

研究論文

低加速Arイオン照射によるTiO₂のTi 2p XPSスペクトルの変化

橋本哲、田中彰博*

鋼管計測(株) 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町1-1

*アルバック・ファイ(株) 〒253-0084 茅ヶ崎市円蔵370

e-mail : sahasimo@kks.keihin.nkk.co.jp

(2001年4月13日受付; 2001年5月14日掲載決定)

10Vから2kVの加速電圧で、TiO₂単結晶に対してArイオンスパッタリングを行い、スパッタリング時間に対するTi2p XPSスペクトルの変化を測定した。いずれの加速電圧においても、もともと4価で存在していたTiO₂が還元され、新たな成分が現れた。10Vのスパッタリングでは、3価までしか還元されなかったが、2kVでは、3価および2価にまで還元された。これら還元された状態の量は、長時間のイオンスパッタリングの後一定となった。これは、Arイオンの注入によって還元される量とスパッタされる量とが平衡に達したためと考えられる。また、還元される量は低加速電圧ほど少なく、特に10Vのスパッタリングではほとんど還元されないことが明らかとなった。したがって、2価までの還元にはArイオンのエネルギーに閾値が存在しているものと考えられる。

Alternation of Ti 2p XPS spectrum for TiO₂ by Low Energy Ar Ion Bombardment

Satoshi Hashimoto and Akihiro Tanaka*

Kokan Keisoku K.K., 1-1 Minamiwatarida, Kawasaki 210-0855, Japan

* ULVAC-PHI, 370 Enzo, Chigasaki 253-0084, Japan

e-mail : sahasimo@kks.keihin.nkk.co.jp

(Received April 13, 2001 ; accepted May 14, 2001)

Alternation of Ti 2p XPS spectra for TiO₂ single crystal was measured during Ar ion sputtering. Acceleration voltage of Ar ion bombardment was from 10 V to 2 kV.

Components of Ti²⁺ and Ti³⁺ as reduced states have appeared in addition to the Ti⁴⁺ state after the ion bombardment of 2 keV. However, although a few amount of Ti³⁺ has been observed in the case of 10 eV bombardment, Ti²⁺ component did not appeared. The intensities of the reduced states (Ti²⁺ and / or Ti³⁺) which have appeared in each acceleration voltage have reached constant after a long sputtering. The saturation shows that the surface reaches an equilibrium state between the sputtered atoms and implanted ions. Moreover, the intensities of the reduced states have increased with elevating accelerating voltage of primary ion. The alternation by 10 V ion bombardment suggests that there is a critical energy for the reduction to Ti²⁺ state.

1. 結言

Arイオンスパッタリングすると、表面の化学結合状態が変化する酸化物があることが知られている[1-6]。イオンスパッタした表面状態変化をXPSで測定すると、酸化物は3種に分類されることが知られている。すなわち、(I) NiO、WO₃、PbO、CuOなどの酸化物は、還元されて新たな成分が現れる。(II) SiO₂、Al₂O₃などの酸化物では、光電子ピークの半値巾が広がる。(III) CaO、MgOなどの酸化物ではほとんど変化しない。

これらイオンスパッタリングによって還元されXPSスペクトルに新たなピークが現れるものの多くは、触媒、ディスプレイ、センサーなどに用いられている遷移金属の酸化物である。これら還元される酸化物からなる材料は、イオンスパッタリングによる深さ方向分析する時イオン衝撃による化学状態変化が生じるため、スペクトルに現れる変化が試料固有の構造によるものか、イオン衝撃によるものであるのかが不明確である。

一方、イオンスパッタリングによる深さ方向分析では、入射イオンの加速電圧が小さい時イオンミキシングが小さくなるため、深さ分解能が向上することが知られている[7]。また、イオンミリングによるTEM用の試料作製の際には低加速にするとイオンによる損傷は軽減できるとの経験則がある。

そこで、イオン照射に伴う酸化物の化学状態変化に与える加速電圧の効果を明らかにするため、TiO₂単結晶に対して、10 Vから2 kVの加速電圧でArイオンスパッタリングを行い、Ti2p XPSスペクトルがどのように変化するか調べた。

2. 実験

鏡面研磨されたルチル型のTiO₂(100)単結晶(フルウチ化学製)を試料とした。特に処理をせず、受け入れままで測定に供した。

Arイオンスパッタリングを行いながら、XPS(Φ製、PHI-5800)を用いて、XPSスペクトルの形状が一定になるまで測定した。単色化したAl Kα 特性X線をTiO₂単結晶に入射し、光電子の取り出し角度を試料面から80°とし、FATモードでTi2p, O1s, C1s XPSスペクトルを測定した。なお、帯電防止のため、電子照射を行った。C1s XPSスペクトルの結合エネルギーを284.6 eVとして、帯電に関する結合エネルギーの補正を行った。

