

# 3P185 光電子-光イオンコインシデンス分光によるH/SiO<sub>2</sub>/Si(111)のSi 2p内殻電子励起に由来するH<sup>+</sup>脱離の研究

(横国大院・工<sup>1</sup>, KEK・物構研<sup>2</sup>, 井上科学振興財団<sup>3</sup>, JST/さきがけ<sup>4</sup>)  
 ○瀬尾 淳哉<sup>1</sup>, 小林 英一<sup>2,3</sup>, 南部 英<sup>2</sup>, 間瀬 一彦<sup>2,4</sup>, 田中 正俊<sup>1</sup>

【序】表面分子の内殻電子を励起すると、オージェ過程によって価電子軌道に2個以上の正孔が形成され、反発的なポテンシャルに沿って正イオンが脱離する (Auger stimulated ion desorption, ASID, 図1)。内殻光電子分光法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イオンを計測すれば (光電子-光イオンコインシデンス、Photoelectron photoion coincidence, PEPICO、図1参照)、イオン脱離機構やサイトの吸着構造などを分析することができる[1]。我々はPEPICO分光法により表面水素を含んだSi(111)酸化表面 (H/SiO<sub>2</sub>/Si(111)) のSiサイトを識別してSi 2p内殻光電子励起に由来するイオン脱離を測定し、サイト選択的脱離過程の詳細を考察したので報告する。

【実験】実験は物構研の放射光施設PF、BL11Dにて行った。PEPICO分光装置は、同軸対称鏡電子エネルギー分析器とそれに内蔵された飛行時間(TOF)型質量分析器から構成され (図2)、超高真空チャンバー(到達真空度:  $8 \times 10^{-10}$  Torr)内に設置されている。Si(111)表面は超高真空下において通電加熱法により1000℃で清浄化し、2%のH<sub>2</sub>Oを含んだO<sub>2</sub>に室温で曝露して表面を酸化させた。放射光はp偏光で試料表面に対し6°で照射した。光の分解能は $E/\Delta E \sim 1000$ 以上である。今回の測定で用いた放射光エネルギーはすべて $h\nu = 130\text{eV}$ である。

【結果と考察】O<sub>2</sub>の曝露量を室温で0L、5L、20L、100Lと増やした時のSi 2p光電子スペクトル (Photoelectron spectra, PES) を図3に示す。この結果より、曝露量が増えるにつれて、Si 2pのバルクの光電子ピーク位置から0-4eV高い束縛エネルギー側に現れるピークが徐々に大きくなっている。これは、表面Siの酸化に由来するSi 2pのケミカルシフトによるものである。室温でSi(111)表面にO<sub>2</sub>を吸着させた時のSi 2pのそれぞれのサブオキシド成分Si<sup>1+</sup>、Si<sup>2+</sup>、Si<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>のケミカルシフトは、0.93eV、1.74eV、2.54eV、3.42eVである[2]。

O<sub>2</sub>を室温で100L導入後のSi(111)表面のSi 2p光電子-光イオン PEPICO TOFスペクトルを図4に示す。スペクトル積算時間はそれぞれ190minである。ケミカルシフトが+3.0eVの時、Si 2p光電子とイオンの飛行時間差が250nsとなる位置でコインシデンスシグナルをはっきりと観測できる。飛行時間よりこのコインシデンスイオンはH<sup>+</sup>に帰属した。また、バルク付近のSi 2p光電子放出に由来するPEPICO TOFスペクトルは、H<sup>+</sup>コインシデンスピークが非常に小さくなった。このことより、H<sup>+</sup>イオン脱離はサブオキシド成分のSi 2p光電子放出によって誘起されていることがわかった。これらの結果は、SiO<sub>2</sub>表面上にHが吸着していることを示している。以後、この試料表面を

