

学 位 論 文

オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法による

酸化シリコン超薄膜および酸化チタン表面の局所価電子状態の研究

Study of Local Valence Electronic States of Silicon Dioxide Ultrathin Films and
Titanium Dioxide Surfaces Using Auger-photoelectron Coincidence Spectroscopy

平成 20 年 3 月 博士（理学）申請

総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

20061301 垣内拓大

要旨

基板表面上に作製された数原子層程度の厚みの超薄膜は、固体内部（バルク）とは異なる構造、電子状態、物性、反応性を示すことから近年活発に研究されている。特に、超薄膜の価電子状態は、その物性や反応性を支配し、種々のデバイス機能の発現にも深く係わっていることから、基礎科学としても応用研究面からも広く注目を集めている。しかしながら、従来の電子分光法では超薄膜表面および超薄膜と基盤の界面の局所価電子状態のみを選別して測定することはできなかった。そこで筆者は博士後期課程において、非常に表面敏感で、特定の化学状態にある原子サイトからの光電子放出に由来するオージェ電子のみを選択的に測定できるオージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法（Auger-photoelectron coincidence spectroscopy : APECS）を用いて、酸化シリコン超薄膜（ SiO_2/Si ）と酸化チタン（ $\text{TiO}_2(110)$ ）表面の局所価電子状態の研究を行ったので、本論文において報告する。

まず、オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光（APECS）と電子 - イオンコインシデンス（EICO）分光を 1 台で行うことができる電子 - 電子 - イオンコインシデンス（EEICO）分光装置の改良と性能評価を行った。EEICO 分光器は同軸対称鏡型電子エネルギー分析器（ASMA）、円筒鏡型電子エネルギー分析器（CMA）、および飛行時間型イオン質量分析器から構成される。筆者は、ASMA と CMA のピンホールを最適化するとともに、試料表面上の軟 X 線放射光のスポットサイズを絞り、さらに EEICO 分光器の位置を最適化することで、ASMA の分解能を $E/\Delta E \sim 80$ 、CMA の分解能を $E/\Delta E \sim 20$ まで改善した。さらに本装置を用いて $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 清浄表面の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si-2p}$ APECS の高分解能測定、凝縮 H_2O の $4a_1 - \text{O } 1s$ 共鳴（励起光エネルギー 532.9eV ）における O 共鳴オージェ電子- H^+ 光イオン EICO の高分解能測定に成功した。EEICO 装置の高分解

能化により、高分解能 APECS、EICO を効率よく測定することが可能となった。

第 2 の研究として、APECS による SiO_2 超薄膜表面と SiO_2/Si 界面の局所価電子状態研究を行った。超高真空槽中にて $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 清浄表面、 $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ 清浄表面を熱酸化にて SiO_2 超薄膜 ($\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$) を作製し、EEICO 分光装置を用いて $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) を測定した。その結果、 Si^{n+} の酸化数が増大すると $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS のピーク位置が低運動エネルギー側にシフトすることを見出した。この結果は、 Si^{n+} の酸化数が増大するにつれて価電子帯の結合エネルギーが増大することを示している。また本成果は、 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} の Si LVV オージェスペクトルを測定した初めての例であり、標準データとしてオージェ電子分光、走査型オージェ顕微鏡による表面分析に役立つ。次に、膜厚 13 Å、2.8 Å、1.7 Å、1.5 Å の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜 ($\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 1 層の厚み: ~1.37 Å) 4.1 Å、3.4 Å、1.5 Å の $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜 ($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 1 層の厚み: ~1.57 Å) の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS の測定を行った。その結果、界面に隣接した膜厚 1 層の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の価電子帯上端位置 (valence band maximum、VBM) は、膜厚 9 層以上の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 薄膜の最表面 1 ~ 2 層近傍の VBM よりもフェルミ準位側に ~1.5 eV 程度シフトし、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の場合は、~2 eV 程度シフトすることがわかった。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ と $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS の比較から、1 原子層 (~1.5 Å) の SiO_2/Si 超薄膜における VBM のシフトは、 SiO_2/Si の界面構造に由来することが分かった。また、2 原子層 (2.8 Å) の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS より、初期酸化過程で界面から脱離する Si 、 SiO は、 SiO_2 膜中に残留することで VBM を 0.5 eV 程度フェルミ準位側へシフトすることが分かった。これらの成果は、厚さ 10 Å 未満の超薄膜の局所電子状態の研究という基礎科学研究分野に貢献するとともに、シリコン半導体デバイス産業に対してリーク電流の少ないゲート酸化膜の作製法の指針を与える。

第3の研究として、APECSによるTiO₂(110)1×1清浄表面とその欠陥表面の局所価電子状態の研究を行った。TiO₂(110)1×1清浄表面のTi⁴⁺ 2p_{1/2}光電子放出に由来したTi⁴⁺ L₂M₁M₂₃-L₂M₂₃M₂₃-L₂M₂₃Vオージェ電子スペクトル、およびTi⁴⁺ 2p_{3/2}光電子放出に由来したTi⁴⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃Vオージェ電子スペクトルを選択的に測定し、非常に早いTi L₂L₃V Coster-Kronig (CK) 遷移が起きていることを示す結果を得た。また、TiO₂(110)欠陥表面(酸素原子が脱離し、Ti³⁺、Ti²⁺が生じた表面)の通常のオージェ電子スペクトル(Singles Auger electron spectrum, Singles AES)は、TiO₂(110)1×1清浄表面のSingles AESよりも低運動エネルギー側にシフトすることが分かった。この原因を明らかにするため、TiO₂(110)欠陥表面のTi³⁺ 2p_{3/2}光電子放出に由来したTi³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃Vオージェ電子スペクトルを選択的に測定した。すると、Ti³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃Vオージェ電子スペクトルは、TiO₂(110)1×1清浄表面のTi⁴⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃Vオージェ電子スペクトルとほぼ同じ構造を示した。これは、Ti³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃Vオージェ電子成分がTiO₂(110)欠陥表面のSingles AESのシフトに寄与していないことを示している。そこで、Singles AESのシフトは、TiO₂(110)欠陥表面のTi³⁺ 2p_{1/2}サイトに生じた内殻正孔が、より高い確率でL₂L₃V CK遷移が起こるTi³⁺ L₂L₃V Giant CK遷移によって緩和され、これにより生じたTi³⁺ 2p_{3/2}準位の正孔がオージェ過程を起こすことで3正孔以上の多正孔終状態を反映したTi³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃Vオージェ電子ピークをつくるためと結論した。一般に、金属TiのTi 2p_{1/2}内殻正孔は、内殻正孔近傍のTi d電子密度が高いために、ほとんどがTi L₂L₃V Giant CK遷移によって緩和することが知られている。そこで、Ti L₂L₃V CK遷移確率は内殻励起サイト近傍のTi d電子密度を反映すると考えられる。本結果はTi³⁺サイト近傍におけるTi d電子密度が、Ti⁴⁺サイト近傍におけるTi d電子密度より大きいことを示唆している。

Abstract

Recently, the ultra-thin films with a thickness of several atomic layers formed on a substrate are studied actively, because they show the different characters from the solid states (bulk), such as atomic structures, electron states, physical properties, and reactivity. Especially, the local valence states of the ultra-thin films attract attentions from both the basic science and the applied studies, as they are correlation with the appearance of the various device-functions, control of the properties, and reactivity on the ultra-thin films. However, the conventional electron spectroscopy cannot detect the local valence state of only the surface or the interface of the ultra-thin films. Therefore, the author has studied the local valence states of the silicon dioxide (SiO_2/Si) ultra-thin film and the titanium dioxide ($\text{TiO}_2(110)$) surface using Auger-photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) which is very surface-sensitive and can detect only the Auger-electron which is derived from the photoelectron emitted from the atomic site of the specific chemical-state.

At first, the author has improved the electron-electron-ion coincidence (EEICO) analyzer, which can carry out both APECS and electron-ion coincidence (EICO) spectroscopy, and evaluated its performance. The EEICO analyzer consists of coaxially symmetric mirror electron-energy analyzer (ASMA), cylindrical mirror electron-energy analyzer (CMA), and time-of-flight ion-mass spectroscopy (TOF-MS). The electron energy resolution ($E/\Delta E$) of the ASMA and the CMA improved ~ 80 and ~ 20 by optimizing the pinhole-size of the ASMA and CMA, the spot-size of the soft X-ray radiation on the sample, and the position of the EEICO analyzer. And the author has succeeded in the high-resolution measurement of the $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si-2p}$ APECS on the $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ clean surface and O-KLL-resonance-Auger-electron- H^+ -photoion EICO spectrum of H_2O condensed on the $\text{Si}(111)$ at $h\nu = 532.9$ eV corresponding to the $4a_1 \leftarrow \text{O } 1s$ resonance. The APECS and EICO

spectroscopy can be measured effectively due to the development of the high-resolution EEICO analyzer.

As the secondary research, the author has studied the local valence states at surface and inter-faces of SiO₂/Si ultra-thin films using APECS. The SiO₂/Si(100) and SiO₂/Si(111) were thermally grown on the Si(100)-2×1 and Si(111)-7×7 surface at 750 °C in the ultra-high vacuum chamber, and the Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n = 0, 1, 2, 3, 4), corresponding to the Siⁿ⁺ L₂₃VV Auger-electron spectrum, was measured by use of EEICO analyzer. The main peak of each Siⁿ⁺ site (n = 0, 1, 2, 3, 4) is shifted to the low kinetic energy side as the oxidation number increases. This result shows that the binding energy of valence band at the vicinity of core-hole at Siⁿ⁺ site becomes larger as the oxidation number increases. Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=1, 2, 3) at SiO₂/Si interface are also the first measurements, and Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0, 1, 2, 3, 4) are useful for the standard data for the Auger-electron spectroscopy and the scanning Auger-electron microscopy. Next, the author has measured the Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS of SiO₂/Si(100) ultra-thin films with a different thickness of 13 Å, 2.8 Å, 1.7 Å, and 1.5 Å (the thickness of SiO₂/Si(100) one-monolayer is ~1.37 Å), and SiO₂/Si(111) ultra-thin films with a different thickness of 4.1 Å, 3.4 Å, and 1.5 Å (the thickness of SiO₂/Si(111) one-monolayer is ~1.57 Å). As a result, the valence band maximum (VBM) of the SiO₂/Si(100) with the thickness of 1.5 Å corresponding to ~1 monolayer is shifted ~1.5 eV to the Fermi level than the surface-layer on SiO₂/Si(100) ultra-thin film with the thickness of > 13 Å corresponding to > 9 layers. On the other hand, the VBM of the SiO₂/Si(111) with the thickness of 1.5 Å corresponding to 1 monolayer is shifted ~2 eV to the Fermi level than the surface-layers on SiO₂/Si(111) ultra-thin film with the thickness of 4.1 Å corresponding to > 4 layers. Therefore, the author has concluded that the shift of the VBM of SiO₂/Si ultra-thin films with a thickness of < 1.5 Å corresponding to 1 monolayer is derived from the structure of SiO₂/Si interface. In addition, the Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS of the SiO₂/Si(100) with the thickness of 2.8 Å

corresponding to 2 layers shows that the Si and SiO which desorbed from SiO₂/Si interface in the initial oxidation make the VBM-shift about 0.5 eV to the Fermi level because they remain in the SiO₂ ultra-thin film. These results contribute to the basic science field to study the local valence state of ultra-thin films less than 1 nm, and give an indicator of a method to produce the high quality gate-oxidation-film, which decreases the leak current, to the Silicon semiconductor device industry.

As the third research, the author has studied the local valence states of the TiO₂(110)-1×1 clean surface and its defect surface. The Ti⁴⁺ L₂M₁M₂₃-L₂M₂₃M₂₃-L₂M₂₃V Auger-electron spectrum (AES) measured in coincidence with Ti⁴⁺ 2p_{1/2} photoelectron and the Ti⁴⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V AES measured in coincidence with Ti⁴⁺ 2p_{3/2} photoelectron from the TiO₂(110)-1×1 clean surface show that the very fast Coster-Kronig (CK) transition happens. And, the normal AES (Singles AES) from the TiO₂(110) defect surface was shifted to the low-kinetic energy side than that of TiO₂(110)-1×1 clean surface. In order to reveal the reason of the shift of the Singles AES, the Ti³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V AES were measured in coincidence with Ti³⁺ 2p_{3/2} photoelectron emitted from TiO₂(110) defect surface. As a result, this Ti³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V AES resembles Ti⁴⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V AES in the coincidence with Ti⁴⁺ 2p_{3/2} photoelectron of the TiO₂(110)-1×1 in the same kinetic energy region. This result shows that Ti³⁺ L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V AES is unrelated to the shift of the Singles. Therefore, the author concluded that the shift of the Singles AES of the TiO₂(110) defect surface is attributed to Ti³⁺ L₂L₃V giant CK transition, which is the phenomenon that Ti L₂L₃V CK transition happens with high probability, because the final states of Ti³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V AES via the Ti³⁺ 2p_{1/2} ionization and Ti³⁺ L₂L₃V giant CK transition has more than 3-core-holes, they make the Auger line peaks in the lower kinetic energy side of Ti³⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V AES via only the Ti 2p_{3/2} ionization. Generally, the core-hole at Ti 2p_{1/2} level on the metal Ti is nearly relaxed by Ti L₂L₃V giant CK transition

because the density of the d-character electron at the vicinity of the Ti 2p core-hole is large. Therefore, the author thought that Ti L₂L₃V CK transition reflects the density of the d-character electron at the vicinity of the core-excited site. This result shows the density of the d-character electron at the vicinity of the Ti³⁺ site is larger than that of the Ti⁴⁺ site.

目次

第1章 序論	1
1.1. 表面科学について	1
第2章 オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法の基礎	5
2.1. 内殻電子の結合エネルギー	5
2.2. 内殻電子の化学シフト	8
2.3. 内殻準位からの光電子放出の理論	9
2.4. オージェ過程による内殻正孔緩和	10
2.5. オージェ過程の理論	13
2.6. 光電子、オージェ電子の脱出深さ	16
2.7. 電子分光装置	16
2.8. シンクロトロン放射光	17
第3章 オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法	23
3.1. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法の特徴	23
3.2. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光装置	24
3.2.1. はじめに	24
3.2.2. オージェ電子 - 光電子コインシデンスシグナル検出の基礎	25
3.2.3. コインシデンス装置設計における時間分解能	26
3.2.4. コインシデンス装置設計における磁気シールドの必要性	27
3.2.5. コインシデンス研究における超高真空の必要性	28
3.2.6. コインシデンス分光のための光源	28
3.2.7. コインシデンス計測システム	28
3.2.8. 実験装置の位置合わせ	30
3.3. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法の歴史	30
3.3.1. Sawatzky グループの研究	30
3.3.2. E. Jensen と R. A. Bartynski のグループの研究	30
3.3.3. Thurgate グループの研究	32
3.3.4. R. Gotter と G. Stefani のグループの研究	32
第4章 オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光および電子 - イオンコインシデンス 分光が可能な電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発と性能評価	37
4.1. コインシデンス分光装置開発の歴史と成果	37
4.1.1. 電子 - イオンコインシデンス分光装置開発の歴史と成果	37

4.1.2. 電子 - 電子コインシデンス分光装置開発の歴史と成果	41
4.2. 電子 - 電子 - イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置の開発	42
4.2.1. EEICO 装置開発に向けて	42
4.2.2. 同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA)	44
4.2.3. ミニチュア円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA)	44
4.2.4. ミニチュア飛行時間型質量分析器 (TOF-MS)	45
4.2.5. 計測システム	45
4.3. 電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光 (EEICO) 装置の性能評価	47
4.3.1. 実験条件	47
4.3.2. 電子スペクトルおよび X 線吸収スペクトル	50
4.3.3. EEICO 装置によるオージェ - 光電子コインシデンス分光	51
4.3.4. H ₂ O が解離吸着した Si(111)7×7 表面 (H ₂ O/Si(111)7×7) のサイト選択的オージェ電子スペクトル測定	55
4.3.5. EEICO 装置によるオージェ電子 - 光イオンコインシデンス分光	56
4.4. EEICO 性能評価のまとめ	60
第 5 章 SiO ₂ /Si(100)超薄膜および SiO ₂ /Si(111)超薄膜の局所価電子状態の研究	61
5.1. はじめに	61
5.1.1. 半導体産業における SiO ₂	61
5.1.2. SiO ₂ の初期酸化過程	62
5.1.3. SiO ₂ 表面界面の原子構造と電子構造	63
5.1.4. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光を用いた 局所価電子構造の研究	69
5.2. 実験	70
5.3. SiO ₂ /S(100)の結果と考察	72
5.3.1. 2.8-nm-SiO ₂ /Si(100)超薄膜の サイト選択的 Si-L ₂₃ VV-Si ⁿ⁺ -2p APECS	72
5.3.2. SiO ₂ /Si(100)超薄膜の Si-L ₂₃ VV-Si ⁿ⁺ -2p APECS の膜厚依存性	82
5.3.3. まとめ	87
5.4. SiO ₂ /Si(111)の結果と考察	88
5.4.1. 1.5-nm-SiO ₂ /Si(111)超薄膜の サイト選択的 Si-L ₂₃ VV-Si ⁿ⁺ -2p APECS	88
5.4.2. SiO ₂ /Si(111)超薄膜の Si-L ₂₃ VV-Si ⁿ⁺ -2p APECS の膜厚依存性	95
5.5. 膜厚に依存した Si-L ₂₃ VV-Si ⁴⁺ -2p APECS の面方位依存性	98

第6章	TiO ₂ (110)清浄表面と欠陥表面の局所価電子状態の研究	105
6.1	はじめに	105
6.1.1	光触媒としての TiO ₂	105
6.1.2	TiO ₂ の構造	106
6.1.3	TiO ₂ (110)1×1 の表面欠陥	108
6.1.4	TiO ₂ の電子構造	109
6.1.5	研究の目的	112
6.2	実験	113
6.2.1	TiO ₂ (110)1×1 清浄表面の作製	113
6.2.2	TiO ₂ (110)欠陥表面の作製	116
6.2.3	実験条件	116
6.3	結果と考察	117
6.3.1	TiO ₂ (110)1×1 清浄表面の電子スペクトル	117
6.3.2	TiO ₂ (110)1×1 清浄表面の Ti-L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃ -L ₂₃ M ₂₃ V-Ti ⁴⁺ -2p _{1/2} APECS と Ti-L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃ -L ₂₃ M ₂₃ V-Ti ⁴⁺ -2p _{3/2} APECS	120
6.3.3	TiO ₂ (110)1×1 欠陥表面の電子スペクトル	123
6.3.4	TiO ₂ (110)欠陥表面の Ti-L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃ -L ₂₃ M ₂₃ V-Ti ³⁺ -2p _{3/2} APECS	125
6.4	TiO ₂ (110)1×1 清浄表面とその欠陥表面を用いた オージェ電子 - 光電子コインシデンス実験のまとめ	129
第7章	総括	133
付録A	ICF114 マウント型電子 - イオンコインシデンス (EICO) 分光装置の開発と性能 評価	135
付録A - 1	はじめに	135
付録A - 2	ICF114 マウント型 EICO 分光装置の開発と性能評価	135
A - 2.1	ICF114 マウント型 EICO 分光装置の開発	135
A - 2.2	実験条件	137
A - 2.3	ICF114 マウント型 EICO 分光装置の性能評価	138
付録A - 3	まとめ	141
付録B	SiO ₂ 薄膜の膜厚計算	143
業績リスト		
謝辞		

第1章 序論

1.1. 表面科学について

近年の新素材開発、ナノテクノロジー、あるいは環境科学といった分野の発展には、1960年代に始まった表面科学、表面分析の研究成果に基づいている。これまでに多くの実験的、理論的アプローチがなされ、欲しい情報の目的に応じた多種多様な研究が展開されている。そして、1つの分析手法だけをとってみてもそれから得られる情報は非常に価値あるものが多い。表面分析によって得られる情報は、a. 組成分析（元素、分子種）、b. 状態分析（物理的情報、化学的情報）、c. 形状分析（面内方向、深さ方向、原子配列）に大別することができ、これまでに提案されてきた様々な分光法は必然的に上記のいずれかに分類される。

シンクロトロン放射光やX線源によって励起された試料表面から放出される光電子のエネルギー分布を測定する手法が、X線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy : XPS）である[1.1-2]。固体表面に存在する各元素の内殻エネルギー準位を励起し、内殻光電子の分布を観測する場合、固体の内殻電子準位が孤立原子の場合の準位をほぼ反映しているため表面の組成・状態分析を行うことができる。また、内殻光電子放出に伴って生成した内殻正孔は、浅い準位にある電子によって埋められ、その遷移の際に得た余剰のエネルギーでさらに電子を放出する。この緩和過程を観測者の名にちなんでオージェ過程といい、放出された電子をオージェ電子と呼ぶ。このオージェ電子運動エネルギー分布も元素固有のものであるので、XPSと同様に試料の組成分析や状態分析を行うことができる。これをオージェ電子分光法（Auger-electron spectroscopy : AES）という[1.3-4.]。特に光電子、オージェ電子は、田沼らの研究による電子の運動エネルギーと非弾性散乱距離の関係に見られるように、10~1000 eV の範囲内でごく表面近傍の原子から放出されるため、表面組成状態分析手法として広く用いられている[1.5]。

シンクロトロン放射光より得られる連続波長のX線を試料に照射し、試料が吸収したX線の強度変化を測定する手法をX線吸収分光法（X-ray absorption fine spectroscopy : XAFS）という。各元素のエネルギー吸収端は、もちろん元素固有のものであり、吸収端付近10eV前後に現れるスペクトル構造は試料の終状態を表している。この領域に見られる吸収スペクトルを特にX線吸収端近傍微細構造（Near-edge X-ray-absorption fine structure : NEXAFS）と呼ぶ。一方、吸収端から10eV程度~1000eV程度のエネルギー領域に広がる構造は光電子の終状態と周囲の原子からの散乱波の効果が重畳してあらわれるため広域X線吸収微細構造（Extended X-ray absorption fine structure : EXAFS）と呼ばれる。EXAFSによって、特定の元素の周りの原子間距離、結合情報に関する情報を得ることができる[1.6-7]。

試料に入射エネルギー E_0 の電子を照射すると、 E_0 から0eVまでの電子が跳ね返ってくる。これは、入射電子が、試料のイオン化、電子励起、格子振動励起、あるいはプラ

ズマ振動励起等によってエネルギーを損失して試料から出てくることによる。これにより、励起過程、状態分析等が観測できる。これを電子エネルギー損失分光法 (electron energy loss spectroscopy : EELS) と呼ぶ[1.8]。

また、入射電子の回折現象を利用することにより、原子の配列、長期周期構造、表面の乱れ等の形状状態を分析することができる。これは、低速電子線回折 (Low energy electron diffraction : LEED) として広く知られており、回折現象を起こす電子は、 $2d\sin\theta = n\lambda$ のブラッグの関係式を満たす。ここで、 d は結晶格子面間隔、 θ は入射電子の表面からの角度、 λ は入射電子の波長、 n は任意の整数である [1.9]。

イオンをプローブとした表面の組成分析法として二次イオン質量分析法 (Secondary ion mass spectroscopy : SIMS) がある。これは、重イオン照射によりスパッタされる原子分子のうち、イオンとして放出される粒子を質量分析法により検出する手法である[1.10]。

表面の形状分析手法として高いポテンシャルを發揮しているのが、走査プローブ顕微鏡 (Scanning probe microscopy : SPM) [1.11]である。これは、鋭くとがった探針に電氣的バイアスかけて試料表面に近づけていき、表面と 1nm 程度近づいた時に流れるトンネル電流の量が一定になるように探針をスキャンさせていく。このようにして表面の凹凸が観測されていく。SPM は主に導電性物質に適用されるのに対して、原子間力顕微鏡 (Atom force microscopy : AFM) は、絶縁物の表面観察に用いられる[1.12]。AFM では探針の付いた小さな感知レバーを表面に接触させ、探針の先の原子と表面の原子との原子間力 (圧力) が一定になるようにスキャンすることで表面の原子のマッピングを行うことができる。

以上のように、表面分析には多種多様な方法が生み出されており、上に記した方法はほんの一部である。様々な手法を用いれば、一つの試料に対しても、平均的な情報を反映した結果から局所的な構造を反映した結果までの確な情報を得ることができる。表面を研究する上で、多くの表面分析手法を知っておくことは重要かつ必須である。また、これらの分光手法は、エネルギー分解能 (数 meV 程度)、空間分解能 (1 nm 以下)、時間分解能 (fsec スケール) 等を達成するなど、目覚しく發展している。一方で、これらの分光技術で観測不可能な現象、状態を観測することができる、ユニークな分析手法の發展も待たれている。そこで、私は、オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法 (Auger-Photoelectron coincidence spectroscopy : APECS) に注目し、表面分析手法として他の分光法では得られない情報を得るための実験をおこなった。

<参考文献>

- [1.1] S. Hüfner, “Photoelectron spectroscopy 3rd edition”, Springer Verlag Berlin, 2003.
- [1.2] X線光電子分光法、日本表面科学会編、丸善、1998.
- [1.3] オージェ光電子分光法、日本表面科学会編、丸善、2001.
- [1.4] D. Briggs and M.P. Seah edited, “Practical surface analysis : by auger and X-ray photo-electron spectroscopy”, New York : Wiley , 1983.
- [1.5] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface. Anal.* **21**, 165 (1994).
- [1.6] J. Stöhr, “NEXAFS spectroscopy” Springer Verlag Berlin, 1992.
- [1.7] X線吸収分光法、太田敏明編、アイピーシー、2002]、[X線吸収微細構造、宇田川康夫編、日本分光学会、1993.
- [1.8] 表面物理学、村田好正、朝倉書店、2003.
- [1.9] ナノテクノロジーのための表面電子回折法、日本表面科学会編、丸善、2003.
- [1.10] 二次イオン質量分析法、日本表面科学会編、丸善、1999.
- [1.11] ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡、日本表面科学会編、丸善、2002.
- [1.12] 原子間力顕微鏡のすべて、森田清三、工業調査会、1995.

第2章 オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光の基礎

オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法 (APECS) は、特定の光電子放出に由来したオージェ電子のみを選択的に観測する分光法である。APECS 実験は、多くの技術と知識が必要であるため、この章では実験に必要な最低限の基礎知識を記す。

2.1. 内殻電子の結合エネルギー

我々は、固体表面にある原子の電子を内殻電子と価電子に分類することができる。内殻電子は、特定原子近傍に局在しており、価電子は分子全体もしくは固体全体に非局在化している (図 2.1)。各原子の内殻電子の結合エネルギーは固有の値であるため、内殻電子のエネルギーの情報を知ることができれば原子の情報を得ることができる。

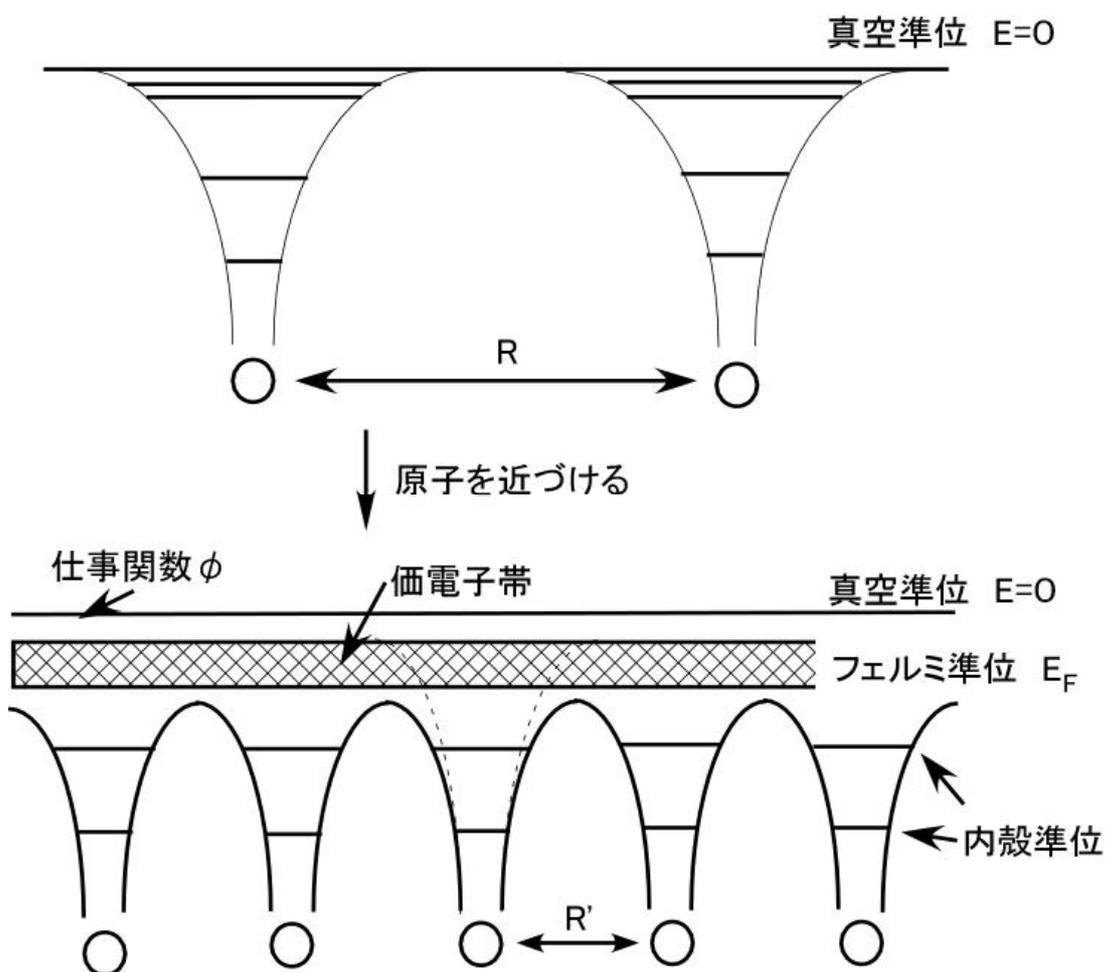


図 2.1. 原子間距離 R が十分大きい場合に見られる孤立原子の電子構造 (上) と原子間距離が格子定数程度近づいて固体を形成した場合の電子構造図 (下)。固体になっても原子核からの距離 (原子半径) が遠くない電子は、孤立原子のときとほぼ同じ内殻準位に束縛されているのに対し、原子半径が大きい準位の電子はバンドを形成し非局在化している。

実際に実験を行ってその場でスペクトルを考察する場合、実験科学者にとって便利な内殻電子の結合エネルギーの理論は、Koopmans の定理(Koopmans theory)である[2.1-2] 。 Koopmans の定理は、固体の中の電子間に働く相互作用を完全に無視する 1 電子近似の立場をとっているため、直感的に便利なものであって決して厳密な結合エネルギーを与えるものではない。また、光電子が発生する際も、固体中のその他の電子は何も影響を受けないという凍結軌道近似も仮定していることを忘れてはならない。このため、n 個ある電子のうち光電子として放出される電子以外 (n - 1) 個の反応前後の重なり積分は 1 となり、1 電子の遷移行列要素を考えればよいことになる。よって、結合エネルギー (E_b) は、

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= h\nu + E_i(k), \\ E_b &= -E_i(k) \end{aligned} \quad - \quad (2 . 1)$$

によって与えられる。ここで、 E_{kin} は光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ は励起エネルギー、 $E_i(k)$ は準位 i の軌道エネルギー、 E_b は結合エネルギーである。Koopmans の理論によって与えられる結合エネルギーの大きさは、軌道の緩和エネルギー (E_R) や電子間相互作用のエネルギー (E_{corr}) を無視しているの、実際の結合エネルギーよりも大きく見積もしまう。軽元素では、Koopmans の定理がある程度の良い近時を与えたとしても、遷移金属や希土類元素のような電子相関が強い系ではそうとはいえない。

電子相関が強い試料では、励起された電子以外の $n - 1$ 個の電子が、配置換相互作用によって様々な終状態を取りうる。この場合、残りの ($n - 1$) 電子系の取りうる電子配置にはいろいろな状態が考えられる。励起終状態の波動関数を

$$\psi_{f,1}^k(N-1), \psi_{f,2}^k(N-1), \dots, \psi_{f,s}^k(N-1),$$

$$\text{その固有値を、 } E_1(N-1), E_2(N-1), \dots, E_s(N-1)$$

とすれば、遷移行列要素は全ての起こりうる励起終状態の総和で計算する必要があるから、

$$\langle \psi_f | r | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E,\text{kin}} | r | \phi_{i,k} \rangle \sum_{s=1}^s C_s \quad - \quad (2 . 2)$$

となる。ここで、

$$C_s = \langle \psi_{f,s}^k(N-1) | \psi_{i,s}^k(N-1) \rangle \quad - \quad (2 . 3)$$

である。したがって、 $|C_s|^2$ は、電子軌道 k が取り除かれたときの残りの $N - 1$ 電子系が取りうる状態 s の確率を表す。 $|C_s|^2$ が一番大きい状態がメインピークと呼ばれ、残りはサテライトピークと呼ばれる[2.1-2]。特に、d-電子化合物の終状態には、電荷移動を伴う終状態と伴わない終状態が存在することが知られている。しかし、どちらの終状態がメインピークであるかは経験的結果から明らかとなる[2.3]。そして、これらの実験結果と正孔間の相互作用を取り入れた理論計算を行うことで電子間相互作用に関する情報を定量的に取り扱うことができるようになる。

さて、以上のことを考慮して、電子相関の強い系での光電子ピークは、

$$I = \sum_{f,i,k} \left| \langle \phi_{f,E,\text{kin}} | r | \phi_{i,k} \rangle \right|^2 \sum_s |C_s|^2 \sigma(E_{f,\text{kin}} + E_s(N-1) - E_0(N) - h\nu) \quad - \quad (2.4)$$

として書き表すことができ、終状態 f を反映した光電子の運動エネルギー E_b は、

$$\begin{aligned} E_{f,\text{kin}} &= h\nu - (E_f(N-1) - E_i(N)), \\ E_b &= E_f(N-1) - E_i(N) \end{aligned} \quad - \quad (2.5)$$

と定義できる。したがって、強い電子相関をもつ系の電子スペクトルから得られる結合エネルギーは、電子系の終状態の全エネルギー $E_f(N-1)$ と始状態の全エネルギー $E_i(N)$ の差である[2.1-2]。

また、多くの場合、熱力学の実験結果を用いて原子の結合エネルギーを決定することができる。これは、広く知られている Born-Harber cycle であり、図 2.2 をうまく利用することで説明される [2.1-2,4]。原子番号 Z の金属の内殻準位を計算する場合、金属原子の始状態を孤立原子の状態 (a) に分離する凝集エネルギー $E^{\text{Z-coh}}$ と、その孤立原子をイオン化状態 (b) へ励起する $E^{\text{Z-atom-core}}$ が必要である (図 2.2 左側)。ここで、 $Z+1$ 近似を利用する。 $Z+1$ 近似とは、陽子 Z に内殻正孔を加えて $Z+1$ に見立て、さらに、価電子帯の電子が 1 つ欠如した $Z+1$ 原子の 1 価イオン (状態 (c)) とする近似である。状態 (c) からは、第 1 イオン化エネルギー $I^{(Z+1)}$ 、 $Z+1$ 金属の Z 金属への溶解エネルギー $E(Z+1,Z)$ を足すことで、状態 (d) の Z 金属の終状態のエネルギー準位を求めることができる。以上より、 Z 金属の終状態のエネルギーは (フェルミ面を参照にして)

$$E_{c,EF}^{\text{Z,metal}} = E_c^{\text{Z,atom}} - I^{(z+1)} + E_{\text{coh}}^{\text{Z}} - E_{\text{coh}}^{\text{Z+1}} - E(Z+1,Z) \quad - \quad (2.6)$$

となる。この熱力学を用いて計算した値は、実際の光電子スペクトルによって与えられる終状態エネルギーと非常によい一致を示す。

以上のように内殻準位の結合エネルギーを考察する方法だけでも様々である。実験室には、全ての原子の結合エネルギーをまとめたデータ集 “X-ray photoelectron spectroscopy data hand book” が常に常備してあることが望ましい。また、National Institute of Standards and Technology (NIST) のホームページからも格原子の内殻結合エネルギーの情報を入手することができる[2.5]。

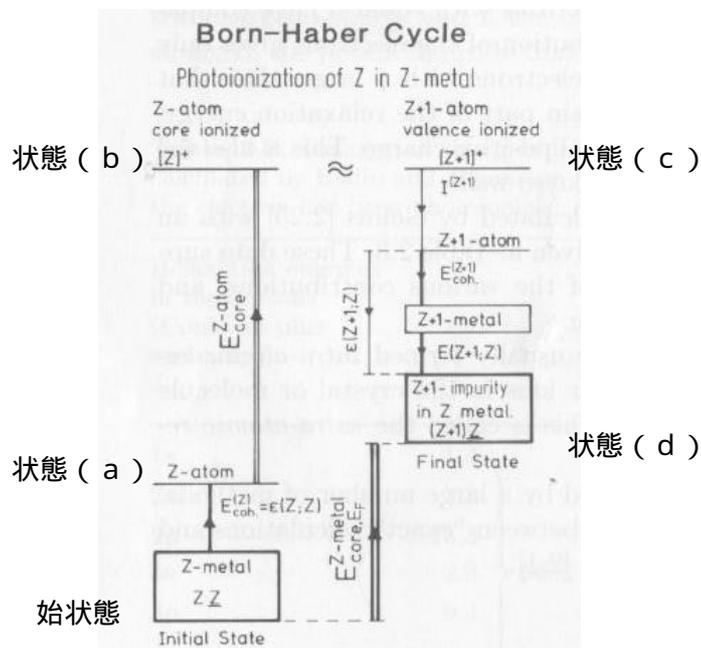


図 2 . 2 . 金属の内殻準位の結合エネルギーを計算するために用いられる Born-Haber cycle のダイアグラム。内殻準位を求めるために Z+1 近似が用いられている。(文献[2.1]より抜粋。)

2 . 2 . 内殻電子の化学シフト

内殻準位の研究では、厳密な結合エネルギーを決定することのほかに、異なる分子や固体における同一原子の結合エネルギーの違いについて議論することが多い。この結合エネルギーの違いは、化学シフト (chemical shift) と呼ばれる[2.1-2]。本論文のオージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法を用いた研究では、化学シフトは非常に重要な概念である。

本研究で扱うシリコン (Si) 原子の酸化を考えると、酸化数が大きくなればなるほど内殻準位の結合エネルギーは大きくなる。これは、Si 原子の外殻の電子が電気陰性度の大きい酸素と共有結合をつくることによって、酸素原子側により引き付けられることに由来している。外殻の電子が見かけ上少なくなった原子の内殻電子は、遮蔽を起し原子核に強く引き付けられる。これが、化学シフトの概念である。表面分析においては、表面の清浄度の指標に化学シフトの結果を利用するような場合がよくある。Si 原子だけでなく有機分子の骨格を形成する炭素原子も、置換基の電気陰性度の違いによって内殻準位のケミカルシフトが見られる。ケミカルシフトの大きさについては、経験的結果を議論する機会が多い。

Siegbahn らは、化学シフトを利用して分子や固体試料の異なる原子状態を区別することを特に Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) と名づけた。Siegbahn グループの ESCA の研究を契機に光電子分光は、世界的に活発に行われるようになった。

2.3. 内殻準位からの光電子放出の理論 [2.1, 6]

光電子放出は、前述の電子相関の強い系での結合エネルギーの決定で見た理論によって記述される。N 電子系の始状態 ψ_i が、内殻電子の光電子放出に伴う状態 ψ_f へ遷移する確率は、フェルミの黄金側より

$$\omega \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad - \quad (2.7)$$

となる。ここで、 \hbar はプランク定数を 2 で割った値、 E_f は終状態のエネルギー、 E_i は始状態のエネルギー、 $\hbar\omega$ は励起エネルギーである。 Δ は、X 線と N 電子系との相互作用ハミルトニアンであるが、我々は、X 線と系との相互作用が弱いとした一光子吸収の立場を適用することで、

$$\Delta = \frac{e}{mc} A(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} \quad - \quad (2.8)$$

と書くことができる。ただし、 m は電子の静止質量、 e は電気素量、 c は光速、 \mathbf{p} は電子系の運動量、 $A(\mathbf{r})$ は励起される電子の座標 \mathbf{r} における X 線のベクトルポテンシャルである。始状態と終状態の波動関数を書き表すために、光電子（運動エネルギー： E_{kin} ）として放出される 1 電子の波動関数を ϕ_k 、残された N - 1 電子系の波動関数を $\psi_{f,R}^k(N-1)$ (R は残りを意味する。) として、

$$\begin{aligned} \psi_i(N) &= C \phi_{i,k} \psi_{i,R}^k(N-1), \\ \psi_f(N) &= C \phi_{f,E_{\text{kin}}} \psi_{f,R}^k(N-1) \end{aligned} \quad - \quad (2.9)$$

と書き表すことができる。 C は反対称化演算子である。ここで、(2.7) 式の遷移行列要素は、

$$\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{\text{kin}}} | \Delta | \phi_{i,k} \rangle \langle \psi_{f,R}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \quad - \quad (2.10)$$

となる。(2.10) 式において、遷移する電子に対して 1 電子近似を、残りの N - 1 電子系が励起の前後で変化しないとする凍結軌道近似を用いると、

$$\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{\text{kin}}} | \Delta | \phi_{i,k} \rangle \quad - \quad (2.11)$$

となり、Koopmans の定理を表す。

実際は、N - 1 電子系が様々な終状態 s をとるとする必要がある。ここで、(2.10) 式は、

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle &= \langle \phi_{f,E_{\text{kin}}} | \Delta | \phi_{i,k} \rangle \sum_{s=1}^S C_s, \\ C_s &= \langle \psi_{f,s}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \end{aligned} \quad - \quad (2.12)$$

と書き表すことができる。また、 $|C_s|^2$ は、終状態 s をとる確率である。

実際の光電子スペクトルの強度は (2 . 4) 式のように書き表すことができ、式中の

$$A = \sum_{s=1}^s |C_s|^2 \quad - \quad (2 . 1 3)$$

は、上記ような理由からスペクトル関数と呼ばれる。理想的な光電子スペクトルは、(2 . 4) 式で表される運動エネルギー位置に $|C_s|^2$ に比例した強度をもった線スペクトルとなるのであるが、実験で得られる装置の分解能、励起光源の線幅、内殻正孔の寿命幅がコンボリューションされた幅のあるスペクトルとなる。

2 . 4 . オージェ過程による内殻正孔緩和 [2.7-9]

固体試料の X 線の吸収に伴い生成した内殻正孔は、系全体を非常に不安定化するために外殻の電子によって即座に埋められる。この緩和によって得たエネルギーは、何らかの形で放出される。放射的なエネルギー放出が蛍光 X 線の発生であり、無放射的なエネルギー放出がオージェ過程である。図 2 . 3 上に示すように K 殻吸収の場合、原子番号 30 の Zn でこれらの過程が半々となり、それより小さい原子番号ではオージェ過程が、大きい原子番号では蛍光 X 線が支配的となる [2.10]。本研究では、図 2 . 3 中の 2p 励起に由来して優先的に放出されるオージェ電子を観測する。図 2 . 3 中の Γ は各準位の全自然幅 (Total natural width for level indicated)、 Γ_R は放射幅 (Radiation width)、 Γ_A はオージェ幅 (Auger width)、 Γ_C は Coster-Kronig 幅 (Coster-Kronig width) である。

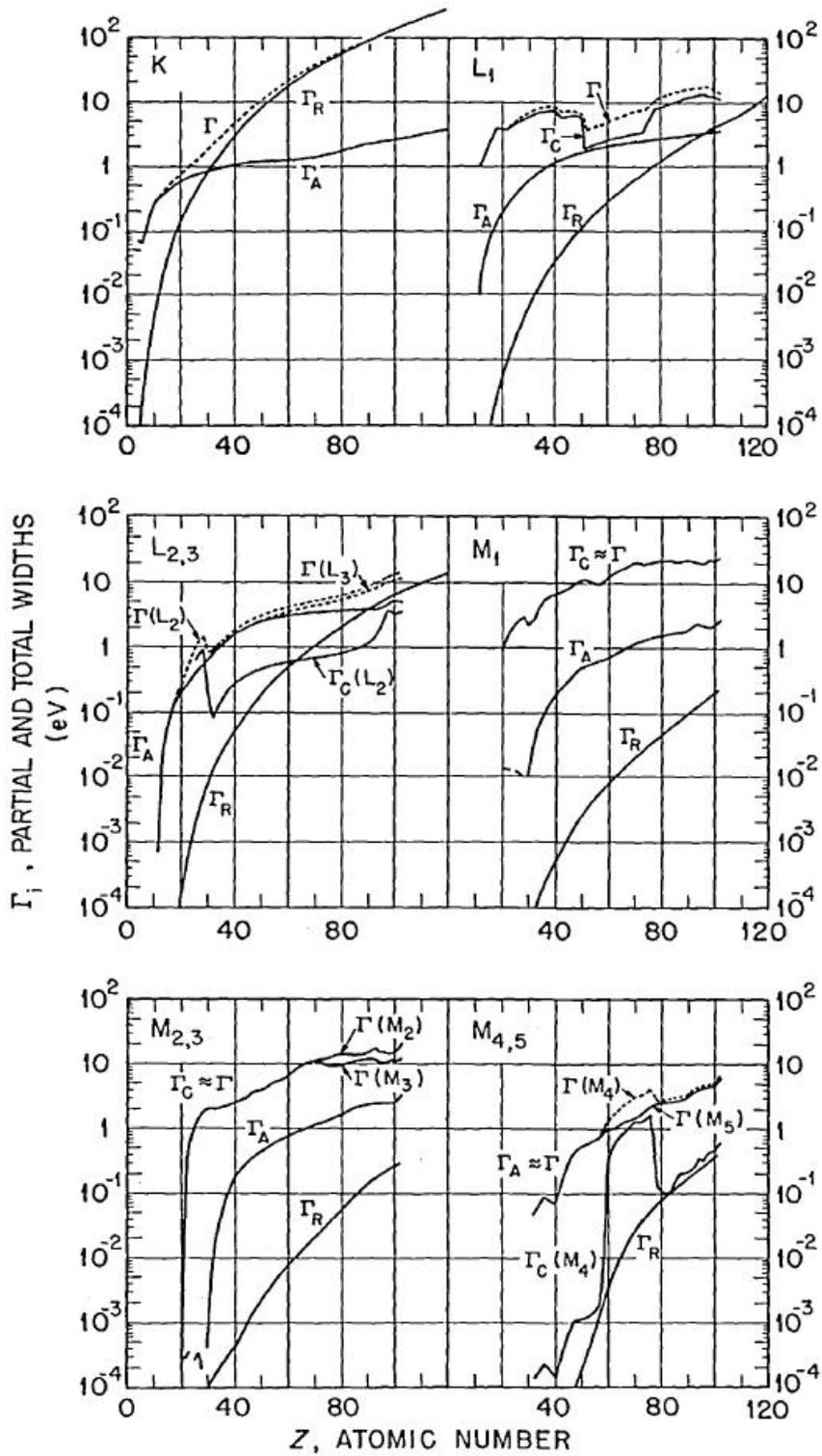


図 2 . 3 . 原子番号に依存した K、L、M 殻の内殻正孔緩和過程効率。 Γ は各準位の全自然幅 (Total natural width for level indicated) Γ_R は輻射幅 (Radiation width) Γ_A はオーグエ幅 (Auger width) Γ_C は Coster-Kronig 幅 (Coster-Kronig width) を表す。

オージェ電子も光電子と同様、各原子固有の特定の運動エネルギー領域にピークを持つので、元素分析に用いられてきた。特に近年では、電子銃の実用的なビームサイズが極小化し、フィラメントが LaB₆ のものでは 50nm 程度、ショットキータイプ電界放射型のものでは 10nm 以下となり局所状態分析に使われるようになってきている[2.11]。実験の際、便利なオージェ電子の運動エネルギーの見積もり方は、図 2.4 を参照して、

$$E_{\text{Auger}} = E_1 - E_2 - E_3 - \phi \quad (2.14)$$

となる。ここで、 ϕ は仕事関数である。(2.14) では、光電子の結合エネルギーの理論で見てきた内殻正孔の生成による電子の緩和エネルギーや、価電子帯に 2 正孔ができた場合の軌道間相互作用エネルギーを無視していることに注意しなければならない。

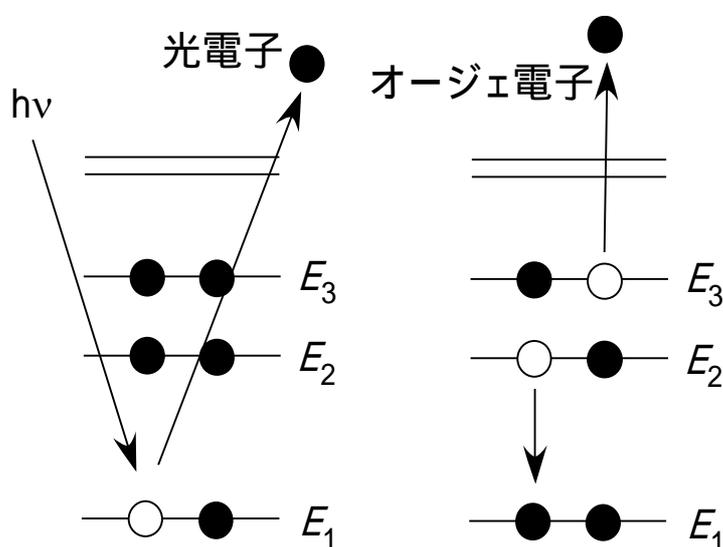


図 2.4 . 光電子放出とオージェ過程の模式図

オージェ過程については、これまでに多くの研究がなされており、様々なオージェ過程が報告されている。

1) Coster-Kronig (CK) 遷移は、最初に生じた内殻正孔が同じ内殻で異なる subshell の電子によって埋められ、価電子が放出される輻射を伴わない特殊なオージェ過程である。例えば、本研究のように Ti 2p_{1/2} に生じた内殻正孔が、Ti 2p_{3/2} 電子によって埋められ、価電子を放出することをさす。これは、Ti L₂L₃V Coster-Kronig 遷移と呼ばれる。CK 遷移は、次のような特徴がある。

-) 放出電子のエネルギーは非常に小さい。
-) 遷移確率は、Z (: 核電荷) によって大きく変化する。
-) X 線分光に重要な寄与をする。例えば、吸収ピークの相対強度と幅を増加させ、サテライトピークを生じさせる。

) 蛍光収量に影響を及ぼす。

2) Shake-off オージェ過程は、内殻の電子状態の変化により外殻電子の感じる各の有効電場 (Z_{eff}) が突然変化することに由来し、この Z_{eff} の変化とほぼ同じに外殻電子が放出される過程である。内殻電子放出の際の $Z_{\text{eff}} = 1$ の変化に引き続いて起こる Shake-off オージェ過程がある。Shake-off オージェ電子は、2 価状態から 3 価状態の状態エネルギーの差で放出されるため通常のオージェ電子よりも低運動エネルギー側に現れる。また、より外殻の電子が内殻正孔を埋める際の直接的な相互作用によるオージェ電子放出に伴う $Z_{\text{eff}} = 1$ の突然の変化に由来して、外殻電子が放出される場合がある。結果的に、Auger 電子は、2 個放出されるので、これをダブルオージェという。ダブルオージェ電子は、1 価状態から 3 価状態のエネルギー状態差を 2 個の電子がエネルギーを分け合うので、連続的なエネルギー分布を持つことになる。

3) Shake-up オージェ過程は、2) Shake-off と同様の理由により Z_{eff} の変化に由来して外殻電子が (共鳴) 励起さえる過程である。

オージェ電子スペクトルから得られる興味は、その素過程だけではない。オージェ電子の運動エネルギー分布は、内殻正孔の近傍に分布する局所価電子状態の情報も含んでいる。しかし、局所価電子状態を実験からのみ議論するには、1 電子近似と軌道間の緩和が起こらないという仮定が必要であるという問題がある。そこで、より定量的に議論するためには、実測のオージェ電子スペクトルと厳密な計算のオージェ電子スペクトルを比較することが必要である。これにより、局所価電子状態の情報を得るとともに、実験スペクトルにのみ現れる計算に盛り込むには難しいプラズモン、シェイクプロセス、エネルギー損失ピーク、正孔相互作用、など様々な過程に由来したピーク構造の帰属を行うことができる。局所価電子状態を議論する場合は、実験と理論による両面の研究により特定化学サイトの局所価電子密度を誤解なく解釈しなければならない。

2.5. オージェ過程の理論 [2.12]

オージェ過程の理論的取り扱いについて記す。一般的にオージェ過程は、初めに電離された原子の電離モードには依存しないと考えられているため、イオン化過程から分けて考える。

まず、内殻イオン化に続く、輻射を伴わない遷移について 2 電子系で考える。

電子 1 ; i_1 、束縛状態から束縛状態へ

電子 2 ; i_2' 、束縛状態から連続状態へ

ここで、電子の交換を考えると、

(1) $i_1(1)$ 、 $i_2'(2)$ $i_1'(2)$ [直接遷移] - (2 - 15)

$i_2'(1)$ $i_1(1)$ 、 $i_1(2)$ $i_1'(2)$ [交換遷移] - (2 - 16)

となる。ここで、1 と 2 は、波動関数とその座標で表される電子を示している。

非相対論的近似では、2 電子のハミルトニアンは、

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} [\nabla(1)^2 + \nabla(2)^2] + [V(1) + V(2)] + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2-17)$$

ここで、 m_e ; 電子の質量、(1), (2) ; 各電子が核による場と残りの原子内電子によって受ける平均場ポテンシャル、 $e^2/r_{12} = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; 2 電子間の Coulomb 相互作用で摂動項、である。時間 dt に起こる輻射を伴わない遷移の数は、時間に依存する 1 次の摂動論より、

$$b^{nr} dt = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \Psi_1^*(1,2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi(1,2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2 d\tau \quad (2-18)$$

ここで、(1,2) ; 始状態の 2 電子の全波動関数、 $\Psi_1^*(1,2)$; 終状態の 2 電子の全波動関数、添え字 ; nr は、輻射を伴わない遷移を表す。はじめに、Pauli の排他律を無視して、直接遷移のみを考える。

$$\begin{aligned} \Psi(1,2) &= \Psi_1(1) \Psi_2(2) \quad (2-19) \\ \Psi_1(1,2) &= \Psi_1(1) \Psi_1'(2) \end{aligned}$$

となり、(4) は、

$$\begin{aligned} b_{\text{direct}}^{nr} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \Psi_1^*(1) \Psi_1'(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_1(1) \Psi_1'(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2 \quad (2-20) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |D^{nr}|^2 \end{aligned}$$

D^{nr} は、非相対論的な直線のオージェ遷移振幅である。ただし、(2-20) の表現は、 $b_{\text{direct}}^{nr} \times \tau \ll 1$ のときにのみ有効である。これは、輻射遷移 ω_1 で放出される X 線光子の振動数の逆数の時間スケールである。つまり、輻射遷移が b_{direct}^{nr} に比べて非常に弱いときのみ有効な表現である。

一方、交換遷移では、始状態の電子交換で、

$$\begin{aligned} b_{\text{exchange}}^{nr} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \Psi_1^*(1) \Psi_1'(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_1'(1) \Psi_1(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2 \quad (2-21) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |E^{nr}|^2 \end{aligned}$$

E^{nr} は、非相対論的な交換 Auger 遷移振幅である。(2-21) の表現は、(2-20) の場合と同様に、 $b_{\text{exchange}}^{nr} \times \tau' \ll 1$ のときに有効である。これは、輻射遷移 ω_1 で放出される X 線光子の振動数の逆数の時間スケールである。

最終的に、Pauli の排他律より 2 電子の波動関数は、その座標において反対称でなければならない。そこで、

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(1)\psi'(2) - \psi'(1)\psi(2)] \quad - \quad (2-22)$$

$$\Psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_1'(2) - \psi_1'(1)\psi_1(2)]$$

これを (2-18) に代入して、

$$b^{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} |D^{nr} - E^{nr}|^2 \quad - \quad (2-23)$$

という、輻射を伴わない遷移確率 (単位時間) が得られた。

この方法を多電子系に拡張するに、まずハミルトニアンは、

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{(i)}^2 + \sum_{i=1}^N V_{(i)} + \sum_{i<j} \left\{ \frac{e^2}{r_{ij}} - av \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) \right\} \quad - \quad (2-24)$$

ここで、 $av \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right)$ は、 $V(i)$ の中にある原子内電子の平均遮蔽場である。

時間 dt の遷移数は、(2-18) に代わり、

$$b^{nr} dt = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \Psi_1^*(1,2,\dots,N) \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(1,2,\dots,N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \right|^2 d\tau \quad - \quad (2-25)$$

始状態の N 個の全は導関数は、

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \begin{vmatrix} \psi^\alpha(1)\psi^\alpha(2)\dots\psi^\alpha(N) \\ \psi^\beta(1)\psi^\beta(2)\dots\psi^\beta(N) \\ \vdots \\ \psi^\gamma(1)\psi^\gamma(2)\dots\psi^\gamma(N) \end{vmatrix} \quad - \quad (2-26)$$

$\Psi(1,2,\dots,N)$ についても同様の表記である。 $\sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ は、摂動項である。

作用素 $1/r_{ij}$ は、電子 i と j の間に作用する。起動の正規直交性より、 $N-2$ 個の電子の波動関数は消え、遷移を起こす 2 電子の波動関数のみが残る。結局、オージェ遷移確率は、(2-25) に帰着する。

次に、オージェ過程を輻射の内部吸収としている相対論的取り扱いについてまとめる。Coulomb 相互作用の項に 2 つの電子のスピンによる磁場の相互作用を加えて計算を行うと、

$$b_{\text{direct}}^r = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \frac{\exp(2\pi i v_{ij} |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|/c)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \times \left(\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) - \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}_2)}{c^2} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2 \quad - \quad (2-27)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |D^r|^2$$

ここで、 ϵ_f は(始状態と終状態のエネルギー差)/ \hbar 、 ρ は古典振動している電荷分布密度、 \mathbf{j} は電流ベクトル、 c は光速である。

一方、(2.27)式と同様の形式で

$$b_{\text{direct}}^r = \frac{2\pi}{\hbar} |E^r|^2 \quad (2.28)$$

蛾も止まる。 D^r は相対論的直接オージェ遷移振幅、 E^r は相対論的交換オージェ遷移振幅である。Pauliの排他律より、

$$b^r = \frac{2\pi}{\hbar} |D^r - E^r|^2 \quad (2.29)$$

c と擦れは、(2.27-29)はおのおの非相対論的な場合の(2.20、21、23)と一致する。 $(\mathbf{r}_i) = -\exp(-i^*(1)(1))$ だからである。重粒子になるほど相対論的効果は大きい。

2.6. 光電子、オージェ電子の脱出深さ [2.1-2]

X線の固体試料への進入距離は、 10^{-6}m のオーダーと深い。しかし、田沼らの研究によると、放出される電子は、無機物、有機物を問わず多くの物質で深さ数nmから放出される電子を観測しており、特に~100eV付近の電子でその脱出深さは最小となる。田沼らの提案した非弾性平均自由行程(Inelastic Mean Free Path: IMFP)の一般式TTP-2Mは、

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \quad ()$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.50} \quad (2.16)$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = N_v \rho / M = E_p^2 / 829.4$$

である。ここで、 N_v は1原子または1分子あたりの価電子数、 M は原子または分子量、 E_g は非導電体におけるバンドギャップエネルギー(eV)、 E_p はプラズモンエネルギー(eV)、 ρ は密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)である。この式は、電子の運動エネルギー E が50~2000eVの範囲で提案された式であるが、10000eVまでは問題なく使える。

また、光電子の検出角度を表面から極わずかにすることによって、さらに表面敏感なスペクトルを検出することができる。

2.7. 電子分光装置 [2.8]

