低速 He イオン散乱における表面の電子遷移

左右田 龍太郎*

(受付 1990年 6 月 9 日, 掲載決定 1990年 7 月 7 日)

Electronic Transition in Low Energy He Scattering from Solid Surfaces

Ryutaro SOUDA

(National Institute for Research in Inorganic Materials,
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

(Received June 9, 1990, Accepted July 7, 1990)

1. はじめに

1 keV 以下の低速イオンは電子に比べて十分に遅く、固体表面で電子系と強く相互作用するため、電子励起や電子捕獲 (イオンの中性化) が高い確率でおこる。これらの現象は粒子-表面相互作用のもっとも基本的なプロセスの一つとして興味を持たれると同時に、イオンを用いた種々の表面解析手法の基礎としても極めて重要である。例えば、低速希ガスイオンは中性化確率が高く、固体内部まで侵入したイオンは大部分が中性化されるため、表面最外層から散乱されたイオンのみが中性化を免れて散乱される。このことから、希ガスイオンを用いた低速イオン散乱分光 (ISS) は最も表面最外層に敏感な手法の一つとして表面の組成分析及び構造解析に用いられている¹⁻³⁾。また、低速反応性イオンの固体表面における電子の授受は、化学吸着や化学反応の機構の研究において重要であり、近年多くの研究がなされつつある⁴⁻⁷⁾。しかし、イオンと表面電子系との相互作用は極めて複雑であり、いまだにその機構に関しては多くの事柄が不明のままである。本稿では、10 eV から 1 keV の低速 He⁺ イオンが固体表面で散乱される際に起こる電子の遷移に関する筆者らの最近の研究結果⁸⁻¹¹⁾を中心にして、低速イオンと表面電子系との相互作用の研究の現状を紹介する。

He⁺ イオンの固体表面における中性化には、図 1 (a)

に示したように、Auger 機構 (AN) あるいは価電子共鳴機構 (RN) が寄与していることが知られている。この場合イオンの中性化は、固体表面の電子がイオンの 1s 軌道 (基底状態) あるいは 2s, 2p 軌道 (励起状態) に直接遷移することによりおこる。このとき、電子の遷移確率はイオンが表面に滞在する時間に依存すると考えられ、イオンが中性化を免れる確率は次式で与えられる。

$$p^+ = \exp(-v_c/v_\perp) \quad (1)$$

ここで、 v_c はイオンの中性化確率を特徴づけるパラメーターであり、 $v_\perp$ はイオンの表面垂直方向の速度成分である。このような非局所的な電子遷移はイオンが個々の

図 1 He⁺ イオンの固体表面における (a) 中性化と (b) 再イオン化

* 無機材質研究所 (〒305 茨城県つくば市並木 1-1)

表面原子から十分に離れており、表面を近似的に電子ガスとみなし得る場合には有効であるが、イオンと標的原子が衝突が起こる程度まで接近すると電子遷移は二原子過程として記述できるであろう。このような、局所的な電子遷移として図1(a)の内殻共鳴機構 (QRN) がよく知られている^{12,13)}。内殻共鳴中性化は、標的原子がHeの1s準位 (-24.6 eV) とほぼ同じエネルギー位置に内殻d準位を有する場合に重要であり、d準位からHe 1s空準位に電子が共鳴的に遷移する。このとき波動関数の干渉の結果、中性化確率はイオンのエネルギーに対して顕著に振動する事が知られている。最近、内殻共鳴中性化以外にも局所過程による電子遷移がHe⁺の散乱において重要な寄与をしているという結果がいくつか報告されている。例えば、図1(b)に示すように、一度中性化されたHe原子が散乱の際に再びイオン化される過程が存在するが、特に基底状態のHe原子がイオン化される場合その確率は標的原子の種類に強く依存している事が知られている⁹⁾。その際、イオン化には大きなエネルギーロスΔEが伴うため、再イオン化はHe⁺の非弾性散乱という側面も合わせ持つ。次節以下では、このような局所過程による電子遷移の例をいくつか紹介し、あわせてその機構について議論する。

2. He⁺ と固体表面との電子交換

2.1 He⁺ の中性化と再イオン化

図2は、TiC(100)表面のTi原子から散乱された $E_0=300$ eVのHe⁺イオンのエネルギー散乱スペクトルである¹¹⁾。挿入図に示したように実験は散乱角 θ_L を120°に固定し、ビームの視射角 α を変えておこなった。図で横軸上の矢印は理想的な弾性二体散乱のエネルギー位置を示す。スペクトルは基本的に二本のピークAおよびBからなる。ピークAは散乱の過程で中性化を免れて生き残ったHe⁺に対応し、ピークBは一度中性化された後に再びイオン化されたものに対応する。このことは、基底状態の中性He原子 (He⁰) のビームを入射した際にイオン化されて散乱されたHe⁺のスペクトル (図中に破線で示す) がピークBとよく一致することからわかる。図で、実線と破線のスペクトルはビーム強度に対して規格化してある。 $\alpha=20^\circ$ のスペクトルを見ると、He⁺入射とHe⁰入射のスペクトルがエネルギー位置のみならず、強度も非常によく一致することがわかる。このことは、 $\alpha=20^\circ$ では入射He⁺は大部分がHe⁰に中性化されていることを意味する。このHe⁺からHe⁰への中性化はAuger機構によるものか、あるいは価電子共鳴中性化により生成された励起状態のHe原子 (He*) がAuger脱励起をおこしたものであると考えら

図2 TiC(100)表面に $E_0=300$ eVのHe⁺ビーム (実線) 及びHe⁰ビーム (破線) を入射し、Ti原子から散乱されたHe⁺のエネルギー散乱スペクトル¹¹⁾。

れる。一方、He*をこの表面に入射すると、He*は表面近傍で図1(b)の共鳴イオン化により大部分がHe⁺になることが知られている⁸⁾。これらの結果から、He⁺の中性化はAuger機構によって起こっていると結論される。図2で、 α が大きくなるとピークAの強度が増大するとともに、ピークBの強度はイオン化He⁰の強度に比べて相対的に小さくなる。このことは、Auger機構の確率がイオンの散乱軌道に強く依存しており、式(1)で期待されるように $v_{\perp}$ が大きくなると (α が大きくなると) 中性化確率が小さくなることに対応する。

2.2 He⁰ のイオン化機構

He⁰のイオン化は図2に見られるように、約20 eVの電子励起を伴う。衝突過程における電子励起に関してはMasseyの判定条件というものがよく知られており¹⁴⁾、20 eVもの電子励起がおこるには約百 keVものイオンの運動エネルギーが必要であることが示される。ところがHe⁰のイオン化は後ほど示すように、場合によってはイオンのエネルギーが100 eV以下でも起こり、この判定条件から大きくかけはなれた現象である。筆者らはこのような低エネルギーでのHe⁰のイオン化の機構を解明

図3 $E_0=1$ keV の He^0 及び He^+ のビームを29種類の標的原子に入射し、散乱された He^+ 強度の比 (I^0/I^+) を求めたもの⁹⁾

するため種々の標的原子に対して He^0 のイオン化率の評価をおこなった⁹⁾。このためには、 He^0 を入射ビームとした場合の散乱 He^+ 強度と He^+ を入射ビームとした場合の強度との比 (I^0/I^+) を比較すればよいであろう。図3に $E_0=1$ keV で29種類の標的原子に対して得られた結果が示されている。イオン化の確率は標的原子の種類に強く依存し、遷移金属でd準位が満たされるに従い減少する。イオン化率はIIIb族のGaやInで急激に増大するが、これらの原子ではd準位がHe 1s準位とはほぼ同じエネルギー位置にあり、前述の内殻共鳴中性化が起こり得る。周期律表でさらに右側の元素ではd準位の束縛エネルギーはHeのイオン化エネルギーより大きく、この場合、イオン化率の低下はみられない。以上のように、イオン化率が標的原子の特定の電子状態と強く相関していることは、 He^0 のイオン化が衝突の際の(準)分子状態を媒介とする電子昇位機構により起こっていることを強く示唆しており、実際に詳細な分子軌道計算によってもこのことは確かめられている¹⁵⁾。図4に示したように、準分子状態においてHe 1s軌道は標的原子の内殻軌道(d軌道)と強く相互作用し、その結果反結合性軌道(1s σ 軌道)が昇位する。d軌道がHe 1s軌道より

図4 Heと標的原子が衝突により形成する準分子状態において、反結合性軌道が昇位する事により He^0 のイオン化が起こる事を示す模式図。

深いエネルギー位置にある場合、反結合性軌道は主にHe 1sにより構成されるため、He 1s電子の励起(すなわちイオン化)が起こるが、逆の場合には結合性軌道となり原子間距離Rの減少とともにエネルギーの深い方向に向かい、イオン化は抑えられる。反結合性軌道の昇位によりイオン化に要する電子の励起エネルギー ΔE は実質的に減少するため、イオンの原子軌道のみを考慮した場合には起こり得ないような低エネルギーにおいても再イオン化が起こり得る。このように、準分子の形成によりイオンのエネルギー準位は表面近傍においてダイナミカルに変化することがわかったが、図3の結果が示すように、標的のs, p, f準位はHe 1s軌道の昇位には何ら影響を及ぼさないことに注目すべきである。

3. 表面の電子励起

3.1 金属表面における電子励起

2節で述べたように、 He^0 の再イオン化は散乱 He^+ のエネルギースペクトルに独立したロスピークを与えるが、注意深く図2のスペクトルを見ると、中性化を免れて生き残った He^+ イオン(ピークA)も弾性二体散乱のエネルギー位置(横軸上に矢印で示す)に比べ、低エネルギー側に現れていることがわかる。これは He^+ が散乱の際に表面の電子を励起するためである。このような He^+ の非弾性散乱は、従来、非局所過程による電子-正孔対励起と考えられてきた^{16,17)}。しかし、前節で述べた衝突の際の準分子状態を媒介とした局所過程が表面電子励起においても寄与し得る可能性が考えられる。筆者らは表面電子励起の機構を解明するため種々の表面に対して He^+ 散乱の実験を行った。図5は一連の遷移金属、

図5 He⁺イオンのエネルギースペクトルに現れるピークA(生き残りHe⁺)とピークB(再イオン化He⁰)の弾性散乱のエネルギー位置からのずれΔEをHe⁺イオンの入射エネルギーE₀の関数として求めたもの。

Ti, Co, Ni, Zn, Zr, 及び Ta から散乱された He⁺ のエネルギースペクトルに現れるピーク A および B の弾性二体散乱のエネルギー位置からのずれ ΔE をビームの入射エネルギー E₀ の関数として求めたものである。Ti, Zr, Ta を標的とした場合には再イオン化によるロスピーク B が顕著に観測されたが, Co, Ni, Zn ではピーク A のみが現れる。ここでピーク A のロスエネルギーに着目すると, Ti(3d²), Co(3d⁷), Ni(3d⁸), Zn(3d¹⁰) と d 軌道が満たされるに従い ΔE の値が減少する。このように生き残り He⁺ の非弾性散乱においても, 再イオン化と類似の標的原子依存性が見いだされた。このことは He と標的原子が衝突の際に形成する準分子状態がイオン散乱の際の表面電子励起においても重要である事を示唆している。Zn は 1sσ 軌道の昇位が最も起こりにくい標的原子であるが, 生き残り He⁺ には図 5 に見られるような約 4 eV のエネルギーロスが存在する。これは従来考えられていたような非局所的な電子-正孔対励起によるものであると考えられる。

図6 (a) KBr(100) 表面及び(b) 金属 K 表面に E₀ = 100 eV 及び 200 eV の He⁺ ビーム (実線) と He⁰ ビーム (破線) を入射し, 散乱された He⁺ のエネルギースペクトル⁹⁾。

3.2 イオン結晶表面における電子励起

イオン結晶のようにバンドギャップを有する表面で電子励起が起これば He⁺ のエネルギースペクトルには離散的なピークが現れるはずである。図 6 に例として (a) KBr (100) 表面及び (b) 金属 K 表面で得られた結果を示す⁹⁾。図には再イオン化の寄与を評価するため He⁰ を入射ビームとした場合のスペクトル (ビーム強度で規格化してある) が破線で示してある。K および Br から散乱された He⁺ は 3 本のピーク A, B, C からなることがわかる。ここでロスピーク B および C のいずれも再イオン化に帰することはできない。なぜなら, 破線で示したイオン化 He⁰ によるピーク (これは He⁺ 入射の際に現れる再イオン化 He⁰ の強度の上限値を与える) に比べてこれらのロスピーク強度が十分大きいからである。ロスピーク B および C は従って何らかの表面電子励起に対応していると考えられる。ピーク B はピーク A より約 8 eV 低エネルギー側に現れるが, これは KBr のバンドギャップのエネルギー, 7.4 eV, によく対応する。また, ピーク B は金属 K 表面では消失することから, KBr の価電子を伝導帯に励起したことによるロスピークであると結論することかできる。

このような離散的な電子励起が非局所過程でおこるか、あるいは局所過程でおこるかの判定を下すには、ロスビークの出現に標的元素依存性があるかどうかを調べればよいであろう。バンド間電子励起によるロスビーク B は K の他にも、Na(NaCl), Mg(MgF₂), Ca(CaF₂), Rb(RbCl), Sr(SrF₂), Sn(SnCl₂) 等で $E_0=100$ eV においても観測されたが、Ag(AgCl), Cu(CuCl), Zn(ZnCl₂) を標的とした場合には顕著には観測されなかった。これらの実験結果と図 3 の結果を比較すると、He⁰ のイオン化のおこりやすい標的原子ではバンド間電子励起がおこりやすいという対応関係がわかる。これらのことから、イオン結晶表面の電子励起は局所過程により起こると考えられる。図 7 に示したように、もし準分子状態で He ls 軌道と相関する ls σ 軌道に昇位が起これば、同じ σ 対称性を持った断熱分子軌道は非交差則のため順次昇位すると考えられる。ここで電子は実線で示した断熱分子軌道に沿って遷移するが、衝突が十分短い時間で起これば、破線で示したように透熱的な遷移も可能となる。従って、2 節で述べた He⁰ のイオン化は He ls 電子がすべての交差点を透熱的に遷移する事によって起こるのに対し、バンド間電子励起はアニオンの p 電子が図中の矢印で示したような経路で励起されることによって生じると考えられる。このとき電子の遷移が起こるためには衝突の際に交差点に対応する原子間距離まで He と標的原子が接近することが必要であり、従ってこのような電子遷移にはあるエネルギーのしきい値が存在すると考えられる。交差点における断熱的な電子遷移の確率は次に示す Landau-Zener の式で与えられる¹⁵⁾。

$$p = \exp(-2\pi V^2 / v \Delta F) \quad (2)$$

ここで v は He の速度、 V 及び ΔF は交差点での相互作用

図 7 衝突の際の準分子状態を媒介とする表面の価電子励起とイオンの中性化。

用のマトリックスエレメント及びポテンシャル曲線の傾きの差である。(2)式はイオンのエネルギーが小さくなればバンド間電子励起のような断熱遷移が再イオン化のような透熱的な電子遷移より優先的に起こる事を示しており、実際これは図 6 の結果から実験的にも確かめられる。表面の電子励起が確かにこのような機構で起こっているとすれば、He のイオン化エネルギーよりも小さな束縛エネルギーを有する電子状態は ls σ 軌道の昇位が起こることにより励起されるであろう。実際、K ピークに現れるピーク C は K の 3p 電子 (束縛エネルギー: BE=18 eV) が励起されたものであると考えられる。このことは、Na(BE=31 eV), Mg(52 eV), Ca(26 eV) のスペクトルにはロスビーク C が現れなかったのに対し、Rb(15 eV), Cs(13 eV), Ba(16 eV) では観測されたことによっても確かめられる。一方、Br ピークにおけるピーク C はこのようなロスに帰着できない。なぜならピーク C のロスエネルギーに対応する電子状態は Br に存在しないからである。Br 以外にも F, Cl, I 等を標的とした場合にもロスビーク B および C が現れる。このとき、ピーク C のロスエネルギーはピーク B のロスエネルギーのおよそ 2 倍になることからピーク C は表面の価電子が 2 個同時に伝導帯に励起されたことによるものと考えられる。表面の 1 個あるいは 2 個の電子が優先的に励起されることは、He⁺ 散乱における電子励起が準分子状態における σ 軌道 (2 個の電子を占有し得る) の昇位によっておこっていることを示している。ここで述べた非弾性散乱は標的となる原子のみでなく、それに配位する原子あるいはイオンの電子状態が強く関係している事に注目すべきであろう。実際、図 6(a) の K ピークにおけるロスビーク B は隣接する Br の p 電子の励起によるものである。このように準分子状態を媒介とする電子励起は単なる二原子過程ではなく標的となる原子の化学結合状態あるいはバンド構造を強く反映していることがわかる。

4. 準分子状態を媒介とする He⁺ の中性化

図 7 に示したように、表面の価電子が昇位した ls σ 軌道に透熱的に遷移すれば He⁺ が中性化されることが可能である。このような中性化は種々の固体表面で観測されている。図 8 に例として TaC(111) 表面の Ta から散乱された He⁺ のエネルギースペクトルを示す¹¹⁾。各々のスペクトルは入射ビーム強度で規格化してあるが、ピーク A の強度は $E_0=40$ eV で顕著な極小値を示すとともに、約 6 eV 低エネルギー側に $E_0=30$ eV をしきい値とするロスビーク B が現れる。Ta を標的とした場合、He⁰ のイオン化は $E_0=200$ eV 以上でのみ顕著に現れる

図8 TaC(111)表面のTaから散乱された He^+ のエネルギースペクトル¹¹⁾.

ことから、図8のロスピークは再イオン化によるものではない。このロスピークは前節で述べたように、昇位した (He-Ta) 準分子状態とC 2p軌道との相互作用により生じると考えられる。また、約40 eVに見られる He^+ 強度の極小は、C 2p電子が昇位した1s軌道にこのエネルギー付近で透熱的に遷移するために起こると考えられる。実際、金属Ta表面ではこのような強度変化やロスピークは顕著には観測されておらず、C原子の存在が重要であることを示している。重水素を吸着させたTiC(111)表面においても同様な現象がおこる。Tiから散乱された He^+ のスペクトルには (He-Ti) とD 1sとの相互作用により生じたと考えられる、約70 eVをしきい値とする中性化確率の増大とロスピークの出現が観測される。このしきい値のエネルギーは計算により求められた (He-Ti) 準分子状態における1s軌道とTi 3d軌道の交差のしきい値エネルギー、約80 eV、とよく一致する¹⁵⁾。図3に示したように、準分子状態における1s軌道の昇位は多くの標的原子に対して起こり得ることから、ここで述べた中性化は種々の固体表面で起こり得る最も一般的な He^+ イオンの中性化機構の一つであると考えられる。式(1)から期待されるように、Auger中性化の確率はイオンのエネルギーの増大とともに減少すると考えられるから、エネルギーが高くなるにつれ分子状態を媒介とする中性化の寄与は相対的に増大するであ

う。

5. おわりに

低速 He^+ イオンと表面電子系との相互作用には、イオンが電子を直接捕獲あるいは励起することにより起こる非局所過程と、衝突の際にイオンと標的原子とが形成する準分子状態を媒介とする局所的な電子遷移が存在することがわかった。 He^+ イオンは入射軌道でAuger機構により中性化されるが、その一部は標的原子との衝突の過程で再びイオン化される。再イオン化は、準分子状態においてHe 1s電子が昇位する事によって起こる。He 1s準位の昇位は標的原子に満たされたd準位が存在し、しかもそれがHe 1s準位より小さな束縛エネルギーを持つときに強く抑えられる。昇位したHe 1s軌道と表面電子系との相互作用の結果としてイオンの非弾性散乱および中性化がおこり、その確率は標的となる原子の化学結合状態あるいは表面のバンド構造に強く依存する。このような電子遷移にはエネルギーのしきい値が存在するが、標的となる元素の種類によっては100 eV以下の超低エネルギー領域ですでに起こり始める事が分かった。

以上、 He^+ イオンの場合に限って要点を述べてきたが、低速イオンと固体表面との相互作用が多様であることを理解していただけたと思う。特に、表面を連続体と

して扱うこれまでの理論では理解できない現象が He 以外にも H や Ne 等の散乱において数多く見いだされつつあり, イオンと個々の表面原子との衝突過程に関する知見が今後ますます重要になるものと思われる.

〔文 献〕

- 1) D. P. Smith: J. Appl. Phys. **38** (1967) 340.
- 2) E. Taglauer and W. Heiland: Appl. Phys. **9** (1976) 261.
- 3) M. Aono: Nucl. Instr. Methods **B2** (1984) 374.
- 4) B. Willerding, K. J. Snowdon, U. Imke and W. Heiland: Nucl. Instr. Methods **B13** (1986) 614.
- 5) P. Haochang, T. C. M. Horn and A. W. Kleyn: Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 3035.
- 6) K. J. Snowdon, D. J. O'Connor and R. J. MacDonald: Appl. Phys. **A47** (1988) 83.
- 7) H. Akazawa and Y. Murata: J. Chem. Phys. **92** (1990) 5551.
- 8) R. Souda and M. Aono: Nucl. Instr. Methods **B15** (1986) 114.
- 9) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. **B40** (1989) 4119.
- 10) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. **B41** (1990) 803.
- 11) R. Souda, T. Aizawa, C. Oshima and Y. Ishizawa: Nucl. Instr. Methods **B45** (1990) 364.
- 12) T. W. Rusch and R. L. Erickson: J. Vac. Sci. Technol. **13** 8 (1976) 374.
- 13) J. C. Tully: Phys. Rev. **B16** (1977) 4324.
- 14) N. F. Mott and H. S. Massey: *Theory of Atomic Collisions* (Oxford University Press, 1965).
- 15) S. Tsuneyuki and M. Tsukada: Phys. Rev. **B34** (1986) 5758.
- 16) R. Núñez, P. M. Echenique and R. H. Ritchie: J. Phys. **C13** (1980) 4229.
- 17) D. S. Karpzov: Appl. Phys. **24** (1981) 121.