SR 光によるアルカリハライド表面の 動的過程の研究

鎌 田 雅 夫・広 瀬 サユミ*

分子科学研究所 UVSOR 施設 444 岡崎市明大寺町字西郷中 38

(1992 年 12 月 1 日受理)

Dynamics of Alkali Halide Surfaces Studied by Synchrotron Radiation

Masao KAMADA and Sayumi HIROSE

Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444

(Received December 1, 1992)

最近, SR 光を用いた表面研究が盛んに行われるようになってきた。アルカリハライドなどのイオン結晶表面についての研究は, 金属や半導体表面と比べてまだ報告例も少ないが, それらとは異なった興味ある現象も見出され, また従来のモデルの再検討を要する実験結果も報告されるようになってきた。そこで, 本解説では, アルカリハライド結晶表面からの構成原子の脱離についての研究を概観し, ついで, SR 光を用いた励起アルカリ原子の光脱離についてのわれわれの研究結果の一部を報告する。さらに吸着系における光ドーピングについての研究例を紹介し, アルカリハライド表面における動的過程の研究の現状を解説する。

1. はじめに

SR 光 (シンクロトロン放射光) は, (1) 遠赤外から X 線までの広いエネルギー領域にまたがる連続光源であり, (2) 特に極端紫外領域では研究室レベルでの通常光源と比べて高強度であり, かつ (3) 指向性が良く, (4) 直線偏光や円偏光などの偏光性をもち, (5) 長時間の安定性に優れ, (6) パルス性をも具備した, (7) きわめて清浄な超高真空の光源であることはよく知られている。したがって SR 光は, 物質特に固体表面の研究にとってきわめて有用な光源である。現に SR 光を利用した, 吸収, 反射, 蛍光スペクトルや光電子スペクトル測定による電子状態分析や, EXAFS, SEXAFS 測定による構造解析, 赤外や遠赤外領域での振動解析などはいうにおよばず, SR 光利用の微細加工や SR 光 CVD, 光脱離など, 数多くの表面研究が世界の SR 施設で活発に行われている。それらすべてをここで紹介するのは浅学の著者には荷が重過ぎるので, 他の文献¹⁾を参照してもらうこ

とにして, 以下ではアルカリハライド表面における動的過程のひとつである脱離やドーピングに限って最近の研究例を紹介する。なお本解説では, はじめにアルカリハライド表面からの構成原子の脱離について, 従来の研究を概観し, つぎに SR 光を用いた励起アルカリ原子の光脱離について, われわれの研究結果の一部を報告し, 最後に吸着系についての研究例を 1, 2 紹介する。

2. アルカリハライド表面についての従来の 脱離研究

物質にイオンビーム, 電子線, 光などを照射すると, 表面から原子やイオンの脱離が生じる。この脱離現象は, Desorption, Sputtering, Ablation などとも呼ばれ, 薄膜生成や表面加工などの実用にも供されているが, 脱離現象にかかわる過程は複雑であり, その機構もいまだによくわからないことが多い。また, 使用する照射源や対象とする物質の種類によって, 繰り広げられているメカニズムは当然違っていると思われる。アルカリハライドの場合, 放射線損傷や格子欠陥生成などへの興味もあって, 表面からの構成要素の脱離現象についての

* 総合研究大学院大学 数物科学在学中

研究は、従来から行われてきたが²⁾、最近モデルの再検討を要する実験結果が報告されるようになってきた。

2.1 ハロゲン原子の脱離

アルカリハライドでは、電子励起に伴って、STE (自己束縛励起子)、 F 中心- H 中心対生成が起こるので、ハロゲン原子 (H 中心) は $\langle 110 \rangle$ 方向へ移動 (focused replacement sequence) すると考えられている。したがって、ハロゲン原子の表面からの脱離も $\langle 110 \rangle$ 方向に生じると予想され、現に、Schmid ら³⁾ や Townsend ら⁴⁾ によって、それが観測された。また一方、Overeijnder ら⁵⁾ の運動エネルギー分布の測定から、脱離したハロゲン原子には熱エネルギーをもつものと非熱的エネルギーをもつものがあることが見だし、前者は V_K 中心または H 中心の熱的拡散により、ハロゲン原子が表面へ移動するために生じ、後者は $\langle 110 \rangle$ 方向への H 中心の移動によると考えられてきた。

ところが最近、Szymonski ら⁶⁾ は、電子線照射した KBr 結晶からの非熱的ハロゲン原子の脱離の角度依存性を測定し、 $\langle 110 \rangle$ ではなく、 $\langle 100 \rangle$ 方向に脱離したハロ