光電子分光、オージェ電子分光装置は、大きく2つに分類される。1つは同心半球型エネルギー分析器(Concentric Hemispherical Analyzer: CHA)である。このアナライザーは、電子レンズ系と同時に用いることによって、全エネルギー領域において絶対分解能

が変化しないため、今日の高分解能エネルギー分析器として活躍している。他方は、円筒鏡型エネルギー分析器 (Cylindrical Mirror Analyzer : CMA) である。このアナライザーは、高い透過率を持っているためオージェ電子分光には多用されるが、高分解能を保持しながら高い透過率を保つことができない。オージェ - コインシデンス分光を行うための分光装置を設計するためには、これら全てのアナライザーの特性をよく理解し、さらに第3章で記す条件を踏まえた設計を行う必要がある。

2.8. 光源としてのシンクロトロン放射光の利用 [2.13]

本論文では、オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光実験の最も適した光源として、シンクロトロン放射光を利用している。シンクロトロン放射光を用いる利点は、第3章でしるす。

シンクロトロン放射光を得るためには、大型の電子加速器、蓄積リング、そして、実験目的に応じた挿入光源とモノクロメーター等から得られる。シンクロトロン放射光施設の建設には莫大な費用が要するが、得られる成果が非常に期待されているため世界各国に建設されている。表2.1に放射光施設の一部をそれぞれの特徴とともに示した。

表2.1. 代表的な放射光施設の比較

施設の名前	PF	PF-AR	Spear3	UVSOR-	ESRF	APS	ALS	Spring 8	SLS	SSRF
エネルギー (GeV)	2.5	6.5	3	0.75	6	7	1.5	8	2.4	3.5
周長 (m)	187	377	234	53	844	1104	197	1436	288	432
水平エミッタンス (nm rad)	36	293	18	60	4	3	5	6	5	3
屈曲半径 (m)	8.66	23.2	7.87	2.2	23.37	38.96	4.01	39.27	5.73	10.56
屈曲磁場 (T)	0.96	0.93	1.27	1.14	0.86	0.6	1.25	0.68	1.4	1.11
放射損失 (MeV)	0.4	6.81	0.91	0.01	4.91	5.45	0.11	9.23	0.51	1.26
臨界エネルギー (KeV)	4	26.3	7.6	0.425	20.5	19.5	1.9	28.9	5.4	9
世代										
場所	つくば	つくば	USA	岡崎	フランス	USA	USA	兵庫	スイス	上海
建設年	1982	1983	1972	1983	1994	1997	1994	1997	2001	2009

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility

APS : Advanced Photon Source

ALS : Advance light source

SLS : Swiss Light source

Spear : Stanford Positron Electron Asymmetric Ring

SSRF : Shanghai Synchrotron Radiation Facility

放射光施設は、その建設時期と目的に応じて第1世代、第2世代、第3世代と分類され

ている。第1世代放射光施設とは、高エネルギー物理実験を主目的として設計されたリングで、元々は物理実験と共存して放射光利用が行われてきたものをいう。この加速器から得られる放射では、各サイクルでの光強度の再現性に問題があり、加速中にビームエネルギーが $10^7 \sim 10^9 \text{eV}$ の間で変化するために、放射スペクトルが時間的に変動するという光源としての致命的な欠点があった。KEKにある6.5 GeVのPF-ARがこの第1世代リングにあたる。第1世代とは、当初から放射光利用を目的として低エミッタンスで高輝度のビームを利用できるように設計されたリングで、PFやUVSORがこの世代に属する。電子蓄積リングなどの利用で長時間安定したエネルギーを取り出せるようになった。第2世代光源とは第2世代よりもさらに低エミッタンスのビームを蓄積し、主にアンジュレーターを挿入光源として高輝度の放射光を利用できるように設計されたリングをいう。最後に、次世代の一つの流れとして、「高輝度」かつ「コヒーレント」なX線光源として線型加速器(LINAC)ビームを用いたX線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser: X-FEL)があげられる。またリング型の光源としては電子蓄積リングをしのぐ高輝度光源としてX線回収型ライナック(Energy Recovery Linac: ERL)が有望視され、KEKでも建設計画が進行中である。

シンクロトロン放射光の発生について簡単に記す。光とほぼ同じ速度を持つ高エネルギー電子(ローレンツ因子: $\gamma = E/mc^2$ が大きい電子)が、磁場等を横切り偏向を受けるときに出す白色光がシンクロトロン放射光である。1947年にGeneral Electric社の70 MeV電子シンクロトロン加速器で初めて観測されたためこの名前がついている。例えばPFの場合、通常の運転における蓄積リングの中の電子の運動エネルギーは $E=2.5 \text{ GeV}$ であるから、ローレンツ因子は、

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{2.5 [\text{GeV}]}{0.511 [\text{MeV}]} \approx 4900 \quad - \quad (2.17)$$

となる。このときの電子の速度は、

$$\frac{v}{c} \approx 1 - \frac{\gamma^{-2}}{2} = 0.99999998 \quad - \quad (2.18)$$

となり、ほぼ光速であることが分かる。そこで、電子の周回周期 T と周波数 f を求められる。($T = 187 \text{ (m)} / 2.999 \times 10^8 \text{ (m/s)} = 624 \text{ nsec}$, $f = 1/T = 1.60 \text{ MHz}$) これらの値は、オージェ電子-光電子コインシデンス実で得た結果を解析するとき重要な値となる。

電子シンクロトロンや電子ストレージリングは、閉じた軌道上で電子を繰り返し周回させることによって加速あるいは蓄積する装置であるから、そのような閉軌道をつくるために偏向磁石: 図2.5(a)が必要である。偏向電磁石は、電子の軌道上に電子の運動方向に垂直で一様な電場を作り出す。磁場中を運動する電子には、ローレンツ力 $F = evB$ (B : 磁束密度) が働き、その結果電子は曲率半径 ($\rho = \frac{p}{eB} = \frac{\gamma mv}{eB}$, e は電荷) を描く。また、

電子ビームをその閉軌道近傍に収束するには収束作用をもつ4極電磁石、電子を加速するための高周波加速空洞も設置しなければならない。図2.5(b)が4極電磁石である。4極電磁石の磁場は、磁場中心で0その大きさが中心からの距離に比例する、すなわち磁場勾配が一定となるような磁場である。図のような極性を持つ4極磁場の中心を紙面に垂直に向こう側に向かって通過する電子は、磁場の中心を通るときは何の力も受けないが、水平方向に軌道がずれると中心に引き戻す力(収束力)を、垂直方向に軌道がずれると中心から遠ざかる力(発散力)を受ける。これらをうまく組み合わせて水平垂直ともに細く電子ビームを収束するように蓄積リングは設計される。図2.5(c)は、高周波加速空洞である。電子はリングを1週すると放射損失によってエネルギーを失う。蓄積リングでは高周波加速システムを用いてこの放射損失に相当するエネルギーを電子に与え、常に一定のエネルギーが保たれるようになっている。すなわち、加速電圧は、エネルギーを失った電子が空洞を通過するタイミング t の関数となっていて、電子の通過に同期して電場の向きが進行方向と逆向きになっていれば電子はエネルギーを得て加速され。

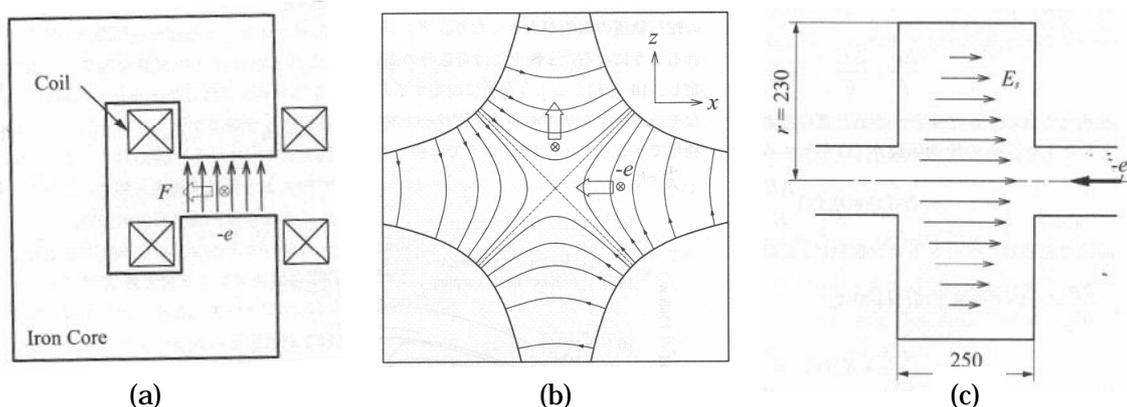


図2.5.(a) 偏向電磁石、(b) 4極磁石、(c) 高周波加速空洞

蓄積リングによって得られる円軌道放射は、偏向部から必然的に得られるもので、電子のエネルギーが十分高ければ、

$$\lambda_c = 5.8 \frac{R}{E^3} \quad (2.19)$$

で得られる臨界波長までの真空紫外からX線領域に及ぶ波長を得ることができる。ここで、

λ_c は 単位で得られる臨界波長、 R は屈曲半径 m、 E は GeV である。

このようにして得られたシンクロトン放射光には次のような特徴がある。

1. 電子の進行方向を中心として $1/\gamma$ (γ :ローレンツ因子) の広がり角を持つ円錐内に放射され、鋭い指向性と輝度が高い。したがって、検出系に取り込める光量が多い。
2. (2.19) 式で与えられる臨界振動数に達するまで広がっている連続スペクトルで

あるから、モノクロメーターにより必要な波長の単色光を取り出すことができる。

3. 光源加速器としての電子ストレージリングを使用した場合、安定した強度の放射光が得られる。また、得られる光子の数は、

$$N(\lambda) = 2.5 \times 10^{14} E \cdot G_1 \frac{\lambda}{\lambda_c}, \text{ここで、 } G_1 = \frac{\lambda_c}{\lambda} G_0 \frac{\lambda_c}{\lambda}, G_0 \left(\frac{\lambda_c}{\lambda} \right) = \int_{\frac{\lambda_c}{\lambda}}^{\infty} K_{5/3}(\eta) d\eta$$

によって、計算可能である。 $K_{5/3}(\eta)$ はベッセル関数である。

4. 偏向特性（直線、円偏向状態）を有している。軌道平面と観測方向がなす角度を θ とすると、 $\theta = 0$ ではその平面に平行な電気ベクトルを持つ直線偏向、 $\theta \neq 0$ では一般に楕円偏向が得られる。 $\theta = \pm \pi/2$ の極限では円偏向が得られる。
5. 電子は、数 cm の長さの小さなバンチ（群）となっているため、そのバンチが偏向を受け放射光切り出し位置を通過するたびに繰り返し周期のパルス光が得られる。PFでは最大 312 バンチまで蓄積でき、2 nsec 間隔のパルスとなる。特殊な実験のためにはバンチの数を 1 つにすることも行われる（シングルバンチ運転）。そのときの放射光パルス幅（ピコ秒領域の時間幅）および繰り返し周期数は加速器の運転状況に依存する。

このように、シンクロトロン放射光は非常に強力な光源であることは間違いない。そのため利用研究は、タンパク質の構造解析、電子物性、構造物性、基礎科学等様々である。

以上は、オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法による実験を立案するために知っておきたい基礎的内容である。

<参考文献>

- [2.1] S. Hüfner, “Photoelectron spectroscopy 3rd edition”, Springer Verlag Berlin, 2003.
- [2.2] X線光電子分光法、日本表面科学会編、丸善、1998.
- [2.3] B. W. Veal and A. P. Paulikas, Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 1995、B. W. Veal and A. P. Paulikas, Phys. Rev. B, 31 (1985) 5399.
- [2.4] B. Johansson and N Mårtensson, Phys. Rev. B, 21 (1980) 4427.
- [2.5] http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.htm.
- [2.6] X線吸収分光法 - XAFS とその応用 -、太田俊明 編、アイピーシー、東京、2002 .
- [2.7] オージェ電子分光法、日本表面科学会編、丸善、2001 .
- [2.8] D. Briggs and M. P. Seah edited, “Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy”, John Wiley and sons, Chichester・New York・Brisbane・Toronto・Singapore, 1983.
- [2.9] C.L. Briant and R. P. Messmer edited, “Auger electron spectroscopy”, Academic press, London, 1988.
- [2.10] Olavi-Keski-Rahkone and Manfred O. Krause, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, 139 (1974).
- [2.11] 第 41 回 表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用、日本表面科学界、(2006 年春季開催) .
- [2.12] 廣田千津子氏, 修士論文, 上智大学大学院理工学研究科 昭和 53 年 3 月修了.
- [2.13] シンクロトロン放射光の基礎、大柳宏之編、丸善、東京、1996 .

第3章 オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光

(Auger-Photoelectron coincidence spectroscopy、 APECS)

オージェ過程は、比較的浅い内殻正孔生成で優先的に起こる緩和過程のひとつである。内殻正孔のオージェ寿命時間は、典型的に $\sim 10^{-15}$ sec であり、スペクトル上での線幅数十 eV に対応している。これは最も速い反応の1つで、現在の分光器の時間分解では、光電子とオージェ電子がほぼ同時に放出されると考えられる。では、どうすればこの早い反応の時間構造および成分構造を得ることができるであろうか？

ここで、オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法は (Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy 、 APECS) は、その可能性を持っている非常に魅力的な分光法の1つである。また、価電帯から放出されるオージェ電子は、局所価電子構造を反映しているため、APECS によって試料の化学状態を選別してサイト選択的に放出されるオージェ電子を観測すれば、特定原子サイトの局所電子構造を得ることができる。この章では、APECS 技術の基礎を記す。

また、これまでに APECS 装置の開発は、世界的に 4 グループが成功している。そこで、彼らの開発した APECS 装置の特徴を記すと共に、研究成果の一部を記す。

3.1. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法の特徴

光電子分光、オージェ電子分光は、固体表面の化学状態・組成分析に使用され、様々な情報を与えることができる。多くの場合、これらの分光法は別々の手法として分類され、得られた情報は別々に議論されてきた。本研究に用いたオージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法 (APECS) は、これら 2 つの分光技術を組み合わせ、光電子とオージェ電子の運動エネルギーを同時に決定することにより、特定の化学状態を選択したオージェ電子スペクトルや特定の終状態を反映したスペクトルを観測する手法である。以下より、APECS によって得られる特徴的な情報を光電子分光法やオージェ電子分光法の特徴と比較しながら記述する。

一般に、内殻電子イオン化とほぼ同時に起こるオージェ緩和過程は 2 ステップモデルによって説明される。第 1 ステップとして、内殻電子と外場 (光、電子、熱など) との相互作用による光電子放出と内殻正孔の生成。第 2 ステップとして、内殻正孔緩和による様々なオージェ過程 (Auger decay、電子放出に可能なエネルギー関係が許される限り繰り返されるとする) である[3.1]。

内殻電子励起によって放出される光電子の運動エネルギーを観測すると同時に、オージェ電子の運動エネルギーを観測するということは、通常のオージェ電子スペクトルに含まれる多くの中間状態 (1 正孔状態) の寿命時間の情報を取り除くということである。また、逆も真である。これは、内殻正孔が内部多重度を持たず、2 正孔終状態を限定した場合、

次のようにして説明できる。系の終状態が2正孔の終状態エネルギー、光電子、オージェ電子の運動エネルギーの和から構成されるとすると、

$$h\nu + E_{\text{initial}} = E_{\text{final}} = E^{N-2} + \varepsilon_k^{\text{ph}} + \varepsilon_k^{\text{A}} \quad (3.1)$$

で表される。式(3.1)を見れば分かるように、光電子とオージェ電子の運動エネルギーを同時に測定するという事は2正孔終状態のエネルギーを観測することになり、中間の1正孔状態の寄与は無視することができる。逆に、特定のオージェ電子を観測した後光電子を観測すると、光電子スペクトルの特定の終状態を選別して測定したことになる。以上のことは、次のように言い換えることもできる。APECSは、1つの光子によって励起された1つの原子から放出される、特定の中間状態を持ったオージェ電子のみを観測することができる[3.2]。

次に、コインシデンスシグナルの脱出深さに関する情報について記す。固体表面近傍のある深xにある原子から放出される電子の脱出確率は光電子スペクトルの強度に反映され、 $I=I_0\exp(-x/\lambda)$ の関係式が得られる。(ここで、 λ は電子の平均自由行程である。)コインシデンス実験において有効な平均自由行程 $\lambda_{\text{coincidence}}$ は、

$$\frac{1}{\lambda_{\text{coincidence}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{photoelectron}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{Auger-electron}}} \quad (3.2)$$

と表される。ここで、 $\lambda_{\text{photoelectron}}$ は測定している光電子の平均自由行程で、 $\lambda_{\text{Auger-electron}}$ は測定しているオージェ電子の平均自由行程である。(2)式より、APECSによって得られるスペクトルは、通常の光電子スペクトルやオージェ電子スペクトルより表面敏感である[3.2]。一方で、検出深さが浅くなるという事実からだけでもシグナルの検出は通常の電子分光法よりもより困難になる。

3.2. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光装置

3.2.1. はじめに

オージェ電子 - 光電子コインシデンススペクトル(APECS)は、検出している光電子、オージェ電子の一方のパラメーターを固定し、他方のパラメーターを変化させることによって得ることができる。例えば、特定の運動エネルギーの光電子を観測しながら、オージェ電子スペクトルの運動エネルギー領域を走査していくことで特定2正孔終状態のオージェ電子 - 光電子コインシデンススペクトルが得られる。もちろん、逆も可能である。ここで、問題となるのがコインシデンスカウントレイトの低さである。過去に報告されているものはいずれも0.1counts/sec以下であった。

コインシデンス測定では、“真のコインシデンスシグナルを観測すること”と“真のコインシデンスシグナルと偶然による偽のコインシデンスシグナル(バックグラウンド)の比を最大にすること”の両方を達成させなければならないため、非常に高い技術が要求される。また、表面のコインシデンス分光において観測している電子の脱出深さは、通常のAES

や XPS よりも浅いので、表面汚染についても注意を払わないといけない。表面汚染を防ぐためには、真空に関する専門的な技術も必要とする。そこで、以上を満足させ、コインシデンス測定を行うための条件を解説する。

3.2.2. オージェ電子 - 光電子コインシデンスシグナル検出の基礎 [3.2]

ある原子の内殻イオン化が起こった後からの光電子の理想的な検出時間を t_{photo} 、オージェ電子の理想的な検出時間を t_{Auger} とする。 t_{photo} 、 t_{Auger} は、アナライザーの中での飛行時間、検出時間、回路の中での時間等、カウンター（我々の場合は、Multichannel scaler）によってカウントされるまで全ての時間を含んでいる。ここで、 $T = |t_{photo} - t_{Auger}|$ と定義する。 T の値は、常に一定の値になっていることが理想的で、この値の不確かさは、観測するコインシデンスイベントの不確かさに比例し、コインシデンスシグナル検出効率の低下とのバックグラウンドの増大の原因になる。さらに、 T はできる限り小さい値に設定する必要がある。

一般に真のコインシデンスシグナル T は、次式で与えられる。

$$T = RVg_{photo}g_{Auger} \quad (3.3)$$

ここで R は、サンプル上で起こる注目しているイベントの単位体積（固体の場合、 R は、アナライザーの見ている面積と電子の脱出深さで決まる。深さ方向は、非常に小さくなるため検出効率は気層にくらべて必然的に低い。）当たりの確率、 V は、両方のアナライザーで捕らえている体積（面積）、 g_{photo} と g_{Auger} は、検出効率を含んだアナライザー等の効果的な透過率である。 R は、シンクロトロン放射光などの励起光の強度に比例する。

一方、偽のコインシデンスシグナルは次式で与えられる。

$$C = S_{photo}S_{Auger}\Delta\tau \quad (3.4)$$

ここで、 S_{photo} と S_{Auger} は、各アナライザーの noncoincident (“Singles”) カウント率、は下節の(2.7)式で決定されるシグナル検出までの時間分解能である。ここで、Singles とは、オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光で得たスペクトルが、特定の終状態 (Single) を反映しているのに対し、通常のオージェ電子スペクトルは、多くの終状態を含んでいるためである。また、 S_{photo} 及び S_{Auger} は、 $R_{photo}V_{photo}g_{photo}$ 、 $R_{Auger}V_{Auger}g_{Auger}$ と書き表すことができる。ここで、 $R=R_{photo}=R_{Auger}$ 、 $V=V_{photo}=V_{Auger}$ と仮定すると、

$$C = R^2V^2g_{photo}g_{Auger}\Delta\tau \quad (3.5)$$

となる。(3.3)式で表される真のコインシデンスシグナルは R と V に線形比例し、(3.5)式で表される偶然のコインシデンスシグナルは R と V の 2 乗に比例して増加することがわかる。コインシデンス実験では、真のシグナルをより高くカウントするために強い励起光が必要だが、強すぎる光の下では真のシグナルが偽にシグナルの中に埋もれてしまうことが分かる。また、アナライザーの見ている試料の体積が大きすぎると偽のシグナルが

多くなるので、光の照射サイズは最小にして実験を行う必要がある。オージェ電子 - 光電子コインシデンスシグナルを得るには、このような要請を満たしながら最適な光の強度を決める必要がある。

実験で得られた特定時間領域に現れた TOF スペクトルに現れるコインシデンスカウント N_{T+C} は、真のコインシデンスカウント N_T と偽のコインシデンスカウント N_C を含んでいる。偽のコインシデンスカウント N_C とは、全ての時間領域に任意に現れるようなコインシデンスカウントと放射光のバンチ構造を反映したコインシデンスカウントを足したものを指している。よって、特定時間範囲に現れる真のコインシデンスカウント N_T は、

$$N_T = N_{T+C} - N_C \quad - \quad (3.6)$$

となる。コインシデンスカウントはポアソン分布に従うとして、その測定誤差は二乗根で与えられる。実際のコインシデンスカウントの見積もりは、次のような手順を経て見積もられる。1) APECS TOF スペクトル中の真の APECS シグナル領域を見積もる。2) 真の APECS シグナル領域に現れる偽の APECS シグナルを、放射光施設の蓄積リングのバンチ構造を考慮した 624nsec ずらした時間のシグナル領域を利用して減算する。偽の APECS シグナルの減算された APECS TOF スペクトルバックグラウンドを減算し、真の APECS シグナルカウントを見積もる。統計的な誤差は、真のコインシデンスのカウントに依存するので、減算された偽の APECS シグナルの影響はほとんどおよぼさない。

3.2.3. コインシデンス装置設計における時間分解能 [3.2-3]

コインシデンス測定における 2 つの電子の時間分解能は、

$$= \tau_1 + \tau_2 \quad - \quad (3.7)$$

によって与えられる。それぞれの τ_i は、

$$\tau_i = \Delta t_{\text{vol}}^i + \Delta t_{\text{energy}}^i + \Delta t_{\text{geometric}}^i + \Delta t_{\text{detector}}^i + \Delta t_{\text{electronic}}^i \quad - \quad (3.8)$$

と定義される。式 (8) のそれぞれの τ_i は、必ずしも独立に議論すべきではないが、以下に説明する。

a) Δt_{vol}^i : この項は光と相互作用する有限の体積に由来した飛行時間による誤差であり、

$$\Delta t_{\text{vol}}^i = \frac{d}{v} = \frac{d}{\sqrt{2E/m}} \quad - \quad (3.9)$$

で決定され、ここで、 d は光のサイズの直径等の長さ、 E は電子のエネルギー、 m は電子の質量、 v は電子の速度である。特に、表面の場合、 d は、電子の脱出深さに成るので、この項はほとんど無視できる。

b) $\Delta t_{\text{energy}}^i$: この項は、アナライザーのエネルギー分解能 (E - E) に由来した飛行時間による誤差である。電子分光器は、有限のスリットによって構成され、取り込まれる電子は

それに由来したエネルギーのばらつきをもっている。そのエネルギーのばらつきに由来して飛行時間に

$$\Delta t_{\text{energy}}^i = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{m}{2E}} \frac{\Delta E}{E} \quad - \quad (3.10)$$

で表されるようなばらつきが現れる。ここで、 E は電子のエネルギー、 m は電子の質量、 D は電子の飛行距離である。

c) $\Delta t_{\text{geometric}}^i$: この項は、単一のエネルギーの電子の取り込み角とその飛行時間の違いに由来した誤差である。特に、ミラータイプのアナライザーの場合、水平成分の運動量を p_z 、飛行距離の水平成分を W_0 とおくと飛行時間 t_{trans} は、

$$t_{\text{trans}} = \frac{W_0}{p_z/m} = \frac{W_0}{v} \cdot \frac{1}{\cos \theta} \quad - \quad (3.11)$$

であり、

$$\Delta t_{\text{geometric}}^i = \frac{\partial t_{\text{transit}}}{\partial \theta} \Delta \theta = -\frac{W_0}{v} \cdot \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} \Delta \theta \quad - \quad (3.12)$$

となる。

d) $\Delta t_{\text{detector}}^i$: この項は、チャンネルトロンや MCP の検出器によって電子が検出される応答時間に依存する。チャンネルトロンの応答時間は、2 - 3nsec 程度 [3.4] であり、一方 MCP は 0.5nsec 程度 [3.5] である。よって、コインシデンス測定には MCP が適切であるといえる。

e) $\Delta t_{\text{electronics}}^i$: この項は、検出器からマルチチャンネルスケーラーまでの全ての機器を通過する間に所要する時間である。この時間は 1nsec 以下に抑えると良い。

以上の項の中で、最も影響が大きいのは式(3.11)の $\Delta t_{\text{geometric}}^i$ である。よって、 $\Delta t_{\text{geometric}}^i$

の値を小さくするために取り込み角を小さくすることで影響を小さくできるのだが、コインシデンスカウントも同時に減らしてしまうのでその最適化が必要である。この事実を移用して、Gotter と Stefani は、角度分解オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光装置を提案している。

3.2.4. コインシデンス装置設計における磁気シールドの必要性 [3.3]

電子分光において、地磁気、その他の磁場の遮蔽は横断的な問題である。コインシデンス測定では、サンプル上の光と相互作用する体積は非常に小さいので磁場の遮蔽には十分に注意を払わないといけない。小さいスポットサイズから放出された電子は、分光器の中

を飛行している間に磁場によって軌道の変化を受け、真のコインシデンスカウントの数を減らしてしまう。特に、過去の報告に見られるように、X線源を光源として用いる場合は、フィラメントから発生される磁場に注意しなければならない。

3.2.5. コインシデンス研究における超高真空の必要性

オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光は、非常に表面敏感な手法であるために XPS、AES 以上に表面汚染物に注意を払わないといけない。それに加え、コインシデンスカウント率は非常に低いため、1回の測定に長時間を要してしまうという問題がある。実際、我々の測定において理想的な1つのスペクトルを得るのに1日~2日要する。例えば、H. W. Haak *et al.* の Cu L₂₃M₄₅M₄₅ の APECS 測定 [3.6]によれば、1つのスペクトルを得るのに1週間から1ヶ月要している。そこで、実験は、 $\sim 10^{-11}$ Torr 程度の圧力下で実験を行うことが理想的である。本実験に使用しているコインシデンス実験用真空槽は、300L/sec と 50L/sec のターボ分子ポンプをタンデム型に接続してメイン排気される。また、2つの非蒸発ゲッターポンプ (Non-evaporable getter : 略して NEG) を取り付けすることで水素などの軽い原子を排気している。ただし、アルゴンガスなどの不活性ガスやメタンなどに対しての排気作用はない。補助的に、蒸発型の Ti サプリメーションポンプ (TSP) も取り付けられている。これらのポンプによってチェンバー本体を ~ 200 前後 (ベローズやフレキシブルチューブのような熱に弱い部分は、 ~ 120 前後) のベーキングを行った後の圧力は、 1.2×10^{-8} Pa (10^{-11} Torr) 程度となる。また、真空槽に新しい部品を取り付ける際には必ず洗浄をし、真空槽内を汚染しないようにしなければならない。

3.2.6. コインシデンス分光のための光源

コインシデンス分光の光源として最も適しているのはシンクロトロン放射光である。シンクロトロン放射光の利点は、2次電子の発生量が少ないこと、波長可変であるためイオン化断面積、アナライザーの分解能、スペクトルのカウントを考慮した波長を指定できる。また、輝度が高いため多くの試料が研究対象となり、X線源で励起できないようなあ K 殻等の深い準位で起こる反応を追跡することができる。

その他の光源として電子銃や X 線源が光源として考えられる。前者は、二次電子の発生が多いためコインシデンス分光の光源としては不向きである。後者は、すでに 400W の X 線源を用いたコインシデンス装置が報告されている[3.7-8]。しかし、前述したようにフィラメントから発生する磁場に十分な注意が必要である。

3.2.7. コインシデンス計測システム

コインシデンス計測は、マルチスクリーニング方式を基に図 3.1 のような計測システムを用いて行われる。計測系は、どれだけ早くても数 nsec スケールであるため、 10^{-15} sec スケールの時間差で放出される光電子とオージェ電子はほぼ同時に放出されるとみなしてよ

い。光電子、オージェ電子は、MCP で検出された後、プリアンプ、アンプで増幅されたあと、ディスクリミネーターでノイズと検出シグナルが選別される。特に、オージェ電子 - 光電子コインシデンス測定の場合は、検出した光電子をマルチチャンネルスケーラー (MCS) のトリガーシグナルとし、それとほぼ同時に放出されたオージェ電子は、100nsec の delay ラインを通過した後トリガーの入力シグナル (MCS-in) として検出することで真のオージェ電子 - 光電子コインシデンスシグナルを得る。すると、オージェ電子 - 光電子コインシデンス Time of Flight (APECS TOF) スペクトル上の約 100 nsec 付近の時間のところにコインシデンスピークが形成される。MCS は、トリガーシグナルの検出によりある一定の時間間隔 (dwell time: t) のスケーラーを n 個 (設定値) 用意する。そして、トリガーシグナル検出後の $t \times n$ 時間後にカウントされた入力シグナル (MCS-in カウント) を $t \times n$ のスケーラーごとに記憶していく装置である。最後の $t \times n$ のスケーラーまでいってもカウントされない場合は、次に検出されたトリガーでこの計測を繰り返す仕組みになっている。

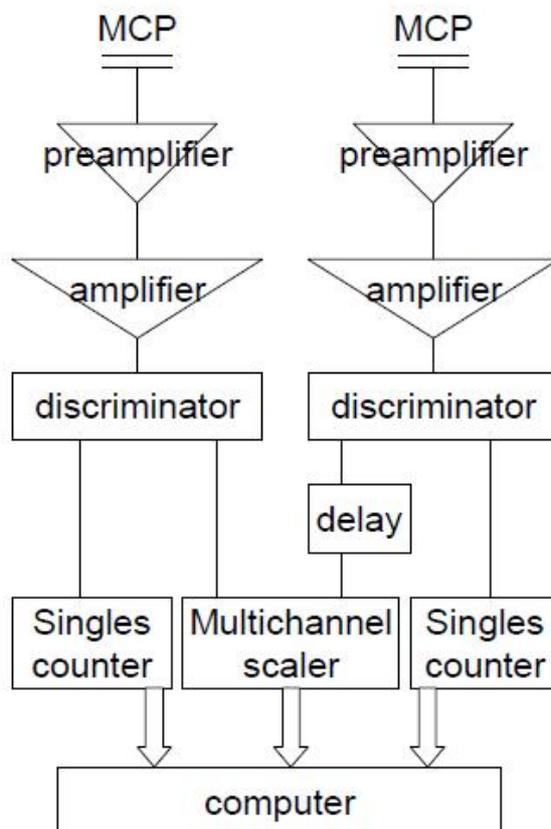


図 3 . 1 . コインシデンス測定の測定系。

3.2.8. コインシデンス実験装置の位置合わせ

コインシデンス装置の位置合わせは、2つのアナライザーが同じ面積を捉えていないといけないことから非常に繊細である。特に、本実験のアナライザーの位地合わせは、次のようにして行う。まず、コインシデンス専用真空槽のほぼ中心に配置してある試料に、軟X線放射光が表面法線方向からおおよそ 84° であるように調整する。次にアナライザーの前端板が、試料の表面から $\sim 2.5\text{mm}$ (アナライザーの設計値) の位置に来るように調整する。アナライザーの位置を前後、左右、上下に微調整して電子カウントが最も多くなる場所を探す。最後に、試料軸を回転させて微調節を加えて完了する。

以上は、あくまで理想的な手順であり、実際はうえの条件を全て考慮したうえで決定しなければならない。また、本章の内容をしっかりと把握して位置合わせを行う必要がある。

3.3. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法の歴史

3.3.1. Sawatzky グループの研究

オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光 (APECS) を用いた実験は、1987年オランダの H. W. Haak らによって開発され始めて報告された [3.6]。この報告では、試料 Cu の Cu $2p_{1/2}$ 光電子と Cu $2p_{3/2}$ 光電子をトリガーシグナルとして Cu $L_{23}M_{45}M_{45}$ オージェ電子スペクトルを APECS 測定した。その結果、Cu $L_{23}M_{45}M_{45}$ オージェ電子スペクトルの低運動エネルギー (KE) 側に現れるピークは Cu $2p_{3/2}$ 励起に由来し、高 KE 側のピークは Cu $2p_{3/2}$ 励起に由来していることが明らかであった。さらに、Cu $2p_{1/2}$ 準位に正孔が生じると、Cu $2p_{3/2}$ の電子によって正孔が緩和される Cu L_2L_3V Coster-Kroning (CK) 遷移が起こっているという情報を得ている。これにより、Cu $L_{23}M_{45}M_{45}$ オージェ電子スペクトルの低 KE 側のショルダーピークが、メインピークのエネルギー損失によるものでなく CK 遷移に由来する多正孔終状態を反映していることが分かった。さらに、1984年 H. W. Haak らは、よりデータ数を増やした Cu $L_{23}M_{45}M_{45}$ オージェ電子スペクトルを APECS 測定を行った結果を報告した [3.7]。この論文では、彼らが立ち上げた APECS 装置について報告している。光源には VG Scientific 社製の Al $K_{1,2}X$ 線源 ($h\nu = 1486\text{ eV}$) を使い、電子分析器には半球型エネルギー分析器 2 台を用いている。(一方で、光源に電子銃と大型の CMA、半球型アナライザーを組み合わせた装置も紹介している。) しかし、このコインシデンス分光装置ではコインシデンスカウントレイトが $0.03 \sim 0.1\text{ counts/sec}$ 程度と非常に小さかったため、1つのスペクトルを得るのに 1週間から 1ヶ月を要することが問題であった。

3.3.2. E. Jensen と R. A. Bartynski のグループの研究

1980年代後半、アメリカの E. Jensen と R. A. Bartynski らは、光源にシンクロトロン放射光 (National Synchrotron Light Source : NSLS) を組み合わせた APECS 装置を開発した [3.9]。彼らは、Ref. 3.9 においてシンクロトロン放射光を光源に用いた場合のコインシデンス測定の特徴を報告している。特に興味深い記述は、光源にシンクロトロン放射光を

用いているためにコインシデンススペクトルの生データに蓄積リングのバンチ構造に由来した偽のシグナルが現れることである。また、彼らの装置の特徴は、シンクロトロン放射光を表面法線方向 0° から入射し、 45° の角度でその両サイドに2つのアナライザーを設置している。2つのアナライザーには、Physical Electronics 社製のダブルパス CMA を用いている。

彼らの開発した APECS 装置を用いては、試料 Cu(100)の Cu M_{3VV} オージェ電子ピークとその前後 0.5eV の間隔の3点をトリガーシグナルとして Cu 3p 光電子スペクトル領域をコインシデンス測定した。この実験により、通常の光電子スペクトルで見られるような異なる終状態の Cu 3p 光電子ピークがコンボリューションされたスペクトルから、エネルギー保存則の範囲における終状態の異なるオージェ電子成分を分離して観測している [3.10]。その後も、金属試料を中心として APECS 実験を精力的に行うとともに密度汎関数法を基にした計算手法を用いてオージェ過程を定量的に議論するよう努めている。1900 年、Ta(100)の $4f_{7/2}$ の表面サイトとバルクサイトの光電子ピークをトリガーシグナルとして Ta N_{67VV} オージェ電子スペクトル領域の APECS 測定を行った。その結果、内殻準位が深い方向にシフトしている表面サイトの Ta $4f_{7/2}$ 準位に生じた正孔は、on-site の価電子によって緩和されるが、続いて放出される電子が隣接するバルクサイト (off-site) の内殻電子である場合があるという、原子間オージェ過程 (Inter-atomic process) のようなことが起こっていることを示唆する結果を得ている [3.11]。1992 年には TaC(111)の Ta $4f_{7/2}$ の表面サイトとバルクサイトの光電子ピークをトリガーシグナルとして Ta N_{67VV} オージェ電子スペクトル領域の APECS 測定を行った。この場合は、Ta $4f_{7/2}$ バルクサイトが深い準位に位置し、Ta $4f_{7/2}$ 表面準位が浅い準位に位置している。ここでも、Ref. 3.11 と同様にバルクサイトがイオン化され生成した正孔は、バルクサイト近傍に局在するバレンスによって埋められ、そのときに得た余剰のエネルギーが表面サイトへ移り、表面サイトの Ta $4f_{7/2}$ 内殻電子を真空準位ギリギリの所に励起するというオフサイトオージェ過程 (off-site Auger process) を報告している [3.12]。さらに、1992 年、E. Jensen らは Al 2p 光電子領域を Al L_{23VV} オージェ電子スペクトルのメインピークをトリガーシグナルとして測定し、Al L_{23VV} オージェ電子スペクトル領域を Al 2p 光電子をトリガーとして測定した [3.13]。前の測定結果では、バルクプラズモンの損失ピークが抑制されていることから通常のオージェ電子スペクトル (singles) よりも、より表面敏感なスペクトルを得ることができていた。後の測定結果では、低 KE 側に強度を持つことから Al のオージェ過程では 2 正孔よりも多い多正孔状態が終状態になる確率が高いことを考察している。2001 年には、Ag M_{45VV} オージェ電子スペクトルを Ag $3d_{3/2}$ と Ag $3d_{5/2}$ 光電子とコインシデンス測定を行った。ここでは、実験結果と Cini-Sawatzky (CS) 理論を用いた計算結果を比較した。これらは非常に一致し、CS 理論が CVV オージェ電子スペクトルを説明するのに適していることを述べている [3.14]。2002 年の Pd M_{45VV} オージェ電子と Pd $3d_{3/2}$ と Pd $3d_{5/2}$ 光電子とコインシデンス測定においても、実験結果と CS 理論による計算結果を比較することで Pd M_{4VV} 、Pd M_{5VV} オージ

エ電子スペクトルを定量的に決定し、Pd 3d_{3/2} イオン化で生成した正孔が CK 遷移によって Pd 3d_{5/2} 準位の電子に埋められる確率が 13%であることを示した [3.15]。2003 年、Pd/Ag(100)合金薄膜の表面サイト Pd とバルクサイトの Pd では、表面準位の非占有準位軌道の増大が CK 遷移を~10 倍増大させるという結果を報告している [3.16]。後に紹介する、R. Gotter と R. A. Bartynski のグループも、この APECS 装置を用いて Ru の APECS 測定を行っている[3.17-18]。

3.3.3. Thurgate グループの研究

1990 年にオーストラリアの S. Thurgate らが APECS 装置の開発に成功し、APECS の可能性を有望視している [3.8, 19]。S. Thurgate らは、H. W. Haak らのように Al K の X 線源を用いている。彼らは、時間分解能を短くするために 127° Cylindrical Deflecting Analyzer (CDA) を用いることで Haak らよりも良い時間分解能とエネルギー分解能を達成した。1つのスペクトルを得るのに要する時間は~5 日間程度であり、1週間から1ヶ月という測定時間を大きく減少させることができた。しかし、コインシデンスシグナルのカウントレイトはそれほど改善されず 0.08 count/sec 程度であった。1994 年、彼らの開発した APECS 装置を使用して GaAs の Ga L₂₃M₄₅M₄₅ オージェ電子スペクトル領域を Ga 2p_{3/2} と Ga 2p_{5/2} をトリガーシグナルとして測定を行っている。これより、Ga 2p_{1/2} 励起に由来した多正孔終状態や CK 遷移の効果は観測されなかった。同時に、Ga L₂₃M₄₅M₄₅ オージェ電子ピークのサテライトピークをトリガーシグナルとしてと Ga 2p_{3/2} 光電子スペクトル領域を、APECS 測定を行うことでオージェ電子スペクトルと光電子スペクトルに見られるエネルギー損失ピークが表面由来のプラズモンかバルク由来のプラズモンかを識別している。これは、APECS の観測する電子の非弾性平均自由行程が短いため、singles よりもより表面敏感なスペクトルを測定しているということを利用して[3.20]。同様に、APECS 測定によって 3d-遷移金属 (Ni、Co、Cu) のオージェ電子スペクトルのメインピークの低 KE 側に現れるピークが shake 過程による 3、4 正孔の多正孔状態に由来した本質的なサテライトであることを定量的に報告した[3.21-24]。1998 年には、S. Thurgate は装置の改良を加え、Cu の L₂₃VV オージェ電子スペクトルをさらに詳しく議論できるようにした [3.25-27]。2003 年には、APECS 測定によって、Ag_{0.5}Pd_{0.5} 合金の Ag3d_{5/2} 光電子ピークの半値幅が、Ag 単金属状態のときの Ag3d_{5/2} 光電子ピークの半値幅よりも広がる理由は、合金になったゆえの局所化電子構造の変化のためであると報告した [3.28]。そして、2007 年には金属元素だけでなく SiO₂ のような半導体の酸化膜の O KLL オージェ電子スペクトルと O1s 光電子のコインシデンス測定も行っている[3.29]。

3.3.4. R. Gotter と G. Stefani のグループの研究

2001 年イタリアの R. Gotter と G. Stefani は、角度分解が可能な APECS (AR-APECS) 装置をイタリアのシンクロトロン放射光施設の表面分析専用ビームライン ALOISA

(Advanced Line for Overlayer Interface and Surface Analysis) で開発した [3.30-31]。この装置の特徴は、なるべく一度に多くの角度のコインシデンス測定を実行するために7つの半円型アナライザー (HDA) を配列させ、試料とチェンバーを回転できるようにしたことである。HDA のエネルギー分解能は、運動エネルギー領域 5eV ~ 150eV の間において 1.8% から 3.6% である。コインシデンスシグナルとバックグラウンドシグナルとの比は、約 2 : 1 であった。2004 年 A. Liscio は、Cu(111)面の AR-APECS と Van Hove によって開発された計算方法の結果の比較より、彼らの実験の範囲内で APECS が観測している原子層は約 2 層程度であると報告した[3.32]。そして、Stefani は、10 の Si(100)上に作製された SiO₂ 超薄膜の表面 Si⁴⁺サイトから放出された Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルも始めて観測した[3.33]。R. Gotter は、Sn/Ge(111)が p 偏光によって励起されて放出した光電子とオージェ電子を角度分解 APECS 測定をすることで、Sn M₅N₄₅N₄₅ オージェ電子スペクトルに現れる円二色効果を始めて観測し、オージェ遷移過程の選択性を報告している[3.34]。Werner らは、アモルファス Si(100)面の電子スペクトルに現れる、バルクプラズモンや表面ピークをトリガーシグナルに選別して APECS 測定してやれば、検出深さの違う光電子スペクトルが得られることを報告した[3.35-36]。また、J. Danger らによって TiO₂ における原子間オージェの検証が行われたり[3.37]、TiO₂ 欠陥表面構造に由来したオージェ過程の研究が報告されている[3.38]。

このよう、固体表面をターゲットとした APECS 研究は 1970 年代後半より地道に増えている。そして、これまでにない有益な情報を次々と報告している。

<参考文献>

- [3.1] S. Hüfner, “Photoelectron spectroscopy 3rd edition”, Springer Verlag Berlin, 2003.
- [3.2] G. A. Sawatzky, in *Auger Electron Spectroscopy*, edited by C. L. Briant and R. P. Messmer (Academic, 1988) chapter 5.
- [3.3] M. Volkel and W. Sandner, *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **16**, 456 (1983).
- [3.4] W. Hink, K. Brunner, and A. Wolf, *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **9**, 882 (1980).
- [3.5] http://jp.hamamatsu.com/products/sensor-etc/pd007/F4655-10/index_ja.html.
- [3.6] H. W. Haak, G. A. Sawatzky, and T. D. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1825 (1978) .
- [3.7] H. W. Haak, G. A. Sawatzky, L. Ungier, K. Gimzewski, and T. D. Thomas, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 696 (1984).
- [3.8] S. Thurgate, B. Todd, B. Lohmann, and A. Stelbovics, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3733 (1990) .
- [3.9] E. Jensen, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert, and E. D. Johnson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3013 (1992).
- [3.10] E. Jensen, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert, E. D. Johnson, and R. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 71 (1989).
- [3.11] E. Jensen, R. A. Bartynski, M. Weinert, S. L. Hulbert, E. D. Johnson, and R. F. Garrett, *Phys. Rev. B* **41**, 12468 (1990).
- [3.12] R. A. Bartynski, S. Yang, S. L. Hulbert, C.-C. Kao, M. Weinert and D. M. Zehner, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2247 (1992).
- [3.13] E. Jensen, R. A. Bartynski, R. F. Garrett, S. L. Hulbert, E. D. Johnson, and C-C. Kao, *Phys. Rev. B* **45**, 13636 (1992).
- [3.14] D. A. Arena, R. A. Bartynski, R. A. Nayak, A. H. Weiss, and S. L. Hulbert, *Phys. Rev. B* **63**, 155102 (2001).
- [3.15] M. T. Butterfield, R. A. Bartynski, and S. L. Hulbert, *Phys. Rev. B.* **66**, 115115 (2002).
- [3.16] D. A. Arena, R. A. Bartynski, R. A. Nayak, A. H. Weiss, S. L. Hulbert, and M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 176403 (2003).
- [3.17] R. Gotter, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert, Xilin Wu, H. Nozoye, and M. Zitnik, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **93**, 201 (1998).
- [3.18] R. Gotter, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert, Xilin Wu, M. Zitnik, and, H. Nozoye, *Phys. Rev. B* **61**, 4373 (2000).
- [3.19] S. M. Thurgate, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 161 (1999).
- [3.20] C. P. Loud and S. M. Thurgate, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 17166 (1994).
- [3.21] S. Thurgate *Surf. Interface. Anal.*, **20** (1993) 627.
- [3.22] C. P. Loud, S. M. Thurgate, and A. B. Wedding, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11352.

- [3.23] C. P. Loud, S. M. Thurgate, and A. B. Wedding, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5455.
- [3.24] C. A. Creagh, S. M. Thurgate, and Z-T. Jiang, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **122** (2002) 147.
- [3.25] S. M. Thurgate, C. P. Loud, C. Creagh, and R. Craig, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **93** (1998) 209.
- [3.26] Stephen M. Thurgate, and Zhong-Tao Jiang, *Surf. Sci.* **466** (2000) 807.
- [3.27] C. A. Creagh, S. M. Thurgate, R. P. Craig, and C. P. Loud, *Surf. Sci.* **432** (1999) 297.
- [3.28] Zhong-Tao Jiang, Stephen M. Thurgate, Grant Van Riessen, Peter Wilkie, and Chris Creagh, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **130** (2003) 33.
- [3.29] G. A. van Riessen, S. M. Thurgate, and D. E. Ramaker, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* in press.
- [3.30] R. Gotter, A. Ruocco, A. Morgante, D. Cvetko, L. Floreano, F. Tommasini, and G. Stefani, *Nucl. Instr. Meth. A* **467-468**, 1468 (2001).
- [3.31] G. Stefani, S. Iacobucci, A. Ruocco, and R. Gotter, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **127**, 1 (2002).
- [3.32] A. Lisco, R. Gotter, A. Ruocco, S. Iacobucci, A. G. Danese, R. A. Bartynski, and G. Stefani, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **137**, 505 (2004).
- [3.33] G. Stefani, R. Gotter, A. Ruocco, F. Offi, F. Da Pieve, S. Iacobucci, A. Morgante, A. Verdini, A. Liscio, H. Yao, and R. A. Bartynski, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 149 (2004).
- [3.34] R. Gotter, F. Da Pieve, A. Ruocco, F. Offi, G. Stefani, and R. A. Bartynski, *Phys. Rev. B* **72**, 235409 (2005).
- [3.35] W. S. M. Werner, W. Smekal, H. Störi, H. Winter, G. Stefani, A. Ruocco, F. Offi, R. Gottre, A. Morgante, and F. Tommasini, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 38302 (2005).
- [3.36] W. S. M. Werner, H. Störi, and H. Winter, *Surf. Sci. Lett.* **518**, 569 (2002).
- [3.37] J. Danger, H. Magnan, D. Chadesris, P. Le Fève, S. Bourgeois, J. Jupille, A. Verdini, R. Gotter, and A. Morgante, *Phys. Rev. B* **64**, 45110 (2001).
- [3.38] P. Le Fève, J. Danger, H. Magnan, D. Chadesris, J. Jupille, S. Bourgeois, M.-A. Arrio, R. Gotter, A. Verdini, and A. Morgante, *Phys. Rev. B* **69**, 155421 (2004).

第4章

オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光および 電子 - イオンコインシデンス分光が可能な 電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発

この章では、世界的に前例のない、より高感度で高分解能のオージェ電子 - 光電子コインシデンス分光 (APECS) および、電子遷移誘起脱離 (Desorption induced electron transitions : DIET) 研究に最も適した分光法といえる電子 - イオンコインシデンス分光 (Electron - Ion coincidence : EICO spectroscopy) も可能な複合型電子 - 電子 - イオンコインシデンス (EEICO) 装置を開発し、その性能評価を行ったので報告する。

以下より、これまでの章で説明していなかった EICO 装置の開発の経緯と研究業績について説明した後、EEICO 装置の開発とその性能評価についてまとめる。

4.1. コインシデンス分光装置開発の歴史と成果

4.1.1. 電子 - イオンコインシデンス分光装置開発の歴史と成果

表面分析用 EICO 装置の開発は、1985 年 M. L. Knotek と J. W. Rabalais によって初めて報告された [4.1]。彼らは励起源に電子銃を使用し、円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA) と飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) を同軸・同焦点で設計した (図 4.1)。しかし、イオン脱離機構を議論できるようなコインシデンススペクトルを得ることはできなかった。これは、励起源が電子銃であったため、2次電子の量が非常に多かったことが原因と考えられる。それから、10 年前後、表面分析用 EICO 分光装置の開発に関する報告は発表されていない。

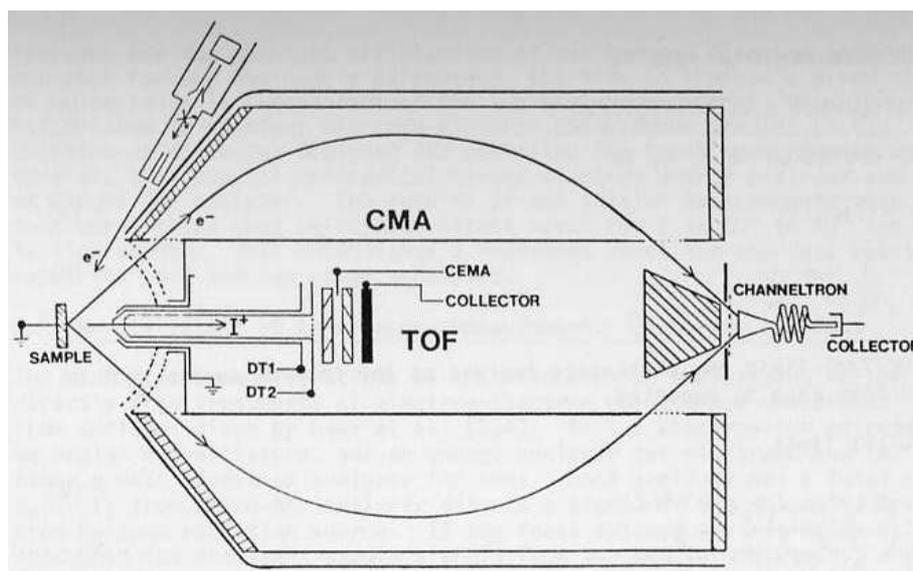


図 4.1. Knotek と Rabalais によって報告された EICO 分光装置の断面図。(文献[4.1]より抜粋。)

そこで、1996年、Maseは、電子-イオンコインシデンス実験を行なうために電子銃、CMA、TOF-MSを組み合わせたEICO装置の開発へ着手した。その後、1997年に、光源に放射光を用いてEICO装置(第1号機、図4.2)実験を行った[4.3]。そして、表面凝縮および吸着 H_2O [4.4-6]、 $\text{NH}(\text{D})_3$ [4.7-8]のO 1s及びN 1s内殻イオン化および共鳴励起に由来した H^+ 脱離研究に適応した。そして、凝縮 H_2O 分子のイオン脱離がオージェ刺激イオン脱離(Auger stimulated ion desorption: ASID)機構を経て起こっていることを明らかにし、特にO 1sから反結合性軌道 $4a_1$ への共鳴励起に由来した時のイオン脱離の増大が見られることを説明した。ここで、光源にシンクロトン放射光を用いることによって、2次電子の発生を大幅に減らすことができたことは、コインシデンス分光にとっては非常に有利であったと考えられる。

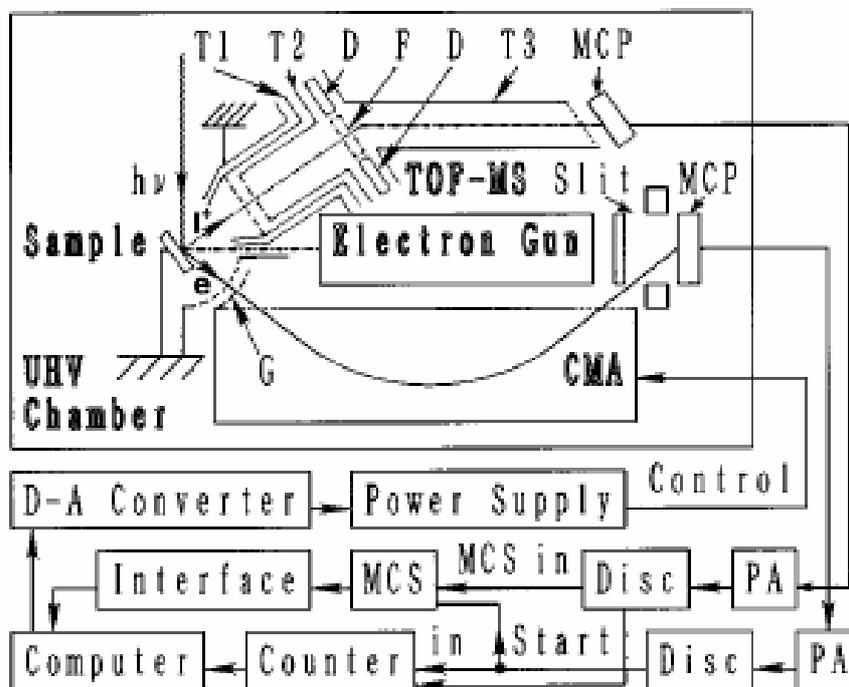


図4.2. 1997年、間瀬らによって開発された電子-イオンコインシデンス(EICO)分光装置の図。EICOアナライザーは、CMAとTOF-MSによって構成されている。(文献[4.3]より抜粋。)

EICO装置を用いた研究は、凝縮有機分子に対しても研究された。Nagaokaは、1つの分子に2つの異なるSiサイトを持つユニークな分子($\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ など)を用いて、Si 2p内殻イオン化に由来するサイト選択的イオン脱離の研究を行なった。また、2つのSiサイト間を異なる数の炭素鎖で架橋し、イオン脱離のサイト間距離依存性を議論している[4.9-12]。関谷らは CH_3CN [4.13-14]へ、Shimoyamaは C_6H_6 [4.15]にEICO分光を適用し、有機試料の内殻電子励起に由来したイオン脱離実験を行なった。

さらに、1999、2000年には、より高分解能のEICO分光装置（第3号機、図4.3）を開発した。放射光は表面法線方向 45° より入射し、CMAの電子エネルギー分解（ E'/E ）は100、電子の取り込み角は、 1.2sr であった。さらに、コインシデンスシグナルとバックグラウンドの比は大きく改善されている[4.16-17]。より高分解能化したEICO装置を用いた研究は、凝縮 H_2O の $4a_1$ O 1s 共鳴励起のイオン脱離機構を、1) $4a_1$ O 1s 共鳴励起、2) O-H ボンドの伸張、3) スペクテーターオージェ過程による反結合性軌道上での2正孔の生成、4) H^+ 脱離、の4段階の過程を経て起こるということを明らかにさせた[4.17-18]。Tanakaは、 $\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面のO 1s、Ti 2s、Ti 2p、Ti 3s、Ti 3p 内殻イオン化に由来した O^+ 脱離を観測した。その結果、1978年にKotekとFeibelmanが提唱した[4.19]、 TiO_2 のTi 3p 内殻イオン化に由来するイオン脱離が原子間オージェ過程を経て起こるよりも、1974年に小谷と豊沢によって提唱された金属配子からの電荷移動モデル[4.20]を用いたほうがより適していると報告した[4.21-22]。他にも、有機薄膜[4.23]や凝縮 N_2O [4.24]を試料とした研究も行なわれている。

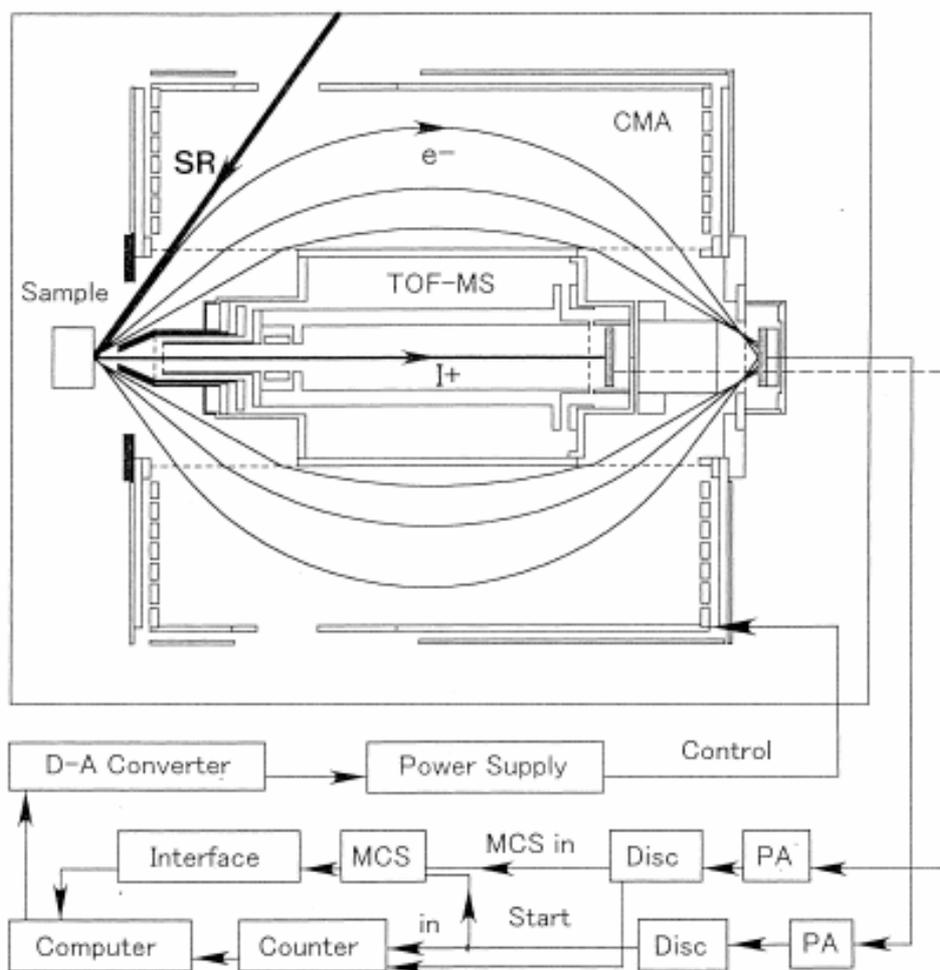


図4.3. EICO分光装置第3号機の断面図。CMAの中にTOF-MSが組み込まれ、それが同軸・同焦点で組み上げられている。([4.17]のFig.1より引用。)

