

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 O_2 , H_2O 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
無機化学研究室

教 元 一 之

目次	頁
第 1 章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 本研究のテーマ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 オージェ電子分光 (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 運 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 ロ - 7 の エ ネ ルギ - 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 運 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. 考 察	130
3. 結 論	136
謝 辭	138
引 用 文 獻	139

第 1 章 序 論

1-1 緒 言

半導型、固と研いた、また現力表合でよく。飛鳥に
 や多小。こ礎し面を造れ再有の施能提よるに宥性
 志との了る基た表と構との了史を可把がな速が物
 反在子いすのたのとの梁果了現れ不で造と急持、
 媒在来て明面び々た面が結測。こるル構点が保造、
 散反了め解用お我の表たに観る。こるル構点が保造、
 は極り高を在来ずもが物めによりとし原出振製の
 象重おく構在従るなく然た的にありの子、が定作面
 現、にし機在従るなく然た的にありの子、が定作面
 る性業著在来しかが論のさき微在體理・組晶高面い
 る物工を的工かが象究即てをこ種は子学組超表伴
 子子侍皮視るしも現研、い面にてと原化のび淨に
 肉重導要微れ。上合の利用表たためこを定及清れ
 の面来重のこる。上合の利用表たためこを定及清れ
 面屑のの象すある。上合の利用表たためこを定及清れ
 界、近象現了てく、能在ことかも元現、の表結晶
 び面最現了な要れ為は不膜太急象と表在結晶作くた。
 反表に面けみ重ふは不膜太急象と表在結晶作くた。
 面の特表おのち様識に成結か段了的、単結晶うま
 表子。はに面て着知る、相多し急了視よはれ単よて
 伸来ぶ化面衝しあ了る、相多し急了視よはれ単よて
 固体及膜表業と究了る、相多し急了視よはれ単よて
 導上薄伸は究研村て化腐性左面的ある試定最近と

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す。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が、高感度であり、IRASでは現在のところ測定困難な遠赤外領域（ $\sim 150\text{ meV}$ ）の測定に容易である。また、適当な測定条件を選べばIRASでは検出できないモードの観測もできる。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とにより吸着状態に付随するより詳細な情報を得ることができる。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

面と O_2 、 H_2O 分子との反応過程を解明することが目的とされている。

Siは工業的にも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必要とされているものの一つである。Si単結晶はダイヤモンド型結晶構造をもつ共有結合性結晶で、その表面上は結合の相手を持たないdangling-bondが存在する。bulk-like (111)表面ではdangling-bondは表面に垂直で表面Si原子1コに対して1コの割合で存在する(図1-1)。dangling-bondの電子はエネルギー的に不安定であり、表面原子を再配列させ、安定化する。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)超構造をとる。(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る。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面のみならず応用の面からその解明が要請されている重要な課題である。特にその原子レベル表面上に吸着した状態は酸化の初期段階と考えられ、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だけでなく工業的にも重要なSi-SiO₂界面の構造、物性を解明する上での大いなる