Arイオンの加速電圧は、0、100、500 Vおよび2 kVとし、イオン電流密度はそれぞれ0.32、190、2.5、

2.5 μA/cm²であった。試料に対するイオン入射角度は36°であった。10 Vと2 kVの場合、TiO₂単結晶の最表面からスパッタリングを行った。100 Vと500 Vの場合については、10 Vでのスパッタリングを行って表面の状態が一定になった後、引き続いて100 Vのスパッタリングを表面状態が一定となるまで行った。さらに続いて同様に、500 Vのスパッタリングを行った。用いたイオン銃では、引出電極の後に5°の偏向がかけられているため、高速中性粒子や多価イオンが取り除かれ、表記エネルギーの1価イオンのみが試料を衝撃するものと考えられる。

さらに、イオン注入されたArの飛程を評価するため、TRIM (SRIM-1998 : IBM作製のフリーウェア)を用いて、モンテカルロシミュレーション計算を行った。

3. 結果および考察

3. 1 Arイオンスパッタリングを行った時の

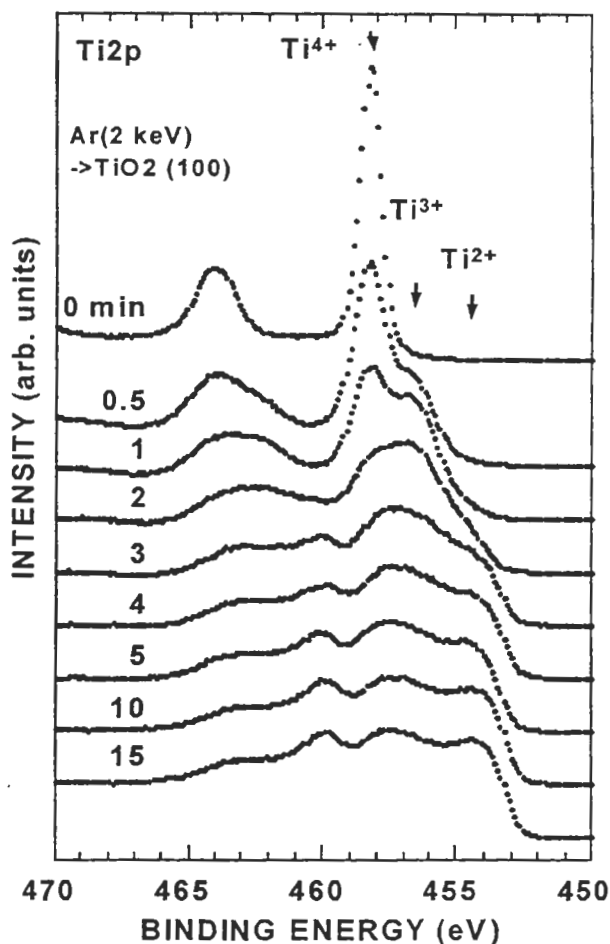


Fig. 1 Ti 2p XPS spectra of TiO₂ single crystal as a function of sputtering time. Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV.

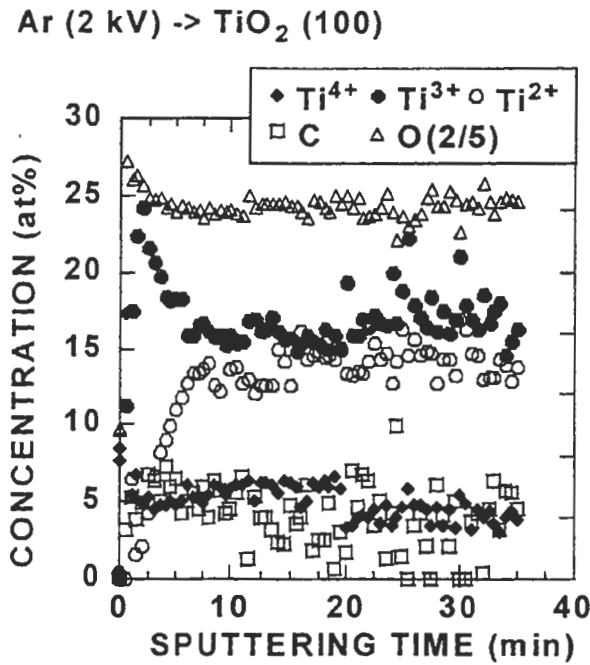


Fig. 2 Surface concentration of TiO₂ single crystal as a function of sputtering time. Ti 2p XPS spectrum is separated to three components (Ti⁴⁺, Ti³⁺ and Ti²⁺). Acceleration voltage of Ar ion is 2 kV.

