

単純2原子分子の解離吸着反応と 吸着アルカリ金属の効果

並 木 章

豊橋技術科学大学工学部電気電子工学系 豊441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

(1995年 3月13日受理)

Dissociative Adsorption of Simple Diatomic Molecules on Clean and Alkali-Covered Surfaces

Akira NAMIKI

Toyohashi University of Technology
Tempaku, Toyohashi 441

(Received March 13, 1995)

H_2 , O_2 , Cl_2 分子の表面解離吸着反応は入射エネルギーにより活性化される。 H_2 は軽いので入射エネルギーは表面フォノンに散逸されず、そのため解離吸着反応は常に直接的に進行する。しかし、 O_2 や Cl_2 では、物理吸着過程を経る間接解離吸着過程が関与し、それは 0.1 eV 以下の入射エネルギーで顕著となる。解離吸着反応はすべての分子で入射エネルギーにより活性化される。 H_2 ではパウリ反発が活性化障壁の形成に重要な寄与をなす。

吸着アルカリ原子はこれらの分子の活性化障壁に大きな影響を与える。電子親和力の極端に小さい H_2 と逆に大きな Cl_2 に対しては、吸着アルカリ原子は障壁を高める方向に働く。 O_2 に対しては逆に障壁を下げる。障壁を高める原因は仕事関数の低下に伴うパウリ反発の増加にある。他方、 O_2 に対する障壁低下は表面電子移動の増加による。

1. 序

簡単な分子(水素, 酸素, 窒素, 塩素など)の表面解離吸着反応は、現在の表面科学の一大テーマである。目指すところは、分子表面相互作用ポテンシャル曲面を描くことである。そのための実験は、入射分子のエネルギー状態(並進, 振動, 回転)の解離吸着確率に対する効果, および反応を免れて散乱する分子のエネルギー状態の変化を調べることである。また理論の役割は、第一原理的な計算法により高精度の相互作用ポテンシャル曲面を作り、その曲面上で、実験で得られた反応ダイナミックスを再現することである¹⁾。この5年、とりわけ水素の解離反応に関しては、超音速分子線法とレーザー分光法の組合せにより²⁻⁴⁾、実験的理解がかなり進んだ。また理論面でも大きな革命があった。交換相関相互作用

に対して非局所的効果を取り入れた GGA 理論は、0.1 eV の精度でのエネルギー計算を可能にしつつあり、水素-金属相互作用エネルギー曲面のかかなりの部分を書き始めている^{5,6)}。世界はまさに水素を巡って動いている。

清浄金属表面ないしは半導体表面での解離吸着は原則的に入射分子の並進エネルギーにより活性化される。すなわち、反応の活性化障壁が存在する。活性化障壁の高さは、分子内振動や回転運動により左右されるし、また表面吸着物によっても大きく影響を受ける。図1に、簡単な2井戸反応ポテンシャルモデルを描いた。反応座標 R は、表面からの距離 Z のみでなく、2原子核間距離 b にも依存する。活性化障壁は物理吸着を伴う分子状吸着始状態と解離を伴う化学吸着終状態との交差により決まる。二つの状態のポテンシャルエネルギーは、 (Z, b) の

