分子線を用いて表面を探る —吸着・脱着・反応のメカニズム—*

楠 勲^{*1}・高岡 毅^{*1}

(受理2001年11月21日, 掲載決定2001年12月1日)

Study of Adsorption, Desorption, and Reaction
at Surface Using Molecular Beams

Isao KUSUNOKI and Tsuyoshi TAKAOKA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Katahira 2-1-1, Aobaku, 980-8577 Sendai, Japan

(Received November 21, 2001, Accepted December 1, 2001)

1. はじめに

固体表面上の気体分子の吸着・脱離・化学反応は、いずれも表面化学の基礎として広く研究されており、教科書の主要項目として記述されている。しかし、それを突き詰めて考えると、いろいろ複雑なことに突き当たり、完全に理解することは現在でも不可能である。どの辺りで判ったと思うかは、個人の思考体系に依存するようである。

化学反応がいかに起こるのかは、量子力学的に第一原理から出発して、ポテンシャル等の計算が可能になり、かなり理解が進むようになった。しかし、それにも実験的裏付けが必要なことは云うまでもない。現実の化学反応を実験的に理解するための道具として分子線が有用であることは古くから認識されていた。歴史的には京都大学で1930年代から佐々木申二教授らが気相反応で分子線実験を試みていたが、十分に発展したとは言い難く、我が国では1960年代の始めまで、小寺熊三郎教授によって細々と続けられていた¹⁾。楠はそれを引き継ぐ形で、分子線を用いて原子間の衝突断面積の測定を始めたが²⁾、丁度そのころ、分子線を用いた化学反応の基礎的研究が世界的に広がりを見せ始め、その後、多くのノーベル賞

に結びつく研究に発展していった。その中から D. Herschbach (1986), Y. T. Lee (1986), J. C. Polanyi (1986), R. E. Smalley (1996), C. Cohen-Tannoudji (1997), A. H. Zewail (1999), W. Ketterle (2001) らがノーベル賞を受賞している。昨年末に出版された“Atomic and Molecular Beams, The State of the Art 2000”³⁾には、この内の4名が執筆しており、編者の R. Campargue は序文で分子線とノーベル賞の深い関係を述べている。

本誌には、第9巻(1966年)に「最近の分子線による研究」、第10巻に「分子線と表面」のタイトルで、楠が1960年代当時の状況を綜説で紹介した⁴⁾。分子線を用いた表面における分子動力学の研究は当時から注目されており、散乱角分布を運動量移行と結びつける hard-cube モデル⁵⁾などが提出された。楠はアルカリ分子線の検出に使われていたタングステン表面上での、アルカリ原子の滞在時間の測定に興味をもち、続いて付着係数の問題に関心を抱いた。それを契機に、カリウム原子の表面吸着過程を説明するのに、吸着の BET モデルを用いて速度論的考察を展開し、「応用物理」第43巻(1974年)に「分子線を用いた吸着現象の研究」のタイトルで総合報告を執筆した⁶⁾。今から見れば、不備な点も多々あるが、付着係数について関心のある方は、本解説と合わせて一読して頂ければ幸いである。その後、表面研究については長らく休止していたが、1990年代に再開した。本

* 平成13年8月8日筑波大学 TARA 公開セミナーにて講演

^{*1} 東北大学多元物質科学研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

稿は我々の最近の研究成果の一部を紹介する。実験結果の説明に入る前に、吸着・脱離に関する描像を最初に記述しておく。

2. 吸着・脱離過程の一般的描像

原子や分子が気相から固体表面に近づくとき、固体との相互作用が分子に影響する。一般に、遠方ではファンデルワールス引力が働き、近距離ではパウリ原理による電子間反発斥力が働くので、その相互作用ポテンシャルは表面からの距離 Z の関数として通常は図 1 のように極小点を持つ。この 1 次元的表示は、表面の原子配置にあまり影響されない遠方でのファンデルワールス相互作用（おおよそ $5 \text{ \AA}$ 以上）は系によっては一意的に決まるが、電子反発が支配する斥力領域では、原子の 2 次元的配置 (X, Y 座標) によって斥力壁の位置が変わることに留意しなければならない。図中にはそれを点線および破線で示した。現象の定性的理解には、この 1 次元的ポテンシャルで考察を進めることができる。

