光刺激によるガス放出

小林 正 典*

(昭和59年2月3日 受理)

Photon Stimulated Desorption and its Related Phenomena

Masanori KOBAYASHI

(National Laboratory for High Energy Physics, Oho-machi,
Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

(Received February 3, 1984)

1. はじめに

光が固体表面を照射した時、その表面に吸着している分子や表面を構成している原子の一部が脱離する現象を光刺激脱離 (Photon Stimulated Desorption; PSD) または光誘起脱離 (Photon Induced Desorption; PID) という。光刺激脱離について関心がもたれた最初の現象は、ZnO の電気伝導率が吸着酸素によって影響されるということであった¹⁾。すなわち、表面の吸着酸素イオンが光により中性の物理吸着分子に変化し、その際光による空孔-電子対の生成が電気伝導率に変化をもたらすと考えられた²⁾。低真空領域でのこれらの測定に対し、超高真空領域での金属表面からの光刺激脱離の実験が Lange および Adams 等により行われ、光による脱離が直接的に観測された。当時用いられた光のエネルギーは光源により制限され、可視光領域のみであった。その後数多くの実験がなされてきたが、最近シンクロトロン放射の利用が進んだ。光のエネルギーをかなり自由に選ぶことができるだけでなく、光子強度も従来の光源より桁違いに強くなったため、光刺激脱離の機構の解明とその応用が急速に進みつつある。一方X線やγ線領域での光刺激脱離についての報告は少なく、その脱離機構も十分に明らかにされていない。電子ストレージリングの真空は、この領域の光により誘起されるガス放出によりその質・量が決まるが、光の作用について十分な理解を得ていない。

ここでは主に金属表面からの光刺激脱離について、前半では低エネルギー領域の結果を、後半では高エネルギー領域での結果を示す。半導体表面からの光脱離についてはふれず、文献のみを記す。

2. 低エネルギー領域での光刺激脱離

2.1 PSD と熱脱離

金属表面からの光刺激脱離の実験が、1965年にAdams等によって行われた³⁾。彼等は吸着質と吸着媒との組合せとして、光エネルギーと吸着エネルギーの値がちかいいものを選び出した。当時利用できた光源は水銀蒸気ランプからの光で、モノクロメータ、水晶製真空窓を通して試料を照射した。光の波長は2000~6000Å、試料上の光強度は $\sim 100 \mu\text{W cm}^{-2}$ であった。試料金属は Fe, Ni, Zr, W, Mo の箔でW製支持棒上にとりつけられた。試料気体は H_2 , N_2 , CO , CO_2 で $\sim 1 \times 10^{-10} \text{Torr}$ となった系に導入し実験を行った。 CO_2 , H_2 , N_2 はこれ等の試料金属上で光刺激脱離 (PSD) を起こさなかったのに対し、 CO は Ni, Fe, Zr 上で PSD を起こし、Mo, W 上では起こさなかった。 CO/Ni 系での光エネルギーに対する脱離を図1に示す。縦軸の量は光入射によるイールド η と称される量である。 η の単位は中性分子・原子の脱離においては $\text{molec. photon}^{-1}$ 、イオンの脱離においては ions photon^{-1} である。 η の最大値を与える波長が H_2CO の光分解を起こさせる波長 ($\sim 2800 \text{\AA}$)⁴⁾ とほぼ等しく、 H_2CO のHの代りに表面金属原子を考えれば、 CO の脱離と H_2CO の分解は類似の機構で説明が

* 高エネルギー物理学研究所 (茨城県筑波郡大穂町)

図1 CO-Ni系でのPSDイールド

できると考えた。すなわち基底状態からの光による励起 (Frank-Condon 遷移, 2.2参照) が両者の間に共通した機構と考えた。CO/Zr系では $h\nu \geq 5.3$ eV で $\eta > 3 \times 10^{-6}$ molec. photon $^{-1}$ であった。ほぼ同時に Lange も CO/Ni, CO/W 系について PSD の測定を行った⁵⁾。用いた光は $2000 < \lambda < 4800$ Å, 入射強度数 mW cm^{-2} である。CO/Ni系において λ に対する η (molec. photon $^{-1}$) は Adams 等の結果とほぼ同じ傾向を示したが、値は 10^{-8} の桁であった。CO/W系でのイールドも 2×10^{-8} で、 $2300 < \lambda < 3200$ Å ではほぼ一定となり 3750 Å 以下では 10^{-9} に減少した。Genequand は PSD を光入射にともなう熱脱離と区別するため、入射光を 50 Hz でチョッピングして入射強度と PSD の関係をしらべた⁶⁾。その結果 Ni 蒸着膜からの CO, CO₂ の脱離は熱脱離ではなく PSD であると結論した。1971年に Peavey と Lichtman は Wisconsin 大学の 0.24 GeV 電子ストレージリングからの放射光を用いて W からの CO₂, CO, H₂ の PSD を観測した⁷⁾。放射光の波長は $200 \sim 2400$ Å にわたり、平均の光強度は 1.6×10^9 photons $\text{s}^{-1} \text{Å}^{-1}$ で $4.7 \mu\text{W cm}^{-2}$ であった。PSD の断面積は $7.8 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ と推定され、Lange の 10^{-22}cm^2 に近い値である。これ等の値は電子刺激脱離 (ESD) での $\sim 10^{-8} \text{cm}^2$ とくらべ小さい。

Kronauer と Menzel は PSD が ESD と類似の現象であるか否かに関心を持ち CO/W 系で実験を行った⁸⁾。光による熱脱離の影響を避けるため、高速温度調節器により室温 +15° に試料温度を保ち、 8 mW cm^{-2} の光入力でも熱脱離がおこらないようにした、 3×10^{-4} Torr $\cdot\text{s}^{-1}$ (-300 L) の CO を多結晶 W 薄上に吸着させた時 $\lambda = 2500, 2800$ Å で PSD が観測され、 $\lambda = 2500$ Å に対する α -CO の断面積は $5 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, η は 4×10^{-7} molec.

図2 PSD研究用ガラス製測定装置⁵⁾

photon $^{-1}$ 推定された。放出された光電子のエネルギーが低く、ESD をおこすには不十分なので、PSD の原因として ESD が関与するという考えは熱脱離の考えとともに除外された。代って、下地金属または吸着分子の電子的励起が検討されたが確定はできなかった。ステンレス鋼 (SUS 304) からの PSD の実験が Fabel 等によって行われた⁹⁾。用いた光の波長は水銀ランプからの $1850 \sim 3650$ Å である。光による熱脱離の効果を見積るため、試料面からは放射によってのみ熱がうばわれると仮定し試料温度を推定した。それによれば光子の入射密度 Q , 試料面の放射率を ϵ を使い $Q/\epsilon = 560 \mu\text{W cm}^{-2}$ の時、試料面と容器壁との温度差は 1° 以下と見積り、熱脱離の寄与は無視できるとした。 η は波長が短くなるにつれ大きくなり、 $\lambda < 3000$ Å で 10^{-5} , 1850 Å で 5×10^{-8} となった。それまでの η にくらべ大きな値が得られた理由は、ステンレス鋼表面の Cr₂O₃ の存在によるものと考えた。すなわち、この酸化物のバンドギャップは $5 \sim 7$ eV にあり、(1850 Å 6.7 eV) の光とほぼ等しく励起がおこりやすい。これに対し、Ni, Cu, Au, Al についても同様の測定を試みたところ、Al からの η は SUS の 20% 以下、Au, Cu, Ni では 10% 以下で酸化物の無視できる面での η は小さかった。これ等の結果は間接的ではあるが、吸着質を直接光が励起するのではなく吸着媒の役割が大きいことを示している。Lichtman は次に Nb 酸化物表面からの PSD を $3600 \sim 4100$ Å の光で測定した¹⁰⁾。表面はかなりの量の酸素と炭素不純物とで覆われていることを AES と SIMS とにより確かめてある。PSD では CO₂ が主成分なのに対し、熱脱離では CO₂ の他に CO も主成分の 1 つとなった。CO₂ の PSD がおこりはじめるエネルギー (Threshold エネルギー; E_T) は約 3.1 eV で、これは NbO のバンドギャップに対応している。

このように、PSD が熱脱離によるものではなく、表面酸化物ともかわりのある励起脱離であることが徐々に判明してきた。ここで、半導体表面からの PSD につ

いて数多くある測定例の中よりその一部を示す。特に ZnO からの PSD は再現性の良い結果が得られている。PSD の主成分は CO_2 で、バンドギャップに相当する E_T を脱離に際し必要とする。脱離量は光強度に比例し、脱離断面積は $\sim 10^{-17} \text{cm}^2$ である。表面電気伝導率は、 O_2 の吸着と PSD による CO_2 の脱離により変化する。表面を CO や O_2 にさらしても PSD には変化が認められない。このような実験事実に対する理解は、バンドギャップ以上のエネルギーを有する光の照射は表面近傍に空孔を発生させ、この空孔が吸着 CO_2^- より電子を取り去りその結果中性となった CO_2 が脱離するということである。この PSD に対する考え方は、NbO からの CO_2 脱離の結果の解釈にも適応できると考えられた。

2.2 PSD に対する ESD

先に見たように、PSD が熱脱離ではなく励起脱離であるという考えが徐々に固まってきたが、励起脱離としては PSD の他に電子による電子刺激脱離 (Electron Stimulated Desorption, ESD) がある。ESD は PSD にくらべ光源の制約が無いため多くの研究がなされてきた。最初に提案された ESD のモデルは Menzel と Gomer および Redhead によるもので MGR モデルと呼ばれている^{11,12}。このモデルによれば、吸着状態に在る

図3 MGR モデルの概念図。曲線は吸着質の状態に応じたポテンシャル曲線で、下から順に G; 基底状態, $(\text{M}+\text{A})^*$; 反結合状態, $\text{M}+\text{A}^*$; 励起中性粒子状態, $\text{M}^- + \text{A}^+$; イオン化状態を示す。横軸は吸着粒子と表面原子との距離。詳しくは文献¹¹)および¹²)参照。

原子 (分子) は入射電子により直接励起状態へと Frank-Condon 遷移により励起される。この遷移時間は 10^{-16} 秒程度といわれ、この間に吸着原子位置には変化が起きないとみなされる。励起状態には図3に示すようにイオン状態だけでなく励起中性粒子の状態もある。ポテンシャル曲線から明らかなように、励起状態は斥力の部分にあり粒子はイオンや、励起中性粒子として表面より脱離する。この脱離過程において状態間の移行もおこり吸着状態へ戻るもの、余剰のエネルギーをもった中性粒子として脱離するものもある。吸着エネルギー E_{ad} とイオン化エネルギー E_i を用い、しきい値エネルギー E_T は

$$E_T = E_{ad} + E_i \quad (1)$$

と与えられ、脱離粒子のエネルギー分布は吸着状態での状態密度分布と励起状態のポテンシャル曲線により定まる。励起状態から中性粒子として脱離する場合や吸着状態へ移行する場合の再結合過程では Auger 遷移による中和が働いている。これ等が実験結果と対比される MGR モデルの概要である。

その後遷移金属からの ESD 実験において O^+ , OH^+ , F^+ が発見されるにおよび、表面において陰イオンとなっているであろう電気陰性度の高い分子 (原子) が、どのようにして正イオンとして脱離するかという疑問が生じた。 E_T は $15 \sim 20 \text{ eV}$ となることが予想されたが、より大きな値をもつものも発見された。これ等の現象に対する説明として Knotek と Feibelman は次のようなモデルを提案した¹³。KF モデルによれば、入射電子は表面原

図4 PSD における KF モデル⁴⁰⁾。a) は吸着原子内励起一緩和過程。b) は吸着原子一表面原子間励起一緩和過程。

子の中に空孔をつくる。吸着原子から空孔への Auger 遷移がおり、陰イオンとなっていた吸着原子より電子が取り去られ中性または陽イオンとなって表面より脱離する。 E_T は空孔をつくるに必要なエネルギーに対応する(図4参照)。このモデルは、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 からの O^+ 、 OH^+ 、 F^+ という陽イオンの脱離を説明できた。

2.3 表面研究手段としての PSD

Knotek 等は ESD において成功した空孔-Auger 遷移モデルが PSD においても適用できるか否かを TiO_2 からの H^+ 、 OH^+ 、 F^+ を測定して確かめた¹⁴⁾。光源は Stanford Synchrotron Radiation 研究所 (SSRL) のストレーリングからの放射光である。吸着媒に $TiO_2(001)$ を用い、表面処理として Ar^+ によるエッチングとアニーリング、さらに Ar^+ エッチングを行い H_2O にさらした。この処理により表面には欠陥が生じ H^+ 、 OH^+ の源となる OH^- の密度を大きくできた。 F^+ の源をつくる処理として HF によるエッチングをとりいれた。入射角は表面垂直より 75° 、検出には 2 次電子増倍管を用い脱離イオンを検出した。光が 0.3 ns のパルスであることを利用し飛行時間 (Time of Flight; TOF) 法により表面から脱離する粒子の種類を定めた(図5参照)。脱離イオンの η は $\sim 10^{-6}\text{ ion photon}^{-1}$ と推定された。光のエネルギーを変えて求めた脱離粒子強度は、ESD の場合のゆるやかなステップ状のものと異なり図6に示すスペクトルが得られた。ピークに対応するエネルギー値は 24.7 eV ($=O(2S)$)、 29.5 eV ($=F(2S)$) で、ESD における空孔-Auger 遷移モデルは PSD においても適用できることが確かめられた。

次いで、「PSD と ESD とは本質的に同じものである

図5 TOF法を用いたPSDによるイオンの検出。
a)装置模式図。b)光パルスをトリガーとしたイオンのTOFスペクトル

うか?」という疑問に答えるべく、 $W(100)$ からの F^+ についての実験が Woodruff 等によって行われた¹⁵⁾。試料 W は酸素雰囲気中での加熱とそれに続くフラッシングで清浄化を行い、電子衝撃により O^+ が脱離することは無い清浄表面を作った。PSD を TOF 法により、また市販の CMA を正イオンが通過できる電位配分に変えて ESD を測定した。イオンエネルギー分布と E_T については ESD と PSD は同じ結果を示したのに対し、イールドスペクトルは図7に示すように両者で異なった。入射光子数にくらべ ESD をおこさせるに十分なエネルギーをもつ光電子の数が桁違いに小さいこと、 F^+ のスペクトルの高エネルギー側で PSD イールドが減少すること等から、光電子による ESD が PSD の原因となるという考えは否定された。 O^+ には W に生じた空孔のエネルギー準位と関係した KF モデルが適用できるのに対し、 F^+ 、 Cl^+ には吸着質内遷移を考えた方が実験結果を良く説明できた。

Madey や Veen 等は、ESD によりイオンの角度分布 (ESD ion angular distribution; ESDIAD) に対応する PSD イオンの角度分布観察を試みた。¹⁶⁾ また同時に W 上の O^+ の源を明らかにするため酸素の被覆率 θ を変えてイールドを測定した。 O^+ イオンと 2 次電子のイールドは酸素の θ を $0.5 \sim 1$ まで変えても良い一致を示し、さらに W 酸化物についてもほぼ同様の傾向を得た。しかし O^+ イールドが酸化物上からの値にくらべ小さいことは、吸着酸素全体が O^+ の源ではなくステップ等の限られた吸着点が源となる可能性があると考えた。図8

図6 光エネルギーに対する PSD スペクトル (実線)。図中破線は同種イオンの ESD によるスペクトル。 E^{-8} を示す曲線は光によるイオン化の断面積を示す。

図7 PSDによるF⁺イールド(左)とCl⁺(右(a))およびO⁺(右(b))のイールド。図中破線はESDによるイオンイールドを示す。(b)における破線PEYは光電子イールド(任意スケール)を示す。

にW(111)面からのO⁺のPSDイオン角度分布のパターンを示す。酸化物表面では表面垂直より41°, $\theta \sim 1$ の300Kの吸着酸素では27°の方向に3回対称のスポットを得た。これは同じ面からのESDIADパターンと一致した。またこのパターンは光のエネルギーにはよらないようである。したがって励起第1段階の違いにもかかわらず、PSDの機構として、この系ではKFモデルが適用できるとみなせる。さらに酸化物表面に原子状水素を吸着させH⁺のPSDも測定したが、H⁺の脱離ではWの役割がO⁺の場合にくらべて小さかった。

Jager等は表面EXAFS(Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure)の手段として、Mo(100)面からのPSD O⁺の利用を試みた¹⁷⁾。入射した光は2.0 ~ 4.2 eV ($2.95 < \lambda < 6.20 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{\AA}) = 1.24 \times 10^4 E(\text{eV}^{-1})$), 入射角20°で、100 Lの酸素にさらしMo(100)面上に α -Oを形成し試料とした。全電子イールドと共にPSDを測定したところ図9に示すようにフーリエ変換した後の両者のスペクトルは非常に良い一致した。全電子イールドのピークAは表面より~100 Åまでの間にあるMo-Moの最近接距離2.73 Åを与え、PSD O⁺のピークAは表面にあるMo原子間の距離を与え、その両者が同じということは α -OはMo(100)面での原子の再配列をおこさないことを示す。さらにMoの化学シフトの結果も含み考察すれば、 α -OはMo表面上で共有結合的というより強くイオン化した結合と理解される。このようにPSDを用いたSEXAFSは、数多くある吸着サイトの中から化学吸着に寄与している数少ないサイトの構造についての情報を与えてくれる。またO⁺の代りにO₂⁺や

図8 酸化W(111)面からのO⁺によるPSDイオンの角度分布パターン。図中小さいな白点は検出器スクリーン上のマーカーである。

図9 Mo(100)面上に吸着した α -OからのPSD信号を用いて求めたフーリエ変換の例(b)。2次電子を用いたフーリエ変換(a)も示してある。

OH⁺を観測できれば化学吸着状態が分子状か原子状かを判別できる可能性があること等が示された。

PSDが電氣的・幾何学表面構造について優れたプローブとなる例として、Knotek等の実験がある¹⁸⁾。60 ~ 800 eVの光子を表面垂直より70°の入射角で、18 LのH₂Oにさらした絶縁物(BeO, Al₂O₃, SiO₂)にあてH⁺,

OH⁺を観測した。より深い空孔準位附近での PSD イールドには E_T 附近に鋭いピークが認められ、イオンが結合していた原子の種類を本質的に定められることを示した。

これまでみてきたように、イオン結合をしている系では空孔の生成とそれに続く原子間遷移により反発力を受けてイオンが脱離するものと考えて正しい。しかし共有結合をしている系でもこの考えはなりたつであろうか。Madey 等はすでに ESD で研究済みの CO-Ru(001) という系を用い PSD を観測した¹⁹⁾。8 ~ 125 eV のエネルギーの光を CO が被覆率 θ で $1/2$ 程度吸着している表面に入射し、角度分解型検出器を用いて脱離イオンを測定した。Ru 表面の炭素は酸素雰囲気中での加熱により除去した。この θ において LEED パターンは $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ の構造をとり、ESD イールドは最大となる。また CO は C-O 軸を表面垂直にし Ru 原子 1 個と結合する。この条件下で求めた光エネルギーに対する PSD におけるイールドを図10に示す。脱離イオンの主成分は O⁺ で表面垂直に脱離した。同時に測定した 2 次電子イールドには PSD のそれと異なり、Ru(001) 面上に吸着した CO の PSD においては Ru 原子の空孔励起が主過程ではないことを示唆した。このことは W(111) や W(100) 面からの PSD において W 原子の空孔励起が PSD の主過程であったのにくらべ特徴的である。また気相の CO より得た O⁺ イールドは PSD スペクトルに似ていた。これ等のことより 50 eV のピークは CO 自身の励起、41 eV は Ru 原子と結合した CO を反映している。ESD による脱離量は θ に比例し、W からの O⁺ の場合と対象的であった。CO-Ru 系での PSD における O⁺ の出現には、CO 内励起が Ru の空孔励起より大きな役割をはたしていることが特徴的であった。

酸化 Ce からの PSD (H⁺, H₂⁺, OH⁺) と光吸収の結果から、PSD には光吸収の過程とそれに続く中間状態の緩和過程についての情報で含まれていることが示された²⁰⁾。また、Pd(100) 面上に吸着した H₂ からの PSD と表面垂直方向への二次電子イールドの結果より、この系ではある特定の状態からの単一電子励起が PSD と関連があることが示された。すなわち KF モデルの機構とは異なる結合レベルでの直接励起によって H⁺ が脱離するとみなされた²¹⁾。

このような KF モデルまたはそれに準ずるモデルによる脱離機構とは異なる MGR モデル流の考えが Antoniewicz により提案された²²⁾。酸化物表面ではイオン化された酸素が斥力ポテンシャルとしてマードルンクポテンシャルを見出すのは容易であろうが、金属表面ではこのポテンシャルはシールドされるので KF モデルの機構

図10 Ru(001) 面からの CO による PSD 信号と 2 次電子信号の比較。一点鎖線は気相中の CO からの O⁺ 信号

には疑問があったとした。そこで MGR モデルでの励起状態をあらわすポテンシャルと同様に、各種の励起状態ポテンシャルを考え、中性粒子、陽イオン、陰イオンの脱離を論じ、Yu による実験結果²³⁾を説明した。

ここまで述べた吸着質-吸着媒系の光による励起ではなく、吸着質そのものの励起による脱離も報告されている。Heideberg 等は赤外線に対し十分に透明な NaCl を吸着媒として用い、その上からの CH₃F の脱離を測定した²⁴⁾。NaCl(100) 面上に 77 K で蒸着した NaCl に CH₃F を吸着させ、900 ~ 1,050 cm⁻¹ の範囲の光を 200 ns のパルス幅で照射した。脱離強度は TOF モードの質量分析計で測定した。結果を図11に示すが、CH₃F の吸収 (980 と 960 cm⁻¹) に相当するところで脱離強度が最大となった。脱離断面積は $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ で光吸収の断面積 ($3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$) よりわずかに小さい。イールドは $10^{-2} \text{ molec. photon}^{-1}$ (脱離エネルギーを $3 h\nu$ と仮定) で、CO-W 系での 10^{-7} という値にくらべ非常に大きな値がえられた。

3. 高エネルギー領域での光刺激脱離

低エネルギー領域での PSD についての実験が数多くなされ、その脱離機構についても種々の説明がなされているのに対し、高エネルギー領域での PSD についての結果は少ない。

γ 線領域の放射線による脱離として、Co⁶⁰ からの γ 線 (1.17, 1.33 MeV) を清浄な Al 合金 (6061, 6063) に照射し放射誘起脱離 (Radiation Induced Desorption; RID) を測定した例がある²⁵⁾。脱離量は 1 Wg^{-1} あたり $7 \times 10^{-11} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ であった。304 ステンレス鋼からの Co⁶⁰ によるガス放出測定として Galron の報告が

図11 NaCl上に吸着したCH₃FからのPSDイオンスペクトル。CH₃Fの光吸収スペクトルも比較のため示してある。

ある²⁶⁾。1.6 $\mu\text{Ci cm}^{-2}$ の線源強度は $2.7 \times 10^4 \text{ photon s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $6.7 \times 10^4 \text{ MeV s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ に相当すると推定した。高真空領域での測定のため主成分は H₂O で、脱離気体としても H₂O が主となり光子による分解は認められなかった。脱離量は 1 mCi 当り $10^{-10} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (=1 Wg⁻¹ 当り $10^{-9} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) であった。しかし、基準圧力が先の実験では 10^{-9} Torr 台なのに対しこの実験では 10^{-8} Torr 台と高いため表面吸着量に差があることを考えれば、単純に材料の違いをこの結果から言うのは避けるべきである。Dobrozemsky は核分裂炉からの放射線 (中性子を含む) によるガス放出を測定した²⁷⁾。試料の主材料は Cu, Al で一部ステンレス鋼が使われている。RID の主成分は CO₂ と CO で炉の運転と関連している。照射初期では Mrad hr⁻¹ 当り $9 \sim 12 \times 10^{-9} \text{ Pa l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ であったものが $3.5 \times 10^5 \text{ Mrad}$ の照射後では $2 \times 10^{-9} \text{ Pa l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ に減少した。大気にさらした後排気をした場合の RID は系の加熱脱ガスとは無関係で、RID の源が表面吸着気体にあるのではなく固体内に含まれる気体による可能性を示した (図12)。

X線照射にともなうガス放出の例として、Al₂O₃ とステンレス鋼に X線 (15~50 kV 加速の X線発生管) を照射して $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ Torr}$ の真空中で脱離を測定した報告がある²⁸⁾ (図13)。

光の強度は 50 kV, 40 mA の場合 $7 \times 10^{12} \text{ photon s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ である。試料は 0.1 mm 厚のステンレス鋼箔、7.6

図12 核分裂炉からの放射線による脱ガス。(a)は炉が停止状態での残留ガススペクトル。(b)は運転状態での残留ガススペクトル。(c)は放射線によって増加した分圧を示す²⁷⁾。

mm 厚の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ で、洗浄後 150°C 24, hr の脱ガス処理をした。表面不純物は C でごく少量 Si がみつめられる。光による熱の影響は $1 \times 10^{-8} \text{ W cm}^{-2}$ 以下の入力のため 1°C の温度上昇も無いと見積った。熱脱離と比較して特徴的なのは、H₂, H₂O, CO は少なく、O₂, CO₂ の放出が大きいことで、照射積分値 $2 \times 10^{17} \text{ photon cm}^{-2}$ での CO₂ のイールドは SUS で 2×10^{-4} , Al₂O₃ で $3 \times 10^{-5} \text{ molec. photon}^{-1}$ である。同種の実験が加速器用アルミダクトを用いて行われた^{29,30)}。光源は 20~80 kV-3 kW の X線発生管で、ダクトとは Al 箔で仕切られている。 $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$ に排気されたダクトに $9 \times 10^9 \text{ photon s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 以上の光が照射された。脱離気体による圧力上昇は表面処理により変化し、加熱脱ガス (150°C , 24, hr) で約1桁、N₂ や Ar を用いた放電洗浄では 1~1.5 桁減少した。イールドは脱離主成分気体の水素に対し、 $4.3 \times 10^{-3} \text{ molec photon}^{-1}$, CO₂, CH₄ で 2×10^{-4} である (図14)。

4. 加速器での光に起因する脱離

加速器の分野で、電子によって発せられた光が原因で圧力上昇が起こったことを最初に指摘したのは 0' Neil³¹⁾ である。このガス放出が PSD の断面積より予想される値にくらべ大きいことより、シンクロトロン放射による直接の PSD ではなく、ダクト表面を照射した光による光電子に起因する ESD がその原因と考えられるにいった。Fisher³²⁾ と Bernardini³³⁾ は独立にこの現象にもと

図13 光子の平均エネルギーに対するステンレス鋼からのCO₂のイールドスペクトル²⁸⁾.

づいて加速器での脱ガス量を加速器のパラメーターから評価し、Cu、ステンレス鋼を試料としたESDを測定した。その後の電子ストレーリング等の設計では熱的ガス放出量ではなく、光電子イールドとESDの積が脱ガス量の目安として取り入れられるようになった。このような脱離は先に紹介したPSDとは異なるものではあるが広義の光誘起脱離として考えることにする。

光電子イールドは金属材料によって異なりまたその表面酸化物によっても異なる。吸着・吸蔵している気体の量もまた実用材料では大きく異なる。このような酸化物等のある実用表面の清浄化は加熱脱ガスによってはなしとげられない。吸着気体の化学吸着エネルギーは多くの場合<4 eVであり、一方衝撃する光電子のエネルギーはこれよりはるかに大きく、ESDの寄与が熱脱離によるものより大きくなる。このような面の清浄化のために希ガスを用いたグロー放電等³⁴⁻³⁶⁾が試みられた。放電洗浄は光に起因する脱ガス量を小さくする³⁶⁾が、素材の表面処理によっても変化し、現在のところCERN ISR仕様で化学エッチした面が光電子によりガス放出率が最も小さい。しかもこのエッチした面はエッチしなかった面に比べ、放電洗浄を行った後においてもガス放出率が1/30と小さく優位性を保っていた³⁰⁾ (図14)。

加速器の大型化、高エネルギー化にともない放出され

図14 表面処理によるPSDの変化³⁰⁾。試料はアルミ合金製ダクト。A~Hは各処理に対応する。

A; パークロエチレンによる蒸気洗浄のみ。	E; 再ベーキング後
B; 150°C24時間のベーキング後	F; 室温における再放電洗浄後
C; Ar 放電洗浄, 150°C, 3×10^{18} ions cm ⁻²	G; 24時間大気にさらした後
D; 24時間大気にさらした後。	H; 再々ベーキング後

図15 ビームエネルギーの増加にともなう光のエネルギー強度の変化. SPEAR の例⁴⁰⁾

図16 入射電子エネルギーに対する表面および固体内からの CO の脱離. CO¹⁶ (30%) + CO¹⁸ (60%) に 6×10^{18} L さらした後のスペクトル.

るシンクロトロン放射のエネルギーも大きくなり (図15参照), 2次電子のエネルギーも増大する. エネルギーの高い2次電子による ESD での脱ガス量は, 表面吸着層の気体分子密度に比例しなくなる. Garwing は Al 表面に吸着させた CO¹⁸ と内部に吸蔵している CO¹⁶ の ESD を入射電子のエネルギーを変えて測定した³⁷⁾. 入射電子のエネルギーが大きくなるにつれ固体内の CO¹⁶ の脱ガス量が増加する (図16参照). すなわち, 固体内より表面へ向っての気体の流れが発生したことを意味する. これと類似の現象はシンクロトロン放射のエネルギーを増加した時に観測された³⁹⁾. ストレンジリングのビームエネルギー E_B と軌道偏向の曲率半径 ρ とより, シンクロトロン放射を特徴づける光子のエネルギー ϵ_c は

$$\epsilon_c(\text{eV}) = 2.2 \times 10^8 E_B^3(\text{GeV}) / \rho(\text{m}) \quad (2)$$

と与えられる. 水冷された加速器用真空ダクトに光を導入し, E_B を 1.1 ~ 1.72 GeV まで変化させた時の H₂,

図17 ビームエネルギー増加にともなうガス放出変化. Ar は前回の履歴により, $E_B < 1.4$ GeV では高い値にとどまっている.

CO, Ar の分圧変化を図17に示す. 縦軸の量は, 光照射による圧力の増加分を光電子電流値で規格化したもので, 表面に存在している気体分子の量に比例した量である. 横軸に示す E_B の増加すなわち光子のエネルギー増加と共にガス放出量すなわち表面密度が増えていくのがわかる. ダクトへの光の入射量は 2 W/m^2 であり, 水冷されていることも考えればいわゆる熱的温度上昇は無視できるので, この表面密度の増加は通常の意味での体拡散過程とはみなし難く Radiation Enhanced Diffusion ともいべきものである. Al を例にとれば光子の吸収係数はエネルギーによっても異なるが電子の吸収係数の $1/10 \sim 1/100$ で, 3 keV の光子は $\sim 8 \mu\text{m}$ 程侵入する. 固体内に侵入した光子が順次エネルギーを失う過程において, 入射電子と同様の作用を固体原子や固体内不純物原子におよぼすなら, 入射粒子が光子であろうと電子であろうと Radiation Enhanced Diffusion をひきおこす共通の原因となりうると考えられる.

高エネルギー物理学研究所でのトリスタン計画や CE

RN 研究所での LEP 計画での ϵ_0 はそれぞれ 140 keV (25 GeV 運転), 710 keV (100 GeV 運転) となり光子の侵入深さは真空ダクトの厚みをこえる。したがってダクト表面が十分に清浄でない運転の初期を別にすれば、定常運転時には Radiation Enhanced Diffusion が光により誘起されるガス放出の律速となり、ガス放出源が表面層というよりは材料の厚みにまよおぶと予想される。通常の熱的拡散の場合と同様水素の拡散がもっとも大きく、他の元素のそれは小さいと予想されるが詳細な議論は将来の研究に期待される。

このような領域での表面処理の効果をどのように評価すべきであろうか。光自身によるクリーニング効果があり進行してなくて清浄でない表面状態では、光子のエネルギーによらず従来の考え通り表面処理の効果は大きい。すなわち吸着気体だけでなく実用表面での酸化物や水酸化物の量を表面処理により低減することによりガス放出量を小さくできる。大きなエネルギーの光子や電子が表面に入射侵入する場合には Radiation Enhanced Diffusion により表面処理の効果は薄められてしまう。真空の状態が「ホット」³⁹⁾になるにつれ、吸着層の除去、表面層からの気体の除去、固体内からの気体の除去というように気体除去の領域が変化するので、その処理方法・考え方も変化しなければならない。

5. ま と め

光刺激脱離の現象は光のエネルギーによりその様相が大きく異なるだけでなく、関心のもたれ方も異なる。低エネルギー領域では、光刺激脱離 PSD は表面 EXAFS への応用⁴⁰⁾も含め表面吸着原子・分子の表面状態の解明に進展が著しい。EXAFS では空孔からの電子を利用するため表面の吸着サイトは全て同等とみなして議論を進めるのに対し、PSD を利用した場合には吸着状態そのものからのイオンを利用するため吸着状態、例えば酸化物からのものか、水酸化物からのものかも解明できる。PSD の機構については、KF モデルに代表された吸着質原子と吸着媒原子との間での励起または吸着質原子内での励起とそれ等につづく Auger 遷移によるものとする考えの他に、吸着質の直接励起によるものとする考えもあり、吸着原子と表面原子の系によりその機構が異っている。

これに対し高エネルギー領域では、吸着エネルギーより大きなエネルギーの光子が入射するため吸着状態についての詳細な議論は無い。光の固体内への侵入と吸収により Radiation Enhanced Diffusion が起こり脱離の律速となる。この現象の機構解明は今後の研究にまたれる。最近ホットバキュームという言葉が使われたしたが、光刺激脱離はこの分野の一部であり、電子刺激脱離やイオン

照射にともなう種々の現象等と共に一層の関心が持たれ実験・理論ともに発展することを期待したい。

〔文 献〕

- 1) D. B. Medved: J. Chem. Phys. **28** (1958) 870.
- 2) D. A. Melnick: J. Chem. Phys. **26** (1957) 1136.
- 3) R. O. Adams and E. E. Donaldson: J. Chem. Phys. **42** (1965) 770.
- 4) F. A. Matsen: "Technique of Organic Chemistry" IX Chemical Applications of Spectroscopy ed. W. West (Interscience Pub. Inc. 1956)
- 5) W. J. Lange: J. Vac. Sci. Technol. **2** (1965) 74.
- 6) P. Genequand: Surf. Science **25** (1971) 643.
- 7) J. Peavey and D. Lichtman: Surf. Science **27**(3) (1971) 649.
- 8) P. Kronauer and D. Menzel: Adsorption-desorption Phenomena, Proc. Intern. Conf. 2nd. (1971) 313.
- 9) G. W. Fabel, Cox and D. Lichtman: Surf. Science **40**(3) (1973) 571.
- 10) D. Lichtman and T. Lin: Proc. 7th Intern. Vac. Congr. (2) (1977 Vienna) 1277.
- 11) P. A. Redhead: Can. J. Phys. **42** (1964) 886.
- 12) D. Menzel and R. Gomer: J. Chem. Phys. **41** (1964) 3311.
- 13) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Letters **40** (1978) 964.
- 14) M. L. Knotek, V. O. Jones and V. Rehn: Phys. Rev. Letters **43**(4) (1979) 300.
- 15) D. P. Woodruff, M. M. Traum, H. H. Farrell, N. V. Smith, P. D. Johnson, D. A. King, R. L. Benbow and Z. Hurych: Phys. Rev. **B21** (1980) 5642.
- 16) T. E. Madey, R. Stockbauer, J. F. van der Veen and D. E. Eastman: Phys. Rev. Letters **45**(3) (1980) 187.
- 17) D. Jager, J. Feldhaus, J. Hasse, J. Stohr, Z. Hussain, D. Menzel and D. Norman: Phys. Rev. Letters **45** (1980) 1870.
- 18) M. L. Knotek, V. O. Hones and V. Rehn: Surf. Science **102** (1981) 566.
- 19) T. E. Madey, R. Stockbauer and S. A. Flodstrom: Phys. Rev. **B23** (1981) 6847.
- 20) B. E. Koel, G. M. Loubriel, M. L. Knotek, R. H. Stulen, R. A. Rosenberg and C. C. Parks: Phys. Rev. **B25** (1982) 5551.
- 21) R. H. Stulen, T. E. Felter, R. A. Rosenberg, M. L. Knotek, G. Loubriel, C. C. Parks: Phys. Rev. **B25** (1982) 6530.
- 22) P. R. Antoniewicz: Phys. Rev. **B21** (1980) 3811.
- 23) M. L. Yu: Phys. Rev. **B19** (1979) 5995.
- 24) J. Heibeberg, H. Stein and E. Riehl: Phys. Rev. Letters **49** (1982) 666.
- 25) C. O. Muehlhause, M. Ganoczy and C.

- Kupiec: IEEE Trans. Nucl. Sci. **12** (1965) 478.
- 26) H. Galron: Vacuum **22** (1972) 229.
- 27) H. Dobrozemsky: J. Vac. Sci. Technol. **13** (1976) 467.
- 28) S. Brumach and M. Kaminsky: J. Appl. Phys. **40**(7) (1976) 2844.
- 29) K. Booth, R. S. Calder, G. Dominichini, C. Hewett and N. Hilleret: LEP-VA/NH Sept. (1983), and presented at the IX Intern. Conf. Solid Surfaces (1983 Madrid).
- 30) K. Booth: LEP-VA/KB/sm Sept. (1983).
- 32) G. E. Fisher and R. A. Mack: J. Vac. Sci. Technol. **2** (1965) 123.
- 33) M. Bernardini and L. Malter: J. Vac. Sci. Technol. **2** (1965) 130.
- 34) J. Kouptsidis and A. G. Mathewson, DESY 76/49 (Sept. 1976).
- 35) 坂本雄一, 石部行雄, 他: 真空 **24** (1981) 346.
- 36) H. Kitamura: Nuclear Instrum. Methods **177** (1980) 107.
- 37) E. L. Garwin, E. W. Hoyt, M. Rabinwitz and J. Jurow: Proc. 4th Intern. Vacuum Congress (1968) 131.
- 38) O. Gröbner, A. G. Mathewson, H. Storl and P. Strübin: Vacuum **33** (1983) 397.
- 39) “Hot” または “Violent” と呼ぶ状態は, 気体分子の熱運動のエネルギー (<100 meV) にくらべ高いエネルギー状態の粒子や放射が真空容器壁に入射する状態で, かならずしも熱的に hot ではない状態と定義する. このイメージにもとづきホットバキウムという新語を造った. 現在, ホットバキウムに対するイメージはこの分野に関心を有する人々の間で普及し始めた段階である. 真空 **26** (1983) 677 を参照.
- 40) 大柳宏之, 太田俊明: 真空 **26** (1983) 219 解説.

本文中には紹介しなかった半導体表面からの PSD について参考のため文献を示す.

- ☆ D. B. Medved: J. Chem. Phys. **28** (1958) 870, “Photodesorption in zinc oxide semiconductor.”
- ☆ A. Terenin & Yu. Solonitzin: Discussions Faraday Soc. **28** (1958) 28, “Action of light on the gas adsorption by solids.”
- ☆ S. Baidyaroy, W. R. Bottoms & P. Mark: Surf. Sci. **28**(2) (1971) 517, “Photodesorption from CdS.”
- ☆ S. Bourasseau, J. R. Martin, F. Juillet & S. J. Teichner: J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. **70**(10) (1973) 1472 (Fr.) “Variation of the thermoelectronic extraction function of powdered semiconductors under electromagnetic radiation. II, Photodesorption of oxygen from titanium dioxide (anatase).”
- ☆ S. Balabanov: Izv. Fiz. Inst. ANEB Bulg. Akad. Nauk. **24** (1973) 43, (Bulg.) “Spectral distribution of the surface photopotential for a cadmium sulfide single crystal under condition of oxygen and water vapour adsorption.”
- ☆ S. Aziz & A. Mishriky: Egypt. J. Phys. **4**(2) (1973) 105, “Chemisorption and photodesorption kinetics for cadmium sulfid surfaces.”
- ☆ M. Petrera, F. Trifiro & G. Benedek: Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2 (1974) 315, “Photostimulated adsorption and desorption of oxygen on SnO_2 and TiO_2 : Some new experimental data and a phenomenological model”
- ☆ S. Bourasseau, J. R. Martine, F. Juillet & S. J. Teichner: J. Chim. Phys. Chim. Biol. **71**(7-8) (1974) 1017, (Fr.) “Variation of the thermoelectric work function of powdered semiconductors submitted to the action of electromagnetic radiation. IV. Photoadsorption and photodesorption of oxygen on titanium dioxide.”
- ☆ T. T. Bykova, S. A. Komolov & E. F. Lazneva: Tr. In-t kataliza Sib. otd. An SSSR **4**(1974) 102, “Role of nonequilibrium carriers in photo-stimulated desorption from the surface of cadmium sulfid.”
- ☆ T. T. Bykova & E. F. Lazneva: Uch. Zap. Leningr. Gos. Univ., Ser. Fiz. Geol. Nauk **371**(1974) 7, (Russ) “Mechanism of oxygen photodesorption from from cadmium sulfid films.”
- ☆ J. Cunningham, E. Finn & N. Samman: Faraday Discuss. Chem. Soc. **58** (1975) 160, “Photoassisted surface reactions studied by dynamic mass spectrometry.”
- ☆ D. Eger, Y. Goldstein & A. Many: RCA Rev. **36**(3) (1975) 508, “Oxygen chemisorption and photodesorption processes on zinc oxide surfaces.”
- ☆ Y. Shapira, S. M. Cox & D. Lichtman: Surf. Sci. **50**(2) (1975) 503, “Photodesorption from powdered zinc oxide.”
- ☆ E. F. Lazneva & T. T. Bykova: Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim. **3** (1975) 53, (Russ) “Photostimulated desorption from a cadmium sulfid surface”
- ☆ Y. Shapira, S. M. Cox & D. Lichtman: Surf. Sci. **54**(1) (1976) 43, “Chemisorption, photodesorption and conductivity measurements on zinc oxide surfaces.”
- ☆ S. M. Cox & D. Lichtman: Surf. Sci. **54**(3) (1976) 675, “Photodesorption from titanium dioxide.”
- ☆ P. Morgen, J. H. Onsgaard & S. Tougaard: J. Appl. Phys. **47**(11) (1976) 5094, “Conductivity of powdered zinc oxide with chemisorbed oxygen during photodesorption.”
- ☆ J. Cunningham & N. Samman: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 **72**(6) (1976) 1495,

- "Photoeffects involving oxygen-18 at flash-illuminated zinc oxide and titanium dioxide surfaces."
- ☆ T. Ganger & M. K. Goldstein: Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. **86** (1976) 154,
"The production of heavy water by photodesorption."
 - ☆ Y. Shapira, R. B. McQuistan & D. Lichtman: Phys. Rev. **B15**(4) (1977) 2163,
"Relation between photodesorption and surface conductivity in zinc oxide."
 - ☆ R. I. Bickley: Chem. Phys. Solid their surf. **7** (1977) 118,
Photoinduced reactivity at oxide surfaces.
 - ☆ Yu. Zaikin, Yu. A. Zarif'yants & V. A. Lyskov: Vestn. Mosk. Univ., Ser. 3: Fiz., Astcon. **18**(5) (1977) 127, (Russ)
"Charging of the traps in an oxide surface film on a lead sulfide single crystal by photodesorption."
 - ☆ R. Gauthier, M. Babout, C. Guittard: Proc. 7th Intern. Vac. Congr. (2) (1977 Vienna) 1213,
"Laser desorption of surfaces in ultrahigh-vacuum."
 - ☆ T. E. Gangwer: Opt. Laser Technol. **10**(2) (1978) 81,
"Surface photochemistry and photodesorption."
 - ☆ S. O. Izidinov & B. E. Aratovskaya: Elektrokhimiya **14**(4) (1978) 634, (Russ)
"Photoelectrochemical process of oxygen desorption and n-type passive silicon oxidation in sulfuric acid."
 - ☆ R. B. Tagirov, N. I. Kessel, S. M. Shuvalova & N. I. Kuksinskii: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz. **21**(10) (1978) 155, (Russ)
"Role of photodissociation in the desorption of water molecules from a glass surface during flash irradiation."
 - ☆ T. T. Bykova & E. F. Lazneva: Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Fiz. **43**(3) (1979) 473, (Russ)
"Photoactivated desorption of oxygen from the surface of cadmium sulfide and selenide."
 - ☆ T. Kawai & T. Sakata: Chem. Phys. Letters **69** (1) (1980),
"Dynamics of photoinduced surface reactions on semiconductors studied by a pulsed-laser-dynamic mass-spectrometer technique."
 - ☆ G. F. Voronin, N. M. Mukkamedzhanova: Zh. Fiz. Khim. **54**(2) (1980) 486,
"Photodesorption and saturated vapour pressure of cesium over cesium-tin alloys."