

学位申請論文

Si(100) 表面と気相分子の相互作用

京都大学 大学院 理学研究科 化学専攻
表面化学 博士後期課程

久保利隆

表面分析法の略語一覧

AES	Auger electron spectroscopy	オージェ電子分光法
AFM	atomic force microscopy	原子間力顕微鏡
AP-FIM	atom probe FIM	原子プローブ電界イオン顕微鏡
APS	appearance-potential spectroscopy	出現電位分光法
ARUPS	angle-resolved UPS	角度分解紫外線光電子分光
ARXPS	angle-resolved XPS	角度分解X線光電子分光法
DIET	desorption induced by electronic transition	電子遷移誘起脱離
EPMA	electron probe for micro-analysis	電子プローブマイクロ分析法
ERDA	elastic recoil detection analysis	弾性反跳粒子検出法
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis	化学分析のための電子分光法
ESD	electron stimulated desorption	電子励起イオン脱離
ESR	electron spin resonance	電子スピン共鳴法
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure	広域X線吸収端微細構造解析法
EXELFS	extended electron loss fine structure	広域電子エネルギー損失微細構造
FEM	field emission microscopy	電界電子顕微鏡
FIM	field ion microscopy	電界イオン顕微鏡
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy	フーリエ変換赤外分光法
HREELS	high resolution electron energy loss spectroscopy	高分解能電子エネルギー損失分光
IMA	ion micro-analysis	イオンマイクロ分析法
INS	ion neutralization spectroscopy	イオン中和分光法
IRAS	infrared reflection absorption spectroscopy	赤外反射吸収分光法
ISS	ion scattering spectroscopy	イオン散乱分光法
LEED	low energy electron diffraction	低速電子回折法
NMR	nuclear magnetic resonance	核磁気共鳴法
PIS	Penning ionization spectroscopy	ペニングイオン化分析法
RBS	Rutherford backscattering spectroscopy	ラザフォード後方散乱分光法
REM	reflection electron microscopy	反跳電子顕微鏡
RHEED	reflection high energy electron diffraction	反射高速電子回折法
SEM	scanning electron microscopy	走査電子顕微鏡
SERS	surface enhanced Raman scattering	表面増強ラマン散乱
SEXAFS	surface extended X-ray absorption fine structure	表面広領域X線吸収微細構造解析法
SIMS	secondary ion mass spectroscopy	2次イオン質量分析法
STM	scanning tunneling microscopy	走査型トンネル顕微鏡
STS	scanning tunneling spectroscopy	走査トンネル分光法
TDS	thermal desorption spectroscopy	昇温脱離分光法
TEM	transmission electron microscopy	透過電子顕微鏡
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy	紫外線光電子分光法
XPD	X-ray photoelectron diffraction	X線光電子回折
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	X線光電子分光法

Contents

1 序論	3
1.1 緒言	3
1.2 従来の研究	6
1.2.1 Si(100) 表面	6
1.2.2 N ₂ O 吸着	9
1.2.3 Si(100) 表面への K 吸着	12
1.2.4 CO 吸着	13
1.2.5 HCOOH 吸着	15
1.3 研究方針	20
1.3.1 Si(100) 表面における N ₂ O 吸着	20
1.3.2 Si(100)-K 修飾表面における CO 吸着	20
1.3.3 Si(100)-K 修飾表面における HCOOH 吸着	20
2 実験（装置の原理と概要）	21
2.1 超高真空装置	21
2.2 測定装置	23
2.2.1 低速電子回折法	23
2.2.2 高分解能電子エネルギー損失分光法	25
2.2.3 昇温脱離法	27
2.3 試料調整	29
2.3.1 Si(100) 単結晶試料	29
2.3.2 気体露出	29
2.3.3 カリウム蒸着	30

3	Si(100) 表面における N_2O 吸着	31
3.1	結果と考察	31
3.1.1	TDS	31
3.1.2	EELS	34
3.1.3	他の表面における N_2O 分子の反応性	41
3.2	まとめ	46
4	Si(100)-K 修飾表面における CO 吸着	47
4.1	結果と考察	47
4.1.1	TDS	47
4.1.2	EELS	52
4.2	まとめ	54
5	Si(100)-K 修飾表面における HCOOH 吸着	55
5.1	結果と考察	55
5.1.1	Si(100) 清浄表面における HCOOH の熱分解	55
5.1.2	Si(100)-K 修飾面における HCOOH の熱分解	58
5.1.3	アイランド状の HCOOK 種形成プロセス	63
5.1.4	共有結合的な HCOO(a) 種形成メカニズム	66
5.1.5	K 修飾表面上のホルマー種と清浄表面上のそれとの比較	67
5.2	まとめ	68
6	結論	69
6.1	Si(100) 表面における N_2O 吸着	69
6.2	Si(100) 表面における CO 吸着	70
6.3	Si(100)-K 修飾表面における HCOOH 吸着	70
	謝辞	72
	参考文献	73

Chapter 1

序論

1.1 緒言

近年，半導体プロセス技術や超高真空技術の進歩にともない，固体表面・界面の研究は大きな発展を遂げつつある．高機能，高集積化した電子デバイスの驚異的な進歩は精緻な積層技術に支えられており，原子レベルでの表面・界面の構造制御は今後の技術発展の鍵を握っている．従来，表面・界面に対するアプローチは，化学では触媒に関連した表面吸着・脱離過程に，材料科学からは摩擦，摩耗特性や膜の緻密性に関連して研究がなされてきた．これ以外にも表面・界面が関与する諸現象や研究領域は幅広く，今後さらに原子レベルでの解明が進むと考えられる．

固体表面は，たとえそれが理想的に清浄で欠陥のないものであっても，3次元の周期性を持つ固体内部すなわちバルクの構造や物性とは異なっているのが普通であり，その理論的取扱いも一般的に難しい．超高真空下における表面構造は，表面に平行な面内の原子配列の対称性を保ったまま垂直方向の面間隔を変える緩和 (Relaxation)，イオン結晶の中性表面で平均の最外層位置を基準にして陰イオンが真空側に陽イオンが内側に引き込まれたランプリング，固体内部とまったく異なる対称性を持つように表面原子の配置替えが起こる再構成 (Reconstruction) など，その種類は多種多様で結晶面の方位，温度，作成法，吸着子の種類などに強く依存することが知られている．

しかしながら，表面の実験を再現性良く行う際には，超高真空が必要不可欠であり，真空中での清浄面作成の困難さ，表面感度の良い実験装置の開発の遅れが，この分野の発展を遅らせてきた．1960年代後半から1970年代前半にかけて，真空技術の進歩，光電子分

光，オージェ電子分光，電子エネルギー損失分光など電子分光の進歩や計算機の革新にもなう理論計算の進歩により表面を原子・分子レベルで研究することが可能となり，表面化学は精密化学として歩み始めた．シンクロトロン軌道放射光の利用や STM (Scanning Tunneling Microscopy) をはじめとする，様々な実験手法の開発や既存の手法の高分解能・高強度化など実験手段のめざましい進歩により表面化学は物質科学の一員として認知されるようになった．それでもなお，表面化学の分野は，固体化学などに比べると，いまだに未知の問題が多く残っており，発展途上の学問といえる．

シリコン単結晶は，物理的にも化学的にも高純度で安定な物質であり，早期から半導体工学の中心に位置している．特に，半導体表面の酸化反応は半導体デバイスなどの応用面で極めて重要であるのにもかかわらず，その詳しい反応機構やその動的現象についていまだ不明な点が多い．また，最近になっても多孔質シリコンの発光など新たな現象が見いだされ，基礎・応用の両面から非常に興味深い研究対象であり，特にその表面の研究は，必要不可欠であると考えられる．

シリコン表面の構造・反応性は，表面の原子の持つぶら下がり結合 (ダングリングボンド) の状態により支配され，化学活性が高く遷移金属とはかなり異なった表面反応を示す．本研究は，Si(100) 表面の化学反応素過程に着目して簡単な分子との相互作用の研究を行った．まず， N_2O を用いた表面酸化反応の研究では， N_2O の吸着構造や熱分解反応を議論する．また，他の金属表面上での N_2O の反応性との比較から，解離反応に対する活性化障壁を考察する．CO を用いた研究では CO の分子軌道と Si のダングリングボンドとの結合状態 (吸着状態) を議論するとともに，アルカリ金属 (K) との共吸着により，これらがどのような影響を受けるかを調べる．また，いくつかのマイナーな吸着状態についても言及する．最後に，アルカリ金属が Si の表面反応性にどのような影響を与えるかをより詳細に知るため，K 修飾面における蟻酸 (HCOOH) 吸着の実験を行った．半導体のアルカリ金属修飾面における気体分子吸着の研究は，アルカリ吸着による表面電子状態の変化や，アルカリ金属が触媒として働く表面の研究という点においても非常に興味深い．一方，蟻酸 (HCOOH) は，最も単純なカルボン酸であり，その熱分解反応による脱離生成物は単純な分子 (H_2 , H_2O , CO および CO_2) であるため，触媒反応のモデルケースとして，これまでに多くの表面での研究が行われてきた．本研究においても K を前吸着することにより Si(100) 清浄表面を改質し，その表面で起こる反応を詳細に研究し，反応過程を議論する．

これらの研究は、主に HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) と TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) を用いて行った。HREELS は表面に吸着している吸着種の種類、電子状態、結合状態を知る手がかりとなり、TDS は試料を加熱し表面から脱離する分解生成物の同定や脱離量を温度の関数として知ることができる。この組み合わせにより、表面上の吸着物の表面との相互作用、反応や分解の経路、分解後の各分子 (原子) が表面に残るか脱離するかなど表面の状態を解析することが可能となる。

このように、本研究は Si(100) 表面の反応性の研究を、いくつかの簡単な分子との相互作用から理解することを目的としたものである。

1.2 従来の研究

1.2.1 Si(100) 表面

Si(100) 表面の研究は、化学としての重要性のみならず、半導体デバイスへの応用などの工業的な側面からも、これまでに多くの実験や理論計算がなされてきた [1-27].

Si 原子は、 $(3s)^2(3p)^2$ の価電子軌道を持つ。その 4 つの軌道が、正規直交系をなす sp^3 混成軌道をつくり、最近接原子から伸びる同様の混成軌道と強く相互作用することによって、結合性および反結合性軌道を作る。そして、電子が結合性軌道を満たすことにより、エネルギー的に安定となり、ダイヤモンド構造をとる半導体結晶となる (図 1.1 a, b)。また、結合性軌道からは価電子帯、反結合性軌道からは伝導帯が形成され、これらのバンドのエネルギー差がバンドギャップ (1.11 eV, 300 K) となり、真性半導体ではその中央にフェルミ準位が存在する (図 1.1 b)。

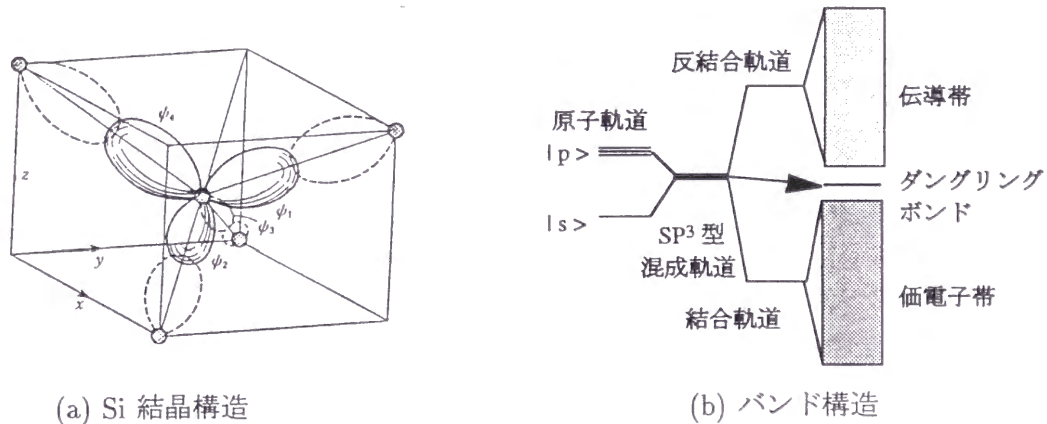
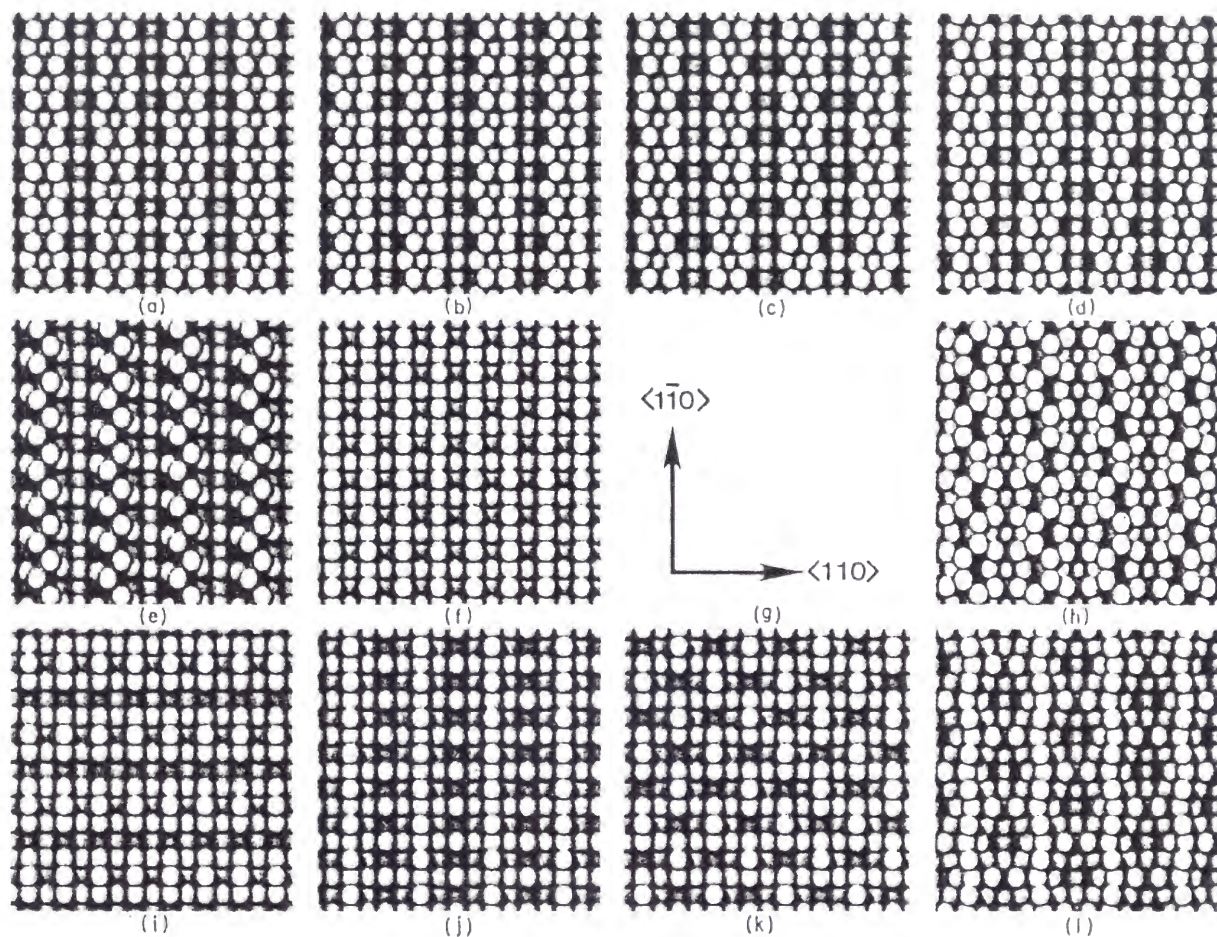


Figure 1.1: sp^3 混成軌道と電子状態

初期の研究で Si(100) 表面は、室温で 2×1 に再構成していると報告され、構造モデルとして Dimer model [1], Chain model [2], Vacancy model [3] など (図 1.2) が提案されたが、様々な実験からダイマーモデルが受け入れられるようになった。このモデルは、(100) 面の原子から真空側に伸びる 2 つ混成軌道には結合の相手がなく、この軌道はバンドギャップ中に残されエネルギー的に不安定であるため、表面 [011] 方向の原子の持つバンドと結合しダイマーを形成するというものである (図 1.3)。

1959 年に Schlier と Farnsworth [1] の提案したダイマーモデルは、対称ダイマー (図 1.3 b) であったが、Chadi [5] による Tight-Binding Calculation や Ihm ら [6] による self-consistent 擬ポテンシャル法による理論計算から、ダイマーが傾いている非対称ダイマー



Ball models of Si(001) structural models: (a) Symmetric dimer model; (b) buckled dimer models in (2×1) (c) $c(4 \times 2)$, and (d) $p(2 \times 2)$ symmetries; (e) Jona's chain model; (f) ideal (2×1) surface; (h) Northrup's dimer-plus-chain model; (i) Harrison's simple ridge, (j) symmetric ridge, and (k) $c(2 \times 2)$ models; (l) Poppendieck, Ngoc, and Webb's vacancy model.

Figure 1.2: Si(100) 構造モデル

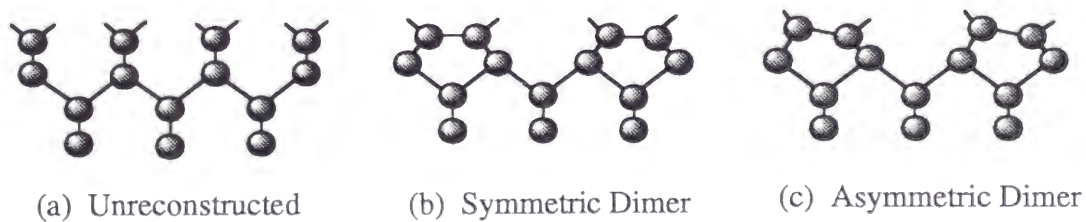
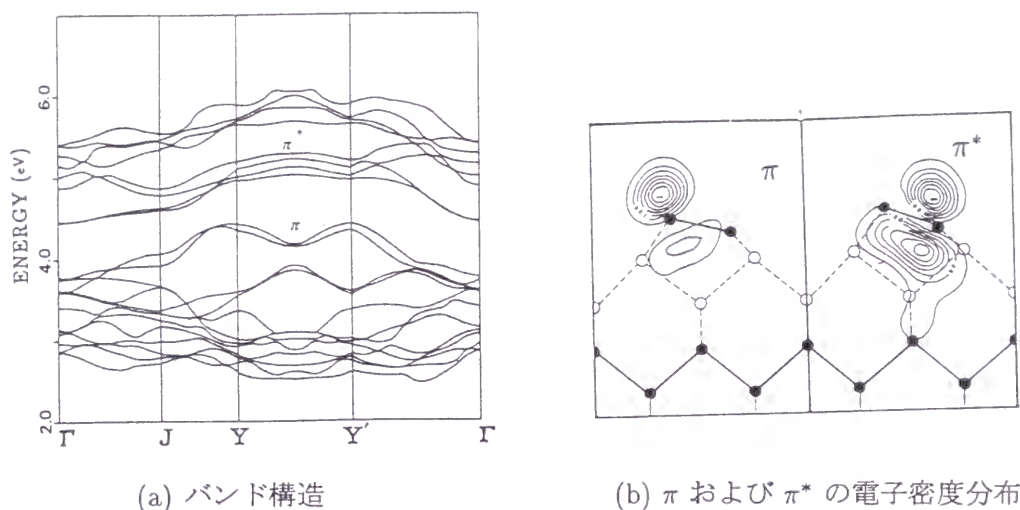
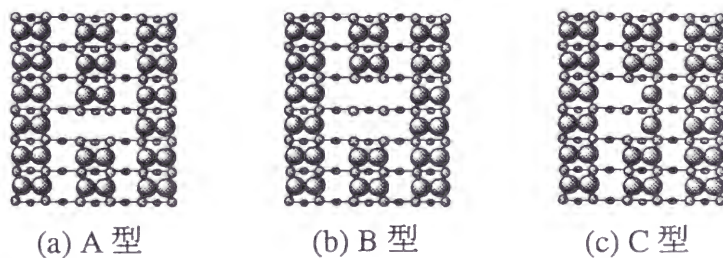


Figure 1.3: Si(100)(2x1) 表面構造モデル

Figure 1.4: Si(100) $c(4 \times 2)$ 電子状態Figure 1.5: Si(100)(2×1) 表面 defect 構造モデル

(図 1.3 c) の方がエネルギー的に安定であり，対称ダイマーでは金属的であった表面電子状態が非対称ダイマーでは半導体的になるとした．当時の Himpsel と Eastman [4] による ARUPS (Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) の実験でも Si(100) 表面は半導体的であると報告され理論を支持することとなった．また，多くの実験が非対称ダイマーを支持しており，ダイマーの傾きは $8 \sim 15^\circ$ とされている．

図 1.4 に Si(100) 表面の (a) バンド構造と (b) π および π^* の電子密度分布を示す．図から明らかなように電子に占有された π 表面準位はダイマーの上方原子に，空の π^* 表面準位はダイマーの下方原子にそれぞれ局在している [18]．しかし，Hamers ら [11] の STM を用いた実験で，非対称ダイマーは表面欠陥や段 (step) などの近くでのみ観測され，欠陥から離れたところでは対称ダイマーが観測されると報告し論議をよんだ．これは，測定が室温であったためダイマーが熱的に振動しており時間平均をとると対称ダイマーとして観測されるためであると結論づけられている．また，低温 (< 200 K) では，ダイマーの傾きが固定されると報告されており [15]，その方向が周期性を持つ $c(4 \times 2)$ (図 1.2 c)[9, 19]， $p(2 \times 2)$ (図 1.2 d)[24] 構造も報告されている．

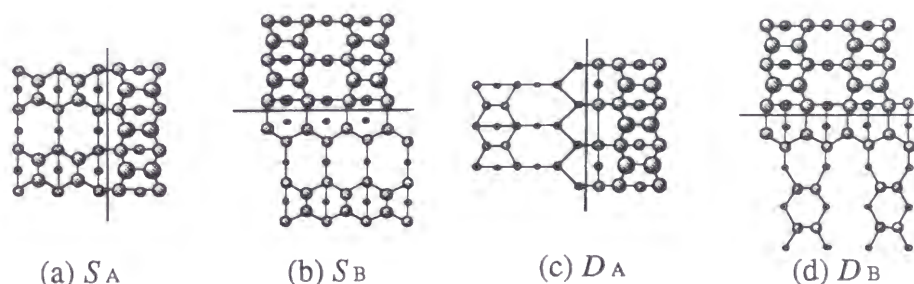


Figure 1.6: Si(100)(2×1) 表面 step 構造モデル

さらに、Si(100) 表面には A, B および C 型などの欠陥 (図 1.5) や段 (図 1.6) が存在することが STM の研究により報告されている [13, 17, 22]. これらの欠陥が周期性を持つ構造 $c(4 \times 4)$ [9, 12, 14, 21], $p(2 \times 8)$, [9, 12, 20, 24], $p(2 \times n)$ ($6 < n < 11$) [12, 16] および $c(8 \times 8)$ [9, 20, 26, 27] 再構成表面も報告されている (図 1.7). 表面のダングリングボンドの数を減少させエネルギー的に有利になるため, または, 表面の歪みによる力を解消するため, 欠陥が周期的に配列すると考えられている [10]. これらの表面は, その作成方法 (アニール温度, 冷却速度, 酸素露出後にアニールなど) や微量の不純物 (Ni, Cu など) に起因すると言われている.

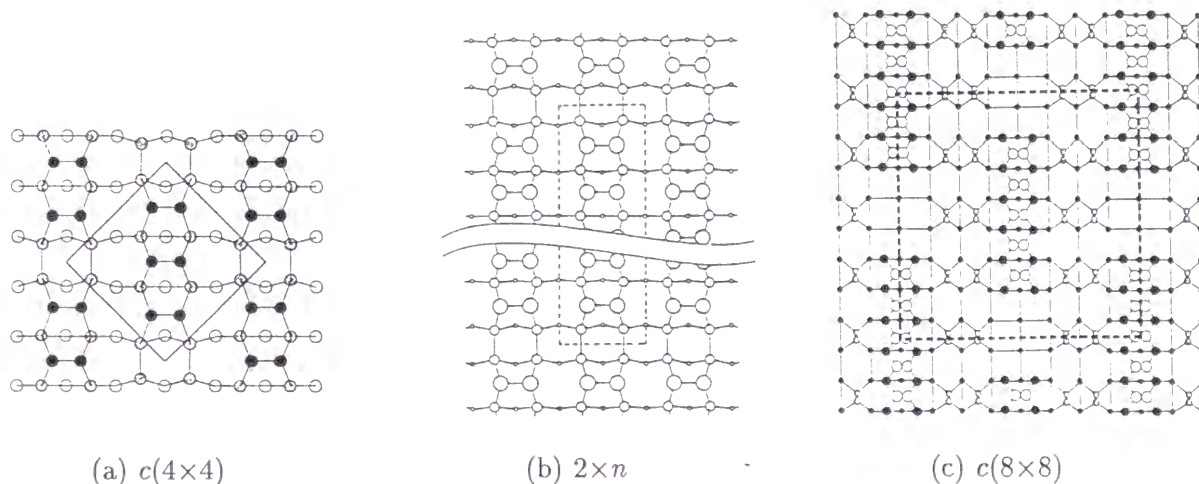
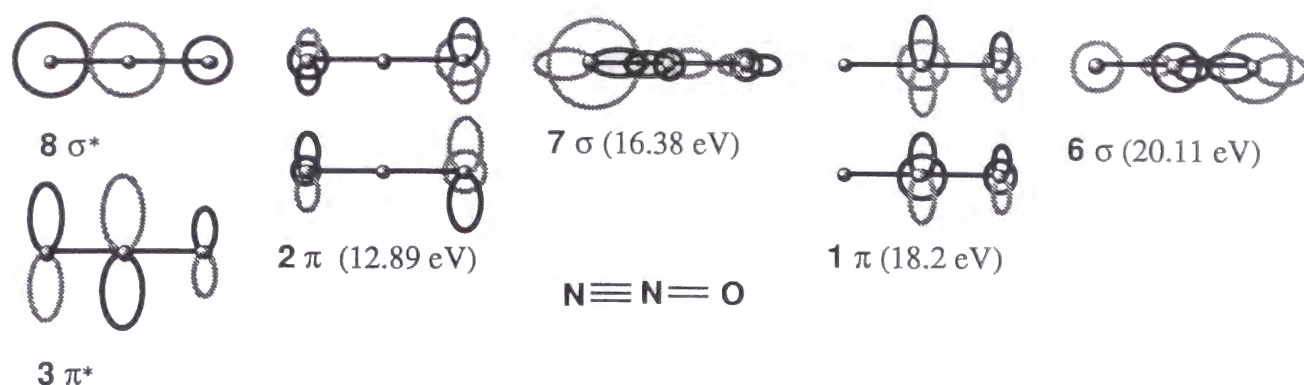


Figure 1.7: Si(100) 表面再構成構造モデル

1.2.2 N_2O 吸着

◎ 固体表面への N_2O 吸着に関する従来の研究

N_2O 分子は, 2つの極限構造 ($N \equiv N^+ - O^-$ と $N^- = N^+ = O$) で表される非対称直線分子であり, N_2O を用いた表面酸化反応や光解離反応の観点から, 多くの研究が行われてき

Figure 1.8: N_2O 分子軌道

た [28-45]. 図 1.8 に N_2O 分子の分子軌道を示す.

