

## 超音速窒素分子ビームを用いた Ti 表面窒化の反応ダイナミクス

### Reaction Dynamics of Nitridation on Ti(0001) Using a Supersonic Nitrogen Molecular Beam

高桑雄二<sup>a</sup>、小川修一<sup>a</sup>、大平雅之<sup>a</sup>、石塚眞治<sup>b</sup>、吉越章隆<sup>c</sup>、寺岡有殿<sup>c</sup>、水野善之<sup>d</sup>

Yuji Takakuwa<sup>a</sup>, Shuichi Ogawa<sup>a</sup>, Masayuki Ohira<sup>a</sup>, Shinji Ishidzuka<sup>b</sup>, Akitaka Yoshigoe<sup>c</sup>,

Yuden Teraoka<sup>c</sup> and Yoshiyuki Mizuno<sup>d</sup>

<sup>a</sup>東北大学、<sup>b</sup>秋田工業高等専門学校、<sup>c</sup>日本原子力研究所、<sup>d</sup>スタンフォード大学

<sup>a</sup>Tohoku University, <sup>b</sup>Akita National College of Technology,

<sup>c</sup>Japan Atomic Energy Research Institute, <sup>d</sup>Stanford University

超音速窒素分子ビームによる Ti(0001)1×1 表面の窒化反応ダイナミクスをリアルタイム光電子分光を用いて調べ、窒素分子の解離吸着反応モデルを検討した。N 1s 光電子スペクトルの窒素暴露量  $D_{N_2}$  依存から、窒素吸着状態として二つの成分 A, B が観察され、 $D_{N_2}$  が大きいときには成分 A が主であった。窒素吸着曲線を微分して求めた初期吸着確率  $S_0$  は、成分 A では並進運動エネルギー  $E_t$  の増加につれ単調に減少するが、成分 B では 0.3 eV に極小、0.8 eV に極大をもって減少することが分かった。このような  $S_0$  の  $E_t$  依存の傾向から、窒素分子が物理吸着状態を経由して解離吸着する (trapping-mediated adsorption) 反応モデルが示唆され、さらに、化学吸着状態への活性化エネルギー障壁の大きさが窒素吸着状態に依存して異なることが明らかとなった。

The surface reaction dynamics of nitridation on the Ti(0001)1×1 surface using a supersonic N<sub>2</sub> molecular beam was investigated by real-time photoelectron spectroscopy to clarify the adsorption model of N<sub>2</sub> molecule on Ti surfaces. The N<sub>2</sub> dosage dependence of N 1s spectra can be fitted with two components A and B, while component A is dominant at high N<sub>2</sub> dosages. The initial sticking probability  $S_0$ , obtained by differentiating the uptake curve of N 1s, decreases monotonously with increase of  $E_t$  for component A, while a minimum and a maximum are observed at 0.3 and 0.8 eV, respectively, for component B. Such  $E_t$  dependences of  $S_0$  suggest a trapping-mediated adsorption model where dissociative adsorption of N<sub>2</sub> molecule occurs through a physisorption state and the magnitude of the activation energy barrier to a chemisorption state changes depending on the nitrogen adsorption state.

#### 背景と研究目的

多くの優れた特性をもつ Ti 金属の利用に

おいて、炭化、酸化、窒化による表面不動態

化が不可欠である。これらの不動態膜は材料

劣化の防止に有効であるだけでなく、Ti 炭化物は高温までの耐熱材料、Ti 酸化物は光触媒などの表面機能材料、Ti 窒化物は水素透過率の低いセラミックスとして知られている。ナノテクノロジー分野への応用のために極薄膜の形成・機能制御が必要とされるが、まだ、どの極薄膜についても形成機構は解明されていない。これまでのナノテク総合支援プロジェクト(2004A0435-NSa-np-Na など)では、Ti 表面酸化による極薄酸化膜形成過程を調べた<sup>1-4)</sup>。本課題では、Ti 窒化膜形成の研究で必要とされる Ti 表面での N<sub>2</sub> 分子の解離吸着反応モデルを解明することを目的として、超音速窒素分子ビームによる Ti(0001)1×1 表面の窒化反応ダイナミクスを、リアルタイム光電子分光を用いて調べた。