ゲン原子の収量のピークが現れることを見出し (図 1)、結晶表面での hot hole states が寄与しているのではないかという考えを示した。もしもこれが正しいとすると、ハロゲン原子の脱離についての従来の考えを改める必要がある。

2.2 アルカリ原子の脱離

一方、アルカリ原子については、ハロゲン原子の脱離後に試料表面がアルカリ過剰になり、その過剰のアルカリが熱エネルギーをもらって容易に蒸発するために脱離すると従来考えられてきた。現に Overeijnder ら⁶⁾ によれば、アルカリ原子の運動エネルギー分布は熱エネルギー分布になっており、従来の考えを支持する根拠となってきた。

ところが、最近 Tolk ら^{7,8)} は電子線や SR 照射時の発光スペクトルの中にアルカリ原子の共鳴発光線が存在することを見出した。これは、励起アルカリ原子の脱離が起こっていることを示しており、従来の脱離モデルにとってきわめて都合の悪い実験結果である。そこで電子線やイオンビーム照射時の励起アルカリ原子の脱離について、Walkup ら⁹⁾ や Postawa ら¹⁰⁾ が追試を行った。追試グループの結果は、熱的に蒸発した基底アルカリ原子が入射および 2 次電子によって再励起 (gas-phase collision) されることによって励起アルカリ原子が生じるのであって、従来のアルカリ蒸発モデルを変更する必要はなく、Tolk らの結果とはあい入れないものであった。しかしながら、われわれの追試結果^{11,12)} では、電子線照射の場合でも、試料の温度やビーム密度などの測定条件によって、gas-phase collision が生じている場合とそうではない場合があり、測定条件を考慮して、それぞれの場合について脱離機構を考える必要があることがわかった。また、以下で詳しく述べるように SR 照射の場合については、gas-phase collision モデルは通用せず、従来の脱離モデルで励起アルカリ原子の脱離を説明することはできないことがわかってきた¹³⁾。したがって、アルカリ原子の脱離についても、既存のモデルを再検討する必要性が生じてきた。

3. UVSOR における光脱離研究

以上述べたように、アルカリハライド表面からの構成原子の脱離について、既存のモデルでは説明できない状況が生じている。そこで、われわれは 750 MeV 電子蓄積リングからの SR 光を用いて、アルカリハライド表面からの励起アルカリ原子の光脱離の研究を行った。

3.1 実験方法

図 2 に実験配置の概略を示した。試料表面からの励起アルカリ原子の脱離は、励起状態からの発光スペクトル

図 1 電子線照射した KBr 表面からの非熱的 Br 原子脱離の角度依存性⁶⁾
(a) および (b) はそれぞれ (100) 面および (110) 面について放出角度依存性を調べたものである

図2 実験配置の概略
UVSOR の BL 3 A 1 の場合を示した

を測定することによって検出した。また、比較のために基底状態のアルカリ原子とハロゲン原子の脱離を四重極質量分析計で検出した。光照射はビームライン 3 A 1 のアンジュレーターからの準単色光(約 36 eV)を金属フィルター (Al, Sn, In など)を通して行い、また必要に応じて偏向部からの SR 光をビームライン 6 A 2 の平面回折格子型分光計により単色化したものを用いた。試料は Na ハライドおよび K ハライドの高純度単結晶をナイフエッジを用いて真空中でへきかいしたものを用いた。また、UVSOR の単バンチ運転を利用して、単一光子計数法により、脱離の時間応答性をナノ秒領域で測定した。

3.2 主な結果と考察

(1) 物質依存性: 図 3 に示したように、SR 光照射した Na ハライド表面からの励起 Na 原子の脱離効率には、物質依存性があることがわかる¹³⁾。また、その依存性は表 1 に示したように、STE 発光や *F* 中心生成について得られている分類^{14,15)}とよく対応している。すなわち、*F* 中心を作りやすい物質ほど励起アルカリ原子の脱離が起こりやすく、また、off-center 型 STE となるアルカリハライドでは励起アルカリ原子の脱離が生じる。しかもこの傾向は、基底アルカリ原子の脱離効率とは逆の傾向にあることもわかった。これらの結果は、光照射によって作られた表面の電子の励起状態が少なくとも 2 通りの path を経由して緩和し、それぞれが基底および励起アルカリ原子の脱離となることを示唆している。