Diamantis と Sparow [28] は, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\text{O}]^{2+}$ の錯体について赤外分光による測定と力の定数の計算の結果から, N_2O は Ru に O より結合しているとした. しかし, Bottomley ら [29] は, その計算に対し Ru- N_2O 間の結合に NH_3 の影響を大きく考慮していることを指摘し, 計算をやり直したところ, N_2O は Ru にむしろ N 原子側より結合している方が測定値に近い結果を得た. その後, Ru 単結晶表面と N_2O との相互作用の研究がその議論に知見を与えることとなった.

Umbach ら [30] は, 85 K で Ru(0001) 表面上の N_2O 吸着の研究を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) と UPS を用いて行った. XPS の結果から, 気相に比べて N_2O の N-1s の結合エネルギーが大きくシフトしていること, UPS の結果から, 気相に比べて N_2O の 7σ の結合エネルギーが大きくシフトしている結果を得た. そして, N_2O は Ru(0001) 表面に N_2O 分子の 7σ 軌道の局在した末端 N 原子から結合していると主張した. また, 同じ系での Madey ら [33] による EELS の研究によると, N_2O 分子内振動のうち変角振動のみ強度が著しく弱いことが分かった. 彼らは, 双極子散乱の表面垂直双極子選択則より, N_2O 分子は分子軸を表面に対しほぼ垂直にして Ru(0001) 表面に吸着しているとした. さらに, N_2O 分子内の N-N 伸縮振動数が高エネルギー側にシフトしていることから, 末端 N より吸着していると結論づけた. その他, 表面と N_2O の相互作用については, 様々な金属表面 W(110) [30], Pt(111) [32, 40, 41] Cu(110) [34], Ni(100) [35], Al(100) [37], Ir(111) [39], Rh(110) [43] および Ag(111) [44] での研究が行われている. なかでも, Pt(111) 表面と N_2O の相互作用に関しては興味深い結果が報告されている.

Avery ら [32] は, 78 K で, EELS および TDS を用い, Pt(111) 表面上の N_2O 吸着

の研究を行った。1 ML の EELS スペクトルの 2 つの振動 [$\delta(\text{NNO})(\Pi)$ と $\nu(\text{NO})(\Sigma^+)$] の強度比を気相中での赤外分光スペクトルと比較することにより、 N_2O は Pt(111) 表面に末端 N 側より、表面から 35° 分子軸を傾けて吸着しているとした。Kiss ら [40] は、XPS と UPS による研究を行い N_2O は 7σ 軌道を介し末端 N 原子より結合していることを示した。Sawabe ら [41] は、LEED (Low-Energy Electron Diffraction) によって、 $\text{N}_2\text{O}/\text{Pt}(111)(3\times 3)$ 構造を確認し、傾きを考慮した吸着構造モデルを提唱した。

◎ Si(100) 表面への N_2O 吸着に関する従来の研究

Si 表面と N_2O との相互作用の研究は、主に Si の酸化に関連して行われてきた。半導体表面の酸化反応は、半導体デバイスなどの応用面で極めて重要であるにも関わらず、その詳しい反応機構、特に動的現象について未だ不明な点が多い。Si 表面の熱酸化反応に関するこれまでの実験および理論による研究の多くは、 O_2 を酸化剤として用いたものである。

Keim ら [36] は、室温における N_2O を用いた酸化反応の研究を DR (differential reflectometry), AES (Auger Electron Spectroscopy) および LEED を用いて行い、その酸化過程は O_2 を酸化剤とした場合と異なり、2 段階の反応プロセスをとるモデルを提案した。

一方、Namiki ら [38] は、 N_2O の光反応を用いた Si(100) 表面の酸化反応の研究を行った。Si(100) 表面を室温で N_2O 雰囲気中 (0.01 Torr) にさらし、紫外光 (波長 193 nm) を入射し、Si の酸素被覆率を定量的に測定している。その結果、熱的には 1 ML の O 原子の吸着で飽和する Si 表面が、光反応の場合は、入射した光量に対して酸素の吸着量がほぼ線形に増加し 10 ML 以上の O 原子吸着が進むことを明らかにした。彼らは、この反応過程が気相にある N_2O の光解離によって生じた O 原子が表面に吸着して起こる反応であるとした。

また、Lee ら [42] は N_2O 吸着表面 (95 K) からのエキシマーレーザーを用いた光解離反応により生成した N_2 分子の角度分布を測定し、 N_2O は Si のダングリングボンドに O 側から共有結合的に弱く吸着していると結論づけた。また、Kato ら [45] の XPS の研究結果もこれを支持している。

1.2.3 Si(100) 表面への K 吸着

半導体表面へのアルカリ金属の吸着は金属-半導体界面のモデルケースとして、また仕事関数の減少による NEA (Negative Electron Affinity) の研究やアルカリ金属が触媒として働く表面として非常に興味深い。しかし、多くの実験や理論による研究 [46-59] がなされたにも関わらず 詳細な部分においては、未だ解明されていない系の 1 つである。

Si(100) 表面へのアルカリ金属吸着系の初期の研究は、1973 年に Levine [47] による LEED を用いた Cs/Si(100) 系で、ダイマー列の上段にアルカリ金属が吸着して一次元金属鎖を作っているモデル (Levine model) が提案された (図 1.9 a)。

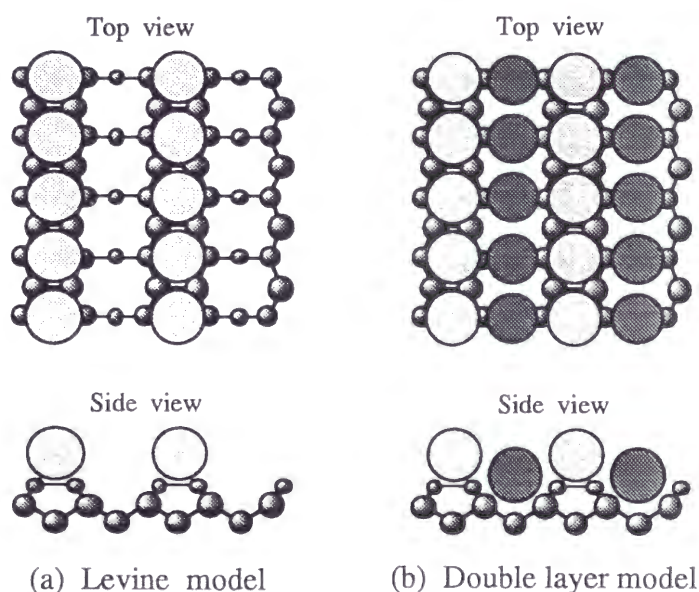


Figure 1.9: Si(100)-K 吸着モデル

K と Si の結合状態は、Gurney [46] が提唱したイオン化吸着モデル (アルカリ金属から基板に電子が移動し、アルカリ金属はイオンとなって基板とクーロン力により結合) が長い間主流であった。Ciraci と Batra [49] は、Levine model を仮定し擬ポテンシャル法を用いた計算で、K から Si に価電子電荷が完全に移動し基板は金属化し、基板との結合はイオン結合的であるとした。一方、Ishida ら [48] は、 $X\alpha$ -LCAO、ノルム保存擬ポテンシャル法を用いて同様の結果を得たが、K 原子半径程度の球内の全電荷を検討し、K 原子から Si 基板への電荷の移動は起こっているが、イオン化しているわけではなく、アルカリ金属は金属的で基板との結合は共有結合的であると結論づけている。

しかし、Enta ら [50] は ARUPS の結果より、二段吸着モデル (図 1.9 b) を提示し

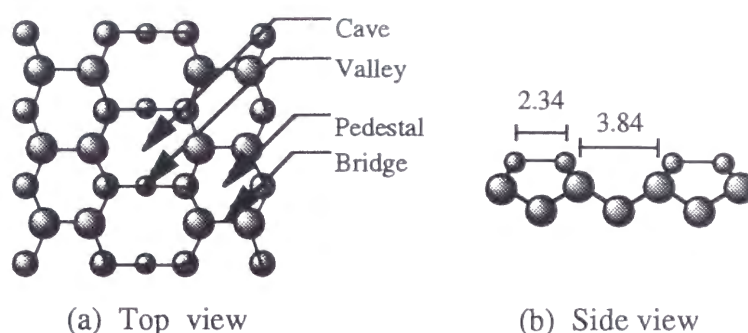


Figure 1.10: Si(100) アルカリ吸着サイト

た. Tanaka ら [54] は TDS の脱離のピーク形状から, Abukawa ら [51] も Photoelectron Diffraction の結果と理論計算から二段吸着モデルを支持し, 吸着サイトは Pedestal と Valley (図 1.10) とした. この 2 段吸着モデルを用いた理論計算は Batra [52] や Ramirez [53] によりなされ, 共に Pedestal と Cave サイトが Pedestal と Valley サイトより安定であるとした. しかし一方で, Morikawa ら [55] は第一原理分子動力学法を用い Pedestal および Valley サイトが最も安定であるとした. また, Urano ら [57] は Tensor LEED の結果より K は R-factor が最小値をとる Pedestal および Valley サイトに吸着していると結論づけている.

電子状態に関する研究では, 様々な説が出されているが Kobayashi ら [56] の計算によれば $\theta_K = 0$ のときは表面は半導体的であったものが $\theta_K = 0.5$ で金属的となり $\theta_K = 1$ では再び半導体的になるとされている. この結果は, 他の実験結果 [58, 59] ともよい一致を示し, 現在最も受け入れられているものの 1 つである.

1.2.4 CO 吸着

◎ 固体表面への CO 吸着に関する従来の研究

CO 分子は, 以下の理由により表面化学の発展に大きく寄与し, これまでに多くの研究が行われてきた [60].

1. 気体分子中最も高い解離エネルギー (11.11 eV [61]) を持つ単純な分子であること.
2. 長い歴史を持つ触媒科学の分野において工業的に重要な分子であり続けていること.
3. カルボニル配位子 ($>C=O$) がしばしば遷移金属に化学吸着した CO 種の状態に似通っているため, 金属-カルボニルの研究を通して有機金属科学の分野と深いつながりがあること.

がりを持ってきたこと。

CO 分子軌道は、 3σ と 2 重に縮退した 1π で 3 重結合を形成している。結合性軌道はそのほかに C および O にそれぞれ局在している 5σ と 4σ 、および反結合性軌道の $2\pi^*$ とからなっている (図 1.11)。エネルギー準位は、 3σ (38.9) > 4σ (19.7) > 1π (16.9) > 5σ (14.0) > $2\pi^*$ である。括弧内の数字はイオン化ポテンシャル (eV) である。吸着に際しては、CO 5σ 軌道の電子が金属の空の軌道に供与 (σ 供与) されるとともに、満たされた金属の軌道から CO の反結合性軌道 $2\pi^*$ に逆供与されることにより CO は安定に吸着する。また、 π 逆供与の度合いおよび吸着構造により CO 間の伸縮振動波数 $[\nu(\text{C-O})]$ がシフトすることが知られている。

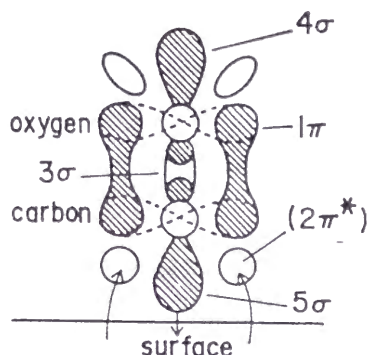


Figure 1.11: 吸着 CO の分子軌道

工業触媒の分野に関係して、アルカリ金属との共吸着系の研究も精力的に行われている [62, 63]。アルカリ金属は触媒反応の活性を高める物質として広く使用され、共吸着分子の構造的、電子状態的、振動特性などに顕著な影響を与えることが知られている。これまでの多くの K と CO の共吸着研究は、アルカリ原子が基盤-CO 結合を強める一方で C-O 結合を弱め CO 解離が促進されると報告している。

◎ Si(100) 表面への CO の吸着に関する従来研究

金属表面と CO の相互作用の研究が古くから行われてきたのに対し、Si(100) 表面での CO 吸着の研究が行われたのは、比較的最近 (90 年代に入ってから) のことである [64-67]。

Bu と Lin [64] は、EELS, UPS および LEED を用い、低温 (180 K) の CO の吸着状態を確認した。Chamberlain ら [65] は、XPS, UPS, TDS および LEED を用い、400 K の吸着状態を確認。ダイマーを壊してブリッジ位置に吸着するとした。この種は吸着

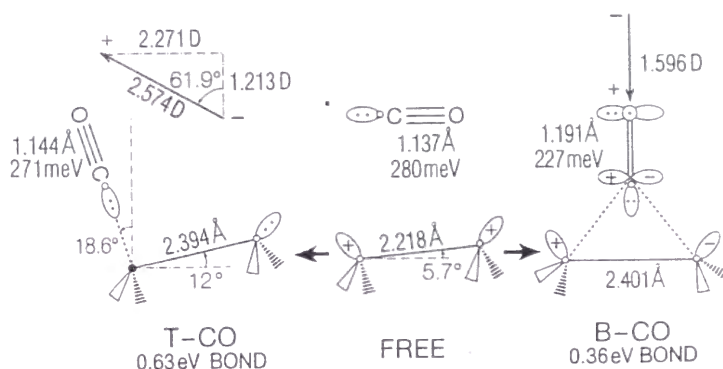


Figure 1.12: Si(100) CO 吸着モデル

確率が低く、吸着の活性障壁の存在を提案した. Young ら [66] は、光刺激脱離法を用い、Bu と Lin が議論した低温の吸着状態に加え、マイナー種ではあるがもう 1 種類低温の吸着状態が存在することを示した. Hu ら [67] は、CO の分子線を用い、理論計算 [density function theory (DFT) および Hartree-Fock (HF) 法] と合わせて、Bu と Lin や Young らの観測した CO の吸着状態は Si ダイマーの下方原子のオントップ位置に吸着しているとし (図 1.12 a), また新たにこれまで観測されなかったブリッジ位置に吸着した CO 種 (図 1.12 b) を確認した. しかし、低温で実験を行ったこれらのグループは、Chamberlain らの報告した吸着状態に関して言及しておらず、CO の吸着状態に関してはいまだはつきりしないことが多い.

1.2.5 HCOOH 吸着

蟻酸 (HCOOH) は、最も単純なカルボン酸の 1 つであり、触媒反応のモデルケースとして多くの表面上での吸着状態、熱分解反応の研究がなされている [68-92]. たとえば、遷移金属 [Cu(100) [68, 79, 80, 84], Ag(110) [69, 77], Ru(0001) [71, 92], Pt(111) [72], Mo(100) [73], Pt(110) [74], Ni(110) [76, 86], Cu(110) [80, 81, 84], Rh(111) [82] および Fe(100) [89]], *sp* 金属 [Al(111) [78]], 半導体 [GaAs(110) [70], Si(111) [85, 87] および Si(100) [87]], 修飾表面 [O/Ag(110) [69, 77], O/Pt(111) [72], O/Mo(110) [73], C/Ni(110) [75, 76] および O/Rh(111) [82]], アルカリ修飾表面 [K/Rh(111) [82, 83], K/Si(100) [90], K/Pd(100) [91] および K/Ru(0001) [92]] などその研究例は多い.

蟻酸 (HCOOH) は、多くの表面において原子状 H とホルマー種 (HCOO) に解離吸着する. また、低温 (~ 100 K) では多層膜を形成するが、 ~ 200 K 程度までの加熱により、

多層膜は脱離しホルマー種 (HCOO) が残る (ただし, 11 族の $\text{Ag}(110)$, $\text{Au}(110)$ 表面上では, 全て分子状脱離する).

表面上でのホルマー種の構造は, 2 つの酸素が等価で, π 電子は 2 つの CO 結合の間に非局在化しているブリッジ構造やバイデンテート構造と, 一方の酸素が基板と結合し, もう一方の酸素の CO 結合は 2 重結合となっているユニデンテート構造があり (図 1.13), 多くの金属表面では, ブリッジまたはバイデンテート構造をとる. ユニデンテート構造をとるものとしては, $\text{Si}(100)$, $\text{Si}(111)$, $\text{Mo}(100)$ ($\sim 120 \text{ K}$), $\text{O}/\text{Ag}(100)$, $\text{O}/\text{Mo}(100)$, $\text{O}/\text{Pt}(111)$ などが報告されている.

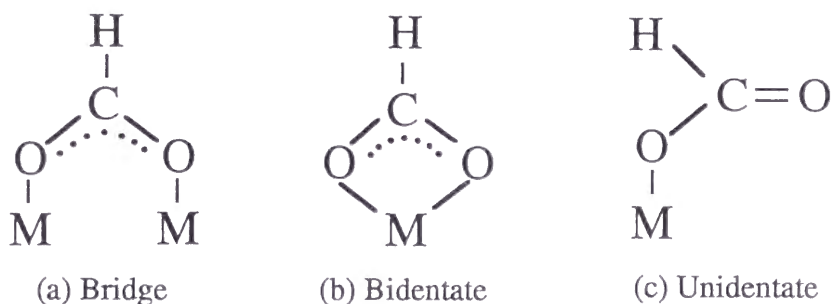


Figure 1.13: 蟻酸吸着構造モデル

これら 3 つの配位状態はその振動エネルギーから経験的に区別することができる [94]. 2 つの伸縮振動のエネルギー差 (以下 Δ と呼ぶ) [2 つの酸素が等価であれば $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$, 等価でなければ $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$] によって先に述べた 3 つの配位構造が区別できるというものである. バイデンテート構造では Δ は 80 cm^{-1} よりも小さく, ブリッジ構造は $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, ユニデンテート構造は 300 cm^{-1} をこえるというものである. 図 1.14 にホルマー種の基準振動, 図 1.15 にホルマー種の表面上での配向とその点群, 表 1.2 にホルマー種の対称性と既約表現をそれぞれ示す.

また, ホルマー種の加熱分解による生成物には, 以下の反応過程が報告されている.

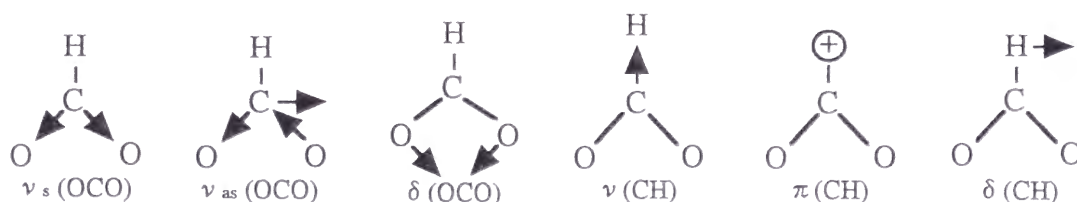


Figure 1.14: ホルマー種の基準振動

	Ag(110)	Cu(100)	GaAs(110)	Mo(110)	Ni(110)	Pt(111)	Pt(110)	Ru(001)	KHCOO	K/Si(100)
ν (M-O)	280	340		380	440	360	355	382		220
δ (OCO)	770	760		750	790	780	785	807	773	780
π (CH)	1050						1050		1069	
ν_s (OCO)	1340	1330	1350	1320	1370	1330	1340	1358	1352	1390
δ (CH)									1386	
ν_{as} (OCO)	1640		1530				1560		1584	1620
ν (CH)	2900	2910	2950	2920	2940	2920	2950	2917	2825	2780

	Ag(100)	Mo(100)	Si(100)	Si(111)	HCOOH
δ (O=C-O)	730		710	710	720
δ (CH)	960	970			947
ν (C-O)	1240	1270	1190	1140	1248
ν (C=O)	1720	1710	1730	1750	1620
ν (OH)	2640	2700			2900
ν (CH)	2950	2940	2920	2910	2960

Table 1.1: ホルマー種振動数の振動数

Normal vibration	Symmetry of formate - surface complex; irreducible representation			
	C _{2v}	C _s (1)	C _s (2)	C ₁
ν_s (OCO)	A ₁	A'	A'	A
ν_{as} (OCO)	B ₁ (I)	A''(I)	A'	A
δ (OCO)	A ₁	A'	A'	A
ν (CH)	A ₁	A'	A'	A
δ (CH)	B ₁ (I)	A''(I)	A'	A
π (CH)	B ₂ (I)	A'	A''(I)	A
ν (M-O)	A ₁	A'	A'	A
δ (M-O)	B ₁ (I)	A''(I)	A'	A
π (M-O)	B ₂ (I)	A'	A''(I)	A

Table 1.2: ホルマー種の対称性と既約表現

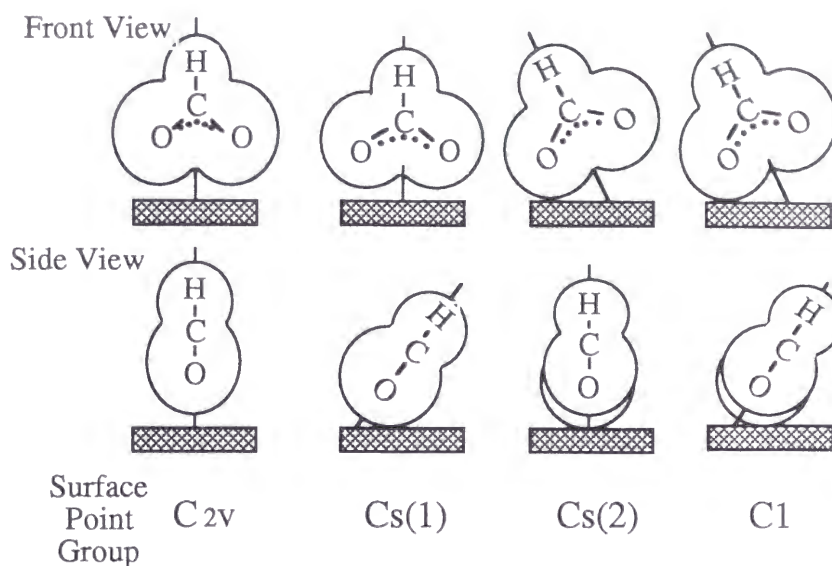


Figure 1.15: ホルマーの配向とその点群

1. C-H ボンドの切断による H_2 , CO_2 の生成 (dehydrogenation)
2. C-O ボンドの切断による H_2O , CO の生成 (dehydration)

1 の分解過程をとるものは Pt(110), Pt(111), Cu(110), Cu(100), O/Ag(110), O/Pt(111), C/Ni(110), などであり, 1, 2 の両方が起こり 4 つの脱離生成物が観測されるものは Ni(100), Ni(110), Ru(0001), Ru(100) である. また, Mo(100), W(001) は, 1, 2 の区別がはっきりしない.

Si(100) 表面の蟻酸吸着の研究は Tanaka ら [87] により EELS を用いて行われた. $HCOOH$ は 300 K の Si(100)(2×1) 表面上にユニデンテートホルマー種と水素とに部分解離吸着する. このとき, ユニデンテートホルマー種は, その酸素原子を介して, 表面シリコン原子のダングリングボンドと共有結合している. この種は ~600 K に加熱すると分解し, O や C は主としてシリコン基板に潜り込んで SiOSi 種と SiC 種ができるが, ~10% は CO, CO_2 として脱離する.

また, K(1ML)/Si(100) 表面の蟻酸吸着は Nishijima ら [90] により EELS を用いて行われた. $HCOOH$ は 300 K の K(1ML)/Si(100) 表面でホルマー種と水素とに部分解離吸着する. このときホルマー種は, その O 原子を介して K とイオン結合しており表面上で $HCOO^{\delta-} + K^{\delta+}$ を形成している. 残存の清浄 Si のパッチに結合したユニデンテートホルマー種もわずかながら観測される.

