

解説

希ガス固体表面における電子遷移誘起脱離

桜井 誠, 平山 孝人*, 荒川 一郎*

核融合科学研究所

*学習院大学 理学部

Desorption Induced by Electronic Transitions on the Surface of
Solid Rare Gases

Makoto Sakurai, Takato Hirayama* and Ichiro Arakawa*

National Institute for Fusion Science

*Department of Physics, Gakushuin University

Electron- and photon-stimulated desorption process has been extensively investigated with the recent improvement of the experimental techniques. The application of synchrotron radiation as the means of primary excitation, which enables well-defined initial excitations, is a key to obtain detailed information on the desorption processes. Desorption induced by electronic transitions (DIET) on the surface of solid rare gases is of substantial interest in view of the characteristic feature that excitonic process has much importance in the DIET of rare gases, which is the extreme case of DIET where a comparatively thick bulk layer gathers up primary excitation and channels it selectively to the surface, leading to desorption. In this article, our experimental results on electron- and photon-stimulated desorption from solid rare gases in both excitonic excitation and inner-shell ionization regions are presented including the outlook over the field of DIET.

1. はじめに

固体の表面層に光子や電子を照射したときに、電子励起を媒介として、その緩和過程の結果として、表面からイオンや中性の粒子が放出される現

象がある。これまで研究の対象とされてきた系は、金属や半導体表面上の吸着ガス、アルカリハライド、希ガス固体など、多岐にわたる。このような電子的遷移による脱離過程に関連した現象に

についての物理と応用を対象とした国際ワークショップが、“Desorption Induced by Electronic Transitions: DIET”と題して、1982年以来、ほぼ2.5年に一度の割合で開かれており、回を重ねるごとに、新しいDIETのモデルや理論が提唱され、測定対象や実験手法が新しい展開を見せるとともに、半導体プロセスなどへの応用研究も定着してきた¹⁻⁴⁾。DIETは固体表面上の動的過程に関連した研究対象の一例として、比較的単純で研究の歴史も古い重要な分野であるが、残念ながら、我が国では表面科学上の研究対象としての認識はあまり広とはいえない。

DIETについての認識がされ始めたのは、電離真空計の動作時の脱ガス現象が電子衝撃脱離(Electron Stimulated Desorption: ESD)の効果として理解された、超高真空技術の揺籃期(1960年前後)に遡る。実験技術的には、ESDイオンの収率測定に始まり、中性粒子の測定、イオン脱離の角度分布の測定、励起中性粒子の測定、負イオンの測定へと広がってきた。また放射光の物性研究への利用が進むにつれ、光子による励起を用いた光脱離(Photon Stimulated Desorption: PSD)の実験が一般化し、選択的な励起が可能であることから、電子線による励起よりも精密な解析ができるようになり、DIET機構の研究に放射光は欠くことが出来ないものとなっている。

ESDとPSDの脱離断面積を比較すると、金属表面上に化学吸着した分子の場合の典型的な値は、ESDイオンが 10^{-18} cm²、PSDイオンが 10^{-20} cm²であり、ESDの方が遙かに大きい。また、既に述べた真空技術上の問題として捉えられたことにも代表されるように、応用面ではESDの方が直接的な重要性をもつと言える。しかし、DIETの素過程の研究という点では、上に述べた意味でPSDがより有用な手法であるといえる。

実用表面における荷電粒子や光子によるDIET過程という意味では、プラズマ・核融合研究における炉工学上の、また、加速器・放射光科学にお

ける真空技術上の問題との関連も大きい。前者では真空容器内壁の清浄化処理(コンディショニング)や放電時のリサイクリング過程において、電子・イオンと表面との相互作用が主体となるが、後者では高エネルギー光子と表面との相互作用が主要な一次過程である。さらに、最近ではDIETをもっと積極的に工業的応用に利用することを目的とした研究が増えている。

我々は最近、低温のCuなどの固体表面上に希ガスを凝縮させ、光子や電子衝撃による希ガスの励起中性粒子やイオンの脱離を観測し、その運動エネルギー分布や脱離収率の入射エネルギー依存性、入射角依存性を測定することにより、希ガス固体からのDIETについて幾つかの知見を得ることができた。ここでは、希ガス固体などの気体凝縮相におけるDIETの研究の動向と、我々の実験結果について述べる。

2. DIET機構の概説

ESDを理論的に説明する最初のモデルは、MenzelとGomer⁵⁾およびRedhead⁶⁾により、1964年に提唱されたMGR機構と呼ばれるものである。このモデルは、金属表面上に化学吸着した分子のような共有結合をした系の脱離現象をうまく説明することができた。1980年前後から、イオン結合や物理吸着をした系でのDIETに対して新しいモデルが唱えられ、最近になってようやく様々な系のDIET過程についてそれぞれ適応できるモデルが出そろってきたと言える。以下に、これまでに提唱されたDIETの機構について簡単に述べる。詳細は他の文献^{1-4,7-9)}を参照されたい。

A. MGR機構

気相における分子の解離機構を応用したものであり、電子励起により基底結合状態から反結合状態へのフランク-コンドン遷移を誘起し、脱離が起こるとするものである(図1a)。これにより、脱離のしきい値エネルギーや脱離粒子の運動エネ

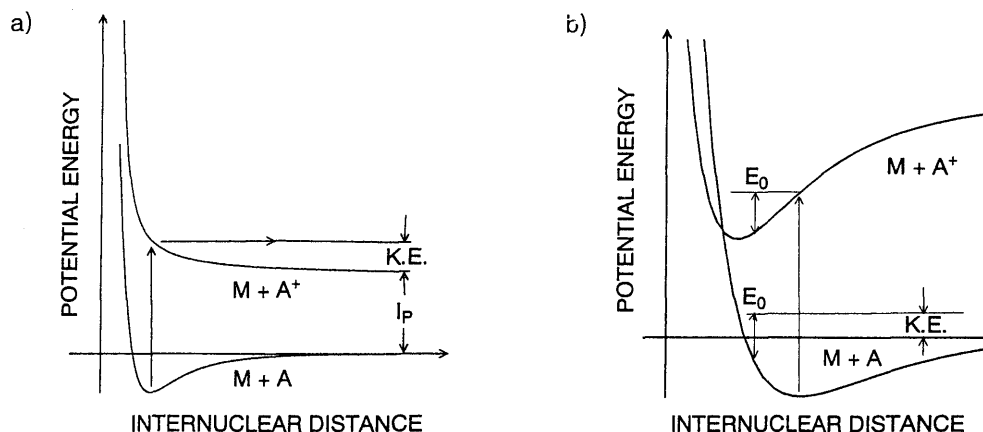


Fig.1 Potential energy diagrams for the processes of DIET: a) MGR model, b) Antoniewicz model.

ルギー分布が議論され、多くの実験結果はこのモデルの妥当性を示している。一般に、金属表面上の吸着分子のESDの全脱離断面積は 10^{-18} cm^2 程度以下で、気相の電子励起断面積に比べると非常に小さく、またイオンの脱離は中性粒子に比べ圧倒的に少ないが、これらのことは脱励起による再捕獲過程や、オージェ中性化過程の確率から定性的に説明することができ、また、タングステン表面上の吸着水素のESDに見られる著しい同位体効果もMGR機構で説明できる。

B. Antoniewicz 機構

Antoniewicz¹⁰⁾は、MGR機構では脱励起による再捕獲の確率が過大評価されてしまい、実際の脱離収率を再現し得ないことを指摘し、イオン化結合状態への遷移を介して脱離が起こるとする新しいモデルを提唱した(図1b)。中性粒子の脱離のしきい値エネルギーの観測結果¹¹⁾が、イオン化結合状態への遷移を示唆していることや、負イオンの運動エネルギーが正イオンのそれより大きいことを示した O_2/W に対する実験結果¹²⁾がAntoniewicz機構を支持する根拠となっていた。当初はその妥当性を疑問視する向きもあったが、最近では金属表面上の物理吸着層のDIET機構の一つとして認められている¹³⁾。

C. Knotek-Feibelman 機構

KnotekとFeibelmanは、1978年に TiO_2 からの O^+ イオンのESDを観測した¹⁴⁾。イオン結晶である TiO_2 中の酸素は O^{2-} として存在するため、この実験結果は従来のMGR機構などの一電子過程では説明できない。彼らは O^+ 脱離しきい値エネルギーが、Tiの3p電子の結合エネルギーに対応していることなどから、内殻電離とそれに続くオージェ過程を考え、終状態における陽イオン同士の反発力で脱離が起こるとする、Knotek-Feibelman(KF)機構を唱えた。このモデルは、アルカリハライドなどのイオン結晶における、内殻励起エネルギー領域のDIET機構として、広く認められている。