(2) 温度依存性: 図 4 に示したように、NaCl 表面からの基底 Na 原子の脱離効率は温度上昇と共に増加するのに対して、励起 Na 原子の脱離効率は室温付近にピークをもち、高温では減少する。このこともまた基底ア

図3 SR 光照射した Na ハライド表面からの発光スペクトル¹³⁾
2.1 eV の線状発光が脱離した励起 Na 原子による

表 1 励起アルカリ原子の光脱離 (PSD) の物質依存性¹³⁾
固有発光や欠陥生成に関するパラメータ^{14,15)}と比較している

Substance	PSD	Energy of F-center formation (eV)	Off-center distortion	Rabin-Klick parameter
NaF	Yes	10 ³	—	0.70
NaCl	Yes	10 ⁴	Yes	0.36
NaBr	No	10 ⁶	No	0.27
NaI	No	10 ⁷	No	0.17
KCl	Yes	10 ³	Yes	0.60
KBr	Yes	10 ³	Yes	0.47
KI	Yes	10 ⁴	Yes	0.33

ルカリ原子と励起アルカリ原子の脱離機構が異なっていることを示している。神前ら¹⁶⁾は紫外線照射した RbBr や KI について、基底アルカリ原子の脱離の温度依存性が、ハロゲン原子の脱離の温度依存性とよく対応していることを見出し(図 5)、それを V_K 中心の熱的拡散による表面への移動およびそれに続く *F* 中心との反応によって生じるとして説明した。われわれの測定した NaCl の場合についても、図 4 に示した基底 Na 原子の脱離効率の温度依存性は、基底 Cl 原子の温度依存性とよく対応しており、神前らの考えを支持できる。これに対し、励

図 4 SR 光照射した NaCl 表面からの基底アルカリ原子(○)および励起アルカリ原子(●)の光脱離効率の温度依存性 (未発表)

図 5 RbBr 表面からの基底 Rb および Br 原子の紫外光刺激脱離の温度依存性と時間応答性¹⁶⁾

起 Na 原子の脱離の温度依存性はいわゆる熱活性型ではなく、何らかの表面格子欠陥の熱的不安定性を反映していると想像されるが、室温付近で不安定になる表面欠陥の正体などについては、まだよくわかっていない。

なお、強調しておきたいことは、光照射による基底および励起アルカリ原子の脱離の温度依存性がともに、基底アルカリ原子の単なる熱刺激脱離や電子線照射による励起アルカリ原子の脱離の温度依存性とは明らかに異なる

図 6 NaCl 表面からの励起アルカリ原子(◆)の SR 光刺激脱離の励起光エネルギー依存性¹⁷⁾ 比較のために全光電子収量スペクトル (TEY) が示されている

っていることである。これは、電子線やイオンビーム照射の際に、熱的に脱離した基底アルカリ原子の gas-phase collision によって励起アルカリ原子が生じる、とした Walkup ら⁹⁾ や Postawa¹⁰⁾ らの結果とは相反する結果であり、光照射の場合には、gas-phase collision とは別の考えが必要であることを示している。

(3) 照射光エネルギー依存性: 最近 Bunton ら¹⁷⁾ によって NaCl 表面からの励起 Na 原子の脱離効率の励起光エネルギー依存性が測定され、Na 2p 内殻励起子吸収帯 (図 6) および基礎吸収領域の励起子吸収帯との対応が報告された。われわれの励起光エネルギー依存性の測定結果もそれを支持しており、内殻電子を励起した場合も価電子を励起した場合もともに励起アルカリ原子の脱離を誘起しており、それぞれについて脱離の機構を考える必要があることがわかった。この結果は、内殻単位を励起した際に特有に起こる Auger Process (Knotek-Feibelman 機構¹⁸⁾) によってのみ脱離が生じているのではないことを示している。またこれは、Yasue ら¹⁹⁾ や Park ら²⁰⁾ による、ハロゲンやアルカリイオンの脱離や、多くの吸着物質の脱離が、KF 機構によって説明されていること、と比べると興味深い結果である。

(4) 照射量依存性: 基底アルカリ原子と励起アルカリ原子の脱離効率は長時間照射していると変化する。その変化の様子は、物質や測定温度によって異なっており、かつ励起アルカリ原子と基底アルカリ原子の間でも変化の様子は違っている。この結果からも、基底および励起アルカリ原子の脱離は異なった機構によることがわかる。

(5) 照射光強度依存性: 励起アルカリ原子の脱離は

図7 NaCl, NaCl: Cu からの励起 Na 原子の光脱離効率の励起光強度依存性 (●および▲)¹³⁾ ○と△は、2.1 eV におけるバックグラウンド (欠陥線の再結合による幅広い発光帯) についての依存性である