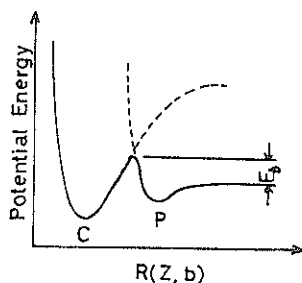


図1 吸着反応における2井戸ポテンシャルモデル
P: 物理吸着井戸, C: 化学吸着井戸

みならず、入射分子の配向(θ, ϕ)や表面原子に対する平面内座標(X, Y)にも依存する。すなわち、反応は6次元位相空間内で進む⁷⁾。表面温度効果を考えれば、表面原子の位置座標にも依存する。入射分子の振動状態を制御して、 R を変化させることができる。しかし、分子回転を止めて分子の配向(θ, ϕ)を制御するのは簡単ではない。特定の(X, Y)を選ぶことはさらに難しい。現在の実験の範囲は、並進エネルギーと振動エネルギー制御による(Z, b)に關した2次元空間であるが、解離反応ではこれで本質的議論ができる。さらに反応を理解する補助的実験は、結合脱離する分子の運動状態を調べることである。6次元位相空間での運動が時間反転に対して可逆であれば、いわゆる詳細釣り合いの原理が成立する。脱離2原子分子の回転分布や、分子配向分布はレーザー分光法で調べることができる。ある回転状態と、ある分子配向が選択的に選ばれて脱離するとすれば、逆もまた真となる。これにより、入射条件として制御しにくいこれらの自由度のバリアーへの寄与を推察することができる⁸⁾。

表面反応のタイプは、直接反応といった前駆状態を経る間接反応とに大別される。前駆状態は、一般的には物理吸着状態であり、表面拡散と活性サイトでの反応、ないしは脱離が競争する。物理吸着状態からの解離反応は直接反応とは異なった形で進む。われわれが興味をもつのは直接反応である。水素は質量が小さいため、通常の分子線実験の範疇では物理吸着は実現されない。したがって、直接解離反応のみが起こる。しかしその他の分子は入射エネルギーの低い場合、原則として物理吸着状態が実現する。そのため直接解離反応と間接反応の区別の要が常に付きまとう。

表面解離吸着反応は、金属であれば価電子帯の d 電子が、シリコンでは最上層のダングリングボンド(sp^3)電子が解離結合に基本的な役割を演ずる。バンド論的には、Fermi レベル近傍の電子であり、共に空間的に局在化している。したがって、反応の局所性が一義的に定められる。このような見方をすれば、事情は気相反応と大

差なくなるのかもしれない。しかし表面での特殊性は、被覆率によって大きく変化する表面電子状態と表面構造であり、吸着子間で働く相互作用である。水素では吸着の効果は小さいと思われるが、他の元素ではその効果は一般的に大きい。

表面にアルカリ原子を吸着させると、アルカリ原子の最外殻 s 電子により、Fermi レベル(EF)近傍の電子状態密度分布が大幅に変化する。さらに大きな効果は、表面仕事関数を数eV以上減少させる。これは表面電子の波を真空の沖合いにまで押し広げる。分子はこの広がった電子と漸近域にて相互作用を開始する。このような吸着アルカリ原子の効果は、表面解離反応に対しても大きな変化をもたらす。われわれは、アルカリ吸着により分子解離反応がどのように影響を受けるかを知ることにより、解離吸着反応を支配する物理的要因を電子論的な立場から解明できると期待している。

本報告では、基本的な2原子分子としての、水素、酸素および塩素の表面解離反応における活性化障壁の問題を概括する。HOMO-LUMO 相互作用の観点でいえば、とりあげた分子はそれぞれの分子のLUMO(最低空軌道)が真空準位に対して大幅に上にある(H_2)、同程度(O_2)、および下にある(Cl_2)代表的な2原子分子である。 H_2 に関してはかなりの研究が進んだが、 O_2 、 Cl_2 に関してはレーザー分光などによる内部状態弁別ができておらず、研究はこれからである。

2. 金属表面上での水素解離吸着

2.1 清浄表面

本特集号にて最近のIBMのグループによる結果が正嶋氏によって詳細に述べられているのでここでは重複を避け、本稿での主題に関連した基本的結果のみをまとめる。AlやCu表面では H_2 の解離吸着は入射エネルギー E_i により活性化され、活性化障壁が存在する。障壁の高さは H_2 の振動励起により下げられる^{2~4)}。すなわち、遷移状態は出口側チャネルにある。Norskovら^{4~7)}のGGA理論計算は、(Z, b)ポテンシャルエネルギー表面をほぼ正確に計算している。活性化障壁を決める物理的要因の一つは、パウリ反発である。さらに、遷移状態を通過する確率は遷移状態でのノーマルモード分析により計算可能である⁷⁾。

