータシミュレーションの概要　・・・17
２．４．１　散乱スペクトルのシミュレーション　・・・17
２．４．２　散乱強度の角度依存性のシミュレーション　・・・18
２．５　結言　・・・21

第３章　実験装置と実験手法　・・・22
３．１　緒言　・・・22
３．２　飛行時間測定系　・・・22
３．３　測定用超高真空装置　・・・27
３．３．１　超高真空排気系　・・・27
３．３．２　イオンビーム照射系　・・・28
３．３．３　試料マニピュレータと試料ホルダー　・・・28
３．３．４　試料の温度測定　・・・29
３．３．５　LEED観測装置　・・・29
３．３．６　Pb蒸着源　・・・30
３．４　実験手法　・・・30
３．４．１　Si試料　・・・30
３．４．２　$SrTiO_3$試料　・・・31
３．４．３　散乱条件　・・・31
３．５　結言　・・・32

第４章　Pb/Si(111)成長初期過程のTOF-ICISS観察 ・・・33
４．１　緒言 ・・・33
４．２　実験結果 ・・・34
４．２．１　室温成長 ・・・34
４．２．２　高温成長 ・・・38
４．２．３　熱脱離過程 ・・・39
４．３　検討 ・・・40
４．３．１　室温成長時の2次元層 ・・・40
４．３．２　高温成長及び脱離過程 ・・・42
４．４　結言 ・・・44

第５章　Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Pb表面の水素誘起クラスタリングに関する研究 ・・・45
５．１　緒言 ・・・45
５．２　実験結果 ・・・45
５．３　検討 ・・・48
５．３．１　エピタキシャルクラスタのサイズ ・・・48
５．３．２　角度依存性のシミュレーション ・・・50
５．３．３　構造変化のメカニズム ・・・53
５．４　結言 ・・・55

第６章　$SrTiO_3$(100)表面の構造解析 ・・・56
６．１　緒言 ・・・56
６．２　実験結果 ・・・56
６．２．１　$SrTiO_3$(100)未処理表面 ・・・56
６．２．２　アニール処理後の$SrTiO_3$(100)表面 ・・・58
６．３　検討 ・・・61
６．３．１　アニール後の表面構造 ・・・61
６．３．２　角度依存性のシミュレーション ・・・64
６．４　結言 ・・・67

第７章　総括 ・・・68

謝辞 ・・・70

参考文献 ・・・71

第1章　緒論

近年、大規模集積回路（ LSI ）の微細化、高密度化にともなって原子レベルでの材料研究に対する欲求が強まってきている。このような高度な技術が飛躍的に発達してきた背景には、半導体や金属の表面の電子的及び構造的な性質の解明が種々の表面解析手法によって行われてきた事が、その一助になっている。

前述したような固体表面の性質を解明する手段としては、プローブに電子、イオン、X線、光等を用いる多くの手法がある[1),2)]。その中で、電子の回折現象を利用するものとして、表面科学の最も初期の頃から用いられた手法が低速電子線回折（ LEED : Low Energy Electron Diffraction ）である。LEEDとは、表面に対して低速（数十～数百 eV ）の電子線を照射し散乱された電子の回折像を観察することによって表面の２次元的な周期構造についての情報を得る方法であり、1927年、Davisson と Germer らが Ni 結晶表面から散乱される電子の回折像を観察したのが始まりである[3)]。今日においても LEED は、標準的な構造解析の実験方法として広く用いられているが、この方法のみによる構造解析は多重散乱による動力学効果により非常に困難である。他に電子回折を用いる方法として、高速の電子線（数十～数百 keV ）を用いる高速電子線回折（ RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction ）や、電子顕微鏡を用いる透過電子線回折（ TED : Transmission Electron Diffraction ）などがあるが LEED の場合と同様な理由により表面構造解析は困難である。

一方、表面の電子状態を探る方法として光電子分光法がある。表面に紫外線やX線を照射すると光電効果により電子が放出される。その電子のエネルギー分布や角度分布、また入射光の波長や偏向依存性を測定することによって表面の電子状態のくわしい情報を得る方法を光電子分光法といい、用いる光の波長によって紫外光電子分光（ UPS : Ultraviolet Photoemission Spectroscopy ）あるいはX線光電子分光（ XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy ）と呼ぶ。その他の電子分光法としてオージェ電子分光法（ AES : Auger Electron Spectroscopy ）、電子線損失分光法（ EELS :Electron Energy Loss Spectroscopy ）などがあるが、電子分光法に共通して言えることは、表面の電子状態を知ることはできるが、表面構造を知ることはできないということである。

1982年に IBM チューリッヒ研究所の Binnig,Rohrer,Gerber,Weibel 等によって開発された走査トンネル顕微鏡（ STM : Scanning Tunneling Microscope ）[4)]は、原子尺度での表面の像を観察することができ、開発以来表面の重要な解析手段として注目され、

最近２、３年には、世界各国の研究グループの研究も盛んに行われ急速に発展している。しかしこの方法も表面の電子状態を観察しているわけであり、全てが実際の表面構造を反映した像とは言えず、構造モデルをもとにした複雑なシミュレーションが必要な場合がある。[5)~7)]

イオンをプローブとして用いる手法の中で、特に低速（数 keV 程度）のイオンを表面に照射し散乱された粒子のエネルギー分布及び信号強度の角度依存性を分析することにより表面の構造解析を行う方法を低速イオン散乱法（ ISS : Ion Scattering Spectroscopy ）といい、 1967 年に D.P.Smith [8)] によってはじめて提唱されて以来、その単純な原理により現在では表面組成及び表面構造解析のために多くの研究者により利用されている手法である。

ISS は、中速イオン散乱法（ MEIS : Medium Energy Ion Scattering ） や高速イオン散乱法（ RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy ）とその基本的な原理においてはほぼ同じである。ただ、以下に示す二つの点で大きな相違点がある。一つはイオンと原子の衝突の際の散乱断面積が非常に大きいという点、二つ目は、 ISS において通常用いられているプローブである希ガスイオンの散乱時における中性化確率が非常に高いという点である。 ISS において衝突の際の散乱断面積が非常に大きいため、散乱過程において形成される、標的原子の後方に入射イオンの入り込めない領域、いわゆるシャドーコーンの半径がちょうど結晶の原子間距離と同じオーダー（～Å）になり、この事が ISS の最表面付近の構造解析に対する有用性につながっている。 ISS は現在までに様々な改良がなされてきており、その中で M.Aono [9)~11)] らによって提案された直衝突低速イオン散乱法（ Impact Collision ISS ）は、散乱イオンの散乱角（検出器の位置）を 180° に採る事により多重散乱効果を軽減し、より直視的な解析が行えるように改良された手法である。ただ、 ICISS においても入射イオンの中性化の問題は解決された訳ではない。従来の ISS においてプローブとして用いられてきた希ガスイオンはそのイオン化エネルギーが非常に大きいため、表面原子と相互作用を及ぼす時間が長い、つまり深い層に入り込んで多重散乱される過程で、ほぼ完全に中性化され通常 ISS 用いられる静電型アナライザーでは検出する事ができない。逆に言うと、検出されたイオンはほぼ全てが一回散乱による信号であるとみなす事ができ、その事が ISS の表面最外層に対する敏感性につながっている訳であるが、この中性化確率は入射粒子の軌道やエネルギー、標的原子の種類や結合状態によって大きく変化するという報告や[12)~14)]、散乱粒子の表面からの脱出過程における再イオン化現象も報告されており[15),16)]、中性化確率の不確定さが表面構造の解析を定量的に行う場合に大

きな障害になっていた。この問題を解決するために、プローブに中性化確率の小さいアルカリイオンを用いる手法（ALICISS : Alkali-ion ICISS）[17),18)]、飛行時間法により中性粒子を検出する手法（NICISS : Neutral ICISS）[19),20)]等が開発され、表面構造解析に応用されてきた。本研究では、検出器を工夫する事によってほぼ完全な180°散乱（直衝突条件）を実現し解析を容易にした上に、エネルギー分析を飛行時間法を用いて行う事により散乱イオン及び中性粒子の両方を検出する事ができ、中性化の問題を解決した[21)~24)]。このような装置は、他の研究においても用いられており固体表面の構造解析に威力を発揮している[25)~33)]。

本論文の構成を図1.1に示す。まず、本研究において用いたTOF-ICISS装置の固体表面の構造解析に対する有用性を本章で述べる。低速イオン散乱法の基礎事項と問題点及び本研究において用いた実験装置について第２章、第３章において述べ、各研究対象に応用した結果について第４章から第６章において述べる。最後に、第７章で本研究で得られた結果について総括する。

本研究でTOF-ICISS法を応用した各研究対象は、

1. Si(111)表面上のPb薄膜の成長過程（第４章）
2. Si(111)表面上のPb単原子層の水素吸着効果の観察（第５章）
3. $SrTiO_3$ (100)清浄表面の構造解析（第６章）

であり、それぞれの対象について従来の知見と本研究で得られた新しい結果について以下にまとめる。

1. Si(111)表面上のPb薄膜の成長過程

Pb/Si(111)系は、古くから種々の手法を用いて研究が行われてきた系[34)~55)]の一つであるが、未だにその成長初期段階の構造及び成長初期過程について統一した見解が得られていないのが現状である。また最近になって、この系でショットキーダイオードを作製した場合、その界面構造の違いによりショットキー障壁の高さが大きく変化するという報告[56)~60)]もなされており、にわかに注目を集めている。そこで、この系についてTOF-ICISSを用いて研究を行った結果以下のことが明らかになった。

(1) 室温でSi(111)表面上にPbを蒸着させた場合、約1ML蒸着した段階で成長様式が２次元層成長から３次元島成長に変化し（Stranski-Krastanov成長）、そのときのislandの構造は、Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$]の方位関係を持ったPb(111)エピタキシャルislandである。(2)基板温度を上げて（250℃）Pbを蒸着させた場合、初期段階で

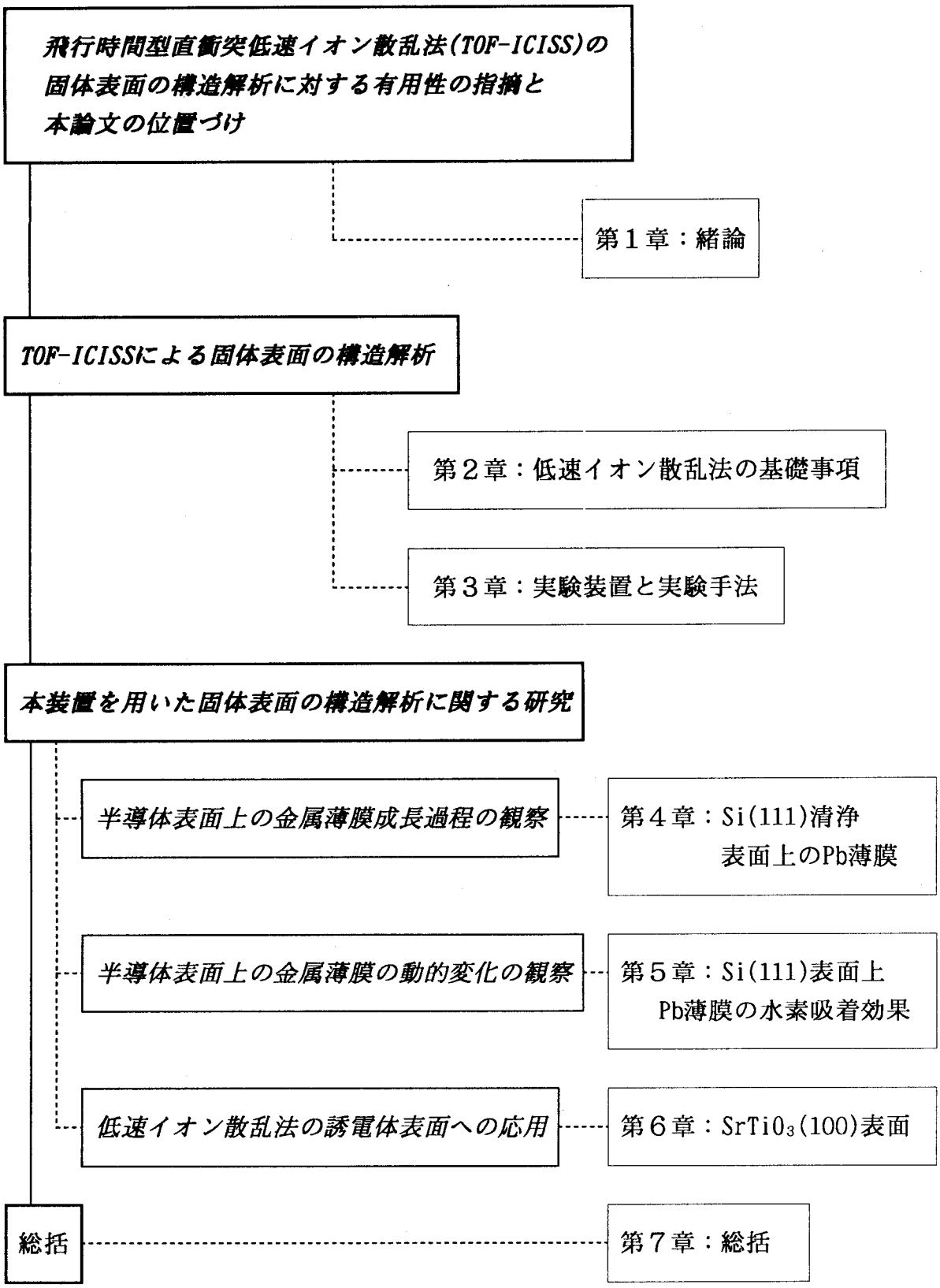

飛行時間型直衝突低速イオン散乱法(TOF-ICISS)の
固体表面の構造解析に対する有用性の指摘と
本論文の位置づけ
第１章：緒論
TOF-ICISSによる固体表面の構造解析
第２章：低速イオン散乱法の基礎事項
第３章：実験装置と実験手法
本装置を用いた固体表面の構造解析に関する研究
半導体表面上の金属薄膜成長過程の観察
第４章：Si(111)清浄
表面上のPb薄膜
半導体表面上の金属薄膜の動的変化の観察
第５章：Si(111)表面上
Pb薄膜の水素吸着効果
低速イオン散乱法の誘電体表面への応用
第６章：SrTi0₃(100)表面
総括
第７章：総括

図 1.1　本論文の構成

は室温の時と同じように2次元層成長をするが、その後は、吸着と脱離の平衡状態になり、室温の時のような3次元島成長は起こらない。

このように、TOF-ICISSは固体表面の構造解析だけでなく、薄膜形成プロセスのリアルタイム観察にも非常に有効であることを本章の研究により明らかにした。

2. Si(111)表面上のPb単原子層の水素吸着効果の観察

最近、Si表面上における水素の存在が注目を集めている。その中には、例えばSi LSIプロセスの低温化を実現するための一つの有望な技法として注目されているSi表面不活性化技術[61),62)]がある。これは、HF溶液処理によってSi表面を水素で終端し、表面における有機物や酸化物による汚染を防ぐ手法である。また、Si表面を水素終端化する事により、より平坦な酸化膜を作製することが出来るという報告[63)]もなされている。また、水素終端Si表面上では清浄表面よりも金属薄膜のエピタキシャル成長が促進される効果、いわゆる水素媒介エピタキシー（HME : Hydrogen Mediated Epitaxy）現象についても報告されている[24),64)~70)]。逆に、Si表面上の金属薄膜に対する水素吸着効果について調べた研究[71)~77)]では水素吸着により表面構造が2次元層から3次元微結晶に変化する現象、いわゆる水素誘起エピタキシャルクラスタリング現象が見い出された。このように、Si表面上における水素の果たす役割は非常に大きいものがあり、その効果を調べることは上述の諸現象のメカニズムを明らかにする上でも重要な課題になる。

そこで、本章では未だにその具体的なメカニズムについて明らかになっていないSi表面上金属薄膜に対する水素吸着効果に着目し、対象としてPb/Si(111)系を選び、この系に対する水素吸着効果についてTOF-ICISSを用いて観察を行った結果について述べる。

Si(111)清浄表面に基板温度250℃でPbを1.5ML蒸着すると$Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Pb(β)表面と呼ばれる2次元層表面が得られる。この表面に基板温度100℃で水素を吸着させると、表面構造が変化しPb(111)エピタキシャルクラスタが形成されることがわかった。この現象は、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Pb(β)表面のSi-Pb結合がH原子の攻撃によりSi-H結合に置き換わり、結合を切られたPb原子が表面上を拡散し、表面エネルギーが最小になるような状態、つまりPb微結晶状態に変化すると考えられる。このような現象は、H,Si,Pb原子の結合エネルギーの兼ね合いで起こ

ると考えられ、同様な現象が他の金属／Si界面でも起こる可能性は十分あると考えられる。

3. $SrTiO_3$ (100) 清浄表面の構造解析

$SrTiO_3$に代表されるペロブスカイト構造を持つ誘電体薄膜は、その高い誘電率を利用したDRAMのキャパシタ絶縁材料として、あるいは分極反転特性を利用した不揮発性メモリーとしての応用が期待されている。また、$SrTiO_3$の単結晶(100)面は、その格子定数の類似によりYBCO系酸化物高温超伝導体薄膜の作製用基板として非常に有望な材料であり、その最表面の構造について種々の手法を用いて研究が行われているが[78)~97)]、未だに統一した見解は得られていない。そこで、この$SrTiO_3$ (100)表面についてTOF-ICISSを用いて構造解析を行った結果以下のことが明らかになった。

未処理の$SrTiO_3$ (100)表面は、最表面にHやCなどの付着物層が形成されているが、600℃程度の加熱によりその付着物層は除去され再構成のない1×1表面が現れる。ただ、この時の表面構造は、TiO_2終端表面とSrO終端表面が混在した形になっており、その存在比率は、ほぼ7:3でTiO_2面が優勢であると考えられる。

このように、TOF-ICISSは金属や半導体表面だけでなく$SrTiO_3$のような誘電体の表面構造の解析にも非常に有効な手段であることを本章において示した。

これらの研究を通して、それぞれの研究対象において有意義な結果を得ると共に、飛行時間型直衝突低速イオン散乱法の表面解析における適用範囲を広げる事が出来たものと考える。

第２章　低速イオン散乱法（ ISS ）による固体表面の構造解析

２．１　緒言

本章では、低速イオンと固体表面の間の散乱過程の基本事項について述べ、低速イオン散乱法（ ISS ）の表面研究におけるいくつかの優れた特徴を示す。但し、最初に D.P.Smith [8] によって提唱されて以来、 ISS を用いた表面研究が数多く行われてきたが、それとともにいくつかの問題点も明らかになってきた。今回用いた手法である飛行時間型直衝突低速イオン散乱法（ TOF-ICISS ）では、それらの問題点を解決、あるいは軽減する事により固体表面構造解析を定量的に行う事が可能になっている。２．２節では従来の ISS で用いられる基本原理について述べ、その特徴と問題点について述べる。２．３節では、散乱条件を直衝突条件（ θ =180°）に限定した場合（ ICISS ）における、定量的構造解析手法としての利点、および飛行時間法によるエネルギー分析の有用性について述べる。２．４節では、本研究における実験結果の解析に用いたコンピュータシミュレーションの概要について述べる。

２．２　低速イオン散乱法（ ISS ）の基礎事項と問題点

この節では、固体表面の組成及び構造解析に非常に有効な手段である低速イオン散乱法（ ISS ）の基礎事項及びその問題点について述べる。

２．２．１　二体弾性衝突モデル

低速イオン（ 100eV ～ 10keV ）と固体表面原子との散乱過程は、固体中のフォノン振動の周期に比較してその衝突時間が非常に短い事から、古典的な二体弾性衝突の繰り返しとみなす事ができる。

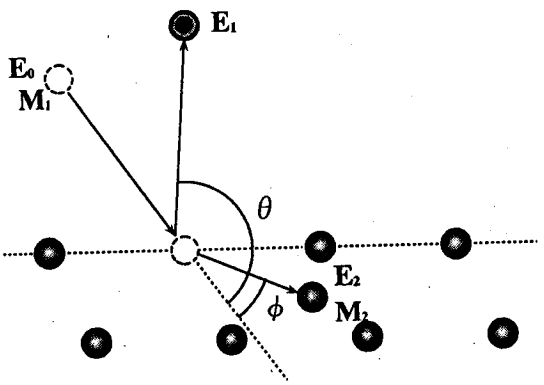


図2.1　入射イオンと標的原子の衝突過程

図 2.1 に示すような、質量M_1 、エネルギー$E_0=M_1v_0^2/2$ を持つ入

射粒子と、質量M_2 を持つ表面原子との衝突過程を考えてみる。散乱角θで散乱された入射粒子のエネルギー$E_1=M_1v_1^2/2$ 、及び反跳角ϕで反跳された標的原子のエネルギー$E_2=M_2v_2^2/2$ は、エネルギー及び運動量保存則により以下に示す式により表す事ができる。

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2=\frac{1}{2}M_1v_1^2+\frac{1}{2}M_2v_2^2 \tag{2.1}$$

$$M_1v_0=M_1v_1\cos\theta+M_2v_2\cos\phi \tag{2.2}$$

$$0=M_1v_1\sin\theta-M_2v_2\sin\phi \tag{2.3}$$

上記の式において標的原子の速度v_2 、及び反跳角ϕを削除し入射粒子の衝突前後の速度比を求めると次式のようになる。

$$\frac{v_1}{v_0}=\frac{M_1\cos\theta\pm\sqrt{M_2^2-M_1^2\sin^2\theta}}{M_1+M_2} \tag{2.4}$$

上記の式をエネルギー比に変換すると

$$\frac{E_1}{E_0}=\frac{(\cos\theta\pm\sqrt{A^2-\sin^2\theta})^2}{(1+A)^2} \tag{2.5}$$

但し

$$A=\frac{M_2}{M_1} \tag{2.6}$$

$A>1$ の時は正符号のみ、$1>A>\sin\theta$ の時は正負両符号を取る。特に、散乱角$\theta=90°$ 及び 180° の場合、式 (2.5) は以下に示すように非常に簡単になる。

$$\frac{E_1}{E_0}=\frac{A-1}{A+1} \qquad \theta=90° \tag{2.7}$$

$$\frac{E_1}{E_0}=\frac{(A-1)^2}{(A+1)^2} \qquad \theta=180° \tag{2.8}$$

上記の散乱過程を質量重心系で考えた場合、式 (2.5) は次式のようになる。

$$\frac{E_1}{E_0}=\frac{4A}{(1+A)^2}\sin^2\frac{\theta_{CM}}{2} \tag{2.9}$$

但し、θ_{CM} は質量重心系での散乱角であり、実験室系の散乱角θ、及び反跳角ϕとの間には以下に示すような関係がある。

$$\tan\theta=\frac{A\sin\theta_{CM}}{1+A\cos\theta_{CM}} \tag{2.10}$$

$$\tan\phi = \frac{\sin\theta_{CM}}{1-\cos\theta_{CM}} \tag{2.11}$$

同様に反跳後の標的原子のエネルギーE_2は次式のようになる。

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4A\cos^2\phi}{(1+A)^2} \tag{2.12}$$

(2.5)式において、ある散乱角θで散乱された粒子のエネルギーE_1は、質量比Aにのみ依存するため未知試料の組成は直接エネルギースペクトルに反映される。

ここで、(2.5)式からISSにおける質量分解能を求めると次式のようになる。

$$\frac{M_2}{\Delta M_2} = \frac{E}{\Delta E}\frac{2A}{A+1}\frac{A+\sin^2\theta-\cos\theta\sqrt{A^2-\sin^2\theta}}{A^2-\sin^2\theta+\cos\theta\sqrt{A^2-\sin^2\theta}} \tag{2.13}$$

検出器のエネルギー分解能E/ΔEが一定である事を考慮すると、入射粒子と標的原子の質量が近い値ほど、または散乱角θが大きいほど、質量分解能は良くなる。つまり、散乱角θが180°の時、質量分解能は最大になるわけであるが、逆に散乱断面積は最小値を取るため検出効率が悪くなる。また、質量分解能は入射粒子のエネルギーの広がりや検出器のエネルギー分解能だけでなく表面原子の熱振動にも依存する。フォノンエネルギーE_{phon}自体は非常に小さいため、直接散乱エネルギーに影響を与える事はないが、運動量の移動はスペクトルの広がりに大きな影響を与える。二体弾性衝突モデルに基づいてHulpke[98]らはエネルギーの広がりを以下に示す式で与えた。

$$\Delta E_1 = \frac{8(A-1)\sqrt{AE_0E_{phon}}}{(A+1)^2} \tag{2.14}$$

このモデルから、例えば入射イオンNe^+、入射エネルギー2keV、標的原子Cu、散乱角θ=180°の条件でエネルギー分解能$E_1/\Delta E_1$を計算すると約2.6%という値が得られる。この結果から実際の実験条件においては装置全体（イオン源及び検出器を含めた）のエネルギー分解能は1%程度で十分であると結論づける事ができる。

2．2．2　相互作用ポテンシャル

イオン散乱過程は、保存力による粒子間の相互作用によって記述する事ができ、その保存力とは二つの原子核間に働くクーロン反発力であると考えられる。しかし、非常に高いエネルギー（MeV）の領域においては純粋にクーロン力のみを考えれば良いが、低速イオン散乱の領域（keV）においては電子雲による遮蔽効果を考慮にい

れなければならない。以上の効果を考慮にいれると二粒子間の相互作用ポテンシャルは次式のようになる。

$$V(r)=\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Phi\left(\frac{r}{a}\right) \tag{2.15}$$

ここで、Z_1及びZ_2は、入射イオン及び標的原子の原子番号であり、aは遮蔽長である。遮蔽関数$\Phi(r/a)$は実験的に求められた関数であり、代表的なものを以下に示す。

(1) Thomas-Fermi-Moliere（TFM）ポテンシャル

$$\Phi(x)=0.35\exp(-0.3x)+0.55\exp(-1.2x)+0.1\exp(-6.0x) \tag{2.16}$$

$$a_{Firsov}=\frac{0.4685}{(\sqrt{Z_1}+\sqrt{Z_2})^{2/3}} \tag{2.17}$$

$$a_{Lindhard}=\frac{0.4685}{\sqrt{Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3}}} \tag{2.18}$$

(2) Ziegler-Biersack-Littmark（ZBL）ポテンシャル[99]

$$\Phi(x)=0.0281\exp(-0.2016x)+0.2802\exp(-0.4029x)+0.5099\exp(-0.9423x)+0.1818\exp(-3.2x) \tag{2.19}$$

$$a_{ZBL}=\frac{0.4685}{Z_1^{0.23}+Z_2^{0.23}} \tag{2.20}$$

低速イオン散乱におけるエネルギー範囲では上記の二つの相互作用ポテンシャルが非常に有効であり、シミュレーションにおける軌道計算などに頻繁に用いられている。また、TFMポテンシャルにおいて実験的に求めたスケーリングファクターをCを理論的な遮蔽長aに掛けて計算する事により、よりよい一致が得られる事も報告されている。[100]

2．2．3　シャドーイング及びブロッキング効果

前節で示したような二粒子間の相互作用ポテンシャルによる散乱過程を、質量重心系で考えると二体問題を一体問題に単純化でき理解し易いので、式(2.5)を質量重心系で書き直すと以下のようになる。

$$E_{CM}=\frac{1}{2}M_{CM}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+r^2\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2\right]+V(r) \tag{2.21}$$

$$J_{CM}=M_{CM}r^2\frac{d\theta}{dt} \tag{2.22}$$

但し、

$$M_{CM}=\frac{A}{1+A} \tag{2.23}$$

$$E_{CM}=\frac{E_0 A}{1+A} \tag{2.24}$$

角運動量 J_{CM}は次式で表される。

$$J_{CM}=M_{CM} v p \tag{2.25}$$

ここで、vは入射粒子の速度、pはインパクトパラメータである。式(2.22)、(2.25)を式(2.21)に代入すると次式が得られる。

$$\frac{dr}{dt}=v\sqrt{1-\frac{V(r)}{E_{CM}}-\frac{p^2}{r^2}} \tag{2.26}$$

$$\frac{d\theta}{dr}=\frac{d\theta}{dt}\frac{dt}{dr}=\frac{p}{r^2\sqrt{1-\frac{V(r)}{E_{CM}}-\frac{p^2}{r^2}}} \tag{2.27}$$

上記の式を入射軌道全体にわたって積分する事により最終的に質量中心系での散乱角 θ_{CM}は次式のようになる。

$$\theta=\pi-2\int_{r_{min}}^{\infty}\frac{p\,dr}{r^2\sqrt{1-\frac{V(r)}{E_{CM}}-\frac{p^2}{r^2}}} \tag{2.28}$$

但し、E_{CM}は質量中心系における粒子の運動エネルギーの和、r_{min}は最近接原子間距離である。標的原子との相互作用によって入射粒子の軌道が曲げられる様子を前節で述べたTFMポテンシャルを用いて計算すると図2.3のようになる。図から分かるように二粒子間の相互作用によって散乱中心の後ろ側に入射粒子の入り込めない領域、いわゆるシャドーコーンと呼ばれる領域が形成される。このようにして形成されたシャドー

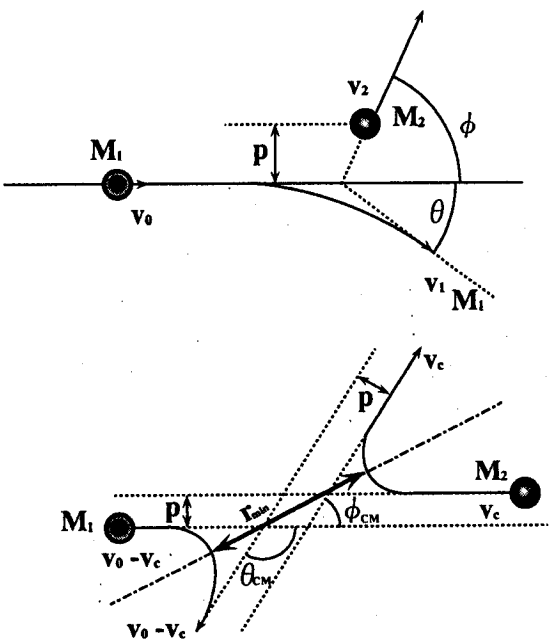


図2.2　(a)実験室系と(b)質量重心系の散乱過程

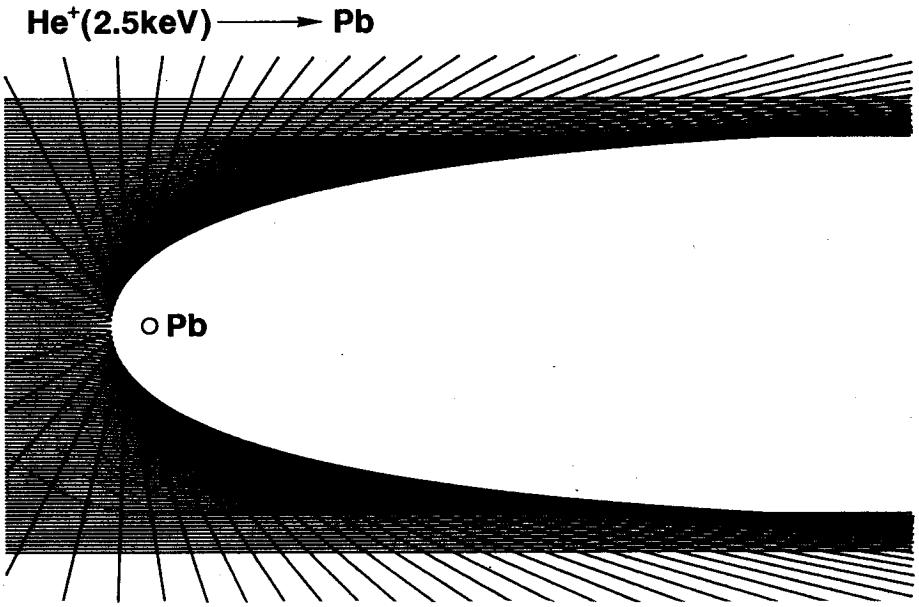


図2.3　TFMポテンシャルを用いた2次元シミュレーションによって描いたシャドーコーン（He⁺ (2.5keV) → Pb）

コーンの縁の部分では入射イオンビームの集中がみられビーム密度が極端に大きくなる。このような現象はフォーカシング効果と呼ばれるが、もしこのシャドーコーンの縁により深い層の原子が存在した場合、その原子によって散乱される粒子の強度は大きくなる。一方、入射粒子が標的原子に散乱された後、その脱出軌道において別の標的原子の後方に形成される入射粒子の入り込めない領域をフロッキングコーンと呼ぶ。シャドーコーンの場合と同じように計算によって描いたブロッキングコーンを図 2.4 に示す。ブロッキングコーンの縁ではシャドーコーンの場合と同じように入射ビームの集中、即ちフォーカシング効果が観察される。

