

準安定原子脱励起電子分光法

梶 原 浩

東京大学物性研究所 〒120 港区六本木 7-22-1

(1987 年 6 月 22 日受理)

Metastable Deexcitation Spectroscopy

Hiroshi TOCHIHARA

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received June 22, 1987)

Metastable deexcitation spectroscopy (MDS) is one of the most powerful techniques for studying electronic properties of the outermost layers of solid surfaces. Metastable atoms of rare gases impinge on solid surfaces and electrons are emitted as a result of electronic energy transfer. The principles of MDS applied to solid surfaces are described. Two mechanisms of deexcitation of metastable atoms are discussed in the cases of clean alkali and transition metal surfaces. The effects of adsorption of gases such as O and CO are also shown. Several applications of MDS are described for evaluation of new surface materials.

1. はじめに

準安定原子脱励起電子分光法は、欧米で用いられている Metastable Deexcitation Spectroscopy または、Metastable Quenching Spectroscopy の訳であり、表面科学の他の分光法と同様に、省略名として MDS あるいは MQS が用いられている[†]。実は、準安定原子脱励起電子分光法は、原子・分子物理学あるいは衝突化学などでよく知られている ペニング・イオン化電子分光法 (Penning Ionization Spectroscopy, 略して PIS) と同じ実験法であるが、固体表面科学の分野では、以下に述べるような理由から準安定原子脱励起電子分光法と呼ばれるている。

まず最初に原子・分子物理学の分野でおこなわれている ペニング・イオン化電子分光法について述べる¹⁾。ペニング・イオン化というのは、(1)式に示されているようなイオン化過程である。



ここで、 A^* は準安定原子、 A は脱励起した基底状態の原子、 M は標的分子、 M^+ はイオン化した分子を示す。準安定原子のもつ電子的励起エネルギー $E^*(A^*)$ でもって標的分子 M がイオン化される。従って、分子 M のイオン化ポテンシャル $IP(M)$ が $E^*(A^*)$ より小さい場合にペニング・イオン化がおこることになる。ペニング・イオン化過程における電子遷移の概略図を Fig. 1 に示す。

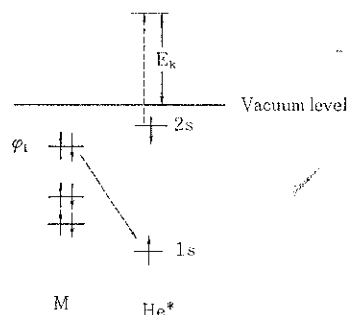


Fig. 1 Electronic transition in Penning-ionization process. See text.

[†] アメリカの H. Hagstrum によれば、英語として Metastable Deexcitation Spectroscopy の方がよいとのことなので、省略名として MDS を今後採用することにする。

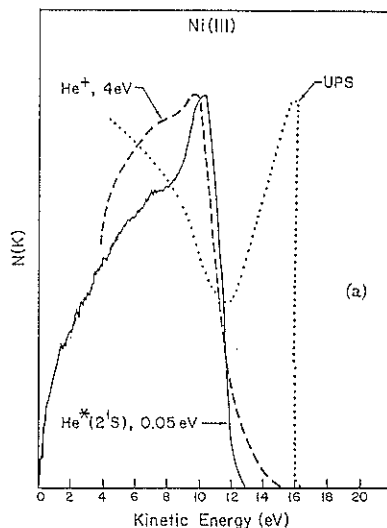
Table 1 Electronic properties of noble-gas atoms in the ground state and in electronically excited metastable states.

	Electronic state	Excitation energy E^* (eV)	Ionization energy IP (eV)	Lifetime (s)
He	$1S_0(1s^2)$	0.0	24.580	∞
	$3S_1(1s2s)$	19.820	4.768	4.2×10^3
	$1S_0(1s2s)$	20.616	3.972	2.0×10^{-2}
Ne	$1S_0(2p^6)$	0.0	21.559	∞
	$3P_2(2p^53s)$	16.619	4.946	24.4
Ar	$1S_0(3p^6)$	0.0	15.755	∞
	$3P_2(3p^54s)$	11.548	4.211	55.9

ここでは、準安定原子としてヘリウム (He^*) の場合について示されている。分子Mの分子軌道 ϕ_i の電子が、 He^* の $1s$ 準位へ遷移し、ひき続いて He^* の $2s$ 準位の電子が真空へ放出される。 He^* の $2s$ 電子が $1s$ へ遷移して、分子Mの ϕ_i 分子軌道から電子が放出されるのではないことは既に確かめられている。さて、真空中にとび出した電子の運動エネルギー E_k は近似的に $E(A^*) - IP(M)$ になる。 E_k を光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 略して UPS) と同様に測定すれば、分子Mの各分子軌道からの寄与によるスペクトルが得られる。Table 1 に希ガスの励起エネルギー E^* 、イオン化ポテンシャル IP 、および寿命を示す。ヘリウムの1重項準安定状態 $1S(1s2s)$ の寿命が3重項準安定状態 $3S(1s2s)$ に比べて短いのは、基底状態への遷移が、スピン許容遷移であるためであるが、この位の寿命があれば實際上問題なくプローブとして使用できる。励起エネルギーも、ほぼ UPS で使用されている He_I 共鳴線 (21.21 eV) と同じであり、分子の分子軌道の情報が、PIS では UPS と同じように得られる。しかし、PIS の特徴は、他の文献で詳しく紹介されているように、分子軌道の形についての情報を得ることができる点にある²⁻⁴⁾。

2. 脱励起の機構

この章では、準安定原子を固体表面にあてた場合について述べる。Fig. 2 に、Ni (111) に $\text{He}^*(1S)$ をあてた時に得られたスペクトルが実線で示されている⁵⁾。横軸はとび出した電子の運動エネルギー (E_k) で、縦軸は電子の強度である。このスペクトルを MDS スペクトルと呼ぶ。 He_I による UPS スペクトルも点線で示されている。この2つのスペクトルは、同じエネルギー分析器で測定された。UPS スペクトルの E_k 15 eV のピークは、Ni の 3d バンドである。 $\text{He}^*(1S)$ の場合は、 E_k が 10.5 eV にピークがあるが、 He_I の光源と $\text{He}^*(1S)$ のエネルギーの差 0.6 eV では、2つのピークのエネルギー位置の差


Fig. 2 Comparison of MDS, UPS and INS spectra from clean Ni (111).

