

準安定原子による表面励起過程

増 田 茂

東京大学教養学部 153 東京都目黒区駒場 3-8-1

(1993年1月8日受理)

Solid Surface Excitation Processes by Rare-Gas Metastable Atoms

Shigeru MASUDA

Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo
Komaba 3-8-1, Meguro, Tokyo 153

(Received January 8, 1993)

希ガスの準安定原子 A^* を固体表面に衝突させると、 A^* は直接的に、または中間状態を経て段階的に基底状態に脱励起し、表面から電子が放出される。このイオン化過程の最もユニークな点は、電子の放出が表面最外層から選択的に起こること、最外層の電子分布（いいかえれば、表面波動関数の空間分布）が重要な役割を果たす。本稿では、 A^* と表面の相互作用、実験方法を述べた後、測定例をわれわれの研究室で得られた結果を中心に解説する。また、 A^* のスピンの反転する現象や多体効果についても簡単に紹介し、今後の問題点を探る。

1. はじめに

最近、光や電子などの良質のビームが容易に得られるようになって、固体表面の励起過程に関する詳細な実験が行えるようになった。各種のレーザーを用いた表面反応ダイナミクスの研究はその好例であろう¹⁾。本稿では、希ガスの準安定原子 (A^*) による固体表面のイオン化過程を取り上げる。この現象はグロー放電の際に陰極表面で起きる過程としてかなり以前から知られていたが²⁾、電子分光による詳細な解析が始まったのは 1975 年以降のことである³⁾。

表 1 に A^* の電子配置とエネルギーを示した。実験では通常、 $\text{He}^*(1s^2s^1, 2^1S)$ や $\text{He}^*(1s^2s^1, 2^3S)$ が用いられることが多い。電子構造が単純であること、励起エネルギーが大きいこと、単一励起種からなるビームが容易に得られることなどによる。 A^* によるイオン化では、

(i) A^* が固体内部には侵入しないため、電子の放出が表面最外層から選択的に起きる⁴⁻⁶⁾、

(ii) 電子放出の確率が表面波動関数の空間的な拡がりによって大きく依存する⁴⁾、

など、光イオンには見られない特徴が現れる。さらに最

表 1 希ガスの準安定励起原子

		励起エネルギー	イオン化エネルギー	寿命
		$E(A^*)$ (eV)	$E(A^+)$ (eV)	
He	$1^1S_0(1s^2)$	0	24.580	∞
He^*	$2^1S_0(1s^12s^1)$	20.616	3.972	3.8×10^{-2}
	$2^3S_1(1s^12s^1)$	19.820	4.768	4.2×10^3
Ne	$1^1S_0(2p^6)$	0	21.559	∞
Ne^*	$3^1P_0(2p^53s^1)$	16.716		4.3×10^2
	$3^1P_2(2p^53s^1)$	16.619	4.946	2.4×10
Ar	$1^1S_0(3p^6)$	0	15.755	∞
Ar^*	$3^1P_0(3p^54s^1)$	11.723		4.5×10
	$3^1P_2(3p^54s^1)$	11.548	4.211	5.6×10

近、アルカリ金属の蒸着面における $\text{He}^*(2^1S) \rightarrow \text{He}^*(2^3S)$ 変換など準安定原子の電子スピンの反転する現象⁷⁻¹³⁾や多体効果が顕著に現れる現象¹⁴⁾も見出された。以下では、最も単純な系である気体分子のイオン化過程（ペニングイオン化）について簡単に述べた後、固体表面の測定例について紹介する。

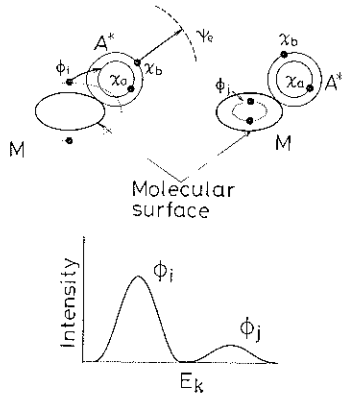
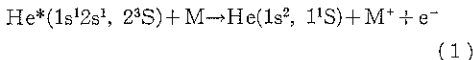


図 1 準安定原子 A^* と分子 M の相互作用
 He^* の場合, $\chi_a: 1s$ 軌道, $\chi_b: 2s$ 軌道

2. 準安定励起原子と物質の相互作用

まず気体分子を対象とした最近の研究例を通してペニングイオン化 (Penning Ionization, PI) の特徴を述べよう。図 1 に $He^*(1s^1 2s^1, 2^3S)$ を例にとって、閉殻分子 M の PI 過程:



