

第2章 分子線による表面研究

本章では、分子線の歴史、特徴及び現在の研究状況について述べる。2.1節では分子線と表面との相互作用研究の歴史について、2.2節では分子線の相互作用について、2.3節では分子線の特徴、2.4節では、分子線の素過程について述べる。続く2.5節では、代表的な分子線の装置について述べる。

2.1 分子線による相互作用研究の歴史

分子線を用いた相互作用研究は歴史的に見て次の4段階に分類される。

(1) 分子線の波動性の証明 (1910~1930年)

1923年にDe Broglieによって物質波の概念が提唱されると、様々な粒子による波動性を証明する実験が試みられた。1927年にはDavissonとGermerによって電子線の波動性が証明され、1929年にはStern¹⁾によってHe原子線の波動性が証明された。Sternのサンプル及び分子の選び方は、彼の驚くべき洞察力のたまものであった。サンプルとしては、NaCl, LiF, NaFなどのアルカリハライド結晶を選んだ。これらの結晶の表面は容易に大気中で劈開され、真空中で加熱を行ったときに不活性で清浄である上に回折散乱の計測には好都合な大きい凹凸（コルゲーション）があったことである。また、Heは熱エネルギーでの波長が長く、表面格子に対応し強い鏡面反射を示したことである。その後彼は原子の波動性の証明からガス-表面の相互作用の研究へと発展させた。今日この流れは、Atom-Surface diffraction methodとして受け継がれている。

(2) 真空技術の大幅な向上 (1960~1970年)

その後、第二次世界大戦がおこり研究は中断された。再び研究が再開されたのは1960年代に入ってからである。このころ、アメリカはアポロ計画のために宇宙空間での相互作用の研究のためにばく大な研究資金を投入した。この結果、周辺技術としての真空技術や表面処理技術等も飛躍的に進歩した。そしてこれに伴って分子線の研究が再開された。また、電子線(AES/LEED)等を用いる表面計測器による清浄表面の評価も盛んになり表面に関する統一的な見解が得られるようになった。

(3) 超音速分子線 (1970~1980年)

真空技術の発展に伴い、超音速ノズルを用いた高輝度で単色性の高い分子線が得られるようになった。これにより、よく定義された表面とよく定義された分子線との相互作用が明らかになってきた。このころの分子線の研究の対象の1つは、He原子線を用いた様々な表面での回折測定であった。LiF(001)のような絶縁物表面からは1974年にBoato²⁾によって、Si(100)の半導体表面からは1978年Cardillo³⁾によって、W(112)の金属表面からは1971年Tendulkar⁴⁾によってそれぞれ測定が報告されている。もう1つの研究の対象は、He原子線以外の粒子を用いた非弾性散

乱の研究である。絶縁体のLiF(001)表面でのArの散乱は、1970年Smith⁹⁾によって、金属のW(110)表面でのArの散乱は1970年Yamamoto⁹⁾によってそれぞれ報告されている。これらの質の良い実験が行われるに伴い理論も著しく発展していった。

(4) 分子線研究の多様化 (1980年～)

1980年代に入り原子分子の状態や表面の状態がよりよく制御されるに伴い、研究対象が多様化されてきた。これらは、研究対象によって、大きく5つのグループに分類される。

- 1, 表面格子振動やフォノン構造等を極めて高分解能で測定し、表面の静的物性を研究するグループ (主にドイツ国ゲティンゲンのToenniesら)
- 2, 吸着, 相変化, 結晶成長等の動的物性やモフォロジー変化を研究するグループ (主にドイツ国Bonn大のComsaら)
- 3, HeやNe原子線の回折現象を用い金属表面や分子の吸着構造などを研究するグループ (主にドイツ国ベルリン自由大のRiederら)
- 4, 触媒反応や酸化/窒化反応等の化学反応の実験と理論研究を行うグループ (主にアメリカ国M.I.TのCeyer, IBMのAuerbach, Stanford大のMadix, Bell研のTullyら)
- 5, 反応分子の内部エネルギー変換や分子の方向性の反応依存性等, 分子/表面の基本的な相互作用を研究するグループ (主にオランダ国FOMのKleynら)

日本国内では、高分解能He原子線散乱による表面フォノン構造を測定する日立製作所三宅らのグループ、反応分子線による表面反応の研究を行っている九州工業大学の並本ら、北海道大学の松島ら金属材料技術研究所の北島ら、筑波大学の国森ら、山本らの研究グループがあり、年々、分子線の研究グループの数が増加している。