を説明できない。このことは、Ni (111) に $\text{He}^*(1S)$ をあてた時におこるイオン化は、ペニング・イオン化ではないことを示している。Fig. 2 には、入射エネルギーが 4 eV の He^+ を同じ Ni (111) 表面につけた時に得られたスペクトルが破線で示されている。この実験法は、イオン中性化電子分光法 (Ion Neutralization Spectroscopy, 略して INS) と呼ばれていて、主にベル研の Hagstrum によって開発された。MDS スペクトルは、INS スペクトルに非常によく似ていることがわかる。以上のことから、 $\text{He}^*(1S)$ は Ni (111) 表面に近づいた時に、ニッケルに電子を渡して、イオン化してしまい、 He^+ が表面に衝突したことと同じになったと考えられる。このように、準安定原子が固体表面に衝突して、その励起エネルギーを固体に渡し、電子が真空中に放出する過程は、標的が分子の場合のように簡単ではない。Fig. 3 に示されているように、準安定原子が表面で脱励起するのは2つの過

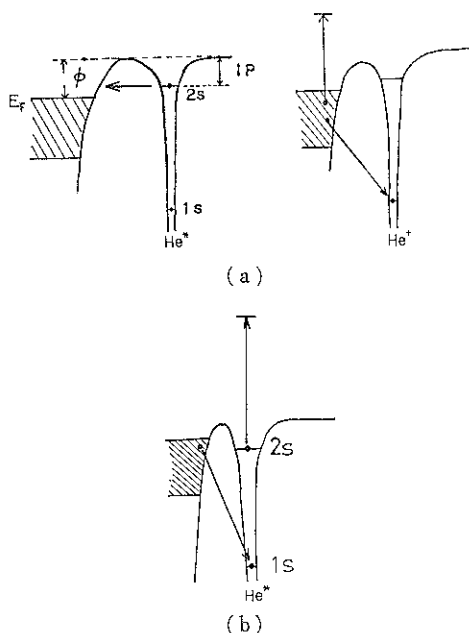


Fig. 3 Two deexcitation processes of He* on a metallic surface. (a) Resonance ionization (left) and following Auger-neutralization (right). ($1p < \phi$, INS-like) (b) Penning ionization. ($1p > \phi$, UPS-like)

程がある。Fig. 3(a)には、金属表面に He* が近づいた時のポテンシャルとエネルギー準位とが示されている。2つの過程は、He* の $2s$ 準位のイオン化ポテンシャル IP と金属表面の仕事関数 ϕ の大小関係で区別される。Fig. 3(a) は、 $IP < \phi$ の場合が示されている。He* が金属表面に近づくと、He* の $2s$ 準位から金属の非占有伝導帯へ、共鳴イオン化 (Resonance Ionization) する。この過程の確率は、He* の $2s$ 軌道と表面からしみ出した非占有状態の波動関数との重なり積分によって決まる。共鳴イオン化によって生じた He⁺ イオンは、さらに表面に近づく。Fig. 3(a) の右側に示されているように、今度はオージェ型の中性化 (Auger Neutralization) が起こる。この場合は、He* の $1s$ 軌道と金属の占有伝導帯の波動関数との重なり積分が重要になってくる。この中性化過程は、先に述べた INS と全く同じであり、得られる放出電子の運動エネルギースペクトルは、Fig. 2 にすでに示されたように、INS スペクトルによく一致している。この中性化過程はオージェ型の2電子過程であるので、UPS スペクトルのように、伝導帯の状態密度を直接に反映しているのではなくて、状態密度の積のようなもの (self convolution) になっている。したがって、得られたスペクトルの解析には、煩雑な面があり、この点が INS の欠点にもなっている。準安定原子のこ

のような脱励起過程を共鳴イオン化およびオージェ型の中性化の英語名の頭文字をとって RIAN 過程とよぶことにする。

一方、金属表面の仕事関数が、He* の $2s$ 準位のイオン化ポテンシャルよりも小さい場合には、Fig. 3(b) に示されているように、共鳴イオン化は起こらず、ペニング・イオン化が起こる。この場合、伝導帯電子はペニング・イオン化 (PI) 過程において1個しか関与しないので、得られるスペクトルは、UPS 状である。 $\phi < IP$ の条件を満足する金属としては、セシウム、カリウムなどのアルカリ金属がある。遷移金属・貴金属では、 $\phi > IP$ となり、RIAN 過程が起こる。

以上述べたように、準安定原子が固体表面に衝突した場合、ペニング・イオン化の他に、共鳴イオン化およびオージェ型の中性化などの過程によって脱励起するので、より一般的に、この分光法を準安定原子脱励起電子分光法 (MDS) と呼んでいるのである。

3. 実験装置

固体表面の研究に使用されている MDS の装置は、超高真空 (UHV) の測定室と高真空の準安定原子線発生部とから構成されている。ここでは、カリフォルニア大学サンタバーバラ校 (UCSB) とミュンヘン大学 (UM) の装置について述べる。UCSB⁶⁾ および UM⁷⁾ の装置の概略図が、Fig. 4, Fig. 5 にそれぞれ示されている。どちらも超音速ノズルビームをノズルとスキマーによって作り、その下流で直流放電又は電子衝撃により準安定原子を生成する。超音速ノズルビーム形成のためと、超高真空室の圧力上昇を防ぐために、UCSB では2段に、UM では3段に差圧排気している。UM が採用している電子衝撃の場合には、入射電子線のエネルギーが 120 eV の時、ヘリウム原子の 90% 以上が1重項状態 (1S) である。入射エネルギーを小さくすれば交換散乱の割合が増えるので、3重項状態が増加する。 1S は、以下に述べる方法により取り除くことができるので、 3S のみからなる準安定ヘリウムビームをつくることができる。すなわち準安定原子生成部の下流に置かれているヘリウム放電管の赤外光 ($2.06 \mu\text{m}$) によって、 $^1S(1s2s)$ は $^1P(1s2p)$ に励起され、ただちに HeI の発光を出して基底状態 $^1S(1s^2)$ へ遷移するので、 1S をとり除くことができる。

UM では電子線のエネルギー 30 eV においてヘリウム放電管を使用することにより、充分の強度の3重項準安定ヘリウムビームを得ている。UCSB では、直流放電により準安定原子を生成しているが、約 90% が1重項であり、ヘリウム放電管を使用して、残りの 10% の3重項のビームをつくることできる。準安定原子発生部の

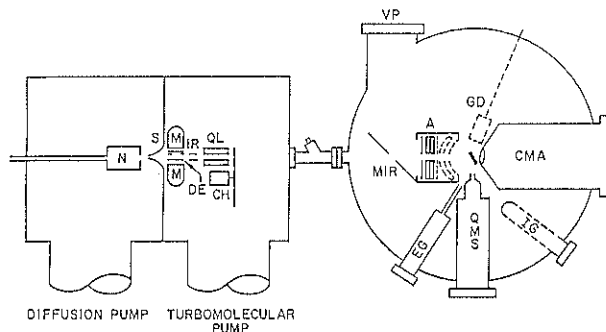


Fig. 4 A schematic drawing of the MDS apparatus of UCSB.