2003年、Isariらによって、従来使用していたCMAを同軸対象鏡型電子エネルギー分析器（coaxially symmetric mirror electron energy analyzer：ASMA）にすることによってさらに高分解能・高感度のEICO装置（第4号機）が開発された（図4.4）[4.25-26]。ASMAは、1997年にK. Siegbahnらによって開発されたCMA型の電子エネルギー分析器である。Siegbahnらは、同軸対象鏡型電子エネルギー分析器の形状を決めるにあたり等電位面を与えるプラス方程式を検討し、

$$\varphi = a \ln r - a \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) + d$$

の形で与えられる等電位面でアナライザーの電極を設計したほうが、エネルギー選別された電子の収束性が高くなることを見出した[4.27]。Isariは、より良い分解能を達成するため、ASMAに補正電極を加える工夫を行っている。ここで、得られたエネルギー分解能は、 $E/\Delta E \sim 120$ 程度（MCP前のピンホールが0.8mmの場合）で、コインシデンスカウントレイトは 0.772 ± 0.035 cps程度、シグナルとグラウンドの比は50:1程度である。

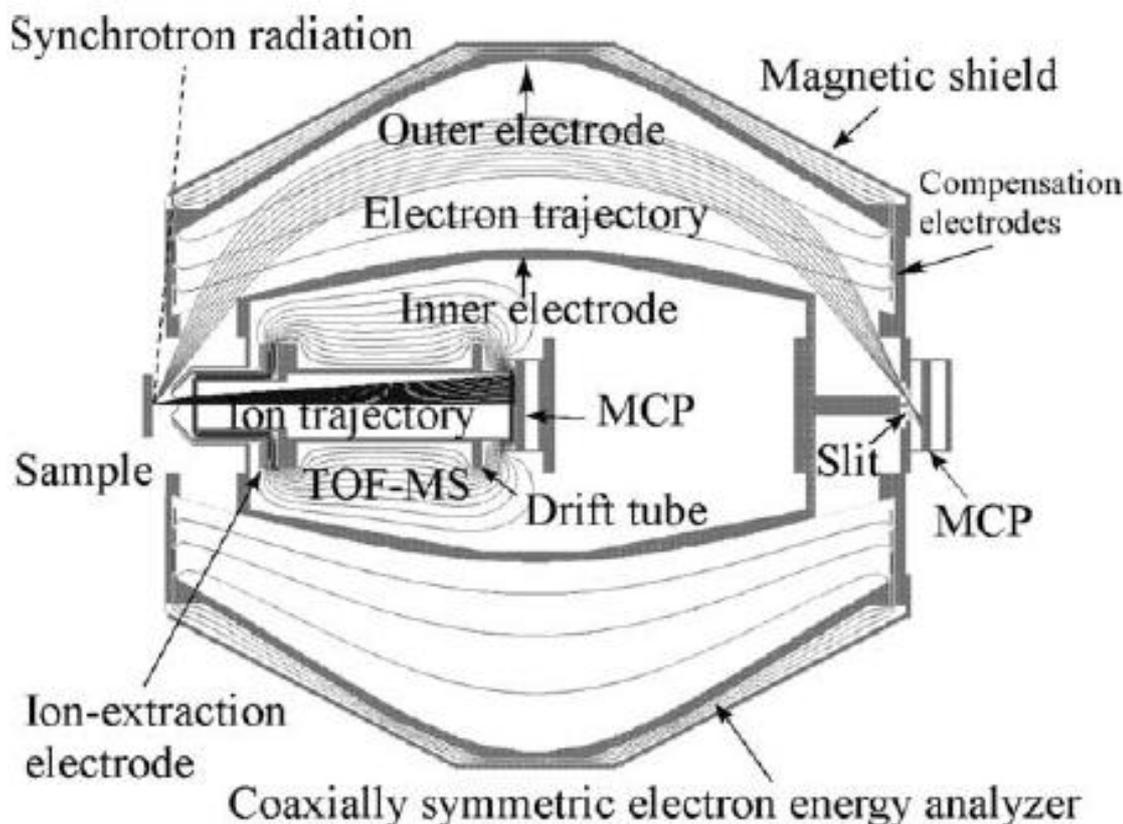


図4.4. 漁によって開発されたEICOアナライザーの断面図。電子分析器にSiegbahnによって開発された同軸対称鏡型電子エネルギー分析器（ASMA）を採用している。（文献[4.26]より抜粋。）

高分解能 EICO の登場により、Okudaira は、有機薄膜からの内殻電子励起に由来した比較的重いイオンの脱離機構を研究した[4.28-29]。Nambu は、凝縮水のイオン脱離機構の同位体効果について検討した[4.30]。特に、最近の高分解能 EICO 分光装置の実験結果のレビューが、Kobayashi によってまとめられた[4.31]。

Kobayashi は、2004 年、極角分解 EICO アナライザーの開発に成功し[4.32-33]、2005 年にはコンフラットフランジ 70 に取り付け可能で脱離イオンの運動エネルギー分布も測定可能なミニチュア CMA[4.34]の開発に成功した。

以上の EICO アナライザーは、いずれもコンフラットフランジ (CF) 203 マウント型のアナライザーであったが、2007 年、Kakiuchi は CF114 マウント型の EICO アナライザーの開発に成功している[4.35]。(詳細は第 7 章を参照。)

このように、わずか十数年という短い期間で電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発とその応用研究の進展を遂げている。

4 . 1 . 2 . 電子 - 電子コインシデンス分光装置開発の歴史と成果

Mase は、2004 年に EICO 分光装置開発でえた技術を生かし、新たに電子 - 電子コインシデンス (Electron-Electron coincidence : EECO) 分光装置の開発を行った。

EECO 分光装置の開発にあたり、ミニチュア CMA の開発に成功している。これは、外形 ϕ が 26.0 mm、長さが 29.5 mm、取り込み角 0.72 sr、エネルギー分解能 ($E/\Delta E$) = 6 (ピンホールの内径 = 2 mm) と非常にコンパクトなものであった [4.36]。そして、従来の EICO 分光装置に内蔵されていた TOF-MS をミニチュア CMA に置き換えることによって EECO 分光装置の開発に成功した[4.37]。しかし、第 1 号機の EECO 分光装置は、コインシデンスシグナルが 0.86cps 程度と世界の電子 - 電子コインシデンス研究グループが開発した装置よりもはるかに高感度であったが、CMA のエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) が 12 程度で十分なものではなかった[4.33]。そこで、2007 年、Kobayashi は、図 4 . 5 に示すミニチュア CMA をダブルパス化した EECO 分光装置を開発した。これによると、ミニチュア CMA のエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) を 12 から 20 まで向上させることができた[4.38]。

高分解能 EICO、EECO 分光装置の開発により、Mase は、凝縮 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ のイオン脱離機構を観測するため光電子 - 光イオンコインシデンス分光法 (Photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectroscopy) オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法 (Auger - photoelectron coincidence spectroscopy (APECS)) オージェ電子 - 光イオンコインシデンス分光法 (Auger-electron photoion coincidence (AEPICO) spectroscopy) を適用した。その結果、Si 2p 内殻イオン化に由来したサイト選択的なイオン脱離機構を観測した[4.39]。凝縮 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ のフッ素が結合した Si サイト (Si[F]) の Si[F] 2p をイオン化すると、Si[F] サイト近傍に局在した価電子によってオージェ過程が起こり、特に、Si-F 結合性軌道の電子がオージェ過程に参加すると F^+ 脱離確率が高くなる。一方、凝縮 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ のメチル基が結合した Si サイト (Si[Me]) の

Si[Me] 2p をイオン化すると、Si[Me]サイト近傍に局在した価電子によってオージェ過程が起こり、2 正孔集状態を形成する。このとき生じた 2 正孔は、何らかの緩和を受けて C - H の結合性軌道に局在化することで H⁺ が脱離する、というものである。

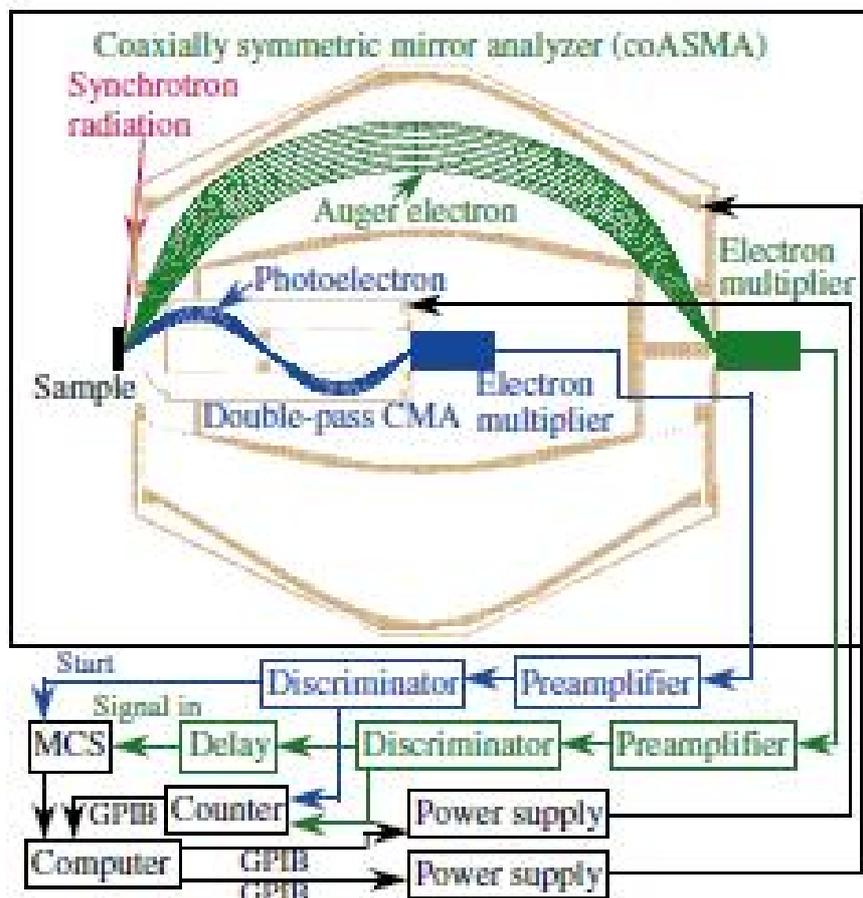


図 4 . 5 . 小林によって開発された EECO 装置の断面図。2 つの電子エネルギー分析器として ASMA とダブルパス CMA が同軸・同焦点で組み立てられている。ダブルパス CMA の取り込み角は、0.63sr (表面法線方向より 31°~42.5°) である。(文献[4.38]より抜粋。)

このように、EICO 分光装置および EECO 分光装置の開発により、イオン脱離機構における光電子放出、オージェ電子放出、イオン脱離の関係を直接観測できるようになった。

4 . 2 . 電子 - 電子 - イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置の開発 [4.40]

4 . 2 . 1 . EEICO 装置開発に向けて

EICO 分光装置、EECO 分光装置の開発に成功し多くの研究成果を得られるようになったが、まだまだ解決しなければならない問題はある。1 つ目は、コインシデンスシグナルのカウントレイトが低いために、測定に長時間を要してしまうということ、2 つ目は、コインシデンス装置の位置合わせは比較的経験を積んだものでないと決定的な位置合わせが

できない、3つ目は、ビームタイム毎に実験グループが入れ替わるため、各グループの実験目的に応じて EICO 分光装置もしくは EECO 分光装置を交換しなければならない、ということである。そこで、我々は、これまでの技術を十分に活用して、EICO 分光と EECO 分光が可能で、かつどちらの分光法でも十分に有意義な結果が得られる分解能を持った電子 - 電子 - イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置の開発を行なった。EEICO 分光装置は、図 4 . 6 に示すように従来の ASMA にミニチュア CMA を内蔵し、さらにミニチュア CMA の中にミニチュア TOF-MS を内蔵している。これら 3つの分析器は同軸・同焦点で組み立てられる。アナライザーの材質は、主に SS310s、inconel600 を使用し、絶縁部にはアルミナ (Al_2O_3)、ポリイミドを使用している。また、アナライザー全体は、磁気シールドで覆われている。磁気シールドの材質は厚さ 0.5 mm の permalloy-78 であり、外径は 140 mm、長さは 150 mm である。そして、EEICO アナライザーは CF203 の傾き調節機構付き XYZ ステージ (MDC、PSM-1502) に取り付けられている。Simion の設計によるアナライザー前端板と試料面間の距離の設計値は、2.5 mm である。

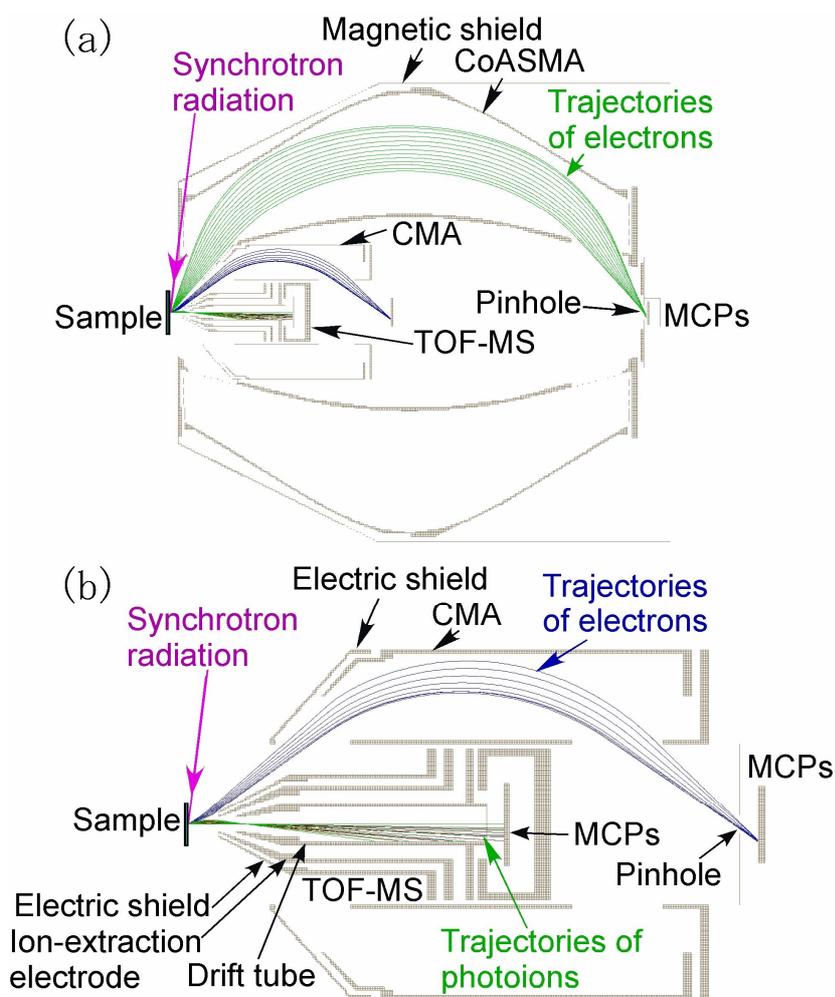


図 4 . 6 .(a)電子 - 電子 - イオンコインシデンス装置全体の断面図。ASMA、CMA、TOF-MS が同軸・同焦点で組み上げられている。(b)ASMA に内蔵された CMA と TOF-MS の拡大図。

4.2.2. 同軸対称鏡型電子エネルギー分析器

: Coaxially symmetric mirror electron energy analyzer (ASMA)

コインシデンス実験では、コインシデンスシグナルのカウントレイトを高くするために大きい立体角の電子エネルギー分析器が有利である。そのため、Siegban らの報告した ASMA は、コインシデンス分光装置に適している。

EEICO 分光器に使用した ASMA は、内電極、外電極、前端板、後端板、補正電極、ピンホールスリット、Hamamatsu Photonics 製 F4655 型マイクロチャンネルプレート (MCP) から構成される。ASMA の外径は 137.5 mm、試料表面からピンホールまでの設計距離は 143.5 mm、内電極のアパーチャーに張ったメッシュの透過率は 88%、ピンホールの大きさは、性能評価の段階で 2 mm であった。(その後の改良で 1 mm に変更。) 電子の取り込み角は表面法線方向より $48^\circ - 71^\circ$ 、立体角は 1.6 sr である。ASMA の中を通過する電子の運動エネルギー E_{ASMA} は、 $E_{ASMA} = 1.83 \times eV_{ASMA}$ で与えられる。ここで、 V_{ASMA} は、外電極にかかる電圧である。電源には、松定電源 型番 HSX-3R5 を使用した。電源の分解能は、0.1 V である。

また、性能評価を行った後の EEICO 分光装置の改良により ASMA ピンホールの後ろにメッシュを張った。メッシュと MCP の間の距離は、1 kV の印加電圧に対して 1 mm だけとるようにしなければならない。EEICO 分光装置に使用した MCP の印加電圧の上限は、2.4 kV であるため 2.4 mm 程度距離をとる必要がある。実際は、その半分の 1.2 mm の距離しかとっていない。この改良により MCP の前側に負の電圧を印加することが可能となったため、電子の運動エネルギーだけでなく脱離イオンの運動エネルギー分布も測定可能となった。

4.2.3. ミニチュア円筒鏡型電子エネルギー分析器

: Miniature cylindrical mirror electron energy analyzer (CMA)

CMA もまた電子の取り込み角を大きくできるためコインシデンス分光に適した電子エネルギー分析器である。EEICO 分光器に使用した CMA は、電場シールド、内電極、外電極、ピンホールスリット、Hamamatsu Photonics 製 F4655 型 MCP から構成される。外電極の内径は 40 mm、内電極の外径は 20 mm である。内電極のアパーチャーに張られたメッシュの透過率は 84%、ピンホールの大きさは性能評価の段階で 2 mm であった。(性能評価終了後、ピンホールは 1 mm に張り替えた。) 試料面からピンホールまでの距離は、64 mm である。電子の取り込み角は表面法線方向より $28^\circ - 42^\circ$ 、立体角は 0.69sr である。CMA の中を通過する電子の運動エネルギー E_{CMA} は、 $E_{CMA} = 2.011 \times eV_{CMA}$ で与えられる。ここで、 V_{CMA} は、外電極にかかる電圧である。電源は、松定電源 型番 HSX-3R5 である。電源の分解能は、0.1 V である。

ASMA 同様、性能評価を行った後、CMA ピンホールの後ろにメッシュを張った。これにより MCP の前側に負の電圧を印加することで脱離イオンの運動エネルギーも測定可能で

ある。

4.2.4. ミニチュア飛行時間型質量分析器

: Miniature time-of-flight mass spectroscopy (TOF-MS)

ミニチュア TOF-MS は、電場シールド、イオン引き込み電極、ドリフトチューブ、Hamamatsu Photonics 製 F4655X-D10 型 MCP から構成される。イオン引き込み電極の先端と、ドリフトチューブの前後には透過率 77% のメッシュをスポット溶接した。試料面からイオン引き込み電極までの距離は 3.5 mm、イオン引き込み電極とドリフトチューブの間の距離は 2 mm、ドリフトチューブの長さは 29.5 mm、ドリフトチューブと MCP の間の距離は 2.5 mm、イオン引き込み電極とドリフトチューブの内径は 1.5 mm である。

4.2.5. 計測システム

図 4.7 に (a) オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光 (APECS)、(b) 電子 - 光イオンコインシデンス分光 (EICO) システムの概念図を示した。

(a) APECS の場合、測定に使用するプログラムは“PF8AEECO.BAS”であった。EICO 分光装置の ASMA と CMA を使用し、これらへの電圧の印加は GPIB を介して松定電源 (型番: HSX-3R5) に命令し、MHV の同軸ケーブルによって結線する。ASMA のほうが CMA よりもエネルギー分解能がよいために、通常、オージェ電子を分光するために ASMA を、光電子を分光するために CMA を使用する。ASMA および CMA で観測した電子シグナルは、プリアンプ (シリアル番号: #13792 @ Phillips scientific) で増幅され、ディスクリミネーター (型番: 730 @ Phillips scientific) でさらに増幅し、パルスハイトを選別してカウントされる。また、CMA によって観測されたシグナルは、マルチチャンネルスケーラー (MCS、Laboratory equipment corporation 社製) のトリガーシグナル (MCS-start) として研修され、ASMA によって観測されたシグナルは、~200 nsec の delay ケーブルを通過した後トリガーシグナルの入力シグナル (MCS-in) として検出される。APECS シグナルは APECS TOF スペクトルの ~200 nsec 付近にピークとして現れる。

(b) EICO の場合、測定に使用するプログラムは“PF8AEICO.BAS”であり、このプログラムを使用することによって PEPICO、AEPICO 分光が可能である。EICO 分光では、電子エネルギー分析器として ASMA を、イオンの質量分析器として TOF-MS を使用する。電子のエネルギー分析に CMA を使用した場合、TOF-MS のイオン引き込み電極 (TOF-in) に印加した電圧によって電子の軌道が曲げられてしまうので、TOF-in の電圧には注意を要する。ASMA 及び TOF-MS で検出された電子シグナルは、プリアンプ (シリアル番号: #13792 @ Phillips scientific) によって増幅され、ディスクリミネーター (型番: 730 @ Phillips scientific) でさらに増幅し、パルスハイトを選別した後、シグナルとしてカウントされる。また、ASMA によって検出されたシグナルは、MCS のトリガーシグナル (MCS-start) として使用され、TOF-MS によって観測されたシグナルは、トリガーシグ

4.3. 電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光 (EEICO) 装置の性能評価

4.3.1. 実験条件

EEICO 装置の性能評価は、高エネルギー加速器研究機構内にある放射光施設 Photon Factory の BL-8A にて行った。BL-8A の利用可能なエネルギー領域が 38 ~ 2300eV、フォトンフラックスが $< 10^{10}$ photons/sec の軟 X 線ビームラインである。光源は、偏光電磁石(ペンディングマグネット)であり、光学系は上流から平面鏡 平面回折格子(分光:単色化) 楕円鏡(集光) HIGHER HARMONICS SUPPRESSOR(高次光除去装置) 試料というふうになる。分光器は日立製パソコンを利用したシステムで制御されている。光軸の高さは床から 1330mm である[4.41]。

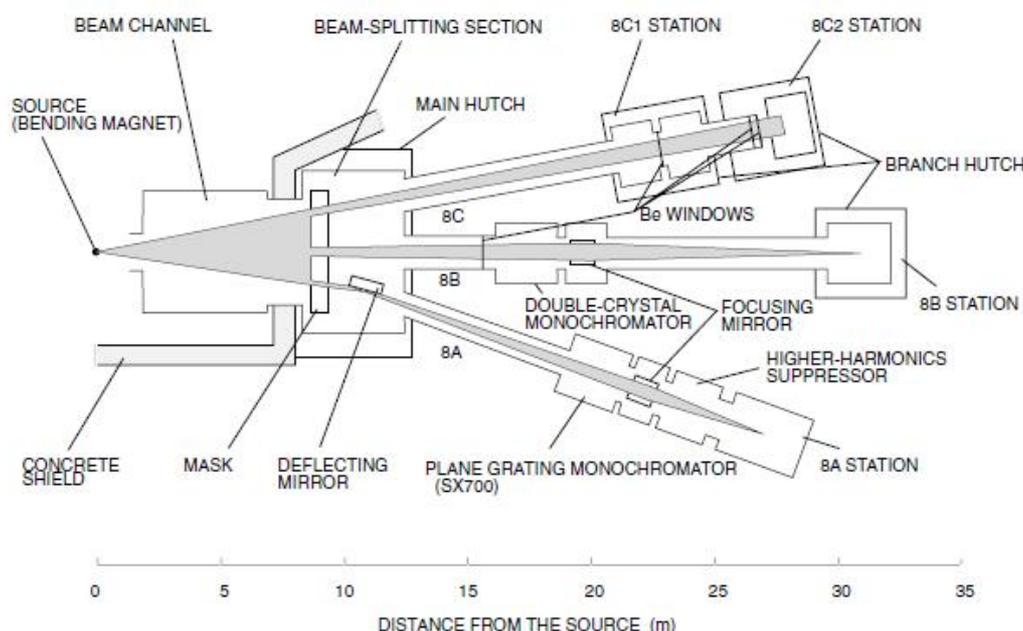


図 4.8. Photon Factory BL-8 の概念図 (文献[4.41]より抜粋)。

EEICO 分光装置の性能は、Si(111)7×7 清浄表面の光電子スペクトル測定、Si-LVV-Si-2p オージェ電子 - 光電子コインシデンススペクトル (Auger-photoelectron coincidence spectrum : APECS) 測定、Si(111)7×7 清浄表面上に凝縮させた H₂O (H₂O/Si(111)) の X 線吸収スペクトル、O KVV オージェ電子 - 光イオンコインシデンススペクトル測定、およびサイト選択的 APECS を観測する Si 表面吸着水 (H₂O/Si(111)7×7) の Si-LVV-Si¹⁺-2p APECS、および Si-LVV-Si⁰-2p APECS 測定で評価した。

Si(111)7×7 清浄表面は次の手順で作成した。1) 試料マニピュレーター[4.42] に n-type で 0.02 Ω-cm の Si(111) (株式会社 NILACO 製) を取り付け、装置のベーク中に一晩 1 A で通電過熱し、ベークオフの数時間前に 1.5 A まで上昇させ、ベーク終了と同時に通電過熱を終了させる。2) ズーム電源 (松定: 型番 EX-375L2、0-60 V、0-25 A) を用いて、Si(111) のデガス、酸化膜や表面汚染物の除去を行う。まずは、ゆっくりと電流を上げて行き、1.5 A

まであげたら 5~10 秒間その状態をキープする。(注意: チェンバー内の圧力が、 10^{-6} Pa 程度まで著しく悪化するようであれば、すぐに電流値を小さくする。) 常にチェンバーの圧力が 1.3×10^{-7} Pa より高真空であるように注意した。これ一つの電流値でを 3~5 回繰り返す。そして、チェンバー内の圧力が元の圧力に戻るのを待つ。次に 1.5 A まで上昇させていたのを 2.0 A 通電することでおこなう。手順は同じで、1.5 A だったのを 2 A に変えて行うだけである。さらに、2.5 A、3.0 A、...、8.0 A と 0.5 A ごとに行う。8.0 A の最後の通電加熱は 7×7 の清浄表面圧力を作製するために、電流値を 8.0 A まで上げたら圧力が 10^{-7} Pa 台を保つようにゆっくり温度を下げる。このようにして作製した Si(111) 7×7 清浄表面の LEED パターンは、図 4 . 9 に示す。また、図 4 . 1 0 に、通電加熱した電流値と放射温度計 (KONICA MINOLTA 製) で計測した温度の関係を示す。

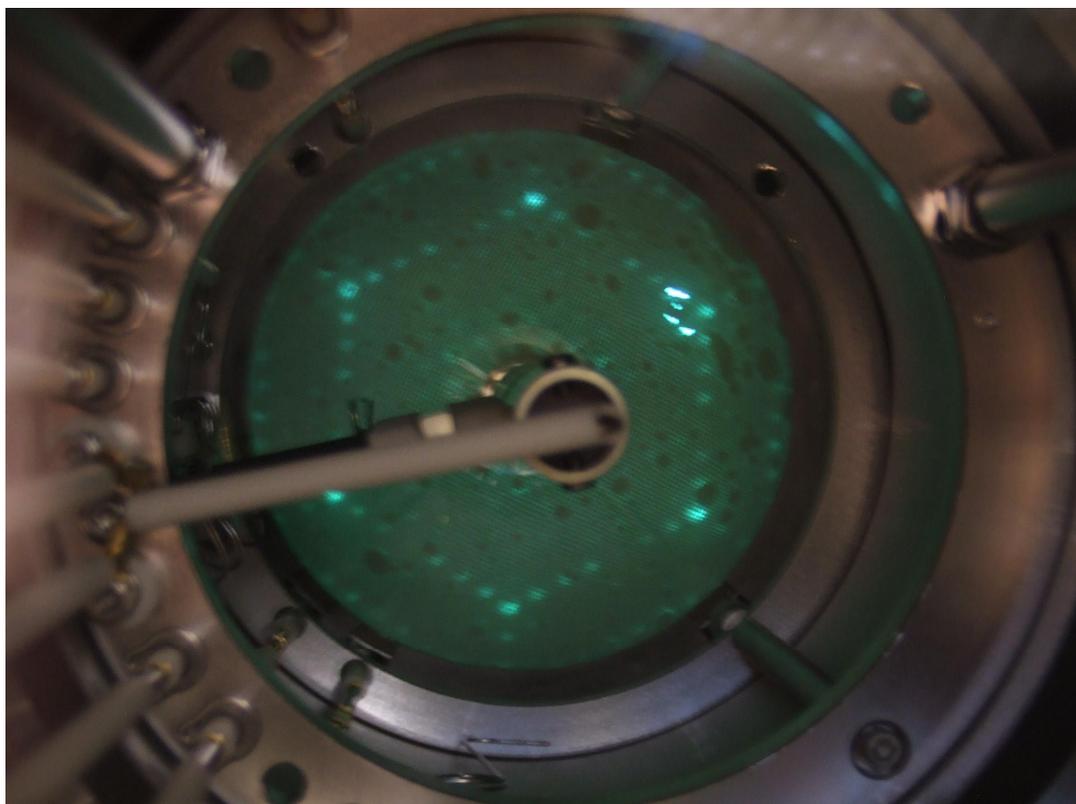


図 4 . 9 . Si(111) 7×7 清浄表面の LEED パターン。

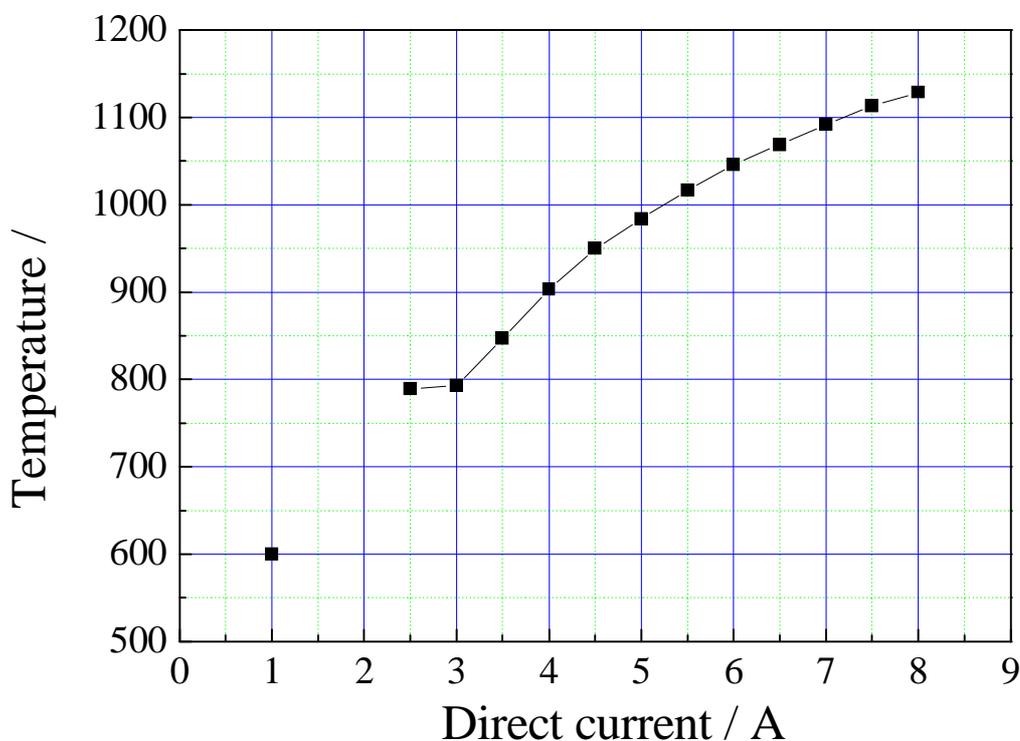


図4.10. Siに流す直流電流とSiの温度上昇の関係。

表面凝縮 H₂O/Si(111)は、次のような手順で作製する。1) ベーク前に H₂O を freeze-pump-thaw をすることによって脱ガスしておく。(もしくは、脱ガスされた H₂O を用意する。) 2) 試料マニピュレーターの液体窒素溜に液体窒素をなみなみに注ぎ、温度が ~90K 程度まで下がるまで約 15 分程度待機する[4.42]。3) その間に H₂O 専用ガスラインをシースヒーターで 5 分程度加熱し、H₂O を暴露しやすい状態を作る。4) チェンバー内の圧力が悪化しないようにメインチェンバー後ろのバルブを閉めて、H₂O ガスラインを H₂O で共洗いする(小ターボで排気)。5) 再度、ガスラインに H₂O を満たし、バリアブルリークバルブ(製品: VG、Granville Phillips など)からチェンバー内に 1.3×10^{-4} Pa で 50 秒間リークすることで、50 Langmuir (L、1 L = 1.3×10^{-4} Pa·sec) の表面凝縮 H₂O/Si(111)を作製する。その後、元の圧力に戻るまで待機する。

これらの試料には、p 偏光の軟 X 線放射光を表面法線方向 84° で入射した。性能評価を行ったときのコインシデンス実験専用真空槽の圧力は、 2.5×10^{-8} Pa であった。長時間測定における試料表面のチャージアップや表面汚染は無視できる程度であった。また、実験のときの試料面とアナライザー前端版の間の距離は、2.6 mm であった。

4.3.2. 電子スペクトルおよびX線吸収スペクトル

図4.11に励起エネルギー ($h\nu$) = 130 eV で得られる Si(111)7×7 清浄表面の光電子スペクトルを示す。黒の実線が ASMA によって、赤の破線が CMA によって観測したスペクトルである。20 - 30 eV 付近に見られるピークは Si 2p 光電子、40 - 95 eV にかけて現れているのが Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルである。また、65 - 80 eV 付近に見られるシヨルダーピークは表面吸着水素 (Si-H) に由来したピークである。110 - 125 eV に見られるピークはバレンスの光電子ピークである。図の左上には、Si 2p 光電子ピークの拡大図を示した。Si 2p 光電子ピークを Voigt 関数によってフィッティングすることによって得られた ASMA と CMA のエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) は、それぞれ ~50 と ~15 であった。このとき、Si 2p 光電子ピークのローレンツ幅を 0.08 eV とした。

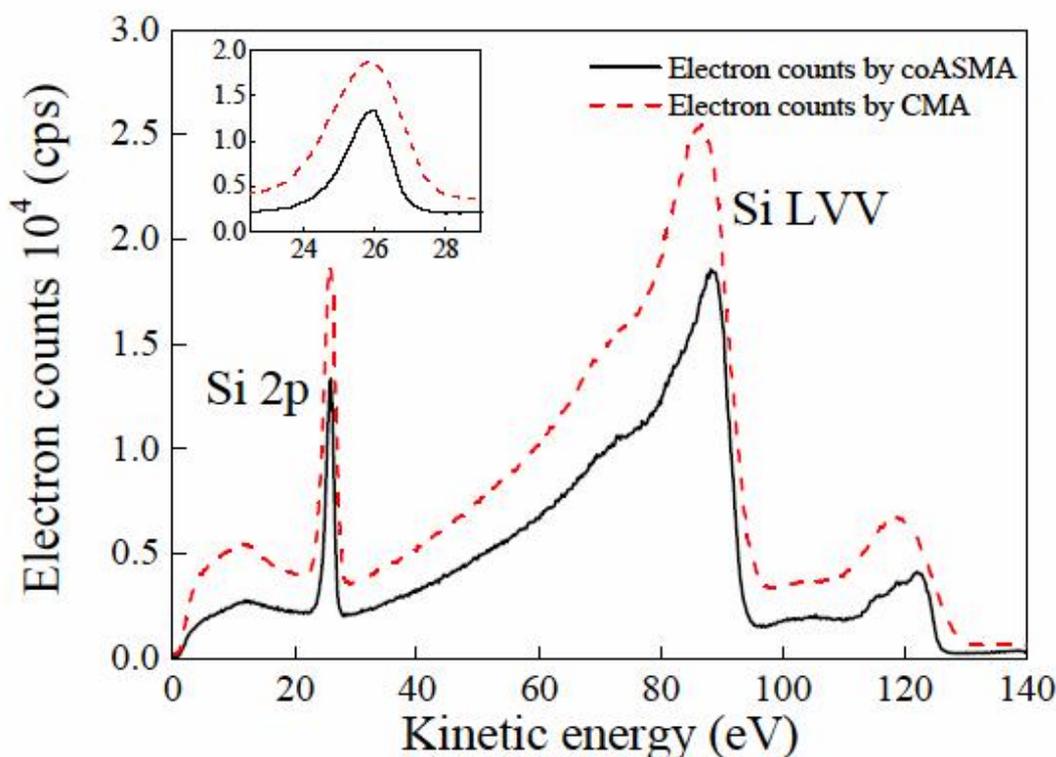


図4.11. 励起エネルギー ($h\nu$) = 130 eV で得られた Si(111)7×7 清浄表面の光電子スペクトル。黒の実線が ASMA によって、赤の破線が CMA によって観測したスペクトルである。アナライザーのピンホール大きさは 2 mm であった。

図4.12は、Photon Flux を反映した Gold-mesh current によって規格化された凝縮 H₂O/Si(111)の O K-edge X線吸収スペクトルである。赤線の実線は、ASMA によって観測された O KVV オージェ電子収量スペクトル (Selected Auger-electron yield spectrum : AEY、オージェ電子の運動エネルギー = 508 eV)、青の破線は、CMA によって観測された

O KVV AEY (オージェ電子の運動エネルギー=508 eV) 緑の1点破線は、TOF-MSによって観測された全イオン収量スペクトル (Total ion yield : TIY) である。TIY だけに見られる $h\nu = 532.9$ eV 近傍の鋭いピークは $4a_1$ O1s 共鳴遷移に由来するイオン脱離確率の増大を示している。ここで、 $4a_1$ 軌道は、反結合性軌道である。また、これら3つのX線吸収スペクトル種は、同時にまとめて測定したものである。

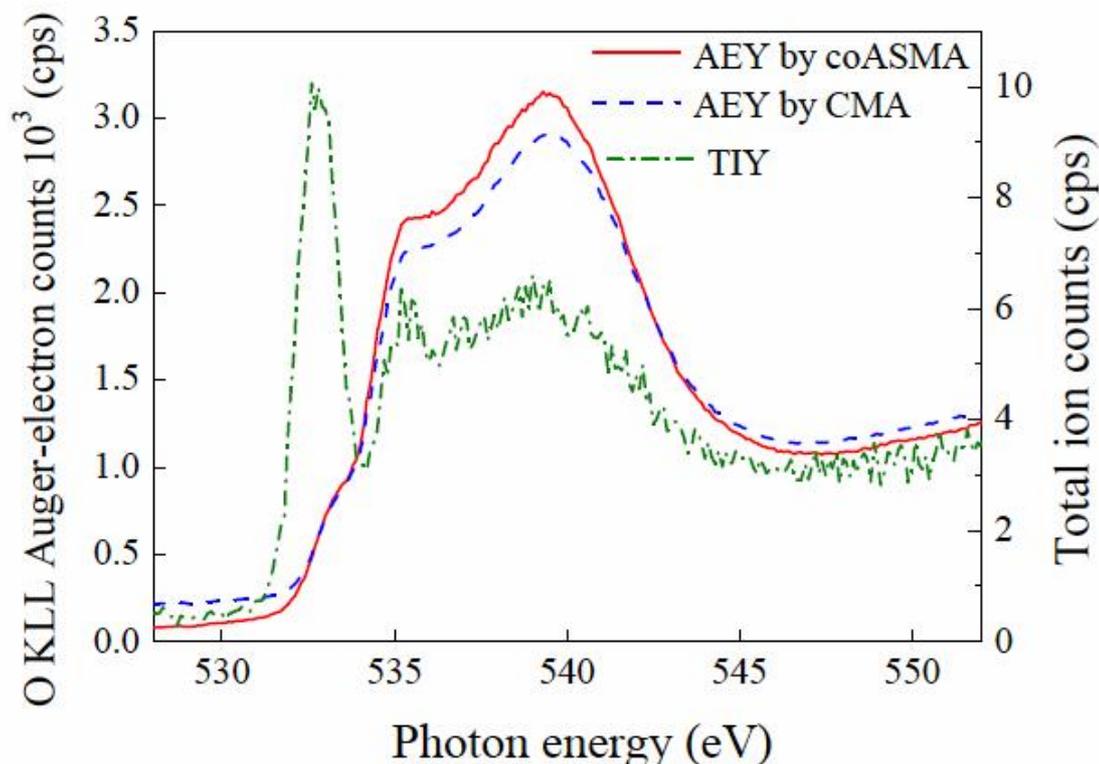


図4.12. Photon Fluxによって規格化した凝縮 $H_2O/Si(111)$ の O K-edge X線吸収スペクトル。赤線の実線は、ASMAによって観測された O KVV オージェ電子収量スペクトル (Auger-electron yield spectrum : AEY、オージェ電子の運動エネルギー = 508 eV)、青の破線は、CMAによって観測された O KVV AEY、緑の1点破線は、TOF-MSによって観測された全イオン収量スペクトル (Total ion yield : TIY) である。

4.3.3. EEICO装置によるオージェ電子 - 光電子コインシデンス測定

図4.13に示したのは $h\nu = 130$ eV で得られる $Si(111)7 \times 7$ 清浄表面の APECS TOF スペクトルである。(a) はビームラインの S2 スリットが $20 \mu m$ 、(b) はビームラインの S2 スリットが $50 \mu m$ 、(c) はビームラインの S2 スリットが $100 \mu m$ の場合である。(a)~(c)のいずれも、CMAで検出したトリガーシグナルとなる光電子の運動エネルギーは 26.2 eV、ASMAで観測した MCS-in となるオージェ電子の運動エネルギーは 88 eV である。注目す

べきこととして、ビームラインのスリットが大きくなり光の強度が強くなるにしたがって、APECS TOF スペクトルの S/B 比が(a)~12、(b)~4.5、(c)~3 と悪くなっていることが分かる。これは、3.1.節“オージェ電子 - 光電子コインシデンス測定の基礎”で説明したように真の APECS シグナルは光の強度に線形比例するのに対して、バックグラウンドは光の強度に 2 次の関数で増大することを示している。真の APECS のピークは、TOF time = 187 ± 17 nsec 近傍に見られる。また、放射光のバンチ構造に由来した偽の APECS シグナルは、顕著ではないが 811 ± 17 nsec 付近に現れている。このような偽の APECS シグナルは、特に、バックグラウンドの量が増大する図 14.13(c)のグラフの中で顕著に見られる。Si-L₂₃VV-Si-2p APECS を測定するために、この APECS TOF スペクトルを光電子の運動エネルギーを 26.2 eV に固定し、オージェ電子の運動エネルギーを 20 - 110 eV / 1eV の範囲で測定した。ビームラインの S2 スリットの大きさは、積算時間、カウントレイト等を考慮して 50 μm で行った。

実験によって得られた一連の APECS TOF スペクトルは、“APECS_TOFhosei_624nsHosei_Mase”を用いて解析され、図 14.14 に示す Si-L₂₃VV-Si-2p APECS を示した。黒の実線は、Si-L₂₃VV-Si-2p APECS と同時に測定した通常の光電子・オージェ電子スペクトル(singles)である。Si-L₂₃VV-Si-2p APECS は singles と比較して、1) 26.2 eV 付近に現れる Si 2p 光電子のピーク、2) 20 - 40 eV 付近に現れるエネルギーによるバックグラウンド、3) 95 eV 以上に現れるバレンスの光電子、そのエネルギー損失にバックグラウンドが大きく抑制されていることが分かる。これは、Si-L₂₃VV-Si-2p APECS によって、1つの光子によって励起された特定 Si 原子から放出された光電子とそれに由来して放出されたオージェ電子のみを観測できるということを示している。Si L₂₃VV ピークからカットオフまでがより急激に降下していることも特徴的である。また、1つのスペクトルを得るのに要した時間は、1 eV ごとの積算時間が、5分の7時間35分である。これは、測定試料が違うため単純な比較はできないものの、従来の APECS が早くて2、3日要していたということと比較すると非常に高感度で分光装置の開発に成功したといえる。

図 14.13, 14 の測定はいずれも MCS のトリガーに CMA で観測した Si 2p 光電子を、MCS の入力シグナルに ASMA で観測した Si LVV オージェ電子を用いている。また、多電子系などの試料の特定終状態に由来した光電子ピークを選択的に観測する場合は、トリガーシグナルとして CMA で観測したオージェ電子 - 光電子を MCS start へ、それに由来する光電子を MCS の入力シグナル(MCS-in)に入力することで観測可能である。

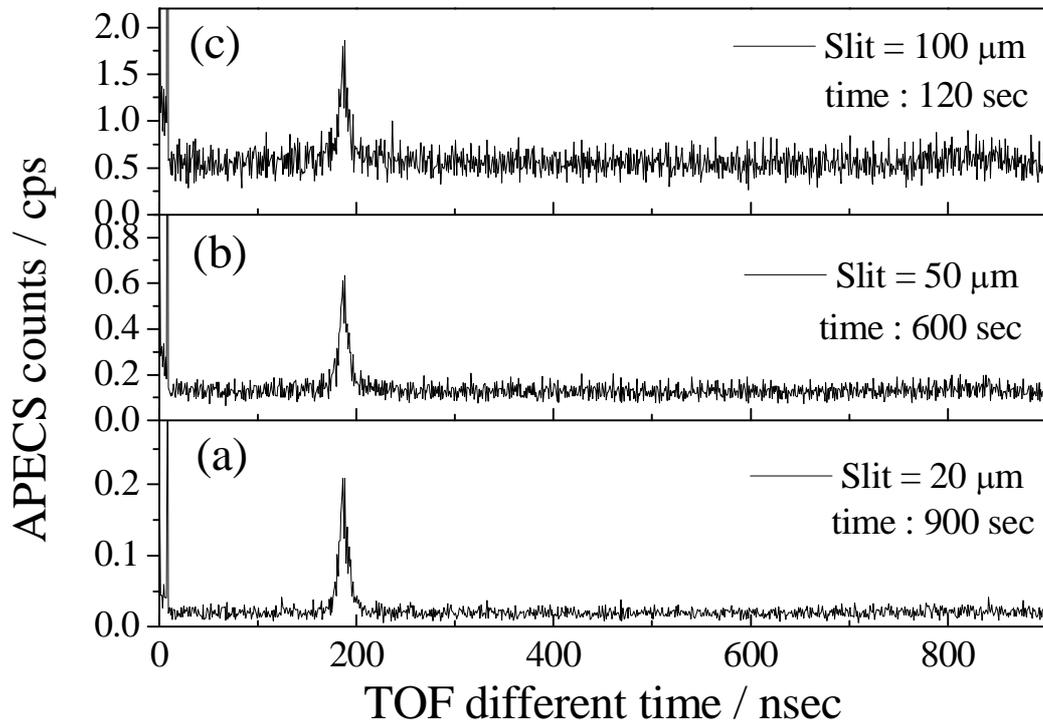


図 14 . 1 3 . h $\hbar = 130$ eV で得られた Si(111)7×7 清浄表面の APECS TOF スペクトル。
 (a)はビームラインの S2 スリットが 20 μm (積算時間 : 900 sec)、(b)はビームラインの S2
 スリットが 50 μm (積算時間 : 600 sec)、(c)はビームラインの S2 スリットが 100 μm (積
 算時間 : 120 sec) の場合である。いずれも、CMA で観測したトリガーシグナルとなる光電
 子の運動エネルギーは 26.2 eV、ASMA で観測した MCS-in となるオージェ電子の運動エ
 ネルギーは 88 eV である。光の強度が異なると S/B 比が異なることが分かる (本文参照)。

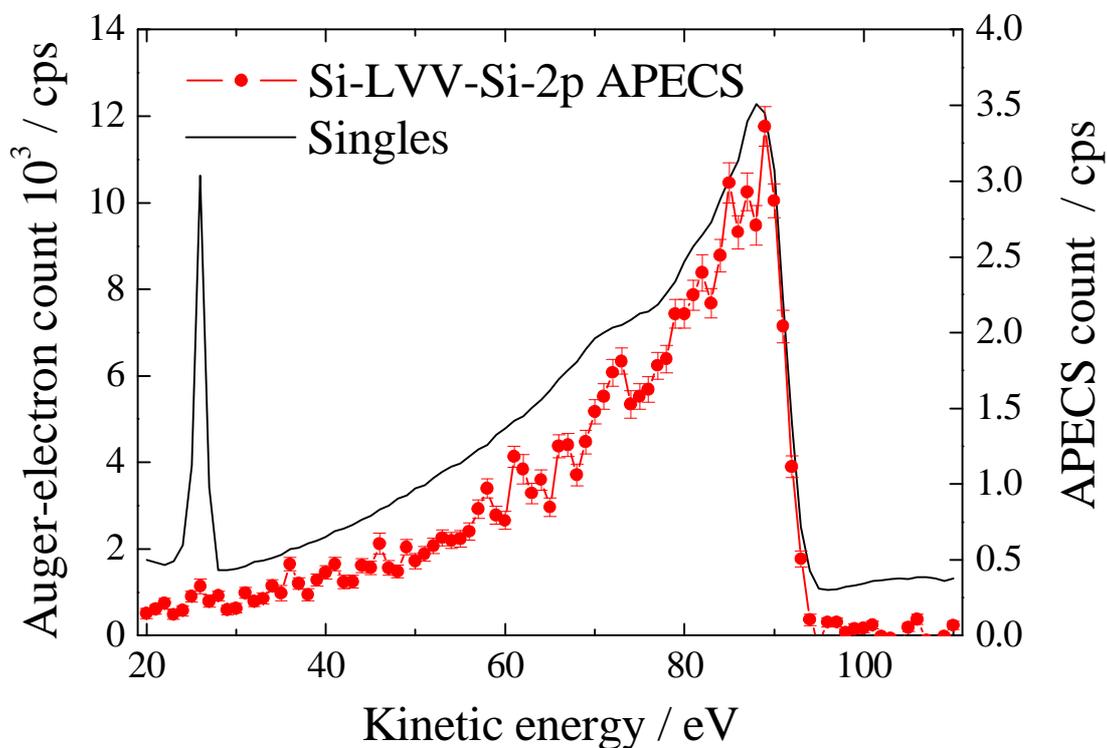


図14 .14 .h = 130 eV で得られた Si(111)7×7 清浄表面の APECS TOF スペクトル。S2スリットは 50 μm であった。積算時間時間は 1 点あたり 300 sec であり、以上のスペクトルを得るのに要する時間は 7 時間 35 分である。

➤ 最後に APECS を測定したときの測定条件をまとめる。

ビームライン : BL-8A、 $h\nu = 130$ eV、S2Slit = 50 μm、

ASMA_MCP_H.V. = 1.75 kV、Discri_LLТ = - 250 mV、Discri_ULТ = - 3.0 kV

CMA_MCP_H.V. = 1.75 kV、Discri_LLТ = - 250 mV、Discri_ULТ = - 3.0 kV

TOF-MS 用の端子 : 全て Ground

光の入射角 = 表面法線方向より 84 °、

File name : AP060602.014 - 104.

