

# 第8章 CH<sub>4</sub>分子線により修飾されたPt(111)表面での仕事関数測定

本章では、熱エネルギー以上に加速されたCH<sub>4</sub>分子をPt(111)表面に照射することによって修飾された表面での仕事関数測定結果<sup>1)</sup>について述べる。

## 8.1 はじめに

これまで第7章で述べたとおり、入射エネルギーの高いアルカン分子を表面に照射することによって表面修飾が可能なが分かった。これまでの分子線の実験では、表面反応（反応活性）について議論してきたが、ここでは、修飾された表面の物性について着目する。表面物性量の一つである仕事関数は、電子放出特性のみならず電荷移動、固体表面の電子状態や化学反応性の指標となる重要な物性量である。修飾表面の表面構造及び形態は、試料温度に依存し、試料温度400Kの時はCCH<sub>3</sub>基、600Kの時はC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>、800Kの時はグラファイトであることが明らかになった。また、400Kでの吸着種の間では斥力が800Kの吸着種の間では引力が働いていることも明らかになった。本章での実験の目的は、Pt(111)表面上にCH<sub>4</sub>分子を照射し、修飾表面での仕事関数を測定することである。

## 8.2 実験方法及び条件

試料温度400, 600, 800Kの清浄なPt(111)表面に入射エネルギー500meVのCH<sub>4</sub>分子線を入射角45°で10000s照射を行った。これは、解離過程で照射を行った条件(t-Plot, DW-Plot)と同じである。その修飾表面を用いて、AES電子分光測定及び仕事関数測定を試料位置に対して行った。用いたPt(111)サンプルの直径は10 mmであり、サンプル表面上での分子線のビーム直径は、入射角45°の時、約4.2mmである。

仕事関数測定にはケルビン法（デソッケ社製、ケルビンプローブS型、）を用いて行った。プローブは、吸着物によって汚染されずらい金のメッシュを用い、そのプローブ直径は、2.5mmである。測定誤差は、±0.1eVで、Referenceとして清浄Pt(111)表面を用いた。吸着物及び吸着量の測定には、AES電子分光及びLEEDを用いた。

## 8.3 実験結果

### 8.3.1 Pt及びCのAESピーク強度の試料位置依存性

各試料温度で照射後のAES電子分光強度の試料位置依存性を図8.3.1に示す。ここでの強度は、Ptは、237eV、Cは、272eVのPeak to Peak強度を用いた。試料温度の増加によってCの強度が増加しているのが分かる。また、600Kと800Kでは、試料中心位置においてCの強度が最大に

なり，中心から外側へ行くほど強度が減少することが分かる．400Kでは，PtとCの強度に試料位置の依存性は見られない．

### 8.3.2 仕事関数の試料位置依存性

各試料温度で照射後の仕事関数の試料位置依存性を図8.3.2に示す．ここで照射前の清浄なPt(111)表面の仕事関数を5.93eVとした．どの試料温度でも試料中心位置で仕事関数の減少量が最も大きく，中心より外へ行くほど減少量は小さくなる．また，400Kと600Kでの仕事関数の最大減少量は，ほぼ同程度であるが，800Kでは，他に比べ仕事関数の最大変化量は大きく約0.8eV減少している．

## 8.4 考察

### 8.4.1 修飾範囲

CのAESピークと仕事関数ともに試料中心位置にピークを持つ分布をしている．仕事関数分布は，CのAES分布に比べて分布の幅が広い．ケルビン法ではプローブの大きさとほぼ同じ領域の仕事関数の平均値を測定するため，今回用いたプローブ直径が2.5mmと大きいため仕事関数分布が広がったと考えられる．これらの結果と，表面での分子線のビーム直径が4.2mmであることから，ほぼ $\text{CH}_4$ 分子線が照射された位置のみで表面修飾が行われていると考えられる．

### 8.4.2 仕事関数

試料温度400Kでは，600Kに比べてAESのCの強度が小さいにも関わらず，仕事関数の減少量は，ほぼ同じである．400Kでは，吸着種間に斥力が働いておりアイランドを形成しておらず表面に均一に $\text{CCH}_3$ 基が分布していると考えられる．従って，炭素の被覆率が低いにも関わらず仕事関数の減少が大きいことは， $\text{CCH}_3$ 基の持つ特異な構造によって表面の間に形成される電子双極子によって引き起こされたと考えられることができる．一方800Kでは，吸着物は単原子層グラファイトであると考えられるがこの仕事関数は，通常知られているCの仕事関数と5.0eV<sup>23</sup>とほぼ同じ値であることが分かる．600Kでは， $\text{C}_x\text{H}_y$ が析出していると考えられ， $\text{CCH}_3$ 基のように反発力を持っているものやグラファイトのように引力を持っているものが混在している．従って，吸着種と表面に形成される電気双極子，電子双極子の相互作用，アイランドを形成した吸着種の仕事関数のそれぞれの混在しているためこのような仕事関数値になったと考えられることができる．