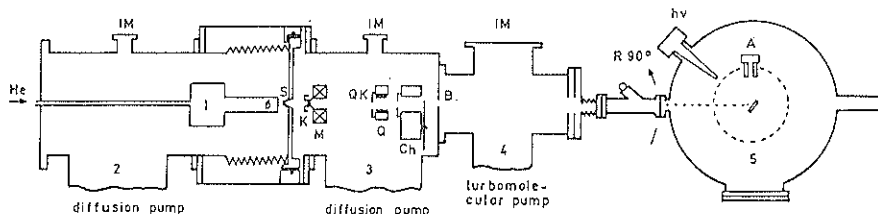


Fig. 5 Experimental arrangement of the MDS apparatus of University of München.

Table 2 Beam composition at the sample under standard operating conditions.

Particle	Intensity (particles/s)
He(ground state)	10^{14}
He*($^1S: ^3S=10:1$)	10^8
$h\nu$ and fast neutrals	$<10^6$
He ⁺ and He ²⁺ (Rydberg)	0

下流に平行平板の電極を置き高電界をかけることにより、準安定原子発生部で発生したイオンや高リドベルグ状態を取り除くことができる。その他に He_I や He_{II} などの光が発生するが、その強度は Table 2 に示されているように準安定原子の 1% 以下であり、ほとんど問題とはならない⁶⁾。このようにしてつくられた準安定原子線[†]は、超高真空用バルブを通して超高真空表面分析室に導入される。検出器としては、UM では半球型静電偏向型エネルギー分析器、UCSB では 4 枚半球グリッドとマイクロ・チャンネルプレートを使用している。そのため、UM では角度分解型、UCSB では角度積分型スペクトルが得られる。

4. 金属清浄表面の MDS

前に述べたように、セシウムやカリウムなどのアルカ

リ金属の表面に準安定原子を衝突させた場合とニッケルや銅などの遷移金属などの場合とで、その脱励起過程は異なる。以下、2つの場合について少し詳しく述べることにする。

4.1 アルカリ金属表面の MDS

後で述べるように、アルカリ金属表面でヘリウム準安定原子の 1 重項状態は、3 重項に変換するので、ここでは、3 重項状態だけを考えることにする。ミュンヘン大学の Woratschek らは、Cu (110) 面上に 140 K でセシウムなどのアルカリ金属原子を 10 原子層以上蒸着して試料とした⁷⁾。このアルカリ金属膜は多結晶膜である。Fig. 6(a) に He* の 3 重項状態をプローブとしたセシウム金属表面からの MDS スペクトルを示す。Cs 6s バンドの位置から、この MDS スペクトルは PI 過程によることがわかる。He_I 共鳴線による UPS スペクトルが Fig. 6(b) に示されている。Cs 6s バンドの強度が MDS では非常に大きいのにに対して、UPS では非常に小さいことが、2つのスペクトルの大きな違いである。21.2 eV の He_I 共鳴線では、アルカリ金属価電子帯の光イオン化断面積はかなり小さい。そのため、He_I UPS では、アルカリ価電子帯を調べるのは難しい。MDS では、Cs 5p 準位よりも 6s バンドの方が大きな強度を与えている。その理由は次のように考えられている⁷⁾。前にも述べたように、PI 過程では固体表面の占有状態の波動関数と He* の 1s 軌道との重なり積分が重要になる。従って He* が表面に近づいた時、セシウムの 6s

† Table 2 に示されているように原子線の大部分は基底状態ではある。

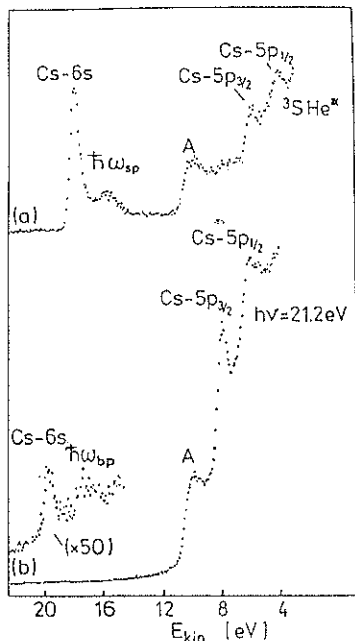


Fig. 6 (a) MDS and (b) UPS spectrum from a clean Cs polycrystal.

状態の方がより真空側に張り出しているため、5p に比べて 6s 状態からの放出強度が大きくなると理解される。このように p や d 軌道に比べて、s 軌道が大きな強度を MDS で示すことは、RIAN 過程が支配的な銅の表面でも見出されている。Fig. 6 で、A, $\hbar\omega_{sp}$, $\hbar\omega_{bp}$ と記されているピークは、それぞれ Cs OVV オージェピーク、表面プラズモン損失ピーク、バルクプラズモン損失ピークである。

さて、Fig. 6 に見られる MDS による Cs 6s バンドの形状は、自由電子近似から予想される形状とは異っている。すなわち、自由電子金属では、状態密度 $D(E)$ は理論的に $\sqrt{E}$ に依存しているのに対して、自由電子金属の典型であるセシウムの MDS では、6s バンドは立ち下がり側で $\sqrt{E}$ ではなく、指数関数的に減少している。UPS によると⁸⁾、Cs 6s バンドの形状は $\sqrt{E}$ 依存性を示しているの、この違いは PI 過程そのものに起因していると思われる。Waratschek らは、Fig. 7 のように PI 過程をモデル化して考え、表面からどの位の距離で PI がおこるかを見積り、Cs 6s バンドの形状についての考察をおこなった⁷⁾。Fig. 7(b) のように He* の 1s 軌道は原子核の位置に局在するとして、表面からの距離 d_{PI} でペニング・イオン化がおこる確率 Γ_{PI} が (2) 式のようになるとした。

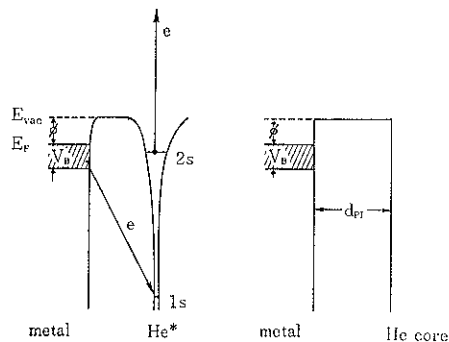


Fig. 7 (a) Electronic transition of Penning ionization. (b) Model potential for analysis. See text.

$$\Gamma_{PI} \sim \frac{1}{d_{PI}} \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_B + \phi - E)} \cdot d_{PI} \right] \cdot D(E) \quad (2)$$

