

Xe 多価イオンによる H 終端 Si 表面と
H₂O 吸着 Si 表面の H⁺ スパッタリング

電気通信大学大学院 情報理工学研究科
博士（理学）の学位申請論文

高橋学士

2021 年 6 月

Xe多価イオンによるH終端Si表面と
H₂O吸着Si表面のH⁺スパッタリング

博士論文審査委員会

主査 中村信行 教授
委員 小林義男 教授
委員 山北佳宏 准教授
委員 田沼肇 教授
委員 平山孝人 教授

著作権所有者

高橋学士

2021

H⁺ sputtering from H-terminated and H₂O adsorbed Si surfaces irradiated with highly charged Xe ions

Satoshi Takahashi

Abstract

The proton and Si⁺ yields from a hydrogen-terminated Si(111)1×1 surface irradiated with highly charged Xe ions have been obtained. In charge states from 14 to 50, the proton yields exponentially increase with $q^{3.6}$, to which is applied by pair-wise potential sputtering model predicted in the lower charge states ($q \leq 10$). The Si⁺ yields indicate constant value in lower charge states from 14 to 29, and increase with $q^{1.6}$ in higher charge states from 29 to 50. In higher q ($q \geq 29$), Si⁺ ions are emitted by Coulomb explosion-like potential sputtering since the kinetic energy of incident highly charged Xe ions is fixed at 175 keV. The threshold of potential sputtering exists at the charge state of 29.

The proton yields from H₂O adsorbed Si(111)7×7 and Si(100)2×1 surfaces irradiated with highly charged Xe ions have been obtained. H₂O adsorbed on the surfaces over time is confirmed as an increase in proton yield by means of highly charged Xe ions irradiation. The proton desorption efficiency is defined for H₂O adsorbed Si(100)2×1 surface as the ratio of an increase per min of the proton yield to the H₂O adsorption rate. The proton yields vary depending on the adsorbed H₂O coverage keeping the power law q^r ($4 \leq r \leq 6$). This indicates that the proton desorption efficiency increases with the charge state q . The power law depends on not time but the charge state q . The proton desorption efficiency with Xe⁵⁰⁺ is more than about ten times and twice as compared with Xe²⁹⁺ and Xe⁴⁴⁺, respectively. The pair-wise potential sputtering model predicted for lower charge state ($q \leq 10$) applies to higher charge state up to 50.

概要

Xe 多価イオンを水素終端 Si 表面と Si 表面にそれぞれ照射し、放出される 2 次イオンについて研究を行った。水素終端 Si 表面では、 H^+ 収率は $q^{3.6}$ で増加していた。また、 Si^+ 収率は低価数でほぼ一定値であったが、高価数 ($q \geq 29$) では $q^{1.6}$ で増加していた。多価イオンの運動エネルギーは 175 keV に揃えて照射したため、 H^+ 収率と Si^+ 収率の増加はポテンシャルスパッタリングによるものであることを明らかにした。Si 表面では、時間経過とともに吸着していく H_2O は、多価イオンを用いて H^+ 収率の増加として確認した。 H_2O が吸着した Si(100)2×1 表面において、多価イオンの価数 q における H^+ 脱離効率を定義した。 H^+ 収率は吸着した H_2O 被覆率により変化するが、価数 q のべき乗則は保持されていた。これは、多価イオンの価数とともに H^+ 脱離効率が高くなることを示しており、10 価までの低価数で予言されていた pair-wise ポテンシャルスパッタリングモデルが 50 価までの高価数まで適用されることを本研究で明らかにした。

目次

第 1 章	序論	10
1.1	研究の背景と目的	10
第 2 章	多価イオンと固体表面の相互作用	15
2.1	多価イオンと固体表面の衝突過程	15
2.1.1	電荷移行	15
2.1.2	古典的障壁乗越え (COB) モデル	18
2.1.3	X 線放出	21
2.1.4	2 次電子放出	22
2.1.5	鏡像電荷による加速	23
2.1.6	薄膜通過によるポテンシャルエネルギー付与	23
2.2	多価イオンによる脱離	25
2.2.1	Coulomb Explosion (CE)	26
2.2.2	Defect Mediated (DM)	27
2.2.3	Kinetically Assisted (KA)	27
2.2.4	Pair-wised (PW)	28
2.3	イオン、電子による脱離	30
2.3.1	イオン照射による脱離	31
2.3.2	電子励起脱離 (ESD)	32
第 3 章	実験装置	34

3.1	多価イオン源 (Tokyo-EBIT/S)	34
3.2	ビームライン	36
3.3	飛行時間型質量分析器 (TOF-SIMS)	42
3.3.1	TOF-SIMS 装置	42
3.3.2	2 次イオン収集と検出効率	45
3.3.3	2 次イオンの位置検出	46
3.3.4	ディレイ用ケーブル	46
3.4	試料作成	49
3.4.1	第 2 照射室 兼 試料作成室	49
3.4.2	真空排気装置	51
3.4.3	試料ホルダー	51
3.4.4	Si 清浄表面と H 終端 Si 表面	53
3.4.5	Si 清浄表面の作成	56
3.4.6	Si 清浄表面の LEED 像とオージェ電子分光分析	57
3.4.7	H 終端 Si 表面の作成	60
3.4.8	H 終端 Si 表面の LEED 像	62
第 4 章	実験結果	64
4.1	H 終端 Si 表面	64
4.1.1	TOF スペクトル	64
4.1.2	質量分布	64
4.1.3	2 次イオン収率	67
4.1.4	運動エネルギー依存	69
4.1.5	入射角度依存	69
4.2	Si 表面	71
4.2.1	TOF スペクトル	71
4.2.2	マススペクトル	71

4.2.3	2次イオン収率	74
4.2.4	経過時間とプロトン収率	74
第5章	考察	76
5.1	マルチプロトン放出	76
5.2	H 終端 Si 表面からの H ⁺ 収率	78
5.3	Si(100)2×1 からの H ⁺ 収率	79
第6章	結論	83
	謝辞	84
	参考文献	86
付録 A	Xe 多価イオンの同位体同定	98
付録 B	TOF 管の作成	102

第 1 章

序論

1.1 研究の背景と目的

多価イオンとは、2 価以上の正または負に帯電したイオンのことである。本研究では、重元素が高度に電離した多価イオンを使用した。多価イオンは、膨大なポテンシャルエネルギーを保有しており、そのエネルギーは、イオン化エネルギーの総和から求められる（図 1.1） [1]。Xe 原子から電子を全て剥ぎ取った Xe^{54+} のポテンシャルエネルギーは約 200 keV にも及ぶ。

多価イオンの速度をボーア速度よりも低速 ($< v_{\text{Bohr}} = 2.19 \text{ nm/fs}$) とすると、固体表面に衝突する速度より、表面電子が多価イオンへ移行する速度の方が速くなる。電子は多価イオンの主量子数の高い準位に捕獲され、下方遷移により X 線やオージェ電子などに変換されて真空中に放出される。電子捕獲は多価イオンが表面上に近づいてから、固体中で原子と衝突して中性化されるまで起こる。多価イオンの持つ膨大なポテンシャルエネルギーが、固体表面上に原子サイズ ($\sim 10^{-10} \text{ m}$) で数十フェムト秒という短時間 ($\sim 10^{-14} \text{ s}$) で付与され、その電流密度は約 10^{12} A/cm^2 に達すると見積もられている。一方、電子を引き抜かれた固体表面では、固体原子が正に帯電した状態となり、隣接原子の正電荷によるクーロン反発などにより、2 次粒子として真空中へ放出される。この多価イオンによる特徴的な現象はポテンシャルスパッタリングと呼ばれている [2, 3, 4, 5, 6]。

スパッタリングとは、イオンを固体表面に衝突させた時に固体原子が放出される現象である。プラズマ中のイオンが電極や壁面と衝突した際に発生する。当初は、電極や壁面が破壊されないかどうかを確認するために様々な物質でその収率（入射イオンあたりの放出粒子

数) が測定されていたが、得られた知見はイオンビーム照射による表面加工、元素分析やスパッターされた粒子を成膜する技術に応用され、微細化が進む電子デバイスの製作において必要不可欠なものとなっている [7]。

多価イオンの特徴的な現象を利用した表面加工への応用として下記に示すような方法が提案され、実際に実験において確認されているものもある。

i) マイクロキャピラリーを用いた多価イオンビーム径の微細化

テーパ状の細管 (入口約 ϕ 0.8 mm、出口約 ϕ 0.1 μ m) に多価イオンを入射すると、絶縁体の壁面が正電荷にチャージアップされる。更に入射した多価イオンは壁面とのクーロン反発によりビーム径が細管の出口径まで絞られた状態で出射する。約数 μ m まで絞られたのイオンビームを利用して生体細胞への照射が試みられている [8, 9]。

ii) 単一イオン入射 (SII ; Single Ion Implantation)

多価イオンを表面に照射すると多数の 2 次電子を放出する。高価数になる程、2 次電子数が増え、2 次電子を検出することで 1 個の多価イオン入射イベントを確実に検知できるようになる。入射イベント検知後に試料をピエゾステージで移動させ、1 個のイオンをナノスケールで位置決めした場所に打ち込む方法が提案されている [10]。多価イオンではないが、集束イオンビーム (FIB ; Focused Ion Beam) で不純物 P を Si に規則的な位置に打ち込み、半導体の性能向上が確認されている [11]。多価イオンでは多数の 2 次電子が発生する現象を利用して、単一イオン入射を検知できるという特徴があり、多価イオンを表面加工へ応用することが期待されている。

iii) 表面ナノ構造の作成

絶縁体や半導体表面に多価イオン照射すると、ナノ構造が形成される。その閾値は約 30 価付近であると見込まれている [12]。H 終端 Si 表面では表面が H でマスクされており、酸素雰囲気中で多価イオンを照射すると H が脱離されて、剥き出しになった Si 原子に O が吸着することが確認されている [13]。このような方法で多価イオンを用いて、表面加工へ応用することが期待されている。

本研究では、H 終端 Si 表面に多価イオンを照射して、 H^+ 収率を求めることを主な目的と

している。Kuroki らによって 12 価までの Xe 多価イオンを H 終端 Si 表面に照射して、得られた H^+ 収率は q^5 に比例して増加し、12 価の Xe で約 10^{-3} /ion 程度であった [14]。より高価数の多価イオンを用いた場合、 H^+ 収率は増加し続けて 1 /ion を超えると予想される。ただし、 H^+ 収率の増加は高価数で飽和すると予想されており [15]、実験でも確認されている [5]。そのため、H 終端 Si 表面に高価数の多価イオン照射して、得られる H^+ 収率を実験で確認する必要がある。 H^+ 収率が 1 /ion を超えると、1 個の多価イオンで H が剥がされたダングリングボンドが現れる。 O_2 雰囲気中で多価イオン照射することで、H が剥がされた部分に O_2 を吸着させてナノ構造を形成させることができ [13]、1 個の多価イオンで 1 つのナノ構造が形成できることを確認することは、表面加工における基礎データの取得となる。

Si 表面は、基板を加熱した直後から H_2O が吸着していくことが知られている [16]。微量の H_2O が吸着した Si 表面に多価イオン照射をして、どのくらいの感度で H^+ 収率が得られるか調べることをもう一つの目的としている。

また、下記の目的から多価イオンと Si 表面、H 終端 Si 表面のポテンシャルスパッタリングについて脱離機構の解明を進める。

- 低価数 ($q \leq 9$) では Si からのポテンシャルスパッタリングが確認されていない [17]。
- H 終端 Si 表面への多価イオン照射は 12 価までであり、高価数では実施されていない [14]。
- ポテンシャルスパッタリングの物理現象を解明することで、多価イオンを利用した表面加工、元素分析などへの応用につながることを期待される。
- Si の地殻中存在度は約 27 % と資源に豊富で、半導体材料として今後も広く利用されることが見込まれる。

本論文は下記の構成で展開する。

- i) 第 2 章では、多価イオンが固体表面に衝突する過程、多価イオンの特徴的な 2 次電子放出やポテンシャルスパッタリングなどの現象を説明する。

- ii) 第 3 章では、多価イオン源 (EBIS)、飛行時間型質量分析器 (TOF-SIMS)、標的試料 (H 終端 Si、Si 表面) 作成装置について説明する。
- iii) 第 4 章では、H 終端 Si 表面と Si 清浄表面にそれぞれ多価イオン照射して得られた実験結果を示す。
- iv) 第 5 章では、第 4 章の実験結果から考察を行う。
- v) 第 6 章は、本研究の結論である。

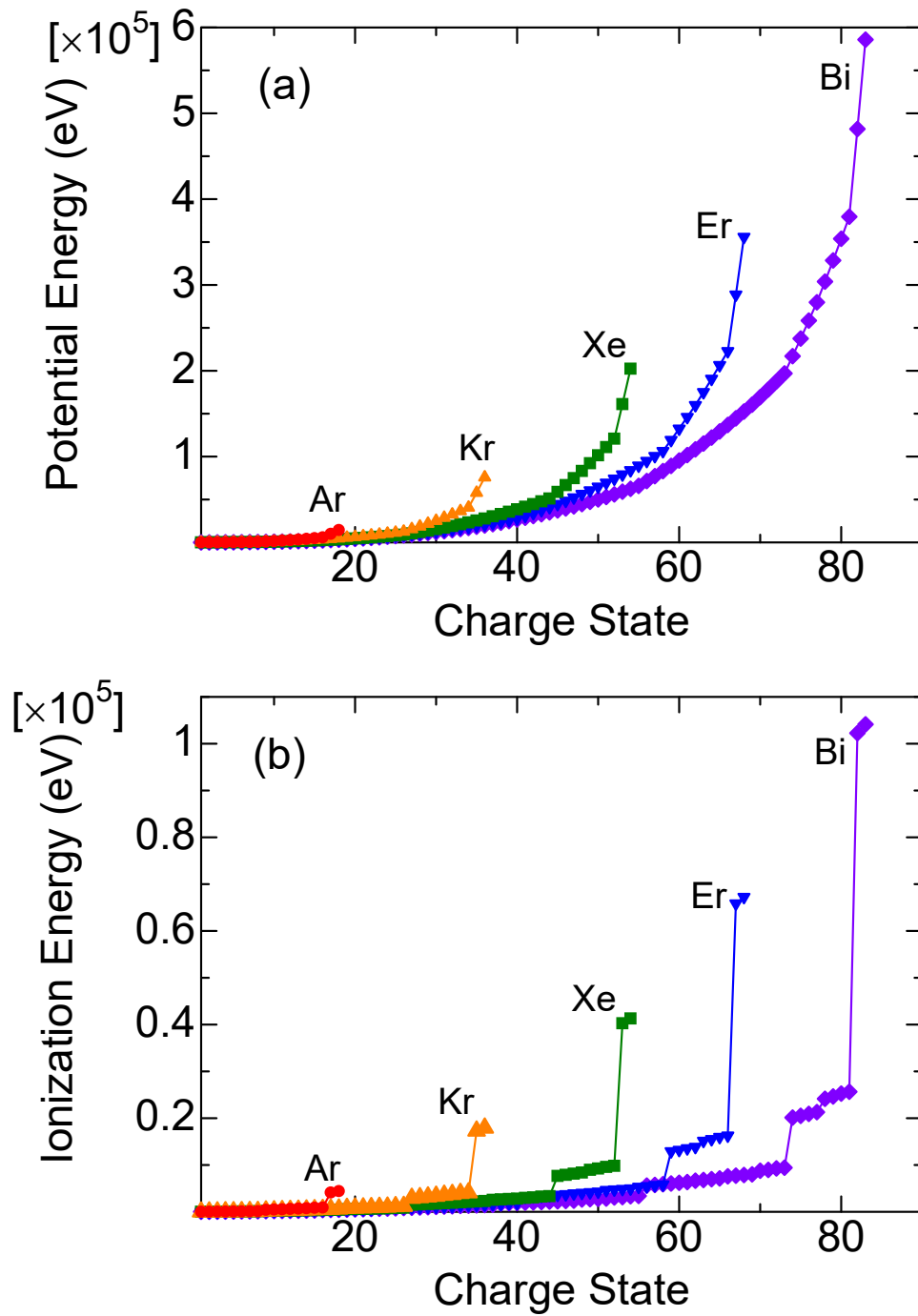


図 1.1. Ar, Kr, Xe, Er, Bi における多価イオンの (a) 価数とポテンシャルエネルギーの関係、(b) 価数とイオン化エネルギーの関係

第 2 章

多価イオンと固体表面の相互作用

本章では、多価イオンが固体表面に衝突する過程から、多価イオンで特徴的な 2 次粒子 (X 線、2 次電子) 放出とポテンシャルスパッタリングについて説明する。また、イオン、電子の場合の脱離現象について補足的に説明する。次節以降で、以下の順に説明する。

- 多価イオンの固体表面への衝突過程
- 2 次粒子放出 (X 線、2 次電子)、鏡像電荷による加速
- ポテンシャルスパッタリング
- イオン、電子による脱離現象 (DIET)

2.1 多価イオンと固体表面の衝突過程

2.1.1 電荷移行

固体表面からイオンへの電子移行過程は、Hagstrum らによりまとめられた [18, 19]。主に 1) 共鳴的に 1 つの電子が移行する過程、2) 電子移行により 2 つの電子が関与する過程、3) 放射性過程を伴うもので説明される。

1.) 1 電子移行過程

共鳴中性化 (RN ; Resonant Neutralization) は、表面電子がイオンの縮退したエネルギー準位の空孔に共鳴的に移行する。共鳴イオン化 (RI ; Resonant Ionization) は RN の逆過程であり、イオンの励起状態にある電子のエネルギー準位が表面の仕事関数よりも小さければ発生する。準共鳴中性化 (QRN ; Quasi-Resonant Neutralization)

は、表面内殻電子とイオン内殻電子のエネルギー準位が接近していると発生する。

2.) 2 電子移行過程

オージェ中性化 (AN ; Auger Neutralization) は、表面電子が仕事関数の 2 倍を超えるイオンのエネルギー準位へ移行する。もう 1 つの表面電子は Auger 電子として放出される。オージェ脱励起 (AD ; Auger Deexcitation) は、イオンの励起状態にある電子のエネルギー準位が表面の仕事関数よりも大きければ発生する。イオンの励起電子と表面電子が相互作用する。表面電子はイオンの内殻空孔に捕獲され、イオンの励起電子が Auger 電子として放出される。または、表面電子が Auger 電子として放出され、イオンの励起電子が内殻空孔に下方遷移する。自動電離 (AI ; Auto Ionization) は、イオンの励起状態にある 2 つの電子が Auger 過程を経て、電子放出と下方遷移する。これは、イオンのみでの AD に相当する。多価イオンでは RN による電子捕獲で多電子励起状態となり、AI で電子放出する。

3.) 放射性過程

放射性脱励起 (RD ; Radiative Deexcitation) は、イオンの励起電子が内殻へ下方遷移する際に光を放出する過程である。電子を放出する AN、AD と比較して約 10^6 倍小さい確率である。

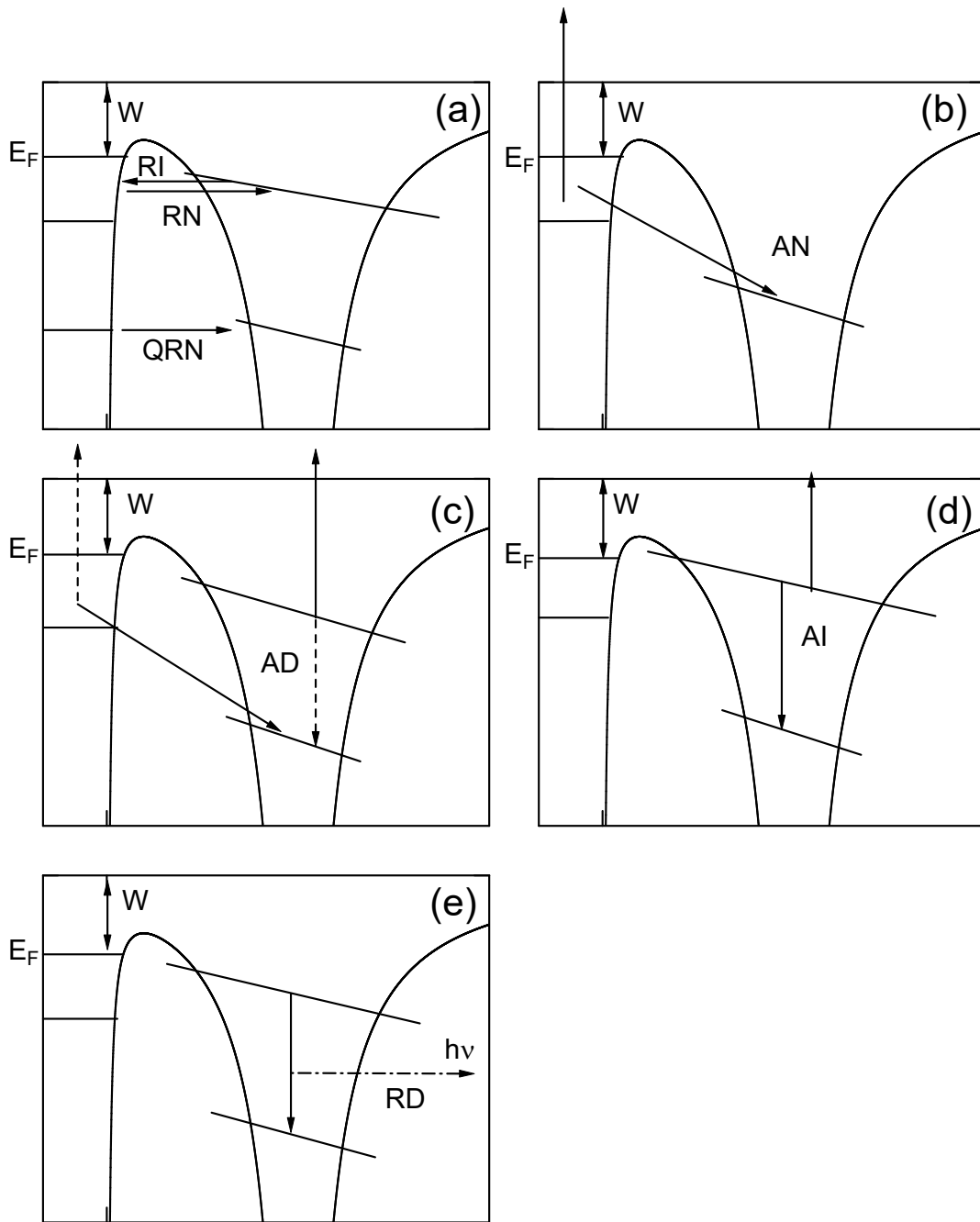


図 2.1. 多価イオンと固体表面の電子移行過程

2.1.2 古典的障壁乗越え (COB) モデル

Ryufuku らが提唱した多価イオンと原子の古典的障壁乗越え (COB ; Classical Over Barrier) モデル [20] を Burgdörfer らが多価イオンと固体表面に拡張したモデルである [21, 22]。更に文献 [23, 24] をもとに 50 価の多価イオンが表面に近づく状況を説明する。多価イオンと電子のベクトルをそれぞれ $\mathbf{R} = (0, 0, R)$ 、 $\mathbf{r}_e = (x, y, z)$ とする (図 2.2)。 V_{pe} は多価イオンと電子のポテンシャルを表し、原子単位系 (a.u.) で、

$$V_{pe} = -\frac{q}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{R}|} \quad (2.1)$$

である。 V_{pe}^I は多価イオンの鏡像電荷と電子のポテンシャルを表し、

$$V_{pe}^I = \frac{q}{|\mathbf{r}_e + \mathbf{R}|} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} \quad (2.2)$$

である。 $\epsilon(\omega)$ は固体の動的な誘電率を表す。金属中では電磁波の応答により、式 (2.3) で記述される。

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.3)$$

ω は電磁波の角周波数、 $\omega_p = \sqrt{4\pi n_0}$ は密度 n_0 の自由電子ガスのプラズマ周波数である。 γ はプラズマモードの減衰を表す微小な定数である。次に、 V_e は表面と電子によるポテンシャルを表し、表面に近いときは固体内の伝導帯電子の底となる。表面から十分離れているときは、電子の鏡像電荷を表し、

$$V_e = -\frac{1}{4z} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} \quad (2.4)$$

となる。式 (2.2) と式 (2.4) は絶縁体、半導体、金属に適用される。

以降は、 $|\epsilon(\omega)| \rightarrow \infty$ となる金属の場合とし、多価イオンが表面から十分離れていることとする。電子のポテンシャル $V(x, y, z, R)$ は式 (2.5) となる。

$$\begin{aligned} V(x, y, z, R) &= V_{pe} + V_{pe}^I + V_e \\ &= -\frac{q}{\sqrt{(z-R)^2 + x^2 + y^2}} + \frac{q}{\sqrt{(z+R)^2 + x^2 + y^2}} - \frac{1}{4z} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Xe^{50+} が金属表面 ($z = 0$) から距離 $d = 67$ a.u. に近づいた時の電子のポテンシャルは図 2.3 の通りとなる。多価イオンと表面との間の障壁が下がった鞍型のポテンシャルが形成さ

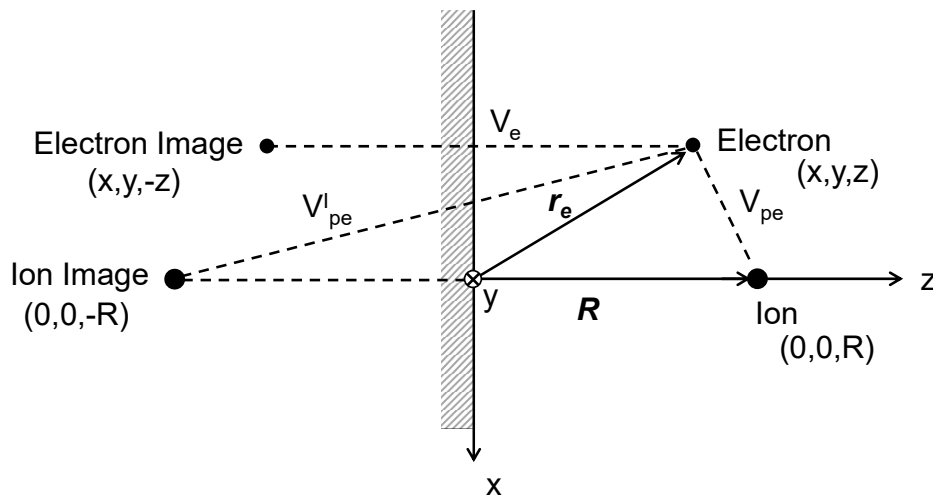


図 2.2. 多価イオンと金属表面上の鏡像電荷。表面は $z = 0$ の xy 平面。

れ、 $0 \leq z \leq R$ において $dV/dz = 0$ となる点を鞍点 (Saddle Point) という。この点を z_s とし、

$$z_s \simeq \frac{R}{\sqrt{8q+2}} \simeq \frac{R}{\sqrt{8q}} \quad (2.6)$$

と近似される。鞍点のポテンシャル V_s は、

$$V_s(0, 0, z_s, R) \simeq -\frac{\sqrt{8q+2}}{2R} \simeq -\frac{\sqrt{2q}}{R} \quad (2.7)$$

となる。多価イオンに電子移行が可能となるのは、 $V_s = W$ の時である。この時の表面から多価イオンの距離は臨界距離 (Critical Distance) と呼ばれ R_c とすると、

$$R_c \simeq \frac{\sqrt{8q+2}}{2W} \simeq \frac{\sqrt{2q}}{W} \quad (2.8)$$

となる。固体をアルミニウムとしたとき、仕事関数は $W_{Al} \simeq 0.15$ a.u. のため $q = 50$ では $R_c \simeq 67$ a.u. = 3.5 nm となる。次に、主量子数 n における電子のエネルギーは式 (2.9) で近似される。

$$E_n \simeq -\frac{q^2}{2n^2} + \frac{q}{2R} - \frac{1}{4R} \quad (2.9)$$

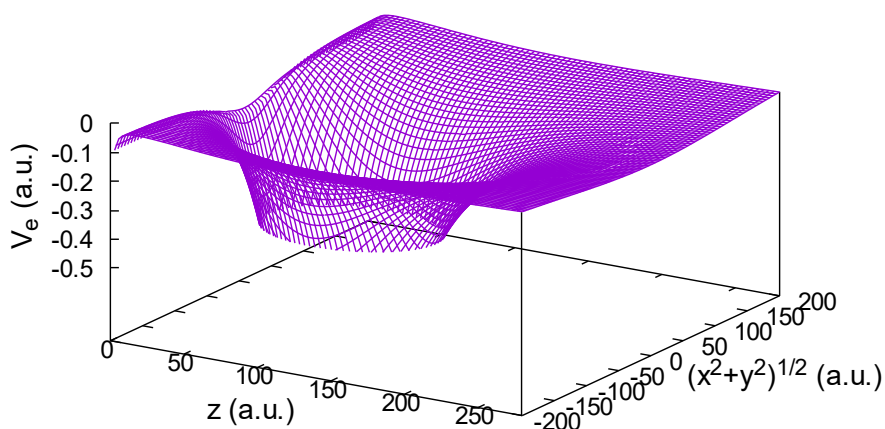


図 2.3. Xe^{50+} が金属表面 ($z = 0$) から距離 $R = 67$ a.u. に近づいたときの電子のポテンシャル

第 1 項は水素原子と同様に q 価の多価イオンについて n におけるエネルギーを求め、第 2 項と第 3 項は多価イオンと電子の鏡像による影響をそれぞれ考慮している。鏡像電荷による影響は $q/2z - 1/4z$ だけエネルギーシフトする。 $R_c \sim \sqrt{2q}/W$ を式 (2.9) に代入して RN により多価イオンに捕獲された電子の主量子数 n_c は、

$$n_c \simeq \frac{q}{\sqrt{2W}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{q-0.5}{\sqrt{8q}}}} \quad (2.10)$$

