

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：82118  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23656036  
 研究課題名（和文） 原子間オージェを利用した特定表面原子に結合する原子の決定、吸着状態分析法の開発  
 研究課題名（英文） Development of methods to identify atoms bonded to a specific surface atom and to analyze the adsorption state using inter-atomic Auger processes.  
 研究代表者  
 間瀬 一彦 (MASE KAZUHIKO)  
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授  
 研究者番号：40241244

研究成果の概要（和文）：光電子と原子間オージェ電子、原子間オージェ電子と光イオンの同時測定を行なうことにより特定の表面原子に結合する原子を特定し、結合状態を分析する手法を開発するために、高感度電子-電子-イオンコインシデンス分光装置を製作した。コインシデンスシグナル係数率を従来の分析器より改善することができものの、原子間オージェは観測できなかった。本装置を用いて Si(111)表面の Si 2s 内殻緩和過程の研究を行なった。

研究成果の概要（英文）： We have developed an electron-electron-ion coincidence spectrometer with a high detection efficiency to identify atoms bonded to a specific surface atom and to analyze the adsorption state using interatomic Auger processes. Although the coincidence counting rate was improved in comparison with that of a previous analyzer, we could not detect interatomic Auger electrons. Using the coincidence analyzer we have studied decay processes of a Si-2s core hole on a Si(111) surface.

交付決定額

(金額単位：円)			
	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目： 応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード： オージェ電子分光、光電子分光、コインシデンス分光、表面分析、原子間オージェ

1. 研究開始当初の背景

現在、特定の表面原子に結合する原子を決定する手法、結合状態を分析する手法は少ない。たとえば、シリコン(100)清浄表面に吸着した一酸化炭素 (CO/Si(100)、図1) では Si と結合している原子が C か O か、分子状吸着か、原子状解離吸着かを決定するには、振動分光と電子分光、第一原理計算等から総合的に判断する必要がある。そこで本研究では新しい分析法を開発するために原子間オージェ過程に注目した。CO の C と Si が結合している場合、C 1s をイオン化すると、Si 2p 内殻電子が C 1s 内殻正孔に遷移し、別の Si 2p 電

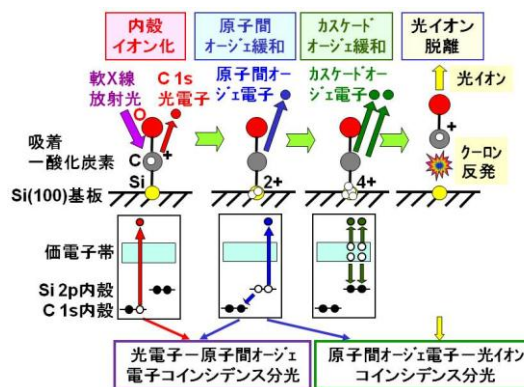


図1. シリコン(100)清浄表面に吸着した一酸化炭素 (CO/Si(100))

子が放出される原子間オージェが起きると期待される。Si 2p 正孔はさらにカスケードオージェにより緩和して、4 正孔を生成し、クーロン反発により、CO<sup>+</sup>が脱離すると期待される(図1 参照)。そこで、C 1s 光電子-原子間オージェ電子コインシデンス分光を行なえば、Si と C が結合しているかどうか直接検証できる。さらに原子間オージェ電子-光イオンコインシデンス分光を行なえば、CO が分子状で吸着しているか、解離して C-Si、O-Si という原子状で吸着しているかを分析できる。しかしながら、このような原子間オージェ過程は気相分子では報告されているものの、表面では研究例が全くない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は原子間オージェ電子と内殻光電子、あるいは原子間オージェ電子と脱離イオンの同時測定を行なうことにより特定の表面原子に結合する原子を特定し、結合状態を分析する手法を開発することである。