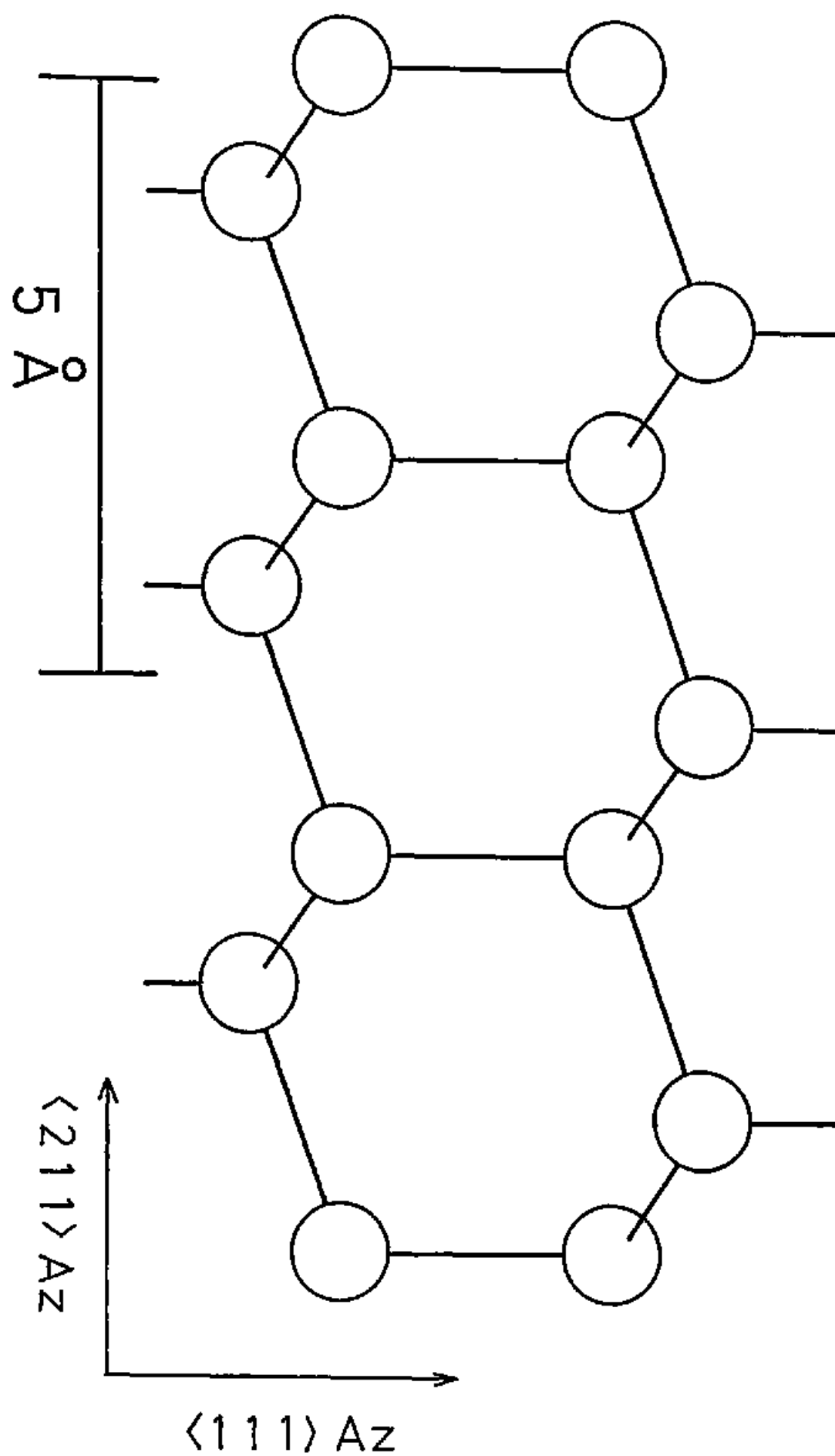


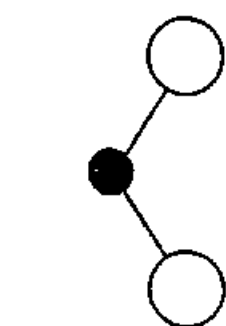
Fig. 1-1 Structural model for the bulk-like Si(111) surface.

手加かりと手えろ。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の目的とし、Si (111) (7×7) 表面上の O_2 , H_2O 分子の吸着状態を主として HREELS により研究したものである。

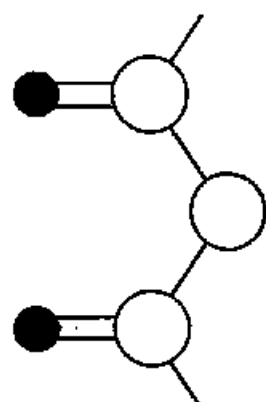
1-2 本研究の予そと関連したこれまでの研究成果

1 Si (111) 表面と O_2 分子との反応

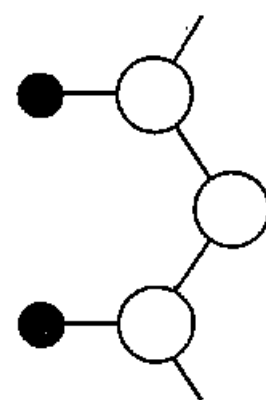
Si 表面と O_2 分子との相互作用は Si 酸化膜形成の初期過程として学術的、応用工学的見地から興味深い系であるため従来から数多くの研究例が報告されてゐる。室温下で Si (111) 表面上において、 O_2 分子がゐるか否か吸着状態をとるかという点に関しても数多くの実験的・理論的研究がなされてきたが、未だに全ての実験データを説明できた吸着モデルは存在しない。従来提出されてきた吸着モデルは解離吸着と分子状吸着の 2 つのタイプに大別できる。解離吸着モデルは主に on-top 単結合 (図 1-2 a), 二重結合 (図 1-2 b), ブリッジ (図 1-2 c) モデルなどに細分され、分子状吸着モデルは superoxide (O_2^-) 状 (図 1-2 d), peroxide (O_2^{2-}) 状 ブリッジ (図 1-2 e), 非対称 peroxide (O_2^{2-}) 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