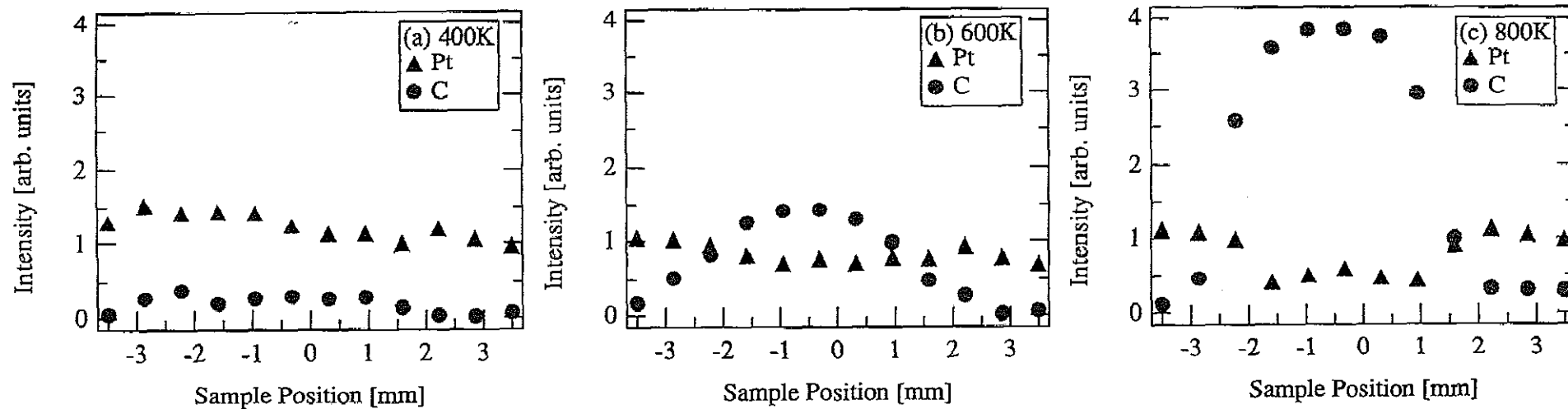


図8.3.1 各試料温度照射条件でのAESピーク強度の試料位置依存性  
 AESピーク強度は、Ptでは237eV、Cでは272eVのPeak to Peak強度を用いた。

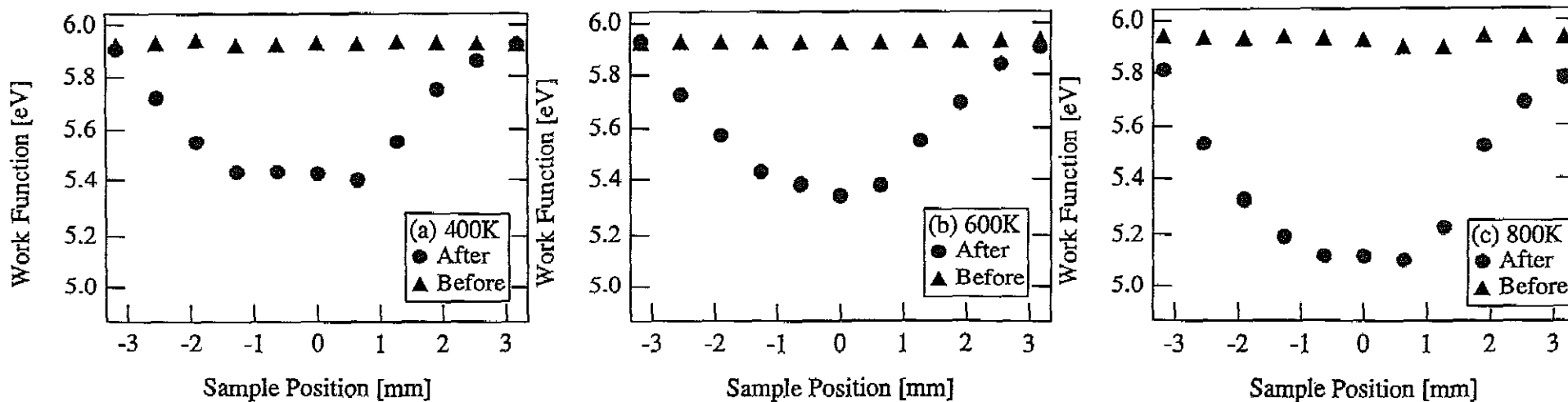


図8.3.2 各試料温度照射条件での仕事関数の試料位置依存性

## 第8章 参考文献

- 1) 近藤剛弘, 柳生進二郎, 平岡知己, 池内俊之, 山本恵彦: 真空 43 (2000) 39.
- 2) Pt(111)表面及び炭素の仕事関数は, 表面物性工学ハンドブックによればそれぞれ5.93eVと4.5 (4.34) eVである.