固体表面からのヘリウム散乱では、He 原子と表面の間に働くポテンシャルの井戸は非常に浅く、したがって、十分な運動エネルギーを持って表面に衝突した He 原子は斥力ポテンシャルによって弾性的に表面からはじき返される。単結晶表面では斥力ポテンシャルは 2 次元的周期性を持つので、回折現象が現れ、表面構造の決定に利用できる⁷⁾。しかし、回折が起こるには He 原子の最近接領域で斥力ポテンシャルの十分な凹凸が必要であり、金属表面のように電子の波動関数が非局在化したポテンシャルの滑らかな表面では回折現象を見ることは困難である。もちろん、He 原子の運動エネルギーが十分に小さいならば、極めて浅いポテンシャル井戸にも捕獲され、表面温度が低ければ再脱離することもなく、表面で物理的凝縮が起こる。

He 原子に限らず、すべての原子分子が表面に近づくとき、入射分子の運動エネルギーが熱エネルギー程度 ($< 0.5 \text{ eV}$) であれば、弾性散乱やフォノン励起などの非弾性散乱の他に、(斥力壁に) 衝突して表面に垂直方

図 1 入射原子 (分子) と表面との相互作用ポテンシャル。 Z は原子と表面との垂直距離。

図 2 化学的相互作用 (吸着, 反応) が存在する場合の相互作用ポテンシャル。点線で示す曲線は化学吸着に達するのに零エネルギーよりも高い活性化障壁がある場合である。

向の運動量の一部を失い、2 次元的に広がるポテンシャル井戸にトラップされ、表面上を滑走する間に入射時の運動エネルギーを失って熱平衡に達する分子が存在する。この分子の状態を我々は物理吸着状態と考える。つまり、入射時の表面垂直方向の運動量のみでなく、表面に平行な運動量成分も失い、表面上の滑走を停止して熱ゆらぎによる拡散に移行した状態である。物理吸着状態にも周期的な吸着サイトがあり、低温では吸着分子は一つの吸着サイトを留まる確率が高くなる。後に述べる Kisliuk モデルでは、物理吸着状態は化学吸着の前駆状態とみなされる。

吸着分子と表面原子が化学的相互作用 (化学結合形成) をするとき、相互作用は物理吸着に比べ、近距離において局所的に強く働く。したがって、図 2 に示すように表面の極近傍で深いポテンシャル井戸を形成する。物理吸着のポテンシャル井戸と化学吸着のポテンシャル井戸の間には、図 2 のように通常ポテンシャル障壁が存在する。ポテンシャル障壁は強い異方性を持っており、結晶の軸方位によって大きく変化する。化学吸着への障壁の頂上が、どの方位においても零エネルギーより高いときには、分子が化学吸着に進むには入射運動エネルギーを利用するか、熱エネルギーの揺らぎによって物理吸着からその障壁を越えなければならない。このような場合は、活性化エネルギーが必要なので活性化過程と呼ぶ。障壁が零エネルギーよりも低いところがあると、そのルートを通して分子は物理吸着から化学吸着に自然に進むことができる。しかし、そのルートが細ければ、化学吸着に行く速度は減少し、活性化過程も寄与してくるようになるであろう。

物理吸着のポテンシャル井戸の深さは、通常はおおよそ 0.3 eV 以下であり、熱エネルギーで容易に脱離する。それに対して化学吸着の場合、井戸の深さは 0.5 eV 以上もあり、脱離のためには $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 以上の加熱が必

要である。化学吸着よりも更に吸着原子と表面原子の結合が強くなると、表面原子と吸着分子が化合物を作り、熱を加えると高温で化合物として蒸発する。Siの酸化化合物やハロゲン化合物は蒸発しやすいのでエッチングに利用される。それに対して炭化物や窒化物は蒸発や分解し難く、化成膜として成長する。

3. 付着係数の測定

物理吸着分子は室温では常に吸着・脱離を繰り返しているの、特定の吸着状態を確認することはできない。それに対して、化学吸着は特定の吸着サイトに結びついて容易には脱離しないので、吸着が確認しやすい。したがって、付着係数は化学吸着に対して用いられることが多い。