となる。 $q = 50$ 、 $W_{\text{Al}} \simeq 0.15$ a.u. のとき、最初に移行する電子は $n_c \simeq 49$ に捕獲される (図 2.4)。水素様 Xe に適用したボーアの原子模型から $n = 49$ の原子半径を求めると約 2.4 nm となる。すると、すぐに次の臨界距離 $\sqrt{2(q-1)}/W$ で電子捕獲して、多価イオンは内殻が空の状態の主量子数 n が高い準位に次々と電子捕獲する。この内殻が空孔で、外殻に電子を持つ多価イオンを中空原子 (Hollow Atom) と呼ぶ。中空原子は AI や RD によりそれぞれオージェ電子や X 線を放出して下方遷移を繰り返しながら表面に近づき、外殻電子の軌道半径は小さくなっていく。

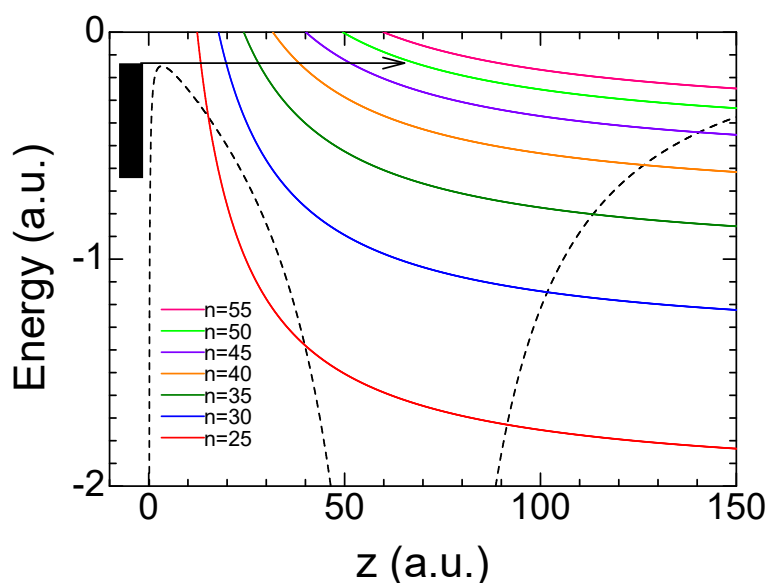


図 2.4. Xe^{50+} が Al 表面に $R = 67$ a.u. の時の $n = 25 - 55$ のエネルギー。仕事関数は $W_{\text{Al}} \simeq 0.15$ a.u.。点線は電子のポテンシャルを示す。

2.1.3 X線放出

1985年に Donets は EBIS から引き出した Ar^{17+} を金属表面に照射して放出される X 線を世界で初めて確認した [25]。その後、Briand らは結晶分光器を用いて約 5 eV の高分解能で測定した [26]。一般的な Si(Li) 半導体検出器の分解能は約 150 eV 程度であるので、これと比較すると非常に高い分解能であることが把握できる。 Ar^{17+} を Ag 表面に照射したときに放出されるライマン系列の $K\alpha$ 線 ($(1s)(2p) \rightarrow (1s)^2$) を Si(Li) 検出器では 1 つのピークだったスペクトルが、結晶分光器では 8 つのピークに分解されることが分かった。これらは、遷移前に K 殻、L 殻、M 殻にそれぞれ何個の傍観電子 (spectator electron) が存在しているかを示すものであった。 Ar^{17+} は表面からの距離が約 2.5 nm から約 5 nm で高いリユードベリ状態に電子捕獲し、オージェ過程を繰り返して、最終的に $K\alpha$ 線の放出に至るとしている。

2.1.4 2 次電子放出

McDonald らは、 $\text{Ar}^{9,12,18+}$ 、 Ne^{9+} 、 $\text{Xe}^{30,44+}$ 、 $\text{Th}^{70,75+}$ をそれぞれ Cu と Au の表面に照射して、放出される 2 次電子収率を測定し、 Th^{75+} では 100 個程度に至ることが確認された [27]。また、Kurz らは多価イオンを Au 表面に照射して放出される 2 次電子が何個になるのかを測定した。1 個の電子放出が確認できるように、検出器の分解能を超える 26 keV まで電子を加速して表面障壁型半導体検出器で測定した。表面上の立体角 2π sr に放出された全ての 2 次電子を、シリンダー型電極で Au 試料の後方に設置した検出器まで輸送している [28]。これにより、検出器出力のパルスハイト分布は 2 次電子の個数分布を示す。これまでの、入射イオンと 2 次電子の電流値をそれぞれ測定する方法では、高価数になるにつれて多価イオン量が激減して測定が困難となってしまうが、Kurz らの方法ではそのようなことはない。

n 個の電子の放出率を W_n とすると 2 次電子の放出率 γ は、

$$\gamma = \sum_{n=0}^{\infty} n W_n, \quad \sum_{n=0}^{\infty} W_n = 1 \quad (2.11)$$

となる。ただし、 W_0 は実験結果からは直接規定できないが、 $\gamma \geq 3$ のときは無視できる。

また、多価イオンの入射速さ v_p の違いによる 2 次電子収率 $\gamma(v_p)$ は、

$$\gamma(v_p) = \frac{C_1}{\sqrt{v_p}} + \gamma_{\infty} \quad (2.12)$$

で近似された。 C_1 と γ_{∞} は実験結果から求めた定数で、 v_p が速くなると $\gamma(v_p) \rightarrow \gamma_{\infty}$ に収束することが分かった。また、次節 (2.1.5) で述べる鏡像電荷による加速上限よりも v_p を低速にすることはできない。そのため、 v_p を低速にしていくと式 (2.12) の近似から外れて $\gamma(v_p)$ は一定値に収束する。

さらに多価イオンが表面に近づくと、多価イオンの鏡像電荷によりエネルギー準位がシフトする (IS ; Image Shift)。また、エネルギー準位が低いレベルで既に捕獲されている電子によりスクリーニングされる (SS ; Screenig Shift)。IS と SS により、エネルギー準位が真空まで上がると、電子は真空中へ放出される。中空原子が表面に衝突すると高い主量子数 n に残っていた電子が真空中に放出される。この現象は *peeled off* と呼ばれる [29, 30, 31, 32]。

その後、表面内を進行した中空原子は伝導帯電子を強く引き寄せ、電子雲を形成する。この状態は、表面に入る前に形成された中空原子よりも小さいため第 2 世代の中空原子としている [33, 34, 35]。

2.1.5 鏡像電荷による加速

H. Winter らは $q \leq 33$ の Xe^{q+} を Al(111) 表面にすれすれの入射角度 $\Phi_{\text{in}} \simeq 1.5^\circ$ で表面に衝突させ、散乱されてくる中性原子 Xe^0 の反射角度 Φ_{out} の分布を測定した [36]。 Xe^0 は表面垂直方向では弾性衝突し、散乱前後のエネルギーにほとんど変化はないと仮定すると $\Phi_{\text{in}} \simeq \Phi_{\text{out}}$ となり、散乱角度は $\Phi_s = \Phi_{\text{in}} + \Phi_{\text{out}} = 2\Phi_{\text{in}}$ となる。実験結果は、 Xe^+ と Xe^{29+} それぞれの散乱角度 $\Phi_s^{+,0} = 3.22^\circ$ と $\Phi_s^{29+,0} = 4.26^\circ$ が異なることを確認し、 q の増加により鏡像電荷による加速が大きいと、散乱角度が大きくなることを示した。COB モデルから q 価から 1 価までの階段状の加速エネルギーの総和 $\Delta E_{q, \text{im}}$ を求めると、

$$\Delta E_{q, \text{im}} = \frac{W}{2} \sum_{i=0}^{q-1} \frac{2(q-i) - 1}{\sqrt{8(q-i) + 2}} \quad (2.13)$$

となる [37]。 $q \gg 1$ のとき、

$$\Delta E_{q, \text{im}} \simeq \frac{W}{3\sqrt{2}} q^{3/2} \quad (2.14)$$

となる。更に、Aumayr らは高価数の $^{136}\text{Xe}^{q+}$ ($21 \leq q \leq 51$) と $^{232}\text{Th}^{q+}$ ($51 \leq q \leq 82$) を Au 表面に照射し、2 次電子の収率から加速上限を算出し、 Th^{71+} では $\Delta E_{q, \text{im}} \simeq 700 \pm 160$ eV と見積もった。このエネルギーよりも多価イオンを低速としても、鏡像電荷の影響により $\Delta E_{q, \text{im}}$ まで加速されてしまう [38, 39]。

2.1.6 薄膜通過によるポテンシャルエネルギー付与

Schenkel らは、厚さ 10 nm のアモルファスカーボン薄膜 (約 $2 \pm 0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) に O^{7+} 、 $\text{Ar}^{16,18+}$ 、 Kr^{33+} 、 Th^{65+} を通過させて、ポテンシャルエネルギー E_p のほとんどが薄膜通過時に付与されることを確認した [3, 5]。多価イオンの運動エネルギーは $E_k = 7.5q$ keV とし、試料通過後の多価イオンの価数を確認すると、入射前の価数に関係無く、 $0 \leq q \leq 1.6$ でほぼ中性化されていた。薄膜を通過する時間を中性化時間 τ_{eq} として求めると表 2.1 の通

り数十 fs であった。 E_k は薄膜通過時に約 10–15 % 失うことが見積もられている [40, 41]。また、放出される 2 次粒子を標的試料の前方の穴空き MCP で検出した。プロトン収率

表 2.1. 10 nm 薄膜に多価イオンを運動エネルギー E_k で通過させたときの中性化時間 τ_e とポテンシャルエネルギー E_p [1]。

多価イオン	E_p (keV)	E_k (keV)	中性化時間 τ_{eq} (fs)
O ⁷⁺	1.2	53	14
Kr ³³⁺	37	248	17
Th ⁶⁵⁺	112	488	21

$Y(H^+)$ は q^3 に比例して増加し、 $q \geq 44$ では飽和してそれ以上の増加は見られなかった。多価イオンによる電子移行が可能になる面積は $0.2 \leq A_q \leq 0.8 \text{ nm}^2$ と見積もられ、この面積内の H 原子をすべて脱離させたと推測した。更に、Hattass ら [42] は 5 nm のアモルファスカーボン薄膜 ($1 \pm 0.12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) に Au⁶⁸⁺ を通過させたが、通過後の平均価数は約 8 価であった。中性化時間を見積もると約 7 fs となるため、通過後にオージェ過程で電子放出を繰り返し、価数が上がってしまっているとしている。

Gruber らは、1 原子層からなるグラフェンに Xe ^{q_{in}} ($10 \leq q_{in} \leq 35$) を通過させて、通過後の価数 q_{out} を調べることで、グラフェンから何個の電子を捕獲したかを確認した [6]。捕獲電子数は Xe ^{q_{in}} が低速になるとともに増加し、式 (2.15) で表されることが分かった。

$$q_{in} - \bar{q}_{out} = q_{in}(1 - e^{\tau/\tau_n^{exp}}) \quad (2.15)$$

τ は薄膜の通過時間、 τ_n^{exp} は実験で得られた中性化時間の定数である。膜通過後の Xe は完全に脱励起していないが、数 fs で中性化することが分かった。Xe⁴⁰⁺ を照射密度 $10^{12} \text{ ions}/\text{cm}^2$ で照射した表面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したが、照射痕は確認できなかった。これは、Xe⁴⁰⁺ がグラフェン表面を破壊することなく透過しており、高電流密度で中性化したことを示している。また、Xe ^{q} とグラフェンが 1 原子層のみという相互作用する粒子数を少なくしたことで、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) でのシミュレーションを可能にした。実験結果に基づいて電流密度を算出すると約 $10^{12} \text{ A}/\text{cm}^2$ を超えることが分かった。

2.2 多価イオンによる脱離

多価イオンを照射した固体表面に着目し、放出される 2 次粒子や表面形状変化等について述べる。スパッタリングモデルとしては文献 [3, 43, 44] などにまとめられている。測定方法として主に下記のような装置が使われている。次節以降で、多価イオンによるポテンシャルスパッタリング (PS) モデルについて記載する。

1.) Catcher Foil (CF)

スパッターされる 2 次粒子を標的試料の向かい側で受け取る薄膜 (foil) を配置して堆積させる。2 次粒子が堆積した後の薄膜をラザフォード後方散乱分析法 (RBS ; Rutherford Back-Scattering Spectroscopy) などで分析し、堆積物の元素、濃度、深さ分布から収率を求める。ホイルを半球状にして放出角度分布を求めることができる。

2.) 水晶振動子 (QCM ; Quartz-Crystal Microbalance)

水晶振動子に標的試料を蒸着して基本周波数 f で振動させると、質量減少 Δm は、

$$\frac{\Delta m}{m} = -\frac{\Delta f}{f} \quad (2.16)$$

周波数変化量 Δf で検出できる。質量減少のため、2 次イオンや中性粒子を含むスパッタ収率が得られる。ただし、生成されるイオン量が少ない EBIS では Δm が小さ過ぎて、 Δf を検知できない。実験はイオン電流が数 μA で引き出すことができる ECRIS で行われている [45]。

3.) 飛行時間型質量分析器 (TOF-SIMS)

放出された 2 次イオンを電位差により飛行時間で質量分析して検出する。電荷を持たない中性粒子は測定できない。

4.) 四重極型質量分析器 (QMS ; Quadrupole Mass Spectrometer)

2 次イオンと 2 次中性粒子を質量分析する装置である。フィラメントが付いていて、中性粒子をイオン化して検出することもできる。QMS の有感面と試料との立体角をランベルトの余弦測 (cosin law) から収率を求めることができる。

5.) 走査型プローブ顕微鏡 (SPM ; Scanning Probe Microscope)

探針を試料表面に近づけて原子分解能で走査観察することができる装置である。多価イオン照射により表面に形成された隆起やクレーター等の構造が観察されている。STM (Scanning Tunneling Microscope) では探針と試料との間のトンネル電流を測定し、AFM (Atomic Force Microscope) では探針と試料との間の原子間力を測定している。

2.2.1 Coulomb Explosion (CE)

Parilis らにより、多価イオンが固体表面に近づいて電子捕獲すると、正に帯電した半球 R_0 がクーロン爆発でスパッタされるとするモデル [46, 47, 48, 49] である。 q 価の多価イオンですべての AN によりイオン化される時間を τ_i 、伝導帯電子の中性化時間を τ_e とする。時間 τ_i でイオン化した表面のイオン数 N は、

$$N = N_q \frac{\tau_e}{\tau_i} (1 - e^{-\frac{\tau_i}{\tau_e}}) \quad (2.17)$$

となる。 N_q は q 価の多価イオンで AN によりイオン化された数である。 Arifov らにより $N_q \simeq q^2$ と見積もられている。絶縁体では $\tau_e \gg \tau_i$ 、金属では $\tau_e \ll \tau_i$ である。 q 価の多価イオンのポテンシャルエネルギー E_q は、クーロン反発エネルギー E_c と $(N_q - q)$ 個のオージェ電子の運動エネルギー E_k を合わせた値となる。単位体積当たりの原子数を n とすると $N = 2\pi n R_0^3/3$ となり、 $E_c = 0.32\pi^2 n^2 e^2 R_0^5/\epsilon$ より、

$$E_q - qeW = \frac{0.55(\pi n)^{\frac{1}{3}} e^2 N^{\frac{5}{3}}}{\epsilon} + (N_q - q)E_k \quad (2.18)$$

となる。 e は素電荷、 ϵ は固体の誘電率、 W は仕事関数である。金属では、 $N = 0$ として 2 次電子の収率は $\gamma = N_q \simeq (E_q - qeW)$ となる。非金属では $\tau_e > \tau_i$ のため、2 次イオンと 2 次電子として放出される。 q が高価数のとき式 (2.18) は右辺の第 1 項が支配的となり、 N_q は 2 次電子収率 $\gamma \sim E_q^{\frac{3}{5}}$ となる。

多価イオンのポテンシャルエネルギー E_q による 2 次イオンの収率 Y_{PS} は半球 R_0 から時間 τ_e の間に中性化されてスパッタされない厚さ a を引いた、

$$Y_{PS} = 0.49\pi n(R_0 - a)^3 \quad (2.19)$$

となる。 a は次式で与えられる。

$$a = \frac{\epsilon(2mE_b)^{\frac{1}{2}}}{\pi e^2 n \tau_e} \quad (2.20)$$

m は固体原子の質量、 E_b は表面結合エネルギーである。(2.2.4) 節で述べる q に強い依存性がある H^+ 収率や、中性粒子放出については説明されていない。

表 2.2. CE モデルで説明されている研究

Target	HCI's	q	E_k (keV)	Method	Year	Ref.
GaAs	Ar $^{q+}$	1–10	0.5	QMS	1996	[50, 51]
UO ₂	Xe $^{q_1+}$, Au $^{q_2+}$	q ₁ :17–52, q ₂ :36–69	10–1000	CF, TOF-SIMS	1998	[52]
Pt/Si	Ar $^{q+}$	3–8	20	RBS	2003	[49]
SiO ₂ /Si	I $^{q+}$	15–50	3 q	TOF-SIMS	2005	[53]

2.2.2 Defect Mediated (DM)

アルカリハライド表面の電子励起脱離 (ESD) や光子励起脱離 (PSD) での色中心による脱離現象を多価イオンに適用したものである。例えば、多価イオンを LiF に照射した場合 [54]、RN で価電子帯の F(2p) 電子を捕獲する。F₂⁻ 分子イオンの 2 つのアニオンサイトによる自己束縛正孔 (V_k 中心) を形成する。更に、多価イオンは表面上または固体中で RN や AN で電子捕獲して、電子正孔対を生成する。励起子は V_k 中心を介在して、H 中心と F 中心を形成する。H 中心は F⁰ を放出し、F 中心は Li⁺ と緩和して Li 原子として表面に留まる。ただし、温度が 150 °C を超える場合は Li は脱離する。放出粒子は 99 % 以上が中性粒子である。標的試料が NaCl、CsI、SiO₂、Al₂O₃ でも同様のモデルが確認されている。

2.2.3 Kinetically Assisted (KA)

標的試料が MgO の場合 [58] は、多価イオンの照射密度が 1×10^{14} ions/cm² を超えてからスパッタ収率 Y が激増する。これは、Al₂O₃ の場合よりも約 10 倍の照射密度が必要となる。 Y は運動エネルギー E_k に比例して増加し、その傾きは価数 q とともに増加していた。そして、 Y 切片は原点を通ることが分かった。スパッタが発生する閾値は $E_k \geq 100$ eV で

表 2.3. DM モデルで説明されている研究

Target	HClIs	q	E_k (keV)	Method	Year	Ref.
CsI	Ar^{q+}	4–11	48–60	CF	1989	[55]
LiF	Ar^{q+}	1–9	0.1–1	QCM	1995	[54]
NaCl	Ar^{q+}	1–9	0.02–1	QCM	1996	[56]
SiO_2	$\text{Ar}^{q_1+}, \text{Xe}^{q_2+}$	$q_1:1-9, q_2:5-25$	0.125–1	QCM	1997	[57]
Al_2O_3	Xe^{q+}	9–28	0.1–1.5	QCM	2001	[58]

あり、100 eV 未満ではスパッタ収率を確認できなかったため運動エネルギー E_k がスパッタの起因となっていることが分かった。 E_k によるイオンと固体原子との衝突により欠陥が生じ、自己束縛正孔または自己束縛励起子を経てスパッタされるモデルである。単位時間あたりのスパッタ収率 dY/dt は、

$$\frac{dY}{dt} = c_P N_{ST} + c_{KP} N_{LD} N_{ED} \quad (2.21)$$

となる。 c_P は DM モデルによる PS の割合、 N_{ST} は電子が自己束縛されている欠陥の数、 c_{KP} は電子的な欠陥と運動エネルギーによる欠陥の生成割合、 N_{LD} は格子欠陥の数、 N_{ED} は電子的な欠陥の数を示す。右辺の第一項は DM モデルを示しており、MgO では初期の正孔または励起子の自己束縛がないので $c_P = 0$ となる。

表 2.4. KA モデルで説明されている研究

Target	HClIs	q	E_k (keV)	Method	Year	Ref.
MgO_x	Xe^{q+}	1–25	0.1–1.5	QCM	2001	[58]

2.2.4 Pair-wised (PW)

1996 年に Burgdorfer らにより提唱されたモデル [15] で、Mochiji らの Ar^{q+} を GaAs に照射した実験 [59] と Kakutani らの多価イオンを絶縁体に照射した実験 [60] をもとにしている。炭化水素に多価イオンを照射した場合、多価イオンが C–H 結合の電子を 2 個奪うことによって C^+ と H^+ が生成され、そのクーロン反発によって質量比の軽い H^+ がスパッタ

されるモデルである。このモデルは、次の実験事実から成り立っている。

- (a) スパッタ収率の価数依存性は、試料表面の数層が炭化水素で覆われている限りは標的試料の種類によらない。
- (b) スパッタされた H^+ のエネルギーはピーク値で $E_k \simeq 10$ eV である。このエネルギーは C–H 共有結合が切られた後のクーロン反発と一致する。

$$E_k \simeq 1/d_0 \quad (2.22)$$

$d_0 (\simeq 2$ a.u.) は C–H の結合長。水素の質量は炭素の質量より十分小さいので、クーロン反発のエネルギーはほとんど H^+ によって運ばれる。

- (c) H^+ 収率と価数 q との依存性はポテンシャルエネルギーと相関関係はない。例えば、 Ar^{9+} は L 殻の電子がなくなり Ar^{8+} よりもポテンシャルエネルギーは 400 eV 程度の差があるが、 H^+ の収率 $Y(H^+)$ は Ar^{8+} と Ar^{9+} では大きな差はない。これは、多価イオンのポテンシャルエネルギー付与や中性化過程とは対照的な多価イオンがつくる強いクーロン場によるものと考えられる。

原子を x ($x = C, H$) としたとき、時間 t の間はイオン化されている確率を $p(x^+, t)$ 、中性のままの確率を $p(x, t)$ とすると、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p(x^+, t) &= w_c(x, t)p(x, t) - r(x, t)p(x^+, t) \\ \frac{d}{dt} p(x, t) &= r(x, t)p(x^+, t) - w_c(x, t)p(x, t) \end{aligned} \quad (2.23)$$

初期条件は $p(x, 0) = 1$, $p(x^+, 0) = 0$ と与えられる。 r は隣接原子からの電荷移行によって中性化する率を表している。 $w_c(x, t)$ は COB モデルによって見積もられる多価イオンによる電子捕獲率で、

$$w_c(t) \simeq c_I \left[2v_{\perp} \frac{q}{d_c} \left(\frac{z(t)}{d_c} \right) \right] \quad (2.24)$$

q は多価イオンの価数、 v_{\perp} は表面垂直方向の速さ、 d_c は臨界距離、 $z(t)$ は表面からの距離、 c_I は実験結果から得られた定数である。 $w_c(x, t)$ は全捕獲率のため、

$$w_c(x, t) = f_x w_c(t) \quad (2.25)$$

となり、 f_x は化学量論で表した x の比である。再中性化率は次のようなイオンと原子の衝突に対する考えを導入して、

$$r(x, t) = \frac{r_0(x)}{1 + n^2(t)} \quad (2.26)$$

と表される [61]。 r_0 は物質に固有な再中性化率、 n は捕獲された電子の主量子数である。式 (2.23) は時間 $\tau \ll t_I = d_c/v_\perp$ を用いて 1 つの粒子のイオン化率をポアソン過程と近似すれば、

$$S(x^+, t, \tau) = p(x^+, t) \exp[-\tau r(x, t)] \quad (2.27)$$

となる。時間 t にイオン化された原子 x に対する確率は $p(x^+, t)$ で与えられる。時間 t から $t + \tau$ の間にイオン化されている確率は $\exp[-\tau r(x, t)]$ によって近似される。ゆえに、表面上の多価イオンによって引き起こされた H^+ の収率 $Y(H^+)$ は、

$$\begin{aligned} Y(H^+) &= \frac{N_H K}{\tau} \int_0^{t_I} dt S(H^+, t, \tau) S(C^+, t, \tau) \\ &= \frac{N_H K}{\tau} \int_0^{t_I} dt p(H^+, t) p(C^+, t) \exp[-\tau(r(H, t) + r(C, t))] \end{aligned} \quad (2.28)$$

となる。 N_H は多価イオンへ電子移行可能な H 原子の数、 K は定数である。

表 2.5. PW モデルで説明されている研究

Target	HCIs	q	E_k (keV)	Method	Year	Ref.
GaAs	Xe $^{q+}$	1–3	1–3	QMS	1994	[59]
C $_{60}$	Ar $^{q+}$	4–16	0.5–4.8	TOF–SIMS	1995	[62]
H/Si(100)	Xe $^{q+}$	4–12	2–5	TOF–SIMS	2002	[14]

2.3 イオン、電子による脱離

イオン、電子、光子などを固体表面に入射して 2 次粒子が脱離することを総称して DIET (Dynamics, Interactions and Electronic Transitions at surfaces) と呼ばれている。次節以降では、主にイオンと電子による脱離現象について記述する。ここで、単にイオンと呼ぶ場合は多価イオンと区別するために 1 価イオンを意味することとする。

2.3.1 イオン照射による脱離

イオンを固体に照射すると、固体中の原子や電子と衝突して運動エネルギーを失う。この単位長さあたりに失うエネルギーを阻止能 (Stopping Power) という。阻止能は主に 2 つに分類され、イオンと固体原子との弾性衝突によるものを核的阻止能 (Nuclear Stopping Power)、イオンと固体電子との非弾性衝突によるものを電子的阻止能 (Electronic Stopping Power) といわれる。入射イオンが固体中の電子よりも遅いと核的阻止能の影響が大きく、入射イオンと固体原子との衝突カスケードにより固体内から真空方向へ運動エネルギーを得た反跳原子が表面結合エネルギーよりも大きいとスパッタリング粒子として放出される。入射イオンが固体中の電子よりも速くなると電子的阻止能の影響が大きくなる。入射イオンの運動エネルギーの大部分は固体内部へ付与される。Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺、Er⁺、Bi⁺ を Si 固体に照射した時の阻止能を TRIM コード [63] により求めた (図 2.5)。Xe⁺ の場合、核的阻止能は運動エネルギーが約 10³ eV/u でピークとなり、約 10⁴ eV/u を超えると電子的阻止能の影響が大きくなる。

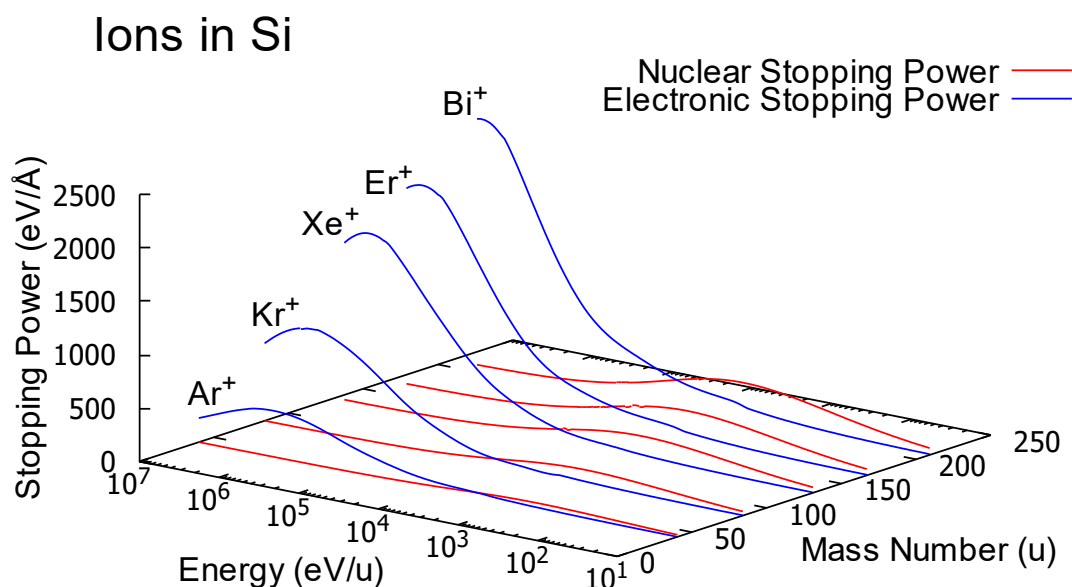


図 2.5. TRIM コードにより求めた Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺、Er⁺、Bi⁺ を Si 固体に照射した時の運動エネルギーと阻止能との関係。

2.3.2 電子励起脱離 (ESD)

固体表面への入射粒子がイオンではなく、電子の場合は固体原子との運動エネルギーによる影響が小さくなり、固体中の電子が励起されることで脱離する。そのメカニズムは下記のモデルが知られている。

i) MGR (Menzel, Gomer, Redhead) モデル [64, 65]

