

陽電子ビームを用いることにより、ほぼ全ての元素について従来よりも高い計数率、分解能で測定が可能になった。本稿では、はじめに PAES の原理と特徴について述べ、つぎに著者らが開発した TOF-PAES 装置の詳細、この装置による測定例を紹介する。

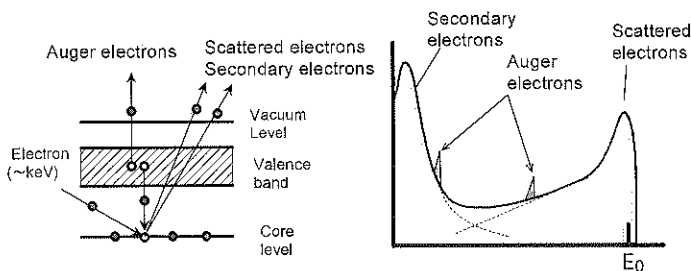
2. PAES の原理と特徴

EAES と PAES のオージェ電子発生の原理を Fig. 1 に示す。EAES では、数 keV 程度の高エネルギー電子ビームによって内殻電子をたたき出すことにより内殻準位をイオン化し、オージェ過程を引き起こす。これに対して、PAES では、内殻電子を陽電子と対消滅させることによって内殻空孔を形成し、オージェ過程を引き起こす。EAES と PAES では表面感度に大きな違いがある。EAES の表面感度は固体内からのオージェ電子の脱出深さで決まり、ほぼ 10 原子層程度である。これに対して、PAES は最表面層だけに極めて高い感度を示す。これは以下の理由による。PAES は、原理的に内殻空孔の形成に入射ビームの運動エネルギーを必要としないので、用いる陽電子ビームのエネルギーは試料まで輸送できればいくらか低くてもよい。実際の実験では、数十 eV 程度の低速陽電子ビームが用いられる。陽電子は固体内に入射すると

すぐに熱エネルギー程度まで減速され、その後、格子間を熱拡散する。打ち込みエネルギーが数十 eV 程度の場合、熱化するまでに侵入する深さ ($\sim \text{nm}$) よりも、その後の拡散による移動距離 ($\sim \mu\text{m}$) の方がはるかに長いために、ほとんどの陽電子は拡散で表面に戻ってくる。陽電子が表面から出ようとするとき、Fig. 2 のように表面外側に鏡像ポテンシャルが形成され、多くの陽電子がこのポテンシャル井戸にトラップされる (表面状態陽電子)。正の電荷を持つ陽電子は原子の内部には近づけず、大部分は表面の価電子と消滅するが、数%程度は波動関数の滲みだしによって表面原子の内殻電子と消滅する⁹⁾。表面状態陽電子の波動関数の滲みだしはほぼ最表面層だけに限られるので、陽電子消滅による内殻空孔は最表面原子のみに形成され、オージェ電子は最表面原子だけから発生する。このような理由から、PAES は表面最表面層だけに極めて高い感度を有する。

EAES と PAES で得られるオージェスペクトルの模式図を Fig. 1 右側に示す。EAES では、電子ビームのエネルギーは励起する内殻準位の数倍以上が必要であり、このため、オージェ信号は電子ビームによって生成される非常に大きなバックグラウンド (散乱電子、二次電子) の上にわずかに顔を出した状態で検出される。バックグ

(a) Electron induced AES (EAES)



(b) Positron-annihilation induced AES (PAES)

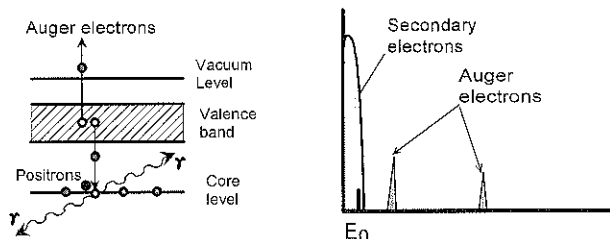


Fig. 1 Comparison of the core-hole creation mechanism and the obtained Auger spectra in (a) EAES and (b) PAES.