Ti2p XPSスペクトルの変化

2 kVの加速電圧でArイオンスパッタリングを行った時のスパッタリング時間に対する、TiO₂単結晶のTi2p XPSスペクトル変化をFig.1に示す。スパッタリングする前のTiは、4価として存在している。これに加えて、スパッタリング初期には3価の成分だけが現れているが、スパッタリング時間が長くなるとともに、スペクトルにこれら以外の成分が出現する。この成分は2価のものと考えられる。しかし、2価未満の成分は存在していない。

Ti酸化物の多く(TiO₂, Ti₃O₅, TiO)は、TiO₆の八面体から成り立っており、Ti₂O₃は、四面体から成り立っている[8]。TiO₂, Ti₃O₅, TiOの化学量論組成の違いは、TiO₆の八面体クラスターの繋がり方で異なる。酸化物として、3種の多形(ルチル、アナターゼ、ブルッカイト)のTiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO, Ti₂O, Ti₃Oなどの他に、Ti₄O₅, Ti₄O₇, Ti₅O₉などの相も存在している[9]。

以上で示した以外の3価あるいは2価の化学量論組成から少しずれた状態のものも存在する可能性は高く、先験的に4価、3価、2価の3個の成分だけで説明できる保証はない。したがって、ここでの3価あるいは2価は、それぞれ3±δ価や2±δ価などのいくつかの

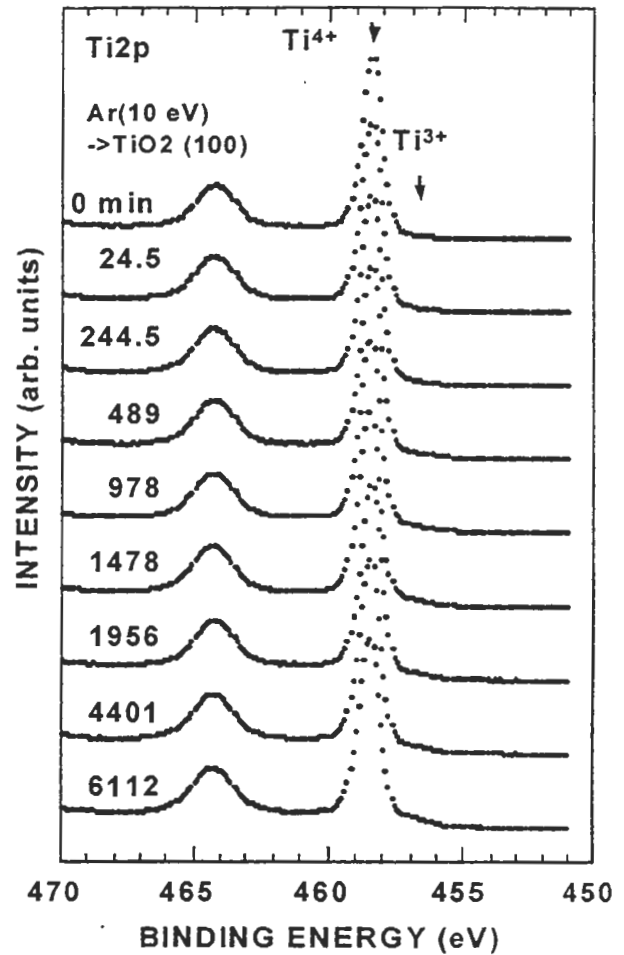


Fig. 3 Ti 2p XPS spectra of TiO₂ single crystal as a function of sputtering time. Acceleration voltage of Ar ion is 10 V.

化学状態の集合である可能性が高く、スパッタされた表面に熱力学的に安定なTi₂O₃やTiOが、正確な化学量論組成を保って存在しているか否かは不明である。

以上のような不確実性はあるもの、ここでは、Ti 2p XPSスペクトルに、4価、3価、2価の各成分が存在するとしてピーク分離を行い、スパッタ開始直後から一定状態となるまでの組成変化をFig.2に示す。Fig.2は、Tiの状態毎における感度因子が同じであるとして、O、Cを含めて計算した組成のスパッタリング時間に対する変化である。

スパッタ初期に3価の成分の量が増加し、極大となった後、減少し一定となる。2価の成分は、3価の成分の増加に遅れて増加し始め、一定となる。この結果は、Hofmannらの結果[6]と同様である。

次に、Fig.3に、同じく10 Vでスパッタリングした時の、スパッタリング時間に対するTi2p XPSスペクトルの変

Ar (10 V) -> TiO₂ (100)

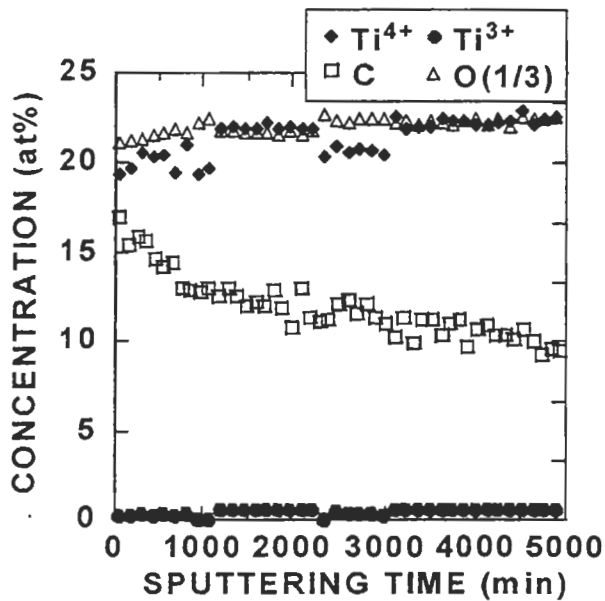


Fig. 4 Surface concentration of TiO₂ single crystal as a function of sputtering time. Ti 2p XPS spectrum is separated to two components (Ti⁴⁺ and Ti³⁺). Acceleration voltage of Ar ion is 10 kV.

