

新 制

理

540

京大附図

学位申請論文

高分解能電子エネルギー損失分光による
Si(111)(7X7)表面とO₂, H₂O分子との
相互作用の研究

枝元一之

学 位 申 請 論 文

題 目

高分解能電子エネルギー損失分光による
Si (111) (7×7)表面とO₂, H₂O分子との
相互作用の研究

京都大学大学院理学研究科
化学専攻
有機化学研究室

坂 元 一 之

目次		頁
第 1 章	序論	1
1-1	緒言	1
1-2	本研究の予-又-に関連したこれまで の研究成果	6
第 2 章	実験	18
2-1	超高真空 (UHV) の作成と保持	18
2-1-1	UHV 装置	19
2-1-2	UHV の作成	21
2-2	測定手段	22
2-2-1	高分解能電子エネルギー損失 分光 (HREELS)	25
1.	エネルギー損失過程	25
2.	測定装置	41
2-2-2	低速電子回折 (LEED)	48
1.	原理	48
2.	測定装置	51
2-2-3	オ-シ-電子分光 (AES)	51
1.	原理	51
2.	測定装置	56
2-3	Si (111) 清浄表面の作製	59
2-4	気体試料	61

	頁
第 3 章 結果と考察	64
3-1 Si (111) (7×7) 表面と O ₂ 分子との 反応	64
3-1-1 実験結果	64
1. L E E D, A E S	64
2. 振動 E E L S	67
3. 電子遷移 E E L S	76
3-1-2 考察	78
1. 常温における O ₂ の吸着状態	78
2. 吸着状態の加熱による変化	89
3. 振動モードのエネルギーシフト	90
4. Si (111) 表面への O ₂ 吸着 (600 - 950 K)	92
5. 残留 H ₂ O 蒸気の影響	93
6. 電子遷移 E E L S スペクトルの 解釈	95
7. 従来の研究との対応	
3-1-3 結論	98
3-2 Si (111) (7×7) 表面と H ₂ O 分子との 反応	100
3-2-1 表面反応過程	100
1. 実験結果	100
2. 考察	105

	頁
3. 結論	120
3-2-2 重子散亂過程	122
1. 實驗結果	122
2. 矛盾	130
3. 結論	136
謝 辭	137
引用文獻	137

第 1 章 序 論
1-1 緒 言

半導型、固と研いた、また現力表合で多く。飛鳥に
 や多小。二破し面を造れ再有の機能によるに岩性
 志との了る。また表と構との了史を可把が在連が物
 反在子いすのたのとの梁了現れ不で造と急持が物
 媒在来て明面がたに面が結測。こるル構点が保造
 融反了め解用が我の表にに観る。こるル子飛拵、構
 は極り高を在来すもが物めによりと上原出拵製の
 象重おく構在従となく此た的にありと子、が定作面
 現、にし機約、わ的多不た視とで在分成面真の表
 了性業着在業しが論のさま微在體理。組晶高面い
 了物工を的工がが象究即てをこ種は子学拵超表伴
 子子伴皮視互しも現研、い面、てと原化のび淨に
 肉重導要微れ。上合の料用表ためこを定及清れ
 の面来重のこ了。上合の料用表ためこを定及清れ
 の面来重のこ了。上合の料用表ためこを定及清れ
 界面の象了あいの能在ととかも元現、の拵結と
 界、近象現了ててく、明在こしは互面系晶製単了
 び面最現了在要れがは不膜太急象と表互結作く、
 及表に面けみ重よは不膜太急象と表互結作く、
 面の特表おのち様識に成結か段了的、単下結うま
 表子。はに面て着知、相多し未り視よはれ単よて
 伸来ぶ化面拵しが了了的、急験お微よはれ単よて
 固伸及膜表業と究了了の学使に東に面的あ了規最近
 導上薄伸は究研村て化筋性左面的あ了規最近乙

④ 表面増強ラマン分光 (Surface - Enhanced Raman Scattering, SERS)

⑤ 赤外反射吸収分光 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, IRAS)

⑥ 高分解能電子エネルギー損失分光 (High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS)

以上の測定手段がある。IETSは金属-金属、金属-酸化物界面の振動スペクトルの測定に用いられる。SERSは表面増強の機構が決定されておらず、まだ限られた系にしか適用されてはいない。また、よく規定された単結晶表面を対象とした表面振動分光法としては一般にIRASかHREELSが利用されている。HREELSは1970年頃から表面研究に適用されはじめ、金属、半導体表面上の吸着原子・分子の振動分光の研究に應用されている。この分光法はIRASに比べて高分解能圧力が高感度である。IRASでは現在のところ測定困難な遠赤外領域 (250 meV) の測定が容易である。また、遠赤外領域の測定条件を選べばIRASでは検出できない下の観測上でも、スペクトルの角度分布、入射電子エネルギー依存性を測定する。これにより吸着状態に対するより詳細な情報を得ることができた。本研究は振動EELSを主体として他の測定手段 (電子遷移EELS, Auger電子分光 (AES), 低速電子回折 (LEED)) を補足的に併用し、Si (111) 単結晶表面

面と O_2 、 H_2O 分子との反応過程を解明することを目的としていた。

Si は工業的に重要な最も代表的な半導体であり、その表面現象の解明が最も重要な課題の一つである。Si 単結晶はダイヤモンド型結晶構造をもち、共有結合性結晶である。その表面上は結合の相手をおかした dangling-bond が存在する。bulk-like (111) 表面では dangling-bond は表面上垂直に表面 Si 原子 1 コマに 1 コマの割合で存在する (図 1-1)。dangling-bond の電子は不安定であり、表面原子を再配列させ、安定化した。超高真空中で加熱処理して作製した Si (111) 清浄表面の場合、bulk-like (111) 表面格子の 7 倍周期をもつ (7×7) 超構造をとった。(111) 面以外の Si 表面や他の半導体・金属表面では清浄表面の再配列の例は多く (Si (100) (2×1), Ge (111) (2×8) など)、Si (111) (7×7) 表面と炭素との相互作用を解明することが再配列表面-炭素相互作用の典型例の研究として意義があると考えられた。Si 表面と炭素との相互作用の中で、Si 表面の酸化過程は学術上のみならず応用の面からその解明が重要な課題である。特にその原子レベルで表面に吸着した状態は酸化の初期段階と考えられる。その吸着構造を解明することは Si 酸化膜形成の基礎研究として重要なためだけでなく工業的に重要な Si-SiO₂ 界面の構造、物性を解明するための大いに

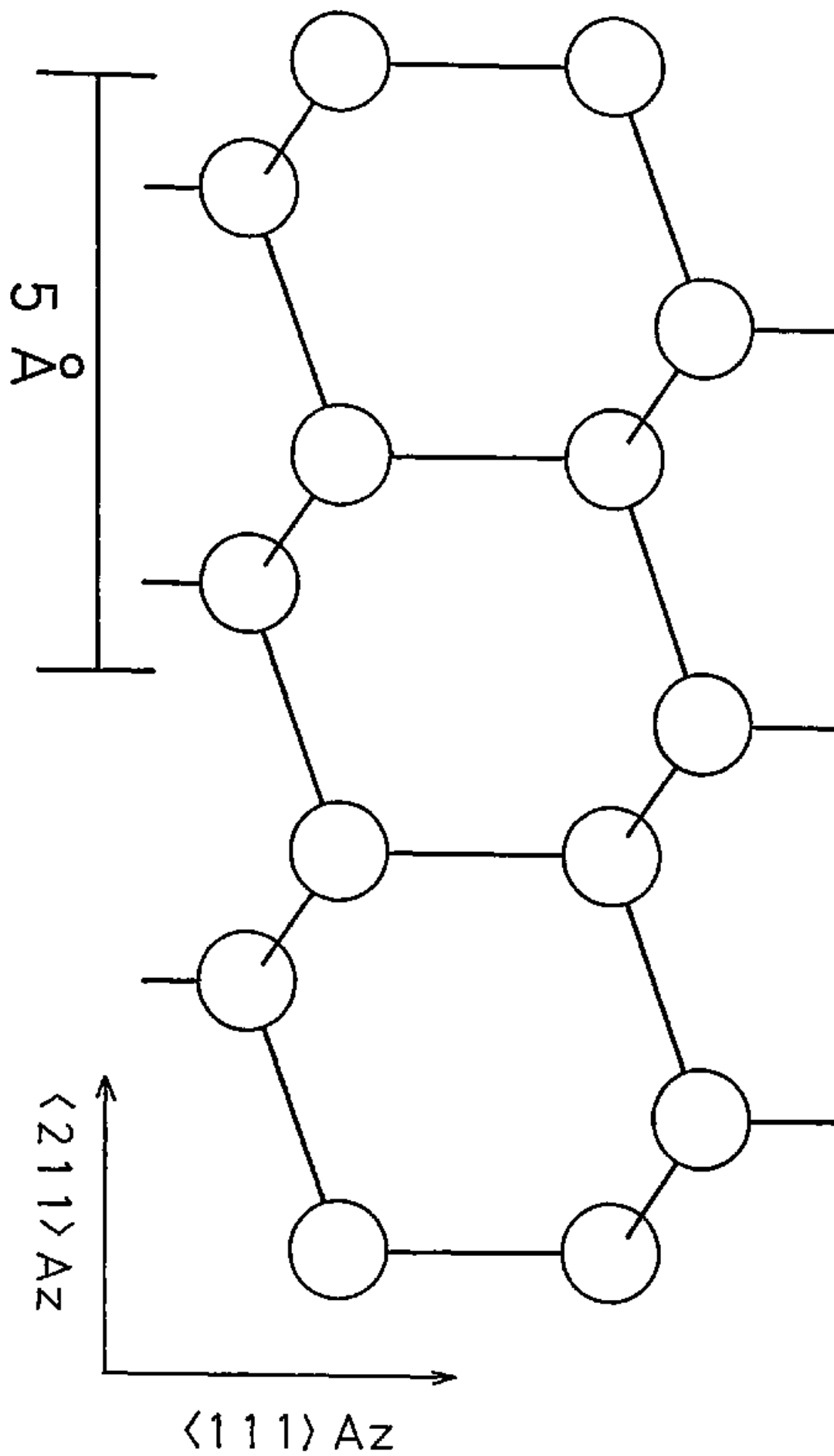


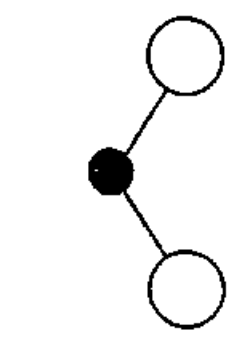
Fig. 1-1 Structural model for the bulk-like Si(111) surface.

手前かりと手えり。本研究は Si (111) (7×7) 表面の初期酸化過程を原子・分子レベルで解明することを目的とし、Si (111) (7×7) 表面上の O₂, H₂O 分子の吸着状態を主として H R E E L S により研究したものである。

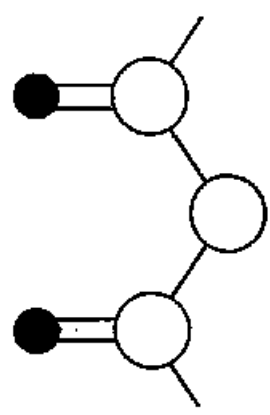
1-2 本研究の予-マ-ト関連したこれまでの研究成果

1. Si (111) 表面と O₂ 分子との反応

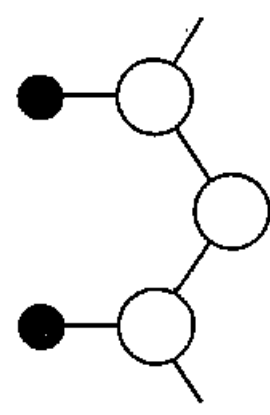
Si 表面と O₂ 分子との相互作用は Si 酸化膜形成の初期過程として学術的、応用工学的見地から興味深い系であったため従来から数多くの研究例が報告されてきた。室温下で Si (111) 表面上において O₂ 分子が存在する吸着状態をとるかという点に関して数多くの実験的・理論的研究が存在されてきたが、未だに全ての実験予-マ-トを説明できた吸着モデルは存在しない。従来提出されてきた吸着モデルは解離吸着と分子状吸着の 2 つのタイプに大別できる。解離吸着モデルは主に on-top 単結合 (図 1-2 a), 二重結合 (図 1-2 b), ブリッジ (図 1-2 c) モデルなどに細分され、分子状吸着モデルは superoxide (O₂⁻) 状 (図 1-2 d), peroxide (O₂²⁻) 状 ブリッジ (図 1-2 e), 非対称 peroxide (O₂⁻) 状 ブリッジ (図 1-2 f), 分子状ブリッジ (図 1-2 g) モデルに細分される。これらのモデルはそれぞれ



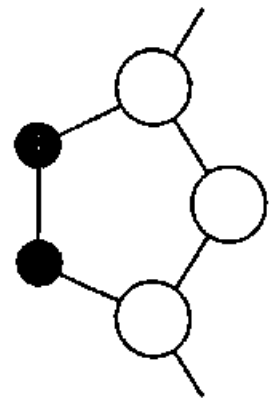
(c)



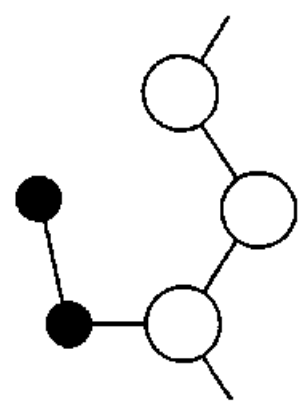
(b)



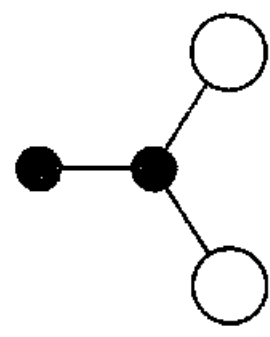
(d)



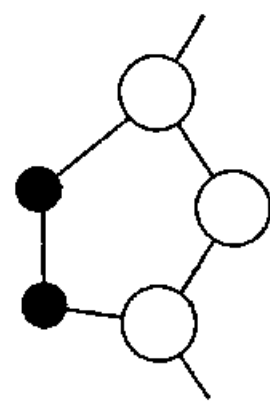
(e)



(d)



(g)



(f)

○ Si

● O

Si(111)-O₂ 吸着モデル

別々の実験事実によつて支持され、上記に決定された上は程遠いのが現状である。

Green と Maxwell¹⁾ は Si (111) 表面上の酸素の吸着状態に関してガス質量分析によつた研究を行ない、 O_2 は解離吸着するといふ結論を得た。Meyer と Vrakking²⁾ は A. E. S. と偏光解析の測定結果から O_2 は解離吸着するとし、 O 原子は 2nd の第一層 Si 原子に結合して形成する $SiOSi$ 吸着種及び表面第 1, 2 層間の $Si-Si$ 結合を切断して侵入する事により形成される $SiOSi$ 吸着種の 2nd の吸着状態をとると結論した。Ludeke と Koma³⁾ は Si (111) へ中間面に O_2 を吸着させてその電子遷移 EELS スペクトルを測定し、Si (111)- O_2 吸着面と気相の SiO 分子 ($Si=O$) の電子遷移 EELS スペクトルがよく類似してゐることから、 O_2 は解離吸着し第一層 Si と三重結合で結合するといふモデルを得た (図 1-2 b)。以上が解離吸着モデルを支持してゐるのに対し、Nishijima^{4, 5)} は EID (電子衝撃脱離) によつた研究から Si (111) (7×7) 表面上に O_2 は分子状吸着するとした。Ibach⁶⁾ は Si (111) へ中間面上の O_2 の吸着状態について振動 EELS による研究を行ない、56, 94, 130, 175 meV に酸素に誘起される振動ピークを観測した。そして主として振動ピークの個数の解析から O_2 は分子状で吸着し、peroxide 状のリン構造 (図 1-2 e) をとるとした。また、Ibach と Rowe⁷⁾ は Si (111) (7×7) 表面上の O_2 の吸着状態について蒸

外光電子分光 (U P S) 及び電子遷移 E E L S によ
 り研究を行なひ、これ等のスペクトルが SiO_2 のものと
 一致しなむこと、ピークの個数が原子状吸着と予
 りては説明できなむことから分子状吸着であると結
 論し、振動 E E L S による結論を補強した。Fujiwara
 5⁸⁾ は O_2 、 H_2O 及び H_2S をそれぞれ吸着させた
 $\text{Si}(111)$ 面の電子遷移 E E L S スペクトルを比較し、
 それ等の加熱による変化を解析する。とにより、 O_2
 は分子状で吸着するとの結論を得た。Garner 5⁹⁾
 は光電子分光 A E S を用いて $\text{Si}(111)$ の未開面上
 の O_2 の吸着状態に関する研究を行なひ、少量の酸素
 が吸着した場合は表面原子が消失するにもかかわらず
 $\text{Si} 2p$ 内殻レベルがシフトしなむことを見出した。こ
 れに対応する吸着状態を superoxide 状 (図 1-2 d) と同
 定した。Muñoz 5¹⁰⁾ は A E S により $\text{Si}(111)(7 \times 7)$
 表面上に単原子層以下の O_2 が吸着した場合、吸着状態
 は分子状であると結論した。Stöhr 5¹¹⁾ は Surface
 Extended X-ray Absorption Fine Structure (SEXAFS)
 による研究の結果、 $\text{Si}(111)$ の未開面上の酸素の吸
 着状態としては peroxide 状 (図 1-2 e)、superoxide
 状 (図 1-2 d)、 Si 基板の第 1、2 層間に形成された
 SiO_2 吸着種のいずれかが相当であるとこの結論を
 得た。最近 Hollinger と Himpel^{12, 13)} 光電子分光と仕事
 関数変化の測定により $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 表面の酸化につ
 いて研究を行なった。その結果、100 ~ 1000 L の露出

量では 0, 1, 2, 3, 4 個の O 原子と結合した Si 原子の 2p 内殻シフト (それぞれ 0, 0.9, 1.9, 2.6, 3.4 eV) が観測されたのに対し、1 L では 0 個の O 原子と結合した Si 原子の 2p 内殻シフト (0 及び 1.0 eV) のみが観測されたこと、0 2p バンドが原子状態から特有のエネルギー値を示すこと、及び仕事関数が増大したこと (電負性度の大きい原子が表面 Si より上部に存在したことを示す) から、初期吸着の段階では吸着状態は on-top 単結合 (図 1-2 a) であると結論した。これに対し Ibach¹⁴⁾ は振動 EELS を用いて 700 K, 300 K, 100 K における O₂ 吸着の実験を行った。その結果、初期吸着の段階では、700 K では酸素は解離して表面 1, 2 層間に Si-O-Si 吸着種を形成することと、100 K では少量の Si-O-Si 吸着種に加え分子状態酸素が superoxide 状 (図 1-2 d) 吸着種を形成したことを見出し、300 K における O₂ 吸着面のスペクトルは両方の吸着種によるピークを含むことから、室温では Si-O-Si 吸着種と superoxide 状吸着種が共存するという結論を得ている。また、Schell-Sorokin と Demuth¹⁵⁾ の振動 EELS による研究でも Ibach¹⁴⁾ とよく類似したスペクトルを得ているが、300 K における吸着状態としては原子状態三重結合吸着種 (図 1-2 b) と一酸化鉄へテラ環状 (SiO)_n 吸着種が共存するという解釈を示している。

従来の理論的研究例の概要は以下の通りである。

Goddard^{5 16, 17)} は γ 入射電子を用いて一般化原子価結合法に基づいた理論的研究を行なった。superoxide 状 (図 1-2 d) 吸着電子を用いて提唱した。一方, Bhandia と Schwarz¹⁸⁾ は原子価力場-結合工本ルビ-結合次数電子を用いた半経験的理論計算に基づいた研究の結果, peroxide 状 γ 入射電子 (図 1-2 e) が受当であったとこの結論を得た。また, Chen^{5 19)} は拡張強結合法に基づいた理論計算の結果, 酸素は解離した on-top 位に吸着する (図 1-2 d) とこの結論を得てゐる。最近, Ciraci²⁰⁾ は経験的強結合法に基づいた理論的研究を行なった。計算結果と以前に報告されてゐた P.S. 電子遷移点 E.L.S. スペクトルを比較検討することにより, 初期吸着の段階では酸素は解離した on-top 位に吸着する (図 1-2 a) とこの結論を得てゐる。

以上述べたように Si (111) 表面上の O_2 の吸着状態に關しては実験的、理論的研究の結果は一致をみることが出来た。概して最近の研究結果では、吸着状態は単一とは考えにくく、多種以上の吸着状態の共存を考えた傾向が主流である。

2 Si (111) 表面と H_2O 分子との反応

Si 表面と H_2O 分子との相互作用は Si 酸化膜形成の際のいわゆる wet-oxidation の未過程として興味、半導体電極などの表面反応の未過程として興

味深い系であるため、これまで研究が進められてきた。室温での Si (111) 表面上の H_2O 分子の吸着状態は、完全解離吸着 (図 1-3a)、部分解離吸着 (図 1-3b)、分子状吸着 (図 1-3c) の 3 つの吸着モデルが提唱されてきた。モデルの決定に関しては今後議論の的にならなければならない。

Meyer と Vrakking^{21, 22)} は AES と偏光解析を用いて室温での Si (111) (7×7) 表面と H_2O 分子との相互作用を研究し、 H_2O は完全解離吸着するとの結論を得た (図 1-3a)。一方 Fujiwara^{5, 8, 22)} は電子遷移 EELS²¹⁾ 及び UPS²²⁾ による研究を行なった。両方のスペクトルは $T \sim 900\text{K}$ の加熱により変化することを発見してこれを分子状 H_2O の解離によるものと定し、室温では分子状吸着 (図 1-3c) とする結論を得た。また、彼は UPS スペクトルを観測した。真空レベルから 10.0, 12.3, 14.8 eV の各ピークを、分子状 H_2O の $1b_1$, $2a_1$, $1b_2$ と同定した。これに対し、Ibach^{5, 23)} と Kobayashi^{5, 24)} はほぼ同時期に独立に振動 EELS による研究を行なった。H-O-H 変角振動による振動ピークを観測されたこと、Si-O, O-H, Si-H 伸縮振動と Si-O-H 変角振動ピークを観測されたことを見出して部分解離吸着モデル (図 1-3b) を提唱した。ただし、両者の研究を比べると、Ibach^{5, 23)} のスペクトルには少量の完全解離吸着した O による Si-O-Si 吸着種に対応するピーク (118 meV) を、その O と水素結合し

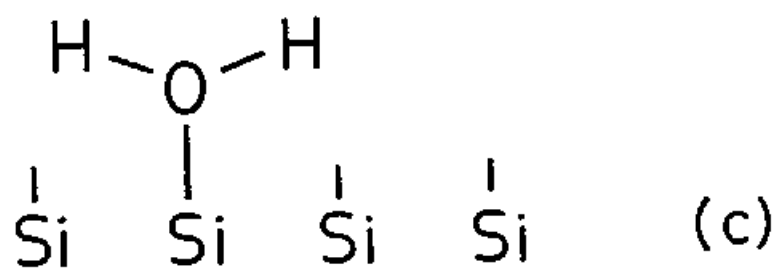
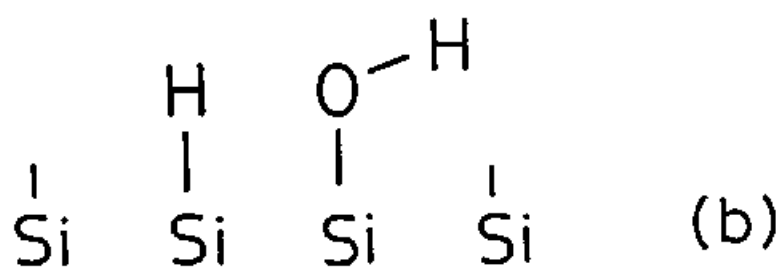
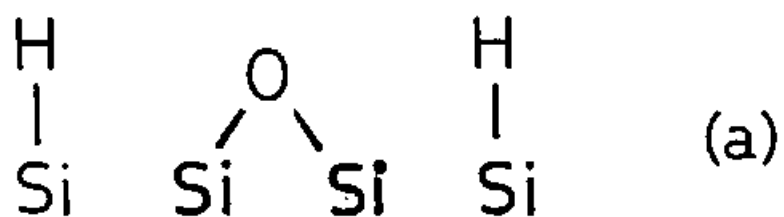


Fig. 1-3 Si(111)-H₂O 吸着モデル

たことによりシフトした $O-H(-O)$ 伸縮振動 $\nu = 7$ (424 meV) が存在したのに対し, Kobayashi^{5, 24)} のスペクトルにはこれがないと微妙な相違点が存在した。また, Ciraci^{5, 25, 26)} は半経験的理論計算による不安定な電子配置と、及び以前分子状吸着と解釈された UPS スペクトルが部分解離吸着で主に説明できたことを示した。最近, Ranke と Xing²⁷⁾ は円筒状の Si 単結晶を用いて様々な結晶面上にあり、 H_2O の吸着状態を研究した。その UPS の測定の結果, 吸着量の違いを除いては各結晶面上の吸着状態は単一であり、 H_2O を吸着させると飽和した。また、部分解離吸着, 飽和以後は一部が完全解離吸着をしたとしている。Schaefer^{5, 28)} は $Si(111)(2 \times 1)$ へ基面面上の H_2O の吸着状態について振動 EELS による研究を行った。その結果 ~ 200 meV に $\nu = 7$ を検出してこれを分子状吸着種の $H-O-H$ 変角振動と同一とし、室温にあり、吸着状態は部分解離吸着種と分子状吸着種の共存であると提唱している。

3. 研究の方針

本研究では半導体清浄表面と炭素分子との相互作用を原子・分子レベルで理解するため、主として振動 EELS による研究を行った。研究対象として

Si (111)(7x7) 表面と O₂ 及び H₂O 分子との相互作用を調べた。その理由は次の通りである。

- ① Si 表面の酸化の基礎研究として学術的、応用工学的両面から興味深い系である。
- ② 従来から実験的、理論的研究が進んでおり、本研究の結果をこれらと比較、対照できる。
- ③ 単純かつ重要な系である上に、主からわが吸着状態に定説がなく、現在活発な議論が戦われてゐる。

Si (111)-O₂ 吸着面の研究では以下の点に重点をおいた。

- ① 初期吸着（被覆率（吸着種と表面第一層原子の個数の比） $\theta \sim 0.2$ ）の段階の酸素の吸着状態の説明。
U.P.S. 法とでは初期吸着段階のデータが蓄積されてゐたが、振動 E.E.L.S. のデータはほとんど報告されてゐない。
② 吸着量の変化に伴う吸着状態の変化の説明。
特に $\theta \approx 1$ の段階の変化を詳しく研究した。この段階の振動 E.E.L.S. の変化はこれまでに報告がなされてゐない領域で最も大きなスペクトル変化を観測できた。
- ③ 吸着状態の加熱による変化。
- ④ Si (111) 面を加熱して O₂ を露出した場合の吸着状態。
室温での Si 表面と O₂ 分子との反応では SiO₂ は形成

SiO₂膜の形成に於ては、O₂吸着面膜の形成以上の研究を行なつた。

① 振動 E E L S, SiO₂の吸着量を含有原子数に於て振動の損失を測定した。

② 電子遷移 E E L S SiO₂の吸着量を測定した。

③ A E S O K L L と S_i L V V オーディエーグ強度の比を露出量に對してプロットすることにより、

た。

 Si (111) - H₂O 吸着面の研究では以下の点を重点を

 においた。

 ① 室温におけり、吸着状態の解明

 ② 加熱処理による吸着状態の変化の解明

 ③ Si 酸化膜上の H₂O の吸着状態の解明

 ④ を解明するために Si (111) - H₂O 吸着面と

 Si (111) - D₂O 吸着面の振動 EELS スペクトルを比較

 し、振動ピークの同位体シフトの情報から入った

 トルを解析した。②の解明には H₂O, D₂O 吸着面の加

 熱によるスペクトルの変化を比較し、同位体シフト

 の情報から入ったトルを解析した。③の目的は酸化

 膜上で清浄表面と異なり、吸着種が形成されたか

 とかを説明することにある。酸化膜は Si (111) - O₂

 吸着の状態で規定してある条件下で作成した。

 ④ Si (111) - H₂O, D₂O 吸着面に付着電子の工

 作能損壊過程の定量

 振動 EELS で観測された名ピークに対する極

 子散乱強度、衝突散乱、共鳴散乱の相対的寄与を決定

 するために、各振動ピーク強度の入射電子工能

 依存性、散乱角、依存性を詳細に測定した。

第 2 章 実験

この章では実験装置，超高真空の作成法，各種スベルトルの原理及び測定法等につき具体的に述べた。

2-1 超高真空 (UHV*) の作成と保持

固体表面の研究を原子・分子レベルで行なうためには、表面を残留気体の吸着による汚染から護るため、 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr 以下の UHV の下で実験を行なうことが不可欠である。気体分子運動論によると、単位時間、単位面積の表面上に衝突する気体分子数 (n_s) は次式で与えられる。

$$n_s \approx 3.5 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad [\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2-1)$$

ただし、 T は絶対温度 (K)， M は分子量， P は圧力 (Torr) である。Si (111) 表面の原子密度は $\sim 7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であるから、単原子吸着層ができたのに要する時間 τ は、 $T = 300 \text{ K}$ ， $M = 28$ ，衝突分子が全て吸着するとして

$$\tau \approx 2.1 \times 10^{-6} \frac{1}{P} \quad (2-2)$$

* Ultra High Vacuum

で与えられた。よって $P \sim 10^{-6}$ Torr では約 2 秒で単原子層が形成されてしまひ、 $P \sim 10^{-10}$ Torr ではこれが約 5 時間と居る。

真空装置の到達圧力 P は系内器壁からのガス放出 Q と真空ポンプの排気速度 S による次式で決定される。

$$P = Q/S \quad (2-3)$$

よって UHV を得るためには、排気速度の大ききポンプを用いるとともに真空容器としてガス放出の少ないステンレス鋼製を用ひ、ガス自体が速くベーンに付くより容器内壁の脱ガスを防ぐ必要がある。

2-1-1 UHV 装置

真空系の概略を図 2-1 に示す。各真空ポンプの役割は次の通りである。

- ① R.P. - 9 リニポンプ (R.P.)
測定系、ガス導入系の荒引き、及びターボモルキエラ - ポンプ稼動時の背圧保持。
- ② S.P. - 7 シュンポンプ (S.P.)
R.P. の次の段階の測定系、ガス導入系の排気。RP 稼動時のオイルの送抜散の防止。
- ③ T.M.P. - 140 $\frac{1}{5}$ リニターボモルキエラ - ポンプ (T.M.P.)
測定系の UHV の作成、ガス導入系の排気、 Ne^+

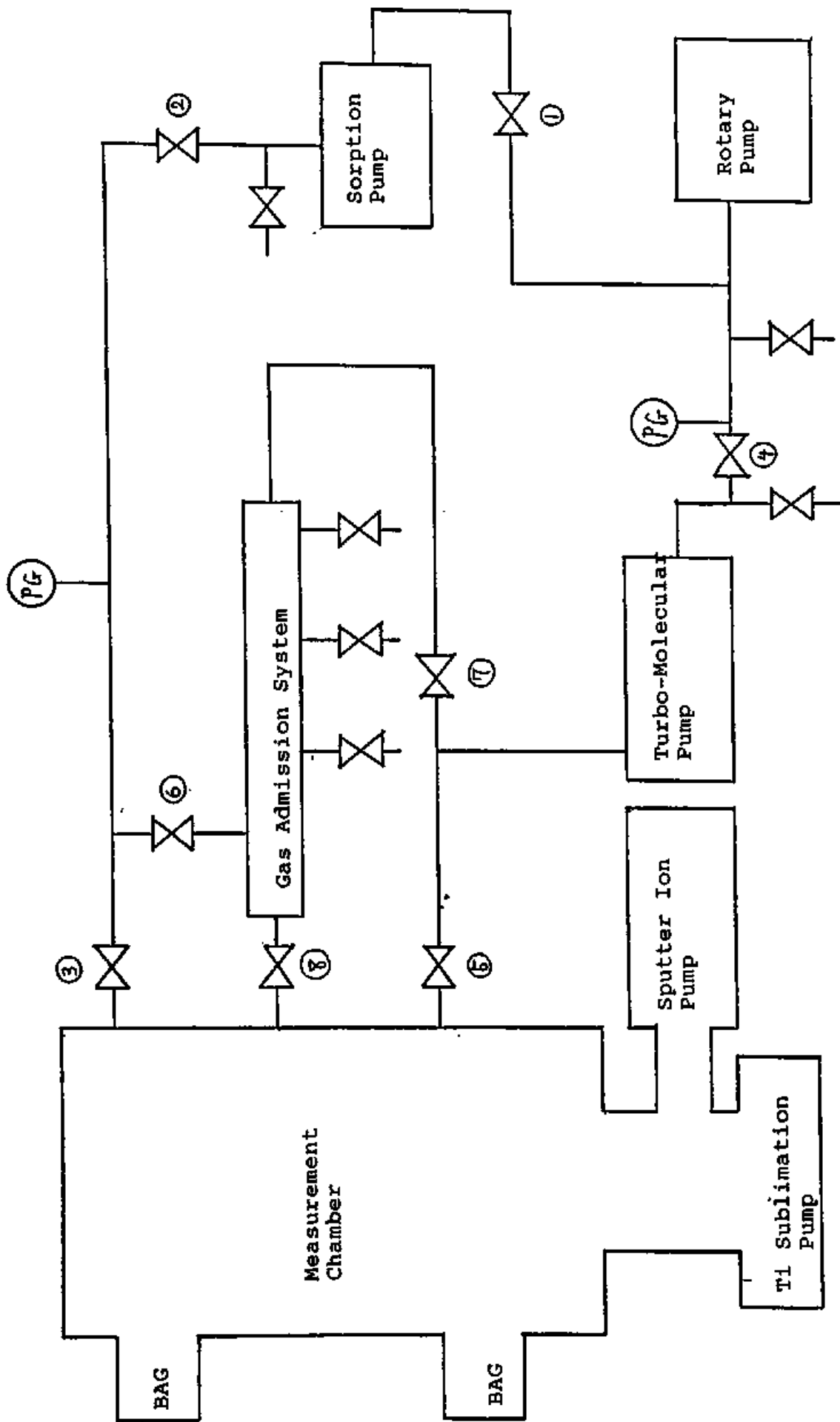


Fig. 2-1 排复系

イオン計測後の Neガスの排気。

④ 390 $\frac{1}{s}$ イオンポンプ (I P)

