

平成 22 年 4 月 30 日現在

研究種目：特別推進研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17002011

研究課題名（和文）

水素—表面反応基礎過程：スピン効果、反応ダイナミクス、及び星間水素分子の起源

研究課題名（英文）

Basic Processes in Hydrogen Atom-Surface Reactions: Spin Effect, Reaction Dynamics, and Origin of Interstellar Hydrogen Molecules

研究代表者

並木 章 (NAMIKI AKIRA)

九州工業大学・工学研究院・教授

研究者番号：40126941

研究成果の概要（和文）：

気相水素原子と表面吸着水素の反応を Si, Ru, 及び水氷表面にて表面科学的な観点から研究した。Si 表面では、水素熱脱離と吸着水素引き抜き反応のキネテクスとダイナミクスを互いに矛盾の無い形で解明し、歴史的な問題に決着をつけた。水氷表面では、Ru 表面などで観測された吸着水素の水素引き抜きによる分子脱離は観測されず、吸着水素原子の寿命は大変短いと予想された。スピン偏極水素原子線—表面反応装置を完成し、H 原子の Si(111)表面吸着へのスピン効果を調べた。

研究成果の概要（英文）：

The reaction of hydrogen atoms on Si, Ru, and water ice surfaces has been studied to elucidate kinetics and dynamics of thermal desorption as well as hydrogen abstraction of hydrogen adatoms. A historically long standing problem raised in hydrogen desorption from Si(100) surfaces is solved. In contrast to Si or Ru surfaces, a hydrogen molecular desorption due to abstraction is not confirmed on water ice surfaces even at around 10 K, suggesting that residence time of hydrogen atoms is very short on the water ice surfaces. A spin-polarized-hydrogen—surface reaction system is constructed to investigate spin dependence on hydrogen sticking onto Si(111) surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	86,000,000	25,800,000	111,800,000
2006 年度	17,469,700	5,240,910	22,710,610
2007 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2008 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2009 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
総計	138,569,700	41,570,910	180,140,610

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：水素原子、シリコン表面、吸着脱離、スピン偏極原子、反応ダイナミクス、水氷表面

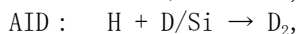
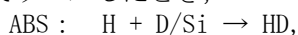
## 1. 研究開始当初の背景

表面吸着 H 原子は気相 H 原子による引き抜き反応 (ABS) により分子として脱離する。又、吸着水素は適当な温度で熱脱離 (TD) する。Si 表面での TD と ABS は Si デバイスプロセスで

重要な反応である。Si (100) 表面では、TD の反応次数は水素被覆度  $\theta$  に関して 1 次であること、又、脱離分子の並進エネルギーは表面温度の程度であり、1 eV 程度の吸着バリアが脱離パスでは消失していること、即ち、吸

着と脱離の間で詳細釣り合いが破れていることが問題となった。第一原理計算や統計力学による理論的研究が数多くなされたが、決定的な解は得られなかった。その後の我々の実験で、実は、脱離分子の並進エネルギーはかなり大きく、脱離パスに分子を加速する十分な高さのバリアが存在することが示された。

問題把握の誤りは吸着水素の水素引き抜きに対しても同じように起こっていた。Si 表面での ABS と AID 反応は、吸着水素を重水素 D でラベルしたとき、



と表せる。金属表面で唱えられた Eley-Rideal (ER) 機構ないしはホットアトム (HA) 機構は、そのまま Si 表面の水素引き抜きに適用されていた。しかし、Si 表面では直接引き抜き (ABS) に加えて、吸着誘起による間接引き抜き (AID) が顕著に起こることが判明した。そして、ABS は  $\theta$  に関して 2 次であり、かつ温度に鈍感であるという特徴をもち、他方、AID は 4 次の脱離キネテックスに従い、温度に敏感であることが分かってきた。従って、ABS と AID は単純な HA 機構では説明できず、エネルギー緩和をかなり起こした束縛 H 原子 (ホットコンプレックス: HC) が関与した HC 機構が提案された。それを証明するには、ABS と AID のダイナミクス解明の実験が不可欠となった。