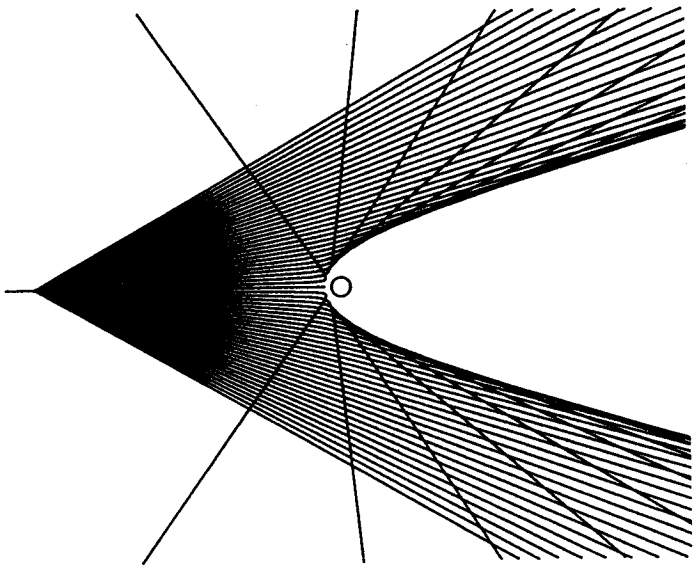


図2.4　2次元シミュレーションによって描いたブロッキングコーン（He⁺ → Pb）

フォーカシング効果は二原子による散乱過程において２つ目の原子の位置におけるビーム強度分布を計算する事によって理解する事ができる（図 2.5 ）。単純なクーロンポテンシャルにおける微小角近似により、エネルギーＥを持った入射粒子（原子番号Z_1） がインパクトパラメータ p で第一標的原子（原子番号Z_2）に接近した場合の偏向角 ϕ は$\phi=Z_1Z_2e^2/Ep$ で表される。したがって、第二標的原子の位置からの距

離R_sは次式のようになる。

$$R_s \fallingdotseq p + \phi d = p + \frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E p} = p + \frac{R_c^2}{4p} \qquad (2.29)$$

ここで、$R_c \equiv 2\sqrt{Z_1 Z_2 e^2 d / E}$ でクーロンシャドーコーン半径と呼ばれ、散乱粒子と第二標的原子の最近接距離に相当する。したがって、第二標的原子の位置における入射ビーム密度は次式のようになる。

$$f(R_s)\, 2\pi R_s dR_s = f(p)\, 2\pi p dp \qquad (2.30)$$

最終的に散乱後の入射ビーム密度は、

$$f(R_s) = \frac{p}{R_s}\left|\frac{dp}{dR_s}\right| \qquad (2.31)$$

のように表され、これを二つの領域（シャドーコーンの内側と外側）に分けて記述すると次式のようになる。

$$f(R_s) = 0, \qquad R_s < R_c$$
$$f(R_s) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{1 - R_c^2/R_s^2}} + \sqrt{1 - R_c^2/R_s^2}\right) \qquad R_s > R_c$$

(2.32)

本節で述べたようなシャドーイング効果やブロッキング効果を利用する事により固体表面の定量的な構造解析を行う事が可能となる。

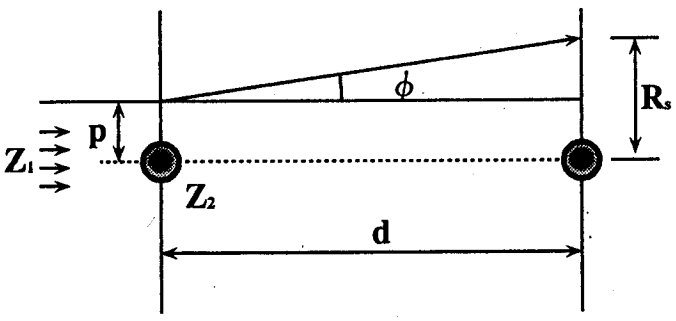


図2.5　インパクトパラメータpで入射した時の散乱過程

2．2．4　散乱断面積

低速イオン散乱法において定量的な固体表面構造解析を行うには、与えられた散乱角における散乱粒子強度のエネルギー分布を測定する必要がある。散乱粒子強度は、微分散乱断面積$\sigma(\theta)$ と呼ばれる値に関係づけられ、以下に示す式を満たす。

$$2\pi p dp = -\sigma(\theta)\, 2p \sin\theta d\theta \qquad (2.33)$$

2．2．1節でも述べたが、散乱角を大きく取った場合質量分解能は大きくなるが、散乱断面積、つまり検出効率は減少する。一般的に散乱断面積は相互作用ポテンシャルに依存し、例えば電子雲による遮蔽効果を考慮する必要のない高いエネルギーの入射

イオンを用いる Rutherford Backscattering Spectroscopy（ RBS ）の場合は、次式のように簡単な式で表す事ができる。

$$\frac{d\sigma(E,\theta_{CM})}{d\Omega}=\frac{(Z_1Z_2e^2/4E)^2}{\sin^4(\theta_{CM}/2)}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \tag{2.34}$$

エネルギーE_iで検出される散乱粒子強度$I(E_i)$は次式のようになる。

$$I(E_i)=\frac{d\sigma(E_0)}{d\Omega}I_0NSP^+T\Delta\Omega \tag{2.35}$$

上記の式からわかるように、散乱粒子強度$I(E_i)$は微分散乱断面積$d\sigma(E_0)/d\Omega$、入射粒子密度I_0、表面原子密度N、入射粒子により散乱される確率を表すシャドーイング因子S、散乱過程における入射イオンの生き残り確率P^+、検出効率を含めた検出器の透過因子T、そして検出器の立体角Ωのそれぞれに比例する。実際の ISS の実験においては、散乱粒子強度$I(E_i)$を測定する事により表面原子密度N等の情報を得る事ができるわけであるが、入射イオンの生き残り確率P^+やシャドーコーンの縁の部分で起こるフォーカシング効果に起因するシャドーイング因子Sについては未だに十分に解明されていないのが現状である。

2．2．5　中性化現象

入射イオンが固体表面において散乱される場合、入射イオンは表面原子からイオンを捕獲しある確率で中性化される。特に、通常の ISS で良く用いられる He^+やNe^+のようにイオン化ポテンシャルの大きい希ガスイオンの場合であると、表面原子から入射イオンに対する電子のトンネリング現象が起こり易く、散乱過程においてそのほとんどが中性化されてしまう。また、二回以上の多重散乱を受けた入射イオンはほぼ 100% 中性化される事もわかっており、従って、希ガスイオンを用いた ISS において、検出された散乱イオンはほとんどが一回散乱による信号であるため、ISS は表面最外層に非常に敏感な表面解析手法であると言える。逆にイオン化ポテンシャルの小さいアルカリ金属イオンを入射粒子として用いると中性化現象が起こりにくく、その中性化確率は数％～十数％程度である。

但し、この中性化確率は入射イオンの種類によって一意的に決まるわけではなく、入射エネルギー、入射角、散乱角、標的原子の種類、標的原子同志の結合状態等によっても大きく変化する事が報告されており[12)～14)]、また散乱粒子の脱出過程における再イオン化現象も報告されており[15),16)]、未だに中性化現象の詳しいメカニズム

については明らかになっていないのが現状である。つまり、ISSを用いて固体表面の組成や構造解析を行う場合、式(2.35)におけるP^+が明らかになっていない以上、表面原子の情報Nを定量的に求める事は困難になる。

本研究では、このような困難を克服するため散乱粒子のエネルギー分析を飛行時間法（TOF）を用いて行い、散乱イオン及び試料表面で中性化された中性粒子の両方を検出する事により表面組成や構造解析を定量的に行う事が可能となっている。

2．3　飛行時間型直衝突低速イオン散乱法（TOF-ICISS）による表面構造解析

2．2．3節で述べたシャドーコーン及びブロッキングコーンの概念は固体表面の構造を明らかにするために大きな役割を果たすが、これらの2つの現象が共存した場合解析が著しく困難になる。また、従来のISSでは散乱粒子の検出器をθ <90°の位置に配置しているため（図2.6）散乱粒子の軌道を特定するのが非常に困難になり、その結果、固体表面の構造解析の定量化の妨げとなってきた。そこで、M.Aono[9)~11)]らはISSにおいて実験の散乱角を180°近傍に取るという特殊化を行い、この手法をICISS（Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy）と名付けた。ICISSでは観測される散乱イオンは表面の原子と直衝突を起こして入射軌道を逆に辿って散乱されてくるだけなので、従来のISSと違いシャドーイング効果のみが起こり、ブロッキング効果は起こり得ず、散乱粒子の軌道を特定する事ができ解析が容易になる。また、ICISSにおけるもう一つ重要な点は表面の原子位置に対する情報を容易に得る事ができるという事である。図2.7において、入射イオンの照射角を変化させながらICISSの測定を行った場合を考えると、照射角αが小さい時、表面上の標的原子のつくるシャドーコーンの中に隣接原子が入り込むため散乱粒子は検出されない。照射角αを徐々に大きくして行った時、ある臨界角α_cにおいて標的原子のつくるシャドーコーン

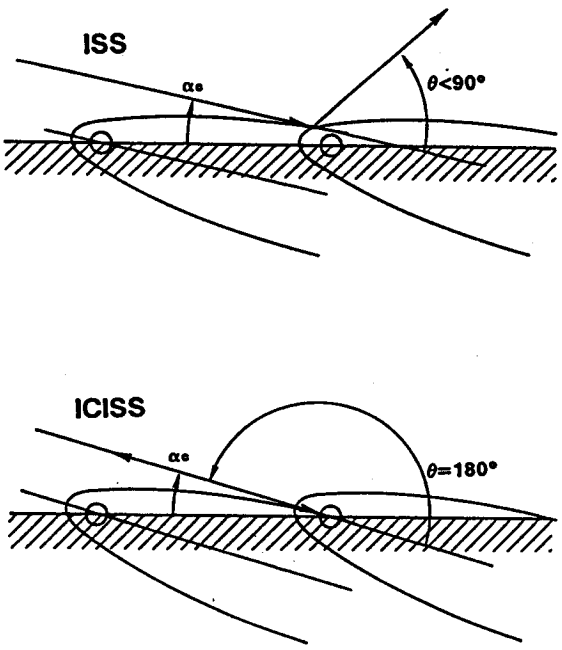


図2.6　ISSとICISSの散乱軌道の違い

がちょうど隣接原子の中心を通ると2．2．3節で述べたフォーカシング効果によって散乱強度が著しく増大する。つまり、ICISSの実験において臨界角α_cを測定する事により、シャドーコーンの形状が既知であれば以下の式から隣接原子間の距離dを求める事ができる。

$$R_s = d \sin\alpha_c \ , \qquad L = d \cos\alpha_c \tag{2.36}$$

逆に、表面構造が既知（dが既知）である試料に対して、ICISSによって臨界角α_cを測定する事によってシャドーコーンの形状を実験的に求める事も可能であり、2．2．2節で述べたような理論計算から求めたシャドーコーンの形状よりも誤差をより少なく出来る。

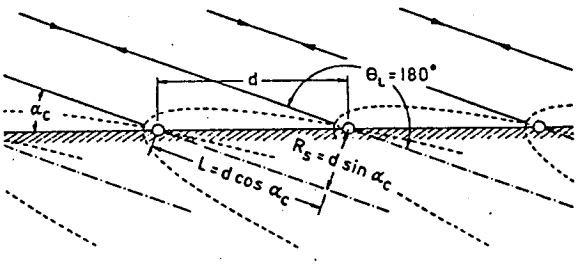


図2.7　ICISSによる表面構造解析手法（参考文献10より）

ただし、ICISSにおいても2．2．5節で述べた入射イオンの中性化の問題が解決された訳ではない。この問題を解決するため、入射イオンにアルカリイオンを用いるALICISS（Alkali ICISS）[17),18)]や、TOF法により中性粒子を検出するNICISS（Neutral ICISS）[19),20)]などの手法が開発され実際の表面構造解析に応用されてきた。

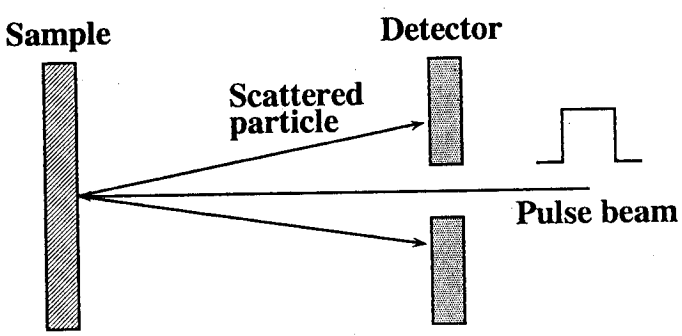


図2.8　飛行時間法を用いた場合の散乱角θ=180°の実現方法

ICISSでは理想的には散乱角を180°に取る事が望ましいが、実際の実験装置の配置上、検出器を180°の位置に配置する事は難しく、そのため散乱角θ=135°～170°の位置に検出器を配置し直衝突条件であると近似してきた。しかし、このような散乱角であると入射イオンの入射軌道と脱出軌道が一致せず、本来のICISSの特徴である構造解析の容易性が失われてしまう。そこで、本研究では図2.8に示すように入射イオンと同軸上に検出器を配置する事によりほぼ完全な直衝突条件を実現し、エネルギー分析を飛行時間法で行うTOF-ICISSを用いて固体表面の構造解析を行った。この手法では直

衝突条件を実現しているため解析が容易である上に、飛行時間法によってエネルギー分析を行う事により、散乱イオン及び中性粒子の両方を検出できるため中性化の問題を完全に除去する事が出来る。また、飛行時間法を用いる事により従来の静電型アナライザーのようにエネルギースキャンを行う必要がなく短い時間でエネルギースペクトルを測定する事が出来るため、表面構造の動的変化をリアルタイムで観察する場合にも威力を発揮する。

2．4　コンピュータシミュレーションの概要

2．4．1　散乱スペクトルのシミュレーション

従来のISSにおいて散乱角を小さく設定した場合（$\theta < 90^\circ$）には、多重散乱効果が現れやすくなり、計算機シミュレーションを行いこの効果を用いた解析も行われている。本研究では、直衝突条件を実現しシミュレーションを用いずに直視的に構造解析を行うことができる。しかし、中性粒子をも検出した場合には直衝突条件でも多重散乱効果は無視できなくなり、より厳密な解析を行うためにはシミュレーションの検討も必要になる。特に、シャドーコーンとブロッキングコーンの縁でのフォーカシング効果が顕著に現れ散乱強度変化に大きく寄与する。今回の実験では、入射粒子の軌道、及び入射粒子との相互作用によって変位された標的原子の軌道を追跡するプログラムとして、M.T.Robinsonら[101),102)]によって開発されたMARLOWE　codeをもちいた。固体表面に照射された低速のイオンは、表面下数層から数十層の原子と衝突しエネルギーを失い表面から脱出する。また、一部の入射粒子は固体内でエネルギーを失い最終的に停止する。この入射粒子と固体内原子の運動を逐次計算することによって、それぞれの軌道やエネ

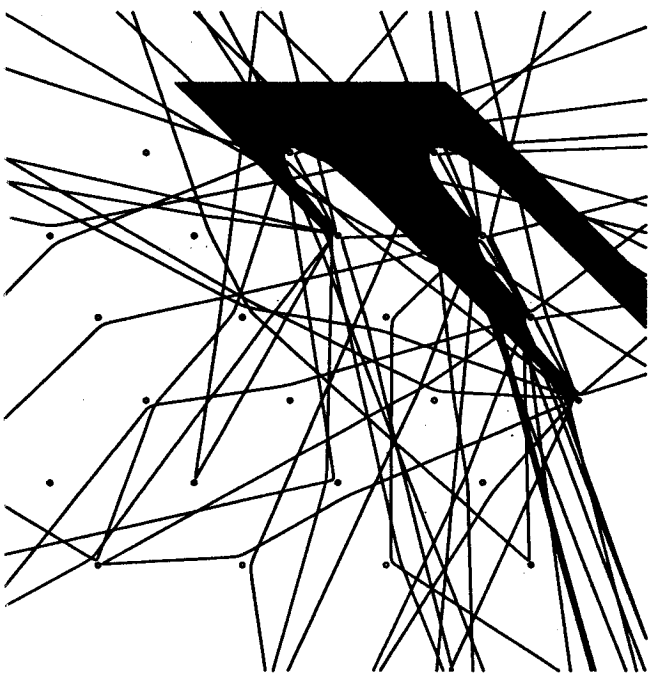


図2.9　2次元シミュレーションを用いた固体中の入射粒子の散乱過程（He+ → Pb結晶）

ルギーを追跡することができる。図 2.9 の示すようにそれぞれの運動粒子は、固体内で衝突を繰り返しながら固体外へ脱出するか、あるいはエネルギーを失って停止するまで（十分小さいエネルギーになるまで）追跡される。十分に多くの入射粒子について、初期条件のうちのいくつかをランダムに与えて、それぞれの散乱過程を追跡し結果の統計をとることによりモンテカルロシミュレーションが可能となり、実験を再現することができる。固体表面で散乱された入射粒子（固体外部に脱出したもの）に注目してそのエネルギー分布、角度分布、散乱強度の入射条件による変化等を解析することによって ISS の実験の詳細な解析を行うことができる。

2．4．2　散乱強度の角度依存性のシミュレーション

前述のシミュレーションは散乱過程を忠実に再現し有効な手法であるが、直衝突条件のイオン散乱では、散乱断面積が小さく、また、複雑な試料の結晶構造を考慮にいれると、統計的なばらつきをなくすためには 100 万個程度、あるいはそれ以上の入射粒子について計算する必要があり、膨大な計算時間が必要となる。そのため、ICISS の散乱強度の角度依存性をこのプログラムを用いてシミュレーションする事は不向きである。Williams ら[103]によって開発された散乱断面積を求めるプログラムを用いて ICISS の散乱強度の角度依存性のシミュレーションを行った。このプログラムでは、ある距離を持った 2 個の原子に対して準 1 回、2 回、3 回散乱の全ての事象を含んだものであり、total の散乱角に対するシャドーイング及びブロッキングの臨界角の依存性、及び標的原子の熱振動、検出器のエネルギー分解能をも考慮にいれてシミュレーションを行うことができる。

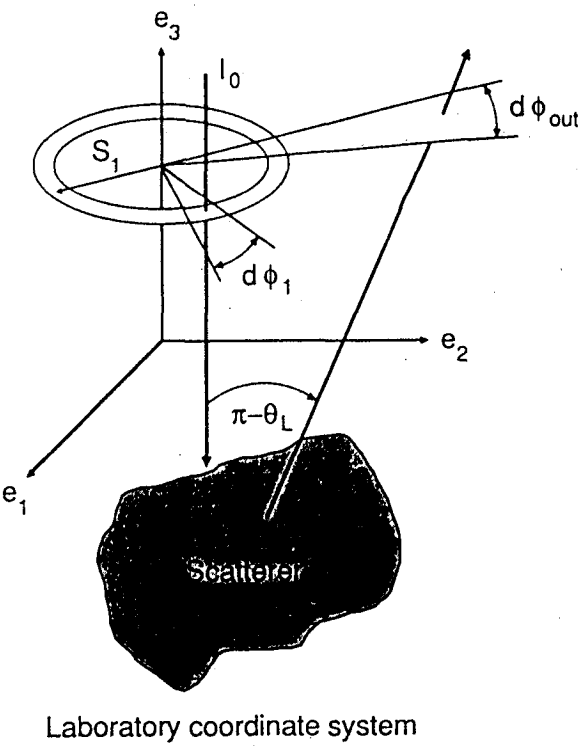


図2.10　3次元標的からの散乱過程の模式図（参考文献103より）

ある三次元の標的からの散乱過程の模式図を図 2.10 に示す。衝突径数 s_1 と方位角 ϕ で特徴づけられる立体角 $d\Omega = s_1 d s_1 d\phi_1$ で粒子束密度 I_0 の粒子が入射し、散乱角 θ で散乱され立体角 $d\Omega = \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out}$ に強度 I_0 で検出されるとき、

散乱の前後で粒子数Nは変化しないから、

$$N = I_0 s_1 d s_1 d\phi_1 = I(\theta_L, \phi_{out}) \sin\theta_L d\theta_L d\phi_{out} \quad (2.37)$$

という関係が導かれる。(2.33) 式より一般的に散乱断面積は次のように導かれる。

$$\sigma(\theta_L, \phi_{out}) = \frac{I(\theta_L, \phi_{out})}{I_0} = \frac{1}{|D|} \frac{s_1}{\sin\theta_L} \quad (2.38)$$

ここでDはヤコビアン因子で

$$D = \frac{\partial(\theta_L, \phi_{out})}{\partial(s_1, \phi_1)} = \frac{\partial\theta_L}{\partial s_1}\frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_1} - \frac{\partial\theta_L}{\partial\phi_1}\frac{\partial\phi_{out}}{\partial s_1} \quad (2.39)$$

という式で表される。ただし、これらの式における角度は全て実験室系で表されている。標的が1個の原子の場合、角度対称な1回弾性衝突が起こる。この場合、

$$\frac{\partial\theta_L}{\partial\phi_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_1} = 0 \quad (2.40)$$

となり、散乱断面積は (2.38) 式より

$$\sigma(\theta_L) = \frac{s_1}{\sin\theta_L}\left|\frac{\partial\theta_L}{\partial s_1}\right|^{-1} \quad (2.41)$$

となる。この式において、$\partial\theta_L/\partial s_1$ は2．2．2節で述べた相互作用ポテンシャルより求めることができるから散乱断面積$\sigma(\theta_L)$ は簡単に求めることができる。

次に、図 2.11 に示すような2個の原子による2回散乱について考えてみる。このとき、total な散乱角θ_L は$\theta_L = \theta(s_1) + \theta(s_2)$ となり、また、角度対称性が崩れるため、$\partial\phi_{out}/\partial\phi_1 \neq 1$ となる。ここで、イオンビーム、検出器、2原子が同一面内にあるとすると、ϕ_1 及びϕ_{out} は検出器の角度分解能により非常に微小な角度に制限される。このことを考慮にいれると、$\partial\theta_L/\partial\phi_1$ は無視することができ、したがって散乱断面積は (2.38) 式より

$$\sigma(\theta_L, \alpha) = \frac{s_1}{\sin\theta_L}\left|\frac{\partial\theta_L}{\partial s_1}\frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_1}\right|^{-1} \quad (2.42)$$

となる。(2.42) 式において、$\partial\phi_{out}/\partial\phi_1$ は幾何学的考察により次のようになる。

$$\frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_1} = \frac{X}{s_2}\left|\frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_L}\right| + \frac{\sin\theta_1 \sin\theta_2}{\sin\theta_L} \quad (2.43)$$

ここで、X は、

$$X = R\sin\alpha + s_2\cos\theta_1 - \Delta_2\sin\theta_1 \quad (2.44)$$

表される。

また、図 2.10 より、

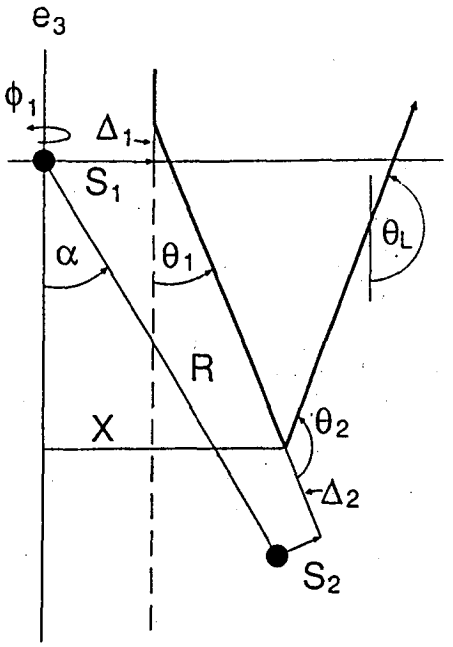


図2.11　2個の原子による2回散乱過程の模式図（参考文献103より）

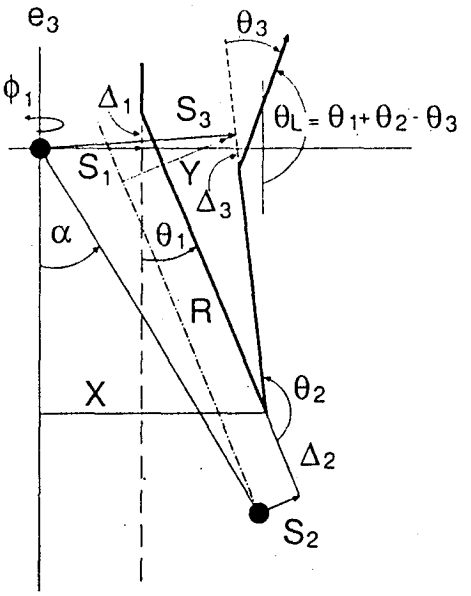


図2.12　セルフブロッキング効果を含めた散乱過程の模式図（参考文献103より）

$$s_2 = s_1 \cos\theta_1 - R\sin(\alpha - \theta_1) + \Delta_1 \sin\theta_1 \tag{2.45}$$

なり、これをα について表すと

$$\alpha = \theta_1 + \sin^{-1}\frac{s_1\cos\theta_1 - s_2 + \Delta_1\sin\theta_1}{R} \tag{2.46}$$

となり、全てのs_1 についてα を計算することができる。$\partial\theta_L/\partial s_1$ は、一定の値α に対して一意的に決定するから、(2.42) 式から散乱断面積は簡単に決まる。

ここで、ICISS のように total の散乱角を 180° 近くにとると入射軌道において標的原子をシャドーする原子と同じ原子が、脱出軌道にある散乱粒子をブロックする可能性がある。このときの散乱粒子の軌道を図 2.12 に示す。入射粒子は、2 番目の原子により大角散乱された後、さらに 1 番目の原子による散乱を受け軌道を曲げられる。この時、三番目の散乱におけるインパクトパラメータ s_3 、及び total の散乱角 θ_L は図 2.12 より、

$$s_3 = R\sin(\theta_1 + \theta_2 - \alpha) - s_2\cos\theta_2 - \Delta_2\sin\theta_2 \tag{2.47}$$

$$\theta_L = \theta_1(s_1) + \theta_2(s_2) - \theta_3(s_3) \tag{2.48}$$

となる。このような過程における散乱断面積も式 (2.42) で表すことができ、この時のヤコビアン内の２番目の要素 $\partial\phi_{out}/\partial\phi_1$ は、以下の式になる。

$$\frac{\partial\phi_{out}}{\partial\phi_1} = \frac{1}{\sin\theta_L}\left|\frac{XY}{s_2 s_3}\right|\sin\theta_3 + \left|\frac{X}{s_2}\sin\theta_2\right|\cos\theta_3 + \left|\frac{Y}{s_3}\frac{\sin\theta_1\sin\theta_3}{\sin\theta_2}\right|\cos\theta_2 + |\sin\theta_1|\cos\theta_2\cos\theta_3$$

(2.49)

以上の式より最終的にR とα に対する散乱断面積σ(R,α) の表を作り、実際の結晶面からの散乱強度の計算に際しては、結晶構造モデルを仮定し、標的原子が他の結晶の構成原子とつくる原子対についてσ(R,α) を求め、それらの積をとった。

ここで求めた散乱断面積には、格子振動による標的原子位置の変化は考慮されていない。原子の熱振動による平衡位置からの変位はガウス分布で表される。熱振幅は結晶の原子間距離R に比べ十分小さく、散乱断面積への影響はガウス分布P との重なり積分で表すことができる。ここでは入射に対して垂直な変位を考慮し、平衡な変位の効果は小さいとみなす。原子変位の熱振幅をu とすると、格子振動を含んだ散乱断面積は次式で表すことができる。

$$\sigma' \ (R,\alpha) = \frac{R}{\sqrt{2\pi}\,\langle u \rangle^2} \int P\,\sigma\,(\alpha)\ d\,\alpha \qquad (2.50)$$

ここでは格子の熱振動振幅は Debye 温度を参考にして実験と合うように定めた。

2．5　結言

本章では、低速イオンと固体表面の間の散乱過程の基本事項について述べ、ISS の表面研究におけるいくつかの優れた特徴、及び問題点を明らかにした。その中で、飛行時間型直衝突低速イオン散乱法（ TOF-ICISS ）という手法が、従来の ISS の持っている問題点を解決、あるいは軽減する事により固体表面構造解析を定量的に行う事が可能であること、また、単なる固体表面の構造解析だけでなく表面構造の動的変化のリアルタイム観察にも大きな威力を発揮するという事を示した。

第３章　実験装置と実験手法

３．１　緒言

本章では、本研究において用いた飛行時間型直衝突低速イオン散乱装置（TOF-ICISS）、及び実際の研究手法について述べる。

本実験装置は大きく分けて二つの部分からなる。一つは、イオン生成、加速を行うイオンガンや散乱粒子の検出器などからなるビームライン、もう一つは試料を格納する超高真空（UHV）装置であり、２軸回転可能な試料マニピュレータ、Pb蒸着用のるつぼ、蒸着量測定用の膜厚計、水素解離用のタングステンフィラメント、表面の2次元周期性を確認するための低速電子線回折装置（LEED）、及び試料表面上の軽元素、主にHやCを検出するための飛行時間型弾性反跳粒子検出法（ERDA）装置が備わっている。LEED装置や膜厚計は試料周囲の空間を広くとるために可動式になっており、試料マニピュレータの２軸回転は、それぞれコンピュータに制御されたステッピングモータで行われ、散乱スペクトルの入射条件に対する変化の自動測定が実現されている。