我々は図3に示すような分子線装置を用いて付着係数の測定を行った⁸⁾。測定の原理は、最初に超高真空中で清浄な表面を用意しておき、そこへシャッターを開いて分子線を照射する。表面に垂直方向に置かれた四重極質量分析計で、表面からの散乱分子線の強度を測定する。化学吸着が起これば、図4に模式的に示すように、散乱強度はシャッターの開放と同時に段階的に上昇し、その後強度は一定に保たれるであろう。その強度を I_0 とする。もし、化学吸着が起これば散乱強度は減少

図3 分子線装置図。QMSは四重極質量分析計を示し、試料の周りを回転できるものと、固定して試料との距離を可変にしたものの2種類を装着している。

図4 付着係数測定の原理図。散乱角分布の不变を前提としている。

し、シャッター開放後の時間 t では、その強度は $I(t)$ になるであろう。散乱角分布が吸着によって変化しなければ $\{I_0 - I(t)\}/I_0$ がそのときの付着係数 $S(t)$ である。清浄表面において、シャッターを開けた瞬間の付着係数を初期付着係数 S_0 と呼び、シャッター開放後の t 秒後の $S(t)$ と区別する。なぜなら、後者は表面における吸着量と共に変化するからである。表面が化学吸着層で覆われていくと付着係数は0に近づき、散乱強度曲線は飽和に達する。その状態を表面被覆率1とすると、シャッター開放後の t 秒における吸着分子の表面被覆率 θ は、吸着がある場合と無い場合の強度曲線の差(図4の塗りつぶした部分)を積分して求めることができる。

この方法をSi(100)表面における NH_3 分子の付着係数測定に用いた。この実験では、超高真空中で清浄なSi(100)表面を作成しておき、そこへシャッターを開いて分子線を照射した。実験結果を図5に示す。いずれの表面温度においてもシャッターの開放と同時に四重極質量分析計には表面から散乱してくる NH_3 分子線の強度が観測される。その強度は低温では少ないが、高温になるほど大きくなる。つまり初期吸着係数は低温ほど大きい。シャッターを開け続けていると、 NH_3 の散乱強度は増え続け、やがて飽和に達して強度が一定になった。この状態で一旦シャッターを閉じて散乱強度を0にして、再びシャッターを開けると、この状態ではすでに表面は化学吸着で覆われていて、新たな吸着は起これないので、散乱強度曲線はシャッターの開放と共に階段状に上昇して一定の値(飽和状態の値)になった。これをシャッター開放時間を合わせて図5に示した。清浄表面からの散乱曲線と、飽和吸着面からの散乱曲線の差は吸着過程を示しており、上に述べたように差の全積分量を被覆率1にすると、シャッター開放後の t 秒における被覆率 θ はそれまでの差の部分積分量を全積分量で除して得られる。こうしてシャッター開放直後の散乱強度の比から初期付着係数 S_0 が求められ、 t 秒後の付着係数 $S(t)$ が被覆率 θ の関数として求められた。

4. 初期付着係数

初期付着係数 S_0 を表面温度 T_s の関数としてプロットしたものを図6に示す。散乱分子の角分布は、試料表面を回転することによって測定でき、ほぼ余弦則に乗っていることを観測した。 S_0 が温度に依存することと合わせて考えると、この散乱が物理吸着を前駆体とした吸着脱離過程であることが判る。

これを説明するために、図2のような反応経路に沿った NH_3 分子の感じるポテンシャル曲線を考える。 NH_3 分子は化学吸着する過程で NH_2 とHに解離吸着するこ

図5 分子線シャッターを開放後のSi(100)表面から散乱するNH₃分子線の強度。清浄表面から散乱したものと化学吸着で飽和した表面から散乱したものを、シャッター開放時間を合わせて表示している。(図4参照)。Tsは表面温度。

とが既に知られている⁹⁾。表面に入射するNH₃分子は全て一旦前駆状態 (precursor state) にトラップされて熱平衡になり、そこから脱離するものと化学 (解離) 吸着状態に行くものに別れる。吸着脱離速度式で表すと以下のようになる。