図8 KBr からの励起K原子の電子線刺激脱離効率の電子線強度依存性¹²⁾ ●と○は、K原子の異なった励起状態からの発光線 ■と□は、Br 原子の M-NN および K 原子の L-MM オージェ電子の強度

照射光強度に対し直線的ではなく、高強度領域では頭打ちになる (図 7¹³⁾)。これは KBr を電子線照射した場合の励起K原子の脱離に対する電子線強度依存性が、低強度領域で1次、中強度領域で2次、高強度領域で2次以上になる (図 8¹²⁾) のとは対照的である。これは、上で述べたように、SR 光照射のときには電子線照射時のような gas-phase collision は生じていないことを示しており、むしろ表面層における格子欠陥の生成・消滅が密接に関与していることを示唆している。

(6) 時間応答性：基底アルカリ原子の脱離の時間スケールがミリ秒からマイクロ秒領域であることが、光照射の場合 (神前¹⁶⁾) や電子線照射の場合 (Green ら²¹⁾) について報告されている。神前らは、ハロゲン原子の脱離の時間スケールがわずかに基底アルカリ原子のそれよりも速いことや上述の温度依存性の結果から (図 5), V_K 中心の熱的拡散とそれに続く F 中心との反応によって、基底アルカリ原子の脱離が生じるとの機構を提唱した。また Green らは、 F 中心の表面への拡散と表面における F 中心とアルカリイオンの反応が基底アルカリ原子の脱離の時間スケールを決める要因であるとする考えを提唱している (図 9)。

ところで、われわれの測定した SR 光励起の NaCl 表面からの励起 Na 原子の脱離は、基底アルカリ原子よりも速いナノ秒領域の成分と 180 ナノから 3 ミリ秒の間にある遅い成分 (バックグラウンドの部分) とからなっ

図9 LiF からの基底 Li 原子の電子線刺激脱離効率の時間応答性 3本の曲線はモデル計算結果による²¹⁾

図 10 NaCl 表面からの励起アルカリ原子の SR 光刺激脱離の時間応答性 (未発表)
バックグラウンドを形成している遅い成分とナノ秒領域の早い成分に分けられる

いる (図 10)。このことは、励起アルカリ原子の脱離には少なくとも 2 通りの機構があることを示している。すなわち、遅い成分は基底アルカリ原子の脱離の時間スケールと同じであると思われるので、電子的励起状態が緩和した後に生成された格子欠陥の熱的拡散によって生じている可能性がある。一方、速い成分はナノ秒のスケールの立ち上がりおよび減衰が見られることから、表面層での電子的励起による何らかの格子欠陥生成 (たとえば表面での $F\cdot H$ 生成) とそこからアルカリイオンへの電荷移動過程によって生じていると思われる。

以上の実験結果から、脱離種が励起原子なのか基底原子なのか、照射源が光なのか電子なのか、また励起が内殻励起なのか価電子励起なのか、によって、脱離機構をそれぞれ区別して考察する必要があることがわかった。また、励起アルカリ原子の脱離の時間スケールがナノ秒の場合とミリ〜マイクロ秒の場合の 2 通りがあることもわかった。このように、SR 光を利用することによって、光脱離の機構の一端がようやくわかりかけてきたが、脱離機構を一層はっきりとするために、条件分けした実験をさらに押し進めている。

4. アルカリハライド表面の吸着系

アルカリハライド表面上の吸着分子に関しても、最近興味深い研究がなされるようになってきた。たとえば、Ohang ら²³⁾の CO/NaCl の振動緩和に関する研究、Polanyi ら²³⁾の HBr/LiF の光化学反応の研究などが挙げられる。また、Nakagawa ら²⁴⁾は CO_2 と N_2 中では SR 光照射した KCl 表面に CN^- が生成されることを、発光スペクトルの測定から見出した (図 11)。われわれ²⁵⁾は、電子線照射ではあるが、 CN^- がアルカリハライドの表面層にドーピングされており、また、そのドーピン

図 11 SR 光照射した KCl 表面での光化学反応で生成された CN^- からの発光スペクトル²⁴⁾

図 12 電子線照射した $\text{H}_2\text{O}/\text{KBr}$ 表面で生成された O_2^- からの発光スペクトル²⁶⁾

グにはある規則性があることを報告した。さらに、 $\text{H}_2\text{O}/\text{KBr}$ 系では表面反応によって、 O_2^- 分子が生成され、表面層にドーピングされているとの結果を得た (図 12²⁶⁾)。

