高分解能オージェ電子-光電子コインシデンス分光, 電子-イオンコインシデンス分光兼用装置の開発

垣内 拓大^{*1}・橋本 章吾^{*2}・藤田 齊彦^{*2}・
間瀬 一彦^{*3,*4}・田中 正俊^{*2}・奥沢 誠^{*5}

Development of an Apparatus for High-Resolution Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy (APECS) and Electron Ion Coincidence (EICO) Spectroscopy

Takuhiko KAKIUCHI^{*1}, Shogo HASHIMOTO^{*2}, Narihiko FUJITA^{*2},
Kazuhiko MASE^{*3,*4}, Masatoshi TANAKA^{*2} and Makoto OKUSAWA^{*5}

^{*1}Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyocho, Matsuyama 790-8577, Japan

^{*2}Department of Physics, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai,
Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

^{*3}Institute of Materials Structure Science, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

^{*4}PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 5 Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075, Japan

^{*5}Faculty of Education, Gunma University, 4-2 Aramakimachi, Maebashi 371-8510, Japan

(Received August 18, 2008, Accepted October 11, 2008)

We have developed an electron electron ion coincidence (EEICO) apparatus for high-resolution Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and electron ion coincidence (EICO) spectroscopy. It consists of a coaxially symmetric mirror electron energy analyzer (ASMA), a miniature double-pass cylindrical mirror electron energy analyzer (DP-CMA), a miniature time-of-flight ion mass spectrometer (TOF-MS), a magnetic shield, an xyz stage, a tilt-adjustment mechanism, and a conflat flange with an outer diameter of 203 mm. A sample surface was irradiated by synchrotron radiation, and emitted electrons were energy-analyzed and detected by the ASMA and the DP-CMA, while desorbed ions were mass-analyzed and detected by the TOF-MS. The performance of the new EEICO analyzer was evaluated by measuring Si 2*p* photoelectron spectra of clean Si(001)-2×1 and Si(111)-7×7, and by measuring Si-*L*₂₃ VV-Si-2*p* Auger photoelectron coincidence spectra (Si-*L*₂₃ VV-Si-2*p* APECS) of clean Si(001)-2×1.

1. はじめに

表面に軟 X 線を照射すると, 1)内殻光電子放出 (10^{-16} 秒), 2)オージェ過程 ($10^{-15}\sim 10^{-14}$ 秒), 3)イオン脱離 ($10^{-14}\sim 10^{-13}$ 秒) という一連のオージェ刺激イオン脱離 (Auger-stimulated ion desorption, ASID) 現象が起きる. ASID 機構を詳細に研究するには, オージェ電子と光電子を同時に測定するオージェ電子-光電子コインシデンス分光法 (Auger photoelectron coincidence spectroscopy, APECS), 光電子と光イオンを同時に測定する光電子-光イオンコインシデンス (photoelectron photoion coincidence, PEPICO) 分光法, オージェ電子と光イオンを同時に測定するオージェ電子-光イオンコインシデンス (Auger-electron photoion coincidence, AEPICO) 分光法が最適である¹⁾. また, APECS は, オージェ過程の詳細の研究, サイト選択的オージェ電子スペクトルの測定, 基板上に作製した超薄膜の表面界面局所価電子状態の研究などにも利用できる. 一方, PEPICO 分光は, 1)表面吸着水素を高感度に検出できる, 2)脱離イオンが結合していた原子サイトを特定できる, という特色を持

っており²⁾, AEPICO 分光は種々のオージェ過程とイオン脱離の相関を解明できるという特長を持つ³⁾.

我々はコインシデンス分光利用研究の一層の発展を図るため, 1台で APECS, AEPICO, PEPICO 分光を行なうことができる新しい電子-電子-イオンコインシデンス (electron electron ion coincidence, EEICO) 分光装置を開発した⁴⁾. さらに今回, 電子エネルギー分解能を改善した新しい EEICO 分光装置を開発して性能を評価したので報告する.

2. 研究の背景

新しい EEICO 装置の紹介に先立って, コインシデンス分光の原理, APECS 装置, 電子-イオンコインシデンス (electron ion coincidence, EICO) 分光装置, EEICO 装置の開発の歴史を簡単に紹介する.

2.1 コインシデンス分光の原理

一般に, 真のコインシデンス (true coincidence) シグナル計数率 T [s^{-1}] は

$$T = RVg_1g_2 \quad (1)$$

で与えられる⁵⁾. ここで R は測定している 2 つの粒子が同時に放出される現象が試料上で起きる単位体積あたりの頻度 [$m^{-3}\cdot s^{-1}$], V は 2 つの分析器 (分析器 1, 分析器 2) が共通して探査する体積 [m^3] (**Fig. 1**), g_1, g_2 は分析器 1, 分析器 2 の実効的な透過率である. 一方, 偶然のコインシデンス (chance coincidence) シグナル⁶⁾の計数率 C [s^{-1}] は

$$C = S_1S_2t \quad (2)$$

で与えられる⁵⁾. ここで, S_1, S_2 は分析器 1, 分析器 2 のシ

^{*1} 愛媛大学理学部化学科 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5)

^{*2} 横浜国立大学工学部知能物理工学科 (〒240-8501 神奈川県横浜
市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

^{*3} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

^{*4} 科学技術振興機構さきがけ (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

^{*5} 群馬大学教育学部 (〒371-8510 群馬県前橋市荒牧町 4-2)

Fig. 1 Schematic diagram of the volume that the analyzers 1 and 2 probe. Particles emitted from V ($V = V_1 \cap V_2$) contribute to the true coincidence count rate (T), while those from $(V_1 \cup V_2 - V)$ increases only the chance coincidence count rate (C). The best true-to-chance coincidence ratio (T/C) is achieved when $V = V_1 = V_2$.