## 実験

窒化反応実験は、Spring-8 のビームライン BL23SU に設置された表面化学反応解析装置(SUREAC200)を用いて行った。基板の Ti(0001)表面は、Ar<sup>+</sup>イオン・スパッタリングと加熱処理を繰り返すことにより、1×1 清浄表面を得た。超音速窒素分子ビームの並進運動エネルギー  $E_t$  は、Ar, He, N<sub>2</sub> の混合比率を変えることにより、0.29 eV から 1.99 eV まで制御した。0.03 eV のとき、純度 99.999% の窒素を、バリアブル・リーケバルブを用いて導入した。N<sub>2</sub> 吸着過程への熱励起の影響を抑制するため、窒化反応は室温(27°C)で行った。

N 1s 光電子スペクトルを表面敏感条件( $h\nu = 662$  eV)で観察し、26 秒間隔( $E_t = 1.99$  eV のとき 29.7 L に相当)で繰り返し測定した。

## 結果及び考察

図 1 に示すように、N 1s 光電子スペクトルは窒素暴露量  $D_{N2}$  を増すにつれ、ピーク位置を低運動エネルギー側にシフトさせながら、緩やかに増加した。 $E_t$  を 0.03 eV から 1.99 eV にすると、窒素吸着速度が著しく遅くなることが分かった。このような N 1s 光電子スペクトル形状の変化は、窒素吸着状態として複数成分が含まれていることを示している。実際、ピーク・フィッティング解析によると、 $E_t$  と  $D_{N2}$  によらず、全ての N 1s 光電子スペクトルは、図 2 に示すように二成分 A, B でよい一致が得られた。

それぞれの成分の N 1s 光電子強度の  $D_{N2}$

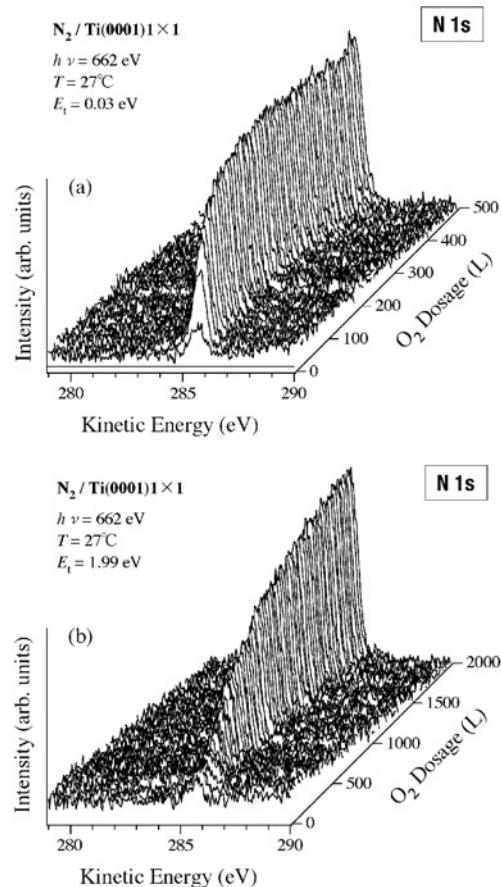


Fig. 1. O<sub>2</sub> dosage dependence of N 1s spectrum taken *in situ* during exposing the Ti(0001) surface to N<sub>2</sub> gas at a translational kinetic energy of (a) 0.03 eV and (b) 1.99 eV. The substrate temperature and photon energy were 27 °C and 662 eV, respectively.

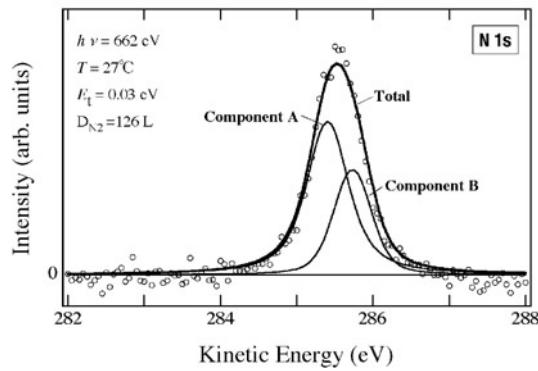


Fig. 2. Curve-fitting analysis of N 1s spectrum obtained with components A and B.