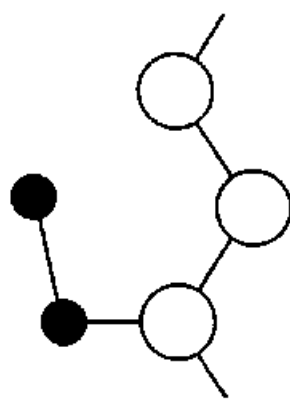
(c)



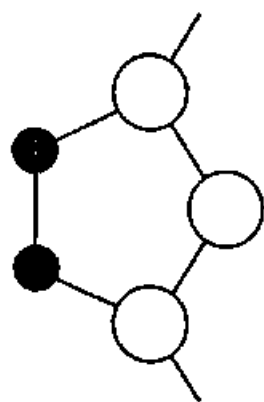
(b)



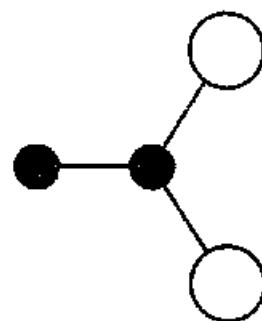
(d)



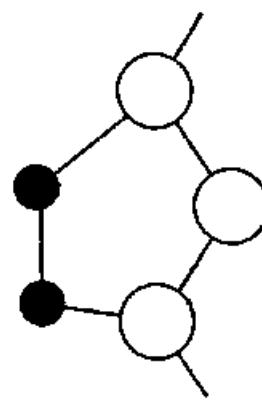
(d)



(e)



(g)



(f)

○ Si

● O

Si(111)-O₂ 吸着モデル

別々の実験事実によって支持され、1.7に決定されたのは程遠いのが現状である。

Green と Maxwell⁽¹⁾ 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る研究を行ない、 O_2 は解離吸着する、という結論を得た。Meyer と Vrakking⁽²⁾ 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2つの最上層 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ことにより形成される $SiOSi$ 吸着種の2つの吸着状態をとると結論した。Ludeke と Koma⁽³⁾ 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_2 分子 ($Si=O$) の電子遷移 EELS スペクトルがよく類似していることから、 O_2 は解離吸着し最上層 Si と二重結合で結合する、というモデルを得た (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) による研究から Si (111) (7×7) 表面上に O_2 は分子状吸着する、とした。Ibach⁽⁶⁾ 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 状トリック構造 (図1-2 e) をとる、とした。また、Ibach と Rowe⁽⁷⁾ は Si (111) (7×7) 表面上の O_2 の吸着状態について紫

外光電子分光 (UPS) 及び電子遷移 EELS によ
 り研究を行ない、これら 5 のスペクトルが SiO_2 のもの
 と一致しないこと、ピークの個数が原子状吸着と分
 子状吸着とを説明できないことから分子状吸着であると結
 論し、振動 EELS 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 EELS スペクトルを比較し、
 それらの加熱による変化を解析することにより、 O_2
 は分子状で吸着するという結論を得た。Garner 5⁹⁾
 は光電子分光 AES を用いて $\text{Si}(111)$ へ垂直面上
 の O_2 の吸着状態に関する研究を行ない、少量の酸素
 が吸着した場合は表面準位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いことを見出し、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 AES 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、 $\text{Si}(111)$ へ垂直面上の酸素の吸
 着状態としては peroxide 状ブリッジ (図 1-2 e), superoxide
 状 (図 1-2 d), Si 基板の第 1, 2 層間に形成される
 SiO_2 吸着種のいずれかが妥当であるという結論を
 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、1.1では0.3あるのは1.2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、O 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すること(電負陰性度の大きい原子が表面Siより上部に存在することを示す)から、初期吸着の段階では吸着状態はon-top単結合(図1-2a)であると結論した。これに対してIbach⁵⁾は振動EELSを用いて700K, 300K, 100KにおけるO₂吸着の実験を行なった。その結果、初期吸着の段階では、700K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、100Kでは少量のSi-O-Si吸着種に加えて分子状態酸素がsuperoxide状(図1-2d)吸着種を形成することを見出し、300K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Ibach⁵⁾とよく類似したスペクトルを得ているが、300Kにおける吸着状態としては原子状三重結合吸着種(図1-2b)と一酸化状ヘテロ環状(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 7 元スカラーモデルを用いて一般化原子価結合法による理論的研究を行ない、superoxide 状 (図 1-2 d) 吸着モデルを提唱した。一方、Bhandia と Schwarz¹⁸⁾ は原子価力場-結合エネルギー-結合次数モデルを用いた半経験的理論計算による研究の結果、peroxide 状 2 リンダモデル (図 1-2 e) が妥当であるという結論を得た。また、Chen^{5, 19)} は拡張強結合法による理論計算の結果、酸未解離した on-top 位に吸着する (図 1-2 d) という結論を得ている。最近、Ciraci²⁰⁾ は経験的強結合法による理論的研究を行ない、計算結果と以前に報告されていた UPS、電子遷移点 EELS 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未解離した on-top 位に吸着する (図 1-2 d) という結論を得ている。

