

ヘリウムイオン - 表面衝突と内殻励起

馬越健次

姫路工業大学大学院理学研究科 / (財)高輝度光科学研究センター

気体分子を内殻励起すると、各種のフラグメントに分解する。現れるイオンのコインシデンスを取ると、基底状態の分子構造から予想される出射方向からずれる場合がある。これは、内殻正孔が存在するときの基底状態に向かう運動がおり、変形がある程度進んでから Auger 過程によるイオン化が起こることを意味している。この現象に関する研究は高輝度光源の出現以降かなり進んできている。[1]

一方、表面科学の分野では、内殻励起電子遷移による脱離にこの効果が現れる可能性があるが、いままで余り考えられていない。最近、低エネルギー (1keV 程度) ヘリウムイオン He^+ と表面との衝突により、脱離するイオンにこのような、内殻が存在することによる脱離が先ずおこり、表面からかなり離れてから Auger 脱励起によるイオン化が起こるとされる実験が報告された。[2,3] 表面においては各種の中性化過程があること、低エネルギーとはいえイオンによる表面のダメージがさけられないことなどのデメリットはあるが、表面最外層の情報が引き出せる等のメリットがある。He のイオン化エネルギーは 24.6eV であり、準位が $2s$ 内殻に近い。このことを考えると、共鳴中性化過程により $2s$ 内殻にホールが作られると思われる。しかし、 He^+ が中性化し基底状態へ到達する過程には、かなりの数のプロセスが存在する。それらを列挙すると次のようになる。

1. 固体から 1 個の電子が He の $1s$ 準位を埋め、もう 1 個の電子が飛び出す。終状態として固体の価電子に 2 個のホールが残る。
2. He $1s$ 準位と固体側の原子の内殻準位が近い場合に、共鳴トンネル過程により電子遷移が起こり、He は基底状態に、固体側には、1 個の内殻ホールが残る。
3. He $2s$ 準位が固体の最高エネルギー占有準位 (金属ではフェルミ準位、半導体・絶縁体では価電子帯のトップ) よりも低い場合には、 $2s$ 軌道を用いて中性化し、その後、Penning 過程により、He が基底状態に落ちる。
4. さらに、表面近傍で $\text{He}^{*-}(1s, 2s^2)$ 状態のエネルギーが下がり、もう 1 個の電子が共鳴トンネル過程により遷移し、原子内 Auger 過程により He が基底状態に落ちる場合。

これらの過程のうち、内殻に 1 個のホールを残すのは 2. のみで、他の過程は全て価電子帯に 2 個のホールを残す。また、これらの場合は 1 個の電子が飛び出すことになり、この電子のスペクトロスコピーを行う必要がある。このうち、固体の仕事関数が比較的大きければ、3., 4. の過程は考えなくても良い。行われた実験ではこの条件を満足していると考えられる。1. と 2. のどちらが有効かは、この電荷移動過程の定量的理論が不十分で決定的な判定法はないが、共鳴トンネル過程が可能な場合には、過程 2. が優先的に

起こると考えられる。この証拠としてよく引き合いに出されるのが、 He^+ の鉛による中性化スペクトロスコピー (INS) である。[4,5] この系の場合、Pb の 5d 内殻が He^+ の中性化準位に近く、INS にはそのエネルギー依存性に振動構造が現れる。この振動構造を示しうるのは共鳴トンネル過程のみであり、他の過程では出てこない。[5] ただし、この振動構造はいつも出るものでもなく、観測されないからといって共鳴トンネル過程による中性化が起こっていないと言うわけではない。

実験は、 $\text{O}_2/\text{TiC}(111)$ [2] と $\text{H}_2, \text{O}_2/\text{TiO}_2(110)$ [3] に対してなされているが、ここでは酸素イオン O^+ のデータに焦点を当てる。実験で得られた事実は以下のようなものである。

1. O^+ は 3eV 程度の運動エネルギーをもって出射する。
2. $\text{He}^+, \text{Ne}^+, \text{Ar}^+$ 入射に対して、 O^+ の強度は、 He^+ で最も強く、 Ne^+ で少し弱くなり、 Ar^+ 入射では、ほとんど観測されない。
3. 電子 (50eV) 照射でも観測される。

これらの実験事実をまとめると、共鳴トンネル過程による $\text{O}2s$ 内殻のホール形成がキーとなっていることは間違いないように考えられる。また、 O^+ 入射では O^+ が出てこないことと考え合わせると、 $2p$ にホールをもつ酸素イオンは高確率で中性化されることが分かる。したがって、内殻ホールの存在により先ず $2s$ 内殻にホールをもつ O^0 が運動を始め、表面からある程度の距離に達してから原子内 Auger 過程により $2p$ 状態にホールのできた O^+ 状態として出射すると考えるのが妥当であると思われる。しかし、決定的な事実と認定できるようになるまでは、まだ出射電子のスペクトロスコピーとの比較等さらに実験を積み重ねる必要があると考えられる。

一方、高輝度光源を用いて選択的に $\text{O}2s$ あるいは $\text{O}1s$ ホール形成が可能であれば、酸素イオンの脱離機構に対して決定的な情報を与えうることは確実であり、実験が望まれる。また、理論的にも中性化過程に関連した定量的な議論ができるような発展が待たれる。また、ここで述べた脱離過程は、電子遷移に伴う脱離に対する新たなチャンネルの存在を示しており、表面における電子状態を探る上でも有用であると考えられ、理論的にもさらなる展開が期待できる。

参考文献

- [1] S. Tanaka, Y. Kayanuma and K. Ueda: Phys. Rev. A **57** (1998) 3437
- [2] R. Souda et al: J. Chem. Phys. **112** (2000) 979
- [3] R. Souda: J. Chem. Phys. **111** (1999) 10652
- [4] N.H. Tolk et al: Phys. Rev. Lett. **36** (1976) 747
- [5] J.C. Tully: Phys. Rev. B **16** (1977) 4324