

固体表面からの内殻励起誘起 イオン脱離の研究

田中 慎一郎・間瀬 一彦*

大阪大学産業科学研究所 ☎ 567 0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8 1

*高エネルギー研究機構・物質構造科学研究所 ☎ 305 0801 茨城県つくば市大穂 1 1

(2002年5月7日受理)

Studies on the Core-level-excitation-induced Ion Desorption from Solid Surfaces

Shin-ichiro TANAKA and Kazuhiko MASE*

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

*Institute of Material Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

(Received May 7, 2002)

The core-level-excitation-induced ion desorption from surface is investigated. Two studies using electron-ion coincidence spectroscopy are shown. On Si(100)/H₂O surface, it is shown that ion desorption is mainly induced by the shake-up/off excitation accompanying the Auger decay when the photon energy is near the O1s threshold. At a photon energy higher than the shake-up threshold, most of ions desorb resulting from the shake-up excitation accompanying the core-excitation. In both cases, the desorption is induced by the multi-hole final state. On ice surface, the kinetic energy of O1s photoelectrons gives the highest coincidence yield of H⁺ desorption is shifted by about -0.7 eV compared to the O1s peak observed in the conventional core-level photoelectron spectroscopy. It is ascribed to a core-level shift in the O1s level from which hydrogen ions desorb.

1. 序

固体内部および表面の電子系の励起によっておきる固体表面からの脱離現象を電子励起誘起脱離^{1,2)}と呼ぶ。本稿で述べるのは、軟X線と固体表面の相互作用によって起こるイオンの脱離現象である。軟X線によって励起されるのは固体内および表面の内殻電子である。内殻電子の励起、すなわち内殻正孔の形成から引き続いて起こるイオン脱離については、1979年にKnotekとFeibelmanが提案したモデル(KFモデル³⁾や、さらにそれを一般化したオージェ誘起脱離モデル⁴⁾が一般に信じられている。これは、内殻正孔がオージェ緩和して、価電子レベルに2個またはそれ以上の正孔が形成され、原子が正イオンとなる。さらにこのイオンと回りの正電荷と

のクーロン反発の結果、正イオンが脱離するというメカニズムである。

このメカニズムはそもそも、TiO₂結晶についてのESD(電子刺激脱離)分光測定の結果に基づいて提案された。ESDとは、固体表面に電子を入射し、放出されるイオンを検出する手法である。歴史の古い実験手法であるが、例えば脱離の角度分布(ESDIAD)などを用いた表面敏感な分析手段としての発展が近年著しい⁵⁾。同様の測定手法として光刺激脱離分光法がある。この手法においては励起源として軟X線を用い、光エネルギーの関数として脱離種と量を測定する。これらの手法は脱離のメカニズムを調べる上で大変有用であり、これまで多くの研究がある。しかし、これらの手法において、電子や光のエネルギーを変化させて励起状態をコントロールすることはできるが、緩和状態に関する情報は得るのは難しい。実際に主として脱離が起こるのは、内殻正孔がオー

E-mail: stanaka@mbi.nifty.com

ジェ崩壊して潰れてからである。内殻励起誘起脱離のメカニズムの研究のためには、励起状態と脱離の関係だけでなく、脱励起状態（オーজে終状態）と脱離の関係について知ることが不可欠であり、これはこれまでの測定手段では測定が困難である。

このような限界を補い、内殻励起によるイオン脱離過程を研究することのできる手法として、EICO（電子・イオンコインシデンス）分光法が開発された^{6,7)}。Fig. 1にEICO測定のプロットを示す。サンプル表面に入射した光が内殻電子を励起すると、内殻光電子やその緩和によるオーজে電子が表面から放出される。また、内殻励起誘起イオンも放出される。EICO法においては、静電型エネルギー分析器（ここではCMA）によってエネルギー選別した電子と、TOF（飛行時間計測用）チューブを通ったイオンの時間差をマルチチャンネルスケアラによって測定し、結果を溜め込んでいく。もしも特定の電子励起・緩和によってイオンが発生しているとするならば、その電子とイオンは正確に同じ時間に表面を出発する。イオンは電子より遅れて到着するが、その時間差は電子のエネルギーとイオンの重さ（と運動エネルギー）で決まる一定の値となる。それに対し、もしもその電子