この研究では, 蟻酸から解離した H 原子と K との相互作用や, ホルマー種の熱分

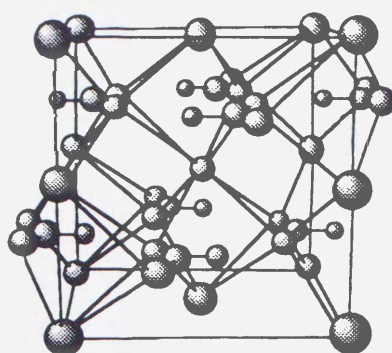


Figure 1.16: Potassium Formate の結晶構造

解に関する研究は行われておらず、K の修飾効果を考える上でも、さらなる詳細な研究が必要であると思われる。

HCOOK は斜方晶系 ($a = 5.887 \text{ \AA}$, $b = 6.791 \text{ \AA}$, $c = 7.024 \text{ \AA}$) をとる。原子間の距離は、C-H ($0.99 \text{ \AA}$), C-O ($1.2426 \text{ \AA}$), 結合角は O-C-O (126.86°), O-C-H (116.57°) と報告されている [93]。図 1.16 に HCOOK の結晶構造を示す。

1.3 研究方針

Si(100) 表面の反応性を様々な気体の吸着，熱分解の研究を通して考察する．

1.3.1 Si(100) 表面における N_2O 吸着

N_2O の吸着構造，熱分解反応や解離反応に対する活性障壁を議論する．まず，吸着 N_2O 分子の熱分解反応を調べるため TDS 測定を行う．その後，吸着状態（結合状態）を知るため，加熱変化の EELS 測定を行う．また，金属表面での吸着状態や錯体との比較を行い， N_2O と Si 表面との相互作用を考察する．

1.3.2 Si(100)-K 修飾表面における CO 吸着

これまでの，CO/Si(100) 系の研究で，数種類の CO 種の存在が知られているが，これらの結合状態はいまだはっきりしていないことも多い．今回，Si(100)-K 修飾表面と CO の相互作用の研究を通して，CO の Si 表面に対する各吸着状態を明らかにする．まず，清浄面上の CO 吸着の TDS 測定を行い，各吸着状態に関する吸着確率，飽和吸着量，脱離スペクトルの形状などを議論する．同時に，電子遷移 EELS 測定を行うことで，まず主たる CO 種が Si のどの表面準位と相互作用し結合しているかを明らかにする．その後，K 修飾面での CO 吸着の TDS および EELS 測定を行う．K の相互作用により影響を受けた表面に，各々の CO 種はどのような状態で吸着するのか（間接的相互作用），また直接的にはどのような影響を受けるかなどの情報から，CO の吸着状態を議論する．

1.3.3 Si(100)-K 修飾表面における HCOOH 吸着

最後に，アルカリ金属が Si の化学反応性にどのような影響を与えるかをより詳細に研究するため，蟻酸 (HCOOH) を用いその吸着状態や分解反応の研究を行う．実験は，まず清浄 Si(100) 表面での蟻酸吸着とその熱分解に関する測定を行う．その後，K の被覆率を徐々に増加させ，吸着種の吸着状態や熱分解反応の被覆率依存性を EELS および TDS を用いて調べる．

Chapter 2

実験（装置の原理と概要）

2.1 超高真空装置

表面で起こる反応ダイナミクスを，分子や原子のレベルで理解するためには，単結晶などのよく規定された表面 "well-defined surface" を用いることが最も有効である．ところが，一般に清浄な表面は活性であり，空気中の H_2 や O_2 などの分子によってたちまち汚染されてしまう．これを避けるためには，単結晶表面を超高真空中 ($\sim 10^{-10}$ Torr) で扱う必要がある．それは，次のような見積もりに基づく．

真空度 $P = 10^{-5}$ Torr 以下の真空では，分子の平均自由行程は真空装置に対し十分に長く，分子はチェンバー内を直線運動すると考えてよい．このときの表面に衝突する頻度 ρ は，次式によって見積もられる [95]．

$$\rho = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.1)$$

ここで， m は分子の質量， k_B はボルツマン定数， T はチェンバー内の気体の温度である．これによれば， $P = 10^{-8}$ Torr の高真空であっても，室温で $\rho \simeq 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($m = 28 \text{ g/mol}$) であり，2 min もすれば，表面の原子と同量の分子 ($10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) が表面に衝突することになる．特に，試料を冷却する実験の場合は，バックグラウンドの残留分子の衝突が即座に汚染につながる．よって，超高真空の実験条件は "well-defined surface" を実現するための必要条件である．

本実験は，全て単一の超高真空装置内で行った．この真空チェンバーは上下 2 段に分かれており，上段には低速電子回折 (LEED) 用の阻止電場型電子エネルギー分析器，昇

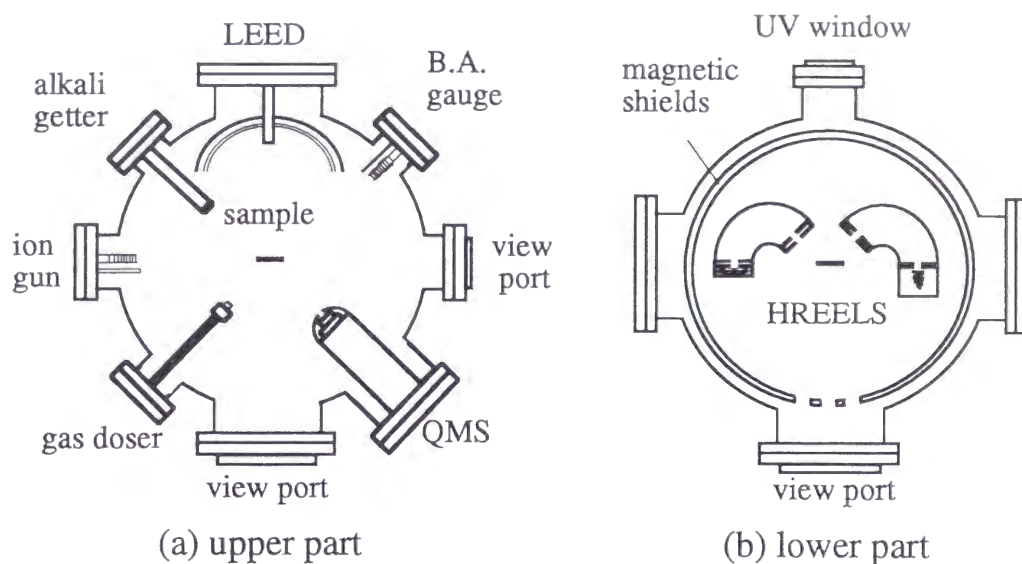


Figure 2.1: 超高真空装置

温脱離分光 (TDS) 測定やリークチェックに用いる四重極質量分析計 (QMS), 気体導入用ドーザー (気体解離用タングステンフィラメント付), K 蒸着源, Bayard-Alpert 電離真空計 (B-A ゲージ), 試料清浄化用のイオンガンが設置されている. また, 下段には 3 重の磁気シールドに囲まれた高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) 測定用のシングルパス 127° 静電偏向型電子分光器が設置されている (図 2.1).

真空排気系は, 排気速度 340 l/s のスパッターイオンポンプ, 2000 l/s のチタンサブリメーションポンプ, 160 l/s のターボ分子ポンプ, 補助排気系として 120 l/min のロータリーポンプ, ソープションポンプからなる. 200°C で約 24 時間のベーキング後の到達真空度は $7 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ であり, 測定は通常 $2 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ 程度で行った.

2.2 測定装置

2.2.1 低速電子回折法

数十から数百 eV 程度の低エネルギー電子の原子による弾性散乱の微分断面積は、 10^3 eV 以上の高エネルギー電子と比べ相当大きく、そのドブロイ波長は数 Å 以下であるため、結晶表面における回折条件を満たす。さらに、低エネルギー電子の物質中での減衰距離は 10 Å 程度であるため、LEED は、表面感度が高く、表面数原子層の構造情報を知る有力な測定手段の 1 つである。

LEED による表面構造の研究は 2 通りに分類することができる。1 つめは、表面構造解析で、結晶表面の 2 次元単位格子内の全原子 (数原子層の深さを含む) の位置を決定することを目的とする。低速電子の散乱断面積は極めて大きいため、構造解析には多重散乱を取り入れた動力学的理論 (Dynamical Theory) を用いなければならない。もう 1 つは、回折パターンの幾何学に注目するものであり、この場合は 1 回散乱波の干渉のみを考慮する簡単な運動学的理論 (Kinematical Theory) による解釈が可能である。これまでに多くの表面研究が、運動学的理論によりなされ、各種単結晶の清浄および吸着表面の超格子構造、ステップ、ファセットなどに関する情報を提供し続けている。

LEED の装置構成と原理について簡単に説明する。装置 (図 2.2 a) は、単色低速電子を表面の法線方向から照射し、後方に弾性散乱された電子を表面の測定点と同心球であるスクリーンに投影して像 (図 2.2 b) を得る。このとき表面では、Bragg 条件 $d \cdot \sin \theta = n\lambda$ が満足される方向に散乱が起こる。ここで、 d は格子点の間隔、 n は整数、 θ は散乱角、 λ は入射電子の波長で加速電圧 E (volt) に対し $\lambda(\text{\AA}) = (150/E)^{1/2}$ である。よって、格子間隔が d の立方平面格子 (図 2.2 c) であれば、回折中心から

$$r \sin \theta = (h^2 + k^2)^{\frac{1}{2}} \frac{r\lambda}{d} \quad (2.2)$$

だけ離れたところに回折点が生じる。ここで、 h, k はスクリーン上に描出された回折点の位置を示す指数、 r はスクリーン半径である。式 2.2 より明らかなように、回折点の間隔は実格子の間隔に反比例しており、回折点は逆格子像を与えている。この逆格子の基本ベクトル $\hat{a}_1^*, \hat{a}_2^*$ と実格子の基本ベクトル $\hat{a}_1, \hat{a}_2$ との間には、次の関係がある。

$$\hat{a}_1^* = \frac{2\pi}{\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_2 \times \hat{n}} \hat{a}_2 \times \hat{n} \quad (2.3)$$

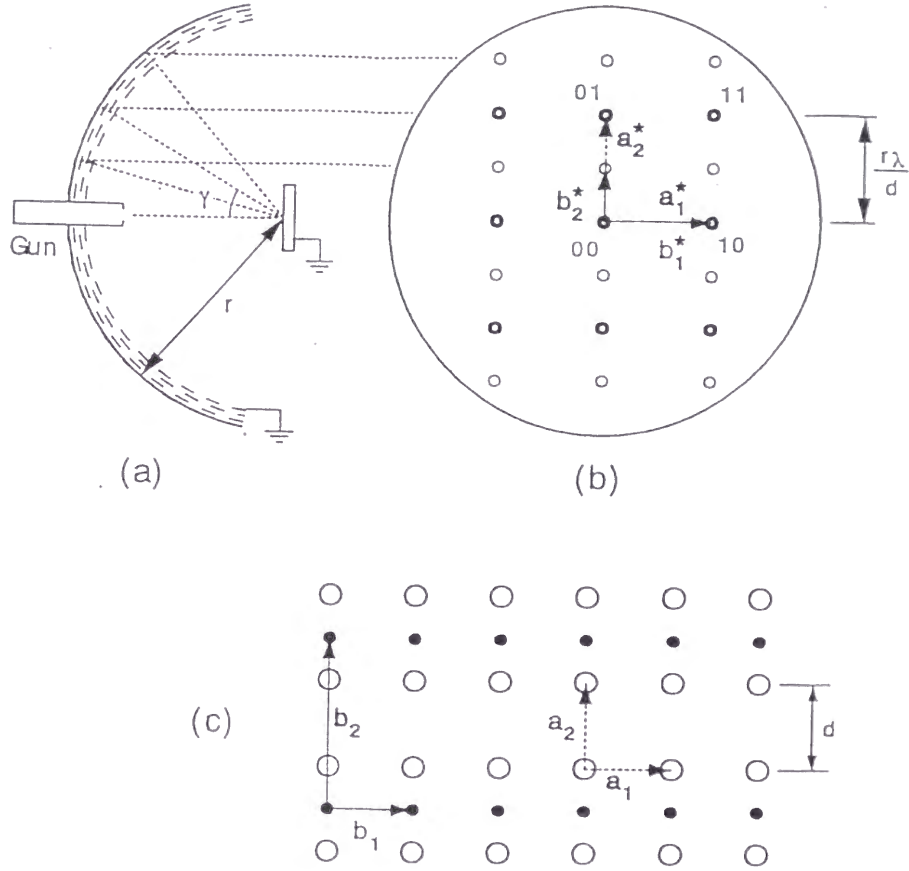


Figure 2.2: LEED 装置関係

$$\hat{a}_2^* = \frac{2\pi}{\hat{a}_2 \cdot \hat{a}_1 \times \hat{n}} \hat{a}_1 \times \hat{n} \quad (2.4)$$

ここで, $\hat{n}$ は表面法線方向の単位ベクトルである. また, スクリーン上の回折点の位置は並進逆格子ベクトル $G = h\hat{a}_1^* + k\hat{a}_2^*$ で表され, 通常は指数 (hk) で表す. また, 一般に吸着種の作る基本実格子 $\hat{b}_1, \hat{b}_2$ は, 下地の基本格子 $\hat{a}_1, \hat{a}_2$ を用いて,

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_2 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

と表される. ここで M は変換行列である. 一方, 吸着種の作る逆格子 $\hat{b}_1^*, \hat{b}_2^*$ も下地の基本格子 $\hat{a}_1^*, \hat{a}_2^*$ を用いて, 次式のように表される.

$$\begin{pmatrix} \hat{b}_1^* \\ \hat{b}_2^* \end{pmatrix} = M^* \begin{pmatrix} \hat{a}_1^* \\ \hat{a}_2^* \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

このとき, 変換行列 M^* は $M^* = ({}^t M)^{-1}$ の関係があり, LEED パターンと吸着種の実格子の配列が関係付けられる.

本研究では、入射エネルギー 60~90 eV, 入射電流 0.5~1 μA で測定した。結果は、目視によって観測し、確認のためポラロイドカメラによる撮影も行った。

2.2.2 高分解能電子エネルギー損失分光法

HREELS 装置は、単色化した低速電子線を固体表面に入射し、反射された電子のエネルギー損失を高分解能で測定し解析するものである。損失過程としては、電子励起 (バンド間遷移, プラズモン励起など) と, 振動励起 (フォノン励起, 表面原子の振動励起など) がある。これらの非弾性散乱電子による損失ピークのエネルギー値, 強度, 角度分布, 幅等から吸着状態 (吸着サイト, 局在構造, 電子状態など), 吸着粒子間相互作用, 反応中間体, 表面反応過程に関する微視的情報を得ることができる。

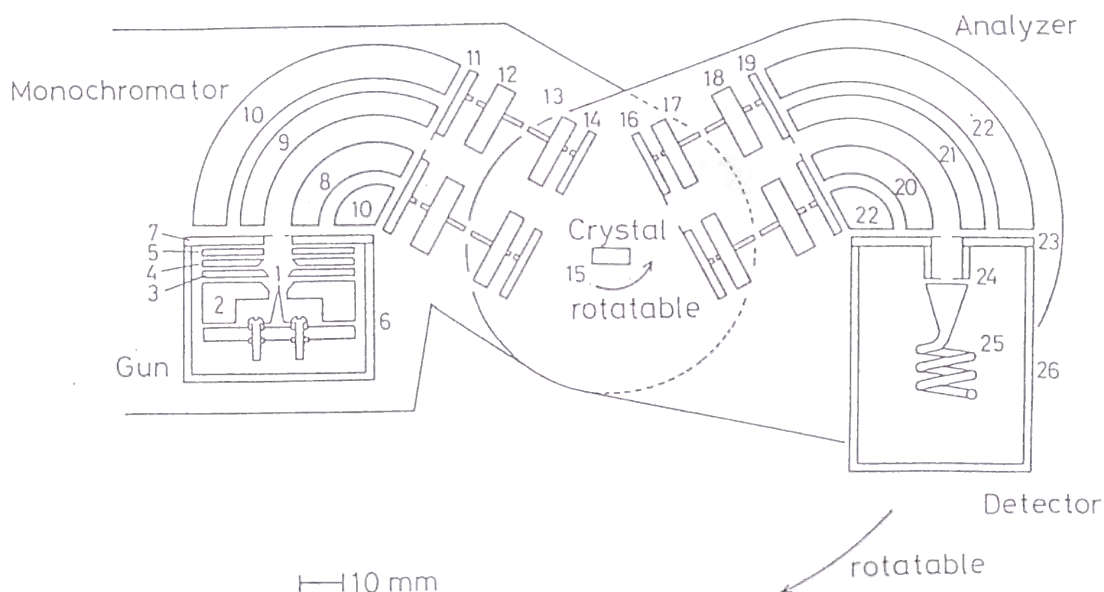


Figure 2.3: EELS 装置

図 2.3 に, 127° 静電偏向型の HREELS 装置を示す。電子銃(1-7), モノクロメーター(8-10), 加速レンズ(11-14), 試料(15), 減速レンズ(16-19), アナライザー(20-22), 検出器(23-26)よりなる。入射エネルギーは, 2~13 eV, 入射角は表面法線方向に対し 60° である。角度分布測定は, 電子ビーム入射面に対し垂直な軸回りにアナライザーを回転させて行った。また, 分光器全体を 3 重の磁気シールドで覆うことにより外部磁場の影響を除去し, 残留磁場は, 数 mG 以下になっている。

EELS の散乱機構は、以下に示す 3 つに大別される。

1. 双極子散乱：振動する電荷の作り出す電気双極子の揺らぎと入射電子との長距離相互作用による励起過程で，Dynamic Dipole Moment を誘起する振動を励起する．その特徴としては，表面垂直双極子選択則が成り立つ．そのため，散乱電子の角度分布は異方的で鏡面反射方向に強い極大を持つ．

双極子散乱過程において，特定の表面振動（波数ベクトル $\vec{Q}_{\parallel}$ ，振動数 ω_s ）を 1 つ励起する場合の散乱断面積は

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{4A}{\pi^2} m E^{(0)} |\Delta(Q_{\parallel})|^2 |R|^2 \cos \theta \left(\frac{V_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2}{\left[V_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2 + (\omega_s - \vec{V}_{\parallel} \cdot \vec{Q}_{\parallel})^2 \right]^2} \right) \quad (2.7)$$

で表される．上式はあらゆる結晶の表面に対して適用可能で，個々の結晶の性質は $\Delta(Q_{\parallel})$ の項が担っている．

ここで，誘電率 ϵ の等方的な結晶表面上に電気双極子 $\vec{P}$ が密度 n_0 で存在する場合を考える．その表面垂直成分を $\vec{P}_{\perp}$ ，平行成分を $\vec{P}_{\parallel}$ として image-charge を考えると， $|\Delta(Q_{\parallel})|^2$ に対して次式を得る．

$$|\Delta(Q_{\parallel})|^2 = \frac{16\pi^2 n_0^2 e^2}{(1+\epsilon)^2} \left[P_{\perp}^2 + \frac{1}{\epsilon^2} (\hat{Q}_{\parallel} \cdot \vec{P}_{\parallel})^2 \right] \quad (2.8)$$

ϵ の大きい金属や半導体に対しては，式 2.8 の右辺第 2 項は無視できる．つまり結晶外に電場を作る双極子のうち散乱断面積に寄与するのは表面に垂直な成分を持つものに限られる．この結果は表面垂直双極子選択則と呼ばれ，振動スペクトルによる表面構造の解析に非常に有用である．Si の場合 $\epsilon \simeq 12$ であるため，以上の議論が適用できる．

以上の議論は完全に量子力学的であり，EELS により得られる通常の振動スペクトルの解析には十分に有力である．またフォノンに限らず $(\vec{Q}_{\parallel}, \omega_s)$ で表されるあらゆる素励起（局在振動を含む）による散乱に適用できる．しかし散乱過程として 1 つの素励起の放出過程のみを仮定しており，電子遷移等を含む各種の損失過程が存在する場合にはより一般的な散乱理論が必要である．

その様な場合の散乱断面積の結果は次のようになる．

$$\frac{d^2 S}{d\Omega d\Omega} = \frac{m^2 e^2 V_{\perp}^2 k_S}{\pi^2 \cos \theta k_I} |R|^2 \frac{4V_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2}{\left[V_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2 + (\omega - \vec{V}_{\parallel} \cdot \vec{Q}_{\parallel})^2 \right]^2} \Im \left(\frac{-1}{1 + \epsilon(\omega)} \right) \quad (2.9)$$

2. 衝突散乱：入射電子と吸着粒子の原子ポテンシャルとの短距離相互作用による励起過程である。双極子散乱の場合とは異なり表面垂直双極子選択則が成り立たず、動力学的双極子モーメントが表面平行成分しか持たない表面振動も励起される。入射電子のエネルギーが高い方が、断面積が大きい。また、散乱電子の角度分布はほぼ等方的であるため、角度分布測定により 1, 2 の区別ができる。
3. 負イオン共鳴散乱：入射電子が吸着粒子の作る場にとらえられて、一時的に負イオンとなり散乱される過程である。電子は広角散乱し、負イオン共鳴状態の対称性を反映した角度分布を示すことや、励起断面積が大きくなるエネルギー領域が存在する。また、overtone の励起断面積も大きくなるなどの特徴がある。

2.2.3 昇温脱離法

固体表面に吸着している原子・分子は、昇温により吸着力の弱い吸着種から順次脱離する。よって、この脱離による装置内の圧力 (分圧) の変化を表面温度の関数として測定することにより、吸着種の吸着状態の数、吸着エネルギー、反応次数や反応速度など、多くの情報を得ることができる。

一般に、表面で起こる吸着種の脱離速度は Arrhenius (Polanyi - Wigner) の式

$$-\frac{dn}{dt} = k_d n^x = \nu n^x \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.10)$$

で与えられる。 k_d は速度定数、 x は脱離の次数、 ν は pre-exponential factor、 E は脱離のエネルギー、 R は気体定数である

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.11)$$

一定の昇温速度 (β) で加熱する場合を考える。脱離速度が最大するとき、TDS のピークは最大値をとる。そのときの温度 $T_{\max}$ で

$$\frac{d^2n}{dt^2} = 0 \quad (2.12)$$

が成り立つことから 1 次の脱離に対しては

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (2.13)$$

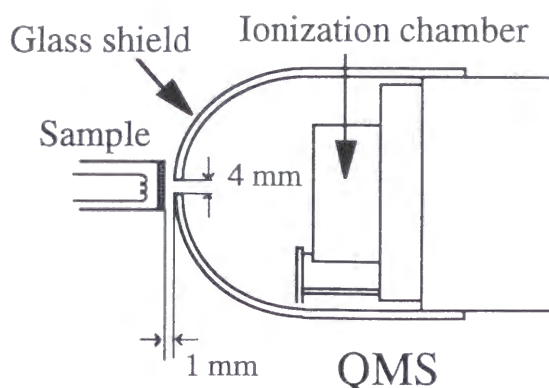


Figure 2.4: TDS 装置

2 次の脱離に対しては

$$\frac{E}{RT_{max}^2} = 2n_m \frac{\nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{max}}\right) \quad (2.14)$$

(n_m は T_{max} のときの吸着量) となる. これより 1 次の脱離の場合 T_{max} は吸着量に依存しないが, 2 次では依存することがわかる. また, スペクトルの形状は T_{max} に対して, 1 次では非対称, 2 次では対称である.

本研究では図 2.4 に示すような配置で昇温速度 (β) は 8 K/sec で測定を行った. QMS のイオン化室は, 口径 4 mm の穴を開けたパイレックスガラスで覆っており, 試料と穴との距離を 1 mm まで接近させることにより, 試料中心部分から脱離する粒子のみを測定し, 試料ホルダーなどからの脱離分子の影響を抑えるようにした. また, 質量分析計の相対感度は N_2 を 1 として H_2 (0.44 ± 0.05), H_2O (1.25 ± 0.44), CO (1.02 ± 0.08), CO_2 (1.36 ± 0.23), N_2O (1.66 ± 0.27) である [96].

2.3 試料調整

2.3.1 Si(100) 単結晶試料

試料は、p 型、B-doped Si(100) ウエハー (比抵抗 $1000 \Omega \text{ cm}$, $7 \times 8 \times 0.5 \text{ mm}^3$) を用いた。試料の清浄化は、 Ne^+ イオン衝撃 (400 eV , $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 30 min) およびアニーリング (1150 K , 2 min) を数十サイクル繰り返すことにより行った。清浄表面が得られていることは、LEED でシャープなダブルドメイン (2×1) パターンが観測されることと、HREELS により不純物 (主として炭素, 水) による損失ピークが観測されないことで確認した。なお、試料はサンプル後方に設置されたタングステンフィラメントによる $\sim 1400 \text{ K}$ までの加熱, および、液体窒素による 90 K までの冷却が可能であり、試料温度は、アルメル-クロメル (alumel-chromel) 熱電対を試料に取り付けて測定した。

2.3.2 気体露出

気体試料の導入は、全てバリアブルリークバルブを通じて行い、露出は、ドーズーを用いて行った。露出量は、バックグラウンドの圧力を B-A ゲージで測定して行っており、 $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr s}$ を単位として表わす。

Nitrous Oxide (亜酸化窒素) (N_2O : Takachiho) は EELS 測定時に用い、TDS 測定時には、バックグラウンドやサンプルホルダーから脱離する CO (mass = 28) および CO_2 (mass = 44) の影響を避けるため、同位体である $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ (純度 99 %, ICON) を用いて行った。

Formic acid (蟻酸) (HCOOH : 純度 98 %, Nacalai Tesque) は Freeze Pump Thaw の繰り返しによって純度を上げた。蟻酸の露出量の測定であるが、バックグラウンドの真空度 $5 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ で蟻酸をチェンバー内に導入し質量分析計で測定すると、 HCOOH のクラッキングである HCO , HCO_2 は観測されず、 H_2 , CO , CO_2 の量が増加していることが確認された。これは超高真空装置内壁で蟻酸が分解し、その分解生成物を質量分析計ならびに B-A ゲージで測定していると考えられる。蟻酸の分圧の測定が正確にできないため、バックグラウンドの真空度から蟻酸の露出量を見積ることが困難である。本研究においては露出量は目安でしかなく、表面に蟻酸を飽和化学吸着量である 1 ML 以上吸着した実験のみ行った。

原子状水素は、ドーズーの先端に固定したタングステンフィラメントを通電加熱 (~ 1750

K) し, Hydrogen (水素) (H_2 : 純度 99.999 %, Takachiho) を熱解離することにより作った. ただし, 露出時の真空度 (常に 5×10^{-8} Torr であった) はバックグラウンドで測定した. また, タングステンフィラメントによる H_2 の解離する確率が正確に見積もれないため, 実際に Si に露出された H 原子の量と測定値とは一致しない. よって水素の露出量は目安であり, 本研究においては, TDS 測定による表面の水素被覆率の見積もりにのみ用いた.

2.3.3 カリウム蒸着

カリウム蒸着は, 市販のディスペンサー (SAES Getter, Japan) に通電加熱することによって行った. その際, ディスペンサーは試料表面から 3 cm 離れた位置に設置した. 蒸着量は K のアイランド形成を防ぐため, 表面に > 1 ML 吸着させた後, 加熱し K を脱離させることにより制御した. なお, 蒸着前に 1 分間の余熱を行なった. また蒸着時の真空度の悪化は, 十分なガス出しによって 2×10^{-10} Torr 以下に抑えた.