グナル計数率 [s^{-1}] であり, t は真のコインシデンス信号が現れる時間幅 [s] である. S_1, S_2 は

$$\begin{aligned} S_1 &= R_1 V_1 g_1 \\ S_2 &= R_2 V_2 g_2 \end{aligned} \quad (3)$$

で与えられ, R_1 (R_2) は分析器 1 (分析器 2) が測定している現象が試料上で起きる単位体積あたりの頻度 [$m^{-3} \cdot s^{-1}$], V_1 (V_2) は分析器 1 (分析器 2) が探査する体積 [m^3] である (Fig. 1 参照). V_1 と V_2 の積集合が V であり ($V = V_1 \cap V_2$), V から放出された粒子のみが真のコインシデンス信号計数率 T に寄与し, V_1 と V_2 の和集合から V を除いた体積 ($V_1 \cup V_2 - V$) から放出された粒子は偶然のコインシデンス信号の計数率 C のみを増やす.

また, 統計的誤差を考慮すると, コインシデンス測定においては T/C 比が 1 以上であることが望まれる (Fig. 2 参照). 励起光源強度を I とすると, (1) 式より $T \propto I$, (2), (3) 式より $C \propto I^2$ となる. したがって, コインシデンス分光においては I の上限値が $T/C \geq 1$ という条件で制限される. このため, T を大きくするには,

- 1) R が大きくなる励起条件を選ぶ,
- 2) V を大きくし, ($V_1 \cup V_2 - V$) を小さくする ($V = V_1 = V_2$ の条件を満たされるとき T/C 比は最大となる),
- 3) g_1, g_2 を大きく取る,

の 3 点が重要である.

オージェ電子-光電子コインシデンス分光 (APECS) において, R が大きくなる条件を選ぶには波長可変の放射光源が適している. また, V を大きくし, ($V_1 \cup V_2 - V$) を小さくするためには, 2 つの分析器を精度よく位置合わせする必要がある. 分析器の実効的な透過率 g を大きく取るには, g が分析器の取込み立体角 (Ω) に比例することから, 大きな Ω を持つ分析器を選ぶ必要がある. 光電子分光で最もよく利用される半球型電子エネルギー分析器 (hemispherical analyzer, HSA) の場合, 標準的な取込み極角 $\alpha = 0^\circ \sim 5^\circ$ で $\Omega = 0.024$ sr, レンズ系を改良して $\alpha = 0^\circ \sim 10^\circ$ を実現すると $\Omega = 0.095$ sr となる. 一方, オージェ電子分光で最もよく使われている円筒鏡型電子エネルギー分析器 (cylindrical mirror electron energy analyzer, CMA) では $\alpha = 42.3^\circ \pm 6^\circ$, 方位角

Fig. 2 Typical Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS TOF spectrum of a clean Si(111) 7×7 at $h\nu = 130$ eV measured using the previous EEICO analyzer⁴⁾. The Si- $2p$ -photoelectron signals with a kinetic energy (KE) of 26.2 eV detected by the CMA were used as trigger signals for the MCS with a dwell time of 1 ns, Si- $L_{23}VV$ -Auger-electron signals with a KE of 88 eV detected by the ASMA were accumulated for 900 s. The Si- $2p$ -photoelectron counts were 5793 cps, while the Si- $L_{23}VV$ -Auger-electron counts were 6759 cps. The time when the coincidence electrons are emitted from the surface was taken as the zero point of the TOF difference.

の死角が 60° の場合, $\Omega = 0.74$ sr である. HSA が 1 次の収束条件^{*7}しか満たさないのに対し, CMA は $\alpha = 42.3^\circ$ において 2 次の収束条件^{*7}を満たすことから CMA は分解能と大きな立体角を両立させるのにも適している. CMA よりさらに大きな立体角を持ち, 2 次の収束条件を満たす分光器としては 1997 年に K. Siegbahn らが報告した同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (coaxially symmetric mirror electron energy analyzer, ASMA) がある⁶⁾.

2.2 APECS 装置開発の歴史

最初の表面研究用 APECS 装置は 1978 年に H. W. Haak らによって開発された. 彼らは, Al $K\alpha_{12}$ 特性 X 線源と 2 個の HSA を用いた APECS 装置を開発し, 銅 (Cu) の Cu $2p_{1/2}$ イオン化に由来する Cu $L_{23}M_{45}M_{45}$ オージェ電子スペクトル (Cu $L_{23}M_{45}M_{45}$ AES) を測定し, 非常に早い Cu $L_2 L_3 M_{45}$ Coster-Kronig 過程が起きていることを示した^{7,8)}. しかし, Haak らの APECS 装置は, コインシデンス信号計数率が $0.03 \sim 0.1$ counts/s (cps) 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 ヶ月を要した.

1989 年, E. Jensen らは, エネルギー可変の放射光と 2 個の市販のダブルパス CMA を用いた APECS 装置を開発し, Cu M_3VV オージェ電子信号をトリガーとして Cu $3p$ 内殻光電子スペクトル (PES) を測定して, 通常光電子分光法で得られる Cu $3p$ PES よりもピーク幅が細くなることを見出した⁹⁾. これは, 通常の Cu $3p$ PES が全てのオージェ終状態 $\sum_{i=1}^n \phi_i^j$ に対応しているのに対し, Cu- M_3VV -Cu- $3p$ コインシデンススペクトルはトリガー信号の特定オージェ終状態 ϕ_i^j に対応した Cu $3p$ 内殻光電子成分のみを測定するためである. Jensen らは放射光と 2 次の収束条件を満たし立

*6 2 つの分析器で検出された粒子が別々の過程で生じたにもかかわらず, 真のコインシデンス信号の現れる時間領域に偶然検出される場合, 偶然のコインシデンス信号と呼ぶ.