ABS は宇宙科学においても問題となった。星の誕生は高密度の水素分子が核となって生じる。問題は水素分子の起源である。何故なら、気相での水素原子の二体衝突では有効に水素分子は生成されない。そこで、水素分子の起源として、宇宙塵表面を覆う極低温水氷表面を触媒とした ABS が提案された。しかし、実験室レベルの検証では、Si や金属表面での ABS のような確たる証拠は水氷表面では得られなかった。

H 原子の表面結合は多くが共有結合であり、その為パウリ排他律に従うスピン選択即が表面吸着過程に期待される。例えば、Si 表面のダングリングボンドがダウンスピンであるとき、それと結合する H 原子はアップスピンである。H 原子の表面反応に於いて、スピン効果を調べた研究はおおよそ皆無であった。

## 2. 研究の目的

表面で生起する水素反応、即ち、水素の吸着と脱離、吸着水素の水素引き抜き反応を様々な表面にて解明することを目的とする。具体的目標は；① 過去 20 年間解けなかった Si(100) 表面からの水素熱脱離機構を明らかにする、② 脱離分子の並進エネルギーから ABS 及び AID 引き抜き反応ダイナミクスを

明らかにする、③ 10 K の極低温水氷薄膜表面での ABS 反応を観測する、及び、④ スピン偏極 H 原子—磁化表面反応装置の開発と、Si(111) 表面への適用である。

## 3. 研究の方法

目的を実現するために 3 つの水素—表面反応装置を製作する。各システムとも、この水素原子ビームはプラズマにより発生し、多段の差動排気により超高真空反応チャンバーに接続する。

目的①②の方法：脱離ダイナミクスを知るためには、疑似ランダムチョップを用いたクロスコリレーション法による表面脱離分子の飛行時間 (TOF) 分布測定装置を用いる。又、脱離ダイナミクスのシミュレーションには LEPS ポテンシャルを用いた古典軌道計算法を採用する。

目的③の方法：水氷薄膜の状態をキャラクタライズするために反射型赤外吸収分光装置とオージェ電子分光装置を備えた水素—表面反応装置を用いる。この時表面は液体 He により 10 K 以下の冷却を可能とする。2 台の QMS にて、H 照射中に表面脱離する水素分子を角度微分型及び積分型で測定する。

目的④の方法：六重極電磁石を用いて発生した up spin 状態の H 原子を収束させることでスピン偏極 H ビームを得る。Down spin H 原子は偏極 H ビームを対向する 2 個のソレノイドによるゼロ磁界空間を通過させることでスピン反転させることにより行う。(ただし、理論上半分の H 原子はスピン反転を受けない)。スピン制御された H 原子ビームを極低温にて磁化された Si 表面に照射し、レーザ SHG 法にて水素吸着確率を調べ、その差異を調べる。

## 4. 研究成果

(1) 水素熱脱離 (TD: thermal desorption) 機構の解明 ([ ] は研究成果での論文番号)

Si(100) 表面での水素 TD は Si dimer (HSi-Si) 内での再結合ではなく、隣り合う Si ダイマー (HSi-Si-) 間での再結合脱離である (以降 inter-dimer 機構と呼ぶ)。先ず 2005 年時点での水素吸着と脱離反応のレビューを行った [13]。この中で、水素の吸着と脱離のダイナミクスは詳細釣り合いでお互い結ばれているが、キネテックスは依然未解決であることを強調した。水素の昇温脱離 (TPD) スペクトルと等温脱離の測定を行い、これまでの常識をうち破る発見を行った [6]。その第一、長い間信じられてきた水素脱離バリア 2.5 eV は間違いで、正しくは 1.6 eV であること。その第二、主 TPD ピーク温度は初期被覆度の減少とともに C 字型の変化を示し、1 次キネテックスからずれていること。この 2 つの事実は diffusion-promoted-

desorption (DPD)機構(図 1)で首尾一貫して説明できることを示した。

DPD モデルの特徴は、末端された Si ダイマーHSi-SiH (DOD)のみならずそれと隣接する空の Si ダイマー -Si-Si- (UOD)が本質的役割を演じていることである。DOD 間の引力相互作用を考慮しながら、DOD と UOD の配置をモンテカルロ法にて推察し、脱離サイト数を任意の  $\theta$  にて数え上げることで、 $\theta$  に依存した TPD スペクトルが脱離バリア 1.6 eV で再現できた。これにより約 20 年間説明が出来ないでいた Si(100)表面での水素熱脱離機構の問題が解決できた。