を模式的に示した。この過程では、 M の分子軌道 (ϕ_i) から電子が He^* の $1s$ 軌道 (χ_{1s}) の正孔を埋め、同時に He^* の $2s$ 軌道 (χ_{2s}) から電子が連続状態 (ψ_e) に放出される。この遷移が起こる確率は、つぎの積分で与えられる¹⁵⁾。

$$|\langle \phi_i(r_1) \chi_{2s}(r_2) | (1/|r_1 - r_2|) | \chi_{1s}(r_1) \psi_e(r_2) \rangle|^2 \quad (2)$$

(2)式から、 M から He^* への電子移動の起こりやすさは近似的に ϕ_i と χ_{1s} の重なりによって支配されることがわかる。 He^* は M の斥力表面 (図 1 の太線) より内側には近づけないから、この重なりは図 1 の ϕ_i 軌道のように分子の斥力表面より外側に広がった軌道では大きく、 ϕ_i 軌道のように分子の内側に局在した軌道では小さくなる。したがって遷移確率 (電子放出確率) も ϕ_i 軌道では大きく、 ϕ_j 軌道では小さい¹⁶⁾。

具体例を挙げよう。図 2 は $Cr(CO)_6$ 分子の $He^*(2^3S)$ によるペニングイオン化電子スペクトル (PIES) と $He I$ 共鳴線による紫外光電子スペクトル (UPS) である¹⁷⁾。UPS で観測されたバンド 1, 2~8, 9~11 はおおよそ $Cr 3d$, $CO 5\sigma/1\pi$, $CO 4\sigma$ 軌道由来の分子軌道に基づく。対応するバンドは PIES に出現しているが、その強度分布は著しく異なっている。まず $Cr 3d$ 軌道に由来するバンド 1 は強度がきわめて弱く、 $CO 4\sigma$ 軌道に基づくバンド 9~11 はたいへん強調されている。これは、 $Cr 3d$ 軌道が 6 個の CO 分子に囲まれているために、 He^* と有効に相

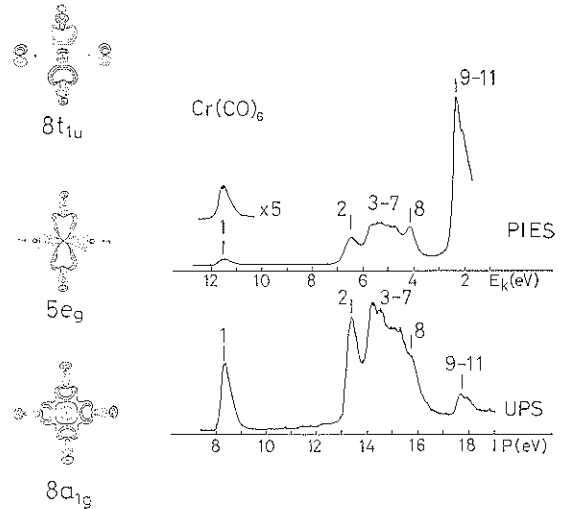


図 2 $Cr(CO)_6$ の $He I$ UPS と $He^*(2^3S)$ PIES¹⁷⁾
 左方に $CO 5\sigma$ の由来の三つの分子軌道の等高線を示す。バンド 2, 8 は $8t_{1u}$, $8a_{1g}$ 軌道に帰属される。

相互作用できないのに対し、 $CO 4\sigma$ 軌道は分子の外側にある酸素原子に大きな電子密度をもつため、 He^* と優先的に反応することによる。また $CO 5\sigma/1\pi$ 軌道由来のバンドのうちではバンド 8 が強い。これは図 2 の等高線で示したように、 $8a_{1g}$ 軌道が $CO 5\sigma$ 軌道間の through-space interaction によって空間的に大きな分布をもつことによる。このように、PI 過程では分子軌道の空間的な広がりを反映した局所的な電子放出が起こるのである。

準安定原子による固体表面からの電子放出過程は、分子の場合に比べて複雑である。図 3 に $He^*(2^3S)$ が金属表面および絶縁体表面に衝突したときの脱励起過程を示す¹⁸⁾。 He^* が真空中から金属表面に近づくとき、 He^* のイオン化エネルギーは鏡像効果によって 1~2 eV 低下する ($He^* 2^3S$ では ~2-3 eV)。遷移金属や貴金属、一部の

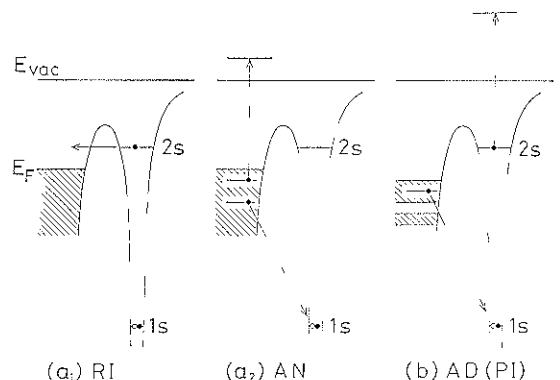


図 3 He^* の脱励起過程

(a₁) 共鳴イオン化 (RI), (a₂) オージェ中和 (AN),
 (b) ペニングイオン化 (PI)

