

# 分子線緩和分析による表面滞在時間 計測における系統誤差

水沼正文・河崎鋼慈・矢口富雄\*・山本恵彦

筑波大学物理工学系 〒305 つくば市天王台1-1-1

\*日立製作所電子デバイス事業部 〒297 茂原市早野3300

(1996年5月15日受付, 1996年6月24日掲載決定)

## A Systematic Error in Surface Residence Time Measurements by Molecular Beam Relaxation Method

Masabumi MIZUNUMA, Kouji KAWASAKI, Tomio YAGUCHI\* and Shigehiko YAMAMOTO

Institute of Applied Physics, The University of Tsukuba

1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305

\*Electron Tube and Devices Division, Hitachi, Ltd.

3300 Hayano, Mobara 297

(Received May 15, 1996; Accepted June 24, 1996)

During the mean surface residence time measurements by means of molecular beam relaxation method it is often found that an error starts to appear as the mean residence time becomes comparable to the molecular beam modulation period. An analysis has been made to clarify that this is due to a systematic error which occurs during data processing using Fast Fourier Transform software. Fourier transform is usually performed in a single period of the desorbed molecular beam time-of-flight signal, while the resultant signal is a sum of the signals at present period and those initiated in the past periods. This signal overlapping creates a systematic error especially at high frequency components of Fourier transform.

## 1. 序

分子線緩和分析法では表面より脱離する分子の表面滞在時間を飛行時間(TOF)法によって計測する。ある一定の周期で変調された入射分子線は、脱離する際に表面における滞在時間の影響を受ける。この脱離する分子線のTOF波形は同期加算された後、計算機にて高速フーリエ変換され、ある周波数成分の位相遅れから滞在時間が算出される。最近、タンゲステン表面におけるBa原子の吸着実験<sup>1)</sup>の結果を詳細に検討したところ、平均滞在時間が分子線の変調の周期に比較し得る長さに近づくにつれて、正確な値が求められないことが明らかになつた。

本研究の目的は、模擬変調波形による解析計算により、平均滞在時間と変調周期との相対関係から生じる系統誤差の発生原因を明らかにすると共に、発生する誤差を定

量化することである。

## 2. 平均滞在時間の算出方法

平均滞在時間は、試料に分子線を入射させたときに計測される脱離分子線流量から算出される。表面における滞在時間の影響を受けた脱離分子線流量のTOF波形がフーリエ変換されると滞在時間は位相のずれに対応する量になる。得られた位相差から以下の手順により平均滞在時間が求められる。

入射分子線が表面での滞在を経て脱離する過程では、表面に滞在する分子の密度は吸着と脱離過程の競合により時間変化する。吸着分子の密度  $n(t)$ 、入射分子線流量  $x(t)$ 、脱離分子線流量  $y(t)$  および平均滞在時間を  $\tau$  として1次の反応を仮定すると(2-1)式が得られる。ここで、入射分子がすべて吸着すると仮定しても一般性は失われないのでここでは吸着確率を100%とする。

$$\frac{dn(t)}{dt} = x(t) - \frac{n(t)}{\xi} \quad (2-1)$$

(2-1) 式では、右辺第1項は入射(=吸着)する量で第2項は脱離する量である。第2項を次式で表わす。

$$y(t) = \frac{n(t)}{\xi} \quad (2-2)$$

(2-1) 式の一般解は次式となる。

$$n(t) = e^{-\frac{t}{\xi}} \left\{ \int e^{\frac{t}{\xi}} x(t) dt + C \right\} \quad (C \text{ は積分定数}) \quad (2-3)$$

ここで、 $t = 0$ での吸着分子密度を $n_0$ とすると(2-3)式から次式を得る。

$$n(t) = n_0 e^{-\frac{t}{\xi}} \quad (t \geq 0) \quad (2-4)$$

また、(2-2)式はこの時次式になる。

$$y(t) = \frac{n(t)}{\xi} = \frac{n_0 e^{-\frac{t}{\xi}}}{\xi} \quad (t \geq 0) \quad (2-5)$$

この式は、脱離過程において滞在時間 $t$ が平均滞在時間 $\xi$ のポアソン分布に従っていることを表している。(2-5)式を吸着・脱離過程の単位インパルス応答であると考えれば、一般的に $y(t)$ を入射分子線流量 $x(t)$ との重畳積分で表すことができる。

