

## 選択的分解プロセスによる2次元原子配列の形成とその応用 Atomic layer formation by means of selective photodissociation of ad molecules

研究代表者 東京大学生産技術研究所 助教授 福谷克之  
Associate Professor, Institute of Industrial Science, University of Tokyo  
Katsuyuki FUKUTANI

Adsorption and photodissociation processes of NO molecules on solid surfaces were investigated by reflection-absorption infrared spectroscopy and scanning tunneling microscopy. On Pt(111), NO was found to adsorb at the three-fold hollow site and at the on-top site. It was found that NO at the three-fold hollow site is selectively photodissociated by ultra-violet light irradiation producing N atom layer. On Ag film, on the other hand, NO was found to form  $N_2O$  and  $(NO)_2$  by reacting with neighboring molecules. Upon laser irradiation,  $(NO)_2$  changed its molecular geometry resulting in a precursor state towards dissociation, while  $N_2O$  was desorbed from the surface.

### 1. 研究目的

固体表面において、自然には存在しない原子尺度の二次元秩序構造を作製することは、新しい物理現象の探索と同時に、量子機能素子開発の基本技術として今日精力的に研究・開発が進められている。固体の表面に小さな分子を吸着させると、吸着分子間の相互作用のため、多くの場合分子は下地表面の構造に整合した秩序で自己配列をすることが知られている。こうした分子吸着表面に光を照射すると、選択的に分子ない結合を切断し、熱的には達成できない反応を誘起することが可能になり、新しい物質作製手段として注目を浴びている。一方、光励起反応を利用すると特定の反応素過程を追跡することが可能になり、化学反応の微視的な電子的機構を理解することができる。本研究では一酸化窒素分子に着目し、熱的には実現できない窒素原子の表面秩序配列構造を作成することを目指して、分子の吸着構造と光励起反応の研究を行った。

### 2. 研究経過

#### 2.1. 研究方法

実験は超高真空中で行った。用いた基盤試料は、表面光反応系として興味深いPtおよびAg薄膜とクロム酸化膜である。Pt(111)はArイオン衝撃と1300Kの加熱を繰り返すことで清浄化した。Agの蒸着はWフィラメントを用いて行い、蒸着量は水晶振動子膜厚計を用いて測定した。基盤温度200KでAgを蒸着した後500Kまで加熱することにより均一なエピタクシャルAg薄膜を作製した。薄膜の秩序度は低速電子線回折(LEED)により測定した。試料を90Kに冷却してNO分子を吸着させ、反射吸収赤外分光(RAIRS)と熱脱離スペクトルの測定を行い分子の吸着特性を調べた。RAIRSにはMCT検出器を備えたフーリエ変換型赤外吸収分光器を用い、また熱脱離スペクトルの測定は四重極質量分析器を用いて行った。また走査トンネル顕

微鏡 (STM) を用いて分子配列の直接観察を行った。光照射はエキシマレーザー(波長193nm)を用いて行った。

## 2.2. 結果と考察

Pt表面にはNO分子が分子状に吸着し  $2 \times 2$  構造を形成することが知られているが、その吸着構造は明らかになっていない。そこでまずRAIRSとSTMを用いて吸着構造を調べた。図1にNO分子の露出量 ( $1L=1 \times 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{s}$ ) を変えたときのRAIRSスペクトルを示す。露出量が低い場合、 $1490 \text{cm}^{-1}$ に吸収ピークが見られる。露出量が増大するにつれて吸収強度はいったん増大するが、やがて減少し