半導体の表面では、このエネルギー領域に伝導帯が存在するので、 He^*2s 電子はトンネル効果によって伝導帯に移動し、 He^+ イオンが生じる。この過程は、移動する電子のエネルギーが変わらないため、共鳴イオン化 (Resonance Ionization, RI) と呼んでいる。 He^+ が表面にさらに接近すると、金属の価電子が1個、 He^+ の1s 正孔に移り、同時に金属の他の価電子が真空中に放出される。この過程をオーグジュ中和 (Auger Neutralization, AN) という。すなわち He^* を金属表面に衝突させると、RI 過程によって He^+ イオンが生じた後、AN 過程によって金属から2個の価電子が放出されるので、 He^+ イオンを直接衝突させたときに得られるイオン中和スペクトル (INS) と似たものとなる。RI 過程が起きる確率は、 He^* の 2s 単位に対応する伝導帯の波動関数を ϕ_c とすると、

$$\Gamma_{\text{RI}} \propto \sum |\langle \phi_c(\mathbf{r}) | \chi_{2s}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (3)$$

で与えられる¹⁹⁾。一方、絶縁体やアルカリ金属の表面では、 He^*2s 単位に対応する位置に伝導帯が存在しないので、RI 過程は起こらない。このときは表面の価電子が He^* の 1s 軌道に移動し、同時に $\text{He}^* 2s$ 電子が真空中に放出される。つまり気体分子の場合と同様にペニングイオン化 (PI) 過程が生じる。PI 過程が起こる確率は、価電子帯の波動関数を ϕ_v とすると、

$$\Gamma_{\text{PI}} \propto \sum |\langle \phi_v(\mathbf{r}_1) \chi_{2s}(\mathbf{r}_2) | (1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) | \chi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_v(\mathbf{r}_2) \rangle|^2 \quad (4)$$

で表わされる¹⁸⁾。PI 過程は金属表面においても、RI+AN 過程の競争過程として起こりうるが、その割合は著しく少ない ($\Gamma_{\text{PI}} \ll \Gamma_{\text{RI}}$)。これは、RI 過程に関与するのが He^*2s 電子 (有効半径 $r_{\text{eff}} \sim 2.5 \text{ \AA}$) であり、PI 過程に関与するのが He^*1s 正孔 ($r_{\text{eff}} \sim 0.3 \text{ \AA}$) であるため、表面には 2s 電子のほうが先に接近することによる。なお、金属表面で脱励起されずに散乱される He^* の割合は、 10^{-3} 以下とされている ($\Gamma_{\text{RI}} \sim 1$)²⁰⁾。

以上のように、準安定原子を固体表面に衝突させると、PI 過程だけでなく RI+AN 過程でも電子の放出が起こるので、両過程により放出された電子の分光を総称して準安定原子電子分光 (Metastable Atom Electron Spectroscopy, MAES) と呼ぶことにする[†]。

PI 過程と RI+AN 過程を特定するには、準安定原子電子スペクトル (MAES) を UPS および INS

と比較すればよい。また、より直接的な方法として、 He^* (2^1S) と $\text{He}^*(2^3S)$ による MAES を比較してもよい。PI 過程の場合、二つのスペクトルに励起エネルギーの差 ($\sim 0.8 \text{ eV}$) が反映されるのに対し、RI+AN 過程の場合には、いずれの He^* もいったん He^+ にイオン化されるので、同一のスペクトルを与えるからである。