ここで E は 6s バンドの底を基準としたエネルギー、 $\hbar$ はプランク定数を 2π でわったもの、その他は、Fig. 7 に示されている。(2)式では、6s バンドのエネルギー E の電子の波動関数は $\exp[-(1/\hbar)\sqrt{2m(V_B + \phi - E)} \cdot d_{PI}]$ 、遷移はクーロン相互作用を考えている。実験で得られた Cs 6s バンドの形状に最適合するように d_{PI} を求めたものが Table 3 に示されている。Cs の他のアルカリ金属についても同様の取り扱いにより、Li から Cs になるにつれて d_{PI} が大きくなっていることがわかる。この傾向は、大きい原子程、その価電子バンドの波動関数が真空側へ大きく張り出していることを示している。さて、Cs 6s バンドの形状についてであるが、結合エネルギー $E_B = V_B - E$ が小さい電子程、その波動関数 $\exp[-(1/\hbar)\sqrt{2m(V_B + \phi - E)} \cdot R]$ は表面から遠くまで張り出している。このため、フェルミ準位近傍の電子が主にペニング・イオン化をうけることになる。その結果、MDS スペクトルの中で 6s バンドは、指数関数的に立ち下がったのである。この例に見られるように、MDS では、PI 過程においても状態密度が単純にはスペクトルに反映さ

Table 3 Experimental work functions ϕ , valence band widths V_B and average distances of de-excitation d_{PI} .

Element	ϕ (eV)	V_B (eV)	d_{PI} (Å)
Li	2.4 ± 0.1	4.74	3.1 ± 0.4
Na	2.4 ± 0.1	3.24	4.0 ± 0.4
K	2.3 ± 0.1	2.12	4.4 ± 0.3
Rb	2.0 ± 0.1	1.85	4.6 ± 0.4
Cs	2.0 ± 0.1	1.59	5.1 ± 0.3

れてないことが多いので、強度および形状の議論には注意が必要である。

4.2 遷移金属・貴金属表面の MDS

アルカリ金属以外の遷移金属・貴金属では、通常仕事関数は 4~6 eV なので、PI ではなく、RIAN 過程がおこる。すでに Fig. 2 に Ni (111) の場合について示されているように、RIAN 過程による MDS スペクトルは、UPS スペクトルと比べて異っており、より滑らかな形状になっている。2 章でも述べたように、RIAN 過程では金属伝導帯の電子が 2 個関与していることが、PI 過程によるスペクトルとの相異の原因となっている。Fig. 8 にオージェ中性化の様子が示されているように、結合エネルギー $E+x$ の電子でその状態密度 $N(E+x)$ が He^+ の 1s 準位へ遷移し (遷移のマトリックス要素 H_1)、引き続いて $E-x$ の結合エネルギーを持つ電子が真空中へ運動エネルギー E_k でとび出す (遷移のマトリックス要素 H_2)。この過程全体の遷移確率 $P(E)$ は (3) 式のようにになる。

$$P(E) \sim \int_{-E}^E H_1 N(E+x) H_2 N(E-x) dx \quad (3)$$

$P(E)$ は、 $E_k = E^* - 2(E + \phi)$ という関係により、 $P(E_k)$ が得られることになる。実際には、実験によって放出電子の運動エネルギースペクトル $P(E_k)$ を測定し、金属伝導帯の状態密度 $N(E)$ を導き出したい。この方法については INS の発明者である Hagstrum が詳しく述べており¹⁰⁾、ここではその内容には立ち入らないことにする。また、最近 Sesselmann らによっても取り扱われている¹¹⁾。

順番が逆になったが、RIAN 過程ではオージェ中性化の前に共鳴イオン化 (RI) がおこっている。すなわち、

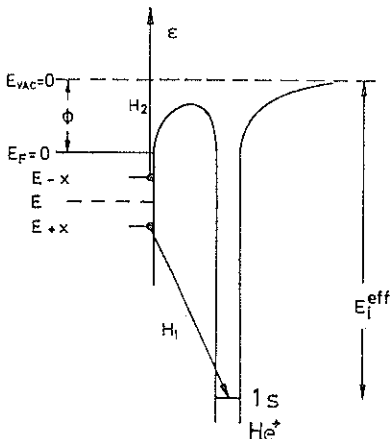


Fig. 8 Energy diagram of Penning ionization. See text.

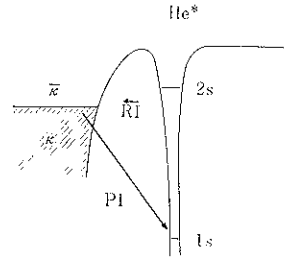


Fig. 9 Competitive two processes for deexcitation of He^* on a metal; resonance ionization (RI) and Penning ionization (PI).

He^* が表面に近づくときまず共鳴イオン化がおこり、 He^* が He^+ になる。そして、更に He^+ が表面に近づくと、オージェ中性化がおこる。ここでは、共鳴イオン化について述べる。 He^* が遷移金属や貴金属の表面に近づいてきた時、RI の他に PI がおこる確率もあるはずである。Fig. 9 には、PI の過程として、金属から He^* の 1s 準位への遷移だけを簡単のために示した。しかし、実際に得られる MDS スペクトルは RI のみがおこっていることを示している。このことは次のように説明される。RI 過程の遷移確率 Γ_{RI} は近似的に (4) 式のようにかける。

$$\Gamma_{\text{RI}} \sim |\langle 2s | \vec{r} | \rangle|^2 \quad (4)$$

ここで $|\vec{r}\rangle$ は、金属の非占有伝導帯の状態を表わしている。一方、PI 過程は近似的に (5) 式のようにかける。

$$\Gamma_{\text{PI}} \sim |\langle k | 1s \rangle|^2 \quad (5)$$

ここで $\langle k |$ は、金属の占有伝導帯の状態を示している。以上のことは、 $\langle k |$ と $|\vec{r}\rangle$ とでは波動関数の拡がりかたはあまり違わないとすれば、1s と 2s 準位の波動関数の拡がりかたが重要であることを意味している。2s 波動関数の方が 1s に比べて大きく拡がっているので、 He^* が表面に近づいた時、まず 2s 波動関数が $|\vec{r}\rangle$ と重なり始める。このように表面からかなり離れた所で RI が始まり、PI がおこり始める前までには、 He^* はほとんど RI により脱励起していることになる。前節でみたように、アルカリ金属では表面から 5 Å 以下の距離で PI がおこっている。従って RI がおこるのは、5 Å よりも表面から遠い位置であることを示唆している。Sesselmann らによる見積りによれば、Cu (110) および多結晶タングステンの場合、3 重項の He^* はそれぞれ 13, 19 Å で RI がおこり始めている¹¹⁾。

5. 化学吸着系への MDS の応用

金属表面上に水素や酸素が解離吸着した表面に He^* を衝突させた場合、RIAN 過程がおこり、CO などの分子が化学吸着した面では、RIAN 過程と PI 過程がおこ