以上述べたように Si (111) 表面上の O_2 の吸着状態に関する実験的、理論的研究の結果は一致をみることができない。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 の未過程としてまた酸蝕、半導体電極などの表面反応の未過程として興

味深い系であったために従来から研究が進められてきた。室温での Si (111) 表面上の H_2O 分子の吸着状態については、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) モデルの 3 つの吸着モデルが提唱されている。モデルの決定に関しては今後議論の的になっている。

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いう結論を得た (図 1-3a)。一方 Fujiwara^{5,22)} は電子遷移 EELS²³⁾ 及び UPS²⁴⁾ による研究を行ない、両方のスペクトルとも ~ 900 K の加熱により変化するこを見出してこれを分子状 H_2O の解離によると同定し、室温では分子状吸着 (図 1-3c) という結論を得た。また、彼らは 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 Kobayashi²⁴⁾ はほぼ同時期に独立に振動 EELS による研究を行ない、H-O-H 変角振動による振動ピークを観測されないうこと、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

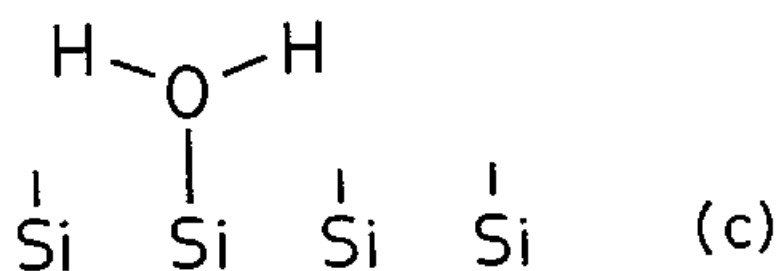
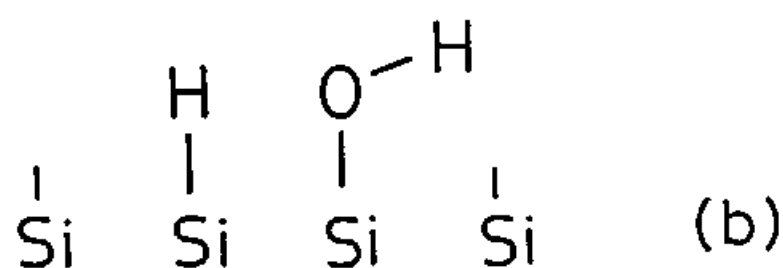
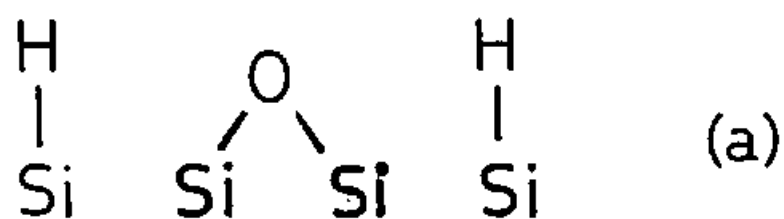


Fig. 1-3 Si(111)-H₂O 吸着モデル

たことによりシフトした $O-H(\cdots O)$ 伸縮振動 $\nu = 7$ (424 meV) が存在するのに対し, Kobayashi^{5, 24)} のスペクトルにはこれがないなど微妙な相違点が存在する。また, Ciraci^{5, 25, 26)} は半経験的理論計算による研究を行っている。分子状吸着状態では上本ルギ一的に不安定な電子配置とあること, 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モデルでも説明できることを示した。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。またこれは部分解離吸着, 飽和以後は一部が完全解離吸着するとしてゐる。Schaefer^{5, 28)} は $Si(111)(2\times1)$ へ垂直面上の 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 $\sim 200\text{ meV}$ に $\nu = 7$ を検出してこれを分子状吸着種の $H-O-H$ 変角振動と関連し、室温に於ける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) (7×7) 表面と O_2 及び H_2O 分子との相互作用を選んだ。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、本研究の結果とそれと比較、対照できる。
- ③ 単純かつ重要な系である上に、未知な吸着状態に定説がなく、現在活発な議論が戦われている。

Si (111)- O_2 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）0 ～ 0.2）の段階の酸素の吸着状態の解明。
 U. P. S. などでは初期吸着段階のデータが蓄積されているが、振動 EELS のデータはほとんど報告されていない。
- ② 吸着量の変化に伴う吸着状態の変化の解明。
 特に 0.5 以上の段階の変化を詳しく研究した。この段階の振動 EELS の変化はこれまでに報告がない。かつまたこの領域で最も大きなスペクトル変化が観測できる。
- ③ 吸着状態の加熱による変化。
- ④ Si (111) 面を加熱しつつ O_2 を露出した場合の吸着状態。

室温での Si 表面と O_2 分子との反応では SiO_2 は形成

成に加熱及び加熱面への O_2 吸着の研究を行ない、 SiO_2 膜の形成の可能性、条件を調べた。以上の研究を行なうために次のような測定を行なった。

① 振動 $EEL S$ 、吸着量・加熱温度依存性を詳しく測定した。 Si と O の比を原子価力場近似による $9-9$ 計算により算出する。トール強度の散乱角依存性を測定してエネルギーズの消失過程を決定した。表面垂直双極子遷移則の適用の妥当性を確認した。

② 電子遷移 $EEL S$ 吸着量・加熱温度依存性を測定した。電子遷移 $EEL S$ による散乱を教多く報告されていなかったので、本研究では振動 $EEL S$ と対応するスペクトルを測定し、新たな解釈を提案した。また、清浄表面の準位の消失度から被覆率を見積もった。

③ 表面の EED 周期性の消失を確認した。

④ AES 、 $OKLL$ と $SiLVV$ オージェピーク強度の比を露出量に對してプロットすることにより酸素の吸着曲線を得

た。
 Si (111) - H₂O 吸着面の研究では以下の点を重点を
 おいた。
 ① 室温における吸着状態の解明
 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 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を入手すべ
 くと解析した。④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
 の情報からスペクトルを解析した。⑤の目的は酸化
 膜上を清浄表面と異なり吸着種が形成されるか
 どうかを解明することであり酸化膜は Si (111) - O₂
 吸着の実験で規定してある条件で作成した。
 ⑥ Si (111) - H₂O, D₂O 吸着面における価電子の工
 ネルギー損失過程の定量的な観測とそれらに付随する双極
 子散乱、衝突散乱、ラマン散乱の相対的寄与を決定
 するため各振動ピーク強度の入射電子エネルギー
 依存性、散乱角度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，各種スペクトルの原理及び測定法等につき具体的に述べていく。

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、単位時間上単位面積の表面に衝突する気体分子数 (n_s) は次式で与えられる。