化を示す。10 Vのスパッタリングの場合、長時間スパッタしても、Tiの3価の成分は現れたものの3価以外の成分は見られなかった。Fig.4に示す様にイオンスパッタリング開始後3価の成分の量は徐々に増加し、1000分程度以上で3価の成分の量は一定となり、それ以上変化しない。Table 1に、Arイオンスパッタリングの加速電圧に対するTi 2p XPSスペクトルが変化しなくなったスパッタ時間をArイオンの電流密度と合わせて示した。

イオンスパッタリングによって、TiO₂における元々の4価の状態から、価数の小さな3価や2価などの成分が現れることは、一次イオンあるいは反跳イオンによって、固体中のTiとOが反跳された後、与えられたエネルギーを失って停止し、再結合する際、元の化学量論組成で固定されず、準安定状態の酸化物として安定化するためと思われる。Kellyらはイオンスパッタリングによる状態変化する酸化物の判定規準を与えている[4]。すなわち、ある酸化物の生成エンタルピーが、熱力学的に還元した後のそれより小さい酸化物では、イオンスパッタリングによる還元が生じるとしている。

以上のように、入射したArイオンによってエネルギーが与えられた結果Tiの状態変化が生じるものと考えられるから、イオンスパッタリングにより還元される状

Table 1 Current density of Ar ions and sputtering time when Ti 2p XPS spectrum becomes constant as a function of acceleration voltage.

Acceleration voltage	10 V	100 V	500 V	2 kV
Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.32	160	2.5	2.5
Sputtering time when spectrum becomes constant (min)	1300	1100	100	7

Table 2 Average projected range (R_p) and straggling (ΔR_p) of Ar implanted into TiO₂ as a function of acceleration voltage.

Acceleration voltage	10 V	100 V	500 V	2 kV
Projected range : R_p (nm)	0.28	0.57	1.17	2.6
Straggling : ΔR_p (nm)	0.05	0.20	0.51	1.2

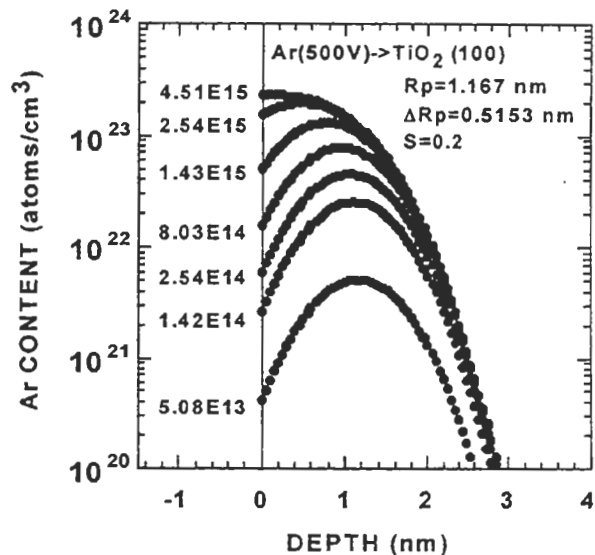


Fig. 5 Calculated depth profiles ($C(z)$) of ion implanted Ar into TiO₂ single crystal.

Ar dose : 5.08×10^{13} - 2.51×10^{15} ions/cm². Acceleration voltage of Ar ion : 10 kV.

態の量はTiO₂に注入されたArイオンの量と大きく相関があるものと考えられる。

注入されたイオンの分布は、高エネルギーの領域では、LSS理論によって予測されるようにガウス分布を取ることがわかっている[10, 11]。

低エネルギー領域でもLSS理論が成立すると仮定し、TRIMを用いたモンテカルロシミュレーションを用いて、TiO₂中のArの飛程を計算した。その結果、Arはガウス分布を取っていた。10 Vから2 kVの加速電圧に対するArの平均投射飛程とその標準偏差を計

