

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360021

研究課題名(和文) 分子/半導体表面の個々の原子サイトを選別した局所電子状態、電子励起ダイナミクス

研究課題名(英文) Atomic-site-selective study of local electronic states and electronic-excitation-induced dynamics of molecules adsorbed on semiconductor surfaces

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：オージェ電子-光電子コインシデンス分光を用いて清浄Si(111)-7×7は金属的、H/Si(111)-7×7は半導体的、H₂O/Si(111)-7×7は両者の中間であることを示した。また、コインシデンス分光器を改良してオージェ電子と光電子のエネルギー分解能(E/DE)をそれぞれ=84、55に高めた。本装置を用いてSi(111)-7×7のSi 2s正孔は、1) Si L1L23Vオージェ過程、価電子正孔の非局在化、Si L23VVオージェ過程、あるいは2) Si L1VVオージェ過程で緩和すること、Si L1L23V過程とSi L1VV過程の分岐比は96.7 : 3.2であることを示した。

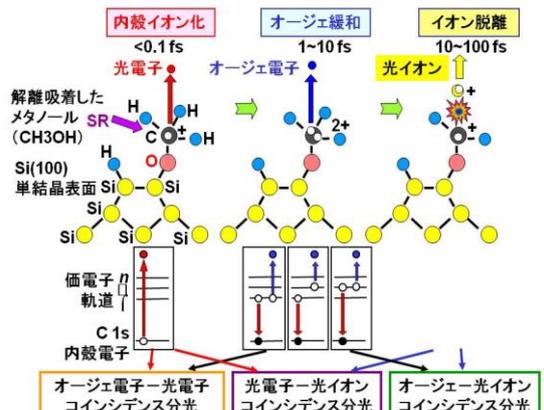
研究成果の概要(英文)：We measured Si-L23VV-Auger Si-2p-photoelectron coincidence spectra of clean Si(111)-7×7, H/Si(111)-7×7, and H₂O/Si(111)-7×7 surfaces. The results suggest that clean Si(111)-7×7 is metallic, H/Si(111)-7×7 is semiconductive, and H₂O/Si(111)-7×7 has an intermediate property. Then, we remodeled the coincidence analyzer and improved the energy resolution (E/DE) of Auger electrons and photoelectrons to 84 and 55, respectively. Decay processes of Si 2s core holes in a clean Si(111)-7×7 surface were investigated using coincidence measurements of Si Auger electrons and Si 2s photoelectrons at a photon energy of 180 eV. We showed that Si 2s core holes exhibit two nonradiative decay processes: the first being a Si L1L23V Coster-Kronig transition followed by delocalization of the valence hole and Si L23VV Auger decay, and the second being Si L1VV Auger decay. The branching ratio of the Si L1L23V Coster-Kronig transition to the Si L1VV Auger decay is estimated to be 96.7% ± 0.4% to 3.2% ± 0.4%.

研究分野：表面科学

 キーワード：表面 局所電子状態 電子励起ダイナミクス 光電子分光 オージェ電子分光 コインシデンス分光
 半導体 吸着分子

1. 研究開始当初の背景

分子が吸着した半導体表面（下図）は孤立分子とも半導体表面とも異なる構造、電子状態、反応性を示すため、基礎科学的に重要な研究対象である。



しかしながら、半導体表面上に吸着した分子の個々の原子サイト（上図の Si(100)上に解離吸着したメタノール (CH₃OH/Si(100)) の例では、O と結合した Si 原子、H と結合した Si 原子、O 原子、C 原子サイト) 近傍の局所電子状態を測定し、どの原子近傍まで半導体的で、どの原子近傍から絶縁体的になるか、などを明らかにした研究例はない。また、分子/半導体表面の内殻イオン化、オージェ過程を経由してイオン脱離（化学結合切断）に至るダイナミクスの全貌を定量的に明らかにした例もない。我々が開発したオージェ電子-光電子コインシデンス分光法は個々の原子サイトを識別して、局所価電子状態に関する情報を得るという特徴を持つ。また、我々が開発した光電子-光イオンコインシデンス分光法、オージェ電子-光イオンコインシデンス分光法を用いると内殻励起からオージェ過程を経由してイオン脱離に至るダイナミクスの全貌を解明できる。