*7 電子のエネルギーを E , 電子の取込み極角を α として ΔE を $\Delta \alpha$ で展開した場合, $(\Delta \alpha)$ の項まで 0 となる条件を 1 次の収束条件, $(\Delta \alpha)^2$ の項まで 0 となる条件を 2 次の収束条件と呼ぶ.

体角の大きなダブルパス CMA を利用することでコインシデンスシグナル計数率を改善したが、それでも、一つのコインシデンススペクトルを得るのに最低でも 2-3 日の積算が必要であった。

翌1990年 S. Thurgate らは、Mg $K\alpha$ 特性 X 線源と 127° 共軸円筒型分析器 (cylindrical 127° analyzer) 2 個を用いて、コインシデンスシグナル計数率 ~ 0.08 cps, T/C 比 ~ 3 の実験室用 APECS 装置を開発した。これにより、放射光を用いなくても T/C 比のよいコインシデンススペクトルを 1 週間程度で測定できるようになった¹⁰⁾。彼らは、3d 金属の電子スペクトル中に現れるサテライトピークの発生メカニズムを詳しく議論している。また、2001年には、R. Gotter らが、放射光と組み合わせた角度分解 APECS が可能な装置を開発した¹¹⁾。この APECS 装置は、一度に多くの角度分解コインシデンス測定を実行するために 7 つの HSA を配置している。

飛行時間型電子エネルギー分析器を用いた電子-電子コインシデンス (electron electron coincidence, EEICO) 分光装置も開発されている^{12,13)}。飛行時間型電子エネルギー分析器はエネルギーが高くなるとエネルギー分解能が低下するため APECS には適さないが、電子検出効率が非常に高い、電子放出角度に関する情報も得られる、という利点がある。

国内でもいくつかの研究グループが APECS 装置の開発に取り組んできた。奥沢らは1994年から実験室内軟 X 線源と 2 個の HSA を組み合わせた APECS 装置の開発に取り組んでいるが¹⁴⁻¹⁶⁾、まだ真のコインシデンスシグナルを確認するには到っていない。また、福島、吉川らも X 線放射光源と 2 個の HSA を組み合わせた APECS 装置の開発に取り組んだが^{17,18)}、APECS スペクトルを測定するには到っていない。一方、間瀬らは、放射光と同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA)、シングルパス CMA を同軸同焦点で組み合わせた APECS 装置を2004年に開発し、Si(111)の Si- L_{23} VV-Si-2p APECS を測定した^{1,19)}。この APECS 分光器は、

- 1) 2 次の収束条件を満たし、立体角が大きな ASMA ($1.6 \sim 1.2$ sr, エネルギー分解能 $E/\Delta E = 80 \sim 130$) をオージェ電子検出用に用いている、
- 2) 1 次の収束条件を満たし、立体角が大きな CMA (0.72 sr, エネルギー分解能 $E/\Delta E \sim 12$) を光電子検出用に用いている、
- 3) CMA を ASMA の内部に同軸同焦点で組み立てているため、2 つの分析器の位置合わせが必要ない、
- 4) CMA を内蔵した ASMA を磁気シールドで覆い、外部磁場を遮蔽している、
- 5) CMA を内蔵した ASMA を XYZ ステージと傾き調整機構を介して直径 203 mm のコンフラットフランジ (ICF203) に一体で組み込んでいるため、APECS 分光器を放射光が照射されている試料位置に合わせることが極めて容易である、

という特長を持っており、 T/C 比 ~ 10 において 0.86 cps という世界最高水準のコインシデンスシグナル計数率を達成した^{1,19)}。その後、CMA をダブルパス化することで CMA の $E/\Delta E$ を ~ 20 に、コインシデンスシグナル計数率を 1.67 cps に改善している²⁰⁾。

2.3 電子-イオンコインシデンス (EICO) 分光装置開発の歴史

APECS 装置と比較して、表面研究用電子-イオンコインシデンス (Electron ion coincidence, EICO) 分光装置開発例は少ない。1985年に、M. L. Knotek と J. W. Rabalais は、電子銃と CMA、飛行時間型イオン質量分析器 (Time of flight ion mass spectrometer, TOF-MS) から構成される EICO 分光装置を報告した²¹⁾。しかしながら、 T/C 比が極めて悪く、真のコインシデンスシグナルを測定できているかどうかの確証は得られなかった。1996年、間瀬らは、電子銃と CMA, TOF-MS から構成される EICO 分光装置を開発して真のコインシデンスシグナルを確認し、AEPICO 分光法によって F/SrTiO₃(100)表面から F⁺ が F KVV オージェ過程を経て脱離することを報告した²²⁾。EICO 分光装置はその後、放射光と組み合わせられ²³⁾、幾度か改良されて電子エネルギーの高分解能化、イオン質量分解能の向上、およびコインシデンスシグナル計数率の向上が図られた^{24,25)}。特に凝縮 H₂O の O1s 内殻準位を $4a_1$ 反結合性軌道へ共鳴励起した場合の共鳴オージェ電子-H⁺ AEPICO 測定においては T/C 比 ~ 50 において $T = 0.77$ cps を達成している^{3,25)}。EICO 分光利用研究の成果は最近の解説記事等に紹介されている^{2,3,26)}。