CMA_trigger_electron_KE = 26.2 eV、

AMA_MCS-in_electron_KE = 20 - 110 eV (1eV step で測定。)

* 注意事項として、ASMA および CMA_MCP の電圧の上限は 2.4 kV までである。

4.3.4. H₂O が解離吸着した Si(111)7×7 表面

(H₂O/Si(111)7×7) のサイト選択的オージェ電子スペクトル測定

さらに、APECS 評価を行うために、Si(111)7×7 清浄表面に H₂O が室温で解離吸着した試料(H₂O/Si(111)7×7)のサイト選択的オージェ電子スペクトルの測定を行った。H₂O は、Si(111)7×7 清浄表面上で解離吸着し、表面に Si-H と Si-OH (Si¹⁺サイト) を形成することが知られている[4.43-45]。また、そのような表面の光電子スペクトルは、Si¹⁺サイトの Si 2p 内殻準位がバルク (Si⁰サイト) の Si 2p 内殻準位に比べて ~0.926 eV 高結合エネルギー側にケミカルシフトを起こしていることが知られている[4.46]。そこで、トリガー電子にバルク Si⁰サイトの Si⁰ 2p 光電子と表面 Si¹⁺サイトの Si¹⁺ 2p 光電子を選んで Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルの運動エネルギー領域を測定した。図 4.15 は、励起エネルギーが 120 eV のときに得られる Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS (、トリガー電子の運動エネルギー = 16.2eV、積算時間 : 620 秒) Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS (、トリガー電子の運動エネルギー = 15.2eV、積算時間 : 900 秒) である。2つの APECS スペクトルを比較すると、Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS のほうが Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS よりも低運動エネルギー側に ~2eV シフトしていることがわかる。このシフト量は、光電子スペクトルのシフト量よりも大きい。このように Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS のメインピークが低運動エネルギー側にピークがシフトするのは Si¹⁺近傍のバレンスが、Si⁰のバレンスよりも深い方向へシフトしていることを示している(詳細は、第 5 章)。実際、Si と O が結合すると、O 2p と Si 3s、Si 3p が混成軌道を作ることによって Si - O のバレンスが深くなることが知られている[4.47]。

この結果は、APECS が同じ領域に重なったオージェ電子を選別して観測することができるためである。

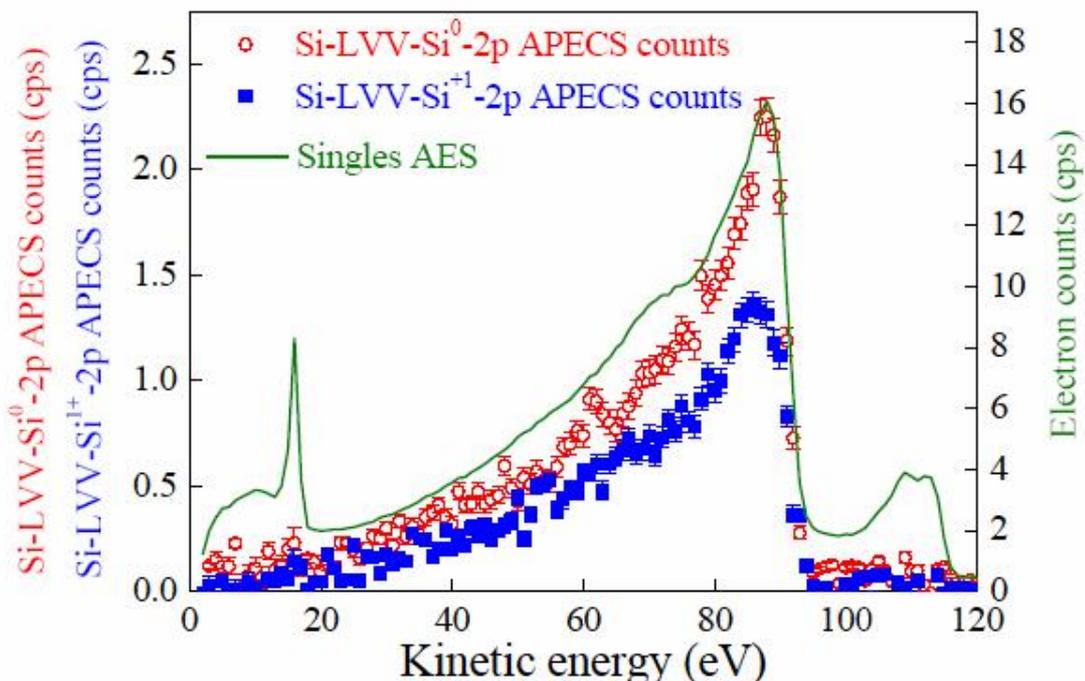


図4.15. 室温にて H₂O が Si(111)7×7 清浄表面上に解離吸着した試料 (H₂O/Si(111)7×7) の Si-LVV-Si⁰-2p APECS (○、トリガー電子の運動エネルギー = 16.2eV、積算時間: 620 秒) Si-LVV-Si⁺¹-2p APECS (■、トリガー電子の運動エネルギー = 15.2eV、積算時間: 900 秒) である。緑の実線は、Si-LVV-Si⁰-2p APECS を同時に測定した singles AES である。h = 120 eV であった。

4.3.5. EEICO 装置によるオージェ電子 - 光イオンコインシデンス分光

EEICO 分光装置によるオージェ電子 - 光イオンコインシデンス分光測定は、表面凝縮 H₂O/Si(111)の 4a₁ O 1s 共鳴励起に由来する O-KVV-H⁺ AEPICO スペクトル測定から評価した。図4.12で見られるように H₂O/Si(111)の 4a₁ O 1s 共鳴励起では H⁺の脱離量が増大する。図4.16は、表面凝縮 H₂O/Si(111)の 4a₁ O 1s 共鳴励起エネルギー (532.9 eV) に由来する O-KVV-H⁺ AEPICO TOF スペクトルの TOF の引き込み電圧 (TOF-in) 依存性を示している。TOF-in の電圧は、図4.16(a)~(e)の中に示してあり、トリガーシグナルとなるオージェ電子の運動エネルギーは全て 510 eV であった。また、ビームラインの S2 スリットは、いずれも 100 μm であった。図中に見られるピークは Simion 3D Ver.7.0 を使ったシミュレーションによって H⁺に帰属される。そして、H⁺イオンのピークは、TOF-in の電圧が大きくなるにしたがって短い時間側へシフトしている。それぞれのピークの範囲は、(a) 110.5-215.5 nsec、(b) 93.5-170.5 nsec、(c) 82.5-139.5 nsec、(d) 77.5-126.5 nsec、(e) 71.5-119.5 nsec 程度である。このピーク幅の違いは、TOF-MS 中でのイオンの飛行時間の揺らぎが現れている。また、放射光のバンチ構造に由来した偽の AEPICO カウ

ントは、(a)~(e)それぞれの範囲から 624 nsec ずれたところに現れるが、今回の測定ではほとんど見られない。

図 4 . 1 7 は、表面凝縮 H₂O/Si(111)の 4a₁ O 1s 共鳴励起エネルギー (532.9 eV) に由来する O-KVV-H⁺ AEPICO スペクトル (赤丸) と通常の O KVV オージェ電子スペクトル (黒の実線) である。TOF-in の電圧は、 - 200 V、1 eV あたりの積算時間は 5 分で測定所要時間は 3 時間であった。解析を行う際に指定した H⁺ のピーク範囲は、90 ± 30 nsec である。図 4 . 1 7 とこれまでに報告された O-KVV-H⁺ AEPICO スペクトル [4. 5, 17, 18, 26, 30] を比較すると、((3a₁)⁻¹(1b₁)⁻¹(4a₁)¹、(1b₁)⁻²(4a₁)¹、(3a₁)⁻²(4a₁)¹、(1b₂)⁻¹(1b₁)⁻¹(4a₁)¹) ((2a₁)⁻¹(3a₁)⁻¹(4a₁)¹、(2a₁)⁻¹(1b₁)⁻¹(4a₁)¹、(2a₁)⁻¹(1b₁)⁻¹(4a₁)¹) ((2a₁)⁻²(4a₁)¹) で帰属した 3 つ山構造を確認でき、これらのピークは、O-KVV-H⁺ AEPICO スペクトルのほうが Singles よりも高運動エネルギー側にシフトしているという点で類似している。これは、4a₁ O 1s 共鳴励起による表面凝縮 H₂O/Si(111)の H⁺脱離が、主に傍観型オージェ過程を経て起こっていることを示唆している。なぜなら、共鳴励起によって 4a₁ 準位に上げられた電子は、しばしば隣接する H₂O 分子の 4a₁ 軌道に共鳴トンネリングを起こす [4.48] ので、singles における傍観型オージェ電子スペクトルは、ノーマルオージェ電子成分を含んでいると考えられる。また、傍観型オージェ電子スペクトルは、4a₁ に電子が存在し終状態が共鳴安定化しているためにノーマルオージェ電子スペクトルよりも高運動エネルギー側に現れる。それゆえ、O-KVV-H⁺ AEPICO スペクトルは、singles よりも高運動エネルギー側にシフトしている傍観型オージェ電子スペクトルと同じピーク位置でピークをもつと考えられるからである [4. 5, 17, 18, 26, 30]。

このように、EEICO 装置を用いたオージェ電子 - 光イオンコインシデンス (AEPICO) 分光法により、表面凝縮 H₂O/Si(111)の 4a₁ O 1s 共鳴励起に由来した H⁺脱離が、オージェ刺激イオン脱離機構 (Auger stimulated ion desorption : ASID) を経て起こっているということを十分に説明できる。

また、AEPICO 分光が可能であるということは、PEPICO 分光が可能である。この場合、ASMA で MCS のトリガーシグナルとなる光電子を観測し、TOF-MS で MCS の入力シグナルとなる脱離イオン種を観測すればよい。また、CMA を用いてトリガー電子を観測して、AEPICO、PEPICO 分光を行うことも可能であろう。しかし、この場合は、TOF-in に印加する電圧によって光電子の軌道が曲げられやすいので注意が必要である。

Selected electron kinetic energy = 510 eV

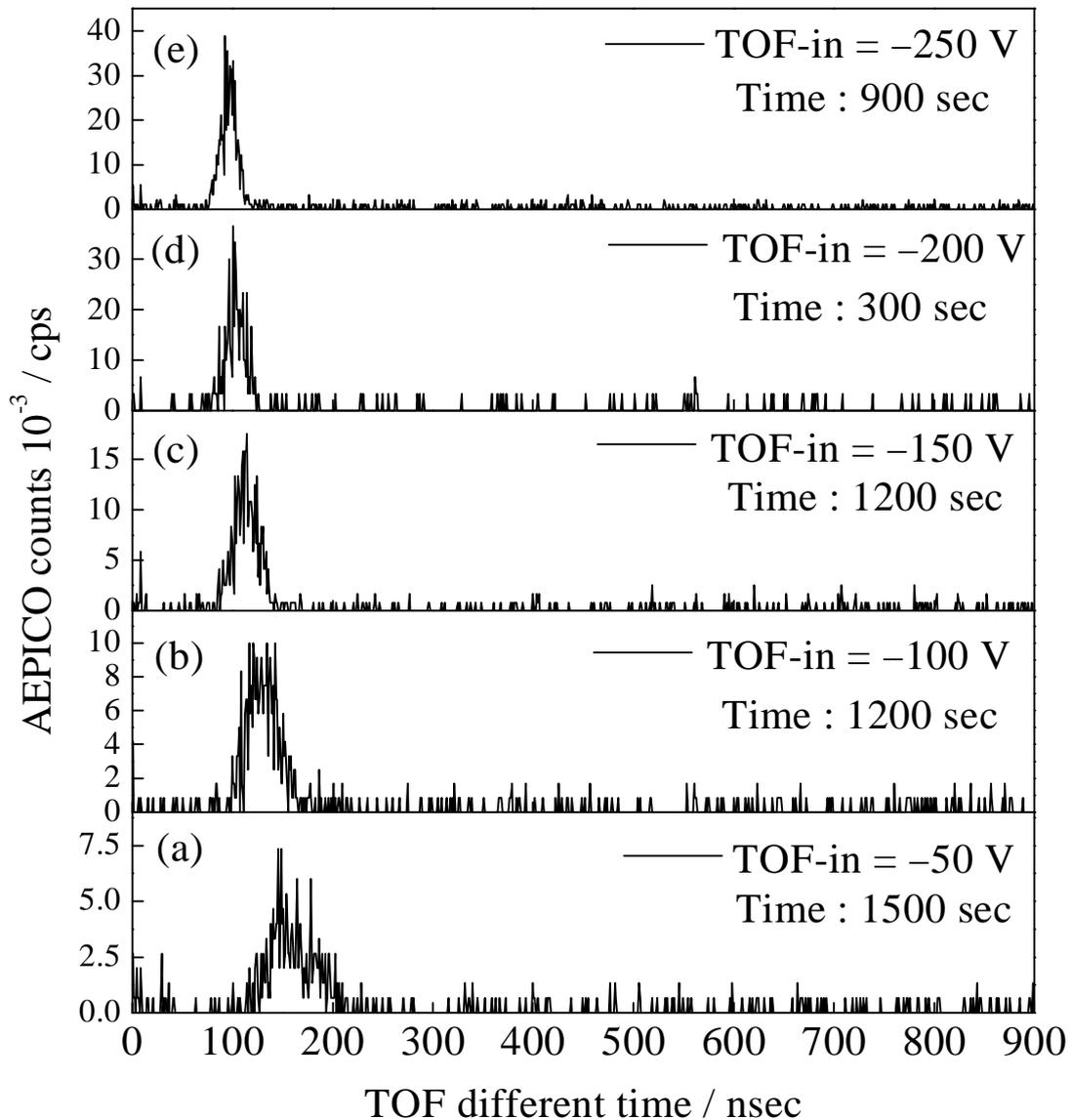


図4 . 16 . O-KVV-H⁺ AEPICO TOF スペクトルの TOF-in 依存性。励起エネルギーは、4a₁ O 1s 共鳴励起に由来する 532.9 eV であった。下より順に (a) : TOF-in = - 50 V、積算時間 : 1500sec、(b) : TOF-in = - 100 V、積算時間 : 1200sec、(c) : TOF-in = - 150 V、積算時間 : 1200sec、(d) : TOF-in = - 200 V、積算時間 : 300sec、(e) : TOF-in = - 250 V、積算時間 : 900sec、である。(a)~(e)のいずれもトリガーシグナルとなるオージェ電子の運動エネルギーは 510 eV であった。また、ビームラインの S2 スリットは 100 μm であった。

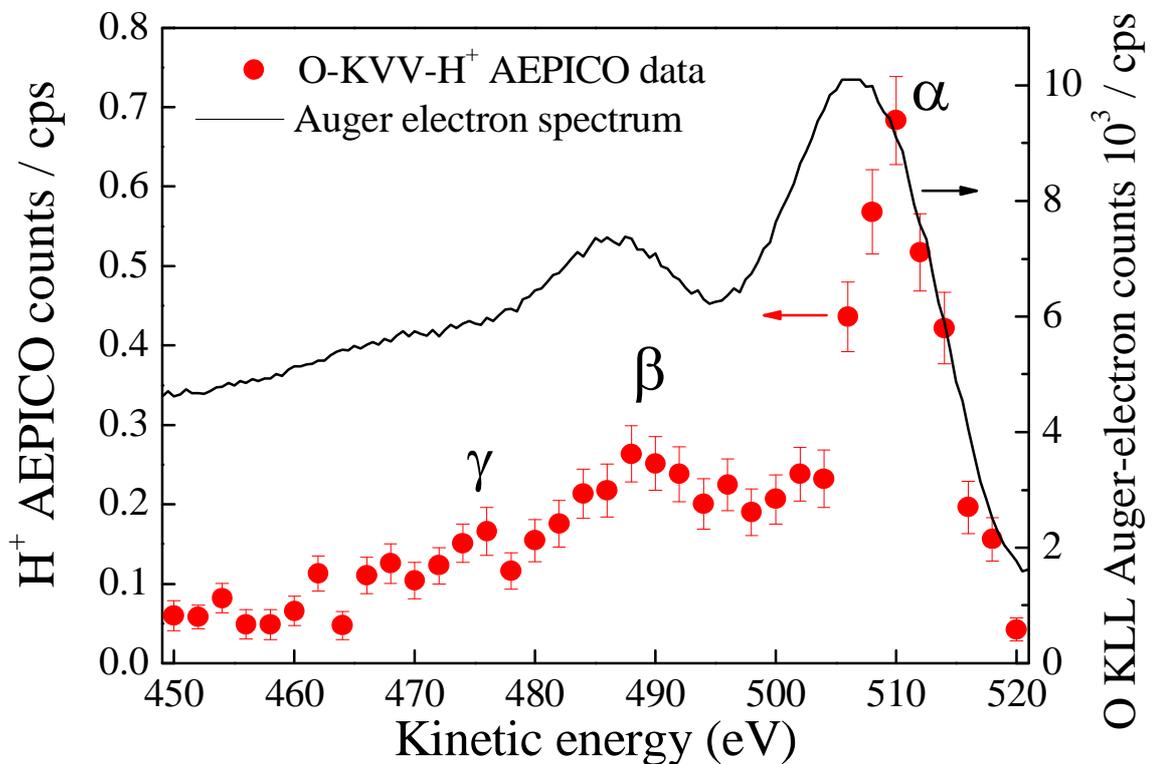


図4 . 17 . 4a1 O 1s 共鳴励起 ($h\nu = 532.9$ eV) に由来した O-KVV-H⁺ AEPICO スペクトル (赤丸) と通常の O KLL オージェ電子スペクトル (singles) 、、 で帰属したピークは、O-KVV-H⁺ AEPICO スペクトルのほうが Singles と比較して高運動エネルギー側にシフトしている。図中の矢印は縦軸の方向を表している。TOF-in は -200 V で、測定に要した時間は3時間であった (300 sec / 1 eV、36 点)。

➤ 最後に AEPICO を測定したときの測定条件をまとめる。

ビームライン : BL-8A、 $h\nu = 532.9$ eV (4a₁ O 1s 共鳴励起)、S2Slit = 100 μm、

ASMA_MCP_H.V. = 1.75 kV (MCP-out に印加、MCP-in は Ground)

ASMA_Discrim_LL = -250 mV、ASMA_Discrim_UL = -3.0 kV

TOF-MS_MCP_H.V. = -1.65 kV (MCP-in に印加、MCP-out は Ground)

TOF-in = -200 V、TOF-Drift = -1300 V、

TOF-MS_Discrim_LL = -250 mV、TOF-MS_Discrim_UL = -3.0 kV

CMA_MCP_in-out = CMA_outer_electron = Ground

光の入射角 = 表面法線方向より 84°、

File name : AP060602.014 - 104.

CMA_trigger_electron_KE = 26.2 eV、

AMA_MCS-in_electron_KE = 20 – 110 eV (1eV step で測定。)

注意事項として、TOF-Drift の値は、 - 1300 V 以上印加すると放電のような現象が起こるので上げすぎないようにする。TOF-MS_MCP の電圧の上限は - 2.0 kV まで、ASMA および CMA_MCP の電圧の上限は 2.4 kV までである。

4 . 4 . EEICO 性能評価のまとめ

我々は、1 台でオージェ電子 - 光電子コインシデンス分光 (APECS)、オージェ電子 - 光イオンコインシデンス (AEPICO) 分光および光電子 - 光イオンコインシデンス (PEPICO) 分光が可能な複合コインシデンス (EEICO) 分光装置の開発に世界で初めて成功した。また、この装置は、光電子分光、オージェ電子分光、X 線吸収分光が可能である。EEICO 装置は、ASMA (エネルギー分解能 (E/E) が ~ 50)、CMA (E/E が ~ 20)、ミニチュア TOF-MS、傾き調節機構付 XYZ ステージ及び CF203 から構成されている。本装置を用いた、APECS 分光により、特定光電子放出に由来したオージェ電子の観測を分解能よく比較的短時間に測定できる。また、従来の EICO 装置で議論してきたような、AEPICO 分光による Si 表面凝縮 H₂O からの H⁺脱離メカニズムを十分立証することができる。また、実験の際の EICO 分光装置、EEICO 分光装置の取り替え作業等の時間を省くことができるため、実験により多くの時間を費やすことができる。

しかし、ASMA および CMA のピンホールが 2 mm と大きいために電子のエネルギー分解能が十分でない。そこで、1) ピンホールを 2 mm から 1 mm へと小さくする、2) CMA をダブルパス化する、3) アナライザーを大きくする、等の改良が必要である。改善策 1) については、その後の実験で行っているためそこで詳しく報告する。

< 参考文献 >

- [4.1] M. L. Knotek and J. W. Rabalais, in: Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET- , Vol. 4 of Springer Series in Surface Sciences, Eds. W. Brenig and D. Menzel (Springer, Berlin, 1985), p. 77.
- [4.2] K. Mase, M. Nagasono, and T. Urisu, Bull. Chem. Soc. Jpn. **69** (1996) 1829.
- [4.3] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, M. Kamada, and Y. Murata, Rev. Sci. Instrument. **68**, 1703 (1997).
- [4.4] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, E. Ikenaga, T. Sekitani, and K. Tanaka, Surf. Sci. **390**, 97 (1997).
- [4.5] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, E. Ikenaga, T. Sekitani, and K. Tanaka, J. Chem. Phys. **108**, 6550 (1998).
- [4.6] S. Tanaka, K. Mase, M. Nagasono, M. Kamada, Surf. Sci. **390**, 204 (1997).
- [4.7] M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka, and T. Urisu, Surf. Sci. **377**, 380 (1997).
- [4.8] M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka, and T. Urisu, Surf. Sci. **390**, 102 (1997).
- [4.9] S. Nagaoka, K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, and J. Ohshita, J. Chem. Phys. **107** , 10751 (1997).
- [4.10] S. Nagaoka, T. Fujibutchi, J. Ohshita, M. Ishikawa, and I. Koyano, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 171 (1997) 95.
- [4.11] S. Nagaoka, K. Mase, I. Koyano, Trends Chem. Phys. **6**, 1 (1997).
- [4.12] S. Nagaoka, K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, J. Ohshita, U. Nagashima, Chem. Phys. **249**, 15 (1999).
- [4.13] T. Sekitani, E. Ikenaga, K. Tanaka, K. Mase, S. Tanaka, M. Nagasono and T Urisu, Surf. Sci. 390 (1997) 107.
- [4.14] T. Sekitani, E. Ikenaga, H. Matsuo, S. Tanaka, K. Mase, and K. Tanaka, J. Electron spectrosc. Relat. Phenom. **88-91**, 831 (1998).
- [4.15] I. Shimoyama, T. Mochida, Y. Otsuki, H. Horiuchi, S. Saijyo, K. Nakagawa, M. Nagasono, S. Tanaka, and K. Mase, J. Electron spectrosc. Relat. Phenom. **88-91**, 793 (1998).
- [4.16] K. Mase, M. Nagasono, and S. Tanaka, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 13 (1999).
- [4.17] K. Mase, S. Tanaka, S. Nagaoka, and T. Urisu, Surf. Sci. **451**, 143 (2000).
- [4.18] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani, and S. Nagaoka, Fizika Nizikih Temperatur **29**, 321 (2003) (Low Temp. Phys. **29**, 243 (2003)).
- [4.19] M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- [4.20] A. Kotani and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **37**, 912 (1974).
- [4.21] S. Tanaka, K. Mase, M. Nagasono, S. Nagaoka, and M. Kamada, Surf. Sci. **451**, 182 (2000).
- [4.22] S. Tanaka, K. Mase, and S. Nagaoka, Surf. Sci **572**, 43 (2004).

- [4.23] E. Ikenaga, K. Kudara, K. Kusaba, K. Isari, S. A. Sardar, S. Wada, K. Mase, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 585 (2001).
- [4.24] S. Nagaoka and K. Mase, *Surf. Sci.* **593**, 276 (2005).
- [4.25] K. Isari, K. Tanaka, S. Nagaoka, T. Gejo, H. Yoshida, and K. Mase, *Shinku* **46**, 377 (2002) (*J. Vac. Soc. Jpn.* **46**, 377 (2002)).
- [4.26] K. Isari, E. Kobayashi, K. Mase, and K. Tanaka, *Surf. Sci.* **528**, 261 (2003).
- [4.27] K. Siegbahn, N. Kholine, and G. Golikov, *Nucl. Instrum. And Methods in Phys. Res. A.* **384**, 563 (1997).
- [4.28] K.K. Okudaira, T. Watanabe, S. Kera, E. Kobayashi, K. Mase, and N. Ueno, *Surf. Sci.* **144-147**, 461 (2005).
- [4.29] K.K. Okudaira, E. Kobayashi, S. Kera, K. Mase, and N. Ueno, *Surf. Sci.* **593**, 297 (2005).
- [4.30] A. Nambu, E. Kobayashi, M. Mori, K. K. Okudaira, N. Ueno, and K. Mase, *Surf. Sci.* **593**, 269 (2005).
- [4.31] E. Kobayashi, K. Mase, A. Nambu, J. Seo, S. Tanaka, T. Kakiuchi, K. K. Okudaira, S. Nagaoka, M. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 1389 (2006).
- [4.32] E. Kobayashi, K. Isari, M. Mori, K. Mase, K. Tanaka, K. K. Okudaira, and N. Ueno, *J. Vac. Soc. Jpn.* **47**, 14 (2004), (*Shinku* **47**, 14 (2004)).
- [4.33] K. Mase, E. Kobayashi, and K. Isari, in: J. Barakdar, J. Kirschner (Eds.), *Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films and Nanostructures*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaK, Weinheim, 2004, p.213 (Chapter 16).
- [4.34] E. Kobayashi, A. Nambu, and K. Mase, *Surf. Sci.* **593**, 291 (2005).
- [4.35] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, K. K. Okudaira, N. Fujita, M. Tanaka, and K. Mase, *Innovations in Analytical Sciences*, submitting.
- [4.36] K. Mase, T. Tachibana, E. Kobayashi, M. Mori, H. Yagi, K. K. Okudaira, N. Ueno, and I. Arakawa, *J. Vac. Soc. Jpn.* **48**, 286 (2005) (*Shinku* **48**, 28 (2005)) .
- [4.37] K. Mase, E. Kobayashi, M. Mori, Y. Kobayashi, S. Terashima, K. K. Okudaira, and N. Ueno, *J. Vac. Soc. Jpn.* **47**, 334 (2004) (*Shinku* **47**, 334 (2004)) .
- [4.38] E. Kobayashi, J. Seo, A. Nambu, and K. Mase, *Surf. Sci.*, in press.
- [4.39] K. Mase et al. to be published.
- [4.40] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira, and K. Mase, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 161, 164 (2007).
- [4.41] http://pfwww.kek.jp/users_info/station_spec/b18/b18a.html
- [4.42] E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, and K. Mase, *Shinku. Jpn.* 50 (2007) 57.
- [4.43] H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchman, *Solid State Commun.* **42**, 457 (1982).
- [4.44] H. Kobayashi, T. Kubota, M. Onchi, and M. Nishijima, *Phys. Lett.* **95A**, 345 (1983).
- [4.45] T. Yamada, Y. Ohtsuka, H. Okuyama and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **72**, 233306 (2005).

[4.46] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp and A. Taleb-Ibrahimi, *J. Non-Cryst. Solids* **280**, 150 (1995).

[4.47] K. Hirose, H. Nohira, K. Azuma, and T. Hattori, *Prog. Surf. Sci.* **82**, 3 (2007).

[4.48] 佐々木貞吉：放射光 9, 233 (1996).

第5章 SiO₂/Si(100)超薄膜および SiO₂/Si(111)超薄膜の 局所価電子状態の研究

5.1 はじめに

5.1.1 半導体産業における SiO₂

近年、半導体産業ではデバイスの極小化がますます進んでいる。特に、MOSFETs (Metal-Oxide Semiconductor field effect transistors) デバイスのゲート酸化膜 (誘電体膜) として使用されている SiO₂ 膜の厚さは原子数層の限界的な薄さに達し、このままのペースで行けば 2012 年には 10 Å をきると言われている[5.1]。しかし、このような SiO₂ 膜 3 ~ 5 層程度の誘電体膜では、デバイスの内部電界の下限との問題から誘電体膜中のリーク電流の発生が問題となる。

そこで、リーク電流が生じない程度の膜厚でも SiO₂ 薄膜の性能を劣化させることのない高誘電体膜 (High-k) 材料の開発が盛んに行われ始めた。High-k 材料としては、HfO₂ 系、ZrO₂ 系、SiO_xN_y 系、La₂O₃ 系、Ta₂O₅ 系、と様々な材料が注目されている (表 5.1 参照)。その中でも、新しいゲート酸化膜として有力な材料は Hf 系化合物である。現在では、Hf 系材料の研究も進み、Si 基板上に直接重ねるのでは電荷捕獲の中心となる欠陥密度、界面の凹凸、原子拡散を抑えることができないことがわかってきた。この問題を解決するには、やはり非常に薄い (~ 数 Å) 界面遷移層 (SiO_x 層など) を設けざるを得ないようだ[5.2]。

そこで、再び SiO₂ 膜の初期酸化過程、バルク SiO₂ と異なる薄膜状態での原子構造や価電子構造が実験的、理論的に詳しく研究されるようになった。さらに、SiO₂ で得られたこれらの情報は、基礎科学的な情報としても非常に重要である。

表 5.1. 主に研究されている誘電体膜材料の一覧表。

材料	比誘電率	バンドギャップ (eV)	備考
SiO ₂	3.9	9	従来材料、安定
Si ₃ N ₄	~7	-	次世代材料
Al ₂ O ₃	8.5~10	6 ~ 8	-
Ta ₂ O ₅	~25	-	-
La ₂ O ₃	27	5.4	吸湿性
HfO ₂	~24	5.7	単斜晶
ZrO ₂	11~18.5	5.2 ~ 7.8	耐熱性に弱い
シリケート ZrAl _x O _y	10 ~ 20	-	-
アルミネート HfAl _x O _y	10 ~ 20	-	-

5.1.2. Si(100)および Si(111)の初期酸化過程

Si(100)の初期酸化過程を理解することは、多くの研究者にとって興味深い内容である。現在わかっている特徴的なことは、1) 酸素ガスの圧力と温度にもよるが、酸化が層状に進むこと[5.3-4]、2) シリコン酸化膜とシリコン基板の界面には P_{b0} (Si の 4 本の結合手のうち 3 本が Si と結合し、1 本がダングリングボンドとなっている) や P_{b1} (Si の 4 本の結合手のうち 2 本が Si と、1 本が酸素と結合し、残り 1 本がダングリングボンドとなっている) と呼ばれる欠陥構造が存在すること[5.5-6]、3) 酸化に伴って界面から Si が脱離し[5.7]、これが格子間シリコンになったり、Si-O の形で SiO_2 層に取り込まれたりすること、などである。以上を受け、Yamasaki らは、Si(100)表面の初期酸化過程について詳しく報告している。彼らの報告によると、1~2 個の酸素の Si への吸着は、2 層目程度までの深さ方向に酸化が進む傾向があり、3 個目の酸素がダングリングボンドを終端するように結合することによって横方向の酸化が優先的に進行するようである。そして、酸素 10 個目 (1.25ML) までに横方向の酸化がほぼ飽和状態となる。さらに、酸化を進行させると、突然、2 層目の Si を架橋する酸素の結合が見られ、2 配位の Si が現れる。この 2 配位の Si は、4 配位の Si に比べ脱離が容易に起こり、界面に生ダングリングボンドが生じる。ダングリングボンドは、隣接した Si と弱い結合鎖や Si トライマーを形成し、残りのバングリングボンドが P_{b0} 欠陥となる[5.2,8]。このように、Si(100)面の酸化は常に 2 層程度がフロンティア面となって進行することがしめされた。しかし、実際は、 SiO_2 膜を形成する温度によって、深さ方向に O の拡散が見られるようである。

一方、Si(111)7×7 の初期酸化過程については、Si(100)ほど多く行われていない。そこで、2000 年に Matsui は、X 線吸収微細構造測定を行うことで Si(111)7×7 清浄面の初期酸化過程について報告している。彼らの報告によると、温度 135 K で酸素を 0.1 ML 暴露するとアダトムサイトで解離しバックボンドと結合する。そして、アダトムサイトのダングリングボンドと O_2 分子が結合し 2 次反応生成物を作ることで次々と酸化が進行するとしている[5.9]。さらに、2003 年 Sakamoto らは、高分解能の O 1s 光電子スペクトルを測定することによってさらに詳細に Si(111)7×7 の初期酸化過程について報告した [5.10]。図 5.1 に示すように、Si(111)7×7 の初期酸化はアダトムサイトで優先的に起こり、1 つ目の酸化経路は、“清浄表面 酸素原子のバックボンドへの解離吸着と他方の O 原子のサイト間ホッピング アダトムサイトの頂上への酸素分子の吸着 2 時間程度の経過後、アダトムサイトに吸着していた酸素分子がバックボンドに解離吸着 その後のアニールによる安定した酸化状態 (ins×3、ins×2-tri) の形成” である。2 つ目の経路は、“清浄表面 酸素原子のバックボンドへの解離吸着 アダトムサイトの頂上への酸素分子の吸着 2 時間程度の経過後、アダトムサイトに吸着していた酸素分子がバックボンドに解離吸着と他方の原子のサイト間ホッピング その後のアニールによる安定した酸化状態 (ins×3、ins×2-tri) の

形成”である。

このように、Si(111)7×7 清浄面の酸化も第1層と第2層をフロンティア面として進行するようである。

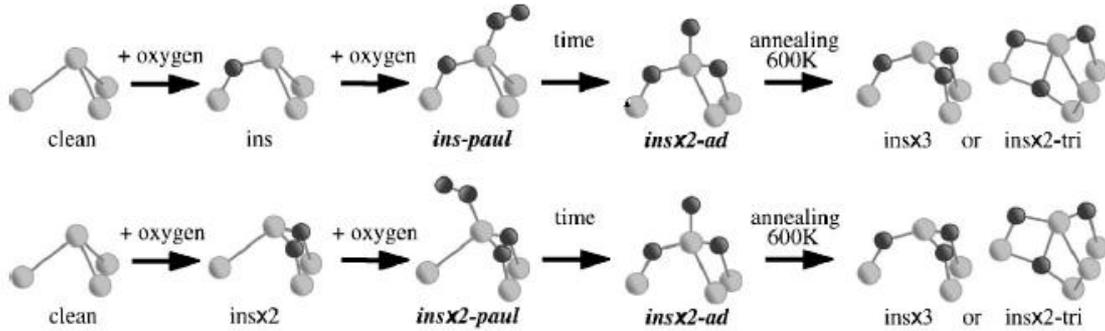


図5 . 1 . Si(111)7×7 清浄面のアドアトムサイトで起こる初期酸化過程の模式図。図中の $ins \times n$, ad, tri は、それぞれ酸素の結合サイトが、バックボンド、アドアトムサイトの頂上、第1層と第2層の間、であることを示す。また、paul は、アドアトムサイトの頂上に結合した酸素分子のことを示す。イタリック表示が初期酸化過程における準安定（メタステイブル）状態である。（文献[5.10]より抜粋。）

5 . 1 . 3 . SiO₂ 表面と Si 基板の界面の原子構造と価電子構造

上述の初期酸化過程の考察から分かるように SiO₂ と Si 基板の間には、多くの場合 Si³⁺、Si²⁺、Si¹⁺ のようなサブオキサイド成分が含まれる。また、図5 . 2 の Si 2p 光電子スペクトルに示すようにサブオキサイドの成分比は、方位面依存性があり、Si(100)面では3つのサブオキサイド成分が Si³⁺、Si²⁺、Si¹⁺ 順に多く含まれ、Si(111)面も Si³⁺、Si¹⁺、Si²⁺ 順に多く生成されるようだ[5.11-14]。成分の大小関係に膜厚依存性は無く、幅広い温度領域で確認されている。このように酸化シリコンは、様々な Si 酸化状態を形成しており、特に近年では界面（サブオキサイド層）での原子構造や電子構造が多くの研究者によって様々な実験・計算方法を用いて研究されている[5.15-19]。

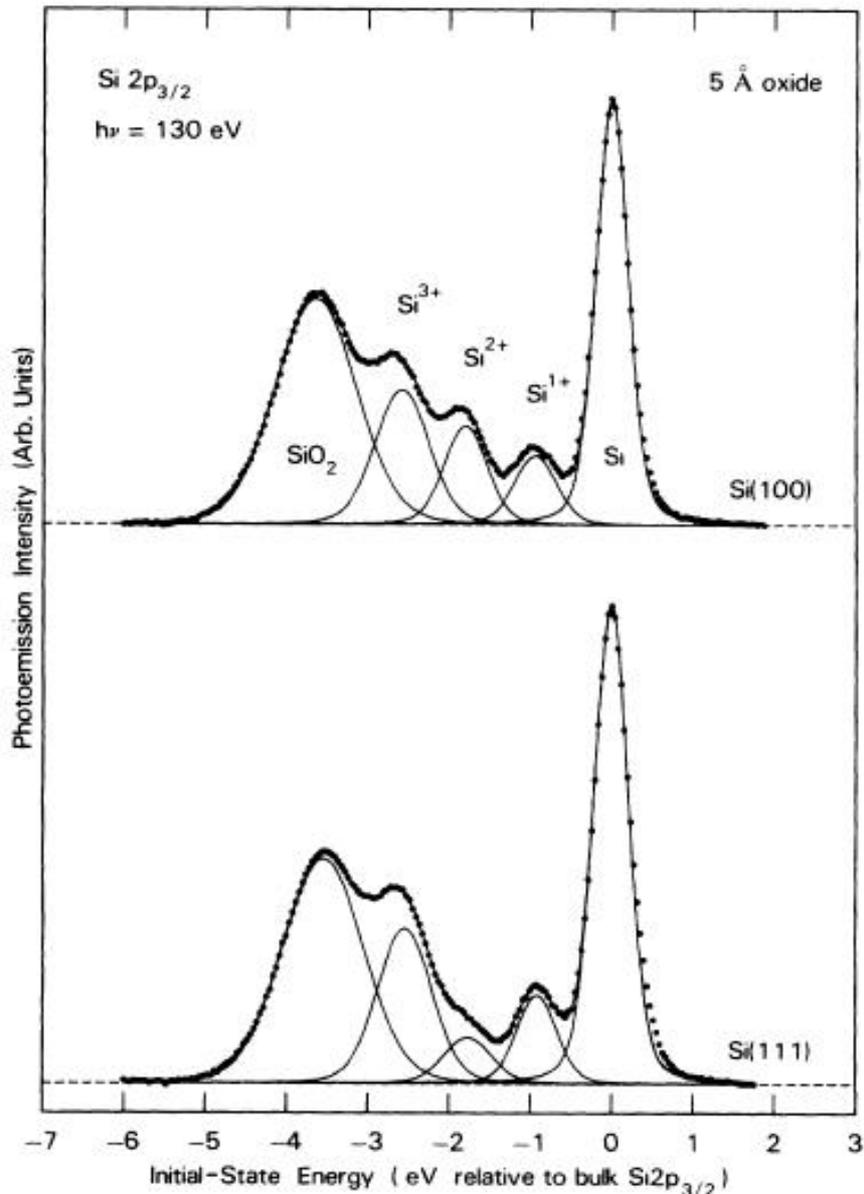


図5.2. 上: Si(100)、下: Si(111)面上に作製した SiO₂ 超薄膜の Si 2p 光電子スペクトル。SiO₂ 超薄膜は、750 °C で加熱した Si 基板に酸素ガスを 2.0×10^{-5} Torr で 20 秒間暴露することで作製した (文献[5.11]より抜粋。)

1999 年、Muller は、試料の局所的な伝導帯 (非占有軌道: unoccupied state) をするために [電子エネルギー損失分光法 \(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS\)](#) によって界面とバルクの電子構造の違いを報告した。図5.3 (左) は、Si(100)面上にエピタキシャル成長させた Si を自然酸化法によって酸化した、界面が非常にフラットな SiO₂ の EELS スペクトルとその断面のイメージである。見られるように、得られる酸素の O K-edge EELS スペクトルは、界面のスペクトル (赤丸) の方がバルクのスペクトル (黒線) よりも立ち

上がりが 3 eV 低エネルギー側にシフトし、538 eV 付近の鋭いピークも見られなくなっている。これは、SiO₂ バルクよりも酸素が少ない界面で伝導体下がっていることを示しており、界面においてバンドギャップが狭くなっていることを示唆している。また、Muller は、界面がフラットな状態とラフな状態の伝導体の広がりを考察し、後者のほうがより低エネルギー側まで伝導体の広がりを持っていることを示した。しかし、この実験法は、~nm まで細く絞った電子ビームを使用して、SiO₂/Si 界面の局所的な部分の伝導体の構造を観測しているため、原子 1 つを選択的に観測しているわけではないという欠点がある。つまり、界面に存在する O の平均的な情報である。

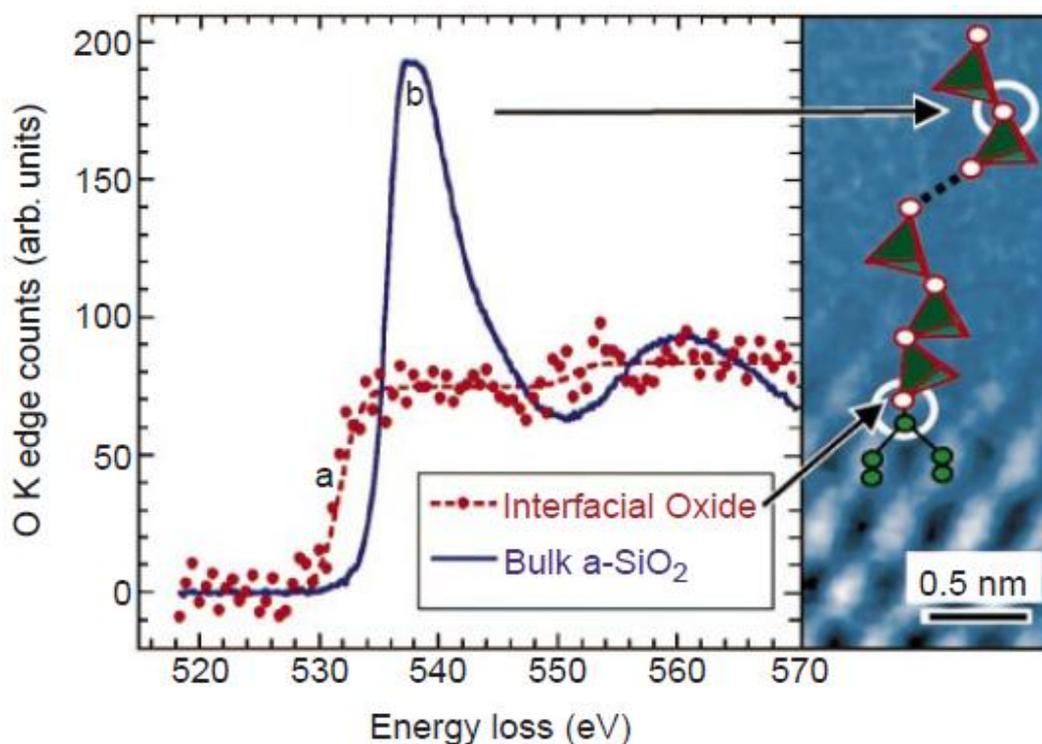


図 5 . 3 . [電子エネルギー損失分光法 \(Electron Energy-Loss Spectroscopy : EELS\)](#) による大気中で酸化した SiO₂/Si(100)の SiO₂ バルクと SiO₂/Si 界面の O K-edge EELS スペクトル。(両方の図とも文献[5.1]より抜粋。)

Yamashita は、Si(111)面上に作製した 1.8 nm の SiO₂ 超薄膜のバルク SiO₂ 中の酸素と界面 SiO_x の酸素の価電子状態の違いを軟 X 線発光分光法 (Soft X-ray emission spectroscopy : SEX) を用いて直接観測した[5.17]。図 5 . 4 は下から順に、下 : アモルファス状のバルク SiO₂ の実験(a)と計算(d)によって求められた O K-edge SXE スペクトル、中 : Si³⁺に隣接した界面中 O (P3 と略記) の(b)実験と(e)計算による O K-edge SXE スペクトル、上 : Si¹⁺に隣接した界面中 O (P1 と略記) の(c)実験と(f)計算による O K-edge SXE スペクトル、である。図 (b)、(e)は、(a)、(d)に比べ低結合エネルギー側に微妙にシフトし、

線幅がブロードになっている。さらに、4 eV 付近に新しいピークが現れている。これは、右図の計算による構造モデルが示すように、Si - O - Si 結合角が小さくなり、Si - O 結合距離が長くなった構造ストレスによるものである。また、図上の(c) (f)も(a)や(d)と比べると、スペクトルが低結合エネルギー側にシフトしている。これは、いずれも Muller[5.1]が報告した結果と同じように、界面でバンドギャップが狭くなることを示唆している。そして、Yamashita は、図 5 . 5 に示すように基板 Si から表面 SiO₂ バルクのバンドギャップの変化を計算した。SiO₂ の界面 (P1 状態と P3 状態) では、バルク SiO₂ よりもバンドギャップが狭くなっていることが明らかとなった。現在、SXE を用いた研究は、局所価電子構造を観測する研究では非常に有利な分光法である。

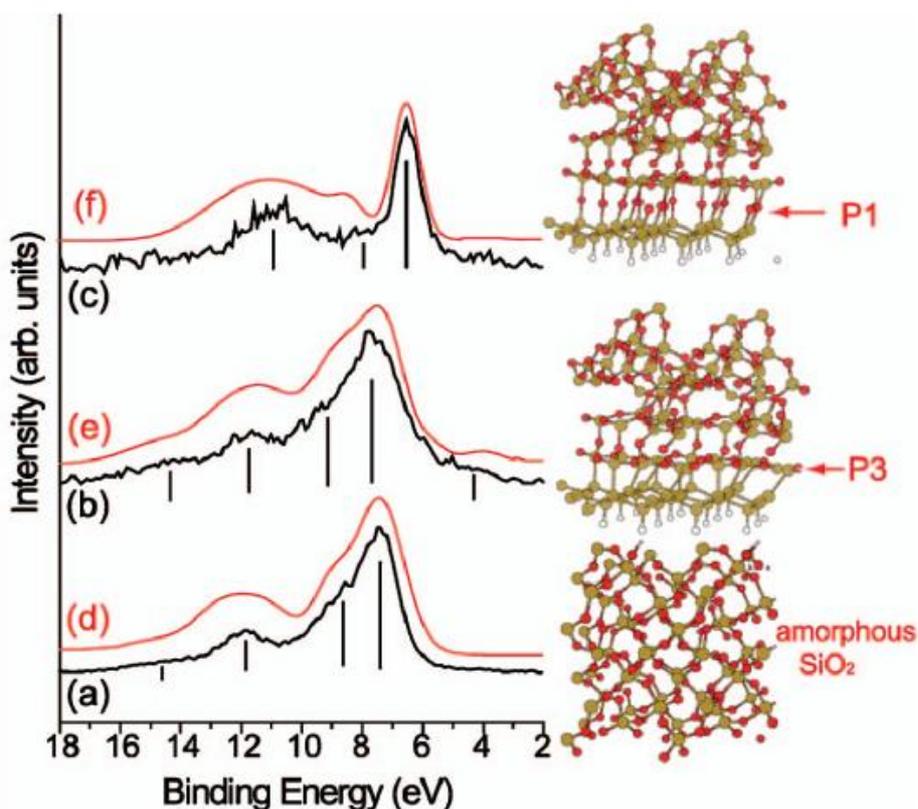


図 5 . 4 . SiO₂/Si(111)の(a)バルク SiO₂ 中での O、(b)Si³⁺に隣接した O、(c)Si¹⁺に隣接した O の O K-edge SXE スペクトル ((a) ~ (c)の黒の実線) と同状態での状態密度計算による SXE スペクトル ((d) ~ (f)の赤線)。右の図は、計算による構造最適化モデル。構造モデルより算出された (Si - O - Si 結合角、 Si - O 結合距離) は、下より (140-155 °、 1.55-1.65) (131.6-151.6 °、 1.58-1.76) (180 °、 1.9) である。(文献[5.17]より抜粋。)

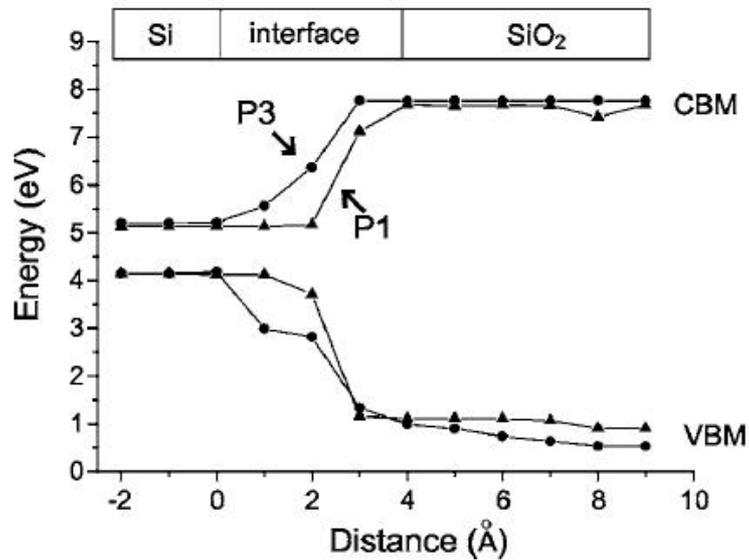


図5.5. 計算による、バルク Si からバルク SiO₂ のバンドギャップの変化。P1 と P3 の界面では、バルク SiO₂ よりもバンドギャップが狭くなっている。(文献[5.17]より抜粋。)

Hirose は、光電子分光法によるバレンスバンドの直接観測と第1原理計算から SiO₂/Si(111)界面の電子状態を考察した[5.20]。彼らの報告によると、同じ界面でも Si¹⁺と Si³⁺のように化学状態が異なれば、バレンスバンドの最高準位 (VBM) に違いが現れると報告している。Si³⁺の結合エネルギーのほうが、Si¹⁺よりも 0.19 eV 程度大きいようだ。

一方、Yamasaki は、密度関数法を基にした計算により 2ML 程度の SiO₂/Si(100)薄膜の原子構造を検討し、そこから界面とバルクのバンドギャップの違いを考察した[5.21]。図5.6 は、結晶構造 (a): Crystbalite、2.0ML、(c): quartz、2.0ML、(e): tridymite、2.0ML) SiO₂ の安定構造とその構造で見られる Si - O 結合距離、O - Si - O 結合角分布を示している。

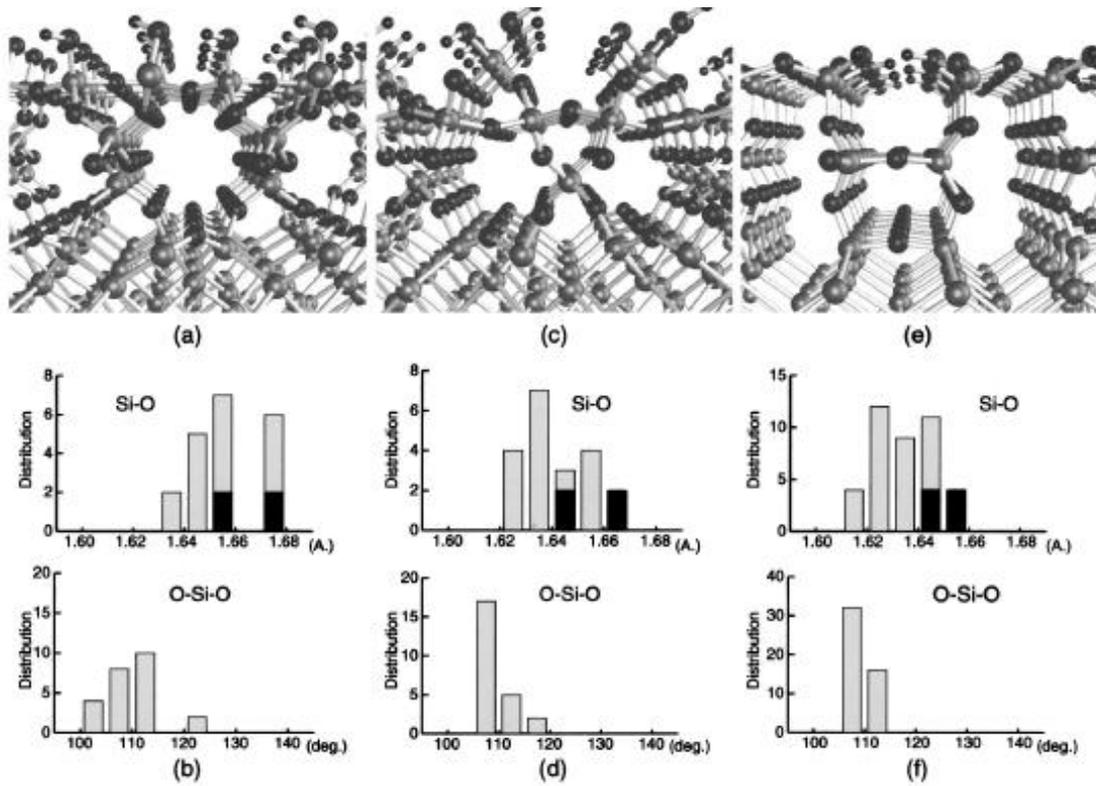


図5.6. 2MLのSiO₂/Si(100)薄膜の安定構造とSi-O結合距離、O-Si-O角の分布。(a)と(b)はCrystallite、(c)と(d)はquartz、(e)と(f)はtridymiteである。(文献[5.21]より抜粋。)

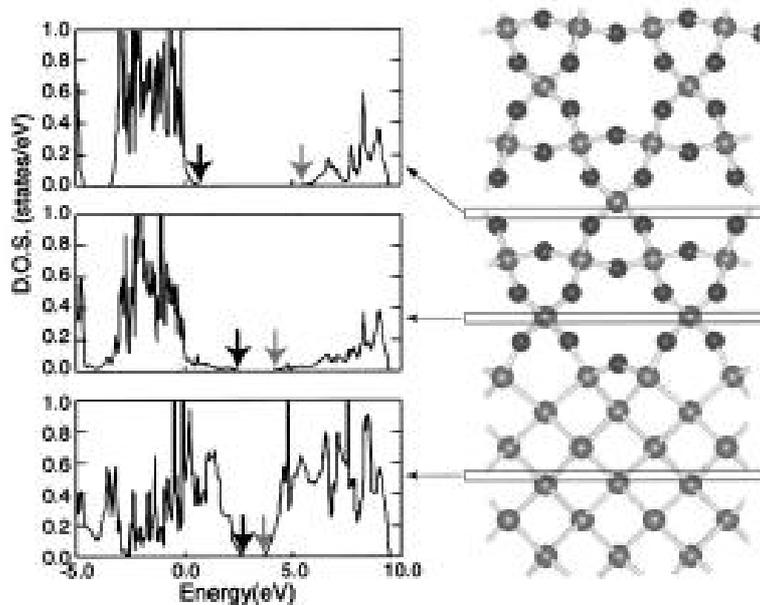


図5.7. Si(100)バルク、SiO₂とSiの界面、SiO₂/Si(100)バルクの局所状態密度。図中の矢印で示すように界面ではバンドギャップが小さくなっている。(文献[5.21]より抜粋)

そして、彼らは、図5.7に示すように SiO₂/Si(100)薄膜の深さ方向の違いによる、価電子の最高準位 (VBM) と伝導帯の最低準位 (CBM) を密度汎関数法によって求めた。グラフの下から順に Si(100) バルク、SiO₂ とバルク Si の界面、SiO₂/Si(100) バルクの VBM と CBM (黒矢印が VBM のカットオフ、グレーの矢印が CBM のカットオフ) を表している。矢印で示すように、界面に存在する Si²⁺ に酸素 1 つを介して隣接する Si⁴⁺ ではバンドギャップが狭くなっていることを示している。ただし、この結果は、界面の安定構造を求めることによって得られたものではなく、Si(100)結晶の上に SiO₂結晶を乗せてマッチさせただけのものであることに注意が必要である。

5.1.4. オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光を用いた価電子構造の研究

SiO₂/Si 界面の局所原子構造、局所電子構造を明らかにする研究は、多く行われてきた。特に、表面界面の局所電子構造を観測する実験的手法としては、Yamashita らの用いた SXE が最も優れた手法といえるであろう。しかし、図5.8に示すように内殻正孔の緩和過程は、軽い元素においてオージェ過程の方が圧倒的に優先しておこる [5.22] (より詳しいグラフは、第2章の図2.3を参照すること。) そこで、SXE を行うためには、高輝度光源および高検出効率のディテクターが必要であり、容易に行えるものではない。例えば S. Shin らの報告 [5.23] によると、非常に良い実験条件が整えられ、光源に放射光 (~10¹³Photons/sec, BL-19@PF [5.24]) を利用し、高感度ディテクターを用いても Si L₂₃ 領域の励起では 30~50cps 程度の光子しかカウントされない。

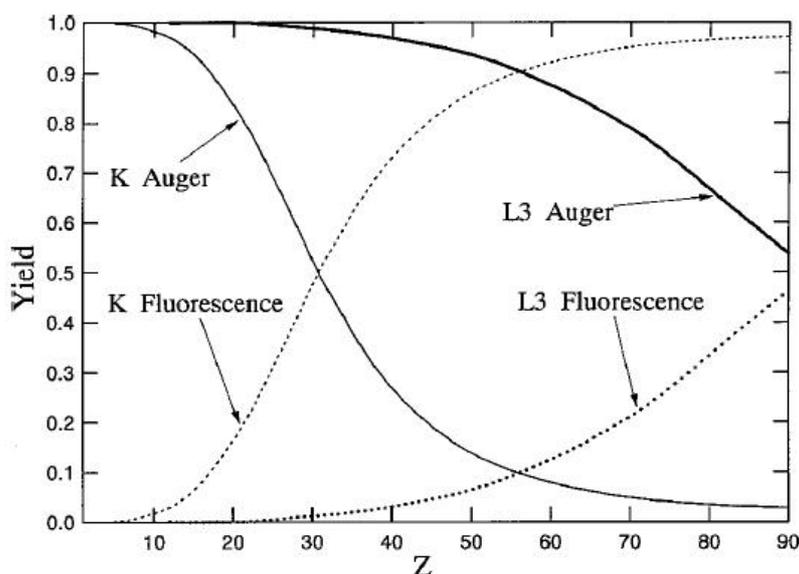


図5.8 .K 殻および L₃ 殻に生じた正孔の Auger 過程と蛍光 X 線による緩和収量の比較。Z は原子番号。(図は文献 [5.22] より抜粋。)

軟 X 線発光を検出するのではなく、オージェ電子を観測することでも、特定原子の局所価電子構造に関する情報を得ることができる [5.25]。これは、SXE と同様に局所価電子状態の情報を得られるという利点がある一方で大きな問題がある。それは、SiO₂ 超薄膜のように数原子層の試料かつ内殻準位が数 eV しかケミカルシフトを起こしていないような場合、各サイトに由来したオージェ電子が同じ運動エネルギー (Kinetic energy : KE) 領域に重なって現れてしまうということである。SiO₂ 超薄膜の場合は、Siⁿ⁺ (n=0, 1, 2, 3, 4) サイトに由来したオージェ電子が KE = 40 - 95 eV 付近に重なって現れる。そのため、これまでのオージェ電子分光法を用いたのでは SiO₂ 超薄膜の表面・界面の価電子情報を引き出すことは不可能であった。しかし、特定の化学状態を選別し、局所価電子状態を反映したオージェ電子スペクトルを測定できるオージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法を用いることで、表面界面の価電子帯の情報を引き出すことができる。そこで、私は、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0, 1, 2, 3, 4) を測定するし、SiO₂ 超薄膜の Siⁿ⁺ サイトが存在する表面・界面近傍 (n=0, 1, 2, 3, 4) の価電子構造に関する情報を得た。そして、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0, 1, 2, 3, 4) のピークの帰属を行った。

また、膜厚の異なる SiO₂ 超薄膜 (~1.2、~2.8、~1.7、~1.5) の Si⁴⁺ サイト近傍のオージェ電子スペクトルのみを選択的観測することで、膜厚に依存した Si⁴⁺ サイト近傍の価電子構造の変化について考察した。

5.2. 実験

実験は、高エネルギー加速器研究機構内にある放射光施設 Photon Factory の BL-8A にて行った。BL-8A 末端に設置した超高真空槽内の圧力は、 1.3×10^{-8} Pa* であった。分光装置は、第 4 章で性能評価を行った EEICO 分光装置を使用した。第 4 章では、ASMA および CMA の MCP の前に張ったピンホールが、2mm であったためエネルギー分解能 (E/ΔE) が悪かった。そこで、本章の実験においては、ASMA、CMA とともに 1mm のピンホールに交換することで E/ΔE を向上させた。その結果、ASMA の E/ΔE を ~80、CMA の E/ΔE を ~20 程度となった。

Si(100) および Si(111) 試料は、n-type で $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ の Si(100) ウエハー (ニラコ) をダイヤモンドカッターとアクリル板を使用して 30mm×5mm 程度に切り出した。切り出した Si(100) および Si(111) 試料は、マニピュレーターの先端に取り付けられた [5.26]。

Si(100) 面上の SiO₂ 超薄膜は、次のような手順で作製した。1) Si(100) 清浄面を作製する。(4.3.1 節を参照。) 2) 超高真空槽内に酸素ガスを 1.3×10^{-4} Pa 導入し、すぐさま、Si を 750 (2.2 A 通電) に加熱する。通電加熱による SiO₂/Si(100) 超薄膜は、下記の条件で酸素の導入時間を変化させることによって 3 種類作製した。導入時間は、それぞれ 300 sec、50 sec、25 sec であった。Si 2p 光電子スペクトルの Si⁴⁺ と Si⁰ サイトのピーク強度比から見積もった 3 種類の異なる SiO₂/Si(100) 超薄膜の膜厚は、順に ~2.8、~1.7、~1.5

であった[5.11]。以下より、2.8-、1.7-、1.5-SiO₂/Si(100)と表記する。また、名目上SiO₂酸化膜の膜厚が1.2 nm、1.0nmである試料を提供していただき、マニピュレーターに取り付けた。これらの試料についても膜厚計算を行ったところ、順に13、7.3であった。(2つの試料は、超高真空中で特に表面処理を行っていないことに注意。)これらの試料も以下より、13-、7.3-SiO₂/Si(100)と表記する。(付録B参照。)

Si(111)面上のSiO₂超薄膜は、上記手順2)の酸素の導入量を30 L、300 L、3000 Lとすることで作製した(3000 Lは、 1.3×10^{-3} Pa × 300 secで作製)。また、上と同様の方法で見積もったSiO₂/Si(111)の膜厚は、順に~1.5、~3.4、~4.1であった。以下より、1.5-SiO₂/Si(111)、3.4-SiO₂/Si(111)、4.1-SiO₂/Si(111)と表記する。

軟X線放射光は、表面法線方向から84°で入射し、励起エネルギー(hν)は、表面敏感なスペクトルが得られるよう130 eVに設定した。ビームラインのS2スリットは100μmを使用し、試料面上での光の大きさは6.6 mm×1.1 mm(横×縦)であった。

EEICO装置を用いて、SiO₂/Si(100)およびSiO₂/Si(111)超薄膜のSi 2p光電子スペクトル、Si L₂₃VVオージェ電子スペクトル、およびSi-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS(n=0、1、2、3、4)を測定した。ここで、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECSとは、Siⁿ⁺ 2p光電子(n=0、1、2、3、4)をトリガーにし、それとほぼ同時に放出されたSi L₂₃VVオージェ電子をコインシデンス測定したときに得られるスペクトルのことである。各Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECSと同時にSinglesの測定も行った。測定時の試料の温度は、全て室温であった。詳しい測定条件は以下にまとめる。

< APECS を測定したときの測定条件 >

ビームライン：BL-8A、h = 130 eV、S2Slit = 100 μm、I_s = ~17pA

ASMA_MCP_H.V. = 1.90 kV、Discri_LLT = -20 ~ 25mV (林栄精機、型 P-6904)

CMA_MCP_H.V. = 1.95 kV、Discri_LLT = -300 ~ 325 mV (林栄精機、型 P-6908)

コインシデンス測定時の ASMA のオージェ電子カウント：~3000~8000 cps、

コインシデンス測定時の CMA の光電子カウント(Si⁰サイトを検出の場合):~1000 cps、

測定中の TOF-MS 用の端子：全て Ground

光の入射角 = 表面法線方向より 84°、

実験のときに設定した CMA_trigger_electron_KE = 26.4 eV(Si⁰)、25.3eV(Si¹⁺)、24.35 eV(Si²⁺)、23.47 eV(Si³⁺)、21.8 eV(Si⁴⁺)(デコンボリューションした後の Si 2p_{3/2} ピークからのシフト量は以下を参照。)

AMA_MCS-in_electron_KE = 35 – 100 eV (1eV step で測定。)

注意事項として、ASMA および CMA_MCP の電圧の上限は 2.4 kV までである。

*：超高真空の作製：ベーク温度は、チェンバー本体が~220 で36時間程度行った。温度にむらがないよう、断熱シートをかけた。NEGへの通電はベーク中1.5 A、ベークオフ前に3A で45 min.アクティベーションすることでデガスした。

5.3. SiO₂/Si(100)の結果と考察

5.3.1 .2.8- -SiO₂/Si(100)超薄膜のサイト選択的 Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS

図5.9は、2.8- -SiO₂/Si(100)超薄膜の光電子スペクトルの全体図である。ピークの帰属は、図中に示した[5.27]。Si 2p 光電子ピークは、大きく2つに分裂しており、低 KE 側が主に表面の Si⁴⁺サイトに由来し、高 KE 側がバルクの Si⁰サイトに由来している。これら2つのピークの間には、界面近傍に分布する Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺サイトに由来するピークが分布している[5.11, 12, 14]。また、Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルやバレンスの光電子スペクトルも Siⁿ⁺サイトから放出された電子が、同じ KE 領域に重なって現れている。ここで、Si 2p 光電子スペクトルは、Voigt 関数を用いて比較的容易に成分分離することができる。一方、Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルを簡単な解析で分離することはほとんど不可能である。

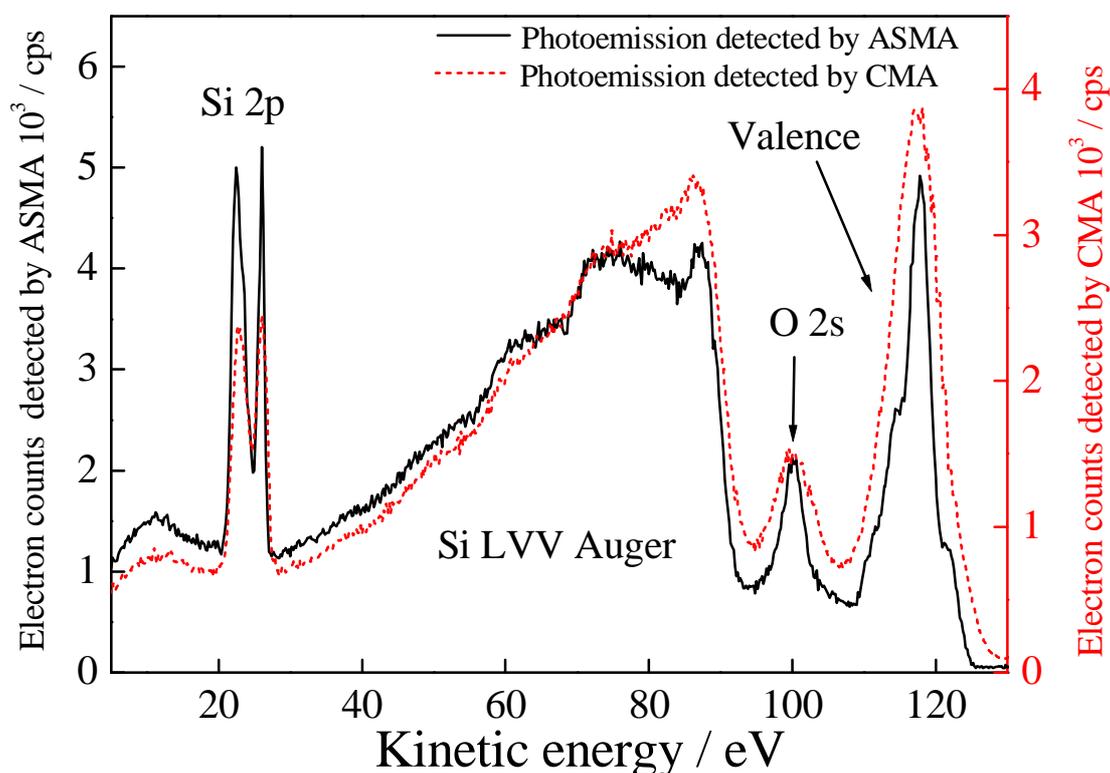


図5.9 .2.8- -SiO₂/Si(100)超薄膜の光電子スペクトルである。黒の実線は ASMA、赤の破線は CMA によって測定している。ピークの帰属は、図中に示した。

