

# 吸着層をもつ固体表面での散乱

恩地 瑛\*・津田 尚一\*

(1982年1月6日受理)

## Scattering of Argon Beams from Metallic Surfaces with Adsorbed Layers

By

Akira ONJI and Shoichi TSUDA

**Abstract:** The scattering of molecular beams of argon from the metallic surfaces (Ag, Ni, and Pt) was measured for incident energies in the range of 0.06–3.2 eV. No effort was made to remove the surface contamination and, therefore, measured distributions were shown to be diffuse reflection by the presence of adsorbed gases when the incident energies were low enough. With increasing energies, these distributions varied to lobular patterns. This transition occurred between 0.8 and 1.5 eV. The scattering distributions from Ag surfaces were studied precisely in the range of energies above 1.5 eV and compared with other results obtained from clean surfaces.

### 概 要

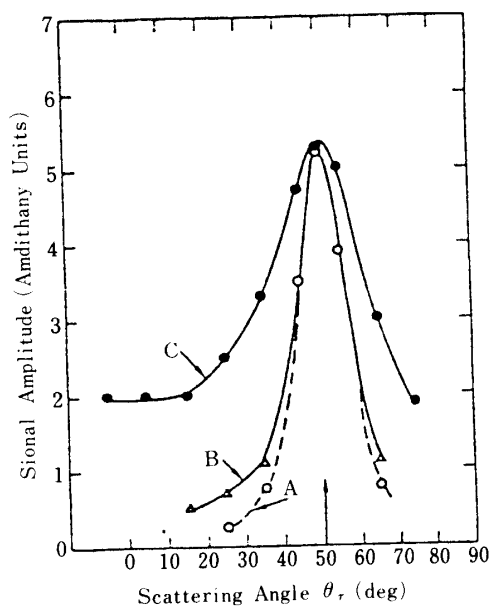
吸着ガスを除去するための処理をほどこさない金属表面 (Ag, Ni および Pt) にアルゴン分子線を入射して反射分布を測定し, 分子線エネルギーの増大とともに分布形状が拡散型から方向性型に移行する状況を調べた。また Ag の場合についてこのような吸着層をもつ面での方向性分布の性質をくわしく調べ, 清純面で得られている在来の結果との比較を行なった。