2.4 電子-電子-イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置開発の歴史

我々は、APECS 装置と EICO 装置の開発経験を生かして、2007年に ASMA, シングルパス CMA, TOF-MS から構成される EEICO 分光装置を開発した⁴⁾。EEICO 分光装置を用いれば、1 台で APECS, PEPICO, AEPICO 分光が可能となり、3 種の分光法を組み合わせた研究を効率よく行うことができる。しかし、CMA の $E/\Delta E$ が ~ 20 程度と低いことが欠点であった。そこで、今回我々は、CMA をダブルパス化することによって、高分解能 APECS 測定が可能な EEICO 分光装置を開発した。もちろん本装置は、AEPICO 分光、PEPICO 分光、XPS, AES, イオン脱離実験にも利用できる。

3. 開 発

3.1 EEICO 分光装置

新しい EEICO 分光装置と APECS 計測系を Fig. 3 に示す。EEICO 分光装置は、ASMA およびダブルパス CMA (DP-CMA), TOF-MS, 磁気シールド, XYZ ステージ, 傾き調整機構, ICF203 から構成される。ASMA と DP-CMA, TOF-MS は、同軸同焦点で設計されていて、TOF-MS は DP-CMA に内蔵され、DP-CMA は ASMA に内蔵されている。EEICO 分光器は、厚さ 0.5 mm, 外径 140 mm, 全長 150 mm のパーマロイ-78 製磁気シールドで覆われ、外部磁場から遮蔽されている。試料表面と EEICO 分光器前端板までの距離は、2.5 mm である。EEICO 分光器は超高真空仕様であり、金属材料としては非磁性の SUS310S およびインコネル 600, 真空焼鈍して消磁した SUS304 ナベビス, 絶縁材料としてはアルミナおよびポリイミドチューブを使用している。

Fig. 3 Schematic diagram of the new EEICO analyzer and the measurement system for APECS. The trajectories of electrons and ions simulated with the SIMION 3D Version 7 are also shown.

3.2 同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA)

ASMA (Fig. 4) は、外電極 (Fig. 4b), 内電極 (Figs. 4d, 4e), 4 枚の補正電極を設置した前 (後) 端板 (Figs. 4a, 4c), ピンホール, およびマイクロチャンネルプレート (MCPs, 浜松ホトニクス, F4655) から構成される. 外電極および内電極の形状は,

$$\varphi = a \ln r - a \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) + d \quad (4)$$

によって与えられる⁶⁾. ここで, φ は電位, r は中心軸からの距離, a と d は定数, z は, 中心軸方向の距離である. ASMA 外電極の外径は 137.5 mm, 試料表面からピンホールまでの距離は 143.5 mm である. 内電極の開口部にスポット溶接されたメッシュ (Figs. 4d, 4e) の透過率は 88%, MCP 前のピンホールの内径は 1.0 mm, 電子の取込み極角 ($\alpha \pm \Delta\alpha$) は, $59.5^\circ \pm 11.5^\circ$ (立体角は $\Omega = 1.81$ sr) である. 実効的な透過率 g は

$$g = (\Omega/4\pi) \cdot (T_{\text{mesh}})^n \cdot D_{\text{MCP,e}} \quad (5)$$

で与えられる. ここで, T_{mesh} はメッシュの透過率 ($T_{\text{mesh}} = 0.88$), n はメッシュの枚数 ($n=2$), $D_{\text{MCP,e}}$ は MCPs による電子の検出効率 ($D_{\text{MCP,e}} \sim 0.5$)²⁷⁾ であるので, 本 ASMA では $g \sim 0.056$ である. ASMA で分光される電子の運動エネルギー (KE_{ASMA}) は, $KE_{\text{ASMA}} = 1.83 \times eV_{\text{ASMA}}$ によって決まる. ここで, V_{ASMA} は, ASMA 外電極に印加する電圧である. ASMA は $\alpha \sim 60^\circ$ において 2 次の収束条件を満たすため, 高分解能と高感度を両立することができる.

3.3 ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA)

DP-CMA (Fig. 5) は, 外電極 (Fig. 5b), 内電極 (Fig. 5d), ピンホール, および MCPs (浜松ホトニクス, F4655)

Fig. 4 (a) The front view of the ASMA. (b) The side and (c) back view of the ASMA with a built-in DP-CMA and TOF-MS. (d, e) The inner electrodes of ASMA, where the apertures are covered with meshes.

から構成される. DP-CMA 外電極の内径は 40 mm, 内電極の外径は 20 mm, 試料表面から第 1 段目および 2 段目のピンホールまでの距離は順に 61.2 mm, 122.8 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% である (Fig. 5d). DP-CMA の第 1 段目および 2 段目の MCP 前に設置されたピンホールの内径は, 順に 2.0 mm と 1.5 mm, $\alpha \pm \Delta\alpha = 37.5^\circ \pm 4^\circ$, $\Omega = 0.43$ sr である. 本 DP-CMA の実効的な透過率 g は $T_{\text{mesh}} = 0.88$, $n = 4$, $D_{\text{MCP,e}} \sim 0.5$ を (5) 式に代入して $g \sim 0.0085$ である. DP-CMA で分光される電子の運動エネルギー ($E_{\text{DP-CMA}}$) は, $E_{\text{DP-CMA}} = 1.907 \times eV_{\text{DP-CMA}}$ によって決まる. ここで, $V_{\text{DP-CMA}}$ は, DP-CMA 外電極に印加する電圧である. CMA は $\alpha = 42.3^\circ$ において, 2 次の収束条件を満たすが, 本装置では $\alpha = 37.5^\circ$ であるので, 1 次の収束条件しか満たしていない. このため, $\Delta\alpha$ を小さくして高分解能化を図っている.