ることが知られている。分子が多層膜を形成した場合には、PI 過程のみがおこる。

5.1 水素や酸素の解離吸着面

Fig. 10 に、清浄 Cu (110) 面と酸素を 10L ($1\text{L}=10^{-6}$ Torr·s) 露出した面の MDS スペクトルを示す¹¹⁾。同時に He₂ による UPS スペクトルも示されている。UPS スペクトルでは、約 5.5 eV の結合エネルギーに酸素 2p による構造が見られるが、あまり大きな変化はない。一方、MDS スペクトルは大きく変化しており、MDS の表面最外層に対する敏感さを示している。そして、UPS で見られた酸素 2p によるピークは、MDS では PI 過程なら 9.5 eV の運動エネルギー E_{kin} に現われるはずであるが、観測されていない。これは、酸素吸着した Cu (110) 面では、He* は RIAN 過程で脱励起していることを示す。また、Ni (111) 面の酸素吸着でも、RIAN 過程がおこっているという報告がある¹²⁾。Fig. 11 には、比較のために He⁺ イオンビームをプローブとした INS スペクトルが示されている¹³⁾。そのスペクトルは、MDS スペクトル* とよく似ている。酸素は、Ni (111) および Cu (110) 上で解離吸着している。その他に、アセチレンやエチレンなどの分子が表面に対して分子軸を平行にして吸着している場合にも、RIAN 過程で He* が脱励起していることが示されている¹⁴⁾。この後に述べる CO 吸着の場合には、PI 過程が主であることが示されている。CO 分子は金属表面上では分子軸を表面に垂直にして、炭素原子が金属と結合した形で吸着している。NO、NH₃ などのように表面から分子が真空側に大きく張り出しているような場合には、PI 過程がおこっ

† Fig. 11 では、MQS と書かれている。

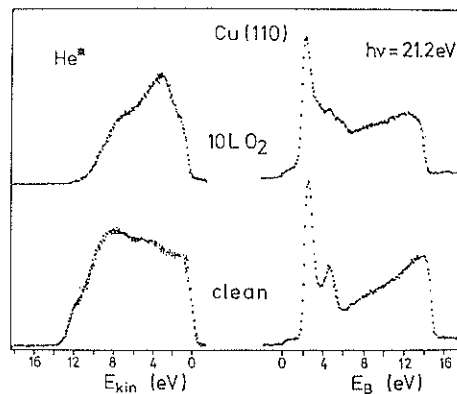


Fig. 10 MDS spectra (left) and UPS spectra (right) of a clean Cu (110) surface and after oxygen exposure.

ている。水素や酸素原子吸着面などのように、原子が小さくてその波動関数が真空側へ大きく張り出していないような場合には、RIAN 過程がおこっている。このことは、He* が表面に PI がおこる位近くに接近する前に、RI がおこっていることを示唆している。4章で述べたように、金属清浄表面の場合、He* は表面からの距離 10 Å 以上で共鳴イオン化がおこり、ペニング・イオン化がおこるのは 5 Å 以下である。従って、吸着原子が小さく、かつ下地金属の波動関数の広がりをシールドしていない場合には、PI がおこる距離よりも、表面から遠くで RI がおこってしまうと考えられる。CO 吸着の場合には、CO が大きく、かつ下地金属をよくシールドしているために、RI があまりおこらず、PI がおこる割合が増えたと思われる。

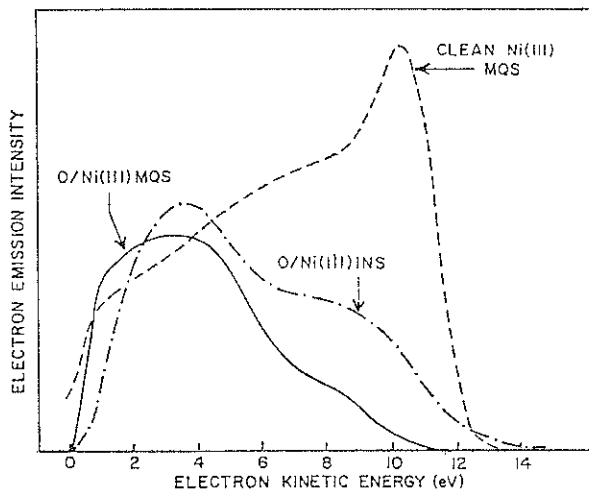


Fig. 11 MDS (MQS) and INS spectra of oxygen chemisorbed Ni (111) surface. MDS (MQS) spectrum from a clean Ni (111) is also shown.

5.2 CO 吸着面

前節で述べたように、CO が吸着した金属表面では、 He^* は主に PI 過程により脱励起する。しかし、RIAN 過程もおこっているようである¹⁵⁾。ここでは、この問題にこれ以上立ち入らないで、CO 吸着面の MDS スペクトルの特徴を述べることにする。Fig. 12 には、Ni (111) 上の CO 飽和吸着面の MDS と UPS スペクトルが示されている¹⁶⁾。横軸は運動エネルギー E_k と結合エネルギー E_B との 2つが表示されている。 E_B が同じになるように UPS スペクトルは左側へシフトしている。図からただちにわかるように MDS の方が CO の分子軌道 (4σ および $1\pi+5\sigma^*$) によるピークが顕著である。更に重要なことは、MDS では Ni 3d ピークが完全に見えていない

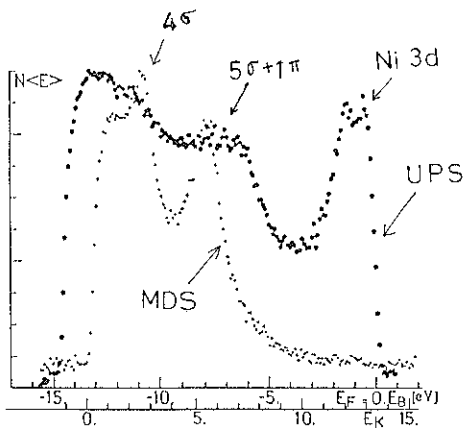


Fig. 12 MDS and UPS spectra of CO covered Ni (111).

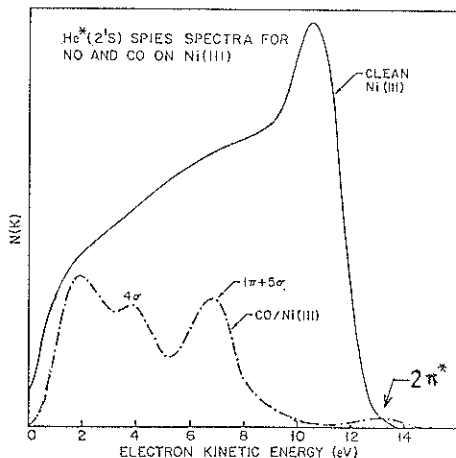


Fig. 13 MDS spectrum from CO/Ni (111).