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

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

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

* Ultra High Vacuum

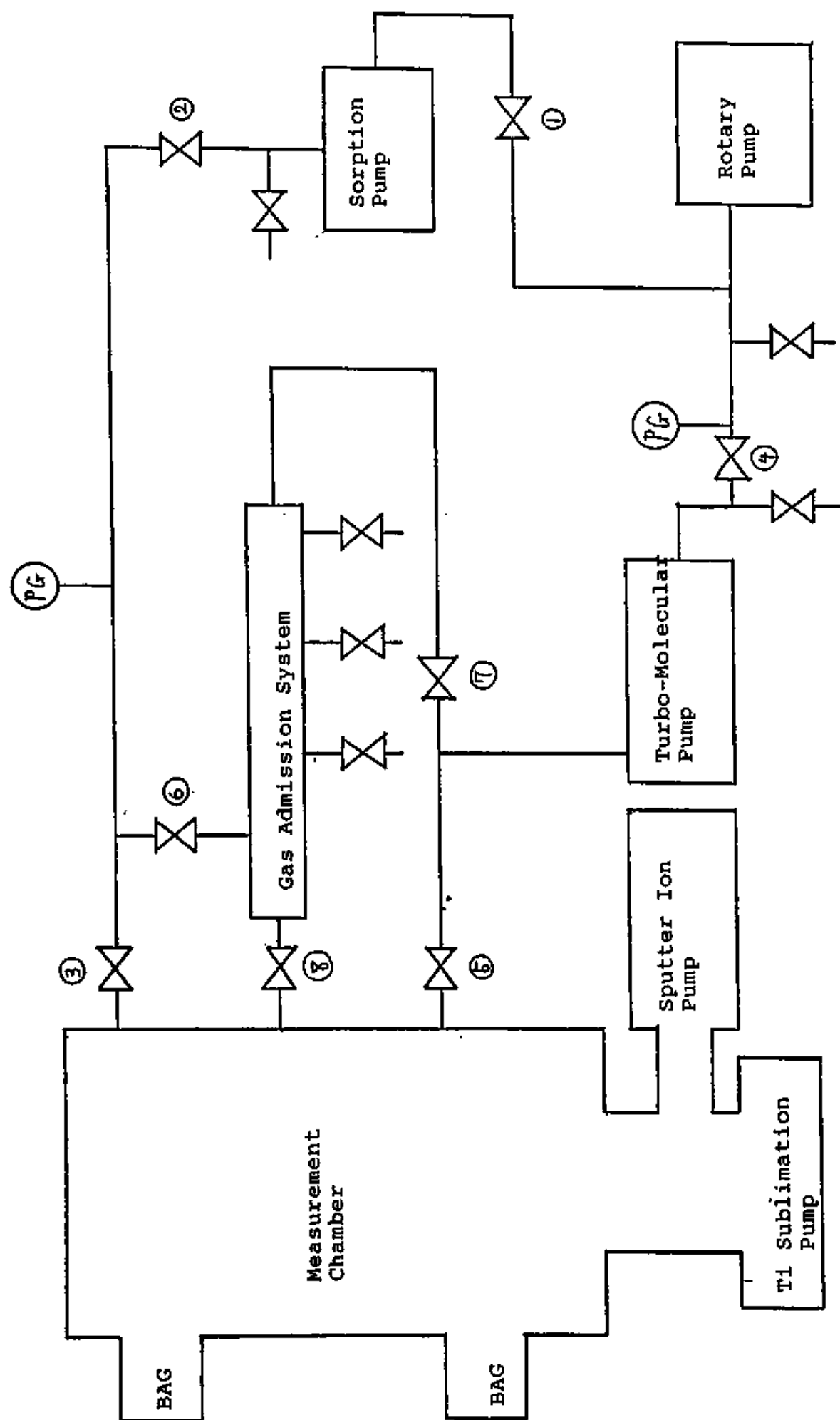


Fig. 2-1 排気系

イオン計量後の Ne ガスの排気。

④ 340 $\frac{1}{s}$ イオンポンプ (I P)

測定系の U H V の保背。

⑤ 2000 $\frac{1}{s}$ タンザブリメーションポンプ (T S P)

測定系の U H V の保背。

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おさえる必要がある。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、真空系を大気圧までリークする際には系内に乾燥窒素 (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かい、真空系に設置する前にはアトミンで洗淨した。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④③②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

T M P を始動させておく。

③ T M P による排気

バルブ④, 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 ベーキング
 T.M.P. で排気しつつ真空槽の加熱を開始する。真