3.4 ミニチュア飛行時間型イオン質量分析器 (TOF-MS)

TOF-MS は, 電場シールド, イオン引込み電極, ドリフトチューブ, および MCPs (浜松ホトニクス, F4655X-D10, 外径 17 mm, 有効径 6.5 mm の特注品) から構成される (Fig. 6). 試料表面とイオン引込み電極間の距離は 7.5 mm, イオン引込み電極前面とドリフトチューブ前面までの距離は 1.5 mm, ドリフトチューブの長さは 25.5 mm, イオ

Fig. 5 (a) The front, (b) the side, and (c) the back view of the DP-CMA. (d) Inner electrode with meshes.

Fig. 6 The side view of the miniature TOF-MS that consists of an electric field shield, an ion extraction electrode, an ion drift tube, and MCPs.

ン引込み電極とドリフトチューブの内径の直径は、それぞれ 8.5 mm, 5.5 mm である。イオン引込み電極とドリフトチューブにスポット溶接したメッシュの透過率は、77%である。イオン引込み電極とドリフトチューブに適切な電圧を印加してすべての脱離イオンを捕集する場合、TOF-MS の実効的な透過率 g は

$$g = (T_{\text{mesh}})^n \cdot D_{\text{MCP,ion}} \quad (6)$$

ここで、 $D_{\text{MCP,ion}}$ は MCPs によるイオンの検出効率 ($D_{\text{MCP,ion}} = \sim 0.6$)²⁷⁾ である。本 TOF-MS では $T_{\text{mesh}} = 0.77$, $n = 2$ であるから、 $g = \sim 0.35$ である。

3.5 組立て

TOF-MS を DP-CMA に内蔵し、DP-CMA を ASMS に内蔵する際、もっとも難しいのは配線処理である。本装置では配線スペースを 2 箇所設け、DP-CMA と ASMA の方位角における死角を最小限に抑えつつ、組立て容易な構造に設計している (Figs. 4b, 4c, 5c, 6 参照)。

4. 実験

本 EEICO 分光装置の性能評価は、高エネルギー加速器研究機構内放射光施設 Photon Factory (PF) の軟 X 線ビームライン BL-1C とコインシデンス分光専用超高真空槽 (到達圧力: 1.5×10^{-8} Pa) を用いて行った。放射光は、試料表面法線方向 84° から入射し、試料表面上でのスポットサイズは $0.1 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (縦 $\times$ 横)、励起エネルギー 130 eV における放射光のエネルギー分解能 $E/\Delta E$ は ~ 5000 であった。

性能評価に用いた Si(001)- 2×1 清浄表面および Si(111)- 7×7 清浄表面は、(1)シリコン (Si) ウェハ (n-type, $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$, ニラコ, 厚さ 0.5 mm) から切り出した短冊状の Si 片を、自作の試料マニピュレーター²⁸⁾の先端に取付け、(2) $< 5.0 \times 10^{-7}$ Pa の超高真空下で、Si を $\sim 1100^\circ \text{C}$ まで通電加熱することで Si 酸化膜を取除き、(3)室温までゆっくりと冷却する、といった手順で作製した。Si(001)- 2×1 および Si(111)- 7×7 の表面再構成は、低速電子線回折 (Low-energy electron diffraction, LEED) パターンで確認した。4 時間程度のコインシデンス測定後も LEED パターンは変化しなかった。

EEICO 分光装置の性能は、Si(001)- 2×1 および Si(111)- 7×7 清浄表面の Si $2p$ 光電子スペクトル (PES) 測定および、Si(001)- 2×1 清浄表面の表面サイトを選別した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS 測定を行うことで評価した。また、本 EEICO 装置が PEPICO 分光、AEPICO 分光測定においても従来以上の性能を発揮することは、凝縮有機珪素分子 $\text{SiF}_3\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (FSMSE) の実験を行なうことで確認しているが、別に報告する予定である²⁹⁾。

ここで、EEICO 分光装置による Si(001)- 2×1 清浄表面の Si $L_{23}VV$ オージェ電子-Si $2p$ 内殻光電子コインシデンススペクトル (Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS) の測定方法について簡潔に記す。放射光を照射された Si(001)- 2×1 から放出された Si $2p$ 内殻光電子は、DP-CMA によって分光され、MCPs でパルス信号として検出されたのち、マルチチャンネルスケーラー (MCS, Laboratory equipments, LN-6500R, 分解能 1 ns) のトリガースIGNALとして入力される (Fig. 3 参照)。一方、Si $L_{23}VV$ オージェ電子は、ASMA によって分光され、MCPs でパルス信号として検出されたのち、100 ns の遅延回路 (delay) を介して MCS に入力される (Fig. 3 参照)。この計測システムで一定時間データを積算すると、Fig. 2 のような飛行時間 (TOF) スペクトルを得ることができる。トリガール光電子と同時に放出されたオージェ電子の

シグナル（真のコインシデンスシグナル）は、トリガー光電子の検出時間を時刻 0 ns とすると、

$$\begin{aligned} & \text{(オージェ電子の ASMA 内での飛行時間)} \\ & + \text{(遅延時間, 今回の測定では 100 ns)} \\ & - \text{(光電子の DP-CMA 内での飛行時間)} \quad (7) \end{aligned}$$

