

時間分解電子エネルギー損失分光による固体表面反応の動的過程の解析

Analysis of dynamic processes of chemical reactions on solid surfaces by time-resolved electron energy loss spectroscopy

代表研究者	京都大学名誉教授 Prof. Emeritus, Kyoto Univ. Masaru ONCHI	恩 地 勝
協同研究者	京都大学理学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Sci., Kyoto Univ. Mitsuaki NISHIJIMA	西 嶋 光 昭
	京都大学理学部助手 Assist. Prof., Faculty of Sci., Kyoto Univ. Yasuo SAKISAKA	匂 坂 康 男

We have constructed a new high-resolution electron energy loss spectroscopy (EELS) system for the purpose of the vibrational spectroscopy analysis of the adsorbed states and chemical reactions of atoms and molecules on the well-defined single-crystal semiconductor and metal surfaces. The EELS spectrometer consists of a double-pass 127° cylindrical deflector analyzer (CDA) for the monochromator and a single-pass CDA for the analyzer. For the detector, a channeltron and a microchannel plate-position sensitive detector system can be used interchangeably (by the use of a linear-motion feedthrough) for the single-channel and multichannel measurements, respectively. Experimental results on the interactions of Si(111), Si(100) and Pd(110) with ethylene are discussed.

研究目的

本研究の目的は、 10^{-11} Torr の超高真空下でよく規定された Si などの半導体単結晶および金属単結晶の原子的清浄表面や異種原子の超格子構造によって修飾、改質された表面における化学反応素過程（化学吸着状態、表面化合物、反応中間体の生成など）の微視的機構を、表面の原子的構造と電子状態との相関において原子・分子レベルで解明することである。このために、固体表面における気体分子種を特定でき、またその変化のダイナミックな過程を高速で直接観測し得る極めて高感度な時間分解・高分解能電子エネルギー損失分光 (Time-Resolved High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, TREELS) 装置を試

作し、表面原子・分子の振動スペクトルをリアルタイムで測定することによって表面吸着種、吸着状態、吸着位置、空間的配列構造、吸着粒子間相互作用および反応経路などに関する基本的な新情報を系統的に集積することを最終目標とする。また固体表面の研究においては複数の表面特性の同時測定を原則とするため、表面の原子配列および吸着粒子の配列構造の研究には低速電子回折 (Low-Energy Electron Diffraction, LEED)、表面の原子的組成の分析にはオージェ電子分光 (Auger Electron Spectroscopy, AES)、表面から脱離する気体分子の分析には熱脱離分光 (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS)、表面電子状態の研究には電子エネルギー損失分光 (電子遷

移測定用 EELS)などを同一装置内で *in-situ* に組合せて併用し, 得られる多角的情報を総合して難問題の解決に当たる。

研究経過

我々は上記目的のために第1年度においては, EELS装置の設計・試作を行った。入射電子を単色化するモノクロメーター, 散乱電子のエネルギー分析を行うアナライザーに127°同軸円筒型電子エネルギー分析器を用いている(図1)。モノクロメーターは中心半径35.0 mmの前に22.5 mmのプリモノクロメーターを置くダブルパス型とし, その間に中間レンズを設置している。電子銃を出た電子は高いパスエネルギーでプリモノクロメーターを通し, 中間レンズで減速させる。その後, 高分解能を得るためにパスエネルギーを低くしたメインモノクロメーターを通過させる。これによって, 空間電荷効果による通過電子流の制限を緩和し, 試料への入射電子流を増加することができる。アナライザーは, 位置敏感型検出器の設置を考慮して, 中心半径80.0 mmとしている。第2年度ではEELS用の微小信号検出装置を整備し, EELS装置の調整による高分解能化, 高強度化の達成を試みた。ダイレクトモードビームの測定で, 入射電子エネルギー~5 eVの電子の場合, エネルギー分解能7 meV, 信号電流 1.7×10^{-12} Aを記録した。第3年度では試作したEELS装置を用いて, 半導体, 金属表面における吸着状態・表面反応の解析を実施した。