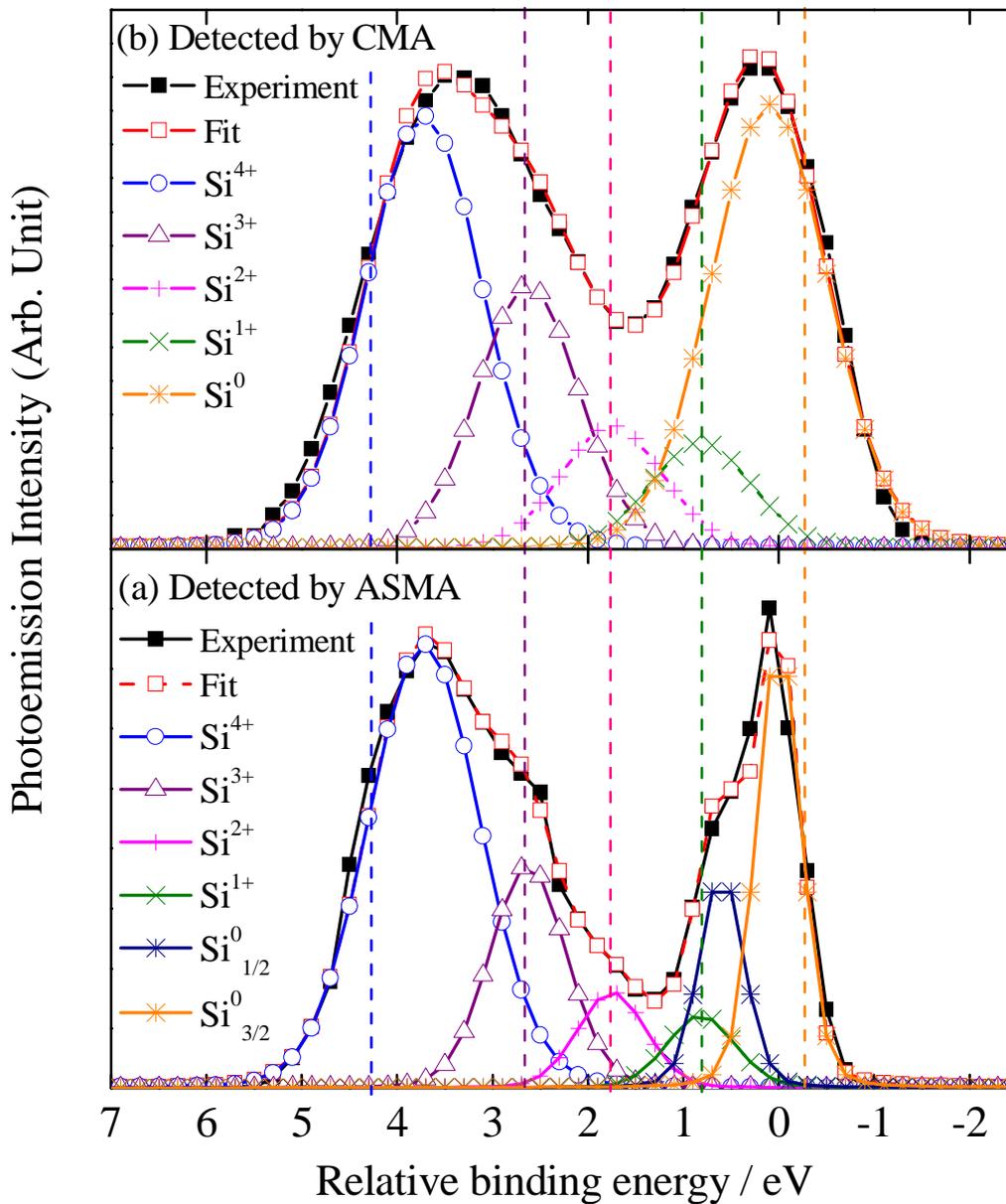


図5.10 (a)ASMA、(b)CMA によって観測された Si 2p 光電子スペクトルの拡大図。
 $h\nu = 130\text{eV}$ 。Voigt 関数を用いることによって Si^{n+} サイト ($n=0, 1, 2, 3, 4$) のピークに
 デコンボリューションされている。縦の破線は、トリガーシグナル位置を示している。

図5.10は、(a)ASMA、(b)CMA によって観測された $2.8\text{-}\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の Si 2p
 光電子スペクトルの拡大図である。Si 2p 光電子スペクトルは、バックグラウンドを引いた
 後、Voigt 関数によって5つの Si^{n+} サイトにデコンボリューションされた。フィッティング

パラメーターは表 5 . 2 にまとめて示す。ASMA で観測したスペクトルの Si^0 サイトのピークのみ、スピン - 軌道カップリングを考慮し、その分裂は 0.6 eV で、強度比は $2p_{3/2} : 2p_{1/2} = 2 : 1$ とした。表 5 . 2 で見られるように Si^0 $2p_{3/2}$ ピークからの各 Si^{n+} ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) サイトの相対的なケミカルシフト量は、文献値と数パーセントの誤差でよい一致を示している。また、各ピークのローレンツ幅は 80 meV とし、ガウス幅はアナライザーのエネルギー分解能を考慮した値に設定した。図中に記された、縦の破線は、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2p$ APECS 測定の際にトリガーとしたエネルギー位置を示している。トリガーポジションの $\text{Si}^{0_{3/2}}$ ピーク位置からの相対的なエネルギー位置は、 Si^0 、 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 、 Si^{4+} サイトまで順に - 0.3 eV、+ 0.8 eV、+ 1.82 eV、+ 2.64 eV、+ 4.3 eV であった。これらの $\text{Si}^{n+} 2p$ 光電子をトリガーシグナルとして、 $2.8\text{-SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の $\text{Si L}_{23}\text{VV}$ オージェ電子スペクトル領域をオージェ電子 - 光電子コインシデンス測定した。

表 5 . 2 . 図 5 . 1 0 のデコンボリューションに使用したフィッティングパラメーター。各 Si^{n+} サイトのケミカルシフト量は、[5.11, 12, 14]を参照。全てのピークのローレンツ幅は、80 meV とした[5.28]。ガウス幅は、主にアナライザーの分解能に由来しているため、文献値からは外れている。

Component	Relative energy to the Si^0 $2p_{3/2}$ peak (eV)	Gaussian FWHM of ASMA (eV)	Gaussian FWHM of CMA (eV)
$\text{Si}^0 2p_{3/2}$	0	0.54	1.44
$\text{Si}^0 2p_{1/2}$	0.6	0.54	
$\text{Si}^{1+} 2p$	0.82	0.84	1.24
$\text{Si}^{2+} 2p$	1.75	0.84	1.24
$\text{Si}^{3+} 2p$	2.63	0.94	1.24
$\text{Si}^{4+} 2p$	3.72	1.37	1.44

図 5 . 1 1 は、 $2.8\text{-SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜より得た (a) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-}2p$ APECS、(b) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{1+}\text{-}2p$ APECS、(c) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{2+}\text{-}2p$ APECS、(d) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{3+}\text{-}2p$ APECS、(e) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS (filled circle and solid line) である。黒の実線は、各 APECS と共に測定した singles である。特に、図 5 . 1 0 と表 5 . 3 を参照すれば分かるように、 Si^0 サイトと Si^{4+} サイトのトリガー位置を他の光電子成分が入らないよう注意深く決定したため、 Si^0 サイトもしくは Si^{4+} サイト近傍の価電子帯から放出されたオージェ電子スペクトルを反映している。一方、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{1+}\text{-}2p$ APECS、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{2+}\text{-}2p$ APECS、

Si-L23VV-Si³⁺-2p APECS は、そのほかの Si^{m+}-2p 光電子 (m≠n) 成分を幾分か含んでいるために純粋な Siⁿ⁺ サイト近傍の価電子構造を反映していない。しかし、各 Si-L23VV-Siⁿ⁺-2p APECS は全て異なる構造を示し、singles と異なる構造を示している。

図 5 . 1 1 . (a) Si-L23VV-Si⁰-2p APECS は、図 5 . 1 2 に示した Si(100)2×1 清浄面から得られた、Si-L23VV-Si-2p APECS (もしくは、第 4 章の図 4 . 1 4 で示した Si(111)7×7 清浄面から得られた Si-L23VV-Si-2p APECS) とよく類似した構造をしている。これは、(a)の Si-L23VV-Si⁰-2p APECS が、表面から比較的浅い位置に存在している Si から放出されたオージェ電子のみを観測していることを示している。Si-L23VV-Si⁰-2p APECS には、KE = ~ 60 eV、~71 eV 近傍で APECS 強度が強くなっている。これは、酸化シリコン界面に近傍に存在している Si⁰ を多く観測していると考えられる。なぜならば、Si(100)2×1 清浄表面において、これらのピークの強度は弱い。一方、表面を水素化した場合[5.29]、もしくは、Si₂H₆ のような分子を表面に吸着させた場合[5.30]にこれらのピークは顕著に現れる。つまり、清浄表面 Si 成分に見られないピークではないかと考えられる。また、Si-L23VV-Si⁰-2p APECS を得るためには他の APECS データを得る以上に積算時間を要し、単純に、最表面の電子状態を反映している Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS を得るよりも約 2 倍時間を要している。これは、APECS がより浅い層を観測しやすいため表面より深い原子からのオージェ電子を検出し難いということから説明することができる。

図 5 . 1 1 . (e) は、Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS である。Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS は、 ≈ 74 eV、 ≈ 65 eV、 ≈ 60 eV、 ≈ 50 eV、 ≈ 37 eV のピークを持っている。これらのピークの帰属を行うため、図 5 . 1 3 に過去に報告された膜厚 150 nm の SiO₂/Si(111) 酸化膜のオージェ電子スペクトル[5.31]及び、Stefani によって報告された 1.0 nm-SiO₂/Si(100)超薄膜の Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS [5.32]を示した。特に、図 5 . 1 3 右の Stefani らの Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS も Si⁴⁺サイトのオージェ電子のみを観測するため、トリガー位置に Si⁴⁺光電子以外の Si^{m+}成分 (m≠4) が混入しないエネルギーを選択している。3つのスペクトルを比較すると、 ≈ 74 eV、 ≈ 65 eV、 ≈ 60 eV のピークが観測され、低 KE 側まで測定した Ramaker と本測定結果には ≈ 50 eV のピークが見られている。また、我々の Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS には、 ≈ 37 eV のピークが新たに観測できている。表 5 . 4 に a) 本測定の Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS、b) Stefani の Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS、c) Ramaker の Si-L23VV オージェ電子スペクトルで見られるメジャーピーク ≈ 74 eV、 ≈ 65 eV、 ≈ 60 eV、 ≈ 50 eV、 ≈ 37 eV からの ≈ 74 eV、 ≈ 65 eV、 ≈ 60 eV、 ≈ 50 eV、 ≈ 37 eV ピークの相対的シフト量をまとめた。それぞれの相対的シフト量は非常に良い一致をしていることが分かる。これより、私の測定した Si-L23VV-Si⁴⁺-2p APECS は、2.8- ≈ 1.5 SiO₂/Si(100)試料の Si⁴⁺サイトに生じた内殻正孔近傍に局在する価電子帯によって緩和され放出されたオージェ電子のみを観測しているといえる。また、これらのピークは、Ramaker による Si₅O₄ クラスタモデルの計算結果[5.31、33]から、 ≈ 74 eV : [(4t₂)⁻², (5a₁)⁻¹(4t₂)⁻¹, (5a₁)⁻²]、 ≈ 65 eV : shake-up、off 過程によるエネルギー損失ピーク、 ≈ 60 eV : [(3t₂)⁻¹(4t₂)⁻¹, (4a₁)⁻¹(4t₂)⁻¹, (3t₂)⁻¹(5a₁)⁻¹, (4a₁)⁻¹(5a₁)⁻¹]、 ≈ 50 eV : [(3t₂)⁻², (4a₁)⁻¹(3t₂)⁻¹, (4a₁)⁻²] の終状態に由来するとされている (表 5 . 4 . d) 参照)。ここで、4t₂

は Si 3s 軌道と O2p 軌道の混成による結合性軌道、5a₁ もまた Si 3s 軌道と O 2p 軌道の混成による結合性軌道、3t₂ は Si 3p 軌道と O2s 軌道の混成による結合性軌道、4a₁ は Si 3s 軌道と O2s 軌道の混成による結合性軌道である。また、図 5 . 1 3 右の Stefani の Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の中には、Ramaker によって計算された Si₅O₄ クラスターモデルの Si L₂₃VV オーজে電子スペクトルが同時に示されている。ここで、メジャーピークよりも高 KE 側で、実験結果のほうが高 KE 側までテールを引いているということがわかる。この考察については、後の 5 . 3 . 2 節で詳しく議論する。

次に、図 5 . 1 1 . (b) Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS、(c) Si-L₂₃VV-Si²⁺-2p APECS、(d) Si-L₂₃VV-Si³⁺-2p APECS を考察する。先にも、記述したように Siⁿ⁺ 2p 光電子ピーク (n= 1、2、3) にトリガーを設定しても CMA の分解能が悪いため、Si^{m+} 2p 光電子成分 (m≠n) を含んでしまう。そのため、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n= 1、2、3) 中に Si-L₂₃VV-Si^{m+}-2p APECS 成分を含んでしまっている。各トリガー位置における Siⁿ⁺成分と Si^{m+}成分の存在比は、表 5 . 3 にまとめてある。しかしながら、これら(b)~(d)の Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=1、2、3) はそれぞれ異なるスペクトル構造を示し、酸化数が大きくなるにしたがってメジャーピークが低 KE 側にシフトしている。図 5 . 1 1 (c)と(d)のトリガーシグナルは、Si²⁺ 2p と Si³⁺ 2p の光電子成分をそれぞれ半分以上の 54%、67% 含んでいるので、(c) Si-L₂₃VV-Si²⁺-2p APECS、(d) Si-L₂₃VV-Si³⁺-2p APECS メジャーピークを Si²⁺ L₂₃VV、Si³⁺ L₂₃VV オージェ電子成分のメジャーピークと考えた。これらのメジャーピークの KE 位置は、(c) Si-L₂₃VV-Si²⁺-2p APECS (Si²⁺ L₂₃VV) = ~82 eV、(d) Si-L₂₃VV-Si³⁺-2p APECS (Si³⁺ L₂₃VV) = ~78 eV と決定した。一方、(b) Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS を測定したときのトリガーシグナルの KE は、Si¹⁺ 2p 光電子成分が 31%、Si⁰ 2p 光電子成分が 58% と Si⁰ サイト成分が過半数を占めてしまっている。そこで、(b) Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS の~87.5eV 付近のメジャーピークは、Si⁰ サイトから放出された Si⁰ L₂₃VV オージェ電子成分であると考へた。実際、(a)のメジャーピーク位置とよく一致している。そこで、Si¹⁺ L₂₃VV オージェ電子成分のメジャーピークは、~85 eV 付近に現れたショルダーピークに帰属した。これは、4 . 3 . 4 . 節の図 4 . 1 5 に示した Si(111)7×7 清浄面上に H₂O が解離吸着した試料の Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS のメジャーピーク~86 eV であることから説明される。まとめると、Siⁿ⁺ L₂₃VV オージェ電子成分 (n=0、1、2、3、4) のメジャーピークは、(a) Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS (Si⁰ L₂₃VV) = ~87 eV、(b) Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECS (Si¹⁺ L₂₃VV) = ~85 eV、(c) Si-L₂₃VV-Si²⁺-2p APECS (Si²⁺ L₂₃VV) = ~82 eV、(d) Si-L₂₃VV-Si³⁺-2p APECS (Si³⁺ L₂₃VV) = ~78 eV、(e) Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS (Si⁴⁺ L₂₃VV) = ~74eV、と決定することができる。また、(b)~(e)のメジャーピークの(a)のメジャーピークからのケミカルシフト量は、(b) = ~ - 2 eV、(c) = ~ - 5 eV、(d) = ~ - 9 eV、(e) = ~ - 13 eV であった。これらの値については、表 5 . 5 にまとめた。

このようなオージェ電子の化学シフトは、Si の酸化数が大きくなるにしたがって価電子帯の最も状態密度の高い準位の結合エネルギーが大きくなっていることを示している。図

5.14に示すように、価電子の最も状態密度の高い部分が内殻電子と同程度以上のケミカルシフトを起こすと仮定し、オージェ過程に参加したとすれば、酸化数の増大にしたがってオージェ電子の運動エネルギーは小さくなることを見て取れる。これは、 Si^{4+} サイトが多く存在する表面 SiO_2 ではバンドギャップが大きく、 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} サイトが多く存在する $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 界面ではバンドギャップが狭くなっていることを示している。

また、

さらに、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p APECS}$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$) から得られたマキシマムピークに関する情報は、従来より半導体産業の集積回路製作行程で表面の酸化状態や汚染状態を検査するために用いられていた Scanning Auger-electro Microscopy (SAM) [5.34, 35] を実行するにあたり重要な量になると考えられる。

次いで、私は、(b)~(d)のスペクトルの中にいくつか見られるマイナーピークを考察した。(b)~(d)は、全て $\text{KE} \sim 60$ eV 付近にマイナーピークを持っている。このマイナーピークの特徴は、シフト量はメジャー小さく曖昧であるが、酸化数が小さくなるほど強度が弱くなり、線幅がブロードになるということである。一方、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p APECS}$ 中に見られた $\text{KE} \sim 50$ eV 付近のピークは、曖昧であるため議論することは難しい。この結果は、1) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p APECS}$ ($n=1, 2, 3, 4$) のマイナーピーク形成に参与している $3t_2$ 軌道や $4a_1$ 軌道は酸化数の影響が弱いために大きなケミカルシフトを起こさない、2) 酸化数が小さくなるにしたがって $3t_2$ 軌道や $4a_1$ 軌道が非局在化することを示している。

また、(b) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{1+}\text{-2p APECS}$ 中の ~ 79 eV のピーク、(c) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{2+}\text{-2p APECS}$ 中の ~ 73 eV のピーク、(b) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{3+}\text{-2p APECS}$ 中の ~ 71 eV のピークは、それぞれのスペクトルのメジャーピークから ~ 6 eV、 ~ 8.5 eV、 ~ 7 eV 低 KE 側にシフトした位置に現れている。このシフト量は、(e) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p APECS}$ 中に見られた のメジャーピークとその Shake-up、off 過程による損失ピークの関係で得られるシフト量 ~ 8.5 eV に近い値を示している。そのため、これらのピークは、それぞれの $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p APECS}$ ($n=1, 2, 3$) のメジャーピークの Shake-up、off 過程によるエネルギー損失ピークであると考えられることができる。その他(b)~(d)の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p APECS}$ ($n=1, 2, 3$) の中には、小さなピークが見られる。これらは、先に記述したようにトリガーシグナルに Si^{m+} 2p 成分がいくらか混入してしまっていることに由来すると考えられる。

以上の 2.8- $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜のサイト選択的 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p APECS}$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$) の測定結果、 Si^{n+} L_{23}VV オージェ電子成分 ($n=0, 1, 2, 3, 4$) に関する詳細を得ることができた。

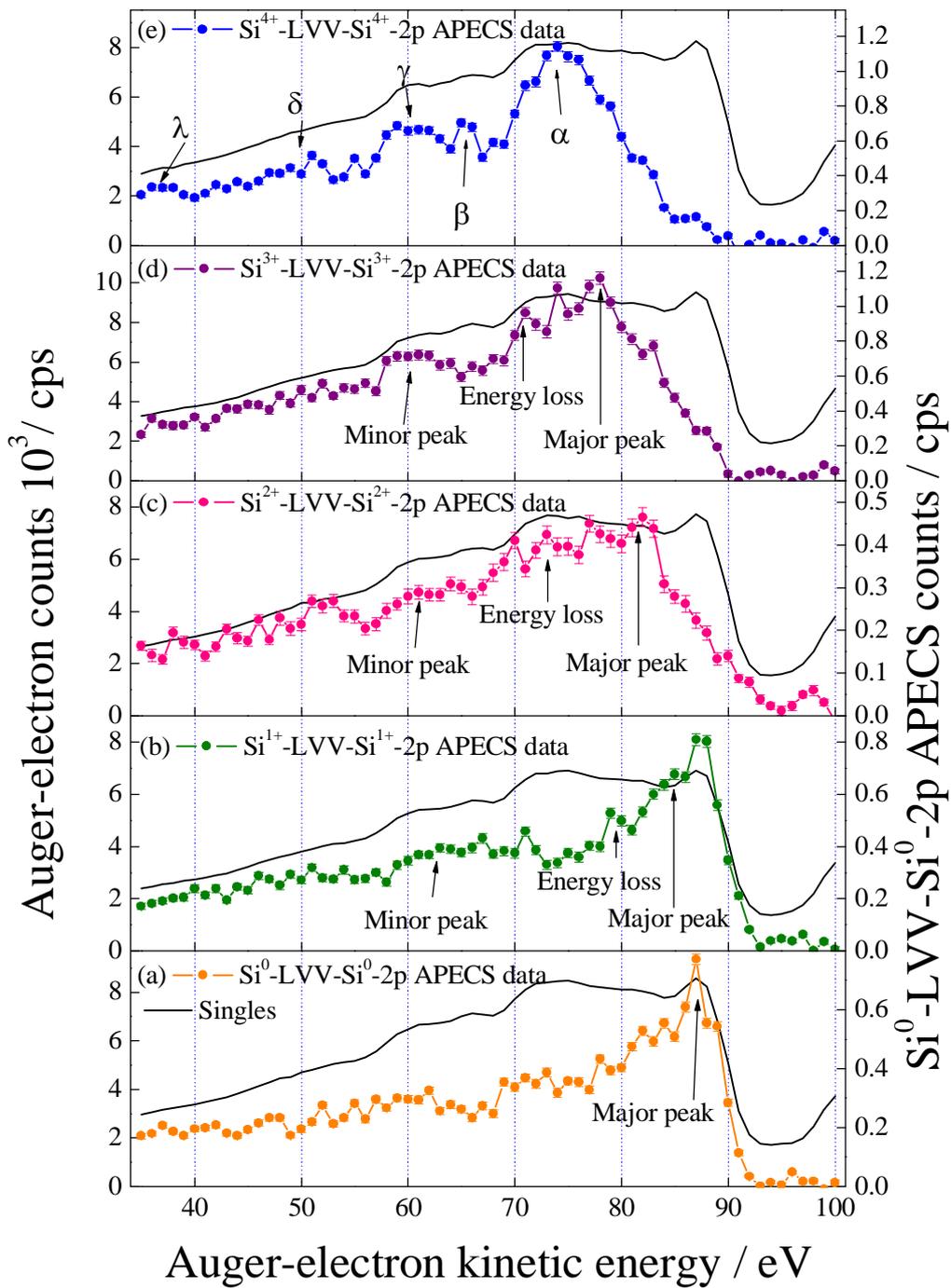


図5.11.2.8 $\text{-SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜より得た (a) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-2p}$, (b) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{1+}\text{-2p}$, (c) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{2+}\text{-2p}$, (d) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{3+}\text{-2p}$, (e) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS スペクトル。 $h\nu = 130$ eV であった。(a)~(e)の中に示した黒の実線は、APECS 測定と同時に測定した Singles である。各スペクトルの積算時間は、(a) 2700, (b) 1800, (c) 1500, (d) 1200, and (e) 1500 sec であった。

表5.3. Si-L₂₃VV-Si^{m+}-2p APECS (n=0, 1, 2, 3, 4) 測定時の Si^{m+} 2p 光電子トリガーポジションに含まれる Si^{m+} 2p 光電子 (m≠n) の強度比。

m \ n	0	1	2	3	4
0	97 %	3 %	negligible	negligible	negligible
1	58 %	31 %	11 %	negligible	negligible
2	9 %	12 %	54 %	25 %	negligible
3	negligible	negligible	6 %	67 %	27 %
4	negligible	negligible	negligible	2 %	98 %

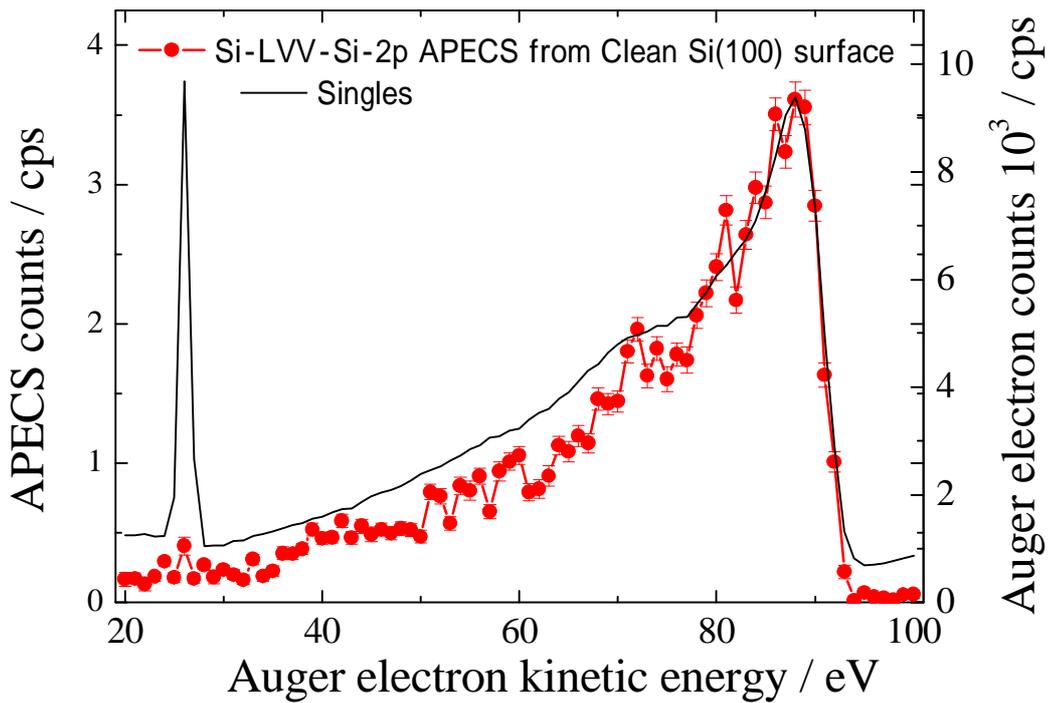


図5.12. 赤丸と赤の実線は、Si(100)2×1 清浄面より得られた Si-L₂₃VV-Si-2p APECS。同時に示した黒の実線は、singles。積算時間は、300 sec/eV であった。

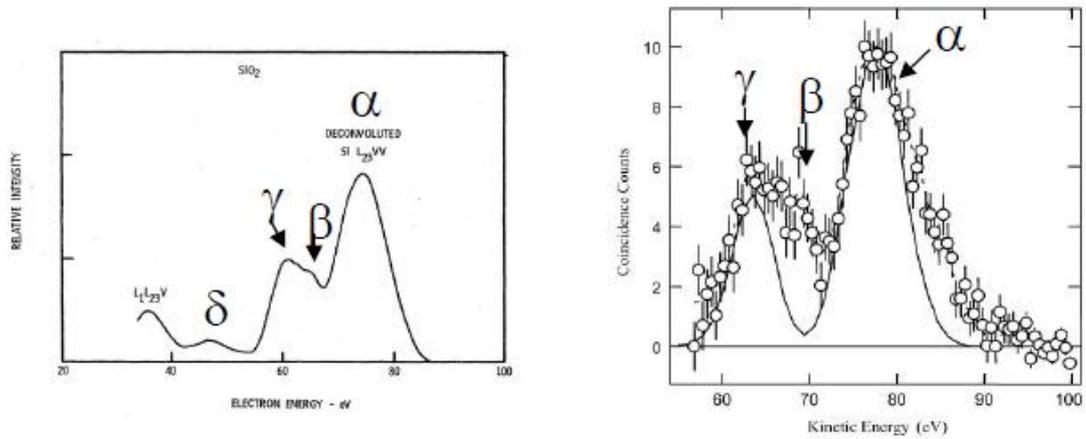


図5.13. 左: Ramaker によって測定された膜厚~150 nm の SiO₂/Si(111)の Si L₂₃VV オージェ電子スペクトル(文献[5.31]より抜粋) 右: Stefani によって観測された膜厚 1.0 nm の SiO₂/Si(100)超薄膜から得られた Si-LVV-Si⁴⁺-2p AEPES (文献[5.32]より抜粋)

表5.4. a) 2.8- SiO₂/Si(100)超薄膜から得られた Si-LVV-Si⁴⁺-2p AEPES の各ピークの運動エネルギー位置とメジャーピークからの相対的ピーク位置、 b) Stefani によって観測された 1.0-nm-SiO₂/Si(100)超薄膜の Si-LVV-Si⁴⁺-2p AEPES のメジャーピークからの各ピークの相対的ピーク位置[5.32]、 c) Ramaker によって観測された 150-nm-SiO₂/Si(100)の Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルのメジャーピークからの各ピークの相対的ピーク位置[5.31]。 d) 四面体 Si₅O₄ cluster モデルより帰属された各ピークの終状態 [5.31, 33].

a) AeKE (eV)	~ 74	~ 65	~ 60	~ 51	~ 37
AeKE relative to the major peak (eV)	0	~-9	~-14	~-23	~-37
b) AeKE relative to the major peak AEPES data [5.32]	0	~-9	~-14	-	-
c) AeKE relative to the major peak of AES data [5.31]	0	~-10	~-14	~-28	-
d) Assignments [5.31, 33]	(4t ₂) ⁻² , (4t ₂) ⁻¹ (5a ₁) ⁻¹ , (5a ₁) ⁻²	Shake-up, shake-off	(3t ₂) ⁻¹ (4t ₂) ⁻¹ , (4a ₁) ⁻¹ (4t ₂) ⁻¹ , (3t ₂) ⁻¹ (5a ₁) ⁻¹ , (4a ₁) ⁻¹ (5a ₁) ⁻¹	(3t ₂) ⁻² , (4a ₁) ⁻¹ (3t ₂) ⁻¹ , (4a ₁) ⁻²	Shake-up, shake-off

表5.5.2.8- $\text{-SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜から得られた $\text{Si-LVV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) のメジャーピークの運動エネルギー位置(上段)と(b)~(e) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n=1, 2, 3, 4$) のメジャーピークの(a) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-2p}$ APECS のメジャーピークからのケミカルシフト量(下段)。これらの値は、従来、半導体産業で使われていた Scanning Auger-electron Microscopy (SAM) [5.34, 35]に有益な情報を与える。

	Si^0	Si^{1+}	Si^{2+}	Si^{3+}	Si^{4+}
AeKE (eV)	~ 87	~ 85	~ 82	~ 78	~ 74
AeKE relative to the major peak of $\text{Si-LVV-Si}^0\text{-2p}$ APECS (eV)	0	~-2	~-5	~-9	~-13

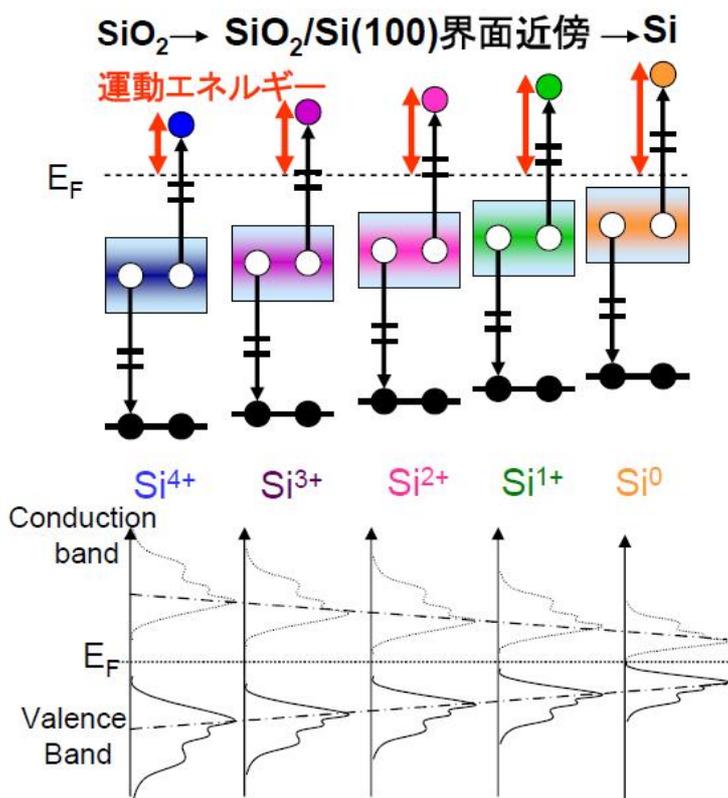


図5.14. $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) のメジャーピークのシフトより考察した Si^{n+} サイト近傍の価電子帯のケミカルシフト。酸化数が大きくなるにしたがって、価電子帯の最も状態密度の高い準位が深い方向へケミカルシフトを起こしている。

5.3.2. SiO₂/Si(100)超薄膜の Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS の膜厚依存性

Yamasaki らの第 1 原理計算を用いた SiO₂ の局所価電子状態の研究[5.21]によると、SiO₂ バルクと SiO₂ 界面の局所価電子構造は異なることが報告されている。界面に存在する SiO₂ のほうが SiO₂ バルクよりもより浅い準位まで状態密度を持つようである。これは、Si(100) 面上に Crystbalite、quartz、tridymite、タイプの異なる SiO₂ 結晶をのせ、界面に Si²⁺層のみが存在するような場合に制限されていることに注意しなければならない[5.21]。しかしこのような界面構造に由来する SiO₂ の価電子状態の変化を実験的に観測したという報告はこれまでされていない。そこで、私は、SiO₂ の膜厚に依存した Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を測定することで、SiO₂ バルクと SiO₂ 界面の価電子構造に違いがあるのかどうかを検討した。実際に、SiO₂ 界面の浅い準位に価電子密度が増大すれば、膜厚が薄くなるに従って、SiO₂ 界面のオージェ電子スペクトルをより多く観測するようになるので、浅い準位から放出さえるオージェ電子を顕著に観測できるであろう。

図 5.15 は、CMA によって観測した異なる膜厚の Si 2p 光電子スペクトルである。下より順に(a) 1.5- SiO₂、(b) 1.7- SiO₂、(c)2.8- SiO₂、(d)13- SiO₂ である。図 5.15 (a) ~ (c)は、図 5.10 と同様に Voigt 関数を用いて 5 つの Siⁿ⁺サイトにデコンボリューションした。図 5.15 (a) ~ (d)それぞれの Si⁰サイトからの Si⁴⁺のケミカルシフト量は、(a) : ~+3.6 eV、(b) : ~+3.7 eV、(c) : ~3.7 eV、(e) : ~4.3 eV であった。膜厚によってケミカルシフト量が異なるのは、始状態が変化というよりもオージェ終状態の違いに強く依存することが実験的にも理論的にも示されている [5.36,37]。ここで、図 5.15 (d)の 13- SiO₂/Si(100)の Si 2p 光電子スペクトルでは、Si⁴⁺サイト以外の光電子成分はほとんど観測されていない。(同様に、図 5.16 に示した 13- SiO₂/Si(100)から得られたオージェ電子スペクトルも Si⁴⁺ L₂₃VV 成分以外はほとんど観測されていない。)図 5.15 中に示した黒の破線は、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を測定する際の Si⁴⁺トリガーシグナルの位置を示している。図を見ると分かるように Si⁴⁺ 2p 光電子以外の Si^{m+} 2p 光電子成分がほとんど無視できるエネルギー位置に設定している。実際、スペクトル上で Si⁴⁺ 2p 光電子に隣接した Si³⁺ 2p 光電子成分が(a) 4%、(b) 2%、(c) 2%、(d) 0% 程度含まれているだけで、その他の Si⁰、Si¹⁺、Si²⁺ 2p 光電子成分は無視できると考えられる。この場合、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS は、純粋な Si⁴⁺ オージェ電子スペクトルを反映していると考えられることができる。

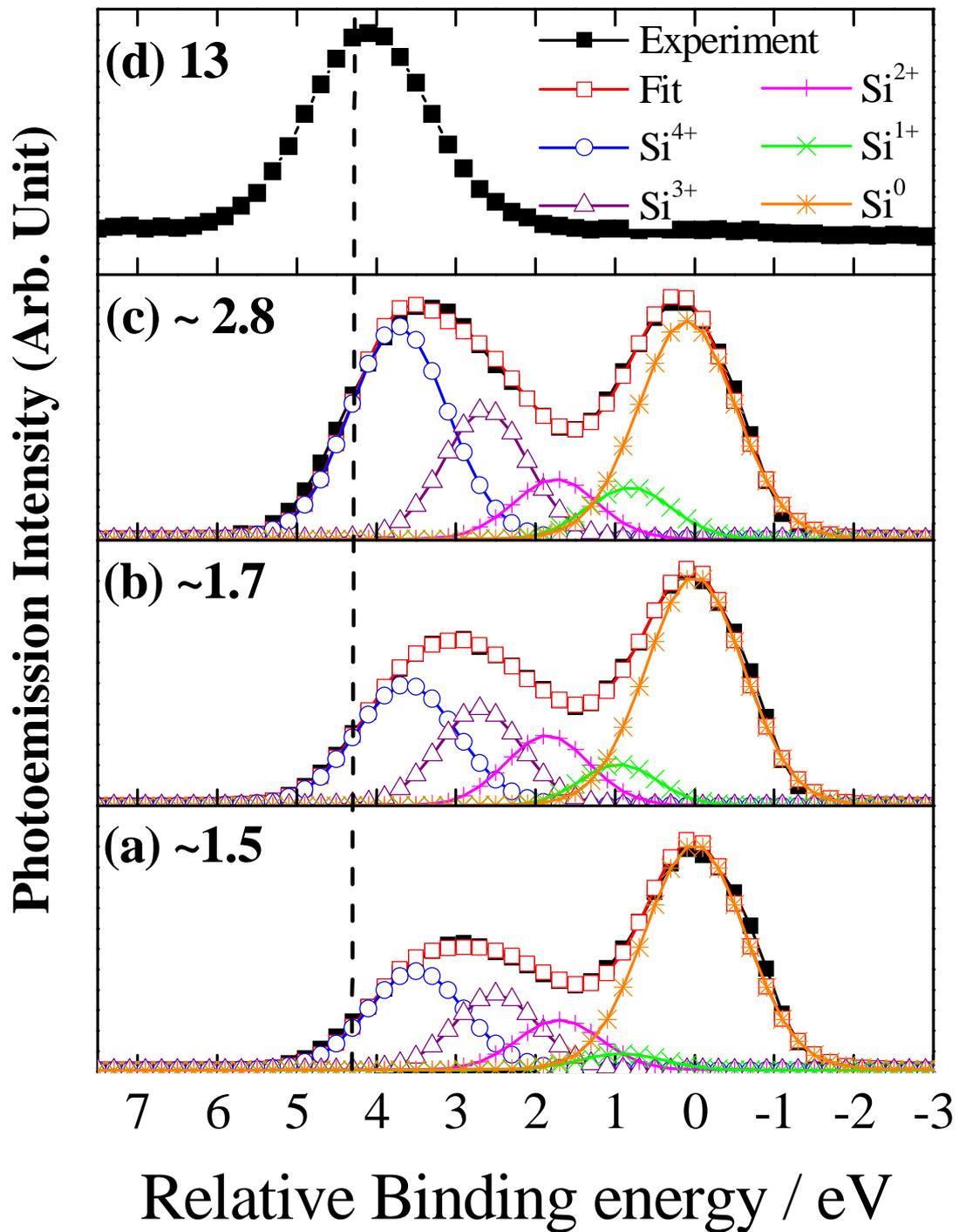


図5 . 1 5 . 下より順に、CMAによって観測された(a) 1.5- SiO_2 、(b) 1.7- SiO_2 、(c) 2.8- SiO_2 、(d) 13- SiO_2 のSi 2p 光電子スペクトル。Voigt関数により5つ Si^{n+} サイトにデコンボリューションされている。図中、黒の破線は、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS測定に用いたトリガーシグナルの運動エネルギー位置を示している。

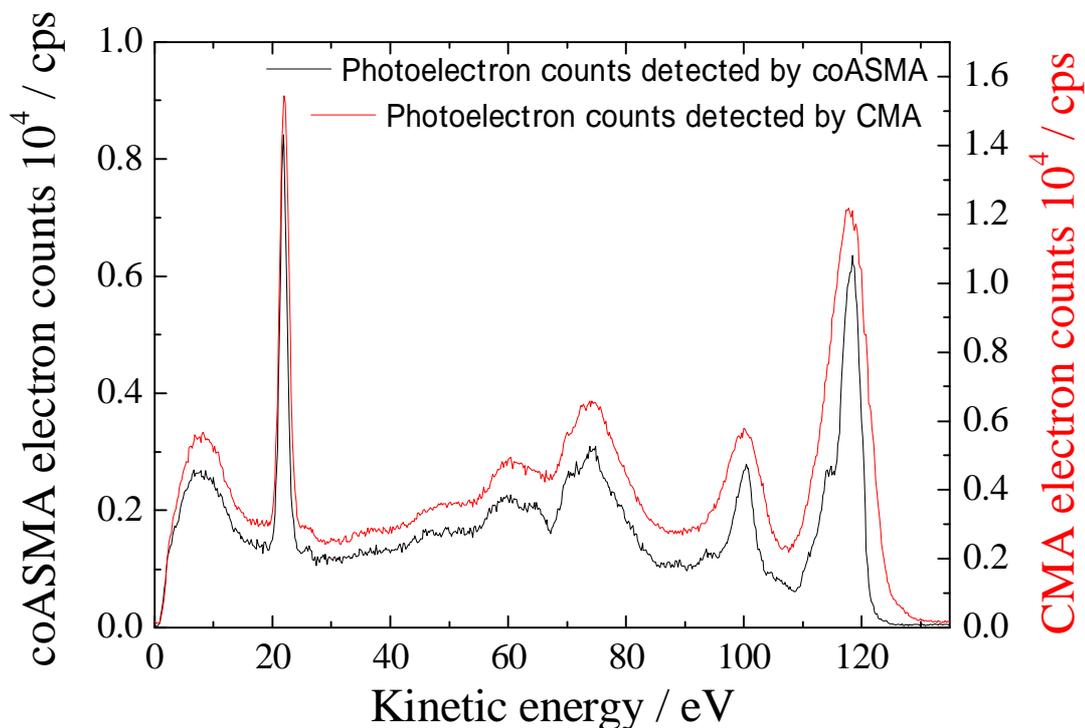


図5.16. 膜厚 13 nm の SiO₂/Si(100) から得られた光電子スペクトル。黒の実線は ASMA によって、赤の実線は CMA によって観測したものの。

膜厚に依存した Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を図5.17に示した。と黒実線が 13-
-SiO₂/Si(100) より得られた 13- -Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS、 と青実線が 2.8-
-SiO₂/Si(100)より得られた 2.8- -Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS、 と赤実線が 1.7-SiO₂/Si(100)より
得られた 1.7- -Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS、および と緑実線が 1.5- -SiO₂/Si(100)より得ら
れた 1.5- -Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS である。13- -Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS は、
、
、
ピークおよび全てのピークの立ち上がりが、最大~1.5 eV 程度低 KE 側にシフトして
いる。(表5.6を参照。)これは、Si 2p 内殻準位の膜厚依存性で見たように、始状態が変
化しているのではなくオージェ終状態が大きく変化していると考えられる。一方、膜厚 2.8
、1.7、1.5 の、
、
ピークのピーク位置やピークの立ちあがりはほとんど変化
しない。しかしながら、ピークからカットオフまでのピークの立下り(テール)は、膜
厚が薄くなるにしたがって高 KE 側に大きくシフトしている。このシフト量は、ピークの
立ち上がりで見られるシフトよりも大きい。ピークのハーフマキシマムは、膜厚が薄く
なるに従って~4 eV 程度高 KE 側にシフトしている。(表5.6を参照)また、カットオフ
のエネルギー位置を決定するのは非常に曖昧であるが、目測では~6 eV 程度高 KE 側にシ
フトしている。この曖昧さを避けるために、私は、ピークの立下りの~80%~20%の範

図にある測定点を最小 2 乗法で直線近似して引いた直線と x 軸と交差する点をカットオフエネルギーとした。この直線に物理的な意味はない。この場合、膜厚が薄くなるにしたがって観測されるカットオフエネルギーのシフト量は、 ~ 4.6 eV であった。このような、大きな KE のシフトは、ピークの立ち上がりで見られた終状態のエネルギー変化だけで説明できるものではない。つまり、膜厚が薄くなるにしたがってエネルギー準位の浅い部分から放出される高 KE のオージェ電子を観測しているということを示している。

ここで、再度、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 面の界面構造と初期酸化過程を詳しく考察する。Yamasakiらの第 1 原理計算では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 界面に“ $\text{Si}^{4+} - \text{O} - \text{Si}^{2+}$ ”の周期構造が平面方向に存在する場合を仮定することで、浅い準位の電子密度の存在を報告している。実際、Transmission electron microscope (: TEM) を用いた研究等から、熱酸化により作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 薄膜界面に厚さ ~ 5 程度の“ $\text{Si}^{4+} - \text{O} - \text{Si}^{n+}$ ”層が周期構造を持って存在することが確認されている[5.38-39]。また、 $\text{Si}(100)$ 面の初期酸化過程は、非常に位置選択性が高く layer-by-layer で成長するため、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜でも“ $\text{Si}^{4+} - \text{O} - \text{Si}^{n+}$ ”層のような周期構造が十分存在しうると考えられる。このような、 SiO_2 界面の周期構造は、浅い準位の状態密度を生じさせるため、高 KE の電子を放出させるのであろう。また、序で述べたように $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 薄膜の初期酸化過程では、 Pb_0 や Pb_1 のような Si^{n+} ($n=0, 1$) のダングリングボンドを持った Si 欠陥が存在することが知られている。このような欠陥構造は膜厚が薄いときに微量含まれ、“ $\text{Si}^{4+} - \text{O} - \text{Si}^{n+\text{defect}}$ ” ($n=0, 1$) のような欠陥構造を作り Si^{4+} 上の局所価電子状態の浅い準位に電荷密度を持たせると考えられる。このような SiO_2 界面に微量に存在する欠陥構造は、図 5 . 1 7 の高 KE 側への大きなシフトに寄与するというよりも、ピークからの立下りを直線近似したときの直線より強く現れるようなオージェ電子を形成していると考えられる。よって、 2.8^- 、 1.7^- 、 1.5^- - $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS に見られるカットオフエネルギー以上の曖昧な APECS 強度もこのような欠陥に由来しているであろう。

以上をまとめると、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 界面に存在する Si^{4+} サイトは、 SiO_2 バルクの Si^{4+} サイトと構造と異なり隣接する Si^{n+} サイトが $n=1, 2, 3$ の低次のサイトであるために価電子準位の浅い部分に電子状態密度を持つようになると考えられる。浅い準位に生じた電子がオージェ過程に参加することで $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS は、高 KE 側にシフトするものと考えられる。

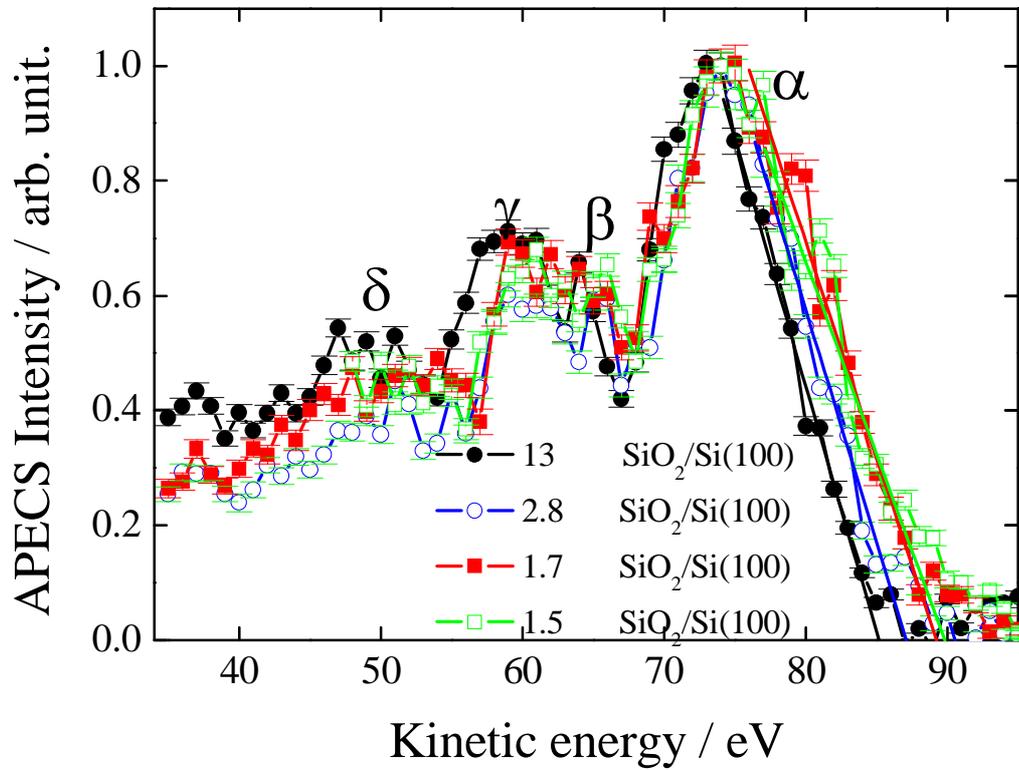


図5 . 1 7 . 13- Å-SiO₂/Si(100)より得られた Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS (と黒実線)、2.8-Å-SiO₂/Si(100)より得られた Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS (と青実線)open circles)、1.7-Å-SiO₂/Si(100)より得られた Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS (と赤実線)、および 1.5-Å-SiO₂/Si(100)より得られた Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS (と緑実線)。それぞれ積算時間は、13-Å-SiO₂/Si(100)が 2100 秒、2.8-Å-SiO₂/Si(100)が 1500 秒、1.7-Å-SiO₂/Si(100)が 2400 秒、そして 1.5-Å-SiO₂/Si(100)が 1500 秒であった。

表5.6. 膜厚に依存した Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS のメジャーピーク、ハーフマキシマム、カットオフのエネルギー位置のまとめ。カットオフのエネルギー位置は、図中に示したピークの立下りを直線近似して x 軸とぶつかったところとして決定している。括弧の中の値は、13- SiO₂/Si(100)の MP、HM、CO のエネルギー位置を基準とした場合の 2.8-, 1.7-, 1.5-SiO₂/Si(100)から得られたそれらの値のシフト量。

	13- Si-LVV-Si ⁴⁺ -2p APECS	2.8- -Si-LVV-Si ⁴⁺ -2p APECS	1.7- -Si-LVV-Si ⁴⁺ -2p APECS	1.5- -Si-LVV-Si ⁴⁺ -2p APECS
Major peak (eV)	~ 73 (0)	~ 74 (+1)	~ 74.5 (+1.5)	~ 74 (+1)
Half-maximum (eV)	~ 79 (0)	~ 80 (+1)	~ 83 (+4)	~ 83 (+4)
Cut-off (eV)	~ 85 (0)	~ 87 (+2)	~ 89 (+4)	~ 89 (+4)

5.3.3.まとめ

オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法を用いることで Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0, 1, 2, 3, 4) を始めて測定することができた。特に、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0, 4) は、トリガーシグナルを決定する際に、スペクトル上で隣接するその他の Si サイトを含まないようにしたため、同サイトから放出された純粋なオージェ電子スペクトルを示している。

Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0, 1, 2, 3, 4) は、酸化数が大きくなるにしたがってメインピークが低 KE 側にシフトすることがわかった。これは、内殻電子のケミカルシフトと同様に、酸化数の増大とともに価電子帯の最も状態密度の高い準位の結合エネルギーが大きくなると仮定することによって説明することができる。つまり、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺のような酸化数の小さい Si サイトが多く存在する界面近傍では、Si⁴⁺よりも浅い準位の状態密度が大きいといえる。これは、これまでの SiO₂/Si(100)界面の研究において報告されている、界面に存在する O のバンドギャップがバルクの O のそれよりも小さくなるという結果と矛盾しない。

膜厚の異なる 13、2.8、1.7、1.5 の SiO₂/Si(100)薄膜の Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS 測定を行なうことで、膜厚に依存した Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の結果を得ることができた。膜厚が薄くなるにしたがって、各 Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS のピークは~1.5 eV 程度のシフトを示した。これは、膜厚に依存した始状態の変化ではなく、オージェ終状態の影響であると説明できる。一方、メインピークのピークの立下りにおけるハーフマキシマムやカ

ットオフのエネルギーは、それよりも大きく $\sim 4 \sim 4.5$ eVのシフト量を示した。この大きなエネルギーシフトは、終状態の変化だけで説明することはできない。つまり、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 薄膜の界面に存在する Si^{4+} サイトはバルクの Si^{4+} サイトに比べて浅い準位に状態密度を持つためこのようなシフトを生じさせると考えられる。このシフト量より、価電子帯の上端 (Valence Band Maximum : VBM) は、 $\sim 1 - 2$ eV 程度フェルミ準位側にシフトしていると考えられる。これは、 Si^{4+} に酸素を介して結合している Si^{n+} サイトが、 $n=1, 2, 3$ のような低次の状態であるために由来すると考えられる。私は、このような界面に存在する SiO_2 の価電子状態の変化を始めて観測することに成功した。

5.4. $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ の結果と考察

5.4.1. 1.5- $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜のサイト選択的 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p APECS}$

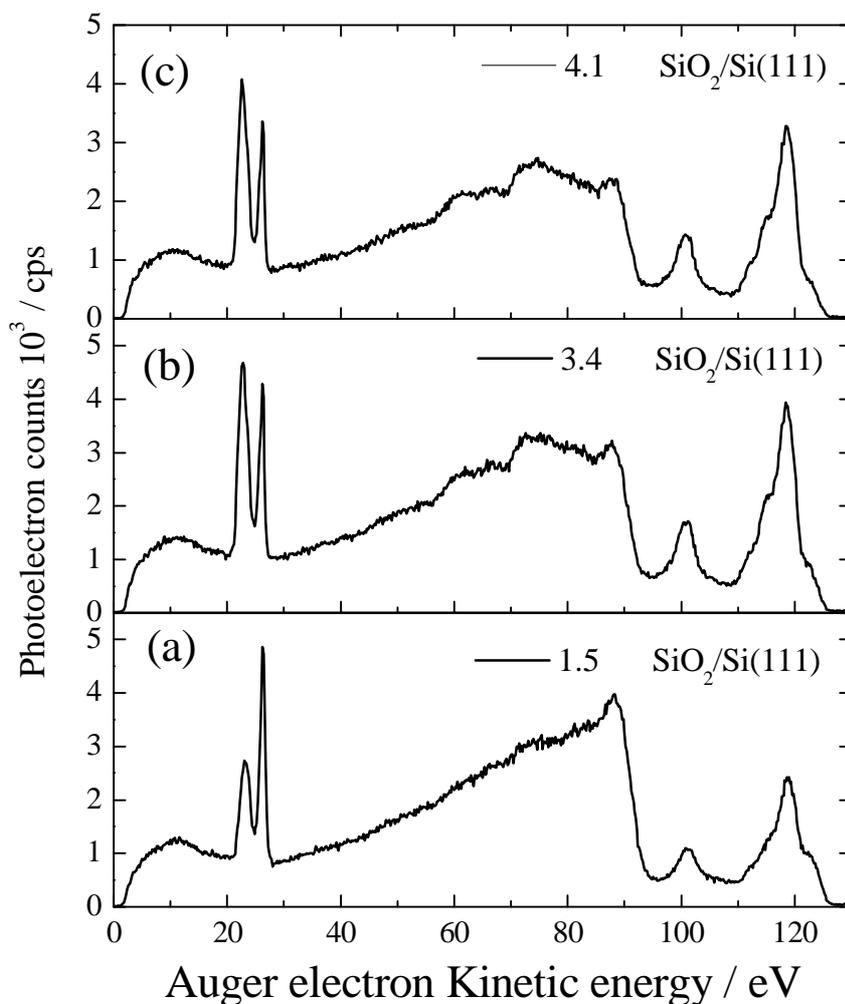


図 5.18. (a)膜厚 1.5、(b)膜厚 3.4、(c)膜厚 4.1 の $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の Si 2p 内殻イオン化で得られる光電子スペクトル。励起エネルギー ($h\nu$) は、130 eV であった。

膜厚の異なる SiO₂/Si(111)超薄膜の Si 2p 内殻イオン化 ($h\nu = 130$ eV) で得られる光電子スペクトルを図 5 . 1 8 に示した。いずれも、運動エネルギー (KE) = 20 - 30 eV の領域に Si 2p 光電子ピークと KE=40 - 90 eV の領域に Si L₂₃VV オージェ電子ピークが現れる。また、KE = 110 - 125 eV の間に価電子帯の光電子ピークが現れる。以上のオージェ電子スペクトルは、各 Siⁿ⁺サイト (n=0、1、2、3、4) から放出されたオージェ電子が同じ運動エネルギー領域に重なって現れているため、各 Siⁿ⁺サイトから放出されたオージェ電子のみを観測することができない。そこで、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS 測定をすることで、各 Siⁿ⁺サイト由来のオージェ電子スペクトルを測定した。そして、その結果を考察することで、SiO₂/Si(111)超薄膜の表面界面の価電子状態を考察した。

まず、Voigt 関数によって成分分離した 3.4- μ m-SiO₂/Si(111)の Si 2p 光電子スペクトルを図 5 . 1 9 に示す。Si に結合した酸素の数の違いによる 5 つの異なる化学状態に分離することができた。SiO₂/Si(100)と比較して、Si¹⁺成分が多いことが分かる。図中の縦の破線の KE の光電子をトリガーシグナルとして、3.4- μ m-SiO₂/Si(111)超薄膜の Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS 及び Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を測定した。

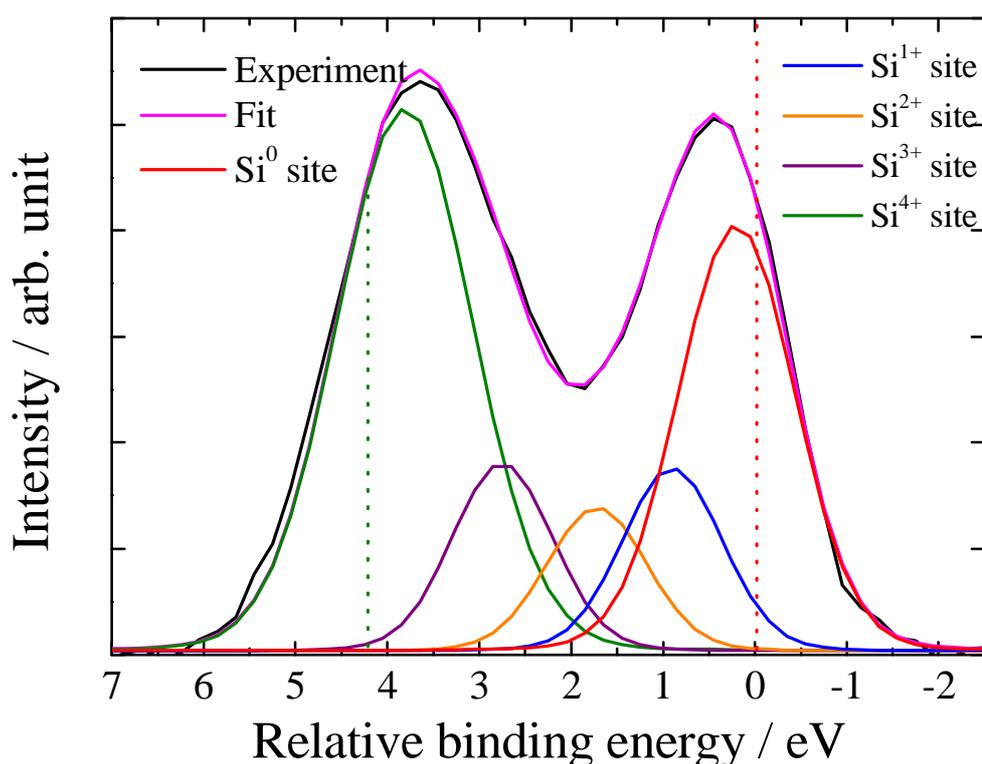


図 5 . 1 9 . Voigt 関数によって成分分離された 3.4- μ m-SiO₂/Si(111)超薄膜の Si 2p 光電子スペクトルの拡大図。 $h\nu$ は 130 eV であった。図中の縦の破線は、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0、4) を測定するときのトリガーシグナル位置を示している。