2.2 アルカリ吸着表面

多くの金属表面で、水素の解離吸着反応はアルカリ原子により阻害される。Luntzら⁹⁾は、分子線の実験からアルカリ金属の被覆率と共に活性障壁の高さが増加することを示した。さらに理論的な立場から、それがパウリ反発によることを提案した。そのあらまは以下の

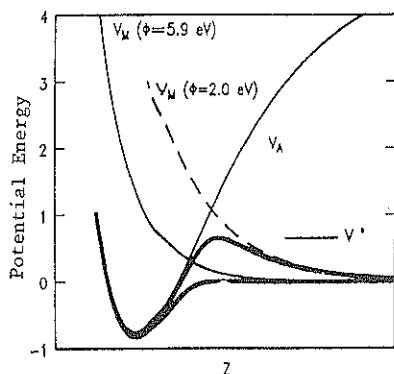


図2 分子状態と解離吸着状態の diabatic potentials より adiabatic potential (太い実線) を作る仕事関数 ϕ が減少すると、パウリ反発により分子状態 potential が増加し、解離状態ポテンシャルとの交点を引き上げる⁹⁾

とおりである。一般に、物理吸着状態のポテンシャル $V_n(Z)$ はパウリ反発項 $V_p(Z)$ とファンデアワールス引き力項 $V_{vdw}(Z)$ からなる；

$$V_n(Z) = V_p(Z) + V_{vdw}(Z).$$

$V_p(Z)$ は表面電子の波動関数 (s 波動関数) の裾によって決まり、つぎのように近似できる；

$$V_p(Z) \equiv K\rho_o \exp\{-\sqrt{\phi} Z\},$$

ここで ρ_o は表面での電子密度、 ϕ は仕事関数 [eV]、 Z は表面からの距離 [Å] である。 ϕ はアルカリ被覆率の増加と共に増加する。これにより $V_p(Z)$ は大幅に増加する。解離反応を示す断熱ポテンシャルは、図2に示したように、分子状態と解離状態を示すポテンシャル関数の交差として与えられる。 $V_p(Z)$ の増加は障壁の増加を意味し、Luntz らの実験結果が説明される。

最近、Rendulic ら¹⁰⁾ は、酸素の吸着は水素解離を助長することを認めた。これは仕事関数が増加して、パウリ反発項が減少すること、それにより障壁の高さが減少するという機構で説明できる。

3. 酸 素

3.1 清浄表面

O_2 は H_2 と比べて質量が大きく、そのため、表面衝突時に入射エネルギーを表面フォノンに与える。その効果により、入射エネルギーが適当に小さいときは、高い確率で物理吸着ポテンシャルにとらえられる。物理吸着井戸の深さは 100~200 meV の程度であり、室温以上の温度では、ナノ秒以下のオーダーで脱離する。しかし、酸素では物理吸着状態からの反応は無視できない。図3に