## 3. 研究の方法

最初に高感度オージェ電子-光電子コインシデンス分光、電子-イオンコインシデンス分光兼用分光装置を開発し、性能評価を行なう。次いで原子間オージェ電子を ASMA で検出し、光電子を DP-CMA で検出する。DP-CMA で検出した内殻光電子のシグナルでマルチチャンネルスケラー (MCS) のトリガーをかけ、ASMA で検出したオージェ電子のシグナルを MCS に入力すると飛行時間スペクトルが得られる。このとき、DP-CMA で検出した内殻光電子と同時に放出されたオージェ電子は特定の飛行時間のところでピークを形成する。このコインシデンスシグナル強度をオージェ電子の運動エネルギーに対してプロットすると原子間オージェ電子-光電子コインシデンススペクトルを得る。また、原子間オージェ電子シグナルでマルチチャンネルスケラー (MCS) にトリガーをかけ、光イオンのシグナルを MCS に入力することにより、原子間オージェ電子-光イオンコインシデンス飛行時間スペクトルを得る。

これらのスペクトルを解析して、表面原子に結合する原子を特定し、結合状態を分析する。

## 4. 研究成果

(1) 高感度オージェ電子-光電子コインシデンス分光、電子-イオンコインシデンス分光兼用分光器の開発と性能評価

我々が開発した高感度オージェ電子-光電子コインシデンス分光、電子-イオンコインシデンス分光兼用分光器を図2に示す。本

分光器は高感度同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA、ピンホール 6mm)、高感度ダブルバス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA、ピンホール 6mm)、飛行時間型質量分析器(TOF-MS)から構成される。本装置で測定した Si(111)清浄表面の Si 2p 光電子スペクトルを図3に示す。このスペクトルの幅から DP-CMA と ASMA のエネルギー分解能はおおよそ  $E/\Delta E=13$  と見積もった。これは従来のオージェ電子-光電子コインシデンス分光、電子-イオンコインシデンス分光兼用分光装置の分解能 ( $E/\Delta E \approx 55$ , [垣内ら, J. Vac. Soc. Jpn. 51 (2008) 749]) と比較すると約 1/5 である。

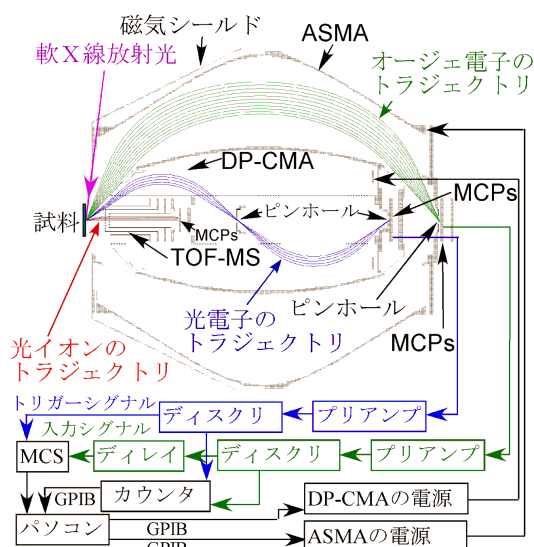


図2. 高感度オージェ電子-光電子コインシデンス分光、電子-イオンコインシデンス分光兼用分光器。

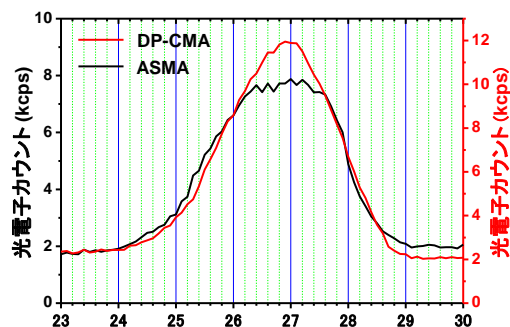


図3.  $h\nu=130\text{eV}$  で測定した Si(111)清浄表面の Si 2p 光電子スペクトル。

本装置を用いて、KEK-PF の BL-11D において測定した Si(111)清浄表面の Si-L<sub>23</sub>VV オージェ電子-Si 2p 光電子コインシデンススペクトルを図4に示す。APECS の係数率は最大で 5.0 cps に留まった。これは従来のオージェ電子-光電子コインシデンス分光、電子-イオンコインシデンス分光兼用分光装置の