図 5 . 2 0 は、3.4 SiO₂/Si(111) 超薄膜の (a) Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS 及び (b) Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS である。黒の実線は、各 APECS と同時に測定した Singles である。どちらも異なる構造を示し、Singles とともに大きく構造が異なっていることから Si⁴⁺ サイト及び Si⁰ サイトから放出されたオージェ電子のみを観測していることが分かる。ここで、Si⁴⁺ のトリガーシグナルは、Si⁴⁺ サイトから放出された光電子を~98%以上含んでいるが、Si⁰ のトリガーシグナルは、Si⁰ サイトから放出された光電子を~90%、Si¹⁺ サイトから放出された光電子を~10%程度含んでいることに注意しなければならない。

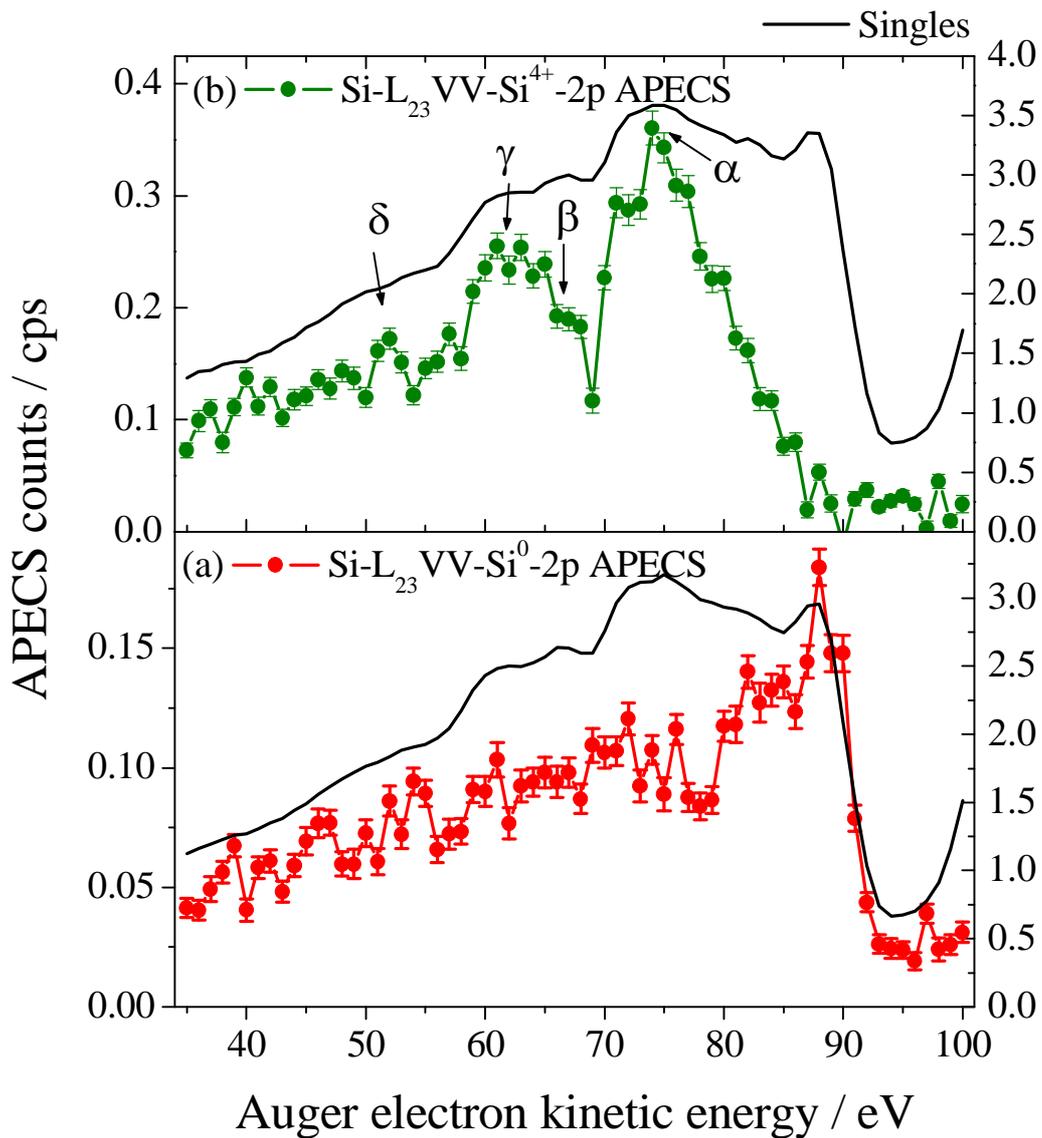


図 5 . 2 0 . 3.4 SiO₂/Si(111) 超薄膜の (a) Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS 及び (b) Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の全体図。(a)の積算時間は1 eV あたり 3600 秒、(b)の積算時間は、1 eV あたり 2100 秒であった。

図5.20 (a) Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS は、5.3.1節の2.8- SiO₂/Si(100)超薄膜で得られた図5.11 (a) Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS とよく似た構造を示しているが、Si(100)より膜厚が厚いことから、積算に十分な時間をかけても S/N が悪い。しかし、前の結果と同様に KE = 70 eV 付近にピークが見られる。これは、SiO₂/Si(111)界面近傍の Si⁰ を多く観察していることを示唆している。

図5.20 (b) Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS もまた、5.3.1.節の2.8- SiO₂/Si(100)超薄膜で得られた図5.11 (e) Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS とよく似た構造を示している。特に、 $\frac{3t_2}{4a_1}$ 、 $\frac{3t_2}{5a_1}$ 、 $\frac{4a_1}{5a_1}$ で帰属されるピークが観測されている。各ピークの KE 位置およびピークからの $\frac{3t_2}{4a_1}$ 、 $\frac{3t_2}{5a_1}$ のシフト量を表5.7に示した。各ピークともに2.8- SiO₂/Si(100)で得られたピーク位置とほぼ良い一致を示している。 $\frac{3t_2}{4a_1}$ のピークは、2.8- SiO₂/Si(100)で見られた KE 位置よりも~2 eV 程度高 KE 側にシフトしているため、 $\frac{3t_2}{4a_1}$ ピークとの分裂が悪くなっている。このシフトの原因は、SiO₂ の膜厚および方位面の違いによる構造の違いの影響であると考えられる。

このように、3.4- SiO₂/Si(111)超薄膜の Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS 及び Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を測定することに成功した。

表5.7 . a) 3.4- SiO₂/Si(111)超薄膜から得られた Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の a) 各ピークの KE 位置、b) メジャーピークからの相対的ピーク位置、c) 四面体 Si₅O₄ cluster モデルより帰属された各ピークの終状態 [5.31, 33].

a) AeKE (eV)	~ 74	~ 66	~ 62	~ 52
b) Relative energy to the peak	0	~-8	~-12	~-22
c) Assignments [5.31, 33]	$(4t_2)^{-2}$, $(4t_2)^{-1}(5a_1)^{-1}$, $(5a_1)^{-2}$	Shake-up, shake-off	$(3t_2)^{-1}(4t_2)^{-1}$, $(4a_1)^{-1}(4t_2)^{-1}$, $(3t_2)^{-1}(5a_1)^{-1}$, $(4a_1)^{-1}(5a_1)^{-1}$	$(3t_2)^{-2}$, $(4a_1)^{-1}(3t_2)^{-1}$, $(4a_1)^{-2}$

次に、1.5- SiO₂/Si(111)超薄膜試料の表面界面の価電子状態を考察するために Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS 測定 (n=0, 1, 2, 3, 4) を行った。Voigt 関数によって成分分離した1.5- SiO₂/Si(111)超薄膜の Si 2p 光電子スペクトルの拡大図を図5.21に示す。フィッティングパラメーターは、F. Jolly らの報告を参考に決定した(表5.8参照)。図中の破線は、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS 測定を行ったときの各 Siⁿ⁺ 2p サイトのトリガーシグナル位置を示している。図5.21を見て分かるように、各 Siⁿ⁺トリガーシグナル位置には、Si^{m+} 2p (m≠n) 光電子成分が混入している。トリガー電子の KE 位置における成分比は、表5.9に記した。

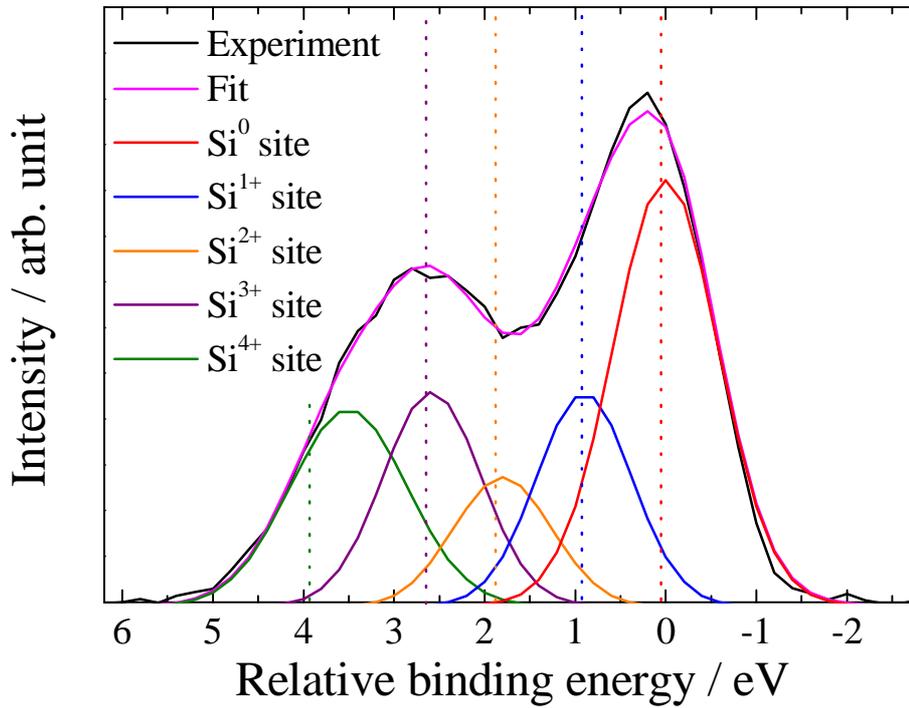


図5 . 2 1 .Voigt 関数によってデコンボリューションされた $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の Si 2p 光電子スペクトルの拡大図。h は 130 eV であった。図中の縦線は、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS 測定の際の各 Siⁿ⁺ 2p トリガーシグナル位置を示している。

表5 . 8 . 図5 . 1 8 のデコンボリューションに使用したフィッティングパラメーター。各 Siⁿ⁺サイトのケミカルシフト量は、[5.14]を参照。括弧の中の値は、F. Jolly らの決定した値である [5.14]。全てのピークのローレンツ幅は、80 meV とした[5.28]。ガウス幅は、主にアナライザーの分解能に由来しているため、文献値からは外れている。

Component	Relative energy to the Si ⁰ 2p _{3/2} peak (eV)	Gaussian FWHM of CMA (eV)
Si ⁰ 2p	0	1.5
Si ¹⁺ 2p	0.9 (1.05)	1.2
Si ²⁺ 2p	1.8 (1.8)	1.2
Si ³⁺ 2p	2.6 (2.59)	1.2
Si ⁴⁺ 2p	3.5 (3.47)	1.4

表 5 . 9 . 1.5- $\text{-SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) 測定時の $\text{Si}^{n+}\text{ 2p}$ 光電子トリガーポジションにおける $\text{Si}^{m+}\text{ 2p}$ 光電子 ($m \neq n$) の混入量。

m \ n	0	1	2	3	4
0	90 %	10 %	negligible	negligible	negligible
1	32 %	60 %	8 %	negligible	negligible
2	negligible	15 %	50 %	35 %	negligible
3	negligible	negligible	10 %	65 %	25 %
4	negligible	negligible	negligible	4 %	96 %

膜厚 1.5 の $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) を図 5 . 2 0 に示した。下から順に、(a) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-2p}$ APECS、(b) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{1+}\text{-2p}$ APECS、(c) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{2+}\text{-2p}$ APECS、(d) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{3+}\text{-2p}$ APECS、(e) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS である。黒の実線は、各 APECS と同時に測定した Singles である。(a)から(e)の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) は、それぞれ異なる構造を示し、Singles と異なる構造を示していることから、各 Si^{n+} 光電子トリガー由来のオージェ電子のみを選択的に観測できたことが分かる。5 . 3 . 1 節と違って、測定した KE 範囲が 65~95 eV と狭い。 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) のメジャーピークの KE 位置と $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS のメジャーピーク位置からの $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n = 0, 1, 2, 3$) のメジャーピークのシフト量は、表 5 . 1 0 にまとめてある。(c) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{2+}\text{-2p}$ APECS のメジャーピークの KE は、スペクトルの S/N が非常に悪いため決定することができなかった。しかし、(a)から(e)へと酸化数が増大するにつれて、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS のメジャーピーク位置は、低 KE 側にシフトしていることが分かる。これは、2.8 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の結果と同様に、内殻電子同様に、Si の酸化数が大きくなるにしたがって Si^{n+} サイト近傍に局在している価電子帯の結合エネルギーが大きくなると仮定することで説明することができる。つまり、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 成分が多く存在する界面では、 Si^{4+} (SiO_2) に比べてバンドギャップが狭くなっていると考えられる。 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-2p}$ APECS のメジャーピークからのケミカルシフト量は、膜厚が異なるものの 2.8- $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜で得られた結果とほぼ良い一致を示した。1~2 eV 程度の誤差は、主に膜厚の違いによる終状態の変化、方位面による構造の違いが影響していると考えられる。

このように 2.8- $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜よりも薄い、1.5- $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜のサイト選別した $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) の測定に始めて成功した。そして、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の界面は、表面 SiO_2 よりもバンドギャップが狭くなることを示唆する結果を得ることができた。

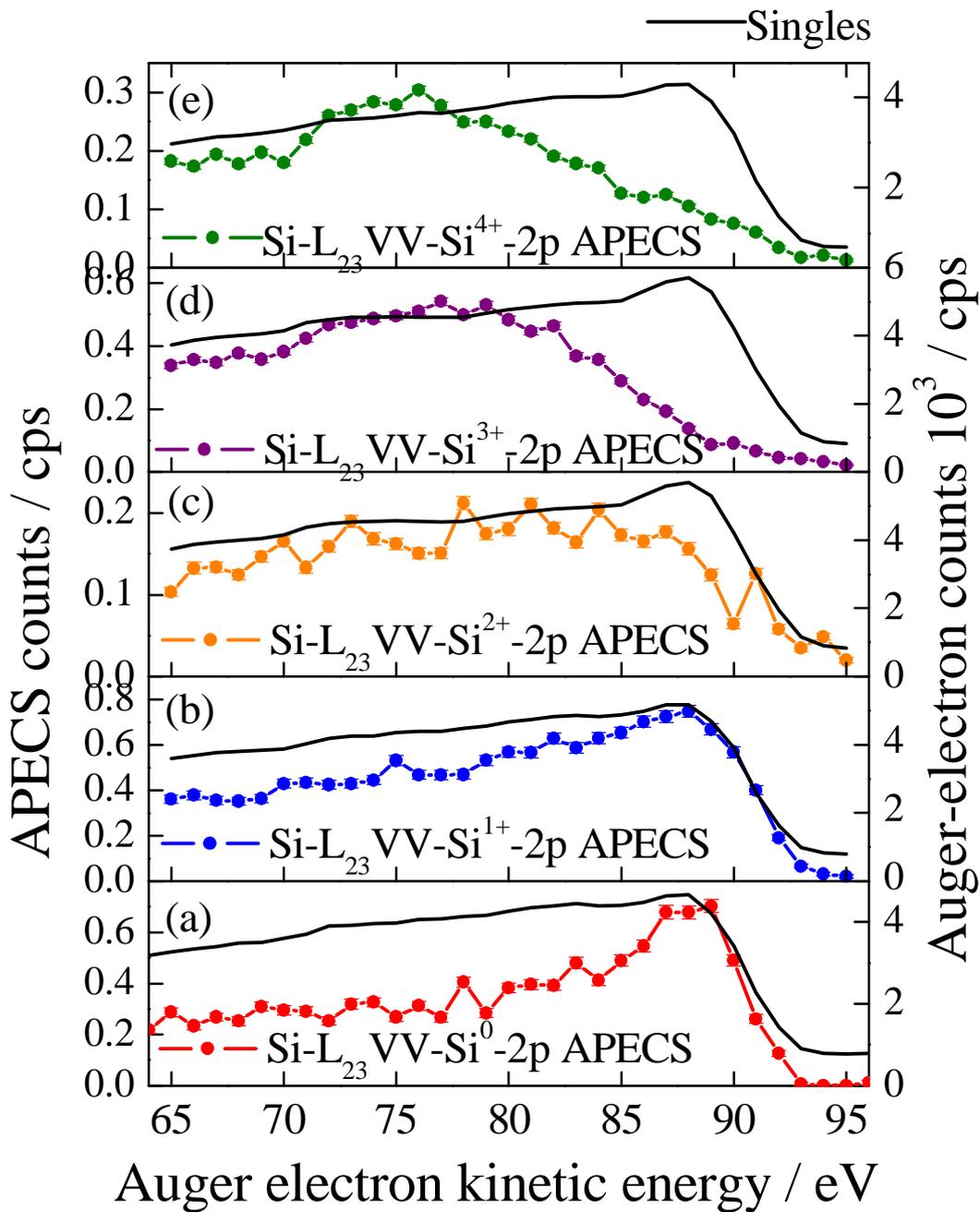


図 5 . 2 2 . 1.5- $\text{-SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜より得られた (a) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-2p}$ 、(b) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{1+}\text{-2p}$ 、(c) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{2+}\text{-2p}$ 、(d) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{3+}\text{-2p}$ 、(e) $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS スペクトル。 $h\nu = 130$ eV であった。(a)~(e)の中に示した黒の実線は、各 APECS 測定と同時に測定した Singles である。各スペクトルの積算時間は、(a) 1200, (b) 1200, (c) 4200, (d) 3900, and (e) 7200 sec であった。

表5.10.1.5- SiO₂/Si(111)超薄膜から得られた Si-LVV-Siⁿ⁺-2p APECS (n = 0, 1, 2, 3, 4) のメジャーピークの運動エネルギー位置 (上段) と(b)~(e) Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=1, 2, 3, 4) のメジャーピークの(a) Si-L₂₃VV-Si⁰-2p APECS のメジャーピークからのケミカルシフト量 (下段)。

	Si ⁰	Si ¹⁺	Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺
AeKE (eV)	~ 89	~ 88	-	~ 78	~ 76
AeKE relative to the major peak of Si-LVV-Si ⁰ -2p APECS (eV)	0	~-1	-	~-11	~-13

5.4.2. SiO₂/Si(111)超薄膜の Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS の膜厚依存性

SiO₂/Si(111)超薄膜の表面 SiO₂ と界面 SiO₂ では、価電子状態がどのように変化するかを考察するために Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の膜厚依存性を考察した。Voigt 関数によって成分分離された 4.1- SiO₂/Si(111)超薄膜の Si 2p 光電子スペクトルを図5.23に示す。図中の縦の破線は、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を測定するときのトリガーシグナルの位置を示している。トリガーシグナルの電子の KE 中に含まれる Si³⁺ 2p 光電子成分の混入量は、~2% であったためほとんど無視することができる。

1.5- SiO₂/Si(111) (黒線と)、3.4- SiO₂/Si(111) (赤線と)、4.1- SiO₂/Si(111) (青線と) 超薄膜から得られた Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を図5.24に示した。以下より、1.5-、3.4-、4.1- Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS と記す。1.5- Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS は、KE = 65 - 95 eV までしか測定していない。3.4-、4.1- Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS は、
、
、
のピークを確認することができる。
、
ピークやそのピークの立ち上がりでのハーフマキシマムは、~1 - 2 eV 程度の違いが観測され、これは、5.3.2 節の SiO₂/Si(100)超薄膜で観測された結果と同じである。この程度のケミカルシフト量は、主に終状態の違いが影響していると考えられる。一方、特に
ピークからの立下りは、膜厚が薄くなると大きく高 KE 側にテールをひいていることがわかる。表5.11に各 Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS のメジャーピーク、ハーフマキシマム、カットオフの KE 位置を示した。

5.3.2 節の考察にあるように、膜厚の減少に伴うテールの高 KE 側のシフトは、界面 SiO₂ (Si⁴⁺サイト) の価電子帯が表面 SiO₂ (Si⁴⁺サイト) の価電子帯と比較して、浅い準位に価電子密度を持っていることを示唆している。SiO₂/Si(111)超薄膜でも、SiO₂/Si(100)超薄膜と同様に膜厚が薄くなると、構造の異なる SiO₂ に局在する価電子状態が変化することがわかった。

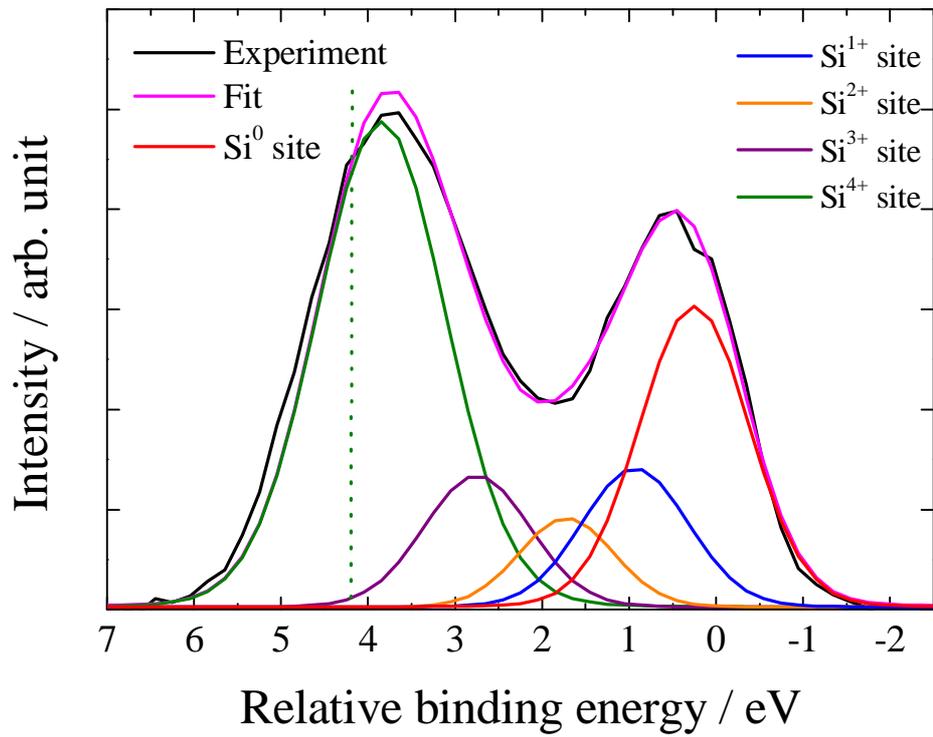


図5 .2 3 .Voigt 関数によって成分分離された 4.1 SiO₂/Si(111) 超額膜[O₂ ガスを 3000 L 導入]の Si 2p 光電子スペクトルの拡大図。h は 130 eV。図中の縦の破線は、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS 測定トリガーシグナル位置を示している。ローレンツ幅は、80 meV であった。

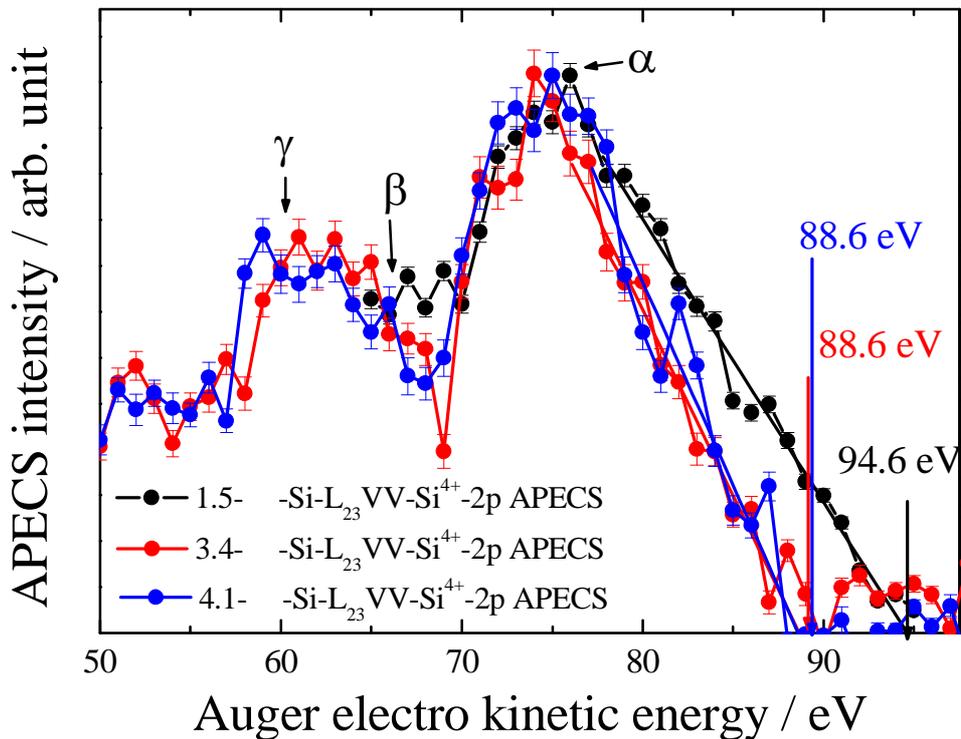


図5 . 2 4 . SiO₂/Si(111)超薄膜の Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の膜厚依存性。黒は、1.5 SiO₂/Si(111)、赤は、3.4 SiO₂/Si(111)、青は、4.1 SiO₂/Si(111)を示している。積算時間は、1.5 SiO₂/Si(111)が 7200 sec、3.4 SiO₂/Si(111)が 2100 sec、4.1 SiO₂/Si(111)が 2100 sec である。

表5 . 1 1 . 膜厚に依存した Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS のメジャーピーク (MP)、ハーフマキシマム (HM)、カットオフ (CO) のエネルギー位置。CO のエネルギー位置は、図中に示した ピークの立下りを直線近似して x 軸とぶつかったところとして決定している。括弧の中の値は、4.1- SiO₂/Si(111)の MP、HM、CO のエネルギー位置を基準とした場合の 3.4-, 1.5-SiO₂/Si(111)から得られた MP、HM、CO エネルギー位置のエネルギーシフト量。

	4.1- -Si-LV ₂₃ VV-Si ⁴⁺ -2p APECS	3.4- -Si-LV ₂₃ VV-Si ⁴⁺ -2p APECS	1.5- -Si-LV ₂₃ VV-Si ⁴⁺ -2p APECS
Major peak (eV)	~ 75 (0)	~ 74 (-1)	~ 76 (+1)
Half-maximum (eV)	~ 81 (0)	~ 81 (0)	~ 84.5 (+3.5)
Cut-off (eV)	~ 88.6 (0)	~ 88.6 (0)	~ 94.6 (+6)

5.5. 膜厚に依存した Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS (n=0, 1, 2, 3, 4) の方位面依存性

SiO₂/Si(100)超薄膜と SiO₂/Si(111)超薄膜の界面構造は、大きく異なる。図5.2の高分解能 Si 2p 光電子スペクトルに見られるように、前者は酸化数が大きいほど成分比が大きいのに対して、後者は Si²⁺成分が特に成分が小さくなる[5.11]。この界面の構造の違いは、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS とそれぞれの方位面における膜厚依存性を比較することで考察することができる。

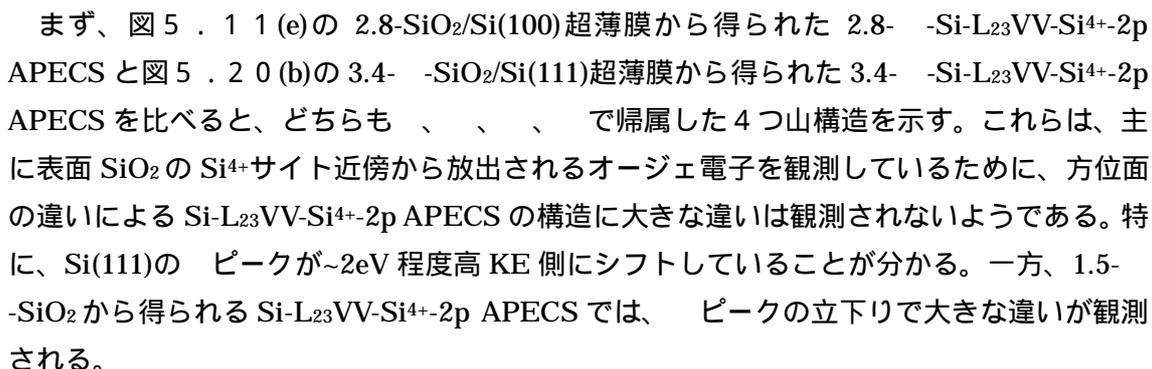
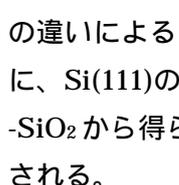
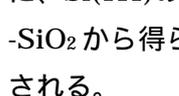
まず、図5.11(e)の 2.8-SiO₂/Si(100)超薄膜から得られた 2.8-Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS と図5.20(b)の 3.4-SiO₂/Si(111)超薄膜から得られた 3.4-Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を比べると、どちらも、 で帰属した4つ山構造を示す。これらは、主に表面 SiO₂の Si⁴⁺サイト近傍から放出されるオージェ電子を観測しているために、方位面の違いによる Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の構造に大きな違いは観測されないようである。特に、Si(111)の  ピークが~2eV程度高KE側にシフトしていることが分かる。一方、1.5-SiO₂から得られる Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS では、 ピークの立下りで大きな違いが観測される。

表5.6にあるように、1.7-SiO₂/Si(100)超薄膜の 1.7-Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS のピークの立下りにおけるハーフマキシマム(HM)とカットオフ(CO)のエネルギー位置は、~83 eVと~89 eVである。13-SiO₂/Si(100)超薄膜からのそれぞれのケミカルシフト量は~4 eVであった。一方、1.5-SiO₂/Si(111)超薄膜の 1.5-Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS のピークの立下りにおけるHMとCOのエネルギー位置は、~84.5 eVと~94.5 eVである。4.1-SiO₂/Si(111)超薄膜からのケミカルシフト量は、HMが~3.5 eV、COが6eVであった。方位面の違いによるHMとCOのケミカルシフト量を比較すると、HMは~0.5 eV程度の差であるが、COは~2 eVの違いが見られる。これは、SiO₂/Siの界面の構造の違いに由来するものと考えられる。つまり、SiO₂/Si(111)超薄膜海面には SiO₂/Si(100)よりも Si⁴⁺成分が多く存在するため、界面 SiO₂に酸素を介して隣接する Siⁿ⁺がより Si¹⁺である確率が高くなるためであると考えられる。

以上より、1.5 程度の SiO₂ 超薄膜は、Si(111)基板上に作製された SiO₂ 膜よりも Si(100)基板上に作製された SiO₂ 膜のほうが絶縁特性に優れているということが分かる。

<参考文献>

- [5.1] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999).
- [5.2] T. Yamasaki, K. Kato, and T. Uda, *表面科学* **26**, 40 (2005).
- [5.3] V. D. Borman, E. P. Gusev, Yu. Yu. Lebedinskii, and I. Troyan, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2387 (1991).
- [5.4] H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 345 (1998).
- [5.5] E. Poindexter, P. Caplan, B. Deal, and R. Razouk, *J. Appl. Phys.* **52**, 879 (1981).
- [5.6] A. Stesmans and V. V. Afanas'ev, *J. Appl. Phys.* **83**, 2449 (1998).
- [5.7] S. Mizuo and H. Higuchi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 739 (1981).
- [5.8] T. Yamasaki, K. Kato, and T. Uda, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146102 (2003).
- [5.9] F. Matsui, H. W. Yeom, K. Amemiya, K. Tono, and T. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 630 (2000).
- [5.10] K. Sakamoto, H. M. Zhang, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **68**, 075302 (2003).
- [5.11] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
- [5.12] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93 (1984).
- [5.13] Y. Yamashita, A. Asano, Y. Nishioka, and H. Hobayashi, *Phys. Rev. B* **59**, 15872 (1999).
- [5.14] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi, *J. Non-Cryst. Solids* **289**, 150 (2001).
- [5.15] A. H. Edwards, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3190 (1993).
- [5.16] K. Hirose, H. Nohira, T. Koike, K. Sakano, and T. Hattori, *Phys. Rev. B* **59**, 5617 (1999).
- [5.17] Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, Y. Takata, S. Shin, K. Akaki, and S. Tsuneyuki, *Phys. Rev. B* **73**, 45559 (2006).
- [5.18] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, *Phys. Rev. B* **16**, 10942 (1996).
- [5.19] A. D. Demkov, and O. F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2038 (1999).
- [5.20] K. Hirose, K. Sakano, H. Nohira, and T. Hattori, *Phys. Rev. B* **64**, 155325 (2001).
- [5.21] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **63**, 115314 (2001).
- [5.22] A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2110) and references therein.
- [5.23] S. Shin, A. Agui, M. Watanabe, M. Fujisawa, Y. Tezuka, and T. Ishii, *Phys. Rev. B* **53**, 15660 (1996).
- [5.24] <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/sor/tsukuba/kyoudou-j.html>.

- [5.25] J. E. Houston and R. R. Rye, in Auger electron spectroscopy, edited by C. P. Briant and R. P. Messmer (Academic, 1988) chapter 3, p. 65.
- [5.26] E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, and K. Mase, *Shinku. Jpn.* 50 (2007) 57.
- [5.27] K. Hirose, H. Nohira, K. Azuma, and T. Hattori, *Progress in Surf. Sci.* **82**, 3 (2007), and references therein.
- [5.28] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1992).
- [5.29] H. H. Madden, *Surf. Sci.* **105**, 129 (1981).
- [5.30] F. Shimoshikiryo, Y. Takakuwa, and N. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 123 (1998).
- [5.31] D. E. Ramaker, J. S. Murday, N. H. Turner, G. Moore, M. G. Lagally, and J. Houston, *Phys. Rev. B* **19**, 5375 (1979).
- [5.32] G. Stefani, R. Gotter, A. Ruocco, F. Offi, F. Da Pieve, S. Iacobucci, A. Morgante, A. Verdini, A. Liscio, H. Yao, and R. A. Bartynski, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 149 (2004).
- [5.33] D. E. Ramaker, *Phys. Rev. B* **21**, 4608 (1980).
- [5.34] D. Briggs and M. P. Seah eds., *Practical surface analysis: by auger and X-ray photo-electron spectroscopy* (New York, Wiley, 1983).
- [5.35] M. Prutton, M. M. El Gomati eds., *Scanning Auger Electron Microscopy* (Wiley, 2006).
- [5.36] Th. Eickhoff, V. Medicherla, and W. Drube, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 85 (2004).
- [5.37] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, and R. Car, *Phys. Rev. B* **15**, 10942 (1996).
- [5.38] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler, and J. Bevk, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 213 (1987).
- [5.39] T. Shimura, M. Misaki, M. Umeno, I. Takahashi, and J. Harada, *J. Crystal Growth* **166**, 786 (1996).

第 6 章 TiO₂(110)清浄表面とその欠陥表面の局所価電子状態の研究

6.1.はじめに

6.1.1. TiO₂の現状

二酸化チタンは (TiO₂) は、現在最もよく知られている化学的に安定で人に無害な光触媒材料である。光触媒とは、光のエネルギーを利用して化学反応を促進し、反応の前後でそれ自身は変化しない物質を指す。現在の酸化チタン光触媒の研究・応用は藤島・本多によって見出された酸化チタン電極による水の光分解 (ホンダ - フジシマ効果) に端を発する [6.1]。水の分解を光化学反応として進行させるには、水分子を 165nm 以下の真空紫外光領域の短い波長の光で励起しなければならない。これに対し、酸化チタンを光触媒として用いると、400nm (TiO₂ のバンドギャップは、 ~ 3.0 eV) よりも短い波長の紫外光を照射すればよい [6.2, 3]。これは、酸化チタンと白金を電極として水につけた場合、n 型酸化半導体である酸化チタンが紫外線で励起され、酸化チタン上に生じた正孔の強い酸化力で水が酸化され、酸化チタンから白金板へ移行した励起電子によってプロトンが還元されるためである。例えば、真夏の太陽光 (光子密度はおおよそ 6×10^{-3} (mol m⁻² min⁻¹)) で、酸化チタンの光励起によって水 1mol (18ml) を光分解しようとした場合、10 分間で反応に必要な光子数を得ようとすれば、5.8m × 5.8m 程度の受光面積が必要となり、太陽光では物足りないことが分かる [6.3]。そこで、酸化チタンのもつ光触媒作用を生かすため、正孔の強力な酸化力を生かした有機化合物の二酸化炭素と水への酸化分解に関する応用研究に注目が集まり始めた。

表面に捉えられた有機物は、紫外線励起で TiO₂ 表面上に生成した正孔、もしくは水の光分解によって発生したヒドロキシラジカル (\cdot OH) によって酸化分解される。一方、励起電子は酸素を還元し、それによって生成した O₂⁻ も有機物を分解することができる [6.2, 3]。有機物の光分解で期待される 1 つ目の効果は、脱臭である。タバコの悪臭成分であるアセトアルデヒドは、かなりタバコ臭がする場合でも室内の濃度は数 ppm である。仮に、8 畳程度の部屋で、壁の表面 (~ 62 m² 程度) に酸化チタンを塗布してアセトアルデヒドを除去しようとする、 6.5×10^{-6} mol m⁻² min⁻¹ の紫外線が照射されればよく、これは太陽光の紫外光の光子数に比べてはるかに少なく蛍光灯から発せられる紫外線程度になる。このように、人間には不快に感じられるが分子数で見ると微量である臭いや汚れなどの環境汚染物質を対象にすれば、酸化チタンの光触媒の能力を十分に発揮させることができる [6.2, 3]。

また、大規模な例としては、アスファルト舗装や防音壁に酸化チタンを混合し、自動車排ガス中の NO_x を光触媒で除去する試みが在る [6.2, 3]。

さらに、酸化チタンは、紫外光照射で物質を分解する光触媒作用以外に、光誘起超親水性というきわめて興味深い性質を持つことが見出された [6.4]。表面での親水性は、水滴を表面に滴下したときの接触角で評価できるが、酸化チタン膜に紫外線を照射すると、水滴の接触角が約 50° から 0° になり、酸化チタン表面で水は滴とならず薄い水膜となっし

まう。この原因は、酸化チタン表面を極薄く覆っていた炭化水素が光触媒作用で、クリーンな表面になること、および酸化チタン表面の Ti - O - Ti が紫外光照で生じた正孔によって切断されて酸素欠損が生じ、ここに水が吸着して水酸基が形成されるためと考えられている。

酸化チタンは、有機物分解作用と光誘起超親水性という 2 つの特徴を生かして、清掃不要のセルフクリーニングガラスとしても利用が広がっている[6.2, 3]。また、酸化チタン表面にまいた水が薄い膜を形成し、その水が蒸発する際に奪われる熱で周囲の温度を下げるという一種の「打ち水効果」も期待でき、実際、住宅の屋根や壁に酸化チタンを塗布することで夏場の室温が 3.5℃ 低下することが報告されている[6.2, 3]。

最近では、酸化チタンの殺菌・ウイルス分解作用に注目が集まっている。これは、人口の高齢化、人々の衛生志向が高まる中で、医療施設や公共スペースにおける細菌・ウイルスを除去するニーズの高まりのから来ている。細菌やウイルスも有機物の集まりとみなせるから、酸化チタンの光触媒作用による分解のターゲットになりうるのである。酸化チタンによる殺菌では、特定の生化学過程が阻害されるのではなく、光触媒作用によって細菌の脂質、タンパク質が分解されることで菌が死滅するので[6.5]、耐性菌が出現する確率はきわめて低いという特徴がある[6.2, 3]。このため、原理的に細菌の種類によらず、細菌が発生する毒素なども分解することができる。

このように水素生成から環境科学へ発想を転換することによって、現在の地位を築くようになった。しかし、光触媒作用をより高効率で機能させ、様々な場面で適用できるよう基礎的理解や新しい材料の開拓も不可欠である。例えば、室内の蛍光灯は、それから発せられる微弱な紫外光を少なくする方向にあるため、可視光領域でも光触媒反応が進むように酸化チタンそのものを改良することが求められている。可視光領域で光触媒作用の応答を得るためには、価電子帯あるいは伝導体のエネルギーレベルを変えてバンドギャップを小さくすることが有効と考えられている。例えば、酸化チタンの価電子帯は、酸素の 2 p 軌道からなっているが、この酸素の一部を窒素に置き換えることで、光触媒反応が起こる波長が 500nm 程度の可視光領域まで広がることが確かめられている[6.6]。しかし、可視光領域の吸収係数が小さくなく、正孔の酸化力が必然的に弱まるので、通常の酸化チタンを紫外光励起した場合には及ばない。また、イオン注入装置によって酸化チタン内部にクロムイオンやバナジウムイオンを注入した酸化チタンの可視吸収スペクトルでは、長波長側にシフトし 450~500nm の光を吸収することが分かった[6.2]。この場合、紫外領域ではもちろん可視光領域でも光触媒作用を示すことが分かった。

6 . 1 . 2 . TiO₂ の構造 [6.7]

酸化チタン単結晶は、主に 3 つの異なる結晶構造；ルチル型（正方晶系、 $a=b=4.584$, $c=2.953$ [6.8]）、アナターゼ型（正方晶系、 $a=b=3.782$, $c=9.502$ ）、ブルカイト型（斜方晶系、 $a=5.436$, $b=9.166$, $c=5.135$ [6.9]）を示す。ブルカイト型は不安定である

ために、多くの研究は応用上で重要な役割を果たすルチル型とアナターゼ型で行われている(図6.1)。ルチル型、アナターゼ型 TiO_2 結晶構造は、ともチタンに6つの酸素が配位した八面体構造をとっている。 TiO_2 結晶は、加熱処理などによって酸素欠損等により色が無色 濃い青へと変化することが知られている。これは、酸素欠損に由来した結晶の伝導度の変化を測定することによって明らかにされた。また、結晶面の表面エネルギーは、(110)面が最も低く、(001)面が最も高い。図6.2にルチル型、アナターゼ型 TiO_2 (110)面の安定構造を示した。図中の黒丸はチタン、白丸は酸素である[6.10]。

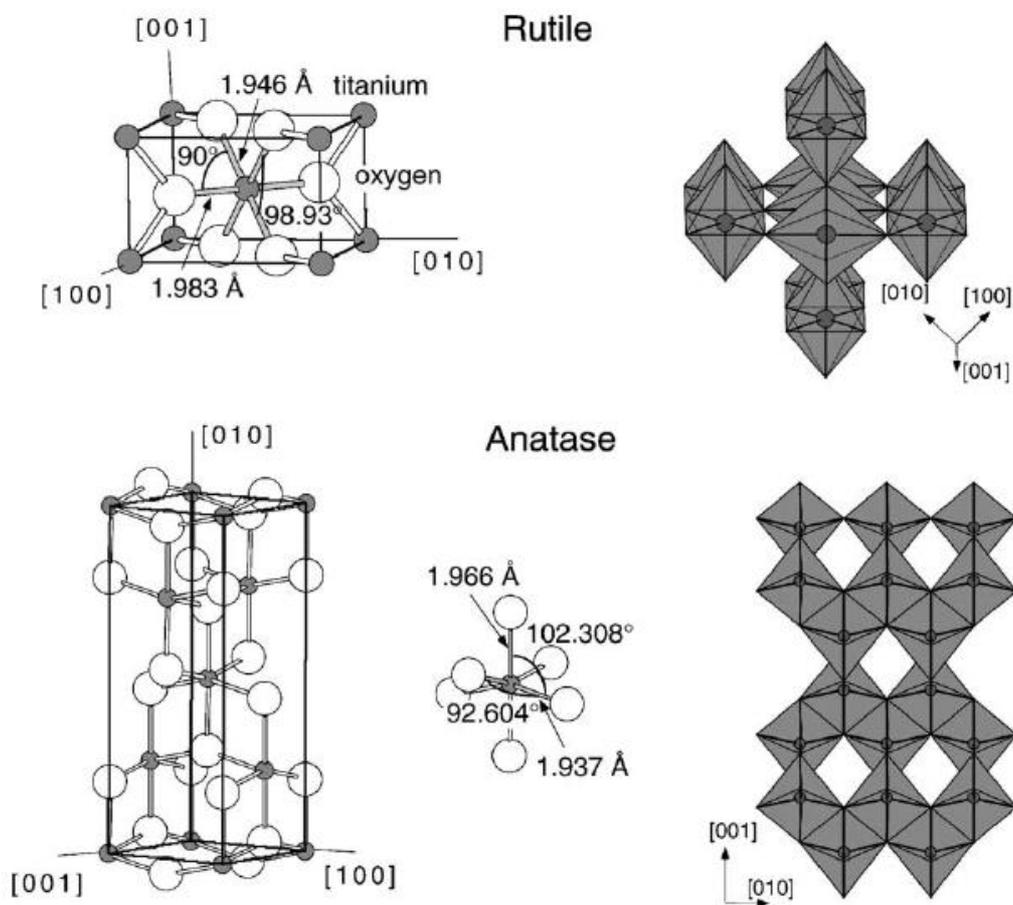


図6.1. TiO_2 バルクの結晶構造。上がルチル型 TiO_2 、下がアナターゼ型 TiO_2 である。結合長や結合角は図中に示してある。黒丸が Ti 原子、白丸が O 原子である。(文献[6.7]より抜粋)。

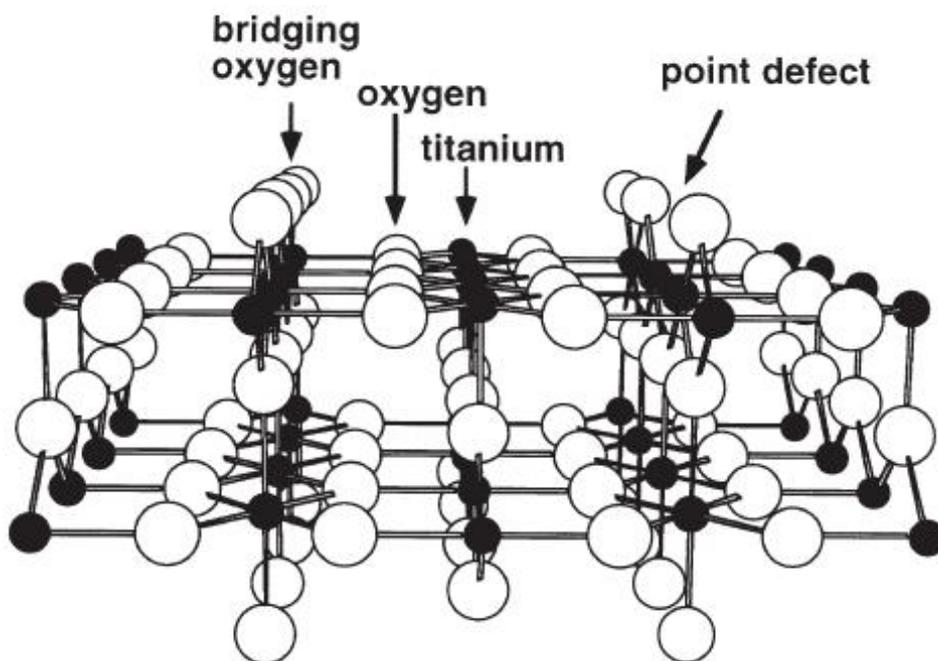


図6 . 2 . ルチル型 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 表面の構造モデル。図の中の黒丸がチタン、白丸が酸素を表している。(文献[6.10]より抜粋。)

6 . 1 . 3 . $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ の表面欠陥

Ar^+ スパッタリングと超高真空中 1100K で 10 分間アニールして得られた $\text{TiO}_2(110)$ 清浄面の STM 像を図6 . 3 に示す[6.7]。図中に A と B で帰属したようなアニールに由来する点欠陥が見られる。A は、酸素の脱離による空孔と考えられ、これは酸素を導入しながら試料をアニールすることで減らすことができることはよく知られている[6.11, 12]。続いて B は、表面第2層の酸素欠損に由来すると考えられているが[6.13]、理論的な研究によると非常に低い確率であるとされている[6.7]。

また、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄面上に現れる欠陥構造は、電子線照射[6.14]、UV 照射[6.15]、X 線照射[6.16]、 Ar^+ スパッタリング[6.17]でも生じる。電子線照射による欠陥構造は、表面の O^+ 脱離に由来している。これは、よく知られた Knotek-Feibelman (KF) 機構 [6.18] によって説明される。KF 機構は、 TiO_2 結晶が典型的な Maximim-Valency compounds という仮定のもとで、Ti 3p 内殻電子励起後の緩和過程が、O 近傍の電子による原子間オーグメント過程で進行し、そのとき2個以上の電子が放出されたならば、酸素は陽イオンとなって基盤の Ti^{4+} イオンとのクーロン反発によって脱離するというものである。これに由来した欠陥表面構造は、図6 . 3で見られるようなものではない。表面の状態は、クレーターのようないくつかの穴や突き出た部分のある荒れた表面のようだ[6.19]。一方、UV、X 線照射による O^+ 脱離に由来した表面欠陥構造の詳細はあまり研究されていないようである。最後に、 Ar^+ スパッタによって生じた表面欠陥は、低速電子回折 (LEED) による回折スポットが見られなくなるほど、長期周期構造が崩れてしまうようである。

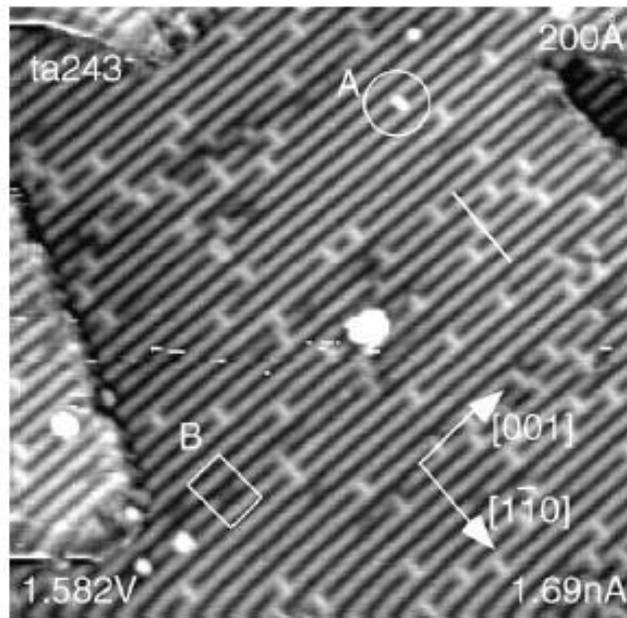


図 6 . 3 . スパッタリングと超高真空中 1100K で 10 分間アニールして得られた $\text{TiO}_2(110)$ 清浄面の STM 像。図中の A、B で示したような点欠陥が見られる（文献[6.7]より抜粋）。

6 . 1 . 4 . TiO_2 の電子構造

$\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面の電子構造の研究は、実験と理論を合わせて数多く行われてきた[6.7]。 $\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面の電子構造は、 TiO_2 バルクの電子構造と比較して大きく異なるという報告例はない。また、新たに表面準位が観測されたとか予測されたような報告例もないようだ。

まず、 $\text{TiO}_2(110)$ 面の価電子構造は、図 6 . 4 に示すように価電子帯のほとんど O 2p によって形成され、伝導体のほとんどが Ti 3d によって形成されていることがわかる。これは、 $\text{TiO}_2(110)$ 第 3 層からなる原子構造モデル（黒丸が Ti、グレー丸が O）より計算した局所電子密度分布である[6.20]。

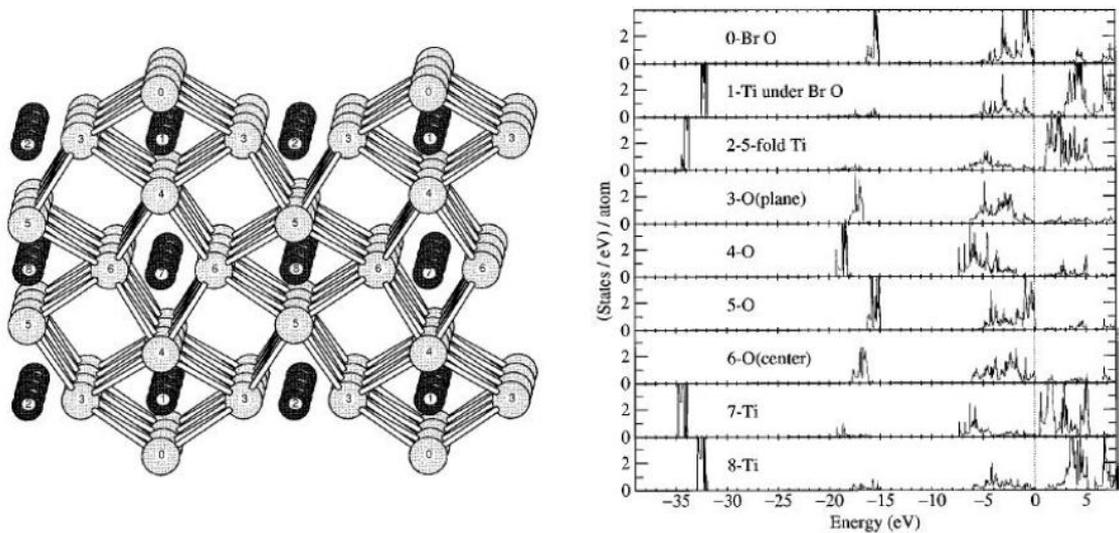


図6.4. 左: $\text{TiO}_2(110)$ 第3層までの原子構造モデル。黒丸がTi、グレー丸がOを示す。右: 左の原子モデルから計算した $\text{TiO}_2(110)$ 表面の局所価電子密度分布。(文献[6.20]より抜粋。)

次に、 $\text{TiO}_2(110)$ 結晶のTi 2p 内殻準位は、図6.1に示したように TiO_2 結晶が八面体構造をしているためTi d軌道の結晶場分裂に由来した2つのサブバンドを形成する(図6.5.B参照)。配位子Oの方向を向いている e_g (d_{z^2} と $d_{x^2-y^2}$)軌道は軌道を形成し、2つの配位子Oの間の方向を向いている t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})軌道は軌道を形成する(図6.5.c参照[6.21, 22])。 e_g 軌道は、負電荷の密度が大きくなっているためそこにd電子が詰まると、配位子の負電荷と反発するために t_{2g} 軌道に電子が入るよりもエネルギーが高くなる。また、この結晶場分裂に由来した電子構造は、図6.5.Aに示したTi 2p吸収端領域のNear-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS)に非常に敏感に反映される。 $\text{TiO}_2(110)$ 表面の酸素欠損に由来するような欠陥構造が存在する場合、Ti L_3 吸収端の t_{2g} 励起に由来する鋭いピークの強度は著しく減少する。

また、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面の価電子構造およびTi 2p 内殻準位の $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄面からの変化は、図6.6に示した $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面の左: UPS スペクトルと右: Ti 2p XPS スペクトルから観測することができる。UPSの結果による価電子構造の変化は、フェルミレベル近傍にTi d電子の再局在化に由来したとされるdefect stateが観測されている[6.7]。このバンドギャップ中のdefect stateについては、理論計算によっても観測された[6.24]。一方、化学量論的な $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄面を Ar^+ スパッタ処理した欠陥表面のXPSの結果では、 TiO_2 (Ti^{4+}) サイトに由来した光電子ピークの低結合エネルギー側に、 Ti^{3+} サイトに由来した光電子ピークが現れている[6.23]。

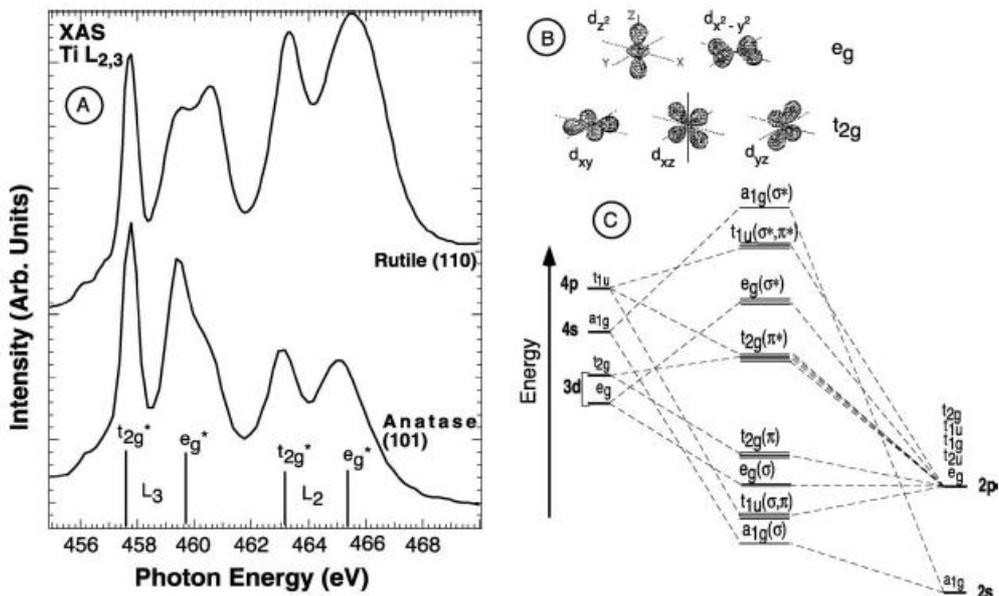


図 6 . 5 . A Ti 2p 吸収端領域の Near-edge X-ray absorption fine structure(: NEXAFS)、L23 の吸収端領域共に結晶場分裂に由来したピークの分裂が観測できる。 B Ti 3d 軌道の結晶場分裂に由来したサブバンドの分類。 c Ti と O による混成軌道の概念図。(文献[6.7]より抜粋。)