2.2 相互作用

ここでは、分子線がどの様なものと相互作用するか (どの様なものをプローブするか) について電子線と比較しながら述べる。

(1) 分子線と電子線の相互作用の分類

分子線と電子線は表面との相互作用の点で大きく異なる。表2.2.1に分子線と電子線の相互作用の分類を示す。また、図2.2.1に電子と分子 (原子) による表面での散乱概念図を示す。電子線では、固体内部数原子層までの情報をプローブするのに対し、分子線は表面のみの情報をプローブする。また、分子線の表面の吸着物に対する感度は、電子線のおよそ10000倍である。

表2.2.1 相互作用分類表

エネルギー	プローブ	対象	散乱断面積	可干渉長
10 ² eV	分子線	外殻電子	100 Å ²	100 Å
10 ² eV	電子線	内殻電子	0.016 Å ²	1000 Å

散乱断面積及び可干渉長に関しては、代表的な値である。

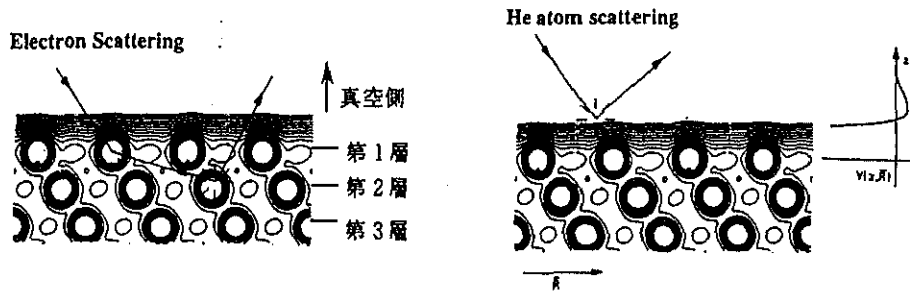


図2.2.1 電子と分子（原子）の散乱概念図

(2) He原子線の相互作用

分子線は用いる分子によって全く異なる散乱現象を引き起こす。ここでは、表面構造観察に重要である回折現象を引き起こす分子の中で、特に有用であるHe原子線について述べる。回折現象を引き起こす分子としては、熱運動エネルギーでの波長が長く表面格子間隔に匹敵する H_2 , He, Ne, 等の軽い分子がある。また、これらの分子を超音速分子線法によって単色性の高い速度分布の分子線にすることができる。B.Doakによれば、 H_2 , Neの $\Delta V/V$ は4%に対し、Heでは0.3%に達すると報告している。また、Heは閉殻構造であり不活性なため、Heの大きさは表面電子密度を探るには十分なほど小さい。対照的に H_2 は開殻構造であるためHeより軽いが大きく、そして多くの表面に対して活性である。Neは、その大きい質量のためにいくつかの実験で用いられるが、回折散乱に於いては、非弾性散乱成分によって強いバックグラウンドが生じてしまう。このようなことから、表面構造を探るためには、He原子線が用いられる。He原子線は非常に低いエネルギー（5~100meV）を持つため表面から数Åも離れた場所にある斥力ポテンシャルの壁によって反射され、その際、表面にある吸引ポテンシャルの影響を受けて散乱断面積は非常に大きくなる。

2.3 分子線の特徴

ここで分子線の特徴を電子線と比較してまとめると以下のようなになる。

1、入射粒子が中性

相互作用の対象を選ばず、電子線では不利である絶縁物との相互作用も可能になる。

2、入射エネルギーが低エネルギー（ $E_i \sim 1eV$ ）

対象を無擾乱、無損傷にて計測することが可能になる。

3、入射エネルギーの単色性が高い（ $\Delta E/E < 10\%$ ）

厳密に表面での計測が可能になる。

4、近距離相互作用

最表面との相互作用が可能になり、バルク内部への侵入がない。

5、大きい散乱断面積（ $\sim 250 \text{Å}^2$ ）

表面近傍にある吸引ポテンシャルの影響を受けて散乱断面積が大きくなり、非常に密度の低い表面元素とも相互作用を行う。

6、入射分子の選択

入射分子として化学反応種を用いることで反応の動的過程の追求が可能になる。

2.4 分子線散乱素過程

分子線散乱も電子線散乱と同様に散乱素過程がある。

(1) 可干渉弾性散乱 (coherent-elastic scattering)

入射分子線と固体表面の間でエネルギーの移行がなく、散乱はコヒーレントであることから、X線、電子線と同様の回折がおこる。固体表面の種類によって鏡面反射もしくは低次の回折しかおこさない弱い回折（金属）と、より高次の回折まで観測される強い回折をおこす場合（イオン結晶）がある。イオン結晶などの場合、高次の回折強度が低次の回折強度より大きくなる、いわゆる虹散乱（Rainbow scattering）の現象が見られるのが特徴である。この場合、固体の表面温度が上昇すると、散乱強度は一般にDabye-Waller因子に従って減少する。表面格子振動の運動に比べてビーム速度の速いHeのような軽い気体原子分子の散乱過程がこれにあたる。

(2) 可干渉非弾性散乱 (coherent-inelastic scattering)

入射分子線と固体表面の間でエネルギーと運動量の移行がおこる。従って散乱粒子の運動エネルギーは、一般的に入射粒子と異なる。この相互作用は、表面における格子振動（フォノン）を媒介とするため、表面温度の上昇とともに散乱確率は増加し、(1)と相補的傾向を示す。この散乱過程においては、単フォノン過程（one-phonon process）が支配的であり、散乱粒子の空間分布は、弾性散乱による回折ピークの周囲に裾をひくストリーク（streak）型になる。

(3) 不可干渉弾性散乱 (incoherent-elastic scattering)

結晶表面に残留しているステップ（step）、転移（dislocation）、ひずみなどの格子欠陥（defect）により、可干渉散乱が妨げられる。これは分子線に限らず、他の粒子線による実験に於いても見られる散乱過程である。散乱粒子の空間分布に於いて、完全結晶で見られるデルタ関数型の回折ピークは、この散乱過程の結果、ある有限の幅を持つ。また、その広がり大きさから、試料表面におけるコヒーレンスの長さの上限は、通常100Å程度であると見積もられている。この過程は、一般に表面温度によらない。

(4) 不可干渉非弾性散乱 (incoherent-inelastic scattering)

He、H₂以外のほとんどの分子線は、粒子の質量が固体表面原子と同程度か、それより重い。そのため、固体表面の格子振動と強く相互作用することが予想される。通常の実験においては、入射速度が軽い希ガス分子(He)に比べ遅く、その表面滞在時間は格子振動の周期に匹敵する。また、固体表面との相互作用の引力ポテンシャルもHeに比べ深い。このような気体分子原子は、多フォノン過程（multi-phonon process）を通して1回の衝突で散乱されるか、または、表面に垂直な方向の並進運動エネルギーの一部を固体に放出し、自らは、いったん表面近傍の引力ポテ

ンシャルに捕獲 (trapping) された後、ある時間間隔 (散乱の観測時間に比べて十分に短い) をおいて、再び表面から気相中に脱出するのに十分なエネルギーを固体から吸収して脱離 (desorption) してゆく。その際、散乱ポテンシャルの非断熱効果、すなわち表面電子状態の非断熱的遷移が同時に起こることも十分考えられる。多フォノン散乱過程では、その散乱粒子の空間分布は、一般的に幅広い葉状 (lobular) 型のピークを持ち、その極大位置は、鏡面反射の位置からシフトするのが特徴で、そのずれ方は、入射角と表面温度に依存する。それに対し捕獲、脱離過程は、 \cos 則に従う拡散 (diffuse) 型の散乱分布を示す。

2.5 代表的な分子線散乱装置

分子線をプローブとして固体表面の研究を行うための実験装置としては、1) 単色性及び、輝度の高い分子線源、2) 十分に清浄な表面、3) 高感度の検出器、4) 高精度のアライメントが要求される。図2.5.1に装置の概略図を示す。装置は分子線源室、変調室、超高真空の散乱室、検出室から成り、各部屋ごとに排気がされている。ここでは、各部屋の役割について述べた後、代表的な装置について概説する。

(1) 線源室

線源室では、高輝度で単色性高い超音速分子線をノズルとスキマーによって作成する。スキマーは噴射されたビームのうち軸方向の単色性のよい成分以外を取り除くために用いられる。分子線の単色性は、ノズル径とノズルにかかる背圧の積に依存するため、単色性の良いビームを得るためには、大きな排気ポンプが必要となる。

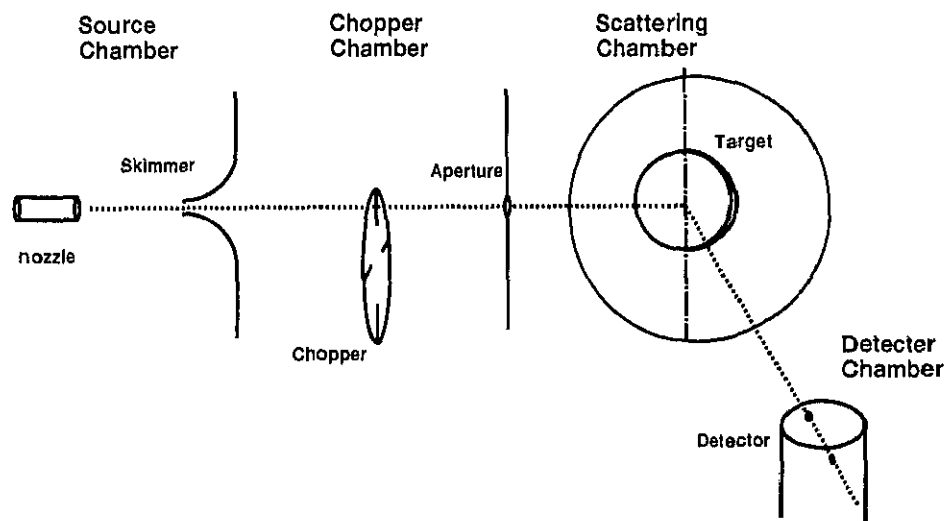


図2.5.1 装置概略図

(2) 変調室

変調室では、分子線の変調と分子線のコレイムを行う。変調を行うためにチョッパー（円盤にスリットが入ったもの）とその回転モーター、冷却システムなどが設置される。また、変調室の出口にアパーチャーをとりつけることでビームの平行性を高め、散乱室に流入するガスを減らすことができる。また、チョッパーを回転させる際に生じるモーターからのガスもここで排気することができる。

(3) 散乱室

散乱室は、サンプルを固定するマニピュレーターと表面清浄化を行うスパッタリング装置、その評価を行うAES/LEED装置が設置されている。清浄な表面を保つために散乱室の真空度は、 10^{10} から 10^{11} Torrでなければならない。このためターボ分子ポンプ、クライオポンプの他に、表面の汚染源でもある H_2 、COなどの活性なガスを取り除くためのチタンサブレーションポンプも合わせて用いられる。

サンプルを固定するマニピュレーターは、1) 回転や微調整機能があること、2) サンプルの温度を広い範囲で変えることが可能なこと、のような高度の技術が要求される。

1) に関しては、2つの回転と1つのあおり (Tilt) が最低限必要である。2つの回転は、表面原子構造の方位を変えるために用いる面内回転と、入射角を変更するためにマニピュレーター自体を1軸（普通は入射角と散乱角に垂直なZ軸）を中心回転させる軸回転である。1のあおり (Tilt) は、サンプル散乱面に対して直角にするものである。

2) に関しては、使用するサンプル、目的によっても異なるが、おおよそ必要な温度範囲は、77Kから2000Kまでである。サンプル加熱方法は、サンプルの後ろにフィラメントを設置しフィラメントの輻射熱と電子衝突 (electron bombardment) が用いられる。冷却方法は、液体窒素を用いた冷却装置にサンプルホルダーを直接接触させるか、液体窒素の冷却装置とサンプルホルダーとの間に銅メッシュなどをとりつけ間接的に冷却する方法などがある。

(4) 検出室

最もよく使われている検出器は、イオン源と四重極のマスフィルターと電子増倍管からなる四重極質量分析計である。検出器はイオン源からのバックグラウンドを減らす目的で別の排気が必要になる。

(5) 装置例

代表的と思われる異なるタイプの装置を3つ示す。図2.5.2はF.O.M研究所のKleyn⁷⁾らの装置である。この装置は主に化学反応のダイナミクスを研究するために作成された装置である。検出器は四重極質量分析計と、散乱分子の回転、振動状態が検出できるREMPIが設置されている。また検出感度を上げるため検出器はサンプルのそばに配置され、散乱室内で検出室を回転することが可能である。さらに、6重極電極を用いて入射する分子の状態（回転、振動、方向性）を制御することも可能である。

図2.5.3はMax-Planck研究所のToennies⁸⁾らの装置である。この装置は、主に表面フォノンの高

分解能計測のために作成された装置である。飛行時間測定法 (TOF) (3章3節参照) の分解能を向上させるために飛行距離を長くする必要があり、そのため検出器は散乱室内ではなく入射角と散乱角の和が固定される位置に設置される。