３．２　飛行時間測定系

本研究において用いたTOF-ICISS装置の概略図を図3.1に示す。本装置のエネルギー分解能$E/\Delta E$は、一次イオンビームのパルス幅Δt、飛行距離L、エネルギーE、質量mによって次式のように決まる。

$$\frac{E}{\Delta E}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{m}{2E}}\frac{L}{\Delta E} \qquad (3.1)$$

ΔtとLを適当に決めることにより、低速イオン散乱法に必要十分な分解能が得られる。

一次イオンビームをパルス化する方法として機械式（スリットを回転させる）の方法もあるが十分な分解能を得ることは困難である。本研究では、簡単に高分解能を得るために電界によるパルス化を行った。図3.2に示す偏向板（chopping plates）にパ

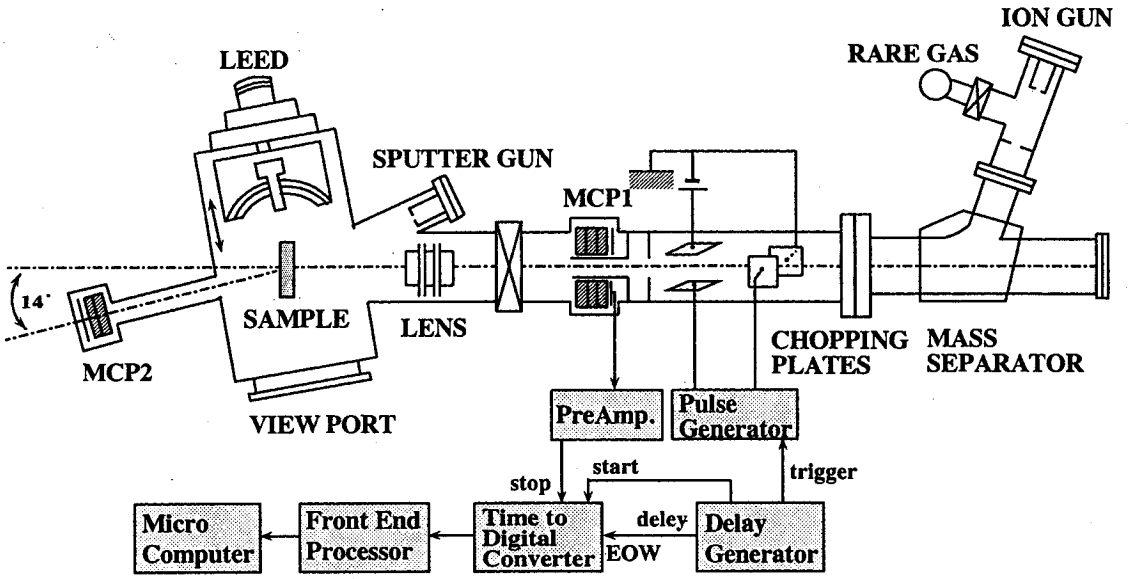


図3.1　本研究において用いたTOF-ICISS実験装置の概略図

ルス状の電界をかけて一次ビームを偏向し、2枚のスリットで一定角度以上偏向されたビームをカットすることで一次イオンビームをパルス化する。偏向板にかけるパルス電圧によってビームのパルス化には二つのモードがあって、それぞれビームはスリットBで図3.3のように変位する。MODE1は、幅の狭いすなわち分解能の良いパルスビームを得るのに有利であり、MODE2は、パルス幅を変更するのが容易である。すなわち、高分解能を求めるときにはmode1を、分解能を犠牲にしても実験効率をあげるときにはmode2が有効である。本研究では、これら二つのモードを使い分けて実験を行った。

試料表面には前述のようなパルスビームが照射されるが、試料表面で散乱された粒子は、それが荷電粒子であるか中性粒子であるかを問わず、図3.1に示した様に、一次イオンビームの入射軌道と同軸上に設置した検出器MCP1（Micro Channel Plates）により検出される。MCP1は、

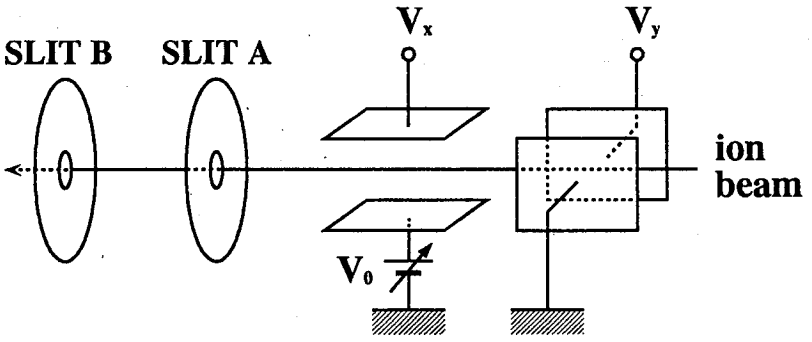


図3.2　パルスステージのけるビームのパルス化

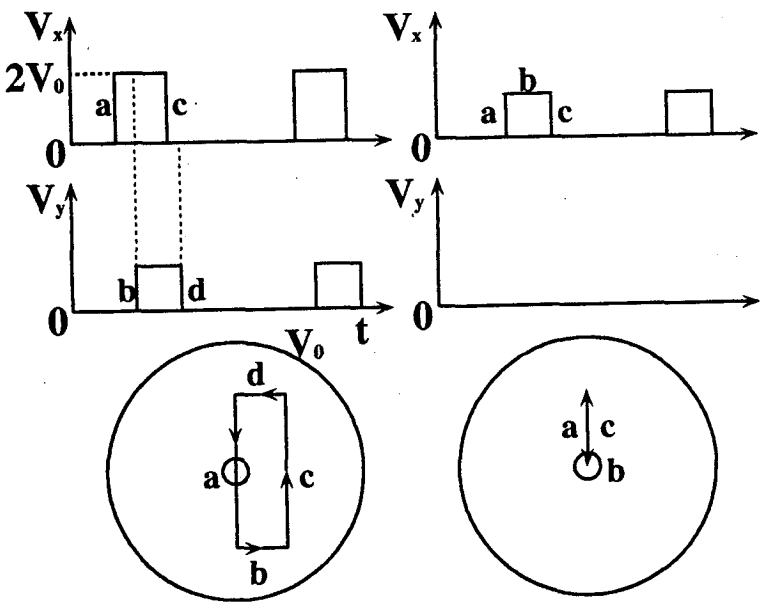


図3.3　(a) MODE1、及び(b) MODE2における
ビームの変位の違い

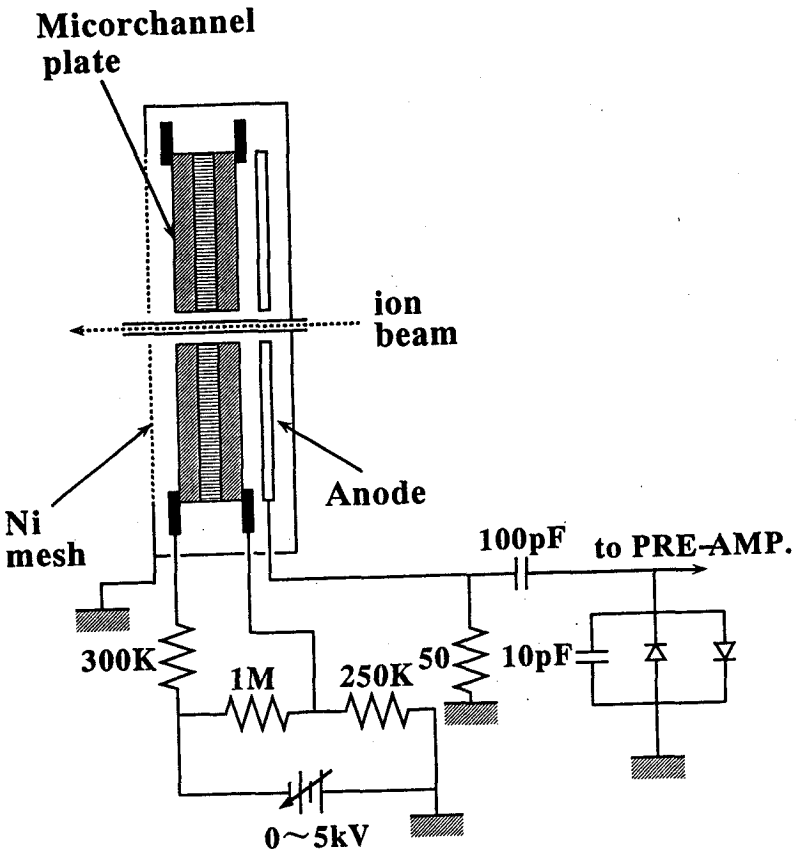


図3.4　マイクロチャネルプレート及び
検出系

図 3.4 に示すように中心に一次イオンビームの通る穴が開けられている。この工夫により、ほぼ完全な直衝突条件が得られている。

この検出器に散乱粒子が飛び込むと、増幅された 2 次電子流が発生する。この 2 次電子流は、図 3.4 に示すような抵抗とコンデンサを含む回路で十分に分解能のよい（半値幅 10nsec　以下）パルス信号となり、増幅器で必要十分に増幅された後、散乱粒子の到着信号として時間ディジタル変換器（TDC　:　Time to Digital Conberter, 米国 LeCroy 社製 model　4208）に入力される。平行平板にかけられるパルス電圧と同期した信号がスタート信号として TDC に入力され、散乱粒子の到着信号との時間差を 1nsec の分解能で測定する。TDC によって測定された飛行時間は、24bit のディジタル信号として FEP（Front End Processer, Switzerland, CES 社製 model　2180）に送られ処理される。TDC は、一回のサイクルにおいて、8 個のストップ信号（散乱粒子の到

着信号）の入力が可能であり、実際の測定において散乱粒子の読み落しの影響は無視できる。また、実験において、一次イオンビームのパルス幅を考えたとき、測定系において 1nsec の時間分解能は必要がないため、信号処理過程において 1 チャンネル当り 8nsec の分解能で処理され、飛行時間スペクトルが得られる。信号処理過程において、一次イオンビームが試料表面に到達するまでの時間を引くことにより、散乱粒子の試料表面から検出器までの飛行時間を求めている。プローブに He^{+}イオンを用いた場合、一次イオンビームの飛行時間や、散乱粒子の飛行時間、信号処理時間を含め、一回のサイクルに 20 ～ 30 μ sec の時間を要するため、繰り返し周波数は 30kHz となっている。

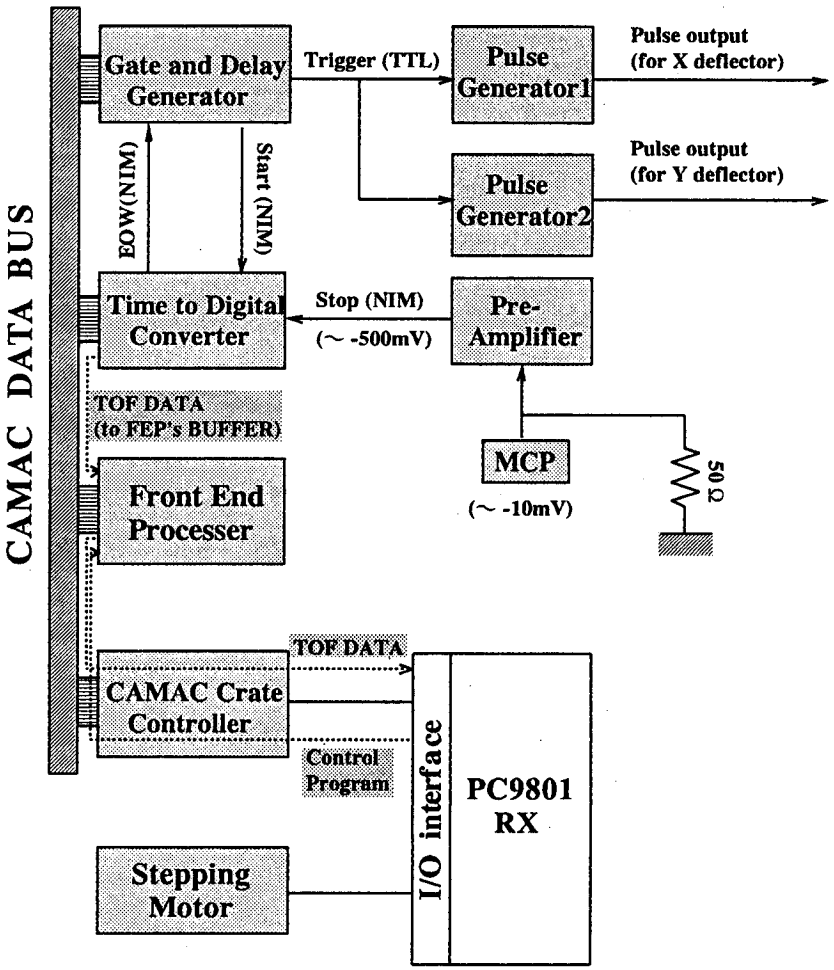


図3.5　CAMACを用いた自動制御測定システムの構成図

反跳粒子の検出は、図 3.1 に示す検出器 MCP2 で行われ、ICISS と同様に上述した様なシステムで飛行時間が測定される。検出器 MCP1 と MCP2 を選択して切り替えることにより TOF-ICISS 測定と TOF-ERDA の測定が瞬時に切り替えて行うことができる。検出器の諸元をそれぞれ表 3.1 に示す。

また、本研究装置では、一次イオンビームのパルス化、飛行時間の測定から、試料へのプローブイオンビームの入射条件にいたるまで、パーソナルコンピュータ

（NEC社製：model PC-9800RX）によって制御され、自動計測がなされており、その測定システムの概略図を図3.5に示す。PCのI/Oポートにステッピングモータが接続されており、PCから一次イオンビームの試料への照射角及び方位角を制御することが出来る。また、別のI/OポートにはCAMACコントローラが接続されている。CAMAC（Computer Automated Measurement and Control）はIEEE583-1975等で規定されているインターフェイスシステムでプロセス制御、計測及び科学の分野で広く利用されている。さらにCAMACバスを通じてTDC、DG（Delay Generator, LeCroy社製model 2323A）、FEPの3つのCAMACモジュールが接続されている。TDCにはDGからstart信号及びEOW信号が、MCPからはstop信号が入力される。TDCはstart信号とstop信号の時間差を測定し、24bitのディジタル信号に変換する。stop信号は一回のサイクルにおいて8回の入力が可能であり、TDCは8個のstop信号を受け取るか、EOW信号が入力されるまで時間測定を続ける。DGはstart信号を出力し、一定の時間が経過した後EOW信号を出力する。この時間は可変でありPCから制御される。例えば、He^{+}イオンをプローブとする時は、10 μ secで使用する。FEPはマイクロコンピュータでCAMACバスを通じてTDCとDGの制御を行い、それと同時にTDCの測定データをスペクトル化する。それらの手続きを記述したプログラムは測定開始時にPCから転送される。

表3.1　検出器諸元

	MCP1	MCP2
実効径	20 mm	16 mm
中心径	9 mm	7 mm
ゲイン	～ 10^{10}	～ 10^{8}
散乱角（反跳角）	179.0 ～ 179.6°（L = 60 cm）	12.0 ～ 16.0°（L = 30 cm）

3．3　測定用超高真空装置

3．3．1　超高真空排気系

測定用真空装置及び真空排気装置の概略図を図 3.6 に示す。ロータリーポンプ 1 基と、排気量 300[l／sec]のターボ分子ポンプ 1 基によって排気され、10^{-7} Torr 台の真空度に到達する。150　℃で 24～36 時間の焼きだしの後、排気量 75[l／sec]のイオンスパッタポンプとチタンサブリメーションポンプに切り替えることによって、$5x10^{-10}$ [Torr] の超高真空が得られる。低速イオン源は、焼きだしの後もターボ分子ポンプで排気され $1x10^{-8}$ [Torr] 程度の高真空が得られる。測定中、低速イオン源は $1x10^{-5}$ [Torr] 程度の希ガスイオンが導入されるが、直径 2 mm のスリット 3 枚とターボ分子ポンプによって差動排気され、測定用真空装置は、$5x10^{-9}$ [Torr] 以下の超高真空に保たれる。

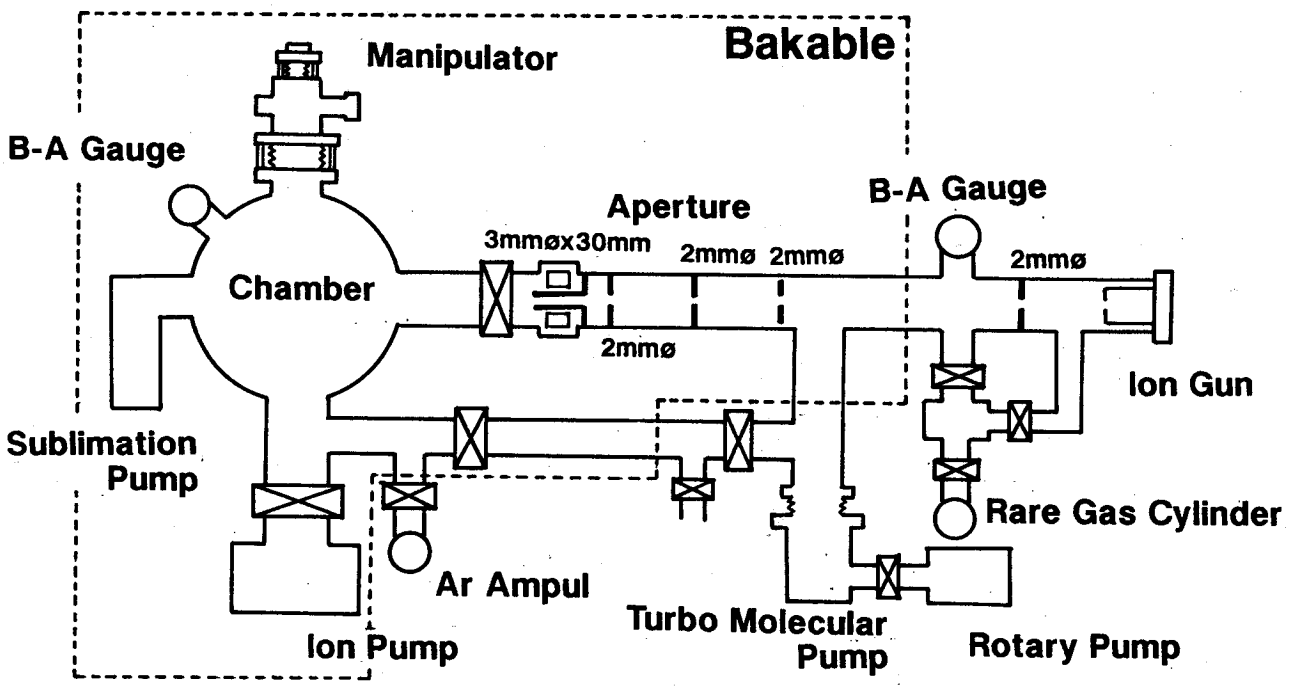


図3.6　測定用高真空装置と真空排気装置

3．3．2　イオンビーム照射系

$1x10^{-5}$ Torr 程度導入されたプローブガス（今回の実験では He を使用）は、B-A 型イオンガン(図 3.7)によってイオン化され、2.5keV に加速される。加速されたイオンビームは、2組のレンズと1組のディフレクタを通った後、2mm ϕ のコリメータを通過する。その後、マグネット式の質量分析器と 2mm ϕ のコリメータによって He^{+} 以外のイオンを排除した後、2組（X方向、Y方向）のチョッピングプレートによって振られる。このうち、2mm ϕ のコリメータを通過したものが、2組のレンズと2組のディフレクタを通過して、試料に照射される。

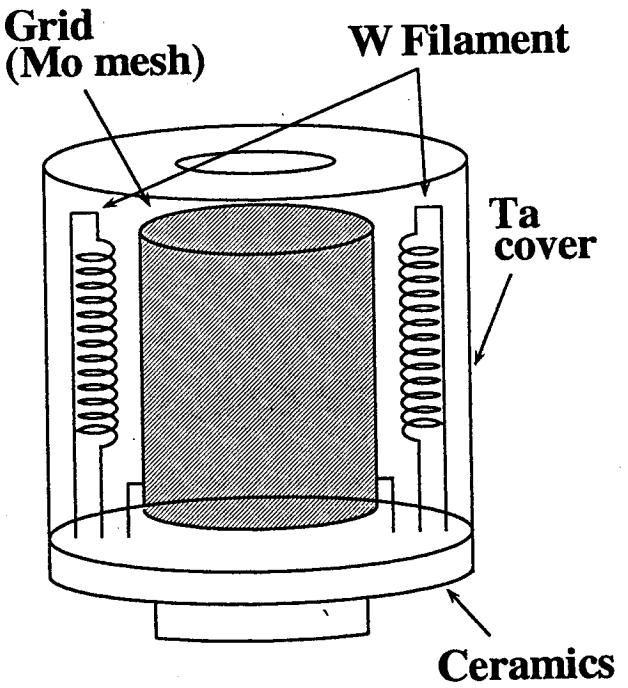


図3.7　B-A型イオンガン

3．3．3　試料マニピュレータと試料ホルダー

試料マニピュレータ及び試料ホルダーの概略図を図 3.8, 3.9 に示す。マニピュレータ及びホルダー共に Vacuum Generators 社製（型名 RD2S、SM2）で、X,Y,Z3 方向に移動することにより、イオンビームを試料中心に照射することが可能である。また、マニピュレータの主軸の回転により、入射イオンビームの照射角 α は $0^{\circ} \leqq \alpha \leqq 180^{\circ}$ の範囲で可変である。また、試料の面内回転により結晶方位は $0^{\circ} \leqq \phi \leqq 180^{\circ}$ の範囲で可変である。イオンビームの照射角 α、及び結晶方位角 ϕ は、コンピュータ制御のステッピングモーターにより回転され、それぞれの回転精度は、$\pm 0.5^{\circ}$ と $\pm 2^{\circ}$ である。コンピュータ制御により、散乱スペクトル及び反跳スペクトルの照射角依存性と方位角依存性は、連続自動測定が可能である。

測定試料は、両端を Ta シートでネジ止めすることによって試料ホルダーに固定される。試料の回転の中心は、レーザービームの反射光によって調整され、試料取り付

けによる回転角のずれは0.5°以下に抑えられている。

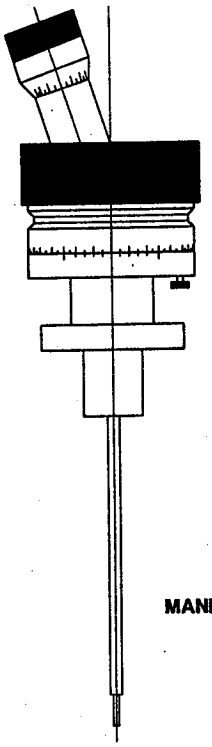


図3.8
試料回転マニピュレータ

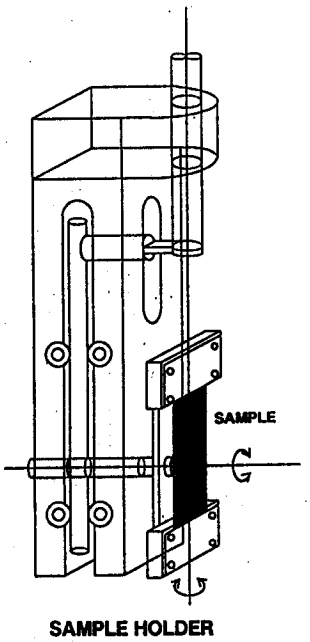


図3.9　試料ホルダー

3．3．4　試料の温度測定

試料温度は、試料をはさんだTaシートに取り付けられた熱電対（アルメル－クロメル、直径0.1　mm）及び赤外線パイロメータにより測定される。このような測定方法によって予想される系統的誤差は、高温域（700　℃～1000℃）で、熱電対の読みと赤外線パイロメータによる測定を比較することによって校正した。温度測定誤差は、測定領域（室温～1000℃）で、±10℃程度である。

3．3．5　LEED観測装置

LEED測定には、通常の2枚グリッドのLEED装置が用いられた。電子銃より放出された低速電子は試料表面で回折され、2枚のグリッドを通過し蛍光面に回折パターンが映し出される。試料の清浄化の後、あるいは薄膜成長過程において、その表面の二次元周期構造の確認に用いられた。なお、LEED装置はチェンバー内の空間を有効に利用するため可動式になっており、10cm程度前後移動を行うことができる。本研究では、LEEDによる解析は行わず、TOF-ICISS　法の補助的手法としてのみ用いら

れた。また、チェンバー内の空間を有効に利用するためLEED装置は可動式になっており、LEED観測時以外は後方に格納されるようになっている。

3．3．6　Pb蒸発源

Pb蒸着源として図3.10に示すようなセラミック製のKnudsen cellを用いた。セラミックヒータの中にPb（純度99.999％）の粒が入ったCarbonの筒を挿入し、約520℃に加熱する事により約0.08[ML/min.]のレートで蒸着を行った。蒸着レートは水晶振動子モニターによって測定した（図3.11）。この蒸着源は実験前に超高真空装置内で十分に焼き出しを行い、蒸着時においても10^{-9}[Torr]領域の超高真空を維持した。

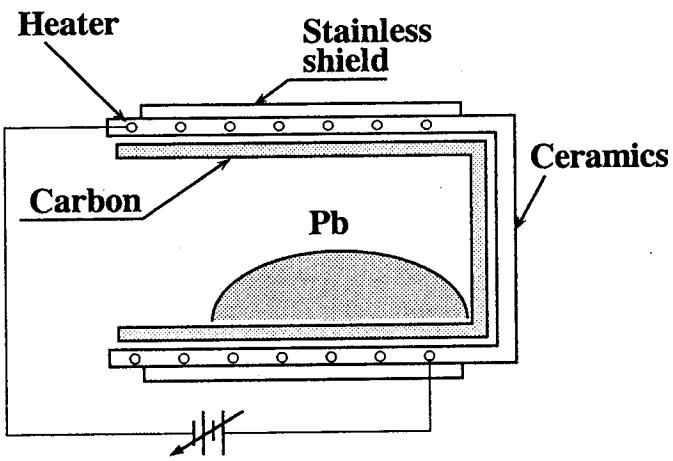


図3.10　Pb蒸着用るつぼ

3．4　実験手法

この節では、以下の実験で必要となるいくつかの共通の実験手法について述べる。すなわち、それぞれの研究対象の基板となるシリコン表面の清浄化の方法と、TOF-ICISS法における散乱条件について説明する。各研究対象に固有の試料の作成法については、それぞれの章で述べる。

3．4．1　Si試料

第5章及び第6章の実験において試料には、Si(111)面のシリコン基板を用いた。4インチのP型のSi(111)ウエハー（抵抗率：ρ =17～23 Ω•cm、厚さ：

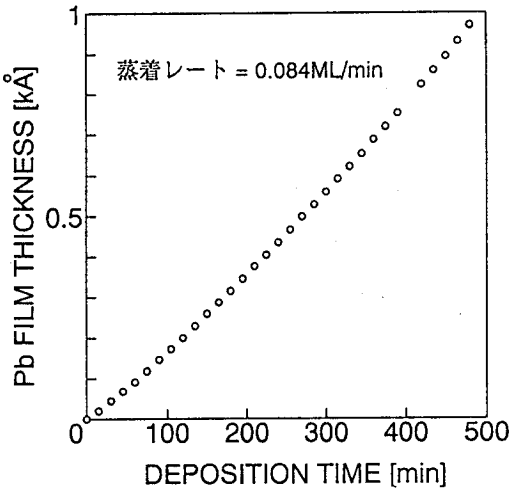


図3.11　水晶振動子によるPb蒸着レートの測定結果

495 ± 5 μ m ）を、 15 × 35　mm ^{2}の大きさに切断して用いた。このSiウエハーは、事前に化学的に酸化膜処理（ NH_4OH/H_2O_2洗浄－ HF洗浄－ HCl/H_2O_2洗浄）がなされている。酸化膜は、試料の移動時や切断時、また真空引きの作業中にSi表面が汚染されることを防ぐ。酸化膜表面に、吸着した汚染物質は、超高真空（ 1×10^{-10} torr オーダー）中での高温処理によって、酸化膜と共に除去される。超高真空中での試料の清浄化は、直接通電法による高温処理によってのみ行われ、約1000 ℃で数秒間熱処理（フラッシュ）を行うことにより、清浄表面特有のLEEDパターンを示す。すなわち、 Si(111)-7 × 7パターンである。

実験においては、このようにして得られた清浄表面上にPb原子を蒸着した。Si(111)表面上に蒸着したPb原子は、 400 ℃程度の加熱により熱脱離し、それによって清浄表面が回復される。従って、一連の実験が終わった後には、約1000 ℃のフラッシュにより、 Pb原子を熱脱離させ清浄表面を回復し、次の実験に備えた。このときLEEDパターンは、清浄表面の場合と同様な7 × 7パターンを示し、 TOF-ICISSの測定においても、 Si原子以外の不純物は見られなかった。

3．4．2　$SrTiO_3$試料

第７章の実験において試料には、アースジュエリー社製の$SrTiO_3$ (100)基板（サイズ 15 × 15 × 0.5mm ^{3}）を 15 × 7.5mm ^{2}に切断して使用した。 $SrTiO_3$は本来絶縁体であるが、本研究ではNbドープした試料（ 0.05wt%, 抵抗 0.08 Ω cm ）を用いたため、通電加熱による表面処理が可能である。本研究では、通電加熱により600 ℃に加熱した表面に対して構造解析を行った。

3．4．3　散乱条件

低速イオン散乱法において、その得られたエネルギースペクトルは、それ単独でも表面組成や表面構造に関する情報を含んでいる。しかし、定量的構造解析を行うには、散乱スペクトルの入射条件に対するスペクトルの変化、特に散乱強度の変化を測定する必要がある。 TOF-ICISS法においては、図3.12に示す様に試料表面から測定した照射角αと、試料表面内のある基準の方位から測定した方位角ϕを、パラメータとして散乱スペクトルを測定した。散乱角θについては、既に説明した（第２章）ように、θ =179.0 ～ 179.6 ° の散乱粒子を検出している。