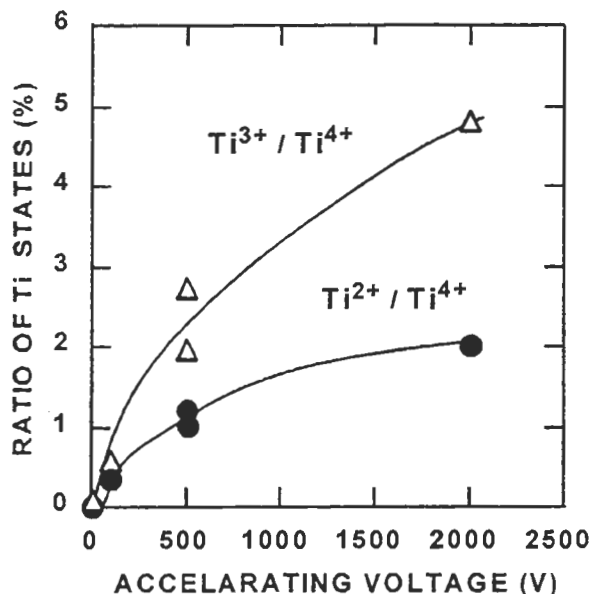


Fig. 6 Intensities of Ti³⁺ and Ti²⁺ state of sputtered TiO₂, that the surface reached a steady state, as a function of the acceleration voltage. The intensities of the states are normalized by that of Ti⁴⁺.

算した結果を、Table 2に示す。

一方、高ドーズ量の条件でイオン注入された元素は、入射イオンによるスパッタリングによって、低ドーズ量照射の時のガウス分布から変化し、注入ピークが表面に移動した(1)式で表わされる誤差関数分布となることが知られている[11]。これは、注入された量とスパッタリングにより放出される量とが平衡に達することによる。

$$C(z) = \frac{d}{S} \int_0^{\frac{z-D}{s}} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta Rp} \cdot \exp\left[-\frac{(z-Rp-l)^2}{2\Delta Rp^2}\right] dl \quad (1)$$

ここで、*D*はドーズ量、*Rp*は平均投射飛程、 ΔRp はその標準偏差、*S*はスパッタリング収率、*d*は密度をそれぞれ表わす。

(1)式から求めた加速電圧500 VでTiO₂に注入されたArの分布の計算結果をFig.5に示す。500VにおけるTiO₂のスパッタリング収率は不明であるが、5kVでは0.9程度であること[12]、Ta₂O₅でのそれは5kVに対する500Vの値は1/4程度、SiO₂で1/3程度であること[12]より、500VにおけるTiO₂のスパッタ収率が0.2程度以下であるものと推定される。そこで、スパッタリング

収率を0.2とし、Table 1に示した平均投射飛程とその標準偏差を用いて計算した。

このように、イオン注入量が多くなるにつれて、元のガウス分布のピークが表面側に移動し、 4.51×10^{15} ions/cm²以上のドーズ量で最表面にピークが存在するようになる。それ以上の注入を行っても、注入イオンの分布は変化しなくなる。

したがって、TiO₂を十分な時間スパッタリングした時、還元された成分の量が一定となるのは、以上の計算で示されたようにTiO₂中に注入されるArイオンの量が一定になり、ArイオンからTiO₂に与えられるエネルギーが一定となり、TiO₂の状態変化が平衡に達したことに起因するものと推定される。実験的には500 Vのイオン照射では 9×10^{16} ions/cm²程度の照射で平衡に達するが、 4.51×10^{15} ions/cm²と計算されている。実験と計算との違いは、正確な状態変化分布を見積もられていないこと、スパッタ収率を大きく見積もりすぎていることのため生じているものと思われる。すなわち、10 kV以上の高エネルギー領域では正しいとされているTRIMを用いた理論的飛程計算がどの程度の低エネルギー領域まで適応できるか、また、低エネルギー領域での正確なスパッタ収率は不明であるものの、今回の計算結果は、TiO₂中における近似的なArの振る舞いを表しているものと思われる。

3. 2 Arイオンの加速電圧に対するTiO₂の状態変化

Arイオンの加速電圧に対する、長時間スパッタリング後の価数の割合をFig.6に示す。ここでは、長時間スパッタリング後のスペクトル形状が一定となった時の、4価の成分の量に対する3価および2価の成分の量で示してある。この結果より、加速電圧が高いほど還元される量が多くなっている。3価および100 V以上の加速電圧で見られた2価の成分ともに増加する傾向にある。

先に示した判定基準によりKellyらが示したように、TiO₂の生成エンタルピーの方がTi₂O₃のそれよりも小さく、4価から3価への還元を説明できる[1, 4]。同様に、2価以下の価数の状態まで還元されないことも説明できる。一方、Ti₂O₃の生成エンタルピーの方がTiOのそれよりも大きいため、3価から2価への変化は、彼らの判定基準からは説明できない。現在、2価まで還元される理由は不明である。

2価への還元は10 Vのスパッタリングでは生じていなかったことから、2価への状態変化に対する、Arイオ

のエネルギーの閾値が存在することを示唆しているものと考えられる。さらに、イオンスパッタリングによる状態変化に対する判定には、イオンのエネルギーの効果、特に、入射イオンから固体へのエネルギーの伝搬を考慮する必要があることも示唆しているものと思われる。