解能 (4.5, [垣内ら, J. Vac. Soc. Jpn. 51 (2008) 749]) と比較するとわずかに改善されている。しかしながらこの係数率では、原子間オージェを検出するには不十分である。予想通りに計数率を改善できなかった理由は、コインシデンス信号が増大した一方で、バックグラウンド信号も増大したためと考えられる。

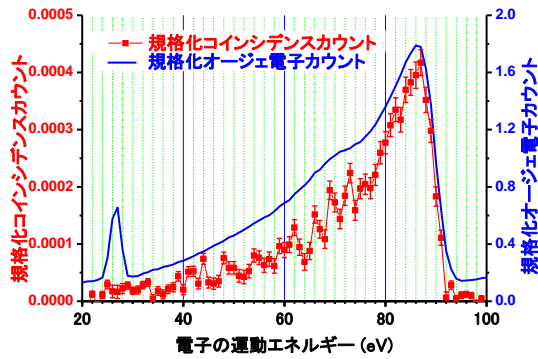


図4.  $h\nu=130\text{eV}$  で測定した Si(111) 清浄表面の Si-L<sub>23</sub>VV オージェ電子-Si 2p 光電子コインシデンススペクトル。

APECS 計数率を改善するためには ASMA と DP-CMA の分解能を  $E/\Delta E \approx 55$  に保ったまま、ASMA と DP-CMA の感度を改良する必要がある。このためには、コインシデンスアナライザーを大型化しなくてはならない。しかしながら、アナライザーを大型化すると超高真空装置も大型化する必要があるため、予算不足により断念した。原子間オージェの検出は将来アナライザーを大型化する予算を獲得できたら再挑戦する。

高感度オージェ電子-光電子コインシデンス分光、電子-イオンコインシデンス分光兼用分光器の開発とその性能評価については J. Vac. Soc. Jpn. 誌に投稿し、現在、レフェリーとやり取りしている段階である。

## (2) Si(111) 清浄表面の Si 2s 正孔の緩和過程

所期の目的である原子間オージェを利用した特定表面原子に結合する原子の決定、吸着状態分析法の開発が困難になったことから、高感度コインシデンス分光の特徴を活かした研究として、Si(111) 清浄表面の Si 2s 正孔の緩和過程を Si オージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンス分光により解明する研究に取り組んだ。Si 2p 正孔は Si L<sub>23</sub>VV オージェ過程により緩和することが知られているが、Si 2s 正孔の緩和過程の研究例はこれまで報告されていない。これは Si 2s 正孔緩和に由来するオージェ電子と Si 2p 正孔緩和に由来するオージェ電子を識別することが困難であるためである。しかしながら、Si 2s 正孔緩和過程の解明は基礎科学として重要であり、表

面分析の基礎データとしても有用である。そこで、本研究で開発した高感度電子-電子-イオンコインシデンス分光装置を用いて Si(111) 清浄表面に  $h\nu=180\text{eV}$  の軟 X 線を照射し、放出されるオージェ電子と Si 2s 光電子のコインシデンス測定を行なった (図5)。その結果、運動エネルギー 60-90eV の領域で Si-L<sub>23</sub>VV - Si-2p APECS スペクトルと良く似た形状のピークが観測された。この結果は Si 2s 正孔が、Si-L<sub>23</sub>VV オージェ過程を経由して緩和することを示している。さらに、運動エネルギー 120-150 eV において弱いピークも観測された。このピークは Si L<sub>1</sub>VV オージェに帰属した。以上の結果からまとめた Si 2s 正孔緩和過程のモデルを図6に示す。