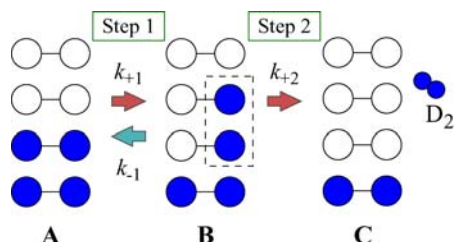


図 1. DPD model, 青●は水素(D) 吸着 Si

### (2) 水素引き抜き反応ダイナミクス

Si(100)表面では、ABS は 2 次反応であり、AID は 4 次反応である [2]。この異常な反応次数は Si(111)や Si(110)面でも同じになった [10]。従って、水素引き抜き反応は ER 機構や HA 機構では説明できない。そこで我々は hot complex (HC)モデルを提案した。ここで HC とは、表面に着陸した H 原子は吸着エネルギーの一部を保持しながらも、Si や吸着 D 原子のポテンシャルに束縛された H 原子である。ABS はこの HC 状態から生じ、AID はそれを失敗した HC の末裔である 2 水素化 Si の熱力学的不安定性により発生すると考えた。従って、ABS と AID は脱離分子のダイナミクスに差が期待される。そこで、Si(100)-(2x1)表面にて ABS 及び AID の角度分布を実験的に求めた [7]。ABS による脱離 HD 分子は極角  $\theta$  に対して  $\cos^2 \theta$  分布を与え、AID による  $D_2$  分子は  $\cos^5 \theta$  を与えた。ABS の  $\cos^2 \theta$  分布を理解するために LEPS ポテンシャルを用い古典力学によるトラジェクトリ計算を行った。その結果、脱離 HD 分子は Si-D のボンド方向のまわりにローブを持つことが分かったが、全体としては、(2x1) domain の DSi-SiD に由来する 2 方向のローブと、90 度回転した (1x2) domain の DSi-SiD による脱離ローブの合計として見かけ上幅の広い  $\cos^2 \theta$  分布となることが判明した [7]。AID の比較的シャープな角度分布は熱脱離の要素に由来するものと判断された。

更に、脱離分子の飛行時間(TOF)分布を測定した。38 cm もの長い飛行距離を通過した HD 分子のフラックスは大変小さく、QMS にて

感度良く測定するためには引き抜きの為の H ビームフラックスをかなり大きくする必要がある。RF プラズマ発生部の改良を試行錯誤的に行う中で、0.1 ML/s 程度の高フラックス H ビームの発生に成功した。ABS のサイクルを 100 回重ねることで引き抜き HD 分子の TOF 分布スペクトルを完成させた [5]。得られた TOF スペクトルは表面温度で決まる Maxwell 分布よりかなり速く、平均並進エネルギーは 0.86 eV であった。異なる 2 つの Maxwell 分布関数を用いて、TOF スペクトルを ABS と AID 成分に分解した。その結果をエネルギーフラックスのカーブに変換したものを図 2 にプロットした。図 2 より ABS の平均並進エネルギーは 1.15 eV であり、反応エネルギー 1.2 eV の大半を占めることがわかる。他方、AID の平均並進エネルギーは 0.33 eV と評価された。これは dihydride 相からの熱脱離  $D_2$  分子の並進エネルギー 0.27 eV [15] に近く、AID ダイナミクスは dihydrides が関与した熱脱離過程と考えられた [2, 5]。

