

論文内容の要旨

論文題目

高分解能内殻光電子分光法を用いた Si(100)表面の構造及び反応性の研究

氏名 町田 真一

【序論】

Si単結晶の(100)面では、最表面の原子はダングリングボンド密度を減らすために隣り合ったSi原子でダイマーを形成し、ダイマーが列をなした(2×1)再配列構造をとることが知られている。更にこのダイマーは、一方の原子に電荷が移動し非対称ダイマーになることによって更に安定化する (図1)。室温ではこのダイ

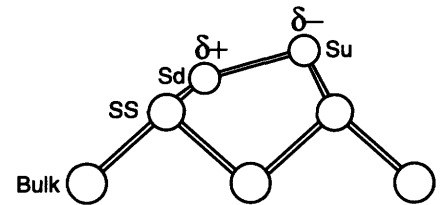


図1 Asymmetric dimer on Si(100) surface.

マーがフリップ-フロップ運動しており、走査トンネル顕微鏡 (STM) や低速電子回折 (LEED) では(2×1)構造が観測され、200 K以下では熱振動による揺らぎが抑えられて非対称ダイマーが交互に並んだc(4×2)構造が現れることが知られている。しかし、近年極低温で対称ダイマー像が観測されたという低温 STM を用いた研究結果が報告され、Si(100)表面の基底状態について議論が再燃している。

本博士研究では高分解能内殻光電子分光 (PES) を用いて、Si(100)表面のダイマーの基底状態が非対称ダイマー構造であることを明らかにした。また非対称ダイマーを構成するアップダイマー原子 (Su)・ダウンダイマー原子 (Sd) それぞれの化学的性質について、高分解能内殻 PES 及び価電子帯 PES を用いて研究を行った。

【実験】

実験は超高真空チャンバー（到達真空度 $\sim 4 \times 10^{-11}$ torr）を高エネルギー加速器研究機構・Photon Factory (PF) BL-16B（アンジュレータービームライン）に持ち込んで行った。光電子スペクトルの測定は半球型電子分光器で行った。Si 2p（結合エネルギー ~ 100 eV）PESスペクトルを表面敏感な条件で行うには、一般的に130 eV前後の励起光を用いるが、PF BL-16Bはこの波長領域の光源としては国内で最も輝度が高いビームラインである。本研究では高輝度な光源を用い、かつ電子分光器や試料の条件を最適化することによって、Si 2p PES測定では世界最高レベルの装置分解能 $\Delta E \sim 40$ meVを達成した。

測定試料はボロンドープのSi(100)基板（ $2.5 \sim 3.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を用いた。試料は通電加熱法で加熱し900 Kで12時間デガスしたのち、数回 \sim 十数回1500 Kまでフラッシュして清浄化を行った。Si(100)表面に吸着させる分子はパルスガスドーズーを用いてチャンバー内に導入し、試料表面に再現性良く吸着させた。また、試料の冷却は液体ヘリウムまたは液体窒素で行い、液体ヘリウムを用いたときの測定試料の最低到達温度は30 Kであった。

【Si(100)清浄表面の構造】

Si(100)表面の最安定構造は $c(4 \times 2)$ 構造だと考えられていた。しかし近年、低温STMを用いたSi(100)表面の研究において、80 \sim 20 Kでの温度範囲で対称ダイマー像が観測されたという報告があり、Si(100)表面の安定構造に関する議論が再燃している。スラブモデルにおける密度汎関数計算、量子モンテカルロ計算では非対称ダイマーが、クラスターモデルについての電子相関を含めたab initio量子化学計算では対称ダイマーが最安定構造であると報告されている。

本研究で行った高分解能Si 2p PESは、表面近傍のSi原子をケミカルシフトを用いて区別するのに十分な分解能がある。 $c(4 \times 2)$ 構造をとることが既に知られている140 KでのSi 2p PESスペクトルを、過去の研究および表面敏感な条件、バルクに敏感な条件でのスペクトルを比較することによりピーク分離を行い、各コンポーネントの帰属を行った。

次に室温（300 K）及びサンプル温度をより低くした条件（90 \sim 30 K）で測定を行い、得られたスペクトルについてピーク分離を行った。得られたスペクトル及びピーク分離の結果を図2(a)-(d)に示す。