研究成果

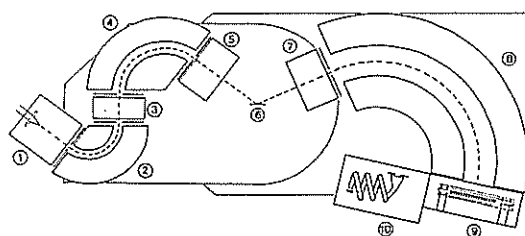


図1. TREELS用電子スペクトロメーター本体の略図。1. 電子銃, 2. プリモノクロメーター, 3. 中間レンズ, 4. メインモノクロメーター, 5. 加速レンズ, 6. 結晶試料, 7. 減速レンズ, 8. アナライザー, 9. マイクロチャンネルプレート, 10. チャンネルトロン。

よく規定された遷移金属表面とエチレンとの相互作用(化学吸着, 表面反応, 生成物脱離など)については, オレフィン系炭化水素と遷移金属触媒との相互作用を調べる上での典型例として, 数多くの研究がなされてきた。特に, ここ数年, 高分解能電子エネルギー損失分光(EELS)を用いた振動分光学的研究により, 遷移金属単結晶表面でのエチレンの吸着状態および表面反応の機構が, 原子・分子レベルで解明されつつある。一方, 半導体表面と炭化水素との相互作用についての研究はまったく未知の分野であり, 学問的に非常に興味深い研究対象といえる。さらに, 半導体表面での分子線エピタキシー, 化学気相成長など応用面からも注目されている分野である。

以下に, 代表的な半導体であるSiのSi(100)(2×1), vicinal Si(100)9°およびSi(111)(7×7)表面でのエチレンの吸着状態と熱分解過程を, EELS, 低速電子回折(LEED), オージェ電子分光(AES)を用いて調べた結果について要約する。一方, Pd(110)表面とエチレンとの相互作用については過去に二, 三の研究例があるのみで, 未だ不十分である。吸着状態, 熱分解反応, 脱離過程を解明するためにはさらに詳細で精密な実験が必要である。そのため, 我々は非常に質の良いEELS測定を詳細に行った。また, マイクロコンピューター制御による昇温脱離分光(TDS)装置を開発した。これらの手段を用いて, Pd(110)表面でのエチレンの吸着状態, 熱分解反応, 脱離過程を明らかにした。最後にSi(100)表面とアンモニアや一酸化窒素との相互作用に関する最近の研究に言及する。

1. Si(100)表面とエチレンとの相互作用

Si(100)c(4×2), Si(100)(2×1)およびvicinal Si(100)9°表面にエチレンを吸着させたところ, Siダイマー形成による(2×1)再構成面の構造には変化がなかった。このことは, エチレン吸着に対しダイマーは安定であることを示す。いずれの場合も損失ピークは同じエネルギー値に観測され, 吸着状態が同じであることを示唆している。これらの損失ピークの解析により, Si(100)表面にエチレンは分子状で吸着し, その混成状態は $\sim sp^3$

であることから、エチレンは Si(100) 表面に di- σ 結合していると考えられる。観測された損失ピークは、EELS の角度分解測定の結果から、すべてダイポール散乱による励起を含んでいることが分かった。特に、SiC 対称伸縮振動はほとんどダイポール散乱により励起されているので、SiC 結合は表面垂直方向近くに向いていると考えられる。さらに、Si ダイマーのダングリングボンドを原子状水素で消失させた Si(100)(2 \times 1)-H 吸着面にはエチレンは吸着しない。ゆえに、エチレンは Si ダイマーのダングリングボンドと化学吸着結合していると考えられる。以上のことから、エチレンは Si(100)(2 \times 1) 表面の Si ダイマー上に di- σ 結合していると結論した。観測された損失ピークに、表面垂直ダイポール選択則を適用すると吸着エチレンの対称性は C_1 であると考えられる。

300 K で飽和量のエチレンを吸着させた Si(100)(2 \times 1) 表面を加熱処理したときの EELS 測定により、600 K 加熱後もスペクトルは変化せず、エチレンは 600 K まで安定であることが分かった。650 K に加熱すると、CC 伸縮振動による損失ピーク (1100 cm^{-1}) が消失し、SiH 伸縮振動ピーク (2120 cm^{-1}) が出現する。このとき、表面の炭素は $\sim 40\%$ 減少することが AES 測定によって分かった。よって、650 K に加熱後、 $\sim 40\%$ のエチレンは脱離し、残りは CH_x ($x=1, 2$) と SiH に分解すると思われる。さらに加熱を続けると、 CH_x に関するピークは減少する。1000 K 加熱後は、SiH 伸縮振動も消失し、SiC に関するピークのみ観測された。よって、水素原子は Si 表面から完全に脱離し、SiC が形成されたと考えられる。vicinal Si(100)9 $^\circ$ 表面でも同様の結果が得られ、ステップによる顕著な相違は観測されなかった。ゆえに、vicinal Si(100)9 $^\circ$ 表面では、エチレンは (100) テラスに di- σ 結合し、脱水素化、分解反応もテラスでおこると結論した。

