

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 5月 30日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21760025

研究課題名(和文) 捻り振り子をプローブとしたパラジウム合金ナノ薄膜中に特有な水素拡散機構の解明

研究課題名(英文) Hydrogen diffusion mechanism in ultra-thin Pd alloys by torsional oscillator

研究代表者

青木 悠樹 (AOKI YUKI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教

研究者番号：60514271

研究成果の概要(和文):

表面科学において、Pdにおける水素吸着・脱離過程を調べるための最も広く用いられている手法は昇温脱離測定である。Pd表面からは複数の脱離ピークが存在し、それぞれ、最表面、表面極近傍、バルクからの脱離に起因する。このうち200 K以下に現れるピークと呼ばれるシグナルが、表面極近傍に特有な吸着サイトからの脱離と考えられるが、具体的な吸着・脱離モデルは分かっていない。

そのため本研究ではwell-definedなPd超薄膜の作成を行い、Pd超薄膜からの水素昇温脱離スペクトルの測定を行う事で、Pd極表面近傍に特有な水素吸着メカニズムを実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文):

The technological innovation for improvement of the hydrogen storage efficiency is expected. In the viewpoint of the hydrogen absorption in the atomic level, the hydrogen molecule dissociatively adsorbs at the Pd top surface. Subsequently, the hydrogen atom diffuses into the bulk. During the diffusing process toward the bulk, the atomic hydrogen goes through the very near surface region, whose potential energy is drastically different than that of the bulk. Though this very near surface region is very narrow as 1 or 2 atom layers, every hydrogen atom stores into the bulk or releases to the vacuum via this region. Therefore, the investigation of the hydrogen adsorption or desorption mechanism at this peculiar very near surface region is a key for improvement of the hydrogen storage efficiency. This study focuses to the hydrogen adsorption or desorption mechanism at the very near surface region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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、シリコン基板、透過、超薄膜、界面、吸着、拡散

1．研究開始当初の背景

Pd は水素分子を表面において自発的な原子解離を促し、Pd 内部に水素を大量に吸蔵できることは、よく知られている。水素貯蔵、精製という工学的観点からも Pd における水素吸蔵に関しては多くの研究が行われている。Pd への水素吸蔵過程を原子レベルで見ると、水素は Pd 第 1 層目で解離吸着を行った後、原子状になりバルクへと拡散するが、その際、吸着ポテンシャルがバルクとは異なる、表面極近傍のサブサーフェイス領域を通過する。たかだか数原子層厚みの領域であるが、水素吸蔵・放出時に必ず通過する領域であるため、Pd サブサーフェイスにおける水素の吸着状態を明らかにすることは非常に重要であると考えられる。しかしながらサブサーフェイスにおける水素吸着と昇温脱離時に観測される脱離シグナルとの対応に関して明らかになっていなかった。

2．研究の目的

過去に行われた Pd(111)表面における、昇温脱離スペクトルでは、複数のピークが存在し、それぞれ、最表面、表面極近傍、バルクからの脱離に対応する。このうち α ピークと呼ばれるシグナルは表面極近傍である、サブサーフェイスサイトに関連した吸着サイトからの脱離の可能性が考えられているが、具体的にサブサーフェイスサイトにどのように吸着しているのか明らかでない。本研究では、200K 以下で現れる α シグナルの吸着サイトを実験的に明らかにし、その起因を解明することを研究目的とする。

3．研究の方法

本研究では、200K 以下で現れる α シグナルの吸着サイトを実験的に明らかにし、その起因を解明することを研究目的とする。

そのための実験手法として、well-defined な Pd 超薄膜の作成を行い、Pd の膜厚制御を行う事で、 α シグナルの深さプロファイルを測定した。

測定はベース圧力が 1.3×10^{-8} Pa の超高真空環境で行った。1500K でフラッシュを行い 7×7 清浄表面をだした Si(111)基板上に、室温において Ag を 50ML 成長させた。Ag 薄膜を下地とし、Ag 薄膜上に Pd の蒸着を室温にて行った。Pd の膜厚の最大値は 560 ML で

あり、Ag と Pd の蒸着は K セルを用いて行った。Si 基板と Pd の間に Ag を挟んだ理由は、Pd のシリサイド化を防ぎ、また室温において Pd は Ag 上に合金化を起こさず、層状にエピタキシャル成長する事が過去の研究から知られているためである。作成した試料の膜構造評価は RHEED、大気中 AFM を用いて行った。RHEED による Pd 膜の構造評価を行う際のビーム入射は [11-2] 方向から行った。Ag(111)上に Pd は(111)エピタキシャル成長をするためにパターンに大きな変化は見られない。しかし、Ag と Pd の間に 4.9% の格子ミスマッチが存在するため、Ag と Pd では(111)のストリーク長に違いがある。Pd の蒸着に伴い、格子間隔はバルク Ag からバルク Pd の物へと、変化し、Pd 膜厚が 80ML 以上で格子はバルク Pd の物へと変化することが明らかとなった。格子歪みが存在する領域での、水素吸着特性に関しては興味深い問題であるが、本研究ではバルク Pd に格子緩和した膜厚に焦点を置く。次に AFM による Pd 膜構造評価を説明する。Pd の下地となる Ag 薄膜は、よく知られているように Si 上に島状成長をする。Pd は Ag 島上にエピタキシャルに層状成長する事が分かった。このような試料表面に 100K で水素曝露を行い、水素昇温脱離スペクトルの測定を行った。