D. Pooley-Hersh 機構

アルカリハライドにおけるハロゲン原子のDIETの機構としてはPooley¹⁵⁾とHersh¹⁶⁾により提唱された過程が良く知られており、これは1)ハロゲンイオンの励起、2)隣接するハロゲンイオンとの結合による H^- -中心の生成、3) H^- -中心の、F-中心とハロゲンイオン・ハロゲン原子への解離、の三段階で脱離が起こるとするものである。アルカリ金属の脱離については表面上に残されたアルカリ金属の蒸発によるものとされている。

E. 多重正孔局在によるイオン脱離機構

CO/W(100)のような共有結合の系において、内殻励起によるイオン脱離が観測された¹⁷⁾。この系では正孔の局在による反発力を脱離の起源とするKF機構が適用できない。内殻励起の後に引き起こされるオージェ過程で生成される多重正孔が、もし脱離を起こすのに要する時間の程度(10^{-13} 秒)局在していれば、気相分子の解離過程のモデルであるクーロン爆発と同様に、多重正孔による反発力から脱離が引き起こされる。実際、正孔の移動度は正孔間の相互作用の影響を受け、価電子帯のエネルギー幅に対して正孔間相互作用エネルギーが大きい場合、脱離の収率は観測できる程度に大きくなる¹⁸⁾。

実際観測される脱離粒子のエネルギー分布や方向分布を説明するためには、上記の脱離機構のモデルだけでなく、該当する遷移に対応したポテンシャルエネルギー曲面についての情報が必要である。これについては、クラスター計算や密度汎関数を用いた計算がなされている。また、脱離収率は励起状態の寿命に左右されるので、系の過渡的応答についての解析が必要になる。この興味深い

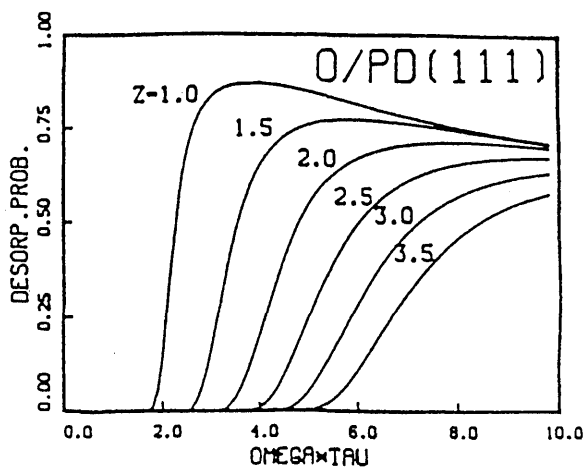


Fig.2 Resonance enhanced desorptive probability vs resonance lifetime for atomic oxygen on Pd(111) treating adsorption equilibrium location with respect to the image plane parametrically. (from ref. 19)

例として、O/Pd(111)における脱離収率の増大を形状共鳴で説明する Gadzuk¹⁹⁾の報告がある。図2はO/Pd(111)の系において、脱離の確率と共鳴の寿命の関係を表したもので、特定の寿命のところで脱離の確率が極大値をとることを示している。

3. 希ガス固体のDIET-研究経過

ここでは希ガス固体を対象としたPSDやESDの研究について概観しよう。希ガス固体のDIETでは、表面に局在した励起状態が直接脱離に結びつく過程と、固体内部に生成された励起状態が、表面への拡散と励起緩和を経て脱離に至る二つの過程が知られている。また、励起源のエネルギーが内殻準位の領域の場合と、励起子生成の領域の場合とで、それぞれに特徴的な脱離現象が観測される。希ガス固体のDIETに関連した研究は、初め原子力工学などの応用上の要請から、高エネルギーの電子線(\sim keV)などの照射による、スパッタリングや昇華(Erosion)について研究されることが多かったが²⁰⁻²³⁾、この場合も脱離に直接関わるのは、希ガス固体中の電子線の飛跡の周りに生成される励起子のエネルギー緩和過程であることが示されている。最近では、より問題の本質を追求するにふさわしく、電子励起過程を直接誘起し得る、ESDやPSDに関する報告が多くなってきている²⁴⁻²⁶⁾。

図3²⁵⁾はRu(001)面上のAr薄膜(単原子層~数原子層)におけるAr分子のPSD収率の、固体Arの励起子生成領域でのエネルギー依存性を示している。光学的吸収スペクトルでこれまで同定されていた励起子によるピークに対応して、脱離原子の収率が極大を示している。これは励起子の種々の緩和過程の結果として脱離が起こる(後述のExcimer-DissociationモデルやCavity-Ejectionモデル)ことを明瞭に示している。ただし、この例では四極子型質量分析計で測定しているため、基底状態と励起状態のAr原子がともに検出されており、この段階では脱離機構の詳細を明かにするに

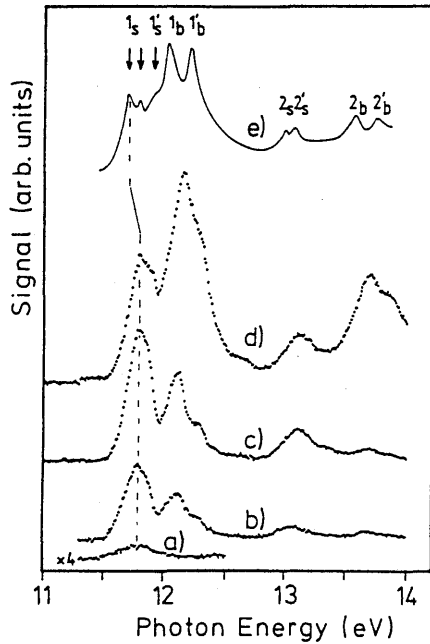


Fig.3 Photon-stimulated desorption from Ar (curve a) monolayer and (curves b-d) multilayers (1.5, 2.5, and 6.0 nm in thickness, respectively) compared with (curve e) absorption of a 2.3 nm layer. Arrows indicate the energy positions of bulk and surface excitations (from ref. 25).

は至っていない(単原子層の場合, Antoniewiczのモデルに類似の脱離機構により基底状態のAr原子が脱離していると論じられている)。

Ar固体において, さらに光子のエネルギーが高いときの, イオンの脱離についての測定例を図4²⁶⁾に示す。ここではArイオンの種々のサテライト状態に対応した位置に, 脱離収率の増加が観測されている。

4. 実験方法

PSD及びESDの実験は, それぞれ分子科学研究所UVSOR(極端紫外光実験施設)と学習院大学理学部で行った。以下にそれぞれの実験装置及び実験方法について概略を説明する。

4.1 PSD実験

UVSOR-BLSBの測定装置の概観を図5に示す^{27, 28)}。放射光は, 平面回折格子分光器(PGM)で

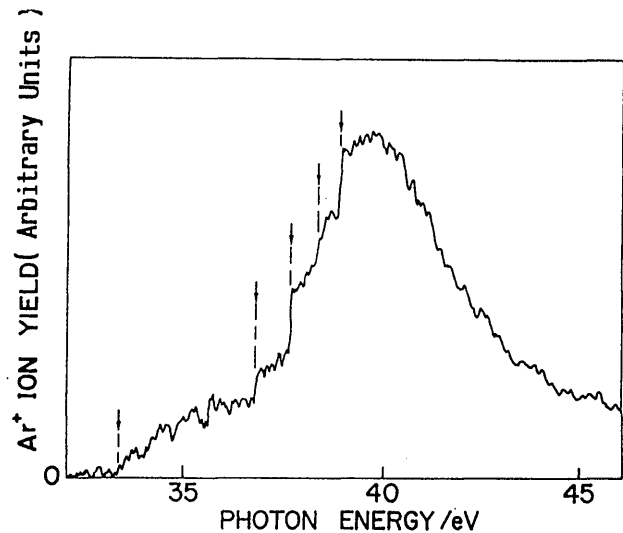


Fig.4 Ar⁺ ion yield from solid argon. The arrows indicate the threshold energies of the various satellite states (from ref. 26).