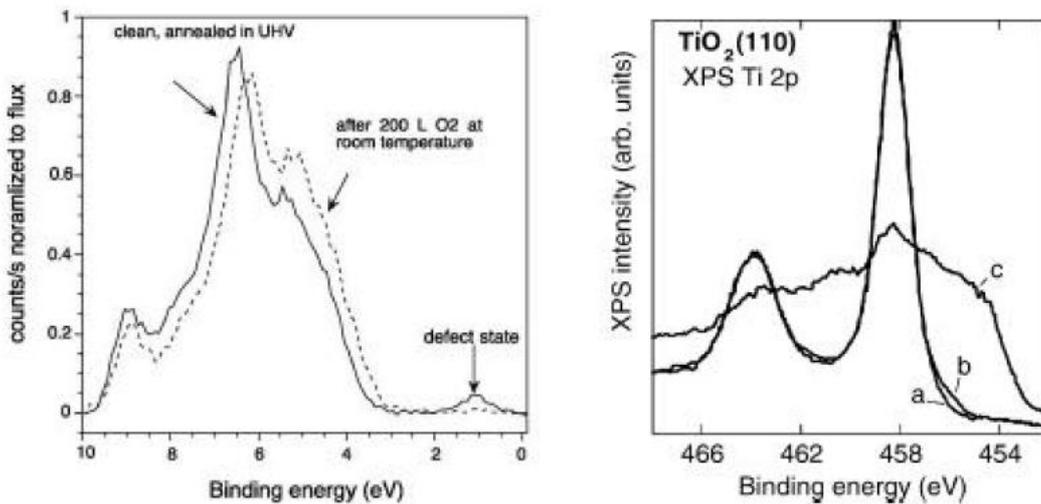


図 6 . 6 . 左 : $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面の UPS スペクトル (実線) と同試料を酸素で 200L 曝した後の $\text{TiO}_2(110)$ 清浄面の UPS スペクトル (点線)。前のスペクトルのほうが全体的にシフトしているのは、フェルミレベル近傍に現れる defect state によるバンドベンディングに由来する。右 : a. 化学量論的な $\text{TiO}_2(110)$ 清浄面、b. アニール後の点欠陥を含む $\text{TiO}_2(110)$ 面、c. Ar+スパッタした後の $\text{TiO}_2(110)$ 面からの Ti 2p 光電子スペクトル。

さらに、図 6 . 6 左の $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥構造 UPS スペクトルから分かるように $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥構造の価電子帯は、高結合エネルギー側にバンドシフトが起こる。これは、図 6 . 7 のように TiO_2 欠陥表面に現れた defect state がドナー準位となり、価電子帯全体を高結合エネルギー側にシフトさせることで説明される。

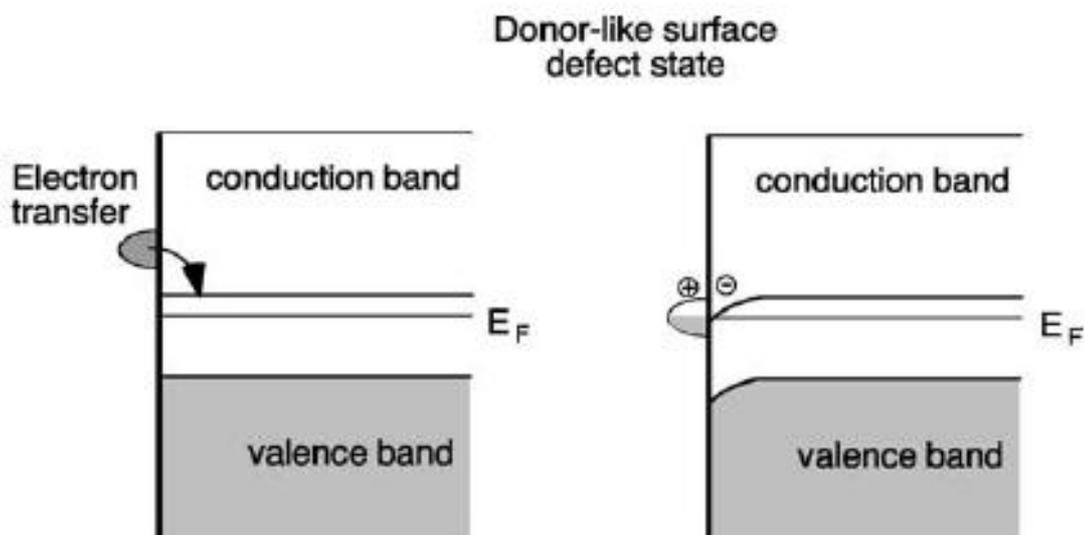


図 6 . 7 . $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥構造によって生じたバンドギャップ中の欠陥状態が引き起こすバンドギャップベンディングの模式図。欠陥状態がドナー準位となり、バンドを下方方向に変形させバンド全体も下方方向に移動させる。(文献[6.7]より抜粋。)

6 . 1 . 5 . 研究の目的

前述のように TiO_2 は、重要な光触媒材料である一方で、軽い d 電子金属の酸化物としての基礎理解が重要であるため多くの研究がなされている。一方で、 TiO_2 よりもより低波長領域で十分な光触媒作用を発現する材料の開発も進展している。そこで、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面やその欠陥表面の局所価電子状態を研究することは今後ますます重要である。

本章では、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面、およびルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の局所価電子状態をサイト選択的に議論するために清浄表面の $\text{Ti } L_{23}M_{23}M_{23}$ 、 $L_{23}M_{23}V$ オージェ電子スペクトルをエネルギー準位選別して APECS 測定し、さらに欠陥表面の Ti^{4+} と Ti^{3+} の化学状態を選別した APECS 測定を行った。その結果、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面では、価電子帯の電荷密度に大きく依存する $\text{Ti } L_2L_3V$ Coster-Kronig (CK) 遷移確率が増大するという重要な結果を得ることができ、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥サイト (Ti^{3+}) での局所価電子密度が増大していることを示したので報告する。

6.2. 実験

6.2.1. TiO₂(110)1×1 清浄表面の作製

ルチル型 TiO₂(100)単結晶 (29×5×0.5t) は、株式会社信光社より購入した。そして、TiO₂(100)1×1 清浄面を作製するために図6.8に示したような TiO₂ 専用マニピュレーターを開発した[6.25]。これは、従来 Si 清浄面作製用に使用していたマニピュレーター[6.26]を改良することによって設計された。加熱試料取り付け位置は上下2つ用意されているが、上に TiO₂ を下に Si を取り付けした。試料取り付け位置上部に TiO₂(110)を取り付けたのは、チェンバーに取り付けたイオン銃の位置が固定されているので、上に TiO₂ を取り付けないと Ar⁺スパッタが試料全面に行えなくなるからである。

TiO₂ 用マニピュレーターの特徴は、

- 1) 超高真空仕様で、外径 70mm のコンフラットフランジ (以下 CF70 と略記する) にマウントされているため、内径 35mm 以上の CF70 ポートを備えている超高真空槽に設置できる。
 - 2) TiO₂ 単結晶ウェハの背面に設置した Si 単結晶ウェハを通电加熱することにより、TiO₂ 単結晶ウェハを均一に加熱できる。
 - 3) 液体窒素により冷却できる。
 - 4) シリコンホルダー部品はタンタル、モリブデン、サファイア、アルミナ碍子から構成されており、超高真空下で加熱しても放出ガス量が少ない。
 - 5) 試料電流を測定できる。
 - 6) 熱電対取付け用に CF34 ポートが用意されている。
 - 7) 参照用試料のホルダー取付けスペースが用意されている。
 - 8) 単純な構造で部品点数が少なく低コストである。また、初心者でも加工、組立、試料取付けができる。
 - 9) シリコンより伝導性の低いウェハであれば TiO₂ 単結晶以外でも加熱できる。
- である。
- 10) 加熱処理の必要な試料が2つ取り付けられる。
- である。

このマニピュレーターに TiO₂(110)単結晶ウェハを取付け、清浄表面用コインシデンス実験専用チェンバーに取り付けた。マニピュレーターの加熱動作テストを行うため、ベーク前にチェンバーの圧力が $\sim 1.0 \times 10^{-4}$ Pa に達したところで、TiO₂ の加熱を行った。TiO₂ 単結晶は、Si と TiO₂ を密着させているため、Si の加熱による膨張で TiO₂ が容易に割れる。そこで、Si を 0.1 A / 30sec 程度の速さでゆっくりと昇温させる必要がある。また、TiO₂ が割れないようにするためには、TiO₂ と Si を固定している電極の止めねじをできるだけ緩めておくことが必要と考えられる。動作テストが終われば、チェンバー本体を ~ 220 °C で 36 時間ベークすることで、超高真空層 (到達圧力: 1.6×10^{-8} Pa) を作製した。ベーク中の NEG への通電は 1.5 A、ベーク終了前のに 3A で 45 分間アクティベーションして H₂ ガス等の

脱ガスを行った。

TiO₂単結晶は、Ar⁺スパッタリング（イオン銃の Filament current : 2.5 A、イオン銃の Emission current : ~ - 33.4 mA、Beam Energy : ~800 eV、Ar ガスの導入量 : 1.3×10^{-4} Pa、試料電流 : 650 ~ 400 nA、約 15 分）とアニール（TiO₂裏面の Si ウェハ-の温度 : 600 °C、Si への通電は約 1.1 A、10 分、加熱時の真空槽内の圧力は 3×10^{-7} Pa、温度を下げる時は、0.1 A / 30 sec のペースで行った）を数回繰り返し、最後に O₂雰囲気中 (1.4×10^{-4} Pa) で 10 分間アニール（Si の温度 : 600 °C）したのち、O₂雰囲気中で室温まで 5 分間（0.1 A / 30 sec）かけて室温までゆっくりと温度を下げた。通電加熱にはズーム電源（高砂製作所、EX-375L2）、Si ウェハ-の温度測定には放射型温度計（ミノルタ、TR-630A）を用いた。このようにして作製した TiO₂(110) 清浄表面はコントラストのよい低速電子回折（Low Energy Electron Diffraction, LEED）パターン（図 6 . 9）を示した。また、放射光を利用した Ti L-edge 近傍の X 線吸収分光法及び X 線光電子分光でも清浄面が得られていることを確認した。超高真空下で TiO₂(110) 清浄表面に放射光を 12 時間程度連続で照射し続けても O イオン脱離による欠陥構造の影響はなく、長時間超高真空槽に放置したことによる炭素による表面汚染は無視できる程度であった。

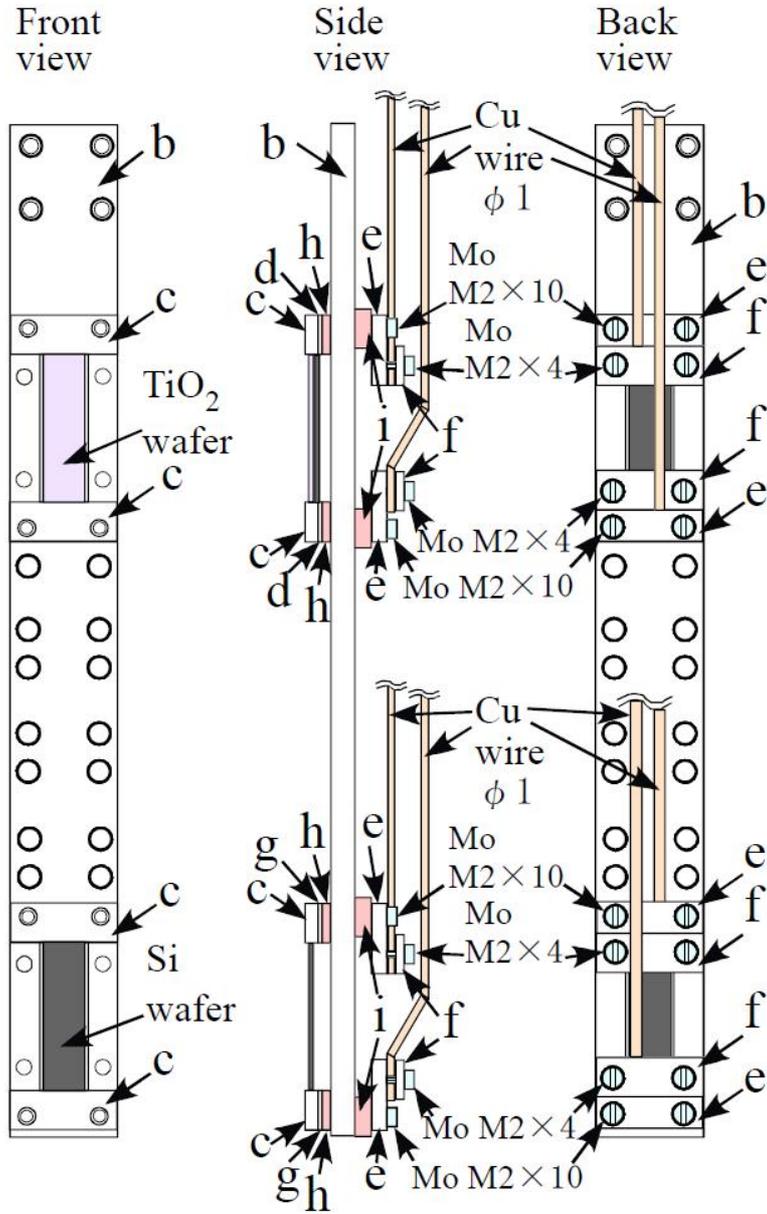


図6.8. TiO₂専用マニピュレーターの模式図。b: モリブデン製基盤、c、d、e、f、g、h: 上部タンタル電極、i: サファイア板、j: アルミナ碍子、を示している。

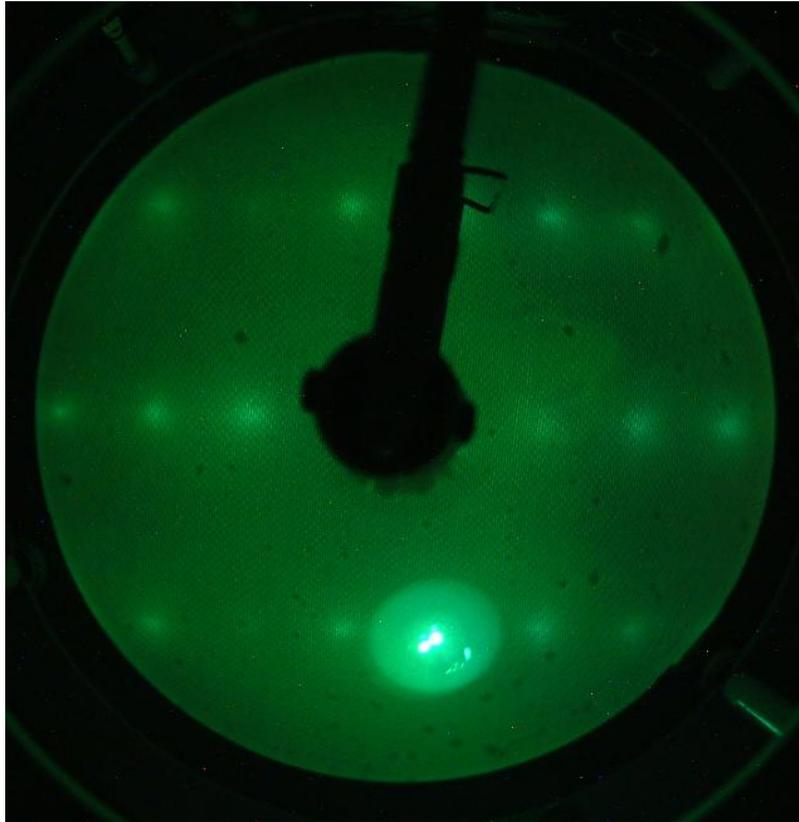


図 6 . 9 . $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ の LEED パターン。中央下側に見られる明るいスポットは、メッシュの放電に由来する。LEED コントローラーの設定値は、Filament current : 2.72 A、Beam voltage : - 106.6 eV、Focus Voltage : 98 V、Retarding Voltage : - 53 V、Screen Voltage : 2.41 kV、Wehnelt Voltage : - 0.48 V、であった。

6 . 2 . 2 . $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の作製

ルチル型 TiO_2 欠陥表面は、 $\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面を Ar^+ スパッタ（イオン銃の Filament current : 2.5 A、イオン銃の Emission current : ~ - 39.8 mA、Beam Energy : ~1000 eV、 Ar ガスの導入量 : $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、試料電流 : 800 nA、約 20 分）することで作製した。過去の報告によると TiO_2 欠陥表面には、 Ti^{3+} サイトが Ti^{4+} サイト（結合エネルギー ; $2p_{1/2}$: 465.9eV、 $2p_{3/2}$: 459.9eV）が形成する光電子ピークの低結合エネルギー側へ 1.7 eV シフトしたところに、 Ti^{2+} $2p$ サイトが 4.2 eV シフトしたところに形成されることが確認されている。 $\text{Ti} 3s$ や $\text{Ti} 3p$ 準位の Ti^{3+} も Ti^{4+} サイトよりも 1.7eV 低結合エネルギー側にケミカルシフトすることが報告されている[6.27]。

6 . 2 . 3 . 実験条件

実験は、高エネルギー加速器研究機構内にある放射光施設 Photon Factory (PF) の BL-8A にて行った。オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光 (APECS) は、第 4 章で示した電

子 - 電子 - イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置を用いて行った。軟 X 線放射光は、表面法線方向 84° より入射した。試料面上での光の大きさは、 $5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ (横 \times 縦) であった。TiO₂(110)1 \times 1 清浄表面および欠陥表面の Ti 2p X 線光電子分光スペクトル、L₂₃-edge 吸収端スペクトル (全電子収量スペクトル (TEY)、Ti L₂₃M₂₃M₂₃(V) オージェ電子収量スペクトル (AEY)、全イオン収量スペクトル (TIY))、Ti-L₂₃M₂₃M₂₃(V)-Ti⁴⁺-2p_{1/2} APECS、Ti-L₂₃M₂₃M₂₃(V)-Ti⁴⁺-2p_{3/2} APECS、Ti-L₂₃M₂₃M₂₃(V)-Ti³⁺-2p_{3/2} APECS、を測定した。アナライザーとマニピュレーターとの位置合わせは、Si 試料を用いて行う。しかし、この位置でマニピュレーターを上下させるだけでは、TiO₂ 試料上での光の焦点がずれてしまうので TiO₂ の Ti 2p_{3/2} 光電子ピークもしくは Ti L₂₃M₂₃M₂₃ オージェ電子分光スペクトルピークで再度位置合わせを行う必要がある。実験条件の詳細は下に記す。

< TiO₂(110) の APECS 測定等における実験条件 >

ビームライン : BL-8A、 $h\nu = 510\text{ eV}$ (APECS 測定時)、S2Slit = 100 $\mu\text{ m}$ 、 $I_s \sim 17\text{ pA}$
 ASMA_MCP_H.V. = 1.85 kV (松定、HSX-3R5)、Discr_LLT-ULT = - 250 - 1250 mV
 (PHILLIPS SCIENTIFIC #13792)

CMA_MCP_H.V. = 2.0 kV (松定、HSX-3R5)、Discr_LLT-ULT = - 350--1250 mV
 (PHILLIPS SCIENTIFIC #13792)

コインシデンス測定時の ASMA の Ti L₂₃M₂₃M₂₃(V) オージェ電子カウント : $\sim 5000\text{ cps}$ 、

コインシデンス測定時の CMA の Ti 2p 光電子カウント : $\sim 1000 \sim 1500\text{ cps}$ 、

測定中の TOF-MS 用の端子 : 全て Ground

光の入射角 = 表面法線方向より 84° 、

実験のときに設定した CMA_electron_KE = 45.5 eV (TiO₂(110)1 \times 1 清浄表面の Ti 2p_{3/2})、40 eV (TiO₂(110)1 \times 1 清浄表面の Ti 2p_{1/2})、47.5 eV (TiO₂(110)欠陥表面の Ti 2p_{3/2})、ASMA_electron_KE = 340 - 430 eV (2.5 eV step で測定。)

注意事項として、ASMA および CMA_MCP の電圧の上限は 2.4 kV までである。

6 . 3 . 結果と考察

6 . 3 . 1 . TiO₂(110)1 \times 1 清浄表面および欠陥表面の電子スペクトル

TiO₂(110)1 \times 1 清浄表面の Ti L₂₃-edge 吸収端付近の全電子収量スペクトル (Total electron yield、TEY) を図 6 . 1 0 に示した。図 6 . 5 . で示したルチル型 TiO₂(110)1 \times 1 清浄表面の X 線吸収スペクトルと非常に良い一致をした。Ti L₃ 吸収端が励起エネルギー ($h\nu$) = 455-460 eV の間に見られ、Ti L₂ 吸収端が $h\nu$ = 460-468 eV の間に見られる。それぞれの領域で、配位子場理論 (結晶場理論) によって説明される d 電子の縮退が解けたスプリッティングが確認できる。それぞれ電荷密度の高くなる酸素 (配位子) に向いている e_g (d_{z²}、d_{x²-y²}) 軌道が高エネルギー側に、酸素 (配位子) 間を向いている t_{2g} (d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}) 軌道が低エネルギー側に現れている [6.28-29]。高エネルギー側の e_g サイトの分裂は、

SrTiO₃ 結晶の吸収スペクトルとの比較より TiO₂ 結晶表面でのゆがみに由来しているとされている[6.29]。また、L₂ edge 領域のピークの線幅が広いことから、Ti 2p_{1/2} に生じた正孔が Ti 2p_{3/2} に生じた正孔よりも短い寿命時間で崩壊することが示唆される。また、このような微細構造は、TiO₂(110)1×1 清浄表面が得られていることを示している。

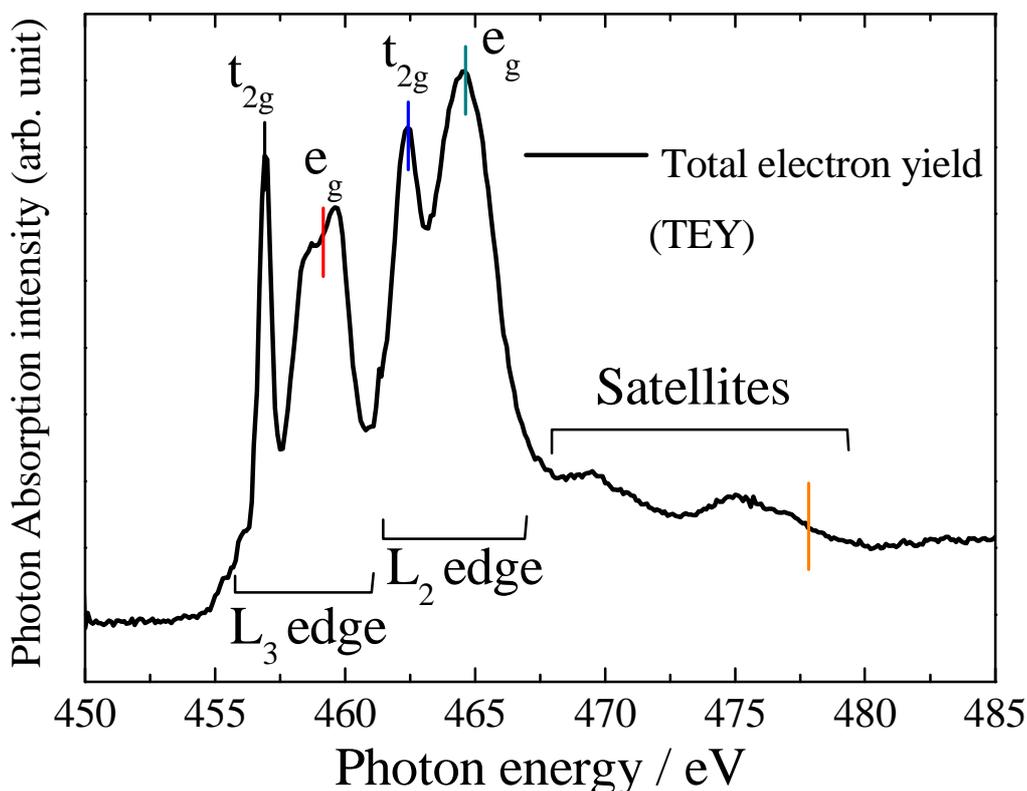


図6 . 10 . TiO₂(110)1×1 清浄表面の Ti L_{2,3}-edge 吸収端付近の全電子収量スペクトル (Total electron yield、TEY)。図中の縦線は、図6 . 11 のオージェ電子スペクトルを測定したときの励起エネルギー位置を示している。

次に、図6 . 10中の L_{2,3} 吸収端付近に色つきの縦線で示した共鳴励起エネルギーで得た共鳴オージェ電子スペクトルを図6 . 11に示す。(イオン化領域の $h\nu = 477.8$ eV のオージェ電子スペクトルは示していない。)それぞれ、黒線が Ti 2p_{3/2} Ti 3d (t_{2g}) 共鳴励起の $h\nu=457$ eV、赤線が Ti 2p_{3/2} Ti 3d (e_g) 共鳴励起の $h\nu=459$ eV、青線が Ti 2p_{1/2} Ti 3d (t_{2g}) 共鳴励起の $h\nu = 462.4$ eV、深い青色が Ti 2p_{1/2} Ti 3d (t_{2g}) 共鳴励起の $h\nu=464.6$ eV である。Ti L_{2,3}M₁M_{2,3} オージェ電子がオージェ電子の運動エネルギー (AeKE) = ~340 - 360 eV 付近に、Ti L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3} オージェ電子が AeKE = ~360 - 385 eV 付近に、Ti L_{2,3}M_{2,3}V オージェ電子が AeKE = ~400 - 425 eV 付近に現れている。2p_{1/2} (L₂)吸収端の共鳴励起によって放出されるオージェ電子と、2p_{3/2} (L₃)吸収端の共鳴励起によって放出されるオ

オージェ電子スペクトルの立ち上がりは、ほぼ同じであるにもかかわらず、ピークの立下りは L_3 吸収端領域のオージェ電子スペクトルのほうが、高 KE 側まで裾を曳いていることが分かる。これは、1) $Ti\ 2p_{1/2}$ 励起に由来したオージェ電子スペクトルが、 $Ti\ 2p_{3/2}$ 励起に由来したオージェ電子スペクトルよりも高運動エネルギー側に現れること、2) $Ti\ 2p_{1/2}$ 励起によって生成した正孔が $Ti\ L_2L_3V$ CK 遷移によって緩和されていることを示唆している [6.30-32]。2) については、 $Ti\ 2p_{1/2}$ 内殻正孔が $Ti\ L_2L_3V$ CK 遷移によって緩和された結果、 $Ti\ 2p_{3/2}$ 軌道に正孔が生じ、これが $Ti\ L_3M_1M_{23}$ 、 $Ti\ L_3M_{23}M_{23}$ 、 $Ti\ L_3M_{23}V$ オージェ過程によって緩和されことで低 KE 側のオージェ電子を放出するためである。

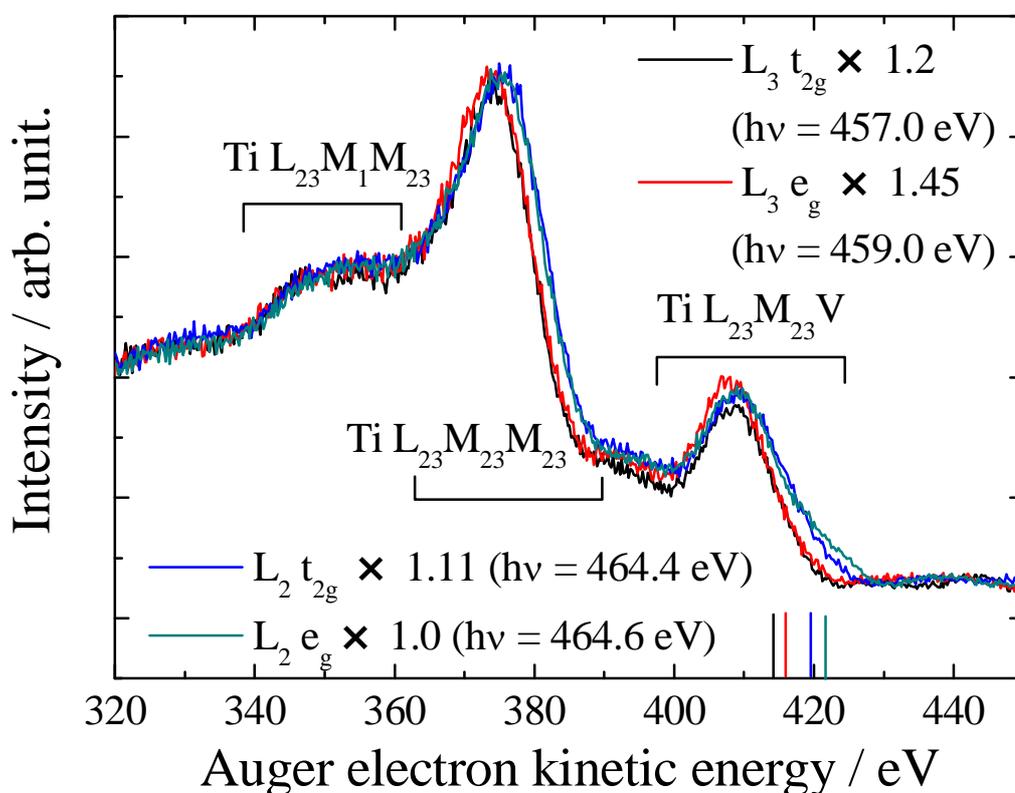


図6.11. $TiO_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の Ti オージェ電子スペクトル。黒線が $h\nu=457\text{eV}$ ($Ti\ 2p_{3/2} \rightarrow Ti\ 3d\ (t_{2g})$)、赤線が $h\nu=459\text{eV}$ ($Ti\ 2p_{3/2} \rightarrow Ti\ 3d\ (e_g)$)、青線が $h\nu=462.4\text{eV}$ ($Ti\ 2p_{1/2} \rightarrow Ti\ 3d\ (t_{2g})$)、深い青色が $h\nu=464.6\text{eV}$ ($Ti\ 2p_{1/2} \rightarrow Ti\ 3d\ (t_{2g})$) 共鳴励起エネルギーで得られたオージェ電子スペクトルである。各励起エネルギー位置は、図6.10中の色つきの縦線に対応している。オージェ電子スペクトルのピークの帰属は図中に示した。図中の $AeKE = 413 - 422\text{eV}$ 付近に記した縦線は $Ti\ 3p$ の光電子ピーク位置を示している。励起エネルギー ($h\nu$) は、図中に記入してある。

続いて、図6.12に $TiO_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の $Ti\ 2p_{3/2} \rightarrow Ti\ 3d\ (t_{2g})$ 共鳴励起(黒線)

Ti 2p_{1/2} Ti 3d (t_{2g})共鳴励起 (青線) Ti 2p イオン化 (オレンジ色) に由来する Ti L₂₃M₁M₂₃、L₂₃M₂₃M₂₃、L₂₃M₂₃V オージェ電子スペクトルをしめした。Ti 2p イオン化で得られるオージェ電子スペクトルは、Ti 2p_{3/2} 準位、Ti 2p_{1/2} 準位励起に由来したオージェ電子が同じ運動エネルギー領域に重なって現れている。特に Ti 2p イオン化に由来する Ti L₂₃M₂₃M₂₃ オージェ電子スペクトルの特徴は、ピーク領域 (AeKE=360-380 eV) では Ti 2p_{3/2} Ti 3d (t_{2g})共鳴励起 (黒線) に似ているのに対し、ピークの立下りでは Ti 2p_{1/2} Ti 3d (t_{2g})共鳴励起 (青線) に似ているという特徴がある。

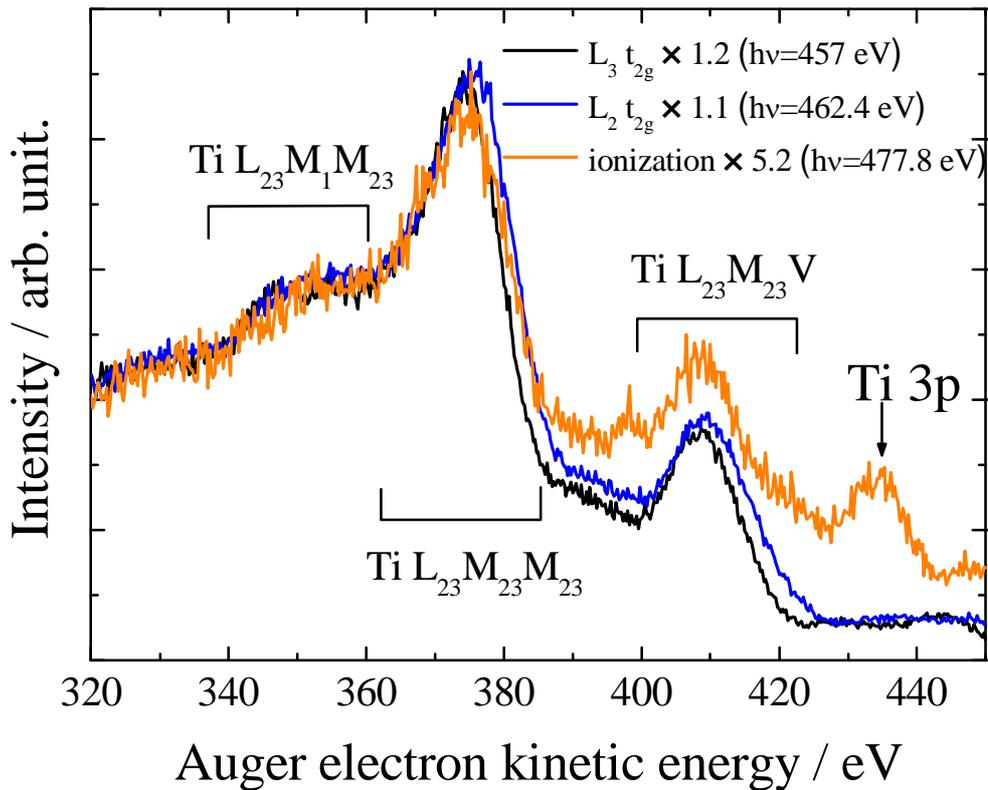


図6 . 1 2 . Ti 2p_{3/2} Ti 3d (t_{2g})共鳴励起 (黒線) Ti 2p_{1/2} Ti 3d (t_{2g})共鳴励起 (青線) Ti 2p イオン化 (橙線) に由来する Ti L₂₃M₁M₂₃、L₂₃M₂₃M₂₃、L₂₃M₂₃V オージェ電子スペクトルの比較。励起エネルギー (hv) は、図中に記入してある。

6 . 3 . 2 .TiO₂(110)1 × 1 清浄表面の Ti-L₂₃M₂₃M₂₃-L₂₃M₂₃V-Ti⁴⁺-2p_{1/2} APECS と Ti-L₂₃M₂₃M₂₃-L₂₃M₂₃V-Ti⁴⁺-2p_{3/2} APECS

Ti 2p_{1/2} イオン化由来のオージェ電子スペクトルと、Ti 2p_{3/2} イオン化由来のオージェ電子スペクトルを分離して観測するために Ti-L₂₃M₁M₂₃-L₂₃M₂₃M₂₃-L₂₃M₂₃V-Ti-2p_{1/2} APECS、Ti-L₂₃M₁M₂₃-L₂₃M₂₃M₂₃-L₂₃M₂₃V-Ti-2p_{3/2} APECS 測定を行った。また、この APECS 測定により、通常の光電子分光法やオージェ電子分光法では観測できない Ti L₂L₃V CK 遷移が

起こっていることを示すオージェ電子スペクトルピークを検出することができる。

まず、図6.13に $h\nu = 510$ eV で励起したときの $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の Ti 2p 光電子スペクトルを示す。黒の実線が ASMA で観測したスペクトル、赤の実線が CMA で観測したスペクトルを示している。それぞれ、スピン - 軌道相互作用によるピークの分裂が確認できる。図中の黒の点線位置のピークを、APECS 測定時の trigger シグナルとして APECS 測定を行った。

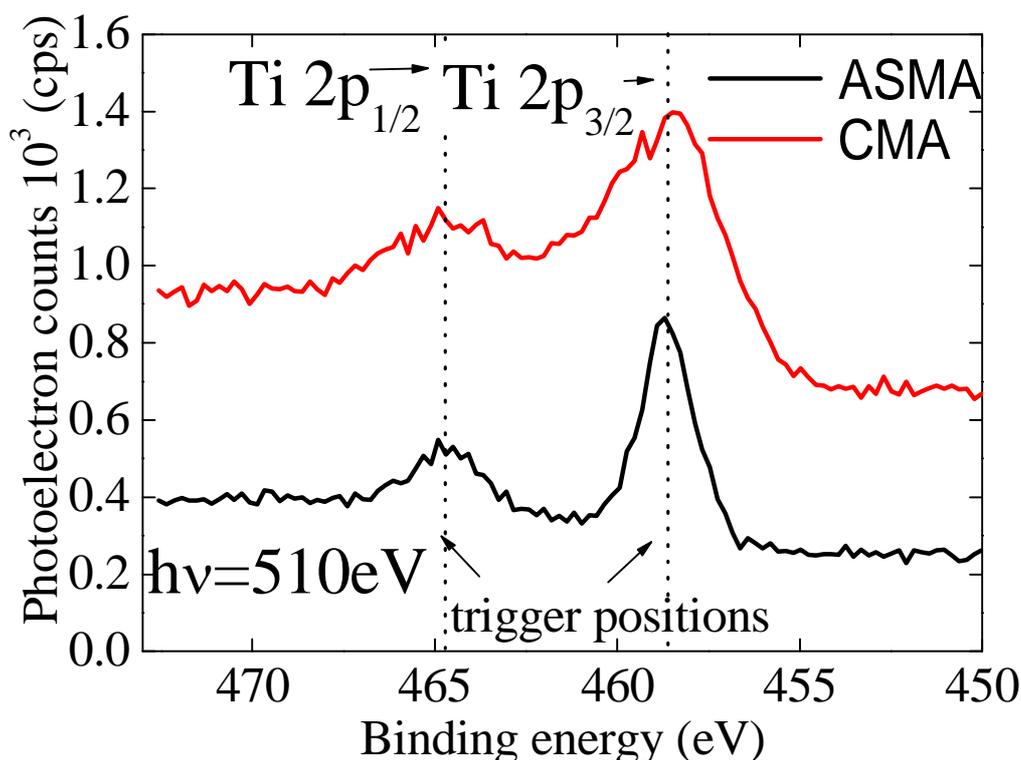


図6.13. $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の Ti 2p 光電子スペクトル。黒の実線が ASMA で観測したもの、赤の実線が CMA で観測したものを示している。励起エネルギーは、510 eV であった。図中の黒の点線は、APECS 測定を行う際の $\text{Ti } 2p_{1/2}$ および $\text{Ti } 2p_{3/2}$ APECS 測定の Trigger signal 位置を示している。

次いで、図6.13の $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 、 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 光電子をトリガーシグナルとして測定した(a) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2p_{3/2}$ APECS APECS (赤実線と)、(b) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2p_{1/2}$ APECS (青実線と)を図6.14に示す。また黒の実線は、同時に測定した Singles である。ここで、(b) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2p_{1/2}$ APECS (青実線と)のトリガーシグナルのカウントは、(a) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2p_{3/2}$ APECS APECS (赤実線と)の

カウントよりも $\sim 1/2$ 程度であるため、強度を2倍している。図6.14を見ると分かるように2つのAPECSは異なる構造を示した。

(a) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{3/2}$ APECS (赤実線と) は、 $a_1\sim a_5$ で帰属したピークが見られる。それぞれ、 a_1 : $\text{Ti L}_3\text{M}_1\text{M}_{23}$ オージェ電子ピーク、 a_2 : 不明 (a_3 のエネルギー損失か?)、 a_3 : $\text{Ti L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}$ オージェ電子ピーク、 a_4 、 a_5 : $\text{Ti L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子ピークに帰属できる。高分解能オージェ電子スペクトルの実験によると $\text{L}_{23}\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトル領域で見られる a_4 と a_5 のピークの分裂は、価電子帯の構造に由来している [6.28]。一方、(b) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{1/2}$ APECS (青実線と) は、 $b_1\sim b_7$ で帰属したピークが見られる。それぞれ、 b_1 : $\text{Ti L}_2\text{M}_1\text{M}_{23}$ オージェ電子ピーク、 b_2 : b_3 終状態よりもより不安定な3正孔以上の多正孔終状態を反映した $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移を経由した $\text{Ti L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}$ オージェ電子ピーク、 b_3 : 正孔の寿命が短いためにブロードになった $\text{Ti L}_2\text{M}_{23}\text{M}_{23}$ オージェ電子ピーク、 b_4 : $\text{Ti L}_2\text{M}_{23}\text{M}_{23}$ オージェ電子ピークのショルダピーク、 b_5 : オージェ過程に $\text{O } 2s$ の電子が参与した場合のオージェ電子ピーク、 b_6 : $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移を経由した $\text{Ti L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子ピーク、 b_7 : $\text{Ti L}_2\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子ピークに帰属できる。(b) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{1/2}$ APECS (青実線と) には、 b_2 、 b_6 のようなピークが確認できることから、 $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移が起きていると考察できる。しかし、従来 Cu など [6.30-32] で報告されている結果と違って、 b_3 や b_7 のように CK 遷移を経由しない $\text{Ti L}_2\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_2\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ過程に由来するオージェ終状態のピークが確認できる。これは、 $\text{TiO}_2(110)$ の Ti サイト上に分布する局所価電子状態の密度が、金属の場合よりも減少していることに由来していると考えられる。つまり、 Ti の d 電子が酸素側に偏っていることが分かる。実際、図6.4に示すように、 $\text{TiO}_2(110)$ の価電子帯は $\text{O } 2p$ から主に構成されている。また、特に、 $\text{Ti L}_{23}\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトル領域の測定は、J. Danger [6.33] によって報告された $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{3/2}$ APECS、 $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{1/2}$ APECS とほぼ同じ結果を得ている。彼らも $\text{Ti L}_{23}\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトル領域で $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移が起きていることを報告している。

以上の(a) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{3/2}$ APECS (赤実線と) と (b) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{1/2}$ APECS (青実線と) の測定による、 $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移の考察によって、 $\text{TiO}_2(110)1\times 1$ 清浄表面の Ti 原子サイト上の局所価電子状態の密度が金属状態の Ti よりも減少するという情報が得られた。

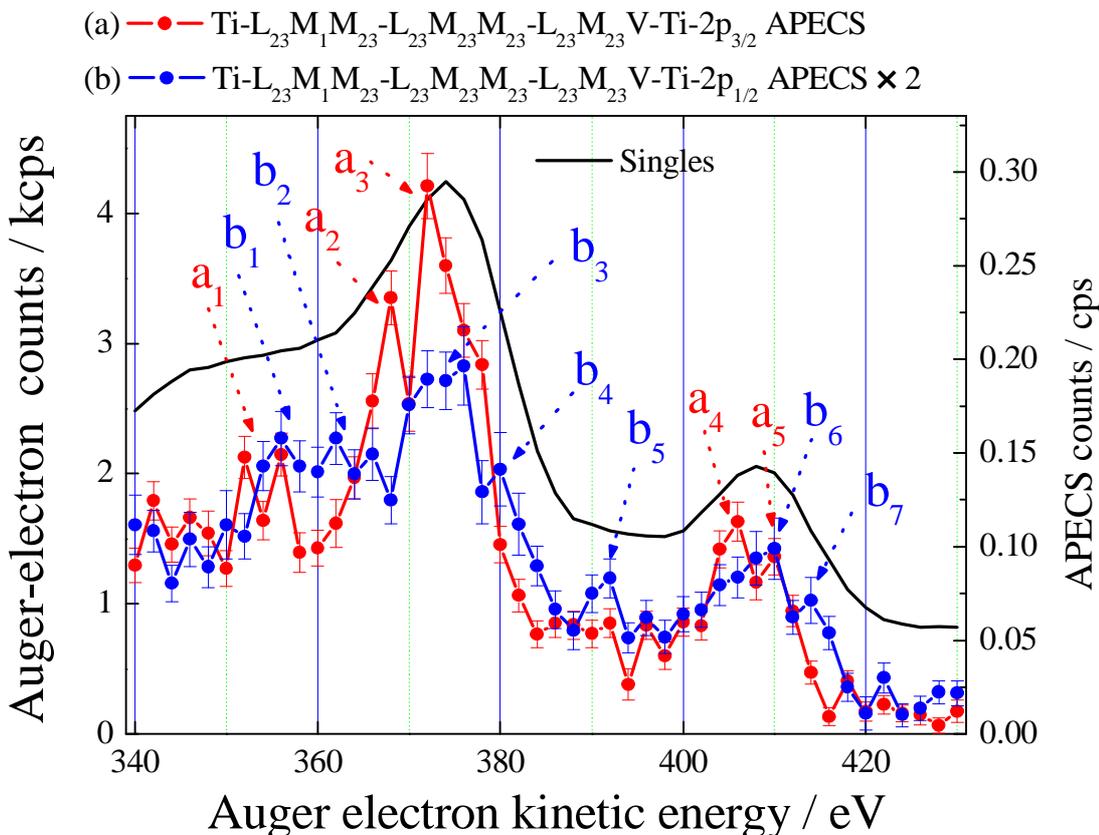


図 6 . 1 4 . $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-2p}_{1/2}$ APECS (青実線と)、 $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-2p}_{3/2}$ APECS (赤実線と) および Singles (黒実線) である。励起エネルギー ($h\nu$) は、510 eV であった。

6 . 3 . 3 . $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 欠陥表面の電子スペクトル

Ar^+ スパッタによって作製した $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の Ti L_{23} -edge 吸収端スペクトルを図 6 . 1 5 にしめす。図 6 . 1 0 の $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄面で見られたような、配位子場分裂 (結晶場分裂) に由来した t_{2g} と e_g に由来したピークの分裂は観測されない。次いで、図 6 . 1 6 に $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面および $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄面の Ti 2p 光電子スペクトルの比較を示す。 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面の Ti 2p 光電子スペクトルには、酸素脱離に由来する $\text{Ti}^{3+} 2p$ および $\text{Ti}^{2+} 2p$ サイトが現れる。(以下より、 Ti^{3+} 、 Ti^{2+} サイトという表現に対して、 TiO_2 を Ti^{4+} サイトであるとする。) これらの欠陥サイトは、異なる化学環境に由来して異なる化学シフト量を示ることが知られている。それぞれ $\text{Ti}^{3+} 2p$ サイト、 $\text{Ti}^{2+} 2p$ サイトは、 $\text{Ti}^{4+} 2p$ サイトより 1.7 eV、3.9 eV 低結合エネルギー側にピークを持つ [6.23,34]。

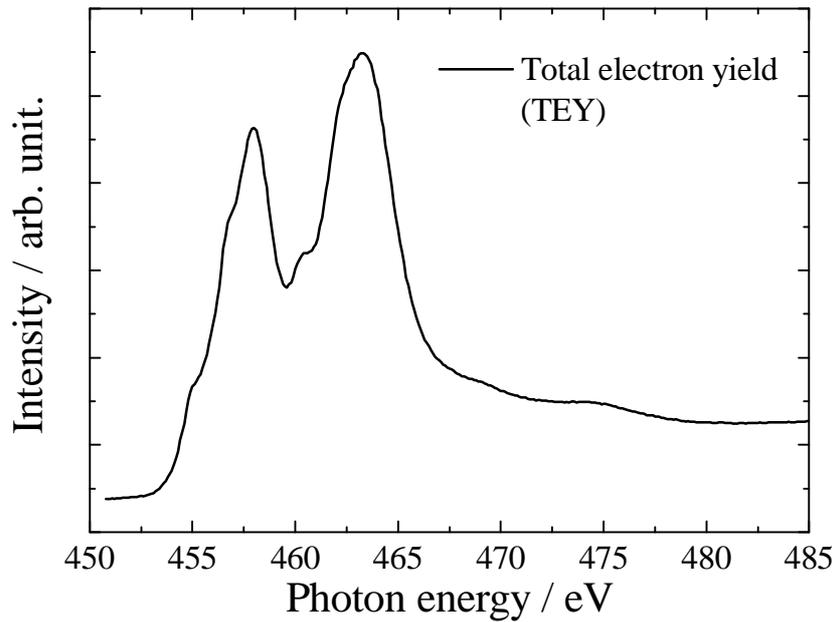


図 6 . 1 5 . Ar⁺スパッタによって作製された TiO₂(110)欠陥面の Ti L₂₃-edge 吸収スペクトル。

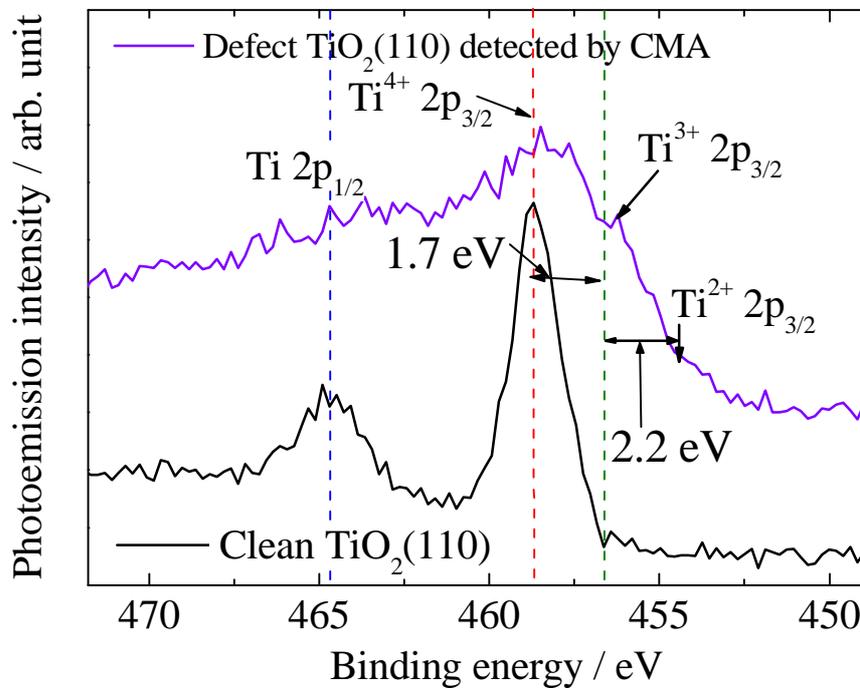


図 6 . 1 6 . TiO₂(110)欠陥表面および TiO₂(110)1×1 清浄面の Ti 2p 光電子スペクトルの比較。励起エネルギーは、両スペクトルとも 510 eV である。

図6.17は、Ti 2p イオン化 ($h\nu = 510 \text{ eV}$) に由来する $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面 (紫色) および $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面 (黒色) の $\text{Ti L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}$ 、 $\text{Ti L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}$ 、 $\text{Ti L}_{23}\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトルである。 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面のオージェ電子スペクトル (紫色) は、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面のオージェ電子スペクトル (黒色) よりも低 KE 側にシフトしている。このようなオージェ電子スペクトルの低 KE 側へのシフトの原因は、1) $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面の Ti^{3+} 、 Ti^{2+} サイト近傍の局所電子状態の変化に由来するに由来し、 Ti^{3+} 、 Ti^{2+} サイト近傍から放出されるオージェ電子が Ti^{4+} サイトから放出されるオージェ電子よりも低 KE 側に現れるということが考えられる。

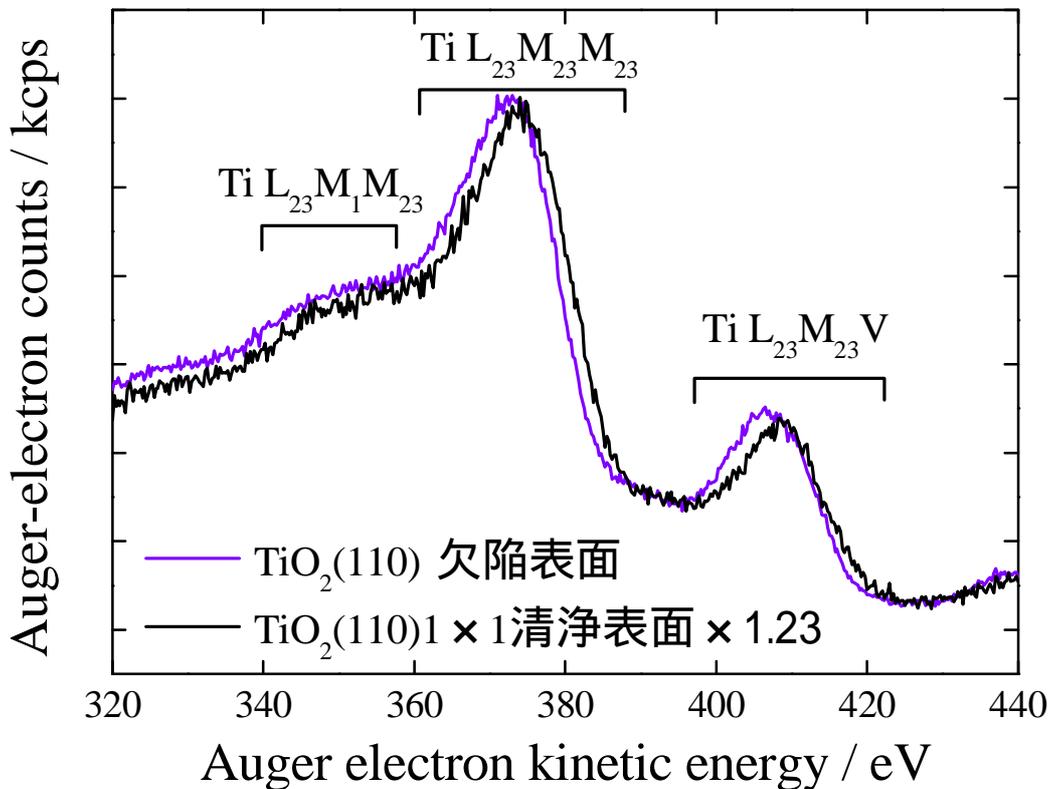


図6.17. $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄面 (黒実線) 及び $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面の Ti 2p イオン化に由来する $\text{Ti L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}$ 、 $\text{Ti L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}$ 、 $\text{Ti L}_{23}\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトル。励起エネルギー ($h\nu$) は、510 eV であった。

6.3.4. $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{3+}\text{-}2p_{3/2}$ APECS

$\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面のオージェ電子スペクトルのシフトの原因を明らかにするため、図6.16の $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ 光電子ピークをトリガーシグナルとした $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{3+}\text{-}2p_{3/2}$ APECS 測定を行った。この結果を6.2.2.