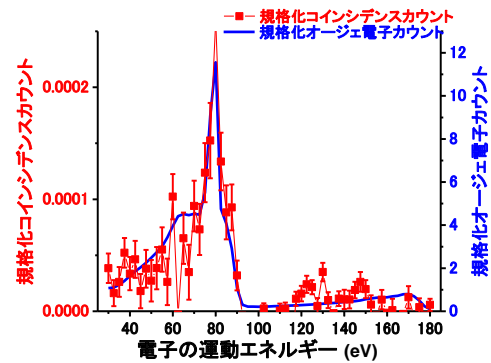


図5.  $h\nu=180\text{eV}$  で測定した Si(111) 清浄表面のオージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンススペクトル。

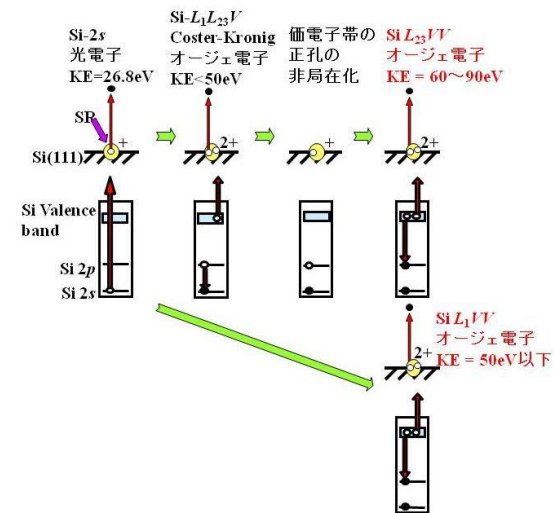


図6. Si 2s 正孔緩和過程のモデル。

すなわち、Si 2s 正孔は

- 1) Si-L<sub>1</sub>L<sub>23</sub>V Coster-Kronig オージェ過程、価電子帯正孔の非局在化、Si-L<sub>23</sub>VV オージェ過程
  - 2) Si L<sub>1</sub>VV オージェ過程
- の2つの経路で緩和すると考えられるこの Si 2s 正孔緩和過程のモデルを検証するには

1) 50eV 以下の運動エネルギー領域で現れる Si-L<sub>1</sub>L<sub>23</sub>V Coster-Kronig オージェを測定する。

2) オージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンススペクトルをより高エネルギー分解能で測定し、オージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンススペクトルと比較する

ことが必要である。現在このような研究を進めており、結果がまとまり次第、論文を投稿する予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

著者(発表者に○、研究代表者に下線)、題名、発表学会、発表年月日、場所

1. ○平賀健太、新江定憲、兼村瑠威、小柏洋輔、梁瀬虹太郎、高野優作、金山典嗣、大野真也、垣内拓大、所畑成明、関場大一郎、奥平幸司、奥沢誠、間瀬一彦、田中正俊、Si-LVVオージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンス分光による Si 2s 内殻正孔緩和過程の研究、日本物理学会 2013 年春季大会、2013 年 3 月 26 日、広島大学
2. ○平賀健太、新江定憲、兼村瑠威、小柏洋輔、梁瀬虹太郎、金山典嗣、大野真也、垣内拓大、間瀬一彦、奥平幸司、奥沢誠、田中正俊、高感度電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の性能評価と Si-LVVオージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンス分光測定、第 26 回放射光学会年会、2013 年 1 月 14 日、名古屋大学
3. ○平賀健太、新江定憲、兼村瑠威、小柏洋輔、梁瀬虹太郎、金山典嗣、大野真也、垣内拓大、間瀬一彦、奥平幸司、奥沢誠、田中正俊、「高感度電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の性能評価と Si-LVVオージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンス分光測定」、第 53 回真空に関する連合講演会、2012 年 11 月 14 日、甲南大学
4. S. Arae, Y. Ogashiwa, S. Ohno, T. Kakiuchi, ○K. Mase, M. Okusawa, M. Tanaka, “Attempts to Improve the Sensitivity and the Energy Resolution of an Analyzer for Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy and Electron Ion Coincidence Spectroscopy”, The 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2012)、2012 年 7 月 12 日、Lyon、フランス

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

間瀬 一彦 (MASE KAZUHIKO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授  
研究者番号：40241244

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし