

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成17年度採択分

平成20年 3月31日現在

研究課題名 (和文)

水素 表面反応基礎過程 : スピン効果、反応ダイナミクス、及び
星間水素分子の起源

研究課題名 (英文)

Basic Processes In Hydrogen Atom -Surface Reactions: Spin Effect,
Origin of Interstellar Hydrogen Molecules

研究代表者

氏名 並木 章 (Nam ki Akira)
九州工業大学・工学部・教授



研究の概要:

水素原子と表面の反応の基礎的過程を調査する。3つの課題を行う:(1) スピン偏極した H 原子を発生し、H原子の表面吸着反応へのスピン効果を調べる。(2) 極低温水氷表面にて原子状水素が分子に変換される過程を調べ、星間水素の起源を実験室レベルで検証する。(3) 水素引き抜き反応や熱脱離反応で発生する水素分子の運動エネルギー分布を測定し、水素脱離ダイナミクスを解明する。

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: 水素原子、表面反応、スピン効果、反応ダイナミクス、水氷表面

1. 研究開始当初の背景

水素と表面の反応は色々な分野で重要である。星の誕生にとって重要な水素分子は気相中では水素原子の二体衝突では有効に生成されない。そこで星間水素分子の起源は宇宙塵表面を触媒とした水素原子結合反応であることが予想され、極低温水氷表面での水素反応が注目されている。

工学分野においても、水素の表面反応は重要であり、触媒や半導体プロセスの多くが水素を介在したガス-表面反応を基礎として成り立っている。しかしながら水素の表面反応の基本的なことは分かっていない。H 原子の Si 表面への吸着にはスピン効果が期待されるが、実験は全く行われていない。水素原子は表面吸着元素を引き抜いて分子脱離を誘起するが、その機構はよく分かっていない。水素-表面反応野基礎過程を原子レベルで理解することが求められている。

2. 研究の目的

水素原子と表面の反応の基礎的過程を解明する。その為に3つの課題を設定する:(1) スピン偏極した H 原子を発生し、H原子の Si 表面吸着反応へのスピン効果を調べる。(2) 極低温水氷表面にてH原子がどのように水素分子を形成し脱離するかを調べ、星間水素分子の起源を実験室レベルで解明する。(3) 水素引き抜き反応や熱脱離反応で発生する水素分子の運動エネルギー分布を測定し、水素再結合反応のダイナミクスを解明する。

3. 研究の方法

水素プラズマにより H 原子を生成する。
(1) 六重極電磁石を用いて発生した H 原子のスピンを偏極し、極低温にて磁化された Si 表面に照射し、レーザ SHG 法にて吸着確率を調べる。Up スピンと down スピンの間で吸着確率に差があるかを測定する。
(2) 10 K 以下の極低温水氷表面を作製し、その表面に H(D)原子を照射し、発生する水素分子を直接捕まえる。反射赤外分光法により氷薄膜の状態を分析し、多孔質か非多孔質かまたは結晶かの判定を行いながら、水素吸着状態と分子形成の関係を解明する。
(3) 表面吸着 D原子と気相 H 原子の反応を脱離分子の速度分布や角度分布を測定しそのダイナミクスを知る。分子動力学によりシミュレートする。

4. これまでの成果

(1) スピン効果吸着実験

水素マイクロ波プラズマより H 原子を発生し、それを軸長 17 cm 長さの六重極電磁石に通し up スピン原子を収束させた。試料表面と等価の位置での水素のスピン偏極度を Stern-Gelrach 磁石により up スピン原子及び down スピン原子を空間分離し、それを移動可能な四重極分析計(QMS)にて測定した。10 A 以上の励磁電流に対して六重極電磁石は残留磁化を発生し、ゼロ励磁電流でもかなりのスピン偏極 H 原子を発生することがわ

かった。これは、その都度消磁作業が必要であることを示している。7 A 程度の励磁電流で最大のスピン偏極度を得たが、依然 down スピン原子の存在が認められた。これにはセンターストップを配置すること無偏極水素を除去することで対応することにした。

極低温にて Si(111) 表面のスピンを磁化し、かつ H 原子の吸着反応をモニターするためのレーザ倍波発生(SHG)装置を立ち上げた。レーザ SHG は表面ダングリングボンドを敏感に反映するものであり、それが吸着子により終端されると SHG 強度は減少する。SHG システムを確認するために、プラズマで生成した H, O, 及び N 原子を Si 表面に照射し、その途中、SHG 強度の時間減衰を測定した。H の場合は、論文に報告されているとおりの結果を得た。O と N 原子の吸着では、直接ダングリングボンドを終端する課程のほかバックボンドに直接入る過程の存在を初めて確認した。