3. 実験

MAES で用いられる装置は、原子源を除くと通常の電子分光装置と同様である²¹⁾。以下では、原子源を中心に述べる。

希ガスの準安定原子を発生させるにはさまざまな方法があるが、MAES では電子衝撃や放電を利用することが多い。これらの方法を用いると、励起原子の並進運動エネルギーが $\sim 0.1 \text{ eV}$ 以下の高輝度のビームが得られ、並進運動に基づく試料のイオン化やスパッタリングを抑えることができる。図4に筆者らの研究室で用いている冷陰極放電型原子源の概略を示す¹⁷⁾。原子源は放電室と選別室からなり、スキマー4 (孔径, $1 \text{ mm}\phi$) を隔てて、ターボ分子ポンプ (300 l/s) で差動排気されている。放電の際には、高純度の希ガスをパイレックス管1に導入して、ノズル2 (窒化ボロン, 0.4ϕ) から噴出させる。円筒電極3に数百Vの直流電圧を印加すると、陰極とスキマーの間で放電し、そこで発生した励起原子の一部がスキマーを通り抜けて、選別室に導かれる。放電によって生成した電子や Rydberg 原子は電極5の静電場によって取り除く。He の場合、放電によって 2^1S と 2^3S 状態の励起原子が発生するが、前者はパイレックス製の He 放電管 (クエンチランプ) 6 によって除去することができる。これは、6 から照射される赤外光 ($2.06 \mu\text{m}$) によって $\text{He}^*(2^1S)$ は 2^1P 状態に励起され、光学許容遷移 ($2^1P \rightarrow 1^1S$) を経て脱励起されることによる。Ne や Ar の場合、放電によって、 3P_2 と 3P_0 状態の準安定原子が生成するが、その分離には特定の波長をもつレーザーが必要である²²⁾。このようにして得られた励起原子ビームは、

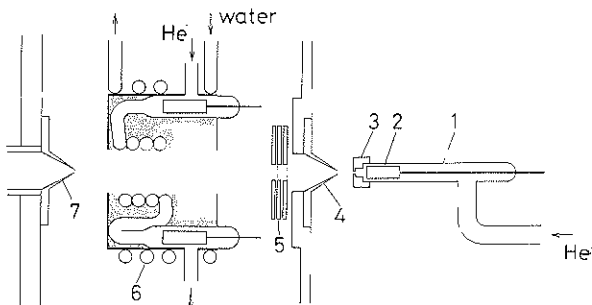


図4 準安定原子源¹⁷⁾

[†] MAES の代わりに、MDS (Metastable Deexcitation Spectroscopy), MQS (Metastable Quenching Spectroscopy), MIES (Metastable Impact Electron Spectroscopy) も使われる。

スキマー7でさらに絞られて試料室に入射する。

電子衝撃法では、電子の加速電圧を調整することによって、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の生成比を容易に変えることができるという特徴をもつが、ビーム強度が放電法に比べて 1~2 けた低いのが難点である。

4. 測定例

4.1 表面最外層の選択的イオン化

2章では、準安定原子による表面励起過程で最も大きな特徴は表面最外層で選択的なイオン化が起こることであると述べた。ここでは、 He^* が RI+AN 過程を経て脱励起する例として Si の清浄表面を、また PI 過程を経る例として Si の酸化膜を取り上げよう。

図5, 6に Si(111)-7×7 面の He I 共鳴線による UPS と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ による MAES を示す²³⁾。UPS には、フェルミ準位 (E_F) の下、0.3, 0.8, 1.8 eV に表面準位に基づく鋭いピーク (Si_{-3}) とバルクバンドに基づくピーク (B) が観測されている。走査トンネル分光によると、 Si_{-1} および Si_{-2} は dangling-bond 表面準位、 Si_{-3} は back-bond 表面準位に帰属されている²⁴⁾。一方、MAES はしきい値付近で尾を引くが (以下、tail 構造と呼ぶ)、全体としてはなだらかな曲線を描き、UPS で観測されたような構造をもたない。この結果は、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ は 7×7 表面で RI+AN 過程を経て脱励起していることを示す。実際、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ を衝突させても図5と同一のスペクトルが得られ、いずれの He^* も He^+ を経由して脱励起することがわかる。

まず RI 過程について調べてみよう。表面近傍における He^*2s 電子のイオン化ポテンシャル (IP_{eff}) は、

$$IP_{\text{eff}} = E'(\text{He}^+) - E'(\text{He}^*) \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $E'(\text{He}^+)$ と $E'(\text{He}^*)$ は表面近傍での He 有効イオン化ポテンシャルと He^* の有効励起エネルギーである。 $E'(\text{He}^+)$ は実験的に以下のように見積ることができる。AN 過程で遷移に関与する価電子の結合エネルギーを $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ (E_F を基準) とすると、放出電子の運動エネルギー (E_K) は次式で近似できる。

$$E_K \sim E'(\text{He}^+) - \varepsilon_i - \varepsilon_j - 2\phi \quad (6)$$

ここで ϕ は表面の仕事関数である。したがってフェルミ準位から 2 個の電子が引き抜かれたとき、放出電子は最大の運動エネルギー $E_K(\text{max})$ をもつ。7×7 表面の場合、実測から $E_K(\text{max}) = 13.5$ eV, $\phi = 4.6$ eV, $\varepsilon_i = \varepsilon_j = 0$ であるから、 $E'(\text{He}^+)$ は 22.7 eV となる。この値が気相の値 (25.6 eV) より 1.9 eV も低くなっているのは、主に He^+ イオンの鏡像ポテンシャル効果による¹⁸⁾。一方、 He^* は表面近傍においても van der Waals 力などの弱い力しか受けないため²⁵⁾、 $E'(\text{He}^*)$ として気相の値