単色化される。波長領域は2.0-240nmで, スリット幅30 μ mにおける設計分解能($\lambda/\Delta\lambda$)はこの波長領域で 500 ± 200 である。つまり希ガスの内殻励起領域から励起子の励起エネルギー領域を見ることができる。飛行時間(time-of-flight, TOF)測定により, 脱離した準安定状態の中性粒子のエネルギー分布を測定するため, 励起光は第一試料槽に設けてあるチョッパーでパルス化されてPSD実験用の超高真空槽に導入される。チョッパーは, 直径39cmのジュラルミンの円盤に幅1mmのスリットを10個ほぼ等間隔に入れたもので, これを毎秒約50回転させることにより, 幅16 μ s, 間隔2msのパルス列を得ている。PSD用真空槽には試料冷却用の液体ヘリウムクライオスタット(あるいは閉サイクル冷凍機を用いたクライオヘッド)と2個の検出器(チャンネルトロン, およびセラトロン)が組み込んである(図6)。クライオスタットは最大径90mm, 長さ600mmで, ヘリウム溜めの容量は0.5ltrとなっている。表面は電解複合研磨が施されている。クライオスタットの底には銅の単結晶(Cu(100))が絶縁用のサファイア単結晶を介して取り付けられている。クライオスタットの底と銅単結晶には金鉄クロメル熱電対が

UVSOR BL5B

Plane Grating Monochromator
(2~240nm)Chamber A
(calibration chamber)

Chamber B

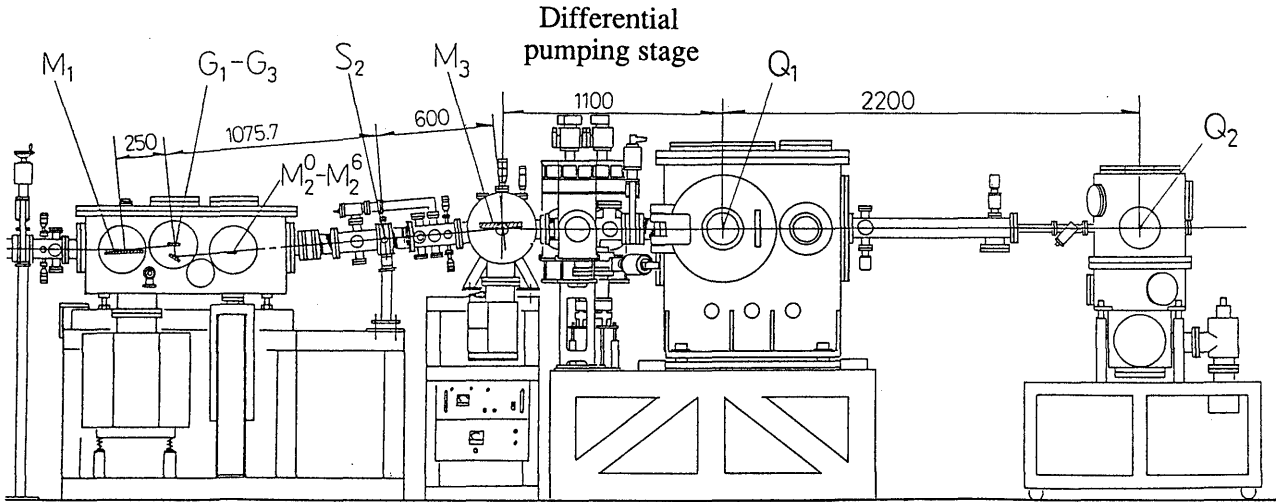


Fig.5 Schematic view of the plane grating monochromator (PGM) and the vacuum chambers at BL5B of UVSOR. The first premirror is not shown here.

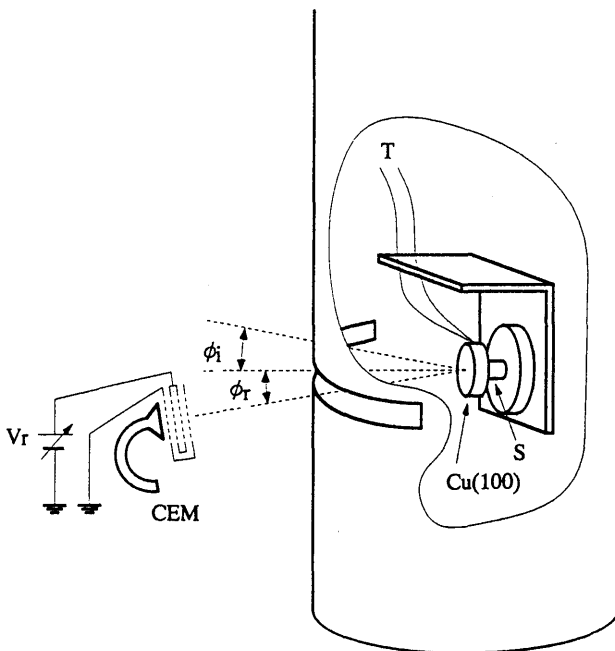


Fig.6 Experimental setup around the substrate. The 'L' shaped Cu block is attached to the bottom of a cryostat.

取り付けられている。また、銅単結晶基盤の前には、脱離イオン測定の際の静電シールドのためのメッシュが設けられている。クライオスタットは上下移動と回転が可能なステージに取り付けられている。回転機構には2段の差動排気型回転フランジ(Thermionics, RNN400)を使用しており、真空槽の到達圧力(4×10^{-8} Pa以下)を乱すことなく、クライオスタットを回転させ、試料表面への励起光の入射角を変えることができる。検出器は真空槽内に設けられた回転ステージに取り付けられており、これも試料の周りを光の反射面内で回転させることができる。

希ガス固体薄膜は、バリアブルリークバルブからガスを真空容器全体に満たし、基盤表面に凝縮させて作成する。膜厚は熱シールド内の圧力と露出時間から凝縮係数を1として計算した。ただし、熱シールド内の圧力は容器内のガス圧力を熱シールドのスリットのコンダクタンスで補正した値を用いた。典型的なガス導入中の容器内の圧力

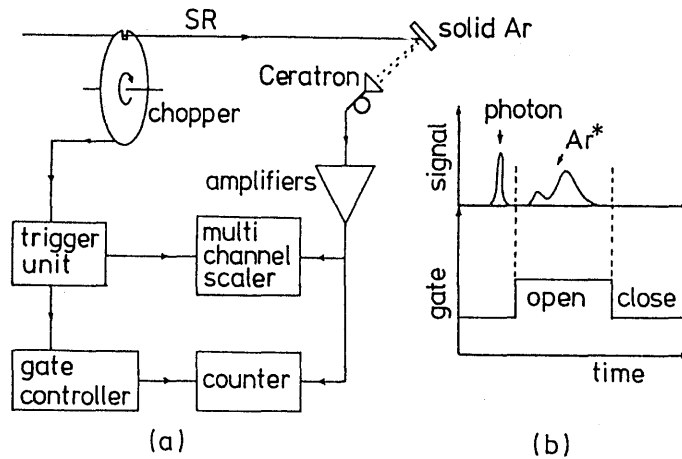


Fig. 7 Schematic diagram of the TOF measurement system: (a) electronic block diagram and (b) time chart for gating. The gate of counter is controlled so that photon signals are excluded from the metastable signals.

は 10^{-4} Pa 台である。

励起中性粒子の TOF 測定では図 7a に示した回路系を用いた。脱離粒子の TOF スペクトルはマルチチャンネルアナライザ (MCA7800, セイコー EG & G) のマルチチャンネルスケラ (MCS) モードで測定しており, チョッパーのスリット位置を発光ダイオードとフォトダイオードで構成した検出器で検知し, 適当な遅延回路を経て MCS のトリガーとした。この TOF スペクトルには散乱された励起光のピークや脱離機構の違いに対応して異なる位置に励起中性粒子のピークが現れる。特定のピークの強度の入射波長依存性を測定するため, 分光器の波長をステップ的に変えながら, TOF 信号にゲートをかけて測定した (図 7b)。

イオンの PSD では, 複数イオン種が脱離していることが予想されたため, 試料にパルス的なバイアスを印加し, 100eV 程度に加速して, 脱離イオンの質量スペクトルを TOF で測定した (図 8)。この測定では, 時間波高変換器とマルチチャンネルアナライザの波高分析 (PHA) モードを用いている。

4. 2 ESD 実験

ESD 実験では二つの測定系を用いた。

Ne, Ar 固体における励起中性粒子脱離の実験は, 上述の液体ヘリウムクライオスタットを到達圧力 10^{-9} Pa の極高真空槽に取り付けて行った。励起源が電子ビームであること以外は, 前項で紹介した PSD 実験の場合とほぼ同様の方法で行われる。電子銃, 励起中性粒子検出器 (チャンネルترون又はセラトロン) が設置されている²⁹⁾。電子銃はサンプル垂直方向から 50° 方向に固定され, 検出器はサンプル表面を中心として -15° から 60° の範囲で回転できる。電子銃は, 市販の CRT 用の電子銃に上下左右方向の偏向板を取り付けたもので, エネルギー範囲 10~500eV で, ビーム径約 1mm, 電子電流 0.1~10 μ A 程度の安定したビームを得ている。電子銃の第一グリッドにパルス電圧を印加することにより電子ビームはパルス化 (パルス幅約 1~10 μ sec) され, PSD 実験と同様の方法で, 励起中性粒子の TOF スペクトルが測定される。

脱離イオン測定に用いた装置図を図 9 に示す³⁰⁾。装置全体は到達圧力 10^{-8} Pa の超高真空槽に収められている。機械式冷凍機により 30K 以下に冷やさ