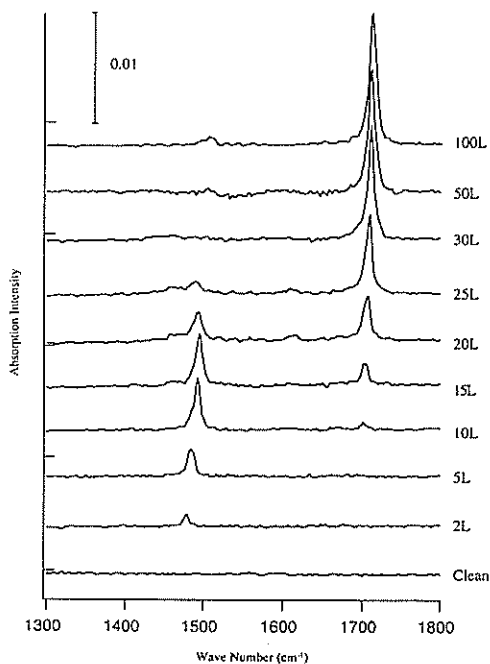


図1 Pt(111)上にNO分子を85Kで吸着させたときのRAIRSスペクトル。

それと同時に $1710 \text{cm}^{-1}$ に新たな吸収ピークが現れた。これらはいずれもNO分子内の伸縮振動に起因する。同じ条件で観察したSTM像と比較したところ、 $1490 \text{cm}^{-1}$ の吸収ピークはPt表面で3配位に吸着したNO分子、 $1710 \text{cm}^{-1}$ の吸収ピークは1配位に吸着したNO分子に対応することがわかった。さらに詳細にSTM像を検討した結果、高露出量(30L)では、RAIRSでは単一の吸収ピークしか観測されないが、表面上には3配位および1配位吸着分子が1:1の割合で存在することが判明した。

これらの2種類の吸着種の光励起反応を調べたところ、3配位に吸着したNO分子のみが光照射により解離することがわかった。解離後の窒素原子の吸着構造は現在解析中であるが、解離前の分子構造が保存されているとすると、 $2 \times 2$ に秩序配列しているものと予想される。

次に、Pt表面上に膜厚が0.2-1.0原子層(ML)のAg超薄膜を作製し、この表面におけるNO分子の吸着特性と光励起反応過程を調べた。Ag膜厚が0.2MLのとき、基盤温度90KでNO分子を吸着させたときのRAIRSスペクトルを図2に示す。吸着初期には $1490 \text{cm}^{-1}$ に吸収ピークが現れ、吸着量が増加するに従って $1710 \text{cm}^{-1}$ に吸収ピークが見られるようになり、さらに吸着量が増加すると $1254$ ,  $1851$ ,  $2229 \text{cm}^{-1}$ に吸収ピークが現れることがわかった。この表面は約20%が単原子層のAgで覆われており、 $1490$ と $1710 \text{cm}^{-1}$ に見られる吸収ピークは、それぞれPtの3配位および1配位に吸着したNO分子に対応する。一方 $1851 \text{cm}^{-1}$ の吸収ピークはAg薄膜上に形成された $(\text{NO})_2$ 2量体に、 $1254$ と $2229 \text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク

クはAg薄膜上に形成された $N_2O$ 分子種に対応すると考えられる。Ag(111)表面では同様に $(NO)_2$  2量体と $N_2O$ が形成されることが知られており、わずか1MLのAg薄膜表面もバルクのAg(111)表面と類似した吸着特性を示すことが判明した。しかしながら $(NO)_2$  2量体と $N_2O$ の吸収強度比はバルクのそれとは異なり、 $(NO)_2$  2量体の強度が相対的に強いことがわかった。

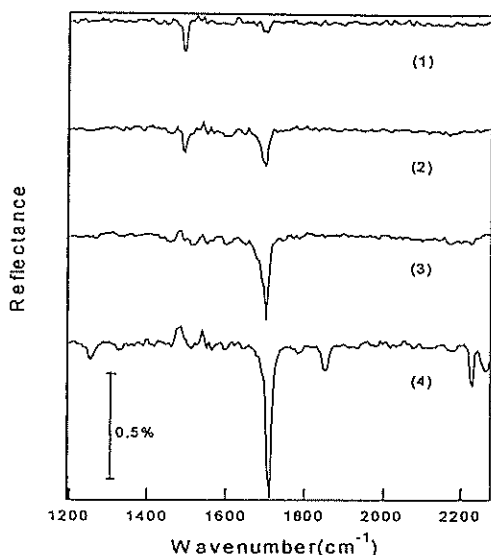


図2 Ag(0.2ML)/Pt(111)表面にNO分子を90Kで吸着させたときのRAIRSスペクトル。

図3は、 $2229cm^{-1}$ の吸収強度に対する $1851cm^{-1}$ の吸収強度比 ( $I((NO)_2) / I(N_2O)$ ) のAg膜厚依存性を示したものである。Ag(111)表面における吸収強度比を図中右端に示す。Ag膜厚が8MLまでは吸収強度比は約1であるが、Ag膜厚が10MLになると増加しAg(11

1) 表面における値に近づくことがわかった。これまでに行われている理論的な考察によると、Agのdバンドは約4MLでバルク様になるのに対して、s-pバンドは10MLでバルク的になることが報告されている。このことからAg表面におけるNO分子の吸着特性は主にs-pバンドに支配されていることがわかる。またAg膜厚が低いときには配位数低下によるバンドの尖鋭化が起こり、 $(NO)_2$  2量体種が安定化されると考えられる。

