ペニング電子分光法とイオン中和分光法

広岡 知彦* 朽津 耕三**

1. はじめに

光電子分光が表面を調べる有力な手段であることはよく知られている。光のかわりに内部エネルギーの高い原子または分子(励起種)やイオンなどの粒子を用いた場合にも、表面から電子が放出される。励起種を用いたときにはペニング電子分光(Penning ionization electron spectroscopy, PIES)と呼ばれ、イオンを用いたときにはイオン中和分光(Ion neutralization spectroscopy, INS)と呼ばれる。粒子は光とちがって表面と衝突したとき固体内部に入りこめないで、これらの電子分光法は表面状態にきわめて敏感である。すなわち、この方法の特徴は、表面そのものの情報が得られることである。歴史的には INS の方がずっと早く、1950 年代に Bell 研究所の Hagstrum によって開発され発展されてきた⁽¹⁾。しかし実験技術が難しくスペクトル解析も複雑なので、INS は他の研究室にはほとんど広まっていなかった。一方 PIES については、気相での研究は古くからなされてきたが、表面の現象として注目されたのはつい最近のことである。この方法は種々の将来性を秘めていると思われるので、以下に詳しく述べる。

2. ペニング過程とオージェ中和過程

光イオン化の過程は

で表わされる。光子を励起種 A^* におきかえと

の過程が起こる。これをペニングイオン化過程(PI)という。(2)が起こるためには、 A^* の励起エネルギーが M のイオン化エネルギーより大きいこと、また実験の都合上 A^* はおよそ 100 μ s 以上の自然放射寿命を持つことが必要である。通常は希ガス原子の最低禁制励起状態(表 1)が A^* として用いられている。

一方オージェ中和過程(AN)は

* 東京大学助手；理学部化学教室

** 東京大学教授；理学部化学教室
Penning Ionization Electron Spectroscopy and Ion Neutralization Spectroscopy; Tomohiko Hirooka, Kozo Kuchitsu(Faculty of Sci., The Univ. of Tokyo, Tokyo)
1981 年 3 月 14 日受理

で表わされる。(1)と(2)は気相でも固体表面でも起こる過程であるが、(3)は 2 個イオンが作られる反応なので、固体表面に特有な過程である。上記の 2 つの過程での電子の動きを図 1 に示す。(a)は PI 過程で、Hagstrum はこの過程を Auger deexcitation と呼んでいる。気相での PI と同様に、固体の電子 1 個が準安定励起種のホールに落ちて、準安定励起種から電子が飛び出すと考え

表 1 希ガス原子の準安定励起状態。

原子	準安定状態	励起エネルギー (eV*)	イオン化エネルギー (eV*)	共鳴線 (eV*)
He	2^3S_1	19.82	4.77	21.22
	2^1S_0	20.62	3.97	
Ne	3^3P_2	16.62	4.95	16.67
	3^3P_0	16.72	4.85	16.85
Ar	3^3P_2	11.55	4.21	11.62
	3^3P_0	11.72	4.04	11.83
Kr	3^3P_2	9.92	4.08	10.03
	3^3P_0	10.56	3.44	10.64
Xe	3^3P_2	8.32	3.82	8.44
	3^3P_0	9.45	2.68	9.57

* 1 eV $\equiv$ 1.60 $\times$ 10⁻¹⁹ J

られている。(b)は INS が AN 過程であることを示している。この場合には、電子の放出に固体表面の 2 電子が関与している。放出された電子の運動エネルギースペクトルには価電子帯の状態密度に関する情報が含まれているが、それを求めるには deconvolution の複雑な解析が必要である。一例として、Ni の INS とそれを解析して得た状態密度を図 2 に示す⁽²⁾。図の (b)は紫外光電子スペクトル(UPS)にみられる状態密度のピーク (c)とよく対応している。

固体表面では、これらの過程のほかさらに複雑な過程が加わる。図 1 の (d)に示した共鳴イオン化(Resonance ionization, RI)と (c)の共鳴中和(Resonance neutralization, RN)の過程である。 A^* の電子準位が金属の伝導帯の位置にあると、遠くの距離で RI が起こるので、 A^* は表面から 0.2~0.3 nm の距離にある反応点に達するまでに A^+ となる。従って、このような場合には A^* を用いても結局 AN 過程が起こるので、

図1 固体表面での電子放出過程。

(a) PI 過程, (b) AN 過程, (c) RN 過程, (d) RI 過程
 VL: 真空レベル, FL: フェルミレベル, ϕ : 仕事関数,
 E: 電子の運動エネルギー

図2 Ni(100)の(a)10 eV He⁺のINS,
 (b) deconvolution-スペクトル,
 (c) UPS ($h\nu=21.2$ eV).