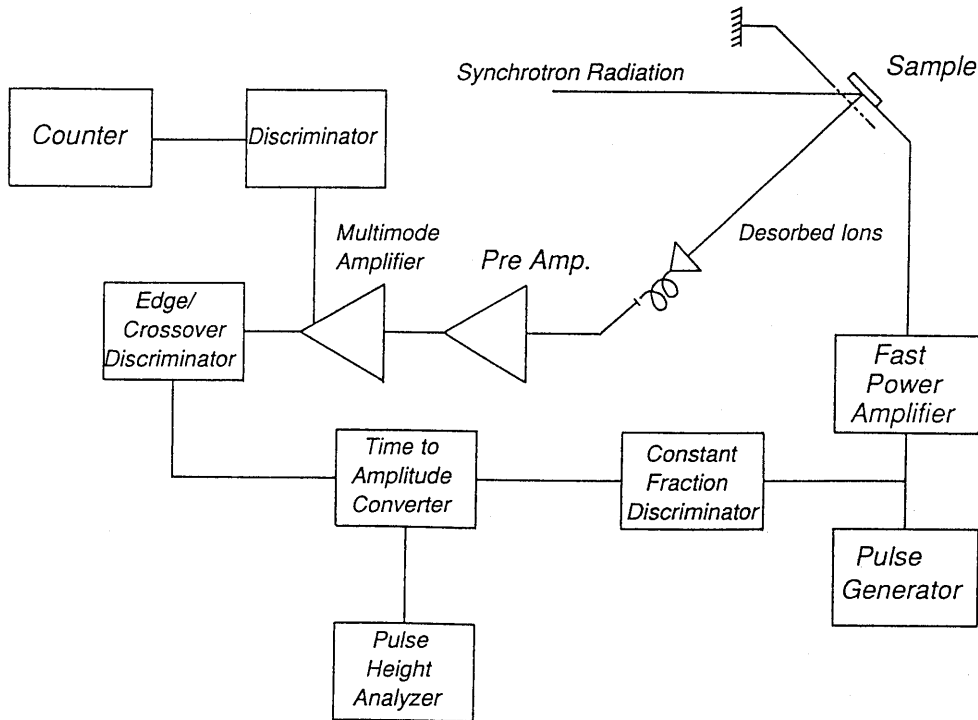


Fig.8 Block diagram of electronic circuit for TOF measurement of desorbed ions by pulswise extraction.

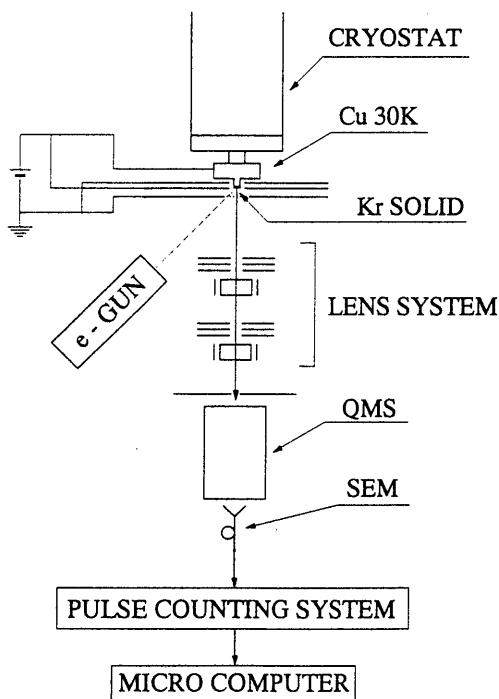


Fig.9 Schematic diagram of the apparatus used for the measurement of desorbed ions in ESD experiment.

れた多結晶Cuを基盤として用い、その表面に希ガス原子を数10層凝縮させ希ガス固体を生成する。電子銃は基盤に対して45°方向に設置され、加速エネルギー100eVで10 μ A程度の電子電流が得られるが、希ガス固体のチャージアップの影響を最小限に押えるために、測定は1 μ A程度の電流で行った。また、接触電位差や標的のチャージアップの補正を行っていないので、入射電子エネルギーには±数eV程度の誤差があると思われる。希ガス固体表面から脱離したイオンは、Cu基盤に印加されたバイアス電圧(10~30V)によって加速され、静電レンズ系により収束される。四極子型質量分析計(QMS)により質量弁別された脱離イオンは、二次電子増倍管でパルス検出され、適当な検出回路を通した後、マイクロコンピュータに取り込まれる。QMSと電子加速電源をマイクロコンピュータでコントロールすることにより、質量スペクトル及び脱離イオン収率の入射電子エネルギー依存性を測定することができる。

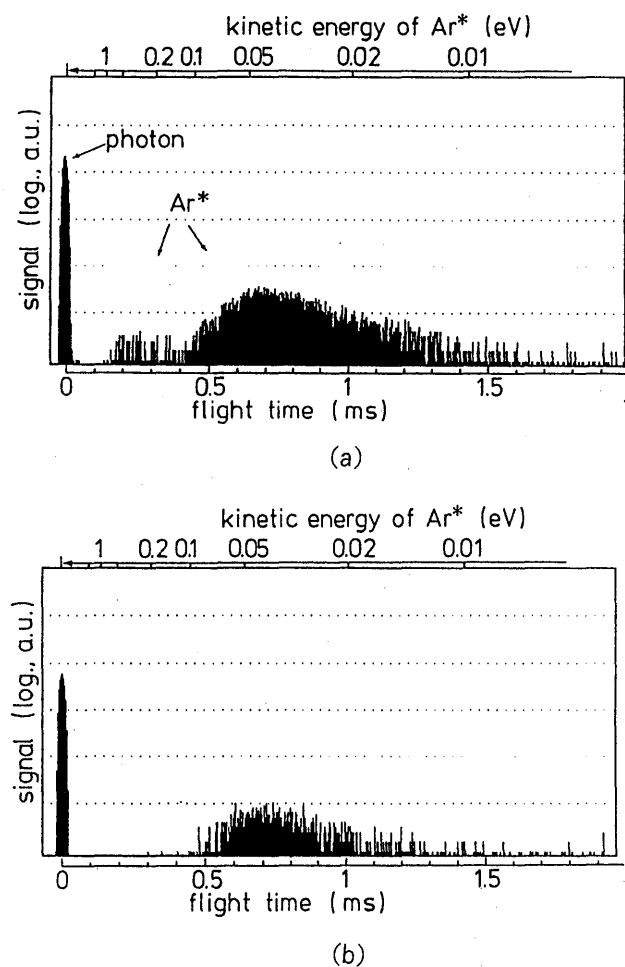


Fig.10 Ar* PSD TOF spectra at a photon energy of (a) 13.8 eV and (b) 12.2 eV. The center of the photon peak is chosen as the origin for the flight time measurement. The number of accumulations is 2×10^5 and 2×10^4 for (a) and (b), respectively.

5. 実験結果と考察

5.1 希ガス固体からの励起原子のDIET

図10³¹⁾はAr固体から光脱離したAr励起原子のTOFスペクトルである。試料の膜厚は図10aが1100原子層、図10bが500原子層である。図10aでは入射光のエネルギーは13.8eVで、図10bは入射光のエネルギーが12.2eVの場合であり、それぞれバルクの2次の励起子と表面励起子の生成エネルギーに相当する。図10aでは励起原子のピークが2箇所に見られているが、そのエネルギーはそれぞれ0.6eVと0.04eVである。図11³²⁾は入射電子のエネルギー200eVにおけるAr固体からのESDの

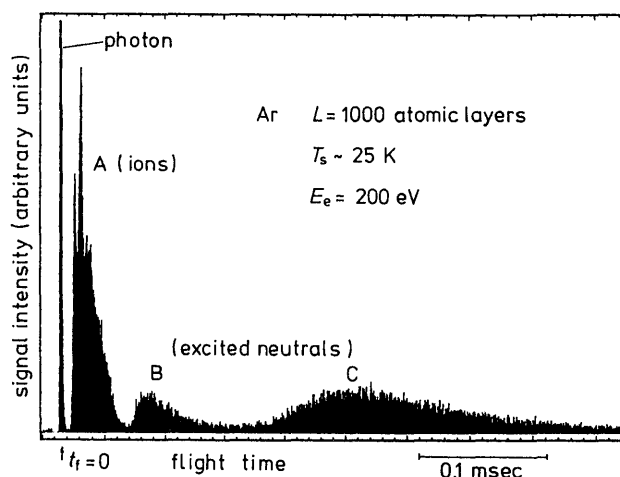


Fig.11 Typical TOF spectrum of ESD species from the surface of solid Ar.

