

電子・電子コインシデンス分光法によるグラファイトからの2次電子放出ダイナミクスの研究

Dynamics of the secondary electron emission from the graphite surface: Investigation by means of the electron-electron coincidence spectroscopy

田中慎一郎^{1,*}, 間瀬一彦²

¹大阪大学産業科学研究所, 〒565-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Shin-ichiro Tanaka^{1,*} and Kazuhiko Mase²

¹Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki 567-0047, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

固体を電子励起すると光電子が生成され、その光電子は直接真空中に放出されるだけでなく、さまざまな多体相互作用の結果余剰エネルギーを失い、最終的には低エネルギー2次電子が放出される。この現象は、太陽電池の光エネルギー変換効率や加速器の器壁からの電子放出などを決定する基本要因となっており、多くの研究がなされているが、実験的研究手段が限られており、未解明な問題も多く残っている。そこで我々は、電子電子コインシデンス分光という新しい分光法を用いて、固体内電子の脱励起過程と2次電子放出のダイナミクスを体系的に研究するため、研究を開始した。

特に、グラファイトからの2次電子放出については、1) グラファイトはその安定した表面状態や低い2次電子放出効率から、加速器の壁面などによく用いられていること 2) グラファイトの2次電子スペクトルはよく研究されており、運動エネルギー3.3eVに非常に強いピークがある。これは他の物質には見られない特異な性質であり、電子源としての応用なども考えられるなど興味深い性質を持つこと、などから研究の対象とした。

2 実験

実験は物質構造科学研究所・放射光科学研究施設 (Photon Factory) BL-11Dで行った。BL-11Dでは、ベンディングマグネットからの真空紫外 (60-200eV) と軟 X 線 (200-800eV) の光を2枚のグレーティングを切り替えて用いる。BL-11Dでは軟 X 線領域の光は真空紫外に比べて顕著に弱く、これまで光電子分光の測定などは行われていなかったが、本研究では C1s (~290eV) 内殻励起を行う必要があり、整備を行い、スリット幅などを最適化することで、C1s 内殻励起による光電子分光スペクトルの測定を行うことができたようにした。グラファイト試料は HOPG を用い、大気中でテープによる劈開後、ベ

クを経て超高真空 (ベースは $\sim 3 \times 10^{-8}$ Pa、加熱中は $\sim 10^{-6}$ Pa) で 800°C 程度に加熱して清浄化した。

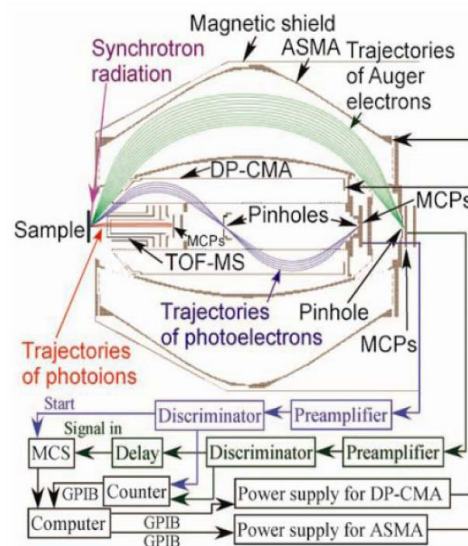


Figure 1

電子・電子コインシデンス分光装置は Fig.1 に示した通りである。軟 X 線で試料を励起し、放出された電子を同軸型の二つの電子分光器 (a double-pass cylindrical mirror analyzer および a coaxially symmetric electron energy analyzer) でエネルギー分析し、それぞれの時間相関を調べる。本研究では、C1s 内殻光電子と2次電子の時間相関を調べた。なお、このような同軸型角度積分型光電子分光測定における問題点について、筆者らが第一原理計算との比較によって詳細に調べ論文として出版している[1]。

3 結果および考察

Fig.2 は二つの電子分光器による光電子分光スペクトルである。C1s 内殻光電子や C-KVV オーজে電子ピークだけではなく、3.3eV に強い2次電子ピーク

が観測されている。

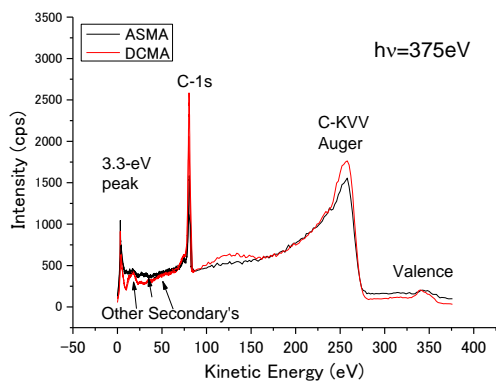


Figure 2

なお、この電子分光器においては、コインシデンス測定における電子収集効率を重視した結果、電子レンズ系がなく、したがって通常の電子分光器における ΔE -constant モードではなく、 $\Delta E/E = \text{constant}$ モードで測定されているため、通常の光電子スペクトルと比較して低運動エネルギー領域での強度が抑制されていることに留意していただきたい。