の位置に現れる．運動エネルギー 88 eV の Si $L_{23}VV$ オージェ電子が放出されてから ASMA の MCPs で検出されるまでの飛行時間は 33~45 ns, 運動エネルギー 26.6 eV の Si $2p$ 光電子が放出されてから DP-CMA の MCPs で検出されるまでの飛行時間は 48~56 ns である．飛行時間に幅があるのは Fig. 3 に示すように飛行距離が放出電子の極角に依存するためである．実際、測定された APECS ピークの幅は(7)式で完全に説明できる．一方、トリガー光電子と無関係の過程で放出されたオージェ電子は(7)以外の飛行時間領域にランダムに現れ、バックグラウンドを形成する (Fig. 2 参照)．また、コインシデンス分光でしばしば問題になるクロストークシグナル^{*8}は、遅延時間のみに依存し幅も持たないため、真のコインシデンスピークとは明瞭に識別できる．本 EEICO 装置では各シグナル線の距離を十分離すなどの対策を取っているため、クロストークシグナルは無視できる．

DP-CMA に印加する電圧を Si $2p$ 内殻光電子に固定し、ASMA に印加する電圧を Si $L_{23}VV$ オージェ電子スペクトル領域で掃引することによって得られた一連の飛行時間 (TOF) スペクトルを Fig. 7 に示す．APECS TOF スペクトル中のコインシデンスピークは、オージェ電子の運動エネルギー ($AeKE$) が大きくなるに従って、飛行時間が小さくなる方向にシフトしている．これは $AeKE$ が大きくなるほどオージェ電子の飛行時間が小さくなるからである．APECS TOF スペクトルのコインシデンスピークの積分値を $AeKE$ の関数としてプロットすると Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS が得られる．一連の APECS 測定においては、光電子シグナル、オージェ電子シグナルも同時に測定している．このオージェ電子シグナルを用いると APECS とまったく同じ条件で測定したオージェ電子スペクトルを得ることができる．APECS 分野ではこのスペクトルをシングルスオージェ電子スペクトル (singles AES) と呼んでいる．シングルス AES が通常のオージェ電子スペクトルに対応するのに対し、APECS はトリガー光電子に対応する AES を選択的に測定する．また、オージェ電子シグナルを MCS のトリガーとし、光電子シグナルを MCS 入力すれば、特定オージェ電子と同時に放出された光電子のみを選択的に測定できる．このコインシデンススペクトルは APECS と区別して Photoelectron Auger-electron coincidence spectrum (PEACS) と呼ばれることがある．

5. 性能評価

5.1 Si(001)- 2×1 および Si(111)- 7×7 清浄表面の Si $2p$ 内殻光電子スペクトル測定

ASMA および DP-CMA を用いて測定した室温の Si

^{*8} 一方の分析器からのシグナルが、容量結合や誘導結合によって、もう一方の分析器のシグナルにも出力されることに由来するシグナルをクロストークと呼ぶ．

Fig. 7 Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS TOF spectra of Si(001)- 2×1 and its contour map. The zero point of the TOF difference is shifted by 100-ns delay.

(001)- 2×1 清浄表面の Si $2p$ PES と Voigt 関数によるカーブフィッティングの結果を Figs. 8a, 8b に示す．Si(001)- 2×1 のバルク Si $2p$ 準位を基準とした表面 Si $2p$ 準位の相対的な結合エネルギーは、表面の Si 2 量体 (ダイマー) のアップアトム、第 3 層目 Si、ダイマーのダウンアトム、および第 2 層目 Si の順に 0.5, 0.23, -0.062, および -0.225 eV であった．これらの値は、従来の高分解能 Si $2p$ PES の結果と一致している³⁰⁾．また、ASMA および DP-CMA を用いて測定した室温における Si(111)- 7×7 清浄表面の Si $2p$ PES とカーブフィッティングの結果を Figs. 8c, 8d に示す．Si(111)- 7×7 のバルク Si $2p$ 準位を基準とした Si $2p$ 表面内殻準位の相対的なケミカルシフトは、S1: アドアトムに結合した Si 原子レストアトム、S2: レストアトム、S3: アドアトム、S4: ダイマー、および S5: 未帰属のピークの順に -0.247, 0.6, -0.53, -0.1, および -0.9 eV であった．これらの値は、液体窒素温度の Si(111)- 7×7 清浄表面の高分解能 Si $2p$ 内殻光電子スペクトルの結果と非常に近い値である³¹⁾．以上の全てのフィッティングにおいて、ガウス幅は $< \sim 0.48$ eV, ローレンツ幅は 0.08 eV, $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ の間の

Fig. 8 Si 2p core-level photoelectron spectra of Si(001)-2×1 and Si(111)-7×7 measured with the ASMA and the DP-CMA using synchrotron radiation at 130 eV. Fitting curves are also shown.

スピン-軌道分裂は0.6 eV, 強度比 ($2p_{1/2}/2p_{3/2}$) は0.5とした。フィッティングで得られたガウス幅から見積もった ASMA および DP-CMA の $E/\Delta E$ は, 運動エネルギー (KE) 領域20–30 eV の範囲で両方とも～55であった。特に, DP-CMA の $E/\Delta E$ は, 先に報告した EEICO 分光器のシングルパス CMA の $E/\Delta E$ (～20)⁴⁾ から大きく改善されている。