2. 研究の目的

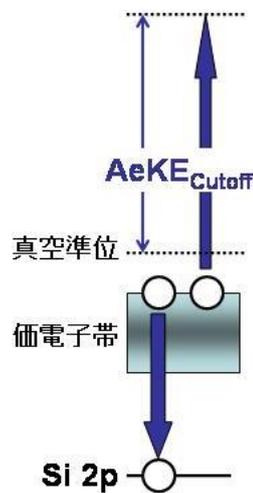
本研究ではコインシデンス分光の分解能と感度を改善し、分子/半導体表面を対象に測定して、個々の原子サイトの局所電子状態、電子励起ダイナミクス、両者の相関の解明を目指した。

半導体基板としては Si(111) など、分子としては水素 (H)、水 (H₂O)、メタノール (CH₃OH) などを用いる。試料表面に軟 X 線放射光を照射し、表面の ≡Si-、-O-、-CH₃ といった個々の原子サイトに由来する 2p あるいは 1s 光電子と LVV あるいは KVV オージェ電子の同時測定を行う。この KVV、LVV オージェ電子は内殻正孔近傍の価電子準位から放出され、オージェ遷移確率 (I_{ij}) は次式で与えられる。

$$I_{ij} \propto \left| \langle \phi_c \phi_a | e^2 / r_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle \right|^2$$

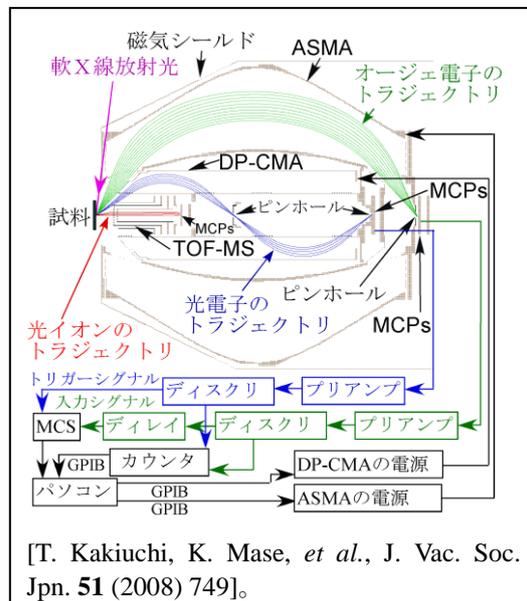
ここで、 ϕ_c 、 ϕ_a 、 ϕ_i 、 ϕ_j は内殻準位、オージェ電子、価電子 i 、価電子 j の波動関数、

r_{ij} は価電子 i 価電子 j 間の距離である。したがって、Si-2p (O-1s、C-1s) 光電子と Si-LVV (O-KVV、C-KVV) オージェ電子のコインシデンス分光（同時計測分光）を行なうと、Si、O、C など個々の原子サイトの近傍の価電子状態（エネルギー準位、局所電子状態密度など）を反映したオージェ電子スペクトルが得られる。とくに、オージェ電子スペクトルの高運動エネルギー側のカットオフ (AeKE_{cutoff}) は個々の原子サイト近傍の価電子帯上端（金属の場合はフェルミ準位）に対応するので、半導体単結晶表面上に吸着した分子の個々の原子サイトがどこまで金属的で、どこから絶縁体的であるかを解明できる（右図）。



3. 研究の方法

我々は、①オージェ電子-光電子コインシデンス分光法、②光電子-光イオンコインシデンス分光法、③オージェ電子-光イオンコインシデンス分光法を行なうことができる電子-電子-イオンコインシデンス分光装置を 2008 年に開発した（下図）。



[T. Kakiuchi, K. Mase, et al., J. Vac. Soc. Jpn. 51 (2008) 749].