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t-\tau) h(\tau) d\tau \quad (2-6)$$

$$h(t) = \frac{1}{\xi} e^{-\frac{t}{\xi}} \quad (t \geq 0) \quad (2-7)$$

また、(2-6)式の積分範囲において、 $\tau < 0$ で値を持たないので(2-6)式は次式のように書き換えることができる。

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t-\tau) h(\tau) d\tau \quad (2-8)$$

(2-8)式はフーリエ変換により右辺がフーリエ変換の積で次式のように表示される。ここで $X(\omega)$ 、 $Y(\omega)$ 、 $H(\omega)$ は $x(t)$ 、 $y(t)$ 、 $h(t)$ のフーリエ変換とする。

$$Y(\omega) = X(\omega)H(\omega) \quad (2-9)$$

$$H(\omega) = \frac{Y(\omega)}{X(\omega)} \quad (2-10)$$

(2-10)の伝達関数の位相は次式で与えられる。

$$\angle H(\omega) = \angle X(\omega) - \angle Y(\omega) \quad (2-11)$$

(2-10)は(2-7)式をフーリエ変換することにより次式となる。

$$H(\omega) = \frac{1}{1+i\omega\xi} \quad (2-12)$$

上式(2-12)の実部と虚部に分けて表示すると次式になる。

$$H(\omega) = \frac{1}{1+\omega^2\xi^2} - \frac{i\omega\xi}{1+\omega^2\xi^2} \quad (2-13)$$

(2-13)式の位相は次式になる。

$$\angle H(\omega) = \tan^{-1}(-\omega\xi) \quad (2-14)$$

したがって(2-11)式と(2-14)式から $\angle H(\omega)$ を消去することにより以下の式を得る。

$$\xi = -\frac{1}{\omega} \tan(\angle Y(\omega) - \angle X(\omega)) \quad (2-15)$$

(2-15)式より平均滞在時間 $\xi$ が入射分子線流量 $x(t)$ と脱離分子線流量 $y(t)$ のフーリエ変換 $X(\omega)$ および $Y(\omega)$ の位相差から求められることがわかる。

上記の計算においては分子線の速度分布を無視している。これは、(2-6)において速度分布を加えた重畳積分がより現実的であるが、解析計算を行う場合に困難さを生じるからである。このことは以下の議論には影響を与えない。

### 3. 分子線緩和実験法

分子線を用いた表面緩和計測実験の実験装置の一例<sup>1)</sup>をFig. 1に示す。実験装置の概略は以下の通りである。安定な分子線源から得られる分子線をチョッパにて台形波もしくは三角波に変調する。変調された分子線を試料に照射し、質量分析器にて脱離した分子線の流量(厳密には密度)のTOFを得る。

変調のタイミングはフォトカプラ等で検知し、これを同期信号としてMCAにて同期加算する。加算信号はFFT(HP社Wave Form Analysis)ソフトウェアを用いて計算機にてフーリエ変換される。平均滞在時間は位相差の情報に基づいて求められる。

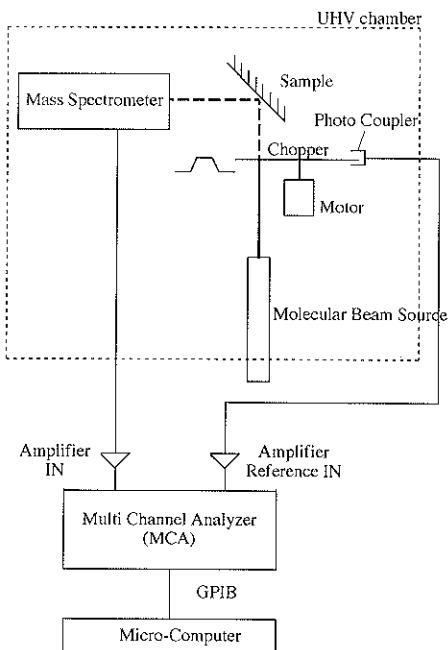


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for surface residence time measurements by molecular beam relaxation method.

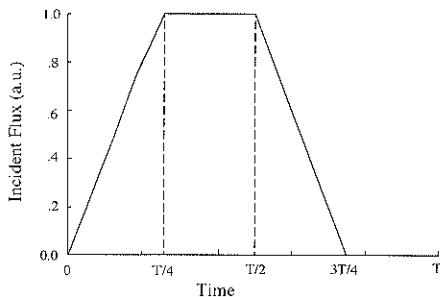


Fig. 2 Assumed incident molecular beam flux profile ( $T$  = modulation period).