また、今回の実験では、イオン照射により状態変化する厚さは評価できていないが、イオンと固体との相互作用の明らかにするためにも状態変化する厚さを見積もることにより重要であり、今後の課題である。

さらに、2 kVのイオンスパッタリングの時には、TiO₂における元々の4価の成分が還元されて、3価および2価の成分の方が多くなっているのに対し、100 Vのイオンスパッタリングの時にはほぼ半分が還元されている。さらに、10 Vのイオンスパッタリングではほとんど還元されておらず4価の成分が主成分である。このことは、イオンスパッタによって還元される化合物を含む材料でも、その化合物の一部は還元されるものの、加速条件を適正化することで、化合物の化学状態の深さ方向分布について、ある程度の評価が可能であること示すものと考えられる。

4. 結論

10 Vから2 kVの加速電圧で、TiO₂単結晶に対してArイオンスパッタリングを行い、スパッタリング時間に対するTi 2p XPSスペクトルの変化を測定した。その結果、いずれの加速電圧においても、もともと4価で存在していたTiO₂が、還元された。100 V以上の加速電圧でのイオンスパッタリングをすると、3価および2価の成分が現れていた。一方、10 Vのスパッタリングでは、3価までしか還元されなかった。100 V以上の条件で見られた2価への還元は3価の成分が増加した後に生じていた。

また、長時間イオンスパッタリングすると、還元された状態の量は一定となった。これは、十分なドーズ量の場合、イオン注入されたArイオンにより還元される量とイオンスパッタリングにより失われる量とが平衡に達したためと考えられる。

イオンスパッタリングによって還元される量は、低加速電圧ほど少ない。2 kVの加速電圧でイオンスパッタリングすると元々の4価よりも還元された3価および2価の成分の方が多くなっていたのに対し、10 Vのスパッタリングではわずかしか還元されないことが明らかとなった。このことから、2価への状態変化に対しては、Arイオンのエネルギーの閾値が存在することを示唆して

いるものと考えられる。

文献

- [1] S. Hashimoto, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, T. Suzuki, N. Usuki, N. Gennai, S. Yoshida, M. Koda, H. Sezaki, H. Horie, A. Tanaka and T. Ohtsubo, *Surf. Interface Anal.*, **18**, 799 (1992).
- [2] H. M. Nagiub and R. Kelly, *Rad. Eff.*, **25**, 1 (1975).
- [3] K. S. Kim, W. E. Battering, J. W. Amy and N. Winograd, *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.*, **5**, 351 (1974).
- [4] R. Kelly, *Surf. Sci.*, **100**, 85 (1980).
- [5] U. Bardy, K. Tamura, M. Owari and Y. Nihei, *Appl. Surf. Sci.*, **32**, 352 (1988).
- [6] S. Hofmann, and J. M. Sanz, *J. Trace Microprobe Techn.*, **1**, 213 (1982-83).
- [7] K. Yoshihara, D. W. Moon, D. Fujita, K. J. Kim and K. Kajiwara, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 1061 (1993).
- [8] in *Crystal Structures* vol. 1, John Wiley & Sons, New York, (1963)., vol. 2 Robert E. Krieger, Malabar, (1964)., vol. 3 Robert E. Krieger, Malabar, (1965) ed. by R. W. G. Wyckoff.
- [9] in *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ed. by P. Villards and C. D. Calvert, American Society of Metals, Metals Park (1985).
- [10] J. Lindhart, M. Scharff and H. E. Schiott, *K. Dan. Vidensk. Slsk. Mat. -Fys. Medd.*, **33**, 1 (1963).
- [11] 岡部芳雄、イオン注入表面改質技術、pp.67、サイエンスフォーラム (1987).
- [12] G. Betz and G. K. Wehner in *Sputtering by Particle Bombardment II* ed. by R. Behrisch, pp.11, Springer-Verlag, Berlin (1983).

私の草稿に対して丁寧に査読していただきどうもありがとうございました。内容に対する質問、コメントは、いずれも重要であり、以下に示すように本文を修正するとともに、私の考えを以下に示します。

(イオン照射量と状態変化について)

堂前様ご指摘：イオンスパッタに伴う状態変化をスパッタ時間に対する変化として扱われていますが、もしわかっているのであればイオン照射量またはスパッタ深さに対しての変化として見た場合、加速電圧と状態変化の進み方の間にはどのような傾向を示しているのでしょうか。

志智様ご指摘：各加速電圧でのイオン電流量はどの位ですか？イオンドーズ量に換算できるようでしたら、(1)式から計算したドーズ量との相関に関するコメントをお願いします。