† CO の分子軌道 1π および 5σ の結合エネルギーが近接しているために、2つのピークに分離されず、単一ピークとして観測されている。

いことである。Fig. 12 の実験グループは明らかにしていないが、同じ吸着系においてサンタバーバラグループは、Fig. 13 に示したように、運動エネルギー 13 eV のところに CO の $2\pi^*$ によるピークを見出した¹⁷⁾。このエネルギー位置は、UPS では、ちょうど Ni 3d バンドのあるところで、Fig. 12 に見られるように UPS で $2\pi^*$ の存在を確認することは非常に難しい。Ni (111) 上での CO の $2\pi^*$ の存在の確認は、CO の化学吸着の機構に対する一つの証明を与えた。Fig. 14 に示したように、CO の金属表面への吸着は、CO の 5σ 軌道から Ni 3d バンドへの電子の供与と、逆に Ni 3d から CO の $2\pi^*$ への逆供与という電子のやりとりによっていると考えられていた。しかし、UPS では前にも述べたように $2\pi^*$ バンドを検出できなかった。 $2\pi^*$ の MDS による発見は、MDS の有力性を印象づけた。

MDS の欠点の一つは、CO の吸着量が少ない時に、CO のピークの感度が良くないことがある。Fig. 15 に CO の露出量の増大に伴う MDS スペクトルの変化を示した。明らかに被覆率の小さい時は CO のピークを調べ

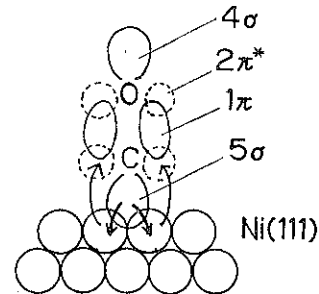


Fig. 14 Donation-backdonation model for CO chemisorption on transition-metal surface.

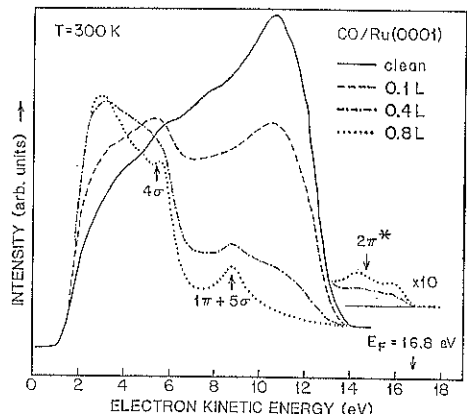


Fig. 15 Change of MDS spectra due to CO exposure on Ru (0001).

ることは困難である。0.8 L で、被覆率は 0.5 である。もう一つの欠点は、CO 分子軌道からの放出強度が被覆率に対して線型ではないことである。被覆率の小さいところと大きいところの強度の変化率が小さい。

6. トピックス

6.1 1重項・3重項変換

1重項のヘリウム準安定原子 (1S) を清浄セシウム金属表面に衝突させた時に、1重項から3重項へ変換することが見出された⁷⁾。その他に Ni (111) 上のカリウム単原子層¹⁸⁾、Cu (111) 上のセシウム単原子層¹⁹⁾でも見出されている。Fig. 16 に示したように、セシウム金属表面上からとび出した電子の運動エネルギースペクトルは、1重項ヘリウムが入射した時と3重項ヘリウムが入射した時とで、1ヶ所を除き同じである⁷⁾。唯一異なる点は、Fig. 16 で β と示されたピークである。 α と β のピークのエネルギー差は 0.8 eV あり、この値は 2^1S と 2^3S との励起エネルギーの差に等しい。このことは、 β は 2^1S から、 α は 2^3S によるものであることを示し、1重項の約 95% は 3重項に変換されていることを意味している。すなわち、ペニング・イオン化がおこる前に、ほとんどの1重項は3重項に変わってしまっている。

この変換の原因については少し議論^{18,19)}がおこなわれたが、現在では次のように考えられている⁷⁾。実は、この1重項・3重項変換は、前に述べたペニング・イオン化の機構と非常によく似ている。すなわち、Fig. 17 に示されているように、標的金属の伝導帯電子が、3重項状態の $2s$ 単位へ遷移し、すでに占有されている1重項状態の $2s$ 単位から電子が放出するという機構である。ここで、 $2s$ 単位はスピン状態を区別している。しかし、この時、放出電子の受けとるエネルギーは小さいので、

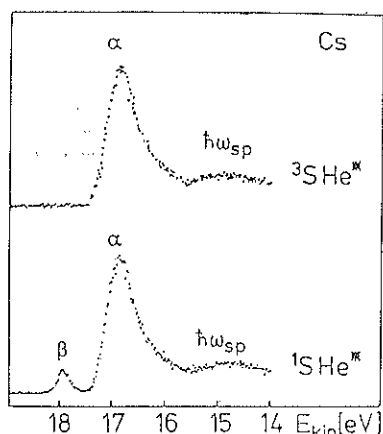


Fig. 16 Triplet (3S) and singlet (1S) MDS spectra from a clean Cs polycrystal.

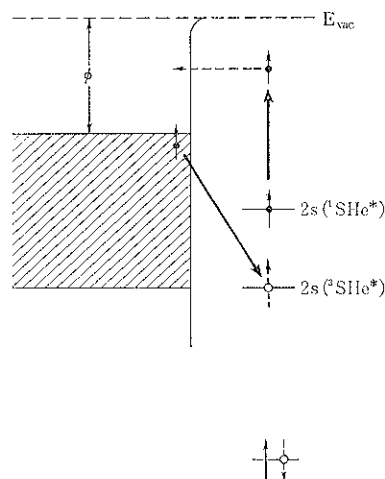


Fig. 17 Mechanism of singlet triplet conversion. Small arrows show electron spin, and solid arrow is occupied and broken arrow empty state.