### 1. 序

固体表面における気体分子の散乱については理論的にも実験的にもすでに多くの研究が

---

\* 航空宇宙技術研究所

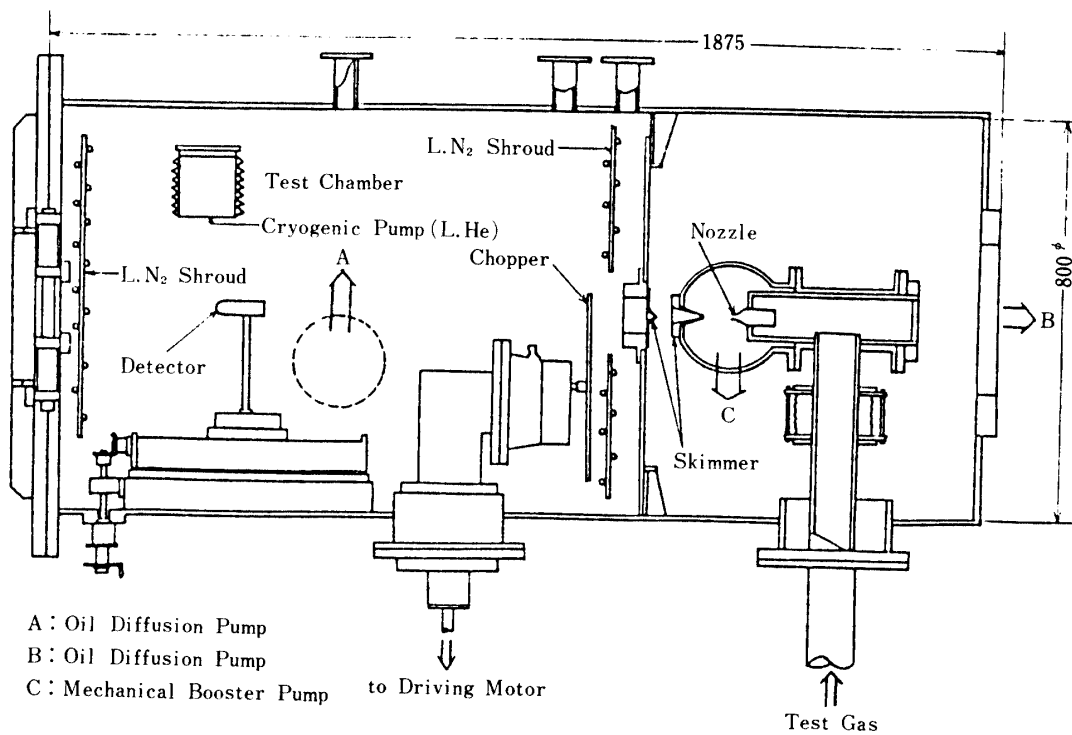


第1図

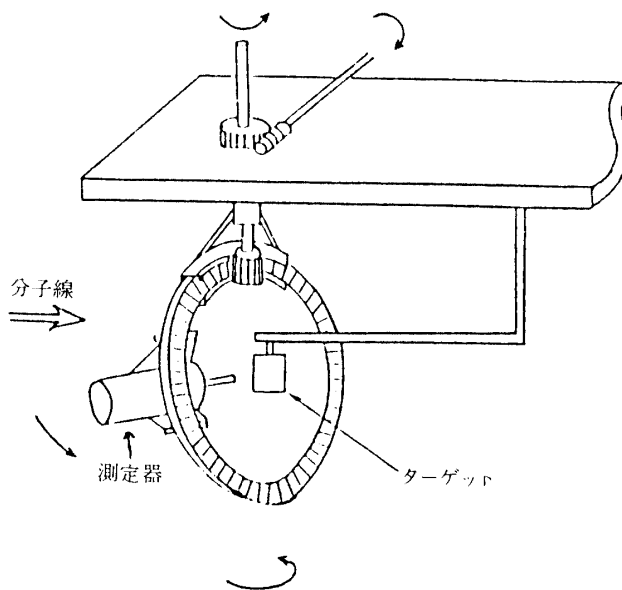
なされているがそれらの大部分は固体表面が smooth でかつ clean な状態で行なわれている。smooth とは表面が分子の径のスケールまで滑らかであることを意味し clean とは表面が吸着層をもたないことを意味する。物理的に固体分子と気体分子の衝突現象を調べる立場では clean 面であることは不可欠の要求でありこのために苦心が払われている。吸着層をもつ面を対象とした研究は Smith & Merrill [1], 藤本氏等 [2] などあるが比較的少ない。しかしながら実際上固体表面は吸着層をもつのが普通でありこのような面についての干渉を調べるのは意義があると思われる。

clean 面と吸着面では散乱分布の形状が大きく異なっている。第1図は Sarzburg & Smith [3] の実験で蒸着 Ag 面に He 分子線 (室温) をあてたときの散乱分布で A は蒸着中, B は真空槽中に 20 時間放置した後, C は二日間大気にさらした後に測定したものである。吸着層の有無によって分布は大きく変る。Ag 面はむしろ特殊の場合で分子線エネルギーが 0.5 eV 以下 (熱エネルギー領域) では吸着層のある面では拡散分布になるのが普通である。しかしながら分子線エネルギーが 1 eV 程度以上の中間エネルギー領域では吸着層のある面でも散乱分布が拡散型から離れて特定方向に peak を持つ lobe 型になることが知られている。Alcalay & Knuth [4] は熱エネルギーでは完全に拡散分布をなしたガラスや brass の面での散乱が 1 eV の Ar 分子線では吸着層があっても lobe 型になることを見出している。また Hays, Rodger & Knuth [5] は 20 eV までの Ar 分子線を Ag 面にあてているが分子線エネルギーが高いと吸着ガスを sputter させるので特に表面処理の必要がないと述べている。

分子線のエネルギーを熱エネルギー領域から中間エネルギーまで増大させるとき散乱分布が拡散型から lobe 型に何時如何なる型で移行するかについては未だ殆んど知られていない。また中間エネルギー領域での lobe 型分布の形状が入射角や入射エネルギーによって