本装置では超高真空槽（ $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr）中で試料を作製し、軟 X 線放射光（100~1,200 eV）を照射して、表面から放出される光電子、オージェ電子、光イオンを同軸対称鏡電子エネルギー分析器 (ASMA)、ダブルパス型円筒鏡電子エネルギー分析器 (DP-CMA)、飛行時間型イオン質量分析器 (TOF-MS) でそれぞれ同時に検出する。このとき光電子シグナルでマルチチャンネルスケーラー (MCS) にト

リガーをかけ、オージェ電子シグナルを測定して、オージェ電子-光電子コインシデンススペクトルが得られる。同様に光電子をトリガー、光イオンを MCS の入力シグナルとして測定すると光電子-光イオンコインシデンススペクトルが得られ、オージェ電子をトリガー、光イオンを MCS の入力シグナルとして測定するとオージェ電子-光イオンコインシデンススペクトルが得られる。

本研究では電子-電子-イオンコインシデンス分光装置を改良して、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Si}$ など、シリコン単結晶表面上に解離吸着した分子の $\equiv\text{Si}$ -、 $-\text{O}$ -、 $-\text{CH}_3$ などの個々のサイトに由来する Si-2p、O-1s、C-1s 光電子と LVV あるいは KVV オージェ電子のコインシデンス分光を行ない、個々のサイトの局所電子状態を解析することを計画した。試料は Si(111)単結晶ウェハーを超高真空中で通電加熱して清浄化し、試料ガスを導入して解離吸着させることにより作製する。

4. 研究成果

平成 24 年度は、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いて Si(111)-7×7、H/Si(111)-7×7 (すべての adatom サイトが水素化)、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)-7\times 7$ (adatom サイトの半分に-OH が吸着し、Rest atom に-H が吸着) 表面局所価電子状態の比較研究を行った。

オージェ電子-光電子コインシデンス分光法は個々の原子サイトを識別して、局所価電子状態に関する情報を得るという特徴を持つ。Si(111)-7×7 清浄表面は、adatom、rest atom、dimer などから構成される。個々の Si サイトでは電荷量が異なるため、Si 2p 高分解能内殻光電子スペクトルにおいて、個々のサイトの Si 2p ピークを識別できる。我々はコインシデンス測定により Si(111)-7×7、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)-7\times 7$ 、H/Si(111)-7×7、について、adatom サイトに対応する Si-L₂₃VV オージェ電子スペクトルを測定した (右上図)。

その結果、Si(111)-7×7 の adatom サイトの Si-L₂₃VV AES (右上図の上のグラフ) では、Auger KE = 88-93 eV 領域の形状が Singles AES の形状とほぼ同じことから、Si(111)-7×7 の価電子帯上端は adatom が形成しており金属的と結論した。これに対し、H/Si(111)-7×7 表面の adatom サイトは Si-L₂₃VV AES (右上図の下のグラフ) では、Auger KE = 88-93 eV 領域が低 Auger KE 側にシフトしていることから半導体的、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)-7\times 7$ の adatom サイトは両者の中間の局所価電子状態を持つと結論した。