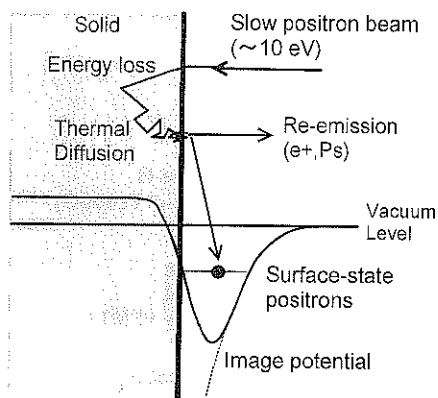


Fig. 2 Schematic illustration of positron interaction with a solid surface.

ラウンドのなかに埋もれた微小なオージェ信号を強調するために、通常、微分法による信号検出が行われる。これに対して、PAESでは、二次電子によるバックグラウンドの全くないオージェスペクトルを得ることができる。これは、陽電子ビームのエネルギーを、オージェ電子のエネルギーよりも低くすることができるためである。通常、PAES実験では20~50 eV程度の陽電子ビームを用いるので、これ以上のエネルギー領域に現れるオージェ信号にはバックグラウンドがない。これは、オージェピーク形状分析から表面原子の化学結合状態を議論するような場合、特に有効であると考えられる。

さらに、PAESは極めて少ないビーム照射量でオージェスペクトルを得ることができ、EAESでしばしば問題になるビーム照射損傷を実質的に無視できるレベルまで減らすことができる、という利点もある。これは、PAESでは1) 入射ビームのエネルギーが低いこと、2) 陽電子1個あたり数%の確率でオージェ電子が発生し、電子に比べて内殻励起の効率が良いこと、3) オージェスペクトルに二次電子のバックグラウンドがなくS/N比が極めて高いこと、による。Weissらの実験⁹⁾によれば、同じ分析装置を用いて同質のCu M_{2,3}VVオージェピーク形状を得るのに、PAESはEAESの $\sim 10^5$ 以下のビーム照射量で済むということである。Weissらの測定はエネルギーを細かく走査する方法で分析が行われたが、最近著者らが開発したパルスビームを用いる飛行時間分析型の装置⁴⁾(後述)ではさらに $\sim 10^3$ 倍ほど測定の効率が良く、EAES等でビーム損傷が問題となる弱い吸着種でも、実質的に非破壊で分析が可能である。

3. TOF-PAES装置⁴⁾

PAESでは、利用できる陽電子ビーム強度が電子に比

べて桁違いに弱いので、実用的な計数率を得るためには効率のよい測定法を採用する必要がある。著者らは、高強度短パルス陽電子ビームを用いたTOF法により、従来の装置よりも計数率、エネルギー分解能ともに優れたPAES装置を開発した。TOF法では、パルスビームで励起したオージェ電子のエネルギーを、電子が試料から検出器に達するまでの飛行時間から求める。この方法の利点は、測定中、全エネルギー領域のオージェ電子を同時に検出するので、EAESで用いられる円筒鏡型分析器(Cylindrical Mirror Analyzer; CMA)のようにエネルギーを細かく区切って走査していく方法に比べ、測定の効率性が桁違いに良いことである。

Fig. 3にTOF-PAES装置の模式図を示す。陽電子は、電子リニアックを用いて70 MeVに加速した電子ビームを重金属ターゲットに当て、制動放射 γ 線による電子・陽電子対生成を利用して発生している¹⁰⁾。タングステンの減速材を用いて単色化された低速陽電子ビームは、ヘルムホルツコイルによる磁場を用いて20 mほど離れたTOF-PAES装置内まで輸送される。得られる陽電子ビームの強度は $10^7 \sim 10^8$ 個/秒である。

TOF-PAES装置では、チョッパー、バンチャーを用いてパルス幅5~10 ns、パルス間隔 ~ 500 nsのパルスビームを作り、試料に入射する。入射エネルギーは45 eVである。試料表面から放出されるオージェ電子は、 $E \times B$ によって入射ビームと分離された後、1 m離れたマイクロチャンネルプレート(MCP)で検出される。電子がMCPに達するまでの飛行時間を測定することにより、電子のエネルギー分布が得られる。試料の背後にはネオジウム系の永久磁石が置かれており、試料近傍に磁場勾配を発生している。これは、試料から真空側の全方位に放出される電子の向きを検出器の方向に平行化する役割をしており、これにより高い捕集角度($\sim 2\pi$)を実現している¹¹⁾。