測定系の U H V の保特。

⑤ 2000 $\frac{1}{s}$ 4 タンサブリメーションポンプ (J S P)

測定系の U H V の保特。

2-1-2 U H V の作成

U H V を作成するには系内の器壁からのガス放出を最小限に抑えねばならない。特に水・油類は器壁からの除去が困難であるため注意を要し、真空系 (dry N_2) を充てんし、系内の部品はナイロン袋を着用した上で取扱ひ、真空系を大気圧から U H V まで排気する方法は次の通りである。

① R P による排気

R P を始動させバルブ④⑤⑥を開く。約 10^{-1} Torr

まで排気する。

② S P による排気

バルブ④を閉じ、S P を液体窒素で冷却する。約

10^{-3} Torr まで排気する。この間バルブ④を閉じ

J M P を始動させておく。

③ J M P による排気

バルブ④, ⑤を閉じバルブ⑥を開いて J M P に

した排気を行なう。約 10^{-6} Torr まで排気する。

④ ベーキング
 I. M. P. で排気し、真空槽の加熱を開始する。真
 空度を $4 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr 以下に保ち、徐々に温
 度を上げ最終的に約 200°C で一定に保つ。この
 温度で真空度が $2 \sim 4 \times 10^{-7}$ Torr 程度に落ちれば加
 熱をやめ(通常約 30 時間を要する)、放冷する。

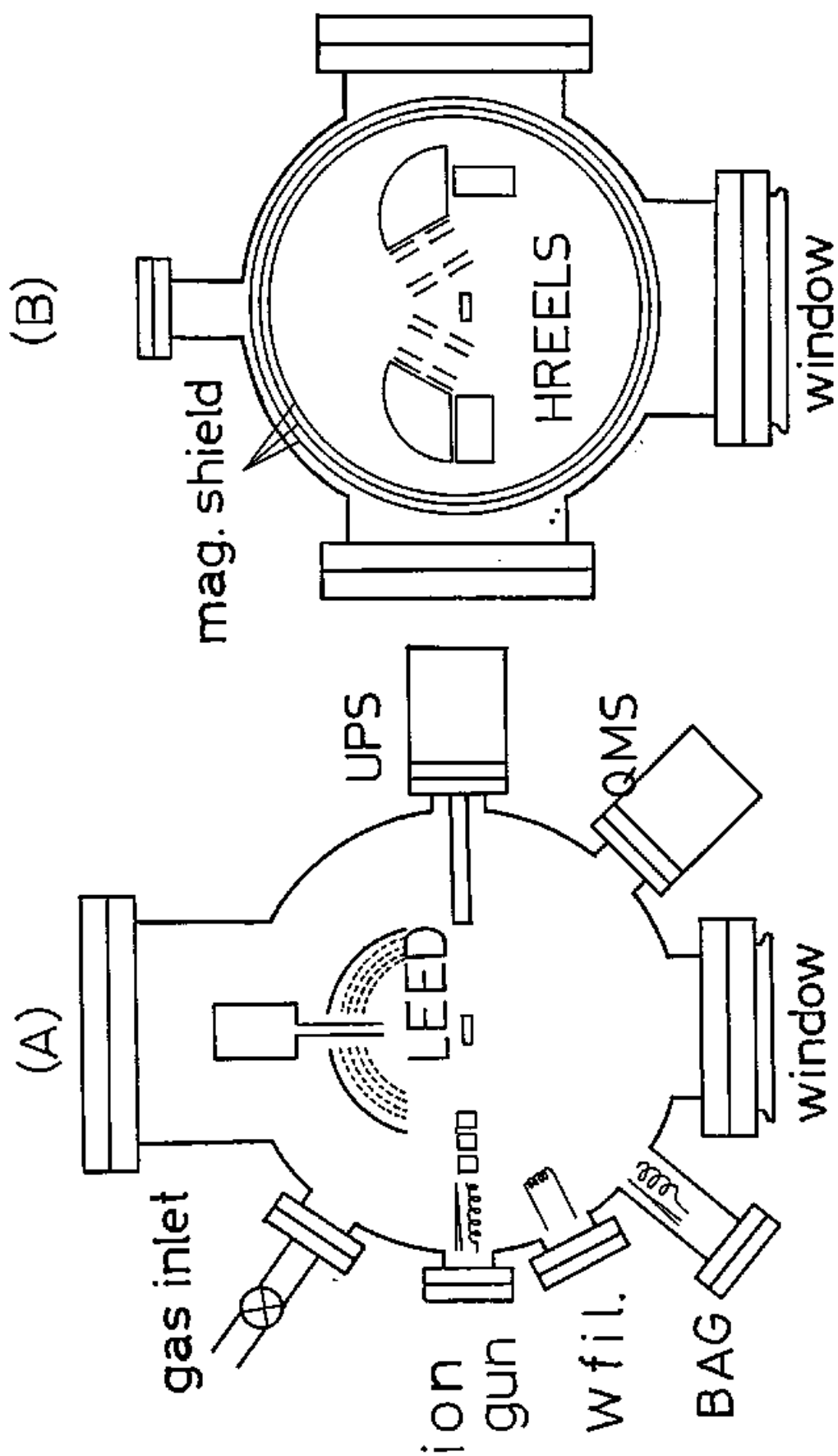
⑤ ガス出し
 ベーキング終了直後に I. P., I. S. P., B. A. ゲージ
 を用いて真空槽のガス出しを行なう。

⑥ I. P. による排気
 ガス出し終了後 I. P. を始動させ、バルブ ④ を閉じ
 する。真空槽が冷却するまでに I. S. P. を数回にわた
 りて作動させた。

以上の操作により、室温まで温度を下げた段階で
 1×10^{-10} Torr 以下の U. H. V. が得られた。本研究での
 実験中の真空度は $\sim 5 \times 10^{-9}$ Torr であった。

2-2 測定手段

固体表面研究では、互いに相補的な研究手段を数
 種類組み合わせ、*in-situ* 複合手段(同じ装置の中で
 同じ試料に対して同時的に測定できることを意味す
 る)が有効である。本研究では全ての測定装置を
 つの U. H. V. 測定室内に設置した。測定室の概略を因



Measurement chamber

(A) upper part, (B) lower part

を占め子半無限結晶としていた。電場 $\varphi(x, t)$ とのフーリエ相互作用による電子の散乱過程を考察する。これには電子の波動関数を $\psi(x, t)$ とし、次の Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_0(x) - e\varphi(x, t) \right] \psi(x, t) = i\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad (2-5)$$

の解をフーリエ変換すればよい。式(2-5)では $\hbar = 1$ としてあり、 $V_0(x)$ は固体内で電子の感じられるポテンシャルである。表面の周期性を仮定して $\varphi(x, t) = \varphi(x, t)$ のフーリエ変換を行ない、第1 Born 近似を用いて散乱波の振幅を求めることが出来る。その結果、入射方向の単位立体角に単位エネルギー E_p のエネルギー損失をして非弾性散乱された散乱確率 S は次式で表される。

$$\frac{d^2 S}{d\Omega(k) d\omega} = \frac{e^2 m^2}{(2\pi)^3 \cos\theta_i} \left(\frac{k_s}{k_i} \right) \tilde{\chi}(k_s^{(s)} \omega; k_i^{(i)} E_p) \quad (2-6)$$

ここで θ_i は入射角(表面垂直方向からの角度)、 E_p は入射電子エネルギー、 k_i, k_s はそれぞれ散乱前後の波数である。 $\tilde{\chi}$ は固体の情報を含む項で次式で表わされる。

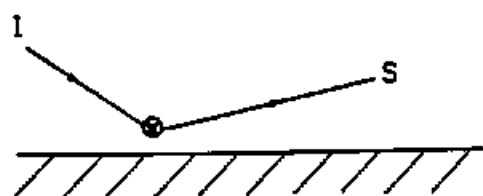
$$\tilde{\chi}(k_s^{(s)} \omega; k_i^{(i)} E_p) = \frac{4\pi^2}{\Omega_s} P(Q_s, \omega) \left| \int_0^\infty dz \left[\exp(-ik_z^{(s)} z) + R_s \exp(ik_z^{(s)} z) \right] \exp(-Q_s z) \left[\exp(-ik_z^{(i)} z) + R_i \exp(ik_z^{(i)} z) \right] \right|^2$$

(2-7)

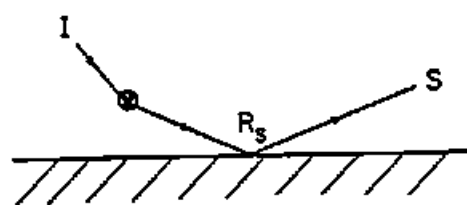
$P(Q_e, \omega)$ は固体内での電荷の変動に関する情報を含んだ項である。 Q_e は電場の波数ベクトルであり、 R_L, R_S はそれぞれ散乱前後の電子に対する反射率を表わしている。 横分の項は $\frac{Q_e + i(k_z^{(1)} + k_z^{(2)})}{R_L R_S}$ 、 $\frac{Q_e + i(k_z^{(1)} - k_z^{(2)})}{R_S}$ 、 $\frac{Q_e + i(k_z^{(1)} - k_z^{(2)})}{R_L}$ 、 $\frac{Q_e - i(k_z^{(1)} + k_z^{(2)})}{R_L R_S}$ のそれぞれに比例する 4 つの項が生成した。 これらの項は物理的にはそれぞれ図 2-3 で表わされた散乱過程に対応しており、 L (loss) 過程、 $L D$ (loss and diffraction) 過程、 $D L$ 過程、 $D L D$ 過程と呼ばれる。 固体の外に形成された電場は Laplace 方程式を満たす条件から $e^{-Q_e z}$ に比例するこゝとが示された。 よって Q_e が小さいほど電場が長距離に及び、電子と強く相互作用する。 したがって一般に $Q_e \ll k_z^{(1)} \sim k_z^{(2)}$ である。 したがって 4 つの散乱過程のうち $k_z^{(1)} \sim k_z^{(2)}$ の場合に $L D$ 、 $D L$ の両過程による散乱確率が著しく大きくなる。 双極子散乱で非弾性散乱された電子の角度分布が鏡面反射方向に強いピークをもち、これは以上の理由による。 散乱が $L D$ 、 $D L$ 過程でおこるとし、損失エネルギーが小さいと仮定し $R_L \approx R_S$ とすると式 (2-6) は次式のようになる。

$$\frac{d^2 S}{d\Omega(k) d\omega} = \frac{2m^2 e^2 v_1^4}{\pi \cos \theta_i} \left(\frac{k_s}{k_i} \right) \frac{|R_L|^2 P(Q_e, \omega)}{[v_1^2 Q_e^2 + (\omega - v_0 Q_e)^2]^2} \quad (2-8)$$

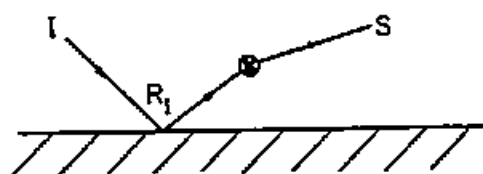
ここで v_1 は入射電子の速度である。 (2-8) 式は第 1 Born 近似を仮定し、1 回散乱のみを仮定した場合に



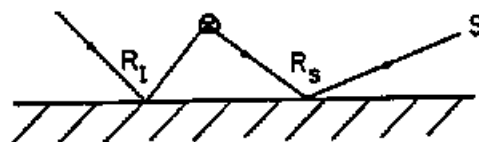
第 1 項
L 過程



第 2 項
LD 過程



第 3 項
DL 過程



第 4 項
DLD 過程

圖 2-3. 電子散亂過程

導かれた、固体や液体の種類によらない一般的形式である。

誘電率 $\epsilon_b(\omega)$ を持つ半無限結晶の表面に誘電率 $\epsilon_s(\omega)$ の表面層 (厚さ d) が存在する model を考える。具体的には固体表面上に気体分子が吸着した場合などに対応する。この場合、(2-8) 式の $P(Q_s, \omega)$ は誘電率 $\epsilon_b(\omega)$ 、 $\epsilon_s(\omega)$ と次式によって関係づけられる。

$$P(Q_s, \omega) = \frac{2Q_s}{\pi} [1 + n(\omega)] \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{\epsilon(Q_s, d) + 1} \right\} \quad (2-9)$$

ただし

$$\epsilon(Q_s, \omega) = \epsilon_s(\omega) \left[\frac{1 + \Delta(\omega) \exp(-2Q_s d)}{1 - \Delta(\omega) \exp(-2Q_s d)} \right] \quad (2-10)$$

であり、 $\Delta(\omega) = (\epsilon_b(\omega) - \epsilon_s(\omega)) / (\epsilon_s(\omega) + \epsilon_b(\omega))$ である。また $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ である。表面層における電荷の変動による散乱を考えた場合、 $Q_s d \ll 1$ とすれば散乱確率は次式に比例する。

$$\frac{\epsilon_b^2}{(\epsilon_b + 1)^2} \operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon_s(\omega)} + \frac{1}{(\epsilon_b + 1)^2} \operatorname{Im} \epsilon_s(\omega) \quad (2-11)$$

(2-11) 式の第1項は表面垂直方向の電荷の変動によるものであり、第2項は表面上平行な電荷の変動によるものである。 ϵ_b の大きい金属、半導体の表面では第2項は実効的に0としてよく、表面上垂直方向

の電荷の変動のみが電子の散乱に寄与する。物理的にこれは表面垂直方向の双極子エーメントの変動による電場は固体の鏡像ポテンシャルにより決められるのに対し、表面平行方向の変動は鏡像ポテンシャルにより打ち消されたことに対応する(図 2-4)。したがって電子エネルギー損失スペクトルでは表面垂直方向の電荷の変動を伴う励起のみが観測される。表面吸着種の振動モードの中で表面垂直方向の電荷の変動を伴うのは全対称モードであり、これのみが観測される。これを表面垂直双極子選択則 (Surface normal dipole selection rule) と呼び、これはスペクトルの解析に重要な役割をはたす。

(2-5)式を散乱角 θ 及び φ を用いて書きなおし (θ は鏡面反射方向 k_o と k_s のなす角, φ は入射面と k_o, k_s を決定された平面のなす角) 表面層での電荷の変動による散乱確率を求めると, $\epsilon_b \rightarrow \infty$ として次式のようになる。

$$\frac{d^2S}{d\Omega(k)d\omega} = \frac{2|R_i|^2 d}{\pi^2 a_0 \epsilon_p \cos \theta_i} (1 - 2\theta_E)^{\frac{1}{2}} \frac{(\theta_E \sin \theta_i - \varphi \cos \theta_i \cos \varphi)^2 + \varphi^2 \sin^2 \varphi}{(\varphi^2 + \theta_E^2)^2} \times (1 + m(\omega)) I_m \left(\frac{1}{\epsilon_s(\omega)} \right) \quad (2-12)$$

a_0 は原子半径, θ_E は散乱比 Γ の振数 ω を表す因子で $\hbar\omega/2\epsilon_p$ で表わされた。表面吸着種の振動励起に対する $\epsilon_s(\omega)$ の表式は次式で表わされた。

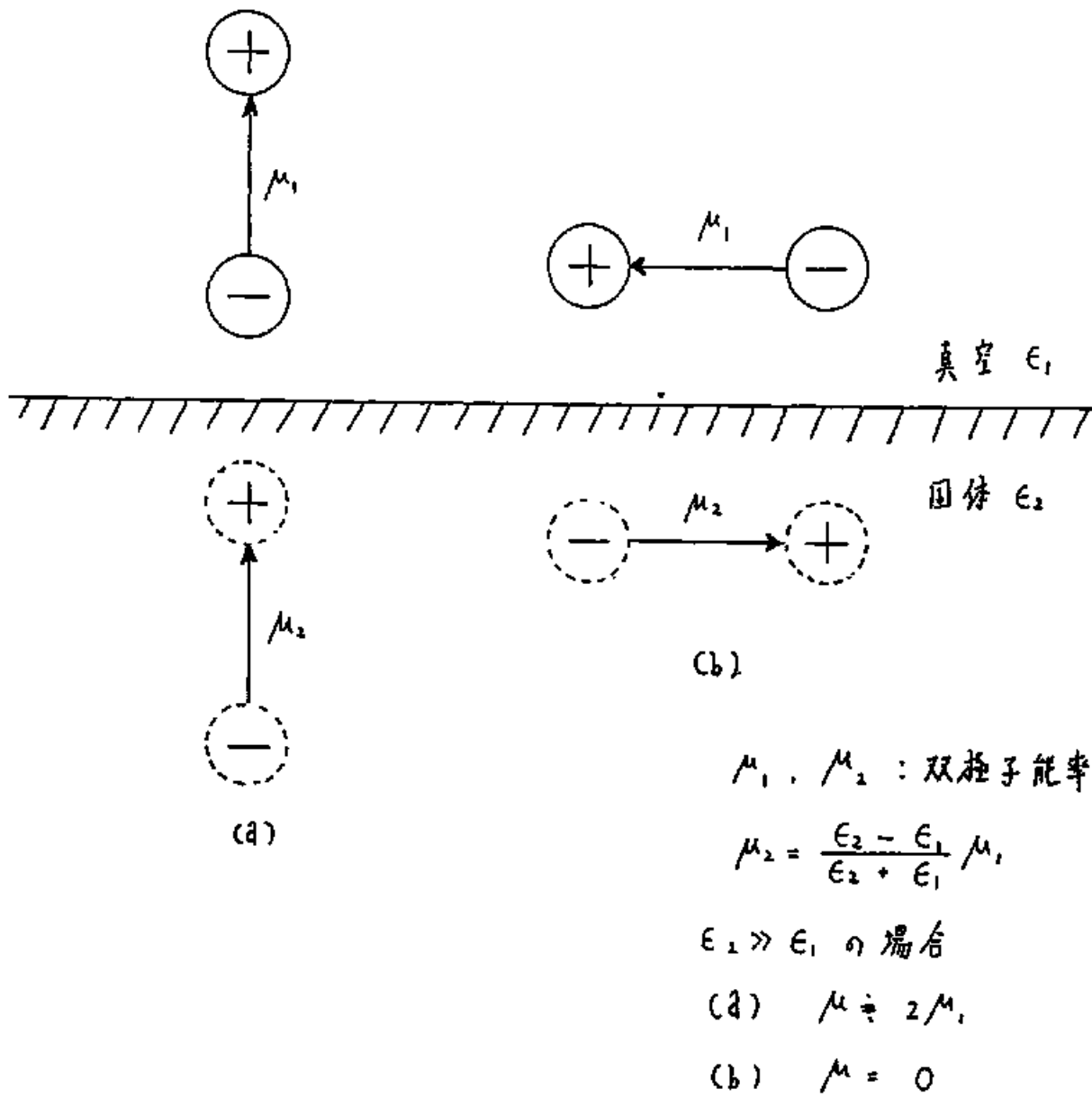


Fig. 2-4 Surface normal dipole selection rule.

$$\epsilon_s(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad \omega_p = \frac{4\pi e^{*2} n}{\mu} \quad (2-13)$$

ここに e^* は動力学的有効電荷, μ は換算質量, n は振動子の密度, ϵ_∞ は $\epsilon_s(\omega)$ の高エネルギー側の極限值, ω_T は振動子の固有エネルギーである。 γ は減衰項であり、以下のと近似する。(2-12)式と(2-13)式より実験結果と双極子散乱の理論とを対照しうる表式を得る。と成す。 (2-12)式を分光器の受容角で積分し、 $\epsilon_\infty \rightarrow 1$, $\hbar\omega \gg k_B T$ の極限における非弾性散乱比 $\rho = \eta$ の弾性散乱比 $\rho = 1$ に対する相対強度を求めると次式のようになる (μ を導入し、原子単位を採用する)。

$$I/I_{el} = (\pi e^{*2} \cos\theta_d N_s / 918 \hbar\omega \mu E_p \cos\theta_i) \cdot F(r, \theta_i) \quad (2-14)$$

N_s は単位面積あたりの吸着粒子数, θ_d は動力学的双極子 $\vec{p} = \mu \dot{x}$ と入射表面垂直方向と成す角である。 $F(r, \theta_i)$ は次式で表された。

$$F(r, \theta_i) = \frac{\sin^2\theta_i - 2\cos^2\theta_i}{1+r^2} + (1 + \cos^2\theta_i) \ln(1 + \frac{1}{r^2}) \quad (2-15)$$

ただし $r = \theta_i/\theta_c$, θ_c は分析器の受容半角である。(2-14)式より、双極子散乱の場合、吸着量が少なくて e^* が一定とみなせる際には $\rho = \eta$ の相対強度は吸着量に比例する。また $\rho = \eta$ の相対強度は入射電子工

方向に散乱された電子も検出された。このように散乱では θ が大きくなるが、電子が散乱をうける位置は表面近傍である。このように散乱に対しては電子と吸着粒子の相互作用は双極子散乱の場合のよゝうに単純に扱うことができ、吸着粒子の位置をパラメータとして結合波動関数を考えなければならない。

入射電子が波動関数 ψ としてある平面波であるとし、これが散乱された遷移確率を考えよう。その散乱振幅は吸着粒子の原子の位置 $\{R\}$ をパラメータとして含み、これを $f(k_i, k_s, \{R\})$ とする。原子 j の変位を u_j で表わすと、 $f(k_i, k_s, \{R\})$ は次のように展開できる。

$$f(k_i, k_s, \{R\}) = f(k_i, k_s, \{R_0\}) + \sum_{ja} \left(\frac{\partial f}{\partial R_{ja}} \right) u_{ja} + \dots \quad (2-16)$$

R_0 は原子の平衡位置、 a はカルテシアン座標である。(2-16) 式中の第 1 項は固定した原子による弾性散乱を表わし、2-2-2 章で述べた LEED の回折ピークを与え、第 2 項は 1 フォノン過程に相当する。 u_{ja} は 1 フォノンの生成・消滅演算子 (a_s^+ , a_s) を用いて次のように表わすことができる。

$$u_{ja} = \sqrt{\frac{\hbar}{2N\omega_s M_j}} \sum_{ia}^{(s)} (a_s + a_s^+) \quad (2-17)$$

M_i は原子の質量、 ω_s はフォノンのエネルギー、 N は単位胞の数、 $\xi_{ik}^{(s)}$ は変位の変位方向を表す方向ベクトルである。フォノンの放出過程を伴い、散乱された電子の場合の遷移行列要素は、断熱近似を仮定すれば次式で与えられる。

$$M_i(k_i, k_s, +S) = \langle n_{s+1} | f(k_i, k_s, \{R\}) | n_s \rangle \\ = (n_s + 1)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar}{2N\omega_s} \right) \sum_{ik} \left(\frac{\partial f}{\partial R_{ik}} \right) \frac{\xi_{ik}^{(s)}}{\sqrt{M_i}} \quad (2-18)$$

この場合、 $\omega_s > +S$ を満足して立体角 $d\Omega$ 中に電子が散乱される散乱確率は次式で表すことができた。

$$\frac{dS(k_i, k_s)}{d\Omega} = \frac{E_p m \cos^2 \theta_s}{2\pi^2 \hbar^2 \cos \theta_i} A |M(k_i, k_s, +S)|^2 \quad (2-19)$$

A は表面積である。(2-19) 式を計算するには (2-18) 式中の $\left(\frac{\partial f}{\partial R_{ik}} \right)$ を求めた必要があるが、これは吸着構造に敏感に依存し求めたのは容易ではない。現在 Ni(100)C(2x2)-CO の系に対し単純なモデルを仮定しての計算が報告されているのみである。³¹⁾

以上の議論で述べた、広角度に散乱された電子と吸着種の振動との相互作用は直接的であり短距離衝突散乱 (Short-range impact scattering) と呼ばれている。この特徴を以下にのべよう。

- ① 双極子散乱の場合成立した表面垂直双極子選択則が成立しない。衝突散乱では表面平行方向の電荷の

変動を伴う振動の励起によつても電子は散乱をうける。

② 電子は底角散乱され、散乱確率の角度分布は比較的一樣である。

③ 入射電子エネルギーが大まかになると散乱確率は増加する。

④ 衝突散乱による損失比 ρ の強度と弾性散乱比 ρ の強度とは相関がある。したがつて双極子散乱の場合のように相対強度を求めたことの意味である。衝突散乱と双極子散乱の強度比は次式のように見様とされた。³⁴⁾

$$I_{\text{impact}} / I_{\text{dipole}} \approx 10^{-9} |R_I|^{-2} \left(\frac{\hbar \omega \epsilon_0}{e^2} \right)^2 \quad (2-20)$$

ただし $\hbar \omega$ は eV 、 e^2 は電気素量との比を単位としていた。(2-20)式より、次のような特徴を認めとることができた。

⑤ 損失エネルギーが大まかになると、振動励起に対する衝突散乱の比率が大きくなる。

c. 共鳴散乱

気相分子による電子の散乱実験の場合、振動励起の散乱断面積は共鳴散乱が支配的であることが報告されている。³⁵⁾

球対称ポテンシャルによる散乱の場合、部分波分解法により散乱断面積を求めたことができ、全断面積の表式は次式のようになる。³⁶⁾

$$\sigma^{\text{total}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_{\ell}^{\text{total}}, \quad \sigma_{\ell}^{\text{total}} = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell+1) \sin^2 \delta_{\ell} \quad (2-21)$$

δ_{ℓ} は phase shift と呼ばれた量であり、散乱ポテンシャルが存在する場合としない場合の軌径波数間の位相差である。 δ_{ℓ} が $(n + \frac{1}{2})\pi$ であるとき $\sigma_{\ell}^{\text{total}}$ は最大になり、散乱断面積が大きくなる。この場合、 ℓ 番目の部分波が散乱ポテンシャルと共振したといひ、その項が散乱を支配することになる。物理的には、ポテンシャルが 0 より上下仮想的なエネルギー準位をもつ場合 (図 2-5 (a))、そのエネルギーに合ったエネルギーで入射してくる粒子は一時的に束縛され、この場合に共振がおこる。特に $\ell=1$ の場合には遠心力によるポテンシャルが重なり準安定な束縛状態はより安定となる (図 2-5 (b))。分子による電子の散乱の場合には、その空準位に電子が束縛されると考えられる。

共振散乱による振動励起の機構の概略は (図 2-5 (c)) に示されている。分子の空軌道に入射電子がトラップされ、負イオンと共振状態を作り原子間距離が変り電子を放出して励起した際、高い振動準位に戻ったが、て放出された電子は振動励起のエネルギー

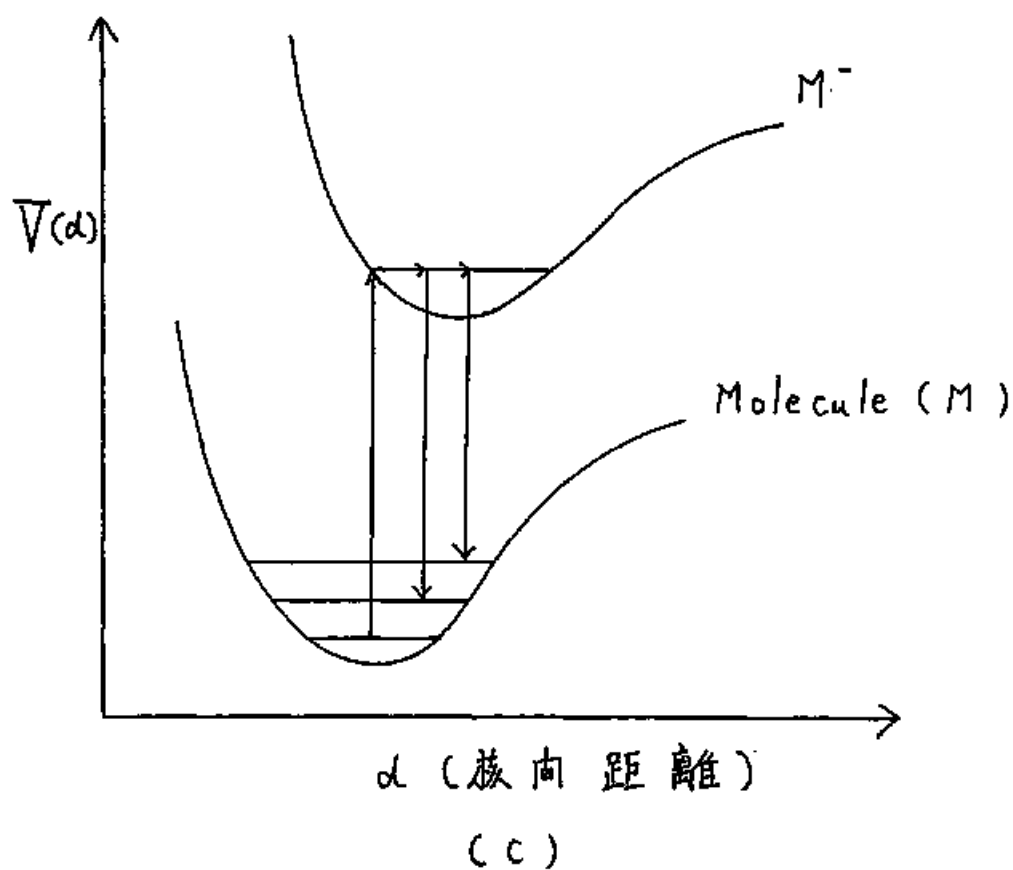
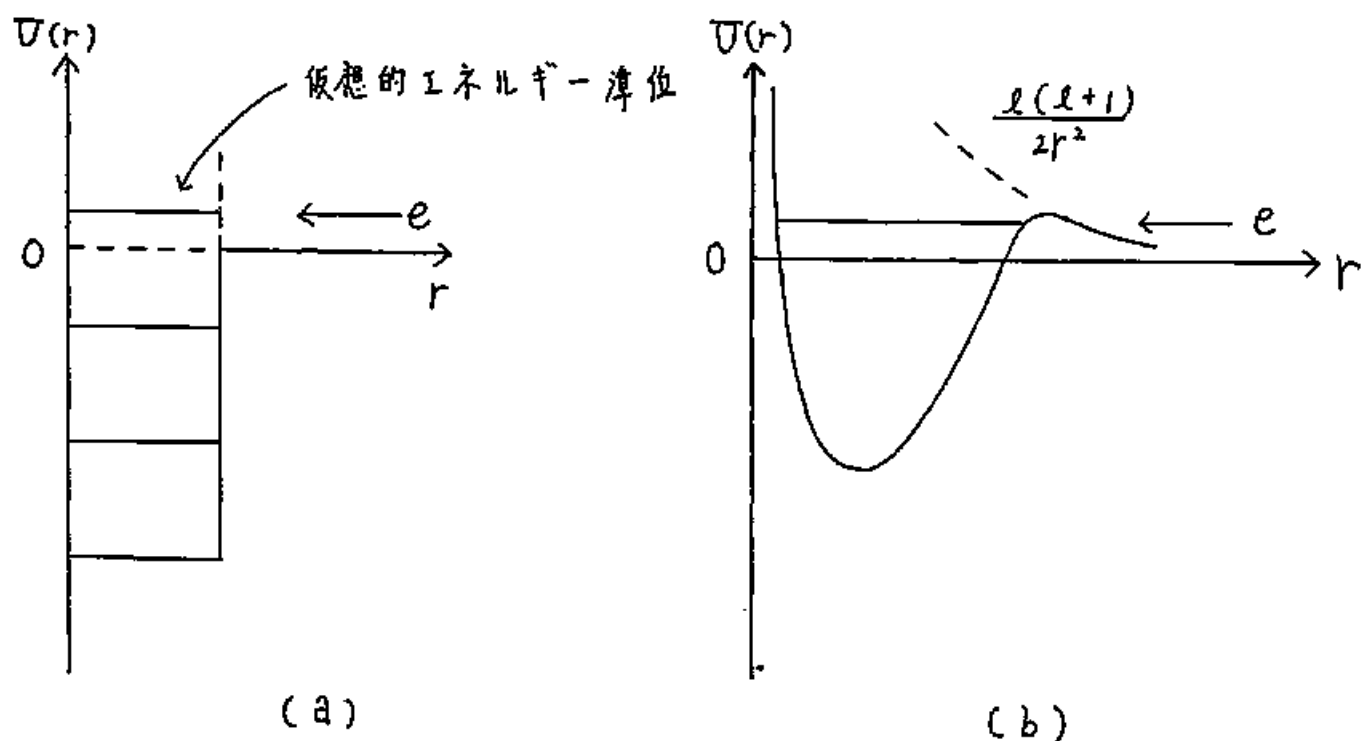


图 2-5 (a) (b) 仮想的エネルギー準位
(c) 原子間ポテンシャルエネルギー

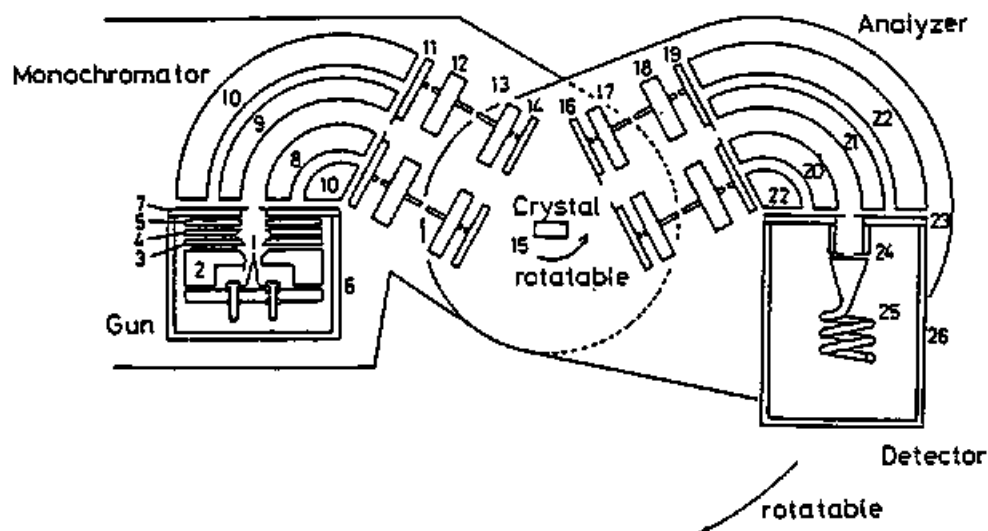


Fig. 2-6 Schematic of the electron energy loss spectrometer.