Chapter 3

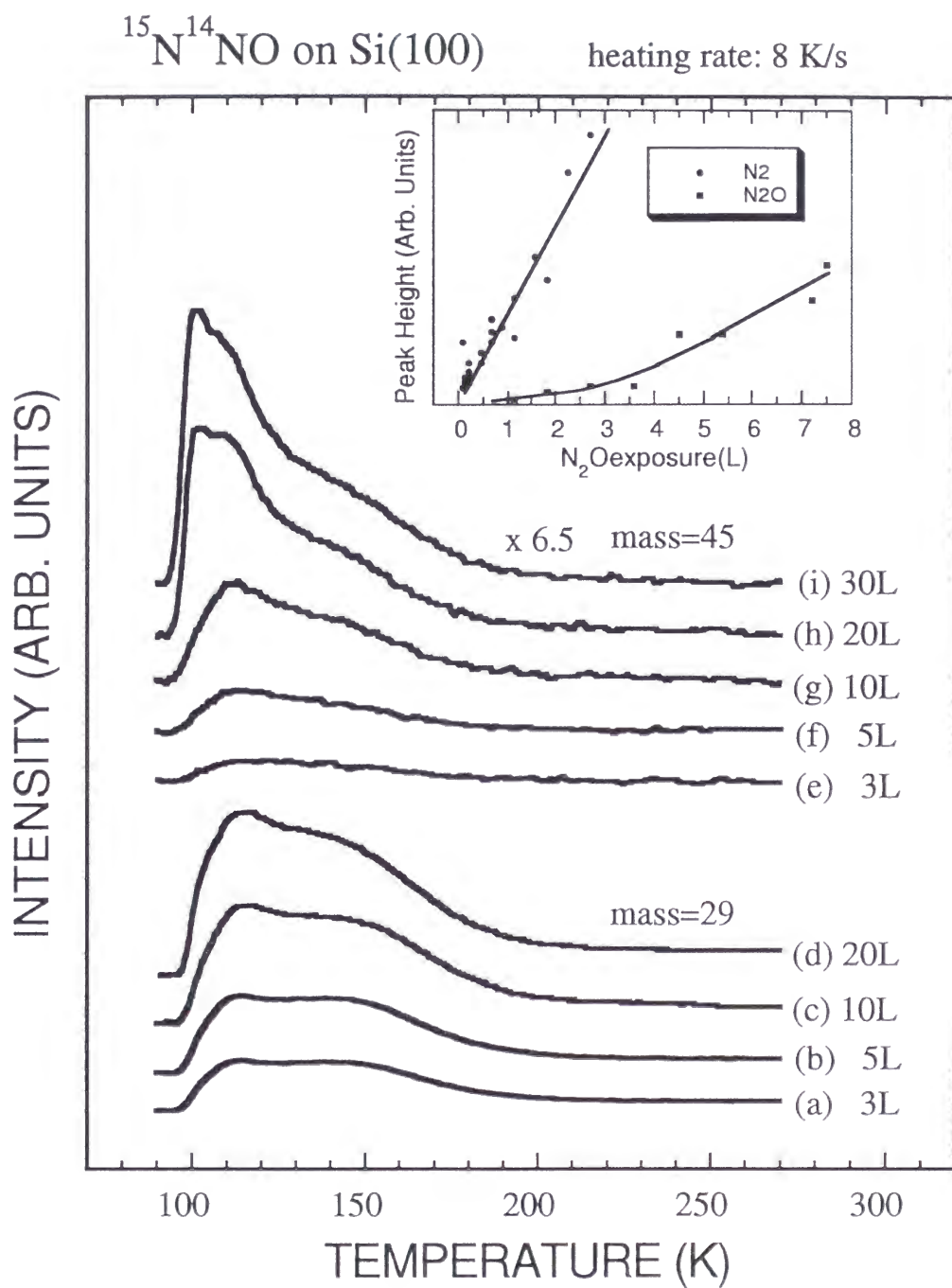
Si(100) 表面における N_2O 吸着

3.1 結果と考察

3.1.1 TDS

N_2O の熱分解反応を理解するため、90 K における Si(100) 表面を、 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ に露出し TDS 測定を行った。このときの脱離種は、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ (mass=29), SiO (mass=44) および $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ (mass=45) のみが観測された。図 3.1 a-d に $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ 種、e-i に $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 種の脱離スペクトルをそれぞれ示す。これらのスペクトルは、 N_2 に対する N_2O のイオン断面積により補正を行っている。 $(\text{N}_2\text{O} : \text{N}_2 = 1.3 : 1)$ [96] (さらに、 N_2 の脱離ピークは N_2O のクラッキング補正も行った)。 N_2 の脱離は、110 および 150 K に観測される。これらの脱離ピークは、露出量が 0.2 L (測定限界) より現れ、その増加とともにほぼ等しいピーク強度で成長する。一方で、 N_2O 種の脱離は、露出量が 2 L 以下においては観測されずノイズレベル以下であった。図 3.1 挿入図に 110 K の脱離ピーク強度の露出量変化を示す。このことから、露出量が少ないときには、 N_2O は、 N_2 と O 原子に分解し、分子状脱離は抑制されることが明らかとなった。 N_2O の露出量の増加とともに、 N_2O の脱離は 110 K と、ブロードな構造が 150 K 付近に観測されはじめる。 N_2O の露出量が 20 L を越えると、 N_2O の凝縮層からの脱離である、100 K のピークが観測される。また、ここには示していないが SiO 種の脱離が、1000 K に観測された。

本研究における TDS の結果は、Kato ら [45] の 60 K での $\text{N}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ 系のそれと比べると、若干の高温側への脱離温度のシフトを除いて、ほぼ同様であった。彼らの研究

Figure 3.1: $^{15}N^{14}NO/Si(100)$ (90 K) TDS 測定結果

の 80, 95 および 200 K まで観測されるブロードな脱離が, 本研究の 100, 110 および 150 K のブロードなピークにそれぞれ対応する. 本研究は, 90 K で Si(100) 表面を N_2O に露出しているため, Kato らの報告している 95 K の N_2 の脱離に対応する, N_2O 種の分解反応が一部起こっているものと考えられる. このことは, 我々の TDS スペクトルの低温側が, 急峻な立ち上がりを見せていることから明らかである.

N_2 分子は 90 K では Si(100) 表面に吸着せず, また Si(100) 表面に吸着した N 原子も N_2 としては脱離しないため, 図 3.1 a-d に見られる N_2 の脱離は N_2O の分解によってのみ生成される (reaction-rate limited desorption). つまり, 分子状吸着した N_2O 種の分解と同時に N_2 分子が脱離する. N_2 の脱離ピークが 110 および 150 K の 2 本観測されることは, N_2O の吸着状態が 2 種類存在することを意味している. 110 および 150 K に脱離する N_2O 種をそれぞれ α - および β - N_2O 種と表す. ここで, これらの脱離を preexponential factor が $10^{13}/\text{s}$ である 1 次の脱離と仮定し, 式 2.13 より活性化エネルギーを見積もると, それぞれ 6.3 および 8.7 kcal/mol であった.

N_2O の露出量が 10 L 以下のときに, N_2O と N_2 のピーク形状と脱離温度がほぼ同じであることは, N_2O の分解と分子状脱離が同時に起こっていることを示唆しており, 非常に興味深い. このことを説明するために, 2 つの可能性を考える.

1. α - および β - N_2O 種ともに, 解離反応と分子状脱離反応の 2 つの活性化エネルギーと反応速度がほぼ等しい.
2. 一方の脱離が, もう一方の脱離 (分解反応) によって引き起こされている.

前者の可能性 (異なる結合が関わる 2 つの反応がかなり近い反応係数を持つこと) はそれほど高くないと予想され, 後者を考える. N_2O の脱離は N_2 に比べ量的に少ないため, N_2O の脱離がその近くで起こった N_2O の分解によって引き起こされていると仮定する. N_2O の分解により N_2 が脱離, 一方で生成された O 原子は速やかに Si-Si 結合中に吸着する. そのことにより Si の dangling bond の反応性が変化し, 近くの N_2O 分子は表面電子状態の変化による影響を受け, または, O 原子の吸着熱を一部もらって, 分子状で N_2O の脱離が引き起こされる. N_2O の被覆率が低いときに N_2O の分子状脱離が観測されないのは, この脱離反応が近傍の N_2O の分解により引き起こされるため低被覆率では影響を受けにくいのではないかと考えられる. Kato らは, Si(100) 表面における, 物理吸着した N_2O の脱離反応で, 同様の解釈を行っている.

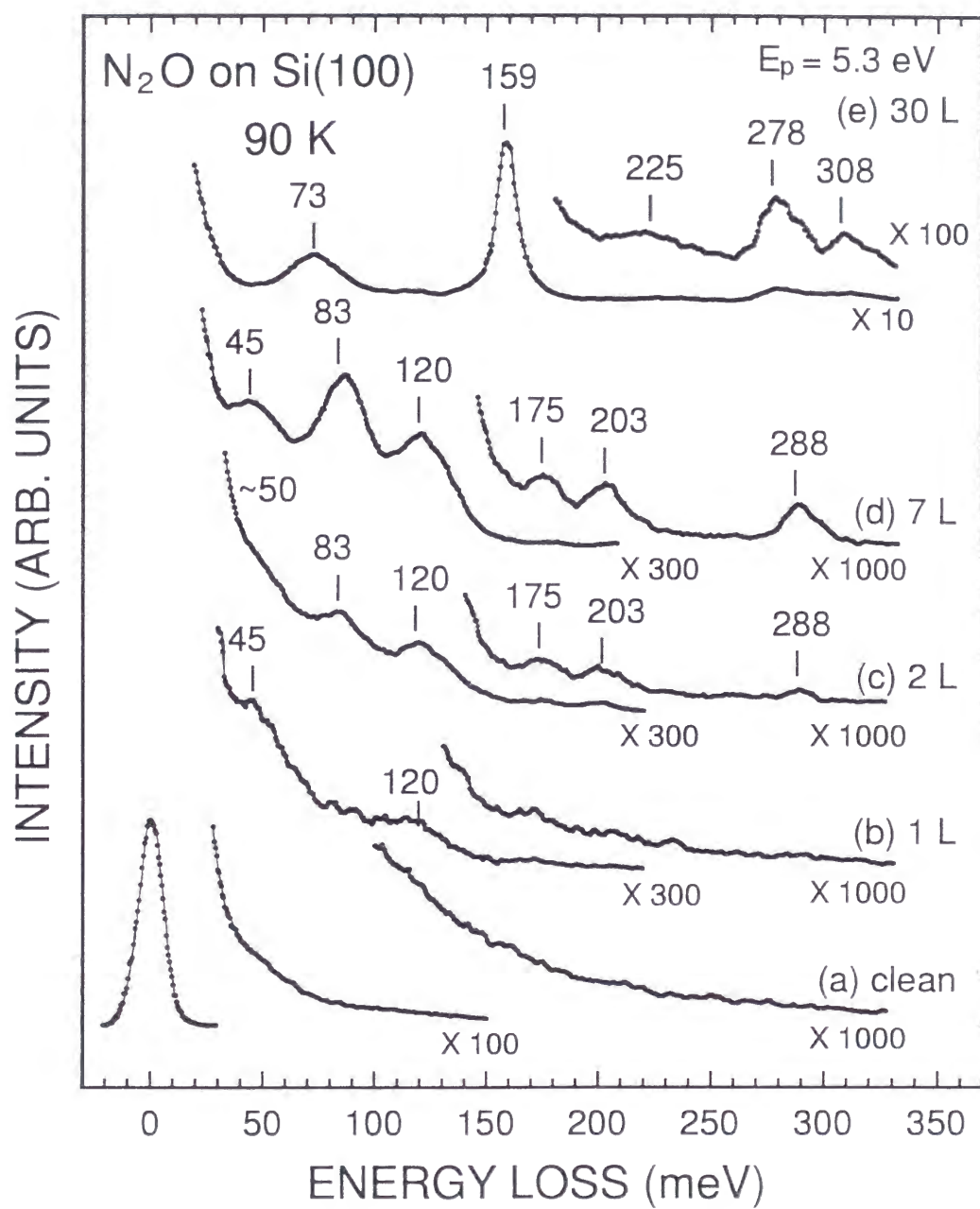
3.1.2 EELS

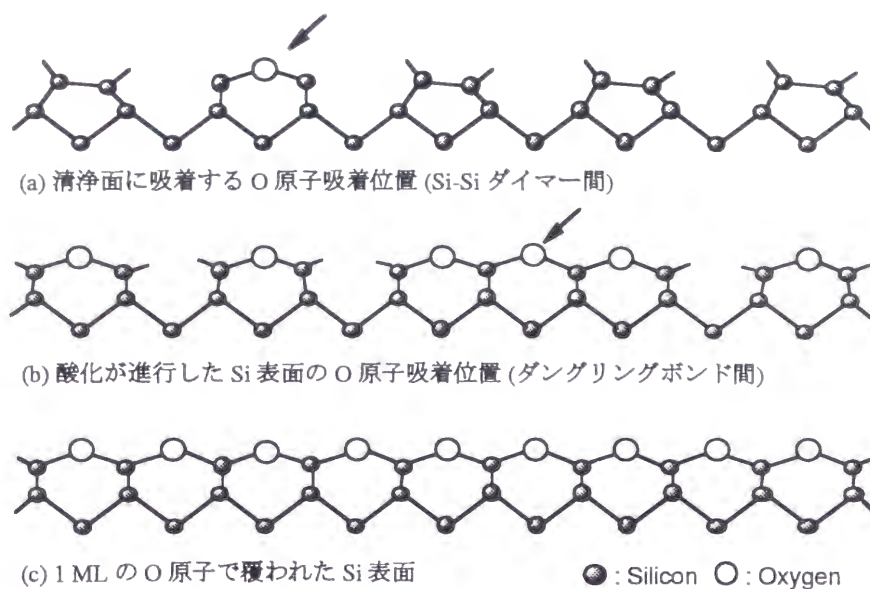
N_2O の吸着状態を調べるため、90 K の Si(100) 表面を N_2O に露出し EELS 測定を行った (図 3.2). 全ての損失ピークは弾性散乱ピークにより規格化してある. 1 L の露出時には、損失ピークが 45 および 120 meV に観測される (図 3.2 b). 2 L の露出時には、損失ピークが 83, 120, 175, 203 および 288 meV と小さなショルダーが 50 meV 付近に観測される (図 3.2 c). 7 L では、これらのピークが成長し 45, 83, 120, 175, 203 および 288 meV に明瞭に観測される (図 3.2 d). また、30 L では、これらのピークは、強度の強い 73, 159, 225, 278 および 308 meV のピークにより隠されてしまう (図 3.2 e). off-specular 測定によっても、他の損失ピークは観測されず、全ての観測された損失ピークは、主に双極子散乱による励起過程であった [97].

45, 83 および 120 meV の損失ピークは、SiOSi 種に特有の振動モードで、それぞれ、SiOSi 変角振動 [$\delta(\text{SiOSi})$], 対称伸縮振動 [$\nu_s(\text{SiOSi})$] および逆対称伸縮振動 [$\nu_{as}(\text{SiOSi})$] と同定される [98]. SiOSi 種の形成は、90 K において、 N_2O の一部が原子状 O と N_2 に部分解離していることを示唆し、図には示していないがこの種は 1000 K で SiO として脱離する.

高被覆率時の 73, 159 および 278 meV の損失ピークは、気相の N_2O 分子のそれと比べることにより、それぞれ、物理吸着した N_2O 分子の NNO 変角振動 [$\delta(\text{NNO})$], NO 伸縮振動 [$\nu(\text{NO})$] および NN 伸縮振動 [$\nu(\text{NN})$] と同定できる [100]. これらの、損失ピークは、100 K に脱離する N_2O の凝縮層に対応している. また、225 および 308 meV のピークは、それぞれ、 $\delta(\text{NNO})$ と $\nu(\text{NO})$ の結合音、および $\nu(\text{NO})$ の倍音と同定される. 凝縮層形成以下の露出量で観測される 175, 203 および 288 meV の損失ピークは、気相の N_2O 分子の振動とは、大きく異なるため、これらは分子状で化学吸着した N_2O 種によるものであると考えられるが、詳しくは後に述べる.

つぎに、室温での表面の反応性の研究を行った. 室温で、Si(100) 表面を N_2O 300 L に露出したときには、損失ピークは観測されず、 N_2O は表面と相互作用しないという結論を得た. これは、室温での、吸着および分解の反応速度は、90 K でのそれに比べてかなり小さいことを示唆している. Keim らは、室温で N_2O を用いた Si(100) 表面の酸化反応について、2 段階の過程が存在するとし、つぎのような反応モデルを提案した. まず初めに、解離片の O 原子は、清浄 Si(100) 表面の再構成により形成されている Si-Si ダイマー間に吸着する (図 3.3 a). つぎの段階で残ったダングリングボンド間に吸着する反応

Figure 3.2: $\text{N}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ EELS 測定結果

Figure 3.3: Keim らの N_2O による Si(100) 表面の酸化吸着構造モデル

が進行する (図 3.3 b). Si 表面が 1 ML の O 原子で覆われたとき, 全てのダングリングボンドが終端され (図 3.3 c) 表面の活性サイトが消失するため酸化反応の進行が抑制される. しかし, 本研究においてはそのような結果を得ることはできず, Keim らの実験は水分子の影響によるものではないかと考えられる. H_2O 分子は 300 K で Si(100) 表面で H と OH に解離しダングリングボンドに吸着するため, 表面第 1 層飽和吸着後は酸素吸着 (OH 種吸着) は抑制される (表面酸化反応速度の減少). 超高真空装置内に O_2 分子などの活性な気相分子を導入するとチェンバー内壁に吸着していた水分子が置換脱離することが知られているが, N_2O の場合も同様であると考えられる. さらに, 低温での N_2O を用いた場合の酸化膜の EELS スペクトルと O_2 を用いた場合のそれとでは優位な差が見受けられず (図 3.4 a, b), その加熱変化も O_2 を用いた酸化膜と同様の傾向を見せた [98].

つぎに, 化学吸着した N_2O 種の熱分解に関する情報を得るため, 加熱変化測定を行う. 図 3.5 に, 90 K で, Si(100) 表面を 7 L の N_2O に露出し, それらのある特定の温度まで加熱した後, 急冷したときの EELS スペクトルを示す. 100-270 K の範囲内では, 150 meV 以下の EELS スペクトルの変化は小さかったため, 図には, 150-300 meV の範囲を示す. 露出後の表面を, 120 K まで加熱すると, 175 および 288 meV の損失ピークが減少し (図 3.5 b), 150 K までの加熱によりほぼ消失する (図 3.5 d). 270 K までの加熱により, 203 meV のピークが消失し (図 3.5 d), 表面には, SiOSi 種起因の損失ピークのみ観測される. これら, SiOSi 種も, 1100 K までの加熱により完全に除去され, 表面

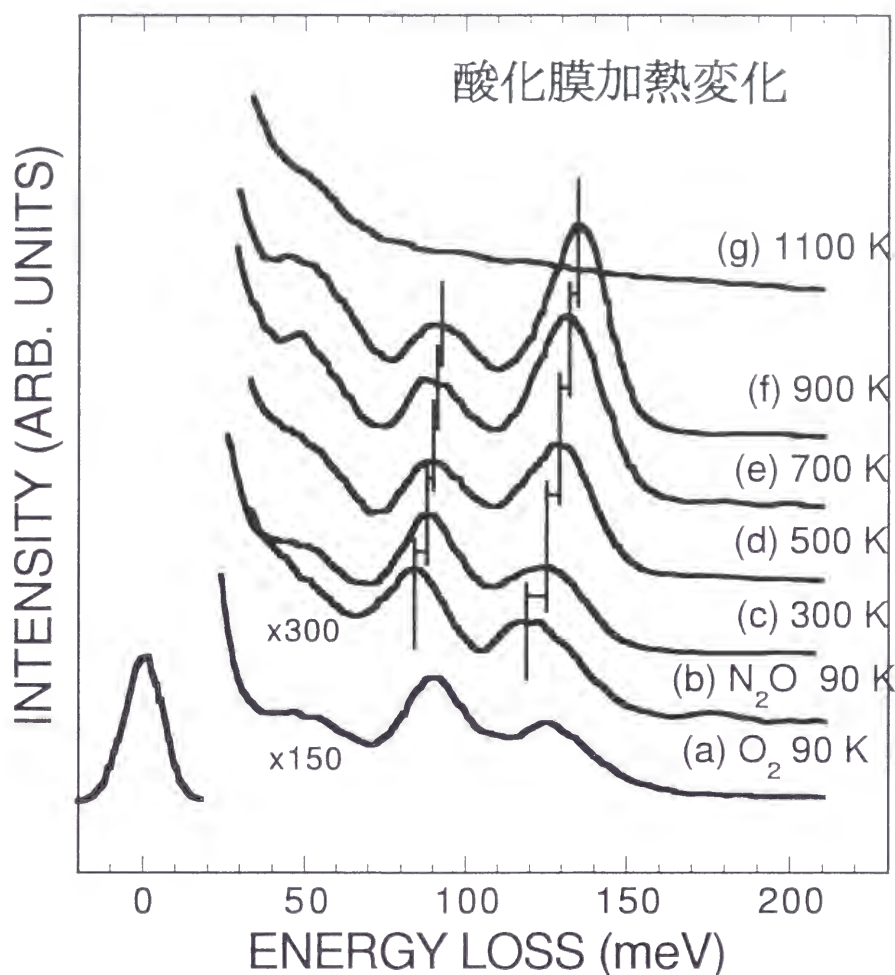


Figure 3.4: (a) $\text{O}_2/\text{Si}(100)$ および (b-g) $\text{N}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ 加熱変化 EELS 測定結果

は清浄表面となる。

まずこれらの結果から、 N_2O の分解により、原子状 N や NO は形成されないと結論づけられる。というのも原子状 N は Si と強く結合し、特有の損失ピークを持つ silicon-nitride 種を形成するが、これらは加熱により取り除くことができないためである [99]。また、仮に NO 分子が 90 K で表面上に存在しても、300 K までの加熱により NO が分解し表面上に N が残ると報告されている [99]。

加熱変化 EELS 測定より、175 および 288 meV は、 $\alpha\text{-N}_2\text{O}$ 種に、203 meV は、 $\beta\text{-N}_2\text{O}$ 種にそれぞれ起因し、TDS で観測された 2 種類の N_2O 種とそれぞれ対応づけられた。表 3.1 に、気相の N_2O [100]、固相の N_2O [101]、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ [102]、Pt(111) 表面 [32]、Ru(0001) 表面 [33] および Ir(111) 表面 [39] 上における N_2O 分子の NO および NN 伸縮振動数をまとめた。NO および NN 伸縮振動は、それぞれ、143-161 および 276-288 meV の範囲内に観測される。ここで、 $\alpha\text{-N}_2\text{O}$ 種の 175 および 288 meV の損失ピークを、そ

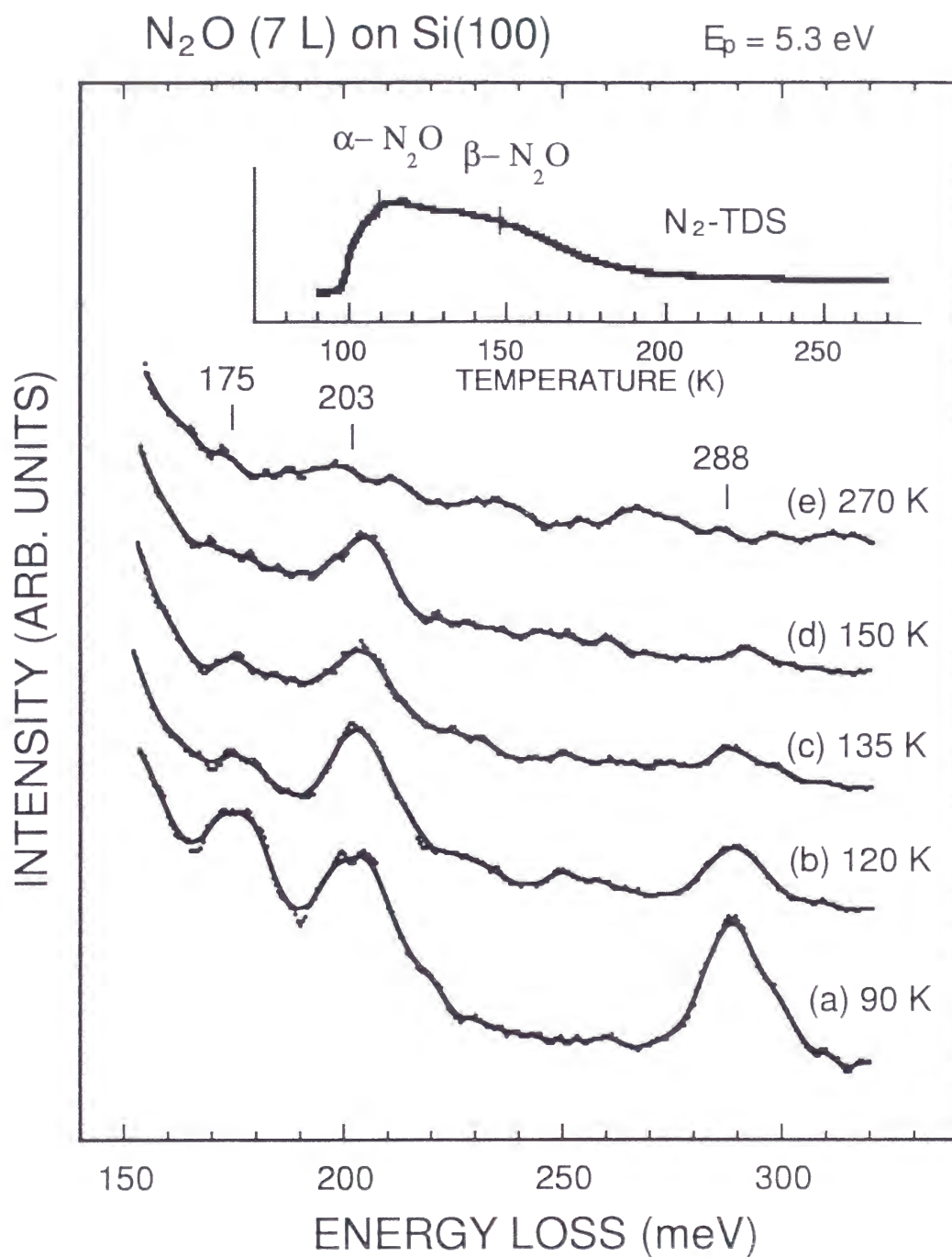
Figure 3.5: $\text{N}_2\text{O}(7 \text{ L})/\text{Si}(100)$ 加熱変化 EELS 測定結果

Table 3.1: N₂O 振動エネルギー (meV)

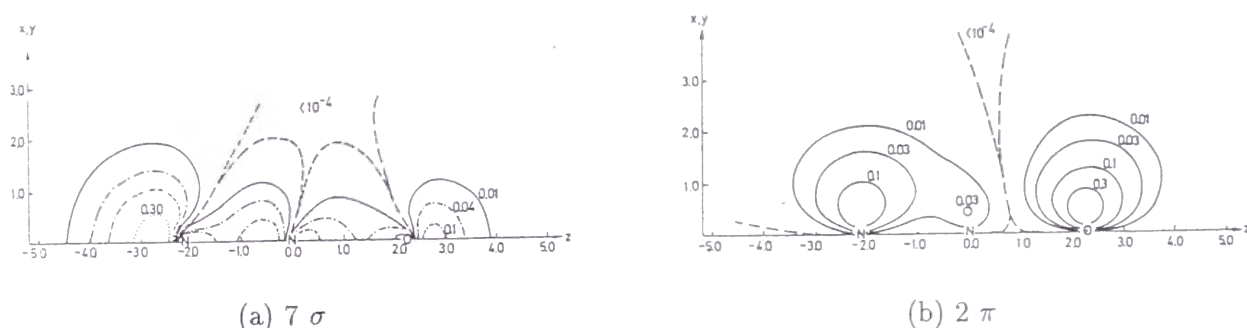
	$\nu(\text{M-N})$	$\delta(\text{NNO})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{NN})$	ref
$\alpha\text{-N}_2\text{O}$	—	—	175	288	†
$\beta\text{-N}_2\text{O}$	—	—	(203)	203	†
multilayers	—	73	159	278	†
gas phase	—	73	159	276	[100]
solid phase	—	73	159	276	[101]
$\text{Ru}[(\text{NH}_3)_5\text{N}_2\text{O}]\text{Cl}_2$	—	—	143	276	[102]
Pt(111)	40	71	161	286	[32]
Ru(0001)	29	58	160	284	[33]
Ir(111)	41	71	159	288	[39]

† This work.