第2図



第3図

如何に変わるかについても調べられていない。ここではこれらの問題について実験を行った結果について述べる。

## 2. 実験装置

分子線装置は第2図に示される。高エネルギーを得るために電熱線による加熱（最高1600°K）とHeを用いた seeded beam の方法により Ar 分子線の場合最高3.2 eV が得られる。測定は四重極型質量分析計 NAG 5158 により intensity 分布を求めた。第3図はそのトラバース機構で inplane および out of plane の測定が可能である。分析管の先端のプロープの孔径は1 mm で固体表面（ターゲット）の分子線入射位置から4.2 cm の球面内を移動する。試験気体は Ar の外に N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> も用いたがここでは Ar の場合についてのべる。測定時の背圧は  $5 \times 10^{-8}$  Torr 程度である。

ターゲットとして Ag, Ni および Pt を用いた。Ag は蒸着面で Ni および Pt は多結晶面である。表面の smoothness をみるため加熱ガス出し（最高1100°K）を行なって室温 He 分子線による散乱分布を測定しその半値巾がいつでも 25° 以内であることを確認した。実験にはこれらターゲットは何の表面処理も行わず大気に放置されたものを用いた。

## 3. 実験結果

### a) 入射分子エネルギーの増大にともなう分布形状の遷移

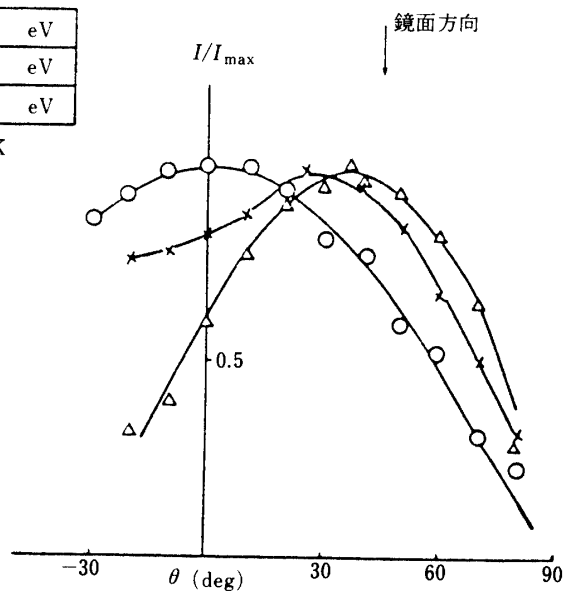
入射分子エネルギー  $E_i$  が 0.07 eV, 1 eV および 3 eV の場合の Ni 面での Ar の散乱分布が第4図に示される。入射角  $\theta_i$  は 45°, 表面温度は 300°K である。(a) は in plane での測定で  $E_i = 0.07$  eV ではほぼ完全な拡散型 (cosine 分布) であるが,  $E_i = 1$  eV では lobe が出現しその peak は鏡面方向からかなり離れて法線方向よりにある。また分布形状は peak の方向に関して対称ではない。 $E_i = 3$  eV では peak の位置がかなり鏡面方向に接近し、形状も peak 方向に関してほぼ対称になっている。peak の方向を含み in plane に垂直な out of plane における分布が (b) に示される。 $E_i = 0.07$  eV の分布はほぼ in plane の形状と同じ拡散型で以下エネルギーの増大とともに分布の中が狭まっているのがわかる。out of plane の分布の半値巾 (拡散分布の値で無次元化) と  $E_i$  の関係が第5図に示される。Ag は熱エネルギー状態でも lobe 型の分布をもっており  $E_i$  の増大とともにゆるやかに減少する。Ni と Pt では 0.5 eV から 1 eV の間で減少が始まり Ag に比較してやや急に減少している。これらの実験は背圧  $5 \sim 7 \times 10^{-8}$  Torr の範囲で行なった。背圧を  $5 \times 10^{-6}$  Torr 程度に上げてても特に変化は認められなかったが O<sub>2</sub> を導入するときは背圧  $1 \times 10^{-6}$  Torr でも Ni と Pt は大きく変化し  $E_i = 3.2$  eV まで殆んど拡散型に近い分布にとどまった。Ag についてはあまり変化は認められない。また CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の導入ではいずれもあまり影響がなかった。第6図は peak の intensity (分子線本来の値で無次元化) と  $E_i$  の関係が示される。Ni と Pt の場合形状の遷移がかなり明らかに現れている。第5図および第6図はいずれも  $\theta_i = 45^\circ$ ,  $T_w = 300^\circ\text{K}$  である。