遷移過程とイオン脱離が関係ないならば、時間差はランダムとなる。その結果、電子の運動エネルギーによって定められる特定の電子遷移過程と関連したイオン脱離のみがピークを形成し、無関係な脱離はバックグラウンドを形成する。すなわち、このピーク強度を調べれば、特定の電子遷移によるイオン脱離の効率を選択的に調べることができるわけである。このようなEICO装置はこれまで分子科学研究所のUVSOR施設、広島大学のHISOR施設、そして高エネルギー研究所のPF施設のビームラインに設置され、多くの研究がなされてきた⁸⁾。本稿ではそのうち、Si(100)表面に吸着した水からのイオン脱離^{9,10)}、および氷表面からのイオン脱離¹¹⁾について、分子研UVSORにおける研究を紹介する。

2. Si(100)表面に吸着した水からのイオン脱離

Si表面に水はOHとHに分解して吸着することが知られている。そして、SiのダングリングボンドとOHが結合したSi-OH基が表面に形成されるが、このSi-OH基の酸素の1s電子を励起することによって起こるOH結合の解離とH⁺脱離がこの項の主題である。

Fig. 2は、670 eVの光を照射し、Si-OH種のO1s光電子の運動エネルギー付近でのEICO測定を行ったものである。手前の軸が電子とイオンの時間差、奥向きに電子の運動エネルギー、そして縦軸がEICOシグナルである。H⁺の脱離に対応するピークが明瞭に観測されている。酸素イオンの脱離量は少なく¹²⁾、このS/N比ではピークとしては観測されていない。

Fig. 2のH⁺のピーク強度をプロットしたものがFig. 3である。ここでは、H⁺の強度をO1sの束縛エネルギーを0とした相対束縛エネルギーの関数として上段にプロットし、同時に測定した光電子分光の結果を重ねて描いている。なお別に、Mg-K α 線と半球型アナライザを用いた通常のXPS（X線光電子分光）を測定し、その結果を下段に描いた。

光電子分光とEICO分光の結果を比較すると、O1sメインピーク付近ではほぼピークの形状が一致している。しかし、高束縛エネルギー領域（サテライト領域）では大きく異なっている。さてでは、サテライト領域で起こっている電子遷移過程はどのようなものであろうか。

Fig. 4に軟X線と物質の相互作用について概念図をまとめた。上段が基底状態として、軟X線のエネルギーが内殻軌道と非占有軌道のエネルギー差と一致している場合、(a)のような特定準位への励起が起こる。励起された電子のエネルギーが真空準位を超えると系はイオン化する(b)。光エネルギーがさらに高い場合、内殻電子が放出されると同時に、価電子が非占有軌道に励起される

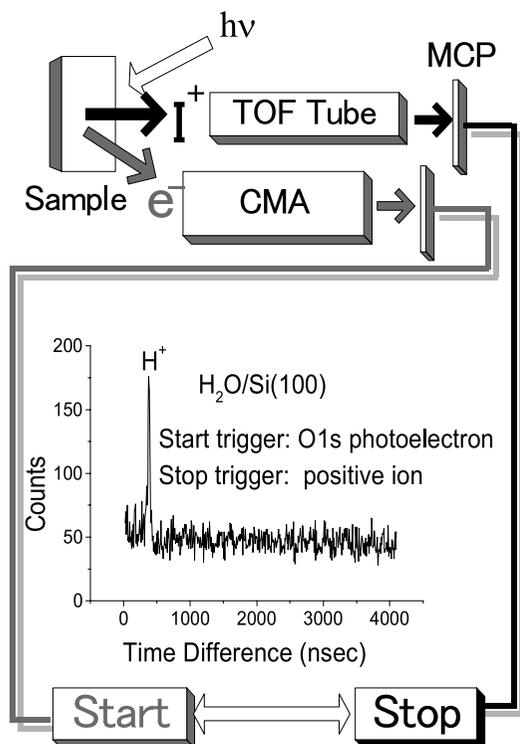


Fig. 1 Schematic diagram of electron-ion coincidence (EICO) spectroscopy.