依存を図 3 に示す。どの  $E_t$ においても、 $D_{N_2}$  が大きくなると成分 A が主になっている。吸着初期では、両者の成分がほぼ同程度の強度で成長している。このことは、初期吸着過程に関係している化学吸着状態として、成分 A, B の寄与は同程度であることを意味している。

Ti(0001)表面における  $N_2$  分子の初期吸着確率  $S_0$  を、図 3 に示す N 1s の吸着曲線を微分し、 $D_{N_2} = 0$  L まで微分曲線を外挿することにより求めた。図 4(a)に成分 A と B の合計、(b)にそれぞれの成分についての  $E_t$  依存を比較して示す。成分 A は  $E_t$  を 0.03 eV から増すと急激に減少し、0.3 eV 以降では大変に緩やかに減少している。これに対して、成分 B は最初成分 A 以上に急激に減少するのだが、その後増加し、0.3 eV 以降で緩やかに減少している。その結果、0.3 eV 付近に極小、0.8 eV 付近に極大をもち、成分 A とは大きく異なる  $E_t$  依存となっている。

図 4(b)で見られるように、どちらの成分においても  $S_0$  が  $E_t$  とともに減少する傾向は同じである。このような傾向は、Ti 表面での  $N_2$  分子の解離吸着が物理吸着を経由して進行する反応モデル (trapping-mediated adsorption)であることを示唆している。解離吸着の結果生じた窒素吸着状態に二種類ある

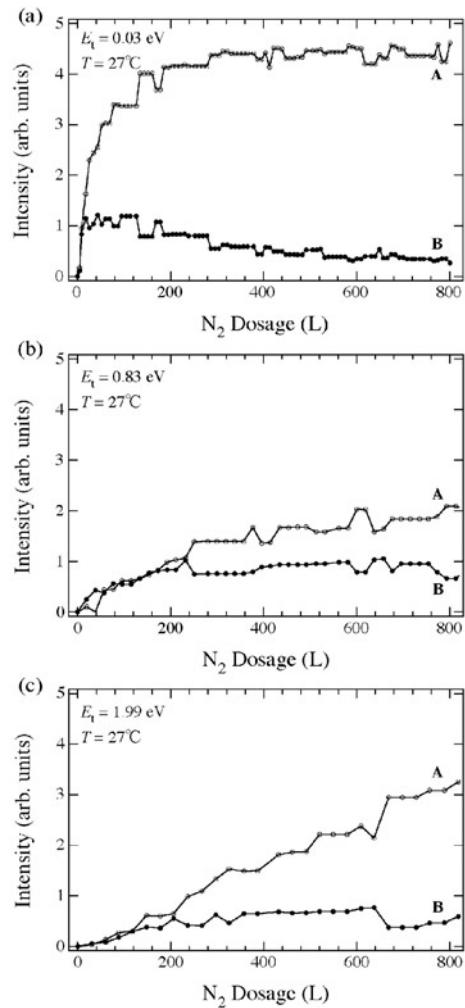


Fig. 3.  $N_2$  dosage dependence of N 1s photoelectron intensity obtained for the components A and B at a translational kinetic energy of (a) 0.03 eV, (b) 0.83 eV and (c) 1.99 eV.

こと、それらの存在比率は吸着初期においてほぼ同程度であることを図 2, 3 において示した。これまでの吸着反応ダイナミクスの研究では、多くの場合、吸着状態を識別しないで全吸着量として取り扱ってきた。King-Wells 法で行われる分圧の変化<sup>5)</sup>、散乱分子ビームの強度変化<sup>6, 7)</sup>においては、直接に表面状態を観察しておらず、また、吸着子に着目した場合でも全吸着量が観察対象となっている<sup>8)</sup>。このような研究に対応する結果を、図 4(a)に示す。この場合、成分 A と B の平均化されたものとなり、極大・極小の変化が 2 倍以内と小さくなっている (成分 B では

5倍以上の変化となって現れている)。この結果からも、N<sub>2</sub>の解離吸着が trapping-mediated adsorption で進行していることが示される。しかし、図 4(b)に示すように、物理吸着状態から化学吸着状態への活性化エネルギー障壁は、窒素吸着状態に依存して大きく異なることが、本研究により明らかにされた。また、吸着初期において、二つの異なる窒素吸着状態へ、ほぼ同じ分岐比率で解離吸着が進行することが分かった。