$E_i$  が 1.5 eV を超えたときの分布形状は lobe 型で clean 面の場合とよく似ている。clean 面での分布形状と  $E_i$ ,  $\theta_i$  の関係についてはすでにかなりよく調べられモデル理論と

Ar on Ni (in plane)

○	0.07 eV
△	1 eV
×	3 eV

$T_w = 300^\circ\text{K}$   
 $\theta_i = 45^\circ$

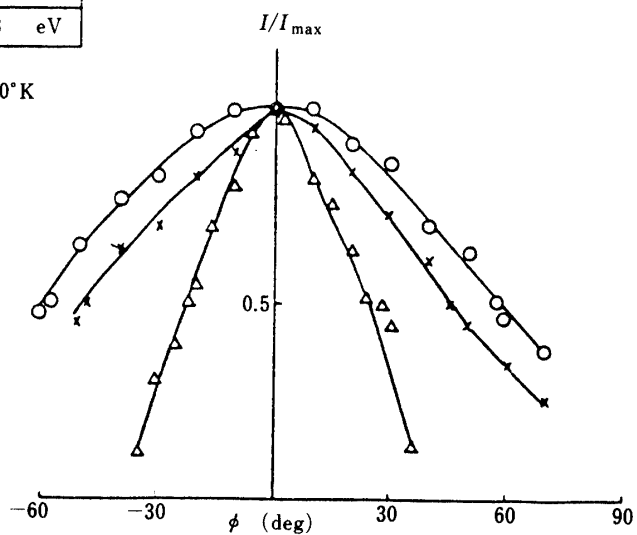


(a)

Ar on Ni (Out of Plane)