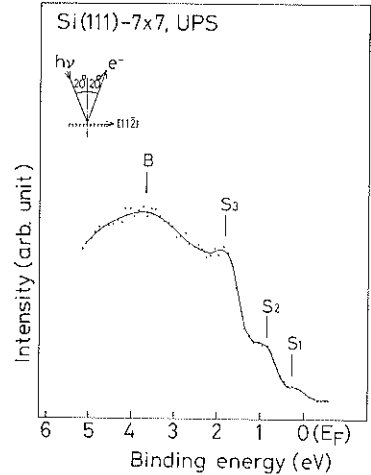


図5 Si(111)-7×7 表面の He I UPS²³⁾

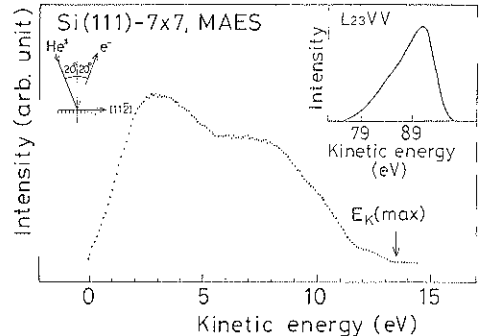


図6 Si(111)-7×7 表面の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ MAES²³⁾
挿入図は X 線照射によって得られた L_{23}VV オージェスペクトル²⁷⁾

をそのまま用いると、 $IP_{\text{eff}} \sim 22.7 - 19.8 = 2.9$ eV を得る。逆光電子分光の実験によると²⁶⁾、このエネルギー領域には大きな状態密度をもつ空準位が存在するので、RI 過程が支配的に起こるのである。

つぎに MAES の微細構造について見てみよう。AN 過程では価電子帯に 2 個の正孔が残るので、通常のオージェスペクトルと直接比較することができる。図6の挿入図は X 線照射によって得られた L_{23}VV スペクトル²⁷⁾で、主にバルク $\text{Si}3p$ 軌道に由来する状態密度の自己畳み込み (self-convolution) として解釈されている²⁸⁾。ところが、 L_{23}VV スペクトルは低 E_K 領域で鋭く立ち上がり、MAES の tail 構造に対応する構造が見られない。この結果は、両者の検出深さの違いを考慮すると、tail 構造が表面準位によるものであることを示唆する。つまり L_{23}VV オージェ電子 ($E_K \sim 90$ eV) の脱出深さは数 Å に及ぶため、そのスペクトルは表面数層で層ごとに変わる状態密度を平均として反映しているのに対し、AN 過

程は表面最外層で起きるので、表面準位が関与する遷移が強調されて観測されているのである。実際、 7×7 表面を 10 L ($1\text{ L} = 10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{s}$) の酸素に露出すると、tail 構造はほぼ完全に消失する(図 7)。凍結近似による解析から、この tail 構造は dangling-bond 表面準位に 2 個の正孔を生成する遷移であること、正孔-正孔間の相互作用は小さいことなどが明らかになった²³⁾。

図 8 に $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 面を酸素雰囲気下で加熱した表面の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ MAES と He I UPS を示す²¹⁾。酸化層の厚さは約 $6\text{ \AA}$ である。UPS で観測された二つのバンド A, B はそれぞれ非結合性 $\text{O}2\text{p}$ 軌道、結合性 $\text{O}2\text{p}$ 軌道に基づく。これらのバンドの結合エネルギーや幅は、Eastmann らによって測定されたアモルファス SiO_2 の結果²⁹⁾ とほぼ一致する。一方、MAES にも対応するバ

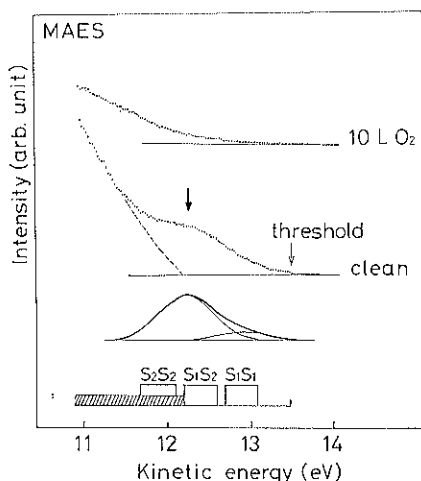


図 7 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 清浄面と酸素吸着面の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ MAES²⁷⁾