TOF法のエネルギー分解能は、入射ビームのパルス幅と検出粒子の飛行時間によって決まる。入射ビームのパルス幅を狭くすれば分解能は上がるが、ビーム強度が減ってしまう。飛行距離を長くして飛行時間を稼ぐことによっても分解能は改善できるが、装置が大きくなるという欠点がある。この装置では、検出器の前に置かれた飛行管(長さ60 cm)に減速電位を印加し、その管内での電子の飛行時間を引き延ばすことによって分解能を改善している。得られるエネルギー分解能は、飛行管内の通過エネルギーを30 eVとしたとき、 $\Delta E \sim 2$ eV(半値幅)である。計数率は、Si L_{2,3}VVオージェピーク(89 eV)で ~ 30 カウント/秒が得られている。オージェ信号にバックグラウンドがないので、この程度の計数率でも

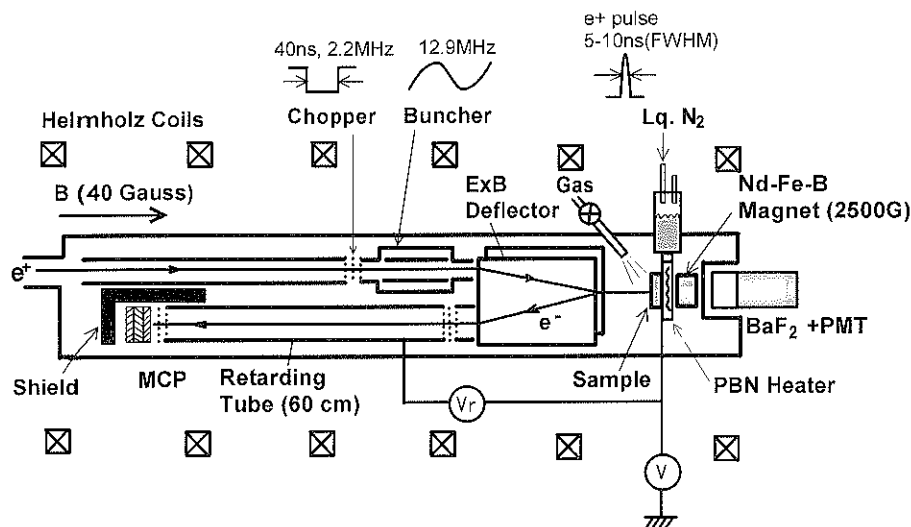


Fig. 3 Schematic of TOF-PAES apparatus.