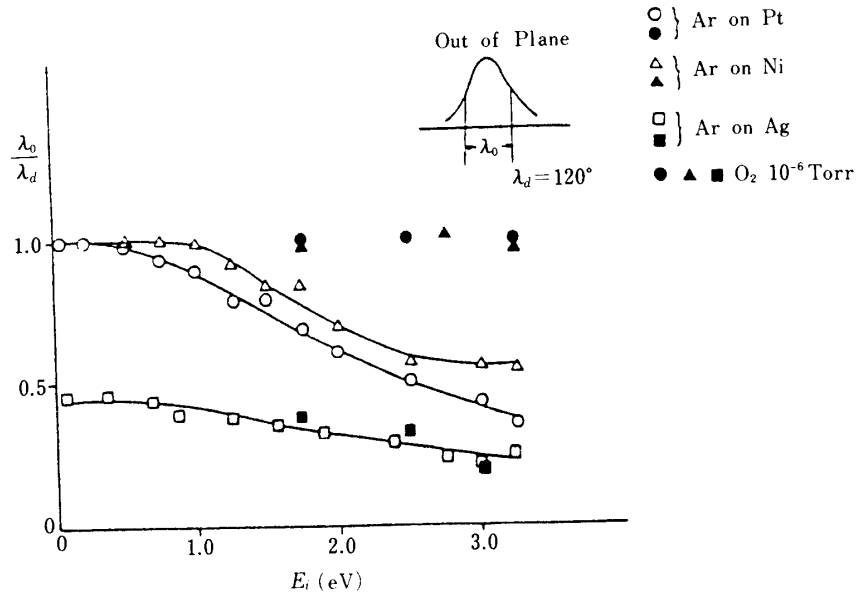
○	0.07 eV
×	1 eV
△	3 eV

$T_w = 300^\circ\text{K}$   
 $\theta_i = 45^\circ$

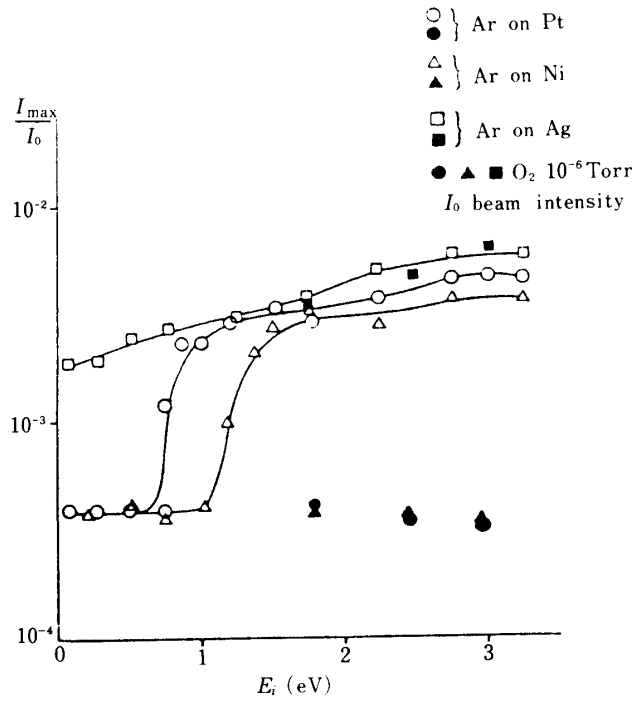


(b)

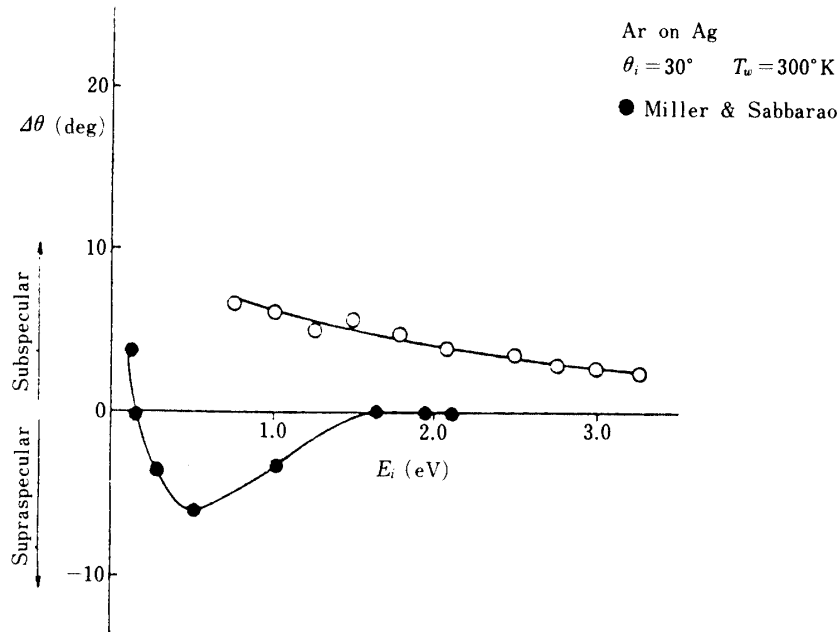
第4図



第5図



第6図

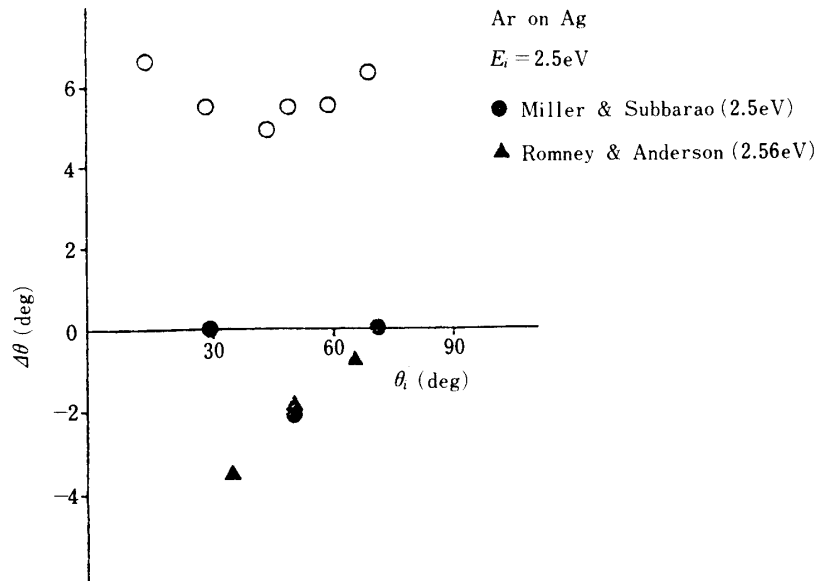


第7図

の比較もなされている。とくに Ar on Ag の場合は中間エネルギー領域でもいくつかの実験がなされているので [5,6,7], われわれの結果をこれらのものと比較しながら述べる。分布形状を表す量として  $\lambda$  の外に  $\Delta\theta$  が用いられる。これは peak の方向と鏡面方向との差で法線方向を正、接線方向を負にとっている。 $\Delta\theta$  が正のとき subspecular, 負のとき supraspecular と称する。