TOFスペクトルである。膜厚は1000原子層で、基盤の温度は25Kである。励起中性粒子の脱離ピーク(B, C)の位置はPSDの場合(図10a)と同様の値を示している。脱離粒子の運動エネルギーが2種類の値を持つということは、励起中性粒子の脱離の過程が2つあることを意味している。また生成される励起子の種類によって、脱離の過程が異なることも分かる。このことはNe固体でも測定されている^{33,34)}(図12³⁴⁾)。図13は図7bに示した方法で、励起中性粒子の信号強度の入射光波長依存性を測定した結果である。Ar固体の光学的吸収スペクトルの構造に相似の、励起子スペクトルが明瞭に現れている。図10, 11に見られる2つのピークの起源は、以下のように説明されている。

光励起により希ガス固体中に生成された自由励起子は、緩和過程を経て準安定状態である自己束縛励起子(Self-trapped exciton, STE)になるが、このSTEには希ガス原子1個に局在した原子状のもの(atomic-STE, a-STE)と2つの原子に跨ったダイマー状のもの(molecular-STE, m-STE)がある。NeとArの固体におけるa-STEは周囲の希ガス原子から斥力を受け、そのまま準安定原子として脱離する。脱離の際に獲得する運動エネルギーの最大値は、励起子の生成エネルギーから希

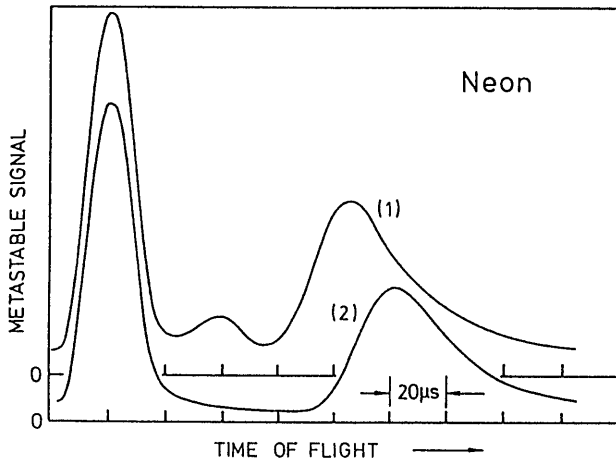


Fig.12 TOF spectra of metastable atoms desorbed from solid Ne under primary excitation of surface exciton (curve (2), $h\nu=17.17$ eV) and of surface type $2p^5 3p$ excitations (curve (1), $h\nu=19$ eV)(from ref. 34).

ガス原子の遷移エネルギーと凝縮エネルギーを引いたものと考えられ、Ne固体の場合0.5eV、Ar固体の場合0.1eV程度となる。実際には脱離の際希ガス固体に上記のエネルギーの一部が格子振動のエネルギーとして分け与えられるため、さらに小さな値となる。分子動力的シミュレーションによれば、上記の40%~70%が脱離粒子に与えられるとされている³⁵⁾。図10などに見られる遅い方のピークはこの値によく合っている。この脱離機構はCavity-Ejection(CE)機構と呼ばれている。KrやXeは固体における電子親和力が正であるため、励起子には引力が働く。このため、KrとXeの固体では遅い励起原子の脱離は観測されない。一方、速いピークの方は高励起状態、あるいはイオン化されたダイマーの解離性の脱励起で放出される励起原子であると解釈され、この過程は図14のポテンシャル曲線で説明される。この脱離機構はExcimer-Dissociation(ED)機構と呼ばれる。従って、入射光のエネルギーが高励起状態の励起子を生成するのに十分でない場合は、速いピークは現れない。

希ガス(我々の実験ではNe)の凝縮層の膜厚を数原子層から増して行ったときの、励起原子の脱

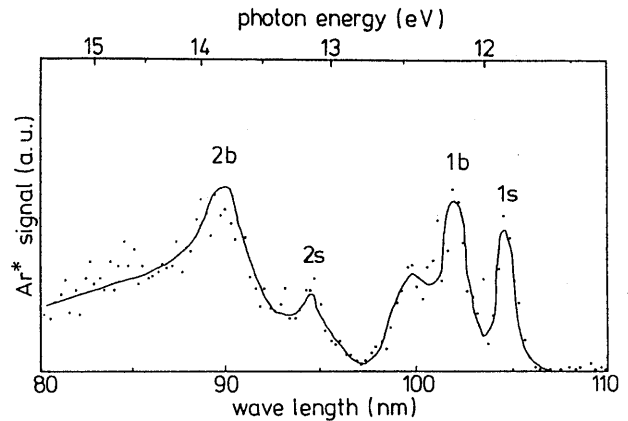


Fig.13 Dependence of the Ar^* signal intensity on the wavelength of light from 80 nm to 110 nm. The line is drawn as a visual aid.

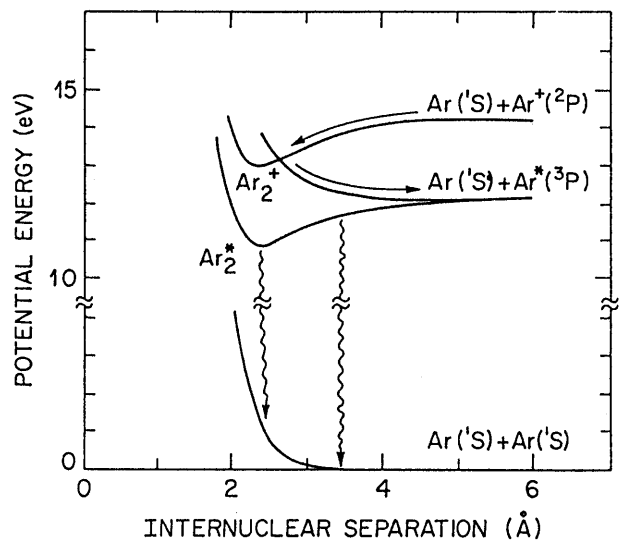


Fig.14 Potential energy diagram of solid Ar (from C. T. Reimann et al., in ref 4, p.226).

離収率の変化を観察すると、バルクの励起子を励起する場合は膜厚を増すに従って、収率が増加するのに対し、表面励起子を励起した場合は、膜厚が数原子層の段階で顕著な脱離が観測され、収率が膜厚に依存しないことが示された。これは、3節の冒頭で述べたように、表面に局在した励起状態を誘起することにより直接脱離に結びつく過程と、固体内部に励起状態を生成し、表面への拡散と励起緩和を経て脱離に至る過程の双方が起きていることを意味する。これを膜式的に描くと、図15のようになる。

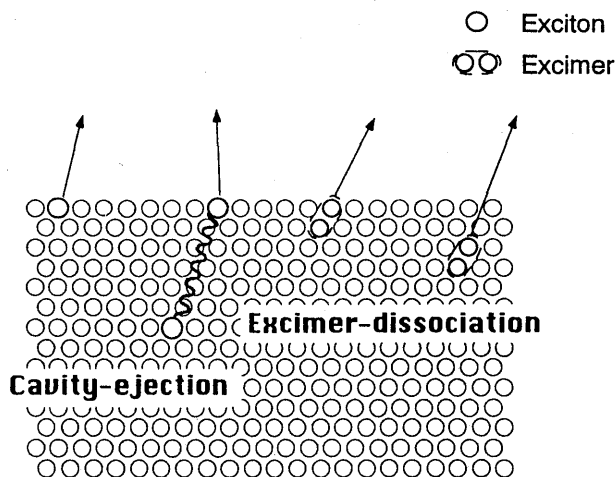


Fig.15 Illustration for excitonic DIET processes in solid rare gases.

次に、Ne固体からのESDの角度分布について述べる。図15から容易に想像されるように、CE機構とED機構では、脱離の方向分布が異なることが予想される。図16²⁹⁾は入射電子エネルギー100eVにおいて、TOFスペクトルに見られる2つの励起原子の脱離ピークの、それぞれの収率の角度分布を測定した結果である。遅いピークは、表面に垂直方向に鋭く集中しており、CE機構に由来する脱離現象であることと対応している。これに対し速いピークの場合は、角度分布が広いうえに、表面の垂線から大角度で放出される粒子が多く、ED機構による脱離過程を裏付けている。

5.2 希ガス複合層での励起原子の脱離

ここではNeの単原子層を別の種類の希ガス固体上に生成した場合について、Neの表面励起子の生成による脱離現象をNe固体の場合と比較する。図17³⁶⁾はXe固体上のNe薄膜と、Ne固体についての、PSDの収率の入射エネルギー依存性を示す。Neの膜厚が増えるに従ってバルクモードの励起による脱離収率が増すことに加えて、表面励起子(S1およびS')による脱離収率のピーク位置がシフトしていることがわかる。とくにS1の場合が顕著で、Ne/Xe($\theta = 1.4$)とNe単体の差は0.17eV

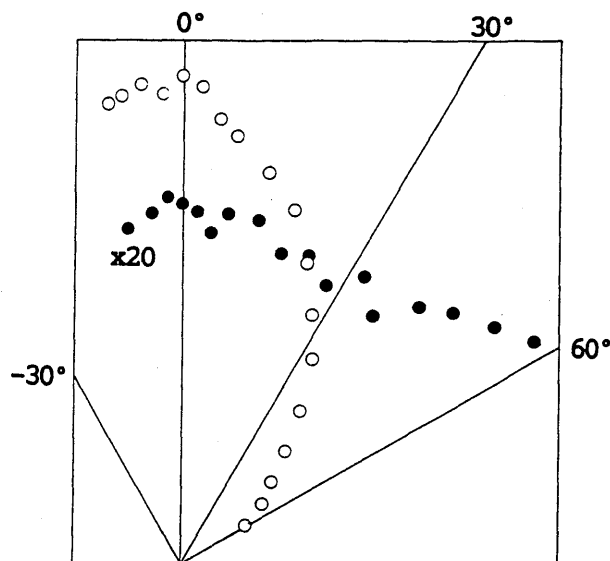


Fig.16 Angular distribution of Ne* desorbed at the incident energy of 100 eV. Open and solid circles represent the intensity of slow peak and fast peak observed in the TOF spectra, respectively. Thickness of solid Ne is about 100 atomic layers.