分子の解離過程を表面に適用したものである。電子衝撃でフランク - コンドン遷移を発生させ、基底状態 ($M+A$) の電子を反結合軌道に励起 ($M+A^+$) して脱離するモデルである。M は表面原子、A は表面に吸着した原子を表す。脱離が可能となる電子衝撃のエネルギーを E_{th} とすると、

$$E_{th} = E_b + E_a + E_k \quad (2.29)$$

となる。 E_b は A の吸着エネルギー、 E_a は A のイオン化エネルギー、 E_k は A の運動エネルギーである。

ii) KF (Knotek, Feibelman) モデル [66]

TiO₂ 結晶中では O²⁻ として存在するため、ESD による O⁺ 脱離は MGR モデルでは説明できない。ESD の閾値は Ti の 3p 電子のイオン化エネルギーに相当している。価電子がオージェ過程を経て陽イオンとの反発力により O⁺ が脱離するモデルである。

iii) Antonivitz モデル [67]

金属表面上の吸着原子の脱離機構を説明したモデルである。MGR モデルではイオンを再中性化する時間がイオン脱離するより早くなってしまう。KF モデルでは脱離機構の詳細が分からず、負イオンの脱離を説明できない。これらを説明するため、中性粒子の脱離は ($M+A^+$) 状態で M と A⁺ の原子間距離は近づいて固体電子のトンネル効果により A⁺ は中性化されて ($M+A$) 状態で得た運動エネルギーにより A が脱離する。イオンの脱離は、($M+A^{+*}$) 状態で M と A^{+*} の原子間距離が近づき、固体電子のトンネル効果により ($M+A$) から ($M+A^+$) を経て A⁺ が脱離する。A^{+*} は、例えば O の 2s 電子がイオン化した励起イオンである。負イオンの脱離は ($M+A^-$) 状

態を導入して説明している。

第3章

実験装置

本研究では、多価イオン源で生成された多価イオンをビームラインで輸送し、超高真空（約 4×10^{-8} Pa）までの圧力に到達している照射室で標的試料の Si に照射した。照射室では、作成した H 終端 Si に多価イオンを照射して放出される 2 次粒子を測定した。次節以降に下記の実験装置の説明をする。

- 多価イオン源（Tokyo-EBIT/S）
- 多価イオンを輸送するビームライン
- 2 次イオン測定（TOF-SIMS）
- 試料作成

3.1 多価イオン源（Tokyo-EBIT/S）

多価イオンは高温プラズマ中に存在するが、イオンや電子が混在しているため、多価イオンのみを引き出すことは非常に難しい技術であった。1980 年頃から電子サイクロトロン共鳴イオン源（ECRIS ; Electron Cyclotron Resonance Ion Source）や電子ビームイオン源（EBIS ; Electron Beam Ion Source）と呼ばれる多価イオン源が開発された。ECRIS は磁場のかかったプラズマ中にサイクロトロン共鳴周波数のマイクロ波を導入し、電子をサイクロトロン共鳴により加速させ、その電子でイオンを逐次電離させて多価イオンを生成する装置である。EBIS は、強磁場中で圧縮された大電流密度の電子ビームによって生じる空間電荷ポテンシャルにイオンを閉じ込め、電子衝突を繰り返し、逐次電離を進めることによって

多価イオンを生成する装置である。

本研究では、電気通信大学の Tokyo-EBIT/S を使用した [68, 69, 70]。EBIS は電子ビーム、ドリフトチューブ (DT)、電子コレクターからなり、DT はさらに 3 つの電極に分割されている (図 3.1 (b))。DT の両端 (DT1,3) には中央 (DT2) よりも高い正電圧が印加されており、DT2 の領域において生成されたイオンは軸方向に封じ込められる (図 3.1 (c))。DT の周りには超伝導コイルが配置され、軸方向に強磁場 (図 3.1 (d)) を形成する。電子銃から出射した電子ビームは、超伝導コイルにより作られる磁力線に沿って径方向に圧縮され DT を通過した後、電子コレクターで電子ビームは発散して回収される。超伝導コイルの強磁場によって高密度に圧縮された電子ビームは空間電荷を作り、イオンは径方向にも閉じ込められる (図 3.1 (a))。このようにして閉じ込められたイオンは電子ビームの衝突を繰り返し受け、電離が進み多価イオンが生成される。電子ビームエネルギーは最大 340 keV までの設計になっており、そのエネルギーの電子ビームを 4.5 T の磁場で圧縮することで、電子ビームの直径は約 60 μm 程となり [71, 72]、電流密度は 10,000 A/cm² に達する。重元素の裸イオンを効率よく生成するためには、その水素様イオンの電離エネルギーの数倍大きなエネルギーを持った電子ビームが必要である。ウランの場合、そのエネルギーは約 130 keV にもなり、ウランの裸イオンを生成することも可能である。電子銃に -100 kV を超えるような高電圧を印加する場合は、電子銃とコレクタを収納したタンク内部に放電を抑えるための絶縁ガス (SF₆) を充填する必要がある。

多価イオンの引き出しは、図 3.1 (c) に示す Leaky mode で行った。DT 3 の電位は DT 1 よりも低くなるように設定し、生成された多価イオンが DT 3 の電位を自然に乗り越えて引き出す方法である。この場合、高価数のイオンがトラップ中に残る傾向となるが、イオンビームを安定して引き出すことができるため、静電レンズなどでのビーム調整がやり易くなる利点がある。その他に、DT2 の電位を DT1,3 より高くなるパルス電位を周期的に与えてトラップ中のイオンを積極的に引き出す (Pulsed mode) 方法がある。多価イオンの引き出し電圧は、DT3 の電圧を実験装置の接地よりも 3 kV 高くなるように設定した。そのため、多価イオンは 3q keV の運動エネルギーを持つことになる。価数の異なる多価イオンの運動エネルギーをそろえて照射する場合は、この DT3 への印加電圧を変更して調整した。

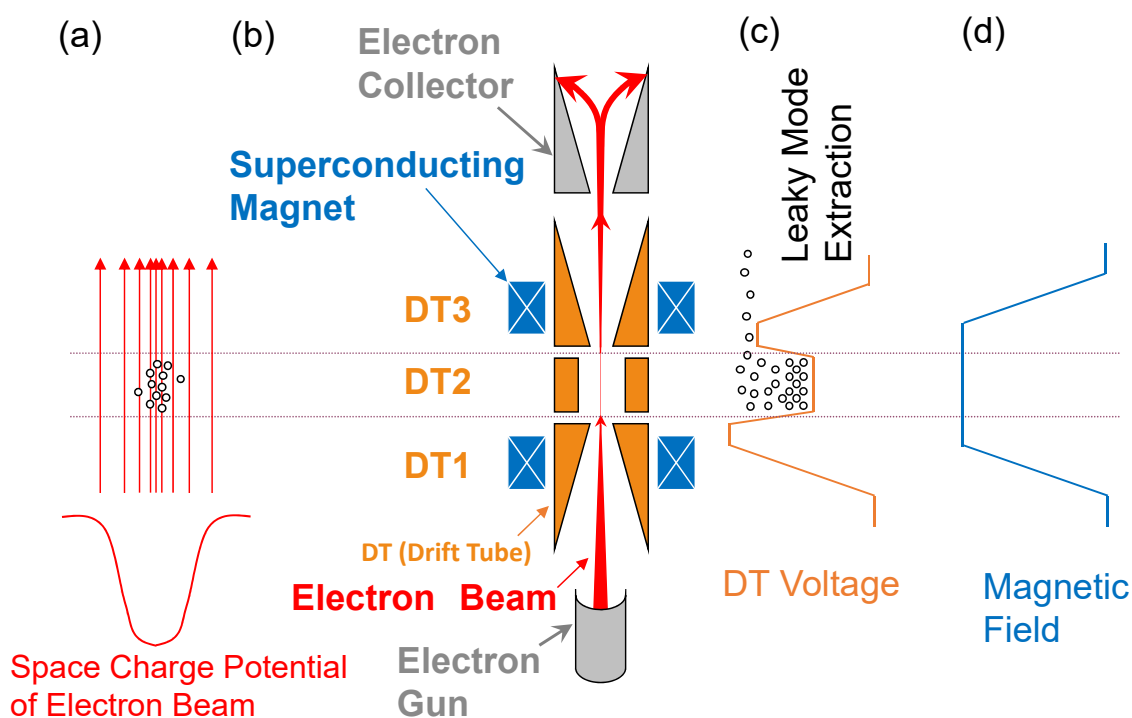


図 3.1. EBIT/S の原理図 : (a)DT2 中の電子ビームによる空間電位 (b)EBIT/S 模式図 (c)DT の電位 (d) 超伝導ヘルムホルツコイルによる磁場分布

3.2 ビームライン

残留ガス EBIS で生成された多価イオンは、ビームライン (図 3.2) [73] で下流の照射室まで輸送することができる。ビームラインは超高真空 (約 5×10^{-7} Pa) に到達しており、この圧力での平均自由行程は約 10km 程度となるため、多価イオンは残留ガスの分子と衝突して価数が下がることはない。ビームラインには、静電レンズ、ディフレクターが配置され、イオンビームの焦点と方向の調整が可能である。分析磁石では質量と電荷の比 (m/q) にイオンを分別することができ、照射する多価イオンの価数を選択した。ベンダー部分には、イオン銃と MEVVA (Metal Vapor Vacuum Arc) イオン源が取り付けられている。イオン銃を使用して、EBIS を運転していないオフラインでのビーム調整や 1 価イオンの照射を行うことができる。図 3.3 にイオン銃を用いてビームライン残留ガスを確認した質量分析スペ

クトルを示す。残留ガスの主な成分は、 H_2 、 H_2O 、 CO 、 N_2 であることが分かった。 H^+ と OH^+ は H_2O が、 C^+ と O^+ は CO が、 N^+ は N_2 がイオン銃のフィラメントから放出される熱電子でそれぞれ解離したと推測される。質量数 28 の CO^+ と N_2^+ は解離した C^+ 、 O^+ 、 N^+ それぞれのピークカウント数の違いから、 CO が主成分として存在し、 N_2 はわずかであることが推測される。MEVVA イオン源は、Ni、Sn、Re、Au などの金属元素をイオン化して、EBIS の DT 内部へ打ち込んで多価イオンを生成するための装置である [74, 75]。また、Ho、Er、Bi などの高融点材料を EBIS の DT 横側から Knudsen セルを利用して DT 内部へ送り、多価イオン生成されることを確認している [76]。第 1 照射室は STM (Scanning Tunneling Microscope) と超高真空チェンバーで連結されており、多価イオン照射したサンプルを大気開放することなく STM 観察することができる。第 2 照射室には、TOF-SIMS (Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 装置を配置して多価イオン照射した際に放出される 2 次粒子を測定することができる。

多価イオンの引き出し (DT3) 電圧が 3 kV (運動エネルギー $3q$ keV) のときの典型的な静電レンズパラメータを表 3.1 に示す。多価イオンビームは上流からファラデーカップを使用して調整しながら下流へ順番に送ることができるが、過去に行った EBIS の運転条件と静電レンズパラメータの通りに設定すると、ほぼ同様の状態を再現することができた。引き出し (DT3) 電圧を 4 kV (運動エネルギー $4q$ keV) に変更するときは、3 kV のときの静電レンズパラメータをそれぞれ $4/3$ 倍した値を各静電レンズに設定することで調整することができた (表 3.1 の計算値)。このようにして、価数の異なる多価イオンの運動エネルギーをそろえた。静電レンズや DT へ印加できる電圧に限界があり、電圧を高くし過ぎると放電が起こってしまう。多価イオンビームの評価がされており、そのエミッタンスは $26.5 \text{ mm}\cdot\text{mrad}$ 、価数 q あたりのエネルギー分布の半値全幅は約 40 eV と確認されている [77, 78]。

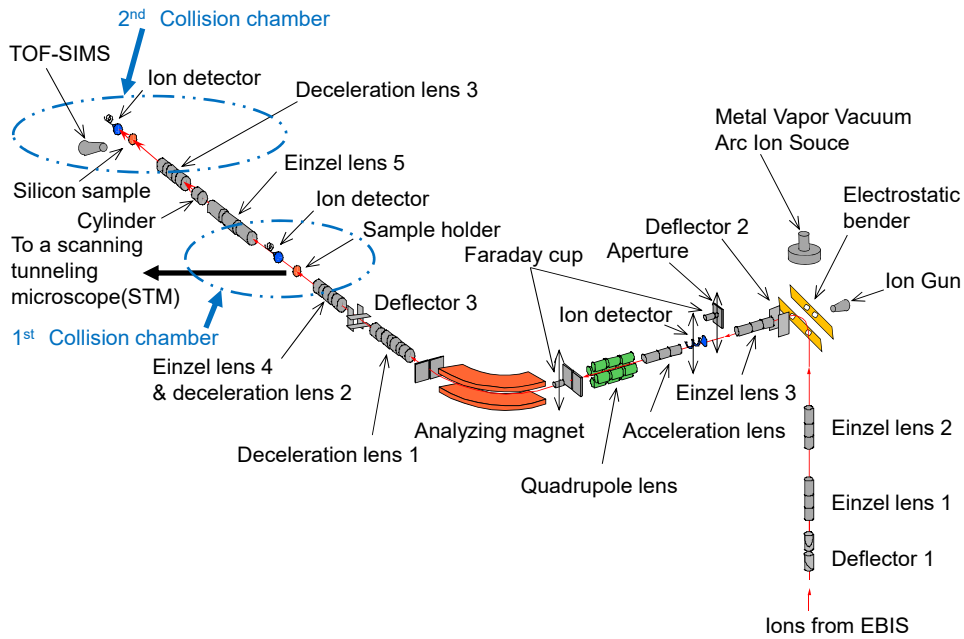


図 3.2. ビームラインの内部説明図

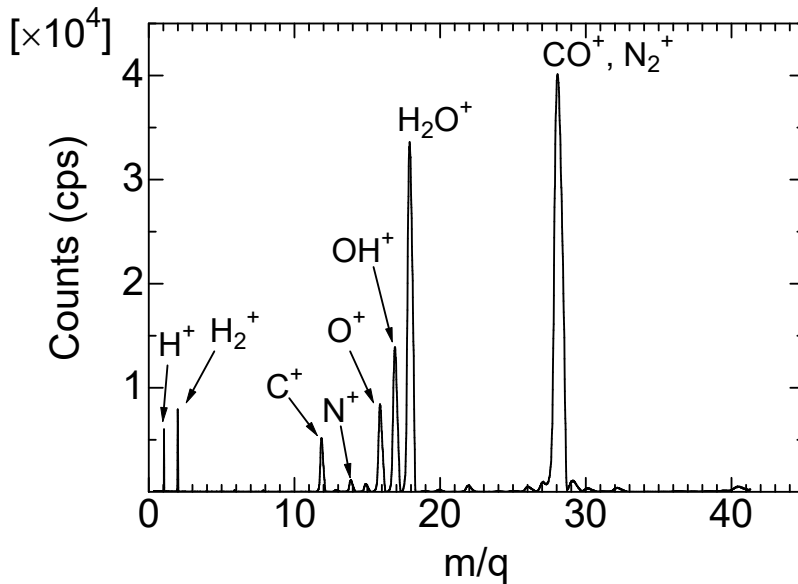


図 3.3. イオン銃を用いたビームライン残留ガスの質量分析スペクトル。

表 3.1. ビームラインの静電レンズパラメータ

Electrostatic lens	Typical voltage (3q keV)	Calculated voltage (4q keV)
Deflector 1 lower	22.7 V	30.3 V
Deflector 1 upper	24.9 V	33.2 V
Einzel lens 1	1.81 kV	2.41 kV
Einzel lens 2	2.52 kV	3.36 kV
Bender Pos.	2.2 kV	2.93 kV
Bender Neg.	2.2 kV	2.93 kV
Deflector 2	0 V	0 V
Einzel Lens 3	2.18 kV	2.91 kV
Acceleration lens	1.74 kV	2.32 kV
Quadrupole lens A1	33.0 V	44.0 V
Quadrupole lens A3	33.0 V	44.0 V
Quadrupole lens B1	27.0 V	36.0 V
Quadrupole lens B3	28.0 V	37.3 V
Analyzing magnet	1.33 V	1.77 V
Deceleration lens 1	1.78 kV	2.37 kV
Deflector 3 up,down	0 V	0 V
Deflector 3 right,left	77.7 V	103.6 V
Einzel lens 4	1.24 kV	1.65 kV
Deceleration lens 2-B	0.82 kV	1.09 kV
Deceleration lens 2-C	0.28 kV	0.37 kV
Deceleration lens 2-D	0.48 kV	0.64 kV
Deceleration lens 2-E	0 kV	0 kV
Cylinder	1.9 kV	2.53 kV
Deceleration lens 3-1	0 kV	0 kV
Deceleration lens 3-2	1.21 kV	1.61 kV
Deceleration lens 3-3	0.51 kV	0.68 kV
Deceleration lens 3-4	1.21 kV	1.61 kV
Deceleration lens 3-5	0 kV	0 kV

EBIS 内の残留ガスにより生成された多価イオンを引き出し、分析磁石で m/q に分析した結果を図 3.4 に示す。残留ガスは主に H_2 、 H_2O 、 CO 、 N_2 が想定され、 C 、 O 、 N それぞれの多価イオンが生成されていることを確認した。EBIS 内の DT 中に重元素を導入すると、高価数の重元素がトラップ中に残り、残留ガスのような低価数の軽元素はトラップ中から弾き出されてしまう。トラップ中の運動エネルギーを軽元素が持ち去り、残った多価イオンが蒸発冷却されることを DT のトラップ電位をパルス変化させて確認されている [79, 80]。

Xe ガスを EBIS 内の DT に導入して多価イオンを生成した。引き出した多価イオンはビームラインの最下流にある第 2 照射室で測定した。価数分布スペクトルを図 3.5 に示す。 E_e は EBIS の電子ビームエネルギーを、 I_e は電子ビーム電流を示す。Xe の導入ガス圧力は約 1×10^{-4} Pa で同一条件としたため、 E_e と I_e で比較することができる。 $E_e = 10$ keV、 $I_e = 130$ mA の時は、各価数のイオンカウントは数万 cps 程度で、L 殻電子が閉殻となる Xe^{44+} に向けて増加する。 Xe^{44+} では約 4×10^4 cps に達する。ただし、50 価以上の高価数ではイオンカウントは少なくなり、52 価では約 300 cps 程度まで激減してしまう。 $E_e = 30$ keV、 $I_e = 200$ mA に上げて、52 価は約 1000 cps に増加するが、わずかしか増えない。高価数（特に 1s 電子）のイオン化エネルギーが高いため、高価数の多価イオンほど生成することが厳しくなる。TOF-SIMS はイオン量が少なくても測定できるが、STM 観察を行う場合は、100 nm 四方に 10 個 ($\sim 10^{11}/\text{cm}^2$) 以上の照射痕があった方が観察や判別がし易くなる。カウント数は $\phi 1\text{mm}$ のアパーチャーを通過したイオンなので、 Xe^{44+} が 4×10^4 cps の場合は約 6 時間照射すると照射密度は約 $10^{11}/\text{cm}^2$ となる。高価数の多価イオンの場合、イオン量が減るため更に長時間の照射が必要となる。

Xe には安定同位体存在し、存在度が 20 % 以上のものは ^{129}Xe が 26.4 %、 ^{131}Xe が 21.2 %、 ^{132}Xe が 26.9 %、であり、各ピークの約 70 % を構成する主成分である。 m/q の値が 4.1 を超えたところで $^{132}\text{Xe}^{32+}$ 、 $^{129}\text{Xe}^{31+}$ の同位体ピーク分離を確認した。

安定同位体が存在しない元素 I を使うことで、多価イオンの価数にばらつきの無いビームを引き出すことができる。常温大気中で液体のヨードメタン (CH_3I) は、蒸気圧が 20 °C で約 50 kPa のため、真空中に導入すると気化する。分子線として DT 中へ導入し、多価イオン生成することができる [81]。

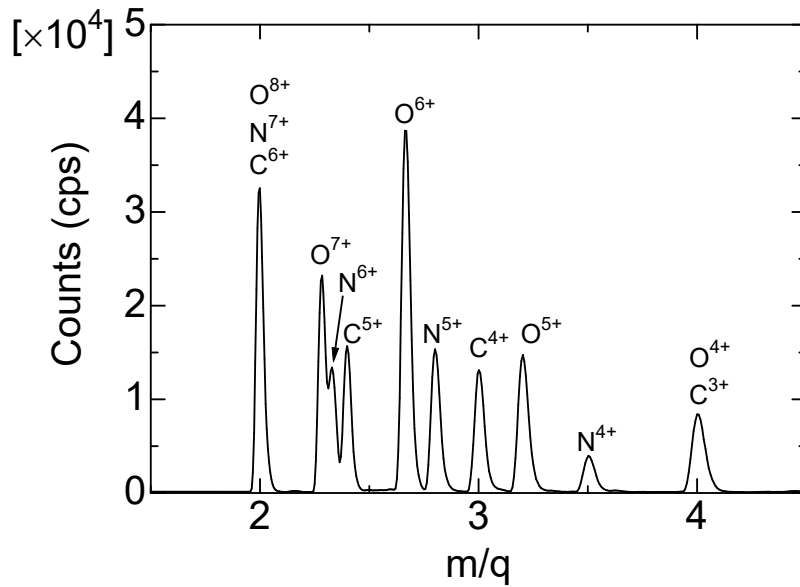


図 3.4. EBIS 内の残留ガスにより生成された多価イオン。

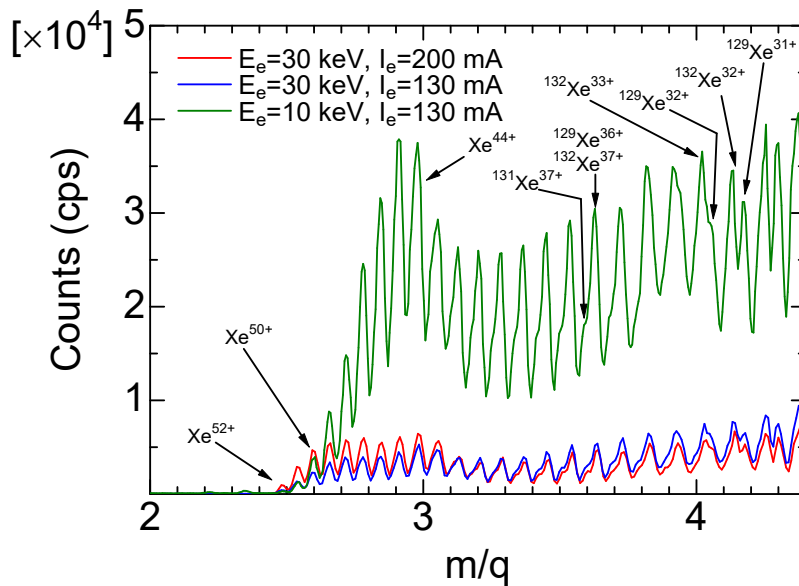


図 3.5. Xe 多価イオンの価数分布スペクトル。

3.3 飛行時間型質量分析器 (TOF-SIMS)

3.3.1 TOF-SIMS 装置

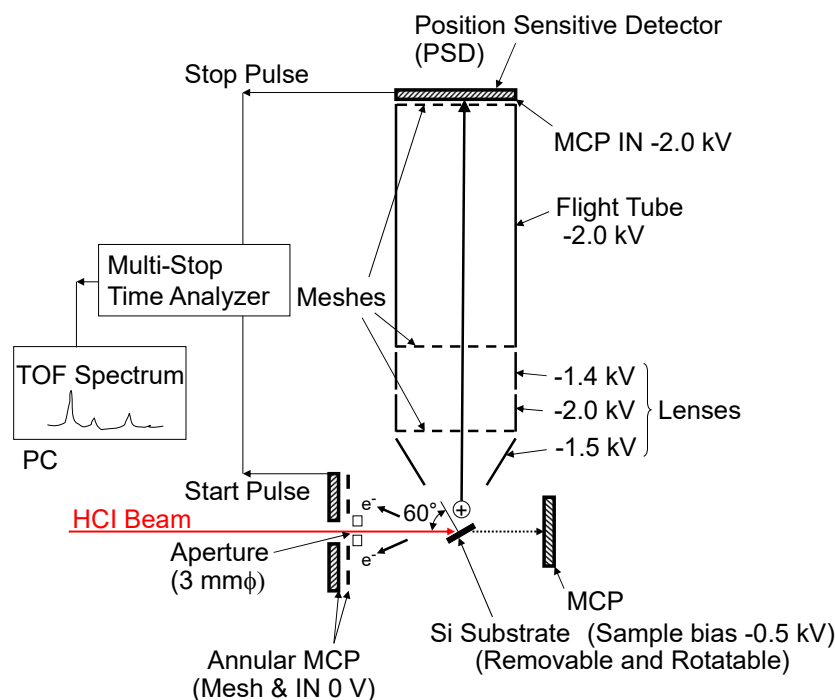


図 3.6. TOF-SIMS 装置図

飛行時間型質量分析器 (TOF-SIMS ; Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) を図 3.6 に示す。多価イオンを表面垂直方向に対して 60° で照射した。標的試料の電圧は -0.5 kV のため、発生した 2 次電子は正電圧 (0 V) の対向側の穴空き MCP (MicroChannel Plate) へ加速されて検出される。多価イオンを固体表面に照射すると多数の 2 次電子が放出され、その数は価数とともに増加し、 Xe^{50+} では約 100 個程度にもなる [29, 32]。この 2 次電子を対向側の穴空き MCP で検出し、TOF のスタートパルスとした。穴あき MCP で検出した電子の出力波形を図 3.7 に示す。(a) は電離真空計のフィラメントから放出された熱電子である。電子 1 個が MCP へ入射した出力で電圧は約 -0.05 V である。(b) は Xe^{50+} を表面に照射した時の 2 次電子による出力である。約 100 個の電子が MCP へ同時入射し、それぞれの電子がチャンネルプレートの各細孔で増幅され、出力電圧は約 -5 V となり (a)

の約 100 倍になる。2 次電子を検出することにより、1 個の多価イオン入射をほぼ 100% の確率で検知することができる [10, 82, 83, 84]。TOF-SIMS では、2 次電子をスタートパルスとしているため、1 個の多価イオン入射で 1 回の TOF 測定ができ、入射イベントを逃さず測定効率が良いことが特徴である。1 価イオンの場合、2 次電子の放出率は 1 未満となるため [85]、イオンビームを短時間でチョップさせたパルスビームとの同期信号をスタートパルスとして一般的に使用している。

多価イオン照射により Si 表面から放出された 2 次イオンは、TOF 管に印加した負電圧によって TOF 管内に引き込み、静電レンズで焦点調整を行って、電圧を -2.0 kV で一定にした TOF 管 (長さ $l = 0.25$ m) を通過させた。2 次イオンは標的試料電圧 -0.5 kV から TOF 管の -2.0 kV の間の電圧差 $V = 1.5$ kV で加速されるため、次の式が成り立つ。

$$eq_x V = \frac{1}{2} m_x v^2 \quad (3.1)$$

$$v = \frac{l}{t_x} \quad (3.2)$$

e は素電荷、 q_x 、 m_x と t_x はそれぞれ放出された物質 X の 2 次イオンの価数、質量と到達時間を示す。この 2 つの式を t_x について解くと、

$$t_x = \frac{l}{\sqrt{2eV}} \sqrt{\frac{m_x}{q_x}} + t_{\text{acc}} + t_{\text{delay}} \quad (3.3)$$

となり V は本実験では固定値としたため定数である。2 次イオンの到達時間 t_x は $\sqrt{m_x/q_x}$ に比例する。ただし、試料から放出された 2 次イオンは静電レンズで加速され、TOF 管の入り口に到達するまで時間 t_{acc} だけかかる。ディレイを使用したため t_{delay} は光子のピーク位置から $0.48 \mu\text{s}$ とした ((3.3.4) 節参照)。

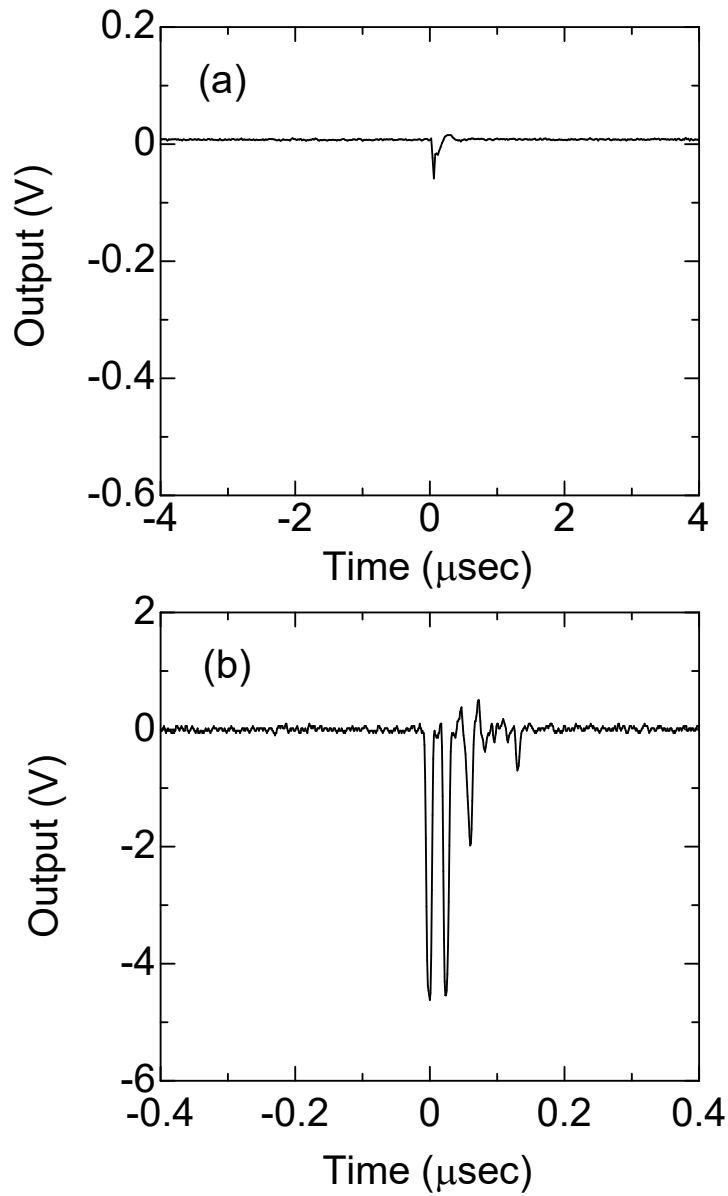


図 3.7. 穴空き MCP で検出した電子のプリアンプ (VT120) 出力波形。(a) 電離真空計のフィラメントから放出された熱電子 (b) Xe^{50+} 照射時の 2 次電子