i)  $E_i$  の影響 out of plane の  $\lambda$  の値は第5図にみられるように  $E_i$  の増大とともに単調に減少している。in plane における変化も同様である。また  $\Delta\theta$  も第7図にみられるように subspecular で  $E_i$  の増大とともに単調に減少している。clean 面の場合は 0.5 eV 以下 (熱的散乱) とそれ以上 (構造的散乱) で性質が逆になる。熱的散乱では  $E_i$  の増大とともに  $\lambda$  は減少するが構造的散乱になると逆に増大する。(  $\theta_i$  が大きいときは減少がゆるやかになる) また  $\Delta\theta$  は熱的散乱では  $E_i$  の増大とともに subspecular から減少して supraspecular となるが構造的散乱になると再び増大し 1.5 eV 前後で一定値になる。この値は  $\theta_i = 30^\circ$  および  $70^\circ$  では  $0^\circ$  (specular),  $\theta_i = 50^\circ$  では  $-2^\circ$  程度になっている。これらの値と比較するとき吸着層のある場合に  $\lambda$  も  $\Delta\theta$  もともにかなり大きな値でありその  $E_i$  による変化はむしろ熱的散乱の場合に似ている。

ii)  $\theta_i$  の影響  $\lambda$  の  $\theta_i$  による変化はきわめて小さく in plane においても out of plane



第8図

においても  $\theta_i$  の増大とともにわずかに減少が認められる程度である。  $\Delta\theta$  は第8図に示されるように全域にわたり subspecular で  $\theta_i = 45^\circ$  附近で最小となる。同じエネルギー 2.5 eV での clean 面の場合は  $\theta_i$  の増大とともに  $\lambda$  はかなり急激に減少している。  $\Delta\theta$  は第8図にみるように実験によって多少の相異はあるが  $\theta_i$  が小さいときおよび大きいときはほぼ  $\Delta\theta = 0$  で  $45^\circ \sim 55^\circ$  附近が最小の supraspecular になっている。このように吸着面があるときは  $\theta_i$  による分布の変化はかなり clean 面の場合と異なっている。

#### 4. む す び

吸着層をもつ表面でも入射エネルギーが高くなると散乱分布が拡散型から lobe 型に移る。 Ar on Ni および Ar on Pt の場合この遷移は 0.8~1.5 eV で行なわれることが見出された。ただ吸着物質の如何によっては遷移が実験のエネルギー範囲では見出されない場合もあった。一般に吸着層は分布の中を拡げ peak の方向を法線より移動させる。 lobe 型になった吸着層をもつ面での散乱分布の性質は、同じ入射エネルギーの clean 面の場合とかなり異っておりむしろ熱エネルギー領域での clean 面上の分布と似た傾向をもつ点が多い。



## 参 考 文 献

- [1] T. Fujimoto, Y. Furuya, T. Hayashi & H. Takigawa : Proc. 10 th Intern. Symp. Rarefied Gas Dynamics (1976).
- [2] D. Smith & R. Merrill : Proc. 6 th Intern. Symp. Rarefied Gas Dynamics (1968).
- [3] H. Saltzburg & J. Smith : J. Chem. Phys. Vol. 45, No. 6 (1966).
- [4] J. Alcalay & E. Knuth : Proc. 5 th Intern. Symp. Rarefied Gas Dynamics (1966).
- [5] W. Hays, W. Rodgers & E. Knuth : J. Chem. Phys. Vol. 56, No. 4 (1972).
- [6] M. Romney & J. Anderson : J. Chem. Phys. Vol. 51, No. 6 (1969).
- [7] D. Miller & R. Subbarao : J. Chem. Phys. Vol. 52, No. 1 (1970).