れぞれ, NO 伸縮振動および NN 伸縮振動と同定した. $\beta\text{-N}_2\text{O}$ 種の 203 meV の損失ピークはこれらのエネルギー範囲外に観測される. 2 重結合を持つ N=N 伸縮振動数は, 典型的に 195-203 meV に観測される [103]. 赤外およびラマン分光の研究から, 固相のジアミド (HNNH) は, N=N 伸縮振動が 190 meV [104] に, *trans*-1,2-difluorodiazine (N₂F₂) は 203 meV [105], に, azomethane (CH₃NNCH₃) は 195 meV [106] に, それぞれ観測される. これらのことより, 203 meV の損失ピークを 2 重結合を持った N₂O 種の N=N 伸縮振動と同定する.

表 3.1 に示されたように, 遷移金属上に吸着した N₂O の NO 伸縮振動エネルギーは気相のそれからそれほど変化していないのに対し, NN 振動は青方偏移している. このことより, N₂O はその N 原子側より 7 σ 分子軌道を用い弱いドナーボンドを形成し吸着しているものと理解されている [32, 33, 39]. 一方で, $\alpha\text{-}$ および $\beta\text{-N}_2\text{O}$ は, 明らかにこれらとは異なる傾向を示している. つまり, $\alpha\text{-}$ および $\beta\text{-N}_2\text{O}$ これらとは異なる結合状態をとっているものと考えられる必要がある.

NN 伸縮振動の大きな青方偏移から, $\beta\text{-N}_2\text{O}$ は, N 原子側から, その 2 π 軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) を用いたドネーションおよび, 3 π^* 軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) を用いたバックドネーションで吸着していると考えら

Figure 3.6: N_2O 分子軌道

れる. Peyerimhoff と Buenker [107] の計算結果より, 2π 軌道の, NO および NN は, それぞれ, 結合性および反結合性 (図 3.6 b), また, $3\pi^*$ 軌道は, とともに反結合性である. 気相の N_2O 分子は, $N\equiv N^+-O^-$ と $N^-=N^+=O$ のカノニカル構造で記述されるが, β - N_2O 種は, 後者の構造を取っているのではないかと考えられる. ここで, *trans* (*cis*)-nitrous acid, HONO 種の $N=O$ 伸縮振動は, 203(200) meV であることから [108], 203 meV の損失ピークは, β - N_2O 種の NO 伸縮振動が重なっていると考えられる.

α - N_2O 種の吸着構造は, より複雑である. 気相分子からの, NO および NN 伸縮振動の両方の青方偏移は, 7σ 軌道を用いたドネーション (NN, NO とともに結合性), 2π (さらに, $3\pi^*$ 軌道を用いたバックドネーション) 軌道を用いた結合や, その両方で, 説明できないため, α - N_2O 種が, N 側もしくは O 側から吸着しているかさえ, 決定することは困難である.

Lee ら [42] は, 部分的に酸化された Si(100) 表面上の N_2O 種は, O 側から吸着していると, XPS の結果から結論づけているが, この種が, α - N_2O 種に対応していると考えられる. しかし, この吸着状態では, なぜ, 両方の伸縮振動が青方偏移するのかという問題が残る. これは, 力学的繰り込み (mechanical renormalization effect) による説明が可能である [32, 97]. このモデルは, 電子状態の再配分によらない, N_2O が表面に吸着することによる, 単なる NN および NO 結合の力の定数が再規格化されるというものである. また, Müller と Bagus [109] による, クラスタ計算によると, 静電場の方向に依存して, 吸着している CO 分子の CO 伸縮振動が, 青方にも赤方にもシフトすることが, 報告されている (振動シュタルク効果). ここで表面は, N_2O から解離吸着した O 原子によって部分酸化されているため, これら酸素原子による静電的相互作用により, NN および NO 伸縮振動が青方にシフトするのではないかと考えられる. 振動数のシフトの説明は上の 2 つの可能性が挙げられるが, α - N_2O 種の結合状態を知るためには, さらなる理

論計算が必要である.

3.1.3 他の表面における N_2O 分子の反応性

N_2O 分子に対する表面の反応性をまとめると, 図 3.2 に示すように金属表面は 3 つのグループに分類することができる.

Table 3.2: N_2O の吸着反応性

N_2O	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
						■		■	■□
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
						■	■□		□□
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
				■	■		□□	□□	□□

■ 解離吸着, ■□ 面指数により異なる, □□ 分子上吸着

Pt(111) [32], Ir(111) [39] および Ag(111) [44] 表面は反応性が低く, N_2O は分子状で吸着する. これらの金属は, 周期表で相対的に右下に位置する. 一方で, 周期表で相対的に左上に位置する, W(110) [30], Ru(0001) [31, 33], Ni(100) [35] および, Al(100) [37] 表面はより活性で, N_2O 分子は O 原子と N_2 分子に解離吸着する. これらの中間に位置する Cu [34] および Rh [43] では, 反応性はその面方位に依存する. N_2O 分子は, Cu(100), Cu(111) および Rh(111) 表面には吸着しないのに対し, Cu(110) および Rh(110) 表面には解離吸着する [34, 43]. この傾向は, 金属表面上の CO, N_2 および NO 分子の反応性と同様である [110]. 図 3.3 にこれら気相分子と表面との相互作用をまとめた.

ここで, N_2O が表面上で, 分子状吸着するか解離吸着するかを決定する因子は何であることを考えるために, 気相 N_2O 分子の電子刺激による解離反応, すなはち, N_2O 分子が電子を受け取ったときに, 進む解離反応

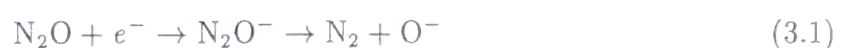
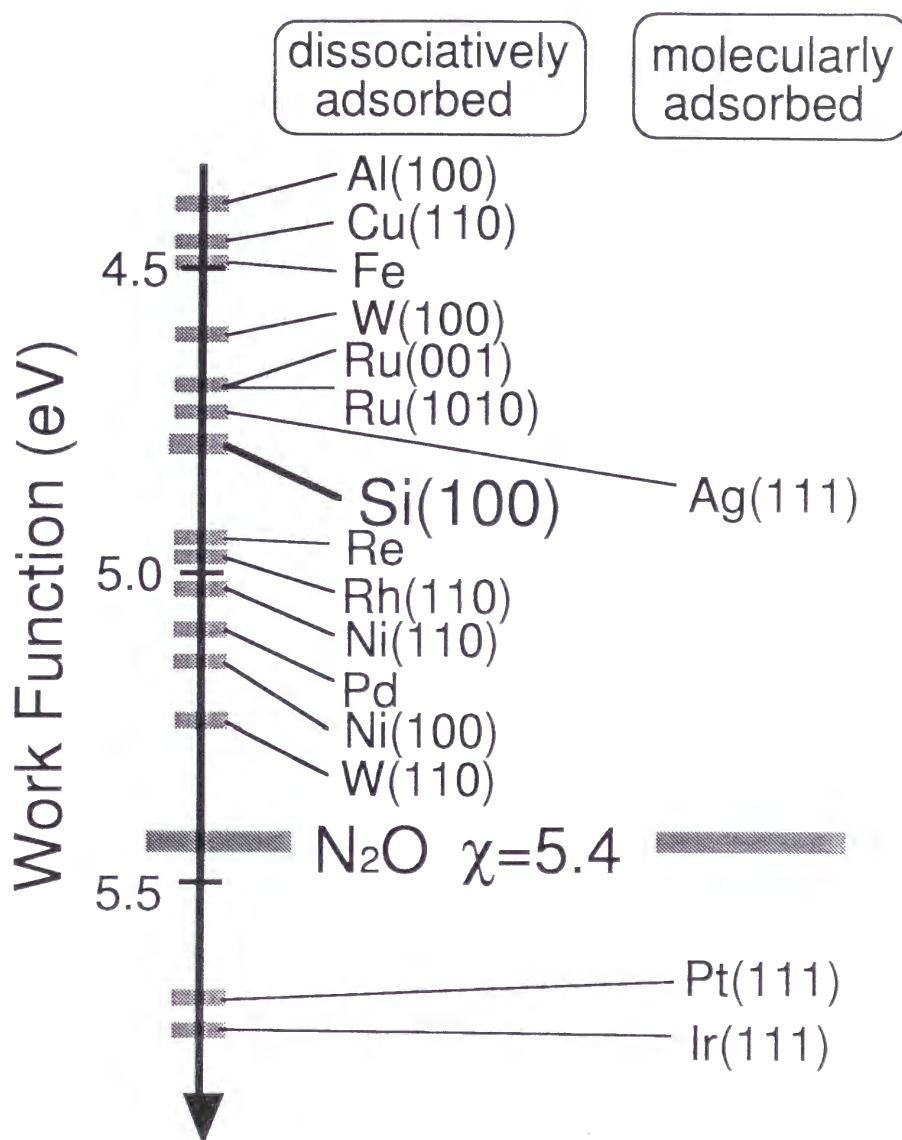


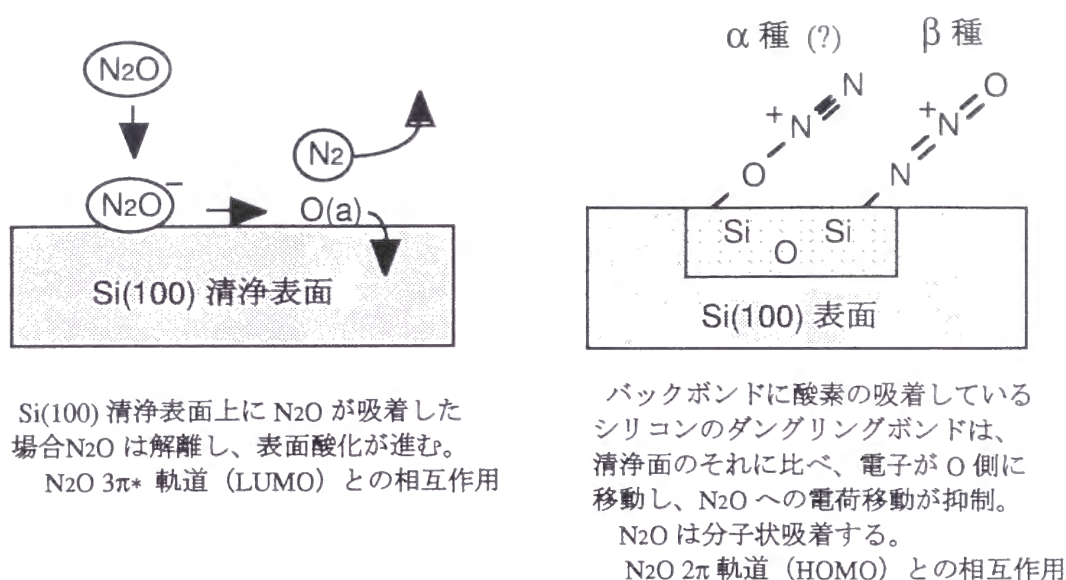
Table 3.3: 気相分子の吸着反応性

CO	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
N_2	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
NO	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

太線の左：解離吸着，右：分子状吸着 [110]

を考える．これは N_2O が基板から電子を引きつけ N_2O^- となる結合状態であれば解離吸着し，逆に電子を基板に与えるようであれば分子状吸着するということを意味する．つまり，表面から N_2O 分子への電荷移動が，解離反応に重要な役割を果たしていると仮定する．表面から N_2O 分子への電荷移動が起こるか否かを予想するため，それぞれの電気陰性度 (χ) を比較する [111]． N_2O 分子の χ は 5.4 である [111]．固体表面の χ に対応する値として仕事関数 (Φ) を用いた．ここで Φ が 5.4 eV より小さい値を持つ表面では表面から N_2O への電荷移動が予想され解離反応が起こる． Φ の値は解離吸着する表面は，それぞれ Ni(100) で 5.22, W(110) で 5.25, Ru(poly) で 4.71, Cu(110) で 4.48 および Al(100) で 4.41 eV であり，一方で分子状吸着する表面では，Pt(111) は 5.7 また，Ir(111) は 5.76 eV と，上の法則を満たしている [112]． Φ が 5.4 eV より小さい値を持つ表面は， N_2O に対し反応性が高く，逆に 5.4 eV より大きいものは，反応性が低い．つまり， N_2O の表面に対する反応性はその電気陰性度により理解ができる (図 3.7)．ここで Si(100) 表面の仕事関数は，4.87 eV である [113]．よって，基板から N_2O への電荷移動

Figure 3.7: N₂O 吸着研究結果

Figure 3.8: N_2O 吸着分解反応メカニズム

がおこり N_2O は解離する。

しかし、この法則にもいくつかの例外が存在する。 N_2O 分子は、 Φ の値が 4.74 eV であるにも関わらず Ag(111) 表面には分子状で吸着する。また、 N_2O 分子は、Cu(100)($\Phi=4.59$ eV), Cu(111)($\Phi=4.98$ eV) および Rh(111)(Φ for poly crystal=4.98 eV) [112] 表面とは、反応しない。これらのケースでは、気相分子から解離もしくは吸着までの活性障壁を考えなければならない。

上の議論に基づくと、図 3.2 に示した Si(100) 表面における N_2O 分子の露出量依存の EELS スペクトルが以下のように理解できる。まず、基板からの電荷移動により N_2O 分子は O 原子と N_2 分子に解離する。これは、 N_2O の LUMO である $3\pi^*$ 分子軌道との相互作用によるものと考えられる。解離により生成された O 原子は Si-Si 結合間に入り SiOSi 種を形成、 N_2 分子は速やかに脱離する。O 原子は、Si-Si バックボンドに入るため、基板の変形や電子構造の変化のため局所的な仕事関数は増加する。それにつれて、基板からの電荷移動が抑制され分子状で吸着することが可能となる。これは、 N_2O の HOMO である 2π 分子軌道との相互作用によるものと考えられる (図 3.8)。 α - N_2O 種 ($N\equiv N^+-O^-$) は O 原子側から、 β - N_2O 種 ($N^+=N^+-O$) は N 原子側から、Si のダングリングボンドとそれぞれ結合していると考えられる。

しかしなぜ、 N_2O は 2 種類の吸着状態をとるのか。シリコンのダングリングボンドの反応性は、そのバックボンドに入った O 原子の個数 ($x=1-3$) に依存することが考えられ

る。しかし、EELS (TDS) 測定において、 α - および β - N_2O 種に起因する損失ピーク (脱離ピーク) は、ほぼ同様の被覆率依存性を示している。よって、酸化の度合いが、吸着状態に影響を与えているとは考えにくい。

一般的に金属表面では、その d 軌道を用い吸着子が比較的容易に移動 (拡散や吸着位置を変えること) が可能であるため、よりエネルギー的に有利な吸着状態をとると考えられる。しかし、Si のように局在したダングリングボンドと結合している場合は、いったんある吸着状態で吸着すると互いに転換できず、今回のように 2 種類の吸着状態が存在するのではないかと考えられる。また、どちらの吸着状態をとるかは吸着初期の先駆状態に依存しているのではないかと考えられる。

3.2 まとめ

Si(100) 表面における N_2O 吸着の研究を 90 および 300 K で行い、以下の結果を得た.

1. N_2O 分子は、90 K で Si(100) 表面上で解離する. このとき N_2 分子は脱離するが、O 原子は表面に吸着し SiOSi 種を形成する.
2. 部分的に酸化した 90 K の Si(100) 表面では、 N_2O 種は 2 種類の吸着状態 (α - および β - N_2O) をとる. α - N_2O 種は、110 K で分解し N_2 分子が脱離する. この種の結合状態は、本研究においては明らかにならなかったが N_2O の LUMO である 2π 軌道を用い、O 原子側より吸着している可能性が高いと考える ($N\equiv N^+-O^-$). 150 K で分解する β - N_2O 種は、その N 側より 2π ($3\pi^*$) 軌道を用いて結合する ($N^-=N^+=O$).
3. 90 K で、Si(100) 表面を大量の N_2O に露出すると、表面上に N_2O の凝縮層が形成される.
4. 300 K で、Si(100) 表面を N_2O に露出したときには、 N_2O 種や SiOSi 種の形成は観測されなかった.

Chapter 4

Si(100)-K 修飾表面における CO 吸着

4.1 結果と考察

4.1.1 TDS

Si(100) 表面における CO の吸着状態 (やその割合) を知る手がかりとして, 90 K の Si(100) $c(4\times 2)$ 清浄表面を CO に露出したときの TDS スペクトルを図 4.1 に示す. ただし CO の露出量は, それぞれ (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 1.0 および (e) 2.0 L である. ここでは, 3 つのピークがはっきりと観測される. はじめに, 235 K に脱離が観測されるが, このピークは 0.1 L までの露出で飽和する (このピークを α_0 -CO 種とする). また, ~ 210 K にピーク (α -CO 種) が観測され, 飽和露出量 (2 L) に至るまで 190 K までシフトしながら成長する. 加えて, 415 K にピーク (β -CO 種) が観測される. この種は, 露出量の増加とともにピークシフトしない.

α -CO ピークは, Bu および Lin [64] が 180 K (昇温速度: 1.5 K/s) に, また Young ら [66] が 170 K (2 K/s) に観測した脱離にそれぞれ対応している. また, α_0 -CO ピークは, Young らの観測した主ピークの高温側のショルダー (~ 200 K, 2 K/s) や, Hu ら [67] の 206 K (2 K/s) の脱離に対応しているものと考えられる. β -CO ピークは, Chamberlain らの [65] 400 K (9 K/s) の脱離に対応する. しかしながら, Young ら [66] は ~ 120 K に低温のショルダーを観測し, 弱い吸着状態もしくは被覆率効果によるものと考えられているが, 本研究においてこのような傾向は見られなかった. よって, このショルダーはサンプルホルダーなどからの脱離であり, 表面からのものではないと考える.

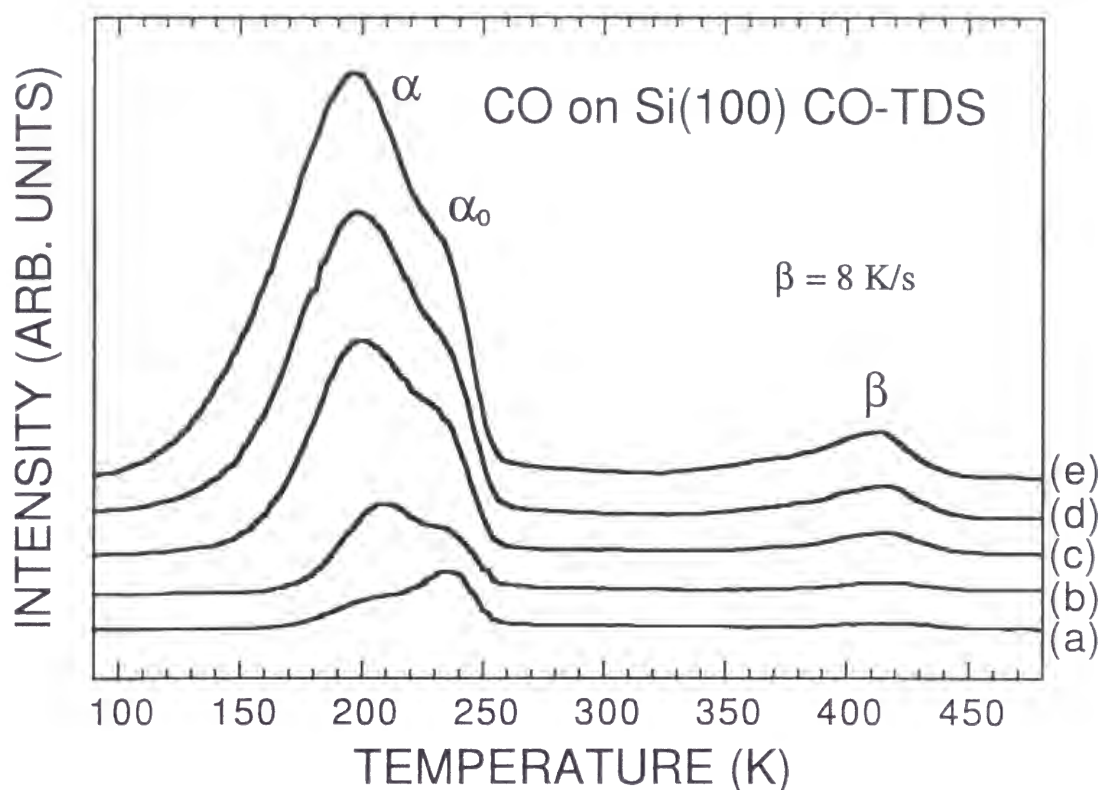


Figure 4.1: CO/Si(100) CO-TDS 測定結果

我々の 90 K の Si(100) $c(4 \times 2)$ 清浄表面上の CO 吸着の EELS スペクトルは Bu および Lin [64] また Young ら [66] の報告したそれと同様であった. C-O 伸縮振動を 260 meV に, C-Si 伸縮振動を 50 meV にそれぞれ観測し, この α -CO 種の振動エネルギーは, 先の研究でのそれと一致する.