3.3.2 2次イオン収集と検出効率

多価イオンは $\phi 1$ mm のアパーチャーを通過させて調整し、ビーム径を絞って試料に照射させた。2次イオンは TOF 管を通過させて PSD で検出した。得られた図 3.10 に示す PSD 像は、ほぼすべての 2次イオンが PSD の有感面内に集められていることを確認した。2次イオンの捕集効率を見積もるために、試料表面から放出される H^+ を SIMION 3D というソフトウェアを用いてシミュレーションを行った。試料表面垂直方向に対して 0° から 85° の方向に 5° ずつ角度を変えて H^+ を放出させた。シミュレーションでは、サンプルを円錐状にして、 60° の照射角度を模擬した。印加電圧は、実際に実験で印加した典型的な電圧である。点源から放射状に放出される 10 eV の H^+ を静電レンズで収集し、MCP 検出器まで輸送できることをシミュレーションで確認した (図 3.8)。点源から放出される 25 eV までの H^+ はすべて捕集できることを確認したが、 H^+ のエネルギー分布 [62] から、 25 eV 以上の H^+ の捕集効率まで考慮すると 98% 程度であると推定された。実際には点源ではなくビーム径が $\phi 1$ mm であることを考慮すると、最大で 93% まで低下することが考えられるため、捕集効率は $98 \pm 5\%$ であるとした。

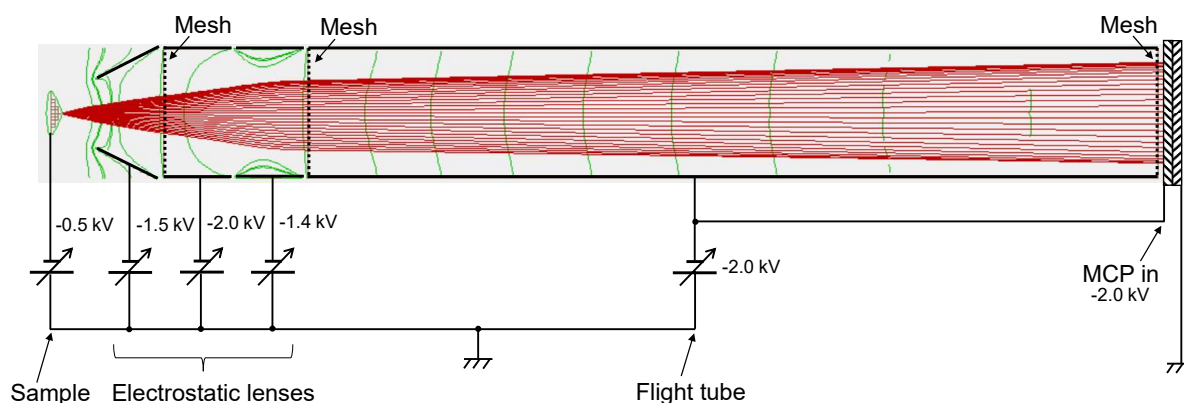


図 3.8. 試料表面垂直方向に対して 0° から 85° 方向に 5° ずつ角度を変えて放出した運動エネルギー 10 eV の H^+ の軌道を SIMION 3D でシミュレーションした結果。印加電圧は実際に実験で印加した典型的な電圧である。赤線は H^+ の軌道を、緑線は等電位を示す。

TOF 管の先端は開口径を小さくし、その後に 1 枚のメッシュを配置して点源から放出される 2次イオンを収集する構造とした。静電レンズの後段のフライトチューブは、電場

が一定となるように前後に 1 枚ずつメッシュを配置して、0.25 m の距離で飛行時間による質量分析を行う構造とした。メッシュは、 ϕ 0.03 mm の金メッキされたタングステン線が 100 mesh/inch の密度で編まれており、その開口率 (OAR ; Open Area Ratio) は約 78% である。メッシュ 3 枚の開口率の合計は $48.5 \pm 0.5\%$ となる。2 次イオンは、メッシュと衝突した場合は検出されず、更に、1.5 keV の H^+ の MCP 検出効率はや $60.5 \pm 5\%$ である [86]。これらを考慮した全体の検出効率は $\eta = 28.8 \pm 2.6\%$ となる。実験結果の収率 (Yield) は測定値に検出効率 η で除して補正した値である。

3.3.3 2 次イオンの位置検出

2 次イオン検出は、MCP のアノードに抵抗型検出器 (RAE; Resistive Anode Encoder) が用いられた位置検出器 (PSD ; Position Sensitive Detector) を使用した (図 3.9)。MCP の有感面は ϕ 25mm で、荷電粒子の他に極端紫外線 (EUV) と軟 X 線を検出することができる。4 つのアノードから出力される信号 A、B、C、D から、2 次イオンの検出位置 X、Y は、

$$X = \frac{B + C}{A + B + C + D}, \quad Y = \frac{A + B}{A + B + C + D} \quad (3.4)$$

とそれぞれ求められる。この位置信号を出力するには約 $4 \mu s$ の時間がかかる。TOF 測定開始後、最初に検出した 2 次イオンの位置信号を出力している約 $4 \mu s$ の間に、1 サイクルの TOF 測定 (約 $10 \mu s$) はほぼ終了していることになる。そのため、PSD 像 (図 3.10) はスタートパルスと同期させず、質量分析されていない H^+ や Si^+ などの放出 2 次イオンをすべて含むものである。この PSD 像は、検出器中心に 2 次イオンを静電レンズで収集していることを確認するためにのみ使用した。TOF 測定時は、位置信号よりも出力時間の短いプリアンプ (VT120) を用いてストップパルスとして使用した (図 3.9)。

3.3.4 デイレイ用ケーブル

2 次イオンを同定することが難しかったため、デイレイ用ケーブルを用いて光子のピーク取得して、そこから 2 次イオンを同定することにした。100 m の同軸ケーブルを使用して信号のデイレイを行った。デイレイ用ケーブルによる遅延時間は、ケーブルに沿って進行

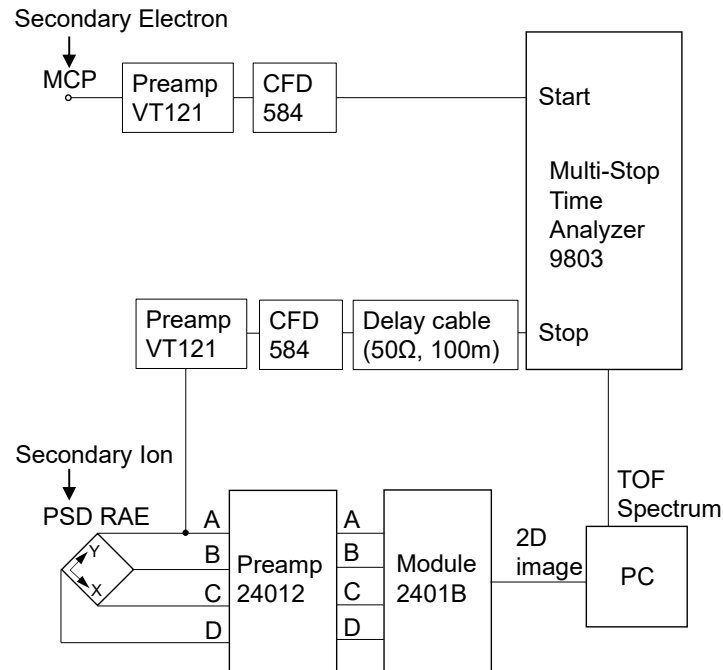


図 3.9. TOF-SIMS の測定系ブロック図

する電磁波の伝搬速度 $v_p = c/\sqrt{\mu_s\epsilon_s}$ (c は光速、 μ_s は媒質の比透磁率、 ϵ_s は媒質の比誘電率) から求めることができる。インピーダンスが $50\ \Omega$ の同軸ケーブル (RG58A/U) では、非磁性材料 ($\mu_s = 1$) が使用されており、絶縁体にはポリエチレン ($\epsilon_s = 2.3$) が使用されている。そのため、 $v_p = 2 \times 10^8\ \text{m/s}$ となり、ケーブル長は $100\ \text{m}$ 使用したので、遅延時間は約 $0.5\ \mu\text{s}$ となる。ディレイ用ケーブルを入れたことにより、 $0.48\ \mu\text{s}$ に光子を検出することができた (図 4.2)。

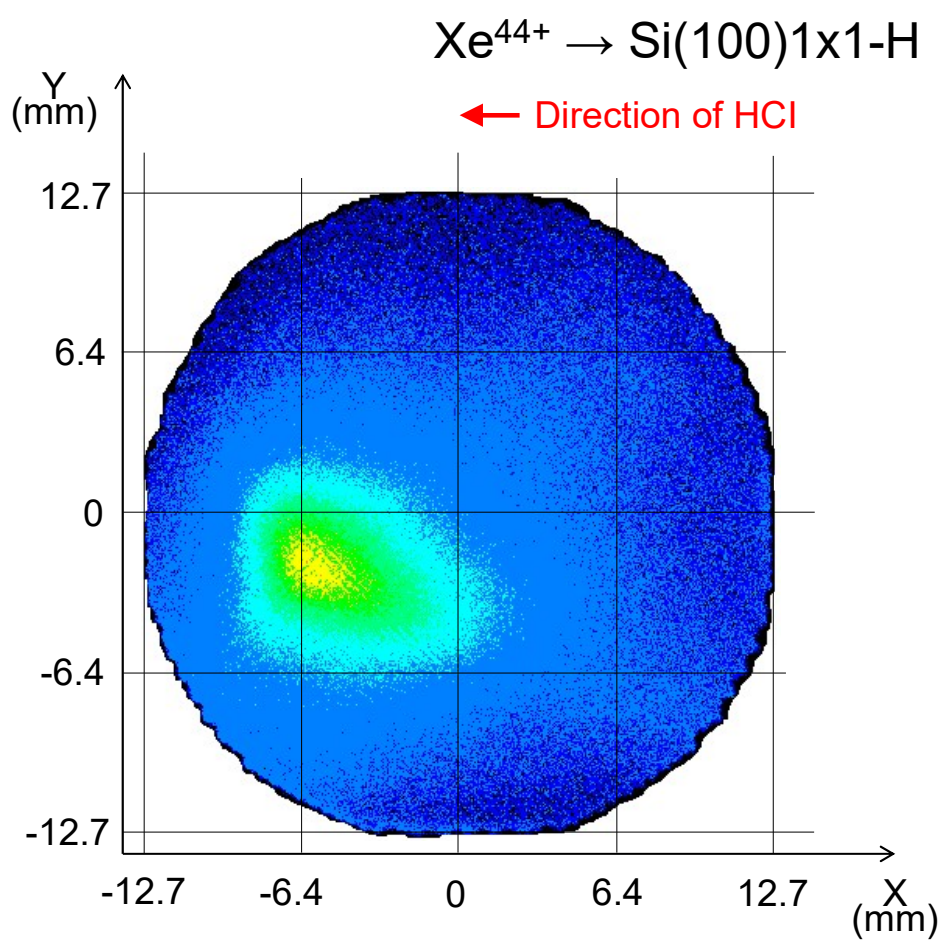


図 3.10. 2次イオンの PSD 像

3.4 試料作成

3.4.1 第 2 照射室 兼 試料作成室

第 2 照射室では試料の作成と評価をすることができるようになっており、その内部配置を図 3.11 に示す。多価イオンのビームライン位置よりも上側に LEED (Low Energy Electron Diffraction) 装置があり、試料表面からの LEED 像を確認できる。H₂ ガスはバリアブルリークバルブで流量を調整して導入することができる。試料は 4 軸マニピュレータに取り付けられており、上下方向と水平方向への移動と、軸を回転させることができる。試料の下側に配置した MCP で $\phi 1\text{mm}$ のアパーチャーを通過した多価イオンを検出できる。

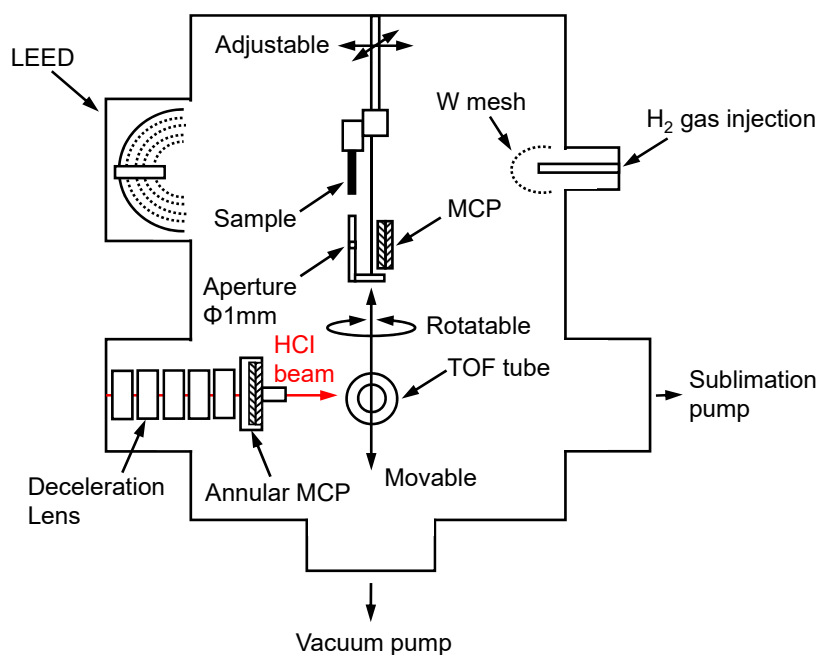


図 3.11. 第 2 照射室の内部配置図

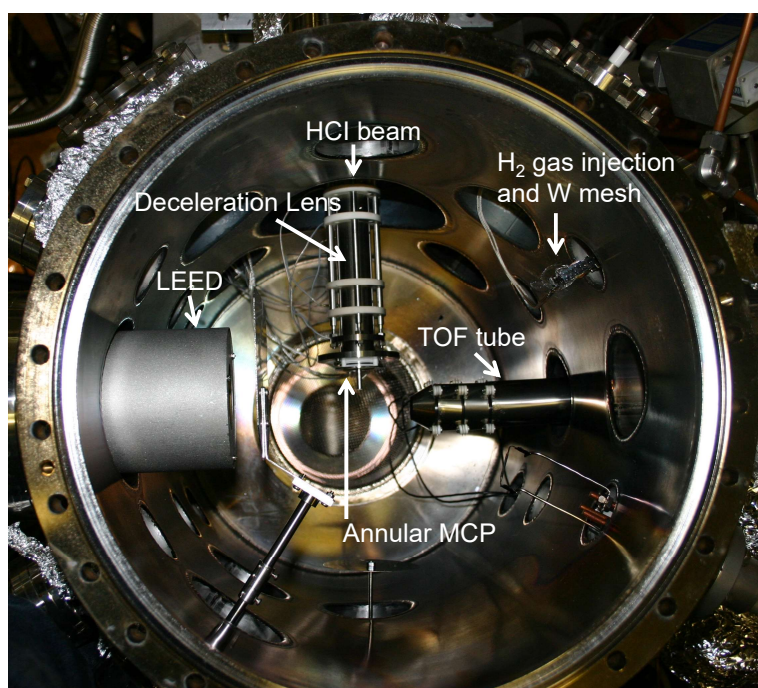


図 3.12. 第 2 照射室の内部写真

3.4.2 真空排気装置

第 2 照射室の真空排気系を図 3.13 に示す。ターボ分子ポンプ（排気速度 300 L/s）とイオンポンプ（排気速度 400 L/s）を併用して排気を行い、チェンバー全体を約 200 °C に保ってベーキングを数日間以上行った。その後、四重極型質量分析計（QMS; Quadrupole Mass Spectrometer）にて残留ガスの分圧を確認した。測定結果を表 3.2 に示す。ベーキング後の残留ガスの大部分は H₂ と H₂O となり、その他の残留ガスは C、N₂、O₂ を確認した。H と OH は H₂O が解離したと推測され、これらの分圧は H₂ の半分以下程度であった。全圧の到達圧力は約 5×10^{-8} Pa であった。

表 3.2. ベーキング後のチェンバー内残留ガスの分圧と全圧

質量数	残留ガス	ベーキング後の分圧 (Pa)
1	H	4.1×10^{-9}
2	H ₂	1.1×10^{-8}
12	C	3.1×10^{-9}
16	O	3.1×10^{-9}
17	OH	4.6×10^{-9}
18	H ₂ O	5.4×10^{-9}
28	CO (, N ₂)	5.1×10^{-9}
全圧		約 4×10^{-8}

3.4.3 試料ホルダー

Si を通電加熱して清浄表面を作成するための試料ホルダーを文献 [87] をもとにして製作した。Si 試料ホルダーを図 3.14 に示す。Si は 1250 °C まで温度を上げるため、試料ホルダーからの放出ガスで Si 表面を汚染しないようにする必要がある。そのため、Si 試料と直接接触する部分には融点が高く、ガス放出が少ない Ta と Mo を材料として用いた。Si を Ta 板で挟み、Mo ボルトで Ta 板を固定した。Ta 板から熱伝導しないようにセラミックを間に入れてステンレス部分と接続した。また、セラミックで電氣的に絶縁しているため、Si の上側と下側に電源の陽極と陰極をそれぞれ接続した。Si の下側からは、薄い Ta 板を利用

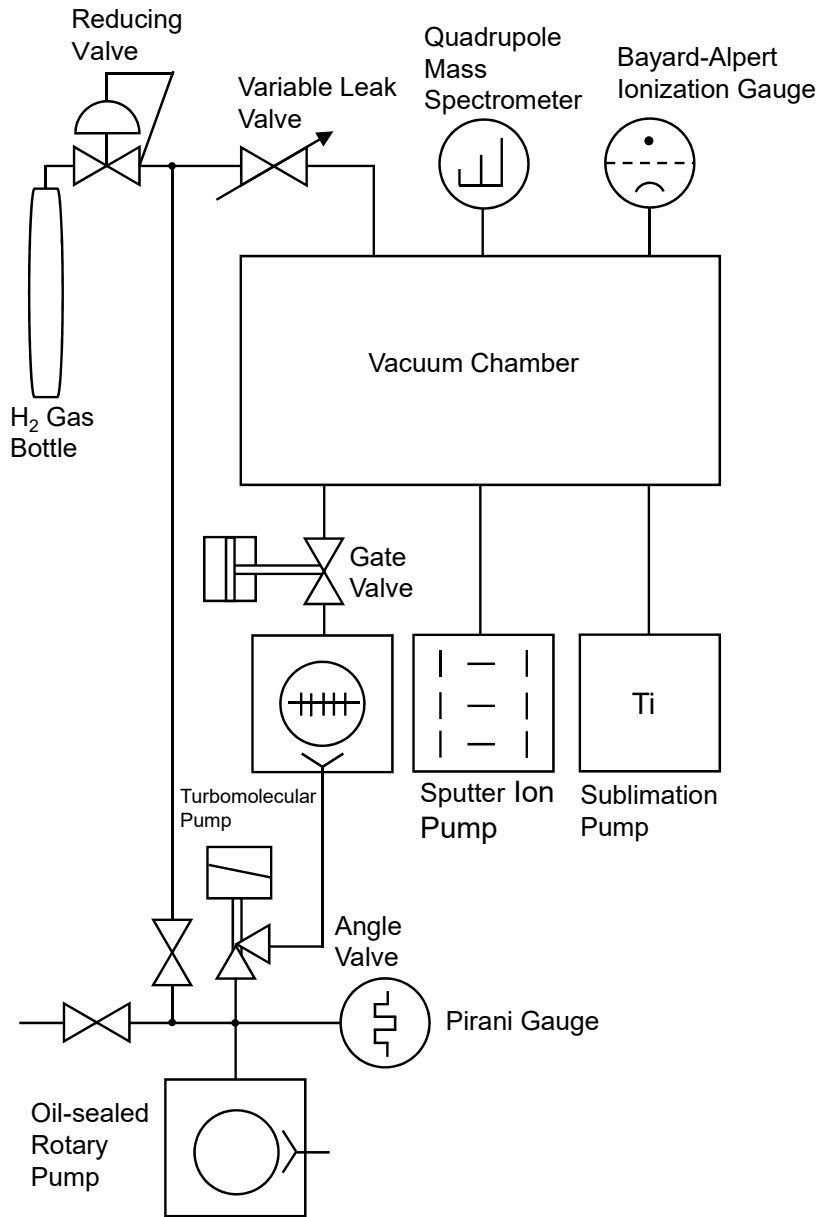


図 3.13. 第 2 照射室の真空排気系と H₂ ガス導入

して上側の電源配線部分へ接続した。Si は温度により抵抗値が変わるため、通電加熱用の直流電源はズーム機能のあるものを使用した。

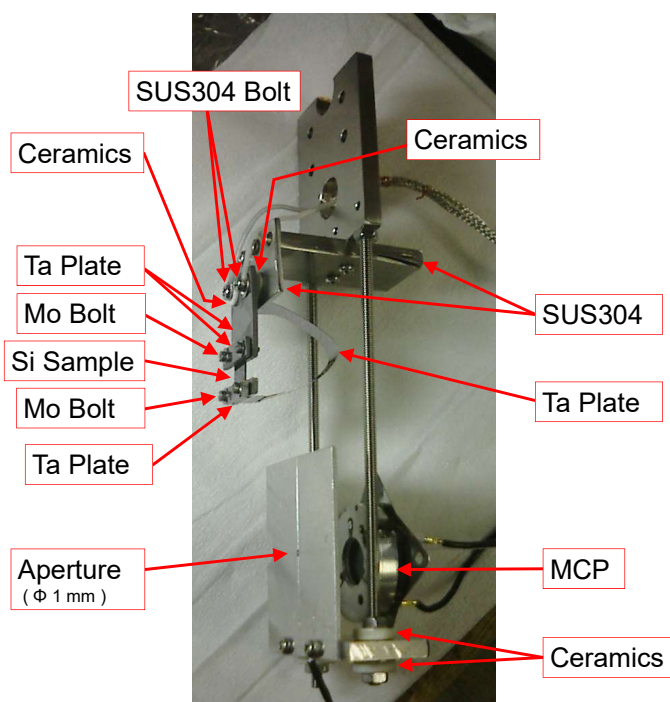


図 3.14. Si 試料ホルダー

3.4.4 Si 清浄表面と H 終端 Si 表面

Si は大気中で自然酸化膜に覆われて安定な構造になっている。その酸化膜を超高真空中で取り除き、汚れの少ない Si 単結晶面を出して清浄表面を作成する。酸化膜の除去はフッ酸を使用して化学的に除去する Wet 法と、超高真空中で Si を融点近くまで加熱して、昇温脱離させる Dry 法がある。酸化膜を除去し、超高真空中で Si を加熱すると安定構造となるように表面原子が再構成される。(100) 面では 2×1 周期のダイマー列が形成され、(111) 面では DAS (Dimer Adatom Stacking fault) 構造と呼ばれる 7×7 周期の構造が形成される [88]。この Si 清浄表面には未結合のダングリングボンドが存在し、活性な状態となっている。超高真空中でも残留ガスの H_2O が解離吸着して、Si-H と Si-OH が化学結合する [89]。加熱処理した Si 清浄表面を長時間放置すると、超高真空中でも表面が汚染されて STM では原子像がぼやけてしまい、最終的には見られなくなってしまう。

Si 表面を H 終端するには、原子状 H を表面のダングリングボンドに曝して結合させる。

原子状 H は高温（約 1800 °C 程度）に加熱した W フィラメントやメッシュに H_2 ガスを通過させることで生成できる。(100) 面の H 終端は、図 3.15 に示す (a) 2×1 、(b) 3×1 、(c) 1×1 の 3 つの構造が確認されている [90, 91]。

(111) 面の H 終端 Si 表面は、バルク端面と同様の 1×1 構造していることが STM と AFM で観察されている [92, 93]。H は最表面の Si と図 3.16 に示すような SiH_3 構造となることが予想され [94]、STM 観察によって SiH 、 SiH_2 、 SiH_3 が混在していることが確認されている [95]。

本研究で用いた H 終端 Si 表面は、 $Si(100)1 \times 1-H$ と $Si(111)1 \times 1-H$ の 2 つである。(100) 面では、 3.8 \AA 四方の単位面に 2 個の H 原子が結合し、(111) 面では、1 辺が 3.8 \AA の正三角形 2 つで形成されるひし形の単位面に 1-3 個の H 原子が結合している。それぞれの単位面積あたりの H 原子数は、(100) 面では 0.14 \AA^{-2} 、(111) 面では 0.12 \AA^{-2} である（表 3.4）。

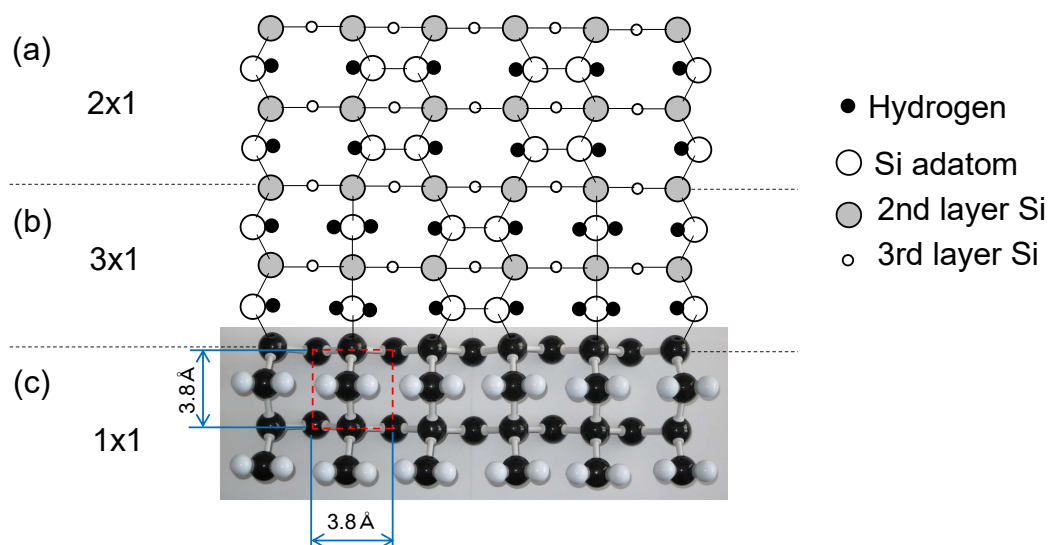


図 3.15. H 終端 $Si(100)$ 表面 (a) 2×1 の模式図、(b) 3×1 の模式図、(c) 1×1 の模型。赤点線は単位面を示す。

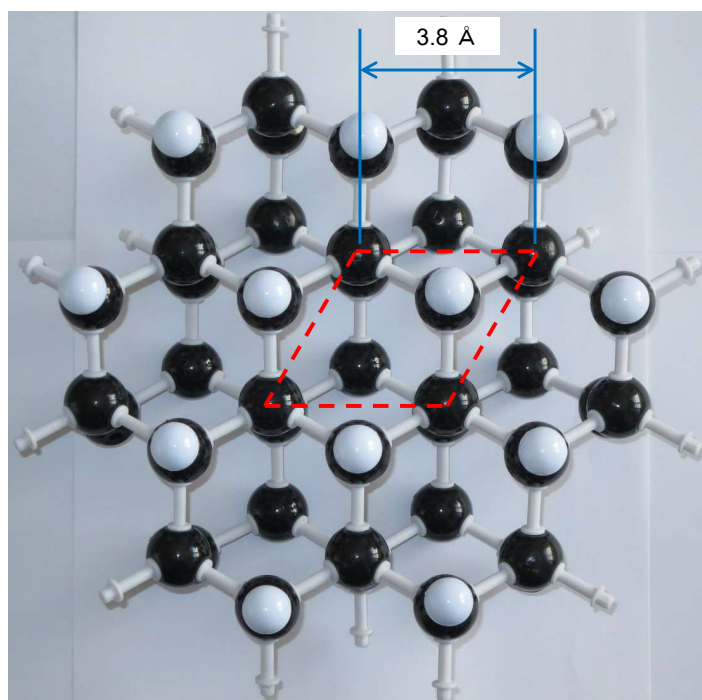


図 3.16. H/Si(111) 表面の模型。黒は Si 原子、水色は H 原子、赤点線は単位面を示す。

表 3.3. H/Si(111) 表面上の単位面積あたりの H 原子数と H 原子密度

	Si(111)1×1-H	Si(111)1×1-H	Si(111)1×1-H
単位面積 (\AA^2)	12.5	12.5	12.5
H 原子数 (個)	3	2	1
H 原子密度 ($/\text{\AA}^2$)	0.24	0.16	0.080