1~2 分の蓄積で十分な統計精度のピーク強度を得ることができ、分単位であれば表面吸着反応などの実時間測定も可能である。

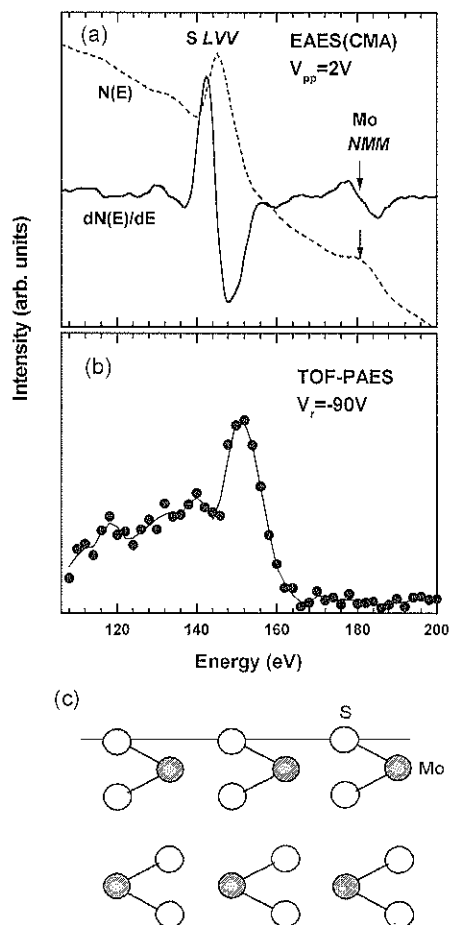
4. 測定例

4.1 最表面層の元素分析

PAES が最表面層のみに敏感であることを示す例として、 $\text{MoS}_2(0001)$ 劈開表面の PAES および EAES スペクトルの比較を Fig. 4 (a), (b) に示す¹²⁾。EAES スペクトルは、市販の CMA を使い、2 keV の電子ビームで励起して測定を行った。 MoS_2 はグラファイトとよく似た層状物質であり、Fig. 4 (c) に示したように、S-Mo-S 層がファンデルワールス力を介して結合した構造になっている。その劈開面は、最表面層が S で終端され、2 層目に Mo が位置する¹³⁾。EAES では表面下数原子層が検出にかかるので、S (150 eV) だけでなく、2 層目以下に位置する Mo (180 eV) も検出される。これに対して、PAES で検出されるのは最表面層の S だけであり、2 層目以下の Mo は全く検出されない。この例が示すように、PAES は最表面層の元素組成を容易に決定することができる。また、より深い検出深さをもつ EAES や XPS 等の結果と比較することにより、注目する元素が最表面上に存在するのか、あるいは表面下にもぐり込んでいるのかといった情報を得ることができる。

4.2 表面吸着状態の分析

PAES は、最表面上に吸着した不純物吸着種に対する感度が非常に高い^{12, 14)}。これは、陽電子は最表面上にトラップされるので、最表面層より上に位置する吸着種と

Fig. 4 (a) EAES and (b) PAES spectra for $\text{MoS}_2(0001)$ surface. (c) (110) cross section of MoS_2 .

の消滅確率が特に高いことによる。この性質を利用した測定例として、Si(111) 表面上の酸素吸着初期過程の PAES 分析の結果¹⁴⁾を紹介する。実験では 10^{-10} Torr 台の分析チャンバー内で Si(111) 表面を 1100°C の加熱により清浄にし、基板温度 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ の状態で 2 ラングミュアー ($L; 1 L = 10^{-6}$ Torr・秒) の酸素分子 (O_2) ガスによる暴露を行った。暴露後、TOF-PAES 測定を開始し、スペクトルの時間変化を調べた。Fig. 5 は、酸素暴露 4 分後 (a) および 1 時間後 (b) に測定された TOF-PAES スペクトルである。この図からわかるように、暴露直後には酸素からのオージェ信号が強く観測されるが、時間が経つと酸素のピーク強度は減少し、逆に基板の Si のピーク強度は増加する。この酸素ピーク強度の減少は基板温度が高いほど早く、逆に -100°C 程度の低温では酸素ピークは全く減少しない。Si(111) 7×7 表面上の酸素吸着については、XPS 等¹⁵⁾による研究が行われており、酸素は初め最表面の Si 原子 (アドアトム) の上に分子 (O_2) 状態で吸着し、その後解離してバックボンドに入り込むと考えられている。PAES は最表面上の吸着種に対する感度が非常に高いので、分子状吸着酸素を選択的に検出し、分子状酸素が解離して表面下へもぐり込むと酸素のオージェ強度が減少すると考えられる。分子状酸素の減少は XPS 等他の分析法^{15~17)}でも観測されており、PAES の結果と定性的に一致している。この系に対する

PAES 分析の有利な点は、ビームによる照射損傷がほとんど起こらないことである。EAES や XPS では、ビーム照射による分子状酸素の解離が大きな問題となる¹⁸⁾。PAES では、数時間程度の連続測定を行っても、ビーム照射による酸素ピーク強度の減少はみられなかった。この例が示すように、PAES は準安定な吸着状態や、結合の弱い吸着種などの分析に特に有効である。

4.3 オージェピーク形状分析

オージェ電子のエネルギーは原子のエネルギー準位によって決まるので、化学結合状態によりエネルギー準位が変化すれば、オージェピークのエネルギーの値や形状も変化する。よって、オージェピーク形状分析から、放出元の原子の化学結合状態を調べることができる¹⁸⁾。しかし、通常の EAES では、測定されるオージェピーク形状は、傾きの大きな二次電子のバックグラウンドに乗っており、またプラズモン損失など固体内でのエネルギー損失の影響を受けて大きく歪んでいる。PAES は最表面層だけから放出されるオージェ電子をバックグラウンドのない状態で測定できるので、歪みのないオージェピーク形状を直接得ることができる。また、PAES は最表面だけに敏感なので、ピーク形状分析から最表面原子だけに限った化学状態分析を行うことができると期待される。しかし、これまでの PAES 実験は、陽電子ビームが弱いために実用的なエネルギー分解能と計数率が得られず、化学状態分析に利用されたことはなかった。TOF-PAES では、エネルギー分解能 ~ 2 eV 程度のスペクトルが実用的な計数率で得られ、酸化など比較的大きな化学シフトを起こす系であれば観測可能になった。