つぎに, Si-CO 間の結合状態を知るため電子遷移 EELS の測定を行った. 図 4.2 に 90 K における Si(100) $c(4 \times 2)$ 清浄表面上の CO 吸着の電子遷移 EELS を示す. 清浄面では, 0.9 および 1.5 eV に損失ピークが観測される. これらをそれぞれ, S_0 および S_1 とする. Shkrebtii と Del Sole [23] の理論計算によると, S_1 ピークは Si ダイマーの π 表面準位から π^* 表面準位への遷移に起因すると結論づけている. 一方, S_0 ピークははっきりとはされていないが, 価電子帯の上部から π^* 表面準位への遷移に起因するといわれている [7, 8, 25]. CO の吸着により, π^* 表面準位に起因する S_0 および S_1 の遷移ピーク強度がともに減少する. よって, α -CO 種は π^* 表面準位が局在している Si ダイマーの下方原子に [18], 5σ 軌道を用い電子供与により吸着していると結論づけた. 最近, Hu ら [67] による density function theory (DFT) やクラスターモデルに基づく Hartree-Fock (HF) 計算, Imamura ら [114] の第一原理分子動力学計算が CO/Si(100) 系に対して行わ

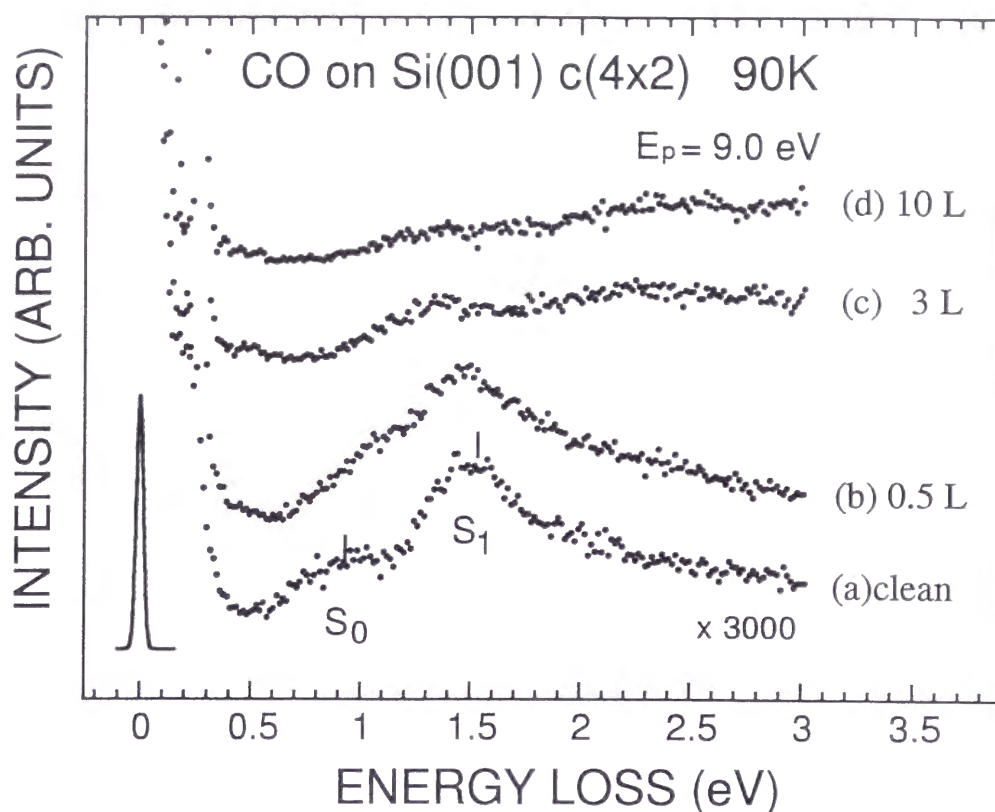


Figure 4.2: CO/Si(100) c(4×2) 電子遷移 EELS 測定結果

れている。これらの計算も、上のモデルを支持している。また、このモデルでは Si(100) 非対称ダイマー上で CO の飽和吸着量は 0.5 ML と見積もられる。

300 K で Si(100) 表面を 600 L の CO に露出したときには、 β -CO ピークは飽和する。このときの α -, α_0 - および β -CO ピークの面積比はそれぞれ 1 : 0.07 : 0.12 である。 α_0 - および β -CO 種のピーク強度が相対的に小さいことから、これらの種は 2 つの異なる欠陥位置に吸着しているのではないかと考えられる。これまでの STM の研究から、Si(100) 表面には A, B および C 型などの欠陥が報告されている [17]。A 型はシングルダイマー欠陥、B 型はダイマー対欠陥に関係するとされており、C 型では STM でダイマー列の一方の側に 2 つの明るい点が観測される (図 1.5)。 α_0 - 種は、これらの欠陥近傍の電子状態のやや異なるダングリングボンドに α - 種と同様の結合状態で吸着していると考えられる。

我々の実験結果では、 β -CO 種の吸着確率は他のものに対して低い。Chamberlain らは [65] 室温で XPS, UPS, TDS および LEED を用い β -CO の研究を行っている。彼らはこのピークの吸着確率は露出時にフィラメントをつけることで大きく増加するという結

果から、吸着に対する活性障壁の存在を提案した。加えて、 β -CO は 4σ および 5σ 分子軌道を用いて吸着し、Si のダイマーは CO 吸着によりその結合が切れていると報告した。しかし、Si-Si 間の結合を CO が切って結合するとは、エネルギー的にも考えにくい。また、Bu および Lin [64] や Young ら [66] の 100 K での CO/Si(100) 系の実験で、この種に対応する脱離ピークは観測されていないことは、非常に重要である。 β -CO 種の飽和吸着量はその表面の状態に依存しており、このことから欠陥に吸着していると考えの方が妥当である。

また、Brown ら [115] は EELS, low energy electron reflectivity, TDS および AES を用いて CO₂ の分子線を Si(100) 表面に露出したときの反応および吸着の研究を行った。このときの反応種は CO₂ より解離した CO および O である。この CO 種 (β -CO に対応する) は、その C-O 伸縮振動が 221 meV で、400 K (昇温速度: 2 K/s) で脱離する。彼らもまた、CO が (結合を切って) 2 つの Si ダイマー原子の間に吸着するブリッジ構造を提案した。Si(111)(7×7) 表面での CO₂ の分子線を用いた研究においても、同様の吸着モデル (CO がバックボンドの結合を切って Si アド原子と次の層のレスト原子の間にブリッジ構造で吸着) が Lorraine ら [116] によって報告されている。Brown らや Lorraine らによって観測された β -CO 種の形成には、解離したもう一方の O 原子により形成される欠陥もしくは電子状態の変化による影響が大きく関わっているものと考えられる。

ここで一言つけ加えると、ダイマーボンドの結合が切れていないダイマーのオントップ位置に吸着した CO 吸着状態 (図 1.12 c) が Hu ら [67] によって報告されている。この CO 種の C-O 伸縮振動は 211 meV に観測され、その脱離温度も 193 K (2 K/s) であるため、 β -CO とこの CO 種とは別のものである。

次に、K が各々の CO の吸着状態に与える影響を考察するため、図 4.3 に Si(100)-K 修飾表面を CO (10 L: 飽和吸着量以上) に露出した CO-TDS を示す。ただし、K の被覆率 (θ_K) は、それぞれ (a) 清浄面 (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, (f) 0.5, (g) 0.7 および (h) 1.0 ML である。我々の実験条件では、CO の露出量 10 L は清浄面、K 修飾面ともに CO の飽和吸着量に十分な露出量であった。前吸着した K の吸着量の増加と共に、 α -CO ピークは 190 K から 170 K までその吸着量を減少させながら低温側にシフトし、 $\theta_K > 0.4$ あたりでほぼ吸着しなくなる。このことから、K の存在により CO の吸着が抑えられ、同時に Si-C 間の結合が弱められることが明らかになった。図 4.3 の挿入図は、 α -CO 種のピーク面積を K の被覆率 (θ_K) の関数として表したものである。ここで、 α -CO 種

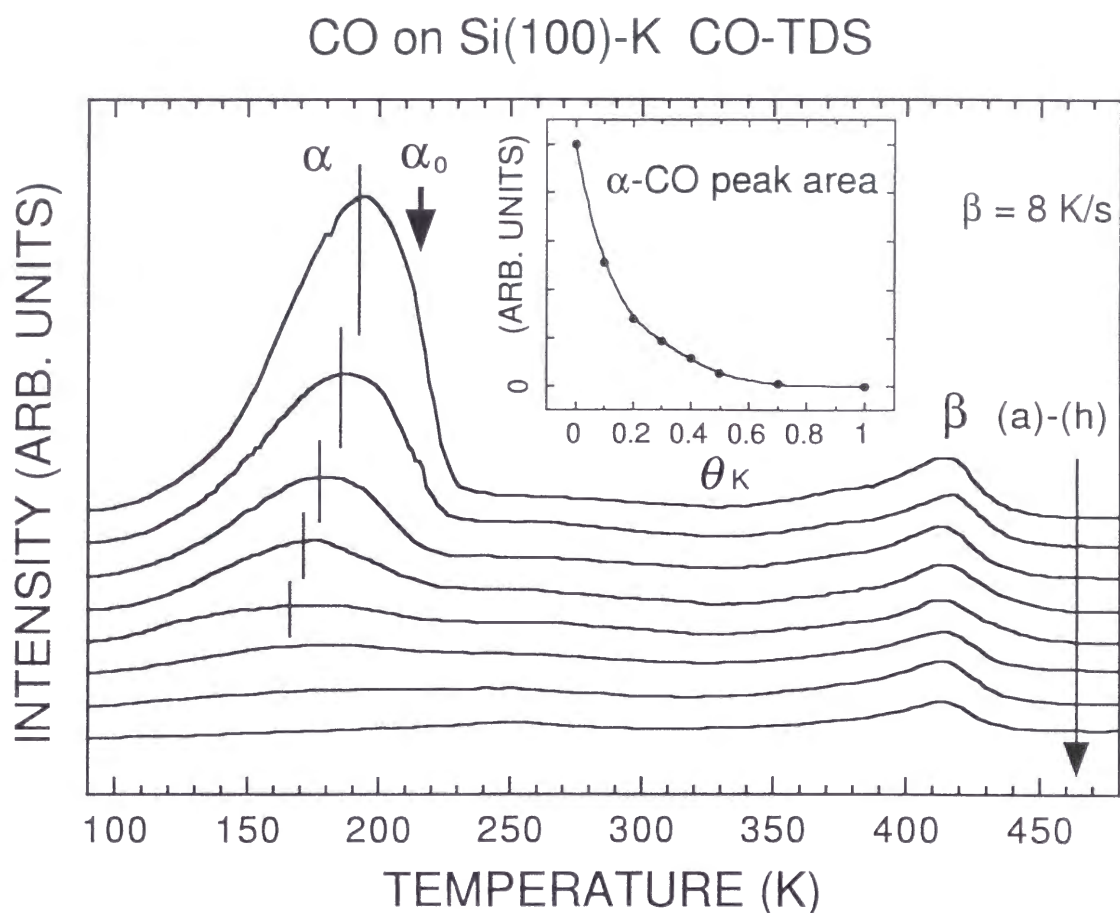


Figure 4.3: CO/K/Si(100) TDS 測定結果

の飽和吸着量を 0.5 ML と仮定し、図 4.3 の挿入図の、初期勾配から K のブロックする α -CO 吸着サイトを荒く見積もると、K 原子 1 つあたり 3 となる。Morikawa ら [55] の K/Si(100) 系の第一原理分子動力学法計算によると、K の最も安定な吸着サイトは Si ダイマー列間で第 3 層 Si 原子直上の valley サイトであるとされている (図 1.10)。この吸着サイトは 4 つの最近接 Si ダイマーに囲まれており、先の見積もりとまずまずの一致を示す。

Si(100) アルカリ金属吸着表面の電子状態の研究は、角度分解 direct および inverse UPS を用いた Johansson と Reihl [58] および EELS を用いた Lee と Chung [59] により報告されている。これらの結果から、空の π^* 表面準位はアルカリ吸着により消失し、 π^* 表面準位はアルカリ金属最外層 s 軌道からの電子により占有されると理解されている。よって、主に 5σ 軌道で Si π^* 表面準位に σ 電子供与で吸着している α -CO 種は K の影響により吸着が抑制されると考えられる。また、もし α -CO と Si との結合が CO $2\pi^*$ 軌道を用いた Si π 軌道からの逆供与的であれば、遷移金属表面上でのそのようにアルカ

り吸着により Si-C 間の結合強度が強くなることが予想されるが [62, 63], 実験結果はその逆であった.

一方で, β -CO ピークは K 原子にそれほど大きく影響されない. K の被覆率の増加と共にピーク面積はゆるやかに減少し $\theta_K = 1$ 時には清浄面のその 1/3 となるが, ピークシフトは観測されない. また, $\theta_K \geq 1$ であってもこの種は表面上に存在することが可能である. β -CO 種のピーク強度の減少は, K によるサイトブロッキングの効果によるものと思われるが, α -CO 種のそれに比べてかなり影響が小さいことから, β -CO の吸着サイトへの K の吸着確率が低いと考えられる. つまり, β -CO の吸着サイトは (K の吸着しにくい) 欠陥位置であると結論づけられる.

図 4.1 および 4.1 は 2 つの異なる試料で測定を行ったため CO-TDS にわずかな違いが見られるが, これは α_0 -CO 種に関係する欠陥密度が異なることを反映しているものと考えられる.

4.1.2 EELS

図 4.4 に 90 K の Si(100)-K 修飾表面を飽和吸着量の CO (10 L) に露出したときの EELS を示す. ただし, K の被覆率 (θ_K) は, それぞれ (a) 清浄面 (b) 0.1 および (c) 0.2 ML である. Si(100) c(4 $\times$ 2) 清浄表面への CO 吸着スペクトルでは, 50 および 260 meV に損失ピークが観測される. これらのピークはそれぞれ α -CO 種の Si-C 伸縮振動 [$\nu(\text{Si-C})$] および C-O 伸縮振動 [$\nu(\text{C-O})$] と同定される [64, 66]. 図 4.4 b および 4.4 c に観測される ~ 190 meV の損失ピークははっきりしたことは言いえないが, おそらく少量の K-CO-Si 化合物に起因するのではないかとと思われる.

先に議論したように, Brown らの [115] CO₂ の分子線を用いて形成される β -CO の C-O 伸縮振動である 221 meV の損失ピークは, 本研究では観測されなかった. これは, おそらく β -CO の吸着量が少なく EELS の測定限界以下であったのではないかと考えられる.

K の被覆率の増加と共に α -CO に起因する損失ピークは減少する (図 4.4 b, c). これは, 先に述べた α -CO 形成に対する K のブロッキング効果によるものである. 同時に C-O 伸縮振動ピークの 260 ($\theta_K = 0$) から 245 ($\theta_K = 0.3$) meV への赤方偏移が観測される. 遷移金属表面上での CO 吸着研究では, アルカリ吸着により C-O 伸縮振動が大きく減少することが知られている [62, 63]. 清浄面では C-O 伸縮振動が 223 (1800) から 260

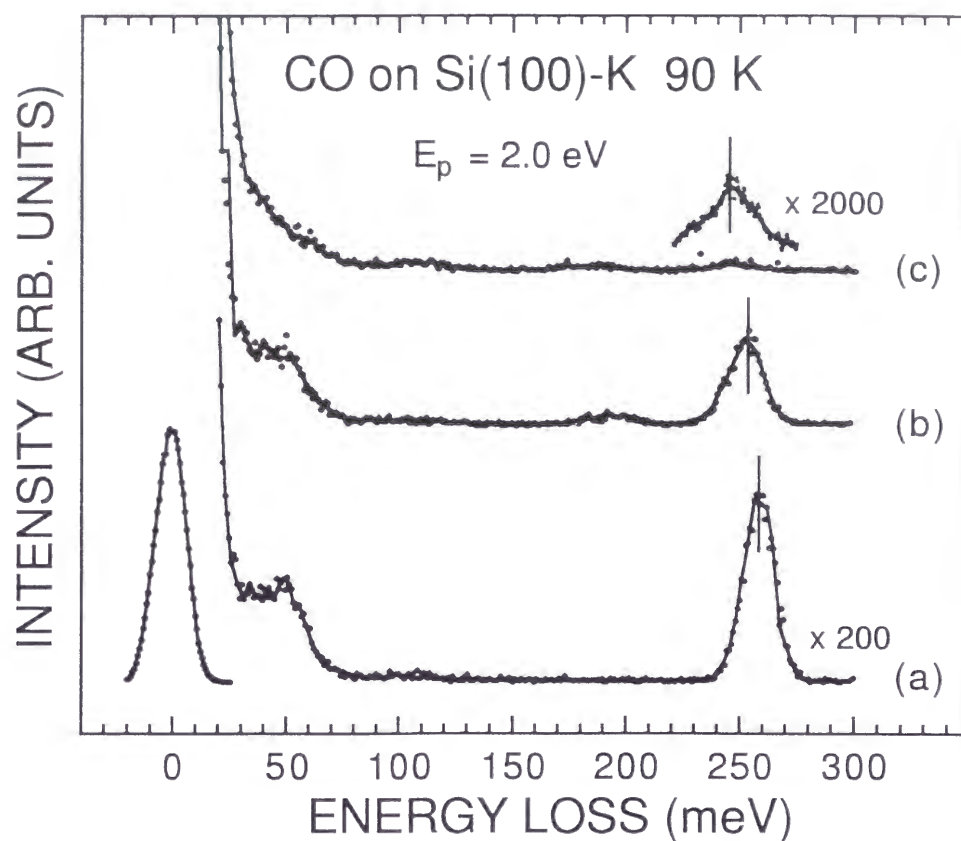


Figure 4.4: CO/K/Si(100) EELS 測定結果

(2100) $\text{meV (cm}^{-1}\text{)}$ に観測されるのに対し K 吸着により 174 (1400) $\text{meV (cm}^{-1}\text{)}$ 程度までシフトする。このエネルギーシフトは吸着子の作り出す静電場の影響による効果 (振動シュタルク効果) または、金属表面から CO の $2\pi^*$ 軌道への電荷移動などによるものであると考えられる。しかし、今回の場合は先に述べたように、 α -CO は主に 5σ 軌道を用い Si(100) 表面に電子供与で吸着しているため、 $2\pi^*$ 軌道への逆供与は考えにくい。よって、 α -CO 種の K 被覆率増加時に観測されるピークシフトの原因は主に振動シュタルク効果であると結論づけた。

4.2 まとめ

Si(100)-K 修飾面における CO 吸着状態の研究を EELS および TDS を用いて行い以下の結果を得た.

1. Si(100) $c(4\times 2)$ 清浄面での CO の吸着状態は 3 種類 (α , α_0 および β) 存在する. $\alpha(\beta)$ -CO 種は, C-O 伸縮振動が 260 (—) meV に, 脱離温度は 190 (415) K にそれぞれ観測される. α_0 -CO 種は脱離温度が 235 K に観測される.
2. 前吸着した K 原子は α -CO 種の吸着サイトをブロックし, $\theta_K > 0.4$ で, この種は表面に存在することができない. また, Si-C 間の結合を弱め, $\theta_K = 0$ から 0.4 と増加するにともない, この種の脱離温度が 190 から 170 K へ低温にシフトする.
3. α -CO 種は, 主としてその CO 5σ 軌道から基板 Si ダイマーの π^* 表面準位に電子供与することにより吸着
4. K の被覆率の増加にともない, α -CO 種の C-O 伸縮振動が 260 ($\theta_K = 0$) から 245 ($\theta_K = 0.3$) meV まで赤方偏移する. これは, 主に K 吸着にともなう振動シュタルク効果によるものである.
5. K は $\theta_K = 1$ 時に, β -CO 種の吸着サイトの $\sim 2/3$ をブロックする (完全にはブロックされない).
6. K が Si と β -CO 種の間での化学結合に与える影響は小さい. β -CO 種の脱離温度は 415 K で, これは K 吸着によりシフトしない.
7. β -CO 種の吸着サイトは Si(100) 表面の欠陥近傍である.

Chapter 5

Si(100)-K 修飾表面における HCOOH 吸着

5.1 結果と考察

5.1.1 Si(100) 清浄表面における HCOOH の熱分解

まず初めに、清浄面における HCOOH の熱分解反応を議論する。Si(100) 清浄表面を、飽和吸着量の HCOOH (10 L) に露出し TDS 測定を行った。図 5.1 に、金属表面上のホルマー種 (Hulmer) の主な分解生成物である、 H_2 , CO , CO_2 および H_2O [88] の TDS スペクトルを示す。主な脱離生成物は、図 5.1 a, b に示す H_2 および CO であり、 CO_2 および H_2O は観測されなかった。 CO の脱離は、460 K に観測される。

Si(100) 清浄表面における HCOOH 吸着の EELS の研究結果によると、HCOOH 分子は 90 K で ユニデンテートホルマー種 $\text{HCOO}(\text{a})$ および、原子状水素 $\text{H}(\text{a})$ に解離吸着すると報告されている [87]。これまでの研究とあわせて、この CO の脱離は 460 K で HCOOSi 種の分解と同時に脱離する反応律速脱離反応であるといえる。ここで、第 4 章の $\text{CO}/\text{Si}(100)$ 系での議論に基づいて考察する。室温における、Si(100) 表面への CO 吸着の研究は、Chamberlain らによって報告されている [65]。このときの CO の脱離は、400 K (昇温速度: 9 K/s) に観測されており、今回の脱離温度に近い。この結果からは、バックグラウンドの CO もしくはホルマー種の分解により生成した後、表面に吸着した CO 種の脱離による可能性は完全には否定できない。しかし、 CO_2 の分子線を用いた、

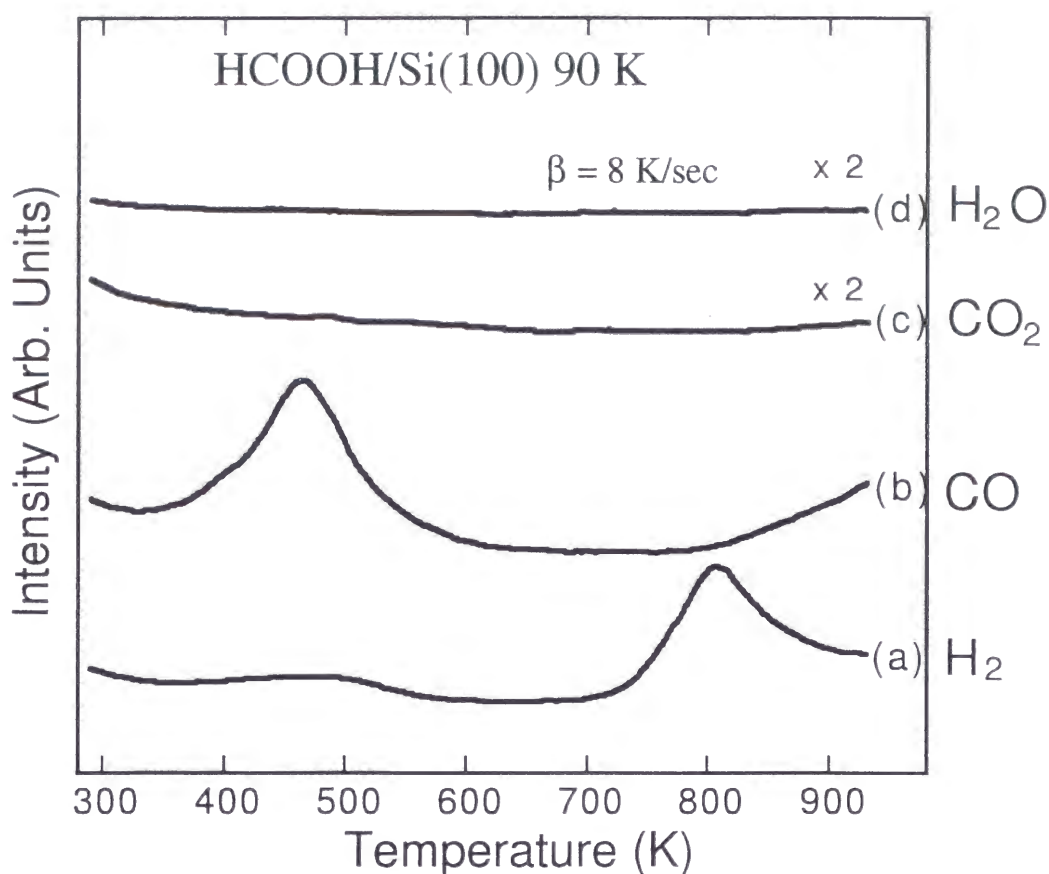


Figure 5.1: HCOOH(10L)/Si(100) TDS 測定結果

Si(100) 表面上の CO 吸着 (CO_2 の部分解離により生成され, Chamberlain らの報告した CO 種に対応する) の研究では, C-O 伸縮振動は, 1782 cm^{-1} に観測されるが [115], 本研究の EELS 測定においては, 清浄および K 修飾表面ともに, この種の損失ピークは観測されなかった. また, 我々は, この CO 種は表面欠陥に吸着する種であり, その吸着量は表面欠陥密度にも依存するが化学吸着した CO の $\sim 10\%$ 程度であると結論づけている. よって, この系では CO は Si(100) 表面に吸着していないと結論づけられる.

また, 先に述べたように CO は 90 K の Si(100) 表面に化学吸着することが知られているが, これらの種は, 200 K 以下で脱離するため今回は議論しない [64, 66, 67].

H_2 の脱離は, 800 K 付近にのみ観測される, これは, モノハイドライド種からの脱離に対応する [117]. HCOOSi 種の分解により生成された H 原子は, 直ちには脱離せず, モノハイドライド種の脱離温度までは, 表面の Si 原子に吸着している (脱離律速脱離反応). 水素原子の表面飽和吸着量を 1 として [117], HCOOH 露出後の H_2 -TDS のピーク面積と H 原子露出時のそれとを比べ, 水素の吸着量を見積もると, およそ 0.8 となる. この

ことは、大部分のダングリングボンドは HCOO(a) もしくは H(a) 種により占有されていることを示している. Tanaka ら [87] の HCOOH/Si(100) 系の EELS の結果は、表面を 1150 K まで加熱すると残留 C の損失ピークが観測されると報告しているが [87], このことより一部の C 原子は CO として脱離せず表面に残ることを示している. 本研究では、脱離物が CO および H_2 のみであることより、以下の 2 つの分解反応経路が予想される.



質量分析計の、各気体分子に対する相対感度は、そのゲージの種類にはさほど依存せず、その誤差は、 $\pm 15\%$ 以内に収まるとされている [96]. そこで、イオン化断面積を考慮に入れた上で (H_2 および CO の N_2 に対する相対感度は、それぞれ、0.44 および 1.02 [96]), H_2 -TDS のピーク面積を、CO のそれと比べると、約半数の HCOO 種は、分解後 CO(g) を生成 (path 5.1), 残りは C(a) の経路を取る (path 5.2). ただし、 H_2^+ および CO^+ イオンの分析計内の透過率はほぼ等しいとした.

なお、EELS の結果より $\delta(\text{SiOSi})$, $\nu_s(\text{SiOSi})$ および $\nu_{as}(\text{SiOSi})$ に起因する損失ピークが観測されるため、 HCOOSi 種の分解により生成された O 原子は Si と結合しシリコン酸化物を形成する [87]. この種の脱離は、 SiO として、1000 K に観測される. 図 5.2 に Si(100) 清浄表面における HCOOH の吸着と熱分解反応をまとめた.