表 3.4. H/Si(100) 表面上の単位面積あたりの H 原子数と H 原子密度

	Si(100)1×1-H	Si(100)3×1-H	Si(100)2×1-H
単位面積 (\AA^2)	14.4	14.4	14.4
H 原子数 (個)	2	1.5	1
H 原子密度 ($/\text{\AA}^2$)	0.14	0.10	0.069

3.4.5 Si 清浄表面の作成

Si は金属や油で汚染しやすいため、ラテックス手袋を手にはめてセラミックのピンセットで取り扱った。Si(111) と Si(100) の基板は n 型半導体で、比抵抗はそれぞれ 10 Ωcm 、1 Ωcm のものを使用した。試料の大きさは、約 0.5 mm(t)×5mm(W)×20mm(L) 程度とし、ダイヤモンドペンで切り込みを入れてプラスチック定規で劈開した。長辺をそれぞれ、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ となるようにした。Si の代表的な洗浄方法は白木法 [96] が知られている。本研究で行った Si 基板の洗浄方法はフッ酸を使用しない簡易的なものである。その後、超高真空中で加熱して酸化膜を除去した。その手順は表 3.5 に示す通り、(1) Si をアセトンで超音波洗浄した後に、(2) セミコクリーン 23^{*1}で超音波洗浄を行った。その後、(3) 超純水 (18 M Ωcm 以上) に浸し、(4) 真空装置内部に設置した。真空排気を行い、チェンバーのベーキング後、チェンバー温度が室温に戻って圧力が安定してから、Si を 400–500 $^{\circ}\text{C}$ (薄っすら赤くなる程度) で通電加熱した。Si の温度は光高温計で測定した温度である。この状態で 10 時間以上放置して Si 基板とサンプルホルダーからガスの放出を十分に行った。放置後の圧力が、Si 加熱前の圧力まで戻ったことを確認した。(5) Si 温度を 1250 $^{\circ}\text{C}$ (眩しいくらい白熱する程度) まで上昇させ (フラッシング)、その温度で数秒間保ちすぐに 400–500 $^{\circ}\text{C}$ まで温度を下げた。1000–1100 $^{\circ}\text{C}$ ではシリコン表面に SiC が形成されるので、できるだけこの温度にならないように素早く操作した。数回 1250 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱することで、試料表面からのガス放出が少なくなった。最後のフラッシングの時は、1250 $^{\circ}\text{C}$ で約 10 秒程度 (真空が悪化する場合はもっと短い時間で) 保持した後、(6) 900 $^{\circ}\text{C}$ (暗いオレンジ色程度) まで温度を下げ、それから約 7 分間かけて試料温度を徐々に下げていった。Si 清浄表面の作成には良い真空を保つことが重要なので、フラッシング時は真空が 1×10^{-7} Pa を越えないように注意した。Si 清浄表面の作成では 10^{-8} Pa オーダーの低い真空圧力を保ち、サンプルやサンプルホルダーがアセトン等で洗浄したばかりの新品の場合は十分加熱を行って脱ガスする必要がある [97]。

*1 古内化学株式会社製の半導体洗浄液。脱脂作用と金属イオン除去、酸化膜除去効果がある。

表 3.5. Si 清浄表面の簡易作成方法

手順	作業
(1)	アセトンで超音波洗浄（約 10 分）
(2)	セミコクリーン 23（古内化学製）で超音波洗浄（約 10 分）
(3)	超純水に浸す（約 10 分）
(4)	真空チェンバーに入れ、加熱（400 ~ 500 °C） 到達圧力が 5×10^{-8} Pa 程度になるまで加熱（約 10 時間）
(5)	1250 °C で加熱（数秒間）
(6)	900 °C まで温度を下げ、そこから約 7 分間かけて徐々に室温に下げる

3.4.6 Si 清浄表面の LEED 像とオージェ電子分光分析

(3.4.5) 節で作成した Si(111) と Si(100) の清浄表面の LEED 像を図 3.17 と図 3.18 にそれぞれ示す。Si(111) では 7×7 、Si(100) では 2×1 の周期構造が見られ、Si 清浄表面であることを確認した。また、オージェ電子分光法 (AES ; Auger Electron Spectroscopy) により吸着原子のスペクトルを測定した。測定結果を図 3.19 に示す。Si 基板に温度むらが生じ、(a) は基板中央の高温部であり、(b) は基板端の低温部を示す。TOF 測定では、Si 基板が中央になるようにマニピュレーターで調整したため、基板端に多価イオンを照射することはない。92 eV に Si ピークを確認した。縦軸は、Si 副ピークの最大値から最小値までが 1 になるように規格化した。不純物 C のわずかなピークを確認するため、Si ピークはグラフ内に納まってはいない。1 回目のフラッシング後は 272 eV 付近に C ピークがわずかに残っていることを確認した [98]。更に 2 回目のフラッシング後の AES 測定ではほとんど C ピークを確認できなくなった。

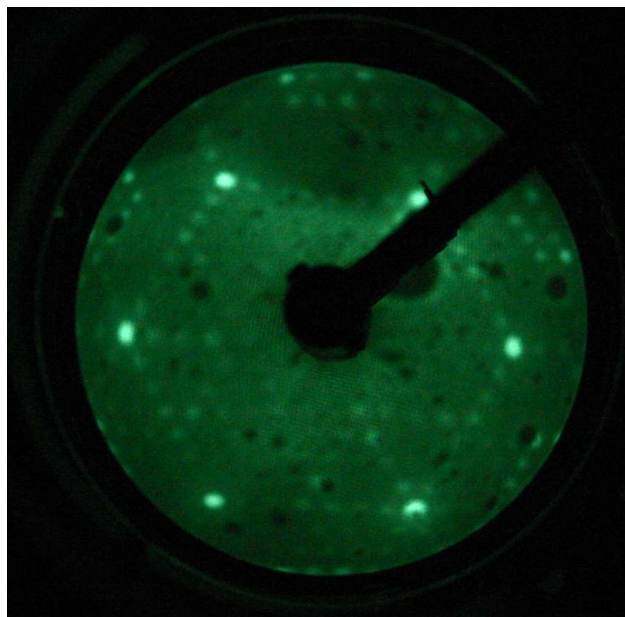


図 3.17. Si(111)7×7 清浄表面の LEED 像



図 3.18. Si(100)2×1 清浄表面の LEED 像

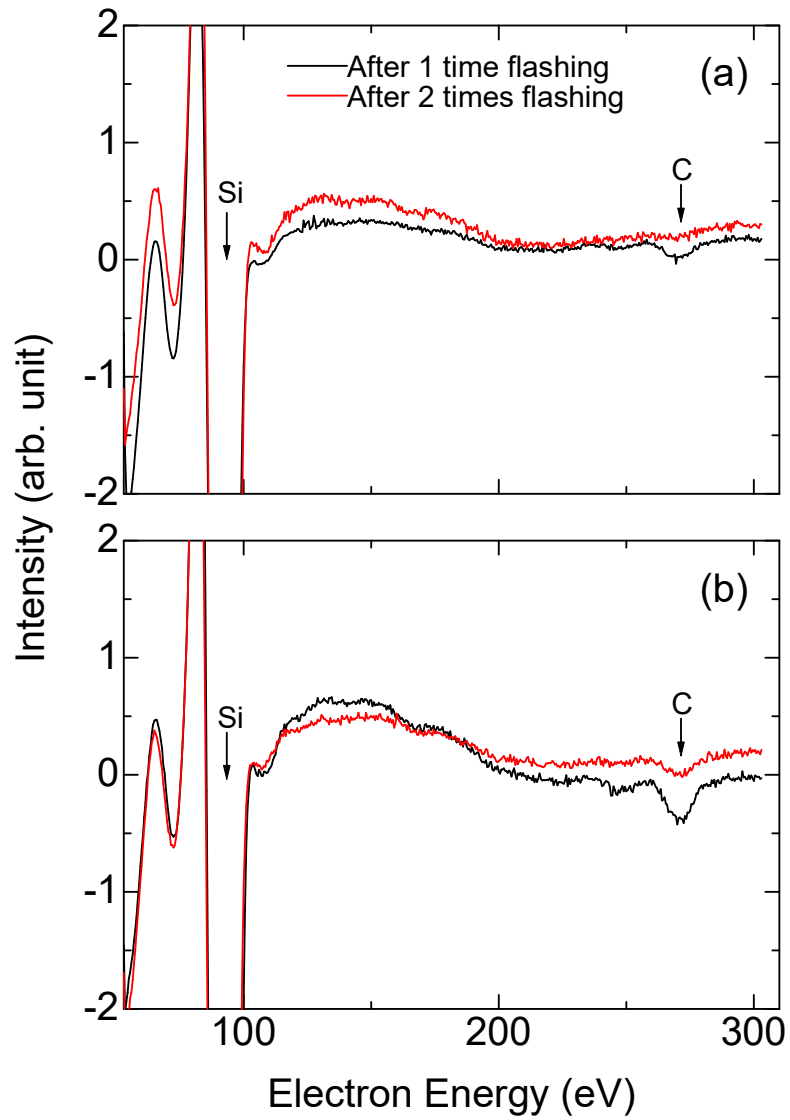


図 3.19. :オージェ電子分光法によるスペクトル。黒線は 1 回目のフラッシング後、赤線は 2 回目のフラッシング後。(a) Si 基板中央の高温部 (b) Si 基板端の低温部

3.4.7 H 終端 Si 表面の作成

(3.4.5) 節で作成した Si 清浄表面に原子状 H を曝して H 終端 Si を作成した。作成手順を表 3.6 に示す。(1) Si 基板を再度 1250 °C まで加熱し、徐々に温度を下げて 400 °C に保つ。(2) 1800 °C に加熱した W メッシュに (3) H₂ ガスをチェンバー内に導入した。おおよその目安として BA 真空計で 1×10^{-4} – 1×10^{-3} Pa の範囲で導入ガス圧力を調整した。導入した H₂ ガスは W メッシュを通過して原子状 H となり、Si 表面に曝露した (図 3.20)。(4) Si(100) の場合のみ基板温度を室温に下げて更に原子状 H を曝露した。これは、黒木により確認された Si(100)2×1-H 表面を初めに作成して 1 ML の H を終端させ、その後に Si(100)1×1-H を作成するという手順を踏襲した。1 ML 以下の H 終端 Si 表面は残留ガス成分の H₂O と反応して表面状態が変化してしまい、定量的なデータを得ることができなかったという実験結果に基づいている [99]。(5) 表面の LEED 像を確認して Si(111)1×1-H または Si(100)1×1-H であることを確認した。LEED 像が 1×1 周期に変化したことが確認できなければ、更に (3) または (4) の手順を行った。

表 3.6. H 終端 Si 表面の作成方法

手順	作業
(1)	Si 基板を 1250 °C で加熱した後、400 °C に保つ
(2)	W メッシュを 1800 °C で加熱する
(3)	H ₂ ガスを導入し、原子状 H を曝露する
(4)	Si(100) の場合のみ基板温度を室温に下げて更に原子状 H を曝露する
(5)	LEED 像で Si(111)1×1-H または Si(100)1×1-H が確認できなければ、更に (3) または (4) を行う

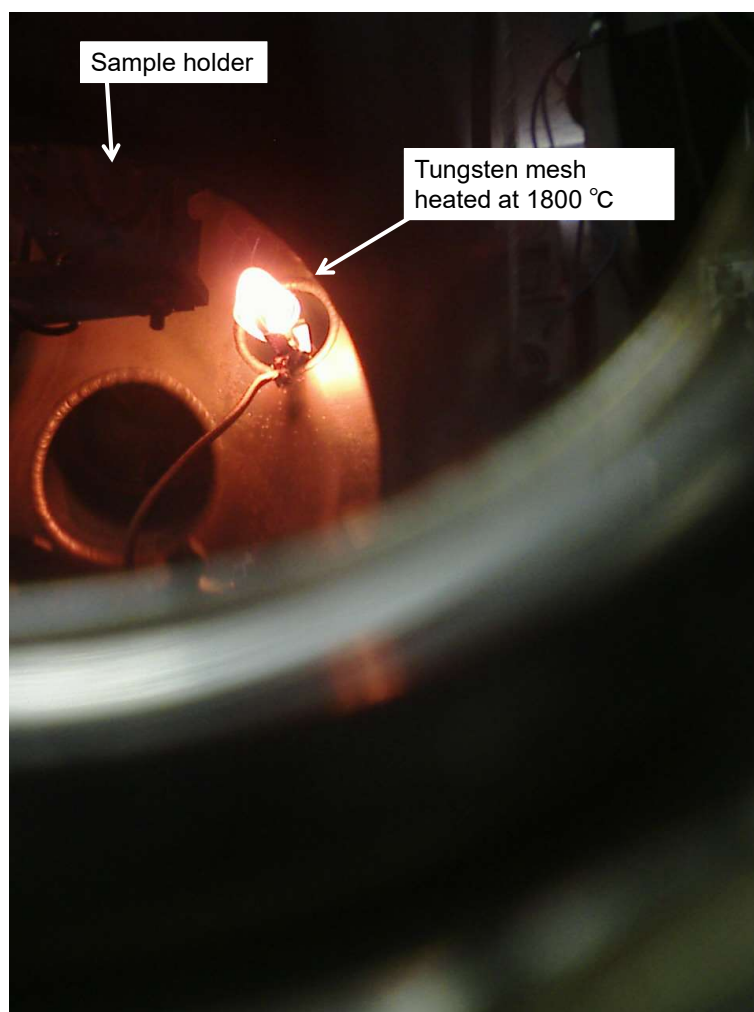


図 3.20. 1800 °C に加熱した W メッシュを通過させた原子状水素の曝露

3.4.8 H 終端 Si 表面の LEED 像

(3.4.7) 節で作成した Si(111)1×1-H と Si(100)1×1-H の H 終端 Si 表面の LEED 像を図 3.21 と図 3.22 にそれぞれ示す。(100) 面は 2×1 から 1×1 に [100]、(111) 面は 7×7 から 1×1 へそれぞれ周期構造が変化したことから H 終端 Si 表面であることを確認した。

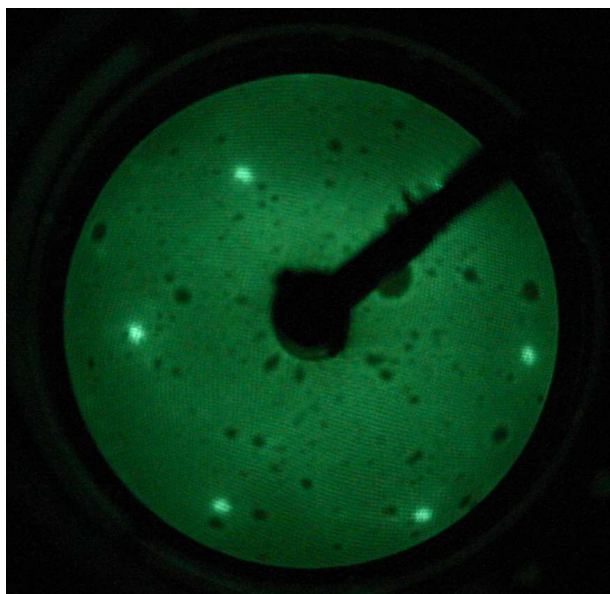


図 3.21. Si(111)1×1-H 表面の LEED 像

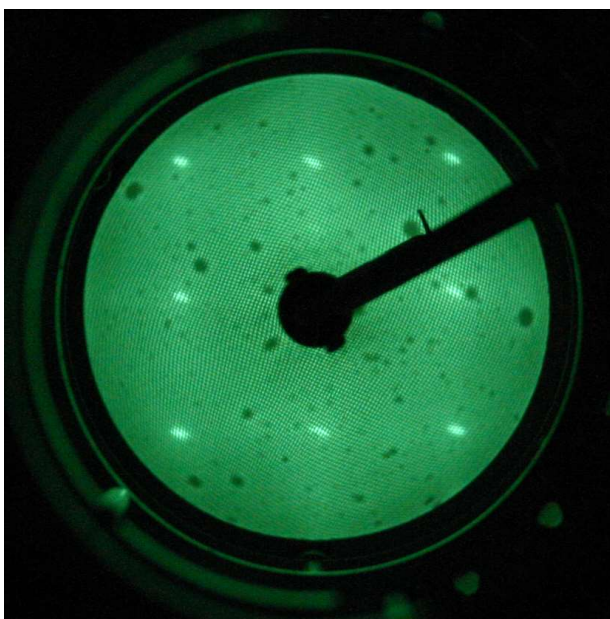


図 3.22. Si(100)1×1-H 表面の LEED 像

第4章

実験結果

4.1 H 終端 Si 表面

4.1.1 TOF スペクトル

価数 $q = 14, 21, 29, 34, 38, 44, 48, 50$ の Xe^{q+} を $\text{Si}(111)1\times 1\text{-H}$ に照射した。運動エネルギーは $E_k = 175 \text{ keV}$ に揃えたが、 $q = 14, 21$ は、EBIS 内の DT と各静電レンズに高電圧を印加できなかったため、それぞれ $E_k = 77 \text{ keV}, 116 \text{ keV}$ とした。TOF スペクトルを図 4.1 に示す。主な 2 次イオンのピークは $\text{H}^+, \text{H}_2^+, \text{Si}^+, \text{Si}^{2+}$ であった。 H^+ のピークカウントは $q = 14$ では約 0.002、 $q = 50$ では約 0.3 であり、その違いは約 150 倍であった。 q の増加とともに H^+ が桁違いに増加することを確認した。

4.1.2 質量分布

Xe^{50+} を $\text{Si}(111)1\times 1\text{-H}$ 表面に照射して得られた TOF スペクトルとマススペクトルをそれぞれ図 4.2 と図 4.3 に示す。(3.3.4) 節でディレイ用ケーブルの導入し、スペクトルの約 50 チャンネル (約 $0.5 \mu\text{s}$) に光子を確認した。多価イオン照射とほぼ同時に光子が放出されており、光子から H^+ までの間に放出粒子が無いことを確認した。光子は H^+ の到達時間より十分短いので、光子のピーク位置を $m/q = 0$ として、 $\text{H}^+, \text{H}_2^+, \text{Si}^{2+}, \text{Si}^+$ のそれぞれの質量数が 1, 2, 14, 28 となるように図 4.2 の TOF スペクトルから、横軸を m/q に変換した (図 4.3)。その他の 2 次イオンの元素組成は、 m/q 値から同定した。質量数 3 にわずかなピークが出ており、 H_3^+ または DH^+ と推測される。Si の多価イオンは Si^{3+} のピークまでを確認した。 Si^+ よりも高い質量数では $\text{SiO}(\text{H})^+, \text{Si}_2^+, \text{Si}_2\text{O}^+$ を確認した。

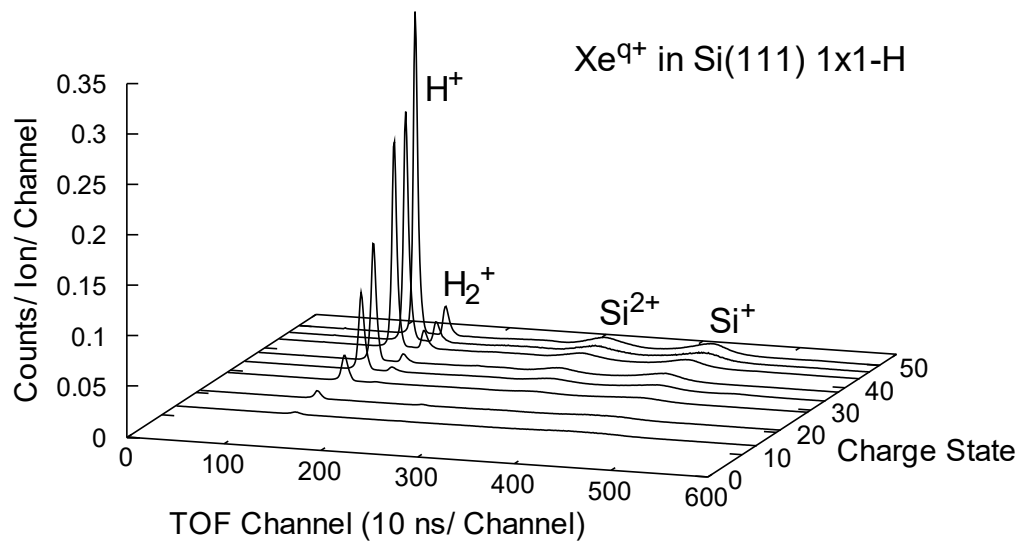
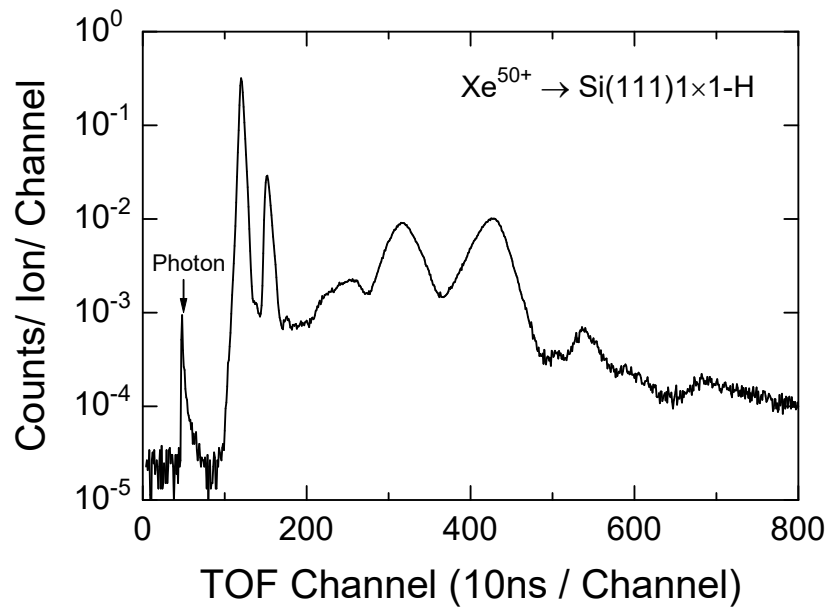
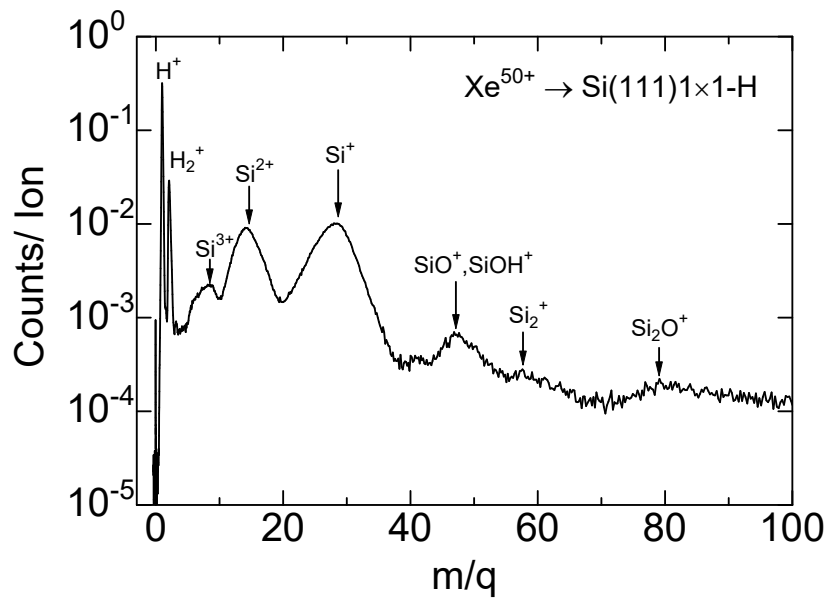


図 4.1. $q = 14, 21, 29, 34, 38, 44, 48, 50$ の Xe^{q+} を Si(111)1×1-H に照射した TOF スペクトル。 $E_k = 175$ keV。ただし、 $q = 14, 21$ はそれぞれ $E_k = 77$ keV, 116 keV。

図 4.2. Xe⁵⁰⁺ を Si(111)1×1-H 表面に照射して得られた TOF スペクトル図 4.3. Xe⁵⁰⁺ を Si(111)1×1-H に照射して得られたマススペクトル

4.1.3 2 次イオン収率

H^+ 、 Si^+ 、 Si^{2+} の各ピークを積分してそれぞれの 2 次イオン収率を求めた (図 4.5)。 Si^{n+} ($n \leq 5$) のピークは図 4.4 の示す通りガウス関数でフィッティングして 2 次イオン収率を求めた。誤差は、ピーク端から ± 5 ch とし、この収率への影響は約 $\pm 5\%$ である。カウントにおける統計誤差は約 $\pm 4\%$ 、装置全体の検出効率による誤差は約 $\pm 9\%$ 、全体の誤差は $\pm 18\%$ 程度である。 H^+ の収率 $Y(H^+)$ は $q^{3.6}$ に比例して増加していた。また、 H_2^+ の収率 $Y(H_2^+)$ は $q^{4.8}$ に比例して増加していた。 $14 \leq q \leq 29$ では、 $Y(Si^+)$ はほぼ同じ値でありあまり変化は見られなかったが、 $q > 29$ では $Y(Si^+) \propto q^{1.6}$ で増加していた。この価数領域では $E_k = 175$ keV で一定としているため、 Si^+ は多価イオンのポテンシャルエネルギーの影響によるポテンシャルスパッタリングであることを確認した。 $Y(Si^{2+})$ は、 $q^{2.5}$ に比例して増加していた。 $14 \leq q \leq 29$ の範囲でこの増加傾向が確認された。

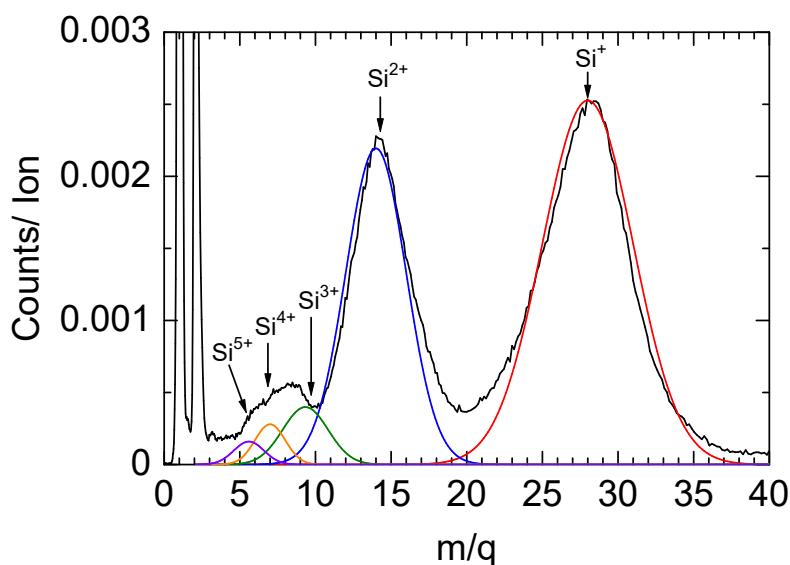


図 4.4. 図 4.3 の Si^{n+} ($n \leq 5$) ピークをガウス関数でフィッティングしたマススペクトル。

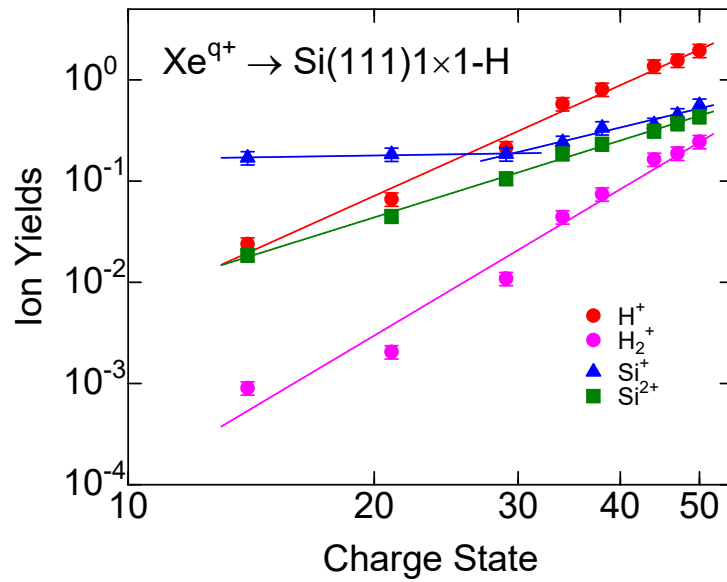


図 4.5. Xe^{q+} を Si(111)1×1-H に照射して得られた価数 q と 2 次イオン収率の関係。
 $E_k = 175$ keV。ただし、 $q = 14, 21$ はそれぞれ $E_k = 77$ keV, 116 keV。

4.1.4 運動エネルギー依存

Xe^{34+} 、 Xe^{44+} 、 Xe^{50+} の運動エネルギーを変えて Si(100)1×1-H に照射した。実験装置に印加できる高電圧の範囲から $E_k = 175$ keV を基準として、 Xe^{34+} では $E_k = 119$ –175 keV、 Xe^{44+} では $E_k = 154$ –226 keV、 Xe^{50+} では $E_k = 175$ –257 keV とした。結果を図 4.6 に示す。価数 q の増加とともに $Y(H^+)$ 、 $Y(Si^+)$ 、 $Y(Si^{2+})$ はそれぞれ増加したが、 E_k を変化させても $Y(H^+)$ 、 $Y(Si^+)$ 、 $Y(Si^{2+})$ はほとんど同等の値を示し、運動エネルギーに影響を受けていないことを確認した。