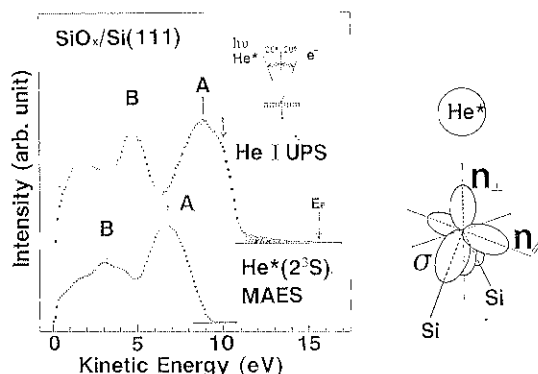


図 8 $\text{SiO}_x/\text{Si}(111)$ 表面の He I UPS と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ MAES²¹⁾

右側は非結合性 $\text{O}2\text{p}$ 軌道 ($n, n_\perp$) と結合性 $\text{O}2\text{p}$ 軌道 (σ) の模式図

ンド A, B が出現し、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ はこの表面で PI 過程を経て脱励起することを示す。実際、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ を用いると、励起エネルギーの違いを反映したスペクトルが得られた。このように 7×7 清浄面を酸化すると、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の脱励起経路は $\text{RI} + \text{AN}$ 過程から PI 過程に変化する。この変化は、前述したように、清浄面では He^*2s 電子を受け入れる伝導帯が存在するために RI 過程が速やかに起こるのに対し、酸化膜では band gap が形成されるため、RI 過程は阻止されて PI 過程が起こることによる。

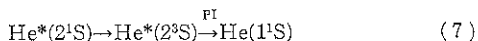
図 8 の MAES と UPS を比較すると、以下の二つの違いが見られる。まず、UPS ではしきい値近傍に下地の Si 基板からの電子放出(図の斜線部分)が観測にかかっているが、MAES にはそのような構造がまったく見られない。これは He^* が表面最外層で脱励起し、酸化物層が選択的にイオン化されていることを示す。第二に MAES では非結合性 $\text{O}2\text{p}$ 軌道に基づくバンド A が結合性 $\text{O}2\text{p}$ 軌道に基づくバンド B より著しく強調されている。これは、図 8 に示したように、非結合性軌道は表面の垂直または平行方向に広がった電子分布をもち、 He^* と優先的に相互作用することによる。結合性軌道は Si-O-Si 結合に沿った分布をもち、表面のより外側にある非結合性電子に遮蔽されるため、 He^* との相互作用は弱い。

なお、紙数の関係でグラファイト上の有機薄膜についてふれることができないが、ペニングイオン化では表面最外層から真空側にしめだした電子分布にきわめて鋭敏であるため、吸着分子の分子配向や電荷移動を敏感に検出することができる^{30, 31)}。

4.2 準安定原子のスピンの関与する現象

He^* 原子は $1\text{s}2\text{s}$ の電子配置をもち、スピン状態によって一重項状態 (2^1S) と三重項状態 (2^3S) とがある。後者は交換相互作用によって前者より約 0.8 eV 安定である(表 1)。このようなスピン状態の違いが脱励起過程に直接、反映された例として、アルカリ金属の吸着面における一重項→三重項変換を取り上げよう。

図 9 は $\text{Cu}(110)$ 面に Cs を単原子層吸着させた表面の MAES である³⁾。 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ を衝突させると、光電子スペクトルに対応した 3 個のピークが観測され、これを Woratschek らは PI 過程に基づく $\text{Cs}6\text{s}$, $\text{Cs}5\text{p}_{3/2}$, $\text{Cs}5\text{p}_{1/2}$ 状態に帰属した。ところが興味深いことは、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ を衝突させても、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ とほぼ同一のスペクトルが得られることで(横軸が E_K -scale であることに注意)、この結果はほとんどの $\text{He}^*(2^1\text{S})$ が過程:



を経て脱励起することを示唆する。

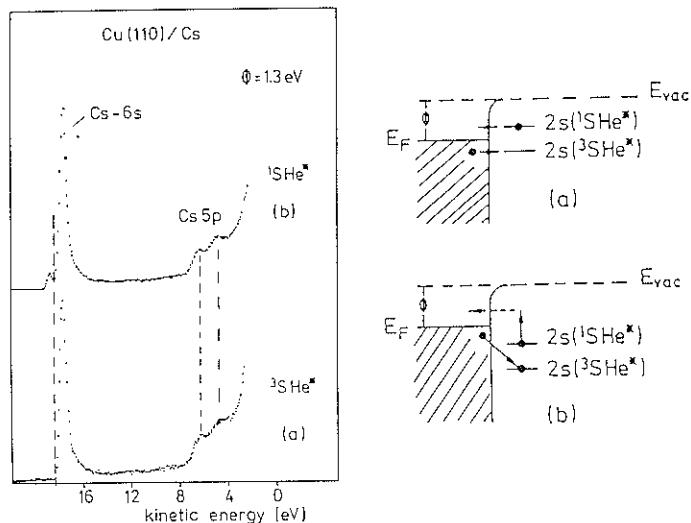


図 9 Cs-Cu(110) の MAES⁹⁾ と $\text{He}^*(2^1\text{S}) \rightarrow \text{He}^*(2^3\text{S})$ の変換機構
(a) 共鳴イオン化と共鳴中和⁷⁾, (b) オージェ型⁸⁾