コインシデンス分光実験は測定時間が 8 時間~12 時間に及ぶので、試料の汚染を防ぐために非蒸発ゲッター (NEG) ポンプの開発を

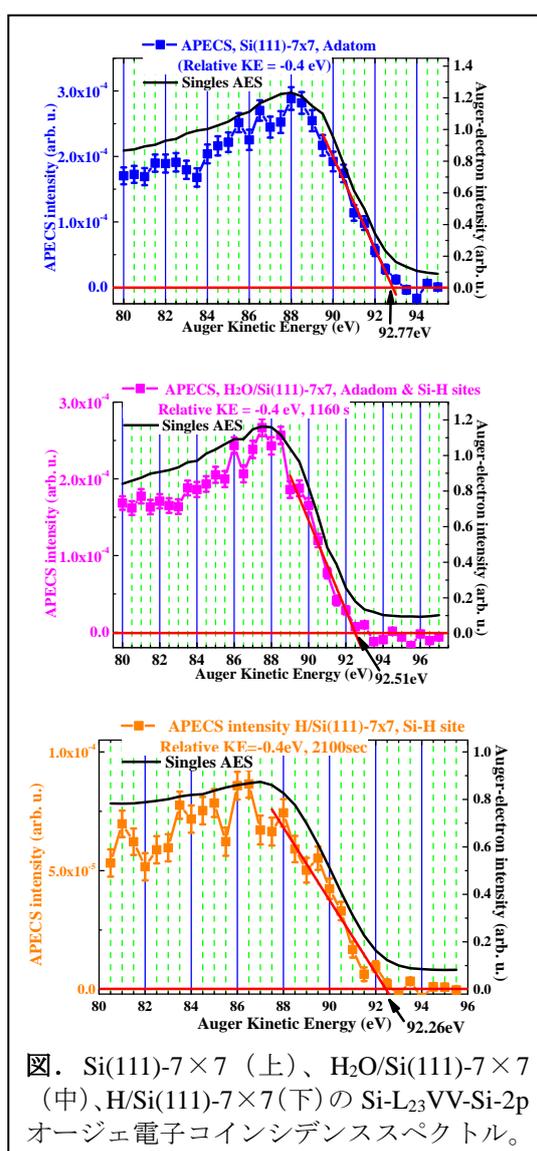


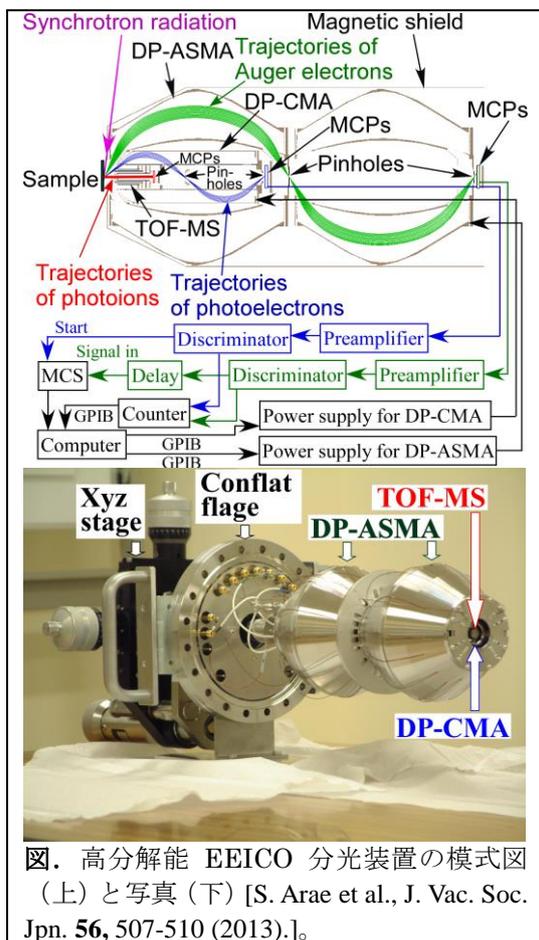
図. Si(111)-7×7 (上)、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)-7\times 7$ (中)、H/Si(111)-7×7(下)の Si-L₂₃VV-Si-2p オージェ電子コインシデンススペクトル。

行った。この NEG ポンプに関して 3 件の特許出願を行なった。本 NEG ポンプを使用することにより長時間にわたって残留ガスによる試料の汚染を気にすることなく実験できるようになった。

また、表面上に凝縮した $\text{F}_3\text{SiCD}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 分子の F_3Si -サイト側の Si-2p をイオン化した場合と $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ サイト側の Si-2p をイオン化した場合のそれぞれのオージェ過程とイオン脱離過程の詳細をコインシデンス分光で解明した論文 1 報、原子状水素源開発に関する技術メモ 1 報を報告した。

平成 25 年度は、分子/半導体表面の個々の原子サイトを選別した局所電子状態、電子励起ダイナミクス研究のためのオージェ電子-光電子-イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置の改良を行なった。最初に、アパーチャーφ1mm のダブルパス同軸対称鏡型電子エネルギー分析器(DP-ASMA)、アパーチャーφ1mm のダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器(DP-CMA)、飛行時間型イオン質量分析器(TOF-MS)により構成さ