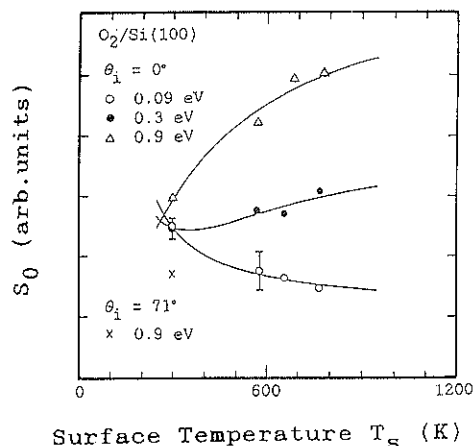


図3 $O_2/Si(100)$ 系での解離吸着確率の温度依存性
入射エネルギーによって挙動が大きく異なる¹¹⁾

は $Si(100)$ 表面上での酸素分子の初期解離吸着確率 S_0 の温度依存性を示す¹¹⁾。0.09 eV の入射エネルギーでは、温度と共に S_0 は減少するのに対して、0.9 eV の入射エネルギーでは、 S_0 は温度と共に上昇する。したがって、反応機構が入射エネルギーによってまったく異なっていることがわかる。結論的には、0.09 eV 以下の入射エネルギーでは、物理吸着経路の解離反応が進行し、0.9 eV では直接的に解離反応が進行する。これは、散乱酸素の飛行時間分布が、低エネルギーでは吸着脱離散乱が支配的であり、高エネルギーでは直接非弾性散乱が支配的であることにより確認される。物理吸着確率は温度と共に減少し、かつ井戸内の寿命も温度と共に減少する。このため、 S_0 も温度と共に減少する。

高エネルギーの O_2 ビームで得られた S_0 対 T のアレニウスプロットから評価された活性化エネルギーは約 40 meV である。同じような測定が金属表面での窒素解離反応で行われたが、そこでは見かけ上負の活性化エネルギーが報告されている¹²⁾。解離のための前駆状態があるとき、 S_0 から得られる活性化エネルギー ΔE は

$$\Delta E = \Delta E_{dis} - \Delta E_{des},$$

で与えられる。ここで、 ΔE_{dis} は前駆状態から見た解離の活性化エネルギーであり、 ΔE_{des} は脱離のための活性化エネルギーである。負の活性化エネルギーは $\Delta E_{dis} < \Delta E_{des}$ であることを示唆する。しかし Si での正の活性化エネルギーはこのような解釈では進まない。前駆状態はおそらくエネルギー的に深く、脱離の活性化エネルギーはたいへん大きいはずである。すなわち、上式のような解釈ではなく、前駆状態がアクセスされときの活性化プロセスを反映していると考えられる。

ここでの活性化エネルギーの意味は実は2重である。一つは直接吸着反応が示すバリアーであり、今一つは入射エネルギーを固定し、温度を変化させて得られた活性化エネルギーである。両者は別物である。入射エネルギーを変化させて見る活性化エネルギー 0.9eV は (Z, b) に関連したものであり、入射エネルギーを固定して温度を変化させて得た活性化エネルギー 40meV は他の自由度、たとえばフォノンや表面電子の熱励起に關したものである。われわれは、Si で見られた正の活性化エネルギーは、移動する電子の熱励起を示していると考えている。

3.2 アルカリ吸着表面

清浄表面での S_0 は、低入射エネルギーでは 0.01 の程度である。Si(100) 表面にアルカリ原子を吸着すると、 S_0 は大幅に増加し、K, Cs が 1ML (ML : モノレイヤー) 吸着した表面では、 S_0 は 1.0 に達する^{13,14)}。すなわち、強いアルカリ促進作用があり、水素の場合とはまったく逆の効果が現れる。これは、バウリ反発よりも表面電子移動が効果的に起こることにより説明される。表面電子移動は、表面電子密度、仕事関数、および酸素の電子親和力により規定される。アルカリ被覆表面では、すべてのパラメータが電子移動に有利である。表面電子移動により、負イオン中間状態が形成され、引き続き解離反応が進行する。負イオン状態のポテンシャルは、image ポテンシャルにより $1/4Z$ の形で減少する。このため物理吸着状態と、負イオン状態のポテンシャルの差が、入射エネルギーよりも常に低い状態で起こり、そのため、事実上、活性化障壁がなくなる。

それでは表面電子移動の性質は、局所的なのかそれとも非局所的なのか、という疑問が起こる。 S_0 は、実は仕事関数よりも、むしろアルカリ被覆率にほぼ線形的に増加する^{13,14)}。このことはアルカリ促進作用は、表面全体の電子状態の変化というよりも、むしろ吸着アルカリ位置での局所的効果が効いていることを示す。