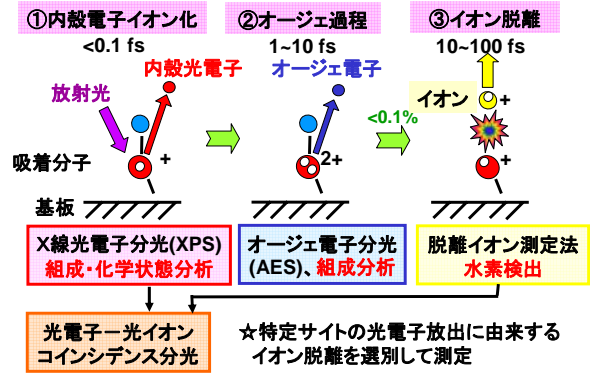


図1. オージェ刺激イオン脱離機構と光電子-光イオン分光法。

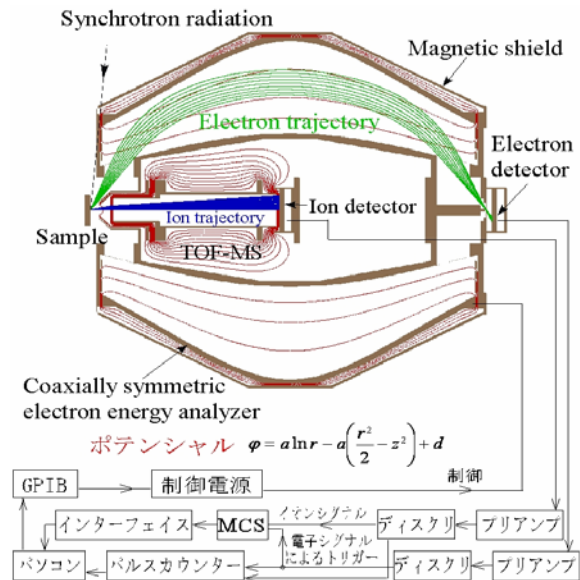


図2. 光電子-光イオンコインシデンス分光装置の概要。

H/SiO<sub>2</sub>/Si(111)と記述する。

このH<sup>+</sup>コインシデンスシグナルをそれぞれ積分し光電子の運動エネルギーの関数としてプロットしたものが、図5のH/SiO<sub>2</sub>/Si(111)表面のSi 2p - H<sup>+</sup> PEPICOスペクトルである。横軸は光電子の運動エネルギーで、縦軸は全イオンカウントと測定時間で規格化したH<sup>+</sup> PEPICOカウントを示す。点線は同時に測定したSi 2p光電子スペクトルを同様に規格化したものである。光電子スペクトルのピーク位置をSi 2pのバルク成分と考え、PEPICOスペクトルではそこから+3.0eV離れた位置に明瞭なコインシデンスシグナルが観測できる。このケミカルシフトはSi<sup>3+</sup>もしくはSi<sup>4+</sup>のサブオキサイド成分に相当すると考えられる。ここで各サブオキサイド成分Si<sup>1+</sup>、Si<sup>2+</sup>、Si<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>のSi 2p光電子放出1回あたりのH<sup>+</sup>の脱離確率はそれぞれ、 $2 \times 10^{-5}$ 、 $2 \times 10^{-5}$ 、 $4 \times 10^{-5}$ 、 $7 \times 10^{-5}$ と見積もられた。これよりSi<sup>4+</sup>の2p電子をイオン化したときにH<sup>+</sup>が脱離する確率が最も高くなることがわかる。H<sub>2</sub>OはHとOHに解離吸着することから、SiO<sub>2</sub>にHが結合したサイト(図6)からH<sup>+</sup>が脱離する確率が高いと言える。これは、①H/SiO<sub>2</sub>/Si(111)におけるSi 2p内殻光電子放出、②オージェ過程、③電子配置の緩和によるO-H結合性軌道上的二正孔の生成、④クーロン反発によるH<sup>+</sup>脱離、という脱離過程が起こっていることを示している。

[参考文献]

[1] E. Kobayashi, K. Isari, K. Mase, Surf. Sci. 528 (2003) 225.

[2] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, A. Talab-Ibrahimi, J. Non-Crystalline Solids 280 (2001) 150.