#### 4. 平均滞在時間の計算

解析計算には入射分子線流量として Fig. 2 に示す変調周期  $T = 10$  (ms) の台形波を仮定する。次に、平均滞在時間が  $\xi$  の場合の脱離分子線流量を (2-6) 式を用いて計算する。最後に、それらを解析的にフーリエ変換した後、位相差をもとめて平均滞在時間を算出する。

##### 4.1 入射分子線流量と脱離分子線流量

1 周期分の吸着分子線流量  $x(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ) は次式で表せる。

$$x(t) = \frac{4}{T}t \quad (0 \leq t \leq T/4) \quad (4-1)$$

$$= 1 \quad (T/4 \leq t \leq T/2) \quad (4-2)$$

$$= -\frac{4}{T}t + 3 \quad (T/2 \leq t \leq 3T/4) \quad (4-3)$$

$$= 0 \quad (3T/4 \leq t \leq T) \quad (4-4)$$

1 周期分の脱離分子線流量は前周期の影響を受けていたため、同じ周期の入射分子線流量による脱離と前周期の入射分子線流量による脱離の和を考える。ここで前周期よりさらに遡った周期の影響を無視しても一般性は失われないと考えられる。

現周期の入射分子線流量  $x(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ) による脱離分子線流量は (2-7), (2-8) 式より求められる。これを  $y_e(t)$  とする。

$$y_e(t) = \frac{1}{\xi} \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau \quad (0 \leq t) \quad (4-5)$$

前周期の入射分子線流量  $x(t)$  ( $-T \leq t \leq 0$ ) による脱離分子線流量は  $x(t)$  が周期関数であることから同周期の入射分子線流量による脱離  $y_e(t)$  を  $t$  軸上で  $-T$  だけシフトした式になる。この脱離を  $y_i(t)$  として (4-5) 式で  $t = t + T$  とおいて次式を得る。

$$y_i(t) = \frac{1}{\xi} \int_0^{t+T} x(t+T-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau \quad (-T \leq t) \quad (4-6)$$

したがって 1 周期分の脱離分子線流量は (4-5), (4-6) 式の和において ( $0 \leq t \leq T$ ) で定義される部分になる、

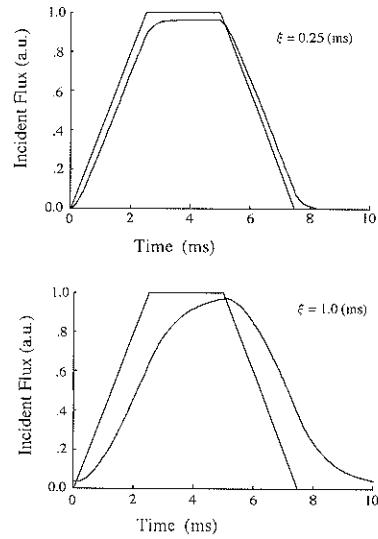


Fig. 3 Desorbed molecular beam flux time of flight calculated with assumed mean residence times for trapezoidal incident beam flux profile.

これを  $y_e(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ) として次式に示す。

$$y_e(t) = \frac{1}{\xi} \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau + \frac{1}{\xi} \int_{t-T}^{t+T} x(t+T-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau \quad (0 \leq t \leq T) \quad (4-7)$$

(4-7) 式が積分法で作成された 1 周期分の脱離分子線流量である。Fig. 3 に 2 種類の平均滞在時間に対して計算される脱離分子線流量の TOF 波形を示す。

##### 4.2 入射分子線流量の解析的フーリエ変換

ここではまず、入射分子線流量  $x(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ) をフーリエ変換する。

$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4-8)$$

(4-8) 式に (4-1) ~ (4-4) 式を代入すると、

$$X(\omega) = \int_0^{T/4} \frac{4}{T} t e^{-i\omega t} dt + \int_{T/4}^{T/2} t e^{-i\omega t} dt + \int_{T/2}^{3T/4} \left( -\frac{4}{T} t + 3 \right) e^{-i\omega t} dt \quad (4-9)$$

となり、これより次式を得る。

$$X(\omega) = \frac{8}{T\omega^3} \left[ \cos \frac{T\omega}{8} - \cos \frac{3T\omega}{8} \right] e^{-i\frac{3T\omega}{8}} \quad (4-10)$$

##### 4.3 脱離分子線流量の解析的フーリエ変換

(4-7) 式による脱離分子線流量 TOF 波形  $y_e(t)$  ( $0 \leq t \leq T$ ) のフーリエ変換は次式になる。

$$Y_e(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} y_e(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4-11)$$