アルカリ吸着の電子状態はそれ自体が研究テーマである。電子移動をアルカリ促進作用の基本的メカニズムとすると、吸着アルカリ原子が中性的かそれともイオンのかの問題は深刻である。左右田らのイオン散乱の結果から、Si(100) 表面上での K は、低被覆率ではイオン化していることが判明している¹⁵⁾。また最近の STM の結果でも、同じような結果が得られている。被覆率が 0.3ML を越えてくると、吸着原子は中性化する。このイオン化から中性化への電子状態変化は、酸素吸着に対するアルカリ促進作用にも反映される。図 4 には、Ge(100), Si(100) 上でのアルカリ促進作用の現れ方を、 S_0 対アルカリ被覆率のカーブとしてプロットした。第一に目に止

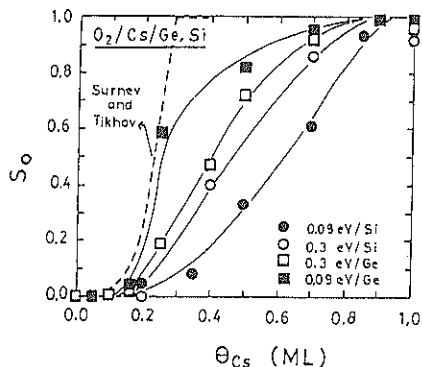


図 4 $O_2/Ge, Si(100)$ 系での初期吸着確率対 Cs 被覆率のカーブ

Surnev and Tikhov のデータは雰囲気酸素を用いたもので、 $E_i=0.05\text{eV}$ 相当する。入射エネルギー依存性は Ge と Si で異なる。0.2ML に閾値が存在することに注意¹⁴⁾

まることは、 S_0 の増加が 0.2ML 当りに閾値をもって現れることである。これは、上で述べたように、0.2ML 以下の Cs 被覆では、Cs はイオン化しており、飛来する酸素に渡すべき電子を保持していないことによる。

図 4 でもう一つ目につくことは、 S_0 にエネルギー依存性がある、それが、Ge と Si で異なることである。3.1 項でも述べたように、清浄表面では入射エネルギー 0.9eV 程度にバリアーが存在する。同様なバリアーは、Ge(100) では、0.09eV という値が報告されている¹⁶⁾。この差は、分子状中間状態のエネルギー状態が表面により異なっていることを示す。アルカリ吸着により影響を受ける中間状態がこの差を反映するとすれば、アルカリ吸着 Si(00) でも依然直接的吸着過程が支配的であり、物理吸着状態からのアルカリ促進作用は Ge ほどは重要でないと判断される。

4. 塩 素

4.1 清浄表面

塩素の Si 表面反応は IC プロセスに現れるエッチングに關しており、その研究は重要である。エッチング全過程に対する分子線の実験に關しては、本特集号西山氏の稿に詳しいので詳細はそれを参照されたい。初期吸着確率は、Geuzebroek ら¹⁷⁾ および Kummel ら¹⁸⁾ のグループによりなされた。入射エネルギーを変化させたときの挙動は酸素の場合と基本的に類似である。すなわち、低エネルギー域では、エネルギーの増加と共に S_0 は減少する。そして、0.05eV を越えると S_0 は急峻に増加し、0.1eV 以降では約 $S_0=0.75$ で飽和する。低エネルギー域での S_0 の減少は、吸着プロセスが物理吸着を経ている

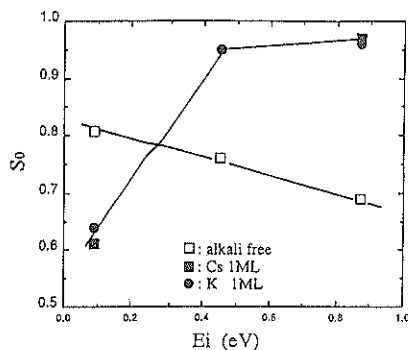


図5 Cl_2/Cs , $\text{K}/\text{Si}(100)$ および清浄 $\text{Si}(100)$ での S_0 対 E_i のプロット
清浄表面では S_0 は 0.1eV 以下で急激に減少し、 0.05eV 以下ではまた増加する¹⁷⁾