スペクトルは A^* の場合と変わらなくなると考えられている。 A^* を用いて PI 過程の研究が今までほとんど行われなかったひとつの理由は、これまでに対象とされていた系がこのカテゴリーに属するものであったことにある。ところが、 A^* の電子準位の位置に伝導帯が存在しない場合には、PI 過程が支配的になる。イオン結晶(バンドギャップが大きい)、分子性結晶(バンド幅が狭い)、アルカリ金属(仕事関数が小さい)などがその例である。Conrad らは、Cs からのスペクトルが PI に起因することを示した⁽³⁾。分子性結晶であるナフタセン結晶の He⁺ によるスペクトルを気相および固相の UPS と比較すると、ピーク位置はよく一致している⁽⁴⁾。これは表面で PI が起こっている証拠となる。 A^* を衝突させた場合でも、 A^* の準位が価電子帯の位置にあるときには RN がまず起こり、そのあとで PI が起こる。たとえば、Ni(110) 表面に K⁺ を蒸着して仕事関数を減少させ、He⁺ を衝突させたとき上記の RN-PI の現象が観測される⁽⁵⁾。

PI と AN の過程をスペクトルの上で区別できる特徴は次の3点である。(1)PIES は状態密度を直接に反映している。すなわち、PI は1電子過程なので、PIES ではUPS とほぼ同じ位置にピークをもつスペクトルが得られるはずである。一方INS では deconvolution をしてはじめてUPS と対応するスペクトルが得られる。(2)電子の運動エネルギーの最大値 $E_{\max}$ は、PIES では $E_{\max}=E^*-\phi$ で与えられる。一方INS では $E_{\max}=E^+-2\phi$ で与えられる。ここで ϕ は真空レベルと価電子帯の最高位置とのエネルギー差に相当し、金属の場合には仕事関数である。また E^* は A^* のエネルギー、 E^+ は A^+ のエネルギーを表す。この差はスペクトルのしきい値の差として現れる。(3) A^* の種類を変えたとき、PI 過程が起こっていれば価電子帯にもつくピーク位置は E^* のエネルギー差だけシフトするはずである。これはUPS で光の波長を変えた場合と同様である。一方INS にはそのような系統的なシフトが見られない。

3. 実験方法

PIES の装置は基本的にはUPS の装置とほぼ同様で、光源部分に A^* のソースを置けばよい(図3)。 A^* はふつう原子ビームを電子衝撃して作る。電子線のエネルギーを適当に選り、ビームに含まれる荷電粒子や高励起原子を除き、さらに光と基底状態の高速中性粒子による電子放出の過程を飛行時間法(TOF)で区別すると、 A^* による過程を取りだすことができる。ノズルビーム法で得られる A^* の運動エネルギーは0.1 eV 以下であるから、2次電子放出に及ぼす A^* の運動エネルギーの影響は無視できる。PIES は表面に敏感な現象を取り扱うので、測定室には高真空が要求される。そこで A^* の生成室と測定室とは小さな径のスリット(図3)で仕切って差圧排気する。電子の運動エネルギーを分析する方法はUPS

図3 PIESの装置⁽⁶⁾。

と同じである。PIESの解釈にUPSのデータは不可欠なので、 A^* のソースと真空紫外光源とを備えた装置を用いて、PIESとUPSとを同一条件で測定できるようにするとよい⁽⁶⁾。