(2) 星間水素の起源を解明する装置を建設した。その構成は、水素原子線源、反射吸収赤外分光(RAIR)装置、極低温クライオスタット、QMS, マニピュレータ等である。清浄 Ru(0001)に 15 ML 程度のアモルファス D₂O 氷薄膜を堆積し、RAIR により結晶化過程と昇華過程を追跡した。それらの活性化エネルギーを評価した。このようにして水素分子形成実験を行う氷表面の性質を評価出来るようになった。

清浄 Ru(0001)に D を被覆し、その後 H 原子を照射し引き抜き反応の結果脱離する HD 及び D₂ 分子のキネテクスを 100 K 以上の温度域で調べた。その結果、HD 脱離反応は D 被覆度にかんして 2 次反応であり、D₂ 脱離は 3 次反応であることを突き止めた。Ru 表面での吸着水素の引き抜き反応はこれまで他の金属表面で提案されている hot atom 機構では説明出来ないことが分かった。

D₂O 氷表面での吸着 D 原子の H 原子による引き抜き反応は、8K 程度までに冷却した金薄膜表面にて開始した。その結果、D₂ の脱離強度は HD 分子より大きいこと、ポーラスアモルファス氷表面では非ポーラス表面より脱離強度は大きくなること、また、時間挙動も両表面では異なることが観測された。極低温表面での吸着 D 原子が H 照射前に既に D₂ 分子を作っている可能性もあり、これらの点につき詳細な実験を開始した。

(3) 脱離ダイナミクス

D 終端 Si(100) 表面より熱脱離する D₂ 分子の脱離ダイナミクスが分子吸着ダイナミクスとの間に詳細釣り合いの関係が成立していることを証明し、解説論文を投稿した。

また、D/Si 表面にて H による D 引き抜き反応の結果生ずる HD 及び D₂ 分子の角度分布を求め、結果を分子動力学計算により説明

した。さらに、HD 及び D₂ 脱離を 0.1 s の短パルス H ビームで測定し、D₂ は色々な反応時間成分を持ち、間接的水素引き抜き反応は照射中生成される 2 水素化 Si の複雑な熱活性化プロセスであることを示した。

5. 今後の計画

- ・スピン効果吸着実験はスピン反転コイルを装着した後、磁化表面反応装置と結合し、up と down スピン状態を区分した上で、Si(111) 表面の吸着確率を測定する。
- ・星間水素分子の起源を解明するために 10K 程度の D₂O や H₂O 氷表面にて吸着 D 原子の H 引き抜き実験を行う。
- ・脱離水素分子測定系の感度を向上をはかり、引き抜き反応の結果脱離する水素分子の速度分布を測り、脱離メカニズムを解明する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

・A. R. Khan, Y. Narita, A. Namiki, A. Kato, M. Suemitsu, "Adsorption and abstraction of atomic hydrogen on the Si(110) surfaces", Surf. Sci., in press (2008).

・S. Ueno, Y. Narita, A. R. Khan, Y. Kihara, A. Namiki, "Scattering of 300 K effusive D₂ beams from the H/Si(100) surface", Surf. Sci., 602, 1585 (2008).

・H. Tsurumaki, E. Kuroki, H. Ishida, Y. Tohara, A. Namiki, "Optical second harmonic generation study of incorporation of nitrogen atoms at Si(100) surfaces", Surf. Sci., 601, 4629 (2007).

・A. R. Khan, A. Takeo, S. Ueno, S. Inanaga, T. Yamachi, Y. Narita, H. Tsurumaki, A. Namiki, "Transient desorption of HD and D₂ molecules from the D/Si(100) surfaces exposed to a modulated H-beam", Surf. Sci., 601, 1635 (2007).

・A. Namiki, "Desorption Related to Adsorption of Hydrogen via Detailed Balance on the Si(100) Surfaces", Progress in Surf. Sci. 81, 337 (2006).

・S. Inanaga, T. Kiyonaga, F. Rahman, F. Khanom, A. Namiki, J. Lee, "Angular distributions of H-induced HD and D₂ desorptions from the Si(100) surfaces", The J. Chem. Phys. 124, 054715 (2006).

ホームページ等

http://www.ele.kyutech.ac.jp/edc/lab_namiki.html