5.2 Si(001)2×1 清浄表面の表面 Si サイトの Si $L_{23}VV$ オージェ電子-Si 2p 光電子コインシデンススペクトル

本 EEICO 装置の性能を評価するために, Si(001)-2×1 清浄表面の表面 Si サイトの Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS 測定を行なった。APECS シグナルの検出深さ (ED_{APECS}) は,

$$\frac{1}{ED_{APECS}} = \frac{1}{\mu_{PES}} + \frac{1}{\mu_{AES}},$$

$$\mu_{PES} = \lambda_{PES} \cos \theta_{PES},$$

$$\mu_{AES} = \lambda_{AES} \cos \theta_{AES} \quad (8)$$

で与えられる⁵⁾。ここで, λ_{PES} は光電子の非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path, IMFP), λ_{AES} はオージェ電子の IMFP, θ_{PES} は表面法線方向からの光電子の放出角度, θ_{AES} は表面法線方向からのオージェ電子の放出角度である。今回の測定では, 光電子の運動エネルギーは～26 eV であるから λ_{PES} の実験値は～3.3 Å³²⁾, 85 eV のオージェ電子の λ_{AES} は, 田沼らによって考案された TPP-2 式³³⁾ を用いると～4.9 Å である。また今回の測定では, θ_{PES} は $37.5^\circ \pm 4^\circ$, θ_{AES} は $59.5^\circ \pm 11.5^\circ$ であることから ED_{APECS} は～1.2 Å となる。このため, 本 EEICO 装置による APECS は従来の光電子分光, オージェ電子分光よりもはるかに表面敏感であり, 表面 Si サイトの Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS 測定, Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS に適している。

Fig. 9 の赤丸と実線は, Fig. 8b の T1 の KE を持つ Si 2p 光電子シグナル (主に第2層目の Si) をトリガーとして測

Fig. 9 The filled-circles and the solid line represent Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS of Si(001)-2(1 at $h\nu=130$ eV. The solid-line represents singles AES. The accumulated time at each datum was 300 s.

定した Si(001)-2×1 清浄表面の Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS である。また, 黒の実線はシングルス AES である。シングルス AES と比較すると Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS は,

- 1) Si $L_{23}VV$ AES のバックグラウンドを形成する 2 次電子がほとんど現れない (特に, $KE > 93$ eV, $KE < 65$ eV のエネルギー領域で顕著),
- 2) Si $L_{23}VV$ AES ピークの線幅が細くなっている,
- 3) $KE=65-75$ eV 領域のプラズモン損失ピークの強度が弱くなっている,

などの特徴が明瞭に現れている。これらの結果は以下のよう

- 1) 2 次電子はトリガーシグナルの Si 2p 光電子と相関がないため APECS には現れない,
- 2) 通常のオージェ電子スペクトルはすべての光電子に対応するのに対し, Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS は特定の

Fig. 10 Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS, where the Si $L_{23}VV$ AES were measured in coincidence with the Si $2p$ photoelectron of (a) the 2nd layer component, (b) dimmer-up-atom component, and (c) the low KE component of Si(001)- 2×1 . The solid lines represent singles AES. The accumulation time per datum was (a) 300 s, (b) 1200 s, and (c) 600 s.

光電子放出に対応するオージェ電子のみを測定するので、ピーク幅が狭くなる⁹⁾。

3) 表面最上層から放出されたオージェ電子がプラズモンを励起する確率は低いので APECS ではプラズモン損失ピークも抑制される³⁴⁾。

また、APECS シグナル計数率は最大で 4.5 cps 程度で、Fig. 9 の APECS 測定時間は 9 時間 15 分程度であった。この条件であれば清浄表面を十分維持できるので、測定時間として妥当である。

Fig. 8b 中の T1 : 表面第 2 層目, T2 : 2 量体のアップアトム, T3 : 光電子ピークの低運動エネルギー成分をトリガーシグナルとして測定した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS を Fig. 10 に示す。2 量体のアップアトムの Si $2p$ 内殻光電子を主成分とするシグナルに対応する Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS (Fig. 10b) は、Figs. 10a, 10c と比較して、

- 1) 低運動エネルギー側での強度が減少している、
- 2) メインピーク位置が高 $AeKE$ 側にシフトしている、
- 3) カットオフ位置が低 $AeKE$ 側にシフトしている、

等の特徴が明瞭に現れている。詳細は省くが、これらの結果はトリガーシグナルの主成分である Si ダイマーアップアトムサイトの Si $L_{23}VV$ AES を反映していることで説明できる。この APECS を解析すれば、Si(001)- 2×1 清浄表面の Si ダイマーアップアトムサイトの局所価電子状態について考察することが可能である。これらの点は、Si(111)- 7×7 清浄表面の APECS 測定結果と考察とともに別の論文にまとめる予定である。

6. ま と め

我々は、ASMA および DP-CMA, TOF-MS, 磁気シーールド, XYZ ステージ, 傾き調整機構, ICF203 から構成される新しい EEICO 分光装置を開発した。Si(001)- 2×1 清浄表面および Si(111)- 7×7 清浄表面から見積もった ASMA および DP-CMA のエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) は、 $KE = 20\text{--}30\text{ eV}$ の範囲で ~ 55 であった。本装置を用いて Si(001)- 2×1 清浄表面の Si 表面特定サイトの Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS を測定できた。また、APECS 計数率も 4.5 cps まで高めることができ、APECS 測定時間を短縮した。本 EEICO 装置の開発により、微小な表面ケミカルシフトの違いを利用して特定表面サイトの局所電子状態研究を行なうことが可能になった。

EEICO 分光器製作を支援してくださった岡田直之氏、小山田健氏 (群馬大学教育学部大学院教育学研究科を 2007 年 3 月に卒業)、EEICO 分光器部品を製作してくださった小林芳治氏 (高エネルギー加速器研究機構機械工学センター) に感謝します。また、福島整氏、吉川英樹氏 (御物質・材料研究機構) には 2.2 節 (APECS 装置開発の歴史) 執筆あたりご教示いただきました。本研究は科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業個人型研究 (研究領域「構造機能と計測分析」) および平成 19-20 年度高エネルギー加速器研究機構共同開発研究の助成を受けました。APECS 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 2006S2-002 のもとに行われました。