30 Kでのスペクトル（図2(d)）に注目するとアップダイマー原子に由来するピークがはっきりと存在しており、温度が下がることによって減少することはなかった。ピーク

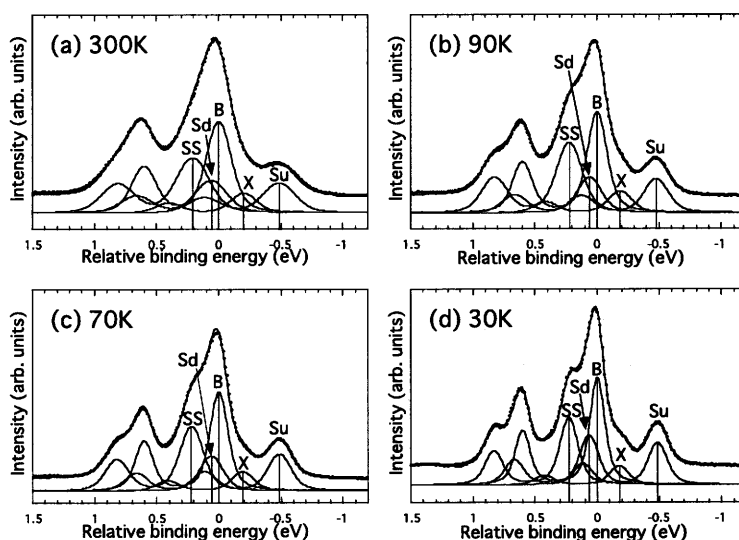


図2 Si 2p photoelectron spectra from the clean Si(100) surface at normal emission and the results of decompositions.

(Su: up dimer, Sd: down dimer, SS: subsurface, B: Bulk, X: unknown)

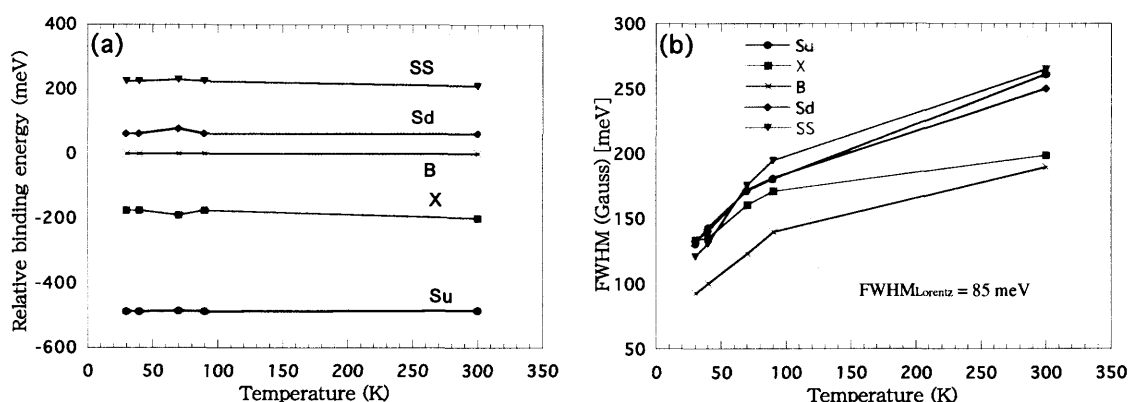


図3 Temperature dependence of (a) chemical shift and (b) FWHM of each component in Si 2p PES spectra.

分離の結果からサンプル温度を 300 K から 30 K まで変化させても、Si 2p PES スペクトルを構成する各コンポーネントのケミカルシフトはほとんど変化しないことがわかった (図3(a))。また図3(b)を見ると各コンポーネントの半値幅は温度の減少と共に単調に減少していることから、極低温においてフリップ-フロップ運動が再び起こるようなことはないと考えられる。

以上の結果より Si(100)表面の基底状態は非対称ダイマー構造であると結論づけた。従って低温STMで得られた対称ダイマー像は、STM測定によって誘起された現象であると考えられる。

【非対称ダイマーの反応性】

Si(100)表面における非対称ダイマーでは、ダウンダイマー原子からアップダイマー原子側への電荷移動が起こっていることから、アップダイマー原子、ダウンダイマー原子はそれぞれそれぞれ Lewis 塩基 (電子供与性)、Lewis 酸 (電子受容性) として振る舞うと予想される。そこで Si(100)表面にルイス酸分子やルイス塩基分子を吸着させて、高分解能内殻 PES 及び価電子帯 PES 光電子分光の測定を行い、吸着分子の吸着サイト選択性を調べた。本研究ではルイス酸分子として三フッ化ホウ素 (BF_3)、ルイス塩基分子としてピリジン、トリメチルアミン (TMA) を用いた実験を行った。