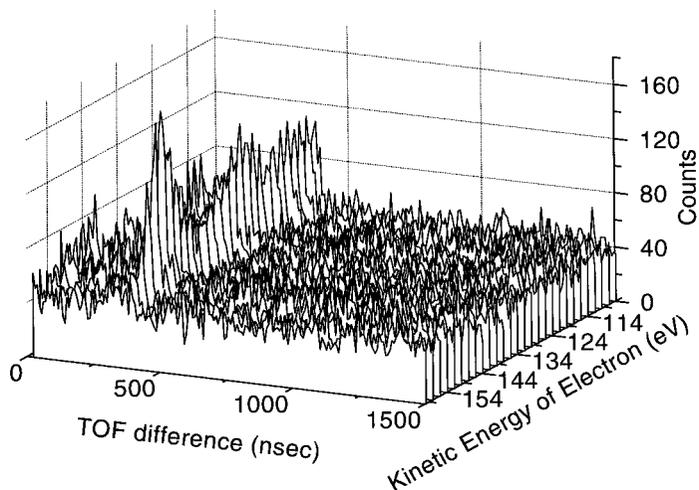


Fig. 2 A series of EICO spectra of the Si(100) surface exposed to H₂O.

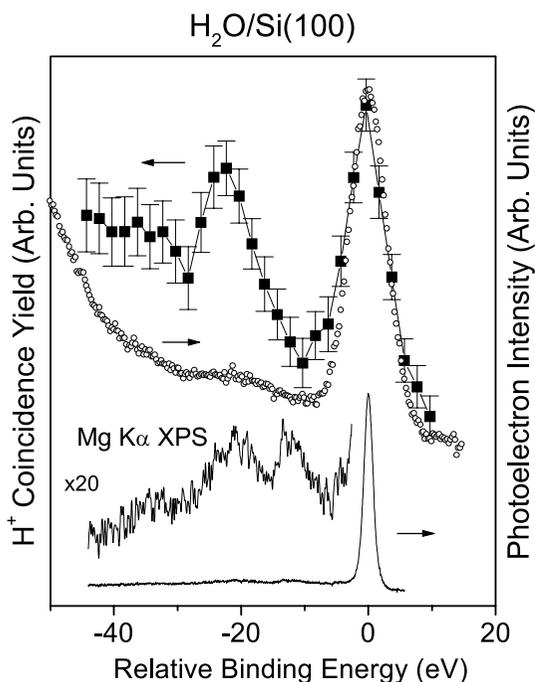


Fig. 3 Upper part: area intensities of H⁺ peak (solid squares with error bars), derived from the EICO spectra in Fig. 2 as a function of binding energy relative to the O1s photoelectron peak, along with the photoelectron spectrum (small open dots) measured with the EICO-CMA. Lower part: Mg-Kα XPS spectrum of the same surface.

ような過程が起こり得る (c)。この過程はシェイクアップ励起と呼ばれる。さらに光のエネルギーが高い場合、

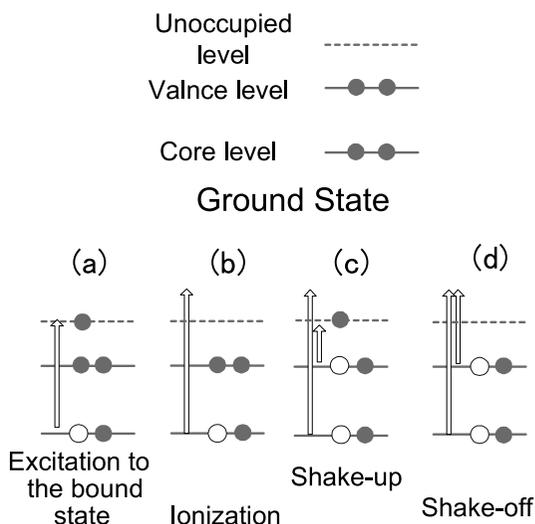


Fig. 4 Schematic diagrams of the ground and core-excited states.