〔文 献〕

- 1) K. Mase, E. Kobayashi and K. Isari: in *Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films and Nanostructures*, Edited by J. Berakdar and J. Kirschner (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.) Chap. 16, pp. 206-225.
- 2) E. Kobayashi, K. Mase, A. Nambu, J. Seo, S. Tanaka, T. Kakiuchi, K. K. Okudaira, S. Nagaoka and M. Tanaka: *J. Phys.: Condens. Matter*, **18** (2006) S1389.
- 3) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani and S. Nagaoka: *Fizika Nizkikh Temperatur*, **29** (2003) 321.
- 4) T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira and K. Mase: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **161** (2007) 164.
- 5) G. A. Sawatzky: in *Auger Electron Spectroscopy*, edited by C. L. Briant and R. P. Messmer (Academic, 1988) chapter 5.
- 6) K. Siegbahn, N. Kholine and G. Golikov: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **384** (1997) 563.
- 7) H. W. Haak, G. A. Sawatzky and T. D. Thomas: *Phys. Rev. Lett.*, **41** (1978) 1825.
- 8) H. W. Haak, G. A. Sawatzky, L. Ungier, K. Gimzewski and T. D. Thomas: *Rev. Sci. Instrum.*, **55** (1984) 696.
- 9) E. Jensen, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert, E. D. Johnson and R. Garrett: *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 71.
- 10) S. Thurgate, B. Todd, B. Lohmann and A. Stelbovics: *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (1990) 3733.
- 11) R. Gotter, A. Ruocco, A. Morgante, D. Cvetko, L. Floreano, F. Tommasini and G. Stefani: *Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **467-468** (2001) 1468.
- 12) M. Hattass, T. Jalowy, A. Czasch, Th. Weber, T. Jahnke, S. Schössler, L. Ph. Schmidt, O. Jagutzki, R. Dörner and H. Schmidt-Böcking: *Rev. Sci. Instrum.*, **75** (2004) 2373.
- 13) J. Krischner, G. Kerhervé and C. Winkler: *Rev. Sci. Instrum.*,

- 79 (2008) 073302.
- 14) 釜田重徳, 糸井勇人, 奥沢 誠, 菅原英直 : 群馬大学教育学部紀要自然科学編, **47** (1999) 21.
 - 15) 糸井勇人, 釜田重徳, 高野勝昌, 奥沢 誠 : 群馬大学教育学部紀要自然科学編, **48** (2000) 61.
 - 16) 小暮 匠, 奥沢 誠 : 群馬大学教育学部紀要自然科学編, **53** (2005) 51.
 - 17) H. Yoshikawa, Y. Kita, K. Watanabe, A. Tanaka, M. Kimura, A. Nisawa, V. A. Mihai, M. Kitamura, N. Yagi, M. Okui, M. Taguchi, R. Oiwa and S. Fukushima: J. Surf. Anal., **9** (2002) 374.
 - 18) Z. Zhang, Z. Ding, T. Koshikawa, T. Iyasu, R. Shimizu, H. Yoshikawa, S. Fukushima and A. Tanaka: Surf. Sci., **592** (2005) 18.
 - 19) K. Mase, E. Kobayashi, M. Mori, Y. Kobayashi, S. Terashima, K. K. Okudaira and N. Ueno: Shinku, **47** (2004) 334.
 - 20) E. Kobayashi, J. Seo, A. Nambu and K. Mase: Surf. Sci., **601** (2007) 3589.
 - 21) M. L. Knotek and J. W. Rabalais: in *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-II, Vol. 4 of Springer Series in Surface Sciences*, eds. W. Brenig and D. Menzel (Springer, Berlin, 1985), p. 77.
 - 22) K. Mase, M. Nagasono and T. Urisu: Bull. Chem. Soc. Jpn., **69** (1996) 1829.
 - 23) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, M. Kamada, T. Urisu and Y. Murata: Rev. Sci. Instrum., **68** (1997) 1703.
 - 24) K. Mase, S. Tanaka, S. Nagaoka and T. Urisu: Surf. Sci., **451** (2000) 143.
 - 25) K. Isari, E. Kobayashi, K. Mase and K. Tanaka: Surf. Sci., **528** (2003) 261.
 - 26) T. Kakiuchi, E. Kobayashi, K. K. Okudaira, N. Fujita, M. Tanaka and K. Mase: Anal. Sci., **24** (2008) 8.
 - 27) MCP アッセンブリ技術資料, 浜松ホトニクス株式会社(2002).
 - 28) T. Kakiuchi and K. Mase: J. Vac. Soc. Jpn., **51** (2008) 44.
 - 29) K. Mase, E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, S. Nagaoka, O. Takahashi, K. Tabayashi, M. Mitani, J. Ohshita, S. Hashimoto and M. Tanaka: In preparation.
 - 30) E. Landemark, C. J. Karlsson, Y.-C. Chao and R. I. G. Uhrberg: Phys. Rev. Lett., **69** (1992) 1588.
 - 31) C. J. Karlsson, E. Landemark, Y.-C. Chao and R. I. G. Uhrberg: Phys. Rev. B, **50** (1994) R5767.
 - 32) F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff and G. Hollinger: Phys. Rev. B, **38** (1988) 6084.
 - 33) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal., **17** (1991) 911.
 - 34) W. S. M. Werner, W. Smekal, H. Störi, H. Winter, G. Stefani, A. Ruocco, F. Offi, R. Gotter, A. Morgante and F. Tommasini: Phys. Rev. Lett., **94** (2005) 038302.