$2^1\text{S} \rightarrow 2^3\text{S}$ の変換機構については以下のさまざまなモデルが提案されている。Lee らは K-Ni(111) 系での結果から、図 9 (a) の機構を提案した⁷⁾。彼らは $\text{He}^*(2^1\text{S})$ が表面に近づき、 $2s$ 準位が表面のフェルミ準位よりも上方に押し上げられると、 $2s$ 電子は共鳴イオン化によって表面の空軌道に移動し、同時に表面の価電子が 2^3S の $2s$ 軌道に共鳴的に移る (共鳴中和) とした。このモデルでは、いずれの電子移動も実過程として共鳴的に起こるため、表面フェルミ準位は 2^1S の $2s$ 準位と 2^3S の $2s$ 準位の間に位置しなければならないという制約を受ける。一方、Woratschek らは Cs-Cu(110) 系において、仕事関数が 1.3 eV と非常に小さい場合でも $2^1\text{S} \rightarrow 2^3\text{S}$ 変換が有効に生じることを見出した⁸⁾。このとき上述の条件を満たすためには、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ は表面の非常に近くまで接近しなければならず、PI 過程に基づく脱励起が有効に生じてしまう。そこで、彼らは 2^1S および 2^3S の $2s$ 準位がともにフェルミ準位より下にある場合として、図 9 (b) のオージェ型の遷移を提案した。さらに最近、Hemmen らは K-Pt(111) 系の結果から、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ は $\text{He}^-(1s2s^2, ^2\text{S})$ を經由して 2^3S が生成するという機構を提案している¹⁰⁾。この機構は馬越・吉森らによって理論的に予測されていたものであるが⁹⁾、前者が He^- の生成が実過程で起きるとしているのに対し、後者が仮想過程で起こるとする点で異なる。このように $2^1\text{S} \rightarrow 2^3\text{S}$ の変換機構については明確な結論が出ていないのが現状で、今後、表面の仕事関数や He^* のエネルギー準位のみならず、表面の状態密度まで踏み込んだ考察が必要であるように思われる。変換効率が酸素の吸着によって著しく

低下したり⁸⁾、アルカリ吸着表面でも変換が起こらない場合 (たとえば、K-Si(001))¹¹⁾ もあるからである。

なお、 He^* のスピン状態の違いがスペクトルに反映された例としては、遷移金属表面に吸着した NO 分子¹²⁾ やスピン偏極した ^3S ビームによる強磁性 Ni 表面¹³⁾ などが報告されている。

4.3 多体効果

最後に、サテライトと呼ばれる多電子効果に基づくバンドが MAES でたいへん強調される現象についてふれておこう。この現象は最初、気相ベンゼン分子と He^* との衝突系で見出されたが³²⁾、ここでは遷移金属酸化物の結果について述べよう。

図 10 に LaCoO_3 (焼結体) の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ による MAES と He I 共鳴線による UPS を示す¹⁴⁾。UPS で観測される 5 個のバンド A-B, C-D, E は Co3d (主バンド)、O2p, Co3d (サテライト) 由来の電子放出に基づく。対応するバンドは MAES にも出現していることから、 He^* はこの表面で PI 過程を経て脱励起していることがわかる。MAES で Co3d バンド (主バンド) が O2p バンドに比べて著しく弱くなっているのは、表面の Co 原子が酸素原子に囲まれているために He^* との相互作用が小さくなっていることで理解できる。ところが注目すべきことに、主バンドに付随して現れるはずのサテライトが MAES では著しく強調されているのである。この現象の機構については現在、明快な解答は得られていないが、サテライトの起源 (いいかえれば、遷移金属酸化物のような電子相関が本質的に重要な系) を新たに問い直すことになるので、今後の大きな課題であるように思わ

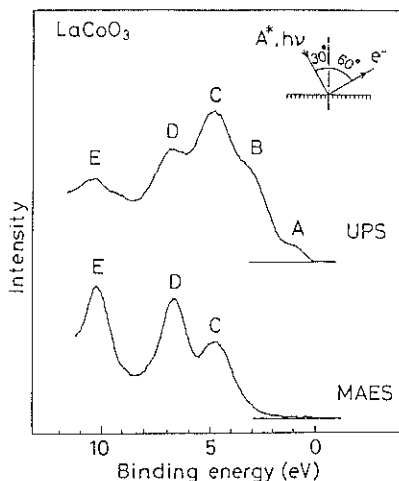


図 10 LaCoO_3 の He I UPS と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ MAES¹⁴⁾