4．研究成果

従来 α シグナルは、サブサーフェイスサイトに関連した表面極近傍からの脱離と考えられていた。しかし、本研究で行った α シグナルの曝露量依存性、またその深さプロファイルの測定結果から、 α シグナルの吸着サイトは表面極近傍よりもより Pd バルクの深い所まで達していると考えられる。このことから、 α シグナルの吸着サイトは表面極近傍ではなく、Pd バルク層に存在すると考える。

水素の Pd バルク層への吸蔵過程を考察してみる。室温で水素曝露を行った際に Pd(111)バルクに吸蔵された水素の脱離シグナルは、700K 付近にブロードなシグナルとして検出される事が知られている。この際、バルク中への水素吸蔵はアレニウス則に基づく熱拡散によって進行する。一方、 α シグナルに関

しては 100K で水素曝露を行っているため、水素の吸蔵は熱拡散ではなく量子トンネルによるホッピングが主に寄与する。熱拡散により吸蔵されたバルクシグナルと、 α シグナルは脱離温度が大きく異なるため、吸着サイトが異なると考えられる。Pd バルク中への水素の侵入経路に関しては、過去に第一原理計算によるシミュレーションが行われている。それによると、真空から飛来した水素は最表面で fcc ホローサイトに吸着し、準安定状態である Pd の正四面体サイトを經由し、正八面体サイト間を拡散する。一方、 α シグナルサイトに関しては異なる、侵入経路でバルクへ侵入し、最安定状態ではなく準安定状態のサイトに吸着している可能性がある。例えば、最表面においては fcc ホローサイトよりも不安定とされる、hcp ホローサイトあるいはブリッジサイトから入り、ポテンシャルの底が正八面体サイトと比較し 0.2eV 程度高い、正四面体サイトにトラップされている可能性があるかもしれないと考えている。

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 17 件)

1. H. Hirayama, Y. Aoki, and C. Kato, "Quantum Interference of Rashba-type Spin-split Surface State Electrons", Phys. Rev. Lett. 107, 2011, 0277204(1)-(4).
2. Y. Aoki and H. Hirayama, "Hydrogen chemisorption on Si(111) 3×3 $\sqrt{3}$ \times $\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$ -B passivated surface studied by thermal desorption and scanning tunneling microscopy", Surf. Sci. 605, 2011, 1394-1398 (2011).
3. S. Murakawa, Y. Wada, Y. Tamura, M. Wasai, M. Saitoh, Y. Aoki, R. Nomura, Y. Okuda, Y. Nagato, M. Yamamoto, S. Higashitani, and K. Nagai, "Surface Majorana Cone of the Superfluid ^3He B Phase", J. Phys. Soc. Jpn, 80, 2011, 013602.
4. R. Nomura, S. Murakawa, Y. Wada, Y. Tamura, M. Wasai, K. Akiyama, M. Saitoh, Y. Aoki and Y. Okuda, "Surface Andreev Bound States of the Superfluid ^3He B Phase", Physica E 43, 2011, 718-721.
5. C. Kato, Y. Aoki, and H. Hirayama, "Scanning Tunneling Microscope of Bi-induced Ag(111) Surface Structures", Phys. Rev. B 82, 2010, 165407-1-7.
6. Y. Aoki, A. Yamaguchi, K. Suzuki, H. Ishimoto and H. Kojima, "Spin Fluid Dynamics Observed by Magnetic Fountain Effect and Mechanical spin pumping effect in the ferromagnetic superfluid ^3He A_1 Phase", Phys. Rev. B 82, 2010, 054527-1-11.
7. K. Sawa, Y. Aoki, and H. Hirayama, "Dislocation-induced Local Modulation of the Surface States of Ag(111) Thin Films on Si(111) 7×7 Substrates", Phys. Rev. Lett. 104, 2009, 016806-1-4.
8. Y. Aoki, L. Shin, T. Sugimoto, H. Hirayama, "H adsorption at Ag/Si interfaces in epitaxially grown Ag(111) films on Si(111) 7×7 substrates", Surf. Sci. 604, 2010, 420-423.
9. M. Wasai, S. Murakawa, Y. Tamura, Y. Wada, Y. Aoki, R. Nomura, and Y. Okuda, "Superfluid transition of a ^4He thin film pressurized by bulk liquid ^3He " J. Low Temp. Phys., 158, 2010, 268-274.
10. S. Murakawa, A. Yamaguchi, M. Arai, M. Wasai, Y. Aoki, H. Ishimoto, R. Nomura, and Y. Okuda, "Transverse acoustic impedance measurements for surface states of superfluid ^3He A_1 and A_2 phases", J. Low Temp. Phys., 158, 2010, 141-146.