計算機による FFT 計算では上式の積分範囲は 0 から  $T$  の 1 周期となる。(4-11) 式に (4-7) 式を代入すると次式になる。

$$Y_E(\omega) = \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt + \frac{1}{\xi} \int_0^{T-t} \int_0^T x(t+T-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \quad (4-12)$$

(4-12) 式の右辺第1項において、重畳積分がフーリエ変換の積で表せるように  $t$  の積分範囲を分けて書き換えると、次式になる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{\xi} \int_0^{\infty} \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt - \frac{1}{\xi} \int_T^{\infty} \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (4-13)$$

(4-13) 式の右辺第1項は  $t$  の積分範囲  $0 \sim \infty$  であるが、重畳積分の部分が (4-5) 式より  $t \geq 0$  の範囲でしか値を持たないので、この式は重畳積分のフーリエ変換である。したがって、 $\frac{1}{\xi} e^{-\frac{t}{\xi}}$  と  $x(t)$  のフーリエ変換の積になるため (4-13) 式は次式となる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{1+i\omega\xi} X(\omega) - \frac{1}{\xi} \int_T^{\infty} \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (4-14)$$

次に、(4-14) 式の右辺第2項について、 $t$  の積分範囲は  $T \sim \infty$  のなので、 $\tau$  の積分範囲である  $t$  は  $T$  より大きい。そこで、重畳積分の  $\tau$  の積分範囲を次式 (4-15) のように分けて計算する。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{1+i\omega\xi} X(\omega) - \frac{1}{\xi} \int_T^{T-t} x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ & \quad - \frac{1}{\xi} \int_T^{\infty} \int_0^{t-T} x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (4-15)$$

(4-15) 式において、右辺第3項は  $\tau$  の積分範囲が  $0 \sim t-T$  であることから  $t-\tau$  の範囲は  $T \leq t-\tau \leq t$  となるために、 $x(t-\tau)$  が値を持たなくなるのでこの項は消える。そして、右辺第2項は  $t-T+t=T=\tau'$  とおいて置換積分できるので、(4-15) 式は次式となる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^t x(t-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{1+i\omega\xi} X(\omega) - \frac{1}{1+i\omega\xi} e^{-i\omega T} \int_0^T x(T-\tau') e^{-\frac{\tau'}{\xi}} d\tau' \end{aligned} \quad (4-16)$$

次に (4-12) に戻り右辺第2項では  $\tau$  の積分範囲が  $T$  より大きいので次式のように積分範囲を分けて考える。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^{T+\tau} x(t+T-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^{T+\tau} x(t+T-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ & \quad + \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_{T+\tau}^T x(t+T-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (4-17)$$

(4-17) 式において、右辺第2項は  $\tau$  の積分範囲が  $0 \sim t$  である事から  $t+T-\tau$  の範囲は  $T \leq t+T-\tau \leq t+T$  となるために、 $x(t+T-\tau)$  が値を持たなくなるのでこの項

は消える。そして、右辺第1項は  $\tau-t=\tau'$  とおいて置換積分できるので、(4-17) 式は次式になる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \int_0^T \int_0^{T+\tau} x(t+T-\tau) e^{-\frac{\tau}{\xi}} d\tau e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{1+i\omega\xi} \int_0^T x(T-\tau') e^{-\frac{\tau'}{\xi}} d\tau' \end{aligned} \quad (4-18)$$

(4-12) 式に (4-16) 式と (4-18) 式を代入して整理すると次式が得られる。

$$Y_E(\omega) = \frac{1}{1+i\omega\xi} X(\omega) + \frac{1}{1+i\omega\xi} (1-e^{-i\omega T}) \int_0^T x(T-\tau') e^{-\frac{\tau'}{\xi}} d\tau' \quad (4-19)$$

(4-19) 式の右辺にある定積分で表されている部分は (4-1) ~ (4-4) の式を代入してもとめられる。

$$Y_E(\omega) = \frac{1}{1+i\omega\xi} X(\omega) + \frac{1}{1+i\omega\xi} (1-e^{-i\omega T}) \frac{4\xi^2}{T} \left( e^{-\frac{T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{2\xi}} + e^{\frac{T}{4\xi}} \right) \quad (4-20)$$

