

4P141

オージェー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 (SiCl₄) 及び Cl/Si(111)のオージェ過程の研究

(横国大院工¹, 総研大物質構造², KEK 物構研³, JST さきがけ⁴)

○ 藤田 斉彦¹, 垣内 拓大², 間瀬 一彦^{2,3,4}, 田中 正俊¹

【序】表面に軟X線を照射すると、内殻電子が光電子として放出され、内殻正孔の緩和に伴いオージェ電子が放出される。内殻光電子分光法では化学的環境が異なるサイトをケミカルシフトの違いによって識別できるので、特定サイトに由来する内殻光電子と同時に放出されるオージェ電子を計測すれば (オージェ - 光電子コインシデンス分光法、APECS)、各サイト内殻励起に由来するオージェ過程をサイト選択的に測定することができる。このため、APECSは新しい表面分析方法として有望である。我々はAPECSにより ①Si(111)清浄面、②90KのSi(111)清浄面上にSiCl₄を凝縮 (10 L, 1 L = 1.33 Pa·s) させた表面 (凝縮SiCl₄/Si(111))、③90KのSi(111) 清浄面にSiCl₄を凝縮させたのち (10 L)、室温に戻した表面 (Cl/Si(111) without white light)、④90KのSi(111)清浄面にSiCl₄を凝縮させ (40L)、白色放射光 (~10¹² photons/s) を6時間照射したのち、室温に戻した表面 (Cl/Si(111) with white light) の4種類の表面について、それぞれ特徴的なSiサイト (Si¹⁺, Si³⁺, Si⁴⁺) のSi 2p 内殻光電子イオン化に由来するオージェ電子を測定し、その塩素結合状態とサイト選択的オージェ過程を考察したので報告する。

【実験】実験は放射光施設Photon FactoryのBL8A、BL12Aにて行った。APECS分光装置は、同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA) とそれに内蔵されたダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器(DPCMA)から構成され (図1)、超高真空槽 (到達真空度: 4×10⁻⁸ Pa)内に設置されている。Si(111)表面は超高真空下において1100°Cまで通電加熱することにより清浄化した。放射光はp偏光で試料表面に対し6°で入射、 $h\nu = 130\text{eV}$ とした。

【結果と考察】試料②における、SiCl₄サイトのSi 2p (Si⁴⁺ 2p) - Si L₂₃VV APECSを図2に示す。オージェ電子運動エネルギー (AeKE) = 77eVに鋭いピーク、AeKE=74eVに肩、70eV、68eVに2重ピーク、60eVにブロードなピークが確認できた。これらは、オージェ終状態において2正孔が同一のSi-Cl結合に局在する場合 (AeKE=77eV) と異なるSi-Cl結合に局在する場合 (74eV) のSi L₂₃VV オージェ過程と、終状態の正孔がそれぞれ価電子準位と主にCl 3s 原子軌道からなる深い準位に生成されるオージェ過程 (a₁: 70eVとa₂: 68eV)、終状態2正孔