ここで、 ξ は前駆状態に吸着する確率であるが、表面温度に依存しないと考えられ、低温では100%の初期吸着が確認されていることから、1と置くことができる。

(2)、(3)の過程では、脱離と吸着の速度定数がアレニウス型で表すと、次のようになる。

図6 初期吸着係数 S_0 の表面温度依存性

$$k_{\text{des}} = k_{\text{des}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right), \quad (4)$$

$$k_{\text{ad}} = k_{\text{ad}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{kT}\right), \quad (5)$$

このような仮定のもとで前駆状態の被覆率 θ_p と化学吸着状態の被覆率 θ_c の変化を次の速度式で表す。

$$\frac{d\theta_p}{dt} = \xi \frac{F}{N_0} - k_{\text{des}}\theta_p - k_{\text{ad}}\theta_p(1 - \theta_c), \quad (6)$$

$$\frac{d\theta_c}{dt} = 2k_{\text{ad}}\theta_p(1 - \theta_c). \quad (7)$$

ここで F は分子線フラックスであり、 N_0 は単位面積当たりのSi原子数である。(7)式で係数が2倍されているのはNH₃分子が解離し、2つの吸着サイトを占めるからである。定常状態近似を用いて、(6)式=0とおき、この連立方程式を整理すると次式を得る。

$$\frac{d\theta_c}{dt} = \frac{2F/N_0}{1 + \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ad}}(1 - \theta_c)}}, \quad (8)$$

初期付着係数 S_0 は $\theta_c = 0$ のときに単位時間当たりに表面に到達する分子数と化学吸着する分子数との比である。すなわち、上式で $\theta_c = 0$ と置き、 $2F/N_0$ で割った数である。結果は

$$S_0 = \frac{k_{\text{ad}}}{k_{\text{ad}} + k_{\text{des}}}, \quad (9)$$

を得る。このモデルが正しければ、 $\ln(1/S_0 - 1)$ を $1/T_s$ に対してプロットすると直線になり、その勾配から $(E_{\text{des}} - E_{\text{ad}})$ が、その切片から $\ln(k_{\text{des}}^0/k_{\text{ad}}^0)$ が求まる。図6に示した結果をこのようにプロットし直したのが、図7である。ほぼ直線が得られ、勾配と切片からそれぞれ $(E_{\text{des}} - E_{\text{ad}})$ と $\ln(k_{\text{des}}^0/k_{\text{ad}}^0)$ の値が $4.0 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$

図7 $\ln(1/S_0 - 1)$ 対 $1/T_s$ プロット

および 3.5 ± 0.9 と求められた。 $k_{\text{des}}^0/k_{\text{ad}}^0 = 33.1$ であるから、 k_{des}^0 の値は k_{ad}^0 よりかなり大きい。 $E_{\text{des}} - E_{\text{ad}}$ が正であることは、吸着の前駆状態から化学吸着状態への移行が脱離よりも起こりやすいことを意味しており、清浄面において低温で脱離吸着が起こることがうなづける。ここで得られた $E_{\text{des}} - E_{\text{ad}}$ の値は、最近の理論計算の論文で比較の対象に用いられている^{10,11)}。

4. 付着係数の表面被覆率依存性

図5の実験結果から被覆率 θ の関数としての $S(\theta)$ を求め、各表面温度での $S(\theta)/S_0$ を図8にプロットする。330 K では、この付着係数の比は最初ゆるやかに減少するが、550 K では直線的に減少している。これらの曲線を説明するのに、古典的な Kisliuk モデルを用いた¹²⁾。

図9はこのモデルを説明するための描像を模式的に示している。裸の吸着サイトにある吸着前駆体は脱離の確率 P_{des} 、隣のサイトに移動する確率 P_{mi} 、化学吸着に移行する確率 P_{ad} をもつ。化学吸着したサイトの上では、吸着前駆体は脱離の確率 P'_{des} および移動の確率 P'_{mi} をもつ。これらのパラメーターを使って、Kisliuk は被覆率に依存する付着係数について理論的に次のような式を得た。

$$\frac{S(\theta)}{S_0} = \frac{1}{1 + \frac{K\theta}{1-\theta}}, \quad (10)$$

$$K = \frac{P'_{\text{des}}}{P_{\text{ad}} + P_{\text{des}}}. \quad (11)$$

ここで K は Kisliuk パラメーターと呼ばれている。上式では $S(\theta)$ は K のみをパラメーターとする θ の関数である。図8の滑らかな曲線は実験結果に適合するように上に適切な K 値を選んで得られたものである。図10は