BF_3 吸着面の Si 2p スペクトルについてピーク分離を行ったところ、清浄表面で見られた5つのコンポーネントに加えて、新たに2つのコンポーネントが現れることがわかった (図4)。2つのコンポーネントのうちバルクに対するケミカルシフトが 1.26 eV のものは、Si-F に由来するものと帰属することができる。また Si-F₂、Si-F₃ に由来するコンポーネントは認められなかった。Si 2p スペクトルの各コンポーネントの吸着量依存性を図5に示す。吸着量を増すにつれて Su に由来するコンポーネントが減少し、Si-F に由来するコンポーネントが増加することがわかる。Su の減少分と Si-F の増加分の比は飽和吸着で約 1.7 : 1 であつ

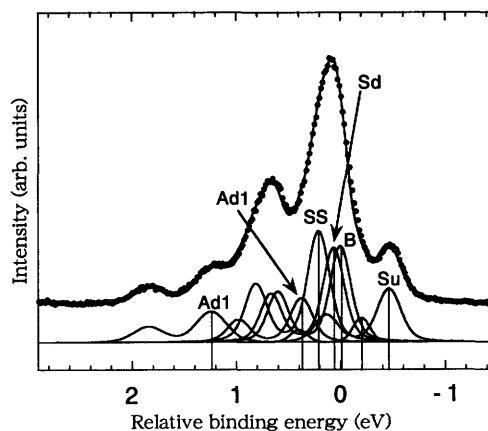


図4 Si 2p PES spectrum of Si(100)c(4x2) surface after exposure to 9 shots BF_3 at 100K.

た。また、Si-F以外にBF₃を吸着することによって現れたもう一方のコンポーネント(0.37 eV)はSi-Fとほぼ同じ面積強度であることから、Si-BF₂に由来するものと帰属した。これらの結果、およびSdは吸着量を増やしてもほとんど減少しないことからBF₃はSi(100)表面上でFとBF₂に解離し、約85%がSuサイトに選択的に吸着することがわかった。

ピリジン、トリメチルアミンについて結果のみ記す。

Si(100)表面でのピリジンの吸着状態は複数存在することが示唆された。その原因としてN原子のローンペアによるルイス塩基性だけでなく、芳香族性も寄与しているためと考えられる。本研究の結果から少なくとも3種類の構造が存在することが示唆された。

ピリジンのローンペアが関与している配位結合による吸着は、Sdサイトで起こっていると考えられる。一方、芳香族的な性質もあるためπ電子とSiダイマーとの相互作用によるdi-σ結合も生成していると考えられる。di-σ結合の様式としては分子面が表面に対して立った状態(1組のdi-σ結合)と表面に対して寝た状態(2組のdi-σ結合)の2種類が存在することが示唆された。また、これらのdi-σ結合による吸着の場合、1つの結合はSi-N結合であると考えられる。

Si(100)表面におけるTMAの吸着状態について、価電子帯PESスペクトル、Si 2p PESスペクトルの結果からTMAの吸着状態としてローンペアがSdサイトに配位結合しているものと、SuサイトでCH₃とN(CH₃)₂に解離吸着しているものの2種類が存在することが示唆された。低温STMでTMAを吸着させた表面を観察すると、配位結合したTMAがSd側に、解離したメチル基、N(CH₃)₂が向き合ったダイマー列のSuサイトに対になって吸着している状態が観測されるかもしれない。

TMAはSi(100)表面で解離しないことが過去の報告でなされていたため、Sdサイトにだけ配位結合することが期待されたが、Si 2p PESの結果からはSuサイトでも反応が起こっていることが示された。Suサイトでの反応は解離吸着によるものであり、解離吸着種はどちらもSuサイトに吸着していると考えられる。また、配位結合による吸着はSdサイトで起こっていると考えられる。

以上の結果よりSi(100)表面における非対称ダイマーの反応性について、SuサイトとSdサイトのいずれかに選択的な反応をさせるためには、吸着分子のルイス酸・塩基的性質に加えて、次のようなことを考慮する必要がある。

- (1) 競合する反応を起こさない。
- (2) 解離せずに吸着する。あるいは解離種のいずれもが一方のサイトに選択的に吸着する。

この2点を考慮した上で、ルイス酸・塩基的な性質を持つ分子を選択すれば、Si(100)c(4x2)表面においてサイト選択的な反応をさせて、ダイマー列方向に沿って分子を整列させるだけでなく、ダイマー1つおきに交互に入れ替わるような周期的な構造を作成することができると考えられる。