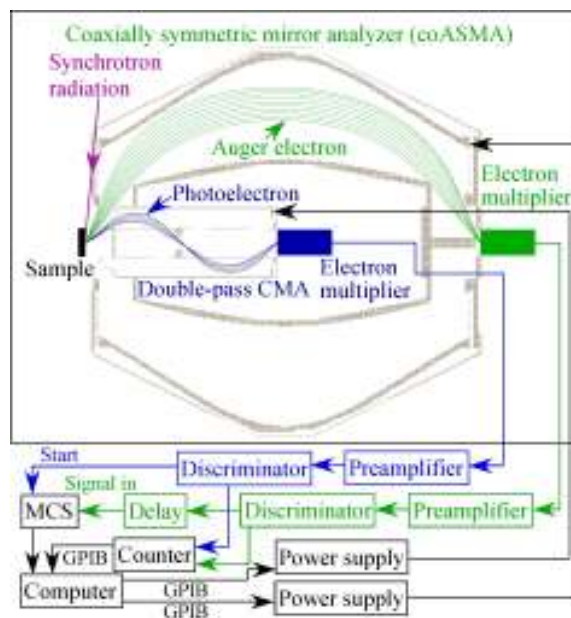


図1. オージェー光電子
コインシデンス分光装置の概要

が共にCl 3s準位からなる軌道に生成されたオージェ過程 (a_3 : 60eV) に帰属される[1]。次にサンプルを室温に戻した試料③ (Cl/Si(111) without white light) についてのデータを示す。Si 2p 光電子スペクトルから、Si(111)表面上にSiCl_x (X=1,2,3) が形成されていることがわかる (図3の■ : Cl/Si (without white light)) [2]。この表面の、SiCl₃サイトのSi L₂₃ VV - Si³⁺ 2p APECSを図4に示す。AeKE = 78eVにSi L₂₃ VV APECSピークが観測された。このピーク位置は、凝縮SiCl₄のSi L₂₃ VV - Si⁴⁺ 2p APECSピークより 1 eV高運動エネルギー側にシフトしていた。この結果は試料③のSiCl₃サイトの価電子帯が試料②のSiCl₄サイトの価電子帯より浅い位置にあることを示している。最後に白色放射光を照射したのち室温に戻した試料 (Cl/Si(111) with white light) についてのデータを示す。Si 2p 光電子スペクトル (図3の▲ : Cl/Si (white light)) から試料④においては主にSiClが生成していることがわかった [2]。この表面の、SiClサイトのSi L₂₃ VV - Si¹⁺ 2p APECSを図5に示す。AeKE = 83eVにSi L₂₃ VV APECSピークが観測された。このピーク位置は、凝縮SiCl₄のSi L₂₃ VV - Si⁴⁺ 2p APECSピークより6eV高運動エネルギー側にシフトしていた。この結果は試料④のSiClサイトの価電子帯が試料③のSiCl₃サイトの価電子帯よりさらに浅い位置にあることを示している。本研究によってSi表面上のSiCl₄、SiCl₃、SiClサイトの純粋なSi L₂₃ VVオージェスペクトルの測定とその帰属に成功した。Si表面上のSiCl₃、SiClの分析は半導体産業においても重要であり、本成果は半導体表面分析に貢献すると期待される。

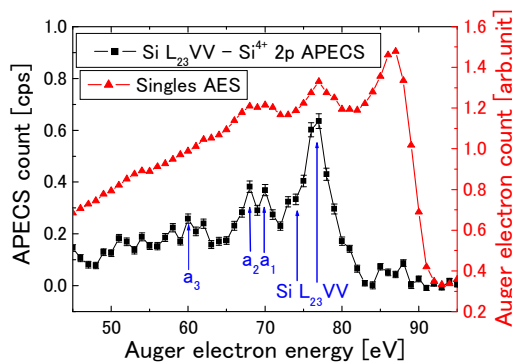


図2. 試料②、凝縮 SiCl₄/Si(111) における Si L₂₃ VV - Si⁴⁺ 2p APECS。

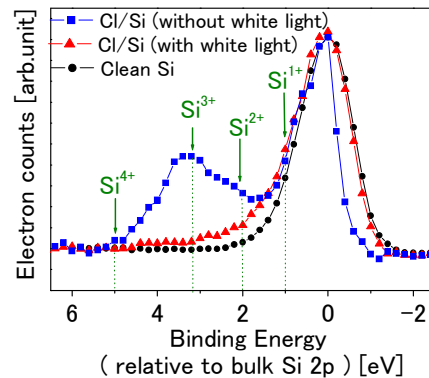


図3. Cl/Si(111)表面の Si 2p 光電子スペクトル

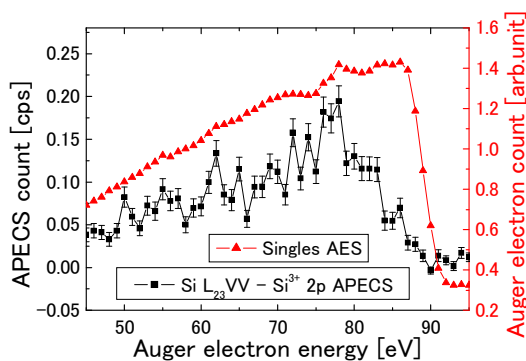


図4. 試料③、SiCl₄/Si(111) without white light における Si L₂₃ VV - Si³⁺ 2p APECS。

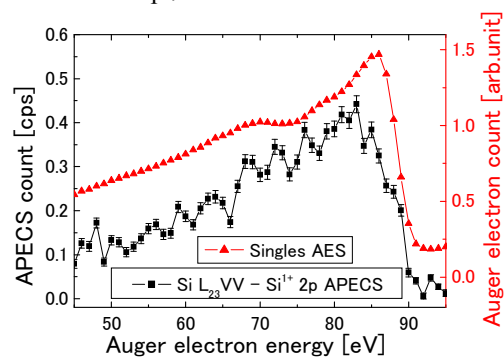


図5. 試料④、SiCl₄/Si(111) with white light における Si L₂₃ VV - Si¹⁺ 2p APECS 。

参考文献

- [1] S. Aksela, O. -P. Sairanen, H. Aksela, G. M. Bancroft, K. H. Tan, Phys. Rev. A 37 (1988) 1798.
 [2] L. J. Whitman, S. A. Joyce, J. A. Yarmoff, F. R. McFeely, L. J. Terminello, Surf. Sci. 232 (1990) 297.