れる。

5. む す び

上では、主に He^* による表面最外層のイオン化過程について述べた。現在、固体表面の MAES の研究は国内、国外を含めて数ヵ所で行われているにすぎず、 He^* という最も単純な場合でさえ、そのスピンの遷移に及ぼす影響や多体的側面について未解決の問題が山積しているといえよう。 He^* によるイオン化過程は、電子分光としての指針を与えるばかりでなく、一般の励起原子・分子の表面反応ダイナミクスを考察する際の雛型としても重要であるように思われる。今後、理論を含めてさまざまな分野で研究が活発に行われることを期待したい。

文 献

- たとえば、日本化学会編：化学総説 No. 12 “表面励起プロセスの化学” (学会出版センター，1991)。
- M. L. E. Oliphant : Proc. R. Soc. London **A124**, 227 (1929)。
- T. Shibata, T. Hirooka and K. Kuchitsu : Chem. Phys. Lett. **30**, 341 (1975)。
- 原田義也，増田 茂，尾崎弘行：応用物理 **55**, 863 (1986)。
- 柄原 浩：日本物理学会誌 **42**, 482 (1987)。
- 西垣 敏：固体物理 **23**, 935 (1988)。
- J. Lee, C. Hanrahan, J. Arias, F. Bonzso, R. M. Martin and H. Metiu : Phys. Rev. Lett. **54**, 1440 (1985)。
- B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl and H. Haberland : Phys. Rev. Lett. **55**, 611 (1985) ; J. Chem. Phys. **86**, 2411 (1987)。
- K. Makoshi, A. Yoshimori and B. I. Lundqvist : Surf. Sci. **230**, 350 (1990)。
- R. Hemmen and H. Conrad : Phys. Rev. Lett. **67**, 1314 (1991)。
- S. Masuda, H. Ishii and Y. Harada : Solid State Commun. **79**, 453 (1991)。
- W. Sesselmann, B. Woratschek, J. Küppers, G. Doyen, G. Ertl, H. Haberland and H. Morgner : Phys. Rev. Lett. **60**, 1434 (1988)。
- M. Onellion, M. W. Hart, F. B. Dunning and G. K. Walters : Phys. Rev. Lett. **52**, 380 (1984)。
- S. Masuda, M. Aoki, Y. Harada, H. Hirohashi, Y. Watanabe, Y. Sakisaka and H. Kato : to be published.
- H. Hotop and A. Niehaus : Z. Phys. **228**, 68 (1969)。
- K. Ohno, H. Mutoh and Y. Harada : J. Am. Chem. Soc. **105**, 4555 (1983)。
- S. Masuda and Y. Harada : J. Chem. Phys. **96**, 2469 (1992)。
- H. D. Hagstrum : “Electron and Ion Spectroscopy of Solids” ed. by L. Fiermans, J. Vennik and W. Dekeyser (Plenum, New York, 1978)。
- S. Masuda, H. Hayashi and Y. Harada : Phys. Rev. **B42**, 3582 (1990)。
- H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, B. Woratschek and H. Haberland : Surf. Sci. **117**, 98 (1982)。
- H. Ishii, S. Masuda and Y. Harada : Surf. Sci. **239**, 222 (1990)。
- H. Hotop, J. Lorenzen and A. Zastrow : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **23**, 37 (1981)。
- S. Masuda, H. Ishii and Y. Harada : Solid State Commun. **82**, 587 (1992)。
- R. J. Homers, R. M. Tromps and J. E. Demuth : Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986)。
- Y. Harada, H. Ozaki and H. Ohno : Solid State Commun. **49**, 71 (1984)。
- F. J. Himpsel and Th. Fauster : J. Vac. Sci. Technol. **A2**, 815 (1984)。
- J. E. Houston, G. Moore and M. G. Lagally : Solid State Commun. **21**, 879 (1977)。
- P. J. Feibelman, E. J. McGuire and K. C. Pandey : Phys. Rev. **B17**, 690 (1978)。
- T. H. Distefano and D. E. Eastman : Phys. Rev. Lett. **27**, 1560 (1971)。
- S. Masuda, H. Hayashi, Y. Harada and H. Kato : Chem. Phys. Lett. **180**, 279 (1991) ; Y. Harada, H. Hayashi, S. Masuda, T. Fukuda, N. Sato, S. Kato and K. Kobayashi : Surf. Sci. **242**, 95 (1991)。
- Y. Harada : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1201 (1987)。
- S. Masuda, M. Aoyama, K. Ohno and Y. Harada : Phys. Rev. Lett. **65** 3257 (1990)。