5. おわりに

以上、アルカリハライド表面についての研究例を紹介したが、金属や半導体表面とは異なった、イオン性結晶表面に固有の興味ある現象が見出されている。しかしながら、金属や半導体表面における研究と比べると、まだまだ研究例そのものが少なく、今後の発展が大いに期待される段階であることを強調して本拙文を終わりたい。

文 献

- 1) R. Z. Bachrach (ed.): "Synchrotron Radiation Research" (Plenum Press, New York and London, 1992).
- 2) N. Itoh: Nucl. Instrum. and Methods **132**, 201 (1976); Nucl. Instrum. Methods **B 27**, 155 (1987).
- 3) A. Schmid, P. Braunlich and P. K. Rol: Phys. Rev. Lett. **35**, 1382 (1975).

- 4) A. D. Townsend, R. Browning, D. J. Garland, J. C. Kelly, A. Mahjoobi, A. J. Michael and M. Saidoh : *Rad. Effects* **30**, 55 (1976).
- 5) H. Overeijnder, M. Szymonski, A. Haring and A. E. De Vries : *Rad. Effects* **36**, 63 (1978).
- 6) M. Szymonski, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, A. Poradzisz, N. H. Tolk and J. Fine : *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1906 (1991).
- 7) N. H. Tolk, L. C. Feldman, J. S. Kraus, R. J. Morris, M. M. Traum and J. C. Tully : *Phys. Rev. Lett.* **46**, 134 (1981).
- 8) N. H. Tolk, M. M. Traum, J. S. Kraus, T. R. Pian, W. E. Collins, N. G. Stoffel and G. Margaritondo : *Phys. Rev. Lett.* **49**, 812 (1982).
- 9) R. E. Walkup, Ph. Avouris and A. P. Ghosh : *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2227 (1986).
- 10) Z. Postawa, J. Rutkowski, A. Poradzisz, P. Czuba and M. Szymonski : *Nucl. Instrum. Methods* **B 18**, 574 (1987).
- 11) M. Kamada, E. T. Arakawa, D. R. James and T. A. Callcott : *Nucl. Instrum. Methods* **B 34**, 444 (1988).
- 12) M. Kamada and E. T. Arakawa : *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 3152 (1990).
- 13) S. Hirose and M. Kamada : *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 4374 (1991).
- 14) K. Kan'no, K. Tanaka and T. Hayashi : *Rev. Solid State Science* **4**, 383 (1990) ; K. Kan'no : *放射光* **4**, 31 (1991).
- 15) K. S. Song and T. Kayanuma : *日本物理学会誌* **45**, 469 (1990).
- 16) H. Kanazaki and T. Mori : *Phys. Rev. B* **29**, 3573 (1984).
- 17) P. H. Bunton, R. F. Haglund, Jr., D. Liu and N. H. Tolk : *Surf. Sci.* **243**, 227 (1991) ; *Phys. Rev. B* **45**, 4566 (1992).
- 18) P. J. Feibelman and M. L. Knotek : *Phys. Rev. B* **18**, 6531 (1978).
- 19) T. Yasue, T. Gotoh, A. Ichimiya, Y. Kawaguchi, M. Kotani, S. Ohtani, Y. Shigeta, S. Takagi, Y. Tazawa and G. Toninaga : *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L363 (1986).
- 20) C. C. Park, D. A. Shirley and G. Loubriel : *Phys. Rev. B* **29**, 4709 (1984).
- 21) T. A. Green, G. M. Loubriel, P. M. Richards, N. H. Tolk and R. F. Haglund, Jr. : *Phys. Rev. B* **35**, 781 (1987).
- 22) H. C. Chang and G. E. Ewing : *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2125 (1990).
- 23) E. B. D. Bourdon, C.-C. Cho, P. Das, J. C. Polanyi, C. D. Stanners and G.-Q. Xu : *J. Chem. Phys.* **95**, 1361 (1991).
- 24) H. Nakagawa, T. Deguchi, H. Matsumoto, T. Miyanaga, M. Fujita, K. Fukui, E. Ishiguro, I. H. Munro, T. Kato and M. Watanabe : *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2605 (1989).
- 25) M. Kamada, H. Yamamoto and E. T. Arakawa : *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 4228 (1989).
- 26) M. Kamada and E. T. Arakawa : *Nucl. Instrum. Methods* **B 43**, 525 (1989).