内殻電子と価電子が同時に放出されるシェイクオフ過程も起こる (d)。Fig. 3 の Mg-Kα XPS においてサテライト領域に観測されるピークであるが、- 35 eV 付近の小さな構造は O2s 電子が関与したシェイクアップ、- 20 eV 付近のものは O2p 電子が関与したシェイクアップと同等される。両者とも、Si-OH 基の多くの分子軌道が関与しているが、重なり合っていて分離は難しい。なお、- 12 eV 付近に見られるピークは主として Si 基盤の表面プラズモンによるエネルギー損失ピークであると同定され、脱離とは無関係である。なお、シェイクオフ過程はおそ

らく起こっているが、シェイクアップのようなピーク形状を取らないのでスペクトル上での同定は難しい。

さて、O1sのメインピークでの値と比較した時、サテライト領域におけるH⁺のEICO収量は光電子分光のそれよりも飛躍的に大きい。これは、H⁺の脱離確率が、シェイクアップ過程が起きると顕著に増大することによる。EICO収量および光電子分光のピーク面積から計算すると、シェイクアップ過程による脱離の方が、O1s単一電子励起に対して10倍以上大きいことがわかった。また、ピーク面積から見積もったところ、4/5以上のH⁺がO1s励起ではなくシェイクアップ(およびオフ)励起によって脱離していることが明らかとなった。

このように、670 eVのエネルギーの軟X線を照射してO1s励起によって起こるH⁺脱離は、シェイクアップ・オフ励起によってその多くが起こっており、単にO1sに正孔ができてただでイオン脱離が起こる確率は小さいことがわかった。では、励起後の脱励起過程ではどのようなことが起こっているのだろうか。これを調べるため、酸素のオージェ電子とのEICO測定を行った。Fig. 5は、680 eVおよび、535 eVの光を用いてEICO測定を行ったものである。Fig. 3と同様に、H⁺ピークの強度を光電子のエネルギーの関数としてプロットしてある。Fig. 5下部には別に測定したオージェ電子スペクトルを載せた($h\nu = 532$ eV: なお、光エネルギーによってオージェスペクトルの形が変わらないことは確認してある)。ちなみに535 eVは、ほぼO1s励起の閾値付近のエネルギーであり、O1sシェイクアップ励起を起こすには

エネルギーが足りない。なお、別の研究によって、非占有電子軌道への励起の影響はほとんどないことがわかっている^{10, 12)}。比べてみると、680 eVでのH⁺のEICO収量は概ねオージェ電子スペクトルと同じであるが、535 eVではEICO収量のピークはオージェ電子のピークよりも20-25 eV低エネルギー側に観測されていることがわかる。これは以下のように解釈できる。O1s単一電子励起後の正常オージェ緩和による2正孔形成(Fig. 6(a))では、H⁺の脱離はほとんど起こらない。680 eVで励起した際に脱離するH⁺のほとんどがシェイクアップ・オフ励起後のオージェ過程(Fig. 6(b),(c))によって形成される3正孔の反発ポテンシャルによって脱離している。535 eVでは単一電子励起しか起こらないので、イオン脱離を起こす3正孔は、オージェ電子放出時に価電子領域の励起が同時に起こるシェイクアップ・オフ過程によって形成される(Fig. 6(d),(e))。つまり、Fig. 5においてH⁺は正常オージェ電子とはではなく、そのシェイクアップサテライトとコインシデンスしているのであり、エネルギーのシフトはそのためである。

要するに、S $\bar{\Gamma}(100)$ 表面に吸着した水のO1s励起によるイオン脱離は、単純な内殻正孔のオージェ緩和による2正孔形成では起こらず、シェイクアップ・オフ過程が励起時またはオージェ緩和時に起こることによって作られる3正孔(またはそれ以上)状態が引き金になって起こることが示された。固体表面からのイオン脱離において多電子励起過程が重要であることは、例えば金属表面に吸着したCOなどで示されている¹³⁾が、緩和過程にお

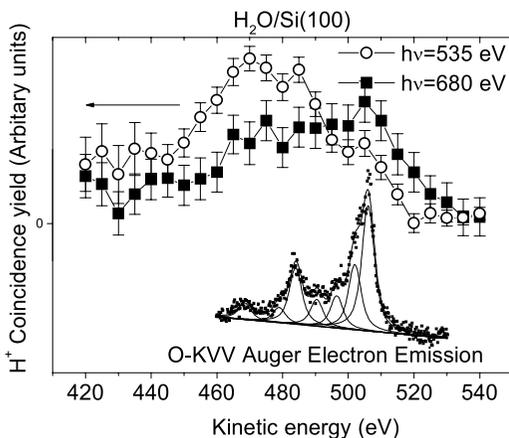


Fig. 5 H⁺ coincidence yield of the Si(100) surface exposed to H₂O in the region of the O-KVV Auger electrons. The levels of photon energy used were 535 (open circles) and 680 (solid squares) eV. The O-KVV Auger electron spectrum is shown for comparison.