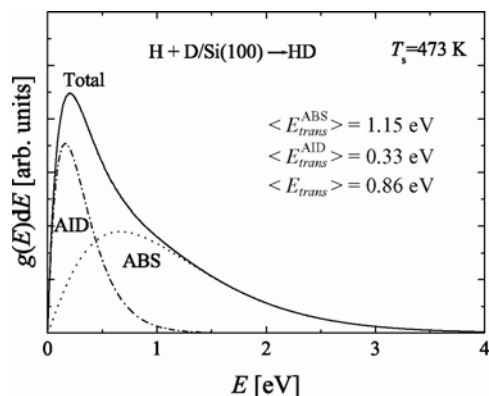


図 2 ABS と AID 成分のエネルギーフラックス分布

### (3) 水氷表面での水素引き抜き反応

星間水素分子が極低温水氷表面にて吸着水素の気相水素による引き抜き反応として生じることを Si 表面での水素引き抜き反応と類似の方法で示すことを企画した。この時、水氷は単結晶 Ru(0001)表面上に張るので、先ず Ru 基板表面に張られたアモルファス水氷薄膜の結晶化過程を調べた [4]。84 K にて清浄 Ru(0001)表面に  $D_2O$  を 10 ML 程度堆積しアモルファス水氷薄膜を得た。その後、温度を 150 K 程度に昇温し結晶化させた。アモルファス相から結晶相への転換は  $2500 \text{ cm}^{-1}$  領域に現れる OD 伸縮振動スペクトルの変化から推察した。結晶化率の時間変化を Avrami 式で解析した結果、以下の様な結果を得た：(1) 結晶化の核はランダムに発生する、(2) 結晶化は 1 次元成長である、(3) 結晶化の活性化エネルギーは 1.01 eV である、(4) 結晶化に Ru- $D_2O$  界面の寄与は少ない。

単結晶 Ru(0001)表面にて吸着 D 原子の H 引

引き抜き反応が吸着  $D_2O$  氷薄膜によりどのように変化するかを調べた。基準としての清浄 Ru 表面での ABS と AID をまず調べた[3]。AID は引き抜き全量の 5% 程度であり、ABS が主要な水素引き抜き過程であった。脱離 HD レートカーブをレート方程式にて解析した結果、2 次脱離で特徴づけられる HC 機構が 1 次脱離を示す HA 機構よりも重要であることが明らかとなった。これは、盲目的に信じられてきた HA 機構への警鐘となった。HC 機構は H 原子のエネルギー緩和に温度効果が期待される。従って、引き抜き表面温度を 160 K から 40 K まで低下させ、ABS の温度依存性を調べたところ、 $H + D/Ru \rightarrow HD$  で 5 meV、 $D + H/Ru \rightarrow HD$  で 14 meV の活性化エネルギーを得た。

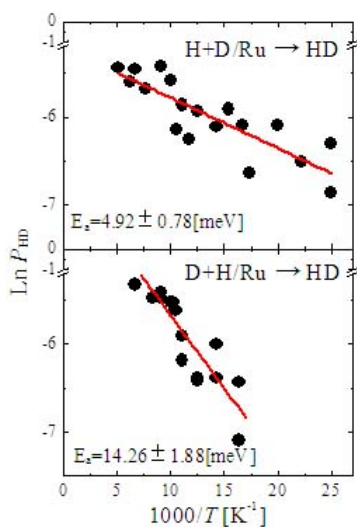


図3 Ru表面でのABS効率のアレニウスプロット

極低温温度域では、この程度の活性化エネルギーでも水素引き抜き反応に大きな影響を及ぼす。これは ER や HA 機構では説明できず、HC が関与している証拠である。

ABS への吸着水氷薄膜の効果を調べた。実験は D 原子吸着表面に後から  $D_2O$  分子を吸着させた場合、及び  $D_2O$  分子を先に吸着してから D 原子を吸着した場合を区別して行った。ABS による HD 収量を  $D_2O$  水氷膜厚の関数としてプロットした結果を図 4 に示した。図 4 から D と  $D_2O$  の吸着の順序によらず、ABS は 3 ML の水氷薄膜により完全に遮断されることが知れる。これは ABS は Ru 表面上に吸着している D 原子が H 原子で引き抜かれているのであり、水氷薄膜表面では ABS は起こらないことを意味している。

水氷表面での D 原子の吸着は弱く、その為、滞在寿命が短いと予想される。そこで、 $D_2O$  氷薄膜を 8 K まで冷却し、D 原子吸着後速や

かに H 原子を照射したが、それでも HD の脱離は認められなかった。H 照射後の TPD スペクトルから表面残存 HD 分子も明確ではなかった。これらの事実から星間水素分子の起源が水氷表面を触媒としている説は現在のところ支持されない。