節で得た $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{4+}\text{-}2\text{p}_{3/2}$ APECS との比較を行った。(注意：前節では、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の APECS を $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2\text{p}_{3/2}$ APECS のように表記していたが、本節では $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{4+}\text{-}2\text{p}_{3/2}$ APECS と表記する。) 図 6 . 1 8 (c) は、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{3+}\text{-}2\text{p}_{3/2}$ APECS (緑実線と) である。図中に記入したように、 $c_1 \sim c_5$ のようなピークが観測できる。それぞれ、 c_1 : $\text{Ti L}_3\text{M}_1\text{M}_{23}$ オージェ電子ピーク、 c_2 及び c_3 : $\text{Ti L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}$ オージェ電子ピーク、 c_4 及び c_5 : $\text{Ti L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子ピークに帰属した。この $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の (c) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{3+}\text{-}2\text{p}_{3/2}$ APECS (緑実線と) と $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面空の図 6 . 1 8 (b) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{4+}\text{-}2\text{p}_{3/2}$ APECS (赤実線と) を比較したところ、ピーク位置はほとんど同じもしくは $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面のほうが高 KE 側に現れるという結果が得られた。これは、図 6 . 1 7 の $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥面の $\text{Ti } 2\text{p}$ をイオン化したときに得られた通常のオージェ電子スペクトルの結果から予想された Ti^{3+} サイト由来のオージェ電子は、 Ti^{4+} サイト由来のオージェ電子よりも低 KE 側に現れるという考察と反対である。つまり、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の $\text{Ti}^{3+} 2\text{p}_{3/2}$ 内殻イオン化に由来した $\text{Ti}^{3+} \text{L}_3\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子は、オージェ電子スペクトルの低運動エネルギー側へのシフトに寄与しないことが分かる。そこで、 $\text{Ti}^{3+} 2\text{p}_{1/2}$ 内殻イオン化に由来した $\text{Ti}^{3+} \text{L}_2\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_2\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_2\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子成分がより低運動エネルギー側に現れることを考慮に入れなければならない。この場合、6 . 3 . 2 節の APECS 測定で明らかになったように、 $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V}$ CK 遷移が起これば、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の $\text{Ti}^{4+} 2\text{p}_{1/2}$ 内殻イオン化に由来したオージェ電子スペクトルは、 $\text{Ti}^{4+} 2\text{p}_{3/2}$ 内殻イオン化に由来したオージェ電子スペクトルよりも低運動エネルギー側にピークを持つようになる。 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面は、表面酸素が脱離していることから Ti^{3+} サイト上に d 電子の再局在化が起こっていることが知られている。つまり、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面では、Ti 原子サイト上の価電子密度の減少により $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V}$ CK 遷移確率が低下していたが、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面では、Ti 原子サイト上の局所価電子密度が増大することより $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V}$ CK 遷移確率が増加すると考えられる。これが原因となって、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の通常のオージェ電子スペクトルの低運動エネルギー側へのシフトが生じるのだと考えられる。

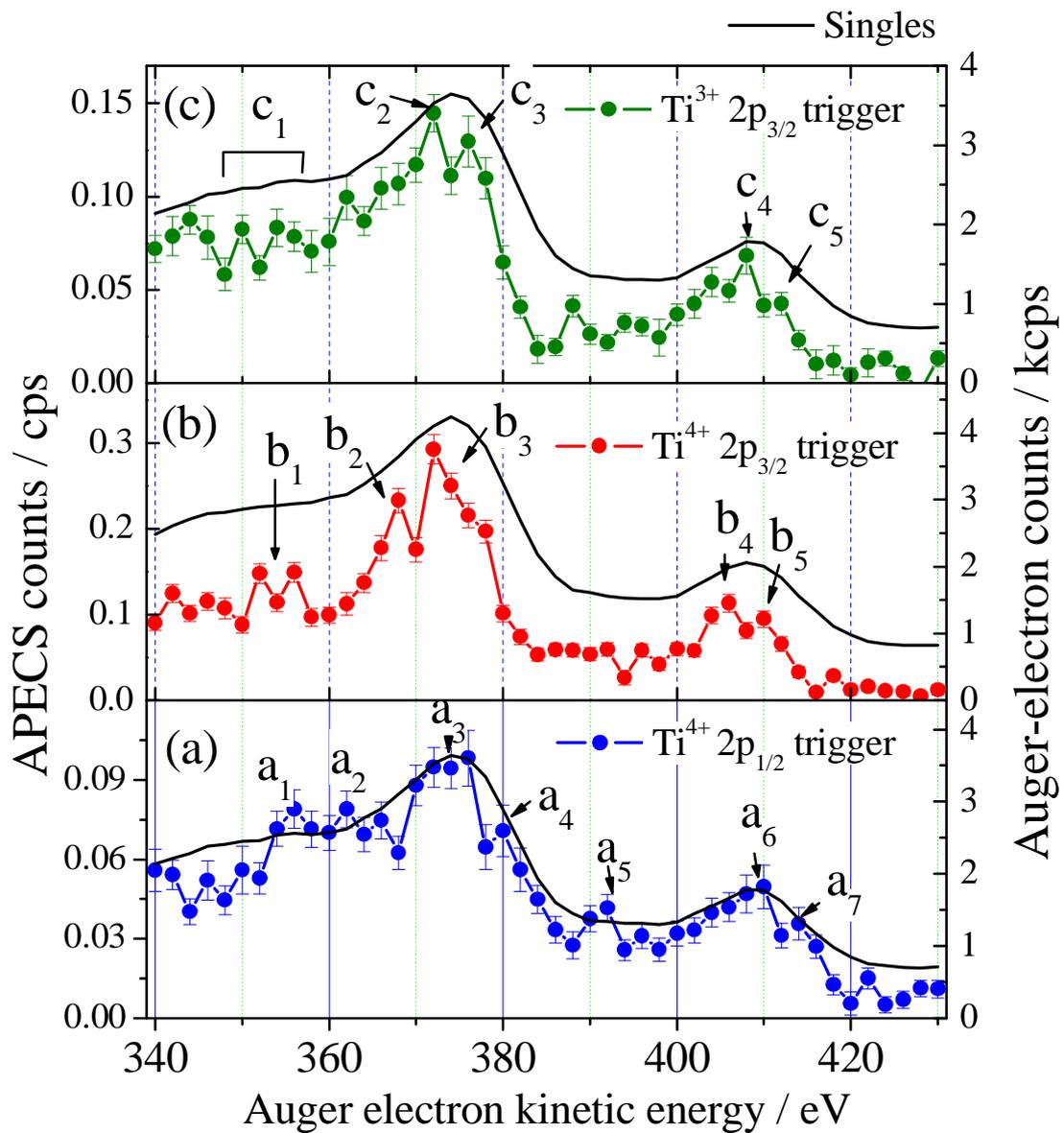


図 6 . 1 8 . $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の (a) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{4+}\text{-}2p_{1/2}$ APECS (青実線と) (b) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{4+}\text{-}2p_{3/2}$ APECS (赤実線と) 及び (c) $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti}^{3+}\text{-}2p_{3/2}$ APECS (緑実線と) の比較。黒の実線は、それぞれの APECS と同時に測定した Singles である。

図6.19に示すように、Ti 2p X線吸収端領域の共鳴オージェ電子スペクトルは、Ti L₂M₂₃V オージェ電子ピークがほとんど現れず、Ti L₂L₃V CK 遷移を經由した多正孔終状態を反映した Ti L₃M₂₃V オージェ電子ピークが通常の Ti L₃M₂₃V オージェ電子ピークの低運動エネルギー側 (~408eV 付近) に現れている。これは、金属 Ti の局所価電子状態密度が高いため、Ti 2p_{1/2} に生じた正孔の大部分が Giant CK 遷移によって緩和されるためである。

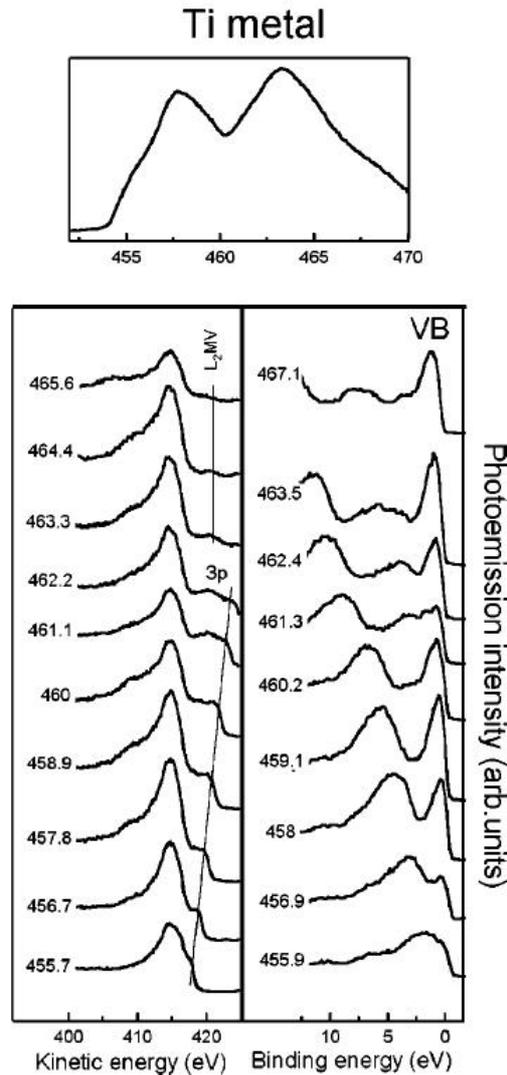


図6.19. 金属 Ti の X 線吸収スペクトル、Ti L₂₃M₂₃V オージェ電子スペクトルおよび価電子帯の光電子スペクトル ([6.36]より抜粋)。

また、図6.20に示すように周期表第4周目の軽いd電子金属では、d軌道に詰まる電子の数が増えるにしたがってTi 2p_{1/2} 吸収端の線幅が増大することが報告されている。これは、金属原子上の価電子密度が増大することによって L₂L₃V CK 遷移確率が増大している

ことを示している。

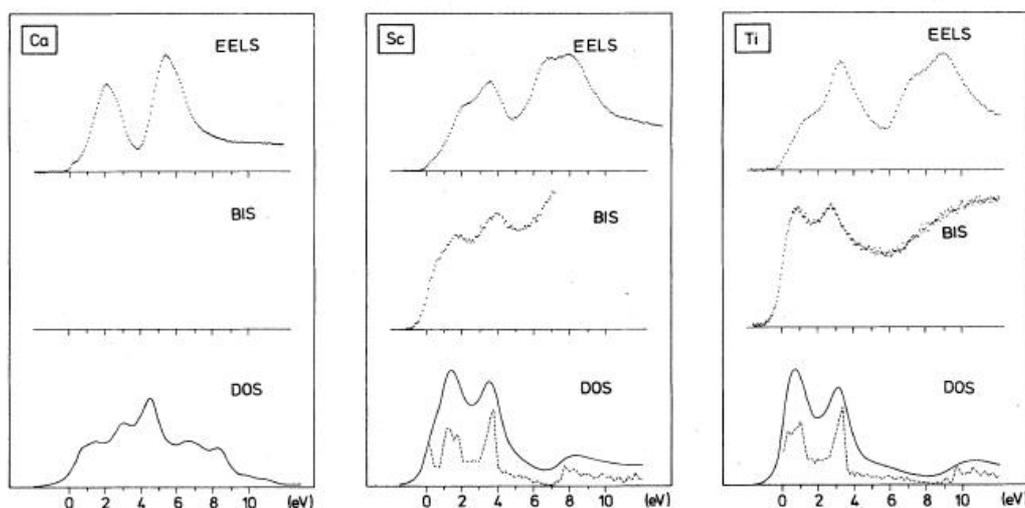


図6.20 電子エネルギー損失分光法による周期表上で第4周期の軽いd電子金属のTi 2p吸収スペクトル ([6.37]より抜粋)。

これらの理由からも、TiO₂(110)欠陥表面のTi³⁺サイトでは、d電子の再局在化による局所価電子状態密度が増大するため、Ti L₂L₃V CK遷移確率が増大し、通常のオージェ電子スペクトル (singles) が低運動エネルギー側にシフトする。

6.4. TiO₂(110)1×1 清浄表面およびその欠陥表面を用いた

オージェ電子 - 光電子コインシデンス実験のまとめ

TiO₂(110)1×1 清浄表面の Ti-L₂₃M₂₃M₂₃-L₂₃M₂₃V-Ti-2p_{1/2} APECS および Ti-L₂₃M₂₃M₂₃-L₂₃M₂₃V-Ti-2p_{3/2} APECS の測定により、Ti 2p_{1/2} に正孔が生じた場合、非常に速いTi L₂L₃V CK遷移が起こることがわかった。TiO₂(110)1×1 清浄表面は、価電子が酸素側に偏っているため金属よりも局所価電子状態の密度が減少するためTi L₂L₃V CK遷移確率も低下する。

また、TiO₂(110)欠陥表面の通常のオージェ電子スペクトル (singles) は、TiO₂(110)1×1 清浄面の Singles よりも低運動エネルギー側にシフトした。この原因を調べるため、TiO₂(110) 欠陥表面の酸素脱離に由来したTi³⁺欠陥サイトのTi³⁺-L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V-Ti³⁺-2p_{3/2} APECS を測定した。その結果、Ti³⁺-L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V-Ti³⁺-2p_{3/2} APECS は、TiO₂(110)1×1 清浄表面のTi⁴⁺-L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V-Ti³⁺-2p_{3/2} APECS とほとんど変わらないスペクトル構造を示した。これは、Ti³⁺ 2p_{3/2} 準位に生じた正孔がSinglesのシフトに寄与していないことを示している。Singlesの低運動エネルギー側へのシフトが起こるには、Ti 2p_{1/2} 準位に生

じた正孔が $Ti^{3+} L_2L_3V$ 遷移を経た緩和を起し、正孔が $Ti^{3+} 2p_{3/2}$ 準位にホッピングした後、3 正孔以上の多正孔終状態に由来した $Ti L_3M_{23}M_{23}-L_3M_{23}V$ オージェ電子ピークが低運動エネルギー側に形成されなければならない。これまでの研究によると、金属 Ti の $Ti 2p_{1/2}$ 準位に生じた正孔は、ほとんど $Ti L_2L_3V$ CK 遷移で緩和されることが知られている。さらに、軽い d 電子金属では、d 軌道に電子が詰まるほど CK 遷移確率が増大することが知られている。以上より、 $TiO_2(110)$ 欠陥表面の Ti^{3+} サイトでは、局所価電子密度が増大することから $Ti^{3+} L_2L_3V$ CK 遷移が増大し ($Ti^{3+} L_2L_3V$ Giant CK 遷移) singles を低運動エネルギー側にシフトさせることが分かった。

以上より、 $TiO_2(110)1 \times 1$ 清浄表面とその欠陥表面の $Ti L_2L_3V$ CK 遷移確率の違いを測定すれば、Ti 原子サイトに局在した価電子密度の変化を考察できる。従来の光電子分光法やオージェ電子分光法では、運動エネルギーの小さい $Ti L_2L_3V$ CK 電子や $Ti L_2L_3V$ CK 遷移を経た $Ti 2p_{1/2}$ 準位の正孔が $Ti 2p_{3/2}$ 準位へホッピングしたことに由来した $Ti L_2M_2M_{23}-L_3M_{23}M_{23}-L_3M_{23}V$ オージェ電子のみを選択的に観測することができないため、APECS は局所価電子状態の密度変化を測定するのに適しているといえる。

<参考文献>

- [6.1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [6.2] 最新 光触媒技術, エヌ・ティー・エス, (2001).
- [6.3] A. Nakamura, S. Moon, and A. Fujishima, *Shinku* **49**, 232 (2006).
- [6.4] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997).
- [6.5] K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A* **156**, 227 (2001).
- [6.6] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).
- [6.7] Ulrike Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [6.8] F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 646 (1959).
- [6.9] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [6.10] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid, and P. Varga, *Surf. Sci.* **411**, 137 (1998)
- [6.11] L. Q. Wang, D. R. Baer, and M. H. Engelhard, *Surf. Sci.* **320**, 295 (1994).
- [6.12] W. Göpel, G. Rucker, and R. Feierabend, *Phys. Rev. B* **28**, 3427 (1983).
- [6.13] U. Diebold, W. Hebenstreit, G. Leonardelli, M. Schmid, and P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 405 (1998).
- [6.14] M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Surf. Sci.* **90**, 79 (1987).
- [6.15] A. N. Shultz, W. Jang, W. M. I. Hetherington, D. R. Baer, L. Q. Wang, and M. H. Engelhard, *Surf. Sci.* **339**, 114 (1995).
- [6.16] S. Tanaka, K. Mase, M. Nagasono, S. Nagaoka, and M. Kamada, *Surf. Sci.* **451**, 182 (2000).
- [6.17] L. Q. Wang, D. R. Baer, M. H. Engelhard, and A. N. Shultz, *Surf. Sci.* **344**, 237 (1995).
- [6.18] M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
- [6.19] A. Berkó and E. Krivan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 25 (1997).
- [6.20] A. T. Paxton and L. Thiên-Nga, *Phys. Rev. B* **57**, 1679 (1998).
- [6.21] J. C. Woicik, E. J. Nelson, L. Kronik, M. Jain, J. R. Chelikowsky, D. Heskett, L. E. Berman, and G. S. Herman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 77401 (2002).
- [6.22] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. K. Mallick, A. R. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G. C. Smith, R. L. Stockbauer, S. Waren, T. K. Johal, S. Patel, D. Holland, A. Taleb, and F. Wiame, *Phys. Rev. B* **75**, 35105 (2007).
- [6.23] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schäfer and G. Rucker, *Surf. Sci.* **139**, 333 (1984).
- [6.24] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, and J. A. White, *Phys. Rev. B* **55**,

15919 (1997).

[6.25] T. Kakiuchi and K. Mase, Shinku, submitted.

[6.26] E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, and K. Mase, Shinku. Jpn. 50 (2007) 57.

[6.27] J. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jeahnig, K. Phillips, J. A. Schäfer, and G. Rucker, Surf.Sci. 139, 333 (1984).

[6.28] R. Ruus, A. Saar, J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, and A. Kikas, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **93**, 193 (1998).

[6.29] G. Van der Laan, Phys. Rev. B **41**, 12366 (1990).

[6.30] H. W. Haak, G. A. Sawatzky, and T. D. Thomas, Phys. Rev. Lett. **41**, 1825 (1978).

[6.31] H. W. Haak, G. A. Sawatzky, L. Ungier, J. K. Gimzewski, and T. D. Thomas, Rev. Sci. Instrum. **55**, 696 (1984).

[6.32] S. Iacobucci, M. Sacchi, F. Sirotti, R. Gotter, A. Morgante, A. Liscio, and G. Stefani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **127**, 71 (2002).

[6.33] J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, S. Bourgeois, J. Jupille, A. Verdini, R. Gotter, and A. Morgante, Phys. Rev. B **64**, 45110 (2001).

[6.34] S. Hashimoto, A. Tanaka, A. Murata, and T. Sakurada, Surf. Sci. **556**, 22 (2004).

[6.35] K. C. Prince, V. R. Dhanak, P. Finetti, J. F. Walsh, R. Davis, C. A. Muryn, H. S. Dhariwal, G. Thornton, and G. van der Laan, Phys. Rev. B **55**, 9520 (1997).

[6.36] P. Le Fèvre, J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, J. Jupille, S. Bourgeois, M.-A. Arrio, R. Gotter, A. Verdini, and A. Morgante, Phys. Rev. B **69**, 155421 (2004).

[6.37] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **32**, 4899 (1985).

第7章 総括

本論文では、オージェ電子 - 光電子コインシデンス分光法 (APECS) が可能な電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発と性能評価を行い、これを用いた SiO_2/Si 超薄膜表面および $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面およびその欠陥表面の局所価電子状態の研究を行った。

まず、光電子 - 光イオンコインシデンス (PEPCICO) 分光、オージェ電子 - 光イオンコインシデンス (AEPICO) 分光、およびオージェ電子 - 光電子コインシデンス分光 (APECS) が可能な複合コインシデンス (EEICO) 装置の開発に世界で始めて成功した。EEICO 分光装置は、X 線光電子分光、オージェ電子分光、及び X 線吸収分光も可能である。(詳細は、第4章を参照。)

次いで、EEICO 分光装置を用いた APECS により、 $2.8\text{-}\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) を測定することに成功した。 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) は、酸化数が大きくなるにしたがって低 KE 側にシフトした。これは、 Si^{n+} の酸化数が増大するにしたがって、価電子帯の結合エネルギーも増大することを示している。また、膜厚が 13- 、 2.8- 、 1.7- 、 1.5- の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜を作製し、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS の膜厚依存性を測定した。 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS のメジャーピークの立下りは、膜厚が薄くなるにしたがって高 KE 側に裾を引くことが分かった。これは、同じ化学状態の SiO_2 (Si^{4+} サイト) でも、膜厚が異なれば価電子状態も異なることを示唆している。さらに、この結果は、界面近傍に分布する SiO_2 の価電子帯が最表面 SiO_2 の価電子帯よりも $\sim 1\text{-}2$ eV 程度浅い準位まで電荷密度をもっていると考えられる。これは、第一原理計算で予想された結果と良い一致を示している。(詳細は第5章を参照。)

同様に、 $1.5\text{-}\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) を測定することに成功した。 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS ($n=0, 1, 2, 3, 4$) は、酸化数が大きくなるにしたがって低 KE 側にシフトした。この結果もまた、 Si^{n+} の酸化数が増大するにしたがって、価電子帯の結合エネルギーも増大することを示している。また、膜厚が 4.1- 、 3.4- 、 1.5- の $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜を作製し、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS の膜厚依存性を測定した。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の結果と同様に、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS のメジャーピークの立下りは、膜厚が薄くなるにしたがって高 KE 側にテールを引くことが分かった。これは、同じ化学状態の SiO_2 (Si^{4+} サイト) でも、膜厚が異なれば価電子状態も異なることを示唆している。界面近傍に分布する SiO_2 の価電子帯は、最表面の SiO_2 の価電子帯よりも $\sim 2.5\text{-}3$ eV 程度浅い準位まで電荷密度を持っていると考えられる。(詳細は第5章を参照。)

また、膜厚 1.5- の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜と $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜から得られる $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2\text{p}$ APECS を比較すると、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ の APECS が高 KE 側までテールを引いていることが分かった。一般的に、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の界面は、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の界面よりも Si^{1+} 成分を多く含んでいることが知られており、本研究によると界面に分布する Si^{n+} サイトの局所価電子状態を反映した $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2\text{p}$ APECS の比較から、 Si^{1+} サイト

の局所価電子状態は、より浅い準位まで電荷密度を持っていることが明らかとなっている。それゆえ、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜および $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜のテール構造の違いは、界面構造の違いに由来した界面近傍に分布する SiO_2 の価電子構造の違いであると考えられる。つまり、界面近傍の SiO_2 は、界面構造に由来した価電子構造の違いを生じると結論付けられる（詳細は第5章を参照。）

$\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2p_{1/2}$ APECS および $\text{Ti-L}_{23}\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V-Ti-}2p_{3/2}$ APECS の測定により、 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ に正孔が生じた場合、非常に速い $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移が起こることがわかった。しかし、従来の CK 遷移を観測した結果と比較すると、APECS 中に見られる $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 励起に由来した $\text{Ti L}_2\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子ピークの強度が大きいことから、 $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移確率は低いものと考えられる。これは、 Ti 原子上の価電子が酸素側に偏っているため、金属 Ti よりも局所価電子状態の密度が減少しているためである。

また、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の通常のオージェ電子スペクトル (singles) は、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄面の Singles よりも低運動エネルギー側にシフトした。この原因を明らかにするため、 $\text{TiO}_2(110)$ 欠陥表面の $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ 光電子放出に由来した $\text{Ti}^{3+} \text{L}_3\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトルを選択的に測定したところ、 $\text{Ti}^{3+} \text{L}_3\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトルは、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面の $\text{Ti}^{4+} \text{L}_3\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトルとほぼ同じ形状を示す事がわかったこれは、 $\text{Ti}^{3+} \text{L}_3\text{M}_1\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子スペクトルが、Singles のシフトに起因していないことを示している。つまり、Singles のシフトの原因は、 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 準位に生じた正孔が $\text{Ti}^{3+} \text{L}_2\text{L}_3\text{V}$ 遷移を経た緩和を起こし、正孔が $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ 準位にホッピングした後、3正孔以上の多正孔終状態に由来した $\text{Ti L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}\text{-L}_3\text{M}_{23}\text{V}$ オージェ電子ピークを低運動エネルギー側に形成することに由来する。これまでの研究によると、金属 Ti の $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 準位に生じた正孔は、ほとんど $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移で緩和されることが知られている。さらに、軽い d 電子金属では、d 軌道に電子が詰まるほど CK 遷移確率が増大することが知られている。

以上より、 $\text{TiO}_2(110)1 \times 1$ 清浄表面とその欠陥表面の $\text{Ti L}_2\text{L}_3\text{V CK}$ 遷移確率の違いを測定すれば、 Ti 原子サイトに局在した価電子密度の変化や違いを考察できることが分かった。（詳細は第6章を参照。）

付録 A Conflat Flange (CF) 114 マウント型 電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発と性能評価

我々の研究グループで開発してきた CF203 電子 - イオンコインシデンス (EICO) 分光装置よりも小型の CF114 にマウント可能な EICO 分光装置の開発および性能評価に成功したのでまとめる。

付録 A - 1 . はじめに

電子 - イオンコインシデンス (EICO) 分光法による表面からのイオン脱離は、凝縮 H_2O [7.1-5]、 NH_3 、 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 CH_3CN 、 C_6H_6 等幅広い試料に対して研究されてきた。しかし、これまでは、CF203 マウント型 EICO (CF203 EICO) 分光装置しか開発されていなかったために、専用の真空槽もしくは CF203 以上のフランジに固定して実験しなければならなかった。また、アナライザーの前端板から試料までの設計距離が $\sim 2.5 - 3.0 \text{ mm}$ であったため、多目的真空槽にマウントすることはなかった。そこで、本研究では、多目的真空に取り付け可能で、比較的容易に EICO 測定ができる CF114 マウント型 EICO 分光装置を開発し、その性能を評価したので報告する。

付録 A - 2 . CF114 マウント型 EICO 分光装置の開発と性能評価

付録 A - 2 . 1 . CF114 マウント型 EICO 分光装置の開発

我々が開発した CF114 マウント型電子 - イオンコインシデンス (CF114 EICO) 分光装置と測定系の概念を図 A . 1 に示した。また、図 A . 2 に(a) CF EICO 分光装置の横から見た写真と(b) 正面から見た写真を示した。CF114 EICO 分光装置は、ミニチュア CMA、ミニチュア TOF-MS、傾き調整機構付き直線導入、および CF114 から構成されている。アナライザーの部品は、SS310S、インコネル 600、高純度 Al_2O_3 碍子及びポリイミドから構成されている。CF114 EICO 分光装置全体は、外径 56.3 mm、長さ 128 mm の厚さ 0.3 mm のパーマロイ - 78 で作られた磁気シールドで覆われている。

CMA は、内電極、外電極、内径 0.8 mm のピンホール、MCP (Hamamatsu Photonics、F4655) から構成されている。また、内電極のアーチャーに厚さ 0.025 mm で透過率 0.88 % のメッシュをスポット溶接している。試料表面と CMA 前端板までの設計距離は、22 mm である。試料表面からの電子の取り込み角度は、表面法線方向より $24 - 28^\circ$ である。立体角は、0.16 sr であった。

TOF-MS は、電場シールド、イオン引き込み電極、イオンドリフトチューブ、および MCP (Hamamatsu Photonics、F4655) から構成されている。イオン引き込み電極の先端、ドリフトチューブの前後に張られたメッシュの透過率は、0.77%であった。そのためイオンの透過率は、0.46%である。また、MCP の開口面積のによって与えられるイオンの検出効率 は、0.66 である。試料表面と TOF-MS 先端 (イオン引き込み電極) までの設計距離は、9.5 mm である。

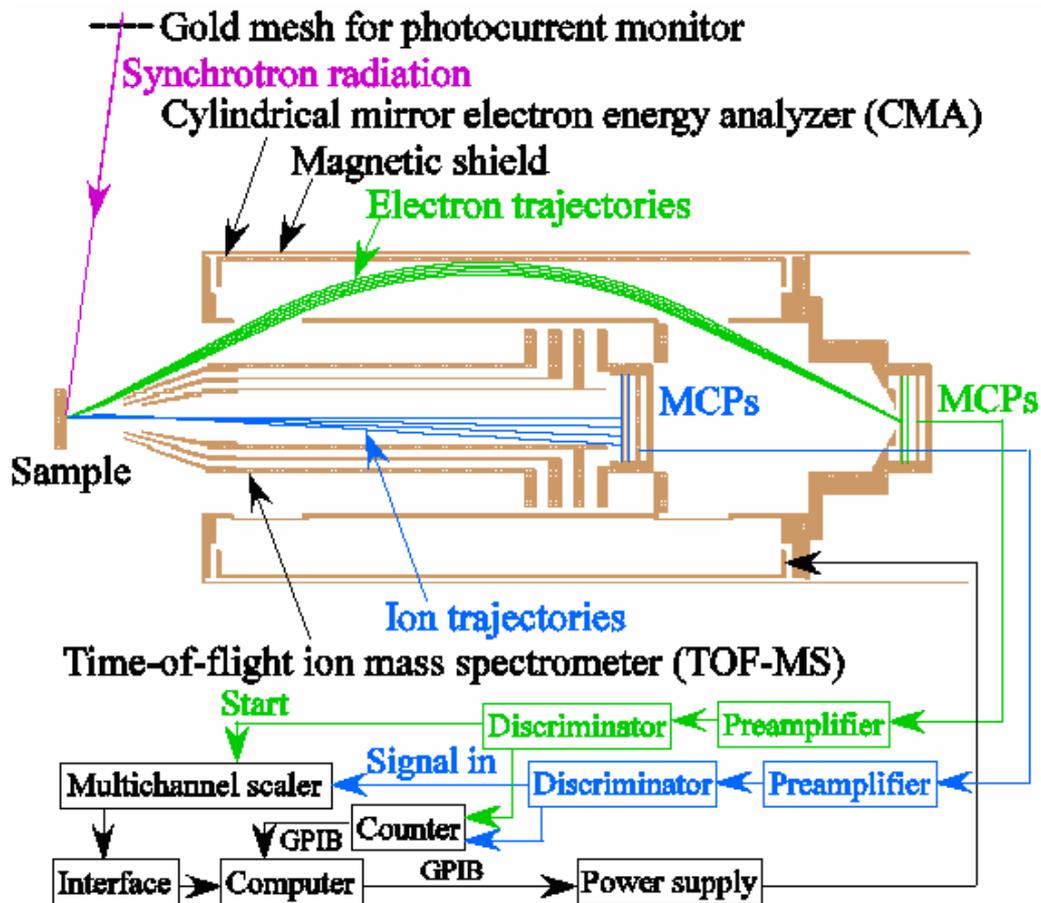


図 A . 1 . CF114 マウント型 EICO アナライザーと測定系の概念図。シュミレーションによって描かれた、CMA の中に取り込まれる運動エネルギー=449 eV の電子の軌道が緑の実線で示されている。また、TOF-MS に引き込まれる 2 eV の運動エネルギーを持った脱離イオンが青の実線で示されている。試料、CMA の内電極、電子検出用の MCP の入り口は、0 V、CMA の外電極に印加した電圧は - 100 V である。TOF-MS の引き込み電極、ドリフト電極、イオン検出用 MCP に印加した電圧は、+ 200 V、+ 1000 V、+ 2000 V であった。

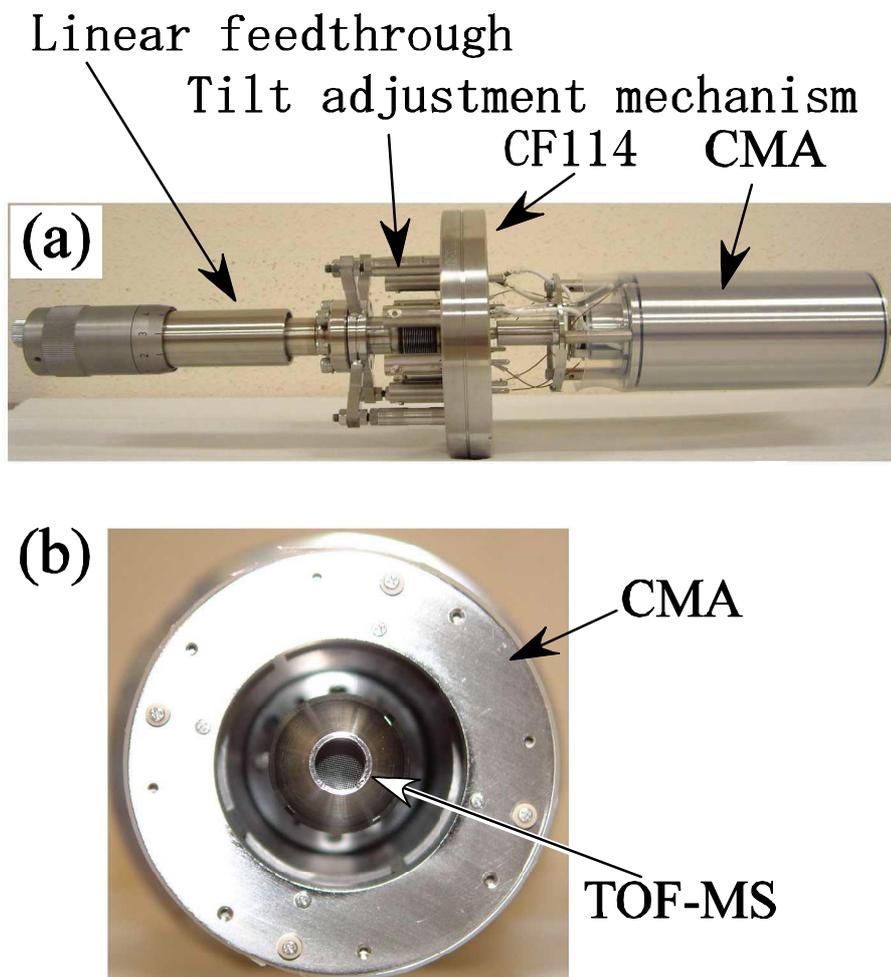


図 A . 2 . (a) 横から見た CF114 EICO 分光装置の写真。 (b) 正面から見た CF 114 EICO 分光装置の写真

付録 A - 2 . 2 . 実験条件

実験は、高エネルギー加速器研究機構内にある放射光施設 Photon Factory のBL-8AおよびBL-13Cにて行った。BL-8A末端に設置した超高真空槽内の圧力は、 $1\sim 4\times 10^{-7}$ Paであった。BL-13Cは、エネルギー分解能 ($E/\Delta E$) が > 2000 の軟Xビームラインである。グレーティングは、350-lines/mmと750-lines/mmが2つ用意されている。本研究でSi 2pをイオン化する場合は前者のグレーティングを使用し、O 1sを共鳴励起及びイオン化する場合には後者のグレーティングを使用した。軟X線放射光は、表面法線方向から 84° で入射した。

Si(100) 試料は、n-typeで $0.02 \Omega\cdot\text{cm}$ のSi(100)ウエハー（ニラコ）を切り出し、Si通電加熱及び冷却可能なマニピュレーターの先端に取り付けた。Si(111)7×7清浄表面および表

面凝縮H₂O/Si(111)試料は、4.3.1.節に記した同様の方法で作製した。

< CF114 EICO 分光装置の性能評価を行ったときの主な測定条件 >

ビームライン：BL-8A 及び 13C、8A で実験をした場合における S2Slit：100 μm、

$h\nu = 130 \text{ eV}$ (Si 2p イオン化)、532.9 eV (4a₁ O 1s 共鳴励起)

CMA_MCP_H.V. = 1.9 kV、CMA-Dis = - 200 mV、

TOF-in = - 100 V、TOF-Dift = - 1500 V、TOF-MCP-in = - 1.9 V、TOF-Dis= - 200 mV

コインシデンス測定時の CMA のオージェ電子カウント：~1000 cps、

コインシデンス測定時の TOF-MS のイオンカウント：~800 cps、

光の入射角 = 表面法線方向より 84 °、

注意事項として、ASMA および CMA_MCP の電圧の上限は 2.4 kV までである。

付録 A - 2 . 3 . CF114 マウント型 EICO 分光装置の性能評価

図 A . 3 は、励起エネルギー ($h\nu$) が 130 eV の時に得られる Si(111)7×7 清浄表面の光電子スペクトルである。ピークの帰属は、図中の中に記した。Si 2p 光電子ピークを Voigt 関数によってフィッティングすることによって得られたガウス幅から見積もった CMA のエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) は、20 - 150 eV の運動エネルギー範囲で~21 あった (MCP の前に張られたピンホールの内径は 0.8 mm の場合) これは、CF203 EICO 分光装置で得られた $E/\Delta E \sim 120$ よりも悪い[7.6]。

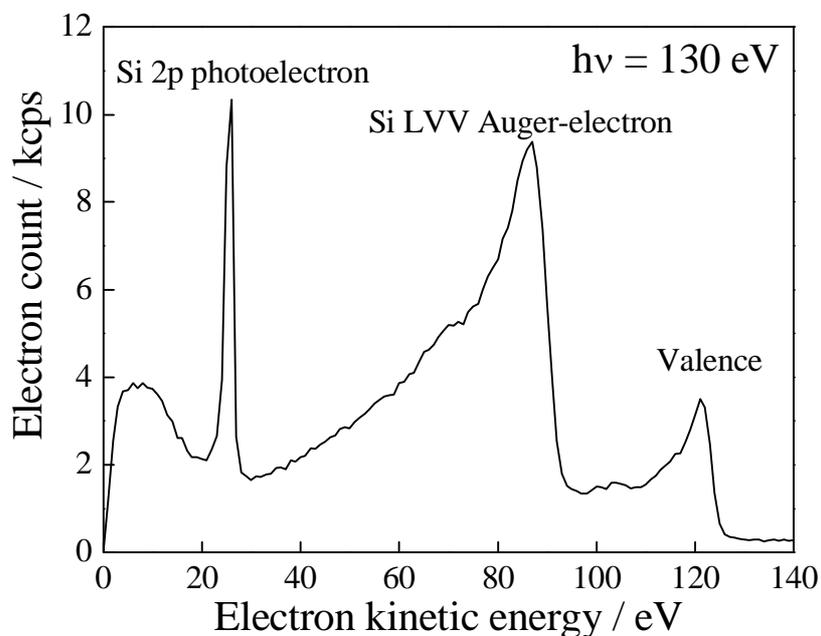


図 A . 3 . Si(111)7×7 清浄表面の Si 2p イオン化に由来した光電子スペクトル。励起エネルギーは、130 eV であった。光電子スペクトル中のピークは図中で帰属した。

図 A . 4 は、表面凝縮 H₂O/Si(111)の O 1s 吸収端領域の X 線吸収スペクトルである。青線は、オージェ電子収量スペクトル (Auger electron yield : AEY、オージェ電子の運動エネルギー=516.5 eV)、赤の点線は全イオン収量スペクトル (Total ion yield : TIY) である。TIY に現れる $h\nu = 532.9$ eV のピークは、O 1s 電子が反結合性軌道 4a₁ へ励起された (4a₁ O1s) ことに由来するイオン脱離の増大を示している。

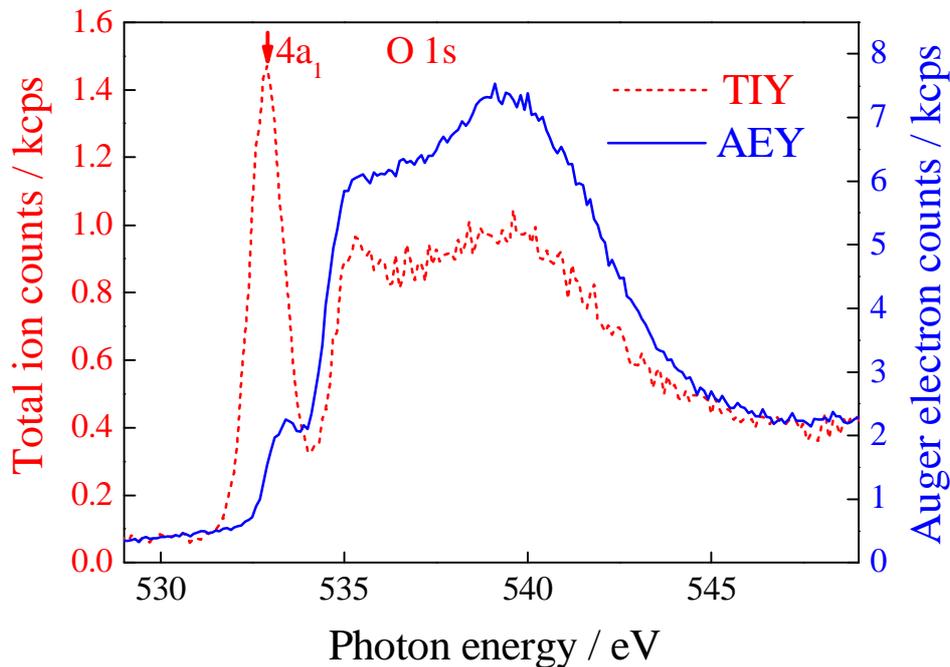


図 A . 4 . 表面凝縮 H₂O/Si(111)の O 1s 吸収端領域の X 線吸収スペクトル。青線は、オージェ電子収量スペクトル (AEY)、赤の点線は全イオン収量スペクトル (TIY) である。

図 A . 5 は、表面凝縮 H₂O/Si(111)の 4a₁ O 1s 共鳴励起 ($h\nu = 532.9$ eV) のときに得られた O KLL Auger electron photoion coincidence time-of-flight (AEPICO) TOF spectrum である。図 7 . 5 のトリガーシグナルに用いた AeKE は、516.5 eV である。飛行時間 301 ± 30 nsec 付近に現れているコインシデンスピークは、SIMION 3D を用いたシミュレーションより表面から脱離した H⁺ に帰属することができる。H⁺ AEPICO シグナルのカウント率は、0.14 cps である。コインシデンスシグナルとバックグラウンドの比は、おおよそ 10 : 1 である。これは、CF203 EICO 分光装置で得られた 50 : 1 よりも悪い [7.6]。

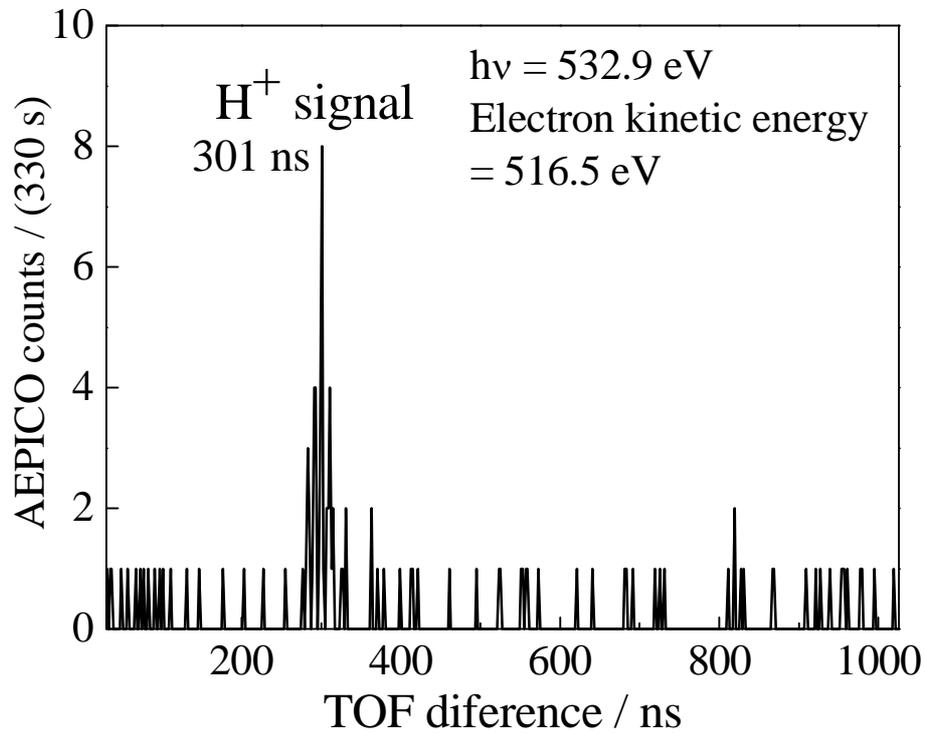


図 A . 5 . 表面凝縮 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)$ の $4a_1$ O 1s 共鳴励起 ($h\nu = 532.9 \text{ eV}$) のときに得られた O KLL Auger electron photoion coincidence time-of-flight (AEPICO) TOF spectrum。積算時間は、330 sec であった。電子のカウント率は 660 cps、イオンのカウント率は 282 cps、 H^+ AEPICO シグナルのカウント率は 0.14 cps である。

図 A . 6 は、表面凝縮 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)$ の $4a_1$ O 1s 共鳴励起 ($h\nu = 532.9 \text{ eV}$) のときに得られた Auger electron photoion coincidence (AEPICO) スペクトル (と実線) と同時に測定された O KLL オージェ電子スペクトル (赤の破線、Singles) である。AEPICO スペクトルのピークは、singles のピークよりも $\sim 5 - 10 \text{ eV}$ 高 AeKE 側にシフトしている。これは、以前に報告した結果を再現し、表面凝縮 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)$ の 4 段階イオン脱離機構を説明する。(詳細は、第 4 章もしくは、参考文献を参照。)

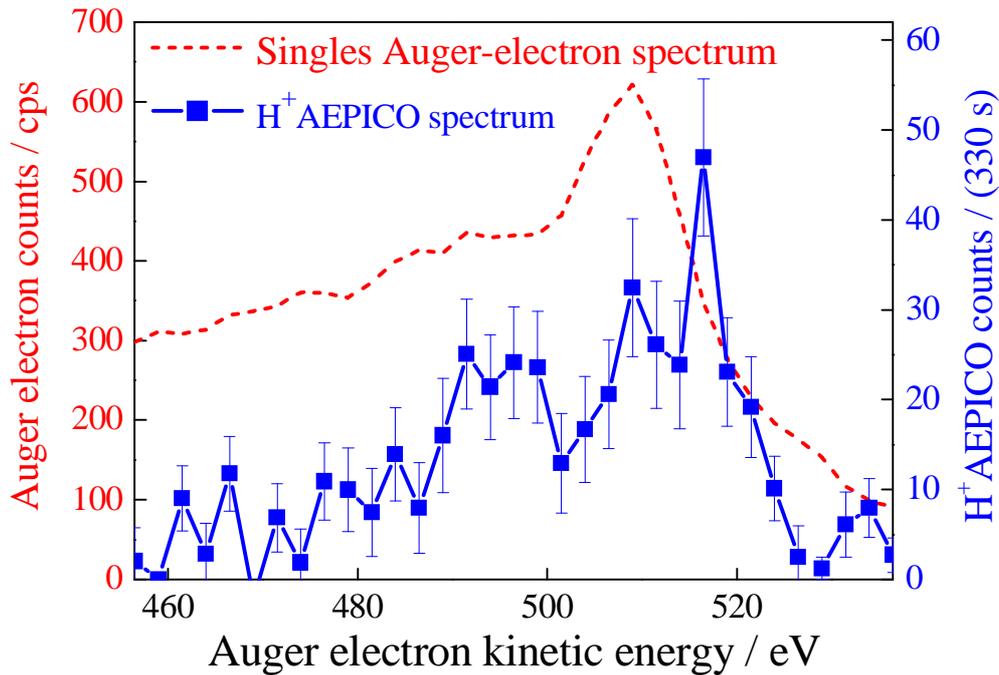


図 A . 6 . 表面凝縮 H₂O/Si(111)の 4a₁ O 1s 共鳴励起 (hν = 532.9 eV) のときに得られた Auger electron photoion coincidence (AEPICO) スペクトル (と実線) と同時に測定された O KLL オージェ電子スペクトル (赤の破線)。データ 1 点の積算時間は、330 sec である。

付録 A - 3 . まとめ

我々は、CF114 にマウント可能な EICO 分光装置の開発に成功した。CF114 EICO 分光装置の特徴は、

- 1) 内径 57mm 以上のフランジに取り付けることが可能である。
- 2) CMA の電子の運動エネルギー分解能が、~21 eV である (MCP の前に張られたピンホールのサイズは 0.8mm の場合。)
- 3) 試料と TOF-MS のイオン引き込み電極までの設計距離は、9.5mm である。
- 4) 傾き調節機構付直線導入に取り付けているため、位地合わせが容易である。
- 5) ベーキング温度が 200 度まで耐えられる。
- 6) 機構が単純であるために、誰でも組み立てることができ低価格で作ることができる。
- 7) イオン脱離メカニズムについての情報を得ることができる。
- 8) X 線光電子分光、オージェ電子分光、X 線吸収分光が可能である。

などがあげられる。

本装置は、小型で焦点距離が比較的大きいために多目的真空槽に取り付けることが可能である。

<参考文献>

- [7.1] K. Mase, S. Tanaka, S. Nagaoka, and T. Urisu, *Surf. Sci.* **451**, 143 (2000).
- [7.2] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani, and S. Nagaoka, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 321 (2003) (*Low Temp. Phys.* **29**, 243 (2003)).
- [7.3] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, E. Ikenaga, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Surf. Sci.* **390**, 97 (1997).
17. K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, E. Ikenaga, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **108**, 6550 (1998).
- [7.5] A. Nambu, E. Kobayashi, M. Mori, K. K. Okudaira, N. Ueno, and K. Mase, *Surf. Sci.* **593**, 269 (2005).
- [7.6] K. Isari, E. Kobayashi, K. Mase, and K. Tanaka, *Surf. Sci.* **528**, 261 (2003).

付録 B : SiO₂ 薄膜の膜厚計算

光電子ピークの強度 I は、試料の密度 n 、イオン化断面積、および非弾性平均自由行程によって決まる。SiO₂ 薄膜の厚みを d_{SiO_2} 、光電子の出射角 (take-off angle) を α とすると、SiO₂ の光電子ピークの強度 I_{SiO_2} は、

$$I_{\text{SiO}_2} = n_{\text{SiO}_2} \sigma_{\text{SiO}_2} \int_0^d \exp(-z / (\lambda_{\text{SiO}_2} \cos \alpha)) dz = n_{\text{SiO}_2} \sigma_{\text{SiO}_2} \lambda_{\text{SiO}_2} \cos \alpha [1 - \exp(-d_{\text{SiO}_2} / (\lambda_{\text{SiO}_2} \cos \alpha))] \quad - (1)$$

となる。

一方、Si 基板からの光電子ピーク強度 I_{Si} は、

$$I_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}} \exp(-d_{\text{SiO}_2} / (\lambda_{\text{SiO}_2} \cos \alpha)) \int_0^\infty \exp(-z' / (\lambda_{\text{Si}} \cos \alpha)) dz' = n_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}} \cos \alpha \exp(-d_{\text{SiO}_2} / (\lambda_{\text{SiO}_2} \cos \alpha)) \quad - (2)$$

となる。

(1) (2) 式より、SiO₂ と Si の光電子ピーク強度の比は、

$$\frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}} = \frac{n_{\text{SiO}_2} \sigma_{\text{SiO}_2} \lambda_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}} \left[\exp\left(\frac{d_{\text{SiO}_2}}{\lambda_{\text{SiO}_2} \cos \alpha}\right) - 1 \right] \quad - (3)$$

となる。

ここで、 $c = \frac{n_{\text{SiO}_2} \sigma_{\text{SiO}_2} \lambda_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}} \lambda_{\text{Si}}}$ とおくと、

$$d = \lambda_{\text{SiO}_2} (\cos \alpha) \ln \left(\frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}} \frac{1}{c} + 1 \right) \quad - (4)$$

となる。(4) 式は、W. K. Choi らの論文[1]の(5)と同じである。

また、CMA では電子の運動エネルギー E とエネルギー分解能 E_c には

$$E/E_c = \text{一定} \quad - (5)$$

の関係が成り立つ。このため、(光電子ピークの高さ) E_c (光電子ピークの幅) E_c となり、CMA で測定した光電子ピーク強度 I^{CMA} は $I^{\text{CMA}} \propto E_c^2$ となる。

このため、真の $\left(\frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}}\right)$ を求めるには CMA で測定した $\left(\frac{I^{\text{CMA}}_{\text{SiO}_2}}{I^{\text{CMA}}_{\text{Si}}}\right)$ を次式で補正する必

要がある。

$$\frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}} = \frac{I^{\text{CMA}}_{\text{SiO}_2}}{I^{\text{CMA}}_{\text{Si}}} \times \left(\frac{E_{\text{Si}}}{E_{\text{SiO}_2}} \right)^2 \quad - (6)$$

(6) 式を (4) 式に代入すると、

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} (\cos \alpha) \ln \left(\left(\frac{I_{\text{SiO}_2}^{\text{CMA}}}{I_{\text{Si}}^{\text{CMA}}} \frac{E_{\text{Si}}^2}{E_{\text{SiO}_2}^2} \right) \frac{1}{c} + 1 \right) \quad (7)$$

が成り立つ。

光電子を検出した CMA の取り込み角は $28^\circ - 42^\circ$ であることから、 $\alpha = 35^\circ$ 、また、F. J. Himpsel の報告[2]から $h = 130 \text{ eV}$ のときの c の値を 2.1、 λ_{SiO_2} の値を 7.1 を用いて計算すると、

1) 温度 750°C 、圧力 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、時間 300 秒で作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜では、

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} (\cos \alpha) \ln \left(\left(\frac{I_{\text{SiO}_2}^{\text{CMA}}}{I_{\text{Si}}^{\text{CMA}}} \frac{E_{\text{Si}}^2}{E_{\text{SiO}_2}^2} \right) \frac{1}{c} + 1 \right) = 7.1 \times \cos 35^\circ \times \ln \left(\frac{6421}{6597} \times \frac{26.2^2}{22.5^2} \times \frac{1}{2.1} + 1 \right) \approx 2.8$$

2) 温度 750°C 、圧力 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、時間 50 秒で作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜では、

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} (\cos \alpha) \ln \left(\left(\frac{I_{\text{SiO}_2}^{\text{CMA}}}{I_{\text{Si}}^{\text{CMA}}} \frac{E_{\text{Si}}^2}{E_{\text{SiO}_2}^2} \right) \frac{1}{c} + 1 \right) = 7.1 \times \cos 35^\circ \times \ln \left(\frac{5887}{11069} \times \frac{26.2^2}{22.5^2} \times \frac{1}{2.1} + 1 \right) \approx 1.7$$

3) 温度 750°C 、圧力 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、時間 25 秒で作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜では、

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} (\cos \alpha) \ln \left(\left(\frac{I_{\text{SiO}_2}^{\text{CMA}}}{I_{\text{Si}}^{\text{CMA}}} \frac{E_{\text{Si}}^2}{E_{\text{SiO}_2}^2} \right) \frac{1}{c} + 1 \right) = 7.1 \times \cos 35^\circ \times \ln \left(\frac{4912}{10985} \times \frac{26.2^2}{22.6^2} \times \frac{1}{2.1} + 1 \right) \approx 1.5$$

となる。それぞれ順に、これまでの報告における 8、5、4 に対応する。

4) 尾嶋研より提供していただいた試料では、Si のシグナルが弱かったため、ASMA による光電子スペクトルから膜厚を求めた。ASMA の取り込み角は $48^\circ - 71^\circ$ であることから、 $\alpha = 59.5^\circ$ とした。ASMA でも $I^{\text{ASMA}} \propto E^2$ となることを考慮して、

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} (\cos \alpha) \ln \left(\left(\frac{I_{\text{SiO}_2}^{\text{ASMA}}}{I_{\text{Si}}^{\text{ASMA}}} \frac{E_{\text{Si}}^2}{E_{\text{SiO}_2}^2} \right) \frac{1}{c} + 1 \right) = 7.1 \times \cos 59.5^\circ \times \ln \left(\frac{6865}{123} \times \frac{26.2^2}{21.8^2} \times \frac{1}{2.1} + 1 \right) \approx 13$$

同様に、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ の結果も計算すると、

1) 温度 750°C 、圧力 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、時間 300 秒で作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜は 4.1 。

2) 温度 750°C 、圧力 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、時間 300 秒で作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜は 3.4 。

3) 温度 750°C 、圧力 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、時間 30 秒で作製した $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜は 1.5 。

となる。それぞれ順に、これまでの報告における 12、11、5 に対応する。

References

- [1] W. K. Choi, F. W. Poon, F. C. Loh, and K. L. Tan, *J. Appl. Phys.* **81**, 7386 (1997).
 [2] F. J. Himpsel *et al.*, *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).

< 研究業績リスト >

． 原著論文

- 1 . “Construction and Evaluation of a Miniature Electron Ion Coincidence Analyzer Mounted on a Conflat Flange with an Outer Diameter of 114 mm”, T. Kakiuchi, E. Kobayashi, K. K. Okudaira, N. Fujita, M. Tanaka, and K. Mase, *Analytical Sciences* **24**, 87 (2008). (査読者 : 2 名)
- 2 . “Development of an electron electron ion coincidence analyzer for Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and electron ion coincidence (EICO) spectroscopy”, T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira, and K. Mase, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **161**, 164 (2007). (査読者 : 2 名)

． 技術メモ

- 1 . 「外径 70mm のコンフラットフランジにマウントした加熱冷却機構付き二酸化チタン (TiO₂) 単結晶ホルダー」、垣内拓大、間瀬一彦、*真空* 50 (2007), in press. (“Titanium Dioxide (TiO₂) Single Crystal Holder with a Cold Trap and a Heating Mechanism Mounted on a Conflat Flange with an Outer Diameter of 70 mm”, Takuhiro Kakiuchi and Kazuhiko Mase, *J. Vac. Soc. Jpn.* **51**, 1 (2008).) (和文、査読者 : 1 名)
- 2 . 「70 mm コンフラットフランジマウント型加熱冷却機構付シリコン単結晶ホルダー」、小林英一、南部英、垣内拓大、間瀬一彦、*真空* 50、57 (2007). (“Silicon Single Crystal Wafer Holder with a Cold Trap and a Direct Heating Mechanism Mounted on a Conflat Flange with an Outer Diameter of 70 mm”, E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, and K. Mase, *Shinku* **50**, 57 (2007).) (和文、査読者 : 1 名)

． プロシーディングスなど

1. “Development of an Electron Electron Ion Coincidence Apparatus for Auger-Photoelectron Coincidence Spectroscopy (APECS) and Electron Ion Coincidence (EICO) Spectroscopy”, Takuhiro Kakiuchi and Kazuhiko Mase, *PF Activity Report 2006, Part A, Highlights* 55 (2007).

． 学会発表

2008 年 (平成 20 年)

- 1 . 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、「オージェ - 光電子コインシデンス分光法を用いた酸化シリコン (SiO₂/Si) 超薄膜の表面界面のサイト選択的オージェ電子スペクトルの測定による局所価電子状態の研究」、第 21 回日本放射光学会年

会・放射光科学合同シンポジウム、滋賀、2008年1月12日~14日(口頭)。

2007年(平成19年)

1. 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、「オージェ 光電子コインシデンス分光法による二酸化チタン($\text{TiO}_2(110)$) 清浄表面と欠陥表面の Ti 2p 内殻電子励起に由来した Coster-Kronig 遷移の研究」, 第48回真空に関する連合講演会、東京目白(学習院)、2007年11月15日(木)(口頭発表)。
2. 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、「オージェ 光電子コインシデンス分光法による酸化シリコン超薄膜($\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$) の表面・界面の局所価電子状態を反映したオージェ電子スペクトルの測定」, 第48回真空に関する連合講演会、東京目白(学習院)、2007年11月14日(水)(ポスター発表)。
3. 藤田斉彦、垣内拓大、間瀬一彦、「オージェ-光電子コインシデンス分光法(APECS)による凝縮四塩化シラン(SiCl_4) 及び Cl/Si(111)のサイト選択的オージェ過程の研究」, 第48回真空に関する連合講演会、東京目白(学習院)、2007年11月14日(水)(口頭発表)。
4. 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、「オージェ 光電子コインシデンス分光法による酸化シリコン超薄膜($\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$) の表面・界面の局所価電子状態を反映したオージェ電子スペクトルの測定」, 第62回日本物理学会年次大会、2007年9月22日(土)(口頭発表)。
5. 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、「オージェ - 光電子コインシデンス分光法による二酸化チタン清浄表面($\text{TiO}_2(110)$) とその欠陥表面の Ti 2p 内殻電子励起に由来したオージェ遷移と Coster-Kronig 遷移の研究」, 第1回分子科学討論会2007 仙台、2007年9月20日(木)(ポスター発表)。
6. 藤田斉彦、垣内拓大、間瀬一彦、田中正俊、「オージェ - 光電子コインシデンス分光法(APECS)による凝縮四塩化シラン(SiCl_4) 及び Cl/Si(111)のオージェ過程の研究」, 第1回分子科学討論会2007 仙台、2007年9月20日(木)(ポスター発表)。
7. 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、「オージェ 光電子コインシデンス分光法による酸化シリコン超薄膜($\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$) の表面・界面の局所価電子状態を反映したオージェ電子スペクトルの測定」, 第1回分子科学討論会2007 仙台、2007年9月17日(月)(口頭発表)。
8. 瀬戸山寛之、垣内拓大、中村史夫、原 正彦、間瀬一彦、「チオール化 DNA 自己組織化単分子膜のオージェ - 光電子コインシデンス分光」, 第1回分子科学討論会2007 仙台、2007年9月18日(火)(ポスター発表)。
9. 目良 裕、有馬智史、藤原貴之、石崎喜一郎、垣内拓大、間瀬一彦、前田康二、「軟 X 線照射によるカーボンナノチューブからの原子脱離」, 2007年秋

季第 68 回応用物理学会学術講演会、2007 年 9 月 4 日～8 日（口頭発表）

- 1 0 . 目良 裕、有馬智史、諏訪秀麿、藤原貴之、石崎喜一郎、垣内拓大、間瀬一彦、前田康二、「軟 X 線照射によるカーボンナノチューブからの原子脱離」、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島県鹿児島市、2007 年 3 月 18 日（口頭発表）。
- 1 1 . 間瀬、間宮、森本、垣内、小林、奥平、張、大岩、笠井、小笹、片岡、解良、小野、永松、塩野入、深川、末吉、藤井、浦、角田、中川、細海、満尾、田中、大野、藤田、奥沢・小山田、岡田、飯島、長岡、瀬戸山、「コインシデンス分光による内殻励起、オージェ緩和、イオン脱離の研究」、第 24 回 PF シンポジウム、茨城県つくば市、2007 年 3 月 15 日（ポスター発表）。
- 1 2 . 垣内拓大、藤田齊彦、小林英一、岡田直之、小山田健、奥沢誠、間瀬一彦、「オージェ-光電子コインシデンス分光法による酸化シリコン($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$) のサイト選択的オージェ過程」、第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島県東広島市、2007 年 1 月 13 日（口頭発表）。
- 1 3 . 垣内拓大、藤田齊彦、小林英一、奥平幸司、間瀬一彦、「ICF114 マウントミニチュア電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発と性能評価」、第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島県東広島市、2007 年 1 月 14 日（ポスター）。

2006 年

- 1 . 垣内拓大、小林英一、奥平幸司、間瀬一彦、「ICF114 マウント電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発と性能評価」、第 47 回真空に関する連合講演会、大阪府豊中市、2006 年 11 月 8 日（ポスター）。
- 2 . 垣内拓大、小林英一、岡田直之、小山田健、奥沢誠、奥平幸司、間瀬一彦、「電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発、性能評価、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ のサイト選択的 Si LVV オージェ過程研究への応用」、第 47 回真空に関する連合講演会、大阪府豊中市、2006 年 11 月 8 日（口頭発表）。
- 3 . 垣内拓大、小林英一、小山田健、岡田直之、奥沢誠、奥平幸司、間瀬一彦、"Development of an Electron Electron Ion Coincidence Apparatus and its Application for a Study of Desorption Induced by Electron Transitions"、The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces、千葉県柏市、2006 年 10 月 12 日（ポスター）。
- 4 . 垣内拓大、小林英一、岡田直之、小山田健、奥沢誠、奥平幸司、間瀬一彦、「電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発・性能評価及び表面分子の内殻電子励起誘起ダイナミクス研究への応用」、分子構造総合討論会

2006、静岡県コンベンションアーツセンター、静岡県静岡市、2006年9月23日（ポスター）。

- 5 . 垣内拓大、小林英一、岡田直之、小山田 健、奥沢 誠、奥平幸司、 間瀬一彦、「電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の開発と性能評価」、日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉県千葉市、2006 年 9 月 25 日（ポスター）。

謝辞

横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻物理工学コースの藤田斉彦氏 (M2)、橋本章吾氏 (M1)、田中正俊教授、千葉大学融合科学研究科 (工学部電子機械工学科) の奥平幸司准教授、佐賀県立九州シンクロトン光研究センターの小林英一博士、瀬戸山寛之博士、群馬大学教育学部の岡田直之氏、小山田健氏、飯島千尋氏 (M2)、奥沢誠教授、広島大学の森本理博士には、博士後期課程での研究を指導、支援していただきました。深く感謝いたします。

総合研究大学院大学高エネルギー加速器研究科学研究科物質構造科学専攻の諸先生方には、お忙しい中授業を行っていただきました。深く感謝いたします。

また、愛媛大学での博士前期過程では、向井和夫名誉教授、長岡伸一教授、小原敬士准教授をはじめ諸先生方に多くの指導をいただきました。深く感謝いたします。

本研究は高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所放射光科学研究施設 Photon Factory (PF) にて行いました。三菱電機システムサービス、PF のスタッフの皆様には研究を進めていく上で多くの支援をいただきました。深く感謝いたします。

総合研究大学院大学高エネルギー加速器研究科学研究科物質構造科学専攻の学生の皆様および PF 共同利用研究大学院生には、研究を支援していただきました。深く感謝いたします。

また、日本学生支援機構には奨学金を貸与していただき、高エネルギー加速器研究機構には RA に採用指定いただきました。ありがとうございました。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の間瀬一彦准教授には、総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻博士後期課程から、表面科学、電子分光を教えていただきました。深く感謝いたします。

最後に、物心両面で多大なる援助をしていただいた両親、家族には心から感謝申し上げます。

垣内拓大