TOF-PAES を用いて、Si $L_{2,3}$ VV オージェピークの酸化による化学シフトを観測した例を Fig. 6 (b) に示す。この測定では、減速飛行管に 50 V の減速電位を印加した。このとき、得られるエネルギー分解能は 90 eV の電子に対して $\Delta E = 2.8$ eV (半値幅)、70 eV の電子に対して $\Delta E = 1.5$ eV である。PAES による Si(100) 清浄表面からの Si $L_{2,3}$ VV オージェピークは 89 eV に鋭いピークを持ち、低エネルギー側になだらかな裾を引いている。Fig. 6 (a) は、比較のために測定した EAES による Si(100) 清浄表面からの Si $L_{2,3}$ VV オージェスペクトルである。EAES では、二次電子のバックグラウンドが大きな傾きを持つため、ピークは歪んだ形で測定される。これに対して、Fig. 6 (b) の PAES 測定では 45 eV の陽電子ビームを用いているので、 $L_{2,3}$ VV ピークの領域にバックグラウンドはない。これは、Si 表面を 1 原子層の K で覆うと、PAES スペクトルには ~ 50 eV 以上の領域に信号が全く検出されないことから明らかである。清浄表面に 5 L の酸素分子 (O_2) 曝露を行うと、Si $L_{2,3}$ VV オー

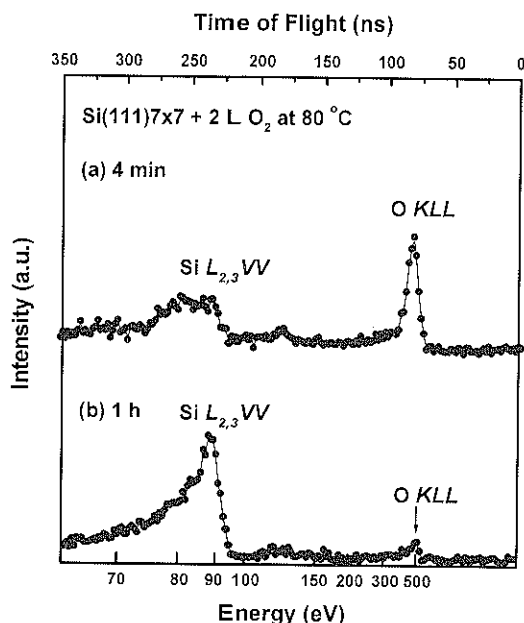


Fig. 5 TOF-PAES spectra for 2 L O_2 exposed Si(111) 7×7 surface measured at (a) 4 min and (b) 1 h after the exposure.

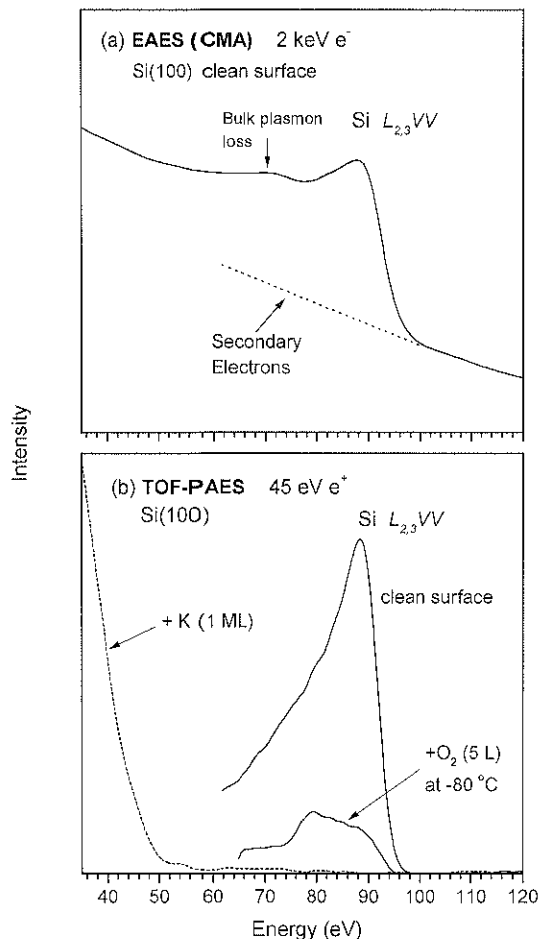


Fig. 6 Si $L_{2,3}VV$ Auger lineshapes measured by (a) EAES and (b) PAES.