ことを示している。他方、 0.1eV での急激な立ち上がりは、直接解離吸着反応が起こっていることを示している。すなわち、バリエーの高さは 0.1eV 程度以下と判断される。 S_0 が 0.8 程度で飽和し、エネルギーを増加してもそれ以上に増えない理由は今のところわからない。

4.2 アルカリ吸着表面

表面電子移動を考えたとき、塩素に対して、アルカリ効果はとりわけ重要な意味をもつ。大幅な仕事関数減少と、塩素の大きな電子親和力は、ことさら大きな表面電子移動を期待させるからである。しかしながら、実験結果は複雑である¹⁷⁾。図5には S_0 対入射エネルギーの結果を示した。1ML のアルカリ被覆表面では、 0.1eV 以下の低入射エネルギーでは、 S_0 は 0.6 程度と比較的小さく、 0.4eV を越えると、 S_0 は 1 に近づく。すなわち、入射エネルギーにより吸着反応が活性化されている。酸素では、1ML のアルカリ表面で少なくとも入射エネルギー依存性は認められず、 S_0 は基本的に 1 である。電子親和力の大きな塩素で、反応が活性化される物理的根拠は何であろうか。これを考えるために、未反応散乱塩素分子の飛行時間分布を測定した。図6にその結果を示す。塩素照射初期の段階では、散乱の TOF 分布は、塩素飽和表面よりもかなり速い。後者の場合、TOF カーブは表面温度で表現される Maxwell 分布でよくフィットされる。すなわち、TOF は物理吸着を経る吸着脱離散乱を示す。他方初期の速い TOF カーブはおおむね入射エネルギーを保存しており、したがって、直接非弾性散乱を表わしている。清浄表面では、塩素照射初期でも TOF 分布は比較的遅く、吸着脱離散乱が支配的である。一般的に、表面に吸着物がつくと、吸着脱離散乱が増加する。清浄表面とアルカリ表面では、したがって、実験とは反対の結果が得られてしかるべきである。アルカリ表面で直接非弾性散乱成分が

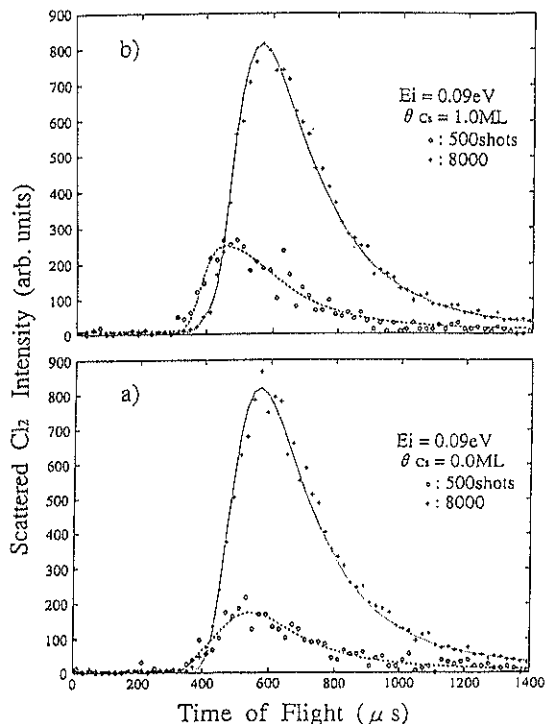


図6 清浄および 1ML $\text{Cs}/\text{Si}(100)$ での未反応散乱 Cl_2 の飛行時間分布
塩素照射初期の段階では、TOF は速いことに注目、特に Cs の効果は著しい。実線は Maxwell 分布関数でのフィットの結果である。塩素照射後期の TOF は $T=300\text{K}$ であり、吸着脱離散乱を示す¹⁷⁾