1. Cathode (W fil.)
2. Reflector
- 3-5. Anodes
6. Gun envelope
7. Monochromator slit
8. Monochromator inner electrode
9. Monochromator outer electrode
10. Monochromator envelope
11. Monochromator slit
- 12-14. Accelerator lens system
15. Sample crystal
- 16-18. Decelerator lens system
19. Analyzer slit
20. Analyzer inner electrode
21. Analyzer outer electrode
22. Analyzer envelope
23. Analyzer slit
24. Ghost reduction slit
25. Detector (channel type SEM)
26. Detector envelope

- ① W フィラメントから出た電子銃を電子銃として用いた。
- ② E 170 X 線管を用いて単色化された。
- ③ 加速して電子銃を出射した。
- ④ 減速して電子銃を反射した。
- ⑤ エネルギーを分析器により入射電子中特定のエネルギーを分離した。
- ⑥ 検出器により通過電子数を計測した。
- ⑦ 各チャンネルを構成しておいて電子銃を挿入した。
- ⑧ 全チャンネルに入射電子を直接おいて入射エネルギーを測定した。
- ⑨ 20 eV のエネルギーを分解能 (半値幅) 7 meV を得た。

○ 127° 静電偏向型分光器の作動原理

この分光器の役割は特定の運動エネルギーを有する電子の透過を許すことにある。この電子は、内側の電極が正、外側の電極が負の電位をかけた場合、内側の電極間に沿って運動する。この電場は、外側の電極間に沿って運動する電子の軌道を偏向させる。この偏向角は、電子の運動エネルギーに依存する。

電子が入射した場、電場が与えられた向心力と運動エネルギーに依存する遠心力が一致する場合のみ、電子は中心軸から一定の距離の円軌道を描く。よって図 2-6 の 7, 19 のスリットから入射した電子中、ある特定の運動エネルギーをもった電子のみが 23 のスリットから出射する。円筒電極を 127° にしてある理由も、この角度において電子が一次の収束を示すためである。

半径 R_1 の内側電極に V_1 、半径 R_2 の外側電極に V_2 の電位をかけた場合、中心軸から r の距離にある点に形成された電場は $\Delta V = V_1 - V_2$ として、

$$E = \frac{\Delta V}{r \ln(R_2/R_1)} \quad (2-22)$$

で与えられた。電子が半径 r の円軌道を描くとき、遠心力は $m v^2 / r$ (m : 電子の質量, v : 電子の速さ) であるから、中心から距離 r のスリットから垂直に入射した電子が円軌道を描く条件は、 $\frac{1}{2} m v^2 = E_{\text{pass}}$ として

$$E_{\text{pass}} = \frac{e \Delta V}{2 \ln(R_2/R_1)} \quad (2-23)$$

で与えられた。本研究で用いた分光器は $E / 70 \times 10^4$ 、エネルギー分析器として $R_1 = 19 \text{ mm}$, $R_2 = 26 \text{ mm}$ であるから、分光器を通加した電子のエネルギー (

通過エネルギー)は

$$E_{\text{pass}} = 1.59 e \Delta V \quad [\text{eV}] \quad (2-24)$$

を示された。

分析器の分解能(透過電子のエネルギー分布にあ
りる半値幅) ΔE は

$$\Delta E \approx \left(\frac{\Delta S}{s} \right) E_{\text{pass}} \quad (2-25)$$

を見積もられた。⁷⁰⁾ ΔS はスリット幅、 s は電子軌道の
半径である。したがって通過エネルギーが小さく
なると、つまり内外電極の電位差が小さく
なるとエネルギー分解能は小さくなる。しかし
ながら現実には通過電子数が減少する
ため、極端に小さな通過エネルギー
を用いることはできない。

① 内外電極の電位差を小さくすると相対的に電極表
面の不均一に起因する電場のゆがみが大きくなる。
② 電子の運動エネルギーが小さくなると、相対的に
電子間相互作用、残留磁場の効果が大きくなり、収
束性が減少する。

本研究では、振動 EELS には $E_{\text{pass}} = 0.5 - 0.8 \text{ eV}$ 、電
子遷移 EELS には $E_{\text{pass}} = 12 \text{ eV}$ を用いた。

。電子数の計測

管上に入射する電子の数を、EM S 二次電子増倍器を用いて計測した。増倍率は、6081 倍と測定された。増倍率は、6081 倍と測定された。増倍率は、6081 倍と測定された。

。測定方法

本研究では、試料表面に反射した電子を、二次電子増倍器を用いて計測した。増倍率は、6081 倍と測定された。増倍率は、6081 倍と測定された。増倍率は、6081 倍と測定された。

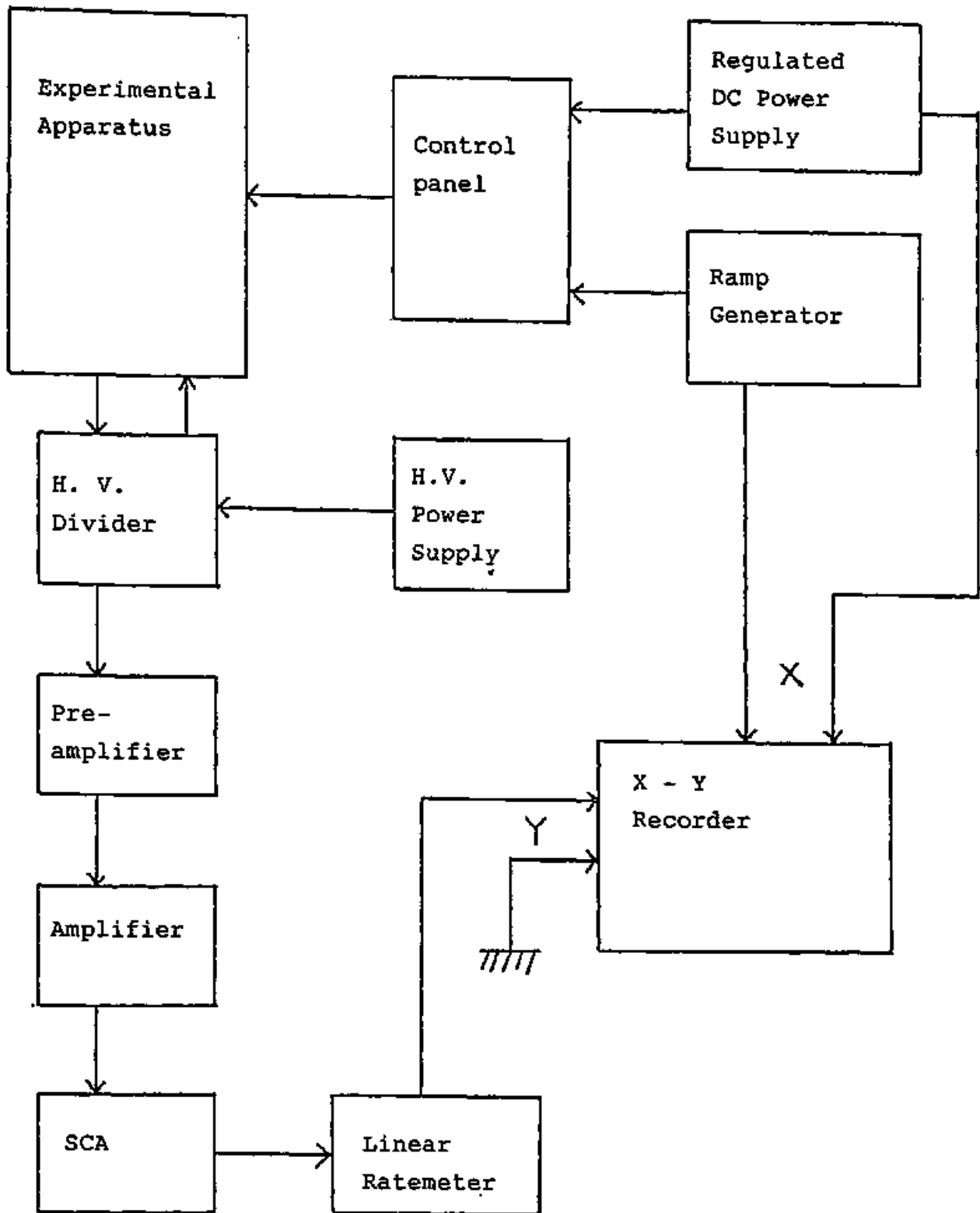


图 2-7 HREELS 测定回路の 70.7 图

エネルギー分析系により行なう。スペクトルの
入射電子エネルギー依存性の測定は、エネルギーに
対して、エネルギー分析器の通過エネルギーを一定に
保ち、加速、減速電位を変化させて行なう。

2-2-2 低速電子回折 (LEED)

1. 原理

100 eV 以下の低速電子は表面原子との干渉による
相互作用が大きく、表面原子層で反射、散乱され、
また、1 ~ 100 eV の電子の波長は、その散乱角の
より、結晶表面の 2D 単位格子及びその散乱子の
より、超格子の大きさと同じ大きさの格子を形成し、
その回折像は表面構造を反映したおこる。回折
条件、すなわち、表面 2次元格子と、その逆格子は
原子面に垂直な点格子条件から観測される。

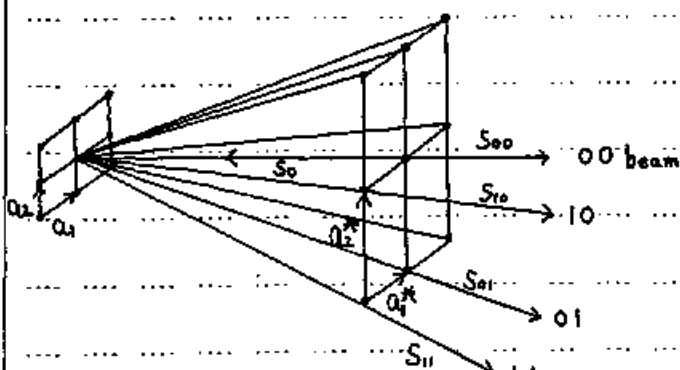


図 2-8 2次元格子による回折

原子面に垂直な点格子条件から観測される。回折
条件、すなわち、表面 2次元格子と、その逆格子は
原子面に垂直な点格子条件から観測される。

了。

基底ベクトル a_1, a_2 で与えられた 2 次元単位格子
 上の回折を考えた。単位ベクトル S_0 の方向から電
 子が入射し、単位ベクトル S の方向に回折度の極
 大が観測されたとする (図 2-8)。電子の波長を λ と
 すれば、以上のベクトルは次の Laue 条件を満たす。

$$\begin{cases} a_1 \cdot (S - S_0) = h_1 \lambda \\ a_2 \cdot (S - S_0) = h_2 \lambda \end{cases} \quad (2-26)$$

(h_1, h_2 は整数)

逆格子ベクトル a_1^*, a_2^* を次のように定義する。

$$a_i \cdot a_j^* = \delta_{ij} \quad (i, j = 1 \text{ or } 2) \quad (2-27)$$

式 (2-26), (2-27) より、回折ビームの方向 S は次式
 で与えられた。

$$\frac{1}{\lambda} (S - S_0) = h_1 a_1^* + h_2 a_2^* \quad (2-28)$$

よって回折ビームの方向は逆格子ベクトル $G = h_1 a_1^* + h_2 a_2^*$ により決定され、回折像は結晶表面の逆格子
 を反映したものである。

回折条件は、Ewald 球の作図により簡単に表わ
 ることができ、図 2-9 は波長 λ の電子が S_0 方向 (

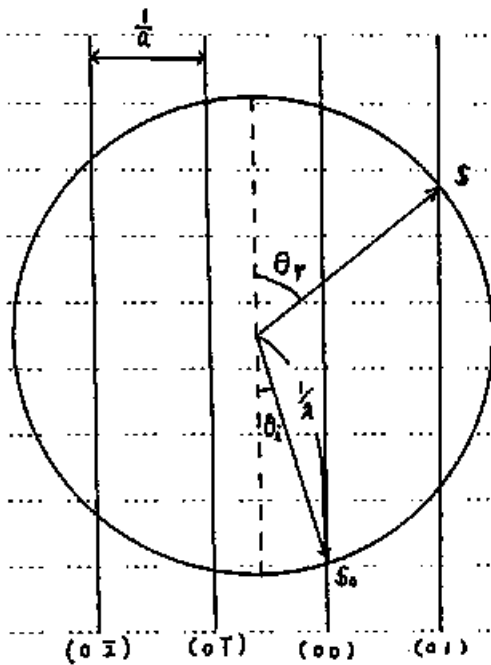


図 2-9. Ewald 球

規則的に配列した場合には、LEEDにはその規則性を反映した回折像が現れる。吸着粒子の配列が無秩序な場合、吸着粒子によって散乱された電子は回折像をなすはず、LEEDには下地結晶表面の周期性による回折スポットと一樣なバックグラウンドが重なって観測される。気体の吸着により下地の結晶構造の配列が乱された場合には回折スポットは消失し、一樣なバックグラウンドのみが観測される。

入射角 θ_i) から格子定数 a の結晶表面に入射した場合の作図である。回折に λ の現れた方向 S (反射角 θ_r) は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\lambda} \sin \theta_r = h_1 \frac{1}{a} + \frac{1}{\lambda} \sin \theta_i \quad (2-29)$$

つまり

$$a (\sin \theta_r - \sin \theta_i) = h_1 \lambda \quad (2-30)$$

結晶表面に原子、分子が吸着した場合、吸着粒子が規則的に配列した場合には、LEEDにはその規則性を反映した回折像が現れる。吸着粒子の配列が無秩序な場合、吸着粒子によって散乱された電子は回折像をなすはず、LEEDには下地結晶表面の周期性による回折スポットと一樣なバックグラウンドが重なって観測される。気体の吸着により下地の結晶構造の配列が乱された場合には回折スポットは消失し、一樣なバックグラウンドのみが観測される。

2. 測定装置

図 2-10 に本研究で使した L E E D 装置の概略を示す。電子銃の偏向板の電圧は約 5 kV の高圧で、電子の速度は約 1×10^{-6} A の電流で撮影した。

本装置は、電子銃、偏向板、蛍光板、検出器、および電子光学系から構成されている。電子銃は、約 5 kV の高圧で、電子の速度は約 1×10^{-6} A の電流で撮影した。

本装置は、電子銃、偏向板、蛍光板、検出器、および電子光学系から構成されている。電子銃は、約 5 kV の高圧で、電子の速度は約 1×10^{-6} A の電流で撮影した。

2-2-3 オージェ電子分光 (AES)

1. 原理

オージェ電子分光 (AES) は原子から放出さ

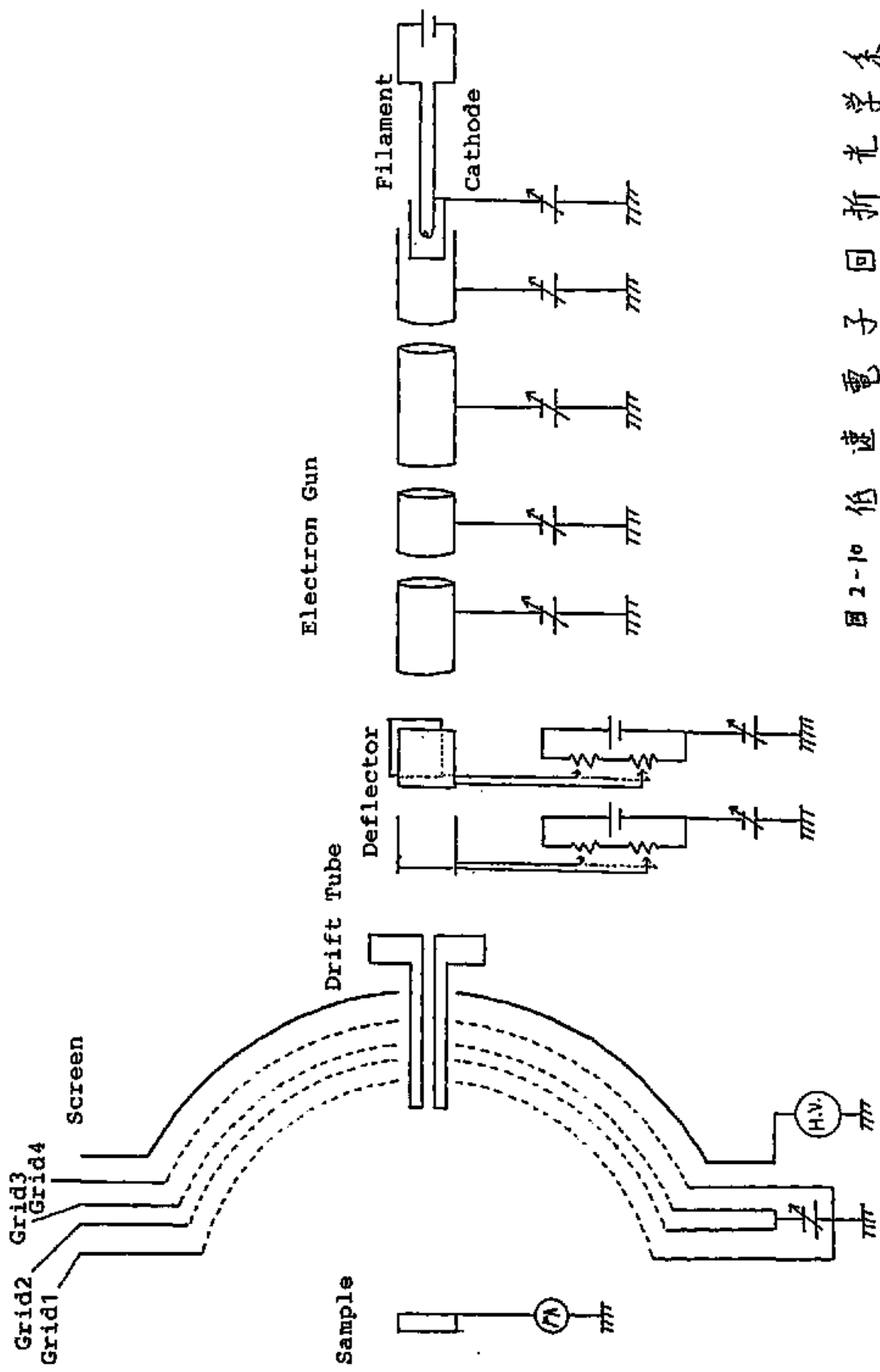


图 2-10 低速电子回旋光学系

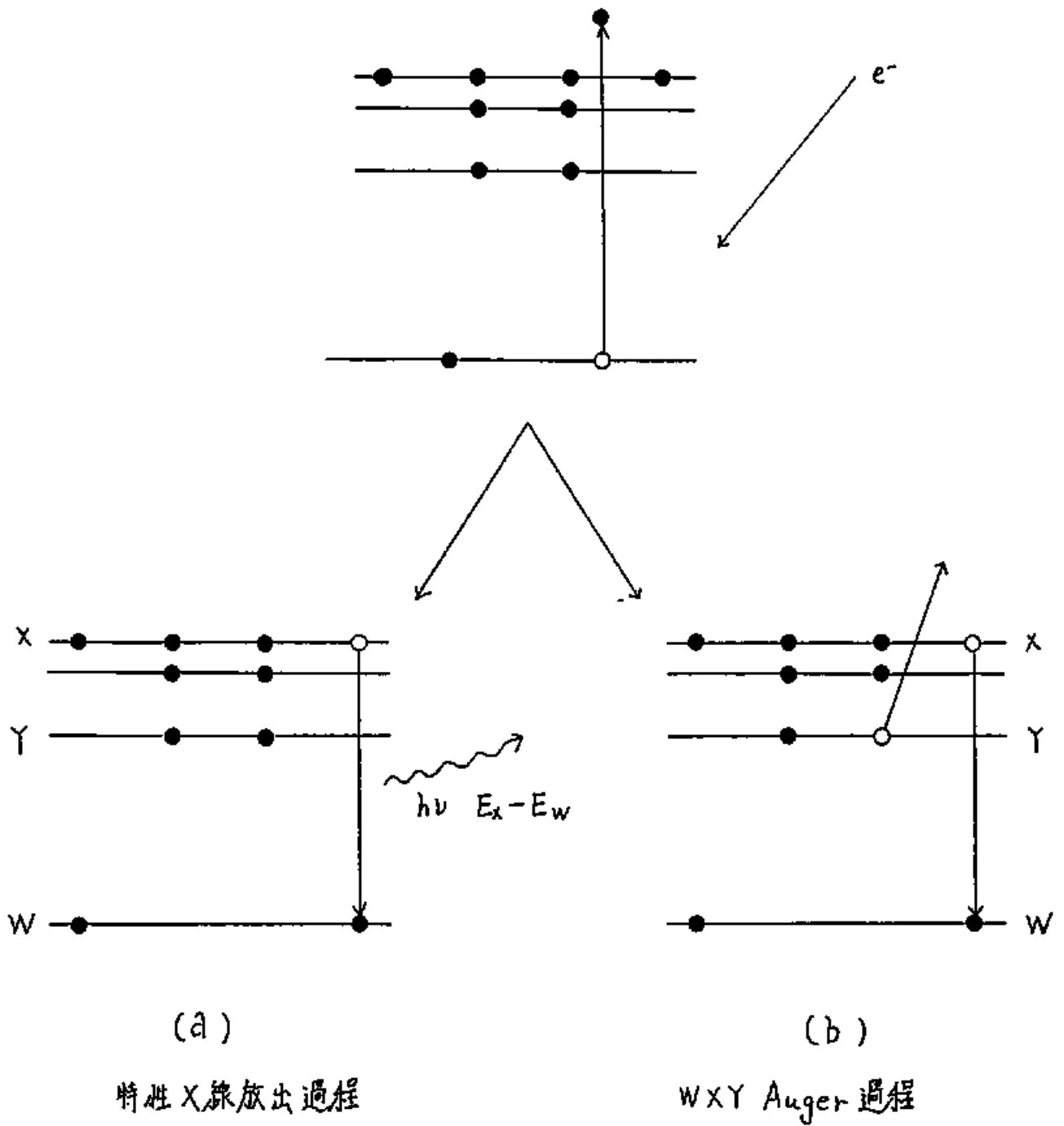


圖 2 - 11 (a) 特性X線放出過程 及 (b) Auger 過程

1. 過程である。内殻のイオン化エネルギーが $2keV$ 以下の場合は、オージェ過程による脱励起の確率が 90% 以上である。内殻 W 上空孔が生じ、X 殻の電子が空孔をうめて Y 殻の電子が放出された場合、WXY オージェ過程と呼ぶ。例えば W が K 殻、X, Y が L 殻の場合は KL オージェ過程であり、W が L 殻、X, Y が価電子帯 (valence band) の場合は外殻名のかわりで V で表わし、L V V オージェ過程と呼ぶ。

WXY オージェ過程の場合、オージェ電子のエネルギーは次式で与えられた。

$$E(W, X, Y) = E(W) - E(X) - E(Y, X) \quad (2-31)$$

ここで $E(W)$, $E(X)$ は W, X 準位の電子の結合エネルギーである。 $E(Y, X)$ は Y 準位の電子の結合エネルギーであるが、X 準位上空孔が生じたことによる電子軌道変形の補正を含んでゐる。通常この補正は $1eV$ 以下であるため $E(Y, X) \sim E(Y)$ である。式 (2-31) よりオージェ電子のエネルギーは各元素に特有であることがわかった。

オージェ過程で放出された電子数に励起された原子数に比例する。したがって表面吸着種の相対的原子量は、吸着態に含まれた原子の信号強度を測定することにより見極められた。オージェ電子の信号強度は微弱であり、また信号対バックグラウンド比 (S/B) が小さいため、AES スペクトルは一次微分形 ($dN(E)/dE$) で測定した。オージェ電子

の倍率のピークの型をダウンス型と仮定すると、一次微分したスペクトルのピークの高さ（極大点—極小点間）は元のピークの強度（面積）に比例し、ゆえに励起された原子数に比例する。¹¹⁾ 本研究ではこのSiのオージェピークの高さの比を露出量に關してプロットすることにより吸着曲線を求めた。

2. 測定装置

図2-12に本研究で使用したAES装置の概略を示す。電子のエネルギー分析にはLEED装置を阻止電場型電子エネルギー分析器として用いた。グリッド上の阻止電位 $-V$ をかけた場合、グリッドを通過するのは運動エネルギーが eV 以上の電子である。よってスプリーン上に到達する電子の電流 $i(V)$ は、阻止電位 V の関数として次式で表わされた。

$$i(V) \propto \int_{E=eV}^{\infty} N(E) dE \quad (2-32)$$

$N(E)$ は試料表面から放出された電子のエネルギー分布である。オージェ電子による信号ピークは $N(E)$ に含まれてゐる。前節で述べたように、スペクトルは一次微分形 $dN(E)/dE$ で測定した。(2-32)式より、 $dN(E)/dE$ は次式で与えられた。

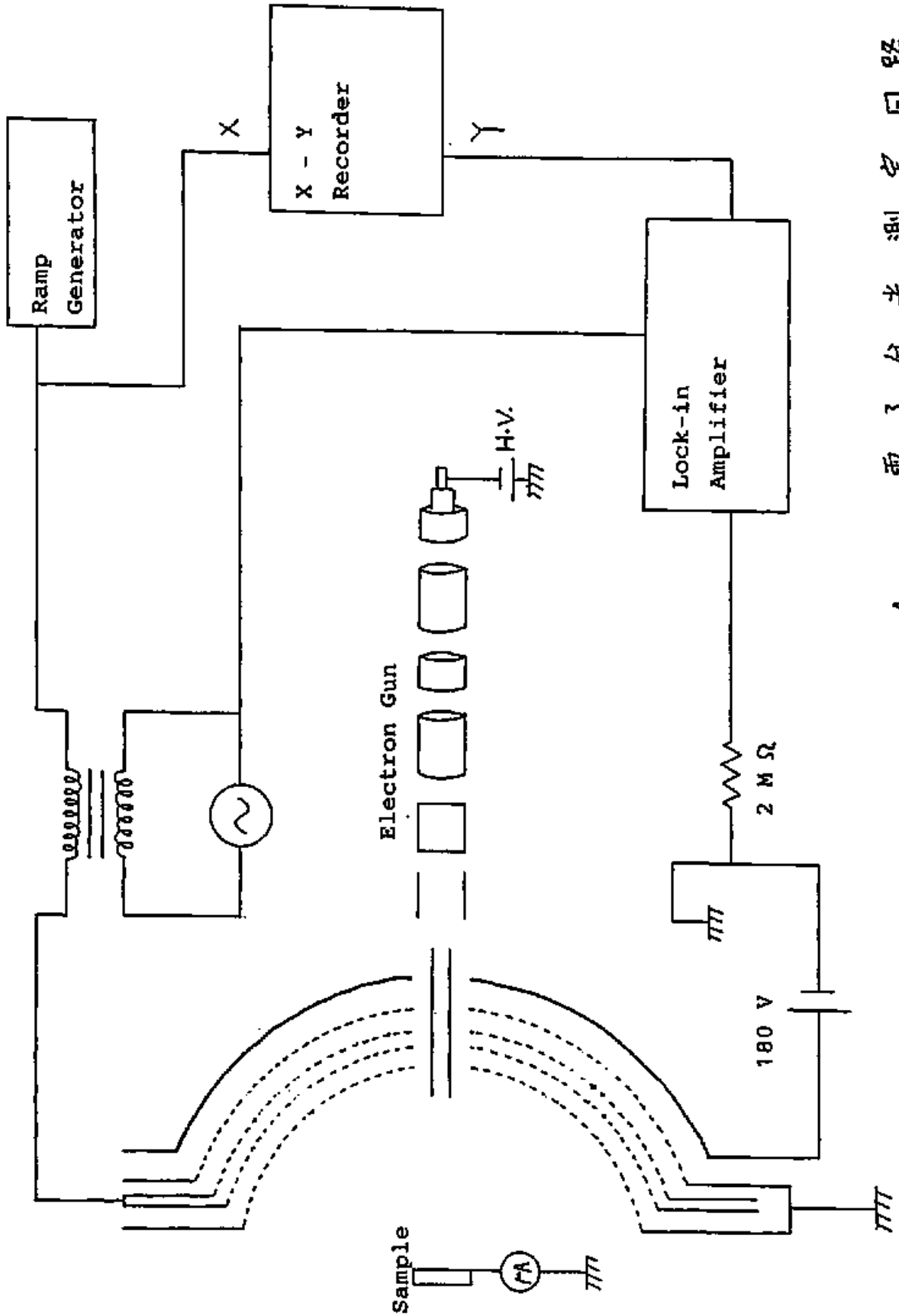


图 2-12. Auger 电子分光测定回路

$$dN(E)/dE \propto d^2 i(V)/dV^2 \quad (2-33)$$

$i(V)$ の微分は本邦ンシヤル変調微分法を用いて行な
れた。その原理は次の通りである。阻止電位 V に変
調電圧 $V_m \sin \omega t$ をかけ、これに同期する電流 $i(V +$
 $V_m \sin \omega t)$ を検出する。 $i(V + V_m \sin \omega t)$ は次のように
展開できる。

$$i(V + V_m \sin \omega t) = i(V) + i'(V) \cdot V_m \sin \omega t + \frac{i''(V)}{2!} V_m^2 \sin^2 \omega t + \dots \quad (2-34)$$

式 (2-34) より振動数 2ω の信号振幅 $A(2\omega)$ は

$$A(2\omega) = \frac{V_m^2}{4} i''(V) + \frac{V_m^4}{96} i^{(4)}(V) + \dots \quad (2-35)$$

と与えられた。よって変調電圧 V_m が小さい場合には
 $A(2\omega)$ は $i''(V)$ 、したがって $d^2 N(E)/dE^2$ に比例する。本研
究では Γ リンクトリニオン (NF, C I C U I T
D E S I G N B L O C K 夜, model LI-574) を用
いて $A(2\omega)$ を測定した。

分光器中、 Γ リンクトリニオンは L E E D の場合と同
様の理由で精製してある。阻止電位は Γ リンクトリニオン
の 2 枚の Γ リンクトリニオンにかけ、電場の均一性を得る。ス
 Γ リンクトリニオンは $+180V$ の電位をかけ、低速の電子を吸
引するとともにスワリニオンからの二次電子の放出を

所にてある。本研究では試料表面に入射する電子のエネルギーは1.5 KeV, 入射電流は $\sim 3 \times 10^{-6}$ Aを用いた。また変調電圧は8 V_{p-p} (極大点-極小点間)で測定した。

2-3 Si (111) 清潔表面の作製

試料として用いたSi (111) ウエハ (信越半導体製) は boron 濃度 $\sim 7 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ としてあり p-型 (且つ *intrinsic*) であり抵抗値は $10 \Omega \text{cm}$ である。試料は $7 \times 8 \text{ mm}$ の長方形で長辺 (8 mm) 方向が $\langle 211 \rangle A_z$, 短辺 (7 mm) 方向が $\langle 110 \rangle A_z$ となる。試料は $\langle 211 \rangle A_z$ 方向が EELS 分光系の電子の入射面 (水平方向) となるように設置した。試料は Ta で作成した試料ホルダに設置した (図 2-13)。