図8 付着係数の表面温度依存性

図9 Kisliuk モデルを説明するための模式図

図10 Kisliuk パラメーター K の表面温度依存性

得られた K パラメーターの表面温度依存性を示す。パラメーターに含まれるそれぞれの確率を速度定数の比で書き直すと、 K は次のようになる。

$$K = \frac{P'_{\text{des}}}{P_{\text{ad}} + P_{\text{des}}} = \frac{k'_{\text{des}}}{k'_{\text{des}} + k'_{\text{mi}}} \frac{k_{\text{ad}} + k_{\text{des}} + k_{\text{mi}}}{k_{\text{ad}} + k_{\text{des}}} \quad (12)$$

この結果、 K は10個のパラメーター ($k_{\text{ad}}^0, E_{\text{ad}}, k_{\text{des}}^0, E_{\text{des}}, k_{\text{mi}}^0, E_{\text{mi}}, k_{\text{des}}^0, E'_{\text{des}}, k_{\text{mi}}^0, E'_{\text{mi}}$) を含む。この内、すでに本実験の初期付着係数 S_0 の温度依存性から ($E_{\text{des}} - E_{\text{ad}}$) と $k_{\text{des}}^0/k_{\text{ad}}^0$ が求められている。他方、本装置を用いた昇温脱離の実験で、低温において物理吸着した NH_3 分子の昇温脱離ピークから、 E'_{des} が $k'_{\text{des}} = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ の仮定の下におおよそ 8 kcal mol^{-1} と見積もられた。それに加え、物理吸着である前駆状態からの脱離は k_{des} も k'_{des} も殆ど変わらないと考えられるので等しいと置く。残りは k_{mi} と k'_{mi} が未知のパラメーターとして残るが、これを4個のパラメーター ($k_{\text{mi}}^0, E_{\text{mi}}, k_{\text{mi}}^0, E'_{\text{mi}}$) として用い、 K パラメーターの温度依存曲線のフィッティングを行った。その結果、得られた最適パラメーターは $k_{\text{mi}}^0 = 7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $E_{\text{mi}} = 10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $k_{\text{mi}}^0 = 3.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E'_{\text{mi}} = 7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。これらの値を用いて、それぞれの確率が温度によってどのように変化するかを図11に示した。化学吸着したサイト上では、吸着前駆体の表面拡散の確率 (P'_{mi}) が高く、脱離の確率 (P'_{des}) は低い。それに対して裸のサイトでは、低温では化学吸着に行く確率 (P_{ad}) が高いが、温度が上がるにつれて表面拡散の確率が上昇し、化学吸着の確率は減少する。これは温度上昇と共に、吸着分子が運動エネルギーを持つようになり、化学吸着のポテンシャル井戸の縁をかすめて通過するようになり、井戸に落ち込みにくくなるためと解釈される。この変化が K パラメーターの温度依存性を決めている最大要因である。付着係数の被覆率依存性、温度依存性から表面拡散のパラメーターを求める試みは本研究が最初である。現在、得られた値に対して、他に比較検討するものが無いのが残念である。

6. 衝突誘起化学

固体表面の上では気体分子と表面の相互作用のみでなく、吸着分子に対して上から別の気体分子が衝突して、脱離、表面拡散、分解、合成などを誘起する可能性がある。高圧下の現実の触媒表面上では、これらのあらゆる事が起こっていると思われる。これらを素過程研究で調べようとするとき、分子線は有用な手段である。吸着分子と気相からの分子が衝突して直接的に反応が進行するモデルを Eley-Rideal モデルと呼び、古くからその存在が信じられており、これまではそれを実証するために多くの分子線実験がなされてきた。我々は少し異なる角度からの触媒研究を目指し、表面吸着種の状態を赤外反射フーリエ分光 (FTIR) でモニターしながら、エネルギーを制御した分子線を照射して、吸着種に起こる衝突