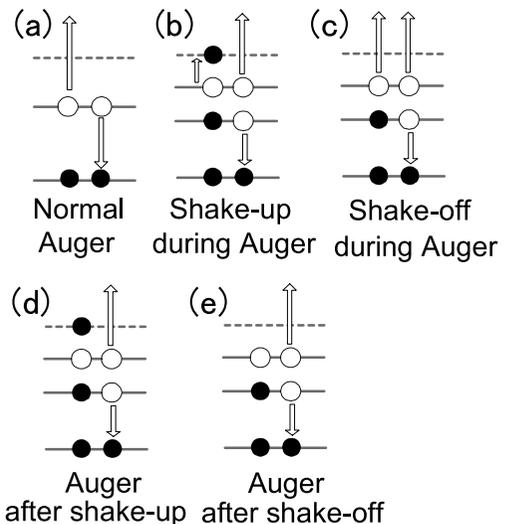


Fig. 6 Schematic diagrams of the final states of various Auger-decay processes.

ける多電子過程に関しては、EICO 分光法によってのみ得られる知見であることを記しておく。

3. 氷表面の O1s ケミカルシフトの測定

次に、EICO 分光法の表面分析手段として用いた例を紹介する¹¹⁾。氷表面の光電子分光測定は過去行われているが、これまで表面に起因する電子状態を観測した例はない¹⁴⁾。Fig. 7 は、100 K で TiO₂(110) 表面上に作成したアモルファス氷表面からの一連の EICO スペクトルである。電子の運動エネルギーを細かく刻み、おおよそ O1s の光電子ピークの領域をカバーしている。イオンとしては H⁺ のみがピークとして観測されており、この H⁺ ピーク強度を電子の束縛エネルギーの関数として示したの

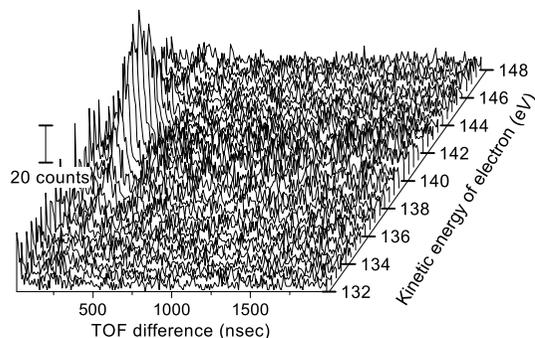


Fig. 7 A series of EICO spectra of amorphous ice taken at $h\nu = 680$ eV for the photoelectron kinetic energies of 132–144 eV in 0.5 eV steps.

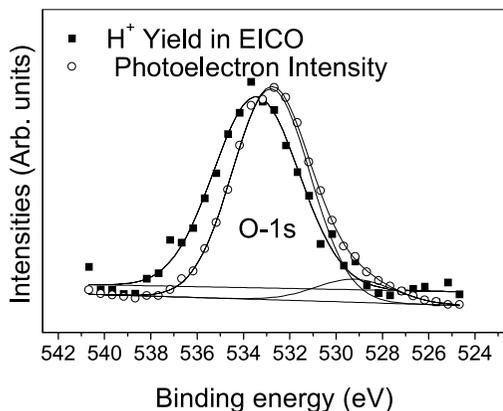


Fig. 8 Area intensities of H⁺ peaks in Fig. 7 as a function of the kinetic energy of the photoelectron (solid square), together with the photoelectron intensity obtained simultaneously (open circles). Solid lines are Gaussian curves and linear background as a result of the least-squares fitting calculation.