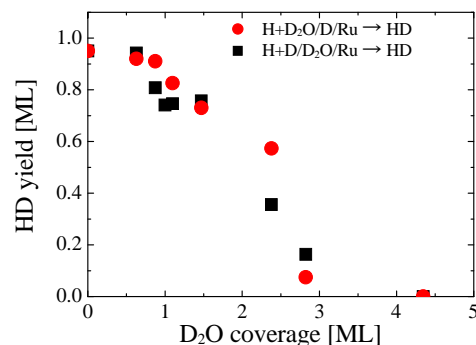


図4. ABS 反応への吸着水氷の効果

#### (4) 吸着のスピンの効果

H 原子の表面吸着へのスピン効果を調べるために、フラックスが等しく、偏極度の異なる水素原子線発生装置を製作した。水素プラズマからの H 原子を六重極電磁石により up spin 状態に偏極し、無偏極ビームを得るときは、その後、対向するコイルにより発生した急峻な回転磁界中を通過させてスピン反転 (Sona 遷移) を誘起した。Sona 遷移はビーム軸に垂直な磁界成分を地磁気 (200~500 mG) の 1/10 以下に抑える必要があり、3 軸 Helmholtz コイルによりそれを保証した。

スピン偏極度は、Stern-Gerlach 磁気回路により up spin と down spin 原子を空間分離し、可動式 QMS にてそれを測定することで求めた。全ての条件パラメータを最適にしたとき、偏極、及び無偏極 H ビームの空間分離の様子を図 5 に示す。

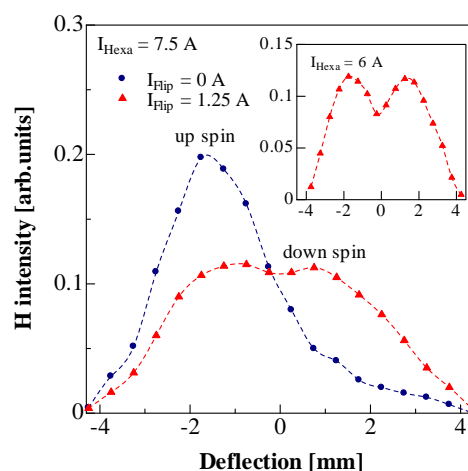


図5 スピン反転装置によるスピン反転 (挿入図:  $I_{Hexa} = 6 A$  でのスピン反転の結果)

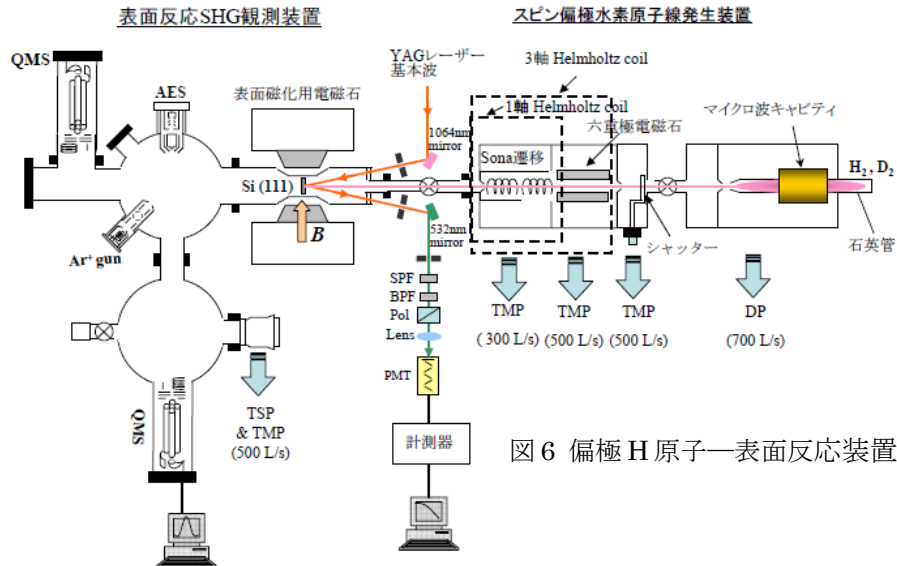


図6 偏極H原子—表面反応装置

スピンの依存した水素吸着実験は上のスピン偏極Hビーム装置と磁化表面反応装置から構成される。水素の吸着速度の測定はYAGレーザーを用いた倍波(SH波)発生法にて行う。Si表面でのSHG発生効率は表面ダングリングボンド数を示す。SHG測定装置の動作確認はHやO原子,更にN原子[11]にて行った。図6に完成した装置の全体図を示す。

Down spinを持つSi表面に偏極(up spin)H原子を照射した場合,無偏極(up + down spin)H原子を照射した場合で,吸着確率に差がでるかを実験した。温度130 Kの清浄Si(111)表面内で[211]方向に1.5 Tの磁界を印加し,それに偏極,及び無偏極Hビームを照射したときのSH波強度の時間減衰を測定した。