図11 実験結果の解析から求めた数値を基に、図9に示した化学吸着、脱離、吸着サイト移動の各確率の表面温度依存性を調べた結果を示す。

誘起現象を観測するシステムを世界で始めて作り上げた。

最初に試みた実験は、Ni(100)表面上に吸着した CO および N_2 分子に、超音速混合分子線で加速した Xe 原子を衝突させて脱離させるものである¹³⁾。いわゆる衝突誘起脱離である。

Xe 原子は He に混合すると、軽い He 原子の速度近くまで加速され、質量が大きいので結果的に大きな運動量と運動エネルギーを持つ。今回は室温のノズル (分子線気体噴出孔) を使用しているので、加速は混合割合で決まる。理論上は Xe が 1, 4, 10, 20, 100% に対して、運動エネルギーは 1.23, 0.93, 0.51, 0.10, 0.065 eV である。実測でもほぼこのような値が得られている。

CO の吸着エネルギーは昇温脱離ピークから推測して 1.2 eV である。CO の吸着表面に運動エネルギー 1.23 eV の Xe 原子線を照射しても CO の赤外吸収スペクトルに何も変化は観測されなかった。それに対して N_2 分子の吸着エネルギーは昇温脱離ピークから 0.26 eV と見積もられるので、Xe 原子による衝突誘起脱離が期待される。図12(a)は表面温度 93 K で N_2 分子を曝露していたときの FTIR スペクトルの変化を示す。吸着初期には 2205 cm^{-1} のところに N_2 分子の伸縮モードに対応する吸収ピークが現れるが、 N_2 吸着量の増加と共に吸収波長は低波数側にシフトし、飽和吸着では 2190 cm^{-1} のところに吸収ピークを持つようになる。飽和吸着では N_2 分子は $c(2 \times 2)$ の規則的な構造をもつことが知られており¹⁴⁾、その被覆率は Ni 原子数に対して 0.5 となる。飽和吸着のときの吸収スペクトルの面積を被覆率 0.5 とすると、それぞれの露出量に対する被覆率はピーク面積

図12 (a) Ni(100)表面 (温度78 K) に N_2 分子を吸着させたときの赤外反射吸収スペクトル. (N_2 分子は対称分子のため気相では赤外活性でないが、表面に吸着すると表面との相互作用 (電荷移行) で対称性を失って双極性モーメントをもち、赤外活性になる). (b) 化学吸着 (表面一層、被覆率0.5) で飽和した表面 (温度93 K) に運動エネルギー1.07 eV の Xe 分子線を照射したときに観測された赤外吸収スペクトルの減少.

図13 Xe 分子線照射量と N_2 被覆率との関係. Xe の運動エネルギー依存性が顕著に見られる. 曲線は(13)式を用いて実験データをフィットさせたもの.

から求まる. 被覆率に対する吸収ピークのシフトは, 吸着分子相互間の影響によりもので, 吸着分子のもつ双極子モーメント同士の相互作用の他に, 基盤を介する化学的相互作用 (電荷移行) が寄与すると考えられている. 飽和吸着した N_2 吸着表面に1.07 eV の Xe 原子線 (フラックス 7.7×10^{13} atoms $cm^{-2} s^{-1}$) を照射すると, 図12(b) に示すように赤外吸収ピークは減少していき, 衝突脱離が起きてことを示している.

衝突誘起脱離では, 脱離衝突の全断面積を $\sigma(E)$ とすると, 被覆率 θ の減少速度は次のように表される.

$$-\frac{d\theta(t)}{dt} = F\sigma(E)\theta(t), \quad (13)$$

ここで, F は Xe ビームのフラックスである. 脱離衝突断面積は衝突エネルギー (Xe の運動エネルギー E) に依存する. 図13は N_2 被覆率が Xe 照射量に依存して減少していく様子を示している. 明らかに Xe の運動エネルギーが高いほど減衰が激しく, 0.59 eV では逆に変化は見られない. この減衰を上式で表したのが, 実線で示す曲線である. 実験値をよく再現することから, 脱離衝突断面積 σ が求められる. σ を Xe の運動エネルギー E に対してプロットしたものを図14に示す. このプロットから衝突脱離のためのしきい値が0.84 eV 程度であることが判る.