図2.5.4は、ベルリン自由大学のRieder⁹⁾らの装置である。この装置は、表面原子構造をHeやNe原子などによる回折散乱にて解析するために作成された装置である。検出器がサンプル中心に回転することができin-plane測定とout-of-planeの測定が可能である。

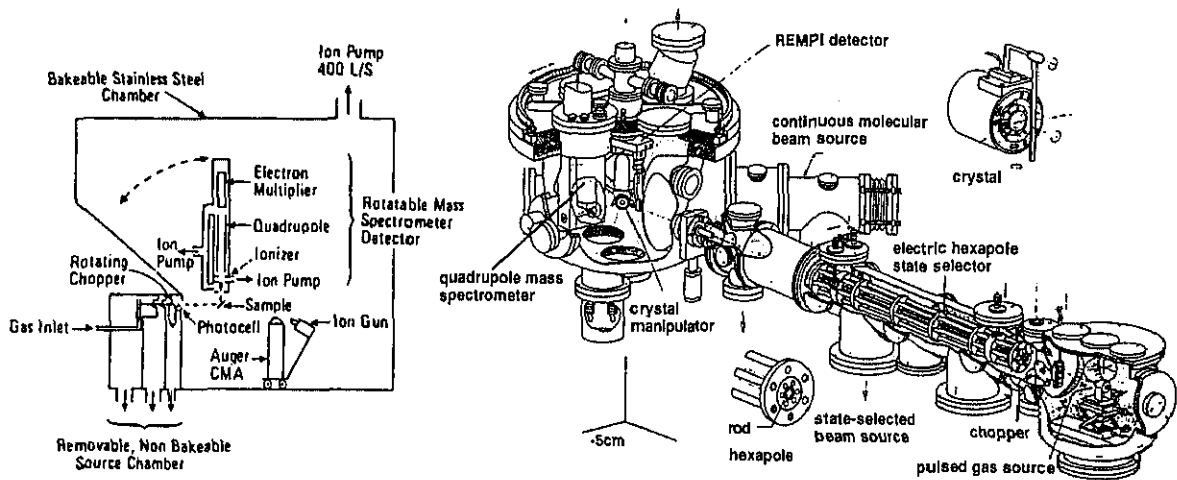


図2.5.2 F.O.M研究所のKleynらの装置

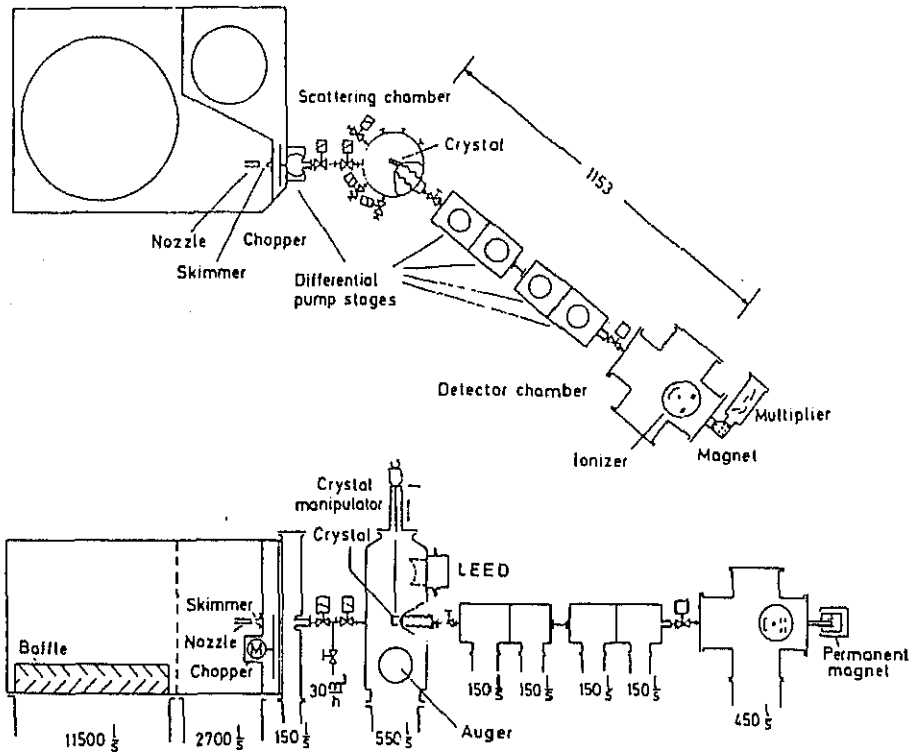


図2.5.3 Max-Planck研究所のToenneisらの装置

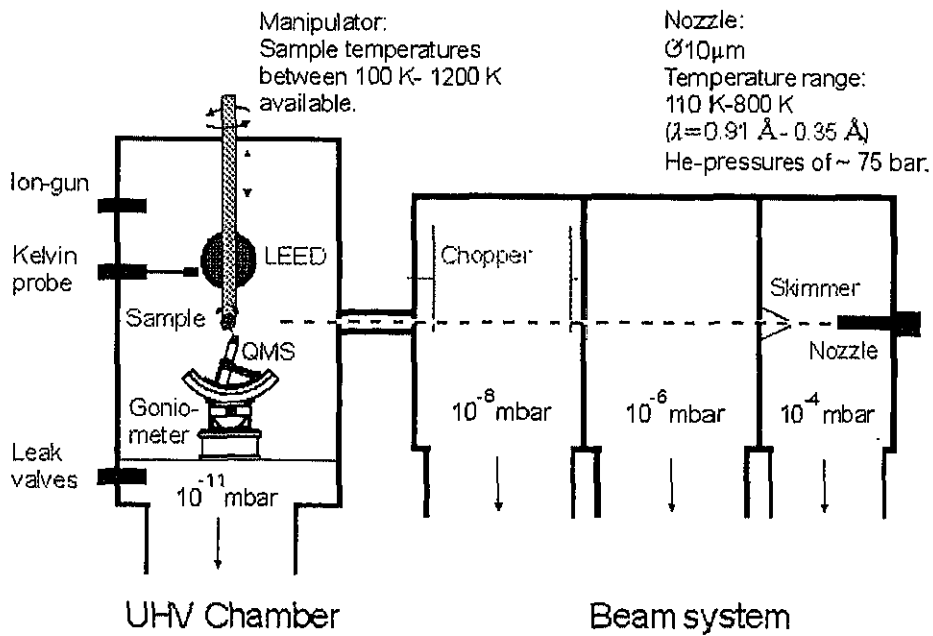


図2.5.4 ベルリン自由大学のRiederらの装置

第2章 参考文献

- 1) O. Stern, Naturwissensch 17 (1929)391.; I. Estermann and O. Stern, Zeit. f. Phys. 61 (1930) 95.
- 2) Boato, G., Cantini, P., and Mattera, L. (1974). Proc. Int. Conf. Solid surf. 2, 553.
- 3) M. J. Cardillo and G. E. Becker, Phys. Rev. Letts. 40 (1978) 1148.
- 4) D. V. Tendulker and R. E. Stickney, Surf. Sci. 27 (1971) 516.
- 5) J. N. Smith, Jr. D. R. OKeefe and R. L. Palmer, J. Chem. Phys. 52 (1970) 315.
- 6) S. Yamamoto and R. E. Stickney, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1594.
- 7) M. E. M. Spruit and A. W. Kleyn: Chem. Phys. Lett. 159 (1989) 342.
- 8) J. P. Toennies, J. Vac. Sci. Technol. A2 (2) (1984) 1055.
- 9) T. Engel and K. H. Rieder: Structural Studies of Surfaces with Atomic and Molecular Beam Diffraction, (Springer Tracts in Modern Physics, 1982) 91.

このほかの参考文献として

"Atomic and Molecular Beam Methods", ed. by G. Scoles (Oxford, 1988) Vol.1.

"Atomic and Molecular Beam Methods", ed. by G. Scoles (Oxford, 1992) Vol.2.

"Springer Tracts in Modern Physics; Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surface", ed. by B. Poelsema and G. Comsa (Springer, 1989) Vol. 115.

"Springer Series in Surface Sciences; Helium Atom Scattering from Surfaces", ed. by E. Hulpke (Springer, Heidelberg, 1993) Vol. 27.

J. P. Toennies: *"Springer Series in Surface Sciences; Surface Phonons"*, ed. by W. Kress and F. W. de Wette (Springer, Heidelberg, 1991) Vol. 21.

大野佑一：固体表面の触媒作用2（共立出版，1985）戸谷富之，東克彦

楠勲：表面の科学（学会出版センター，1985）田丸謙二編