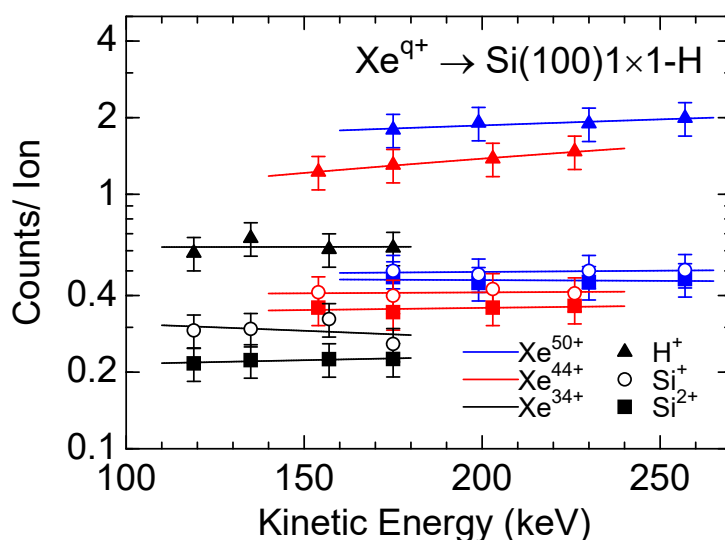


図 4.6. Xe^{q+} の運動エネルギーを変化させて Si(100)1×1-H に照射した H^+ 、 Si^+ 、 Si^{2+} のそれぞれ収率。青線は Xe^{50+} 、赤線は Xe^{44+} 、黒線は Xe^{34+} をそれぞれ示す。

4.1.5 入射角度依存

Xe^{50+} の入射角度 θ は表面垂直方向とのなす角を $\theta = 45$ – 70° の範囲で変化させて Si(100)1×1-H に照射した。 $E_k = 175$ keV とした。入射角度 θ と 2 次イオン種 X の収率の比 $Y(X, \theta)/Y(X, 45^\circ)$ の関係を図 4.7 に示す。 θ の増加とともに $Y(Si^+, \theta)/Y(Si^+, 45^\circ)$ は増加した。 $Y(H^+, \theta)/Y(H^+, 45^\circ)$ には θ による変化は見られずにほぼ一定値であった。

TRIM コード [63] によるシミュレーションで $E_k = 175 \text{ keV}$ の Xe^+ を Si 固体に照射した際に放出されるスパッタ収率から $Y(\text{Si}, \theta)/Y(\text{Si}, 45^\circ)$ を求めた結果を図 4.7 中に点線で示す。この点線で示させる曲線は、 $\cos^{-1.7}\theta$ に比例しており、Sigmund が理論的に求めた、1 価イオン照射による固体表面から放出されるスパッター率の比 $Y(X, \theta)/Y(X, 0^\circ) \propto \cos^{-\alpha}\theta$ ($1 \leq \alpha \leq 2$) となる見解 [101] と一致していることから運動エネルギーによるスパッタリングと考えられる。

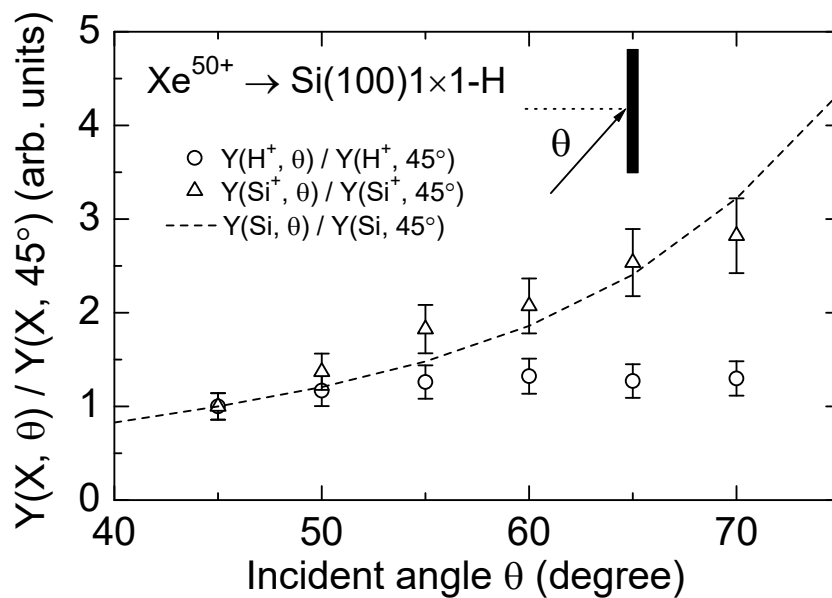


図 4.7. Xe^{50+} の入射角度を 45° から 70° まで変化させて $\text{Si}(100)1 \times 1\text{-H}$ に照射した 2 次イオン収率の比 $Y(X, \theta)/Y(X, 45^\circ)$ 。点線は TRIM コードでの計算した $Y(\text{Si}, \theta)/Y(\text{Si}, 45^\circ)$ を示す。

4.2 Si 表面

4.2.1 TOF スペクトル

$q = 29, 38, 44, 47, 50$ の Xe^{q+} を Si(111)7×7 に照射した。(4.1.4) 節で運動エネルギーを変えても 2 次イオン収率に大きな変化が見られなかったため、 $E_k = 3q$ keV とした。測定は、Si を 1250°C で数秒間加熱（フラッシング）した後に Xe^{q+} を照射し、経過時間が 2.5 分の TOF スペクトルを図 4.8 に示す。2 次イオンは、 H^+ 、 H_2^+ 、 Si^+ 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 、 Si^{4+} を確認した。価数 q の増加とともにいずれのピークも高くなっていった。

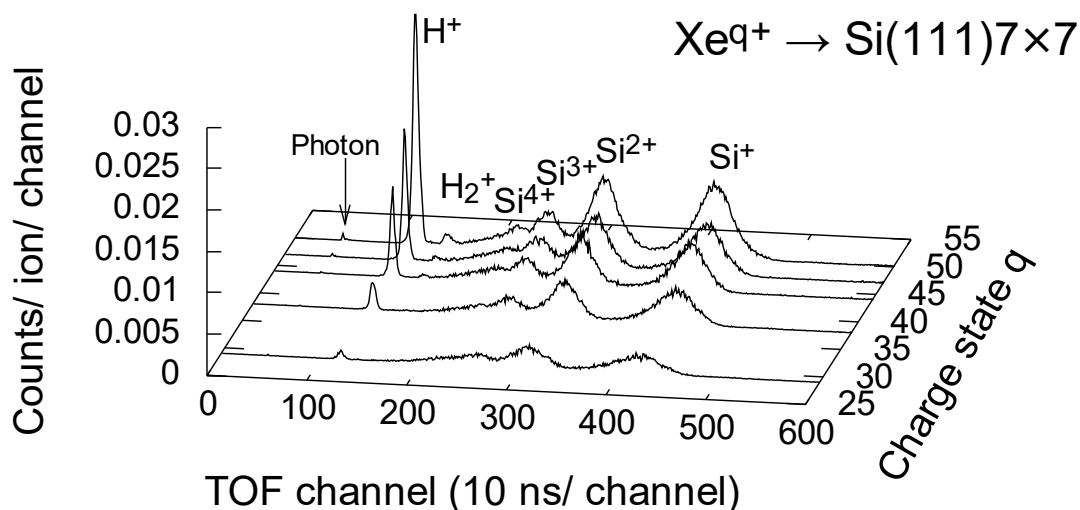


図 4.8. $q = 29, 38, 44, 47, 50$ の Xe^{q+} を Si(111)7×7 に照射した TOF スペクトル。 $E_k = 3q$ keV とし、測定は Si を加熱処理後から 2.5 分経過した時である。

4.2.2 マスペクトル

Si 加熱処理後から 20 分と 140 分のマスペクトルを図 4.9 に示す。時間が経過した 140 分のマスペクトルには 20 分の時と比較して H^+ ピークが増加していた。また、わずかに O^+ と O^{2+} のピークが確認された。各ピークをガウス関数でフィッティングし、ピークの変位を行った (図 4.10)。 H^+ 、 H_2^+ 、 O^+ 、 O^{2+} 、 O^{3+} のピークから $H:O=2.5:1$ であった。これは、Si 加熱処理後から時間経過とともに残留ガス成分中の H_2O が Si 表面に吸着したと

考えられる。

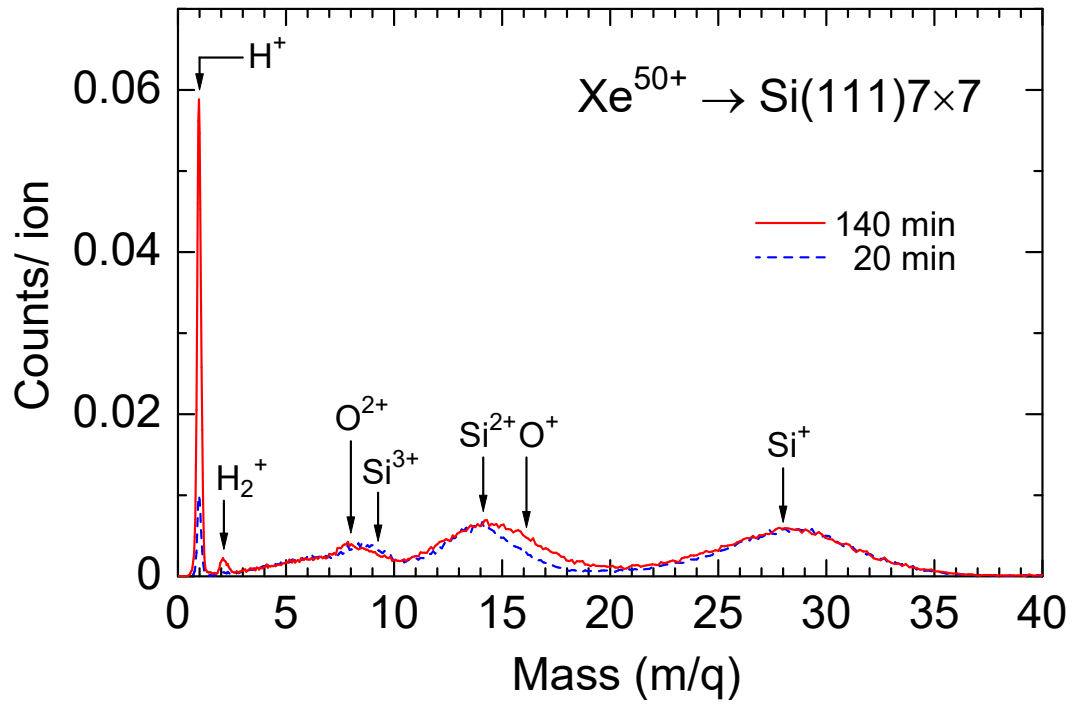


図 4.9. 175 keV Xe^{50+} を $\text{Si}(111)7 \times 7$ に照射して得られたマスペクトル。Si を加熱処理後から 20 分（青点線）、140 分（赤線）経過した時である。

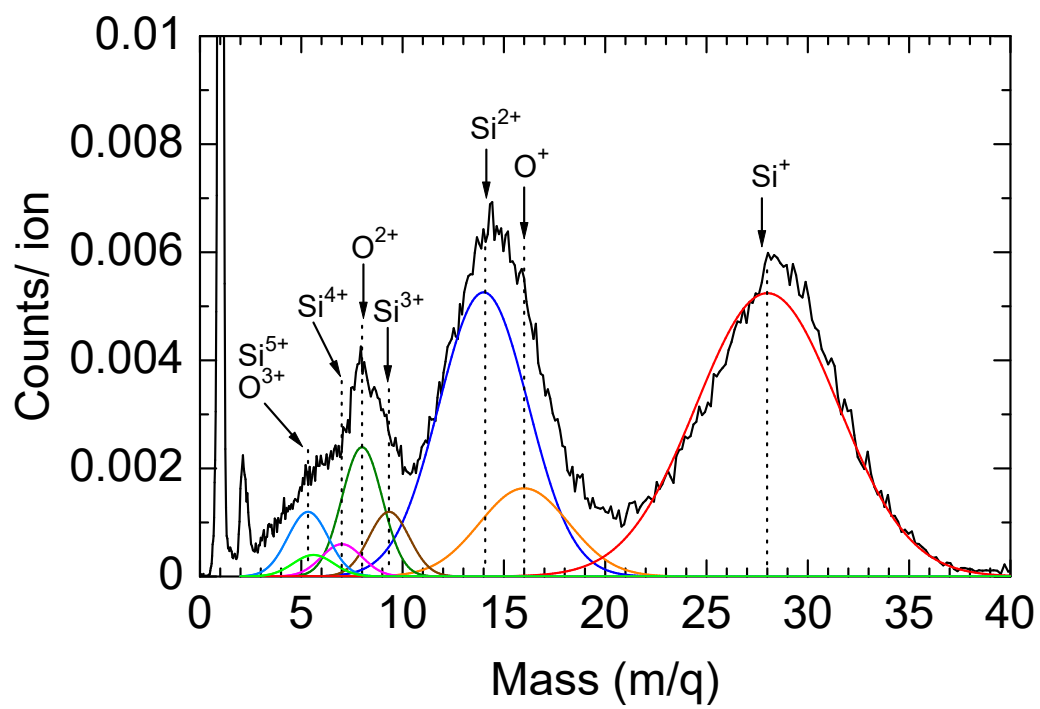


図 4.10. 図 4.9 の 140 分経過したマススペクトル。各ピークをガウス関数でフィッティングした。

4.2.3 2 次イオン収率

Si(111)7×7 に価数 $q = 29, 38, 44, 47, 50$ の Xe^{q+} を照射して得られた 2 次イオンの収率を図 4.11 に示す。 $E_k = 3q$ keV である。測定は、Si をフラッシング後に Xe^{q+} を照射し、2.5 分での値である。いずれも価数 q とともに増加し、強い q 依存性であることを確認した。そのべき乗則は、 $Y(\text{H}^+) \propto q^6$ 、 $Y(\text{Si}^{n+}) \propto q^2 (n \leq 4)$ であった、

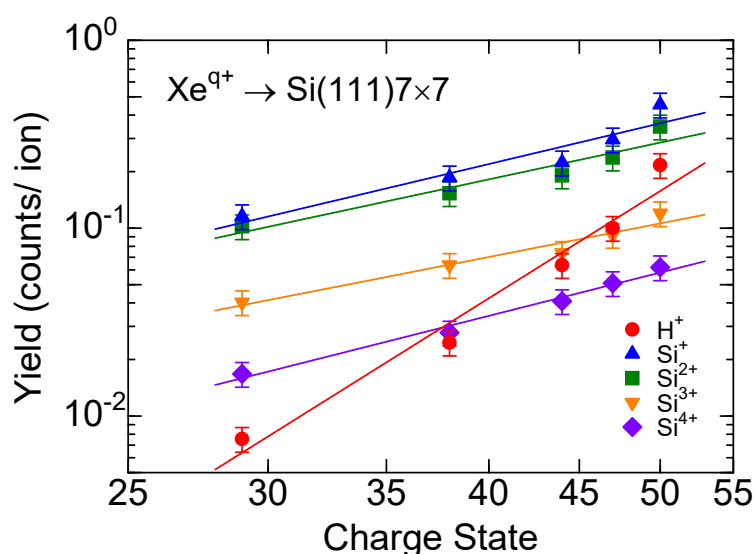


図 4.11. $3q$ keV Xe^{q+} を Si(111)7×7 に照射して得た 2 次イオン収率。Si 加熱処理後 2.5 分。

4.2.4 経過時間とプロトン収率

Si(100)2×1 をフラッシングした後に Xe^{50+} を照射した。0–5 分までの平均値を 2.5 分、5–10 分までの平均値を 7.5 分とし、同様に 5 分区切りで 42.5 分まで測定した。経過時間とともに残留ガスの H_2O が Si 表面に解離吸着していき [89]、僅かに吸着した H_2O を H^+ として検出している。その他の Si^+ 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 、 Si^{4+} は TOF スペクトルにおいてピーク強度に変化は見られなかった。Si(111)7×7 と Si(100)2×1 のフラッシング後の経過時間とプロトン収率の関係をそれぞれ図 4.12 に示す。経過時間とともに $Y(\text{H}^+)$ が増加していた。ま

た、 q の増加とともに $Y(H^+)$ が増加した。

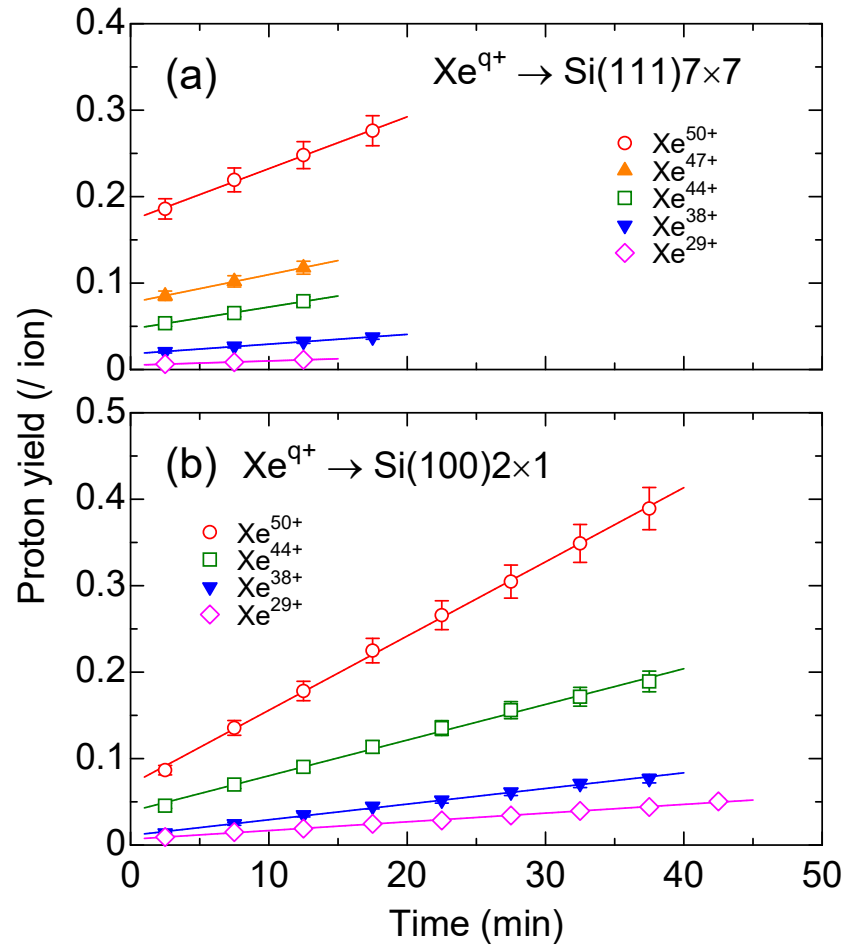


図 4.12. $q = 29-50$ の Xe^{q+} を加熱処理後の Si(111)7x7 と Si(100)2x1 に照射した経過時間と H^+ 収率の関係。運動エネルギーは $E_k = 3q$ keV である。

第 5 章

考察

5.1 マルチプロトン放出

高価数になるとプロトンのパルスハイト分布が高くなることが報告されている [102]。その理由として、MCP へ同時に複数個のプロトンが入射しているためと考えられる。複数個のプロトンが同時に MCP へ入射した出力信号は 1 つのパルスとなり、複数個で放出されたプロトンの数は 1 個として数え、実際に放出された数よりも少なく数え落とす原因となる。そこで、メッシュの透過率を小さくすることで、同時放出したプロトンの数を減らして MCP で検出した。使用したメッシュの透過率と全体の検出効率は表 5.1 に示す。模式図を

表 5.1. メッシュ開口率、メッシュ 3 枚の透過率と全体の検出効率。

メッシュ開口率 (%)	メッシュ 3 枚の透過率 (%)	全体の検出効率 (%)
78.0	48.5	$\eta_1 = 28.8 \pm 2.6$
45.5	9.5	$\eta_2 = 5.6 \pm 0.4$
37.0	5.1	$\eta_3 = 3.0 \pm 0.2$

図 5.1 に示す。全体の検出効率は $\eta_3 < \eta_2 < \eta_1$ となっており、 η_3 のときに同時放出されたプロトンはメッシュと衝突する確率が高く、MCP に到達するまでに数が減る。MCP に同時に入射するプロトン数を抑えて、全体の検出効率で補正するという方法である。得られた結果は、図 5.2 に示すとおり、 η_1 では $q^{2.9}$ であったが、 η_3 では $q^{4.1}$ となり、全体の検出効率が小さい方が価数 q のべき乗の指数が大きくなった。

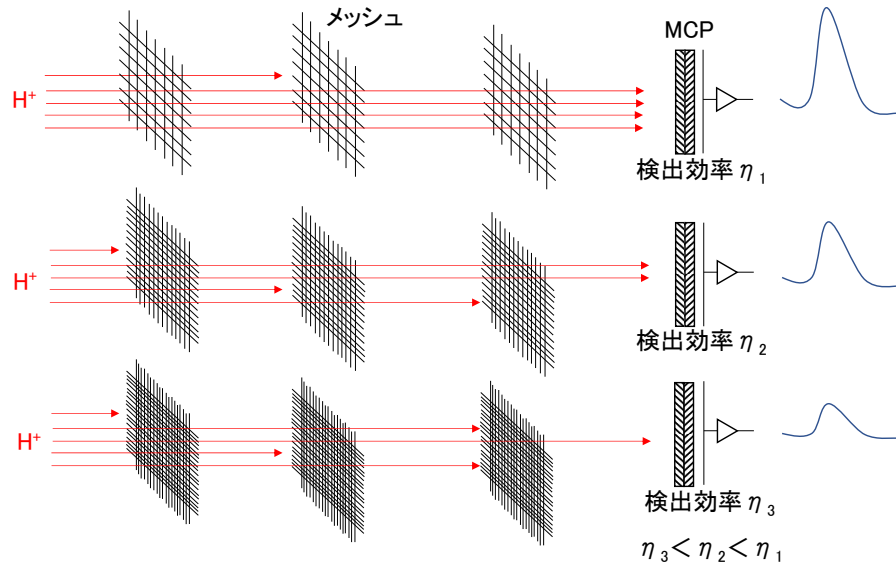


図 5.1. メッシュの透過率を変えたマルチプロトン放出検出の模式図。

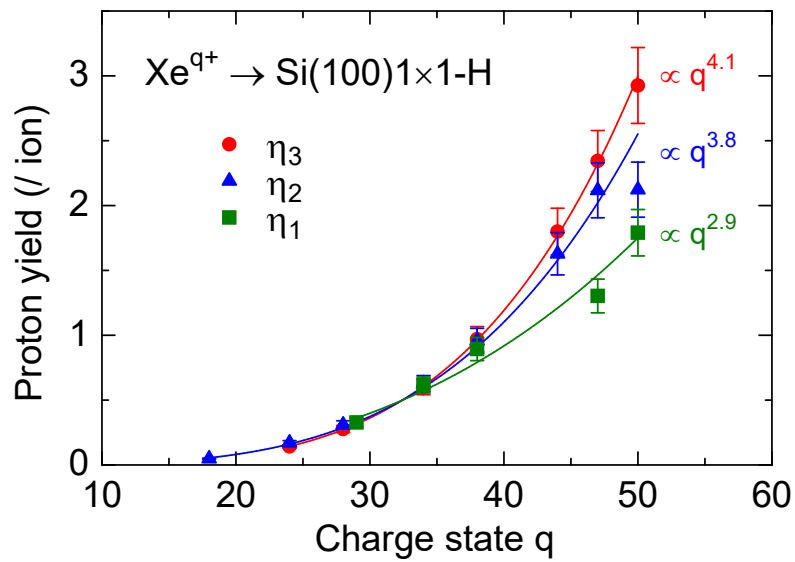


図 5.2. 検出効率を変えたときの H^+ 収率。

η_3 の場合でも、MCP にプロトンが同時に入射している可能性があるため、図 5.2 から、検出効率が 0 となるときの H⁺ 収率を見積もった。検出効率によって H⁺ 収率に違いがみられたのは、40 価を超えた高価数の領域であった。44 価、47 価と 50 価でそれぞれ検出効率が 0 となるときの H⁺ 収率を見積もった。結果を図 5.3 に示す。Si(100)1×1-H からの H⁺ 収率は $q^{3.8}$ に比例して増加していた。

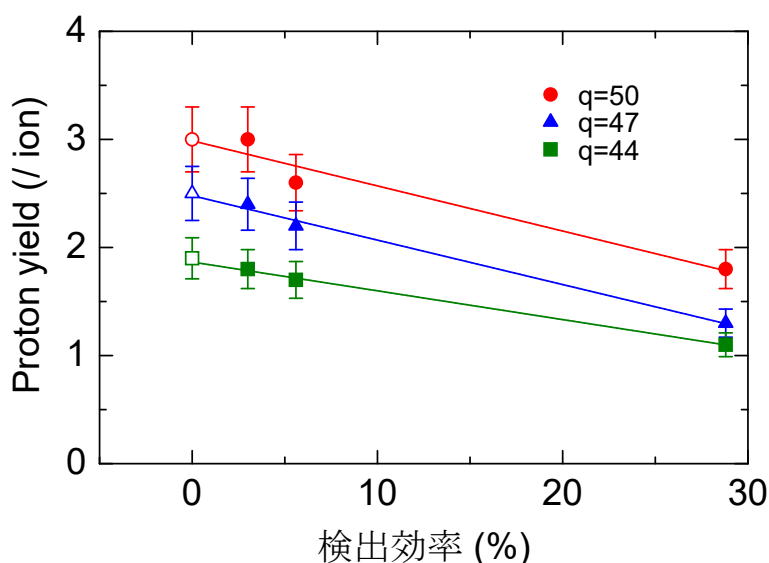


図 5.3. 検出効率を変えたときの H⁺ 収率。

5.2 H 終端 Si 表面からの H⁺ 収率

(4.1.3) 節より、Si(111)1×1-H からの H⁺ 収率は $Y(H^+) \propto q^{3.6}$ であった。また、(5.1) 節より Si(100)1×1-H からの H⁺ 収率は $Y(H^+) \propto q^{3.8}$ であった。Kuroki らは $4 \leq q \leq 12$ の Xe^{q+} を Si(100)1×1-H と Si(100)2×1-H に照射した H⁺ 収率は $Y(H^+) \propto q^5$ であった。これらの結果を比較すると q^5 から $q^{3.6}$ となり、図 5.4 に示す近似直線の傾きは小さくなった。一方、Schenkel らはアモルファスカーボンからの H⁺ 収率は $Y(H^+) \propto q^3$ となり、Xe⁴⁴⁺ で飽和して Th⁷⁰⁺ まで q のべき乗の傾向は見られなくなった [5]。Burgdöfer らにより $Y(H^+)$ は高価数で飽和すると予想されており [15]、本研究では飽和するまで確認することはできな

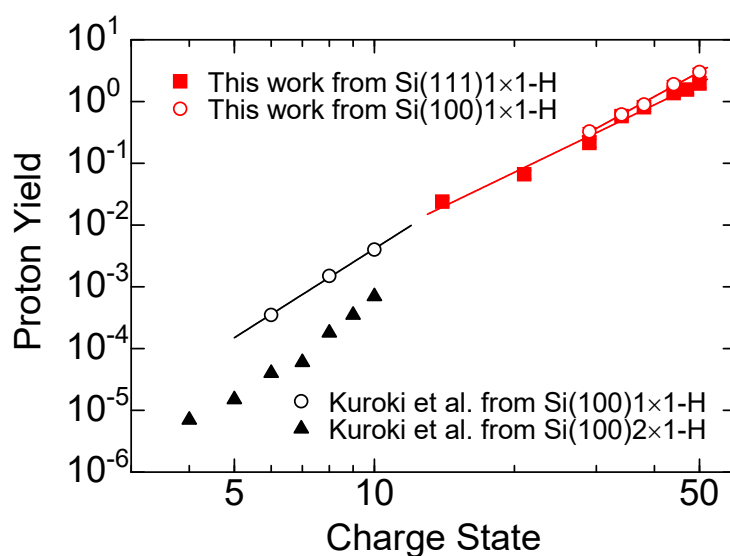


図 5.4. q と H^+ 収率の関係。 $4 \leq q \leq 10$ は文献値 [14] である。

かった。

5.3 Si(100)2×1 からの H⁺ 収率

Si(100)2×1 に H₂O が解離吸着する初期付着確率 (initial sticking probability) は室温で約 1 である [16]。一方、H₂ の初期付着確率は室温で 1 よりも十分小さい [103]。そのため、H₂O の吸着が主体となる。残留ガスは理想気体と仮定すると、(3.4.2) 節の表 3.2 より残留ガス H₂O の分圧は約 $(1 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ Pa と見積もった。

このとき、Si 表面に衝突する H₂O の単位時間あたりの分子数をおおまかに見積もる。H₂O は 3 原子分子であるが、単原子分子の理想気体として考えることとする。この分圧での H₂O の原子数 N は、

$$N = \frac{PV}{k_B T} \quad (5.1)$$

である。 P は圧力、 V は体積、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 H₂O の平均速さ \bar{v} はマクスウェル・ボルツマン分布から