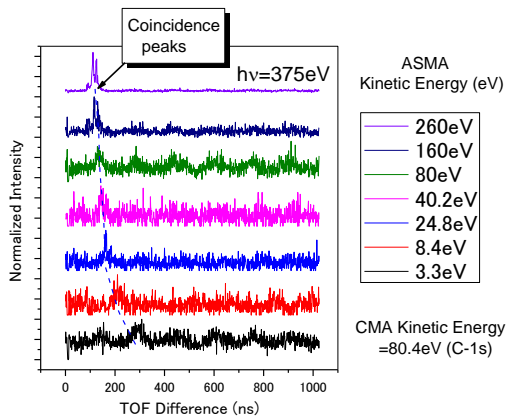


Figure 3

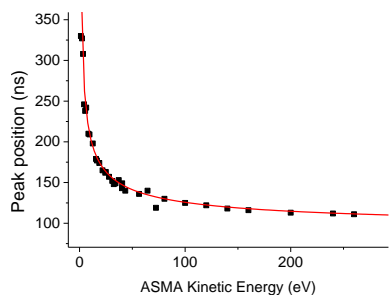


Figure 4

Fig.3 は、DCMA で測定した C1s 光電子をトリガーとし、ASMA で測定した様々な運動エネルギーの電子をストップトリガーとして調べた TOF スペクトルである。ピークが明白に観測されている。Fig.4 はピーク位置を電子の運動エネルギーに対してプロッ

トしたものである。ピーク位置は電子の飛行時間である $1/\sqrt{E_k}$ に比例し、これが artificial なものではないことは明確である。すなわち、C1s 励起と時間的に同期して放出される 2 次電子がコインシデンスピークとなっている。したがって、このピーク強度が、C1s 励起と時間相関を持って放出される電子の強度ということになる。

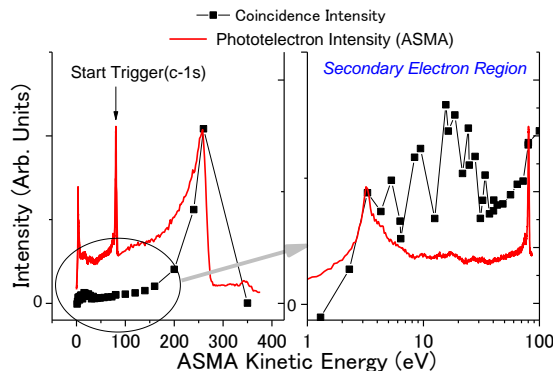


Figure 5

Fig.5 は、C1s 電子をスタートトリガとしたコインシデンスピーク強度を、電子の運動エネルギーによってプロットしたものである。強い運動エネルギー依存性があり、かつそれは 2 次電子のピークとはあまり相関がないことが分かる。コインシデンス強度には、装置の検出効率なども含まれており、物理的な意味が不明確なので、以下のような量を考えた。

$$P_{Co}(E) = \frac{\text{Coincidence Peak Intensity}}{\text{Photoelectron Intensity}}$$

これは、コインシデンスピーク強度を、同じ条件で測定している光電子の強度で割ったもので、物理的な意味としては「2 次電子のうち、C1s 励起と時間相関を持って放出される電子の割合」ということになる。装置関数などはキャンセルされている。結果が以下の Fig.6 である。