Fig. 17 に示されているように、真空の外にとび出すことができない。前に述べた通常のペニング・イオン化の場合は、金属伝導帯の電子が最初に落ちる先が、 $2s$ 単位ではなくて、 $1s$ 単位であった。そのため大きなエネルギーを得て $2s$ 単位からとび出した電子は表面ポテンシャルの障壁を乗り越えて真空中にとび出し、スペクトルが得られたわけである。このようなスピンのフリップ・フロップは、表面での電子・空孔対の形成を伴っているので、フェルミ単位より上の非占有状態の状態密度に、変換効率は影響を受けている。

6.2 金属単結晶表面上の異種金属単原子層膜

金属単結晶表面へ異種金属原子を蒸着して単原子層膜を形成する。このようにして得られた単原子層膜の性質は、下地金属の影響で、その金属の最外表面原子層の性質から大きく変化していることが期待される。すなわち、新しい金属と考えることもできる。また、単原子層膜の新しい性質が、何番目の層で消失して、その金属独自のものになってしまうかを調べることも興味深いことである。このような目的のためには、すなわち表面最外層の電子状態を知るには、UPS だと表面数層についての平均情報なので適当ではない。MDS は、 He^* をプローブとしているので、表面第1層のみの情報を与えるので、今回の目的には適切である。

Tochihara らは、Ru (0001) 上に Cu を蒸着して、MDS スペクトルをとった²⁰⁾。Cu は Ru (0001) 上で層状成長することはすでにわかっている。なお、Cu は Ru と合金化しない。Fig. 18 に Cu の被覆率の増加に対する MDS スペクトルの変化を示す。Cu の被覆率は、

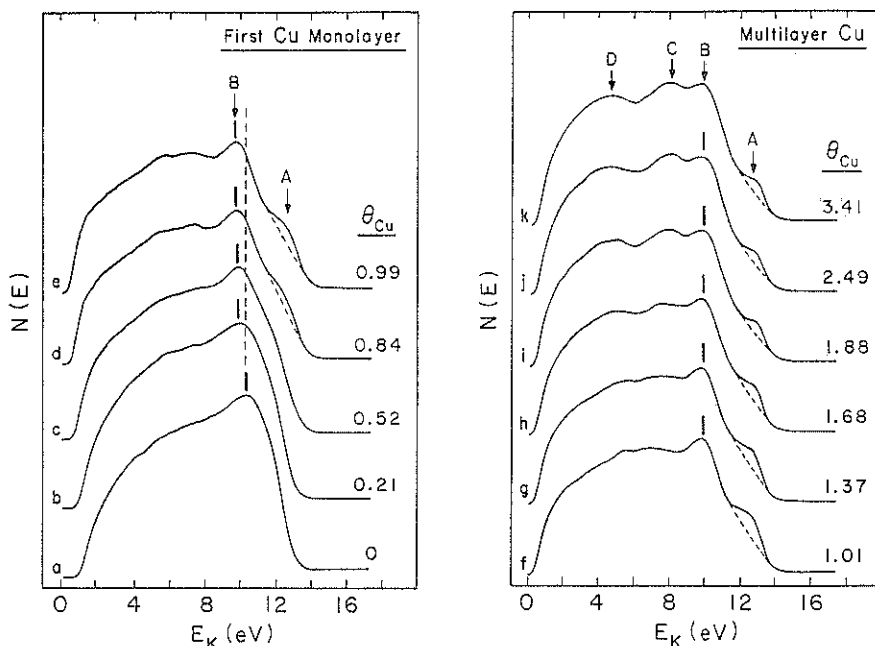


Fig. 18 Development of MDS spectrum for Cu overlayer on Ru (0001).

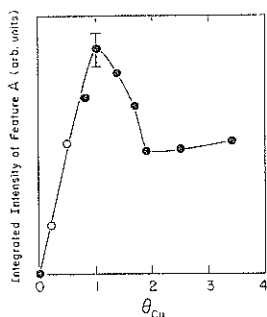


Fig. 19 Intensity change for feature "A" in MDS spectra of Cu/Ru (0001).

Cu の昇温脱離スペクトルから得た。Fig. 18 の MDS スペクトルはすべて RIAN 過程による。Cu の単原子層が完成した時は、MDS スペクトルには新しく、A と B のピークが出現している。そして、ピーク A は Cu の被覆率が更に増加するにつれて減少していく。4 章で述べたように、RIAN 過程によるスペクトルは金属表面の状態密度を直接反映しているのではないが、そのピークの強度は状態密度についての情報を持っているはずである。ピーク A の強度 (Fig. 18 に破線で示されている領域) を Cu の被覆率に対してプロットすると、Fig. 19 のような興味深い関係が得られ、次のことが読みとれる。Cu の第 2 層目からは、その電子状態はバルクの銅

の表面と同じになる。すなわち、第 1 層目 (Ru に直接結合している層) のみが、銅の表面とは異なっている。

この Ru に直接結合している Cu の単原子層の MDS では、ピーク A がバルクの場合よりも増大している。この増大は、恐らく Ru 4d と Cu 3d の相互作用による新しく生じた化学結合状態によるものと考えられる。角度分解 UPS およびバンド計算からも、同様な化学結合状態が報告されている²¹⁾。

6.3 サンドイッチ構造などの評価

金属表面に原子または分子 A を 1 原子層吸着させた面に、新たに別の原子あるいは分子 B を吸着させた場合、Fig. 20 に示したような、様々な吸着過程がおこることが予想される。(a) は層状成長、(b) はクラスター形成、(c) は混合あるいは置換である。このような吸着過程を調べるためには、MDS は有力である。というのは、MDS では常に最外層の原子のみを検出するので、上記の膜形成過程についての適切な情報を得ることができる。以下に 3 つの吸着系、 $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{Ni}$ (111)、 $\text{Cu}/\text{CO}/\text{Ru}$ (0001)、 $\text{K}/\text{CO}/\text{Ru}$ (0001) について述べる。ここで、 $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{Ni}$ (111) などの表記法の意味は、Ni (111) 面に最初に CO を吸着させ、その後 NH_3 を吸着させたことを表わしている。Tochihara らは、Fig. 21 に示したように、103 K で Ni (111) 上に CO を飽和吸着させた面に、 NH_3 を吸着させて、MDS スペクトルの変化を調

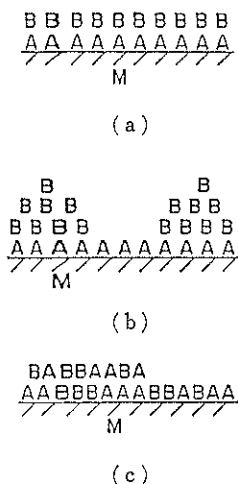


Fig. 20 Various possible modes of growth of B atoms (molecules) on top of a monolayer of A atoms (molecules).

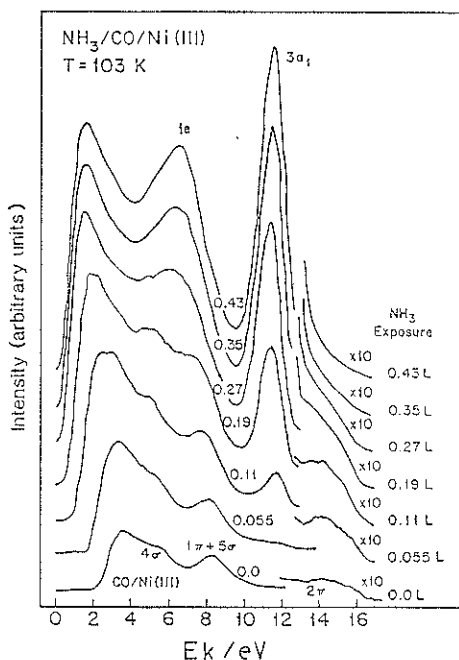


Fig. 21 MDS spectrum of NH_3 adsorbed on CO/Ni (111) for various NH_3 exposures.