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (5.2)$$

となる。 m は H₂O の質量である。単位面への衝突数、すなわち入射頻度 (impinging rate) n は

$$n = \frac{N\bar{v}_x}{2V} = \frac{N\bar{v}}{4V} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} = (3.6 \pm 0.7) \times 10^{14} \text{ (回/m}^2 \cdot \text{s)} \quad (5.3)$$

となる。この入射頻度で付着確率が 1 の場合を図 5.6 に実線で示す。誤差は約 ±20% で点線で示す。この傾きは H₂O の吸着率を示しており、 $d\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{(100)}/dt$ とする。

一方、既に H₂O が吸着しているサイトには吸着しない場合を考える。モンテカルロ法により 114×114 nm² の単位面に H₂O が解離吸着するシミュレーションを行う。H 原子は 0.38×0.38 nm² の面 (1 サイト) に 1 個吸着できるとし、単位面あたり 9×10⁴ 個が吸着可能である。1 回の衝突で H₂O + Si₂ → Si-H + Si-OH の反応で 2 サイトに吸着する。吸着済のサイトへは吸着せず、H₂O は弾性衝突して真空へ弾き返される。H₂O は一様乱数で単位面の 2 サイトに衝突する。シミュレーション結果を図 5.6 に破線で示す。H₂O の吸着

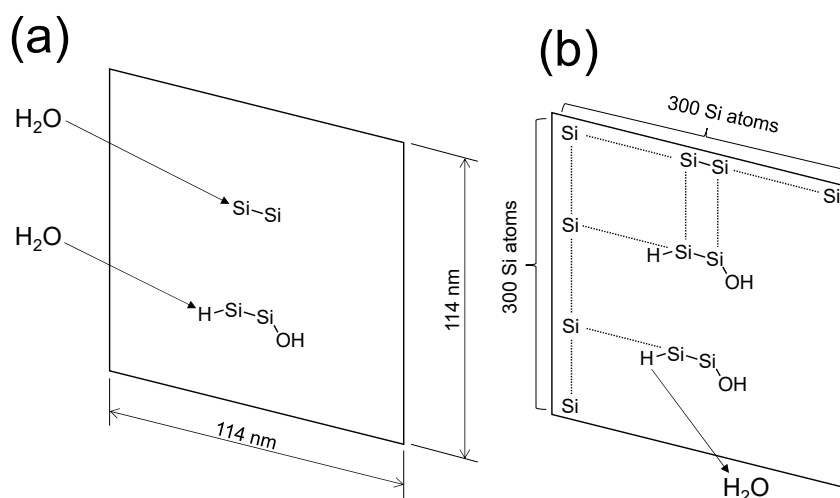


図 5.5. モンテカルロ法による Si(100)2×1 表面への H₂O 吸着モデル。上側と下側はそれぞれ H₂O が未吸着と吸着済の Si ダイマーを示す。(a) H₂O の衝突前 (b) H₂O の衝突後、上側は吸着し、下側は弾性衝突して真空中に戻る。

率が最も高い場合を実線で示し、最も低い場合を破線で示している。H₂O 被覆率は実線と破線の間であると考えられる。

図 4.12 より、Si(111)7×7 と Si(100)2×1 の 1 分間あたりの H⁺ 収率の増加はそれぞれ $dY_{\text{H}^+}^{(111)}/dt$ と $dY_{\text{H}^+}^{(100)}/dt$ である。価数 29、38、44、50 ごとのそれぞれの値は表.5.2 の通りとなる。価数ごとのこれらの値は、Si(100)2×1 の方が大きく、H₂O の初期付着確率が大きい。

Si(100)2×1 での H₂O 被覆率と H⁺ 収率のそれぞれの増加量の比 $dY_{\text{H}^+}^{(100)}/d\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{(100)}$ として求めた。この値を、プロトン脱離効率 (proton desorption efficiency) と定義し、Xe⁵⁰⁺ の値は、Xe²⁹⁺ と Xe⁴⁴⁺ のそれぞれの値のおよそ 10 倍と 2 倍であり、強い価数依存性が確認された。

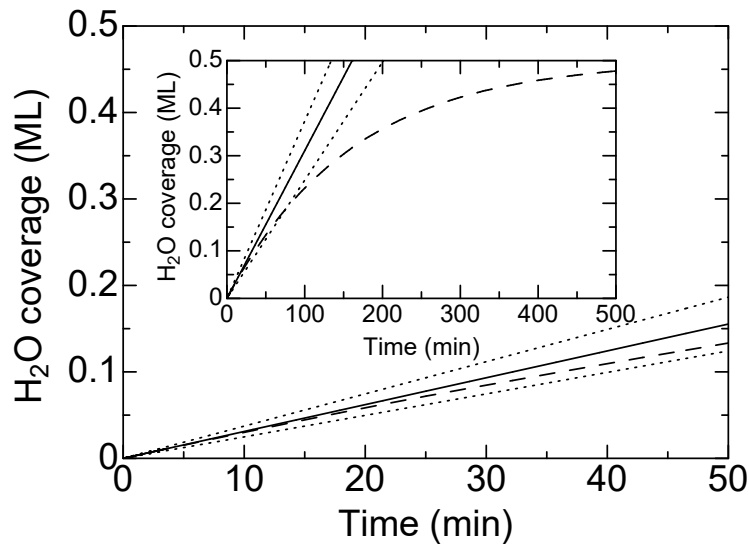


図 5.6. Si(100)2×1 表面の経過時間と H₂O 被覆率の関係。直線は付着確率が 1 の時の H₂O 分圧から求めた H₂O 分子の被覆率、点線は H₂O 被覆率の誤差、破線はモンテカルロ法によるシミュレーション結果を示す。

表 5.2. Si(111)7×7 と Si(100)2×1 表面における、単位時間あたりのプロトン増加量 $dY_{\text{H}^+}^{(111)}/dt$ と $dY_{\text{H}^+}^{(100)}/dt$ 、H₂O 被覆率あたりのプロトン増加量 $dY_{\text{H}^+}^{(100)}/d\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{(100)}$

q	$dY_{\text{H}^+}^{(111)}/dt$ $\times 10^{-3}$ (/ion·min)	$dY_{\text{H}^+}^{(100)}/dt$ $\times 10^{-3}$ (/ion·min)	$dY_{\text{H}^+}^{(100)}/d\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{(100)}$ (/ion·ML)
50	6.0 ± 0.4	8.6 ± 0.5	2.8 ± 0.6
44	2.6 ± 0.2	4.1 ± 0.3	1.3 ± 0.3
38	1.1 ± 0.1	1.8 ± 0.1	0.58 ± 0.12
29	0.50 ± 0.03	1.0 ± 0.1	0.32 ± 0.07

第 6 章

結論

本研究では、Xe 多価イオンを照射した H 終端 Si 表面と Si 表面から放出される 2 次イオンを TOF-SIMS を用いて測定した。

H 終端 Si 表面からの H^+ 収率は多価イオンが約 40 価で 1 /ion を超え、50 価まで約 q^4 で増加していた。これは、高価数では H^+ 収率は飽和すると予想した考察 [15] と過去の実験結果 [5] とは異なる結果であった。TOF 管内部に張ったメッシュにより、高価数で同時放出された H^+ の数を減らして MCP で検出したことで、 H^+ 収率は飽和しなかったと考えられる。40 価を超える多価イオンを H 終端 Si 表面に照射すると、1 個の多価イオンで 1 つのナノ構造を形成できることが明らかになった。H 終端 Si 表面上に形成された照射痕は STM 観察で確認されている [102]。

Si 表面では、Si 基板を加熱した後に残留ガスの H_2O が吸着していた。この表面に多価イオン照射し、 H^+ 収率は線形に増加していた。 H_2O の Si(100)2×1 表面への初期付着確率は 1 であることから、 H_2O の表面被覆率を求めた。単位時間あたりの H^+ 収率増加と H_2O 被覆率増加の比を求め、プロトン脱離効率と定義した。Xe⁵⁰⁺ の値は、Xe²⁹⁺ と Xe⁴⁴⁺ のそれぞれの値のおよそ 10 倍と 2 倍であり、強い価数依存性が確認された。

謝辞

本研究は、2004年4月から2007年3月までの3年間に博士後期課程の学生として故・大谷俊介名誉教授のご指導のもとで行いました。このような研究を行わせて下さいましたことに心より感謝申し上げます。ありがとうございました。また、中途退学してしまい多大なご迷惑をおかけしましたことを深くお詫び申し上げます。誠に申し訳ございませんでした。

中村信行教授には、本論文の審査委員主査を引き受けて下さり、研究についてご助言を頂きました。また、学生時には研究から生活面にいたるまで様々なご助言を頂きました。ありがとうございました。山田千樫名誉教授には投稿論文の原稿に様々なご指摘を頂きました。また、表面実験を行うための装置一式を使用させて下さいました。神戸大学の櫻井誠教授から表面評価のためにLEED装置をお借りしました。また、国際会議DIETにて発表する機会を頂きました。吉安信雄准教授より研究で使用する液体ヘリウムと液体窒素は学内の低温センターを使用できるように配慮して頂きました。ありがとうございました。

戸名正英博士には、実験においてご助言頂き、データ解析等の研究者として必要なことを基礎からご教授頂きました。渡邊裕文博士には、X線放出等について様々なご知見を頂きました。永田一夫博士には、LEED装置を立ち上げて下さり、H終端Siの作成方法等についてご教授頂きました。種村徹雄博士には、LEED装置の制御ソフトを作成して下さいました。また、シリコンの扱い方を初歩からご教授頂きました。清水宏氏には、TOF-SIMS装置の立ち上げにかかわることなどで様々な質問をさせて頂き、お忙しいにもかかわらず丁寧にご教授頂きました。柴田雅章氏には、Tokyo-EBIT/Sのオペレーションとビームラインでのイオンビーム調整とサンプル照射、STM観察等を実験を通してご教授頂きました。

共同研究にて、Fred J. Currel博士、絹川亨博士、Emma Sokell博士、B. E. O'Rourke博士、Anthony Kavanagh博士と多価イオン分光の実験を行わせて頂きました。情報通信研

究機構の照井通文博士には多価イオン照射した Si サンプルの STM 観察やフォトルミネッセンス測定等で未来 ICT 研究所に伺わせて頂きました。名古屋大学の庄司多津男准教授にて、多価イオン照射後の Si サンプルにプラズマプロセス実験を行って下さいました。大変貴重な経験をすることができました。ありがとうございました。

1 年間という短い期間でしたが、小出美和博士と家村一彰博士の博士号取得に向けたミーティング発表や研究室での姿を拝見することがなければ、改めて博士号取得を目指すことはなかったと思います。ありがとうございました。

研究室にてお世話になりました Ghada Hafez El Machtoub 博士、孫建博士、寺田雅史氏、馬場由香里氏、佐藤鏡文氏、渥美匡央氏、戸室港氏、杉崎剛氏、梅田直樹氏、飛山廣継氏、満田康晴氏、阿部崇氏、藤田祐崇氏、野原宏彰氏、小松崇徳氏、葛生諭史氏、小林朋弘氏、中山亮氏、菊池浩行氏とここに記載しきれませんが共に過ごした方々に感謝致します。

大谷・山田・中村・吉安合同研究室の OB・OG 会を主催して下さいました幹事の久保田海氏と中村研究室の OB・OG の方々に感謝致します。研究室で過ごしたことを改めて思い返し、本論文を完成させることを決意しました。

岩谷産業株式会社には、実験で必要な液体ヘリウムと液体窒素を配送して下さいました。度重なる土日の休日配送にご対応して下さいましてありがとうございました。また、配送して下さいましたドライバーの方に多大なご迷惑をおかけしましたことを深くお詫び申し上げます。誠に申し訳ございませんでした。

日本学生支援機構から奨学金を貸与して頂き、学生として通学することができました。電気通信大学ではリサーチアシスタントとして採用して下さい、経済的なご支援を頂きました。深く御礼申し上げます。ありがとうございました。

本研究は、科学技術振興機構「超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製」と 21 世紀 COE プログラム「コヒーレント光科学の展開」のご支援のもとで行われました。

最後に、博士後期課程への進学を認めて下さいました両親に感謝申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. Nist atomic spectra database (ver. 5.6.1), [online].
- [2] A. Arnau, F. Aumayr, P. M. Echenique, M. Grether, W. Heiland, J. Limburg, R. Morgenstern, P. Roncin, S. Schippers, R. Schuch, N. Stolterfoht, P. Varga, T. J. M. Zouros, and HP. Winter. *Interaction of slow multicharged ions with solid surfaces*. Surf. Sci. Rep. 27, 113-239 (1997).
- [3] T. Schenkel, A. V. Hamza, A. V. Barnes, and D. H. Schneider. *Interaction of slow, very highly charged ions with surfaces*. Prog. Surf. Sci. 61, 23-84 (1999).
- [4] Fred J Currel, editor. *The Physics of Multiply and Highly Charged Ions: Volume 2 Interaction with Matter*. Kluwer Academic Publishers. Netherlands (2003).
- [5] T. Shenkel, M. A. Briere, H. Schmidt-Böcking, K. Bethge, and D. H. Schneider. *Electronic Sputtering of Thin Conductors by Neutralization of Slow Highly Charged Ions*. Phys. Rev. Lett. 78, 2481-2484 (1997).
- [6] Elisabeth Gruber, Richard A. Wilhelm, Rémi Pétuya, Valerie Smejkal, Roland Kozubek, Anke Hierzenberger, Bernhard C. Bayer, Iñigo Aldazabal, Andrey K. Kazansky, Florian Libisch, Arkady V. Krashennnikov, Marika Schleberger, Stefan Facsko, Andrei G. Borisov, Andrés Arnau, and Friedrich Aumayr. *Ultrafast electronic response of graphene to a strong and localized electric field*. Nat Comms 7, 13948 (2016).
- [7] R. Behrisch, editor. *Sputtering by particle bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1981).

-
- [8] Tokihiro Ikeda, Yasuyuki Kanai, Takao M. Kojima, Yoshio Iwai, Tadashi Kambara, Yasunori Yamazaki, Masamitsu Hoshino, Takuya Nebiki, and Tadashi Narusawa. *Production of a microbeam of slow highly charged ions with a tapered glass capillary*. Appl. Phys. Lett. 89, 163502 (2006).
- [9] 池田時浩, 金井保之, 小島隆夫, 岩井良夫, 前島一博, 小林知洋, 今本尚子. ガラスキャピラリーによるイオンビームの集束とその応用. RADIOISOTOPES, 58, 617-628 (2009).
- [10] T. Schenkel, J. Meijer, A. Persaud, J. W. McDonald, J. P. Holder, and D. H. Schneider. *Single Ion Implantation for Solid State Quantum Computer Development*. Proceedings of SPIE, V 4656, cond-mat/0201549, International Symposium on Integrated Optoelectronic Devices, “Nanotechnologies in Photonics-Quantum Computing and Information” , San Jose, CA, Jan. (2002).
- [11] Takahiro Shinada, Shintaro Okamoto, Takahiro Kobayashi, and Iwao Ohdomari. *Enhancing semiconductor device performance using ordered dopant arrays*. Nature 437, 1128-1131 (2005).
- [12] C. Ruehlicke, M.A. Briere, and D. Schneider. *AFM studies of a new type of radiation defect on mica surfaces caused by highly charged ion impact*, Vol. 99. 1995. Application of Accelerators in Research and Industry '94.
- [13] G. Borsoni, M. Gros-Jean, M. L. Korwin-Pawlowski, R. Laffitte, V. Le Roux, and L. Vallier. *Oxide nanodots and ultrathin layers fabricated on silicon using nonfocused multicharged ion beams*. J. Vac. Sci. Technol. B18, 3535-3538 (2000).
- [14] K. Kuroki, N. Okabayashi, H. Torii, K. Komaki, and Y. Yamazaki. *Potential sputtering of proton from hydrogen-terminated Si(100) surfaces induced with slow highly charged ions*. Appl. Phys. Lett. 81, 3561-3563 (2002).
- [15] Joachim Burgdöfer and Y. Yamazaki. *Above-surface potential sputtering of protons by highly charged ions*. Phys. Rev. A54, 4140-4144 (1996).
- [16] Michael C. Flowers, Neville B. H. Jonathan, Alan Morris, and Steven Wright. *The*

- adsorption and reactions of water on Si(100)-2×1 and Si(111)-7×7 surfaces.* Surf. Sci. 351, 87-102 (1996).
- [17] S. T. De Zwart, T. Fried, D. O. Boerma, R. Hoekstra, A. G. Drentje, and A. L. Boers. *Sputtering of silicon by multiply charged ions.* Surf. Sci. 177, L939-L946 (1986).
- [18] HOMER D. HAGSTRUM. *Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions.* Phys. Rev. 96, 336-365 (1954).
- [19] H. D. Hagstrum and G. E. Becker. *Resonance, Auger, and Autoionization Processes Involving He⁺(2s) and He⁺⁺ near Solid Surfaces.* Phys. Rev. B8, 107-121 (1973).
- [20] Hiroshi Ryufuku, Ken Sasaki, and Tsutomu Watanabe. *Oscillatory behavior of charge transfer cross sections as a function of the charge of projectiles in low-energy collisions.* Phys. Rev. A21, 745-750 (1980).
- [21] Joachim Burgdöfer, Peter Lerner, and Fred W. Meyer. *Above-surface neutralization of highly charged ions: The classical over-the-barrier model.* Phys. Rev. A44, 5674-5685 (1991).
- [22] Joachim Burgdöfer. *Interaction of Highly Charged Ions with Surfaces.* Aust. J. Phys. 49, 527-541 (1996).
- [23] 村越大. マイクロキャピラリターゲットを用いた多価イオンへの多電子移行過程の研究. 東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系 山崎研究室 修士論文 (2001) .
- [24] Yuichiro Morishita. *Spectroscopic Study of Electron Transfer Processes in Transmission of Highly Charged Ions through Microcapillaries.* PhD thesis, Institute of Physics, School of Science, University of Tokyo (2003).
- [25] E. D. Donets. *Electron beam ion sources and associated physics at JINR.* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B9, 522 (1985).
- [26] J. P. Briand, L. de Billy, P. Charles, S. Essabaa, P. Briand, R. Geller, J. P. Desclaux, S. Bliman, and C. Ristori. *Production of Hollow Atoms by the Excitation of Highly*

-
- Charged Ions in Interaction with a Merallic Surface.* Phys. Rev. Lett. 65, 159-162 (1990).
- [27] J. W. McDonald, D. Scheneider, M. W. Clark, and D. Dewitt. *Observation of High Electron Emission Yields following Highly Charged Ion Impact (up to Th^{75+}) on Surfaces.* Phys. Rev. Lett. 68, 2297-2300 (1992).
- [28] H. Eder, M. Vana, F. Aumayr, and H. P. Winter. *Precise total electron yield measurements for impact of singly or multiply charged ions on clean solid surfaces.* Rev. Sci. Instrum. 68, 165-169 (1997).
- [29] H. Kurz, K. Töglhofer, HP. Winter, and F. Aumayr. *Electron Emission from Slow Hollow Atoms at a Clean Metal Surface.* Phys. Rev. Lett. 69, 1140-1143 (1992).
- [30] H. Kurz, F. Aumayr, C. Lemell, K. Töglhofer, and HP. Winter. *Neutralization of slow multicharged ions at a clean gold surface: Total electron yields.* Phys. Rev. A47, 2182-2191 (1993).
- [31] H. Kurz, F. Aumayr, C. Lemell, K. Töglhofer, and HP. Winter. *Neutralization of slow multicharged ions at a clean gold surface: Electron-emission statistics.* Phys. Rev. A48, 2192-2197 (1993).
- [32] H. Kurz, F. Aumayr, HP. Winter, D. Schneider, M. A. Briere, and J. W. McDonald. *Electron emission and image-charge acceleration for the impact of very highly charged ions on clean gold.* Phys. Rev. A49, 4693-4702 (1994).
- [33] N. Stolterfoht, A. Arnau, M. Grether, R. Köhrbrück, A. Spieler, R. Page, A. Saal, J. Thomaschewski, and J. Bleck-Neuhaus. *Multiple-cascade model for the filling of hollow Ne atoms moving below an Al surface.* Phys. Rev. A52, 445-456 (1995).
- [34] Joachim Burgdörfer, Carlos Reinhold, and Fred Meyer. *Fast neutralization of highly charged ions in grazing incidence collisions with surfaces.* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B98, 415-419 (1995).
- [35] A. Arnau, R. Köhrbrück, M. Grether, A. Spieler, and N. Stolterfoht. *Molecular-orbital model for slow hollow atoms colliding with atoms in a solid.* Phys. Rev. A51,

- R3399 (1995).
- [36] H. Winter, C. Auth, R. Schuch, and E. Beebe. *Image Acceleration of Highly Charged Xenon Ions in Front of a Metal Surface*. Phys. Rev. Lett. 71, 1939-1942 (1993).
- [37] Joachim Burgdöfer and Fred Meyer. *Image acceleration of multiply charged ions by metallic surfaces*. Phys. Rev. A47, R20-R22 (1993).
- [38] F. Aumayr, H. Kurz, D. Schneider, M. A. Briere, J. W. McDonald, C. E. Cunningham, and H. Winter. *Emission of Electrons from a Clean Gold Surface Induced by Slow, Very Highly Charged at the Image Charge Acceleration Limit*. Phys. Rev. Lett. 71, 1943-1946 (1993).
- [39] C. Lemell, H. P. Winter, F. Aumayr, Joachim Burgdöfer, and F. Meyer. *Image acceleration of highly charged ions by metal surfaces*. Phys. Rev. A53, 880-885 (1996).
- [40] T. Shenkel, M. A. Briere, A. V. Barnes, A. V. Hamza, K. Bethge, H. Schmidt-Böcking, and D. H. Schneider. *Charge State Dependent Energy Loss of Slow Heavy Ions in Solids*. Phys. Rev. Lett. 79, 2030-2033 (1997).
- [41] T. Schenkel, A. V. Hamza, A. V. Barnes, and D. H. Schneider. *Energy loss of slow, highly charged ions in solids*. Phys. Rev. A56, R1701-R1704 (1997).
- [42] M. Hattass, T. Shenkel, A. V. Hamza, A. V. Barnes, M. W. Newman, J. W. McDonald, T. R. Niedermayr, G. A. Machicoane, and D. H. Schneider. *Charge Equilibration Time of Slow, Highly Charged Ions in Solids*. Phys. Rev. Lett. 82, 4795-4798 (1999).
- [43] T. Schenkel, M. W. Newman, T. R. Niedermayr, G. A. Machicoane, J. W. McDonald, A. V. Barnes, A. V. Hamza, J. C. Banks, B. L. Doyle, and K. J. Wu. *Electronic sputtering of solids by slow, highly charged ions: Fundamentals and applications*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B161-163, 65-75 (2000).
- [44] FRIEDRICH AUMAYR and HANNSPETER WINTER. *Potential Sputtering*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A362, 77-102 (2004).
- [45] G. Hayderer, M. Schmid, P. Varga, H. P. Winter, and F. Aumayr. *A highly sen-*

-
- sitive quartz-crystal microbalance for sputtering investigations in slow ion-surface collisions.* Rev. Sci. Instrum. 70, 3696-3700 (1999).
- [46] Parilis E. S. *A mechanism for sputtering of non-metals by slow multiply charged ions.* Proc. IX Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Bucharest, Romania (1969).
- [47] E. S. Parilis and L. M. Kishinevsky. *Atomic Collisions on Solid Surfaces.* North-Holland (1993).
- [48] I. S. BITENSKY and E. S. PARILIS. *THE SPUTTERING OF NON-METALS UNDER SLOW MULTIPLY CHARGED IONS.* Journal de Physiques, 50, C2-227-C2-230 (1989).
- [49] D. Ghose, P. Karmakar, and E. Parilis. *Evidence of Coulomb explosion sputtering of ultra-thin Pt films due to impact of multi-charged Ar ions.* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B212, 420-425 (2003).
- [50] Naoshi ITABASHI, Kozo MOCHIIJI, Hiroshi SHIMIZU, Shunsuke OHTANI, Yoshihiro KATO, Hajime TANUMA, and Nobuo KOBAYASHI. *Desorption of Ga and As Atoms from GaAs Surface Induced by Slow Multiply Charged Ar Ions.* Jpn. J. Appl. Phys. 34, 6861-6865 (1995).
- [51] Kozo Mochiji, Naoshi Itabashi, Seiji Yamamoto, Hiroshi Shimizu, Shunsuke Ohtani, Yoshihiro Kato, Hajime Tanuma, Kazuhiko Okuno, and Nobuo Kobayashi. *Desorption induced by electronic potential energy of multiply charged ions.* Surf. Sci. 357-358, 673-677 (1996).
- [52] T. Schenkel, A. V. Barnes, A. V. Hamza, D. H. Schneider, J. C. Banks, and B. L. Doyle. *Synergy of Electronic Excitations and Elastic Collision Spikes in Sputtering of Heavy Metal Oxides.* Phys. Rev. Lett. 80, 4325-4328 (1998).
- [53] Masahide Tona, Satoshi Takahashi, Kazuo Nagata, Nobuo Yoshiyasu, Chikashi Yamada, Nobuyuki Nakamura, Shunsuke Ohtani, and Makoto Sakurai. *Coulomb explosion potential sputtering induced by slow highly charged ion impact.* Appl. Phys.