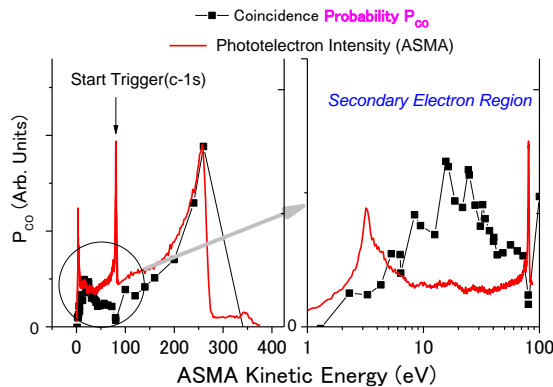


Figure 6

$E_k > 100\text{eV}$ の領域では、C-KVV オージェ電子に対応する E_k で P_{CO} は最大になり、 E_k が小さくなるに従って値が小さくなっている。オージェ電子で P_{CO} が最大になっているのは、C1s 電子励起によって形成される C1s 正孔のオージェ崩壊が励起後にほぼ瞬時（フェムト秒の程度）に起こっているためである。その低エネルギーサイドでは、オージェ電子が固体中を飛行する間にエネルギーロス過程が起こり、2次電子を作ると共に時間相関を失っていくので、 P_{CO} の値が小さくなっているのだと考えられる。 $E_k < 100\text{eV}$ では、2次電子のピーク構造とはほぼ関係なく、 P_{CO} 強度は $E_k = 20\text{eV}$ 付近にピーク構造を作っている。したがって、2次電子の放出ダイナミクスは強い運動エネルギー依存性があることが分かった。このような物理量は実験的に観測されたことはこれまでなく、その物理的意味は明確ではない。たとえば時間依存モンテカルトシミュレーションなど、今後の理論的研究との比較が望まれる。ここでは、ごく簡単なモデルによって解析を試みる。

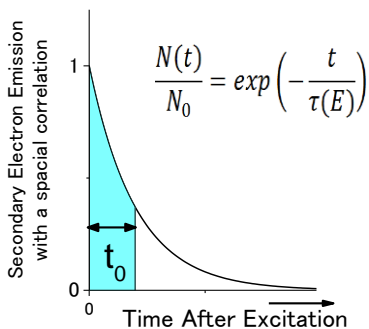


Figure 7

2次電子には、検出された C1s 電子励起以外の励起（バレンス励起や他の原子の励起など）に起因するものもある。また、ASMA と CMA の観測ボリュームの不一致による数え落としもある。まず、これらの要因を全て合わせて、全 2次電子に対する検出 C1s 電子に起因する 2次電子の割合を P_{1s} とし、この値は 2次電子のエネルギーに依存しないと仮定する。そして、C1s 電子励起後、寿命 τ で 2次電子が放出されているとする。全 2次電子放出量 N_0 に対して、コインシデンスの測定窓の時間 (t_0) 以内に放出される電子の量の割合が観測された P_{CO} であり $P_{CO} = P_{1s} \times \{1 - \exp(-t_0/\tau)\}$ となる。ここで、 $E_k = 260\text{eV}$ 、すなわち C-KVV オージェ電子では $\tau(E) \ll t_0$ と仮定する。これは、オージェ電子放出は C1s 電子励起とほぼ同時に起こると考えられるからである。すると、 $P_{1s} = P_{CO} (E_k = 260\text{eV})$ となる

これらの仮定から

$$\tau(E) = \frac{-t_0}{\log\left(1 - \frac{P_{CO}(E)}{P_{CO}(260\text{eV})}\right)}$$

という関係式が求まる。

この式を用い、実験結果から、2次電子の放出の時定数 τ の運動エネルギー依存性を求めた結果は Fig.8 の通りとなる。

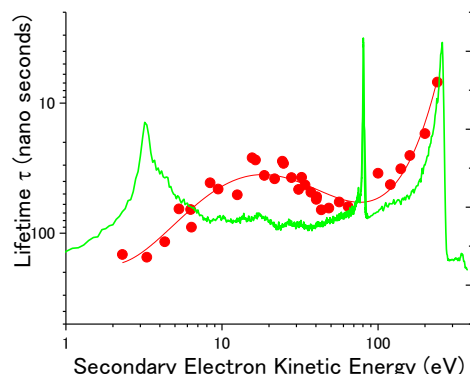


Figure 8

ただし、 t_0 はピーク幅の程度である 8ns とした。結果、2次電子放出の時定数としては、数 10-100nsec になる。この見積もりは、内殻励起後の 2次電子の放出が、おどろくほどゆっくり起こっていることを意味している。ただし、この見積もりにおいては空間的な相関、すなわち、電子が固体表面上の測定可能領域（電子分析器が観測している面積）から出て行ってしまうことによって相関を失う現象を無視しており、理論計算だけでなく、たとえば時間分解光電子分光など、さまざまな他の手法による検討も必要だろう。

4 まとめ

グラフアイト表面からの 2次電子放出について、電子電子コインシデンス分光を用いて研究を行った。C1s 電子の励起後の 2次電子の放出について、定量的な実験データを得ることに世界で初めて成功した。ただし、解析法において未だ問題を残しており、理論計算との突合せが望まれる。

謝辞

本研究に際しましては、群馬大学・奥沢先生、大学院生・高野君、横浜国立大学・田中先生、大学院生・小玉君、千葉大学・奥平先生、大学院生・田中君に大変お世話になりました。また、ビームライン担当菊池さんをはじめとする PF スタッフに感謝いたします。

参考文献

[1] S. Tanaka et al., *J.Phys. Soc. Jpn*, 83, 084705 (2014).

成果

出版論文：上記[1]

国内学会発表：2013年度 2件 2014年度 4件

国際学会発表：2014年度 1件

* stanaka@sanken.osaka-u.ac.jp