べた²²⁾。 NH_3 の露出量の増大に伴い、COの分子軌道である $1\pi+5\sigma$ および 4σ によるピークが消滅し、新たに NH_3 の分子軌道 $3a_1$ と $1e$ が出現し、0.43Lの露出量で、その強度も飽和している。昇温脱離の実験から0.43Lの露出量で NH_3 がちょうど単分子層膜をつくったことがわかっている。従って、 $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{Ni}$ (111)の場合は、層状成長をし、分子のサンドイッチ構造を形成した

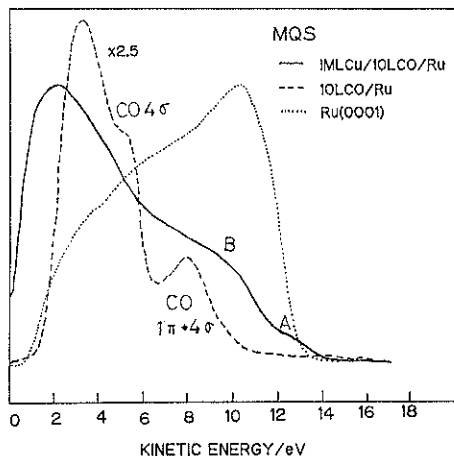


Fig. 22 MDS spectrum from $\text{Cu}/\text{CO}/\text{Ru}$ (0001).

ことがわかった。

金属/分子/金属型のサンドイッチ構造形成の例として、 $\text{Cu}/\text{CO}/\text{Ru}$ (0001)²³⁾ および $\text{K}/\text{CO}/\text{Ru}$ (0001)²⁴⁾ がある。Fig. 22 で清浄 Ru (0001) 表面および CO が 100 K で飽和した面の MDS スペクトルは、今までに述べてきたようにそれぞれ RIAN および PI 過程によるものである。CO 飽和吸着面に Cu を単原子層付けた面の MDS スペクトルは、明らかに RIAN 過程によるものであり、6.2 節で示した Cu 単原子層に特有な構造 A と B とが同じエネルギー位置に出現している。また、CO によるピークも消滅している。以上から、 Cu は CO の上に乗っていて、金属/分子/金属型のサンドイッチ構造が形成されていることがわかる。ただし、これは低温 (200 K 以下) で達成されるのであって、200 K 以上では CO と Cu との置換がおこる。 $\text{K}/\text{CO}/\text{Ru}$ (0001) 系でも、CO の分子軌道によるピークは消滅し、 $\text{K} 4s$ バンドの大きなピークが観測されていることから、この場合も、金属/分子/金属型のサンドイッチ構造ができた結論された。

このように、サンドイッチ構造が確かにできているかを評価する手段として、MDS は有力である。

7. おわりに

本解説では、MDS の基礎の他に、表面科学への具体的応用例として、いくつかのトピックスを加えた。すでに明らかになったように、MDS スペクトルの解釈は、一筋縄ではいかない面がある。MDS の理論の発展が望まれる。走査型トンネル顕微鏡 (STM) の最近の進歩に伴い、表面最外層の波動関数の拡がりなどについても理論的研究が活発になってきており、今後の発展が期待される。表面最外層を調べる手段として、MDS は、STM、

原子線回折などと共に注目されていくと思われる。

謝 辞

ここに述べた筆者らの仕事はカリフォルニア大学サンタバーバラ校でおこなわれたものである。H. Metiu, R. M. Martin 両教授に感謝する。

文 献

- 1) A. Niehaus : *Adv. Chem. Phys.* **45**, 339 (1980).
- 2) K. Ohno, H. Mutoh and Y. Harada : *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4555 (1983).
- 3) K. Ohno, S. Matsumoto and Y. Harada : *J. Chem. Phys.* **81**, 4447 (1984).
- 4) 大野公一, 原田義也 : *現代化学* No. 157 4月号, 14 (1984).
- 5) F. Bozso, J. T. Yates, Jr., J. Arias, H. Metiu and R. M. Martin : *J. Chem. Phys.* **78**, 4256 (1983).
- 6) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers and W. Sesselmann : *Surf. Sci.* **121**, 161 (1982).
- 7) B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl and H. Haberland : *Surf. Sci.* **180**, 187 (1987).
- 8) E. Jansen and E. W. Plummer : *Phys. Rev. Letters* **55**, 1912 (1985).
- 9) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin : "Solid State Physics" (Saunders College, Philadelphia 1976) p. 38.
- 10) H. D. Hagstrum and G. E. Becker : *Phys. Rev.* **B 4**, 4187 (1971).
- 11) W. Sesselmann, B. Woratschek, J. Küppers, G. Ertl and H. Haberland : *Phys. Rev.* **B 35**, 1547 (1987).
- 12) F. Bozso, C. P. Hanrahan, J. Arias, H. Metiu, J. T. Yates, Jr. and R. M. Martin : *Surf. Sci.* **128**, 197 (1983).
- 13) Y. Takeishi and H. D. Hagstrum : *Phys. Rev.* **137**, A 641 (1965).
- 14) W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers and H. Haberland : *Surf. Sci.* **146**, 17 (1984).
- 15) 梶原 浩 : *日本物理学会誌* **42**, 482 (1987).
- 16) J. Roussel, C. Boiziau, R. Nuvolone and C. Reynaud : *Surf. Sci.* **110**, L 634 (1981).
- 17) F. Bozso, J. Arias, J. T. Yates, Jr., R. M. Martin and H. Metiu : *Chem. Phys. Letters* **94**, 243 (1983).
- 18) J. Lee, C. Hanrahan, F. Bozso, R. M. Martin and H. Metiu : *Phys. Rev. Letters* **54**, 1440 (1985).
- 19) B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers and G. Ertl : *Phys. Rev. Letters* **55**, 611 (1985).
- 20) H. Tochihara, G. Rocker, R. M. Martin, H. Metiu and J. T. Yates, Jr. : *Surf. Sci.* (to be published.)
- 21) J. E. Houston, C. H. F. Peden, P. J. Feibelman and D. R. Hamann : *Phys. Rev. Letters* **56**, 375 (1986).
- 22) H. Tochihara, G. Rocker, J. D. Redding, J. T. Yates, Jr., R. M. Martin and H. Metiu : *Surf. Sci.* **176**, 1 (1986).
- 23) H. Tochihara, G. Rocker, R. M. Martin and H. Metiu : *Surf. Sci.* (to be published.)
- 24) C. Cobb, G. Rocker, H. Tochihara, R. M. Martin and H. Metiu : *Surf. Sci.* (to be published.)