橋本見解：元々加速電圧に依らず一定のドーズ量で状態変化が生じると考えていましたが、状態変化を起すイオン照射量は、加速電圧とは無関係に1E16~5E19 ions/cm²程度 [1E17(10V)、6E19(100V)、9E16(500V)、5E16(2kV)]でばらついており、今回の実験だけでは加速電圧との相関についてはコメントすることが困難と考えています。なお、スパッタ深さに関しての測定は行っていないので、スパッタ深さと状態変化との相関は不明ですこの件については、不明な点が多く、本文中には特に記述していません。

ただし、P2の実験条件に、電流密度を明記するとともに、P4に、イオン電流量を示すTable 1をつけ加え、XPSスペクトルが変化しなくなったスパッタ時間を示しました。

堂前様ご指摘：上記とも関係しますが、500eVのイオン照射では4.5E15の照射で平衡状態になるとしてありますが(Fig.5)、スペクトル上で変化がなくなる時点でのイオン照射量との関係はどうなっているでしょう。

橋本見解：実験的には500 eVのイオン照射では9E16 ions/cm²程度の照射で平衡に達しています。計算との違いは、その数値は異なっていますが、平衡に達する点が一致していることが重要と考えています。この実験値と計算との違いは、計算に使ったパラメータの見積り甘さ、すなわち、正確な状態変化分布を見積もられていないこと、スパッタ収率を大きく見積もりすぎていることのため生じていると思われる。そこで、本文(P4、右段、第1段落)に、以下のように示しました。

“実験的には500 Vのイオン照射では 9×10^{16} ions/cm²程度の照射で平衡に達するが、 4.51×10^{15} ions/cm²と計算されている。実験と計算との違いは、正確な状態変化分布を見積もられていないこと、スパッタ収率を大きく見積もりすぎていることのため生じているものと思われる。”

志智様ご指摘：各種加速電圧でのスパッタリング実験ではどの程度のスパッタレートですか？実用上使われるスパッタレート範囲では還元はさけられないと考えて良いのでしょうか？

橋本見解：今回の実験では、加速電圧に対し状態変化量に相関があり、あるドーズ量（スパッタ時間）越えると状態変化が一定になりました。実際の分析、特に深さ方向分析におけるようなスパッタ条件では、状態変化を起す以上のイオンを照射しています。このため、バルク試料をわずかにスパッタする時においては、還元量は少なくなります。文献[6]に見られるように、深さ方向分析などスパッタ時間が長くなる場合には、還元の問題は避けられないと思います。

なお、スパッタ速度が不明なため、本文中は示しませんでした。

(状態変化を起すイオンエネルギーの閾値について)

堂前様ご指摘：10eVのイオン照射で2価のTiが現れないことから、2価への状態変化に対してイオンエネルギーの閾値の存在を示唆されていますが、この閾値とスパッタリングの生じる閾値エネルギーには何らかの相関があると考えられるのでしょうか。(スパッタリングに対してイオンの閾値エネルギーが存在して、数十eV以下のイオンではスパッタリングはほとんど生じないと聞いたことがあるような気がします)

橋本見解：TiO₂ではどの程度のエネルギーまで、スパッタが起きるのか不明です。しかし、以下に示した理由により、状態変化の閾値とスパッタの閾値には直接の相関はないものと考えます。状態変化の閾値は、本文中でも記述したように反跳原子の再結合が利いており、一方、スパッタリングの閾値には、反跳原子が表面のエネルギーを越えるかどうか利いているものと考えられます。したがって、素過程が違う分、同じ値にはならないと思います。ただし、Auについてはスパッタリングの閾値が6.7eV ([M. T. Robinson in “Sputtering by Particle Bombardment I” ed. by R. Behrisch, pp.73, Springer-Verlag, Berlin (1981).) と見積もられてお

り、これは、表面エネルギーより若干大きい程度とされています。このことは、状態変化の閾値とスパッタリングの閾値は同程度の大きさであることが予想されます。

以上については、パラメータの値が不明であり、定量的議論が困難なため、本文には示していません。

(結晶構造と状態変化について)

志智様ご指摘：酸化チタンには結晶系の異なるルチルやアナターゼなどがありますが、この実験で用いたものはどんな結晶系ですか？また、結晶系や試料表面の面方位は還元度合いに影響を及ぼす可能性がありますか？

橋本見解：今回の実験では、ルチル型のTiO₂を用いました。知見は持っていませんが、結晶性や面方位と状態変化量との相関は存在すると思います。それは、母材の原子の数が結晶面毎で異なるため、注入されるイオンの飛程が異なるはずですから、注入によって生じる還元も変化するものと思われます。

用いた試料は、p2右段、5段落に、“ルチル型のTiO₂ (100) 単結晶”を加えました。

(状態変化部分の厚さについて)

堂前様ご指摘：2価および3価の生成量を4価との比で示されていますが(Fig.6)、この表現方法では分析深さによって値が大きく異なってしまいます。平衡状態では還元領域が表面にあるとしてその平均厚さみたいな値を示してもらえるとイオンの平均投射飛程との関係がわかっておもしろいと思います。