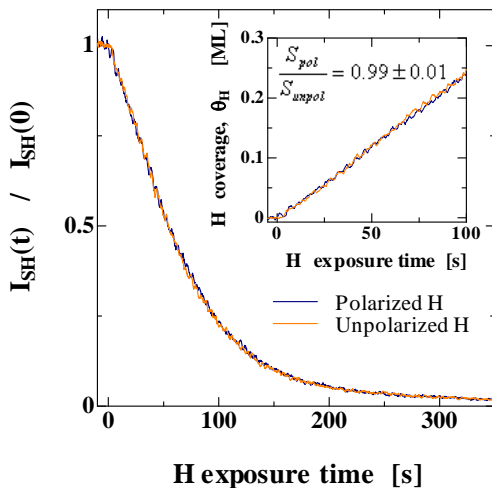


図7. 外部磁界(1.5 T)を印加した試料表面への水素原子線照射に伴うSH波強度変化(挿入図:表面水素被覆率の照射時間に対する変化)

図7は結果をプロットしたものであり,青は偏極原子線を,オレンジは無偏極原子線を照射した場合を示す。挿入図はSH強度を被覆率に変換した結果である。カーブの勾配はH原子の吸着確率を示す。挿入図における両曲線の傾きの比は $0.99 \pm 0.01$ であり,このことから,磁化表面への水素原子吸着においてもスピン効果は観測されないという結論が得られた。しかし,これはパウリの排他原理に基づく予想とは異なる結果である。文献から予測した表面のスピン偏極度はおよそ5%のdown spin偏極であり,これから期待される吸着確率の相対比は1.04となる。これは現在の実験誤差を超えている。期待する結果とならなかった理由として,(1)H原子の吸着はLangmuir型であるよりもKisliuk型である,ないしは,(2)なにがしかの理由で表面磁化率は予想よりも小さいが考えられる。表面磁化率の測定はこれからの課題である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者,研究分担者及び連携研究者には下線)

- [雑誌論文] (計15件), (全て査読有り)
- [1]. "Si(100)表面での水素解離の活性障壁と脱離エネルギー: バリアパズルはどこまでわかったか", 並木 章, 真空, **53**, (4), 1-11(2010).
  - [2]. "水素ラジカルが誘起するSi表面反応", 並木 章, 表面科学, **31**, 124-130(2010).
  - [3]. "D abstraction by H at a D-saturated Ru (001) surface", T. Yamauchi, Y. Nakashima, T. Misumi, K. Mine and A. Namiki, Surf. Sci., **603**, 2333-2339(2009).
  - [4]. "Crystalization of D<sub>2</sub>O thin films on Ru(001) surfaces", T. Yamauchi, K. Mine, Y. Nakashima, A. Izumi, A. Namiki, Appl. Surf. Sci., **256**, 1124-1127(2009).
  - [5]. "Time-of-flight distributions of HD molecules abstracted at a Si(100) surface", S. Sato, Y. Narita, A. R. Khan, A. Namiki,