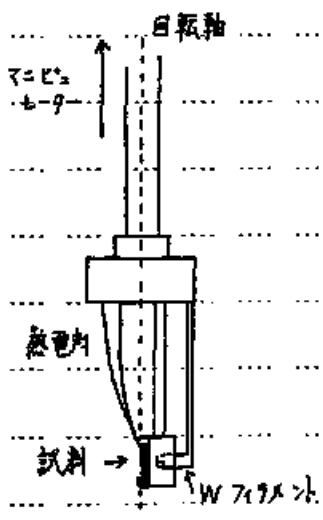


図 2-13 ウエハホルダ

試料は背後の Ta 板と密着させてあり試料の密着面は電気が通らずに抵抗を小さくするためにガラス切りで一面に傷をつけてある。試料の加熱はタングステンフィラメント ($0.16 \text{ mm} \phi$) からの電子衝撃により行なった。フィラメントが5度出された熱電子は加えられて試料背後の Ta 板に当たり Ta 板を加熱してその熱伝導により

試料を加熱終了。試料の温度は $W-Re$ (3%) / $W-Re$ (25%) 熱電対及びパイロメータにより測定した。
 試料は了上之と蒸留水で数回洗浄した後試料ホルダ-にとりつけ、 UHV 装置内に設置した。ベ-ン-ク後 UHV が得られた後試料ホルダ-と試料を加熱 ($\sim 1100 K$) して脱ガスを行なった。脱ガス中試料の汚染を防ぐため $2 \times 10^{-9} Torr$ 以下の真空度を保った。脱ガス後 Ne^+ -イオンの衝撃 (200 分) 及び加熱 ($\sim 1150 K$) (5 分) のサイクルを数回くり返し、清浄表面を作製した。 Ne^+ -イオンの衝撃は、真空系内を $5 \times 10^{-9} Torr$ の Ne ガスで満たし、イオンの銃で Ne^+ イオンを作り、試料に $-500 V$ の電位をかりて Ne^+ イオンを衝突させたことにより行なった。 Ne ガスを導入する際には前述した UHV のホ-ルを作動させておき、蒸気と導入した Ne 以外の残留ガスを極力除いた。イオンの銃では W フィラメントとグリッド間に $100 V$ の電位をかり、電子衝撃により Ne をイオン化した。イオンの電流は $50 mA/cm^2$ であった。
 以上の操作で作製された $Si(111)$ 表面は、 C, O などの残留不純物が AES の検出限界以下 (オ-ジ- 10^{-2} 高 $H(1s)$ / $H(Si 2s)$ 比 < 0.001) であり、明瞭な (7×7) $LEED$ パターンを示したのを清浄表面と規定した。

2 - 4 気体試料

気体試料はガラス容器に封入された高純度 O_2 , 蒸留水 (H_2O), 及び重水 (D_2O) の蒸気を使用した。気体試料はステンレス鋼製のガス導入系 (図 2-1) に導入した。その後測定室に導入した。ガス導入系を大気圧から排気する手順は次の通りである。(図 2-1 参照)

- (1) R.P. を始動させ、バルブの①, ②, ③を開く。約 10^{-1} Torr まで排気する。
- (2) バルブの④を閉じ、S.P. を液体窒素系で冷却する。約 10^{-3} Torr まで排気する。この間バルブ⑤を開き、T.M.P. を始動させておく。
- (3) バルブ②, ③を閉じ、バルブ④を開いて T.M.P. による排気を行なう。約 10^{-6} Torr まで排気する。
- (4) T.M.P. で排気し、フッペーキングを行なう ($\sim 200^\circ C$, ~ 10 時間)。

以上の操作で 10^{-10} Torr 台の真空が得られた。このガス導入系に気体試料を導入する場合、前もって気体試料の導入に伴う排気を数回くり返し、系内器壁からの置換脱離による汚染を防いだ (washing out)。

H_2O , D_2O 試料は共に市販の高純度蒸留水、及び重水 (重水蒸化率は 99.85%) を用いた。本研究ではこれをさらに蒸留、精製した。その手順は次の通りである。

7.1才水シフを働かせた。H₂O, D₂Oの導入圧は
 1×10^{-6} Torrである。気体の露出量は $\int P dt$ により
見積られた。ここでPは気体試料の導入圧, tは露
出時間である。以下、露出量は $\int P dt = 1 \times 10^{-6}$ (Torr
秒)を1と定義する。

第 3 章 結果と考察

3-1 Si (111) (7×7) 表面と O₂ 分子との反応

この章では、Si (111) (7×7) 清浄表面と O₂ 分子との反応を振動 EEL S を主体とすると、複合解析手段 (他に電子遷移 EEL S, LEED, AES) を研究した結果を述べる。吸着状態の吸着量依存性、加熱温度依存性の研究結果を述べ、さらに Si (111) 表面の初期酸化過程の新たなモデルを提案する。

3-1-1 実験結果

1. LEED, AES

Si (111) (7×7) 清浄表面は明瞭な (7×7) LEED パターンを示す。この表面を 300 K において 1 L の O₂ に露出した場合、全ての LEED スポットの強度が減少したが、また (7×7) パターンが観測された。5 L の O₂ に露出した場合、全ての低次スポットが消失し、diffuse 状 (1×1) パターンと一様なバックグラウンドが重なって観測される。10 L の O₂ に露出した場合、全ての LEED スポットは消失し、一様なバックグラウンドのみが観測される。以上の観測結果より、O₂ が吸着した場合不規則な構造をセツ表面層が

形成されたこと became 了。.....

図 3-1 は O-K L L 才 - ジ エ E - 7 強度と Si-L₂₃ V V

才 - ジ エ E - 7 強度の比 I (O K L L) / I (Si-L₂₃ V V)

と露出量の関数としてプロットして得た吸着曲線で

ある。各測定点は Si (111) (7x7) 清浄表面をその都

度作製し、300 K において各々示された量の O₂ に露

出し得られたものである。~12 L まで吸着曲線は

急激な立ち上がりを見せ、O₂ の吸着量が急速に増加

する三つを示している。~12 L 以降の吸着曲線はゆ

るやかに立ち上がり、吸着量が徐々に増加してゆく

ことを示している。吸着種と結晶の表面第一層の原

子の個数の比を被覆率 θ と定義する。Si (111) - O₂

吸着面の各露出量に対する θ は次の仮定をもとに

見積られたこと became 了。の I (O - K L L) / I (Si -

L₂₃ V V) は θ に比例するものとする。これは、酸素

の深さ方向の分布、才 - ジ エ E 電子の脱出深度などの

要素を無視する二つに對応する。② 吸着曲線より、

~12 L まで第一段階の吸着が終り、以後第二段階の吸

着が進行する。このこと became 了。この ~12 L の吸着量を

θ = 1 とする。これに對して θ = 1 とすることは

従来の研究で報告されていゝ。^{6, 7, 12-14}) 図 3-1 に

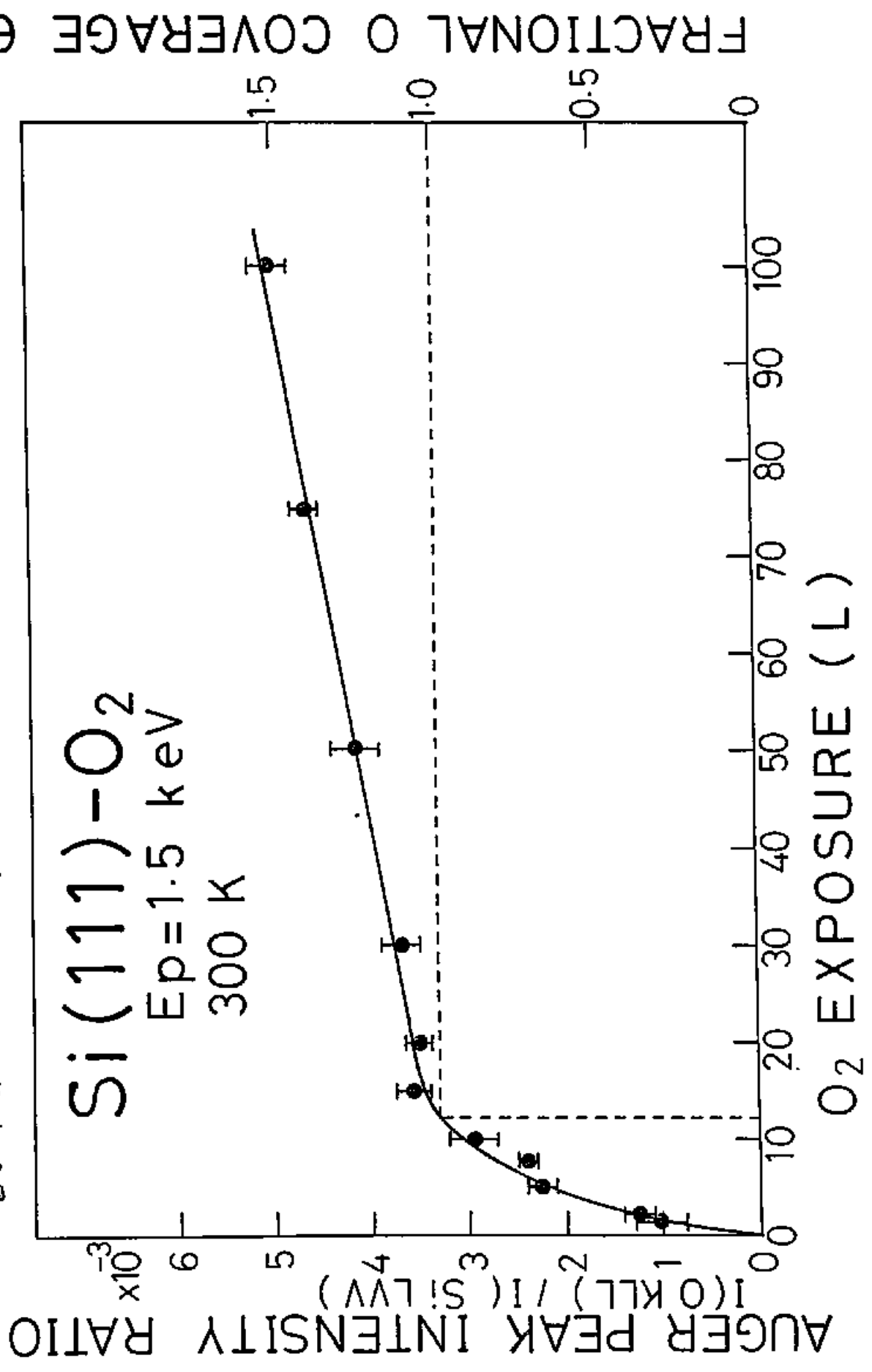
以上の見つけりによる θ の値を示してある。θ は電

子遷移 E₁ E₂ L S の測定結果から見積もったが、A

E₅ 上より見積もるとよく一致した。(3-1-3 章 参

照)

图 3-1 Si(111) - O₂ 吸附曲线



FRACTIONAL O COVERAGE θ

2 振動 E E L S

a 露出量依存性

図 3-2 は 300 K における Si (111) (7×7) 清浄表面と Si の O₂ 吸着面の E E L S スペクトルである。入射電子エネルギー (E_p) は 19.3 eV を用いた。清浄表面の E E L S スペクトルには ~ 1000 meV まで連続的損失エネルギー損失が存在する (図 3-2 (a))。その損失強度は損失エネルギーの増大とともに減少する。また弾性散乱ピークの半値幅は 17 meV であり、 $\theta = 1$ L 上のエントロピーにおける分光器の分解能は 7 meV である。また $\theta = 5$... 弾性散乱ピークの自然幅は (ガウス関数型ピークを仮定すると) $\sqrt{17^2 - 7^2} = 15.5$ (meV) と存在する。O₂ を露出した場合、露出量が増加するとともに連続的損失の強度は大幅に減少したが、 $\theta = 1$ に相当する露出量においても見かけ上連続的損失は消失しない (図 3-2 (e))。

清浄表面を 1 L の O₂ に露出した場合、96, 108, 123, 155 meV に振動ピークが観測された (図 3-2 (b))。96, 108, 123 meV ピークは E_p とは無関係に観測されたが 155 meV ピークは低エネルギー ($E_p \sim 6$ eV) では観測されず、より高いエネルギー ($E_p \sim 19$ eV) で明確に観測された。

露出量 2 L の場合、96, 124, 155 meV にピークが観

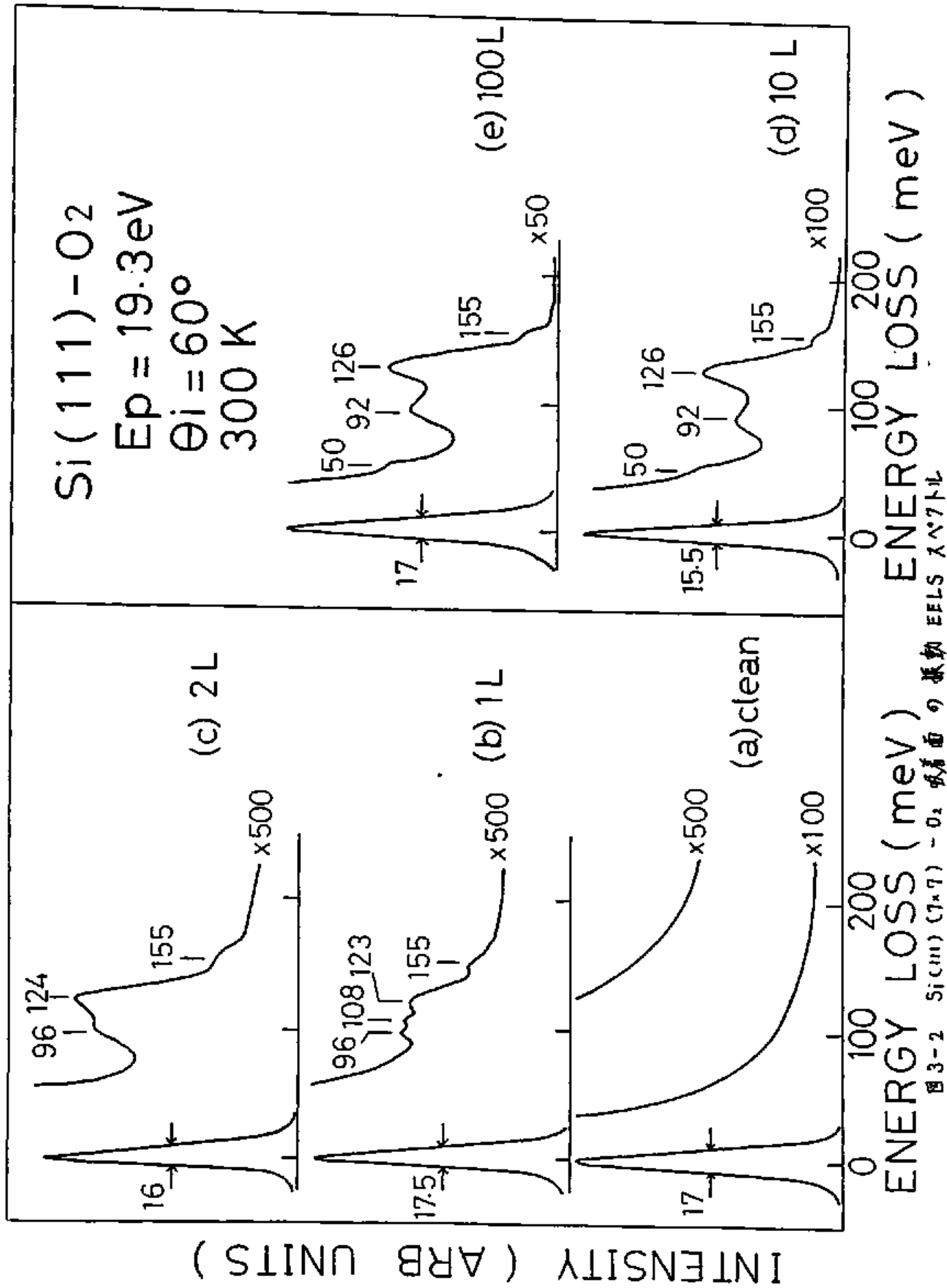


図3-2 Si(111) (7×7) - O₂ 吸着面の EELS スペクトル

観測された (図 3-2 (c)) 。 1 L の場合に比べ $\nu = 7$ のスペクトルと相対強度の変化がみられ、スペクトルの形状が変化している。

露出量 10 L の場合、50, 92, 126, 155 meV に $\nu = 7$ が観測された (図 3-2 (d)) 。 1, 2 L の場合に比べ、スペクトルの形状が変化している。

露出量 100 L の場合、50, 92, 126, 155 meV に $\nu = 7$ が観測された (図 3-2 (e)) 。 スペクトルの形状は 10 L の場合と類似しており、全体の損失強度が約 2 倍となっている。

露出量 1 ~ 10 L の場合、 $\nu = 7$ の相対強度に変化がみられた。この事実は吸着状態が複数存在し、互いの相対量が吸着量によって変化することを示している。露出量に依存した振動スペクトルの変化が着しい領域は A. E. S. の吸着曲線が急激に立ち上がった領域と一致している。

b. 加熱変化

図 3-3 (a) - (d) は Si (111) - O_2 吸着面 (300 K, 1 L) と互いに高温に加熱処理したときの EELS スペクトルである (測定は 300 K で行った) 。

400 K に 1 分間加熱した場合、155 meV $\nu = 7$ は消失し、他の $\nu = 7$ はほとんど変化しない (図 3-3 (b)) 。

700 K に 1 分間加熱した場合、108, 123 meV $\nu = 7$ には

INTENSITY (ARB. UNITS)

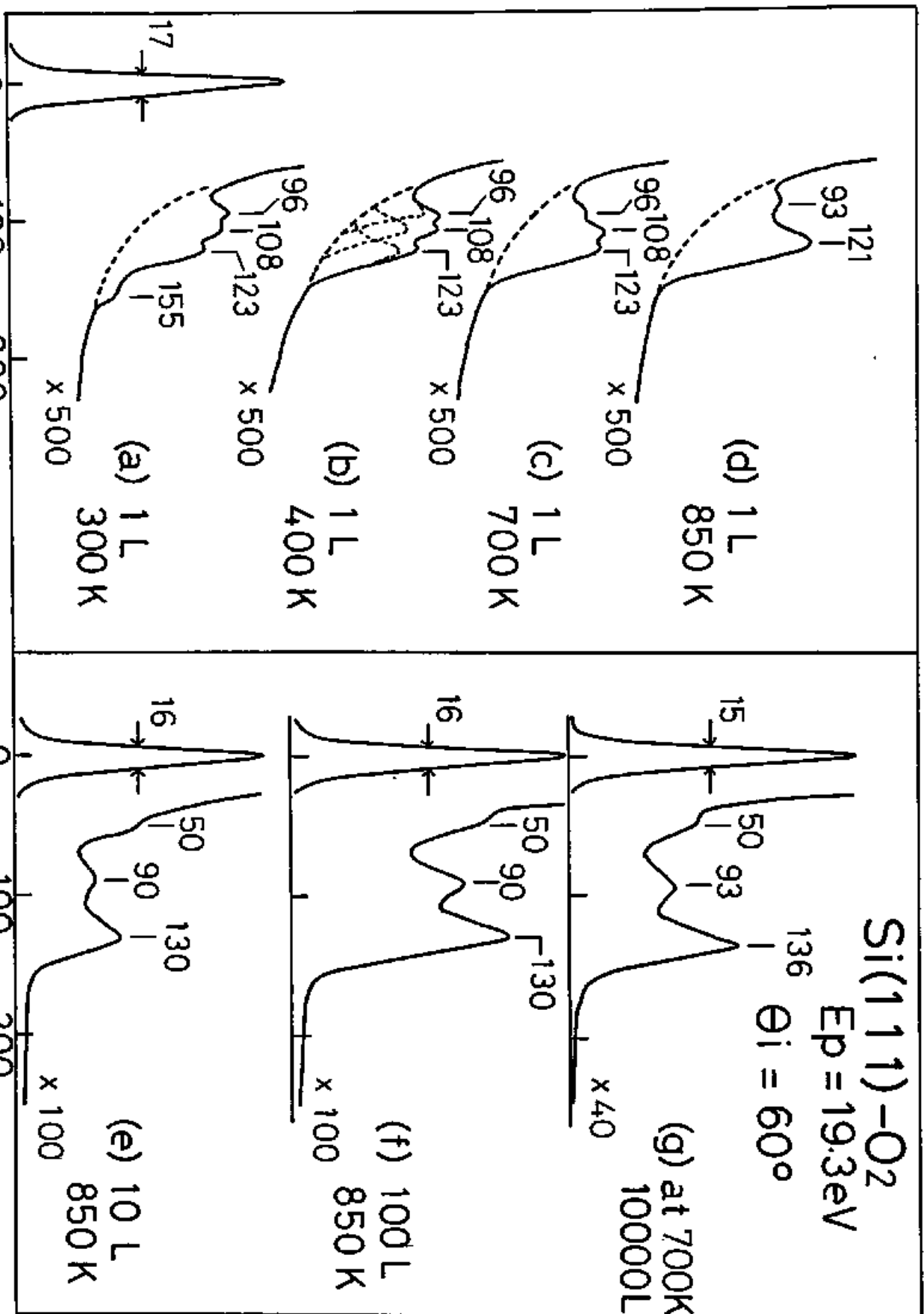


图 3-3 Si(111)-O₂ 吸着面の EELS スペクトル

(加熱による変化、加熱面への吸着)

ほとんど変化がないうのに対応し、 96 meV $\text{K}^0 - \gamma$ の強度が約半分に落ちてゐる (図 3-3 (c)) 。

850 K に 1 分間加熱した場合は、全体的なスペクトルの形状が変化し、 $93, 121 \text{ meV}$ に $\text{K}^0 - \gamma$ が観測される (図 3-3 (d)) 。

本研究では存在した $\text{K}^0 - \gamma$ の分離は $\text{K}^0 - \gamma$ の形状が特徴的であることを仮定して行なつており、図 3-3 (b) にその事例を破線て示してある。 $96, 108, 123 \text{ meV}$ $\text{K}^0 - \gamma$ の強度 (面積) はこの分離により見積もることができた。 $96, 108, 123 \text{ meV}$ $\text{K}^0 - \gamma$ と弾性散乱 $\text{K}^0 - \gamma$ との強度比 I_{96}/I_{el} , I_{108}/I_{el} , I_{123}/I_{el} は、加熱前及び 400 K での加熱後はそれぞれ $\sim 4 \times 10^{-4}$, 4×10^{-4} , 5×10^{-4} , 700 K での加熱後はそれぞれ $\sim 2 \times 10^{-4}$, 4×10^{-4} , 5×10^{-4} であつた。

10 L O_2 露出面を 850 K に 1 分間加熱した場合は、 $50, 90, 130 \text{ meV}$ に $\text{K}^0 - \gamma$ が観測された。 155 meV $\text{K}^0 - \gamma$ は消失し、 $\text{K}^0 - \gamma$ の損失エネルギーにシフトが見られ ($92 \rightarrow 90, 126 \rightarrow 130 \text{ meV}$) , 3 本の $\text{K}^0 - \gamma$ 強度が全て $\sim 50\%$ 減少してゐる (図 3-2 (d) , 3-3 (e)) 。

100 L O_2 露出面を 850 K に 1 分間加熱した場合は、 $50, 90, 130 \text{ meV}$ に $\text{K}^0 - \gamma$ が観測された。 155 meV $\text{K}^0 - \gamma$ は消失し、 $\text{K}^0 - \gamma$ の損失エネルギーにシフトが見られ ($92 \rightarrow 90, 126 \rightarrow 130 \text{ meV}$) , 3 本の $\text{K}^0 - \gamma$ 強度が全て $\sim 50\%$ 減少してゐる (図 3-2 (e) , 3-3 (f)) 。

10 L 及び 100 L O_2 露出面を 850 K に加熱した場合は

スペクトルの形状はよく類似している (図 3-3 (e), 3-3 (f)) 。

c. 加熱面への吸着

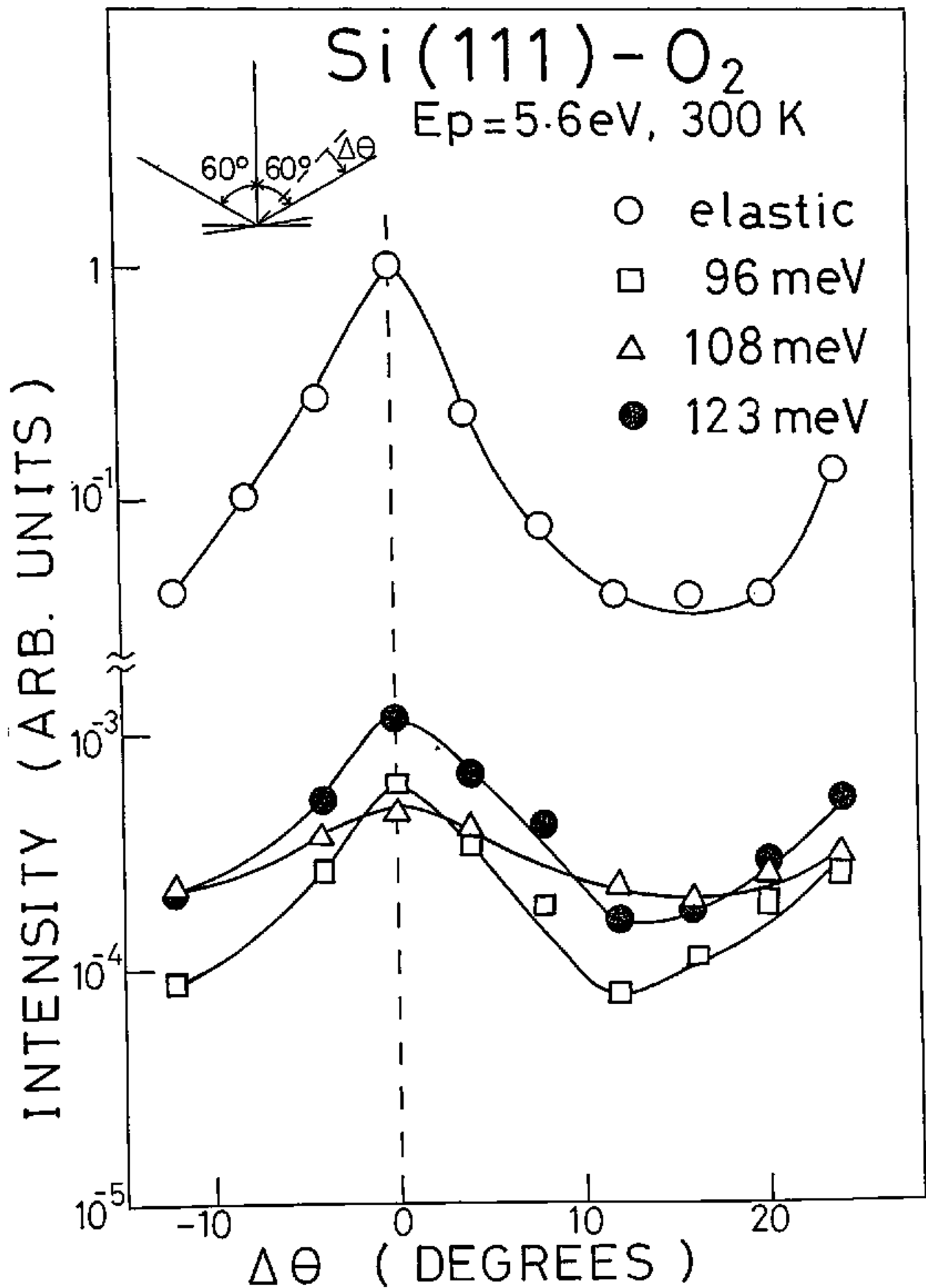
図 3-3 (g) は Si (111) 清浄表面を 700 K で 10000 L (10^{-5} Torr $\times 10^3$ 秒) の O_2 に露出した場合の EELS スペクトルである。50, 93, 136 meV にピークが観測された。加熱温度が 600 - 950 K の範囲ではほぼ同じスペクトルが得られた。

なお、図 3-3 のスペクトルは全て $E_p = 19.3$ eV で測定した。

d. スペクトルの off-specular 角度依存性

Si (111) - O_2 吸着面 (300 K, 1 L) の EELS スペクトルの off-specular 角度 ($\Delta\theta$) 依存性の測定結果を図 3-4 に示す。図 3-4 は弾性散乱ピークと 96, 108, 123 meV ピークの強度を鏡面反射方向からのずれ ($\Delta\theta$) に関してプロットしたものである。測定用分光器の配置は固定し、試料面を回転することにより行なった (図 3-4 挿入図) 。また、入射電子エネルギーは 5.6 eV を用いた。この場合、96, 108, 123 meV ピークは大きな強度で測定でき、S/N 比が大きいため測定精度が向上するが、155 meV ピークは測定

图 3-4 Si(111)(7×7)-O₂ 吸着面の振動 BELS スペクトル (off specular 角度依存性)

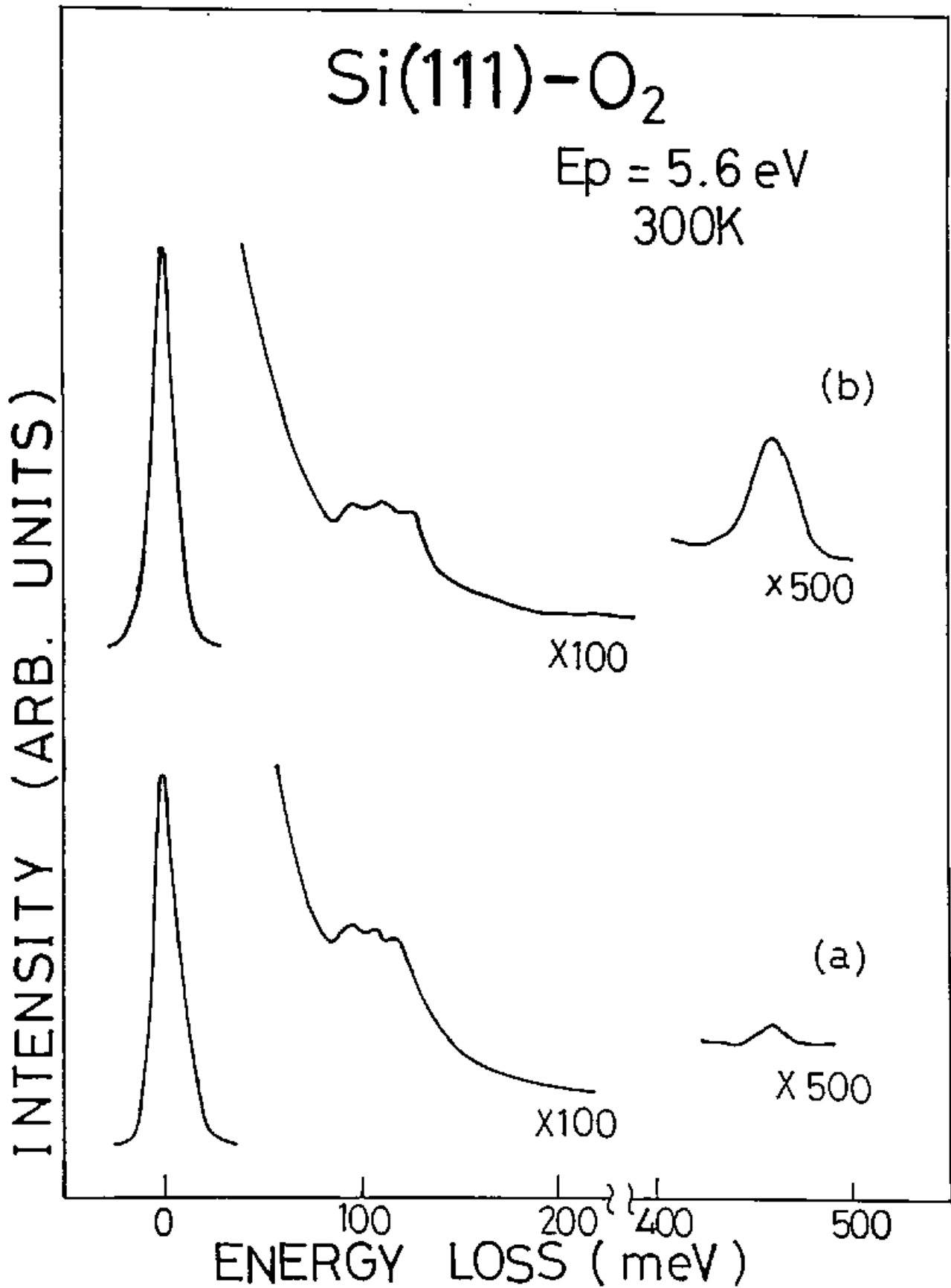


て存在 (図 3-5 参照) 。 96, 108, 123 meV π -7 の強度は全て鏡面反射方向に π -7 を持つ。鏡面反射方向から離れたにつれて 96, 123 meV π -7 の強度はほぼ弾性散乱 π -7 強度と同様に減少し, 108 meV π -7 の強度はむしろやや増加する。 $\Delta\theta$ が $\sim 25^\circ$ に近づくると全ての π -7 強度が着加するが, これは (0 層) 回折ビームの出現によるものである。 O_2 の露出量を減らした場合は, 表面の周期性が失われれば弾性散乱 π -7 及び振動 π -7 の角度依存性が失われたいく (LEED の回折スポットが消失することに対応する)。よって LE をこえる露出量における $\Delta\theta$ 依存性は測定して存在。

e 残留 H_2O 蒸気の影響

図 3-5 は残留 H_2O 分圧が異なる条件下で 300 K において LE の O_2 に露出した $Si(111)$ 表面の EELS スペクトルである。入射電子エネルギーは 5.6 eV を用いた。図 3-5 (a) は実験を始めた段階, つまり残留気体中の H_2O の分圧が低い段階 (状態 A) で O_2 に露出した場合の EELS スペクトルである。96, 108, 123 meV π -7 の他, 460 meV に小さな π -7 が観測された。図 3-5 (b) は O_2 の導入を繰り返した後, 置換脱離反応によつて残留気体中の H_2O の分圧が ~ 10 倍になると, た段階 (状態 B) で O_2 に露出した場合