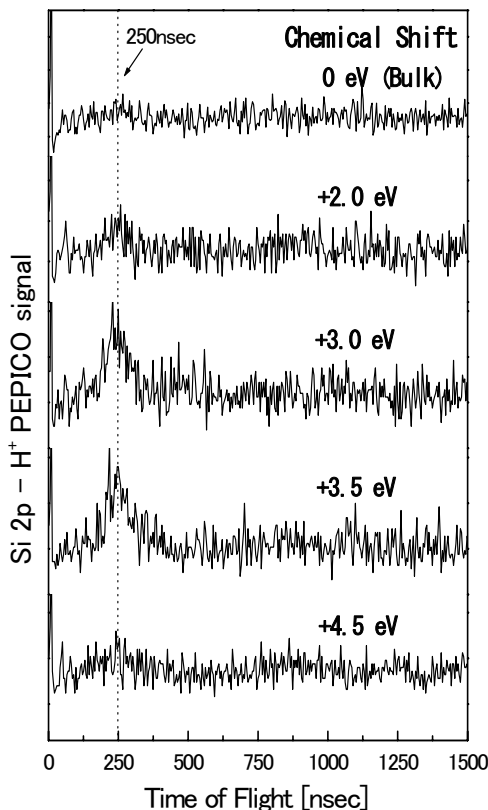


図4. Si 2p-H<sup>+</sup> PEPICO TOFスペクトル。

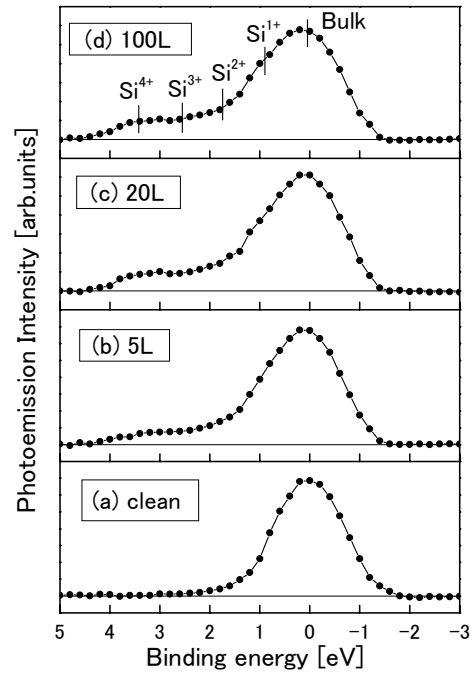


図3. 室温でSi(111)表面上にO<sub>2</sub>を吸着させた時のSi 2p光電子スペクトル。

①H/SiO<sub>2</sub>/Si(111)におけるSi 2p内殻光電子放出、②オージェ過程、③電子配置の緩和によるO-H結合性軌道上的二正孔の生成、④クーロン反発によるH<sup>+</sup>脱離、という脱離過程が起こっていることを示している。

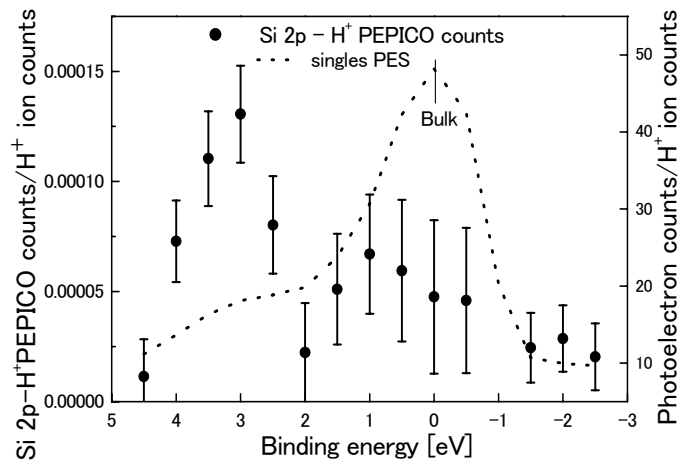


図5. H/SiO<sub>2</sub>/Si(111)表面のSi 2p - H<sup>+</sup> PEPICO スペクトルと PES。

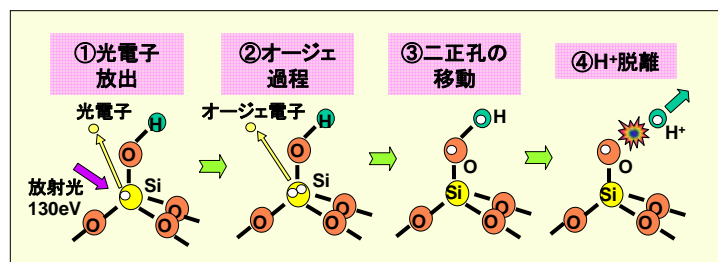


図6. H/SiO<sub>2</sub>/Si(111)表面のSi 2pイオン化誘起H<sup>+</sup>脱離過程。