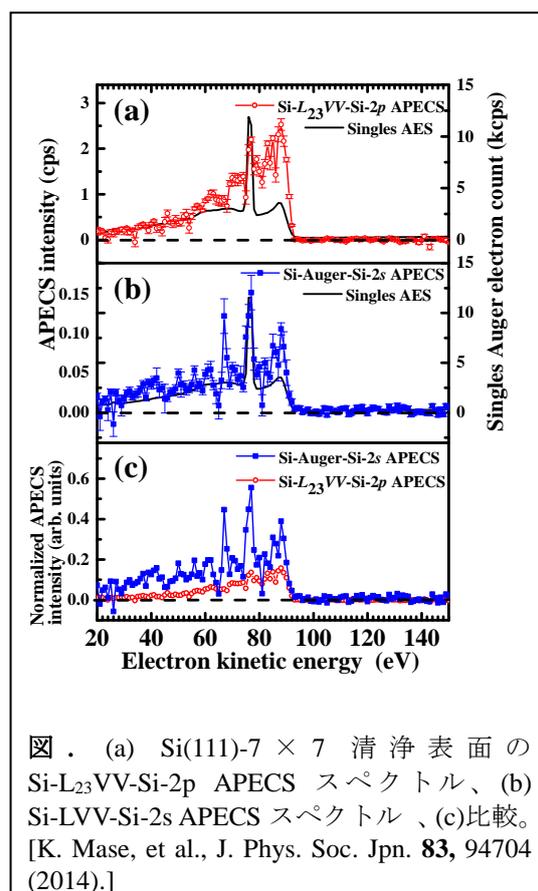
れる高分解能 EEICO 分光装置（下図）の開発と性能評価、アパーチャーφ6mm のシングルパス ASMA (SP-ASMA)、アパーチャーφ6mm の DP-CMA、TOF-MS から構成される高感度 EEICO 分光装置の開発と性能評価を行った。



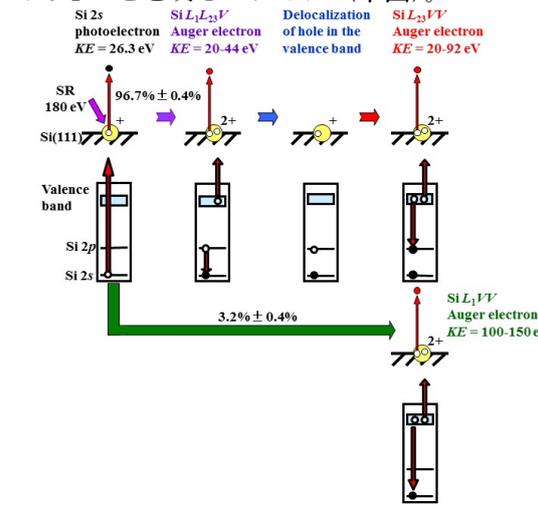
しかしながら、高分解能 EEICO 分光装置は $E/\Delta E = \sim 36$ と高分解能が得られないにもかかわらず、感度が従来の半分に低下した。低感度 EEICO 分光装置は $E/\Delta E = \sim 13$ と低分解能にもかかわらず、感度は従来の 1.5 倍程度であった。そこで、アパーチャーφ1mm の SP-ASMA、アパーチャーφ1mm の DP-CMA、TOF-MS から構成される高感度 EEICO 分光装置を製作し性能を評価した結果、SP-ASMA の分解能は $E/\Delta E = 84 \pm 4$ 、DP-CMA の分解能は $E/\Delta E = 55 \pm 3$ であった。この分解能では半導体表面に吸着した分子の -O-、-CH₃ などの個々の吸着サイトの局所電子状態、電子励起ダイナミクス研究を行うには感度と分解能がまだ不十分である。

そこで、現時点のコインシデンス分光装置を用いて行える研究として、Si(111)-7×7 の Si オーージェ電子-Si-2s 光電子コインシデンススペクトルを測定し、Si(111)-7×7 の Si 2s 内殻正孔の緩和過程の解明に取り組んだ。Si(111)-7 × 7 清浄表面の Si-L₂₃VV-Si-2p APECS スペクトル、と Si-LVV-Si-2s APECS

スペクトルを下図に示す。



このスペクトルを解析して、Si 2s 正孔の非輻射緩和過程には、1) Si L₁L₂₃V コスタークロニッヒ過程、価電子正孔の非局在化、Si L₂₃VV オーージェ過程、2) Si L₁VV オーージェ過程の 2 種類があること、Si L₁L₂₃V 過程と Si L₁VV 過程の分岐比は $(96.7 \pm 0.4) : (3.2 \pm 0.4)$ であることを明らかにした（下図）。