#### 4.4 フーリエ変換から平均滞在時間の算出

(2-15) 式に (4-10), (4-20) 式から得られ入射および脱離分子線の位相差を代入すると、計算される見かけの平均滞在時間  $\bar{\tau}$  は次式のように真の平均滞在時間  $\tau$  の関数として表される。

$$\bar{\tau} = \xi \frac{1 + \xi^2 (e^{-\frac{T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{2\xi}} + e^{\frac{T}{4\xi}}) \omega^2 \cos(\frac{\omega T}{4}) \left( 1 - \frac{1}{\omega \xi \tan(\frac{\omega T}{8})} \right)}{1 + \xi^2 (e^{-\frac{T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{2\xi}} + e^{\frac{T}{4\xi}}) \omega^2 \cos(\frac{\omega T}{4}) \left( 1 + \frac{\omega \xi}{\tan(\frac{\omega T}{8})} \right)} \quad (4-21)$$

この式で  $T = 10$  ms と設定して、平均滞在時間が 0.25 ms, 0.50 ms, 1.00 ms の時の見かけの平均滞在時間  $\bar{\tau}$  と真の平均滞在時間  $\tau$  の比を Fig. 4 に示す。図から明らかのように変調の周期に対して平均滞在時間が大きくなるほど誤差が大きくなる。

一方、図 3 に示す脱離分子線の TOF 波形を用い、実際に FFT ソフトウェアにて算出された平均滞在時間を Fig. 5 に示す。 $\xi = 1.0$  (ms) では  $f = 150$  (Hz) 以上において図 4 の計算が予測するように計算値が発散し正確な値が得られないことがわかる。一方、 $\xi$  の発散は  $\xi = 0.25$  (ms) の時には見られないものであり、これも図 4 の計算結果と一致する。

平均滞在時間が変調の周期に比較できる長さになると、変調された入射・吸着分子がその周期の間にすべてが脱離されず、次の周期に一部が重なるようになる。実際に図 3 で明らかのように  $\xi = 1.0$  (ms) では  $t = 0$  の時の脱離分子線流量は前周期分の吸着分子が表面に残っている。これに反し、 $\xi = 0.25$  (ms) の時は平均滞在時間が変調の周期に対して十分短いので前周期分の影響をほとんど受けないことがわかる。すなわち、平均滞在時間

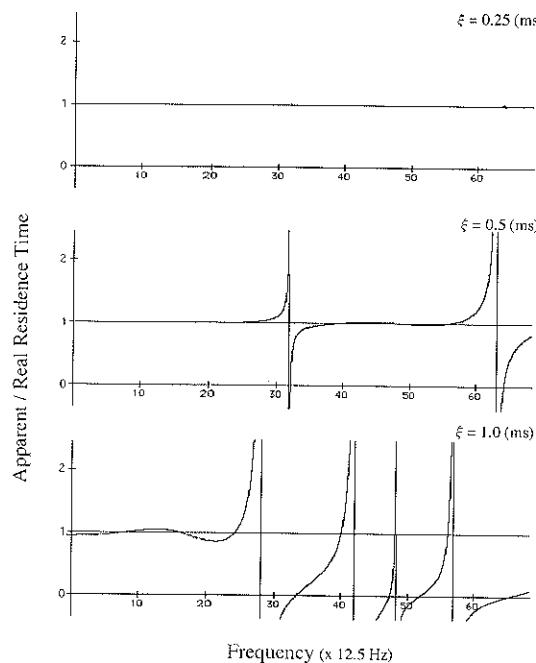


Fig. 4 Ratio of apparent to real mean residence time calculated for three real mean residence times as a parameter.

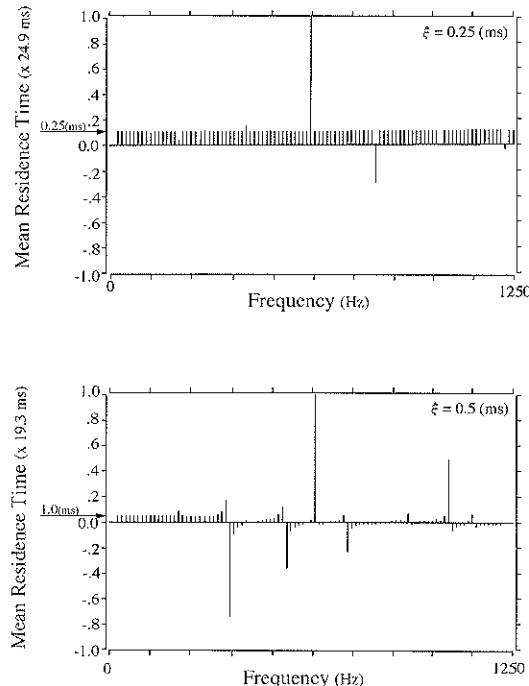


Fig. 5 Mean residence time of desorbed molecular beam flux time of flight (Fig. 3) computed based on fast fourier transform software.