2. Si(111)(7 \times 7) 表面とエチレンとの相互作用

300 K の Si(111)(7 \times 7) 清浄表面および C_2H_4 吸着面の EELS によると、Si(111)(7 \times 7) 清浄表面では、弾性散乱ピークの半値幅の広がり連続

的損失が観測される。前者はダングリングボンドの電子による 2 次元プラズモンの多重励起、後者は電子-フォノン・カップリングを伴った、いくつかの表面準位内/準位間遷移と帰属されている。 C_2H_4 吸着によって、半値幅は狭まり連続的損失も減少する。このことは、エチレンがダングリングボンドと結合していることを示唆している。300 K でエチレンは Si(111)(7 \times 7) 表面に分子状で di- σ 結合していると考えられる。吸着構造モデルを提出した。300 K で C_2H_4 を吸着させた Si(111)(7 \times 7) 表面の加熱変化を EELS で調べたところ、450 K に加熱すると、SiH 伸縮振動が $\sim 2140\text{ cm}^{-1}$ に観測され、エチレンが一部脱水素化されたことがわかった。750 K に加熱すると CC 結合が完全に切断され、さらに、1000 K に加熱すると表面の水素は完全に脱離し、SiC が形成される。

3. Pd(110) 表面とエチレンとの相互作用

損失ピークの解析により、90 K の Pd(110) 表面にエチレンは分子状で吸着し、その混成状態は $\sim \text{sp}^2$ であることから、エチレンは Pd(110) 表面に π 結合していると結論した。TDS では、 C_2H_4 の脱離は $\sim 150\text{--}260\text{ K}$ (分解せずに脱離) および 300 K (再結合脱離) に観測された。 H_2 の脱離は 325 K (β : H_2 の脱離律速) および 480 K (γ : 反応律速) に観測された。エチレンを飽和吸着させた Pd(110) 表面を 260 K に加熱すると、一部のエチレンはそのまま脱離し、残りのエチレンは $\text{c}(2\times 2)\text{-C}_2\text{H}_4$ 構造を形成する。300 K に加熱すると、ほとんどの C_2H_4 は脱水素化され、エチニル (CCH), 表面水素 (H) および不安定中間体になる。この不安定中間体は、ビニル (CHCH_2) と推定した。300 K の C_2H_4 の脱離ピークは表面水素とビニルの再結合によるものである。残りの表面水素原子は、325 K で $\beta\text{-H}_2$ となって再結合脱離する。エチニルがエチレンの脱水素化された安定中間体として観測された。450-520 K でエチニルは完全分解し、 $\gamma\text{-H}_2$ 脱離が 480 K で観測された。520 K では Pd(110) 表面に結合した炭素原子のみが認められた。

以上の様に Pd(110) 表面でのエチレンの吸着

状態、熱分解反応、脱離過程を統一的に明らかにした。

4. Si(100) 表面とアンモニアとの相互作用

300 K で NH_3 は NH_2 と H に部分解離する。 NH_2 は Si(100) 表面のダングリングボンドと化学結合する。

5. Si(100) 表面と一酸化窒素との相互作用

300 K で NO は解離吸着し、 Si_3N と SiOSi 吸着種が形成される。1200–1300 K に加熱すると表面直下に窒化シリコンが形成される。

今後の課題と発展

これまでの調整や測定の結果、試作した新型の EELS 装置は当初予定した基本性能をもっていることが分かった。近い将来、ダイレクトモードの場合、エネルギー分解能 4 meV で信号電流 1.4×10^{-10} A を達成できるものと思われる。さらに本装置ではチャンネルトロンを用いたシングルチャンネル測定のみならず、マイクロチャンネルプレートと位置敏感検出器とを組合せたマルチチャンネル測定との切換えを、直線運動導入器（リニアモーションフィードスルー）を用いて検出器を移動させることによって、真空装置外部から容易に実施できるように設計してある。マルチチャンネル測定を実施すると、振動スペクトルの取得時間の大幅な短縮化（従来の EELS では 10~30 min であるが、TREELS では 10 msec~1 sec）が可能となろう。表面における化学反応を含む種々の原子・分子過程の動的解析が可能となれば、これまで著しく欠乏している単結晶表面での動力学に関する情報が得られ、とくに短寿命の反応中間体を含む反応の動力学を吸着種を同定しつつ解析できるので、表面研究の飛躍的前進が期待される。