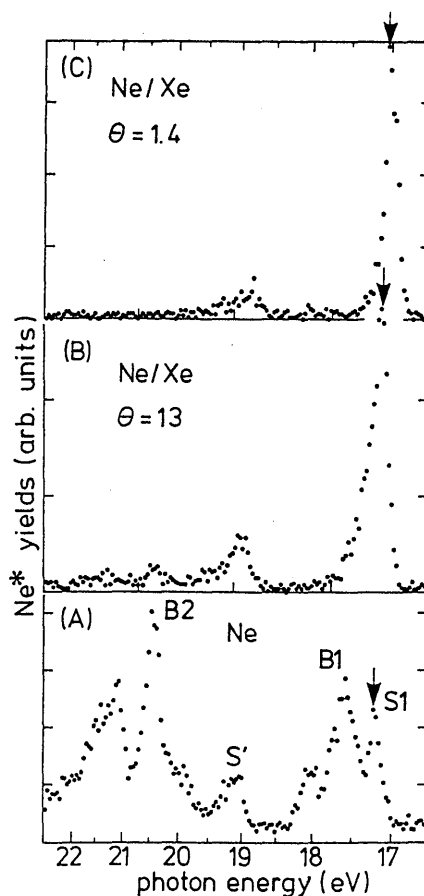


Fig.17 Desorption yields of Ne* as a function of a photon energy. θ is a thickness of a Ne film on solid Xe.

である。これと対応してTOFスペクトルに見られる脱離ピークの位置も図18のように変化する。同様の測定をAr固体とKr固体上のNe薄膜について

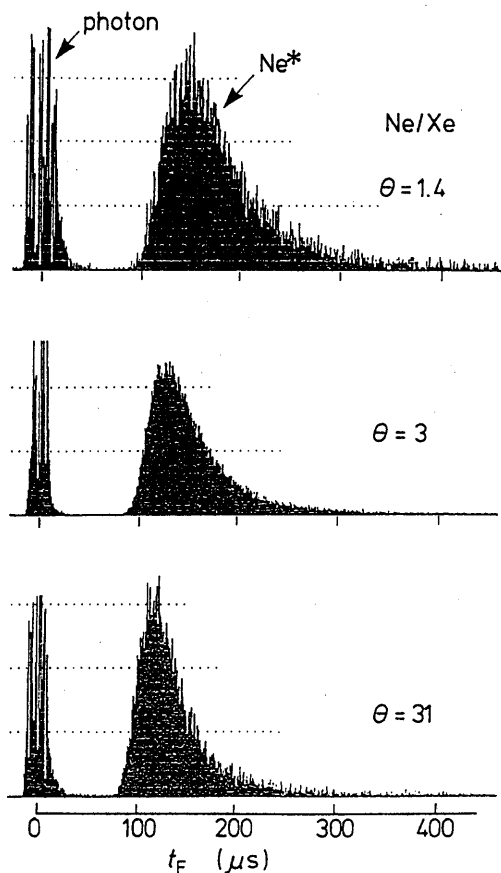


Fig.18 TOF spectra of Ne* desorbed from Ne film on solid Xe by S1 excitation.

も行い、Neの膜厚と脱離したNe励起原子の運動エネルギーとの関係について整理したところ、図19のような結果を得た。即ち、Xe、Krなどの異種の希ガス固体上のNe層は膜厚が薄いときはそれぞれの系固有の値を示すが、膜厚が厚くなるにつれて、バルクのNeの値に連続的に近づいている。これは、Ne/RGS複合層においてもNe励起原子はCE機構で脱離することを示唆する。また、S1励起子の励起エネルギーのシフト量と脱離励起原子の運動エネルギーのシフト量の比はほぼ一定の値を示す。このことは、脱離原子に与えられる運動エネルギーの起源が、励起子の生成エネルギーと気相の遷移エネルギーなどとの差である格子歪みエネルギーの一部からくるというCE機構の解釈とも整合している。ところで、Ne固体ではTOFスペクトルの遅いピークはCE機構に由来するが、KrやXeの固体では、固体における電子親和力が正であるため、CE機構による脱離は有効に働かない。KrやXeの固体上のNeの脱離をCE機構で説明するためには、Neのa-STEへの斥力を与える効果が必要となるが、これを明かにするためには、励起子の緩和過程における異種の希ガス原子間の相互作用を知ることが重要になる。

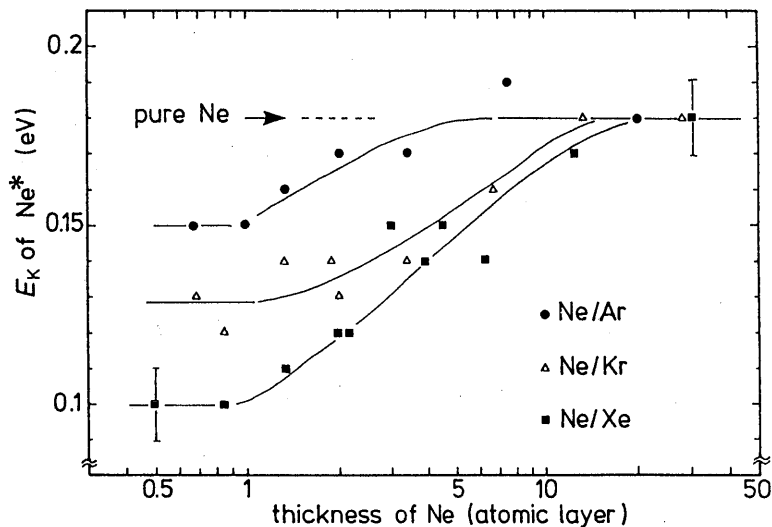


Fig.19 Kinetic energies of Ne* desorbed by S1 excitation from Ne adsorbed on Ar, Kr, and Xe solids.

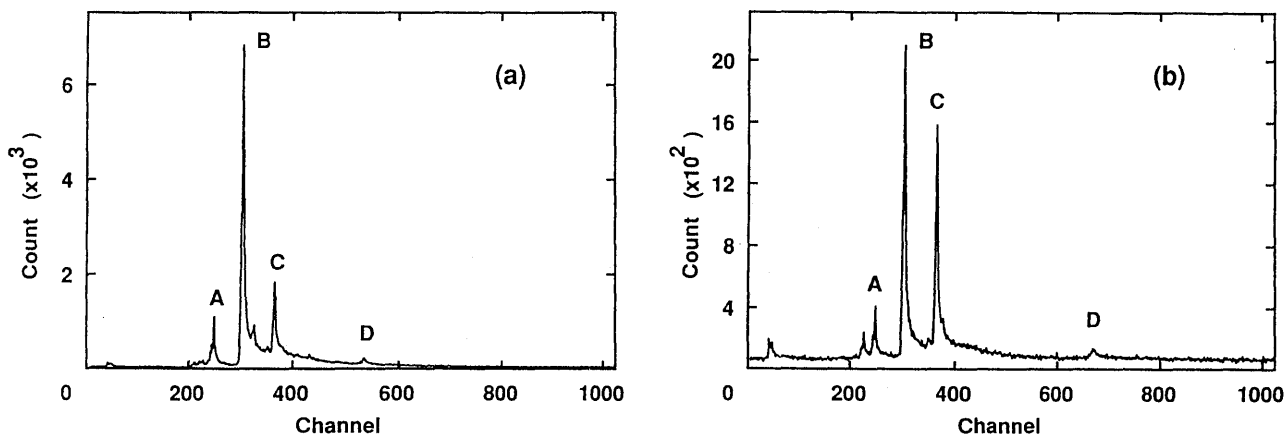


Fig.20 TOF spectra of desorbed ions from solid rare gases: (a) Kr and (b) Xe. The incident photon energies are 155 eV for (a) 100 eV for (b). Mass to charge ratios of identified peaks A, B and C are 18 or 19, 28, and 40, respectively. The peaks 'D' correspond to Kr^+ and Xe^+ for (a) and (b), respectively.