図 3-5 Si(111)(7×7)-O₂ 吸着面 (300K, 1L) の EELS スペクトル
(残留 H₂O 蒸気の影響)



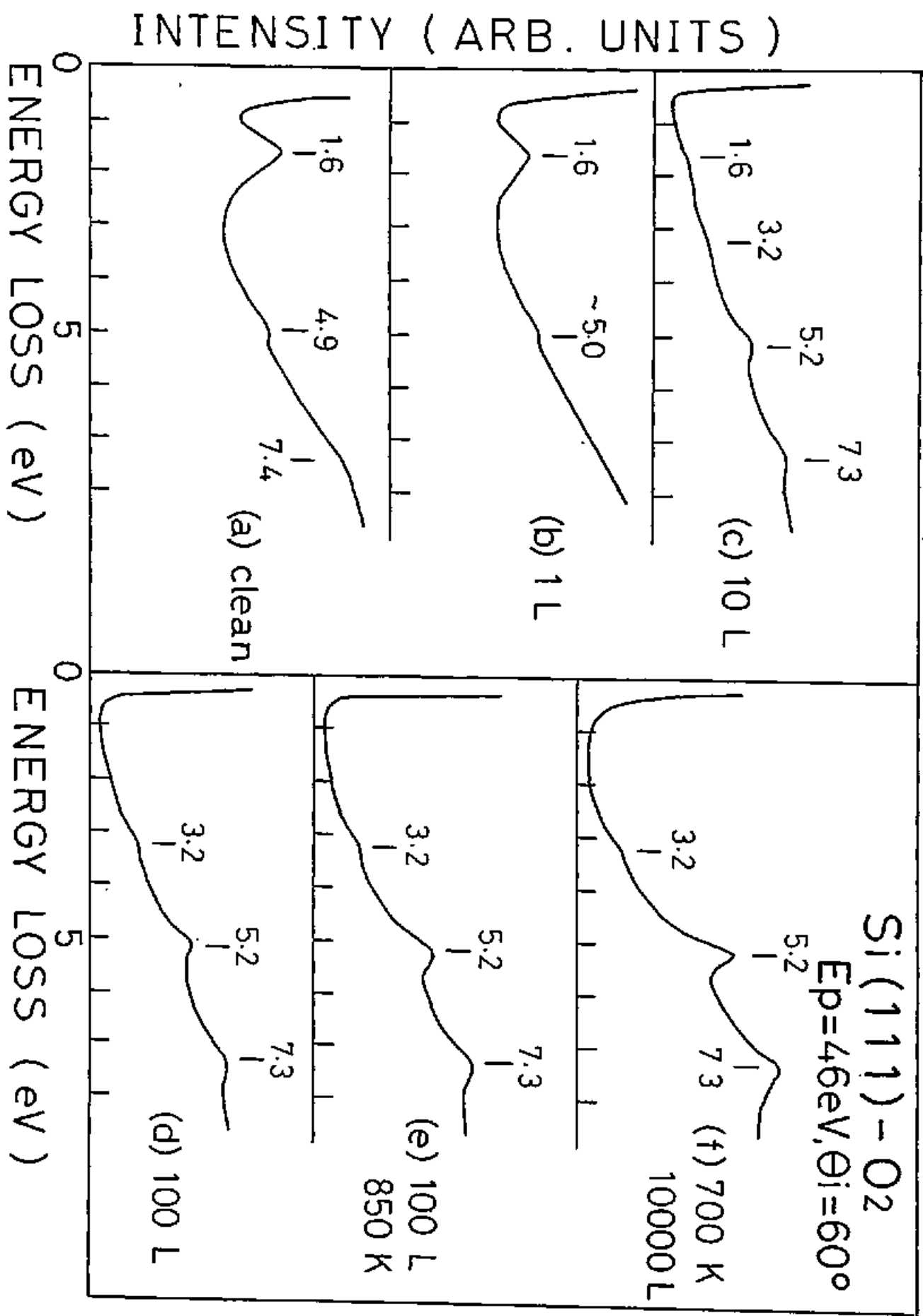
の E E L S スペクトルである。H₂O の分圧の増加は真空系内器壁での O₂ による H₂O の置換脱離及び O₂ 試料中の微量の H₂O の存在によると思われた。この場合、96, 108, 123 meV 位 - 7 は影響をうけないが、460 meV 位 - 7 の強度が ~ 14 倍に増加している。

3. 電子遷移 E E L S

図 3-6 は Si (111) (7×7) 清浄表面とその O₂ 吸着面の電子遷移 E E L S スペクトルである。測定は印 = 96 eV で行なった。本研究で測定した電子遷移 E E L S の特長は数分しかないエッジ (N(E)E - ド) で測定してあるため、位 - 7 強度の変化が明瞭にわかったことである。清浄表面のスペクトルには、1.6, 4.9, 7.4 eV 位損失位 - 7 が観測される (図 3-6 (a))。従来の研究では ~ 3.2 eV の損失位 - 7 が報告されている⁷⁾ が本研究の測定系では検出されなかった。これは清浄表面の損失位 - 7 は O₂ の露出によって強度が減少する。1.6 eV 位 - 7 強度は、1 L の露出量で ~ 20% , 10 L の露出量で ~ 90% 減少し、100 L の露出量で完全に消失する (図 3-6 (b) - (d))。

10 L の露出量では 3.2, 5.2, 7.3 eV 位 O₂ 吸着による損失位 - 7 が出現する (図 3-6 (c))。100 L の露出量ではこれら位 - 7 強度が増加し (図 3-6 (d))、この面 (Si (111) - O₂ 吸着面 (300 K, 100 L)) を 810 K に 1

圖 3-6 Si(111)-O₂ 吸着面 の 電子遷移 EELS X^ν7H_L



体内)の遷移と予了論^{註18, 19)}所有力である。

Si(111)(7×7)清浄表面をO₂に露出した場合、弾性散乱 π -7はブロードであり、連続的損失を消失しないうちに見えた(図3-2(b)-(c))。これは、LEISで確認された不規則な表面層が形成されたためにおこる弾性散乱 π -7の広がり π とテニリングによるものと考えられる。同様の結果はSi(111)-NO₂吸着系⁵⁰⁾、Si(111)-N原子吸着系⁵¹⁾の研究でも得られている。

Si(111)(7×7)-O₂吸着面(300K, 1L)におこる吸着量は $\theta \sim 0.2$ である(図3-1)。また、振動EELSスペクトルには96, 108, 123, 155 meVに損失 π -7が観測された(図3-2(b))。これらの振動 π -7の帰属を決定したることにより、長年論争的となっていた初期吸着段階におこるO₂の吸着状態が解明された。

Si(111)-O₂吸着面(300K, 1L)を加熱した場合のEELSスペクトルの変化は以下のようによめられた。

- ① 400 K に加熱すると 155 meV π -7 のみが消失し、他の π -7 は変化しないうち(図3-3(b))。
- ② 700 K に加熱すると 96 meV π -7 の強度が減少し、108, 123 meV π -7 は変化しないうち(図3-3(c))。
- ③ 850 K に加熱すると 108, 123 meV π -7 は同時に 93, 121 meV π -7 におきかわった(図3-3(d))。

以上の結果により、108, 123 meV $\nu_1 - \nu_2$ は同一吸着種の振動モード、96, 155 meV $\nu_1 - \nu_2$ はそれぞれ別の吸着種の振動モードに帰属できることがわかった。

Si-O-Si結合を含む化合物を対象とする赤外分光の研究によつて、Si-O-Si反対称伸縮振動のエネルギーは一般に125-140 meVであり、この領域での吸収 $\nu_1 - \nu_2$ の有無をSi-O-Si結合の存在の有無の基準とできることがわかってゐる。⁵²⁻⁵⁴⁾したがつて、123 meV $\nu_1 - \nu_2$ はSi-O-Si反対称伸縮振動と同定でき、この $\nu_1 - \nu_2$ の存在はSi-O-Si吸着種が形成されたことを示してゐる。Si(111)表面で形成されたSi-O-Si吸着種として1, 2, 2のモデルが考えられた。1, 2, 2の表面層一層Si原子間にもたがひつて形成されたSi-O-Si結合のモデル(図3-7(a))、もう1, 2はO原子が表面層1, 2層Si原子間のSi-Si結合を切断し、その間に侵入して形成されたSi-O-Si結合のモデル(図3-7(b))である。²⁾

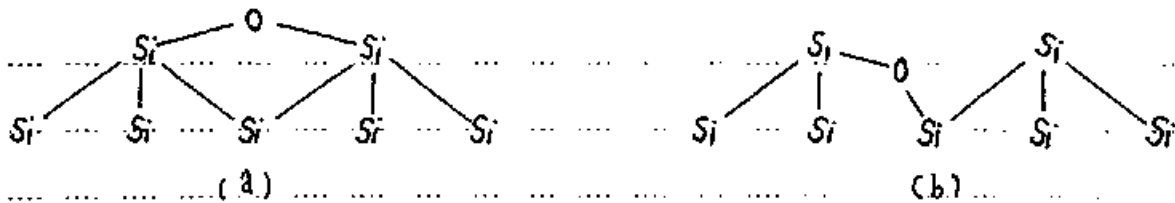


図 3-7 Si-O-Si 吸着モデル

Si-O-Si反対称伸縮振動は、モデル(b)は全対称モードであり、モデル(a)ではそうではない。よつて表面垂直

双極子遷移則を適用すると、双極子散乱では、E_Fに
 (a) の反対称伸縮振動は観測されず、E_Fに (b) では観
 測されたはずであった。EELS スペクトルの Δθ 依存
 性の測定結果によれば、123 meV ピークと弾性散乱ピ
 ークの強度の Δθ 依存性は類似しており (図 3-4)、
 明瞭に 123 meV ピークは双極子散乱によるエネルギー
 損失の結果観測されたものである。したがって
 Si-O-Si 吸着種は表面第 1, 2 層間に形成されたものの
 (図 3-7 (b)) であると結論に至る。また第 1 層 Si
 原子間の距離 $a \sim 3.8 \text{ \AA}$ であり、通常の Si-O 結合距
 離 $a \sim 1.6 \text{ \AA}$ であったことから、E_Fに (a) の形成は Si
 原子配列の乱れを必要とし、この点から、E_Fに
 (a) は不利であったと考えられた。108 meV ピークは
 素を合したエネルギー ν の Si の光学モード⁵⁵⁾を参照した
 とにより、Si-O-Si 対称伸縮振動と同定された。また
 Si-O-Si 面内 (あるいは面外) 変角振動による損失ピ
 ークは $\sim 50 \text{ meV}$ に存在したことから予想された⁵⁶⁾
 Si (111) (7×7) 表面上起因する連続的損失に
 対して観測されたことは存在しない。
 96 meV に観測された損失ピークは O 原子が Si (111)
 表面の on-top 位置に吸着して形成された Si-O 吸着種
 の伸縮振動と同定された。この Si-O 吸着種は O 原子
 が Si (111) 表面第 1 層 Si 原子の dangling bond と単結
 晶で結合して形成されたと考えられた。この同定の根
 拠は次の通りである。

(a) Si (111) (7 × 7) 表面を H₂O 蒸気は露出した場合、SiOH または SiH 吸着種が形成され、Si-OH 伸縮振動による損失ピークは 75 meV に観測された (3-2 章参照)。この SiOH 吸着種は OH が Si (111) 表面の dangling bond と結合して形成されたものである。Si-OH 伸縮振動と Si-O 伸縮振動の振動エネルギーはほぼ一致すると考えられた。

(b) 96 meV ピークの強度の 40 依存性は弾性散乱ピークのものと同様と類似している (図 3-4)。よって 96 meV ピークのエネルギー損失機構は双極子散乱である。^{29, 30)} 後述するように、96 meV ピークは帰属されたべき吸着種の Si-O-Si 吸着種に対する相対量は小さい。しかしながら、Si-O-Si 吸着種の対称、反対称伸縮振動ピーク (108, 123 meV ピーク) とほぼ等しいピーク強度が得られているということは、96 meV ピークの振動モードが非常に大きな表面垂直方向の動力学的双極子モードを持つことを示している。これは on-top Si-O 吸着種の Si-O 伸縮振動以外には考え難い。155 meV ピークは Si-O-Si 吸着種、Si-O 吸着種以外の吸着種に帰属される。単純な O 原子の吸着モデルでは 155 meV ピークは説明できず、よってこれは分子状吸着種の O-O 伸縮振動モードと考えられる。図 3-8 は O-O 伸縮振動のエネルギーを 2π*反結合性軌道を占めた電子数に関してプロットしたものである。⁵⁷⁾ 超酸化状態 (superoxide-like) あるいは過酸化状態 (peroxide-

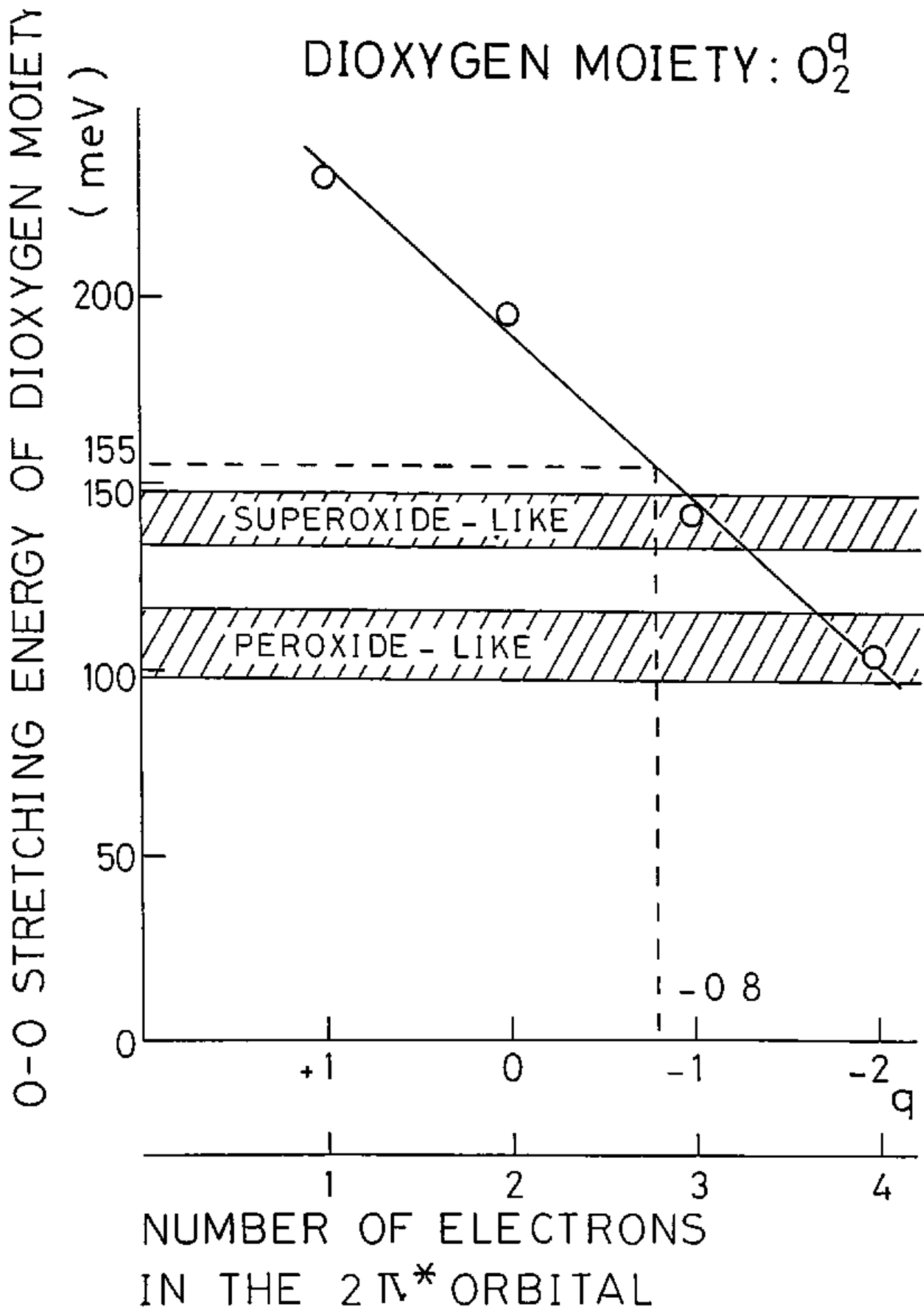


图 3-8 DIOXYGEN MOIETY O_2^q の O-O 伸縮振動エネルギー

-like) 金属 - O₂ 錯体におり了 O-O 伸縮振動エネルギーは
 の含まれた領域²¹⁾も斜線部で示してある。図 3-8
 より、O-O 伸縮振動のエネルギーは 155 meV であること
 は、この基底の Si 結晶から O-O 2π* 反結合性軌道
 へ電子 ~ 0.8 eV の電荷移動があることがわかった。
 たがって、問題の分子状態は超酸化状態と見なされ
 ることがでる。Goddard¹⁶⁻¹⁷⁾ は Si(111) 表面上に O₂
 が分子状態吸着する場合、Si^{δ+}-O^{δ-} 超酸化状態形成さ
 れたことを理論計算の結果から導いており、この成
 果の結果と一致する。Bhandia と Schwarz の理論計算
 によれば Si^{δ+}-O^{δ-}、Si^{δ+}-O^{δ-} 上層¹⁸⁾は過酸化状態に近く、O-O の
 伸縮振動のエネルギーは 118 meV と予想されたため
 我々の結果が否定された。Ibach¹⁹⁾ は Si(111)-
 O₂ 吸着面 (100K) の EELS スペクトルを測定し直
 接分子状態 O₂ 吸着種を抽出していった。また、表面を
 双極子選択則²⁹⁻³⁰⁾を用いて振動モードの個数を解
 析すると、分子状態吸着種を Si^{δ+}-O^{δ-} と同定して
 いる。現在、155 meV 以下のエネルギー損失は
 過程が未知であるが、入射電子エネルギーが
 漏れに抽出され、大まかに場合抽出されたこと
 が、主として衝突散乱による励起の可能性が
 したがって表面を直双極子選択則の適用に
 疑問が残る。

以上により、Si(111)(7×7) 表面を 1 L の O₂ に露
 出した場合、Si-O、Si-O-Si、Si^{δ+}-O^{δ-} の 3 つの吸着種が形

成されたこととが導かれた。EELSスペクトルから直接これら3種の吸着種の相対的な表面濃度を見積りたことは、エネルギー損失過程：動力学的双極子遷移-入射の大きさと、双極子-双極子相互作用の大きさと等しいことの確報が重要とされたため至難であった。ここにスペクトルの加熱変化による見様の示す。Si(111)-O₂吸着面(300K, 1L)を400Kに加熱すると155 meV^{q=0}ピークは消滅したことを示している。理論的研究からSi^{q=0}の分解によりSi-O及びSi-O-Si吸着種が形成されたことが言われている¹⁷⁾が、本研究では96, 108, 123 meV^{q=0}ピークの増加は測定上から存在し、よってSi吸着種の相対的な表面濃度は極めて少ないと結論できた。700Kに加熱すると96 meV^{q=0}ピークは~50%減少した(図3-3(c))。これはSi-O吸着種の~50%が消失し、そのO原子がSi基板に侵入してSi-O-Si吸着種を形成したことを示している(3-1-2, 6節及びRef. 12, 13参照)。しかし本研究では108, 123 meV^{q=0}の増加は検出できない。よってSi-O吸着種のSi-O-Si吸着種に対する相対的な表面濃度は小さいと結論できた。

以上の結果と従来の研究との対応については以下の通りである。Ibach⁵⁾は10L以上のO₂に露出したSi(111)表面のEELSスペクトルを測定し、Si-O-Si吸着種と分子状吸着種が形成されたことを報告している。

彼らは Si-O 吸着種を族出し、存在が Si-O 吸着種
 の族出しを本研究で 1.1 L のみ可能であった。
 Hollinger と Himpel^{12,13)} は 1.1 L で O₂ は解離吸着し
 on-top 位に吸着して Si-O 吸着種が形成されたと報告
 している。彼らの同定の根拠は、1.1 L の O 原子と結
 合したことに伴う Si-2p 内殻レベルのシフトのみが
 観測されたこと、及び仕事関数が増大することであ
 る。彼らの実験結果は本研究の結果から説明でき
 ます。即ち、 $\theta \sim 0.2$ の吸着量ではほとんど O 原子
 は別々の Si 原子と結合する^{q=0}と仮定され、仕事関
 数の増加は Si-O 吸着種及び Si^{q=0} 吸着種の存在により説
 明できます。Hollinger と Himpel^{12,13)} は 1.1 ~ 15 L の O₂ に
 露出した Si (111) 表面の UPS (毎電子帯) スペク
 トルにおいて分子状吸着種に帰属された小さなピー
 クを観測している。これは本研究の結果と一致する。
 Goddard 等^{16,17)} の理論的研究は Si^{q=0} 吸着種の形成によ
 り Si 2p 内殻レベルは 15 eV シフトすると結論してい
 るが、Hollinger と Himpel^{12,13)} の内殻スペクトルにはこ
 のシフトは存在しない。これは、Si^{q=0} 吸着種は極めて
 少ないという本研究の結果と一致している。1.1 L に
 おける吸着モデルは図 3-9 (d) に示されている。
 Si (111) (7x7) - O₂ 吸着面 (300 K, 2 L) における
 吸着量は $\theta \sim 0.3$ である (図 3-1)。EELS スペク
 トルでは、1.1 L の場合の 123 meV ピークが 124 meV にシ
 フトし、108 meV ピークは低エネルギー側にシフトし

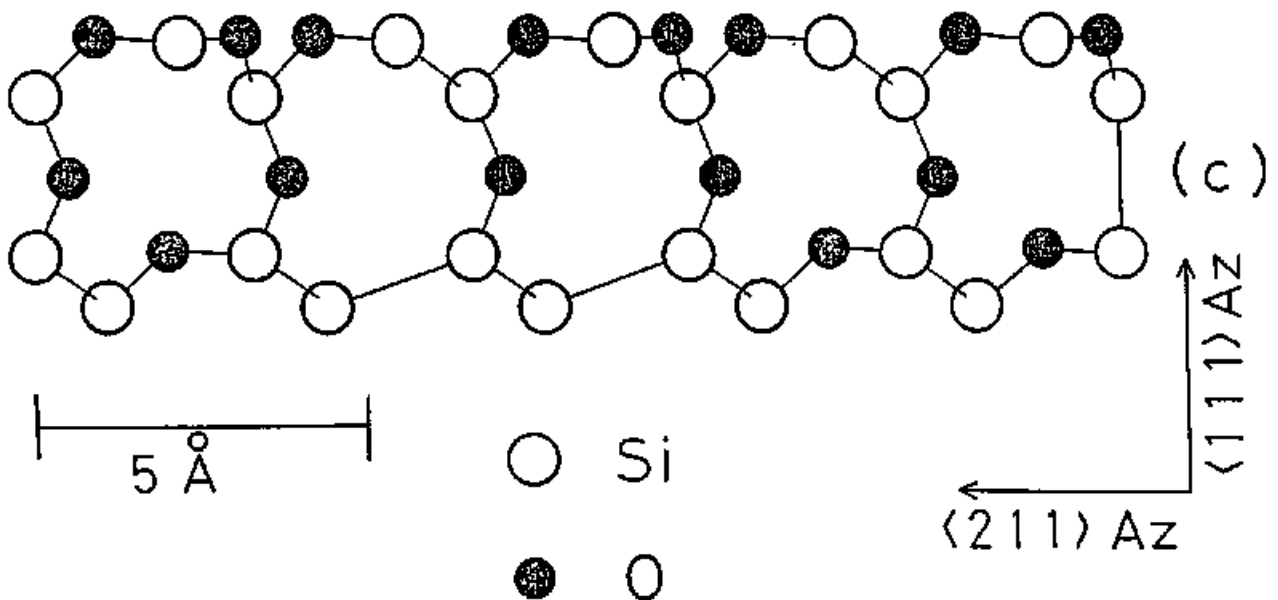
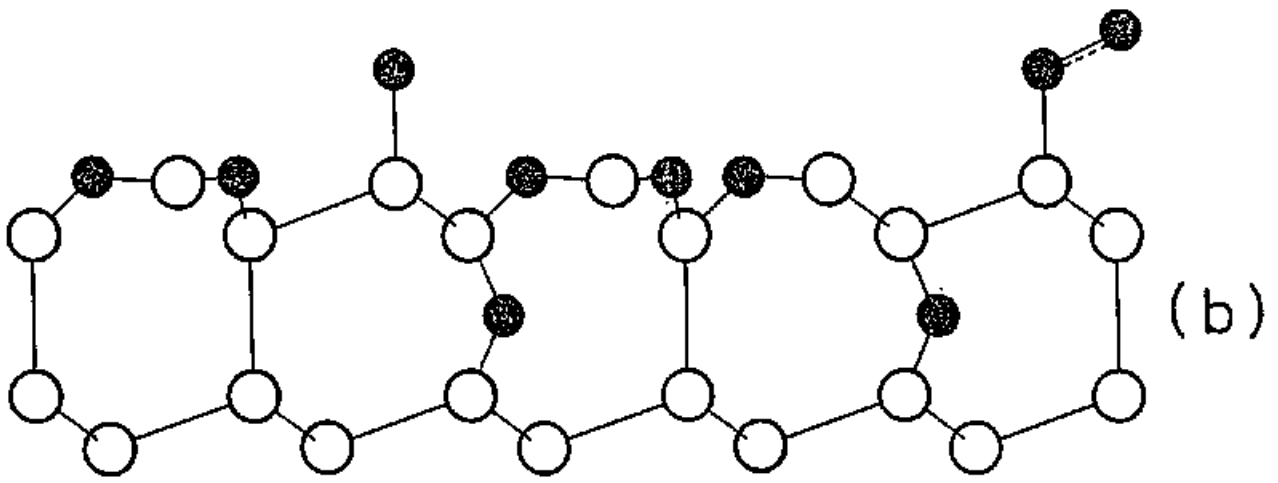
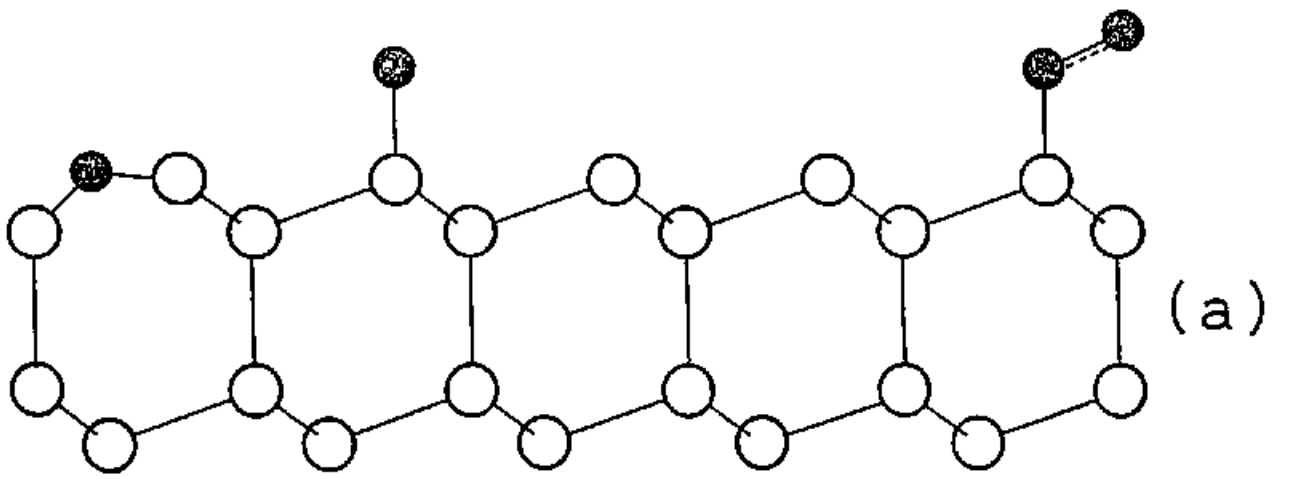


图3-9. Si(111)- O_2 吸着面の吸着構造モデル

96 meV $\text{E}^{\circ}-\gamma$ と重なり、観察された (図 3-2 (c))。
 $\text{E}^{\circ}-\gamma$ は γ トピークにて以後に述べた (3-1-2, 3 節)。123
 (124) meV $\text{E}^{\circ}-\gamma$ の $96, 155 \text{ meV}$ $\text{E}^{\circ}-\gamma$ に対する相対的
 強度は増加していった。これは Si-O-Si 吸着種の増
 加、第 2, 3 層間の Si-O-Si 吸着種 (反対称伸縮振動の
 動力学的双極子 $\text{E}-\mu-\text{E}$ の表面垂直成分が大である)
 の形成によると考えられた。

露出量 $10 \sim 100 \text{ L}$ の場合 ($\theta \sim 1 \sim 1.5$, 図 3-1) ,
 $108, 123 \text{ meV}$ $\text{E}^{\circ}-\gamma$ は $92, 126 \text{ meV}$ に γ トピーク、
 50 meV に $\text{E}^{\circ}-\gamma$ が現われた (図 3-2 (d), (e))。 $50,$
 $92, 126 \text{ meV}$ の各 $\text{E}^{\circ}-\gamma$ はそれぞれ Si-O-Si 面内 (あるいは
 面外) 変角、対称伸縮、反対称伸縮振動と関連
 づけられた。 $^{55, 56}$ これは $53, 77$ の $\text{E}^{\circ}-\gamma$ が大である強度で観測
 されたことから、露出量が大である場合、主として
 Si-O-Si 吸着種が形成されたことかわかる。 $10 \sim 100 \text{ L}$
 の露出量では Si-O 吸着種も存在したと思われたが、
 Si-O 伸縮振動による損失 $\text{E}^{\circ}-\gamma$ (96 meV) が 92 meV の
 大である $\text{E}^{\circ}-\gamma$ と重なったため分離できなかった。 155 meV $\text{E}^{\circ}-\gamma$
 は観測された $\text{Si}^{\text{O}=\text{O}}$ 吸着種が存在したことがわ
 かった。

$\text{Si}(111)-\text{O}_2$ 吸着面 ($300 \text{ K}, 10 \sim 100 \text{ L}$) の吸着モデル
 を 図 3-9 (b) に示す。

2. 吸着状態の加熱による変化

Si (111)-O₂ 吸着面 (300 K, 1 L) を加熱 (400 K, 700 K) した場合の吸着状態の変化は前節で述べた。400 K に加熱した場合, Si^{p=0} 吸着種が分解し, Si-O 及び Si-O-Si 吸着種が形成された。

700 K に加熱した場合, Si-O 吸着種のうち 3 ~ 50% が Si-O-Si 吸着種に変化した。

850 K に加熱した場合, スペクトルの形状が変化し 108, 123 meV の二重峰は 93, 121 meV にシフトした (図 3-3 (d))。93, 121 meV の二重峰は Si-O-Si 吸着種の対応, 反対応伸縮振動と同定でき, このシフトは Si-O-Si 吸着種の状態変化に対応していることが示された (3-1-2, 3 節参照)。

Si (111)-O₂ 吸着面 (300 K, 10 ~ 100 L) を 850 K に加熱した場合 (図 3-3 (e), (f)), やはり 155 meV の二重峰が消失し Si^{p=0} 吸着種が分解したことがわかった。155 meV の二重峰以外のスペクトルの形状は加熱前後でよく似ており, 加熱による吸着状態の大幅な変化は存在しないと示された。50, 92 (90), 126 (130) meV の三本の二重峰の強度は 850 K での加熱によって減少する。一方, 電子遷移 EELS スペクトルでは, Si-O-Si 吸着種は増強された。二重峰の強度は加熱によって逆に増加する (図 3-6 (d), (e), 3-1-2, 6 節参照)。振動 EELS は表面 1, 2 層, 電子遷移 EELS は表面最層に敏感

であることか、振動 E_{EL} S における ν_7 強度の減少は酸素の脱離によるものでなく、 O 原子の Si 基板内への侵入によるものであることがわかった。一方、 $Si(111)-O_2$ 吸着面 ($300K$, $1L$) を $850K$ で加熱した場合振動 ν_7 の強度の減少はみとめられず、(図 3-3 (a) と (d))。したがって O 原子の侵入は吸着量の多い場合におこることになった。これは重要度随性度の大きい O 原子の吸着量が増加することにより $Si-Si$ 結合が弱められ、 O 原子の侵入が容易になったためと考えられた。