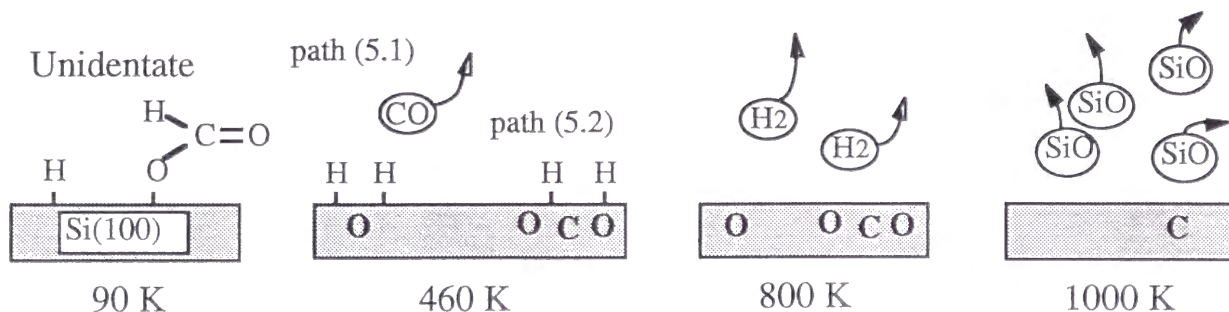
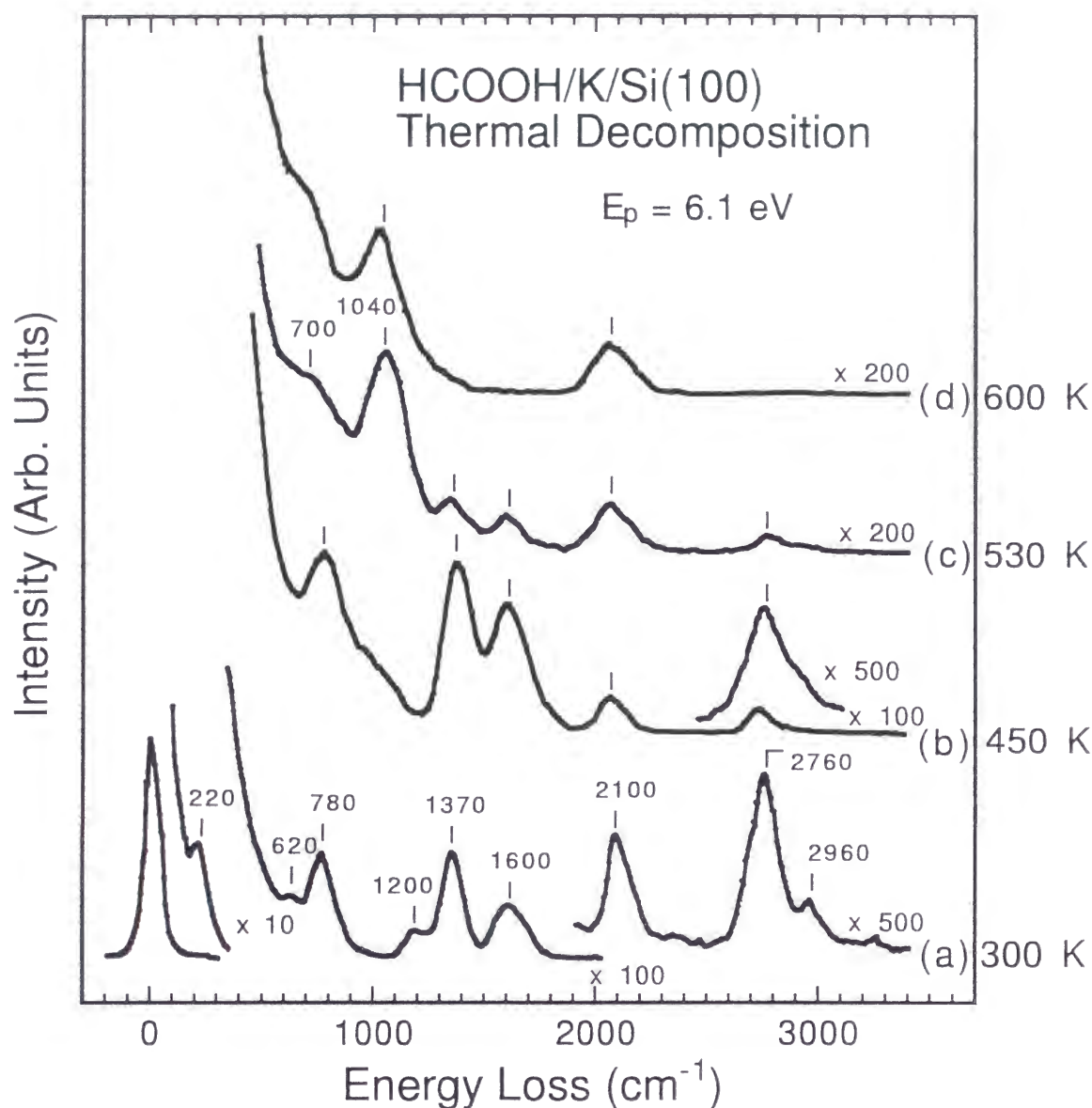


Figure 5.2: HCOOH/Si(100) 吸着および熱分解反応

Figure 5.3: HCOOH(10L)/K($\theta_K=1$)/Si(100) EELS 測定結果

5.1.2 Si(100)-K 修飾面における HCOOH の熱分解

◎ 300 K 以下の EELS の結果

K 修飾表面での HCOOH の吸着状態とその熱分解反応を知るために、Si(100)-K ($\theta_K = 1$) 表面を 90 K で飽和化学吸着量以上の HCOOH (10 L) に露出し、加熱変化 EELS 測定を行った (図 5.3). ここには示していないが、HCOOH 凝縮層特有の損失ピークは 200 K 以下でのみ観測される [87]. 300 K までの加熱により、凝縮層の損失ピークは完全に消失し 300 K で Si(100)-K ($\theta_K = 1$) 表面に HCOOH を露出したときの EELS スペクトル

と同様の結果を得た [90]. 主な損失ピークは 220, 780, 1370, 1600, 2100 および 2760 cm^{-1} に観測され, 620, 1200 および 2960 cm^{-1} に弱いピークがそれぞれ観測される. 固体表面上の HCOO 種の振動数と比較すると (表 1.1) 780, 1370, 1600 および 2760 cm^{-1} の損失ピークは, それぞれ, イオン結合性の HCOO⁻ 種の, OCO 変角振動 [$\delta(\text{OCO})$], OCO 対称伸縮振動 [$\nu_s(\text{OCO})$], OCO 逆対称伸縮振動 [$\nu_{as}(\text{OCO})$] および CH 伸縮振動 [$\nu(\text{CH})$] と同定され [118], 220 cm^{-1} の損失ピークは, K-O 伸縮振動 [$\nu(\text{KO})$] と同定される [119]. これらは, イオン結合性の K ホルマー種 (HCOOK) が表面上に形成されていることを強く示している.

CO₂ 分子は, 100~360 K で, Na と容易に反応して 920, 1350 および 1650 cm^{-1} に特有の振動を持つオキサレート種 (Na₂C₂O₄) を形成することが知られている [120]. しかし 900 cm^{-1} 付近には損失ピークは観測されなかったため, ホルマー種がさらに分解して生成される CO₂ に関係する吸着種は存在しないといえる.

また, 1200 および 2960 cm^{-1} の損失ピークは, 直接 Si に吸着した, 共有結合的な HCOOSi 種の C-O 伸縮振動 [$\nu(\text{C-O})$] および CH 伸縮振動 [$\nu(\text{CH})$] と同定される [87]. 620 および 2100 cm^{-1} の損失ピークは, SiH (モノハイドライド) 種の, 変角および伸縮振動と同定される [121]. これらの同定より, HCOOH は, Si(100)-K 表面上で解離し, SiH 種および 2 種類のホルマー種として吸着すると結論づけられる. 2 種類のホルマー種とは, イオン結合状態にある K ホルマー種 (HCOOK) および, 共有結合状態にあるユニデンテートホルマー種 (HCOOSi) である.

ホルマー種の結合状態にはユニデンテート, ブリッジおよびバイデンテートの 3 種類存在する (図 1.13) が, これらはその $\nu_{as}(\text{OCO})$ と $\nu_s(\text{OCO})$ の振動エネルギーの差から経験的に区別することができる [94]. この経験則を適応すると, HCOOK 種は, ブリッジ構造を取って吸着している. また, 双極子選択則が厳密に成立しているとして [97], もし, 2 つの O 原子が等価である C_{2v} 構造で吸着しているならば, 鏡面反射方向の EELS 測定では, $\nu_{as}(\text{OCO})$ の損失ピークは観測されないはずである. 他の表面 (Cu(100)[68], GaAs(110)[70], Ru(0001), [71] Mo(100), [73] Pt(110)[74], Al(111)[78], Ni(110)[86] および Fe(100)[89]) において C_{2v} 構造で吸着している場合, その $\nu_{as}(\text{OCO})$ 振動ピークはほとんど観測されない. よって, HCOOK 種は, その C_{2v} 軸を表面から傾けて吸着していると考えられる (図 1.15).

◎ 300 K 以上の EELS の結果

共有結合的な吸着をしている HCOOSi 種の損失ピーク [$\nu(\text{C-O})$ および $\nu(\text{CH})$] は 450 K までの加熱により消失するため、この種は 300~450 K の間に分解するものと考えられる (図 5.3 b).

さらに加熱温度を上げていくと (図 5.3 c, d), HCOOK 種に起因する損失ピーク [$\nu(\text{KO})$, $\delta(\text{OCO})$, $\nu_s(\text{OCO})$, $\nu_{as}(\text{OCO})$, and $\nu(\text{CH})$] は減少し, 600 K までにほぼ消失する. よって, K ホルマート種の分解温度は 450~600 K の間に分解すると結論づけられる. また, 新たに 700 および 1040 cm^{-1} に SiOSi 種の対称 [$\nu_s(\text{SiOSi})$] および逆対称 [$\nu_{as}(\text{SiOSi})$] 伸縮振動 [122] がそれぞれ観測されることより, HCOOK の分解により生成された O 原子は Si-Si 結合間に入り SiOSi 種を形成する.

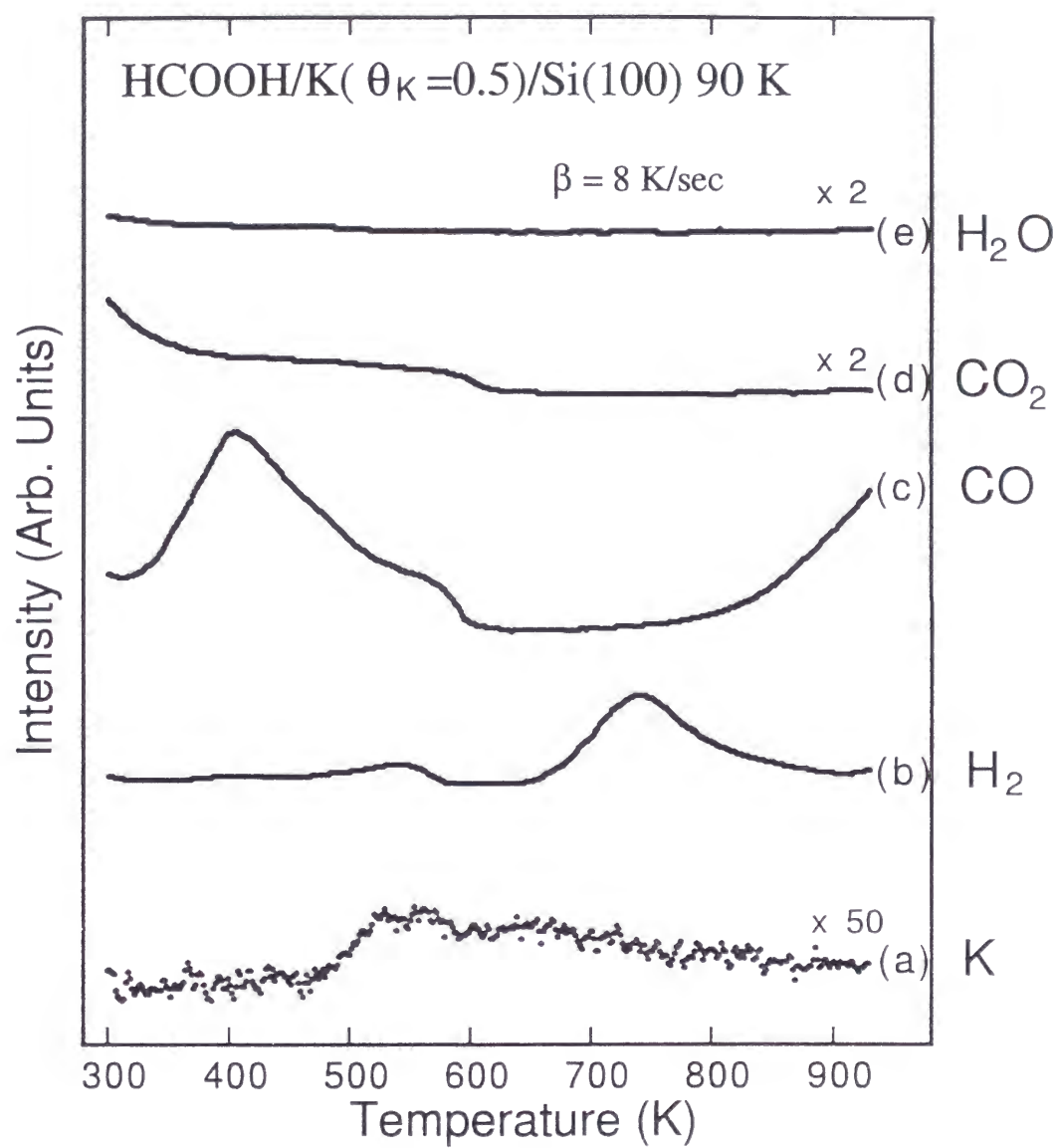
SiH および SiOSi 種に起因する損失ピークはそれぞれ 800 および 1000 K で減少し, SiC 伸縮振動 [$\nu(\text{SiC})$] に起因する 800 cm^{-1} の損失ピークのみ [123] が, 1150 K までの加熱後も観測される. このことより, 一部の C 原子は清浄面と同様に Si と結合し表面に残る.

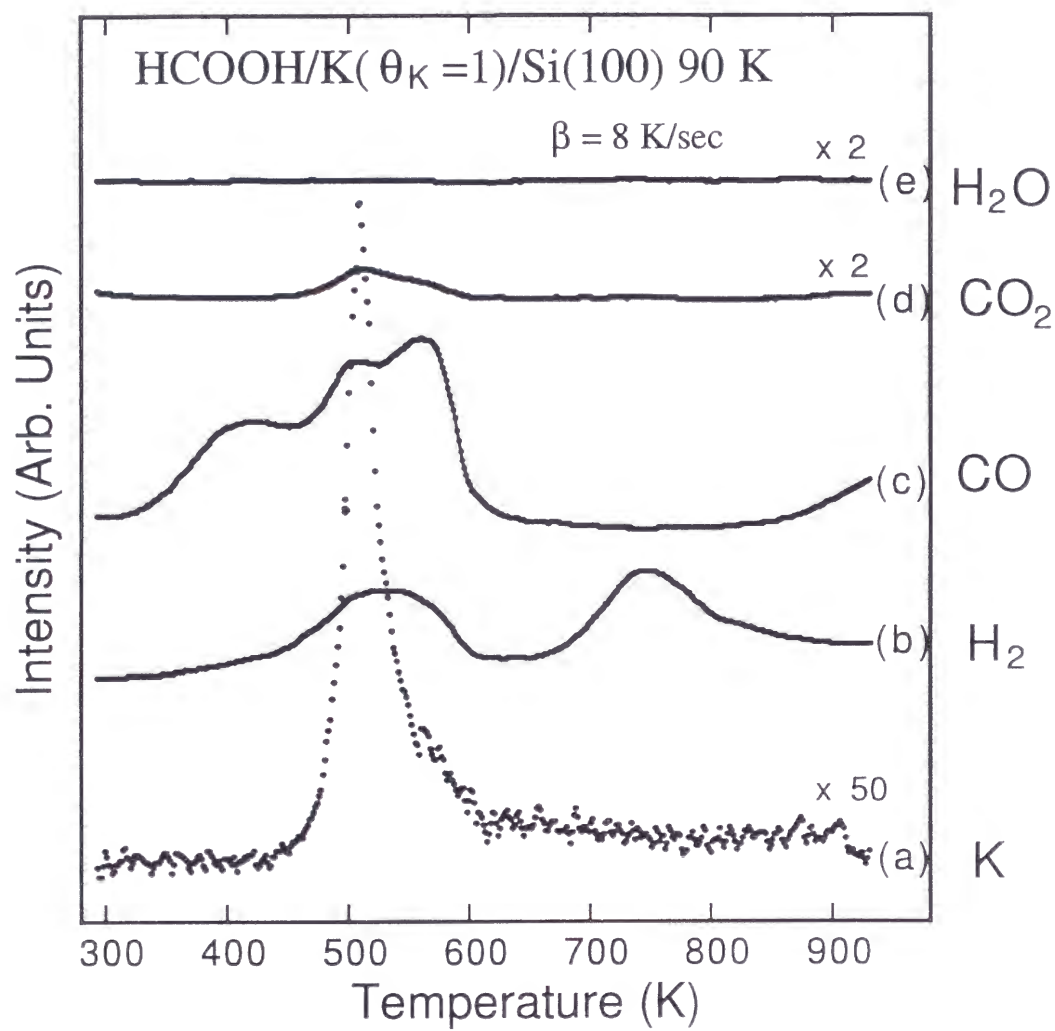
◎ TDS 測定

K 修飾効果による HCOO 種の分解過程に与える影響を考察するため, K 被覆率変化の TDS 測定を行った. 図 5.4 に Si(100)-K ($\theta_K = 0.5$) 表面を HCOOH 飽和吸着量に露出したときの K, H₂, CO, CO₂ および H₂O の TDS スペクトルを示す. K, H₂, CO および CO₂ の脱離が観測されるのに対し H₂O は観測されなかった.

Si(100) 清浄面上での CO の脱離は 460 K であるのに対し (図 5.1 b), K 修飾表面では, 400 K と低温側にシフトし, またその強度も増加する. この 400 K の CO の脱離は, 清浄面でのそれと同様に他の脱離生成物をともなっていない. また, 新たに 560 K に K, H₂ および CO₂ の脱離をともなった CO の脱離が観測される. 図には示していないが 300 K で測定を行ったこの表面の EELS スペクトルでは, 共有結合的な HCOOSi 種と, イオン結合的な HCOOK 種の両方の損失ピークが確認された. これらのことより, 400 K および 560 K の CO の脱離ピークは, それぞれ共有結合的な HCOOSi 種と, イオン結合的な HCOOK 種の分解により生成されたものであると結論づけられる.

図 5.5 に Si(100)-K ($\theta_K = 1.0$) 表面を HCOOH 飽和吸着量に露出したときの K, H₂, CO, CO₂ および H₂O の TDS スペクトルを示す. K によるサイトブロッキングなどの影

Figure 5.4: HCOOH(10L)/K($\theta_K=0.5$)/Si(100) TDS 測定結果

Figure 5.5: $HCOOH(10L)/K(\theta_K=1)/Si(100)$ TDS 測定結果

響で、 HCOOSi 種の吸着が抑制されるため、この種の分解による 400 K の CO の脱離の強度は減少する。またこの CO の脱離温度は、 HCOOH 種が 300~450 K で分解するという EELS の結果とも矛盾しない。

一方で、イオン結合的な HCOOK 種の分解にともなう 560 K の CO の脱離は増加しており、新たに 500 K にピークが観測される。これら 2 つの CO の脱離は、ともに K, H_2 および CO_2 の脱離をとまなっている。EELS の結果より、 HCOOK 種は、450~600 K に分解することから、これら 2 つの CO の脱離は、2 種類の異なる HCOOK 種の分解によるものであると考えられる。

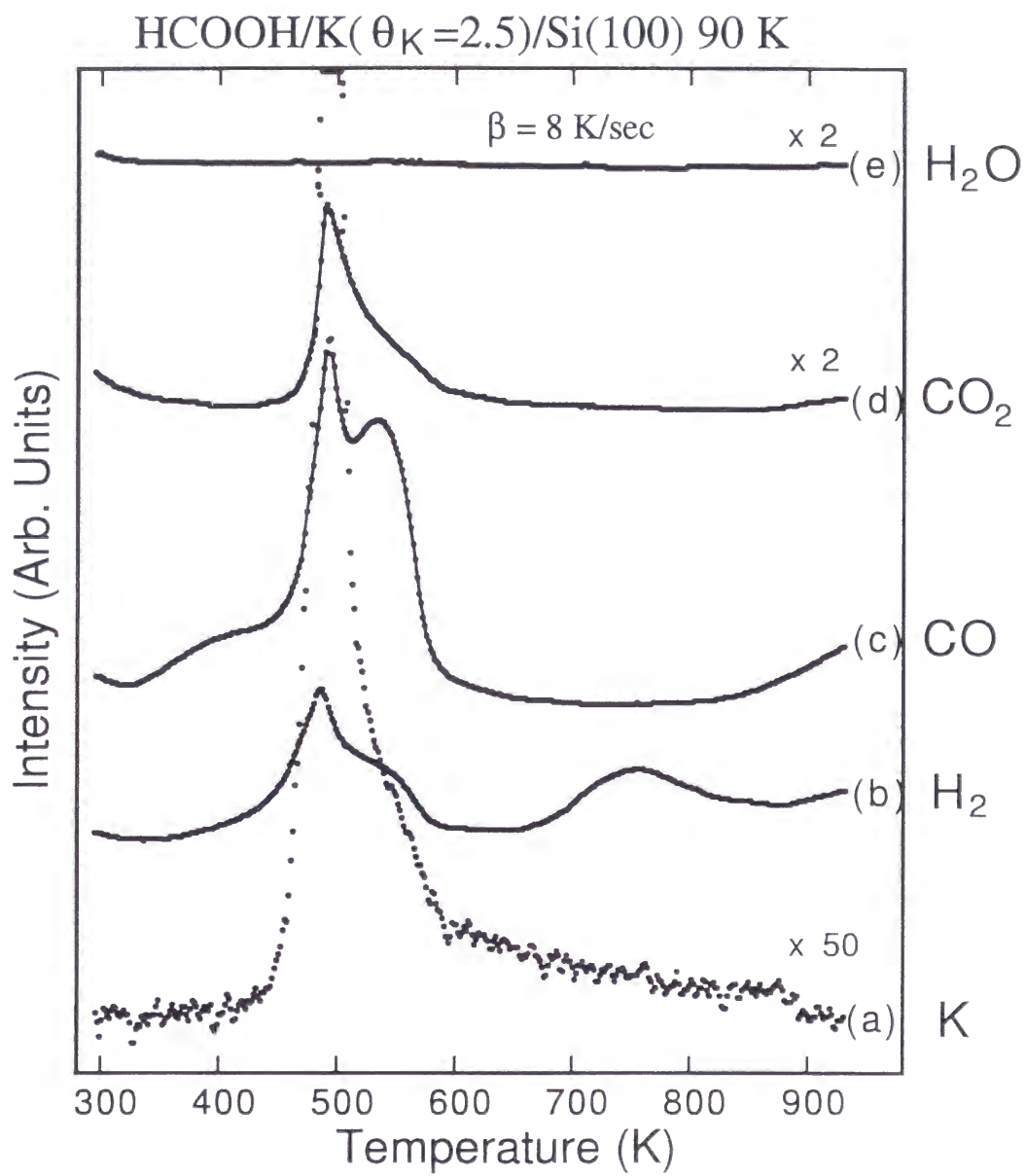
図 5.6 に $\text{Si}(100)\text{-K}$ ($\theta_K = 2.5$) 表面を HCOOH 飽和吸着量に露出したときの K, H_2 , CO, CO_2 および H_2O の TDS スペクトルを示す。図 5.1, 5.4 および 5.5 と比べると、 θ_K の増加にともない、500 K のピークは増加していくのに対し、560 K のピークは $\theta_K \simeq 1$ 付近で飽和している。 HCOOH は容易に K と反応し HCOOK を形成すること、および、 θ_K の増加にともない飽和しなかったことから、500 K の脱離ピークは 3 次元的に成長したアイランド状の HCOOK の分解によるものであると考えられる。また、図 5.5 より、 $\theta_K = 1$ の表面上で、すでに 3 次元的に成長したアイランド状の HCOOK が存在していることが明らかである。 $\theta_K = 1$ の表面においては、アイランド状の K は存在しないのに HCOOH を露出することにより上の種が形成される。アイランド状の HCOOK の形成メカニズムは、第 5.1.3 節で議論する。

560 K の脱離ピークは 3 次元的アイランドを形成していない、表面第 1 層の HCOOK の分解によるものである。 Si に直接吸着した表面第 1 層 HCOOK 種は、 Si-K 結合や鏡映力などで、アイランド種に比べ安定化されるものと考えられる。

共有結合的に Si と結合している HCOOSi 種は、 $\theta_K > 1$ の条件であっても、EELS および TDS でともに観測される。このことは、K に覆われた表面であっても一部は K のない領域が存在することを意味するが、詳しくは第 5.1.4 節で議論する。

5.1.3 アイランド状の HCOOK 種形成プロセス

Oura ら [124] は、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面に H 原子を吸着させると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ 周期構造が $\text{Si}(111) 1 \times 1\text{-Ag(H)}$ に構造変化を起こすこと、この表面を加熱し水素を脱離させると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ 構造に可逆的に戻ることを、LEED を用いて明らかにした。また、ISS (イオン散乱分光法) を用いて Ag は、 $\text{Si}(111) 1 \times 1\text{-Ag(H)}$ 表面上で $\text{Ag}(111)$ のアイ

Figure 5.6: $HCOOH(10L)/K(\theta_K=2.5)/Si(100)$ TDS 測定結果

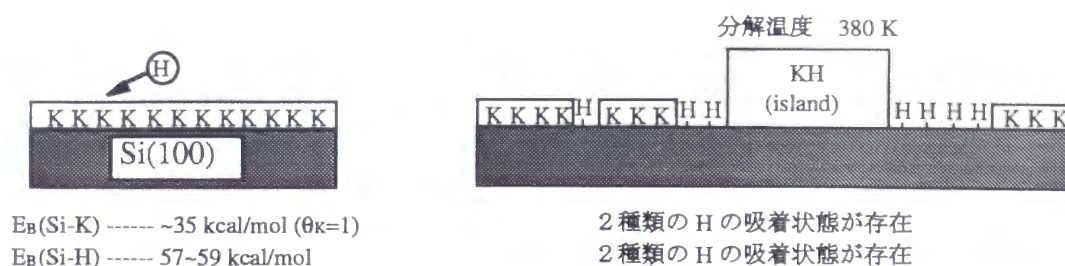


Figure 5.7: KH アイランド形成メカニズム

ランドを形成しており、その厚みは 3 ML であるとした [125]。また、LEED で観測されるのは基板 Si(111) の周期である 1×1 のみで、Ag(111) に起因する LEED パターンが観測されないため、Ag の形成するアイランドの大きさが LEED の電子の可干渉領域である 200~500 Å よりかなり小さいためと結論づけている。

同様の構造変化は Landemark ら [126] による Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In, Li ら [127] および Naitoh ら [128] による Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al においても観測されている。Saranin [129] らは、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 面に H 原子の代わりに NH_3 を用いた実験を行った。 NH_3 は室温で Si(111) 7×7 に $\text{NH}_2(a) + \text{H}(a)$ に解離吸着するため、この H 原子の影響により同様の現象が起こることが予想される。それによると、Al 修飾面では構造変化をおこすが、Ag 面では構造変化が起こらないとしている。この理由として、Ag 面では NH_3 は解離吸着しないためと結論づけている。

また、Minami ら [130] は EELS, TDS を用いて Si(100)-K 修飾面と H 原子の相互作用の研究を行った。それによると、K は H 吸着により K アイランドを形成するが、これが H 原子を取り込むため KH のアイランドを形成すると報告している。

この反応メカニズムは、以下のように理解されている。90K で K(1 ML)/Si(100) 面を H 原子に露出すると H 原子は Si-K の結合を切断して Si のダングリングボンドに吸着する。SiH の結合エネルギーは、57~59 kcal/mol [131]、SiK の脱離エネルギーは表面の K の被覆率の増加とともに 58~35 kcal/mol [54] に変化するが、 θ_K が 1 に近い極限においては ~35 kcal/mol が SiK の結合エネルギーの目安となる。このため、H 原子は SiK 結合を切断して、SiH の結合をつくることによりエネルギー的に有利になり、上の反応が進む。一方で、結合を切られた K は Si 表面上に吸着可能なサイトがないため 3 次元的なアイランドを形成し [K の凝集エネルギー分 (21.54 kcal/mol [132]) 有利となるため、K は凝集する]、これと H 原子が結合して K-hydride 種のアイランドを形成すると考えられている (図 5.7)。