5.3 希ガス固体からのイオンのDIET

ここでは、主に内殻電離を一次過程として起こる、希ガスイオンや他の不純物イオンの脱離について得られた結果を述べる。

Kr, および Xe の固体では、入射光子のエネルギーを 100 ~ 200 eV 程度にして 5.1 と同様の測定を行ったところ、TOF スペクトルにエネルギー 5 eV 程度のピークが観測された。5.1 の場合と異なり、検出器のメッシュに阻止電位をかけるとピークが消えることと、ピークの幅の変化から、幾つかのイオン種が脱離していることがわかった。光をチョップする方式の TOF 測定では質量分析の十分な分解能が得られないので、図 8 に示すようにパルスバイアスを印加する TOF 測定の方法で、質量スペクトルを測定した。図 20³⁷⁾ は Kr, および Xe 固体における PSD イオンの TOF スペクトルである。図中に示した質量数からわかるように、Kr や Xe 以外のイオンが主体であることがわかる。m/e = 19 (H_3O^+), 28 (N_2^+ , CO^+) などは真空容器中の残留ガスに由来し、希ガス固体の表面に吸着したものが光励起により脱離したものと考えられるが、組成比としては僅かであるこれらの不純物が脱離イオンの主体となっていることは驚

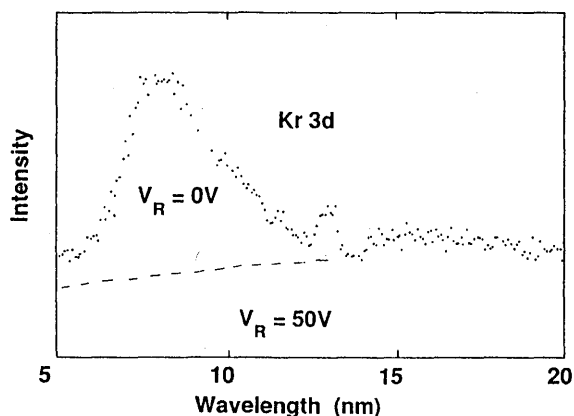


Fig.21 Wavelength dependence of the ions desorbed from the surface of solid Kr at the core excitation region.

きである。これらの脱離イオンの収率は入射光子のエネルギーに依存し、吸着下地となっているそれぞれの希ガスの内殻電離エネルギー周辺で極大を示した。Kr や Xe の吸収スペクトルは、それぞれ 3d 及び 4d 殻の電離エネルギーを少し越えたところに幅の広い極大を示し、巨大共鳴と呼ばれる構造を持つが、PSD によるイオンの脱離収率はこれと良く対応している。図 21 は Kr 固体からの PSD イオンの収率を、入射光子のエネルギーを変えて測定した結果である。図 7b に示したように

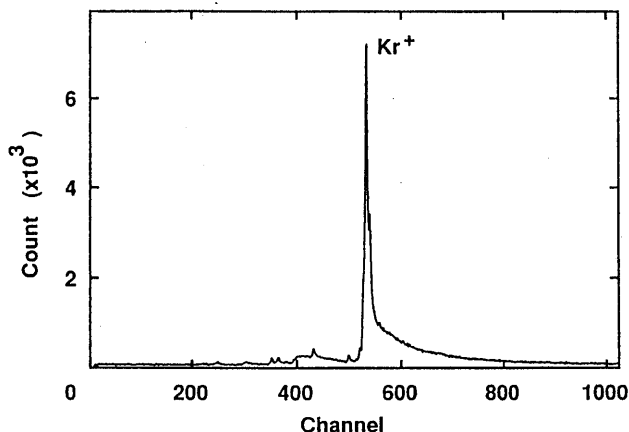


Fig.22 TOF spectrum obtained from a Xe film in the presence of a small amount of Kr at the substrate temperature of 30 K.

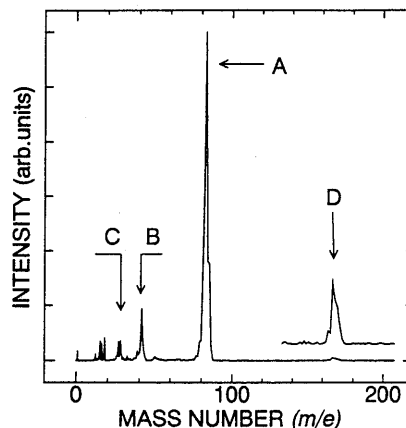


Fig.23 A mass spectrum of ESD ions from solid Kr at an electron impact energy of 600 eV and a film thickness of 120 atomic layers. Peaks A-D are Kr^+ , Kr_2^+ , Kr_3^+ , and Kr_2^+ , respectively.

ゲートをかけて脱離イオンだけを計数している。図中の破線は阻止電位をかけた場合である。このように不純物イオンの脱離収率が希ガス固体の吸収スペクトルと対応することは、希ガス固体中あるいは表面の不純物分子が光子により直接励起されるのではなく、脱離の一次過程として希ガスが励起され、この緩和過程において不純物分子の脱離が選択的に起こることを示唆している。図22はXeの固体にKrを僅かに混ぜた場合のPSDイオンを測定したもので、この場合もXeの母相に僅かに存在するKrの信号が主体となっている。

図23にKr固体を標的としたときのESDイオンの質量スペクトルを示す³⁸⁾。このときの入射電子エネルギーは600eV、Kr固体の膜厚は約120層である。A-Dのピークは、それぞれ Kr^+ 、 Kr_2^+ 、 Kr_3^+ 、 Kr_2^+ に対応している。質量数の小さいところには、残留ガスによる不純物ピーク(H^+ 、 H_2O^+ or H_3O^+)が現れている。

ESDの場合、PSDのように希ガス固体中の特定の励起状態のみを選択的に励起することはできないが、脱離収率の入射電子エネルギー依存性を測定することにより、脱離に関する励起状態を推定することができる。図24(実線)にKr固体からの Kr_2^+ 脱離収率の入射電子エネルギー依存性を示す³⁰⁾。ESD Kr_2^+ は、80eV付近に脱離しきい値

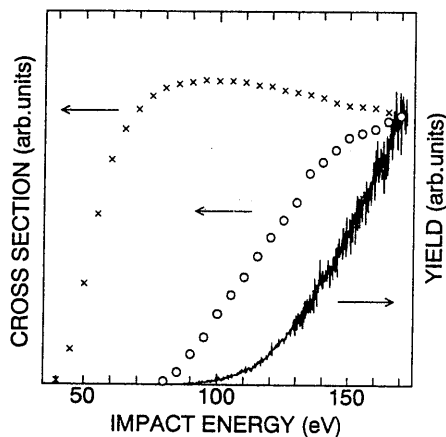


Fig.24 Dependence of the ESD Kr_2^+ yield from solid Kr on the electron impact energy (solid line). Double (crosses) and triple (open circles) ionization cross sections of Kr by electron impact in the gas phase are also shown for comparison. Note that the vertical axis is arbitrary in 3 curves.

を持ち、110eV付近から収率の急激な増大が見られる。希ガス固体の結合力は、非常に弱いファンデルワールス力なので、固体中の原子の電子励起及び電離過程に対する周囲の影響は小さく、孤立原子の場合と同様の過程が起こっていると考えられる。そこで、 Kr_2^+ の脱離に関する電子励起過程を明かにするため、気相における電離及び励起過程についてのデータと比較してみる。図24の×印と○印は、電子衝撃による気相Kr原子の二重お

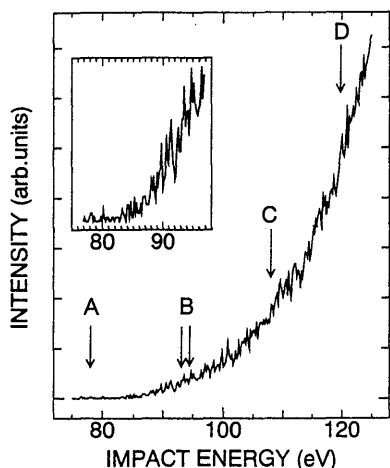


Fig. 25 Threshold region of Kr^{2+} desorption yield. Arrows A-D show the energy positions of $4p^{-3}$, $3d^{-1}$, $3d^{-1}4p^{-1}nl$, and $3d^{-1}4p^{-1}$, respectively. The inset shows the curve of the desorption yields around the threshold region in an expanded scale.

