

Pt(997)表面における CO の衝突誘起拡散

(東北大・多元研*、CREST**) ○高岡 毅*、米田忠弘*^{**,}

【序論】

固体表面における原子・分子の拡散は、不均一触媒反応、半導体エッチング、薄膜成長など固気界面で起こる反応において非常に重要な働きをすることが知られている。この表面拡散は、表面反応中の一連の過程の中でも重要な素過程であるが、ステップ近傍における拡散は表面速度論に大きく影響するため、特に興味を持たれている。表面拡散を研究するためには、何らかの方法で表面拡散を引き起こす必要がある。通常は試料温度を上昇させ熱エネルギーを与えることによって表面拡散を引き起こす。我々は、表面拡散を引き起こすために、熱エネルギーでなく、エネルギー制御した希ガス原子を表面吸着種に衝突させることによって、表面吸着種に運動エネルギーを与え、表面拡散を引き起こす（衝突誘起拡散）という手法を用いた（図1参照）。我々は、この手法が表面拡散過程を誘起するために非常に有効であると考え、Pt 表面における CO 分子の表面拡散の制御と解析を目的に実験を行った。Pt(997)表面は、(111)テラス面と(111)ステップ面が交互に並んだ構造をとっている。低温に保った Pt(997)表面に CO を吸着させると step に吸着した CO と terrace に吸着した CO が観測される[1]。この表面に希ガス原子を照射したときの CO の拡散について調べた。

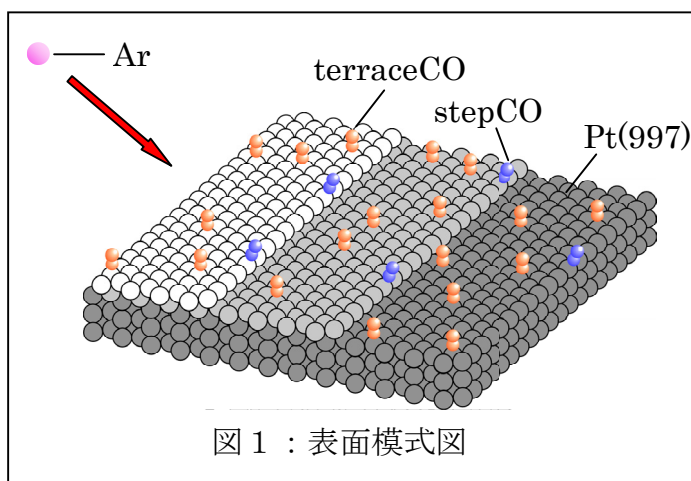


図1：表面模式図

【実験】

実験は、測定チェンバーと超音速分子線チェンバーからなる分子線-表面実験装置を用いて行った。測定チェンバーにはフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 装置が備えられている。Pt(997)表面は Ne イオン衝撃と 1000K 1 分間のアニールを繰り返し行い清浄化した。試料は He クライオスタットと熱的に接触しており、50K 程度まで冷却できる。

エネルギー制御した Ne と Ar 原子は超音速分子線チェンバー内のノズルから発生した超音速分子線として試料表面に導入した。Ar 原子を He ガスにシードしさらにノズル加熱を行った。ノズル温度が 373、473、573、673、773K のときの Ar 原子の平均運動エネルギーは 0.54、0.63、0.77、0.86、0.95eV、半値幅は 0.11、0.15、0.17、0.20、0.23eV であった。Ar 原子の入射角は Pt(997) 面に対して 42.5° である。

【結果と考察】

図 2 (a) は、52K に保った清浄な Pt(997) 表面に被覆率約 0.03 の CO を吸着させた時に測定した FTIR スペクトルである。2090 cm^{-1} 、および 2070 cm^{-1} に観測されるピークは、terrace 位置の on-top site CO (terraceCO)、および step 位置の on-top site CO (stepCO) と同定される。その表面に 0.86eV のエネルギーを持つ Ar 原子を step の下側から照射していったときの FTIR スペクトルが図の (b)-(i) である。Ar 原子照射とともに stepCO に起因するピークが減少し、同時に bridge site CO に起因するピークが出現し強度が増加した。bridge site CO は被覆率が大きい (0.2 以上) ときに現れることが知られているので、この実験結果は、Ar 原子を照射すると、step に吸着していた CO が拡散し terrace の端まで移動しそこで局所的な被覆率が上がった、ということを示している。我々が以前に行った実験から、希ガス原子を照射することにより terraceCO が拡散することがわかっているが、さらに今回の実験結果からエネルギーの大きな希ガス原子を照射すると、terraceCO よりも