11. M. C. Keiderling, Y. Aoki, and H. Kojima, "Observations on Non-Classical Behavior of Solid ^4He with Compound Torsional Oscillator" 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), J. Phys.: Conf. Ser., 150, 2010, 032040.
12. S. Murakawa, Y. Tamura, Y. Wada, M. Wasai, M. Saitoh, Y. Aoki, R. Nomura, Y. Okuda, Y. Nagato, M. Yamamoto, S. Higashitani and K. Nagai, "New Anomaly in the Transverse Acoustic Impedance of Superfluid $^3\text{He-B}$ with a Wall Coated by Several Layers of ^4He ", Phys. Rev. Lett. 103, 2009, 155301-1-4.
13. Y. Aoki and H. Hirayama, "Hydrogen desorption from 6H-SiC(0001) surfaces during graphitization", Appl. Phys. Lett. 95, 2009, 094103-1-3.
14. A. Yamaguchi, Y. Aoki, S. Murakawa, H. Ishimoto, and H. Kojima, "Spin pump for boosting spin polarization of superfluid $^3\text{He A}_1$ phase", Phys. Rev. B 80, 052507-1-4 (2009).
15. K. Sawa, Y. Aoki, and H. Hirayama, "Thickness Dependence of Shockley-type Surface States of Ag(111) Ultra-thin Films on Si(111)7x7 Substrates", Phys. Rev. B 80, 035428 (2009).
16. A. Yamaguchi, Y. Aoki, K. Suzuki, H. Ishimoto, and H. Kojima, "Magnetically induced spin flow and relaxation in superfluid $^3\text{He A}_1$ " 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), J. Phys.: Conf. Ser., 150, 2009, 032122.
17. Y. Tamura, S. Murakawa, Y. Wada, M. Wasai, M. Saitoh, Y. Aoki, R. Nomura, and Y. Okuda, "Transverse Acoustic Impedance of Normal Liquid ^3He with ^4He Coating" 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), J. Phys.: Conf. Ser., 150, 2009, 0320106.
- [学会発表](計10件)
- 青木 悠樹、中島 翔、平山 博之、「Pd(111)/Ag(111)/Si(111)における水素昇温脱離」第59回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、(2012年3月15日-18日)。
 - Y. Aoki, and H. Hirayama, "Hydrogen chemisorption on Si(111) 3x 3R30° -B passivated surface", The 6th International Symposium on Surface Science (ISSS6), Tokyo, Japan, Dec.11-15(2011) "
 - 青木 悠樹、小此木 佑太、平山 博之、「エピタキシャルグラフェン成長過程に及ぼすB原子の影響」日本物理学会2011年秋季大会、富山大学、(2011年9月21日-24日)。
 - 青木 悠樹、平山 博之、「Ag/Si(111) 3x 3R30° -B界面における水素吸着」日本物理学会第65回年次大会、大阪府立大学、(2010年9月23-26日)。
 - 青木 悠樹、平山 博之、「Si(111) 3x 3R30° -B表面における水素吸着」第71回応用物理学学術講演会、長崎大学、(2010年9月14-17日)。
 - Y. Aoki, and H. Hirayama, "H thermal desorption at Ag/Si(111) 3x 3R30° -B surface", 18th International Vacuum Congress (IVC-18), Beijing, China, Aug. 23-27, 2010. (Poster)
 - 青木 悠樹、平山 博之、「水素吸着したSi(111) 3x 3-B表面における昇温脱離測定とSTM観察」日本物理学会第66回年次大会、新潟大学、(2010年3月25日-28日)。
 - 青木 悠樹、平山 博之、「6H-SiC(0001)再構成表面における水素脱離特性」日本物理学会第64回年次大会、熊本大学、(2009年9月25-28日)。
 - Y. Aoki, T. Sugimoto, L. Shi, and H. Hirayama, "Hydrogen desorption from

ultra-thin Ag films on Si(111) substrates”, The 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures (ACSIN-10), Granada, Spain, Sept.21-25, 2009.

10. 杉本 匡、青木 悠樹、平山 博之、
「Ag/Si(111)上に吸着された水素原子の
脱離特性 II」第56回応用物理学関係連
合講演会、筑波大学(2009年3月30日-4
月2日)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.materia.titech.ac.jp/~hirayama/2009hirayamalabHP/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 悠樹 (AOKI YUKI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・
助教

研究者番号：60514271

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：