よび三重電離断面積³⁹⁾である。この図の縦軸は、それぞれ適当に規格化してある。しきいエネルギー及び曲線の形状ともに、気相と固相の間で明かに違うことがこの図からわかる。すなわち、希ガス固体上に基底状態の Kr^{2+} を生成してもそのまま脱離することではなく、また、基底状態の Kr^{3+} が周囲の原子からの電子移行の結果 Kr^{2+} として脱離する過程も主たる脱離過程ではない。図 25 は、入射電子エネルギー 75~125eV の範囲を拡大したものである³⁰⁾。矢印 A-D は、気相における Kr 原子の電離及び電子励起準位のエネルギーを示したもので、それぞれ、 $4p^{-3}$ (直接三重電離)、 $3d^{-1}$ (内殻電離)、 $3d^{-1}4d^{-1}nl$ (shake-up)、 $3d^{-1}4p^{-1}$ (shake-off) のエネルギーレベルに対応している。shake 過程とは、内殻電子が電離する際に、同時に外殻電子が励起 (shake-up) あるいは電離 (shake-off) する過程である。この過程は多電子過程であるので断面積は小さいと予想されるが、 Kr^{2+} の脱離収率は shake 過程のしきいエネルギー (矢印 C, D) から急激に増大し、この shake 過程が Kr^{2+} の脱離に主たる寄与をしていることがわかる。このような多電子励起状態 (satellite 状態) が

イオンの脱離に大きな寄与をすることは、Ar 固体における PSD の実験でも報告されている²⁶⁾。

固体表面からのイオンの脱離は、隣接した正イオン同士のクーロン反発力により起こると考えられている。 Kr^{2+} が脱離するためには、上述の励起状態が緩和して最終的に隣接した正イオン (Kr^{2+} と Kr^+ , あるいは Kr^{2+} と Kr^{2+}) が生成される必要がある。我々の実験結果は、今まで一般的に考えられていたような原子内 Auger 遷移による内殻励起状態の緩和過程を考えただけでは説明できない。そこで我々は、隣接した原子との間での原子間 Auger 遷移を考慮に入れた新しいモデルを提唱した^{30,38)}。詳しいことは省略するが、例えば shake-off 過程による脱離の場合、まず隣接 Kr 原子内の電子が Kr ($3d^{-1}4p^{-1}$) の内殻正孔を埋め、隣接原子内の電子が Auger 電子として放出される (原子間 Auger 遷移)。その結果 Kr^+ と Kr^{2+} が隣接して生成され、クーロン反発力により Kr^{2+} が脱離するというものである。希ガス固体からのイオンの脱離に関する研究はまだ歴史が浅く、上述した我々のモデルの検証も、今後のより詳しい実験の結果を待たなければならない。

6. おわりに

希ガス固体を対象とした電子遷移誘起脱離 (DIET) について、脱離機構の概要と希ガス固体からの DIET に関連した研究の概観について述べ、当該分野における、放射光などを用いた我々の実験について紹介した。本稿では、希ガスの固体すなわち低温基盤上の凝縮層に話を絞ったが、酸素や窒素などの分子の凝縮層を対象とした DIET に関しても多くの研究がなされている。

謝辞

ここで引用した PSD の実験結果は全て分子科学研究所 UVSOR にて行った。UVSOR スタッフの方々には実験初期の頃から大変お世話を頂き、この場を借りてお礼を申し上げます。また、これら

の研究は、学習院大学大学院生星野晶君とアルゼンチン・コルドバ国立大学の Daniel E. Weibel 博士と共同で行った。

文献

- 1) *Desorption Induced by Electronic Transitions I*(DIET I), eds. N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C. Tully and T. E. Madey (Springer, Berlin, 1983).
- 2) *Desorption Induced by Electronic Transitions II*(DIET II), eds. W. Brenig and D. Menzel (Springer, Berlin, 1985).
- 3) *Desorption Induced by Electronic Transitions III*(DIET III), eds. R. H. Stulen and M. L. Knotek (Springer, Berlin, 1988).
- 4) *Desorption Induced by Electronic Transitions IV*(DIET IV), eds. G. Betz and P. Varga (Springer, Berlin, 1990).
- 5) D. Menzel and R. Gomer: *J. Chem. Phys.*, **41**, 3311 (1964).
- 6) P. A. Redhead: *Can. J. Phys.*, **42**, 886 (1964).
- 7) T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.: *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 525(1971).
- 8) D. Menzel: *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 538 (1982).
- 9) 安江常夫: 博士論文 (名古屋大学)
- 10) P. R. Antoniewicz: *Phys. Rev.*, B21, 3811 (1980).
- 11) M. L. Knotek, V. O. Jones and V. Rehn: *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 300 (1979).
- 12) M. L. Yu: *Phys. Rev.*, **B19**, 5995 (1979).
- 13) P. Feulner, D. Menzel, H. J. Kreuzer and Z. W. Gortel: *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 671 (1984).
- 14) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 964 (1978).
- 15) D. Pooley: *Proc. Phys. Soc.*, **87**, 245 (1966); **87**, 257 (1966).
- 16) H. N. Hersh: *Phys. Rev.*, **148**, 928(1966).
- 17) R. Franchy and D. Menzel: *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 865 (1979).
- 18) D. A. Ramaker: in ref 2, p.70.
- 19) J. W. Gadzuk: in ref 4, p.2.
- 20) J. Schou, P. Borgesen, O. Ellegaard and H. Sorensen: *Phys. Rev.*, **B34**, 93 (1986).
- 21) O. Ellegaard, R. Pedrys, J. Schou, H. Sorensen and P. Borgesen: *Appl. Phys.*, **A46**, 305(1988).
- 22) D. J. O'Shaughnessy, J. W. Boring, S. Cui and R. E. Johnson: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1635 (1988).
- 23) C. T. Reimann, W. L. Brown and R. E. Johnson: *Phys. Rev.*, **B37**, 1455(1988).
- 24) E. Steinacker and P. Feulner: *Phys. Rev.*, **B40**, 11348 (1989).
- 25) P. Feulner, T. Muller, A. Puschmann and D. Menzel: *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 791(1987).
- 26) G. Dujardin, L. Hellner, M. J. Besnard-Ramage and R. Azria: *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1289(1990).
- 27) M. Sakurai, S. Morita, J. Fujita, H. Yonezu, K. Fukui, K. Sakai, E. Nakamura, M. Watanabe, E. Ishiguro and K. Yamashita: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2089(1989).
- 28) M. Sakurai, Y. Shimazu and N. Asakura: *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 832(1992).
- 29) D. E. Weibel, T. Hirayama and I. Arakawa: *Surf. Sci.* to be published.
- 30) A. Hoshino, T. Hirayama and I. Arakawa: submitted to *Surf. Sci.*
- 31) I. Arakawa and M. Sakurai: in ref 4, p.246.
- 32) I. Arakawa, M. Takahashi and K. Takeuchi: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 2090 (1989).
- 33) T. Kloiber, W. Laasch, G. Zimmerer, F. Coletti and J. M. Debever: *Europhys. Lett.*, **7**, 77 (1988).
- 34) T. Kloiber and G. Zimmerer: *Radiat. Eff. Def. Sol.*, **109**, 219 (1989).
- 35) S. T. Cui, R. E. Johnson and P. T. Cummings: *Phys. Rev.*, **B39**, 9580 (1989).
- 36) D. E. Weibel, A. Hoshino, T. Hirayama, M. Sakurai and I. Arakawa: in *Desorption Induced by Electronic Transitions*(DIET V), (Springer, Berlin, 1992) to be published.
- 37) M. Sakurai, T. Hirayama and I. Arakawa: *Vacuum*, **41**, 217(1990).
- 38) A. Hoshino, T. Hirayama and I. Arakawa: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **35**, 168 (1992).
- 39) K. Stephan, H. Helm and T. D. Märk: *J. Chem. Phys.*, **73**, 3763 (1980).

キーワード

電子遷移誘起脱離(DIET)

固体の表面層に光子や電子を照射したとき、電子励起を媒介として、その緩和過程の結果として表面からイオンや中性粒子が放出される現象を総称して、電子遷移誘起脱離(Desorption Induced by Electronic Transitions; DIET)と呼んでいる。励起源の違いにより電子衝撃脱離(Electron Stimulated Desorption; ESD)、及び光刺激脱離あるいは光脱離(Photon Stimulated Desorption; PSD)と呼び分けることも多い。

1964年のDIETのモデルを初めて唱えたD. Menzel,

R. Gomer, P. A. Redheadの名からもわかるように、当初は真空技術の基礎的問題(電離真空計動作時のガス放出機構)として捉えられていたが、表面物理の実験手法や放射光技術が発達するに伴い、電子励起による表面上の反応過程の理解を目的とする物理学上の研究課題に進展した。

多くのDIET過程は、表面に局在した励起状態が直接脱離に結び付くが、希ガス固体のように、固体内部に生成された励起状態が表面へ拡散し、表面でのエネルギー緩和により脱離が引き起こされる場合もある。