が Fig. 8 である。同時に測定した光電子の強度もプロットした。明らかに、光電子ピークと EICO 収量はその位置がずれている。ガウス関数で両者をフィットし（光電子に関しては、下地 TiO₂ の O1s の成分も必要であった）、そのズレを求めると、約 0.7 eV であった。このズレが測定誤差ではないことを確かめるため、先ほど述べた Si(100)/H₂O 表面においても同様の測定を行ったが、この場合は EICO 収量のピークと光電子ピークは完全に一致した。すなわち、氷表面におけるこのズレは、H⁺ が脱離してくる H₂O 分子の O1s 束縛エネルギーと光電子分光で観測している H₂O 分子の O1s 束縛エネルギーの差によるものであって、測定誤差などによるものではない。光電子スペクトルにおいては、電子の脱離深さが小さいとはいえある程度あるために、バルク中の H₂O を含めた多くの H₂O の O1s ピークの重ね合わせを見てしまう。半導体や金属表面の光電子分光では計算によるピーク分離がよく行われているが、ピークそのものが（フォノンなどによって）広がっていたり、多結晶表面などの表面では表面の情報だけを取り出すのは難しい。しかし、イオンの脱出深度は電子のそれに比べて非常に短く、かつ EICO スペクトルで観測しているのはそこからイオンが脱離してくる原子、すなわちごく表面近傍の原子のみの束縛エネルギーである。おそらく H⁺ は、氷表面において水素結合している数が少ない H₂O 分子から脱離しているものと考えられる。EICO 分光では、この原子の束縛エネルギーのみを選択的に観測しているため、多くの H₂O 分子の平均を見ている光電子分光の結果からのシフトを観測できたのであろう。氷表面において、表面種の内殻ケミカルシフトを観測したのは、我々が知る限りこれが初めての例である。

このように、EICO 分光法は非常に表面敏感な XPS としても利用できることが示された。例えば脱離種が異なることを利用して、特定の表面種の束縛エネルギーを選別して測定するなど、これまでない表面分析手段としての応用が期待できる。

4. ま と め

EICO 分光法を用いた固体表面からの内殻励起誘起イオン脱離の研究についての研究を紹介した。固体表面からのイオン脱離が、表面における多電子励起・緩和によるものであることが Si(100)/H₂O の系において示された。また、イオン脱離を利用して表面の内殻コアレベルシフトを測定できることが氷表面の系において示された。なお、2 節の XPS 測定においては、総研大の松本グループの装置を使わせていただいた。感謝したい。

文 献

- 1) P. Feulner and D. Menzel: "Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces", ed. by H.L. Dai and W. Ho (World Scientific, Singapore, 1995) p. 627.
- 2) T.E. Madey, F.M. Zimmermann and R.A. Bartynski: Surf. Sci. **451** (2000).
- 3) M.L. Knotek and P.J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 4) D. Ramaker: "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-II", ed. by W. Brenig and D. Menzel (Springer-Verlag, Berlin, 1985) p.77.
- 5) 上田一之: 小間 篤編 "表面物性測定" (丸善物理学講座 10, 2001) p.169.
- 6) K. Mase, M. Nagasono and T. Urisu: Bull. Chem. Soc. Jpn. **69**, 1829 (1996).
- 7) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, M. Kamada, T. Urisu and Y. Murata: Rev. Sci. Inst. **68**, 1703 (1997).
- 8) レビューとして, K. Mase and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 233 (1999); K. Mase, M. Nagasono and S. Tanaka: J. Electron Spectros. Relat. Phenom. **101** **103**, 13 (1999); K. Mase, S. Tanaka, S. Nagaoka and T. Urisu: Surf. Sci. **451**, 143 (2000) などをあげておく。
- 9) S. Tanaka, K. Mase, M. Nagasono and M. Kamada: Surf. Sci. **390**, 204 (1997).
- 10) S. Tanaka, K. Mase, S. Nagaoka, M. Nagasono and M. Kamada: J. Chem. Phys. **117**, 3961 (2002).
- 11) S. Tanaka, K. Mase, M. Nagasono, S. Nanagaoka, M. Kamada, E. Ikenaga, T. Sekitani and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 4489 (2000).
- 12) T. Sekiguchi, H. Ikeura, K. Tanaka, K. Obi, N. Ueno and K. Honma: J. Chem. Phys. **102**, 1422 (1995).
- 13) P. Feulner, R. Romberg, S.P. Frigo, R. Weimar, M. Gsell, A. Ogurtsov and D. Menzel: Surf. Sci. **451**, 41 (2000).
- 14) N. Martensson, P.-. Malmquist, S. Svensson, E. Basilier, J.J. Pireaux, U. Gelius and K. Siegbahn: Nouv. J. Chim. **1**, 191 (1976).