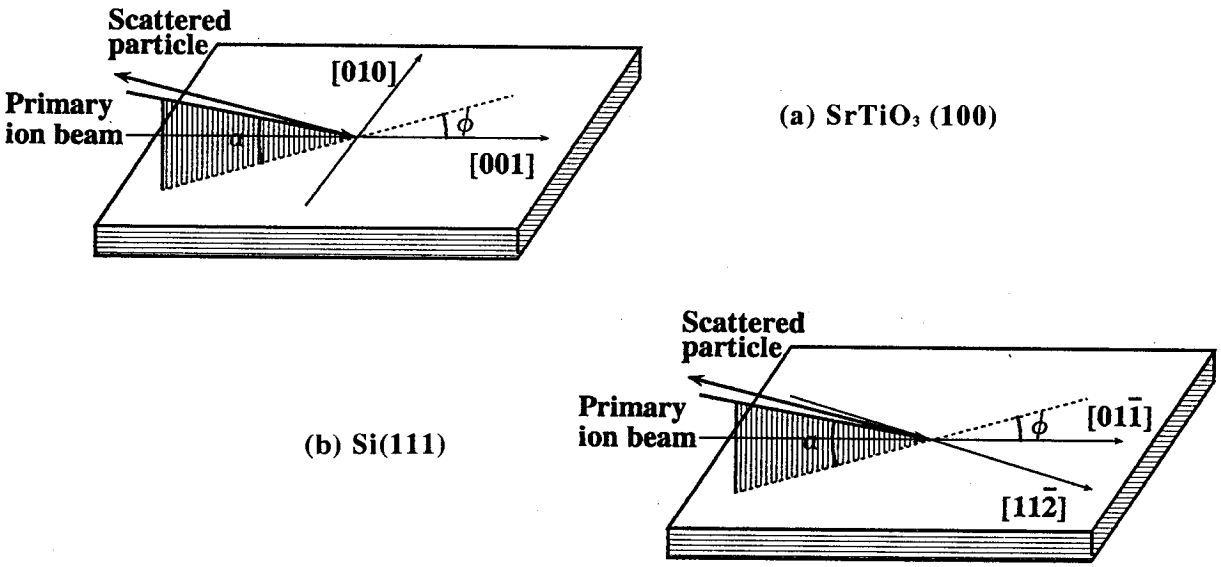


図3.12　TOF-ICISSにおける散乱条件
(a) $SrTiO_3$ (100)の場合、(b) Si(111)の場合

3．5　結言

本章では、本研究において用いた実験装置、及び試料や実験手法の諸条件について述べた。本装置では、LEED等の補助装置との組み合わせにより固体表面の構造解析を容易に行うことが出来る。この手法を用いて以下の章に示す研究課題について実験を行い有意義な結果が得られた。

第４章　Pb/Si(111)成長初期過程のTOF-ICISS観察

４．１　緒言

本章では、TOF-ICISSを用いてPb/Si(111)系における成長初期過程について研究を行った結果について述べる。半導体表面上の金属薄膜成長様式について研究を行うことは、単に純粋な表面科学上の興味からだけでなく今後の更なる半導体デバイスサイズの微小化を実現する上で非常に大きな課題である。その中で、Pb/Si(111)系は古くから種々の手法を用いて研究が行われてきた系の一つで、最も古くはP.J.Estrupら[34)]のLEEDによる成長初期界面の構造解析に関する研究があげられる。彼らは、基板温度の違いによって構造の異なる2種類の$\sqrt{3}$構造、$\sqrt{3}$-Pb(I)表面（飽和吸着量θ=4/3ML）と$\sqrt{3}$-Pb(II)（θ=1/3ML）表面をLEEDで観察しそれらの構造モデルを提案したが、LEEDのみによる研究には限界があった。Saitoh[35),39)]らはISSを用いてPb/Si(111)系の成長過程及び脱離過程について研究を行い、基板温度に関わらずPb薄膜はSK（Stranski-Krastanov）modeで成長することを明らかにした。また、その脱離過程においてEstrupらが観察した結果と同様に2種類の$\sqrt{3}$構造を観察した。一方、LeLayら[36),37)]はLEED及びAESを用いてSK成長における初期2次元層の飽和吸着量について言及しており、基板温度に関わらず1MLであると結論付けている。また、その脱離過程において構造の異なる3種類の$\sqrt{3}$表面を観察しそれらの構造等について報告している。Pb/Si(111)系は他にもエリプソメトリー[38)]、REM[40),41)]、STM[42),46)]等の手法を用いて研究されているが、未だに統一した見解が得られていないのが現状である。また、最近になってPb/Si(111)系でショットキダイオードを作製した場合、その界面構造の違いによってショットキー障壁の高さが（SBH）異なるという報告もなされ[55)~60)]、にわかに注目を集めている系である。

本章では、Pb/Si(111)系の成長初期過程についてTOF-ICISSを用いたリアルタイム観察を行った結果について述べる。

4．2　実験結果

4．2．1　室温成長

Si(111)ウェハから所定のサイズ（3．4．1節参照）に切り出した後、真空中で1200℃で加熱することによってSi(111)7×7清浄表面が得られる。この時のLEED像を図4.1に示す。この表面に基板温度室温でPbを1.5ML蒸着した表面に対して2.5keVのHe^{+}イオンを基板表面に対して照射角α =59°（[01$\bar{1}$]方位に沿って）及びα =90°で入射したときに得られるTOF-ICISSスペクトルを図4.2に示す。飛行時間1.8 μ sec付近の鋭いピークはPb原子による一回散乱信号で半値幅にして50nesc程度のピークが得られる。詳細は4．3節で述べるが、室温においてPb薄膜はまず2次元成長をした後3次元島成長（SK成長）をするので、この段階ではほとんどのPb原子が2次元層を形成しており、そのためPb原子による多重散乱はほとんど起こらず、非常に半値幅の狭いピークが得られると考えられる。一方、2.4 μ sec付近のピークはSi原子による一回散乱信号で、α =90°の場合イオンの入射方向が[111]のチャネリング軸に相当しているためはっきりとしたsurface peakが観察されている。一方、α =59°の場合はチャネリング軸に相当しないためsurface peakは観察

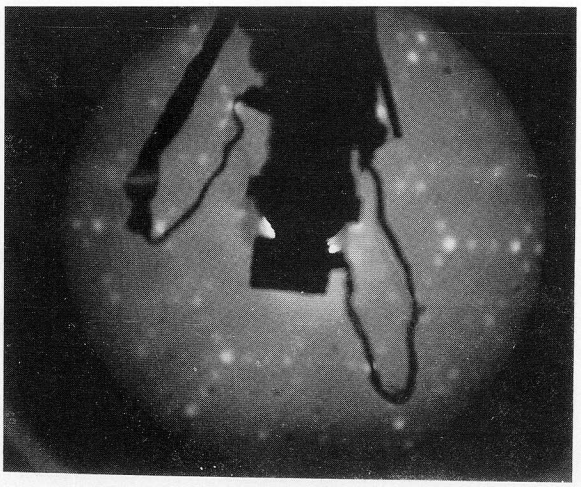


図4.1　Si(111)7×7像

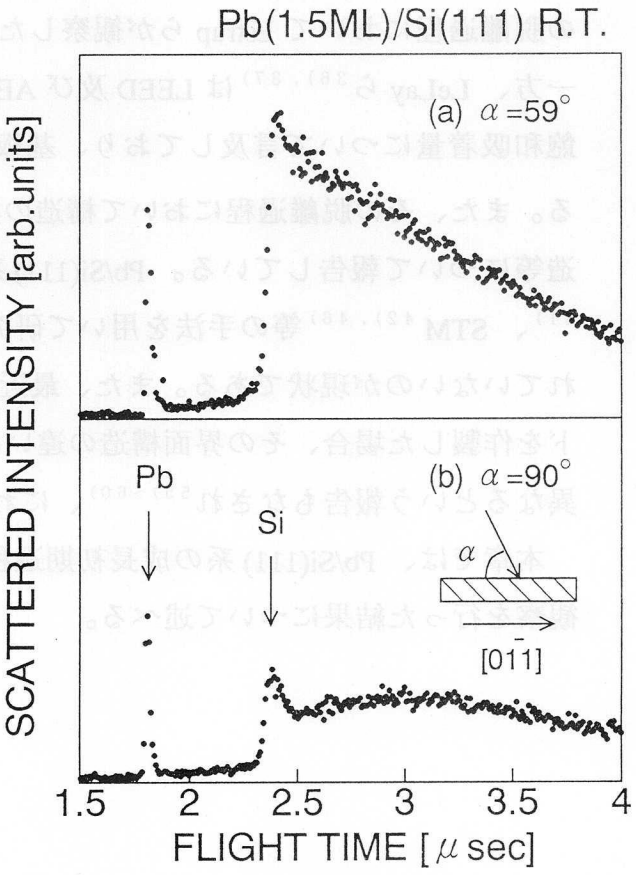


図4.2　TOF-ICISSスペクトル（Pb(1.5ML)/Si(111)）
(a) α =59°　(b) α =90°

されない。また、2.4 μ sec 以降の broad な信号は Si 基板内において入射イオンが多重散乱された信号である。

次に、形成された Pb 薄膜の構造を調べるために、Pb の蒸着量を徐々に増やしていった時の表面に対して、Pb 信号強度の照射角依存性を [01$\bar{1}$] 方位に沿って測定した結果を図 4.3 に示す。蒸着量はそれぞれ、(a)1.5ML, (b)2ML, (c)3ML, (d)4.5ML, (e)9ML である。1.5ML 蒸着した段階では、フォーカシング効果によるピークはほとんど観察されず、18° 付近に Pb 原子の 2 次元成長を示すピークが観測されるのみである。一方、蒸着量を増やしていくと、いくつかの照射角に対してフォーカシングピークが観察された。これらのピークは、Pb 薄膜が Si 表面上でエピタキシャル成長していることを示唆しており、この時の基板 Si との方位関係はシミュレーション結果との比較より Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$] であることが明らかになった。また、9ML 蒸着させた表面に対して [11$\bar{2}$] 方位に沿って同様の実験を行った結果を図 4.4 に示す。[11$\bar{2}$] 方位では [01$\bar{1}$] 方位の場合と比べてピークがはっきり現れていないが、これは [11$\bar{2}$] 方位では [01$\bar{1}$] 方位と比べて同一面上に比較的近距離に原子が配列しているため、フォーカシング効果が減少することが原因であると考えられる。ただ、これらのピークは、成長した Pb(111) 薄膜の結晶方位が Si 基板の結晶方位と一致している場合のみを考えた場合では説明がつかない。Si(111) 表面上の Ag 薄膜の成長過程と同じように[24]、基板 Si の結晶方位と一致した

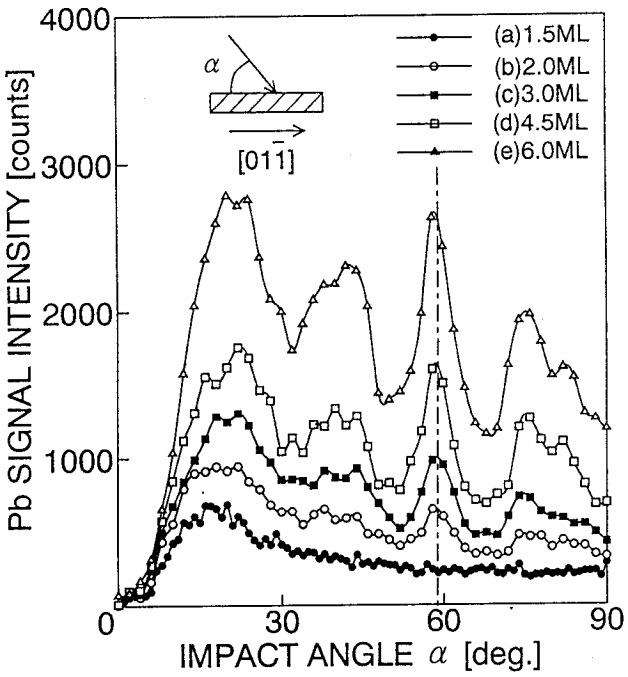


図4.3　Pb信号強度の照射角依存性（[01$\bar{1}$]方位）(a)1.5ML,(b)2ML,(c)3ML, (d)4.5ML,(e)9ML

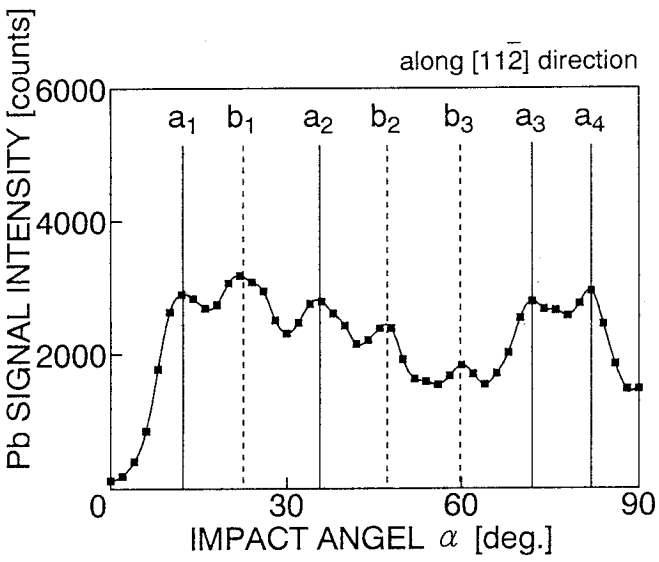
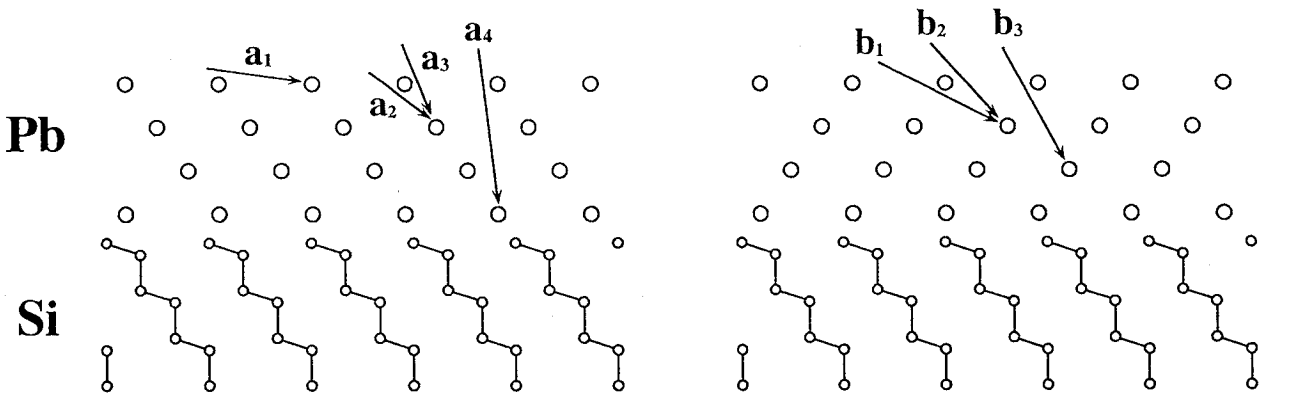


図4.4　Pb信号強度の照射角依存性（[11$\bar{2}$]方位）Pb(9ML)/Si(111)



(a) A-domain : Pb(111)[11$\bar{2}$]//Si(111)[11$\bar{2}$]　(b) B-domain : Pb(111)[$\bar{1}\bar{1}$2]//Si(111)[11$\bar{2}$]

図4.5　Si(111)基板と結晶方位の一致したドメイン（A-domain）と [111]軸の周りに180°回転したドメイン（B-domain）の構造モデル図

ドメイン（ Pb[11$\bar{2}$]//Si(11$\bar{2}$] ： A-domain ）と（図 4.5(a) ）、[111] 軸の回りに 180°回転したドメイン（ Pb[$\bar{1}\bar{1}$2]//Si[11$\bar{2}$] : B-domain ）（図 4.5(b) ）の二つのドメインが混在した状態で成長していることがわかる。

図 4.3 において蒸着量に対する Pb 信号強度の変化が最も顕著な照射角 α =59°、及び垂直入射の α =90°に照射角を固定した状態で、Pb を蒸着しながらその信号強度の変化をリアルタイムで測定した結果を図 4.6 に示す。α =59°の時、蒸着量 θ =1.5ML 付近まではある一定の割合で蒸着量に比例した信号強度が得られているが、その後、信号強度の増加の割合が急激に変化していることがわかる。これは、照射角 α =59°という入射条件が、Pb がエピタキシャル成長した場合フォーカシング効果によって信号強度が増加する角度であることを考慮すると、Pb の成長様式が 2 次元層成長から 3 次元島成長に変化したためであると考えられるが、2 次元層の飽和吸着量が 1.5ML であるかどうかということは、より詳しい検討が必要である（4．3節参照）。また α =90°の時は、特に信号強度の増加の割合が変化する点も観察されず、徐々に飽

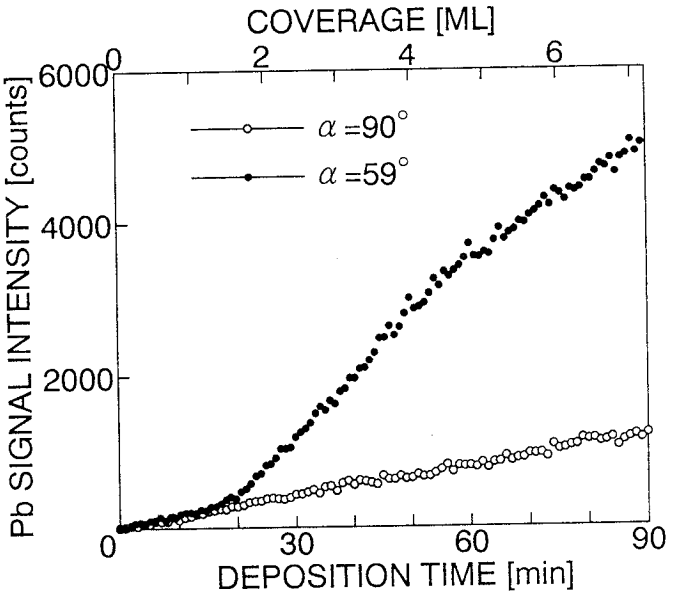


図4.6　Pb蒸着量に対するPb信号強度の変化 (a) α =59°，(b) α =90°

和していることがわかる。

次に、Si(111)表面に基板温度室温でPbを1ML蒸着した表面に対して[01$\bar{1}$]方位及び[11$\bar{2}$]方位に沿ってPb信号強度の照射角依存性を測定した結果を図4.7及び図4.8に示す。F.Greyら[48]はX線回折を用いた研究で、基板温度室温でのPb成長過程における2次元吸着層の構造として図4.9に示すようなSi(111)7×7上に8×8周期のPb(111)層がPb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$]の方位関係で吸着している構造を提案している。但し、この構造モデルから計算するとこのPb(111)層はバルクのPbの格子定数(4.95A)に対して4%程度縮んでいる。この構造モデルをもとにしてPb信号強度の照射角依存性のシミュレーションを行った結果を図4.7及び図4.8の実線に示す。強度自体はPbの熱振幅が大きい事等の理由により実験結果ときれいに一致しているとは言えないが、[01$\bar{1}$]方位ではα=16°、[11$\bar{2}$]方位ではα=12°にある隣り合ったPb原子どうしのフォーカシングピークの位置はきれいに一致しており用いたモデルの妥当性を示してる。つまり、基板温度室温では、Pbは最初Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$]の方位関係を持ったPb(111)層を形成し、その後同様の方位関係で3次元のPb islandが成長すると考えられる。ただし、照射角依存性のシミュレーションをバルクPbの格子定数で行った場合もそのフォーカシングピ

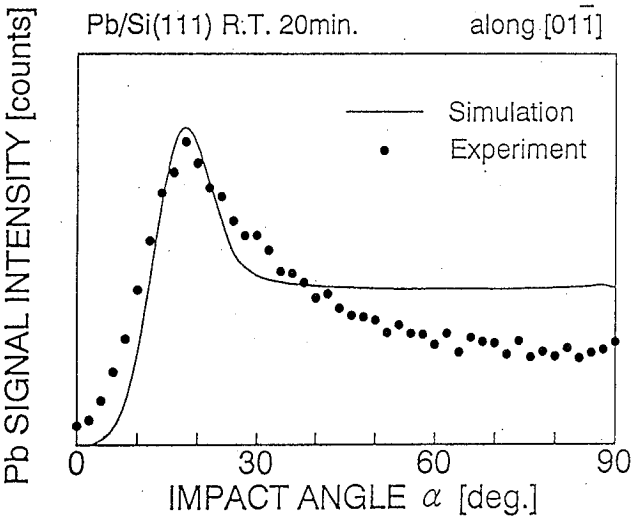


図4.7　Pb信号強度の照射角依存性（Pb:1ML）及びシミュレーション結果（[01$\bar{1}$]方位）

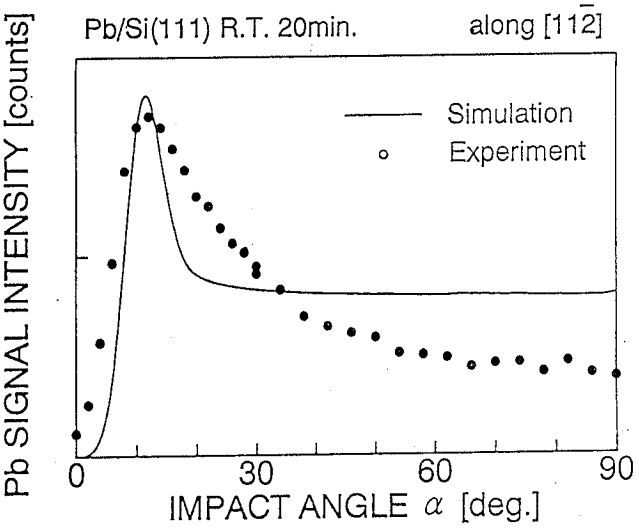


図4.8　Pb信号強度の照射角依存性（Pb:1ML）及びシミュレーション結果（[11$\bar{2}$]方位）

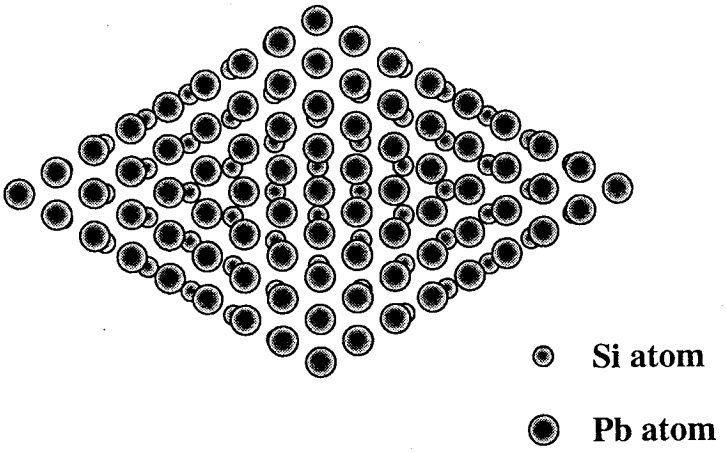


図4.9　Grey[48]らによるPb/Si(111)2次元層の構造モデル

ークの位置が、4%縮めた場合と比較してほとんど変化なく、したがって形成されたPb(111)層が理想格子定数と比較して4%縮んでいるかどうかはこの結果からは明らかにできない。

4．2．2　高温成長

基板温度を250℃で保った状態でPbを蒸着しながらその信号強度の変化を測定した結果を図4.10に示す。入射角はα =59°に固定して測定を行い、比較のために室温蒸着の結果とともに示す。室温蒸着の場合は蒸着量θ =1.5MLでPb信号強度の増加率に変化が見られたが、高温蒸着の場合は同じ蒸着量でPb信号強度が飽和するのが観察された。これは高温蒸着の場合、初期の段階では室温蒸着と同様に2次元層を形成するが、その後吸着過程と脱離過程の飽和状態になり室温蒸着の場合のような3次元島成長は起こらないためであると考えられる。Pb信号強度が飽和した後、Pbの供給及びアニーリングを停止した表面に対してPb信号強度の照射角依存性を測定した結果を図4.11に示すが、island成長を示すようなフォーカシングピークは観察されず、周期的な2次元層構造の存在を示す低入射角のピークのみが観察され、3次元島成長が起こっていないことがわかった。また、この表面をLEEDで観察すると$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ pattern（第5章参照）が確認されこの時の表面は$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造をとっていることがわかる。

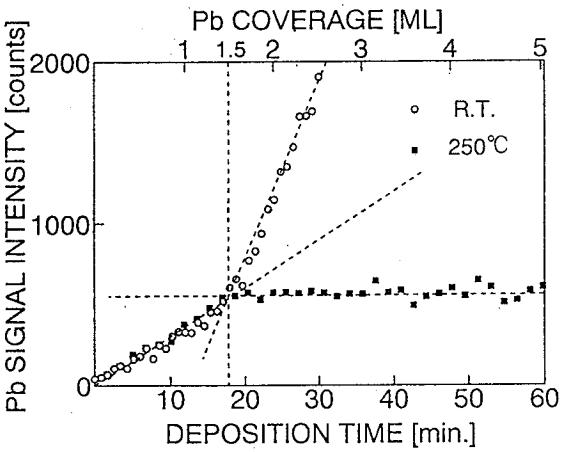


図4.10　基板温度が**250**℃の時の蒸着量に対する**Pb**信号強度の変化（α **=59°**）
(a)室温**, (b)250**℃

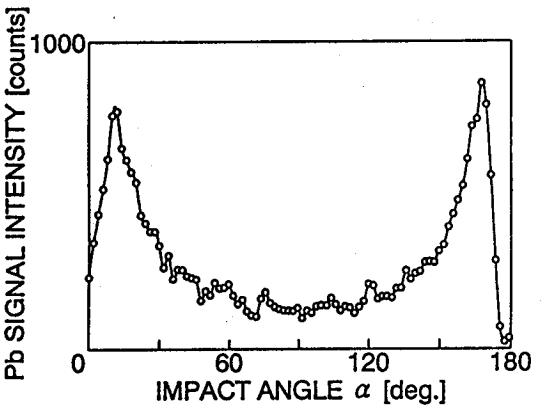


図4.11　アニール処理した表面の**Pb**信号強度の照射角依存性

4．2．3　熱脱離過程

本節では、Si(111)表面上のPb薄膜の熱脱離過程について研究を行った結果について述べる。Si(111)表面上にPbを基板温度室温で4ML蒸着し、その後基板温度をパラメータとしてPbの脱離過程をTOF-ICISSを用いてリアルタイム観察を行った結果を図4.12に示す。この時の入射エネルギー及び照射角は3.0keV、57°で、2.5keVにおける59°のフォーカシング条件と同じ条件で実験を行った。4．2．1節でも述べたように基板温度室温では1.5MLでbreakpointが観察され、2次元層形成後3次元島成長（SK成長）が起こっていることがわかる。4.0MLでPbの供給を停止しアニーリングを開始するとそれぞれの基板温度に応じて信号強度が減少し、ある一定の強度で飽和しているのが観察された。この結果から、(1)表面のPbが熱脱離していることにより信号強度が減少した場合と、(2)表面構造に変化が起こりフォーカシングが起こらなくなったため信号強度が減少した場合の二つの可能性が考えられる。しかし、アニーリングを行う前と行った後では照射角57°のみでなく他の照射角においても全体的にPbの信号強度が減少していることを考えると(2)の可能性は考えられず、Pbは熱脱離していると考えられる。斉藤ら[39]のISSを用いた研究では、等温脱離過程において、基板温度によってその脱離速度が変化する様子を観察しており本研究とほぼ同じ結果が報告されている。

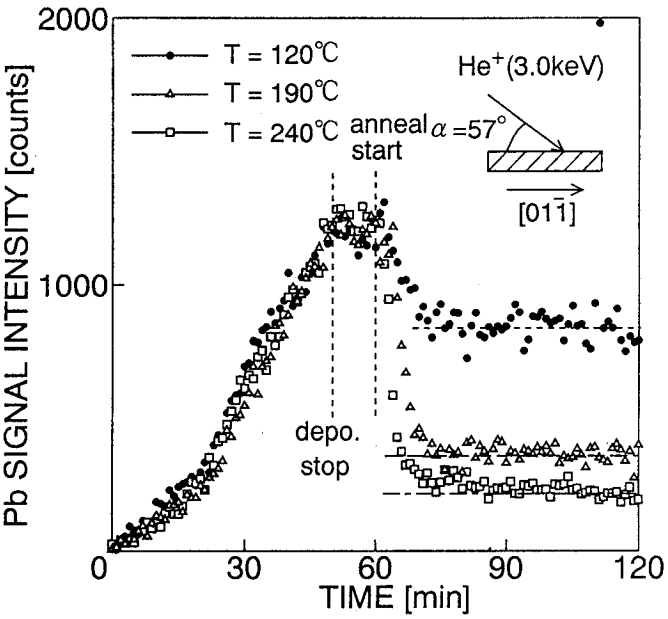


図4.12　Pb脱離過程におけるPb信号強度の変化
(a)120℃,(b)190℃,(c)240℃

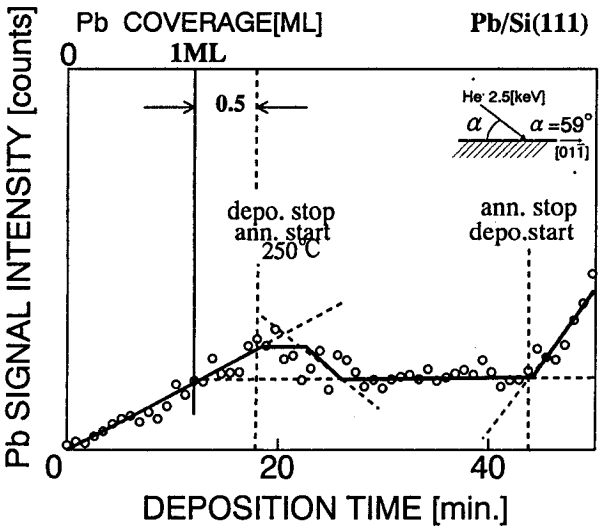


図4.13　T=250℃におけるPbの脱離過程

次に、特にT=250℃の場合の熱脱離過程

に注目して同様の実験を行った結果を図 4.13 に示す。ここでは、蒸着を室温で breakpoint の観察された時点（ 1.5ML ）で停止した後、室温で放置した場合と 250 ℃でアニーリングを行った場合の信号強度の変化の比較を行った。蒸着を停止してアニーリングを開始める前までは（ θ <1.5ML ）当然相違は見られないが、蒸着を停止してアニーリングを開始すると室温で放置した場合と違い信号強度が減少し、ある一定値で飽和することが確認された。これは、1.5ML 蒸着した時点である程度形成されている Pb island がアニーリングにより熱脱離し、2 次元層のみからの信号が得られているためであると考えられる。また、この時の信号強度から表面に存在する Pb の被覆率を見積もると 1.0ML となる。また、この表面を LEED によって観察すると $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ pattern が観察された事から、$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造の飽和吸着量は 1.0ML であると考えられる。

4．3　検討

以下に、TOF-ICISS を用いて Pb/Si(111) 系の成長初期過程に関して研究を行った結果について検討する。

4．3．1　室温成長時の 2 次元層

本節では、室温成長過程における 2 次元吸着層の飽和吸着量について考察する。

SK mode で成長する系に対して入射イオンの照射角をある決まった角度で固定した状態で Pb 信号強度の変化をリアルタイムで測定した場合を考える。まず、2 次元層完成後に形成される 3 次元エピタキシャル island に対して、図 4.14 に示すような island の最外層にある原子が下の原子を全て隠してしまうような角度（以下、チャネリング角度と呼ぶ）に固定した場合を考える。2 次元層を形成中はシャドーイング効果やフォーカシング効果によって信号が増減することはなく、Pb 原子数に比例した信号強度が得られる（図 4.14(a) ）。次に、2 次元層が完成後、3 次元島成長が始まると、入射角をチャネリング角に固定してあるので island を形成する原子は最外層にある原子によって全て隠され検出できない。その結果、信号強度は飽和すると考えられる（図 4.14(b) ）。次に、入射イオンの入射角を island が形成されることによってフォーカシング効果の起こるような角度（以下、フォーカシング角度と呼ぶ）に固定