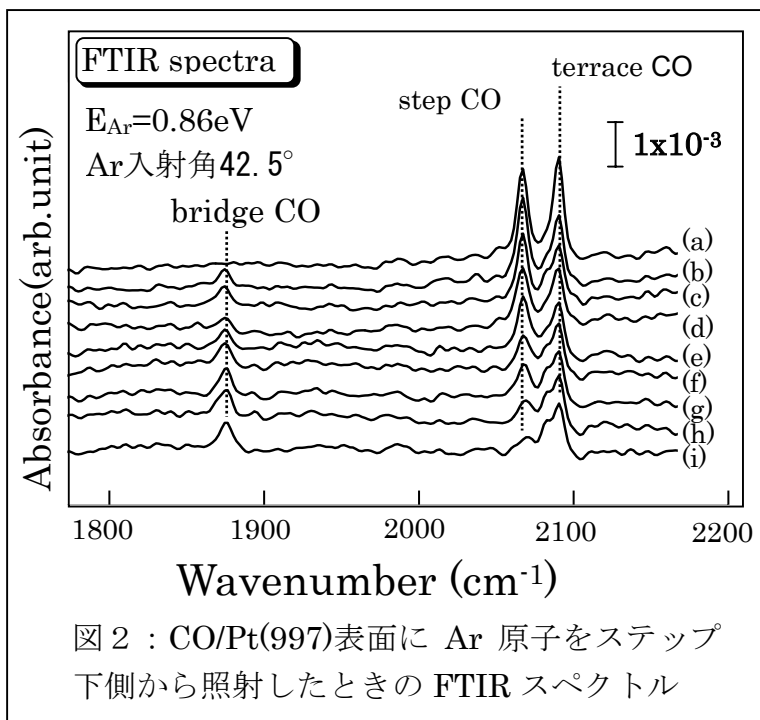


図 2 : CO/Pt(997)表面に Ar 原子をステップ下側から照射したときの FTIR スペクトル

安定な stepCO も拡散することが示された。さらに、照射した Ar 原子数に対する stepCO 強度の減少を幾つかの Ar 原子運動エネルギー (0.63、0.86、0.93 eV) についてプロットした結果 (図 3 参照) をパラメーターフィッティングすることにより、stepCO 拡散の活性化エネルギーを見積もることができた。

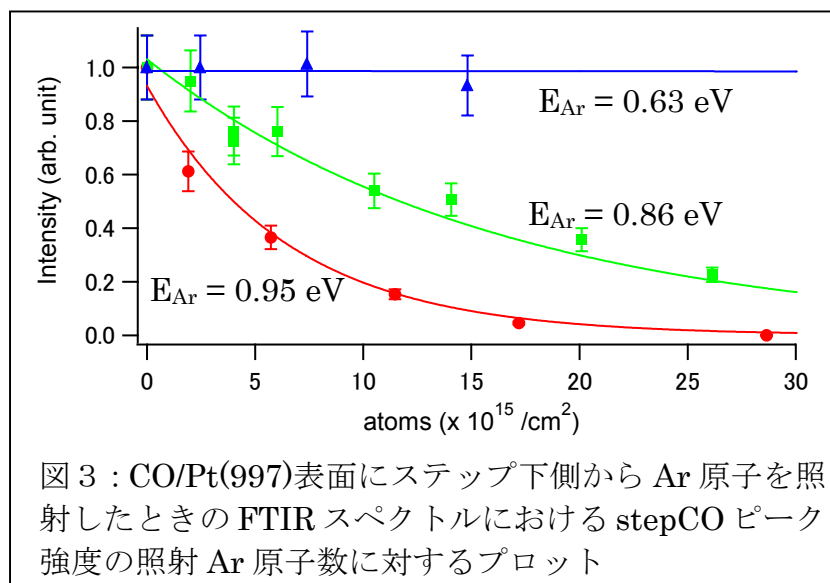


図 3 : CO/Pt(997)表面にステップ下側から Ar 原子を照射したときの FTIR スペクトルにおける stepCO ピーク強度の照射 Ar 原子数に対するプロット

[1] J. Yoshinobu, et al., Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 248301.