を算出する際の計算機による高速フーリエ変換では、同期加算された1周期分のデータについてのみ計算するためにこの発散が発生すると考えられる。

### 5. 系統誤差の定量化

(4-21) 式から、前周期の影響を受けて誤差を持った平均滞在時間はフーリエ周波数と変調の周期と設定された平均滞在時間によって解析的に式で示された。実際の実験において平均滞在時間を算出する際には、フーリエスペクトルの最も大きい成分を選択するため、低周波を用いる。脱離分子線流量はMCAでサンプリングされるため離散的な時間領域で表示されており、FFTを使ってこれをフーリエ変換するとフーリエ周波数は離散周波数となる。そのため、最も小さいフーリエ周波数は離散表示される周波数の1周期分となる。フーリエ周波数の間隔はMCAにおけるサンプリング周期とFFT SIZEにより以下のよう決められる。

サンプリング周期を $T_s$ 、ナイキスト周波数を $f_N$ 、FFT SIZEを $D$ 、フーリエ周波数の間隔を $f_s$ とすると、以下の式の関係がある。

$$f_N = \frac{1}{2T_s} \quad (5-1)$$

$$f_s = \frac{2f_N}{D} \quad (5-2)$$

上の2つの式から $f_N$ を消去して次式の関係が求められる。

$$f_s = \frac{1}{DT_s} \quad (5-3)$$

実験ではFFT SIZEは $D = 8192$ 、サンプリング周期はMCAが1024チャンネルで1周期を積算するため $T_s = T/1024$ である。これを(5-3)式に代入すると、次式になる。

$$f_s = \frac{1}{8T} \quad (5-4)$$

したがって、実際の実験における平均滞在時間算出時のフーリエ周波数は(5-4)式の $1/8T$ となる。そしてこの周波数においてのみの誤差を計算するために(5-4)式を(4-21)式に代入すると次式が得られる。

$$\xi_F = \frac{1 - \left( e^{-\frac{T}{\xi}} - e^{-\frac{3T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{2\xi}} - e^{-\frac{7T}{4\xi}} \right) \frac{\pi^2 \left( \frac{\xi}{T} \right)^2}{16} \cos \frac{\pi}{16} \left( \frac{1}{\frac{\pi \xi}{T} \tan \frac{\pi}{32}} - 1 \right)}{1 + \left( e^{-\frac{T}{\xi}} - e^{-\frac{3T}{4\xi}} - e^{-\frac{T}{2\xi}} - e^{-\frac{7T}{4\xi}} \right) \frac{\pi^2 \left( \frac{\xi}{T} \right)^2}{16} \cos \frac{\pi}{16} \left( 1 + \frac{4}{\frac{\pi \xi}{T} \tan \frac{\pi}{32}} \right)} \quad (5-5)$$

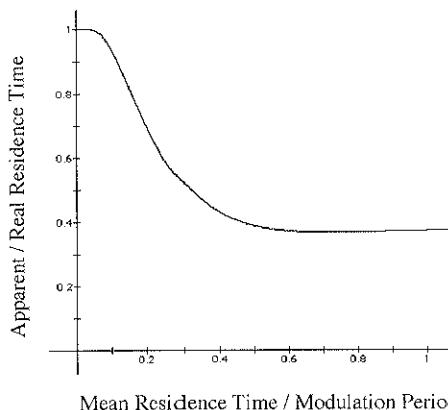


Fig. 6 Ratio of apparent to real mean residence time calculated as a function of the ratio of mean residence time to modulation period.

上式(5-5)により得られる見かけの平均滞在時間と  
真の平均滞在時間の比、すなわち誤差の程度はFig. 6に

示すように平均滞在時間と変調の周期の比によってのみ  
決められることがわかる。

## 6. 結 論

平均滞在時間が変調の周期に対して無視できなくなる  
時生じる誤差は、表面に吸着した分子がその周期の間に  
すべて脱離しなくなる時、1周期分の脱離分子線流量が  
前周期分の吸着分子線流量からの影響を受けるために生  
じることがわかった。この誤差の大きさは平均滞在時間  
と変調周期との比によって決まる。本研究では、計測法  
の原理に基づき発生する誤差、すなわち系統誤差の程度  
を定量化した。

## 文 献

- 1) T. Yaguchi and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 856 (1989).