4. ベニング電子分光法による表面の分子配向の研究

PIESとUPSとは、どちらも似たような1電子過程で起こる。それでは、PIESの特徴はどこにあるのだろうか。それはターゲット分子との相互作用を起こす場所の違いにもとづいている。光は固体内のある程度の深さまで透過し、そこで光電子を放出させる。一方、熱エネルギーの A^* は表面から固体内にもぐりこめないで、前に述べたPI過程が起こる位置は表面の外側(真空中)で、表面層から約0.3nmの所と考えられている。PIESピークの相対強度は、この場所で表面の分子から A^* にどれだけ有効に電子が流れるかによって決まる。すなわち、表面に突出した分子の軌道を占める電子の状態密度にほぼ比例すると考えてよい。表面での電子波動関数の性質について、PIESがUPSよりもはるかに明確な情報をもっているのはこのためである。 A^* と分子との相互作用についての上述のメカニズムは、多くの気体分子についてPIESとUPSを比較することにより実証されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。分子性結晶表面でのPIESについても、 A^* と分子との相互作用と考えてよいことが知られている。ただし、この場合には気相とちがって分子が任意の方向を向かないので、表面上の電子密度は分子の配向によって影響され、PIESの強度には表面における分子配向の効果が顕著に現れる。アントラセンの例(図4)⁽⁹⁾で、 Ar^* /気体と ArI (光)/固体のスペクトルはよい対応を示すが、 Ar^* /固体のスペクトルでは π_6 と π_5 の強度が逆転している。これは π_6 の軌道が Ar^* の飛んでくる方向に突出していることを示している。結晶表面での分子の並び方を考えて描いた電子密度のマップと Ar^* /固体のスペクトルには、よい対応がみられる。試料の温

図4 アントラセンの気体と固体の Ar^* によるPIES⁽⁹⁾。 図5 ビフェニルの気体と蒸着膜の Ne^* によるPIES⁽¹⁰⁾。

度などを変えてPIESを調べると、表面での分子配向の変化を調べることもできる。ビフェニルの例⁽¹⁰⁾を図5に示す。低温の基板に蒸着した試料は無定形で、ほぼ無秩序に配向している。基板の温度を高くすると多結晶状態となり、X線回折によればc軸が基板にほぼ垂直である。これらの試料のUPSにはほとんど差がない。一方PIESでは、左端の3本のピークの相対強度に著しい差がみられる。109 Kで蒸着した試料を170 Kでアニー

ルすると、PIES は 170 K で蒸着した試料のスペクトルに変わる。このように、ピーク強度は表面における分子の並び方によって決まり、ビュフェニル軌道の対称性を考えると定性的に説明できる。また蒸着膜の厚さによる PIES の変化も観測されている⁽¹¹⁾。グラファイトの上にベンゼンを吸着していくと、UPS はほとんど変化しないが PIES ピークの相対強度は変化する。ベンゼンはグラファイトの上に初めはほぼ平行に吸着するが、膜が厚くなるとベンゼン結晶に近くなり、環がグラファイト面に対して立ちあがってくるといわれている。PIES の変化はこのモデルによって説明できる。PIES と UPS の相互作用の差は、ピーク強度のほかにはピークの位置のシフトとしても現れる。この効果は気相では詳しく調べられていて、相互作用ポテンシャルに関する情報を引出すのに用いられているが⁽¹²⁾、表面の問題としては実験的にも理論的にも未解決の問題が多い。

5. 金属表面に吸着された分子からの電子放出過程

AN 過程を起こす金属を基板として気体分子を吸着させると、AN と PI のどちらの過程が起こるのだろうか。図 6 の Pd(111) + CO の系⁽¹³⁾では、UPS には基板のスペクトルがみえているが、He* による PIES では CO のスペクトルだけがみえている。ピーク位置は励起エネルギーの分だけシフトしている。また放出電子の角度分布は、Pd 表面に CO の炭素原子が結合し、PI 過程が起こると考えたと説明できる。これらの理由で、Conrad らは、この系では PI 過程が起こっていると結論している。一方 Mo(110) + CO の系について行われた実験⁽¹⁴⁾では、CO の電子レベルは直接には観測されなかった。そこで Boiziau らは、これらの系では RI-AN の過程が起こっていると考えている。このように、同じような系に対してもまったく異なった結論が出されている現状である。

6. ペニング電子分光法の今後の方向

第 1 に、どのような系で PI 過程が起こるのかを知るために、PI 過程の機構について詳しく研究する必要がある。そのためには、LEED や Auger 電子分光法を用いて、性質のよくわかった表面に種々の分子を吸着させて、PIES を測定する必要がある。とくに AN 過程を起こす金属または半導体を基板として用いたとき、吸着分子からの電子放出がどのような物理量に支配され、どのような機構で起こるのかについては、まだほとんど分かっていない。基板と吸着物質との波動関数の混成、基板の波動関数の空間的な広がり、吸着分子による基板の遮蔽などの効果を調べるのは、今後の興味ある問題のひとつ