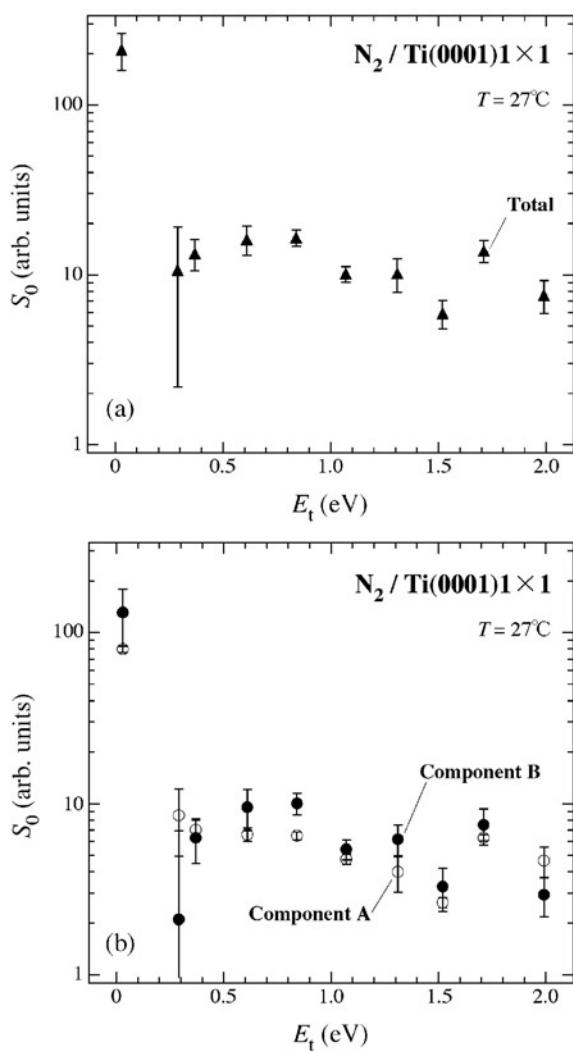


Fig. 4. Translational kinetic energy dependence of the initial sticking probability of N<sub>2</sub> molecule on the Ti(0001)1×1 surface obtained for (a) the total amount of adsorbed nitrogen ( $\blacktriangle$ ) and (b) components A ( $\circ$ ) and B ( $\bullet$ ).

## 今後の課題

以上で述べたように、Ti 表面での解離吸着反応ダイナミクスの研究において、吸着状態を識別した解析が重要であることが分かった。そのためには、高エネルギー分解で高速サンプリングできる軟X線光電子分光が必要であり、SPring-8 の BL23SU は大変に有用であることが分かった。図 3 で見られるように、サンプリング速度と統計誤差がまだ不十分であり、今後、光軸や電子エネルギー分析器の調整を進め、さらに高速サンプリングと高精度でのリアルタイム光電子分光の実現が必要とされる。また、N<sub>2</sub>の解離吸着反応ダイナミクスに着いて、成分 A は成分 B よりも窒化が進行し、TiN に近い窒素吸着状態に対応するものと考えられ、今後、Ti 2p 光電子スペクトルとの比較から、窒素吸着状態の同定が必要とされる。さらに、このような N<sub>2</sub>の解離吸着ダイナミクスの知見を基に、極薄窒化膜形成機構の解明への展開が必要とされる。

## 参考文献

- 1) 高桑雄二 他、化学と工業 **54** (2003) 687.
- 2) Y. Takakuwa et al., Applied Surface Science **216** (2003) 395.
- 3) 高桑雄二 他、表面科学 **24** (2003) 500.
- 4) 高桑雄二 他、真空 **47** (2004) 457.
- 5) S. M. McClure et al, in "Surface Dynamics" edited by D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 2003) p. 108.
- 6) L.A. DeLouise, J. Chem. Phys. **94** (1991) 1528.
- 7) S.M. Gates et al., Surf. Sci. **159** (1985) 233.
- 8) S.M. Gates et al., Chem. Phys. Lett. **154** (1989) 505.