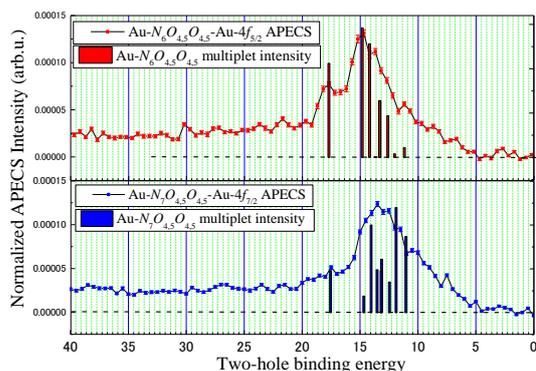
[K. Mase, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 94704 (2014).]

また、NEG ポンプに関して 1 件の特許出願を行った。

平成 26 年度は、ダブルパス同軸対称鏡型電子エネルギー分析器、ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器、飛行時間型イオン質

量分析器のサイズを倍にして感度と分解能を改善した新しいコインシデンス分光装置の製作に着手した。現在、部品がほぼそろったところで、完成には到っていない。

そこで、現時点のコインシデンス分光装置を用いて行える研究として、Au-4f_{5/2}終状態とAu-4f_{7/2}終状態を選別してAu-N_{6,7}O_{4,5}オージェ電子スペクトルを測定し、Au-N_{6,7}O_{4,5}オージェ過程の詳細を解明する研究を行った。Au-N_{6,7}O_{4,5}オージェ電子-Au-4f光電子コインシデンススペクトルを**下図**に示す。



このスペクトルを解析した結果、Au-N_{6,7}O_{4,5}オージェ終状態は、¹S₀、¹D₂、¹G₄、³P₁、³F₂、³P₀、³F₃、³P₂、³F₄の9種類あり、それぞれのオージェ終状態に至るオージェ遷移の確率は始状態のAu-4f_{5/2}終状態とAu-4f_{7/2}終状態で異なることを見出した。

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4件)

1. “Decay Processes of Si 2s Core Holes in Si(111)-7×7 Revealed by Si Auger Electron Si 2s Photoelectron Coincidence Measurements”, K. Mase, K. Hiraga, S. Arae, R. Kanemura, Y. Takano, K. Yanase, Y. Ogashiwa, N. Shohata, N. Kanayama, T. Kakiuchi, S. Ohno, D. Sekiba, K. K. Okudaira, M. Okusawa and M. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 94704 (5 ページ) (2014).
2. “Attempts to Improve the Sensitivity and the Energy Resolution of an Analyzer for Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy and Electron Ion Coincidence Spectroscopy”, S. Arae, R. Kanemura, K. Hiraga, Y. Ogashiwa, K. Yanase, N. Kanayama, S. Ohno, T. Kakiuchi, K. Mase, K. K. Okudaira, M. Okusawa, M. Tanaka, J. Vac. Soc. Jpn. **56**, 507-510 (2013).
3. “Site-specific ion desorption from condensed F₃SiCD₂CH₂Si(CH₃)₃ induced by Si-2p core-level ionizations studied with photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectroscopy, Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and Auger electron photoion

coincidence (AEPICO) spectroscopy”, K. Mase, E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, O. Takahashi, K. Tabayashi, J. Ohshita, S. Hashimoto, M. Tanaka, S. Nagaoka, Surf. Sci. **607**, 174-180 (2013).

4. “Simple Low-Outgassing Atomic Hydrogen Source”, S. Arae, T. Yamazaki, K. Yanase, K. Ochi, A. Ishii, M. Okusawa, K. Mase and M. Tanaka, J. Vac. Soc. Jpn. **55**, 403-404 (2012).