図 6 Pd(111) + CO の (a) UPS ($h\nu=21.2$ eV), (b) He*(2^1S) の PIES ($E^*=20.6$ eV), (c) He*(2^3S) の PIES ($E^*=19.8$ eV)⁽¹³⁾. (b) と (c) のピーク位置は E^* の差だけずれている。

である。表面で起こるこのような過程を研究するには、同一の系について種々の電子分光法を併用することが重要である。PI 過程と AN 過程との関連性がこれほど注目されているにもかかわらず、同じ系について PIES, INS, UPS を測定し比較した例は少ない。そのような研究例でも、用いられた表面の状態が同じである保証は与えられていない。今後、同じ系で信頼できるデータを蓄積する必要がある。

つぎに、この電子分光法が表面現象に敏感である特徴を利用して、表面での化学反応を追跡する研究が考えられる。この研究の成否は、感度をどこまでよくできるか

によるであろう。また、すでに述べたように、PIES は表面での分子の配向を決めるための有力な手段である。そのためには、放出される電子の角度分布の情報も有用であろう。

さらに、量子効率 γ (放出された電子数と入射した A^* の数との比) の測定も実用上に重要である。気相の原子・分子衝突の分野では、 A^* の量を求めるために金属表面から放出される電子の数を測定している。しかし、現在までに得られた γ にはばらつきが多く、信頼できるデータは少ない。その理由は、金属表面といっても清浄表面でない場合が多く、同一の金属でも吸着分子により γ が変化するためである。一般に、 γ の絶対値を正確に測定するのは容易でない。しかし、実用的に使える材質で正確な値を求めておく必要がある。筆者らの経験によれば、有機分子性結晶を用いると、あまりよくない真空度でも再現性のかなりよい PIES や UPS が得られるので、 A^* の量を測定するための 1 次標準物質として適当な材質であろうと考えている。

7. お わ り に

いままで測定された多くの PIES には、電子の運動エネルギーが小さい領域に大きなピークがみられる(図 6)。このピークは、電子が固体内で散乱される過程を経て出てきた 2 次電子によるものと考えられている。その機構については種々の議論がなされているが⁽³⁾、ここでは述べる余裕がなかった。

PIES の対象となる系は、RI 過程を起こす系が多いために、UPS と比べて少数に限られる。しかし、以上に述べたように、PIES は表面に特有な現象を詳しく調べるための有力な手段として発展するであろう。

文 献

- (1) 解説書として、武石喜幸：「新しいスペクトロスコーピー」，槇書店，(1971)，34。
H.D.Hagstrum : *Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, Ed. by L.Fiermans, J.Vennik and W.Deckeyser, Plenum Publishing Corp., NY, (1978), 273.
- (2) H. D. Hagstrum and G.E.Becker : Proc. R. Soc. London, **A 331** (1972), 395.
- (3) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers, W.Sesselmann and H.Haberland : Surf. Sci., **100** (1980), L461.
- (4) T.Shibata, T.Hirooka and K.Kuchitsu : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **13** (1978), 219.
- (5) H.D.Hagstrum : Phys. Rev. Lett., **43** (1979), 1050.
- (6) H. Kubota, T. Hirooka, T. Fukuyama, T. Kondow, K.Kuchitsu and A.J.Yencha : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **23** (1981), 417.
- (7) T. Munakata, K. Kuchitsu and Y. Harada : Chem. Phys. Lett., **64** (1979), 409.
- (8) T. Munakata, K. Kuchitsu and Y. Harada : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **20** (1980), 235.
- (9) T. Munakata, K. Ohno and Y. Harada : J. Chem. Phys., **72** (1980), 2880.
- (10) K. Kubota, T. Munakata, T. Hirooka, K. Kuchitsu and Y. Harada : Chem. Phys. Lett., **74** (1980), 409.
- (11) K. Kubota, T. Munakata, T. Hirooka, T. Kondow, K. Kuchitsu, K. Ohno and Y. Harada : Chem. Phys. Lett., 投稿中.
- (12) A.J.Yencha : 質量分析, **27** (1979), 135.
- (13) H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers, S.W.Wang, K.Gérard and H.Haberland : Phys.Rev.Lett., **42** (1979), 1082.
- (14) C. Boiziau, C. Garot, R. Nuvolone and J. Roussel : Surf. Sci., **91** (1980), 313.