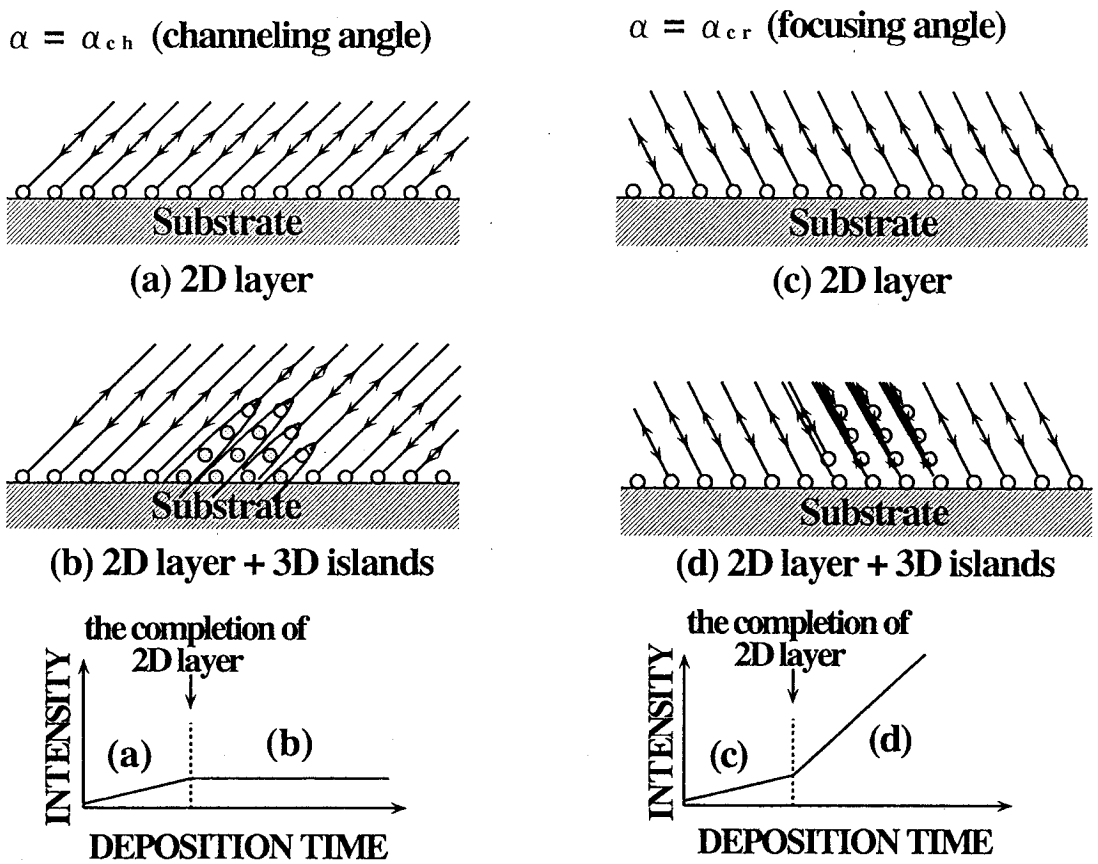


図4.14　固体表面上で物質がSK成長する場合の
入射条件における散乱強度の変化の違い

した場合を考える。2次元層を形成中はチャネリング角度の場合と同様にPb原子数に比例した信号強度が得られる（図4.14(c)）。次に、2次元層が完成後、3次元島成長が始まると、入射角をフォーカシング角に固定してあるのでフォーカシング効果によって得られる信号強度は大きくなると考えられる（図4.14(d)）。

以上の考え方をもとに、図4.6の実験結果を検討してみる。α =59°の入射角は図4.14でのフォーカシング角度に相当し、2次元層を形成中（θ <1.5ML）は一定の傾きでPb信号強度は増加しているが、3次元島成長が始まる（θ >1.5ML）とフォーカシング効果によってその傾きが大きくなっているのが観察される。一方、α =90°の入射角はチャネリング角度に相当しており、同じくθ =1.5ML付近でbreakpointらしきものは観察されるがフォーカシング角度のように明確には観察されなかった。これは、Pbは他金属に比べて非常に熱振幅が大きいため、隠されているはずの原子が実際は観察されているためであると考えられる。

ただし、このθ =1.5MLという値を用いて2次元層の飽和吸着量を考える場合、どの様な条件でフォーカシング効果が起こっているかが重要な問題になってくる。α =59°というフォーカシング条件は図4.15に示すようにPb islandの1層目から4層

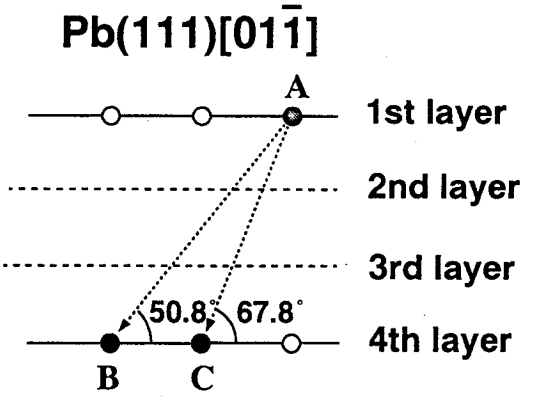


図4.15　Pb(111)結晶の[01$\bar{1}$]方位に対する断面図

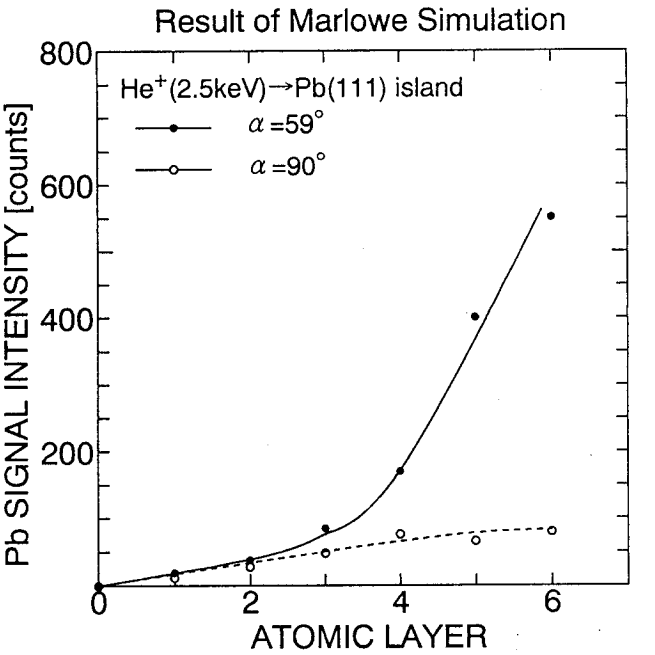


図4.16　入射条件の違いによる散乱強度の変化をシミュレーションによって確認した結果

目の原子に対するフォーカシング条件であると考えられる。このことは、シミュレーション結果からも導かれる。図 4.16 は Pb(111) の単結晶を 1 層～6 層まで考えた場合の、それぞれの入射角に対する信号強度の変化を MARLOWE Code を用いたシミュレーションによって計算した結果である。α =59° の結果に注目すると 4 層の Pb 層を考慮した結果からフォーカシング効果によって信号強度が増大していることがわかる。つまり Pb を 1.5ML 蒸着した時点では、すでに 2 次元層は完成されており、さらにその上に 3 層程度の island が形成されていると考えられ、実際の 2 次元層の飽和吸着量は 1.5ML よりも小さい値になると考えられる。斉藤ら[35),39)]や LeLay ら[36)]は、室温での 2 次元層の飽和吸着量は 1.0ML であると報告しており、このことを考慮に入れると差し引き 0.5ML の Pb が 3 層分の island 形成に使われたと考えられる。Pb の格子定数を考慮に入れ、0.5ML の Pb が全て 3 層分の island 形成に使われたと考え、island の表面被覆率を計算すると約 8% という値が得られる。

基板温度室温における Pb 成長過程の模式図を図 4.17 に示す。

4．3．2　高温成長及び脱離過程

斉藤ら[35),39)]は、基板温度 340 ℃で Pb を蒸着した時、2 次元層を形成後 Pb island が形成されるが、この温度では Pb は液体状になっているので LEED スポットを与えないが、基板を冷やすと結晶化して facet になると報告している。また、LeLay ら[36)]

もAES,LEEDを用いた研究で同様の結果を報告している。本研究における実験結果（図4.10）からは2次元層形成後の3次元島の成長は基板を室温に冷やした状態においても確認されず、上記の二つの実験結果と異なった結果が得られた。上記二つの実験では3次元島成長をLEEDのみによって確認しており、本研究においてTOF-ICISSを用いることによって高温成長過程におけるより詳細な知見が得られたと考えられる。

Pb脱離過程において（図4.13）基板温度250℃における2次元層の飽和吸着量は1.0MLという値が得られた。一方、基板を250℃に保って成長させた場合（図4.10）、1.5MLで飽和するという結果が得られており一見矛盾している。しかし、図4.10の結果は測定中にもPbの供給を続けており、表面上をmigrateしているPb原子（表面に吸着してから脱離するまでの）の信号を検出しているためであると考えられる。

基板温度250℃におけるPb成長過程の模式図を図4.18に示す。

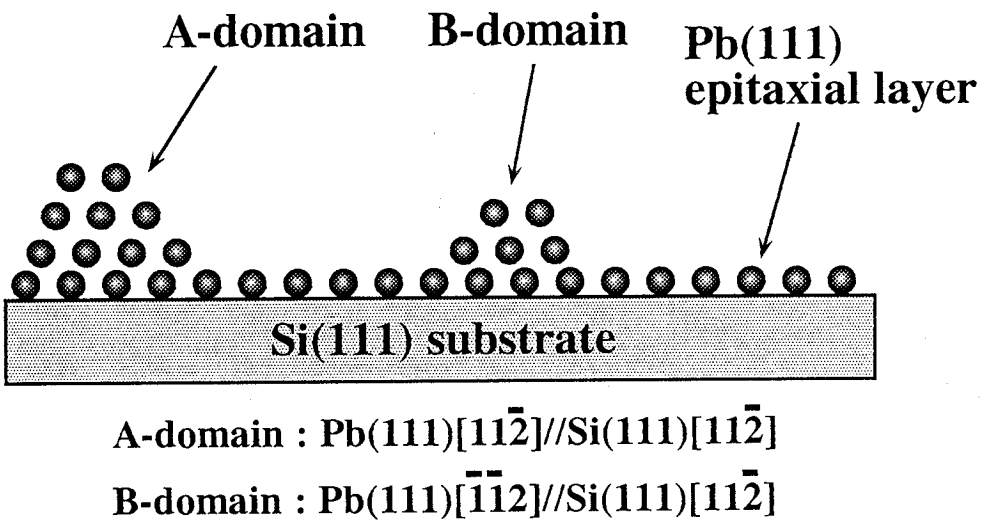


図4.17　室温時での成長モデル

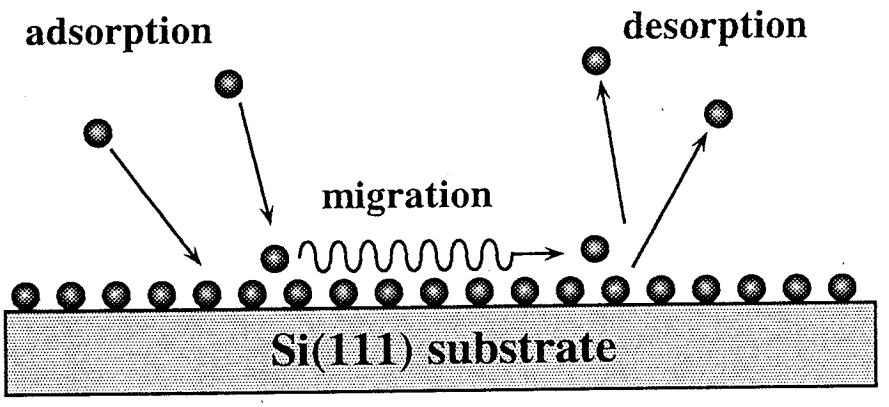


図4.18　250℃での成長モデル

4．4　結言

本章では TOF-ICISS を用いて Pb/Si(111) 系の成長初期過程のリアルタイム観察を行い、以下のような結果を得た。

(1) 基板温度室温においては、Pb は SK mode にしたがって成長する。その時の 2 次元層の構造は Pb[01$\bar{1}$]//Si[01$\bar{1}$] の方位関係を持った Pb(111) 層であり、その飽和吸着量は約 1ML である。また、2 次元層を形成後は同じ方位関係を持った Pb(111)island が成長する。但し、[11$\bar{2}$] 方位から見ると Pb[11$\bar{2}$]//Si[11$\bar{2}$] の方位関係を持った A-domain と、Pb[$\bar{1}\bar{1}$2]//Si[11$\bar{2}$] の方位関係を持った B-domain が混在して成長していることがわかった。

(2) 基板温度 250 ℃においては、Pb は 2 次元層を形成した後、吸着と脱離の平衡状態になり室温の場合の様な 3 次元島成長は起こらない。また、この時の 2 次元層は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造でその飽和吸着量は約 1ML である。

第５章　Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Pb表面の水素誘起クラスタリングに関する研究

５．１　緒言

Si表面上の水素の存在は注目すべきものがあり、例えば、Si表面の水素終端化による化学的不活性化や平坦性に関する研究や[61)~62)]、酸化膜の平坦化に関する研究[63)]、金属薄膜の水素媒介エピタキシー（HME：Hydrogen Mediated Epitaxy）[24),64)~70)]等に関する研究が盛んに行われている。その中で、Si表面上の金属単原子層に対する水素吸着過程においても非常に注目すべき現象、いわゆる水素誘起エピタキシャルクラスタリング現象が観察されている。この現象は、Si表面上の金属単原子層に水素を吸着させることにより、その表面構造が２次元層から３次元微結晶に変化するという現象である。現在までに、ERDA,LEED[66),73),74)]、TOF-ICISS[71),72)]、CAICISS[77)]、STM[75),76),104)]、RHEED[105)]等の手法を用いて各種金属単原子層に対する水素吸着効果について研究が行われているが、この構造変化についての具体的なメカニズムについては未だに解明されていない。そこで、本章ではこのSi表面上金属薄膜に対する水素吸着効果に着目し、対象としてPb/Si(111)系を選び、この系に対する水素吸着効果についてTOF-ICISSを用いて研究を行った結果について述べる。

５．２　実験結果

Si(111)7×７清浄表面に基板温度を室温にしてPbを1.5ML蒸着した後、250℃で５分間アニールするとSi(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Pb(β)（以下$\sqrt{3}$-Pbと省略）と呼ばれるPbの単原子層表面が形成される。この表面をLEEDを用いて観察した結果を図5.1に示す。この表面に対して、2.5keVに加速したHe^{+}

図5.1　Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Pb表面のLEED像

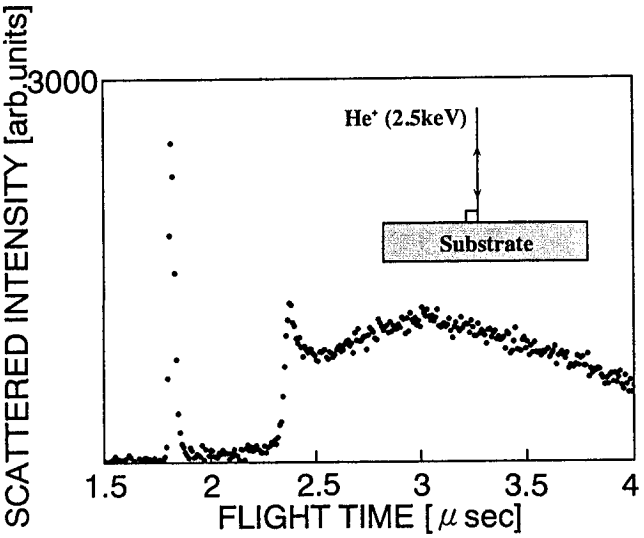


図5.2　Si(111)√3×√3-Pb表面に対する TOF-ICISSスペクトル（α=90°）

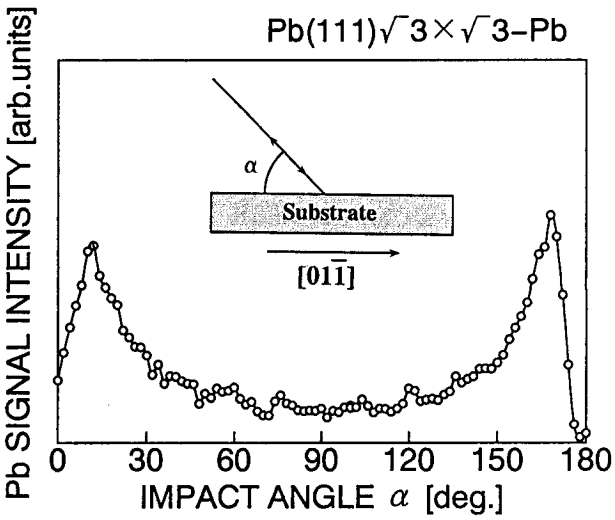


図5.3　Si(111)√3×√3-Pb表面に対する Pb信号強度の照射角依存性（[01$\bar{1}$]）

イオンを照射角α=90°で入射したときに得られるTOF-ICISSスペクトルを図5.2に示す。1.8μsec付近のピークはPb原子による一回散乱信号、2.4μsec付近のピークはSi原子による散乱信号である。この表面に対するPb信号強度の照射角依存性を測定した結果を図5.3に示す。ここで、$\sqrt{3}$-Pb表面の構造については図5.4に示すようなモデルがE.Ganzら[44]により提案されており、Si基板とは整合していない、いわゆるincommensurateな構造であると考えられている。このモデルをもとに図5.3の結果について考えてみると、14°付近に見られるピークは、2次元的に配列したPb原子の[011]方位に沿ったとなり合った原子どうし、例えば図中のa,bに示すような位置関係にある原子どうしのフォーカシング効果による散乱強度の増大の結果であると考えられる。次に、$\sqrt{3}$-Pb表面に基板温度100℃で水素を吸着させた表面に対してPb信号強度の照射角依存性を測定すると図5.5に示すような結果が得られた。水素吸着は測定チェンバー内に分圧1.0×10^{-6} TorrのH$_2$を導入し、W filamentを1600℃で加熱する事により原子状の

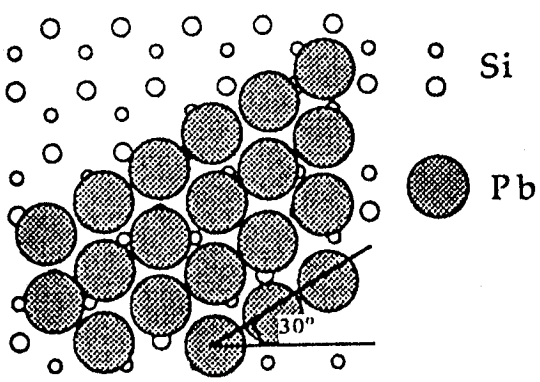


図5.4　E.Ganz[50]らによるSi(111)√3×√3表面の構造モデル図

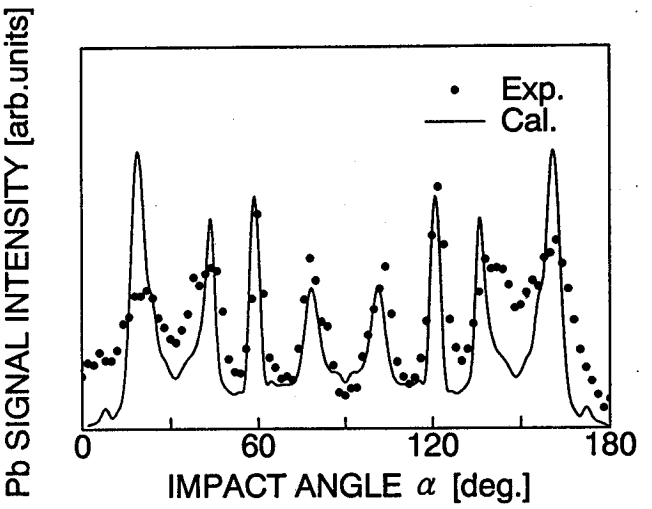


図5.5　水素吸着後の表面に対する
Pb信号強度の照射角依存性（[01$\bar{1}$]）
及びそのシミュレーション結果

Hに解離して行い、水素吸着量は1000L[10^{-6} Torr•sec]で実験を行った。図5.3では観察されなかったフォーカシングピークがいくつか観察されており、水素吸着により表面構造が大きく変化したことがわかる。これらのフォーカシングピークは何らかの結晶性を持ったPb islandが形成されていることを示唆している。ここで、Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$]の方位関係のPb結晶を仮定してPb信号強度の照射角依存性のシミュレーションを行った結果を同図内の実線に示す。表面の凹凸に敏感な低入射角におけるピークの強度以外は、ピークの位置等実験結果をよく再現しており、水素吸着によりPb原子は、2次元層構造からPb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$]の方位関係を持った3次元微結晶（エピタキシャルクラスタ）へ構造変化すると考えられる。また、図5.5におけるフォーカシングピーク及びチャネリングディップがはっきりと観察されていることから微結晶でありながら非常に結晶性のよいクラスタが形成されていることが考えられる。

次に、このエピタキシャルクラスタの構造、特にサイズについての知見を得るために、図5.5においてフォーカシング効果による鋭いピークの見られるα =59°、及び表面に対して垂直入射であるα =90°のそれぞれの照射角に対してTOF-ICISSスペクトルを測定した結果を図5.6に示す。α =59°の場合Pbによる散乱ピークの高さは水素吸着により3.0倍に増加しており、一方α =90°の場合は逆に0.8倍に減少していることがわかる。また、それぞれの角度に対して水素吸着後のPb散乱ピークは水素吸着前に比べて低エネルギー側に幅が広がっていることも確認された。これは、水素吸着によりPb原子が微小な3次元クラスタを形成することによって多重散乱される確率が増えたためであると考えられる。この結果とMARLOWE Code（2．4．1節参照）を用いたモンテカルロシミュレーションの結果と比較すると形成されたエピタキシャルクラスタの平均高さは4～5原子層程度であると考えられる。詳細は5．3節で検討する。

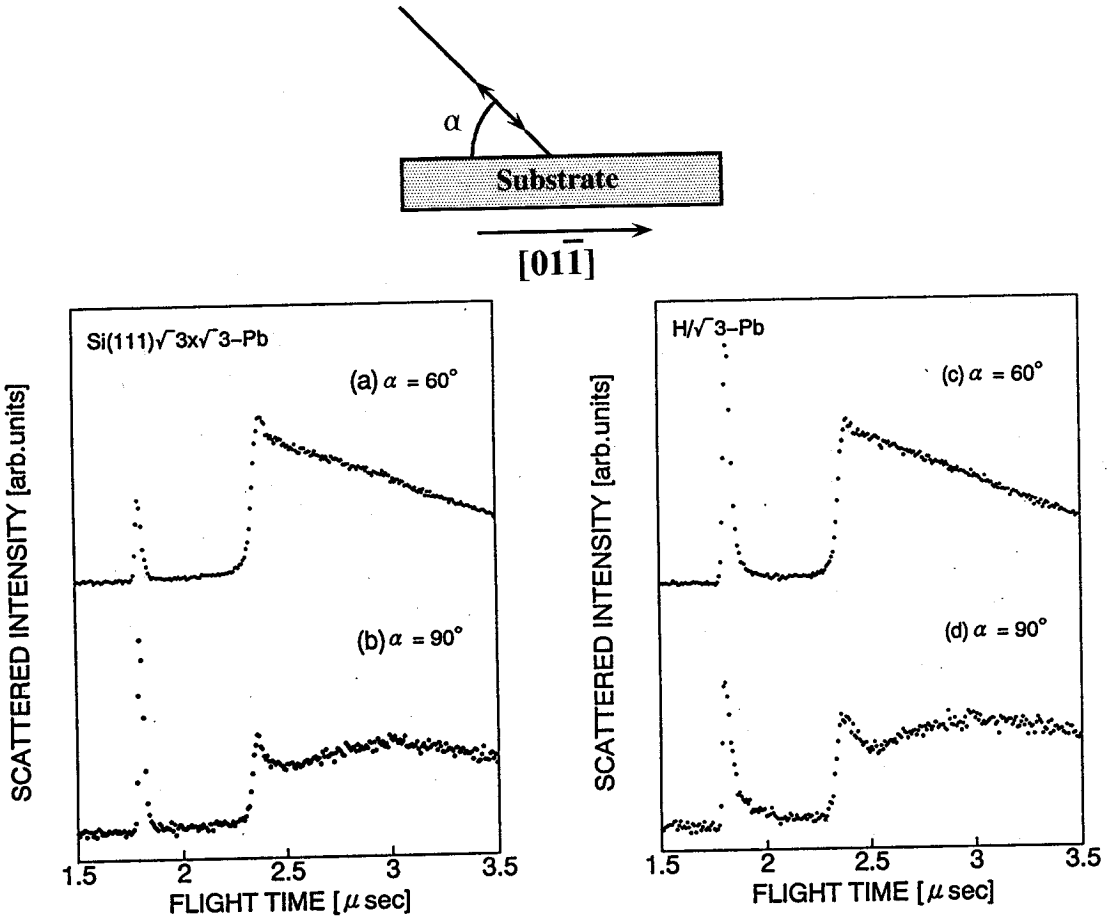


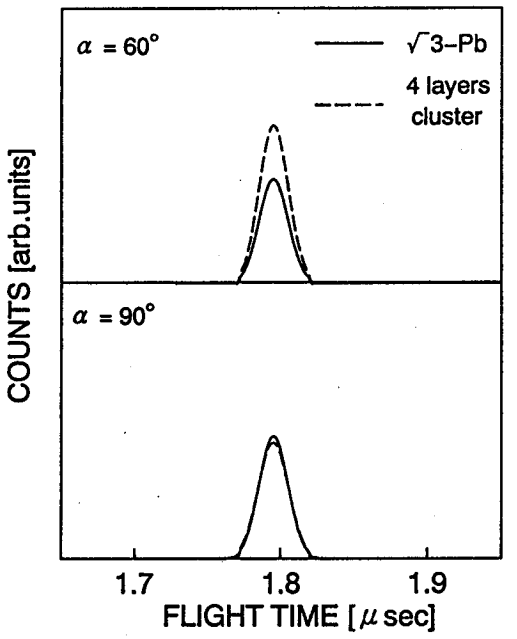
図5.6　Si(111)√3×√3表面、及び水素吸着表面に対する α =60°　及び α =90°　におけるTOF-ICISSスペクトル

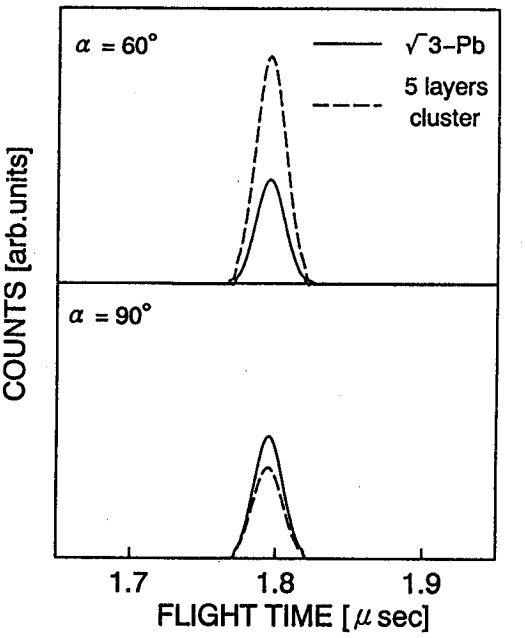
5．3　検討

5．3．1　エピタキシャルクラスタのサイズ

本節では図 5.6 において得られた TOF-ICISS スペクトルを MARLOWE Code を用いたモンテカルロシミュレーションと比較することにより形成されたエピタキシャルクラスタのサイズ等を検討する。

水素吸着前の $\sqrt{3}$ -Pb 表面として図 5.4 に示す構造モデル、また水素吸着によって形成された Pb エピタキシャルクラスタとして Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$] の方位関係を持った Pb 単結晶を仮定し、 Pb 単結晶の高さが 4,5,6 層の時に対してそれぞれ MARLOWE Code によるシミュレーションを行った。その時のシミュレーション条件





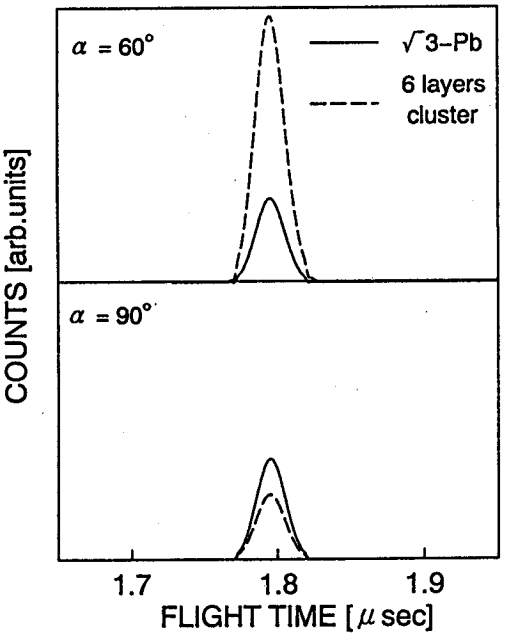


図5.7　クラスタ化によるPb信号強度の変化をMARLOWE Codeによるコンピュータ用いて見積もった結果

入射粒子	入射エネルギー	2.5keV
	入射角	60°,90°
	入射粒子数	500,000個（計算時間:40時間）
	相互作用ポテンシャル	TFMポテンシャル
ターゲット	Pb単結晶(111)面	
	厚さ	4, 5, 6層

表5.1　入力パラメータ

を表5.1に、シミュレーション結果を図5.7に示す。但し、MARLOWE Codeによるシミュレーションでは微小なクラスタが多数存在するようなモデルを入力することができないので、今回は、$\sqrt{3}$-Pbを構成していたPb原子が全て何原子層かのクラスタになったと仮定し、その時の表面被覆率（Pbクラスタの全表面積に占める割合）を$\sqrt{3}$-Pb及びPb単結晶の格子定数から計算し、その値をPbの単結晶のモデルで行ったシミュレーション結果に掛け合わせPbクラスタのシミュレーション結果とした。まず、$\sqrt{3}$-Pb表面を構成していたPb原子が全て4原子層のクラスタになったと仮定した場合（図5.7(a)）、照射角α=60°ではピークの高さが1.5倍に増加し、α=90°ではほとんど変化しておらず、図5.6の実験結果を再現しているとは言えない。次

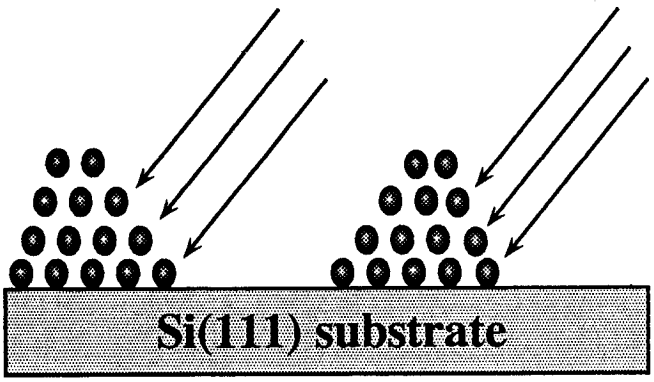


図5.8　形成されたクラスタの壁面から散乱信号が得られる様子

に、Pb原子が全て5原子層のクラスタになったと仮定した場合（図5.7(b)）と6原子層のクラスタになったと仮定した場合（図5.7(c)）を考えてみる。まず、5原子層の場合、照射角α =90°ではPbのピークの高さは0.8　倍程度に減少しているおり実験結果と一致しているように見えるが、照射角α =60°では2倍程度にしか増加しておらず実験結果を再現しているとは言えない。一方、6原子層の場合、照射角α = 60°ではPbのピークは3倍程度に増加しており実験結果と一致しているように見えるが、照射角α =90°では0.7倍程度に減少しており実験結果を再現しているとは言えない。しかしここで、このシミュレーションが前述したようにPbクラスタが表面上に点在しているのではなく、一つのPb単結晶モデルを用いて行われていることを考慮にいれると、水素吸着後の照射角α =60°に対する実験結果には、図5.8に示すようにエピタキシャルクラスタの壁面からの信号も含まれていると考えることができる。したがって、その壁面からの信号を実験結果から差し引くと、形成されたエピタキシャルクラスタのモデルとして5原子層のモデルが最も妥当であると考えられる。

5．3．2　角度依存性のシミュレーション

前節ではモンテカルロシミュレーションを用いて、水素吸着によって形成されたPbクラスタの平均高さがほぼ5原子層程度であるということを明らかにした。本節では、照射角依存性のシミュレーションを行った結果と実験結果を比較し、Pbクラスタについてのより詳細な検討を行う。まず、$\sqrt{3}$ -Pb表面に水素を吸着させた表面に対するPb信号強度の照射角依存性を測定した実験結果を図5.9に、また、図5.10に4及び5原子層のPbの単結晶に対するシミュレーション結果を示す。また、図5.10の結果を各層（1層目、2層目、3層目、4層目、5層目）からの成分に分けた

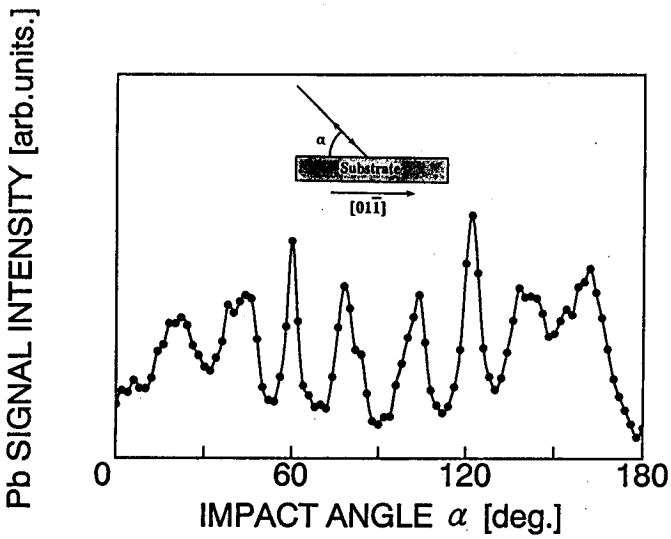


図5.9　水素吸着表面に対するPb信号強度の照射角依存性を測定した結果

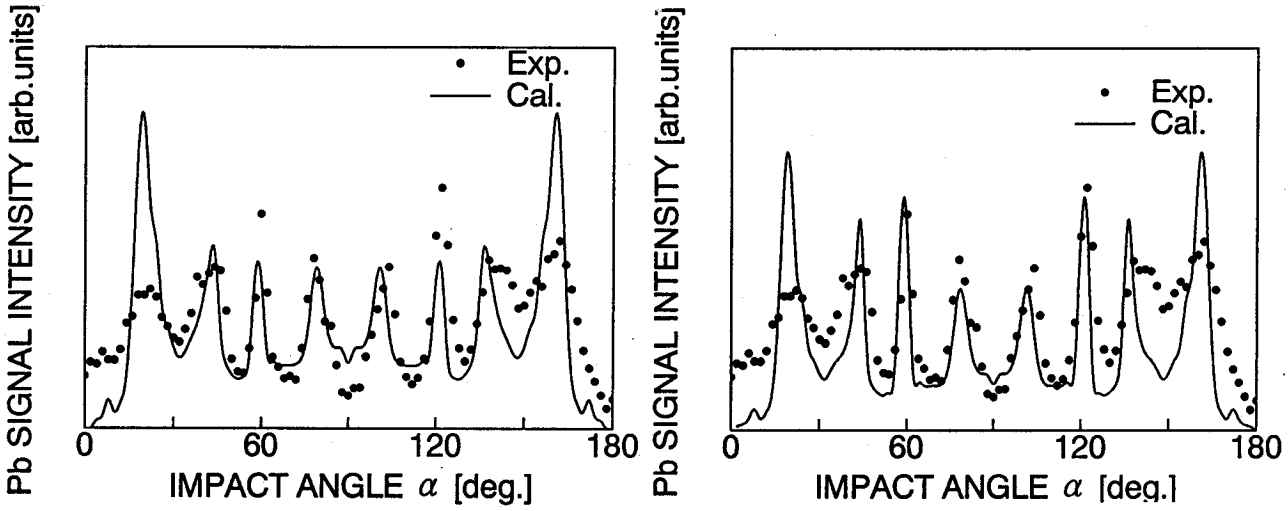
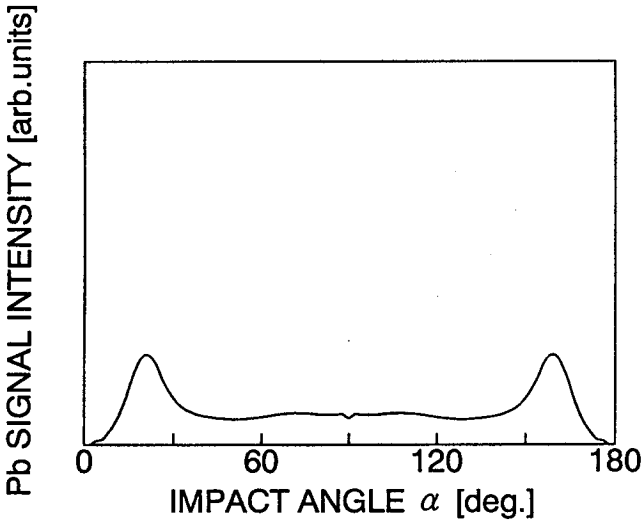


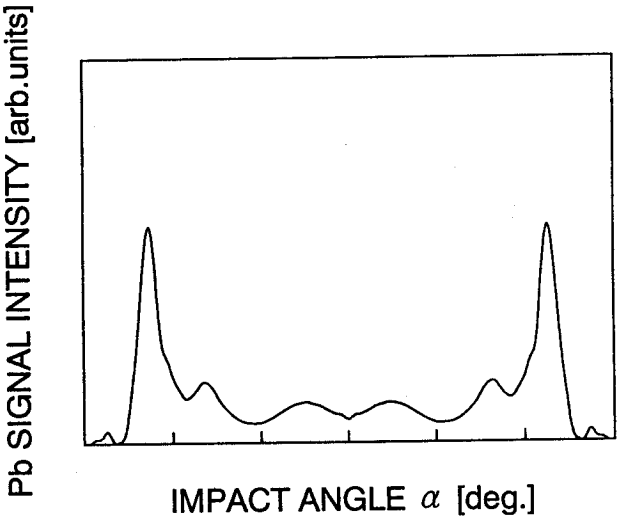
図5.10　図5.8の実験結果とシミュレーション結果との比較
(a)4層クラスタモデル、(b)5層クラスタモデル

ものを図 5.11 に示す。

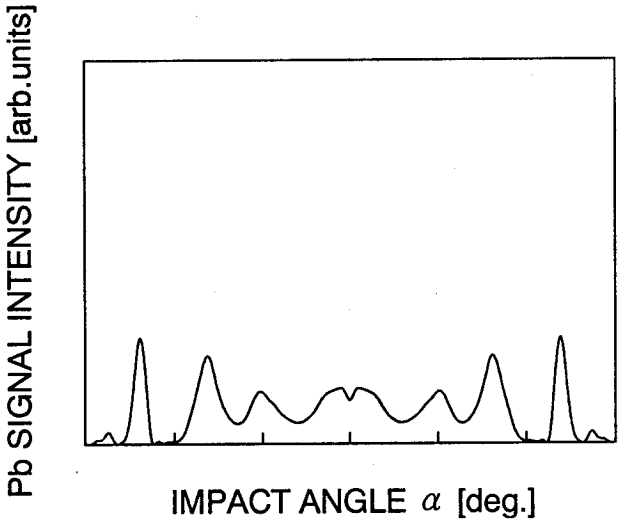
まず、実験結果（図 5.8）において特徴的な照射角 α =59°、及びにおけるピークについて考えてみる。このピークは、図 5.11 からもわかるように 1 層目、2 層目、3 層目からの寄与はほとんど見られず、4 層目及び 5 層目からのフォーカシング効果による信号であるということがわかる。これは、第 4 章における考察からも明らかである。したがって、水素吸着によって形成された Pb クラスタの高さは 4 原子層以上であると考えられる。次に、全ての成分を掛け合わせた結果（図 5.10）において、クラスタの表面の凹凸に非常に敏感な低角度入射のフォーカシングピークを別にして、高角度入射のピークについてその散乱強度の比較を行うと 5 原子層のモデルの方が実験結果をより忠実に再現していることがわかる。しかし、前節で述べたように照射角 α =59° のフォーカシングピーク信号にはクラスタの壁面からの信号も含まれていると考えられ、前節のモンテカルロシミュレーション結果とまとめて考えると、水素吸着後の Pb クラスタの高さは、平均して 4～5 層程度であると考えることができる。



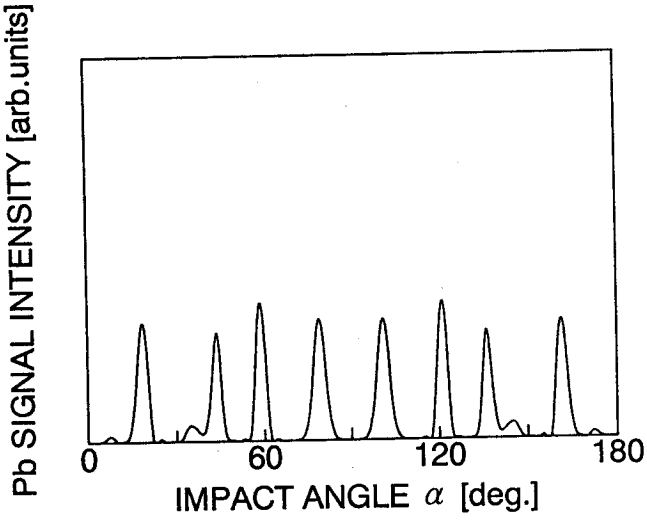
(a)1層目



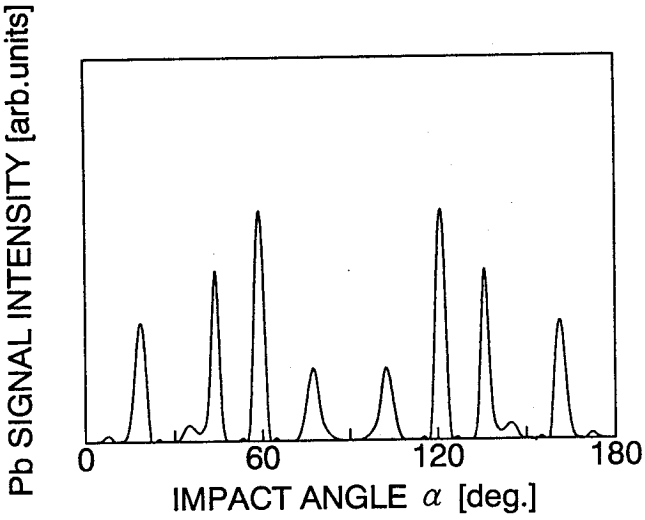
(b)2層目



(c)3層目



(d)4層目



(e)5層目

図5.11　散乱強度の寄与を角層ごとに分離した結果

5．3．3　構造変化のメカニズム

Si(111)表面上の金属単原子層に対する水素吸着効果については、いくつかのグループで研究が行われている。

H.Ohnishi ら[75),76)]は Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag表面に対する水素吸着効果をSTMを用いて観察しており、その結果、水素原子はステップエッジや$\sqrt{3}$-Ag 領域の境界から基板Siとの反応を始め、結合を切られたAg原子が未反応の$\sqrt{3}$-Ag 領域上を移動してその結果高さ3層程度のAgクラスタを形成するというモデルを提唱している（図5.12）。吉信ら[104)]もSTMを用いた観察で$\sqrt{3}$-Ag 領域の上にAgクラスタが形成されると述べている。一方、K.Oura ら[71),72)]はTOF-ICISSを用いた研究で結合を切られたAg原子は水素終端表面上を拡散し、その結果3層～4層程度のクラスタを形成すると報告している。拡散係数から考えると水素終端上よりも$\sqrt{3}$-Ag 表面上の方がAg原子は拡散しやすく、クラスタは$\sqrt{3}$-Ag 表面上に形成されていると考える方が妥当である。$\sqrt{3}$-Pb表面への水素吸着による構造変化も同様のメカニズムによるものであると考えられ、特に$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Pb(β) はSi基板と整合していない、いわゆるincommensurate層であるためSi原子との結合が弱く水素の攻撃により容易に結合を切られ、クラスタを形成しやすいと考えられる。実際、李ら[105)]はRHEEDを用いてSi(111)表面上のAg,Pb,Inの単原子層に対して水素を吸着させた場合の構造変化に要する時間（RHEED信号がある一定の割合に減少するまでの時間）を測定しており、その結果$\sqrt{3}$-Pb表面は$\sqrt{3}$-Ag 表面と比較して3倍程度の時間を要していると報告している。つまり、水素誘起エピタキシャルクラスタリング現象は金属単原子層の表

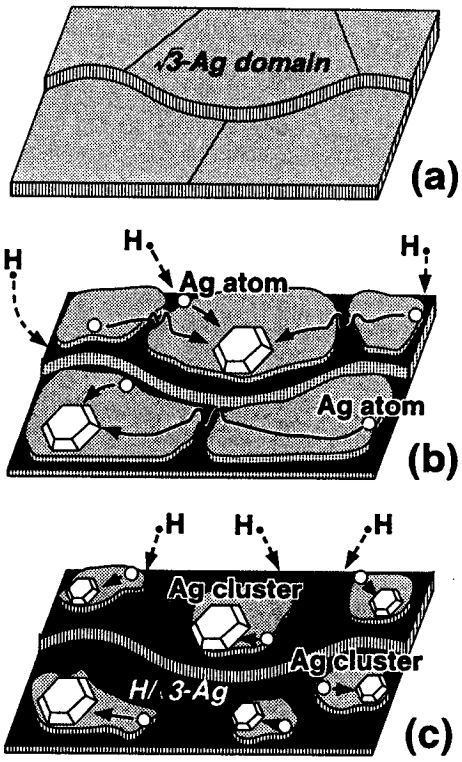


図5.12　水素吸着によるクラスタ形成過程のモデル図（参考文献76より）

面構造の安定性に深く関連した現象であると結論付けることができる。

また、クラスタのサイズついてもいくつかの考察がなされており、H.Ohnishi らは $\sqrt{3}$ -Ag 領域の境界から水素吸着が起こることにより、Ag の表面拡散距離が抑制され 30 ～ 150Å 程度のサイズのクラスタが数多く形成されると報告している。LEED を用いた観察でも[71] Ag(111)island が形成しているにもかかわらず Ag による 1 × 1 スポットが観察されないことから、Ag クラスタのサイズは LEED 装置の coherence length（～ 200Å）以下であると報告しており、STM による観察結果と一致している。$\sqrt{3}$ -Pb表面に対する水素吸着の場合も同様にクラスタ形成後の表面を LEED で観察しても Pb の 1 × 1 スポットは観察されずクラスタサイズが 200Å 以下程度であると考えられる。

本章で述べた水素吸着による構造変化の模式図を図 5.13 に示す。

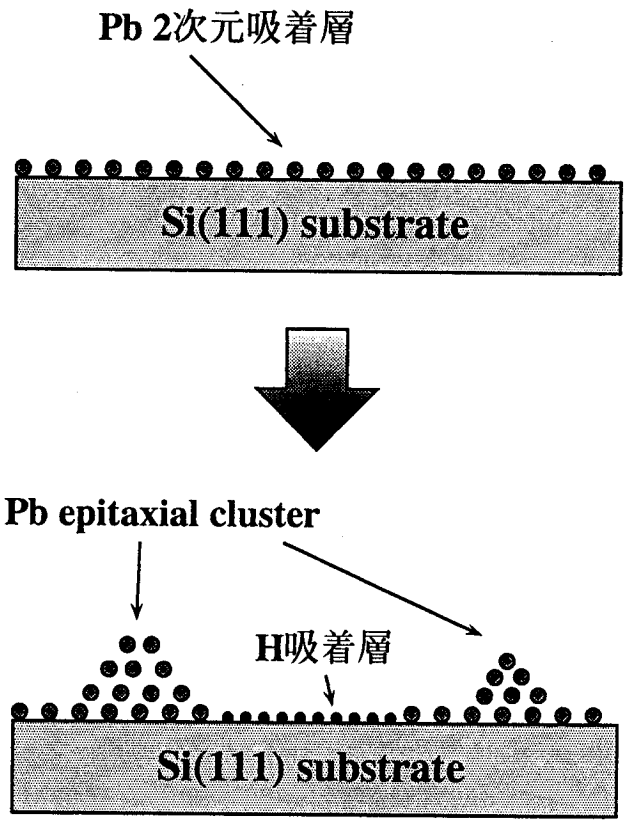


図5.13　Si(111)√3×√3-Pb表面の水素吸着による構造変化の模式図

5．4　結言

本章では TOF-ICISS を用いて Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Pb(β) 表面への水素吸着効果について研究を行い以下のような結果を得た。

(1)　Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Pb(β) 表面に対して水素を吸着させると、2次元層を形成していた Pb 原子は Si 原子との結合を切られ、表面上を拡散、凝集し微小なエピタキシャルクラスタを形成する。

(2)　水素吸着によって形成されたエピタキシャルクラスタの平均高さは、ほぼ4～5原子層程度で、基板 Si との方位関係は Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$] である。この構造変化のメカニズムは Si 表面上の Ag 単原子層への水素吸着効果と同様のものであると考えられ、表面構造の安定性と深い関連性があると考えられる。

本研究を通して固体表面の構造変化のリアルタイム観察にも TOF-ICISS が非常に有効な手段であることが明らかになった。

第６章　$SrTiO_3$ (100) 表面の構造解析

６．１　緒言

$SrTiO_3$に代表されるペロブスカイト構造を持つ誘電体薄膜は、その高い誘電率を利用したDRAMのキャパシタ絶縁材料として、あるいは分極反転特性を利用した不揮発性メモリーとしての応用が期待されている。また、$SrTiO_3$の単結晶(100)表面は、その格子定数の類似（$SrTiO_3$: a=b=3.91A, $YBa_2Cu_3O_x$: a=3.89Å, b=3.83Å）によりYBCO系酸化物高温超伝導体薄膜の作製用基板として非常に有望な材料である[91)~97)]。酸化物高温超伝導体薄膜は、ジョセフソン効果を用いた超高速・超低消費電力のジョセフソン・コンピュータの実現を可能にすると考えられているが、そのためには超伝導薄膜を原子レベルで平坦に堆積する技術や、絶縁層の厚みを原子レベルで制御して堆積する技術が必要になる[94)]。そのためには、薄膜作製に用いる基板表面も原子レベルで制御する必要があるが、その基板として広く用いられている$SrTiO_3$ (100)表面の構造については種々の手法を用いて研究が行われているが[78)~90)]、未だに統一した見解が得られていないのが現状である。そこで本章では、$SrTiO_3$ (100)の未処理表面、及び表面清浄化手法の一つであるアニーリングを行った表面に対してTOF-ICISSを用いて構造解析を行った。

６．２　実験結果

６．２．１　$SrTiO_3$ (100) 未処理表面

市販の$SrTiO_3$ (100)基板から所定のサイズ（３．４．２節）に切断して試料ホルダーに装着し何の表面処理も施さない表面（以後未処理表面と呼ぶ）に対して、入射エネルギー2.5keVのHe^+イオンを照射したときに得られるTOF-ICISSスペクトルを図6.1に示す。ここで、横軸の飛行時間はパルスステージでパルス化され、試料に散乱された後MCPによって検出されるまでの時間である。飛行時間4.9 μsec,5.1 μsec,6.0 μsec付近にピークが観測されているが、これらはそれぞれSr,Ti,O原子による散乱信号である。図中の矢印は、２．２．１節で述べた二体弾性衝突近似により計算した値で、ほぼそれぞれのピーク位置と一致していることがわかる。

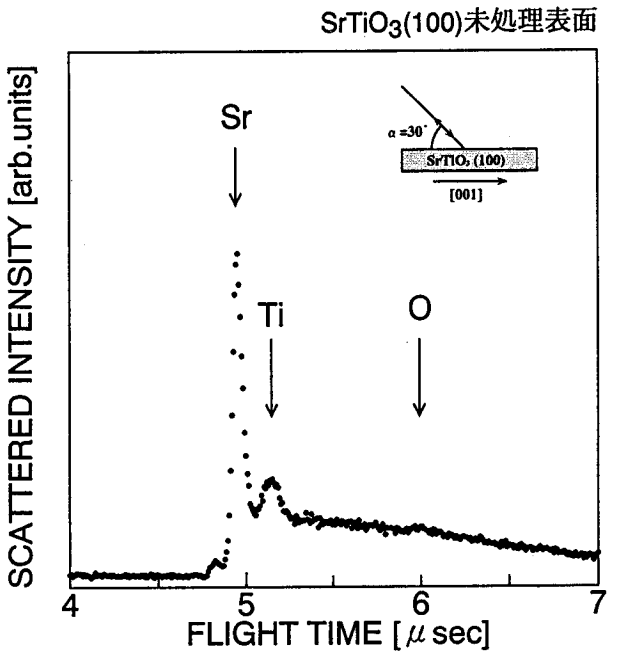


図6.1　$SrTiO_3$ (100)未処理表面に対する
TOF-ICISSスペクトル
He^+ (2.5keV)　α =30°

この未処理表面の表面構造を調べるために、入射イオンの入射角を [001] 方位に沿って 0° から 180° まで変化させたときの Sr 信号強度の照射角依存性を測定した結果を図 6.2 に示す。α =14°,34°,61°,78° の位置とそれぞれの 90° 対称の位置にピークが見られる。これらのピークは 2．2．3節で述べたフォーカシング現象によるもので、それらの角度において Sr 原子に対して入射イオンビームの集中が起こっているためである。例えば、α =14° のピークは表面最外層にある Sr 原子どうしのフォーカシング効果によるものであり、その原子間距離はフォーカシング角度（α =14°）と TFM ポテンシャルを用いたシャドーコーンの形状から計算すると 3.9Å となりバルクの $SrTiO_3$ (100) 表面のそれ（3.91Å）とほぼ一致しており表面原子の再構成等の現象は起こっていないことがわかる。

次に、この未処理表面を低速電子線回折（LEED）を用いて観察を行ってみたが、表面の 2 次元周期構造を示すようなスポットは観測されなかった。また、飛行時間型弾性反跳粒子検出法（TOF-ERDA）を用いて、未処理表面の軽元素による汚染状況を調べた結果、図 6.3 のようなスペ

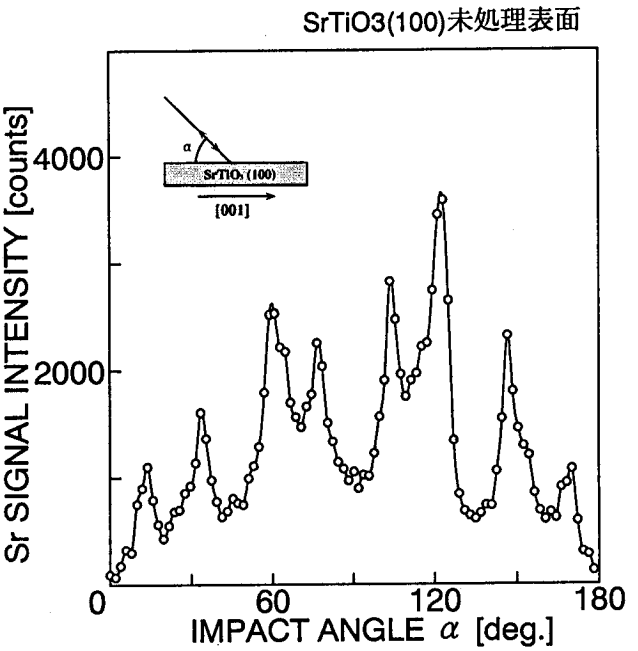


図6.2　$SrTiO_3$ (100)未処理表面に対する
Sr信号の照射角依存性（[001]方位）

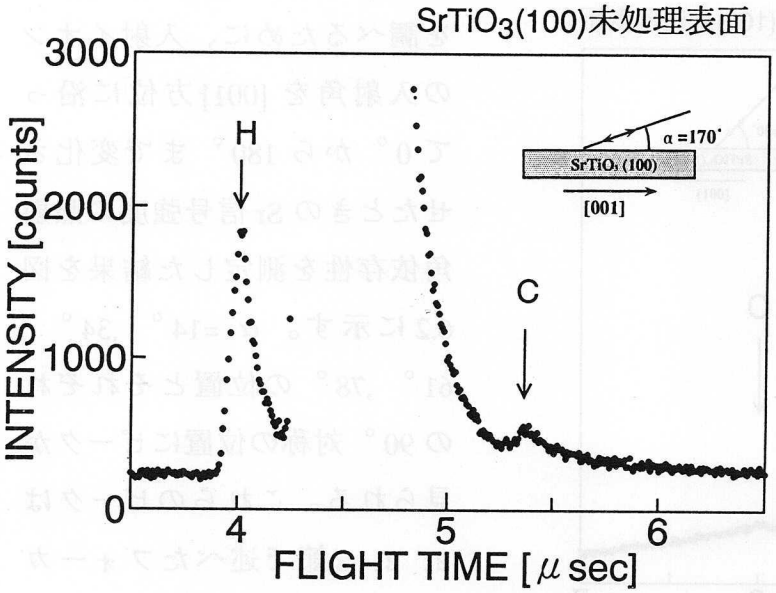


図6.3　SrTiO3(100)未処理表面に対する
TOF-ERDAスペクトル
He^+ (2.0keV)　α =170°

クトルが得られた。入射イオンには 2keV の He^+イオンを用いた。飛行時間 4.0 μ sec 及び 5.3 μ sec付近のピークは、それぞれ He^+イオンによって反跳された表面上の H 及び C の信号であり、そのあいだの大きなピークは表面原子によって散乱された He の信号である。これらの結果から未処理表面上は軽元素（ H や C ）の付着物層によりほぼ全面が覆われているが、TOF-ICISS による測定では表面最外層の Sr 原子どうしのフォーカシング現象がある程度観察されていることを考慮すると、その付着物層はほんの1、２原子層程度であると考えられる。詳しい検討及びシミュレーション結果との比較は６．３節で行う。

６．２．２　アニール処理後の $SrTiO_3$ (100) 表面

通電加熱により 600 ℃で 30 分アニールした表面に対して LEED 観察を行った結果を図 6.4 に示す。未処理表面とは違いきれいな１×１パターンが観察され、アニールによって表面の付着物層が除去され再構成のない清浄表面が得られたことがわかる。このことは、アニール後の表面に対して Sr 信号の照射角依存性を測定することによっても確認する事が出来る。その結果を図 6.5 に示す。未処理表面の実験結果と比較すると α =14° 付近のフォーカシングピークがアニールする事によって３倍程度高くなっ

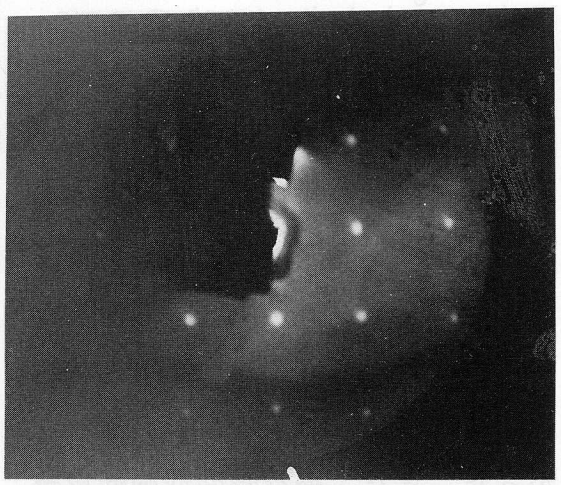


図6.4　アニーリング処理を行った$SrTiO_3$ (100)
表面のLEED像（1×1）

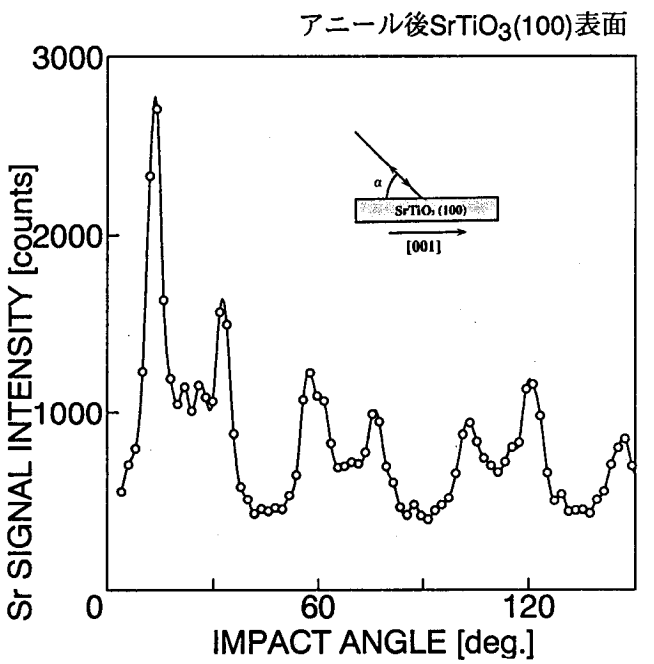


図6.5　アニーリング処理を行った$SrTiO_3$ (100)表面に対するSr信号強度の照射角依存性（[001]方位）

ていることがわかる。つまり、アニールによって表面の付着物層が除去されたため最外層のSr原子が"見える"ようになり、フォーカシング現象がはっきりと観察されるようになったためであると考えられる。また、入射イオンの入射角を固定した状態で方位角を変化させながらSr信号強度の変化を測定することにより、アニールによる最表面の構造変化がよりはっきりとする。入射角をそれぞれ（a）α =14°，（b）α =45°，（c）α =75°に固定した状態で、未処理表面（図6.6）及びアニール後の表面（図6.7）のそれぞれに対してSr信号強度の方位角依存性を測定した結果を示す。α =14°の時、未処理表面とアニール後の表面とを比較するとその差が一目瞭然である。未処理表面では特にフォーカシング効果によるピークは見られず、わずかに強度の増減が見られる程度である。それに対してアニール後の表面ではいくつかの鋭いピークが観察され、アニールによる最表面構造の変化が確認できる。一方、徐々に入射角を大きくしていくと、未処理表面とアニール後の表面の実験結果の差が小さくなり、α =75°ではその差がほとんど観察されない。これは、入射角を大きくすることにより入射ビームが結晶の奥深くまで侵入し、最表面だけでなく結晶内部の情報を含んでしまうためであると考えられる。

この表面に対して、前節と同様のTOF-ICISSスペクトルを、(a)照射角α =90°及び(b) α =45°（[001]方位を基準にする）のそれぞれの条件で測定した結果を図6.8に示す。両条件ともにSr及びTiによる一回散乱信号が観察されているが、$SrTiO_3$がペロブスカイト構造を持つことを考慮に入れるとアニール後の表面は、SrO面で終端された表面とTiO_2面で終端された表面が混在した表面になっていると考えられる。それぞれの表面の存在比については6．3節で検討する。

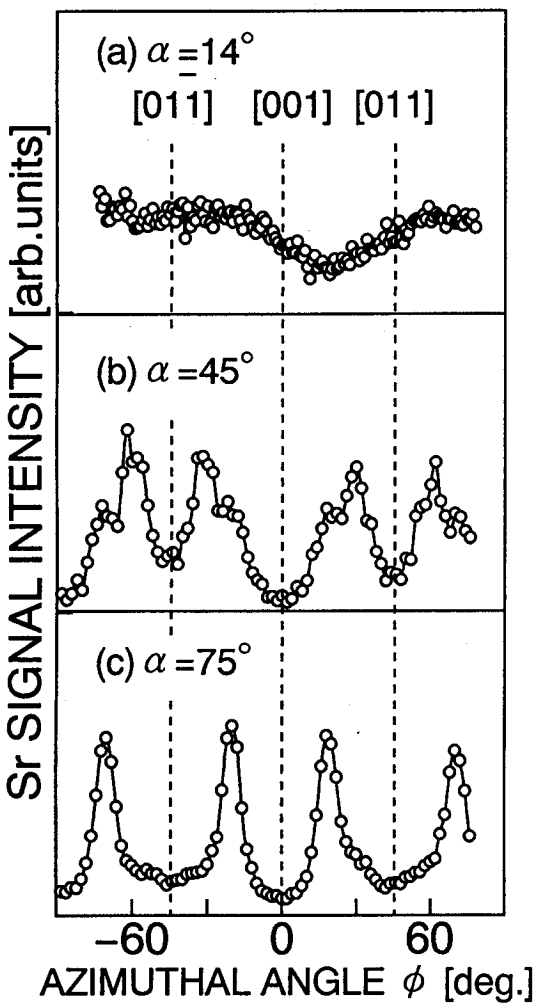
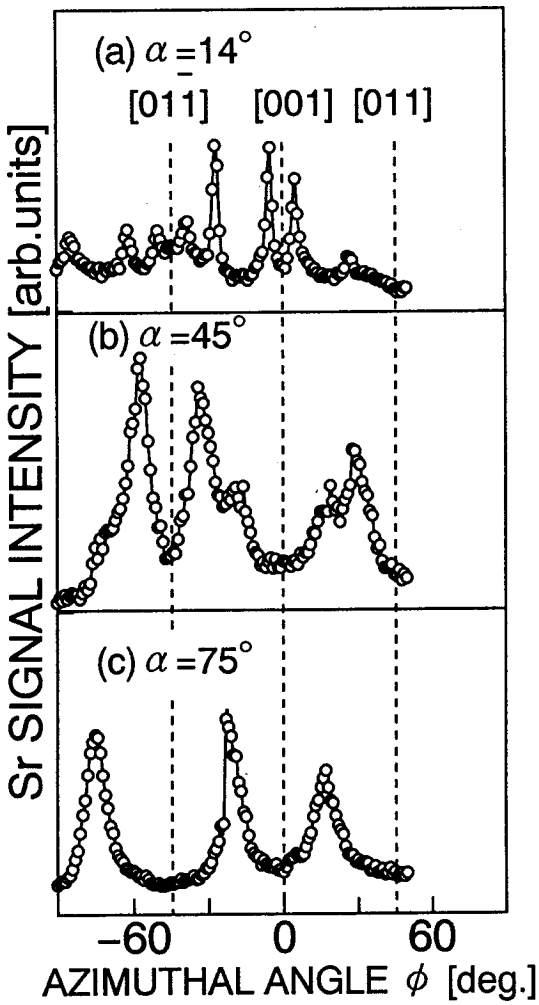


図6.6 $SrTiO_3$ (100)未処理表面に対して照射角を図6.7 (a) α =14° ,(b) α =45° ,(c) α =75° に固定した時のSr信号強度の方位角依存性



アニーリング処理後の$SrTiO_3$ (100)に対して照射角を(a) α =14° ,(b) α =45° ,(c) α =75° に固定した時のSr信号強度の方位角依存性

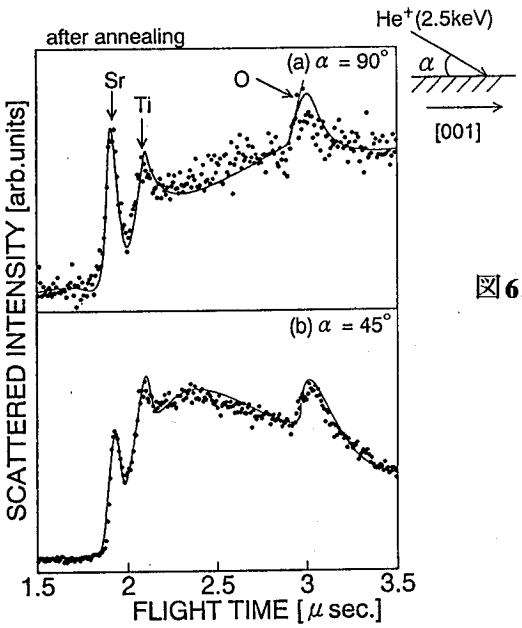


図6.8 アニーリング処理後の$SrTiO_3$ (100)に対するTOF-ICISSスペクトル
(a) α =90° ,(b)=45°

6．3　検討

以下に、$SrTiO_3$ (100) 表面の構造解析に関して得られた結果について検討する。

6．3．1　アニール後の表面構造

ペロブスカイト構造を持つ $SrTiO_3$ の (100) 面は、その格子定数の類似により YBCO 系の酸化物高温超伝導体エピタキシャル薄膜の作製用基板として非常に有望な材料である。この $SrTiO_3$ を <100> 方向から見た場合、SrO 面と TiO_2 面とが交互に積み重なった構造をとっている。LEED による観察ではアニール後はきれいな 1 × 1 パターンを示しており、表面原子の再構成のない表面が得られていることが確認されているので、アニール後の表面は図 6.9 に示すように、どちらかの面で 100% 終端された表面か、あるいは両方が混在した表面であることが考えられる。ここでは、これら二つの面に対してイオンを入射したときに、その角度によって TOF–ICISS スペクトルがどのように観察されるかを考察し、その表面構造を明らかにする。

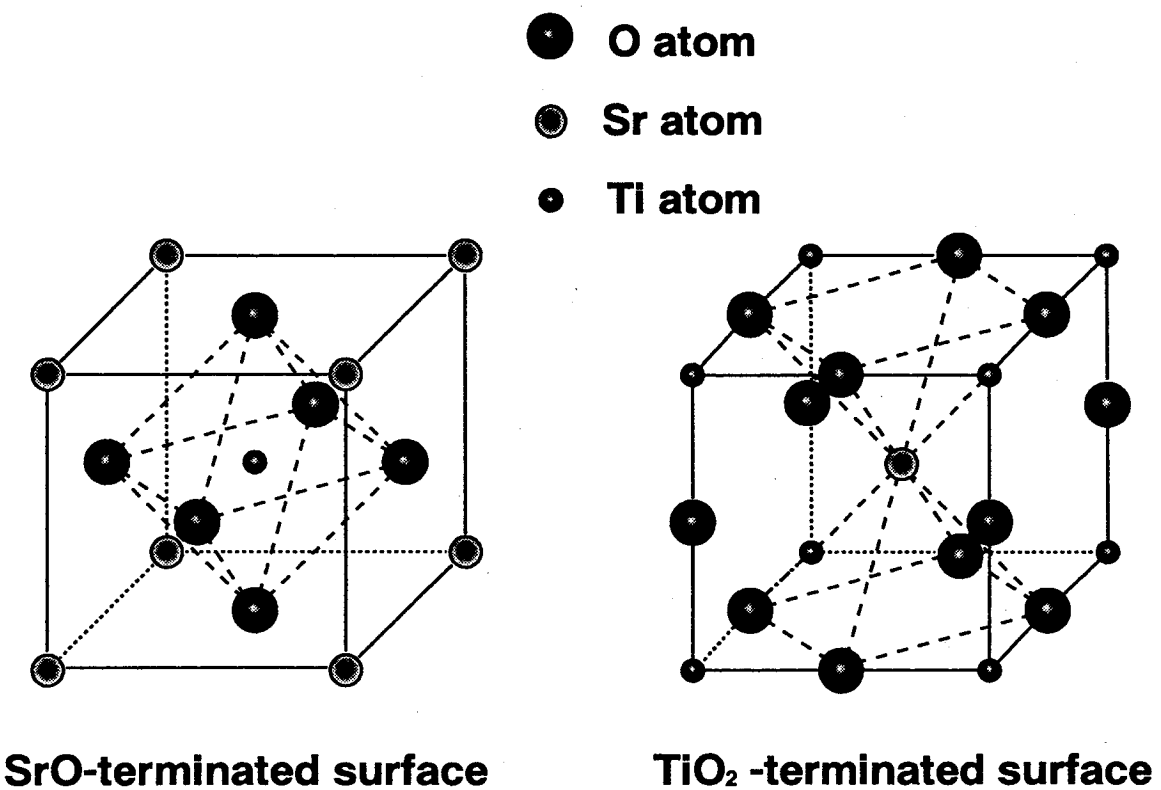


図6.9　ペロブスカイト構造を持つ$SrTiO_3$ (100)の理想終端表面
(a)SrO終端面　(b)TiO_2 終端面

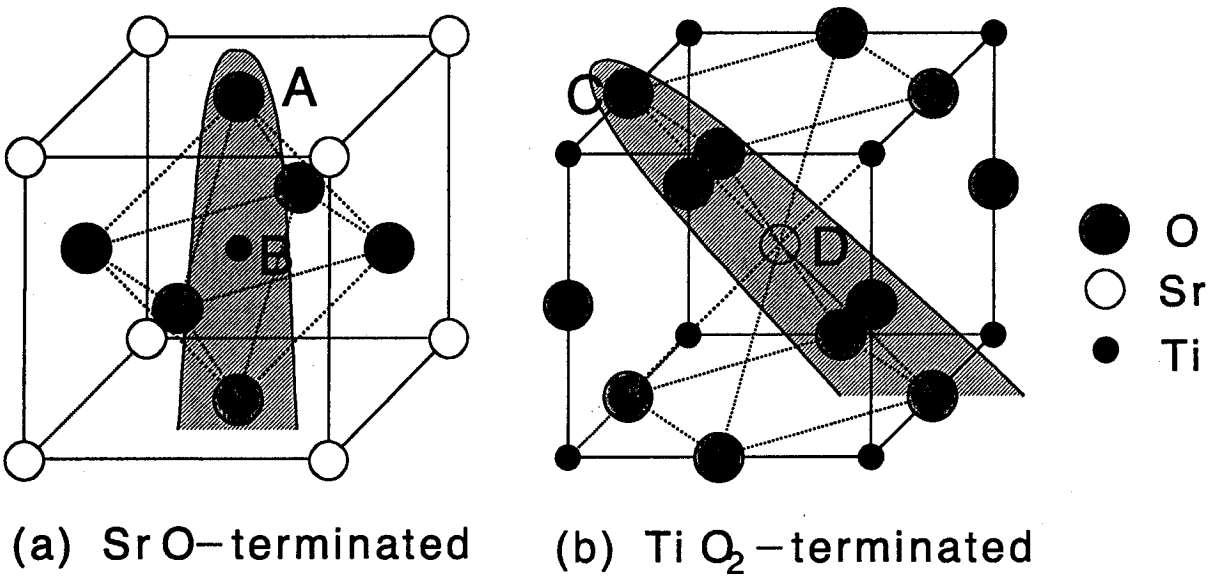


図6.10　ある一定の入射角においてシャドーイング効果が起こる様子
(a)　α =90°の時、1層目のO原子（A）が2層目のTi原子（B）を隠す
(b)　α =45°の時、1層目のO原子（C）が2層目のSr原子（D）を隠す

まず、入射角α =90°で入射した場合を考える。SrO終端面では最外層のSr原子及びO原子による散乱信号は観測されるが、2層目のTi原子(B)は直上のO原子(A)によるシャドーコーンによって隠されるため観測されない（図6.10(a)）。一方、TiO_2終端面では最外層のTi原子、O原子、及び2層目のSr原子ともにシャドーする原子が存在しないため観測され得る。次に、入射角α =45°で入射した場合を考える。SrO終端面では最外層のSr原子、O原子、及び2層目のTi原子ともにシャドーする原子が存在しないため観測され得る。一方、TiO_2終端面では最外層のTi原子及びO原子は観測されるが、2層目のSr原子(D)は斜め上のO原子(C)によってシャドーされるために観測されない（図6.10(b)）。

これらの現象は入射イオンの軌道計算のシミュレーションを用いて容易に確認できる。図6.11は、TFMポテンシャルを用いた2次元シミュレーションを用いて入射イオンの散乱過程を計算した結果である。図6.11(a)は、SrO終端面の場合で入射軌道を(001)面内（TiO_2面）に限定して計算した結果であり、2層目以下のTi原子が全て1層目のO原子のシャドーコーンによって隠されている様子が確認できる。一方、図6.11(b)は、TiO_2終端面の場合で入射軌道を(001)面内（SrO面）に限定して計算した結果であり、2層目以下のSr原子が全て1層目のO原子によってシャドーされている様子が確認できる。ここで図6.8のそれぞれの入射条件に対するTOF-ICISSスペクトルを見ると、Sr原子、Ti原子、及びO原子からの一回散乱ピークが全て観測

されてる。つまり、アニール後の表面は、SrO終端面、あるいはTiO$_2$終端面のどちらか一方で100%終端されているわけではなく、両方が混在した表面であることがわかった。

そこで次に、SrO終端面とTiO$_2$終端面がどの程度の割合で存在するかについて考察を行った。図6.8においてSr及びTiの一回散乱信号強度をそれぞれY_{Sr}、Y_{Ti}、またそれぞれの原子による散乱断面積をσ_{Sr}、σ_{Ti}とすると、表面組成比は以下の式で表せる。

$$\frac{Ti}{Sr}=\frac{Y_{Ti}}{Y_{Sr}}\frac{\sigma_{Sr}}{\sigma_{Ti}} \qquad (5.\ 1)$$

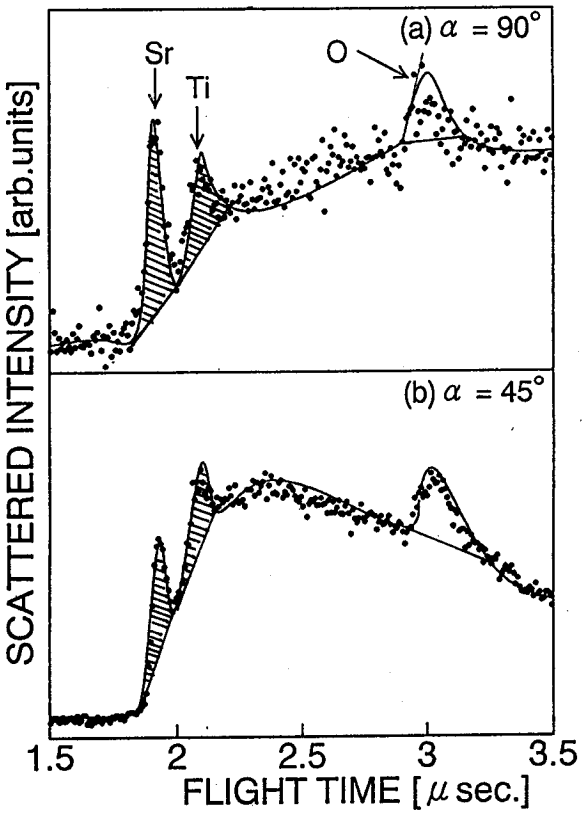


図6.11　1回散乱信号の分離方法

一般に、低指数の結晶軸に対してイオンを入射すると、散乱ピークはそのほとんどが一回散乱による信号であり多重散乱による信号は含まれないので[24]、Y_{Sr},Y_{Ti}は図6.12に示すようにbackgroudを差し引くことによって求めることが出来る。また、散乱断面積σ_{Sr},σ_{Ti}を式(2.33)から求めて式(5.1)に代入することにより表面組成比Ti/Srを求めると表5.1の様にα=90°の時は0.74、α=45°の時は2.7となる。ここで、SrO終端表面とTiO$_2$終端表面の存在比率をx:1-xとすると、照射角α=90°、及びα=45°の場合それぞれ以下のようになる。

照射角 α	90°	45°
表面組成比 (Ti/Sr)	0.74	2.7
表面混在比 (SrO : TiO_2)	3:7	4:6

表6.1　Ti,Srの表面組成比及び SrO,TiO_2の表面混在比

$$\frac{Ti}{Sr}=1-x \qquad \alpha=90^\circ \qquad (5.2)$$

$$\frac{Ti}{Sr}=\frac{1}{x} \qquad \alpha=45^\circ \qquad (5.3)$$

以上の式から SrO 終端表面と TiO_2 終端表面の存在比率を求めると表 5.1 のようになり TiO_2 終端表面がやや優勢な混在表面であることがわかった。

$SrTiO_3$ (100) 表面の清浄表面を得るために、現在までに種々の手法が提案されてきた。H.Tanaka [79),80)] らは、基板を 1200 ℃でアニールすることによって規則的な酸素欠陥を伴った TiO_2 終端面（$\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ -R26.6°）が得られることを STM によって明らかにした。S.Watanabe [87)] らは、$SrTiO_3$ (100) 表面への Bi 吸着／脱離過程において比較的低温（473K）で C などの付着物質を除去することができることを明らかにした。また、NO_2 雰囲気中で同様の処理を行うことによって、主に TiO_2 面で終端された表面が得られることも報告している。一方、寺田ら [94)] はいくつかの清浄化手法について系統的に研究を行い、800 ℃での真空中加熱では TiO_2 終端面が支配的に、Ar^+ イオンエッチング処理では SrO 終端面が支配的に、また HCl エタノール溶液を用いた化学エッチングの場合平坦性の優れた TiO_2 面が支配的になると報告している。また、川崎らは SrO 面と TiO_2 面との化学的性質の差を利用した、弱酸性溶液（$HF-NH_4F$ 緩衝溶液）による選択エッチングを行い、100%TiO_2 面で終端された表面が得られると報告している。上記のように、様々な清浄化手法が提案されているが、それらの手法によって得られる表面の組成は大きく違っており、この表面の化学的及び物理的性質の複雑さを表している。本研究における 600 ℃程度のアニールによって得られた表面の組成は、寺田らによる 800 ℃のアニールによって得られた表面の組成と TiO_2 終端面が優勢という点で一致しており、今回の実験結果の妥当性を示している。ただ、寺田らはその組成比の具体的な値については明らかにしておらず、本研究において初めて明らかになった。

6．3．2　角度依存性のシミュレーション

本節では、6．2節で得られた実験結果と2．4．2節で述べた角度依存性のシミュレーション結果との比較を行う。本研究の目的は $SrTiO_3$ (100) 表面の最表面構造を明らかにすることであり、そのためには最表面構造に敏感な照射角の小さい条件（ここでは α =14°）における Sr 信号強度の照射角依存性の実験結果（図 6.7(a)）とシミ

ュレーション結果を比較する。

まず、SrO終端面に対するシミュレーション結果を図6.13に示す。照射角は14°と小さいのでシミュレーションにおける結晶モデルとしては3層程度を考慮すれば十分である。また、$SrTiO_3$(100)表面は90°対称で[011]方位を軸として左右対称であるので、ここでは図6.7(a)の[011]方位と[001]方位の間に観測される3つのフォーカシングピークa_1,a_2,a_3についてシミュレーション結果との比較を行えば十分である。図6.13において、a_1及びa_3のピークは観測されるがa_2のピークは観測されない。つまり、a_1及びa_3のピークはSrO終端面に固有のフォーカシングピークであり、a_2のピークはSrO終端面のモデルからは説明できない。そこで、TiO_2終端面に対し

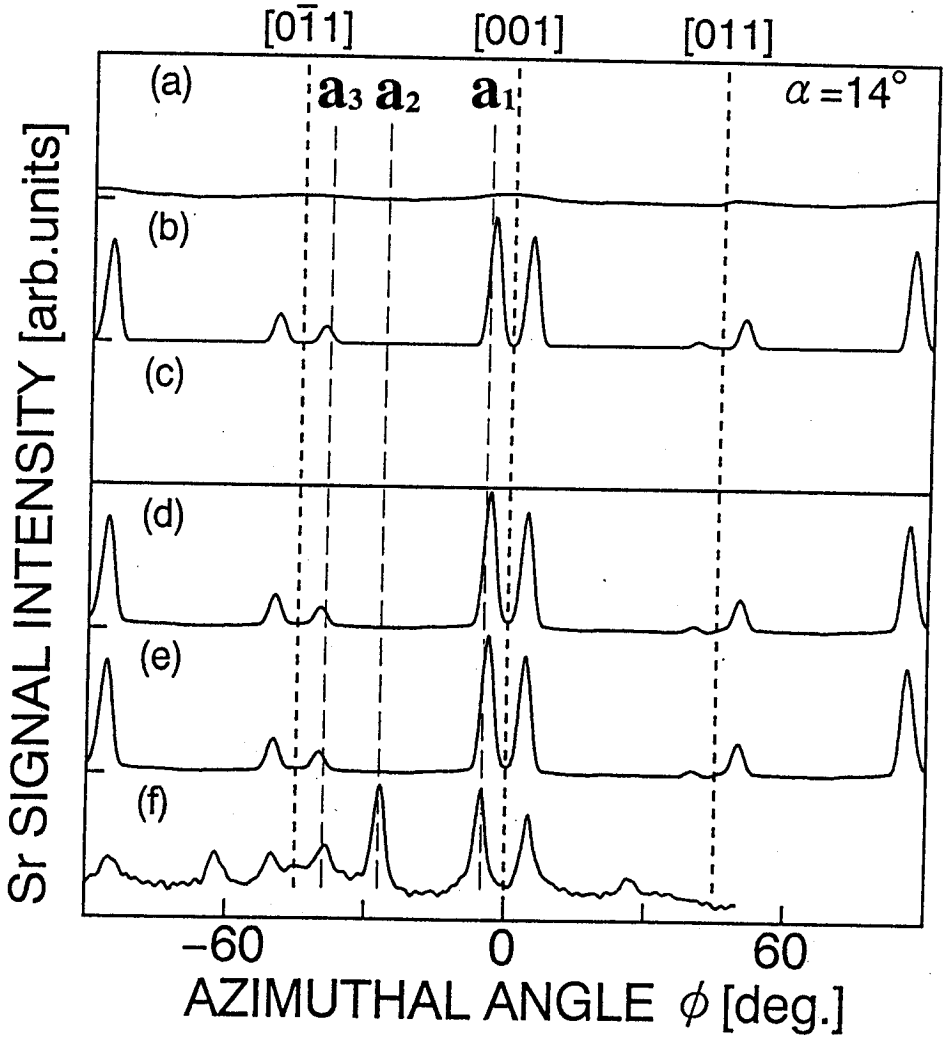


図6.12　理想的なSrO終端面のみを仮定した場合のSr信号強度の方位角依存性をシミュレーションによって求めた結果

(a)第1層目からのSr信号　(d)3層目までを掛け合わせた結果
(b)第3層目からのSr信号　(e)5層目までを掛け合わせた結果
(c)第5層目からのSr信号　(f)実験結果

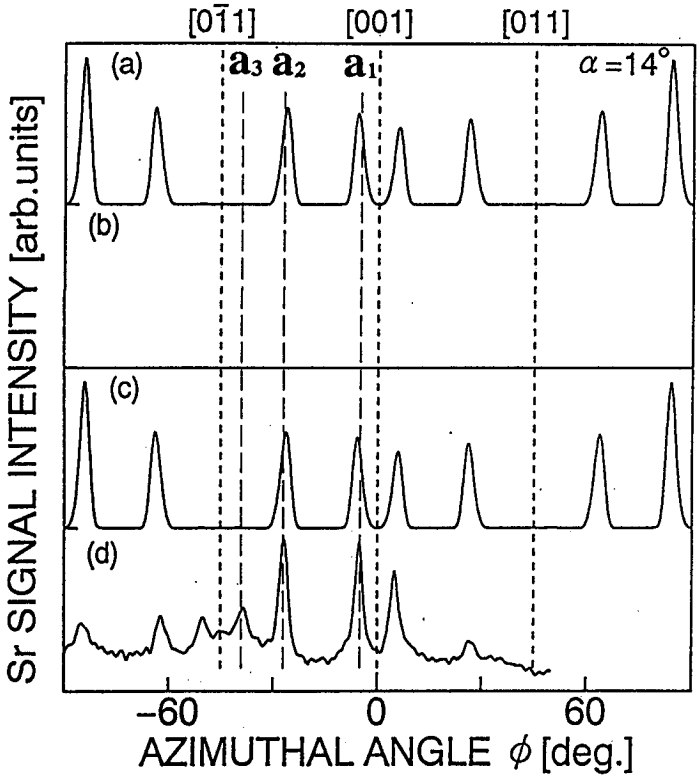


図6.13 理想的なTiO_2終端面のみを仮定した場合のSr信号強度の方位角依存性をシミュレーションによって求めた結果

(a)第2層目からのSr信号
(b)第4層目からのSr信号
(c)4層目までを掛け合わせた結果
(d)実験結果

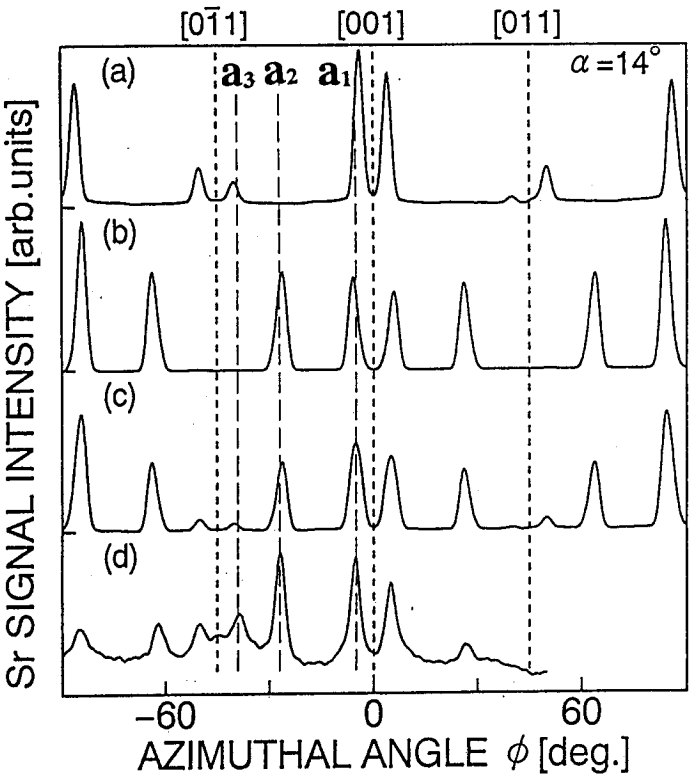


図6.14 SrO終端面とTiO2終端面の結果をたし合わせたものと実験結果との比較

(a) SrO終端面からの結果
(b)TiO_2終端面からの結果
(c)(a)と(b)を3:7の割合で足し合わせた結果
(d)実験結果

て同様のシミュレーションを行った結果を図 6.14 に示す。今度は、a_1及びa_2のピークは観測されるがa_3のピークは観測されないことから、a_1及びa_2のピークはTiO_2終端面に固有のフォーカシングピークであることがわかる。つまり、アニール後の表面においてa_1,a_2,a_3の３つのフォーカシングピークが観測されたということは、SrO 終端面とTiO_2終端面が混在していることを示しており、この結果はエネルギースペクトルからの解析結果と一致している。また、混在比 7:3 という値を考慮に入れたシミュレーション結果と実験結果を比較すると図 6.15 の様になり、よく一致した結果が得られた。

６．４　結言

本章では TOF-ICISS を用いて $SrTiO_3$ (100) 表面の構造解析を行い以下のような結果を得た。

(1) 未処理 $SrTiO_3$ (100) 表面は 1 ～ 2 原子層程度の H,C などの付着物層により覆われているが、それらは 600 ℃程度のアニールにより除去できる。

(2) 600 ℃でアニールした $SrTiO_3$ (100) 表面は表面原子の再構成のない 1 × 1 構造を持っている。ただ、そのときの最表面は SrO 終端面と TiO_2終端面が混在した表面になっており、その混在比率は約 3:7 である。

本研究を通して TOF-ICISS が、従来用いられてきた金属や半導体表面に関する研究だけでなく、$SrTiO_3$の様な誘電体表面の構造解析にも非常に有効な手法であることが明らかになった。

第7章　総括

本研究では、固体表面の組成及び構造解析に非常に有効な手段である飛行時間型直衝突低速イオン散乱法（ TOF-ICISS ）を用いて、半導体表面上の金属薄膜成長過程のリアルタイム観察、またその動的変化、及び従来の ISS での解析は不利といわれていた誘電体表面の構造解析を行い新しい知見を得た。

以下にそれぞれの研究対象に対して得られた結果について総括する。

(1) Si(111) 表面上の Pb 薄膜成長初期過程について

(a)　基板温度室温において、 Pb は最初 2 次元層を形成した後、 3 次元島成長する（ Stranski-Krastanov mode ）。この時の 2 次元層の構造は、 Pb[01$\bar{1}$]//Si[01$\bar{1}$] の方位関係を持った Pb(111) 層であり、その飽和吸着量は約 1ML である。また、2 次元層を形成後は 2 次元層と同じ方位関係を持った Pb(111)island が成長する。ただし、 [112] 方位から見ると、 A-domain （ Pb[11$\bar{2}$]//Si[11$\bar{2}$] ）と B-domain （ Pb[$\bar{1}\bar{1}$2]//Si[11$\bar{2}$]）の二つのドメインが混在した状態で成長する。

(b) 基板温度 250 ℃において、 Pb は 2 次元層を形成した後、吸着と脱離の平衡状態になり、室温成長の場合のような 3 次元島成長は起こらない。また、この時の 2 次元層は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造でその飽和吸着量は約 1ML である。

(c) 以上の結果を得ると共に、 TOF-ICISS の半導体表面上の金属薄膜成長過程のリアルタイム観察に対する有効性を示した。

(2) Si(111)$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb 表面に対する水素吸着効果について

(a) Si(111)$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb 表面に対して水素を吸着させると、 2 次元層を形成していた Pb 原子は水素の攻撃により Si 原子との結合を切られ、表面上を拡散、凝集し微小なエピタキシャルクラスタを形成する。

(b)　水素吸着によって形成されたエピタキシャルクラスタの平均高さはほぼ 4 ～ 5

原子層程度で、基板 Si との方位関係は Pb(111)[01$\bar{1}$]//Si(111)[01$\bar{1}$] である。この構造変化のメカニズムは Si 表面上の Ag 単原子層への水素吸着効果と同様のものであり、表面構造の安定性と深い関連性があると考えられる。

(c) 以上の結果を得ると共に、TOF-ICISS の固体表面上の動的変化のリアルタイム観察に対する有効性を示した。

(3) $SrTiO_3$ (100) 表面の構造解析について

(a) 表面処理を行わない $SrTiO_3$ (100) 表面は、1～2 原子層程度の H、C などの付着物層により覆われているが、それらは 600 ℃程度のアニーリングにより除去できる。

(b) 600 ℃でアニーリング処理を行った $SrTiO_3$ (100) 表面は、表面原子の再構成のない 1 × 1 構造を持っている。ただ、その時の最表面は SrO 終端面と TiO_2 終端面が混在した表面になっており、その混在比率は約 3:7 で TiO_2 終端面が優勢である。

以上のことから、固体表面の構造解析に非常に有効な手段である TOF-ICISS を金属／半導体界面から誘電体表面まで広範囲にわたる研究対象に応用することによって有意義な結果を得ることができたと考える。

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学工学部電子工学科尾浦憲治郎教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成に当たり、懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科浜口智尋教授、吉野勝美教授、西原浩教授に深甚なる感謝の意を表します。

筆者が大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻に在学中、御指導を賜った大阪大学工学部電子工学科裏克己名誉教授（現大阪産業大学教授）、児玉慎三教授（現近畿大学教授）、白川功教授（現情報システム工学科）、寺田浩詔教授（現情報システム工学科）、藤岡弘教授（現情報システム工学科）、溝口理一郎教授（産業科学研究所）に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、懇切丁寧なる御指導を賜った前大阪大学工学部電子工学科生地文也助教授（現九州共立大学工学部電気工学科教授）に心から感謝致します。また、本研究の遂行と本論文の作成にあたり、御指導と御教示を頂いた大阪大学工学部電子工学科片山光浩講師、綿森道夫助手に心から感謝致します。

本研究を進めるにあたり、平成２年度博士後期課程を修了された住友弘二博士（現NTT基礎研究所研究員）には、研究に対する姿勢から研究内容に至るまで御指導、御教示頂きました。ここに、心から感謝の意を表します。また、本研究の実験を遂行するにあたり、実験に関する多くの適切な助言と御指導を頂いた大阪大学工学部電子工学科大倉重治技官、大阪工業大学一般教育科片山逸雄教授、平成５年度博士後期課程を修了された内藤正路博士（現九州工業大学工学部電子工学科助手）、平成６年度博士後期課程を修了された大西秀朗博士（現新技術事業団創造科学技術推進事業高柳粒子表面プロジェクト基礎構造グループ研究員）に心から感謝の意を表します。また、本研究の円滑なる遂行の御手伝いを頂いた前大阪大学工学部電子工学科杉本優子事務補佐員、同学科山本晴美事務補佐員に感謝の意を表します。

最後に、本研究の各過程でご協力頂いた小林忠司氏、木下敏広氏、太田雅彰氏、森下秀樹氏、柳正鐸氏、西村耕一郎氏、羽田陽一氏、他大阪大学工学部電子工学科イオン工学講座の諸兄に感謝致します。

参考文献

1) 小間　篤、八木　克道、塚田　捷、青野　正和編、「表面物性工学ハンドブック」、（丸善株式会社、1987）

2) 日本学術振興会薄膜代131委員会編、「薄膜ハンドブック」、（オーム社、1983）

3)C.J.Davisson and L.H.Germer;"Diffraction of electoron by a crystal of Nickel", Phys.Rev.30(1927)705.

4)G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber and E.Weibel;"Surface studies by scanning tunneling microscope", Phys.Rev.Lett.49(1982)57.

5)S.Watanabe, M.Aono and M.Tsukada;"Theoretical calculations of the scanning-tunneling microscopy images of the Si(111)$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface", Phys.Rev.B44(1991)8330.

6)M.Tsukada, T.Shimizu, S.Watanabe, N.Isshiki and K.Kobayashi;"Theory of scanning tunneling microscopy/spectroscopy for adsorbed surfaces and layer crystal surfaces", Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)1352.

7)S.-I.Park, J.Nogami and C.F.Quate;"Effect of tip morphology on image obtained by scanning tunneling microscopy", Phys.Rev.B36(1987)2863.

8)D.P.Smith;"Scattering of low-energy noble gas ions from metal surfaces", J.Appl.Phys.38(1967)340.

9)M.Aono, C.Oshima, S.Zaima, S.Otani, and Y.Ishizawa;"Quantitative surface atomic geometry and two-dimensional surface electron analysis by a new technique in low-energy ion scattering", Jpn.J.Appl.Phys.20(1981)L829.

10)M.Aono;"Quantitative surface structure analysis by low-energy ion scattering", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B2(1984)374.

11)M.Aono, Y.Hou, C.Oshima and Y.Ishizawa;"Low-energy ion scattering from the Si(001) surface", Phys.Rev.Lett.49(1982)567.

12)D.J.Godfrey and D.P.Woodruff;"Low energy ion scattering study of oxygen adsorption on Ni(100)", Surf.Sci.89(1979)76.

13)H.-W.Lee and T.F.George;"Neutralization and excitation in low-energy ion-surface collisions", Surf.Sci.159(1985)214.

14)G.Engelmann, W.Englert, S.Kato, E.Taglauer and D.P.Jackson;"Neutralization effect for Ne^{+} scattering from a Cu(110) surface", Ncul.Instrum. and Meth.Phys.Res.B26(1987)522.

15)M.Aono and R.Souda;"Inelastic processes in ion scattering spectroscopy of solid surfaces", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B27(1987)55.

16)R.Souda and M.Aono;"Interactions of low-energy He^{+},He^{0}, and He^{*} with solid surfaces", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B15(1986)114.

17)H.Niehus;"Low energy ion scattering for the determination of the locations of surface atomos", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.218(1983)230.

18)H.Niehus and G.Comsa;"Determination of surface reconstruction with impact-collision alkali ion scattering", Surf.Sci.140(1984)18.

19)H.Niehus and G.Comsa;"Ion scattering spectroscopy in the impact collision mode (ICISS) : Surface structure information from noble gas and alkali-ion scattering", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B15(1986)122.

20)H.Niehus;"Enhancement of the ICISS method by simulataneous detection of ions and neutrals", Surf.Sci.166(1986)L107.

21)K.Sumitomo, K.Oura, I.Katayama, F.Shoji and T.Hanawa;"A TOF-ICISS/ERDA apparatus for solid surface analysis", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B33(1988)871.

22)K.Sumitomo, K.Tanaka, Y.Izawa, I.Katayama, F.Shoji, K.Oura and T.Hanawa;"Structural study of Ag overlayers deposited on a Si(111) substrate by impact-collision ion-scattering-spectroscopy with time-of-flight detection", Appl.Surf.Sci.41/42(1989)112.

23)K.Sumitomo, K.Tanaka, I.Katayama, F.Shoji and K.Oura;"TOF-ICISS study of surface damage formed by Ar ion bombardment on Si(100)", Surf.Sci.52(1975)615.

24)住友弘二、「飛行時間型低速イオン散乱法による表面構造解析に関する研究」（大阪大学工学博士論文、1991年）

25)M.Katayama, E.Nomura, N.Kanekama, H.Soejima and M.Aono;"Coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy(CAICISS) : A novel method for surface sturucture analysis", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B33(1988)857.

26)M.Kato, M.Katayama. T.Chasse and M.Aono;"Channeling and backscattering of low energy ions", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B39(1989)30.

27)M.Katayama, E.Nomura, H.Soejima, S.Hayashi and M.Aono;"Real-time monitoring of molecular-beam epitaxy processes with coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy(CAICISS)", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B45(1990)408.

28)I.Kamiya, M.Katayama, E.Nomura and M.Aono;"Separation of scattered ions and neutrals in CAICISS with an accelaration tube", Surf.Sci.242(1991)404.

29)M.Aono, M.Katayama and E.Nomura;"Exploring surface structures by coaxial impact collision ion scattering spectroscopy(CAICISS)", Nucl.Instrum and Meth.Phys.Res.B64(1992)29.

30)S.Chaudhury, R.S.Williams, M.Katayama and M.Aono;"Quantitative analysis of the azimuthal dependence of ion scattering from Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -Ag", Surf.Sci.294(1993)93.

31)Y.Kadowaki, K.Aika, H.Kondoh and H.Nozoye;"Surface structure of MoS_2 (001) determinated by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy(CAICISS)", Surf.Sci.287/288(1993)396.

32)M.Tamura, T.Saitoh, N.Sugiyama, A.Hashimoto, S.Ohkouchi, N.Ikoma and Y.Morishita;"Application of real-time low-energy ion scattering spectroscopy to heterointerface formation processes of molecular beam epitaxially grown Ⅲ - Ⅴ compound semiconductors", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B85(1994)404.

33)T.Hashizume, M.Katayama, D.R.Jeon, M.Aono and T.Sakurai;"The absolute coverage of K on the Si(111)-3 × 1-K surface", Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)L1263.

34)P.J.Estrup and J.Morrison;"Studies of monolayers of lead and tin on Si(111) surfaces", Surf.Sci.2(1964)465.

35)M.Saitoh, K.Oura, K.Asano, F.Shoji and T.Hanawa;"Low energy ion scattering study of adsorption and desorption processes of Pb on Si(111) surfaces", Surf.Sci.154(1985)394.

36)G.LeLay, J.Peretti, M.Hanbucken and W.S.Yang;"Surface spectroscopy studies of Pb monolayers on Si(111)", Surf.Sci.204(1988)57.

37)G.LeLay, K.Hricovini and J.E.Bonnet;"Synchrotron radiation investigation and surface spectroscopy studies of prototypical systems : lead-semiconductor interfaces", Appl.Surf.Sci.41/42(1989)25.

38)G.Quentel, M.Gauch and A.Degiovanni;"In situ ellipsometry studies of the growth of Pb on Si(111) surfaces", Surf.Sci.193(1988)212.

39) 斉藤光親、「低速イオン散乱分光法による Si(111) 表面上の金属薄膜成長初期過程に関する研究」、（大阪大学工学博士論文、 1982 年）

40)Y.Tanishiro, M.Fukuyama and K.Yagi;"REM and RHEED studies of Pb adsorption on Si(111)", Proceedings of Materials Research Society Symposium 280(1993)109.

41)Y.Tanishiro, M.Fukuyama and K.Yagi;"REM and RHEED studies of lead adsorption on silicon(111) surfaces", Springer Series in Surface Science, Vol.24 The Structure of Surfaces III, Editors: S.Y.Tong, M.A.Van Hove, K.Takayanagi, X.D.Xie Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1991.

42)L.Seehofer, D.Daboul, G.Falkenberg, R.L.Johnson;"STM study of the incommensurate structures of Pb on Ge(111) and Si(111) surfaces", Surf.Sci.307-309(1994)698.

43)K.Rao, R.E.Martinez and J.A.Golovchenko;"Surface stresses in atomic reconstruction of lead on silicon(111)", Surf.Sci.277(1992)323.

44)E.Ganz, F.Xiong, I.-S.Hwang and J.Golovchenko;"Submonolayer phases of Pb on Si(111)", Phys.Rev.B43(1991)7316.

45)T.N.Doust and S.P.Tear;"LEED investigation and analysis of Pb/Si(111)", Surf.Sci.251/252(1991)568.

46)M.J.Hadley, S.P.Tear and T.N.Doust;"Scanning tunnelling microscopy and sepctroscopy of RT Pb/Si(111)-7 × 7", Appl.Surf.Sci.56-58(1992)137.

47)H.H.Weitering, D.R.Heslinga and T.Hibma;"Structure and growth of epitaxial Pb on Si(111)", Phys.Rev.B45(1992)5991.

48)F.Grey, R.Feidenhans'l M.Nielsen and R.L.Johnson;"The relationship between the metastable and stable phases of Pb/Si(111)", Colloque de Physique C7(1989)181.

49)H.Yaguchi, S.Baba and A.Kinbara;"RHEED study of superstructures of submonolayer lead films on silicon(111) surfaces", Appl.Surf.Sci.33/34(1988)75.

50)E.Ganz, I.-S.Hwang, F.Xiong, S.K.Theiss and J.Golovchenko;"Growth and morphology of Pb on Si(111)", Surf.Sci.257(1991)259.

51)M.Wemmenhove and T.Hibma;"Structure and coverage of epitaxial Pb-layers on Si(111) (7 × 7)", Surf.Sci.287/288(1993)925.

52)I.-S.Hwang, R.E.Martinez, C.Liu and J.A.Golovchenko;"High coverage phases of Pb on the Si(111) surface : structure and phase transitions", Surf.Sci.323(1995)241.

53)J.M.Roesler, M.T.Sieger, T.Miller and T.-C.Chiang;"Photoelectron holography of Pb/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° - β ", Surf.Sci.329(1995)L588.

54)J.A.Carlisle, T.Miller and T.-C.Chiang;"Photoemission study of the growth, desorption, Schottky-barrier formation, and atomic structure of Pb on Si(111)", Phys.Rev.B45(1992)3400.

55)D.R.Heslinga, H.H.Weitering, D.P.van der Werf, T.M.Klapwijk and T.Hibma;"Atomic-Structure-Dependent Schottky barrier at epitaxial Pb/Si(111) interfaces", Phys.Rev.Lett.64(1990)1589.

56)T.Hibma, H.H.Weitering, D.R.Heslinga and T.M.Klapwijk;"Interface structure and Schottky barriers of epitaxial Pb on Si(111)", Appl.Surf.Sci.48/49(1991)209.

57)H.H.Weitering, T.Hibma, D.R.Heslinga and T.M.Klapwijk;"Interface structure and Schottky barriers at epitaxial Si(111)/Pb interfaces", Surf.Sci.251/252(1991)616.

58)K.Hricovini, G.LeLay, A.Kahn, A.Taleb-Ibrahimi, J.E.Bonnet, L.Lassabatere and M.Dumas;"Structure effects on Schottky barrier heights of Pb/Si and Bi/Si interfaces", Surf.Sci.251/252(1991)424.

59)M.J.Hadley, S.P.Tear and T.N.Doust;"STM studies of the RT Pb-Si(111) interface structure", J.Phys.Condens.Matter.3(1991)S277.

60)S.Ossicini and F.Bernardini;"Fermi-level pinning and interface states at Pb-Si(111) interface", Solid State Comm.82(1992)863.

61)T.Takahagi, I.Nagai, A.Ishitani and H.Kuroda;"The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching", J.Appl.Phys.64(1988)3516.

62) 高萩隆行、「Si表面の不活性化」、応用物理学会誌、59(1990)1441.

63)M.Niwano, J.Kageyama, K.Kurita, K.Kinashi, I.Takahashi and N.Miyamoto;"Infrared spectroscopy study of initial stages of oxidation of hydrogen-terminated Si surfaces stored in air", J.Appl.Phys.76(1994)2157.

64)K.Sumitomo, T.Kobayashi, I.Katayama, F.Shoji and K.Oura;"Hydrogen-mediated epitaxy of Ag on Si(111) as studied by low energy ion scattering", Phys.Rev.Lett.66(1991)1193.

65)Y.Tanaka, T.Kinoshita, K.Sumitomo, F.Shoji, K.Oura and I.Katayama;"Ag thin film growth on hydrogen-terminated Si(100) surface studied by TOF-ICISS", Appl.Surf.Sci.60/61(1992)195.

66) 内藤正路、「Si 表面水素のイオンビーム定量ならびに薄膜形成に及ぼす影響に関する研究」、（大阪大学工学博士論文、1994 年）

67)M.Naitoh, F.Shoji and K.Oura;"Hydrogen-termination effects on the growth of Ag thin films on Si(111) surface", Surf.Sci.242(1991)151.

68)M.Naitoh, F.Shoji and K.Oura ; "Direct observation of the growth process of Ag thin film on a hydrogen-terminated Si(111) surface", Jpn.J.Appl.Phys.31(1992)4018.

69) 尾浦憲治郎、住友弘二、内藤正路、「シリコン表面の水素変性と薄膜形成初期過程」、固体物理、28(1993)943.

70) 内藤正路、生地文也、尾浦憲治郎、「高エネルギーイオン ERDA と LEED による水素終端 Si(111) 面上の銀膜成長過程の観察」、真空、34(1991)140.

71)K.Oura, K.Sumitomo, T.Kobayashi, T.Kinoshita, Y.Tanaka, F.Shoji and I.Katayama;"Adsorption of H on Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag : evidence for Ag(111) agglomerates formation", Surf.Sci.254(1991)L460.

72)T.Kinoshita, Y.Tanaka, K.Sumitomo, F.Shoji, K.Oura and I.Katayama;"Hydrogen-induced reconstruction of Si(111)-$\sqrt{3}$ -Ag surface studied by TOF-ICISS", Appl.Surf.Sci.60/61(1992)183.

73)K.Oura, M.Naitoh, J.Yamane and F.Shoji;"Hydrogen-induced reordering of the Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface", Surf.Sci.230(1990)L151.

74)M.Naitoh, H.Ohnishi, Y.Ozaki, F.Shoji and K.Oura;"Hydrogen-induced reordering of the Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Al surface studied by ERDA/LEED", Appl.Surf.Sci.60/61(1992)190.

75)H.Ohnishi, Y.Yamamoto, I.Katayama, Y.Ohba and K.Oura ; "Hydrogen-induced Ag cluster formation on the Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (R30°)-Ag surface observed by scanning tunneling microscopy", Jpn.J.Appl.Phys.33(1994)L1106.

76) 大西秀朗、「走査トンネル顕微鏡によるシリコン表面上の金属極薄膜の構造に関する研究」、（大阪大学工学博士論文、1995 年）

77) 片山光浩、「直衝突イオン散乱分光による半導体表面構造とその動的変化の解析」、（大阪大学工学博士論文、1994 年）

78)T.Matsumoto, H.Tanaka, T.Kawai and S.Kawai;"STM-imaging of a $SrTiO_3$ (100) surface with atomic-scale resolution", Surf.Sci.278(1992)L153.

79)H.Tanaka, T.Matsumoto, T.Kawai and S.Kawai;"Surface structure and electronic property of reduced $SrTiO_3$ (100) surface observed by scanning tunneling microscopy/spectroscopy", Jpn.J.Appl.Phys.32(1993)1405.

80)H.Tanaka, T.Matsumoto, T.Kawai and S.Kawai;"Interaction of oxygen vacancies with O_2 on a reduced $SrTiO_3$ (100)$\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ -R26.6° surface observed by STM", Surf.Sci.318(1994)29.

81)T.Matsumoto, H.Tanaka, K.Kouguchi, T.Kawai and S.Kawai;"A scanning tunneling microscopy study of laser molecular beam epitaxy on $SrTiO_3$ (100) surface", Surf.Sci.312(1994)21.

82)J.E.T.Andersen and P.J.Moller;"Impurity-induced 900 ℃ (2 × 2) surface reconstruction of $SrTiO_3$ (100)", Appl.Phys.Lett.56(1990)1847.

83)Y.Liang and D.A.Bonnell;"Atomic structures of reduced $SrTiO_3$ (001) surfaces", Surf.Sci.285(1993)L510.

84)Y.Liang and D.A.Bonnell;"Structures and chemistry of the annealed $SrTiO_3$ (001) surface", Surf.Sci.310(1994)128.

85)T.Hikita, T.Hanada, M.Kudo and M.Kawai;"Structure and electronic state of the TiO_2 and SrO terminated $SrTiO_3$ (100) surfaces", Surf.Sci.287/288(1993)377.

86)T.Hikita, T.Hanada, M.Kudo and M.Kawai;"Surface structure of $SrTiO_3$ (001) with various surface treatments", J.Vac.Sci.Technol.A11(1993)2649.

87)S.Watanabe, T.Hikita and M.Kawai;"Cleaning the surface of $SrTiO_3$ (100) and $LaAlO_3$ (100) under moderate temperature condition by Bi adsorption/desorption treatment", J.Vac.Sci.Technol.A9(1991)2394.

88)A.Hirata, K.Saiki, A.Koma and A.Ando;"Electronic structure of a SrO-terminated $SrTiO_3$ (100) surface", Surf.Sci.319(1994)267.

89)N.Bickel, G.Schmidt, K.Heinz and K.Muller;"Ferroelectric relaxation of the $SrTiO_3$ (100) surface", Phys.Rev.Lett.62(1989)2009.

90)T.Fuse and Y.Kido;"Monte Carlo simulation of time-of-flight spectra of coaxial impact collision ion scattering spectroscopy applied to MoS_2 (0001) and $SrTiO_3$ (001)", Proceedings of the 9th International Conference of Solid Surfaces(1995).

91)M.Yoshimoto, T.Maeda, S.Gonda, K.Shimozono, H.Koinuma, O.Ishiyama and M.Shinohara;"Molecular layer epitaxy of perovskite-based oxides by laser MBE", Proceedings of MRS Spring Meeting(1994).

92) 川崎雅司、高橋和浩、鯉沼秀臣、「 $SrTiO_3$の表面処理とエピタキシー」、固体物理 30(1995)884.

93) 川崎雅司、高橋和浩、鯉沼秀臣、「レーザー分子線エピタキシー法による酸化物薄膜の分子層制御」、応用物理 64(1995)1124.

94) 寺田教男、山本智志、城昌利、石橋章司、平林正之、伊原英雄、「角度分解 X 線光電子分光による酸化物超伝導薄膜・基板の評価」、電子技術総合研究所彙報 56(1992)61.

95)T.Terashima, Y.Bando, K.Iijima, K.Yamamoto, K.Hirata, K.Hayashi, K.Kamigaki and H.Terauchi;"Reflection high-energy electron diffraction oscillations during epitaxial growth of high-temperature superconducting oxides", Phys.Rev.Lett.65(1990)2684.

96)P.Chaudhari, R.H.Koch, R.B.Laibowitz, T.R.McGuire and R.J.Gambino;"Critical-current measurement in expitaxial films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compoud", Phys.Rev.Lett.58(1987)2684.

97)C.Webb, S.-L.Weng, J.N.Eckstein, N.Missert, K.Char, D.G.Schlom. E.S.Hellman, M.R.Beasley, A.Kapitulnik and J.S.Harris,Jr.;"Growth of high T_c superconducting thin films using molecular beam epitaxy techniques", Appl.Phys.Lett.51(1987)1191.

98)E.Hulpke;"Scattering of Li^+ from LEED characterized W(110) and Si(111) surfaces at energies between 2 and 20eV", Surf.Sci.52(1975)615.

99)J.F.Ziegler, J.P.Biersack and U.Littmark;"The stopping power and range of ions in solid 1", Vol.1 (Pergamon Press, New York, 1985)

100)T.E.Seidel, R.L.Meek and A.G.Cullis;"Direct comparison of ion-damage gettering and phosphorus-diffusion gettering of Au in Si", J.Appl.Phys.46(1975)600.

101)M.T.Robinson and I.T.Torrens;"Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation", Phys.Rev.B9(1974)5008.

102)M.T.Robinson;"Computer simulation of collision cascades in monazite", Phys.Rev.B27(1983)5347.

103)R.S.Williams, M.Kato, R.S.Daley and M.Aono;"Scattering cross sections for ions colliding sequentially with two target atoms", Surf.Sci.225(1990)355.

104) 吉信　淳、野村英一、青野正和、「Si(111)表面おける金属クラスターの形成と再配列過程：STMによる観察」、日本物理学会1992年秋の分科会講演予稿集、25a-Y-12.

105) 李　相吉、長谷川修司、井野正三、「RHEEDによるAg,In,Pb/Si(111)構造上のHの吸着の研究」、日本物理学会第47回年会講演予稿集、27p-ZF-12.

関連発表論文

（Ⅰ）関連発表論文

(1) K.Oura, K.Sumitomo, T.Kobayashi, T.Kinoshita, Y.Tanaka, F.Shoji and I.Katayama; "Adsorption of H on Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag : evidence for Ag(111) agglomerates formation", Surf.Sci.254(1991)L460.

(2) T.Kinoshita, Y.Tanaka, K.Sumitomo, F.Shoji, K.Oura and I.Katayama; "Hydrogen-induced reconstruction of Si(111)-$\sqrt{3}$ -Ag surface studied by TOF-ICISS", Appl.Surf.Sci.60/61(1992)183.

(3) Y.Tanaka, T.Kinoshita, K.Sumitomo, F.Shoji, K.Oura and I.Katayama; "Ag thin film growth on hydrogen-terminated Si(100) surface studied by TOF-ICISS", Appl.Surf.Sci.60/61(1992)195.

(4) K.Oura, Y.Tanaka, H.Morishita and F.Shoji; "Low energy ion scattering study of hydrogen-induced reordering of Pb monolayer films on Si(111) surfaces", Nucl.Instrum. and Meth.Phys.Res.B85(1994)439.

(5) Y.Tanaka, H.Morishita, M.Watamori, K.Oura and I.Katayama; "Structural study of $SrTiO_3$ (100) surfaces by low energy ion scattering", Appl.Surf.Sci.82/83(1994)528.

(6) Y.Tanaka, H.Morishita, J.T.Ryu, I.Katayama and K.Oura; "The initial stage of Pb thin film growth on Si(111) surface studied by TOF-ICISS", Nucl.Instrm. and Meth.Phys.Res., (in press)

(7) Y.Tanaka, H.Morishita, J.T.Ryu, I.Katayama and K.Oura; "Thin-film Growth-Mode Analysis by Low Energy Ion Scattering", Surf.Sci., (in press)

(8) K.Sumitomo, Y.Tanaka, T.Kinoshita, F.Shoji and K.Oura; "Monte Calro Simulation of Low Energy Ions Scattered from Ag(111) Surfaces", Technology Reports of the Osaka Univ., 42(1992)173.

（Ⅱ）国際学会発表

(1) Y.Tanaka, H.Morishita, F.Shoji, K.Oura and I.Katayama; "Hydrogen-Induced Pb Cluster Formation on Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Pb Surface Studied by TOF-ICISS", First International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Nagano, Japan, November 9,1993.

(2) Y.Tanaka, H.Morishita, J.T.Ryu, K.Oura and I.Katayama; "Impact Collision Ion Scattering Study of $SrTiO_3$ (100) Surfaces", Eighth International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Senri, Osaka, Japan, August 31, 1994.

(3) Y.Tanaka, H.Morishita, J.T.Ryu, Y.Hada, I.Katayama and K.Oura; "The initial stage of Pb thin film growth on Si(111) surface studied by TOF-ICISS", Twelfth International Conference on Ion Beam Analysis, Arizona State University, Tempe, Arizona, USA, May 24, 1995.

（Ⅲ）学会一般講演

(1) 住友弘二、田中保宣、小林忠司、木下敏広、片山逸雄、生地文也、尾浦憲治郎
「Si 基板上の Ag 薄膜の水素誘起クラスタリングの TOF-ICISS 観察」
応用物理学会、東海大学、 1991 年 3 月 28 日

(2) 田中保宣、木下敏広、住友弘二、生地文也、尾浦憲治郎、片山逸雄、
「水素終端 Si(100) 基板上の Ag 薄膜成長の TOF-ICISS 観察」
日本物理学会、北海道大学、 1991 年 9 月 29 日

(3) 田中保宣、木下敏広、住友弘二、生地文也、尾浦憲治郎、片山逸雄、
「水素終端 Si(100) 基板上の Ag 薄膜成長の TOF-ICISS 観察」
応用物理学会、岡山大学、 1991 年 10 月 9 日

(4) 木下敏広、田中保宣、住友弘二、生地文也、尾浦憲治郎、片山逸雄、
「Si(111) 基板上の Ag 薄膜の水素誘起クラスタリングの TOF-ICISS 観察」
日本物理学会、北海道大学、 1991 年 9 月 30 日

(5) 木下敏広、田中保宣、住友弘二、生地文也、尾浦憲治郎、片山逸雄、
「Si(111)-$\sqrt{3}$ Ag 表面の水素誘起構造変化の TOF-ICISS 観察」
応用物理学会、岡山大学、 1991 年 10 月 10 日

(6) 田中保宣、尾浦憲治郎、大田雅彰、木下敏広、片山逸雄、生地文也
「Si 基板上金属単原子層の水素誘起クラスタ形成の TOF-ICISS 観察」
応用物理学会、日本大学、 1992 年 3 月 31 日

(7) 田中保宣、森下秀樹、片山逸雄、生地文也、尾浦憲治郎
「TOF-ICISS による Pb/Si(111) 表面の水素誘起エピタキシャルクラスタリングの研究」
日本物理学会、東北大学、 1993 年 3 月 29 日

(8) 田中保宣、森下秀樹、綿森道夫、片山逸雄、尾浦憲治郎

「Pb/Si 系における水素媒介エピタキシーに関する研究」

応用物理学会、北海道大学、1993 年 9 月 27 日

(9) 田中保宣、森下秀樹、綿森道夫、片山逸雄、尾浦憲治郎

「Pb/Si(111) 成長初期過程の TOF-ICISS 観察」

日本物理学会、福岡工業大学、1994 年 3 月 28 日

(10) 田中保宣、森下秀樹、柳正鐸、尾浦憲治郎

「TOF-ICISS による $SrTiO_3$ (001) 表面の構造解析」

応用物理学会、名城大学、1994 年 9 月 21 日

(11) 田中保宣、森下秀樹、柳正鐸、羽田陽一、綿森道夫、片山逸雄、尾浦憲治郎

「TOF-ICISS による Pb/Si(111) 成長初期過程に関する研究」

応用物理学会、東海大学湘南校舎、1995 年 3 月 28 日

(12) 柳正鐸、田中保宣、片山逸雄、尾浦憲治郎

「Si(111) 表面上 Ag,Pb 共吸着系の TOF-ICISS 観察」

応用物理学会、金沢工業大学、1995 年 8 月 27 日