[学会発表] (計9件)

1. 「Au-N_{6,7}VV オージェ電子-Au-4f 光電子コインシデンス分光測定による Au-4f 内殻正孔緩和過程の研究」、小玉開、田中正人、大野真也、垣内拓大、間瀬一彦、奥平幸司、田中正俊、田中慎一郎、第3回物構研サイエンスフェスタ (2015年3月17日、茨城県つくば国際会議場)
2. “Decay Processes of Si 2s Core Holes in Si(111)-7×7 Revealed by Si Auger Electron Si 2s Photoelectron Coincidence Measurements”, K. Mase, K. Hiraga, S. Arae, R. Kanemura, Y. Takano, K. Yanase, Y. Ogashiwa, N. Shohata, N. Kanayama, T. Kakiuchi, S. Ohno, D. Sekiba, K. Okudaira, M. Okusawa, M. Tanaka, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), (2014年12月9日, Hawaii, USA)
3. 「Si-LVV -Si 2s コインシデンス分光測定による Si 2s 内殻正孔緩和過程の研究」、平賀健太、高野優作、兼村瑠威、金山典嗣、所畑成明、奥沢誠、間瀬一彦、大野真也、田中正俊、第2回物構研サイエンスフェスタ (2014年3月18日、茨城県つくば国際会議場)
4. 「Si-LVV オージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンス分光測定による Si 2s 内殻正孔緩和過程の研究」、平賀健太、高野優作、兼村瑠威、金山典嗣、所畑成明、奥沢誠、間瀬一彦、田中正俊、第27回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム (2014年1月13日、広島県広島国際会議場)
5. 「Si-LVV オージェ電子-Si 2s 光電子コインシデンス分光測定による Si 2s 内殻正孔緩和過程の研究」、平賀健太、高野優作、兼村瑠威、金山典嗣、所畑成明、奥沢誠、間瀬一彦、田中正俊、2013年真空・表面科学合同講演会 (2013年11月26日、茨城県つくば国際会議場)
6. 「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」、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、所畑成明、

関場大一郎、奥平幸司、奥沢誠、間瀬一彦、田中正俊、日本物理学会 2013 年春季大会（広島県広島大学、2013 年 3 月 26 日）

7. 「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」、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、第 26 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム（2013 年 1 月 14 日、愛知県名古屋大学）
8. 「オージェ電子-光電子コインシデンス分光法による Si(111)-7×7、H/Si(111)-7×7、H₂O/Si(111)-7×7 表面局所価電子状態の比較」、梁瀬虹太郎、越智啓太、石井明日香、新江定憲、大野真也、垣内拓大、間瀬一彦、田中正俊、奥沢誠、第 26 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム（2013 年 1 月 14 日、愛知県名古屋大学）
9. 「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」、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、第 53 回真空に関する連合講演会（兵庫県甲南大学、2012 年 11 月 14 日）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 4 件）

名称：非蒸発型ゲッター材、及び非蒸発型ゲッターポンプ

発明者：間瀬一彦、菊地貴司

権利者：高エネルギー加速器研究機構

種類：特許

番号：特願 2013-228215

出願年月日：2013 年 11 月 1 日

国内外の別：国内

名称：ハイブリッド真空装置及びそれを用いた排気方法

発明者：間瀬一彦、菊地貴司

権利者：高エネルギー加速器研究機構

種類：特許

番号：特願 2012-279723

出願年月日：2012 年 12 月 21 日

国内外の別：国内

名称：非蒸発型ゲッターポンプ

発明者：間瀬一彦、菊地貴司

権利者：高エネルギー加速器研究機構

種類：特許

番号：特願 2012-279715

出願年月日：2012 年 12 月 21 日

国内外の別：国内

名称：ゲッターポンプ

発明者：間瀬一彦、菊地貴司

権利者：高エネルギー加速器研究機構

種類：特許

番号：特願 2012-276912

出願年月日：2012 年 12 月 19 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

間瀬 一彦 (MASE, Kazuhiko)

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

小澤 健一 (OZAWA, Kenichi)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00282822

垣内 拓大 (KAKIUCHI, Takuhiro)

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00508757

(3)連携研究者

長岡 伸一 (NAGAOKA, Shin-ichi)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30164403

奥平 幸司 (OKUDAIRA, Koji)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：50202023

田中 正俊 (TANAKA, Masatoshi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90130400

奥沢 誠 (OKUSAWA, Makoto)

群馬大学・教育学部・教授

研究者番号：50112537