橋本見解：ご指摘の通りです。この状態変化厚さを評価することは重要と考えています。本草稿で状態厚さを評価していない理由は、状態変化が均一か不均一かが、今回の実験の範囲では不明であることによります。もし、還元領域が表面に層状に単一組成で存在し、TiO₂と還元されたTiO_xとの情報深さが、いずれも非同じ弾性散乱自由行程を取るとすると、その還元領域の厚さは10 Vで0.1 nm、2kVで3.4 nm程度となります。しかし、未発表ですが、このような単純な層構造モデルでは説明できないとの結果を持っています。そこで、この指摘については、今後報告したいと思います。そこで、本文(P5、右段、最終段落)では、以下にとどめました。

“また、今回の実験では、イオン照射により状態変化

する厚さは評価できていないが、イオンと固体との相互作用の明らかにするためにも状態変化する厚さを見積もることにより重要であり、今後の課題である。”

(計算の根拠について)

堂前様：Fig.5の計算でスパッタ収率を0.2としています

が、どのような根拠でこの値を採用されましたか。橋本見解：TiO₂での500Vのスパッタに関するスパッタ収率は不明です。しかし、5kVでは0.9程度と報告されています。一方、Ta₂O₅における5kVに対する500Vのスパッタ収率の比は1/4程度、SiO₂で1/3程度との報告があります。これらのデータからすると、TiO₂での500Vのスパッタ収率は高々0.2程度と判断し、この値を採用しました。

そこで、本文中(P5、左段、5行目以降)に、“500VにおけるTiO₂のスパッタリング収率は不明であるが、5kVでは0.9程度であること[12]、Ta₂O₅でのそれは5kVに対する500Vの値は1/4程度、SiO₂で1/3程度であること[12]より、500VにおけるTiO₂のスパッタ収率が0.2程度以下であるものと推定される。”をつけ加えました。

(実験条件について)

志智様ご指摘：スパッタリング時の還元は電子線照射により促進されると思われますので、測定時の中和銃の加速電圧、電流を記載して下さい。また、参考のため、試料とイオンガンとのなす角度も記載して下さい。橋本見解：中和銃の加速電圧、加速電圧は1V程度、電流は2 μA程度ですが、正確な測定値ではありませんので、これら値は本文には示しませんでした。試料とイオンガンとのなす角度は、NN°です。

これは、p2左段、最終段落の、実験条件に明記しました。

(その他)

(堂前様ご指摘)

細かいことですが気になった点について以下に記します(査読者との討論に記述不要です)。

1) もしわかっているならば、各イオン照射エネルギーでのイオン電流密度、スパッタレート、スペクトルに変化がなくなるまでのイオン照射時間を示してください。

2) XPS測定における光電子の取り出し角度を示してください。

3) 3. 2節の第2段落で、TiO₂の自由生成エンタルピーがTi₂O₃より大きい・・・、Ti₂O₃の自由生成エンタルピーがTiOのそれより大きい・・・となっていますが、どちらか(前者?)が間違っていないか?

4) XPS装置がPHI-6800となっていますが、5800の間違いではありませんか?

5) Fig.5中にArのエネルギーが500eVであることを図中かキャプションに示してください。

6) Fig.4,5の軸ラベルの不要なスペースを取り除いてください。

7) Fig.2,4の表現が少しわかりにくいです(x3、x10にしばらく気づきませんでした)。可能であればもう少しわかりやすい表現にしてもらった方がいいと思います。

掲載する必要はありませんが、気になったところを以下に記載しますので、検討下さい。

橋本見解:

1) に関して:P4、右段:各イオン照射エネルギーでのスパッタレートは不明です。スペクトルに変化がなくなるまでのイオン照射時間とイオン電流密度とは、文章中に示しました。ただし、100Vの電流密度の測定値が不明なためこれは除いています。

2、4) に関して:P2、左段、下から第2段落:装置名称は5800に訂正しました。光電子の取り出し角度が80°であることを明示しました。

3) に関して:P5、右段、下から第3段落:ご指摘の通り、タイプミスです。“TiO₂の生成エンタルピーの方がTi₂O₃のそれよりも小さく、”と訂正しました。

5、6、7) に関しては、修正しました。

(志智様ご指摘)

掲載する必要はありませんが、気になったところを以下に記載しますので、検討下さい。

1) XPS装置はPHI-5800ではないですか?

2) p4にある自由生成エンタルピーは、生成エンタルピーまたは生成自由エネルギーではないですか?

3) 転送中に見えなくなったのかもしれませんが、Fig.2の軸やマークの内容説明が見えませんでした。

4) Fig.6のTi³⁺とTi²⁺のマークの形を変えた方が低エネルギーでのデータがわかりやすくなると思います。

橋本見解:

1、2) に関しては、堂前様のご指摘への回答と同じ

で、変更しました。

3) については、ファイル転送時の問題と思います。

4) については、変更しました。