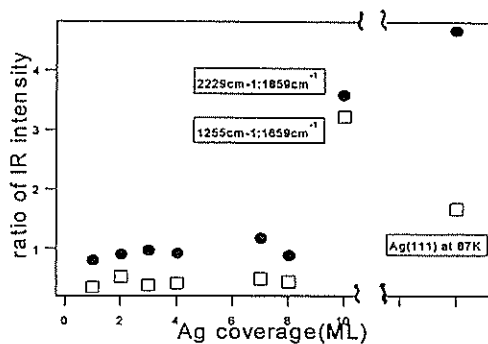


図3  $2229cm^{-1}$ の吸収強度に対する $1851cm^{-1}$ の吸収強度比 ( $I((NO)_2) / I(N_2O)$ ) のAg膜厚依存性。

続いてこれらAg薄膜表面上の吸着種の光励起反応を調べた。光照射に伴うRAIRSの変化を図4に示す。 $N_2O$ の吸収ピークは光照射とともに一様にその強度が減少していくのに対して、 $(NO)_2$  2量体の吸収ピークは光照射により2つに分裂し、その積分強度は変化しないことがわかった。 $N_2O$ 吸収ピークの減少はこの分子種の表面からの脱離を示していると考えられ、その断面積は $1.8 \times 10^{-18} cm^2$ と見積もられる。一方 $(NO)_2$  2量体は光照射

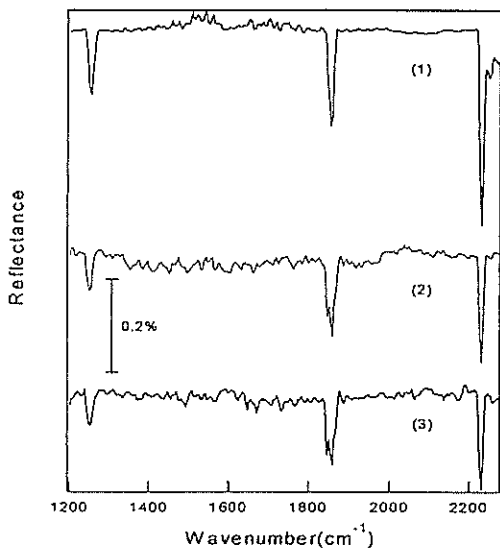


図4 NO分子が吸着したAg(1ML)/Pt(111)表面のレーザー光( $\lambda=193\text{nm}$ )照射によるRAIRSスペクトルの変化.

により、解離の前駆状態を形成するものと考えられる。現在さらに詳細な構造について解析中である。

### 3. 研究成果

Pt表面およびAg薄膜表面上のNO分子吸着過程と、吸着分子の光励起過程の研究を行った。Pt表面では2種類の吸着種が存在し、このうち3配位吸着種のみが光解離し窒素原子を生成することを明らかにした。一方Ag薄膜表面上では、 $\text{N}_2\text{O}$ と $(\text{NO})_2$ 量体が表面に形成され、 $\text{N}_2\text{O}$ 分子種は光励起により脱離するのに対して、 $(\text{NO})_2$ 量体は解離の前駆状態を形成することがわかった。

### 4. 今後の課題と発展

本研究により、特定の吸着種を利用する

と窒素原子層が生成することがわかったが、その秩序性については未解明である。さらにAg薄膜表面で観測された解離の前駆状態もその微視的な構造は不明である。今後はこうした光解離構造の詳細を明らかにすると同時に、光の波長依存性なども調べて様々な条件を最適化し、表面窒化物作製へと発展させる。また今回の研究により、NO分子の光解離反応は分子の吸着状態に大きく依存することがわかったので、吸着状態を制御する方法を考案し、光を用いた物質合成法の確立を目指す。

### 5. 発表論文リスト

- 1) Study of the adsorption structure of NO on Pt(111) by STM and HREELS, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, K. Miyake, H. Shigekawa, H. Kato, H. Okuyama, and M. Kawai, Surface Science submitted.
- 2) Electronic structure of a Pt-Ge surface alloy, K. Fukutani, Y. Murata, J. Brillo, H. Kuhlenbek, H.-J. Freund, and M. Taguchi (投稿準備中).
- 3) NO adsorption and photodissociation on Ag/Pt(111). T. Itoyama, M. Wilde, M. Matsumoto, T. Okano, and K. Fukutani (投稿準備中).