3. 振動 ν_7 のエネルギーシフト

吸着量の増加及び加熱処理により、 $Si-O-Si$ 吸着種の振動モードのエネルギーシフトが (図 3-2 (b) - (e), 図 3-3 (d) - (f))。これは ν_7 シフトは $Si-O-Si$ 結合角の変化、 $Si-O$ 結合距離の変化、力の定数の変化、双極子-双極子相互作用⁵⁰⁾ など種々の要因の重なりた結果と考えられる。単純な三角型 $Si-O-Si$ 構造を考えた場合、 $Si-O-Si$ 反対称伸縮、対称伸縮、面内変角振動のエネルギー (E_a , E_s , E_b とする) は結合角 α と関係づけられることができた。原子間力場近似⁵¹⁾ を採用すると次の関係式が成立する。

$$\omega^3 - \left[\left(1 + \frac{2m_{Si}}{m_o} \right) (E_a^2 + E_s^2 + E_b^2) E_a^2 / E_s^2 E_b^2 \right] \omega$$

$$+ 2 \left(1 + \frac{m_{Si}}{m_o} \right) \left(1 + \frac{2m_{Si}}{m_o} \right) E_a^3 / E_s^2 E_b^2 = 0,$$

$$\omega = \left(1 + \frac{2m_{Si}}{m_o} \right) \sin^2 \frac{\alpha}{2}, \quad (3-1)$$

m_{Si} は Si 原子, m_o は O 原子の質量である。(3-1)式より結合角 α は Si-O 結合距離, k の定数などとは無関係に振動エネルギーのみから決定することからできた。1 L の露出量では $E_s = 108 \text{ meV}$, $E_a = 123 \text{ meV}$ であり(図 3-2 (b)), 10-100 L の露出量では $E_b = 50 \text{ meV}$, $E_s = 92 \text{ meV}$, $E_a = 126 \text{ meV}$ である(図 3-2 (d) と (e))。よって式(3-1)より Si-O-Si 結合角は, 1 L の場合は ($E_b \sim 50 \text{ meV}$ と仮定して) $\alpha \sim 113^\circ$, 10-100 L の場合は $\alpha \sim 132^\circ$ と見積られたことになった。Si(111)-O₂ 吸着面(300 K, 1 L)を 850 K に加熱した場合は $E_s = 93 \text{ meV}$, $E_a = 121 \text{ meV}$ であり(図 3-3 (d)), Si(111)-O₂ 吸着面(300 K, 10-100 L)を 850 K に加熱した場合は $E_b = 50 \text{ meV}$, $E_s = 90 \text{ meV}$, $E_a = 130 \text{ meV}$ である(図 3-3 (e) と (f))。よって式(3-1)より Si-O-Si 結合角は Si(111)-O₂ 吸着面(300 K, 1 L)を 850 K に加熱した場合には ($E_b \sim 50 \text{ meV}$ と仮定して) $\alpha \sim 129^\circ$, Si(111)-O₂ 吸着面(300 K, 10-100 L)を 850 K に加熱した場合は $\alpha \sim 136^\circ$ と見積られたことになった。以上の結果から, O₂ の吸着量の増加及び O₂ 吸着面の加熱により Si-O-Si 結合角は増大し, ガラス状 SiO₂ における結合角 $\alpha = 144^\circ - 152^\circ$ の値に近づくことになった。また

以上の単純なモデルを仮定すると振動モードのシフトは Si-O-Si 結合角の変化に対応することになった。Si-O の結合距離としてガラス状態 SiO_2 の値 1.62 \AA ⁶⁰⁾ を仮定すると、二等辺三角形型 Si-O-Si 7 ラスターの Si と Si の距離は

の露出量 1.1 の場合 $\sim 2.70 \text{ \AA}$

の露出量 10 - 100 L の場合 $\sim 2.96 \text{ \AA}$

と見積もることができた。Si 結晶における Si-Si 結合距離が 2.35 \AA であるから、Si-O-Si 吸着種の形成は Si (111) (7×7) 表面の周期性を乱す結果を与える。

この結論は L E E D の観測結果から支持された。

以上の結果は単純なモデルと差づく計算結果であり、Si-O-Si 結合角及びその Si-Si 距離の値自体は非常に粗い見積もりであった。しかし定性的には以上の結論は正しいと思われる。

4. Si (111) 表面への O_2 吸着 (600 - 950 K)

$\sim 10^{-5} \text{ Torr}$ の O_2 圧力下で SiO_2 膜が形成されたか否かを決定するため、Si (111) 表面を 700 K で 10000 L ($10^{-5} \text{ Torr} \times 10^3 \text{ 秒}$) の O_2 に露出した。その E E L S スペクトルには 50, 93, 136 meV に大きな損失モードが観測された (図 3-3 (2))。ガラス状態 SiO_2 の光学モードから計算されたエネルギー損失関数からは $\sim 60, \sim 100, \sim 150 \text{ meV}$ にモードが存在することから推定された。

19. (1) 本研究で得られた Si 酸化膜で観測された $\text{E}^{\circ} - \Gamma$ のエネルギー値 (50, 93, 136 meV) はこれらと大きく離れてゐる。したがって本研究での酸化条件ではガラス状 SiO_2 膜は形成されないと結論できる。Ibach⁵⁾ は 700 K で 10000 L の O_2 に露出した条件によりガラス状 SiO_2 膜を形成し、 $\sim 60, \sim 100, \sim 150$ meV に $\text{E}^{\circ} - \Gamma$ を観測してゐる。おおよそ低エネルギーの酸化条件はより高い O_2 圧力を用いてゐるものと推測された。Si (111) 表面を 700 K で 10000 L (10^{-5} Torr $\times 10^3$ 秒) の O_2 に露出した場合の吸着モデルを図 3-9 (c) に示す。

5. 残留 H_2O 蒸気の影響

Si (111) 表面と O_2 分子との相互作用を研究する場合には超高真空系内での実験を行なつて、残留 H_2O 蒸気の影響による影響はなるべく程度避けたいものである。^{5, 14)} 真空系内に O_2 を導入した場合、真空系内器壁との置換脱離などによつて H_2O の分圧が高くなり、 H_2O の吸着によつて Si (111) 表面が汚染される。特に長時間の露出の場合その影響が大きい。図 3-5 (a) と (b) は異なる H_2O の分圧のもとで 1 L の O_2 に露出した場合の EELS スペクトルである。960 meV に観測された損失 $\text{E}^{\circ} - \Gamma$ は H_2O の吸着によつて形成された SiOH 吸着層の O-H 伸縮振動である (第 3-2 章参照)。図 3-5 (a) は残留 H_2O の分圧が極めて低い状態 (状態

A) に 1 L の O_2 に 露出した場合の EELS スペクトルである。460 meV にピークが観測され、残留 H_2O 蒸気の吸着が進行していることがわかった。図 3-5 (b) は残留 H_2O の分圧が ~ 10 倍に変わった状態 (状態 B) における 1 L の O_2 に 露出した場合の EELS スペクトルである。460 meV のピーク強度は ~ 14 倍となり、 H_2O の吸着量が増加したことがわかった。しかし 150 meV 以下の領域のスペクトルには変化が認められなかった。Si-OH 伸縮振動のエネルギーは 95 meV である (第 3-2 章 参照) ので 96 meV ピークには Si-OH 伸縮振動による損失ピークの寄与が含まれていると考えられる。しかし状態 B における 96 meV ピークが全て Si-OH 伸縮振動による成分であると仮定して状態 A における 96 meV ピーク中の Si-OH 伸縮振動の成分は $\sim 1/4$ ($\sim 7\%$) と見積もることができた。よって低露出量の段階で H_2O 分圧が低い場合、残留 H_2O 蒸気の吸着がスペクトルに及ぼす影響は小さいと考えられた。

$Si(1 \times 1)$ (7×7) 清浄表面を H_2O に 露出した場合、10 L 以下の露出量では伸縮振動ピークは観測されなかった。ところが 1 L の O_2 に 露出した場合 (状態 A, B), 460 meV に H_2O の吸着による O-H 伸縮振動による損失ピークが観測された。したがって O_2 の共吸着により、 H_2O の吸着は何らかの原因で促進されたと考えることができた。1 つの可能性として $O_{ad} + H_2O \rightarrow 2 OH_{ad}$

の stripping reaction による付着確率の増大が考えられた。

6. 電子遷移 EELS スペクトルの解釈

Si (111) (7x7) 清浄表面の電子遷移 EELS スペクトルは、1.6 (S₁), 4.9 (E₁), 7.4 (S₂) eV に損失ピークが観察された (図 3-6 (a))。これは従来報告されていたスペクトル^{7, 43)} とよく一致してはいたが、これに上報告されていた ~ 3.2 eV (E₁) ピークは本研究では検出されなかった。S₁, S₂ ピークは表面準位の関与するピーク、E₁, E₂ は固体内のバンド間遷移と同定されている。O₂ の吸着により、これは清浄表面の損失ピークの強度は減少した (図 3-6 (b))。S₁ 遷移の場合、始状態は UPS で 7.1 eV 以下の 0.85 eV に観測されている p_x-like dangling bond 表面準位、終状態は固体の伝導帯の底であった。⁴²⁾ 酸素の吸着種 1 つにつき dangling-bond が 1 つ消失した (酸素の太さの重気酸性度のため back-bond に侵入して消失した) と仮定すると、S₁ ピークの減少から酸素の吸着量を見積もることができた。露出量 1 L の場合 S₁ ピークの強度は清浄表面の場合より ~ 20% 減少し、10 L の場合 ~ 90% 減少した (図 3-6 (a) - (c))。したがって酸素の吸着量は 1 L の場合は $\theta \sim 0.2$, 10 L の場合は $\theta \sim 0.9$ と見積もることができた。これは AES

たよる見様上り (図 3-1) とよく一致する。

$\text{Si}(111)-\text{O}_2$ 吸着面では、酸素が吸着したことによる損失 $\text{E}^{\circ}-7$ が $3.2, 5.2, 7.3 \text{ eV}$ に出現し、これら $\text{E}^{\circ}-7$ 強度は露出量の増加とともに増加する (図 3-6 (b) - (d))。これと類似した測定結果は過去に数例報告されている。^{3, 7, 8)} 対応する振動 EELS の結果から、露出量の増加とともに増加する吸着種は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸着種であったことを既に確認していた (3-1-2, 1 節)。したがってこれら 3 つの損失 $\text{E}^{\circ}-7$ は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸着種に由来すると結論することができた。最近の UPS (価電子帯) の結果^{12, 13)} 及び理論的研究の結果²⁰⁾ を統合して解釈すると、 $3.2, 5.2 \text{ eV}$ $\text{E}^{\circ}-7$ に対応する遷移の始状態は $\text{Si}-3p$ 準位、 7.3 eV $\text{E}^{\circ}-7$ に対応する遷移の始状態は $\text{O}-2p$ 非結合性準位、終状態は全て酸素の吸着により形成された Si back-bond に局在した空準位と同定することができた。

$\text{Si}(111)-\text{O}_2$ 吸着面 ($300\text{K}, 100\text{L}$) を 750K に加熱した場合、 $3.2, 5.2, 7.3 \text{ eV}$ の損失 $\text{E}^{\circ}-7$ の強度が増加する (図 3-6 (d), (e))。これは $\text{Si}-\text{O}$ 吸着種及び Si 吸着種の加熱による消失が酸素の脱離によるものではなく、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸着種への変化によるものであることを示している。また、加熱による振動スペクトルの $\text{E}^{\circ}-7$ 強度の減少 (図 3-2 (d), (e) \rightarrow 図 3-3 (e), (f)) が酸素の脱離によるものではなく、 Si 基板内への侵入によるものであることを示している。

7. 従来の研究との対応

以上で得られた結論と、従来の研究との対応関係について概説する。

Ludke と Koma³⁾ は、 O_2 に露出した Si (111) 表面と気相の SiO 分子の電子遷移 EELS スペクトルが良く似てゐることから、 O 原子が三重結合で表面 Si と結合するモデルを提唱した。しかし電子遷移 EELS スペクトルは Si-O-Si 吸着種を仮定しても解釈できず、 SiO 分子との類似は偶然的なものであつた。Fujiwara⁵⁾ は O_2 に露出した Si (111) 表面の電子遷移 EELS スペクトルを観測された $9.6 eV$ のピークが $1000 K$ に加熱すると $8.6, 10.1 eV$ の二つのピークに分裂することを示し、これを分子状吸着種の解離と解釈した。しかし従来の研究の結果からこれは Si-O-Si 結合角の変化に対応づけられたことである。Garner⁵⁾ は初期吸着の段階において、表面準位を消滅させた $Si 2p$ 内殻 $q=0$ レベルをシフトさせた吸着種を見出し、これを Si 吸着種と同定した。しかし Si 吸着種は $Si 2p$ 内殻 $q=0$ レベルをシフトさせたことから理論的研究から導かれた^{16, 17)} として仮定の見出した吸着種は残留 H_2O の吸着によるものと考えられる。Nishijima^{7, 8)} は EID の研究において O^+ イオンとの脱離を放出し、これを弱く吸着した分子状吸着種からの脱離と同定した。しかし最近の EID の研究⁶⁾ からは原子状吸着種から S も I

才の脱離がなされたことが確認されており、 0° イオ
 ンの脱離は分子状吸着の沃め手には存在しない。Ibach
 5⁽⁴⁾の振動EELSによる研究は露出量が 10 L 以上
 の領域では本研究の結果とよく一致する。しかし彼
 らは 1 L の領域での測定を行っていないため
 Si-O 吸着種を検出していない。Hollinger¹²⁽⁵⁾とHimpfel¹²⁽⁶⁾
 のUPSの測定結果は本研究の結果とよく対応して
 いる。ただし彼らのスペクトルからは Si-O-Si 吸着種
 の結合角の変化は検出できない。

3-1-3 結論

$\text{Si}(111)(7\times 7)$ 表面と O_2 分子との相互作用に對する
 振動/電子遷移EELS, LEED, AESによる
 研究の結果を以下にまとめます。重要な結論は次の
 通りである。

(1) 初期吸着の段階(露出量 1 L , $\theta \sim 0.2$)において
 主に O_2 はほとんどが解離吸着状態で存在する。解
 離した O 原子の吸着状態は2種であり、1つは O 原
 子 on-top 位置に結合して形成される Si-O 吸着種、
 もう1つは O 原子が $\text{Si}(111)$ 表面の第1, 2層間の
 Si-Si 結合を切断し、その間に侵入して形成された
 Si-O-Si 吸着種である。また分子状吸着種も存在し
 ても、その吸着状態は超酸化状態 $\text{Si}^{q=0}$ 吸着種である。

(2) $10-100\text{ L}$ の露出量の場合($\theta \sim 1-1.5$)、主として

Si-O-Si 吸着種が表面数層間に形成された。形成された酸化物層は不規則な構造を主とする。

(4) Si (111)-O₂ 吸着面を加熱した場合、Si-O 吸着種と Si 吸着種は消失し、Si-O-Si 吸着種に変化した。また加熱により O 原子は Si 結晶内部に侵入した。

(4) O₂ 露出量の増加により、また O₂ 吸着面を加熱することにより、Si-O-Si 吸着種の Si-O-Si 結合角は増大し、ガラス状 SiO₂ 中の値 (144°-152°) に近づく。

(5) Si (111)-O₂ 吸着面 (300 K, 100 L) を 850 K に加熱した場合、また表面を 600 - 950 K で 10000 L (10⁻⁵ Torr × 10³ 秒) の O₂ に露出した場合、ガラス状 SiO₂ 膜は形成されず、SiO_x (0 < x < 2) 膜は形成された。SiO₂ 膜を形成するためには、より高い O₂ の圧力かより高い温度での加熱 (≧ 1000 K) が必要であると思われた。

3-2 Si (111) 表面と H_2O 分子との反応

この章では Si (111) (7×7) 清浄表面と H_2O 分子との反応に對する主として振動 EELS による研究結果を述べた。この章は又この部分に大別された。

3-2-1 章では Si (111) (7×7) 表面上での H_2O 分子の吸着状態、吸着状態の昇温による変化、Si 酸化膜上の H_2O 分子の吸着状態に對する研究結果を述べた。

3-2-2 章では H_2O 吸着面においた急速電子のエネルギー損失過程について定量的議論を展開した。

3-2-1 表面反応過程

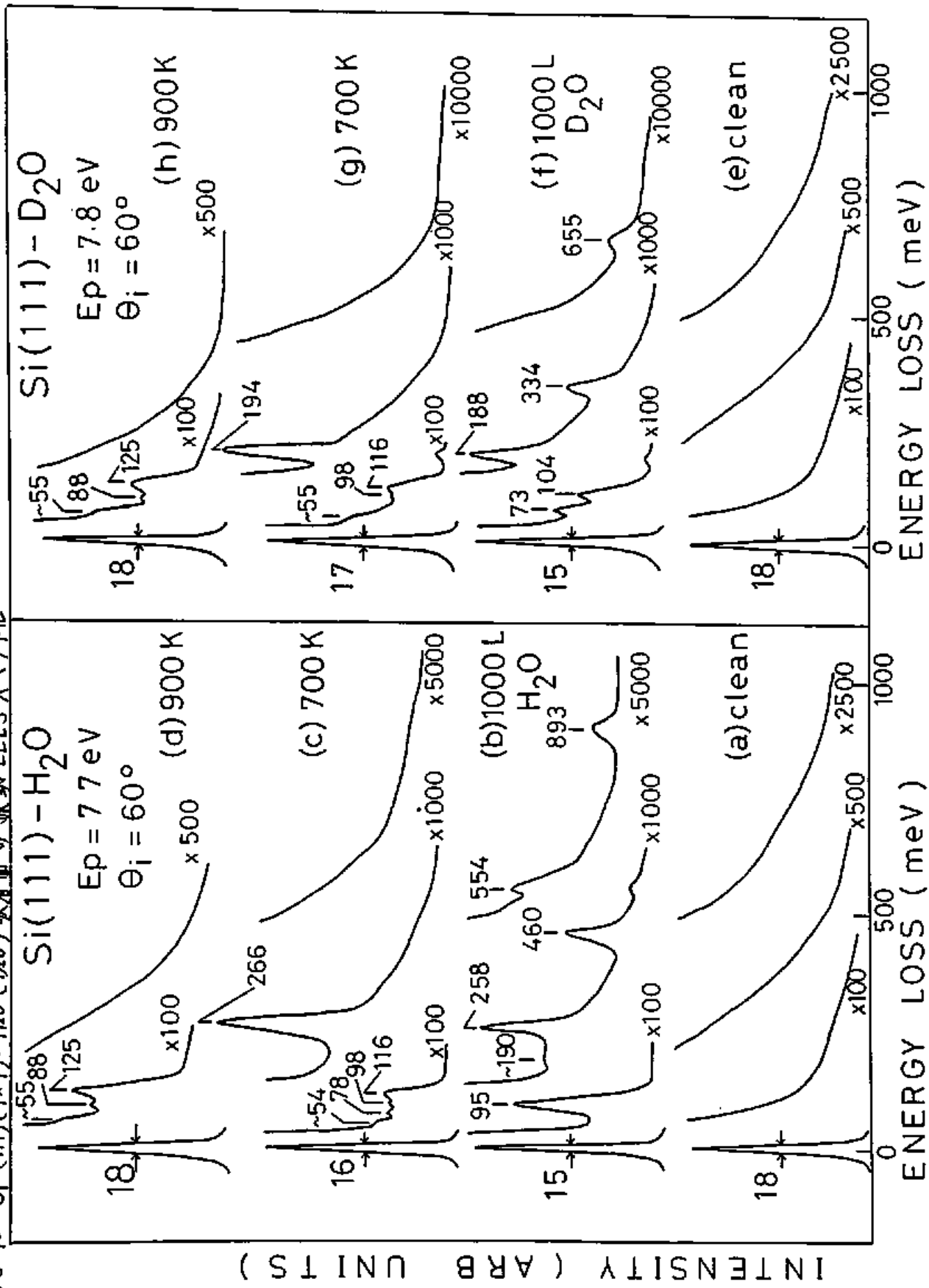
1. 実験結果

300 K の Si (111) (7×7) 清浄表面を 1000 L の H_2O に露出した場合 (飽和吸着に相当)、全ての LEED スポットの強度が減少したが (7×7) LEED パターンの残留した。

図 3-10 に Si (111) (7×7) - H_2O (D_2O) 吸着面 (300 K, 1000 L) 及びそれを加熱処理 (10 min) したときの EELS スペクトルを示す。測定は鏡面反射方向で行った。図 3-10 は Si (111) - H_2O 吸着面の測定では 7.7 eV 、Si (111) - D_2O 吸着面では 7.8 eV である。

Si (111) (7×7) 清浄表面のスペクトルは前章のスペクトル

図 3-10 Si (111) (7×7) - H₂O (D₂O) 吸着面の振動 EELS 入射ト



トル (図 3-2 (a)) と同様, 弾性散乱ピークの幅が広くなる (FWHM ~ 18 meV), ~ 1000 meV まで連続的にエネルギー損失が存在する (図 3-10 (d), (e)) 。

図 3-10 (b) は Si (111) (7 \times 7) - H₂O 吸着面 (300 K, 1000 L) の EELS スペクトルである。 (7 \times 7) 清浄表面固有の連続的エネルギー損失の強度が減少し、95, \sim 190, 258, 460, 554, 893 meV に損失ピークが観測された。各ピークのエネルギー値および相対的強度は \sim 50 - 2000 L の露出量領域では露出量によらず一定であり、吸着状態は単一であったことがわかる。50 L 以下の露出量では H₂O の吸着により観測された損失ピークの強度が小さく、また連続的エネルギー損失の強度が大きいため損失ピークの観測が困難である。各損失ピークの強度は吸着量の増加に伴って増加したが、 ~ 1000 L において飽和する。

図 3-10 (c) は Si (111) - H₂O 吸着面 (300 K, 1000 L) を 700 K に加熱した場合の EELS スペクトルである。95 meV ピークは消失し、その領域に \sim 54, 78, 98, 116 meV に4本の損失ピークが観測された。258 meV ピークは 266 meV にシフトし、ピークの強度 (面積) は約2倍に増えた。258, 266 meV ピークの自然幅はそれぞれ 27, 42 meV であり、加熱によってピーク幅は 15 meV 以下に狭まっている。460, 554, 893 meV の各ピークは全て消失する。

図 3-10 (d) は Si (111) - H₂O 吸着面 (300 K, 1000 L) を

900 K に加熱した場合の E E L S スペクトルである。
266 meV π -7 は消失し、 $\sim 55, 88, 125$ meV に π -7 が観測された。

図 3-10 (f) は Si (111)-D₂O 吸着面 (300 K, 1000 L) の E E L S スペクトルである。(7 \times 7) 清浄表面固有の連続的エネルギー損失の強度が減少し、73, 104, 188, 334, 655 meV に損失 π -7 が観測された。

図 3-10 (g) は Si (111)-D₂O 吸着面 (300 K, 1000 L) を 700 K に加熱した場合の E E L S スペクトルである。73, 104 meV π -7 は消失し、 $\sim 55, 98, 116$ meV に π -7 が現われた。188 meV π -7 は 194 meV にシフトし、 π -7 の強度 (面積) は約 2 倍になる。また π -7 の幅は広くなる。334, 655 meV π -7 は消失した。

図 3-10 (h) は Si (111)-D₂O 吸着面 (300 K, 1000 L) を 900 K に加熱した場合の E E L S スペクトルである。194 meV π -7 は消失し、 $\sim 55, 88, 125$ meV に π -7 が観測された。

図 3-11 は Si (111) (7 \times 7) 清浄表面とその H₂O 吸着面の電子遷移 E E L S スペクトルである ($E_p = 49.6$ eV, specular made)。清浄表面では 1.6 eV の π -7 が存在する (図 3-11 (a))。Si (111)-H₂O 吸着面 (300 K, 1000 L) では、やはり 1.6 eV に π -7 がみられたが、その強度は清浄表面の場合に比べ $\sim 60\%$ 減少している (図 3-11 (b))。

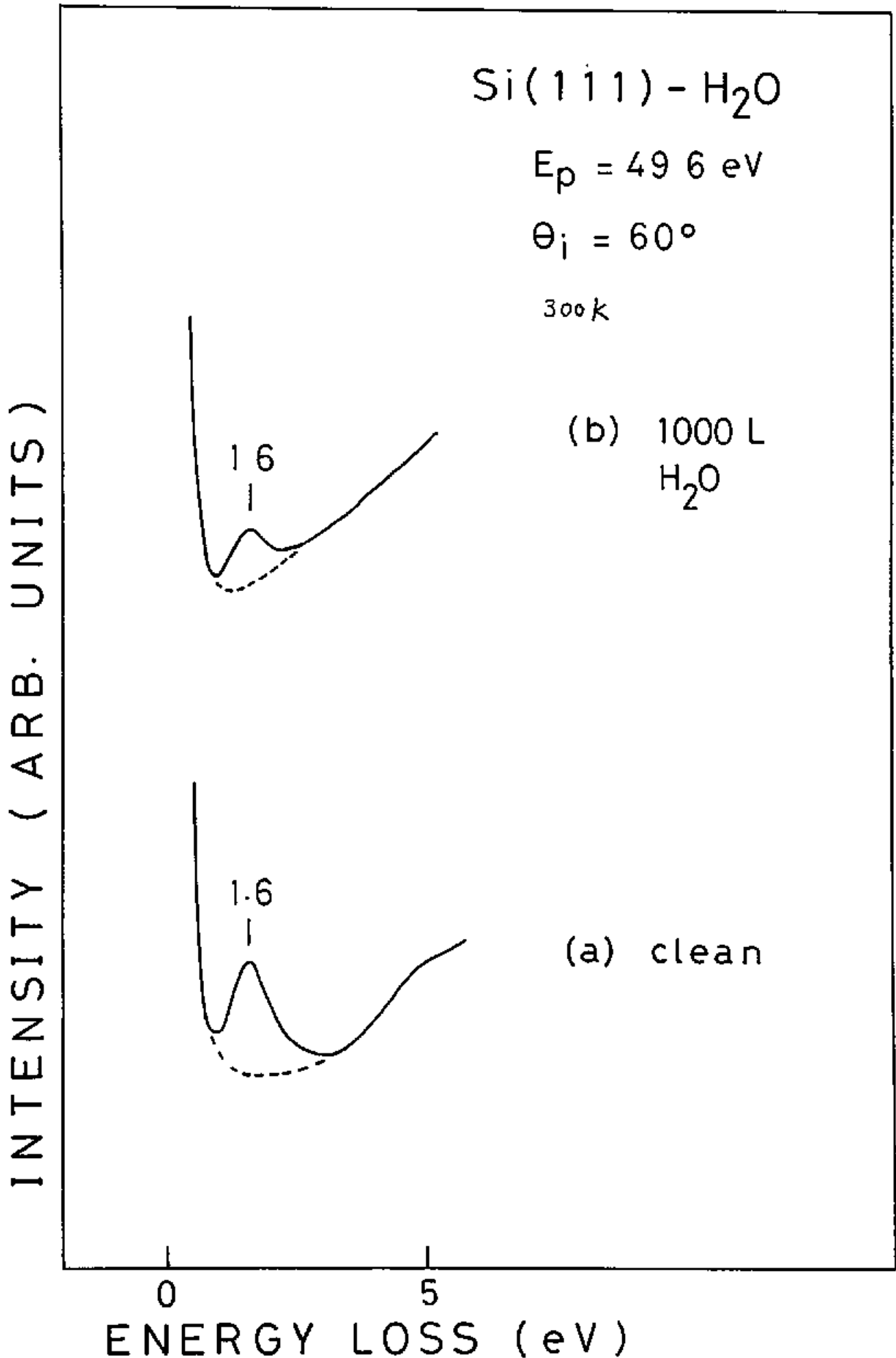


図 3-11 Si(111)(7×7) - H₂O 吸着面の電子遷移 EELS スペクトル

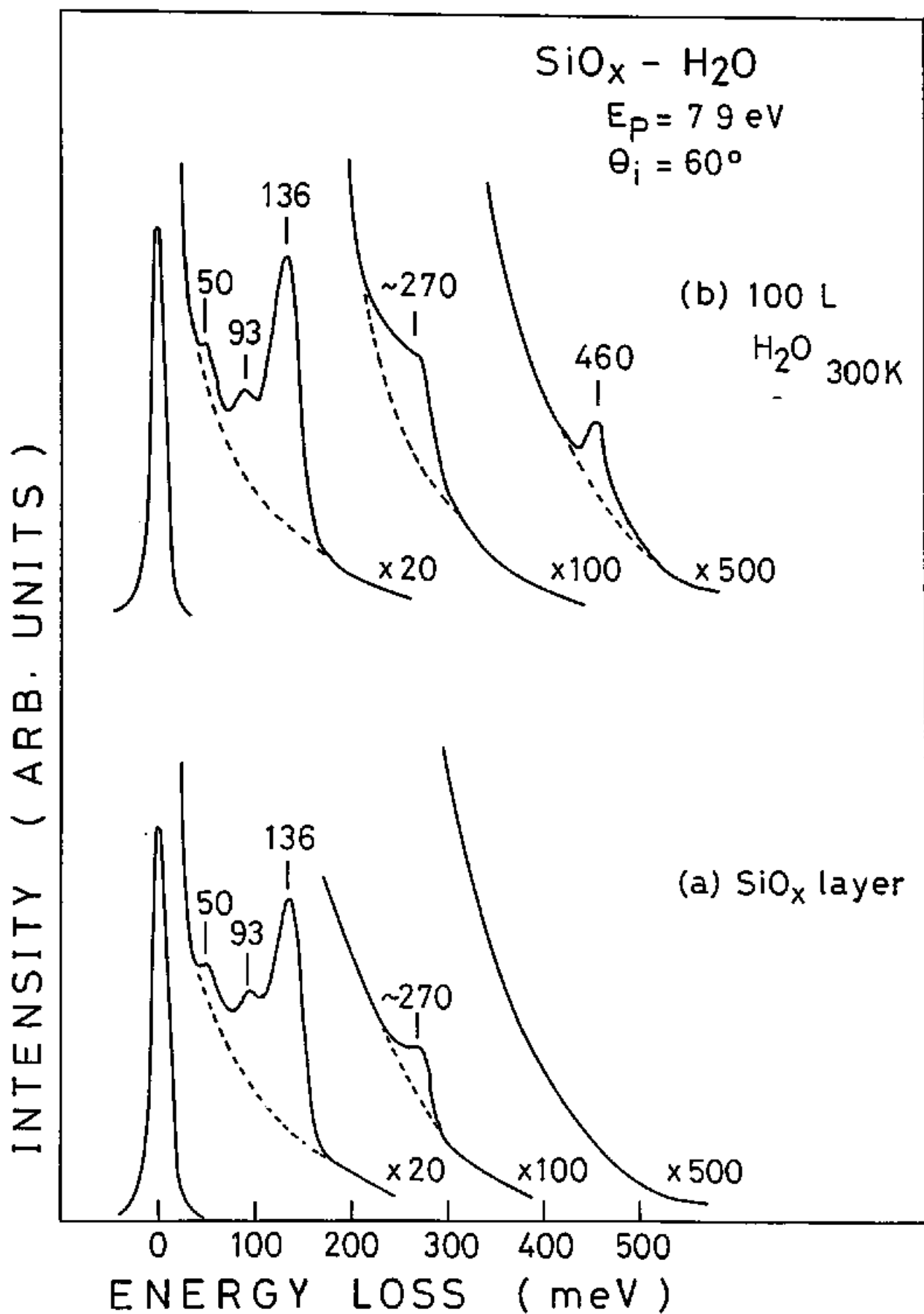
図 3-12 は酸化した Si (111) 表面とその酸化面上に H₂O を吸着させた場合の振動 EELS スペクトルである ($E_p = 7.9 \text{ eV}$)。Si (111) 表面の酸化は 700 K で 1000 L ($10^{-5} \text{ Torr} \times 10^3 \text{ 秒}$) の O₂ に露出することにより行なわれた。この場合、EELS スペクトルには 50, 93, 136 及び $\sim 270 \text{ meV}$ に損失ピークが観測された (図 3-12 (a))。この表面を 300 K で 100 L の H₂O に露出した場合、50, 93, 136 meV ピークの他に 460 meV に新たな損失ピークが観測され、また $\sim 270 \text{ meV}$ ピークの強度は約 3 倍に増加した (図 3-12 (b))。

2. 考察

Si (111) (7 × 7) 清浄表面の EELS スペクトル ($E_p = 7.7, 7.8 \text{ eV}$) では弾性散乱ピークの幅は広く、連続的のエネルギー損失が存在した (図 3-10 (a), (e))。第 3-1 章で述べた通り、弾性散乱ピークの幅は非常に低いエネルギー ($< 1 \text{ meV}$) の低次元フォノンによる。連続的のエネルギー損失は electron-phonon coupling を伴った表面準位間 (あるいは準位内) の遷移によると考えられた。^{45-48, 49)}

Si (111) (7 × 7) 清浄表面を H₂O (D₂O) に露出した場合、 $\sim 1000 \text{ L}$ で飽和吸着面を得ることができた。飽和吸着面上における H₂O の吸着量は Meyer と Vrakking²⁾ の偏光解析と AES による研究から $\theta \sim 0.25$ と見積

図3-12 SiO_x ($0 < x < 2$) - H_2O 吸着面の振動 EELS スペクトル



と示している。本研究で得た電子遷移 EELS では、清浄表面の Si π^* = 7 (1.6 eV) の強度は 1000 L の H₂O に露出した後には ~ 60% 減少しており (図 3-13 (a), (b)), 約 60% の dangling bond が消滅していることがわかった。以下で述べたように、H₂O は Si (111) 表面上で H と OH に部分解離し、それぞれ dangling bond と結合して Si-H, Si-OH 吸着種を形成する。したがって、本研究から Si 上 H₂O の吸着量は 0 ~ 0.3 と見積もることができた。Meyer と Vrakking の結果と似た点において一致した結果が得られた。Si (100) (2x1) 表面を 300 K で H₂O に露出すると約 1 L で飽和吸着面が得られたことが報告されている。⁴³⁾ したがって、300 K にあり H₂O の平均付着確率 (気体分子 1 コが表面上に衝突した後と表面に化学吸着した確率) は、Si (111) (7x7) 面の場合 Si (100) (2x1) 面の ~ 1/1000 である。⁴⁴⁾