- Lett. 87, 224102-1 - 224102-3 (2005).
- [54] T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr, HP. Winter, M. Schmid, and P. Varga. *Potential Sputtering of Lithium Fluoride by Slow Multicharged Ions*. Phys. Rev. Lett. 74, 5280-5283 (1995).
- [55] D. L. Weathers, T. A. Tombrello, M. H. Prior, R. G. Stokstad, and R. E. Tribble. *Sputtering of Au, CsI and LiNbO₃ by multiply charged Ar ions*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B42, 307-316 (1989).
- [56] P. Varga, T. Neidhart, M. Sporn, G. Libiseller, M. Schmid, F. Aumayr, and HP. Winter. *Sputter yields of insulators bombarded with hyperthermal multiply charged ions*. Physica Scripta T79, 307-310 (1997).
- [57] M. Sporn, G. Libiseller, T. Neidhart, M. Schmid, F. Aumayr, HP. Winter, P. Varga, M. Grether, D. Niemann, and N. Stolterfoht. *Potential Sputtering of Clean SiO₂ by Slow Highly Charged Ions*. Phys. Rev. Lett. 79, 945-948 (1997).
- [58] G. Hayderer, S. Cernusca, M. Schmid, P. Varga, HP. Winter, F. Aumayr, D. Niemann, V. Hoffmann, N. Stolterfoht, C. Lemell, L. Wirtz, and J. Burgdörfer. *Kinetically Assisted Potential Sputtering of Insulators by Highly Charged Ions*. Phys. Rev. Lett. 86, 3530-3533 (2001).
- [59] Kozo MOCHIIJI, Naoshi ITABASHI, Seiji YAMAMOTO, Isao OCHIAI, and Kazuhiko OKUNO. *Surface Reaction Induced by Multiply-Charged Ions*. Jpn. J. Appl. Phys. 33, 7108-7111 (1994).
- [60] Nobukazu Kakutani and Yasunori Yamazaki. *Potential sputtering of protons with slow multiply charged ions*. Scanning microscopy 10, 639-652 (1996).
- [61] A. Niehaus. *A classical model for multiple-electron capture in slow collisions of highly charged ions with atoms*. J. Phys. B19, 2925 (1986).
- [62] Nobukazu KAKUTANI, Toshiyuki AZUMA, Yasunori YAMAZAKI, Ken-ichiro KOMAKI, and Kenro KUROKI. *Potential Sputtering of Protons from a surface under Slow Highly Charged Ion Bombardment*. Jpn. J. Appl. Phys. 34, L580-L583

- (1995).
- [63] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler. *SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM Company (2008).
- [64] Dietrich Menzel and Robert Gomer. *Desorption from Metal Surfaces by Low-Energy Electrons*. J. Chem. Phys. 41, 3311 (1964).
- [65] P. A. Redhead. *INTERACTION OF SLOW ELECTRONS WITH CHEMISORBED OXYGEN*. Can. J. Phys. 42, 886-905 (1964).
- [66] M. L. Knotek and Peter J. Feibelman. *Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay*. Phys. Rev. Lett. 40, 964 (1978).
- [67] Peter R. Antoniewicz. *Model for electron- and photon-stimulated desorption*. Phys. Rev. B21, 3811 (1980).
- [68] Frederick John CURRELL, Junji ASADA, Koichi ISHII, Arimichi MINOH, Kenji MOTOHASHI, Nobuyuki NAKAMURA, Kazou NISHIZAWA, Shunsuke OHTANI, Kiyohiko OKAZAKI, Makoto SAKURAI, Hiroshi SHIRAISHI, Seiji TSURUBUCHI, and Hirofumi WATANABE. *A New Versatile Electron-Beam Ion Trap*. J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3186-3192 (1996).
- [69] Hirofumi WATANABE, Junji ASADA, Frederick John CURRELL, Tsunemitsu FUKAMI, Takako HIRAYAMA, Kenji MOTOHASHI, Nobuyuki NAKAMURA, Eimitsu NOJIKAWA, Shunsuke OHTANI, Kiyohiko OKAZAKI, Makoto SAKURAI, Hiroshi SHIMIZU, Naoko TADA, and Seiji TSURUBUCHI. *Characteristics of the Tokyo Electron-Beam Ion Trap*. J. Phys. Soc. Jpn. 66, 3795-3800 (1997).
- [70] Shunsuke OHTANI and Nobuyuki NAKAMURA. *Atomic Physics Experiments Using the Tokyo Electron Beam Ion Trap*. J. Korean Phys. Soc. 32, 353-355 (1998).
- [71] H. Kuramoto, I. Yamada, H. Watanabe, M. Sawasaki, C. Yamada, and S. Ohtani. *Beam Diagnostics by Thomson Scattering with the Tokyo-EBIT*. Physica Scripta T92, 351-353 (2001).
- [72] Hideharu Kuramoto, Tohru Kinugawa, Hirofumi Watanabe, , Chikashi Yamada,

- Shunsuke Ohtani, Ichiro Yamada, and Frederick John Currell. *Thomson scattering system at the Tokyo electron beam ion trap*. Rev. Sci. Instrum. 73, 42-46 (2002).
- [73] Hiroshi Shimizu, Frederick J. Currell, Shunsuke Ohtani, Emma J. Sokell, Chikashi Yamada, Takato Hirayama, and Makoto Sakurai. *Characteristics of the beam line at the Tokyo electron beam ion trap*. Rev. Sci. Instrum. 71, 681-683 (1996).
- [74] I. G. Brown, J. E. Galvin, B. F. Gavin, and R. A. MacGill. *Metal vapor vacuum arc ion source*. Rev. Sci. Instrum. 57, 1069-1084 (1986).
- [75] Nobuyuki Nakamura, Tohru Kinugawa, Hiroshi Shimizu, Hirofumi Watanabe, Satoshi Ito, Shunsuke Ohtani, Chikashi Yamada, Kiyohiko Okazaki, Makoto Sakurai, Michael R. Tarbutt, and Joshua D. Silver. *Injection of various metallic elements into an electron beam ion trap: Techniques needed for systematic investigations of isoelectronic sequences*. Rev. Sci. Instrum. 71, 684-686 (2000).
- [76] C. Yamada, N. Nagata, N. Nakamura, S. Ohtani, S. Takahashi, T. Tobiya, M. Tona, H. Watanabe, and N. Yoshiyasu. *Injection of metallic elements into an electron-beam ion trap using a Knudsen cell*. Rev. Sci. Instrum. 77, 066110-1-066110-2 (2006).
- [77] Takahiro Shimazaki, Masahide Tona, Hirofumi Watanabe, Nobuyuki Nakamura, Chikashi Yamada, and Shunsuke Ohtani. *DIAGNOSTICS OF THE HIGHLY CHARGED ION BEAM EXTRACTED FROM THE TOKYO-EBIT*. 14th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions, Tokyo, Japan, A-e12, 1st-5th, Sep. (2008).
- [78] 島崎隆宏. 電子ビームイオントラップから引き出された多価イオンビームの診断とその応用. 電気通信大学, 量子・物質工学専攻, 中村信行研究室, 修士論文 (2008).
- [79] Tohru KINUGAWA, Frederick J. CURRELL, and Shunsuke OHTANI. *Pulsed Evaporative Cooling for Trapped Highly Charged Ions*. J. Phys. Soc. Jpn. 68, 3763-3765 (1999).
- [80] T. Kinugawa, F. J. Currell, and S. Ohtani. *Pulsed Evaporative Cooling of Ion Cloud*

- in an Electron Beam Ion Trap*. Physica Scripta T92, 102-104 (2001).
- [81] Masahide Tona, Kazuo Nagata, Satoshi Takahashi, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada, and Shunsuke Ohtani. *Some characteristics in the interaction of slow highly charged I^{q+} ions with a Si(111) 1×1 -H surface*. Surf. sci. 600, 124-132 (2006).
- [82] Masahide Tona and Satoshi Takahashi. *Highly Charged Ion Beams from the Tokyo EBIT for Applications to Nano-Science and -Technology*. J. Phys. Conf. Ser. 2, 57-64 (2004).
- [83] Satoshi Takahashi, Masahide Tona, Kazuo Nagata, Nobuo Yoshiyasu, Nobuyuki Nakamura, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada, and Shunsuke Ohtani. *Observation of surface modification and secondary particle emission in HCI-surface interaction*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B235, 456-459 (2005).
- [84] Nobuo YOSHIYASU, Satoshi TAKAHASHI, Masa-aki SHIBATA, Hiroshi SHIMIZU, Kazuo NAGATA, Nobuyuki NAKAMURA, Masahide TONA, Makoto SAKURAI, Chikashi YAMADA and Shunsuke OHTANI. *Demonstrative Experiment for Single-Ion Implantation Technique Using Highly Charged Ions*. Jpn. J. Appl. Phys. 45, 995-997 (2006).
- [85] 武石喜幸. イオンによる二次電子の話. 真空工業 5, 153-161 (1958).
- [86] R. S. Gao, P. S. Gibner, J. H. Newman, K. A. Smith, and R. F. Stebbings. Absolute and angular efficiencies of a microchannel - plate position - sensitive detector. Rev. Sci. Instrum. 55, 1756-1759 (1984).
- [87] 間瀬一彦. 初心者のためのシリコン単結晶清浄表面作成技術. 分子科学研究所 技術課活動報告 Kanae 4, 7-12 (1995), <http://pfwww.kek.jp/eico/Rev/Sicleaning.html>.
- [88] Kunio Takayanagi, Yasumasa Tanishiro, Shigeki Takahashi, and Masaetsu Takahashi. *Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surf. Sci. 164, 367 (1985).
- [89] G. Ghidini and F. W. Smith. *Interaction of H_2O with Si(111) and (100)*. J. Elec-

- trochem. Soc. 131, 2924 (1984).
- [90] John J. Boland. *Structure of H-Saturated Si(100) surface*. Phys. Rev. Lett. 65, 3325-3328 (1990).
- [91] C. Thirstrup, M. Sakurai, T. Nakayama, and M. Aono. *Atomic scale modifications of hydrogen-terminated silicon 2×1 and 3×1 (001) surfaces by scanning tunneling microscope*. Surf. Sci. 411, 203-214 (1998).
- [92] Yukinori Morita, Kazushi Miki, and Hiroshi Tokumoto. *Atomic Structure of Hydrogen-Terminated Si(111) Surfaces by Hydrofluoric Acid Treatments*. Jpn. J. Appl. Phys. 30, 3570-3574 (1991).
- [93] Masami Kageshima, Hirofumi Yamada, Yukinori Morita, Hiroshi Tokumoto, Kan Nakayama, and Akira Kawazu. *Observation of Hydrogen-Terminated Si(111) Surface by Ultrahigh-Vacuum Atomic Force Microscopy*. Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1321-L1323 (1993).
- [94] K. C. Pandey, T. Sakurai, and H. D. Hagstrum. *Si(111):SiH₃-A Simple New Surface Phase*. Phys. Rev. Lett. 35, 1728 (1975).
- [95] Fredrik Owman and Per Mårtensson. STM study of Si(111) 1×1 -H surfaces prepared by in situ hydrogen exposure.
- [96] A. Ishizaka and Y. Shiraki. *Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE*. J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986).
- [97] K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa, and H. Shigekawa. *How to fabricate a defect free Si(001) surface*. J. Vac. Sci. Technol. A18, 1933-1936 (2000).
- [98] 河村和広, 柏崎渉 (訳). *HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY*. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 (1992).
- [99] 黒木健郎. 低速多価イオンによるプロトンスパッタリングの研究. 東京大学大学院 総合文化研究科 山崎研究室 博士論文 (2004).
- [100] C. C. Cheng and Jr. J. T. Yates. *H-induced surface restructuring on Si(100): Formation of higher hydrides*. Phys. Rev. B43, 4041-4045 (1991).

-
- [101] PETER SIGMUND. *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Phys. Rev. 184, 383-416 (1969).
- [102] Masahide Tona, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada, and Shunsuke Ohtani. *Correlated sputtering from a hydrogen-terminated Si surface by individual highly charged ion impacts*. Chem. Phys. Lett. 497, 81-84 (2010).
- [103] P. Bratu, W. Brenig, A. Groß, M. Hartmann, U. Höfer, P. Kratzer, and R. Russ. *Reaction dynamics of molecular hydrogen on silicon surfaces*. Phys. Rev. B54, 5978-5991 (1996).
- [104] 自然科学研究機構国立天文台. 理科年表 平成 20 年. 丸善株式会社 物 106(456) (2008).
- [105] 石川雄一. 超高真空材料とガス放出速度-ステンレス鋼を中心として-. J. Vac. Soc. Jpn. 49, 335-338 (2006).

付録 A Xe 多価イオンの同位体同定

表 1. Xe の同位体と存在比 [104]

同位体	質量 (u)	存在比
$^{124}_{54}\text{Xe}$	$m_1 = 123.9058930$	$p_1 = 0.00095$
$^{126}_{54}\text{Xe}$	$m_2 = 125.904274$	$p_2 = 0.00089$
$^{128}_{54}\text{Xe}$	$m_3 = 127.9035313$	$p_3 = 0.0191$
$^{129}_{54}\text{Xe}$	$m_4 = 128.9047794$	$p_4 = 0.264$
$^{130}_{54}\text{Xe}$	$m_5 = 129.9035080$	$p_5 = 0.0407$
$^{131}_{54}\text{Xe}$	$m_6 = 130.9050824$	$p_6 = 0.2123$
$^{132}_{54}\text{Xe}$	$m_7 = 131.9041535$	$p_7 = 0.2691$
$^{134}_{54}\text{Xe}$	$m_8 = 133.9053945$	$p_8 = 0.1044$
$^{136}_{54}\text{Xe}$	$m_9 = 135.907219$	$p_9 = 0.0886$

Xe の同位体は表 1 の通り 9 つある。 m_1, m_2, \dots, m_9 と p_1, p_2, \dots, p_9 をそれぞれ表 1 の値とする。Xe の同位体をそれぞれガウス関数 $g_n(x)$ で分布を持たせ、

$$g_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - m_n/q)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

各ピーク面積が存在比の値となるように p_n を掛けると、価数分布関数 $f(x)$ は式 (2) の通りとなる。

$$f(x) = \sum_{q=1}^{54} \sum_{n=1}^9 p_n g_n(x) \quad (2)$$

x は m/q 値を表し、 q は Xe 多価イオンの価数、 σ^2 は分散である。平均価数 $q_{\text{ave}}(x)$ は、

$$q_{\text{ave}}(x) = \frac{\sum_{q=1}^{54} \sum_{n=1}^9 q p_n g_n(x)}{f(x)} \quad (3)$$

となる。ただし、 x は $123.9/54 \leq x \leq 135.9$ の範囲である。

実験での電子ビームエネルギーは 30 keV までとした。1s 電子のイオン化エネルギーは 40 keV を超えるため、生成される最大価数は 52 価までである。実験で得られた価数分布スペクトル ((3.2) 節の図 3.5) と比較するため、 $q \leq 52$ として計算した。式 (2) から求めた価数分布スペクトルを図 1 と図 2 に示す。 $\sigma = 0.01$ とした。先頭のピークは $^{129}\text{Xe}^{52+}$ が小さい強度で現れる。その次に $^{131}\text{Xe}^{52+}$ 、 $^{132}\text{Xe}^{52+}$ と $^{129}\text{Xe}^{51+}$ が重なって 1 つのピークを形成する。この 3 種の同位体が主成分として次々とピークとなり、 m/q の増加とともに ^{131}Xe 、 ^{132}Xe が 42 価付近から分離し始め、33 価と 32 価では $^{132}\text{Xe}^{33+}$ と $^{129}\text{Xe}^{32+}$ が分離する。 m/q の小さい方から順にピーク番号を 52、51、 \dots 、40 として、各ピークでの平均価数と Xe 同位体の存在比を表 2 の通り求めた。先頭のピークは 52 価であり、次のピークを 51 価、50 価、49 価、 \dots と 1 価ずつ価数を下げて数える方法を行ったとしても平均価数は約 0.5 ~ 0.8 程度高くなり、低くなることはない。実験 ((3.2) 節の図 3.5) では m/q が 4.1 を超えたところで $^{132}\text{Xe}^{32+}$ と $^{129}\text{Xe}^{31+}$ のピーク分離を確認した。

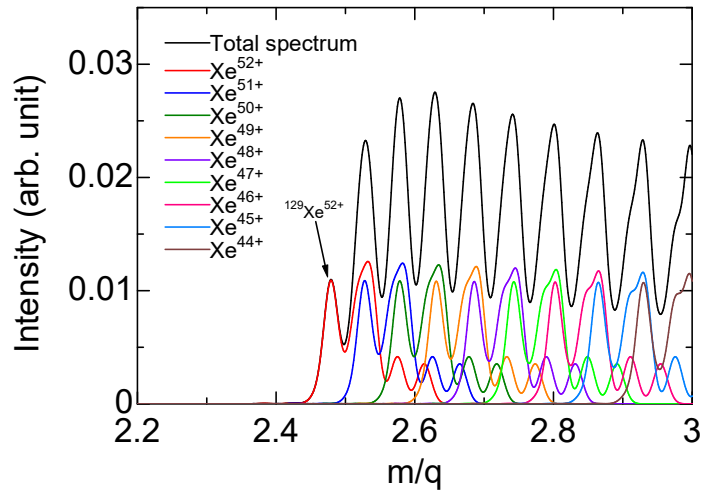


図 1. 式 (2) から求めた Xe^{q+} スペクトルと 44 – 52 価の同位体分布 ($q \leq 52$)。

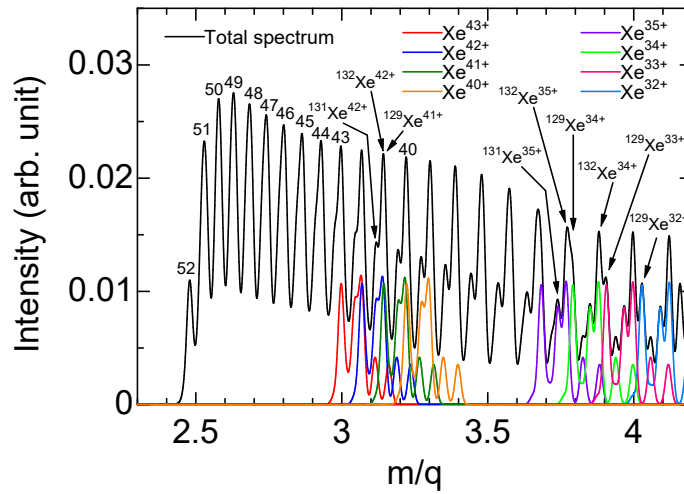


図 2. 式 (2) から求めた Xe^{q+} スペクトルと 40 – 43 価、32 – 35 価の同位体分布 ($q \leq 52$)。

表 2. 式 (3) から求めた平均価数と Xe 同位体の存在比 ($q \leq 52$)

Peak number q	m/q x	Average charge q_{ave}	Probability of Xe Isotope (%)	
			${}_{54}^{129}\text{Xe}^{q+}$	${}_{54}^{131}\text{Xe}^{(q+1)+}$, ${}_{54}^{132}\text{Xe}^{(q+1)+}$
52	2.479	52.0	99.4	0
51	2.529	51.5	46.5	53.2
50	2.578	50.7	40.2	44.8
49	2.629	49.8	38.7	42.9
48	2.684	48.8	40.2	44.3
47	2.741	47.7	41.5	45.6
46	2.801	46.7	43.1	47.3
45	2.864	45.6	44.8	49.0
44	2.929	44.6	45.8	49.9
43	2.997	43.6	46.7	50.2
42	3.068	42.6	47.1	50.0
41	3.142	41.6	47.1	49.6
40	3.220	40.6	47.0	48.2

付録 B TOF 管の作成

TOF 管の製作図面を図 3 に示す。材料はステンレス (SUS304) を用いて作成した。ステンレスは非常に頑丈な材料で、穴あけや切削加工をするには相応の技術と設備が必要となる。超高真空中に入れる材料としては、ガス放出が少なく [105]、加工の容易さが求められる。アルミニウムはどちらの条件も満たしていたため多用していた。ただし、アルミニウムは電気抵抗率が小さいため発熱しにくく、電流を上げないとスポット溶接することが難しいという難点があった。そこで、ステンレスの板厚を 0.1 mm 程度まで薄くすると、人の手で容易に曲げられることが分かった。ステンレスはスポット溶接を容易にできるので、材料からの削り出しではなく、板材から円筒状の構造を工作室内の既存設備で作成することができた。そうすることで材料が少なくすみ、軽量なものを工作室で手作りすることができた。軽量であるため、自重を支えるための支柱を無くすことができた。ステンレス板は金切りばさみで切断し、穴あけやスポット溶接を行って、手で折り曲げて作成した。ボール盤で穴あけする際は、ドリルの歯が板に引っかかり、板材がドリルとともに回転して非常に危険な状態となることがあった。手袋などの保護具を着用して安全面にも留意して作業を行った。

表 3. ステンレス、アルミニウムの特徴

	ステンレス (SUS304)	アルミニウム
構成元素	Fe, Ni, Cr の合金	Al
電気抵抗率	$7.2 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$	$2.82 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$
真空中での放出ガス速度	$1 \times 10^{-12} \text{ Pam/s}$	$1 \times 10^{-12} \text{ Pam/s}$

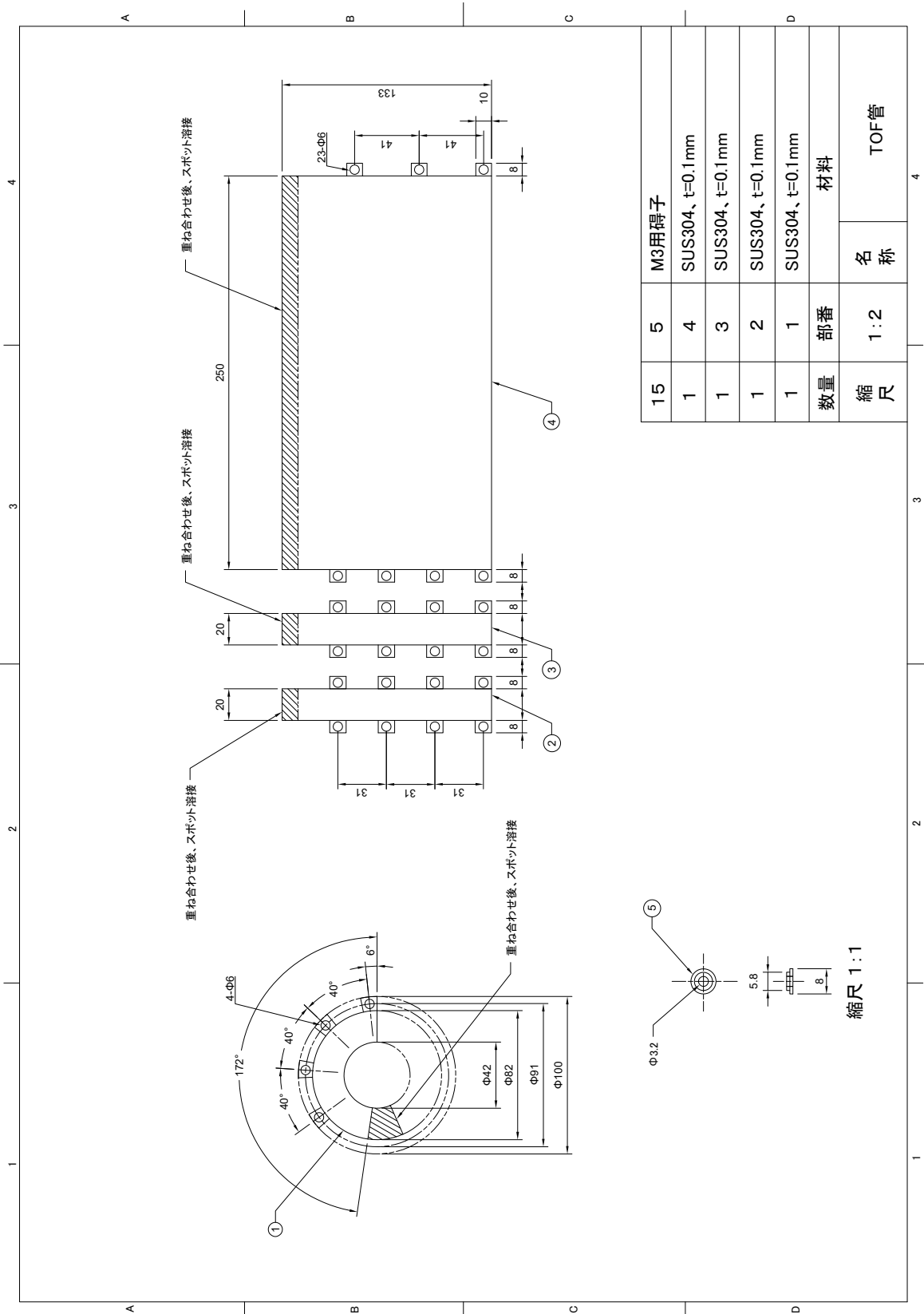


図 3. TOF 管の製作図面



図 4. TOF 管の写真

投稿論文・学会発表

学術雑誌

1. Satoshi Takahashi, Kazuo Nagata, Masahide Tona, Nobuyuki Nakamura, Chikashi Yamada, Makoto Sakurai, Shunsuke Ohtani : **Highly sensitive detection of H₂O adsorbed on Si(111)7×7 and Si(100)2×1 surfaces by means of highly charged Xe ions**, *Surf. Sci.* **707**, 121785 (2021). 【関連論文】
2. Satoshi Takahashi, Masahide Tona, Kazuo Nagata, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani : **Toward over unity proton sputtering yields from a hydrogen-terminated Si(111)1×1 surface irradiated by slow highly charged Xe ions**, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 063111 (2005). 【関連論文】

国際会議、プロシーディングス（査読あり）

1. Satoshi Takahashi, Kazuo Nagata, Masahide Tona, Makoto Sakurai, Nobuyuki Nakamura, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani : **DIET in Highly Charged Ion Interaction with Silicon Surfaces**, 10th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions, *Surf. Sci.* **593**, 318-323 (2005). 【関連論文】
2. Satoshi Takahashi, Masahide Tona, Kazuo Nagata, Nobuo Yoshiyasu, Nobuyuki Nakamura, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani : **Observation of surface modification and secondary particle emission in HCI-surface**

interaction, 12th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **235** (2005) 456-459. 【関連論文】

学会口頭発表

1. 高橋 学士, 多価イオンによる水素終端シリコンからのプロトンスパッタリング, 励起ナノプロセス第1回研究会 (2005年9月).
2. 高橋 学士, 永田 一夫, 戸名 正英, 中村 信行, 吉安 信雄, 桜井 誠, 山田 千樫, 大谷 俊介, 多価イオンプローブによるシリコン表面の高感度水素分析, 第66回応用物理学会学術講演会 11a-ZD-9 (2005年9月).
3. 高橋 学士, 永田 一夫, 戸名 正英, 中村 信行, 吉安 信雄, 桜井 誠, 山田 千樫, 大谷 俊介, 多価イオン照射による水素終端 Si 表面のプロトンスパッタリング 第52回応用物理学関係連合講演会 29p-YN-7 (2005年3月).
4. 高橋 学士, 戸名 正英, 永田 一夫, 吉安 信雄, 中村 信行, 桜井 誠, 山田 千樫, 大谷 俊介, 多価イオン照射によるシリコン表面の改質 II, 日本物理学会第59回年次大会 15pTE-7 (2004年9月).

学会ポスター発表

1. 高橋学士、戸名正英、永田一夫、中村信行、吉安信雄、桜井誠、山田千樫、大谷俊介：多価イオンによる水素終端シリコン表面からのプロトンスパッタリング、原子衝突研究協会第30回研究会（2005年8月）。
2. 高橋学士、戸名正英、永田一夫、中村信行、吉安信雄、桜井誠、山田千樫、大谷俊介：多価イオン照射による水素終端シリコン表面のプロトンスパッタリング、原子・分子・光化学（AMO）第2回討論会（2005年6月）。
3. 高橋学士：Tokyo-EBIT を用いた多価イオンの研究、原子・分子・光化学（AMO）第1回討論会（2004年7月）。
4. 高橋学士、柴田雅章、吉安信雄、中村信行、桜井誠、山田千樫、大谷俊介：多価イオンと固体表面の相互作用、原子衝突研究協会第28回研究会（2003年8月）。

共著論文

1. N. Nakamura, F. J. Currell, D. Kato, A. P. Kavanagh, Y. M. Li, S. Ohtani, H. A. Sakaue, M. Sakurai, J. Sun, S. Takahashi, M. Tona, H. Watanabe, C. Yamada, N. Yoshiyasu, **Recent Activities at The Tokyo EBIT 2006**, *Can. J. Phys.* **86**, 315-319 (2008).
2. M. Sakurai, M. Tona, S. Takahashi, H. Watanabe, N. Nakamura, N. Yoshiyasu, C. Yamada, S. Ohtani, H. A. Sakaue, Y. Kawase, K. Mitsumori, T. Terui and S. Mashiko, **Nano-scale surface modification of materials with slow, highly charged ion beams**, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **257**, 297-300 (2007).
3. H Watanabe, T Abe, Y Fujita, J Sun, S Takahashi, M Tona, N Yoshiyasu, N Nakamura, M Sakurai, C Yamada and S Ohtani, **X-ray emission in slow highly charged ion-surface collisions**, *J. Phys.: Conf. Ser.* **58**, 339 (2007).
4. Masahide Tona, Hirofumi Watanabe, Satoshi Takahashi, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani, **Potential sputtering from a Si surface by very highly charged ion impact**, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **258**, 163-166 (2007).
5. Masahide Tona, Hirofumi Watanabe, Satoshi Takahashi, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Toshifumi Terui, Shinro Mashiko, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani, **Nanofabrication on a Si surface by slow highly charged ion impact**, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **256**, 543-546 (2007).
6. Masahide Tona, Hirofumi Watanabe, Satoshi Takahashi, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Toshifumi Terui, Shinro Mashiko, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani, **Nano-crater formation on a Si(111)-(7×7) surface by slow highly charged ion-impact**, *Surf. Sci.* **601**, 723-727 (2007).

7. C. Yamada, K. Nagata, N. Nakamura, S. Ohtani, S. Takahashi, T. Tobiyaama, M. Tona, H. Watanabe, and N. Yoshiyasu, M. Sakurai, A. P. Kavanagh and F. J. Currell, **Injection of metallic elements into an electron-beam ion trap using a Knudsen cell**, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 066110 (2006).
8. H. Watanabe, S. Takahashi, M. Tona, N. Yoshiyasu, N. Nakamura, M. Sakurai, C. Yamada and S. Ohtani, **Dissipation of potential energy through x-ray emission in slow highly charged ion-surface collisions**, *Phys. Rev. A* **74**, 042901 (2006).
9. Masahide Tona, Kazuo Nagata, Satoshi Takahashi, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani : **Some characteristics in the interaction of slow highly charged I^{q+} ions with a Si(111) 1×1 -H surface**, *Surf. Sci.* **600**, 124-132 (2006).
10. Yukari Baba, Kazuo Nagata, Satoshi Takahashi, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada, Shunsuke Ohtani and Masahide Tona, **Surface modification on highly oriented pyrolytic graphite by slow highly charged ions**, *Surf. Sci.* **599**, 248-254 (2005).
11. Nobuo YOSHIYASU, Satoshi TAKAHASHI, Masa-aki SHIBATA, Hiroshi SHIMIZU, Kazuo NAGATA, Nobuyuki NAKAMURA, Masahide TONA, Makoto SAKURAI, Chikashi YAMADA and Shunsuke OHTANI, **Demonstrative Experiment for Single-Ion Implantation Technique Using Highly Charged Ions**, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 995-997 (2006).
12. Masahide Tona, Satoshi Takahashi, Kazuo Nagata, Nobuo Yoshiyasu, Chikashi Yamada, Nobuyuki Nakamura, Shunsuke Ohtani and Makoto Sakurai, **Coulomb explosion potential sputtering induced by slow highly charged ion impact**, *Appl. Phys. Lett.*, **87** 224102 (2005).
13. Masahide Tona, Kazuo Nagata, Satoshi Takahashi, Nobuyuki Nakamura, Nobuo Yoshiyasu, Makoto Sakurai, Chikashi Yamada and Shunsuke Ohtani, **Secondary**

ion emission from solid surfaces irradiated with highly charged ions, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **232**, 249-253 (2005).

受賞歴

1. 高橋学士 : 高価数多価イオンによる高感度元素分析、電気通信大学・東京農工大学 21世紀 COE 合同シンポジウム 若手研究者代表表彰 (2005 年)

著者略歴

高橋 学士 (たかはし さとし)

1975年5月 長崎県に生まれる

2002年3月 電気通信大学 電気通信学部 電子物性工学科 卒業

2002年4月 電気通信大学大学院 電気通信学研究科 電子物性工専攻
博士前期課程 入学

2004年3月 電気通信大学大学院 電気通信学研究科 電子物性工専攻
博士前期課程 卒業

2004年4月 電気通信大学大学院 電気通信学研究科 電子物性工専攻
博士後期課程 入学

2007年3月 電気通信大学大学院 電気通信学研究科 電子物性工専攻
博士後期課程 単位修得の上、退学

2007年4月 富士電機デバイステクノロジー株式会社 入社

2011年5月 富士電機株式会社 転属

2019年9月 富士電機株式会社 退職

2020年4月 電気通信大学 情報理工学研究科 研究生 入学

2021年3月 電気通信大学 情報理工学研究科 研究生 修了