次に, 衝突誘起脱離のメカニズムを考えてみよう.

図15に古典力学的な玉突きモデルを示す. 吸着分子を上から「もぐらたたき」のように衝突原子が打つ. 吸着分子は, その衝突によって表面原子を押し込む運動量を得るが, 逆に表面からの反作用で反跳する. 反跳エネルギー E_f が脱離エネルギー E_{des} を越えると脱離が起こる

図14 衝突誘起脱離断面積の Xe 運動エネルギー依存性

図15 衝突誘起脱離を説明するための古典力学的モデル

と考えられる。これを古典力学的な関係式で示すと以下のようになる。

$$E_f = E_i \left(\frac{4m_{ad}M}{[m_{ad} + M]^2} \right) \left(1 - \frac{4m_{ad}m_s}{[m_{ad} + m_s]^2} \right) > E_{des}, \quad (14)$$

ここで、 E_i と M はそれぞれ入射原子の運動エネルギーと質量、 m_{ad} は吸着分子の質量、 m_s は表面原子の有効質量である。表面原子は互いに結合を組んでいることから、

m_s は一個の原子質量ではなく、Ni 表面では5個ぐらいの原子質量を用いるとよいことが原子散乱の実験から知られている¹⁵⁾。ここでは、脱離のための入射エネルギーのしきい値から E_{des} の値を推量するのに $m_s = 5m_{Ni}$ を用いた。 E_i のしきいエネルギーにおいては $E_f = E_{des}$ になるから、 E_{des} として0.33 eV が得られた。これは昇温脱離スペクトルから求められた0.26 eV にほぼ匹敵するので、上記の衝突誘起脱離のメカニズムがほぼ正しいと思われる。

水素原子で覆った Ni(100) 表面に CO 分子を吸着させると Ni 原子の on top に吸着するが、それに運動エネルギーの高い Xe 原子ビームを照射すると on top サイトの吸着量が減り、裸の表面で安定な bridge サイトの吸着量が増えることが最近観測された¹⁶⁾。これは衝突誘起吸着サイト移行と云える。我々は衝突誘起反応の研究も視野に入れながら今後の研究を進める予定である。

7. 表面反応

すでに我々は Si 表面の炭化反応について、エチレンおよびアセチレンビームを用いた研究について、本誌で

図16 Si 表面の窒化過程で現れる XPS スペクトル (N1s, Si2p) の変化。上段スペクトル a), b) は清浄 Si(100) (800°C) に室温ノズルから NH_3 分子線を照射していったときの XPS スペクトル (XPS エネルギー分解能 0.5 eV)。下段スペクトル c), d) は 100 eV N_2^+ イオンビームを清浄 Si(100) 表面に照射していったときのスペクトル (分解能 1.2 eV)。