Si (111) (7x7) - H₂O (D₂O) 吸着面 (300 K, 1000 L) では 95, ~190, 258, 460, 554, 893 meV (73, 104, 188, 339, 655 meV) に損失 π^* = 7 が観測された (図 3-10 (b), (d))。これらの π^* = 7 の帰属を決定することにより Si (111) 面上の H₂O 分子の吸着状態に関する情報を得ることができた。

Si (111) - H 吸着面の EELS による研究結果⁴⁵⁾ とを照らすことにより、258 (188) meV π^* = 7 は Si-H (Si-D) 吸着種の Si-H (Si-D) 伸縮振動と同一で定まった。D 置換によるシフトは $258/188 = 1.37 \approx \sqrt{2}$ であり、これは

伸縮振動エネルギーの同位体シフトとして妥当な値である。

960 (334) meV ν_1 は H_2O (D_2O) 分子の光学 ν_1 (947) を参照することにより O-H (O-D) 伸縮振動と同定できる。D 置換によるシフトは $960/334 = 1.38 \sim \sqrt{2}$ であり、これも伸縮振動エネルギーの同位体シフトとして妥当である。

Si (111)- H_2O 吸着面上おける 95 meV ν_1 は、D 置換により 73 及び 104 meV の 2 つの ν_1 に分裂する (図 3-10 (b), (c))。Si (111)- D_2O 吸着面上おける 73, 104, 334 meV の各 ν_1 は吸着面を 700 K に加熱すれば全て消失する (図 3-10 (d))。したがって 73, 104 meV ν_1 は共に SiOD 吸着種の振動モードに帰属することになる。

73 meV ν_1 は比較的大きな同位体シフトを有しており、Si-O-D 変角振動と同定できる。

104 meV ν_1 は同位体シフトが比較的小さなこと及び $(CH_3)_3SiOH$ 分子⁽⁶⁵⁾ や $(C_6H_5)_3SiOH$ 分子⁽⁶⁶⁾ の分光学的研究の結果 Si-OH 伸縮振動のエネルギーが 98-101 meV であることから Si-OD の伸縮振動と同定できる。

Si (111)- H_2O 吸着面上おける 95 meV ν_1 は、Si-OH 伸縮振動による損失 ν_1 と Si-O-H 変角振動による損失 ν_1 が重なるためのものである。73, 104 meV ν_1 の強度がほぼ等しいことから、95 meV ν_1 に対

より2つの π - γ の電子もほぼ等しいものと考えられた。同様の結論はSi(100)-H₂O(D₂O)吸着面の研究^{23, 67)}でも得られている。

分子状吸着種の存在する金属-H₂O(D₂O)吸着面ではH-O-H(D-O-D)変角振動による振動 π - γ が ~ 200 (~ 145)meVに観測されている。⁶⁸⁾しかし本研究ではSi(111)-D₂O吸着面のEELSスペクトルには ~ 145 meVの損失 π - γ が存在しない(図3-10(f))。Si(111)-H₂O吸着面では ~ 190 meVに小さな π - γ が観測されたが、これは95meV π - γ のdouble lossがあるのは倍音と考えられる。

554(-)及び893(655)meVの π - γ は吸着面を700Kに加熱すると消失する(図3-10(c), (d))。したがってこれらの π - γ はSiOH(SiOD)吸着種に起因する振動モードである。554meV π - γ は95及び460meV π - γ の結合音、893(655)meV π - γ は460(334)meV π - γ の倍音による損失 π - γ と同定できる。

以上の同定のまとめを表3-1に示す。

以上により、H₂O(D₂O)は300KのSi(111)(7 \times 7)表面上でHとOH(DとOD)に部分解離して吸着し、SiH(SiD)及びSiOH(SiOD)吸着種を形成すると結論されたことができた。Ibach²³⁾ Kobayashi²⁴⁾及びCiraci^{25, 26)}の研究によってもほぼ同様の結論が得られている。またこの吸着状態は ~ 50 - 2000 Lの領域で露出量によらず一定である。本研究ではOH-

H ₂ O	
95	Si-OH stretching Si-O-H bending
190	95 meV double loss and/or overtone
258	Si-H stretching
460	O-H stretching
554	95 meV + 460meV combination
893	460 meV loss overtone

D ₂ O	
73	Si-O-D bending
104	Si-OD stretching
188	Si-D stretching
334	O-D stretching
655	334 meV loss overtone

表 3-1 Si(111)(7×7)-H₂O(D₂O)吸着面(300k, 1000L)の振動・EELSスペクトルにおける振動 $\nu_0 - 7$ の同定

specular mode での測定及び $\text{Si}(111)$ 表面を一定分圧 (5×10^{-5} Torr) の H_2O (D_2O) に露出しながらの測定 (全露出量 500 L) を行ったことにより分子状吸着種の存在の可能性を調べた。分子状吸着種は検出されなかった。Schaefer ⁵²⁾ は $\text{Si}(111)(2 \times 1)$ へキ間面を H_2O に露出して EELS スペクトルを測定し、59, 78, 111 meV に小さな振動ピークを検出してこれらを SiH_2 吸着種の振動モードと同定した。(7×7) 表面上に対して本研究では SiH_2 吸着種による振動ピークは検出できなかった。

第 3-2-2 章で述べた EELS スペクトルの off-specular 角度依存性, 入射電子エネルギー依存性の測定結果によれば Si-OH (Si-OD) 及び Si-H (Si-D) 伸縮振動励起によるエネルギー損失過程は主として双極子散乱であり、 O-H (O-D) 伸縮振動及び Si-O-H (Si-O-D) 変角振動励起によるエネルギー損失過程は $E_p \geq 7 \text{ eV}$ の領域では双極子散乱の寄与が大きい。 Si-OH (Si-OD) と Si-H (Si-D) 伸縮振動が双極子散乱によっても励起されしかる損失ピークの強度が大きい (図 3-10 (b), (f)) ということはその動力学的双極子モーメントの表面垂直成分が大きいことを意味しており、これは Si-O 及び Si-H (Si-D) 結合軸が表面垂直方向に近いことを示している。したがって OH (OD) 及び H (D) は $\text{Si}(111)$ 表面の dangling bond と結合し on-top 位置に吸着すると結論できた。結合軸が表

面に垂直である SiH 吸着種を以後 $n\text{-SiH}$ 吸着種と呼ぶことにする。表面垂直双極子選択則を適用すると Si-O-H (Si-O-D) 変角振動による損失 $\text{E}^{\circ}-\gamma$ 双極子取組による観測された $\text{E}^{\circ}-\gamma$ は Si-O-H (Si-O-D) 結合が直線状であることを示している。 H_2O (D_2O) 分子の結合角が 105° であることを参照すると、 OH (OD) 結合軸は表面垂直方向から $\sim 75^\circ$ 傾いていると考えることができた。 300 K の $\text{Si}(111)$ 表面上に吸着した H_2O の吸着構造のモデルを図 3-13 (a) に示す。

$\text{Si}(111)\text{-H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 吸着面 (300 K , 1000 L) を 700 K に加熱した場合、 EELIS スペクトルは大きく変化した (図 3-10 (c), (d))。 460 , 554 , 893 meV (334 , 655 meV) の各 $\text{E}^{\circ}-\gamma$ は消失する。これは SiOH (SiOD) 吸着種の分解を示している。 95 (73 , 104) meV $\text{E}^{\circ}-\gamma$ は消失し、 ~ 54 , 78 , 98 , 116 meV (~ 55 , 98 , 116 meV) に新たに $\text{E}^{\circ}-\gamma$ が出現する。 ~ 54 , 98 , 116 meV $\text{E}^{\circ}-\gamma$ は D 置換によるシフトが見られる。解離によって生成した吸着 O 原子の関与する振動 $\text{E}^{\circ}-\gamma$ と考えることができた。第 3-1 章の $\text{Si}(111)\text{-O}_2$ 吸着系の研究結果を参照すると、これらの $\text{E}^{\circ}-\gamma$ は Si-O-Si 面内 (あるいは面外) 変角、対称伸縮、及び反対称伸縮振動による損失 $\text{E}^{\circ}-\gamma$ と同定することができた。これは SiOH (SiOD) 吸着種の分解後 O 原子が Si 表面第 1, 2 層間の Si-Si 結合を切断し、その間に侵入して

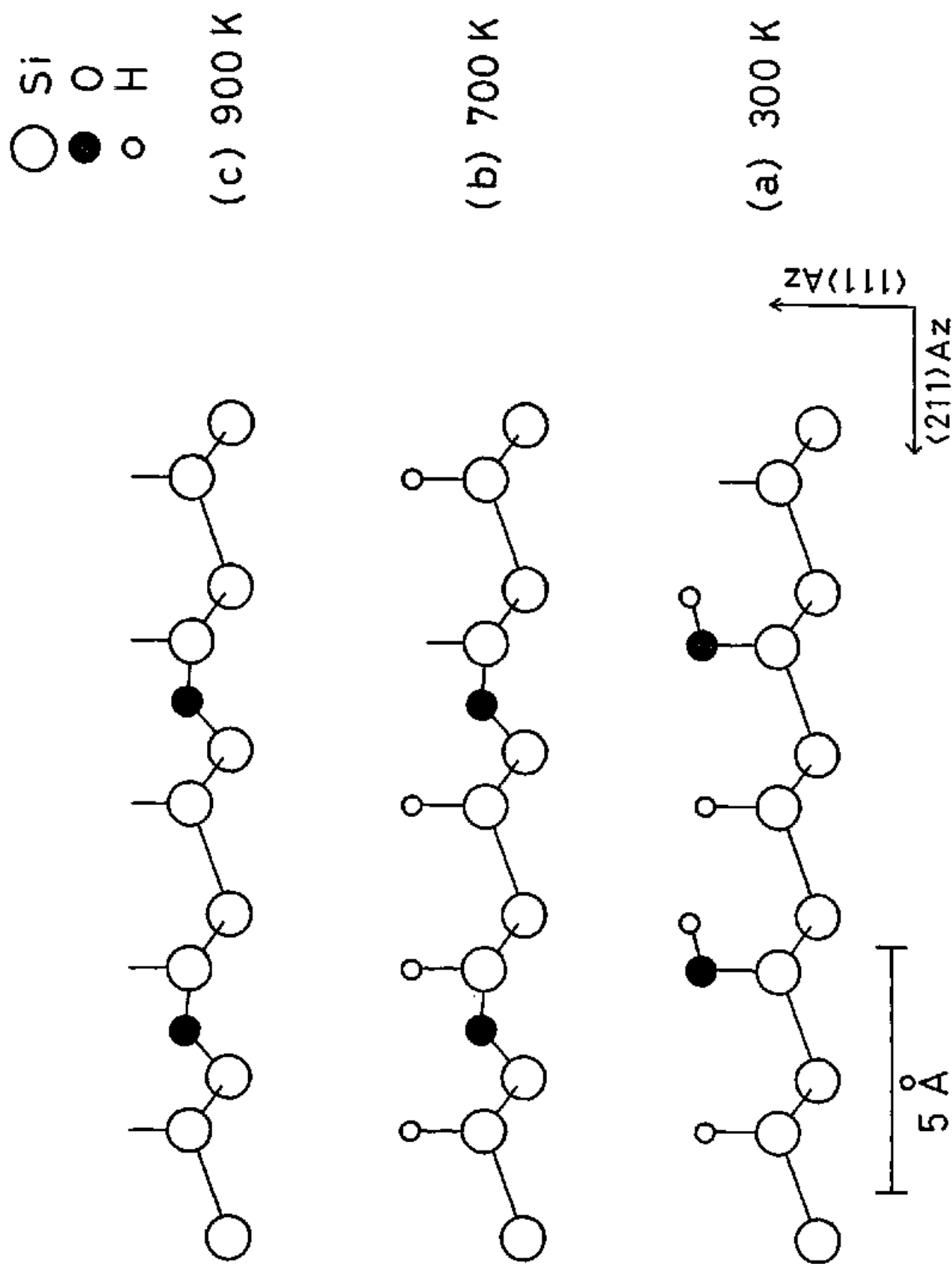


図 3-13 Si(111)-H₂O 吸着面の吸着構造モデル

Si-O-Si 吸着種を形成することを示している。

78 meV $\nu_1 - \nu_2$ は Si (111)-H 吸着面の EEL S による研究結果⁴⁴⁾を参照することにより、表面垂直方向から傾いた屈折軸をもつ SiH 吸着種 (以後これを \pm -SiH と呼ぶことにする) の Si-H 変角振動による損失 $\nu_1 - \nu_2$ と同定されたことができた。第 3-1 章で述べたように Si-O-Si 吸着種の形成により Si 表面原子の周期的配列は乱され、表面垂直方向から傾いた dangling bond が現われた。 \pm -SiH 吸着種はこのような dangling bond に H 原子が結合したものと考えることができた。 \pm -SiD 吸着種の Si-D 変角振動による損失 $\nu_1 - \nu_2$ は重水素化した EEL $\nu_1 - \nu_2$ Si の光学 $\nu_1 - \nu_2$ ⁴⁵⁾を参照すれば ~ 63 meV に存在したことが予想されたが、 ~ 55 meV の幅広の損失 $\nu_1 - \nu_2$ と重なり、分離できなかった (図 3-10⁴⁶⁾)。

258 meV (188 meV) $\nu_1 - \nu_2$ は加熱によつて 266 (194) meV にシフトした。 $\nu_1 - \nu_2$ の幅広くなり、強度が $\sim 100\%$ 増加した。Si-H (Si-D) 伸縮振動 $\nu_1 - \nu_2$ の強度が $\sim 100\%$ 増加したということは SiOH (SiOD) 吸着種の分解後ほとんど全ての H (D) 原子は Si (111) 表面と再結合し SiH (SiD) 吸着種を形成することを示している。H-Si-R_i 分子の場合、 $E(R_i)$ を原子あるいは原子団 R_i の電気陰性度とすれば、Si-H 伸縮振動のエネルギー $\hbar\omega$ と $E(R_i)$ との間には次の経験式が成り立つ。⁷⁰⁾

$$h\omega = b_0 + b_1 \sum_{i=1}^3 E(R_i) \quad (3-2)$$

ここで b_0, b_1 は実験的に決定された定数である。O と Si の電負性差がそれぞれ 3.5, 1.8⁷¹⁾ であることから n- 及び π-SiH (SiD) 吸着種の back-bond に O 原子が侵入した場合、Si-H (Si-D) 伸縮振動のエネルギーは高エネルギー側にシフトすると予想された。したがって 258 (188) → 266 (194) meV のシフトは Si-O-Si 吸着種の形成に伴って back-bond に O 原子が結合した n- 及び π-SiH (SiD) 吸着種が形成されたことを示している。またピーク幅の広がりも back-bond に結合した O 原子の数 (0 ~ 3.2) が異なる n- 及び π-SiH (SiD) 吸着種が共存したためと考えられる。700K に加熱後の吸着構造モデルを図 3-13 (b) に示す。(π-SiH 吸着種の結合軸の傾きは図には示されていない。)

O-H (O-D) 伸縮振動の基本音 (460 (334) meV) と倍音 (893 (655) meV) のエネルギー値から、SiOH (SiOD) 吸着種の O-H (O-D) 結合の結合エネルギーを見積もることができた。振動が二体問題として扱うことができたのと (1) 原子間のポテンシャルを次式の Morse ポテンシャルで近似する。⁷²⁾

$$V(u) = D [1 - \exp(-au)]^2 \quad (3-3)$$

ここで u は基準座標, D, a はそれぞれポテンシャルの深さ, 幅を決めた定数である。この場合振動の固有エネルギーの厳密解は

$$G(n) = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) - \hbar\omega\alpha(n + \frac{1}{2})^2 \quad (3-4)$$

を与えられた。ここで ω は調和近似の場合と同様

$$\omega = a \left(\frac{2D}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-5)$$

を与えられた振動数である。 μ は換算質量である。 α は非調和性の程度を表わし

$$\alpha = \frac{\hbar\omega}{4D} \quad (3-6)$$

を与えられた。解離極限における n の値 n_{\max} は $dG(n)/dn = 0$ とした条件から求めたことからして, (3-4) 式より

$$n_{\max} = \frac{1 - \alpha}{2\alpha} \quad (3-7)$$

とある。結合エネルギー $D_0 = G(n_{\max}) - G(0)$ は (3-4), (3-7) 式より

$$D_0 = \frac{\hbar\omega}{4\alpha} - \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{4}\hbar\omega\alpha \quad (3-8)$$

と表わすことができた。差音の振動エネルギーを $\hbar\omega^{(1)}$ 、倍音の振動エネルギーを $\hbar\omega^{(2)}$ とすると、 $\hbar\omega$ 、 $\hbar\omega\lambda$ は (3-4) 式より次式のように表わせた。

$$\hbar\omega = 3\hbar\omega^{(1)} - \hbar\omega^{(2)} \quad (3-9)$$

$$\hbar\omega\lambda = \hbar\omega^{(1)} - \frac{1}{2}\hbar\omega^{(2)} \quad (3-10)$$

(3-9), (3-10) 式を (3-8) 式に代入すると、より簡便なエネルギー D_0 に対して次の表式を得ることができた。

$$D_0 = \hbar \frac{(3\omega^{(1)} - \omega^{(2)})^2}{4\omega^{(1)} - 2\omega^{(2)}} - \frac{5}{4}\hbar\omega^{(1)} + \frac{3}{8}\hbar\omega^{(2)} \quad (3-11)$$

したがって、差音と倍音の振動エネルギーから外挿することができ、結合エネルギーを求めることができた (Birge - Sponer 外挿)³⁷⁾ (ただし二原子分子の場合、この方法は見積りされた結合エネルギーは $\sim 10\%$ overestimate とした傾向がある。) 本研究で得た O-H (O-D) 伸縮振動の差音、倍音の振動エネルギーはそれぞれ 460 (334)、893 (655) meV であり、(3-11) 式に代入すれば O-H (O-D) の結合エネルギーは ~ 4.2 (4.5) eV と見積りされた。ここを得た結合エネルギーの値は H₂O 分子における O-H 平均結合エネルギー ~ 4.8 eV³⁸⁾ とほぼ一致してゐる。SiOH (SiOD) 吸着種の分解温度は 700 K (~ 60 meV) であり、これは O-H (O-D)

結合エネルギーに比べて非常に低い。にもかかわらず分解がおこる理由は、 $\text{Si}(111)$ 表面との原子あるいはH原子との相互作用が加熱によって何らかの原因(振動励起による電子軌道の重なり増加など)により増大し、OHの解離が促進されたためと考えることができた。

$\text{Si}(111)-\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 吸着面(300 K, 1000 L)を900 Kに加熱すると、266(194)及び78(-) meVの H^+ は消失し、 $\sim 55, 88, 125$ meVに H^+ が観測された(図3-10 (d), (h))。

266(194)及び78(-) meVの H^+ の消失はH(D)が(H_2 として H^+)完全に脱離し、 n -及び σ - $\text{SiH}(\text{SiD})$ 吸着種が消失したことを示している。また第3-1章で述べた $\text{Si}(111)-\text{O}_2$ 吸着面に対するEELSの結果を参照すると、 $\sim 55, 88, 125$ meVの H^+ はそれぞれ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 面内(あるいは面外)変角対称伸縮、反対称伸縮振動による損失 H^+ と同定されたことができた。対称、反対称伸縮振動のエネルギーにはシフトが見られた(78 \rightarrow 88, 116 \rightarrow 125 meV)。第3-1章で述べた議論を参照すると、900 Kでの加熱によって $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合角が増加したことがわかる。900 Kに加熱した場合の吸着構造モデルを図3-13 (c)に示す。

酸化したSi表面上での H_2O の吸着状態について簡単な研究を行なった。図3-12 (a)は700 Kの $\text{Si}(111)$ 表面を10000 L (10^{-5} Torr \times 10³ 秒)の O_2 に露出した

場合の E E L S スペクトルである。この条件ではが
 7 状態 SiO_2 層は形成されず SiO_x ($0 < x < 2$) 層が形
 成された。

50 meV e^- - 7 は Si-O-Si 面内 (あるいは面外) 変角、
 73 meV e^- - 7 は対称伸縮、136 meV e^- - 7 は反対称
 伸縮振動と同一である。~ 270 meV の T O - トク e^- -
 7 は強度の太さ ~ 136 meV e^- - 7 の double loss あり
 は倍音と考えられ、と加えられた。

この酸化面を H_2O に露出 (100 L) した場合、460
 meV に新たな e^- - 7 が出現し、~ 270 meV e^- - 7 の強
 度が増加した (図 3-10 (b))。

460 meV e^- - 7 は O-H 伸縮振動による損失 e^- - 7 と
 同一である。~ 270 meV e^- - 7 強度の増加は Si-H 伸縮
 振動 e^- - 7 の出現による。~ 270 meV e^- - 7 の損失
 の原因は back-band に 1 ~ 3 2 の O 原子が結合した
 Si-H 吸着種が存在したためと考えられた。以上によ
 り、 H_2O は酸化した Si 表面に adsorbate H と OH に部
 分解離吸着し、Si-H 及び Si-OH 吸着種を形成すると結
 論されたこと加えられた。また Si-H 吸着種の形成は、本
 研究で得た SiO_x ($0 < x < 2$) 酸化層表面には Si dangling
 bond が残存したことを示している。

Ibach 氏²³⁾ は 100k の Si (111) (7x7) 表面を H_2O に露
 出し、300k に加熱した後 100k に冷却して E E L S の
 測定を行った。その結果 424 meV に損失 e^- - 7 を
 観測し、これを Si-O-Si 吸着種の O 原子と水素結合し

と H 原子を有する SiOH 吸着種の O-H 伸縮振動と同定した。しかし本研究では 424 meV ピークは Si(111)- H_2O 吸着面 (300K, 1000L) の EELS スペクトルに観測されず、また Si 酸化面上に H_2O を吸着させた場合にも観測されなかった。したがって 300K における Si(111) 表面及び Si 酸化面上の SiOH 吸着種は氷系結合を形成し得ると結論できた。Ibach 等の測定は 100K で行われており、 424 meV ピークは測定中に吸着した残留 H_2O の分子状吸着種によるものと考えられる。

3. 結論

Si(111) (7x7) 表面と H_2O (D_2O) との相互作用による振動 EELS による研究結果を以下にまとめる。主な結論は次の通りである。

- (1) 300 K において Si(111) (7x7) 表面上に H_2O (D_2O) は部分解離して吸着し、SiOH (SiOD) 及び SiH (SiD) 吸着種を形成する。
- (2) OH (OD) 及び H (D) 吸着種は Si(111) 表面上の on-top サイト上位置してゐる。また SiOH (SiOD) 吸着種の OH (OD) 結合軸は表面垂直方向から (おおよそ $\sim 75^\circ$) 傾いてゐる。O-H (O-D) 結合エネルギーは ~ 4.2 (4.5) eV と見積られた。 H_2O 分子における O-H 平均結合エネルギー $\sim 4.8 \text{ eV}$ とほぼ一致する。

- (3) H_2O (D_2O) 吸着面を 700 K に加熱すれば $SiOH$ ($SiOD$) 吸着種は分解し、 O 原子は表面第 1, 2 層間に侵入して $Si-O-Si$ 吸着種を形成し、 H (D) 原子は表面と再結合して SiH (SiD) を形成する。 O 原子の侵入により back-bond は O 原子が 1~3 個結合した SiH (SiD) 吸着種も存在する。
- (4) H_2O (D_2O) 吸着面を 900 K に加熱した場合は、全ての H (D) 原子は脱離し、 $Si(111)$ 表面上には $Si-O-Si$ 吸着種の残骸も残されず。
- (5) SiO_x ($0 < x < 2$) 酸化面上では H_2O は部分解離吸着し、 $SiOH$ 及び SiH 吸着種を形成する。
- (6) 300 K における $Si(111)$ 表面及び SiO_x 酸化面上の $SiOH$ 吸着種は水蒸気と結合して形成されず。

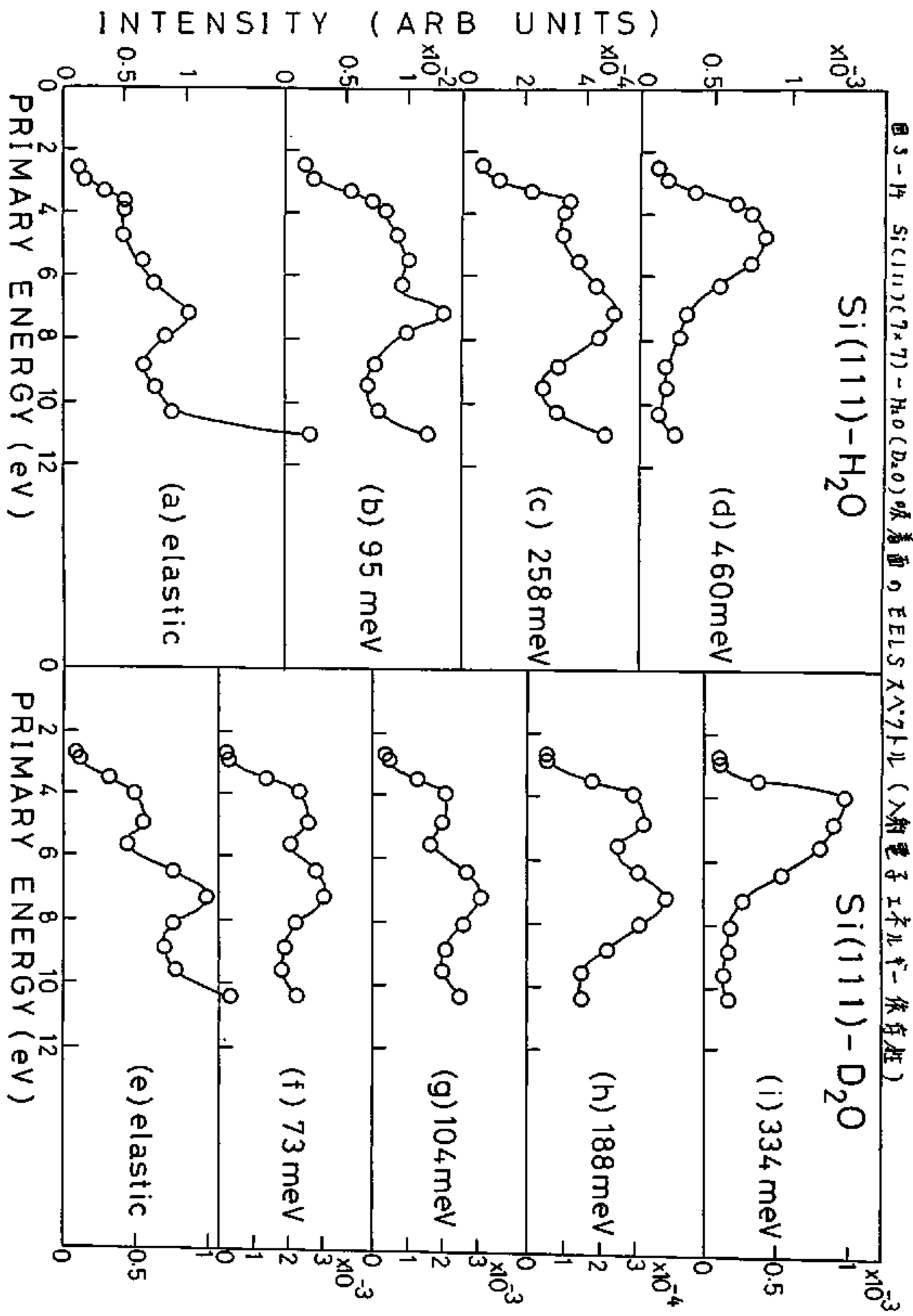
3-2-2 電子散乱過程

第 2-2-1 章で述べたように、振動励起によるエネルギー損失過程には、双極子散乱、衝突散乱、共鳴散乱の3種が存在する。3種の過程における散乱確率の入射電子エネルギー (E_p) 依存性、off-specular 角度 $(\Delta\theta)$ 依存性は、それぞれの特徴をもち、EELS スペクトルの E_p 依存性、 $\Delta\theta$ 依存性を測定することにより、各損失ピークに対する3種のエネルギー損失過程の寄与を決定することができた。以下では、Si(111)-H₂O(D₂O) 吸着面の EELS スペクトルに対する3種のエネルギー損失過程の相対的寄与の決定について定量的議論を展開する。

1. 実験結果

Si(111)-H₂O(D₂O) 吸着面の EELS スペクトルの E_p 依存性を詳細に測定した。図 3-14 は Si(111)-H₂O(D₂O) 吸着面の EELS スペクトルの弾性散乱 (elastic) に関する 95 meV ($\nu_{\text{Si-OH}}$, $\delta_{\text{Si-O-H}}$), 258 meV ($\nu_{\text{Si-H}}$), 460 meV ($\nu_{\text{O-H}}$), 73 meV ($\delta_{\text{Si-O-O}}$), 109 meV ($\nu_{\text{Si-OO}}$), 188 meV ($\nu_{\text{Si-O}}$), 334 meV ($\nu_{\text{O-O}}$) に関する (表 3-1 参照) の強度 (面積) を E_p の関数としてプロットしたものである。測定中の試料への入射電流は E_p によらず $\sim 3.5 (55) \times 10^{-10} \text{ A}$

図3-14 Si(111)(7×7)-H₂O(D₂O)吸着面のEELSスペクトル(入射電子エネルギー依存性)



て一定である。Ep の値には試料表面と 1.7 eV の γ -
 線のスリットとの接触電位差の違いによる補正を
 行った。その値は H_2O (D_2O) が飽和吸着した $\text{Si}(111)$
 表面の仕事関数は $\sim 4.3 \text{ eV}$ と見積もることができ、
 また 1.7 eV の γ -スリット (Mo) の仕事関数は
 $4.5 - 5.0 \text{ eV}$ と予想された。したがって、真の Ep は図 3-4
 の各測定点の値より $\sim 0.5 \text{ eV}$ 高いものと思われた。
 しかしこの補正は以下の議論にはほとんど影響を及
 ぼさない。

図 3-14 (a) - (d) は $\text{Si}(111) - \text{H}_2\text{O}$ 吸着面 (300 K , 1000 L ,
 $\theta \sim 0.25$) の EELS にあつた elastic $\text{E}^0 = 7$ 及び 95 meV
 ($\nu_{\text{Si-OH}}$, $\delta_{\text{Si-O-H}}$), 258 meV ($\nu_{\text{Si-H}}$), 460 meV ($\nu_{\text{O-H}}$) $\text{E}^0 = 7$
 の強度の Ep 依存性の測定結果である。 95 meV ($\nu_{\text{Si-OH}}$,
 $\delta_{\text{Si-O-H}}$) 及び 258 meV ($\nu_{\text{Si-H}}$) $\text{E}^0 = 7$ 強度の Ep 依存性は
 elastic $\text{E}^0 = 7$ 強度のものと同様してゐる。 460 meV
 ($\nu_{\text{O-H}}$) $\text{E}^0 = 7$ 強度の Ep 依存性は elastic $\text{E}^0 = 7$ 強度の
 ものと著しく異なる。

図 3-14 (e) - (i) は $\text{Si}(111) - \text{D}_2\text{O}$ 吸着面 (300 K , 1000 L ,
 $\theta \sim 0.25$) の EELS にあつた elastic $\text{E}^0 = 7$ 及び 73 meV
 ($\delta_{\text{Si-O-D}}$), 104 meV ($\nu_{\text{Si-OD}}$), 188 meV ($\nu_{\text{Si-D}}$), 334 meV ($\nu_{\text{O-D}}$) $\text{E}^0 = 7$
 強度の Ep 依存性の測定結果である。 73 meV ($\delta_{\text{Si-O-D}}$)
 104 meV ($\nu_{\text{Si-OD}}$), 188 meV ($\nu_{\text{Si-D}}$) $\text{E}^0 = 7$ 強度の Ep 依存性
 は elastic $\text{E}^0 = 7$ 強度のものと同様してゐる。 334 meV
 ($\nu_{\text{O-D}}$) $\text{E}^0 = 7$ 強度の Ep 依存性は elastic $\text{E}^0 = 7$ 強度の
 ものと著しく異なる。

図 3-15 の白丸及び黒丸は各 $L^0 - 7$ の強度と elastic $L^0 - 7$ 強度との比 (相対強度) の E_p 依存性を示して
 ります。図 3-15 (a) - (c) は Si (111) - H₂O 吸着面にお
 95 meV (ν_{Si-OH} , δ_{Si-O-H}), ... 258 meV (ν_{Si-H}), ... 460 meV (ν_{O-H})
 $L^0 - 7$ の相対強度の E_p 依存性を表わしてあります。460
 meV (ν_{O-H}) $L^0 - 7$ の相対強度は ~ 5 eV を中心とする
 $L^0 - 7$ を持っています。この E_p 依存性は双極子散乱の
 理論では説明できないものであります。95 meV (ν_{Si-OH} ,
 δ_{Si-O-O}) $L^0 - 7$ の相対強度も ~ 5 eV を中心とする
 存在 $L^0 - 7$ を持っています。258 meV $L^0 - 7$ の相対強度
 は比較的安定な存在 E_p 依存性を示してあります。