発表論文

- 1) K. Edamoto, S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijima: Electron Energy-Loss Spectra of Si(111) Reacted with Nitrogen Atoms, *Surface Sci.*, **167**, 285–296 (1986).
- 2) M. Nishijima, M. Jo, Y. Kuwahara and M. Onchi: Electron Energy Loss Spectra of a Pd(110) Clean Surface, *Solid State Commun.*, **58**, 75–77 (1986).
- 3) M. Nishijima, K. Edamoto, Y. Kubota, S.

Tanaka and M. Onchi: Vibrational Electron Energy Loss Spectroscopy of the Si(111)(7×7)- $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ System, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6458–6465 (1986).

- 4) J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi and M. Nishijima: Rehybridization of Acetylene on the Si(111)(7×7) Surface—a Vibrational Study, *Chem. Phys. Letters*, **130**, 170–174 (1986).
- 5) M. Jo, Y. Kuwahara, M. Onchi and M. Nishijima: Oxygen Adsorption on Pd(110) at 300 K—Low-Energy Electron Diffraction and Electron Energy Loss Spectroscopy Studies, *Chem. Phys. Letters*, **131**, 106–111 (1986).
- 6) M. Nishijima, M. Jo, Y. Kuwahara and M. Onchi: Adsorbed States of Oxygen on Pd(110)—Vibrational Electron Energy Loss Spectroscopy and Low-Energy Electron Diffraction Studies, *Solid State Commun.*, **60**, 257–260 (1986).
- 7) J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi and M. Nishijima: Interaction of Ethylene with the Si(111)(7×7) Surface—a Vibrational Study, *Solid State Commun.*, **60**, 801–805 (1986).
- 8) Y. Kuwahara, M. Jo, H. Tsuda, M. Onchi and M. Nishijima: Adsorbed State and Vibrational Excitation of N_2 on Pd(110), *Surface Sci.*, **180**, 421–432 (1987).
- 9) M. Nishijima, Y. Kubota, K. Kondo, J. Yoshinobu and M. Onchi: Double-Pass High-Resolution Vibrational Electron Energy Loss Spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 307–308 (1987).
- 10) Y. Kuwahara, M. Fujisawa, M. Jo, M. Onchi and M. Nishijima: Interactions of Pd(110) with ($\text{N}_2 + \text{N}$)-EELS, AES and LEED Studies, *Surface Sci.*, **188**, 490–504 (1987).
- 11) S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijima: Amino Species on the Si(111)(7×7) Surface—Observation by Vibrational EELS, *Surface Sci.*, **191**, L756–L764 (1987).
- 12) M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda and M. Onchi: The Adsorption and Thermal Decomposition of Acetylene on Si(100) and Vicinal Si(100) 9° , *Surface Sci.*, **192**, 383–397 (1987).
- 13) J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi and M. Nishijima: The Adsorbed States of Ethylene on Si(100) $c(4 \times 2)$, Si(100) (2×1) , and Vicinal Si(100) 9° : Electron Energy Loss Spectroscopy and Low-Energy Electron Diffraction Studies, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7332–7340 (1987).
- 14) S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijima: Unidentate Formate Species on Si(111)(7×7)—a Vibrational Study, *Chem. Phys. Letters*, **146**, 67–70 (1988).
- 15) J. Yoshinobu, M. Onchi and M. Nishijima: Ob-

- ervation of the Surface Vibrational Resonances on Pd(110), *Phys. Rev.*, **B38**, 1520-1522 (1988).
- 16) Y. Kuwahara, M. Fujisawa, M. Onchi and M. Nishijima: Interactions of Nitrogen with Ni (110)-EELS, AES and LEED Studies, *Surface Sci.*, **207**, 17-35 (1988).
- 17) M. Nishijima, J. Yoshinobu, T. Sekitani and M. Onchi: Chemisorption and Thermal Decomposition of Ethylene on Pd(110): Electron Energy Loss Spectroscopy, Low-Energy Electron Diffraction, and Thermal Desorption Spectroscopy Studies, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5114-5127 (1989).