詳しい報告をし、表面温度依存性、ビームフラックス依存性、ビーム温度依存性などを紹介した¹⁷⁾。更なる課題として、入射分子の運動エネルギーが反応にどのような影響を与えるであろうか。我々は熱反応が支配している領域では、種々の試みをしたがSiの炭化反応、窒化反応において顕著な効果を見い出せなかった。特に、N₂分子線ではビーム源のノズルを900℃まで加熱したり、混合ビームで1 eV程度まで加速したが、反応は進行しなかった。N₂分子の結合エネルギーは7.4 eVもあり、表面との間で電荷移行が少なければ、解離吸着への活性化エネルギーは極めて高いと想像される。(酸素分子の場合、電荷移行が大きく、O₂⁻状態を経て解離吸着が進むと考えられている。)そこで、極端に条件を変えてSiの窒化反応について、低速エネルギーイオンビームと熱反応の機構の違いをXPSスペクトルを用いて追跡することにした¹⁸⁾。実験の都合上、イオンビームには100 eVのN₂⁺ビームを用い、熱反応にはNH₃分子線(～0.3 eV)を用いた。N₂⁺イオンビームでは室温表面でも反応が起こり、初期の反応確率は50%近くにも達する。それに対して、NH₃による反応は550℃以上の表面温度で反応が進行し、反応確率は1%以下である。図16は反応の進行過程をXPSスペクトルで追跡したものを示す。N₂⁺イオンビームによる反応では、窒化物に由来するN1sとSi2pのピーク位置(結合エネルギー)が反応の進行と共にシフトしていく。それに対して、NH₃による熱反応ではいずれのスペクトルにも顕著なシフトはみられない。組成分析と合わせて考察すると、N₂⁺の場合、N₂分子は表面原子と激しく衝突して解離し、解離N原子が極薄い膜層(～2 nm)まで侵入して反応が進む。したがって、照射量の増加と共に膜層内の窒素濃度が次第に高まりながら、次第に化学量論的組成のSi₃N₄膜に近づいていく。それに対して、NH₃による熱反応では表面で反応が進行するが、Si原子は表面と固相内部から拡散で供給されるので、成長核を中心にして組成が一定のSi₃N₄の島が最初から成長していく。したがって、SEMやAFMで形状を観測すると、N₂⁺イオンビームで形成される膜は平坦であるが、NH₃による熱反応で形成された膜は非常にごつごつとして荒い。このように両者では反応メカニズムが全く異なっている。これらは表面反応の複雑性を示す一例である。

8. お わ り に

表面反応のメカニズムを理解し、願わくは新しい反応ルートを開拓して、反応を制御することを目標にして、分子線による研究をスタートした。目標にはまだ遠く及ばないものの、表面で起こっている吸着、脱離、反応のダイナミクスが少しずつ明らかになりつつあると確信している。ここから新たな発想が生まれれば幸いである。本報は我々の最近の研究成果を中心に述べたが、ヨーロッパ、アメリカでも多くの研究者がそれぞれ独自の視点から様々な研究を行っている。日本の表面研究者も、その展開に十分に目を注ぐことが望まれる。

〔文 献〕

- 1) 京都大学における佐々木、小寺研究室の分子線研究の発展の様子は、小寺教授が退官の時に書かれた次の文献に簡単に纏められている。
K. Kodera, 質量分析, 21 (1973) 117-126, 203-215.
- 2) I. Kusunoki: Bull. Chem. Soc. Japan, 40 (1967) 65-75, 44 (1971) 2062.
- 3) Ed. R. Campargue: "Atomic and Molecular Beams, The State of the Art 2000", (2000) Springer.
- 4) 楠 勲: 真空, 9 (1966) 422-431, 460-471, 10 (1967) 240.
- 5) R. M. Logan and R. E. Stickney: J. Chem. Phys., 44 (1966) 195.
- 6) 楠 勲, 友田真二: 応用物理, 43 (1974) 893-908.
- 7) 田丸謙二編「表面科学」(学会出版センター, 1985), 191-204.
- 8) T. Takaoka and I. Kusunoki: Surf. Sci., 412/413 (1998) 30-41.
- 9) M. J. Dresser, P. A. Taylor, R. M. Wallace, W. J. Choyke and J. T. Yates: Jr. Surf. Sci., 218 (1989) 75.
- 10) Z.-H. Loh and H. C. Kang, J. Chem. Phys., 112 (2000) 2444.
- 11) Y. Widjaja and C. B. Musgrave: Surf. Sci., 469 (2000) 9.
- 12) P. Kisliuk: J. Phys. Chem. solids, 3 (1957) 95.
- 13) T. Takaoka, M. Terahara, M. Sakai and I. Kusunoki: J. Chem. Phys., 111 (1999) 8251.
- 14) S. Varma and P. A. Dowben: J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 2605.
- 15) H. F. Winters, H. F. Covfal, C. T. Rettner and D. S. Bathune: Phys. Rev., B 41 (1990) 6240.
- 16) T. Takaoka, M. Inamura, S. Yanagimachi and I. Kusunoki: J. Chem. Phys., 116 (2002) 8634.
- 17) 楠 勲, 高岡 毅: 真空, 41 (1998) 992-1000.
- 18) I. Kusunoki, S. Ishidzuka, Y. Igari and T. Takaoka: Surface Review and Letters, 5 (1998) 81.