支配的であるという厳然たる事実、塩素は、物理吸着状態のない反発のポテンシャルに沿って散乱してくるとしか考えざるをえない。なぜ、反発的なのであろうか。われわれは、ここで、水素でのパウリ反発が再び重要であると考え。簡単な見積りから、表面電子移動は、 $Z=7\sim 10\text{\AA}$ で起こる。散乱は、表面電子移動が起こる以前に起こるとすれば、パウリ反発は漸近域でも有効になることを示す。塩素へのアルカリ効果は、図2の機構で本質的に説明できると判断する。

アルカリ被覆による直接非弾性散乱の増加は、塩素以外のガスではまだ確認できていない。この意味で、アルカリ吸着によるパウリ反発の増加機構は、今のところ一般性を欠いている。しかし、アルカリ吸着子は入射分子の有効なエネルギー散逸体として働き、物理吸着確率の増加を来す。したがって、吸着脱離散乱対直接非弾性散乱の比は必ずしもパウリ反発の直接的な尺度にはならない。最終的には、パウリ反発の増加を証明するには物理吸着井戸の深さがアルカリ被覆と共に減少する事実を示す必要がある。それは、超音速分子線の実験で可能であ

り, これからの課題であると考えている。

文 献

- 1) G. R. Darling and S. Holloway : J. Chem. Phys. **101**, 3268 (1994).
- 2) B. E. Hayden and C. L. A. Lamont : Phys. Rev. Lett. **63**, 1823 (1989).
- 3) G. Anger, A. Winkler and K. D. Rendulic : Surf. Sci. **220**, 1 (1989).
- 4) C. T. Rettner, D. J. Auerbach and H. A. Michelsen : Phys. Rev. Lett. **68**, 1164 (1992).
- 5) B. Hammers, K. W. Jacobsen and J. K. Norskov : Phys. Rev. Lett. **70**, 3971 (1993).
- 6) B. Hammer, M. Scheffler, K. W. Jacobsen and J. K. Norskov : Phys. Rev. Lett. **73**, 1400 (1994). J. A. White, D. M. Bird, M. C. Payne and I. Stich : Phys. Rev. Lett. **73**, 1404 (1994).
- 7) K. Gundersen, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov and B. Hammer : Surf. Sci. **304**, 131 (1994).
- 8) H. A. Michelsen, C. T. Rettner and D. J. Auerbach : Phys. Rev. Lett. **69**, 2678 (1992).
- 9) J. K. Brown, J. C. Luntz and P. A. Schultz : J. Chem. Phys. **95**, 3767 (1991).
- 10) C. Resch, V. Zhukov, A. Lugstein, H. F. Berger, A. Winkler and K. D. Rendulic : Chem. Phys. **177**, 421 (1993).
- 11) T. Miyake, S. Soeki, H. Kato, T. Nakamura, A. Namiki and T. Suzuki : Phys. Rev. **B42**, 11801 (1990).
- 12) C. T. Rettner and H. Stein : Phys. Rev. Lett. **59**, 2768 (1987).
- 13) H. J. Ernst and M. L. Yu : Phys. Rev. **B41**, 12953 (1989).
- 14) H. Higasa, F. H. Geuzebroek, Y. Yamashita and A. Aamiki : Surf. Sci. Lett. **297**, L55 (1993).
- 15) R. Souda, W. Hayami, T. Aizawa, S. Otani and Y. Ishizawa : Phys. Rev. Lett. **69**, 192 (1992).
- 16) D. A. Hansen and J. B. Hudson : Surf. Sci. **254**, 222 (1991).
- 17) F. H. Geuzebroek, Y. Babasaki, M. Tanaka, T. Nakamura and A. Namiki : Surf. Sci. **297**, 141 (1993).
- 18) D. J. D. Sullivan, H. C. Flaum and A. C. Kummel : J. Phys. Chem. **97**, 12051 (1993).