- Surf. Sci., **603**, 2607-2611(2009).
- [6]. "Substantially low desorption barriers in recombinative desorption of deuterium from the Si(100) surface", Y. Narita, Y. Kihara, S. Inanaga, A. Namiki, Surf. Sci., **603**, 1168-1174(2009).
- [7]. "Angular distribution of H-induced HD and D<sub>2</sub> desorptions from the Si(100) surfaces. -Response", S. Inanaga, T. Kiyonaga, F. Rahman, F. Khanom, A. Namiki, J. Lee, J. Chem. Phys., **128**, 0171021-1(2008).
- [8]. "Oxidation and reduction of thin Ru films by gas plasma", Y. Iwasaki, A. Izumi, H. Tsurumaki, A. Namiki, H. Oizumi, I. Nishiyama, Appl. Surf. Sci., **253**, 8699-8704 (2008).
- [9]. "Scattering of 300 K effusive beams from the H/Si(100) surface", S. Ueno, Y. Narita, A. R. Khan, Y. Kihara, A. Namiki, Surf. Sci., **602**, 1979-1986(2008).
- [10]. "Adsorption and abstraction of atomic hydrogen on the Si(110) surfaces", A. R. Khan, Y. Narita, A. Namiki, A. Kato, and M. Suemitsu, Surf. Sci. **602**, 1979-1986 (2008).
- [11]. "Optical second-harmonic generation study of incorporation of nitrogen atoms at Si(100) surfaces", H. Tsurumaki, E. Kuroki, I. Ishida, Y. Tohara, A. Namiki, Surf. Sci., **601**, 4629-4635(2007).
- [12]. "Transient desorption of HD and D<sub>2</sub> molecules from the D/Si(100) surfaces exposed to a modulated H-beam", A. R. Khan, A. Takeo, S. Ueno, S. Inanaga, T. Yamauchi, Y. Narita, T. Tsurumaki, and A. Namiki, Surf. Sci., **601**, 1635-1641(2007).
- [13]. "Desorption related adsorption of hydrogen via detailed balance on the Si(100) surfaces", A. Namiki, Prog. Surf. Sci., **81**, 337-366(2006).
- [14]. "Angular distributions of H-induced HD and D<sub>2</sub> desorptions from the Si(100) surfaces", S. Inanaga, T. Kiyonaga, F. Rahman, F. Khanom, A. Namiki, and J. Lee, J. Chem. Phys., **124**, 054715 1-5 (2006).
- [15]. "Desorption dynamics of deuterium molecules from the Si(100)-(3x1) dideuteride surface", T. Niida, H. Tsurumaki, and A. Namiki, J. Chem. Phys., **124**, 024715 1-5 (2006).

[学会発表] (計 47 件)

1. "Si(100)表面での拡散支援機構に従う水素熱脱離における脱離サイトの検討" 成田 克, 上杉 功, 稲永征司, 並木 章, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, (2010, 3, 17-20), 東海大学.
2. "D吸着Si表面から引き抜かれたHD分子の飛行時間分布測定", 安富伍郎, 佐藤真一郎, 吉田佑太郎, A. R. Khan, 成田 克, 並木 章, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, (2009, 3/4, 30-2), 筑波大学
3. "D+D<sub>2</sub>/Ru共吸着表面からの水素引き抜き反応", 山内貴志, 嶺和幸, 並木 章 第 50 回真空に関する連合講演会, (2009, 11, 4-6) 学習院創立百周年記念会館

4. "スピン偏極水素原子線の生成と磁場反転法によるスピン反転", 鶴巻 浩, 西川 峻一, 豊田 尚志, 古賀 祐太郎, 實松 敦, 並木 章, 第 56 回 応用物理学関係連合講演会, (2009, 3/4, 30-2), 筑波大学.

5. "IRAS study on crystallization process of thin D<sub>2</sub>O ice films on Ru(0001) surface", K. Mine, Y. Nakashima, T. Yamauchi and A. Namiki, 4th Vacuum and Surf. Sci. Conf. of Asia and Australia, (2008, 10, 28-31), Matsue

[図書] (計 1 件)

"水素-シリコン表面反応", 並木 章, "水素, 将来のエネルギー利用を目指して", 西川 正史, 深田 智, 渡辺幸信, 共編, 養賢堂, 第10章2節, pp. 196-223 (2006) .

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 原子状水素定量方法及びその装置

発明者: 並木 章, 和泉 亮, 鶴巻 浩

権利者: 国立大学法人九州工業大学

種類: 日本国特許

番号: 4072627

取得年月日: H 20. 2. 1

国内外の別: 国際公開番号 W02006/085405

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

並木 章 (NAMIKI AKIRA)

九州工業大学・工学研究院・教授

研究者番号: 40126941

### (2) 研究分担者

和泉 亮 (IZUMI AKIRA)

九州工業大学・工学研究院・教授

研究者番号: 30223043

鶴巻 浩 (TSURUMAKI HIROSHI)

九州工業大学・工学研究院・助教

研究者番号: 20315162

山内 貴志 (YAMAUCHI TAKASHI)

九州工業大学・工学研究院・助教

研究者番号: 70419620

成田 克 (NARITA YUZURU)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 30396543

(H18→H21)

稲永 征司 (INANAGA SHOJI)

九州工業大学・工学部・助教

研究者番号: 30093959

(H17→H19)

内藤 正路 (NAITOH MASAMICHI)

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 60264131

(H17→H18)

孫 勇 (SUN YU)

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 60274560

(H17→H18)