図 3-15 (d) - (f) は Si (111) - D₂O 吸着面にお
 (δ_{Si-O-O}), ... 104 meV (ν_{Si-O-D}), ... 188 meV (ν_{Si-O}), ... 334 meV (ν_{O-D})
 $L^0 - 7$ の相対強度の E_p 依存性を表わしてあります。93 meV
 (δ_{Si-O-O}), ... 334 meV (ν_{O-D}) $L^0 - 7$ の相対強度は ~ 5 eV を中
 心とする $L^0 - 7$ を持っています。これは双極子散乱の
 理論では説明できません。104 meV (ν_{Si-O-D}), ... 188 meV (ν_{Si-O})
 $L^0 - 7$ の相対強度は比較的安定な存在 E_p 依存性を示
 してあります。

Si (111) - H₂O (D₂O) 吸着面の EELS 入射角 θ の
 の θ 依存性の測定結果を図 3-16 に示す。測定は工本
 ル θ - 分析器を回転させたことにより行なった (図 3-16
 挿入図)。各 $L^0 - 7$ 強度は対数目盛で θ に関して θ^2
 以上してあります。

図 3-16 (a), (b) に Si (111) - H₂O 吸着面の EELS 入

図3-15 Si(111)(7x7)-H₂O(D₂O)吸着面のHEELSスペクトル(細灯虫臭の入射電子エネルギー依存性)

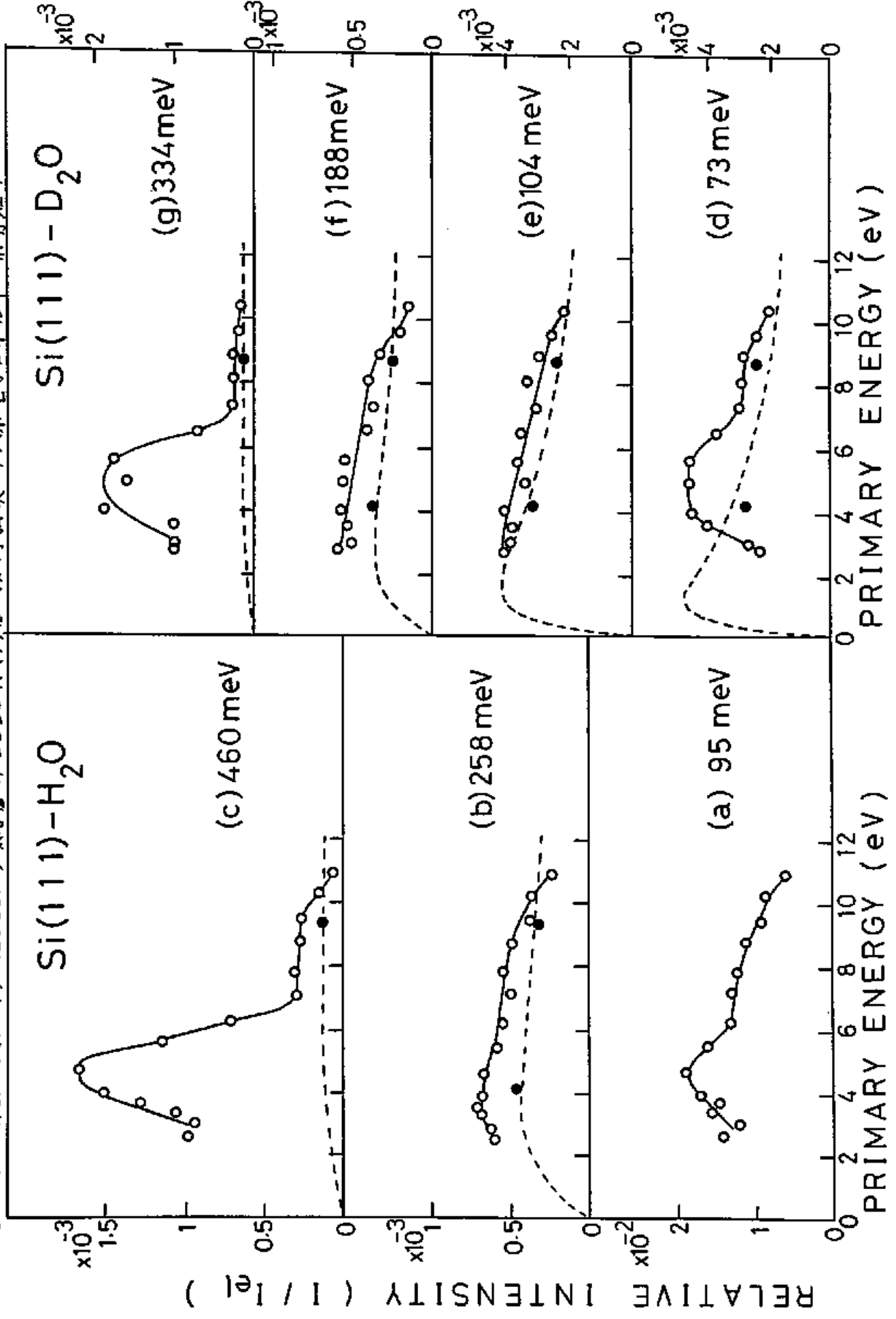
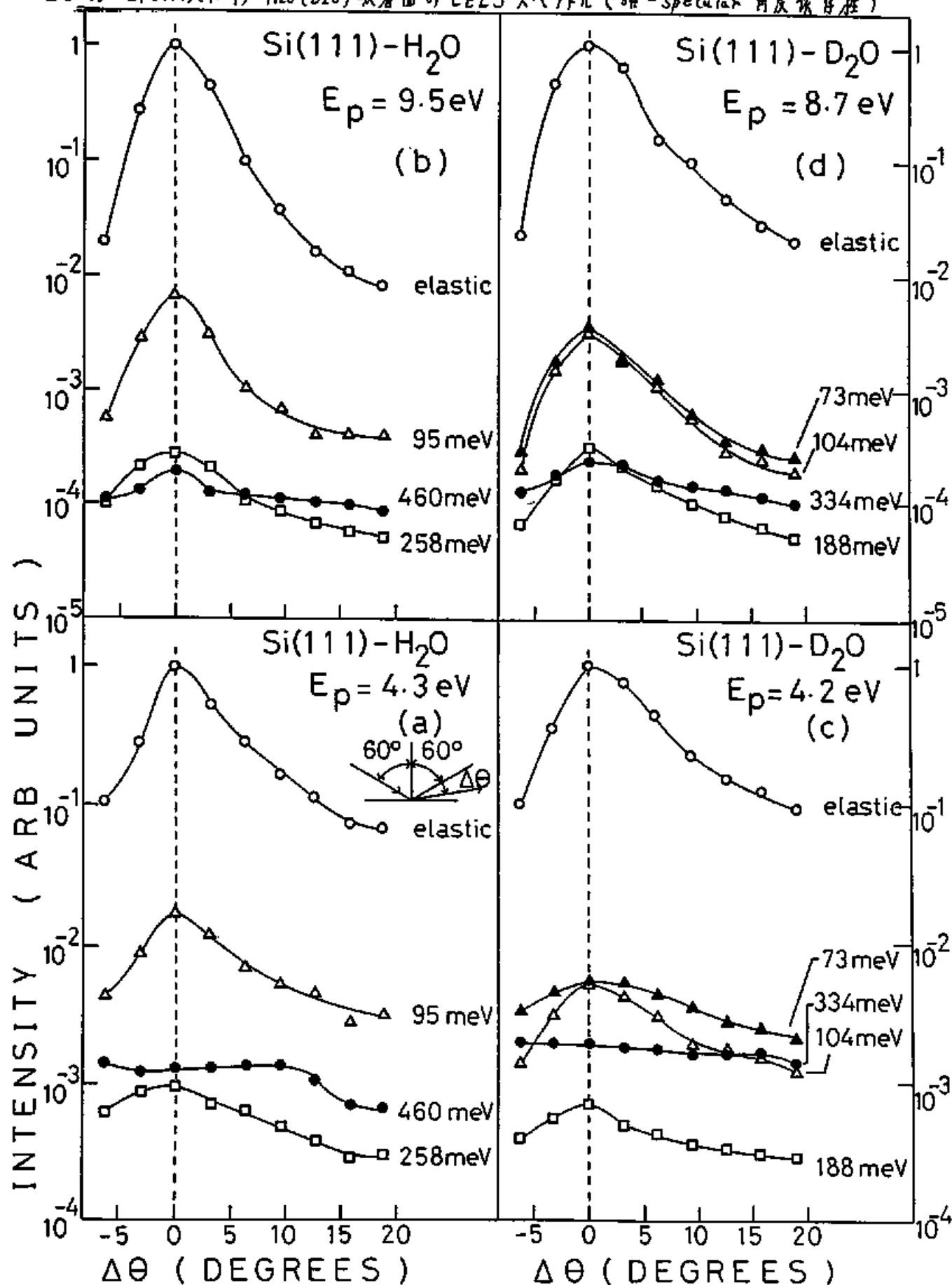


図3-16 Si(111)(7×7)-H₂O(D₂O)吸着面のEELSスペクトル(0°-specular 角度依存性)


\times 7. 上ルルに於て了 elastic $\epsilon^\circ = 7$ 及び 95 meV ($\nu_{\text{Si-OH}}$, $\delta_{\text{Si-O-O}}$), 258 meV ($\nu_{\text{Si-H}}$), 460 meV ($\nu_{\text{O-H}}$) $\epsilon^\circ = 7$ 強度の $\Delta\theta$ 依存性を示す。測定は (a) は $E_p = 4.3 \text{ eV}$, (b) は $E_p = 9.5 \text{ eV}$ で行なつた。 $E_p = 4.3 \text{ eV}$ は 460 meV ($\nu_{\text{O-H}}$) $\epsilon^\circ = 7$ 強度がほぼ最大と在り E_p に相当する (図 3-14 (d), 3-15 (c))。各 $\epsilon^\circ = 7$ 強度の $\Delta\theta$ 依存性の特徴は次の通りである。

(a) $E_p = 4.3 \text{ eV}$

95 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つ elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度とはほぼ同様の $\Delta\theta$ 依存性を示す。
 258 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが, elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度上比べて平坦な $\Delta\theta$ 依存性を示す。
 460 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが, $\Delta\theta$ 依存性は平坦である。

(b) $E_p = 9.5 \text{ eV}$

95 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つ elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度とはほぼ同様の $\Delta\theta$ 依存性を示す。
 258 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが, elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度上比べて平坦な $\Delta\theta$ 依存性を示す。
 460 meV : 全体として平坦な $\Delta\theta$ 依存性を示す。鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ があつたがその点が $E_p = 4.3 \text{ eV}$ の場合と対照的である。

図 3-16 (c), (d) は $\text{Si}(111)\text{-D}_2\text{O}$ 吸着面の EELS

\times 7. 上ルルに於て了 elastic $\epsilon^\circ = 7$ 及び 23 meV ($\delta_{\text{Si-O-O}}$), 104 meV ($\nu_{\text{Si-O-O}}$), 188 meV ($\nu_{\text{Si-O}}$), 334 meV ($\nu_{\text{O-O}}$) $\epsilon^\circ = 7$ 強

度の $\Delta\theta$ 依存性を示す。測定は (c) は $E_p = 4.2 \text{ eV}$ 、(d) は $E_p = 8.7 \text{ eV}$ に行なう。左の $E_p = 4.2 \text{ eV}$ は 334 meV $\epsilon^\circ = 7$ 強度から最大と定まり E_p に相当する (図 3-19 (d) 3-15 (2))。右 $\epsilon^\circ = 7$ 強度の $\Delta\theta$ 依存性の特徴は次の通りである。

(c) $E_p = 4.2 \text{ eV}$

73 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度に比べて平担な $\Delta\theta$ 依存性を持つ。

104 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度とはほぼ同様の $\Delta\theta$ 依存性を持つ。

188 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度に比べて平担な $\Delta\theta$ 依存性を持つ。

334 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが $\Delta\theta$ 依存性には平担である。

(d) $E_p = 8.7 \text{ eV}$

73 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度とはほぼ同様の $\Delta\theta$ 依存性を持つ。

104 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度とはほぼ同様の $\Delta\theta$ 依存性を持つ。

188 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つが elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度に比べて平担な $\Delta\theta$ 依存性を持つ。

334 meV : 全体として平担な $\Delta\theta$ 依存性を持つ。鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持つがこの点から $E_p = 4.2 \text{ eV}$ の場合と対照的である。

又 考察

各損失係数 α - γ に對する双極子散乱、衝突散乱、其
鳴散乱の寄与を考察する前に、2-2-1 章で述べた各
散乱過程の E_p 依存性、 $\alpha\theta$ 依存性の特徴をまとめ
る。

双極子散乱 : 散乱確率の $\alpha\theta$ 依存性は鏡面反射方向に
 α - γ をもち、相対強度は E_p の存在に
かゝる間数と在り、 α は α である。散乱確率
の E_p 依存性は elastic α - γ 強度の
と類似する。

衝突散乱 : 散乱確率は E_p が大きくなるほど増大し、
その $\alpha\theta$ 依存性は比較的平坦である。

其鳴散乱 : 散乱確率は其鳴状態が形成された E_p の
値で極大と在り、その $\alpha\theta$ 依存性は比
的平坦である。

以上より、各損失係数 α - γ 強度の E_p 依存性、 $\alpha\theta$ 依
存性、 α - γ に對する双極子散乱、衝突散乱、其鳴散
乱の散乱確率の $\alpha\theta$ 依存性は完全に一様であること、
鏡面反射方向から $\sim 20^\circ$ 離れた方向では双極子散乱の
寄与は無視でき、 α - γ とした場合、鏡面反射方向に
おける衝突散乱、其鳴散乱の寄与は $\alpha\theta$ 依存性の $\alpha\theta \sim 20^\circ$
における散乱に類似し、鏡面反射
方向における各損失係数 α - γ に對する双極子散乱の寄

夫の割合を決定する事ができる。.....
 $460\text{ meV} (\nu_{0-n})$, $334\text{ meV} (\nu_{0-0})$ ν_0 - ν 強度の E_p 依存性
 性は elastic ν_0 - ν 強度の場合と著しく異なり、..... $E_p \sim$
 5 eV を中心とした太さの ν_0 - ν (図 3-14 (a)
 (a))。これは気体分子による電子散乱の研究³⁶⁾によ
 り知られる形状共鳴 (shape resonance) が形成された場
 合の E_p 依存性と類似している。したがって $E_p \approx 2-7$
 eV の範囲で $\text{SiOH} (\text{SiOD})$ 吸着種に類する共鳴状態が形
 成されたと結論する事ができる。表面吸着種によ
 り共鳴散乱が確認された例はこれまでにの所.....
 $\text{NiO} (111)$ 表面上の OH ,³⁸⁾ Ag 蒸着膜上の物理吸着種
 (N_2 , CO , O_2 , H_2),³⁹⁾ $\text{Pd} (100)$ 及び $\text{Pd} (111)$ 面上の H
 ν_0 存在は僅か数例にすぎず、..... 半導体単結晶表面
 上の吸着種として本研究による結果が検出された
 のである。..... $E_p = 9.3 (9.2)\text{ eV}$ にお
 けられた $460\text{ meV} (\nu_{0-n})$, 334
 $\text{meV} (\nu_{0-0})$ ν_0 - ν 強度の $\Delta\theta$ 依存性は平坦であり (図
 3-16 (a), (c)) の E_p においては共鳴散乱が支配的
 双極子散乱の寄与が極めて小さいと認められた。..... E_p
 $= 9.5 (8.7)\text{ eV}$ での共鳴散乱に及ぶ ν_0 - ν は
 おり、..... の E_p での共鳴散乱の寄与は無視できると考
 えられる。したがって損失 ν_0 - ν は双
 極子散乱と衝突散乱である。..... $\Delta\theta$ 依存性は鏡面反射方
 向に ν_0 - ν (図 3-16 (b), (d))。..... $\Delta\theta$ 依存性
 による上記の方法で鏡面反射方向にお
 けられた散乱過程
 の寄与を見積ると、双極子散乱と衝突散乱に對し

て見られ、これ $\sim 50\%$ と $\sim 50\%$ ($\sim 50\%$ と $\sim 50\%$) と見
 えた。

258 meV (ν_{Si-H})、188 meV (ν_{Si-O}) $\epsilon^\circ = 7$ 強度の E_p 依存
 性は elastic $\epsilon^\circ = 7$ 強度の ϵ のと類似してあり、双極
 子散乱の寄与が大きいことかわかった (図 3-14 (c), (d))。
 共鳴散乱によった $\epsilon^\circ = 7$ 強度のため、共鳴散乱は無視
 できる。 $E_p = 4.3$ 及 9.5 eV (4.2 及 8.7 eV) におい
 て角度分布は鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ をとって行った (図
 3-16 (a), (b), (c), (d))。双極子散乱と衝突散乱の寄与は E_p
 $= 4.3$ と 9.5 eV (4.2 と 8.7 eV) の両方においてそれ
 $\sim 70\%$ と $\sim 30\%$ ($\sim 70\%$ と $\sim 30\%$) と見られたこと
 である。

104 meV (ν_{Si-O}) $\epsilon^\circ = 7$ 強度の E_p 依存性は elastic ϵ°
 $= 7$ 強度の ϵ のと類似してあり、双極子散乱の寄与
 が大きいことかわかった (図 3-14 (e))。共鳴散乱によった
 $\epsilon^\circ = 7$ 強度のため、共鳴散乱は無視できる。 $E_p = 4.2$
 及 8.7 eV の両方において角度分布は鏡面反射方向に
 $\epsilon^\circ = 7$ をとって行った (図 3-16 (c), (d))。損失 $\epsilon^\circ = 7$ に
 対応する寄与は $E_p = 4.2$ eV において双極子散乱 $\sim 80\%$ 、
 衝突散乱 $\sim 20\%$ 、 $E_p = 8.7$ eV においては双極子散乱
 $\sim 90\%$ 、衝突散乱 $\sim 10\%$ と見られたことである。

73 meV (δ_{Si-O-O}) $\epsilon^\circ = 7$ 強度の E_p 依存性は elastic ϵ°
 $= 7$ 強度の ϵ のと見かけ上類似して行った (図 3-14 (f))
 が、その相対強度は $E_p \sim 5$ eV を中心とした $\epsilon^\circ = 7$ を
 とった (図 3-15 (a))。したがって $E_p \approx 2 - 7$ eV の領域で

H ₂ O		
	$E_p = 4.3 \text{ eV}$	$E_p = 9.5 \text{ eV}$
258 $\nu_{\text{SI-H}}$	dipole 70 % impact 30 %	dipole 70 % impact 30 %
460 $\nu_{\text{O-H}}$	resonance	dipole 50 % impact 50 %

D ₂ O		
	$E_p = 4.2 \text{ eV}$	$E_p = 8.7 \text{ eV}$
73 $\nu_{\text{SI-O-D}}$	dipole 60 % resonance + impact 40 %	dipole 90 % impact 10 %
104 $\nu_{\text{SI-O-D}}$	dipole 80 % impact 20 %	dipole 90 % impact 10 %
188 $\nu_{\text{SI-D}}$	dipole 70 % impact 30 %	dipole 70 % impact 30 %
344 $\nu_{\text{O-D}}$	resonance	dipole 50 % impact 50 %

表 3-2, 散乱過程
(Scattering Mechanisms)

はこの ρ^{-} に 12 炭鳴散乱による寄与が合された。
 $E_p = 4.2$ eV に おいては 73 meV (δ_{Si-O-D}) ρ^{-} 強度の
 角度分布は $E_p = 8.7$ eV の場合と比べてかなり平坦であ
 った (図 3-16 (c))。この E_p における各散乱過程の寄与は
 双極子散乱が $\sim 60\%$ 、炭鳴散乱 + 衝突散乱が $\sim 40\%$
 と見積もることができた。 $E_p = 8.7$ eV では炭鳴散乱の
 ρ^{-} 強度は下がったため炭鳴散乱の寄与は無視
 できた。この E_p における損失 ρ^{-} に対する寄与は
 双極子散乱が $\sim 90\%$ 、衝突散乱が $\sim 10\%$ と見積も
 ることができた。以上のまとめを表 3-2 に示す。

$Si-OH$ 伸縮振動と $Si-O-H$ 変角振動による損失 ρ^{-}
 7 強度は 75 meV ρ^{-} の相対強度は ~ 5 eV 以上の
 7 強度と (図 3-15 (a))、 $Si-O-D$ 変角振動と同様に
 $Si-O-H$ 変角振動による炭鳴散乱の寄与があったことがわ
 かった。

$Si(111)$ 面上の $SiOH(SiOD)$ 吸着種は点群 C_s に属す
 点群 C_s は縮退した表現を含んでいるため、炭鳴散
 乱の選択則により、炭鳴散乱を励起された振動上
 には全対称と一対称に限られた。本研究で炭鳴散乱に
 よる励起を確認されたのは $O-H(O-D)$ 伸縮振動及び
 $Si-O-H(Si-O-D)$ 変角振動であり、これらに全対称と
 一対称があるのを選択則を満たしている。

双極子散乱の理論では損失 ρ^{-} の相対強度
 I/I_0 (dipole) は (2-14) 式及び (2-15) 式で表わされた
 (2-2-1 章参照)。

$$I/I_{el}(\text{dipole}) = (\pi e^{*2} \cos \theta_d N_s / 918 h \omega \mu E_p \cos \theta_i) F(r, \theta_i) \quad (2-14)$$

$$F(r, \theta_i) = (\sin^2 \theta_i - 2 \cos^2 \theta_i) / (1+r^2) + (1 + \cos^2 \theta_i) \ln(1 + \frac{1}{r^2}) \quad (2-15)$$

ただし $r = \theta_E / \theta_c$, $\theta_E = h\omega / 2E_p$ であり θ_c は分析器の受容半角である。 N_s は単位面積あたりの吸着粒子数であり、 $\theta = 0.25$ から $N_s = 5.48 \times 10^{-3}$ とした。 $h\omega$ は振動エネルギー、 $h\omega$ は入射電子エネルギー (以上原子単位)。 μ は損失係数であり、 θ_i は入射角である。 本研究の場合 60° である。 θ_d は動力学的双極子 μ の x - z 平面表面垂直方向と存在角度で、 $\text{Si-OH}(\text{Si-O-D})$ 及び $\text{Si-H}(\text{Si-D})$ 伸縮振動では 0° , $\text{O-H}(\text{O-D})$ 伸縮振動では 75° , $\text{Si-O-H}(\text{Si-O-D})$ 変角振動では 15° である。 以上により求めた双極子散乱による相対強度 $I/I_{el}(\text{dipole})$ の入射電子エネルギー依存性を図 3-15 に破線を示す。 θ_c の E_p 依存性は実験的に求め、動力学的有効電荷 e^* は直線状実験的に見積り、その結果 (黒丸を示してある) と一致するように決定した。 以上の方法で求めた e^* の値は

Si-O-D 伸縮振動では ~ 0.4

$\text{O-H}(\text{O-D})$ 伸縮振動では ~ 0.4 (0.4)

$\text{Si-H}(\text{Si-D})$ 伸縮振動では ~ 0.1 (0.1)

である。 Si-O-D 変角振動の場合には観測値と理論曲線を一致させたことから存在か、た (図 3-15 (d))。 こ

本は産研室におり、実験的解析法の1.2の限界、 θ より変角振動への適用の限界を示して、またのと思われ、各損失比 θ の相対強度は E_p が10 eVをこえると減少する(図3-15)。これは電子の反射率が急に増加するためである(図3-14(a), (c))。図新比 θ が表面上平行に出現する θ の近傍で反射率の急変がみられることは従来の研究を確かめており、本研究におり、反射率の増加は $E_p \sim 15$ eVでの $(0 \frac{1}{2})$ 図新比 θ の出現によるものと考えられた。
 蒸着散乱は入射電子が吸着種の束縛位上、一時的に束縛され、負イオン蒸着状態をつくることによりある。蒸着散乱によるエネルギー損失はO-H(O-D)伸縮振動及びSi-O-H(Si-O-D)変角振動による損失比 θ にみられた。Si-OH(Si-O-D)伸縮振動は全対称 θ にみられる。したがって入射電子はOH(OD)に局在した軌道に束縛されたものと考えられた。

3. 結論

Si(111)-H₂O(D₂O)吸着面(300K, 1000L)のEELSスペクトルの E_p 依存性、 θ 依存性を測定し、各損失比 θ のエネルギー損失過程を定量的に求めた。主な結論は次の通りである。

(1) O-H(O-D)伸縮振動及びSi-O-H(Si-O-D)変角振動

は $E_p \approx 2 - 7 \text{ eV}$ の領域に大鳴散乱により励起された。大鳴散乱により、 Γ 点に第一損失の強度は $E_p \sim 5 \text{ eV}$ で最大と存在した。

(2) Si-H (Si-D) 及び Si-OH (Si-OD) 伸縮振動励起により、 Γ 点に第一損失過程は双極子散乱が支配的であった。

謝 辞

本 研 究 を 行 反 之 上 有 在 り 終 始 多 大 在 不 御 預 提 之
 御 指 導 を 以 志 志 以 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志
 心 上 以 深 く 感 謝 以 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志
 有 益 反 御 助 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志
 東 上 上 可 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志
 崎 君 上 回 中 頃 一 郎 君 他 恩 賜 化 学 研 究 室 の 皆 様 方 へ 深
 く 感 謝 以 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志 志

引用文献

- ¹M. Green and K. H. Maxwell, *J. Phys. Chem. Solids* 13, 145 (1960).
- ²F. Meyer and J. J. Vrakking, *Surf. Sci.* 38, 275 (1973).
- ³R. Ludeke and A. Koma, *Phys. Rev. Lett.* 34, 1170 (1975).
- ⁴M. Nishijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 11, 1284 (1972).
- ⁵M. Nishijima and T. Murotani, *Surf. Sci.* 39, 441 (1973).
- ⁶H. Ibach, K. Horn, R. Dorn, and H. Lüth, *Surf. Sci.* 38, 433 (1973).
- ⁷H. Ibach and J. E. Rowe, *Phys. Rev.* B9, 1951 (1974); B10, 710 (1974).
- ⁸K. Fujiwara, H. Ogata, and M. Nishijima, *Solid State Commun.* 21, 895 (1977).
- ⁹C. M. Garner, I. Lindau, C. Y. Su, P. Pianetta, and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* B19, 3944 (1979).
- ¹⁰M. C. Muñoz, V. Martínez, J. A. Tagle, and J. L. Sacedón, *J. Phys.* C13, 4247 (1980).
- ¹¹J. Stöhr, L. I. Johansson, I. Lindau, and P. Pianetta, *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 1221 (1979).
- ¹²G. Hollinger and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.* A1, 640 (1983).
- ¹³G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Phys. Rev.* B28, 3651 (1983).
- ¹⁴H. Ibach, H. D. Bruchmann, and H. Wagner, *Appl. Phys.* A29, 113 (1982).

- 15 A. J. Schell-Sorokin and J. E. Demuth, Surf. Sci. 157, 273 (1985).
- 16 W. A. Goddard III, A. Redondo, and T. C. McGill, Solid State Commun. 18, 981 (1976).
- 17 A. Redondo, W. A. Goddard III, C. A. Swarts, and T. C. McGill, J. Vac. Sci. Technol. 19, 498 (1981).
- 18 A. S. Bhandia and J. A. Schwarz, Surf. Sci. 108, 587 (1981).
- 19 M. Chen, Inder P. Batra, and C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1216 (1979).
- 20 S. Ciraci, Ş. Ellialtıođlu, and Ş. Erkoç, Phys. Rev. B26, 5716 (1982).
- 21 F. Meyer, Surf. Sci. 27, 107 (1971).
- 22 K. Fujiwara, J. Chem. Phys. 75, 5172 (1981).
- 23 H. Ibach, H. Wagner, and D. Bruchmann, Solid State Commun. 42, 457 (1982).
- 24 H. Kobayashi, T. Kubota, M. Onchi, and M. Nishijima, Phys. Lett. 95A, 345 (1983).
- 25 S. Ciraci, Ş. Erkoç, and Ş. Ellialtıođlu, Solid State Commun. 45, 35 (1983).
- 26 S. Ciraci and H. Wagner, Phys. Rev. B27, 5180 (1983).
- 27 W. Ranke and Y. R. King, Surf. Sci. 157, 339 (1985).
- 28 J. A. Schaefer, J. Anderson, and G. J. Lapeyre, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1443 (1985).
- 29 E. Evans and D. L. Mills, Phys. Rev. B5, 4126 (1972); B7, 853 (1973).
- 30 D. L. Mills, Surf. Sci. 48, 59 (1975).

- ³¹C. H. Li, S. Y. Tong, and D. L. Mills, Phys. Rev. B21, 3057 (1980).
- ³²J. W. Davenport, W. Ho, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. B17, 3115 (1978).
- ³³W. Ho, R. F. Willis, and E. W. Plummer, Phys. Rev. B21, 4202 (1980).
- ³⁴H. Ibach and D. L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, (Academic Press, New York, 1982).
- ³⁵G. J. Schulz, Rev. Mod. Phys. 45, 423 (1973).
- ³⁶砂川重信, 散乱の量子論, 岩波全書 276, 岩波書店 (1977).
- ³⁷J. E. Demuth, D. Schmeisser, and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. 47, 1166 (1981).
- ³⁸S. Andersson and J. W. Davenport, Solid State Commun. 28, 667 (1978).
- ³⁹G. D. Waddill and L. L. Kesmodel, Phys. Rev. B32, 2107 (1985).
- ⁴⁰M. Nishijima, S. Masuda, H. Kobayashi, and M. Onchi, Rev. Sci. Instrum. 53, 790 (1982).
- ⁴¹P. B. Needham, T. J. Driscoll, and N. G. Rao, Appl. Phys. Lett. 21, 502 (1972).
- ⁴²R. H. Brockman and G. J. Russell, J. Phys. C15, 6677 (1982).
- ⁴³H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi, and M. Nishijima, Solid State Commun. 44, 1449 (1982).
- ⁴⁴H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi, and M. Nishijima, J. Chem. Phys. 78, 7429 (1983).
- ⁴⁵J. E. Demuth and B. N. J. Persson, J. Vac. Sci. Technol. B2, 384 (1984).

- ⁴⁶U. Backes and H. Ibach, *Solid State Commun.* 40, 575 (1981).
- ⁴⁷H. Froitzheim, U. Köhler, and H. Lammering, *Phys. Rev.* B30, 5771 (1984).
- ⁴⁸J. E. Demuth, B. N. J. Persson, and A. J. Schell-Sorokin, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2214 (1983).
- ⁴⁹B. N. J. Persson and J. E. Demuth, *Phys. Rev.* B30, 5968 (1984).
- ⁵⁰M. Nishijima, H. Kobayashi, K. Edamoto, and M. Onchi, *Surf. Sci.* 137, 473 (1984).
- ⁵¹K. Edamoto, S. Tanaka, M. Onchi, and M. Nishijima, *Surf. Sci.* 167, 285 (1986).
- ⁵²A. Marchand, M. -T. Forel, F. Metras, and J. Valade, *J. Chim. Phys.* 61, 343 (1963).
- ⁵³R. J. Gillespie and E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* 42, 2496 (1964).
- ⁵⁴B. Jezowska-Trzeblatowska, J. Hanuza, and W. Wojciechowski, *Spectrochim. Acta Part A* 23, 2631 (1967).
- ⁵⁵G. Lucovsky and W. B. Pollard, *J. Vac. Sci. Technol.* A1, 313 (1983).
- ⁵⁶K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (Wiley, New York, 1962).
- ⁵⁷R. D. Jones, D. A. Summerville, and F. Basolo, *Chem. Rev.* 79, 139 (1979).
- ⁵⁸P. Hollins and J. Pritchard, in: *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates*, Ed. R. F. Willis (Springer, Berlin, 1980) p.125.

- ⁵⁹G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure
(Van Nostrand, Princeton, 1950).
- ⁶⁰W. Y. Ching, Phys. Rev. B26, 6610 (1982).
- ⁶¹F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, and M. W. Stringfellow,
Phys. Rev. B27, 1052 (1983).
- ⁶²J. E. Rowe, H. Ibach, and H. Froitzheim, Surf. Sci. 48, 44
(1975).
- ⁶³M. L. Knotek and J. E. Houston, J. Vac. Sci. Technol. B1,
899 (1983).
- ⁶⁴M. Nishijima, K. Fujiwara, and T. Murotani, J. Appl. Phys.
46, 3089 (1975).
- ⁶⁵H. Kriegesmann, Z. anorg. u. allgem. Chem. 294, 113 (1958).
- ⁶⁶H. Kriegesmann and K. H. Schowtka, Z. Physik. Chem. 209,
261 (1958).
- ⁶⁷J. E. Black, P. Bopp, and M. Wolfsberg, Surf. Sci. 134, 257
(1983).
- ⁶⁸E. M. Stuve, R. J. Madix, and B. A. Sexton, Surf. Sci. 111,
11 (1981).
- ⁶⁹M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, Phys. Rev. B16, 3556
(1977).
- ⁷⁰G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1225 (1979).
- ⁷¹L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed.
(Cornel Univ. Press, New York, 1960).
- ⁷²P. M. Morse, Phys. Rev. 34, 57 (1929).
- ⁷³W. Ranke and D. Schmeisser, Surf. Sci. 149, 485 (1985).