エピークは高エネルギー側の強度が大きく減少し、 ~ 79 eV 付近に新たなピークが現れる。このピークは Si-O 結合の価電子準位が関与したオーグメント遷移によるものであり、この結果から最表面の Si 原子と酸素が化学結合していることがわかる。ただし、観測された化学シフトは、 SiO_2 で得られる値 ($-14 \sim -15$ eV)¹⁸⁾ よりも小さく、低配位の酸化状態であると考えられる。

現在、表面の電子状態、化学結合状態の分析には、光電子分光法 (XPS, UPS) が一般に用いられているが、EAES, XPS, UPS のいずれも検出深さが数原子層以上

あるために、最表面だけの情報を分離することは難しい。PAES の利点は、最表面原子だけの情報が選択的に得られることにある。今後の課題は、エネルギー分解能を向上させて電子構造のより詳細な情報が得られるようにすることであるが、そのためには現在よりもさらに高強度の低速陽電子ビームが必要である。

文 献

- 1) A. Weiss, R. Mayer, M. Jibaly, C. Lei, D. Mehl and K. G. Lynn: Phys. Rev. Lett. **61**, 2245 (1988); A. Weiss: "Positron Spectroscopy of Solids" (Ohmsha, Tokyo, 1995) p 259.
- 2) R. Mayer, D. Becker, A. Schwab and A. Weiss: Rev. Sci. Instrum. **61**, 42 (1990).
- 3) R. Suzuki, T. Ohdaira, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki and T. Yamazaki: Appl. Surf. Sci. **100**, 297 (1996).
- 4) T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado and T. Yamazaki: Mat. Sci. Forum **255-257**, 769 (1997).
- 5) A. Weiss, D. Mehl, A.R. Koymen, K.H. Lee and C. Lei: J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2517 (1990).
- 6) D. Mehl, A.R. Koymen, K.O. Jensen, F. Gotwald and A. Weiss: Phys. Rev. B **41**, 799 (1990).
- 7) A.R. Koymen, K.H. Lee, G. Yang, K.O. Jensen and A. Weiss: Phys. Rev. B **48**, 2020 (1993).
- 8) G. Yang, S. Yang, J.H. Kim, K.H. Lee, A.R. Koymen, G. A. Mulhollan and A. Weiss: J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 411 (1993).
- 9) K.O. Jensen and A. Weiss: Phys. Rev. B **41**, 3928 (1990).
- 10) T. Akahane, T. Chiba, N. Shiotani, S. Tanigawa, T. Mikado, R. Suzuki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and T. Tomimasu: Appl. Phys. A **51**, 146 (1990).
- 11) P. Kruit and F.H. Read: J. Phys. E **16**, 313 (1983).
- 12) T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and M. Hasegawa: Appl. Surf. Sci. **100**, 73 (1996).
- 13) B.J. Mrstik, P. Kaplan, T. Reinecke, M. Van Hove and S. Y. Tong: Phys. Rev. B **15**, 897 (1977).
- 14) T. Ohdaira, R. Suzuki, T. Mikado and T. Yamazaki: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88-91**, 677 (1998).
- 15) U. Hofer, P. Morgen and W. Wurth: Phys. Rev. B **40**, 1130 (1989).
- 16) K. Sakamoto, S. Suto, W. Uchida: Surf. Sci. **357-358**, 514 (1996).
- 17) D. Dujardin, A. Mayne, G. Comtet, L. Hellner, M. Jamet, E. Le Goff and P. Millet: Phys. Rev. Lett. **76**, 3782 (1996).
- 18) H.H. Madden: J. Vac. Sci. Technol. **18**, 677 (1981).