今回のケースでは、HCOOH 種は K 修飾表面上で H と HCOO 種とに解離する。このうち H 原子が Si に吸着することにより、吸着サイトを失った K がアイランドを形成する。この K アイランドと HCOO 種が反応することで、アイランド状の K ホルマートが形成されることが考えられる。

また、KH 種も K アイランドと H 原子との反応から生成されると予想されるが、KH 種の分解による H_2 分子の脱離 (380 K) は観測されない。このことは、KH アイランドは、この表面では形成されていない、もしくはいったん形成されたとしても HCOOH の露出中に消失していくということを意味している。Si(100) 表面上で KH アイランドの分解温度は 380 K、HCOOK アイランドは 500 K であり HCOOK アイランドは KH アイランドに比べ、より安定 (エネルギー的に有利) であるため [130, 133]、もし KH アイランドが形成されたとしても、この種は HCOOH の露出中に HCOOH と反応し HCOOK アイランドと H_2 分子とに分解すると考えられる。

5.1.4 共有結合的な HCOO(a) 種形成メカニズム

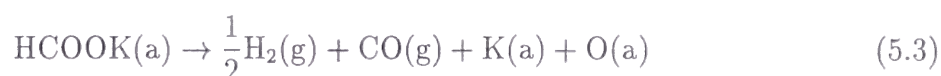
SiH 種、HCOOK アイランドおよび第 1 層の HCOOK 種の形成プロセスは、第 5.1.2 節および第 5.1.3 節で考察を行ったが、本章では、共有結合的な HCOOSi 種の形成プロセスを考察する。

先の議論から SiH 種の形成は SiK 結合の切断および K の吸着していない領域を生成する。しかしこのとき生成されたダングリングボンドは、H により終端されると考えられる。HCOOH 種は、Si(100) 水素終端面には吸着しないため [87]、HCOOSi 種の形成のためには、K の存在しない領域 (ダングリングボンド) が必要であると考えられる。ここで、HCOOK アイランドの存在が重要な役割を果たしていると予想される。HCOOK 固体の K-K 間の距離は、 $3.5 \text{ \AA}$ [93] であるのに対し、Si(100)-K 表面のそれは $3.84 \text{ \AA}$ [51]、つまり、HCOOK アイランドの形成により $\sim 10\%$ 表面 K 層が、引きつけられる力を受け、K のない領域ができると考えられる。同様の議論は Ru(0001)-K 表面上の HCOOH 吸着系で、HCOOK アイランドの形成により、 $\sim 20\%$ の K 層の収縮が報告されている [92]。よって、 $\theta_K > 1$ であっても、ダングリングボンドを持つ K のない領域で、HCOOH 種の分解による、共有結合的 HCOOSi 種が形成されるのである。また、 $\sim 10\%$ の収縮は、図 5.3 に示されるように、HCOOSi 種の強度が低いこととも矛盾しない。

5.1.5 K 修飾表面上のホルマート種と清浄表面上のそれとの比較

図 5.1 b に示されたように Si(100) 清浄表面での HCOOSi 種の分解による CO の脱離は 460 K であるのに対し、図 5.5 c より、Si(100)-K 修飾表面でのそれは、400 K と、低温で脱離が観測される。このことは、K の影響により、HCOOSi 種の分解が促進されていることを意味する。また、 θ_K の増加とともに、CO の脱離ピークの強度は初め増加し、 $\theta_K \simeq 0.2$ 付近で最大値を取る。 $\theta_K \simeq 0.2$ でのピーク強度は、Si(100) ($\theta_K = 0$) でのその ~ 1.6 倍である。より高被覆率になると、ピーク強度は、ゆるやかに減少する。このことより、HCOOSi 種は、K の存在により、電子状態の変化や、サイトブロッキングなどの効果による影響を受けていることを示している。また、CO の脱離ピークがいったん最大値を取ることは、K の影響で分解反応 5.1 が促進され、5.2 が抑制されることを意味する。

TDS の結果より、表面第 1 層のイオン結合的な HCOOK 種は、分解温度が 560 K と安定化される。この種の分解経路は、HCOOSi 種と比べて単純ではないが、 H_2 および CO が主たる脱離生成物であることを考慮すると、以下の反応が考えられる。



共有結合的な HCOOSi 種の分解により H_2 の脱離は観測されない。このことは、分解により生成された H 原子は、分解前に HCOO 種が吸着していた Si のダングリングボンドに結合すると考えられる。一方で、HCOOK 種が分解するときには水素の脱離をともなう。これは分解時に生成された H が吸着可能なサイト (ダングリングボンド) は K(a) もしくは H(a) により占有されているため、脱離すると考えられる。

Si(100)-K 修飾面における H 原子の露出の研究では、Si-H 伸縮振動は、K からの電子が SiH の反結合性軌道に入り SiH 結合が弱められるため、 $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ に観測された [130]。図 5.3 に示されるように、本研究の $\nu(\text{SiH})$ の振動数は Si(100)-H 表面でのそれから、エネルギーシフトしていない。これは、HCOO 種が K の Si-H 結合に与える効果を遮蔽していることを反映している。Rh(111)-K 修飾表面でも、K により影響を受けた Rh 表面から HCOO 種へのバックドネーションが促進されることが報告されている [83]。同様に、SiH の反結合軌道への電荷移動は、K と HCOO 種間の強い相互作用により抑制されていると考えられる。

5.2 まとめ

Si(100)-K 修飾表面における蟻酸 (HCOOH) の吸着と熱分解反応の研究を行い以下の結果を得た. 3 種類の異なる結合状態のホルマー種が観測された. (1) イオン結合的な 3 次元アイランド状の K ホルマー種, (2) 表面第 1 層の K ホルマー種, (3) 共有結合的なホルマー種.

表面第 1 層の K ホルマー種は熱的に安定化されるが, HCOOSi 種は K の存在により分解が促進される. 表面第 1 層の K ホルマー種は 560 K で分解し, H_2 , CO および CO_2 の脱離をともしなう. また, 清浄面の HCOOSi 種は 460 K であるのに対し, K 修飾面での同種の分解は 400 K で CO の脱離をともしなう.

3 次元アイランド状の HCOOK 種の形成には, HCOOH より分解生成された H 原子が重要な役割を果たしており, その形成メカニズムを提案した. また, 3 次元アイランド状の HCOOK 種の形成により, 表面上の K-K 間距離が縮められ K のない領域が生成される. この領域の存在が Si(100)-K ($\theta_K = 1$) においても, Si と直接結合する HCOOSi 種の形成を促進している.

HCOOH/Si(100)-K 系において修飾原子 (K) が直接気相分子 (HCOOH) と化学反応 (結合) することは, 修飾物質が低被覆率時においては, 他の報告例も少なく興味深い.

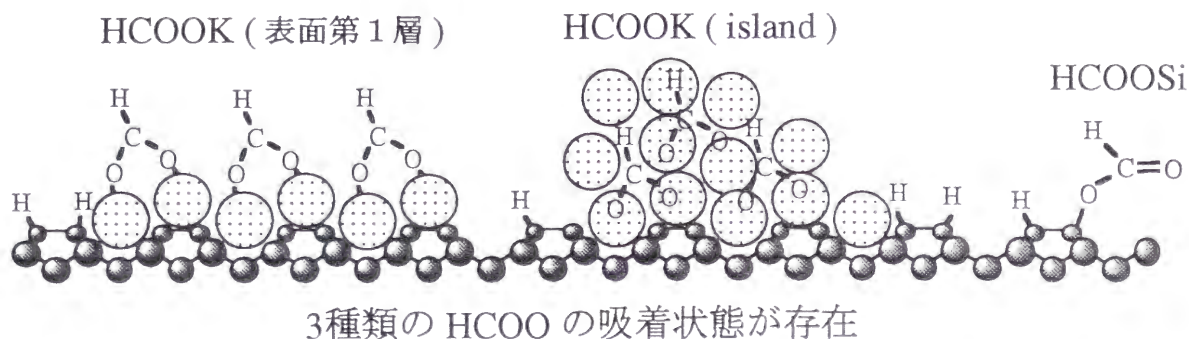


Figure 5.8: HCOO/K/Si(100) 表面構造モデル

Chapter 6

結論

本研究は、Si(100) 表面の反応性を様々な気体分子との相互作用を通して理解することを目的とし、以下の研究結果を得た。

6.1 Si(100) 表面における N₂O 吸着

Si(100) 表面における N₂O 吸着の研究を 90 および 300 K で行うことで、N₂O の吸着構造、熱分解反応および解離反応に対する活性障壁の議論を行った。

まず、N₂O 分子は、90 K で Si(100) 表面上で解離する。このとき N₂ 分子は脱離する。一方で O 原子は表面に吸着し SiOSi 種を形成する。部分的に酸化した表面の領域に、N₂O 種は 2 種類の吸着状態 (α - および β -N₂O) で吸着する。 α -N₂O 種は、110 K で分解し N₂ 分子が脱離する。この種の結合状態は、N₂O の LUMO である 2π 軌道を用い、O 原子側より吸着している可能性が高いと考えられる ($\text{N}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$)。150 K で分解する β -N₂O 種は、その N 側より 2π ($3\pi^*$) 軌道を用いて結合している ($\text{N}^-=\text{N}^+=\text{O}$)。

300 K で、Si(100) 表面を N₂O に露出した際には、N₂O 種や SiOSi 種の形成は観測されなかった。

他の金属表面上での N₂O の反応性との比較から次のようなことが明らかになった。表面の仕事関数 (Φ) が N₂O の電気陰性度 ($\chi = 5.4$) より小さい値を持つ表面は、N₂O に対し反応性が高く N₂O は解離する。一方で 5.4 eV より大きいものは、反応性が低く分子状で吸着する。このことから、解離に対する活性化障壁に関して次のようなメカニズムを提案した。N₂O は、気相で電子を受け取ることにより容易に解離する



表面の仕事関数が N_2O の電気陰性度より小さいと、吸着時に表面から N_2O 側に電荷移動が起こり解離反応が進む。一般的に表面上での分子の解離反応には、さまざまな活性化障壁が存在することが知られているが、 N_2O の場合には電荷移動が重要な役割を果たしていると考えられる。これらの議論から、表面のダングリングボンドと N_2O との相互作用を考察し、解離反応に対しては LUMO である $3\pi^*$ 軌道を、吸着反応に対しては HOMO である 2π 軌道を主に用いて相互作用していると結論づけた。

6.2 Si(100) 表面における CO 吸着

Si(100)-K 修飾表面と CO の相互作用の研究を通して、CO の Si 表面における吸着状態を議論した。

Si(100) $c(4 \times 2)$ 清浄面での CO の吸着状態は 3 種類 (α , α_0 および β) 存在する。 $\alpha(\beta)$ -CO 種は、C-O 伸縮振動が 260 (—) meV に、脱離温度は 190 (415) K にそれぞれ観測される。 α_0 -CO 種は脱離温度が 235 K に観測されるが、これは欠陥近傍に吸着していると結論づけた。

前吸着した K 原子は α -CO 種の吸着サイトをブロックすると同時に、Si-C 間の結合を弱める。電子遷移の結果と併せて、 α -CO 種は、主としてその CO 5σ 軌道から基板 Si ダイマーの π^* 表面準位に電子供与することにより吸着していると結論づけた。また、K の被覆率の増加にともない、振動シュタルク効果により α -CO 種の C-O 伸縮振動が赤方偏移する。

K が Si と β -CO 種の間の化学結合に与える影響は小さく、 β -CO 種の吸着サイトは Si(100) 表面の欠陥近傍である。

6.3 Si(100)-K 修飾表面における HCOOH 吸着

Si(100)-K 修飾表面における蟻酸 (HCOOH) の吸着と熱分解反応の議論を行った。Si(100)-K ($\theta_K = 1$) 表面上で 3 種類の異なる結合状態のホルマー種が観測された。

- (1) イオン結合的な 3 次元アイランド状の K ホルマー種。
- (2) イオン結合的な表面第 1 層の K ホルマー種。

(3) 共有結合的に Si 原子に吸着したホルマート種.

表面第 1 層の K ホルマート種は熱的に安定化されるが, $HCOOSi$ 種は K の存在により分解が促進される. 表面第 1 層の K ホルマート種は 560 K で分解し, H_2 , CO および CO_2 の脱離をとまなう. また, 清浄面の $HCOOSi$ 種は 460 K であるのに対し, K 修飾面での同種の分解は 400 K で CO の脱離をとまなう.

3 次元アイランド状の $HCOOK$ 種の形成には, $HCOOH$ より分解生成された H 原子が重要な役割を果たしており, その形成メカニズムを提案した. また, 3 次元アイランド状の $HCOOK$ 種の形成により, 表面上の K-K 間距離が縮められ K のない領域が生成される. この領域の存在が $Si(100)(2\times 1)$ -K ($\theta_K = 1$) においても, Si と直接結合する $HCOOSi$ 種の形成を促進している.

謝辞

本研究を行うにあたり，始終多大なるご指導，ご鞭撻をいただいた，京都大学 大学院
理学研究科 西嶋 光昭 教授，有賀 哲也 助教授，高木 紀明 助手に深く感謝します．

また，有益な討論，助言をしていただいた表面化学研究室の方々に深く感謝します．

Bibliography

- [1] R.E. Schlier and H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. 30 (1959) 917.
- [2] R. Seiwatz, Surf. Sci. 2 (1964) 473.
- [3] J.C. Phillips, Surf. Sci. 40 (1973) 459.
- [4] F.J. Himpsel and D.E. Eastman, J. Vac. Sci. & Technol. 16 (1979) 1297.
- [5] D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 43.
- [6] J. Ihm, M.L. Cohen and D.J. Chadi, Phys. Rev. B 21 (1980) 4592.
- [7] W. Mönch, P. Koke and S. Krueger, J. Vac. Sci. & Technol. 19 (1981) 313.
- [8] Y.J. Chabal, S.B. Christman, E.E. Chaban and M.T. Yin, J. Vac. Sci. & Technol. A 1 (1982) 1241.
- [9] K. Müller, E. Lang, L. Hammer, W. Grim, P. Heilmann and K. Heinz, *Determination of Surface Structure by LEED*, eds. P.M. Marcus and F. Jona (Plenum, New York, 1984) p. 483.
- [10] K.C. Pandey, *Proceedings of the Seventeenth International Conference on the Physics of Semiconductors*, eds. D. J. Chadi and W.A. Harrison (Springer-Verlag, New York, 1985) p. 55.
- [11] R.J. Hamers, R.M. Tromp and J.E. Demuth, Phys. Rev. B 34 (1986) 5343.
- [12] T. Aruga and Y. Murata, Phys. Rev. B 34 (1986) 5654.
- [13] D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1691.
- [14] H. Wang, R. Lin and X. Wang, Phys. Rev. B 36 (1987) 7712.
- [15] T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata, Surf. Sci. 179 (1987) L63.
- [16] K. Kato, T. Ide, S. Miura, A. Tamura and T. Ichinokawa, Surf. Sci. 194 (1988) L87.
- [17] R.J. Hamers and U.K. Köhler, J. Vac. Sci. & Technol. A 7 (1989) 2854.
- [18] Z. Zhu, N. Shima and M. Tsukada, Phys. Rev. B 40 (1989) 11868.
- [19] Y. Enta, S. Suzuki and S. Kono, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2704.

- [20] L. Barbier and J. Lapujoulade, *J. Vac. Sci. & Technol. A* 8 (1990) 2662.
- [21] R.I.G. Uhrberg, J.E. Northrup, D.K. Biegelsen, R.D. Bringans and L.-E. Swartz, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 10251.
- [22] B.S. Swartzentruber, N. Kitamura, M.G. Lagally and M.B. Webb, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13432.
- [23] A.I. Shkrebtii and R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2645.
- [24] Y.J. Lee, S. Kim, C. Hwang, C. Lee and C. Hwang, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 11204.
- [25] L. Gavioli, M.G. Betti, A. Cricenti and C. Mariani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 76 (1995) 541.
- [26] P.W. Murray, R. Lindsay, F.M. Leibsle, P.L. Wincott and G. Thornton, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 13468.
- [27] T. Kubo, T. Aruga, N. Takagi and M. Nishijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L975.
- [28] A.A. Diamantis and G.J. Sparroow, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 455.
- [29] F. Bottomley and W.V.F. Brooks, *Inorganic Chem.* 16 (1977) 501.
- [30] E. Umbach and D. Menzel, *Chem. Phys. Lett.* 84 (1981) 491.
- [31] Y. Kim, J.A. Schreifels and J.M. White, *Surf. Sci.* 114 (1982) 349.
- [32] N.R. Avery, *Surf. Sci.* 131 (1983) 501.
- [33] T.E. Madey, N.R. Avery, A.B. Anton, B.H. Toby, and W.H. Weinberg, *J. Vac. Sci. & Technol. A* 1 (1983) 1220.
- [34] A. Spitzer and H. Lüth, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 3098.
- [35] D.A. Hoffman and J.B. Hudson, *Surf. Sci.* 180 (1987) 77.
- [36] E.G. Keim, L. Wolterbeek and A. van Silfhout, *Surf. Sci.* 180 (1987) 565.
- [37] A. Pashutski and M. Folman, *Surf. Sci.* 216 (1989) 395.
- [38] A. Namiki, K. Tanimoto, T. Nakamura, N. Ohtake and T. Suzaki, *Surf. Sci.* 222 (1989) 530.
- [39] J.C.L. Cornish and N.R. Avery, *Surf. Sci.* 235 (1990) 209.
- [40] J. Kiss and J.M. White, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8054.
- [41] K. Sawabe and Y. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* 194 (1992) 45; *Surf. Sci.* 283 (1993) 126.
- [42] J. Lee, H. Kato, K. Sawabe and Y. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995) 417.
- [43] Y. Li and M. Bowker, *Surf. Sci.* 348 (1996) 67.
- [44] A.L. Schwaner, W. Mahmood and J.M. White, *Surf. Sci.* 351 (1996) 228.

- [45] H. Kato, K. Sawabe and Y. Matsumoto, *Surf. Sci.* 351 (1996) 43.
- [46] R.W. Gurney, *Phys. Rev.* 47 (1935) 479.
- [47] J.D. Levine, *Surf. Sci.* 34 (1973) 90.
- [48] H. Ishida, N. Shima and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 6246.
- [49] S. Ciraci, I.P. Batra, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 877; *Phys. Rev. B* 37 (1988) 2955.
- [50] Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki and S. Kono, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 9801; *Phys. Rev. B* 39 (1989) 1125.
- [51] T. Abukawa and S. Kono, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 9097.
- [52] I.P. Batra, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 3919; *B* 43 (1991) 12322.
- [53] R. Ramirez, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3962.
- [54] S. Tanaka, N. Takagi, N. Minami and M. Nishijima, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 1868.
- [55] Y. Morikawa, K. Kobayashi, K. Terakura and S. Blügel, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 3459.
- [56] K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura and S. Blügel, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 3469.
- [57] T. Urano, S. Hongo and T. Kanaji, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 294.
- [58] L.S.O. Johansson and B. Reihl, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 524.
- [59] K.-D. Lee and J. Chung, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 12906.
- [60] J.T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* 299/300 (1994) 731.
- [61] A.G. Gaydon, *Dissociation Energies*, (Chapman and Hall Ltd, London, 1953) p. 217.
- [62] J.K. Nørskov, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, eds. H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw and G. Ertl, (Elsevier, Amsterdam, 1989) p. 253.
- [63] H.P. Bonzel and P. Pirug, *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Vol. 6, eds. D.A. King and D.P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 51.
- [64] Y. Bu and M.C. Lin, *Surf. Sci.* 298 (1993) 94.
- [65] J.P. Chamberlain, J.L. Clemons, A.J. Pounds and H.P. Gillis, *Surf. Sci.* 301 (1994) 105.
- [66] R.Y. Young, K.A. Brown and W. Ho, *Surf. Sci.* 336 (1995) 85.
- [67] D. Hu, W. Ho, X. Chen, S. Wang and W.A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1178.
- [68] B.A. Sexton, *Surf. Sci.* 88 (1979) 319.
- [69] B.A. Sexton and R.J. Madix, *Surf. Sci.* 105 (1981) 177.
- [70] R. Matz and H. Lüth, *Surf. Sci.* 117 (1982) 362.

- [71] N.R. Avery, B.H. Toby, A.B. Anton and W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* 122 (1982) L574.
- [72] N.R. Avery, *Appl. Surf. Sci.* 11/12 (1982) 774; 14 (1982/83) 149.
- [73] S.L. Miles, S.L. Bernasek and J.L. Gland, *Surf. Sci.* 127 (1983) 271.
- [74] P. Hofmann, S.R. Bare, N.V. Richardson and D.A. King, *Surf. Sci.* 133 (1983) L459.
- [75] R.J. Madix, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.* 29 (1983) 25.
- [76] R.J. Madix, J.L. Gland, G.E. Mitchell and B.A. Sexton, *Surf. Sci.* 125 (1983) 481.
- [77] N.D.S. Canning and R.J. Madix, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2437.
- [78] J.E. Crowell, J.G. Chen and J.T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 3111.
- [79] L.H. Dubois, T.H. Ellis, B.R. Zegarski and S.D. Kevan, *Surf. Sci.* 172 (1986) 385.
- [80] M.D. Crapper, C.E. Riley and D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 184 (1987) 121.
- [81] P. Hofmann and D. Menzel, *Surf. Sci.* 191 (1987) 353.
- [82] F. Solymosi, J. Kiss and I. Kovács, *Surf. Sci.* 192 (1987) 47.
- [83] F. Solymosi, J. Kiss and I. Kovács, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 796.
- [84] D.P. Woodruff, C.F. Mcconville, A.L.D. Kilcoyne, T. Lindner, J. Somers, M. Surman, G. Paolucci and A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 201 (1988) 228.
- [85] S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijima, *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 67.
- [86] T.S. Jones, M.R. Ashton and M.R. Richardson, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 7564.
- [87] S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 2712.
- [88] M.R. Columbia and P.A. Thiel, *J. Electroanal. Chem.* 369 (1994) 1, and references therein.
- [89] W.-H. Hung and S.L. Bernasek, *Surf. Sci.* 346 (1996) 165.
- [90] M. Nishijima, S. Tanaka, N. Takagi and M. Onchi, *Surf. Sci.* 242 (1991) 498.
- [91] F. Solymosi and I. Kovács, *Surf. Sci.* 259 (1991) 95.
- [92] M.D. Weisel, J.G. Chen, F.M. Hoffmann, Y.-K. Sun and W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 9396.
- [93] J.W. Bats and H. Fuess, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1940.
- [94] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed. (Wiley, New York, 1978).
- [95] G.F. Weston, 石川和雄 訳、"超高真空の実際", (共立出版, 1991) p. 5.
- [96] F. Nakao, *Vacuum* 25 (1975) 431.

- [97] H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic, New York, 1982).
- [98] J.A. Schaefer and W. Göpel, *Surf. Sci.* 155 (1985) 535.
- [99] Y. Taguchi, M. Fujisawa, Y. Kuwahara, M. Onchi and M. Nishijima, *Surf. Sci. Lett.* 217 (1989) L413.
- [100] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2 (Van Nostrand, New York, 1945).
- [101] H. Yamada and W.B. Person, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2478.
- [102] F. Bottomley and J.R. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 9092.
- [103] L.J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd Ed. (Chapmann and Hall, London, 1975).
- [104] V.E. Boudybey and J.W. Nibler, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 2125.
- [105] R.H. Sanborn, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 1855.
- [106] J.R. Durig, C.B. Pate and W.C. Harris, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 5652.
- [107] S.D. Peyerimhoff and R.J. Buenker, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2473.
- [108] G.E. McGraw, D.L. Bernitt and I.C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1392.
- [109] W. Müller and P.S. Bagus, *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* 38 (1986) 103.
- [110] G. Brodén, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow and Z. Hurych, *Surf. Sci.* 59 (1976) 593.
- [111] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734.
- [112] H.B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729; J. Hölzl and F. K. Schulte, *Solid Surface Physics*, Vol. 85, Springer Tracts in Modern Physics (Springer, Berlin, 1979) p. 85.
- [113] G. Hollinger and F.J. Himpsel, *J. Vac. Sci. & Technol. A* 1 (1983) 640.
- [114] Y. Imamura, N. Matsui, M. Hada, H. Nakatsuji and M. Nishijima, submitted to the *Chem. Phys. Lett.*
- [115] K.A. Brown, D.Q. Hu and W. Ho, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 2385.
- [116] P.W. Lorraine, B.D. Thoms, R.A. Machonkin and W. Ho, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 3285.
- [117] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Weinberg, J.T. Yates, Jr. and K.C. Jenda, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5700.
- [118] K. Ito and H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 170.
- [119] R.R. Smardzewski and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1327; R.C. Spiker, Jr. and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 713.

- [120] J. Paul, F.M. Hoffmann and J.L. Robbins, J. Phys. Chem. 92 (1988) 6967.
- [121] J.A. Schaefer, F. Stucki, J.A. Anderson, G.J. Lapeyre and W. Göpel, Surf. Sci. 140 (1984) 207.
- [122] H. Ibach, H.D. Bruchmann and H. Wagner, Appl. Phys. A 29 (1982) 113.
- [123] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi and M. Nishijima, J. Chem. Phys. 87 (1987) 7332.
- [124] K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane and F. Shoji, Surf. Sci. 230 (1990) L151.
- [125] K. Oura, K. Sumitomo, T. Kobayashi, T. Kinoshita, Y. Tanaka and F. Shoji, Surf. Sci. 245 (1991) L460.
- [126] E. Landemark, C.J. Karlsson and R.J.G. Uhrberg, Phys. Rev. B 44 (1991) 1950.
- [127] S.T. Li, S. Hasegawa and H. Nakashima, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L123.
- [128] M. Naitoh, H. Ohnishi, Y. Ozaki, F. Shoji and K. Oura, Appl. Surf. Sci. 60/61 (1992) 190.
- [129] A.A. Saranin, E.A. Khramtsova and V.G. Lifshits, Surf. Sci. 296 (1993) L21.
- [130] N. Minami, T. Kubo, A. Atli, N. Takagi, T. Aruga and M. Nishijima, Surf. Sci. 337 (1995) L783.
- [131] K.L. Brower and S.M. Myers, Apple. Phys. Lett. 57 (1990) 162; K.L. Brower, Phys. Rev. B 42 (1990) 3444; S.M. Myers, D.M. Follstaedt, H.J. Stein and W.R. Wampler, Phys. Rev. B 47 (1993) 13380.
- [132] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th Ed (1986).
- [133] N. Minami, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga, Surf. Sci. 325 (1995) 11.