空度を $4 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr 以下に保ちつつ徐々に温

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 程度に達すれば加

熱をやめ(通常約 30 時間を経る), 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,

イェン銃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

る。真空槽が冷却するまでに T.S.P. を数回にわた

って作動させる。

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

種類組み合わせた in-situ 複合手段(同じ装置の中で

同じ試料につい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1

つの U.H.V. 測定室内に設置した。測定室の概略を図

1-1 に示す。

図1-1 測定室の概略図

図1-1 測定室の概略図

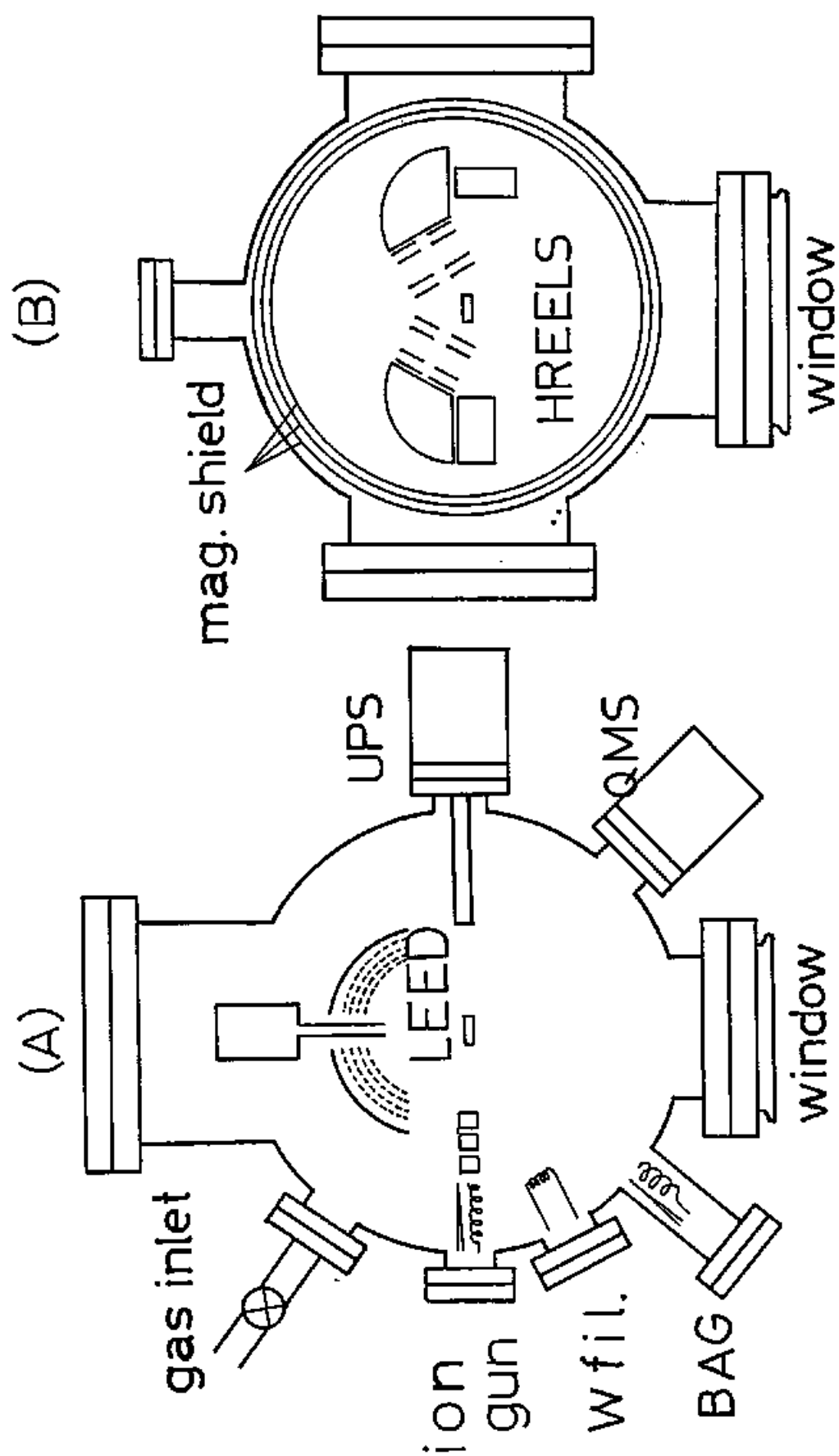
図1-1 測定室の概略図

図1-1 測定室の概略図

2-2 に示す。.....

測定室は上下二段から構成されている。上段(A)にはLEED-AES測定用の阻止電場の型分光器(後述)、四重極質量分析計(残留気体の分圧測定、試料気体の純度の確認などに用いる)、 H_2 解離用フレイアメント(真空度の測定に用いる)、イオン銃(Na^+ イオン銃、平衡電圧に用いる)、P.S.光源(調整中、本研究では使用していない)を設置してある。Si試料の加熱、試料気体への露出も上段で行なう。下段(B)には 127° 天軸円筒静電偏光型高分解能電子エネルギー分散分光装置を単色化電子線を使用するため磁場を ~ 2 mG以下におさえる必要がある。よって、地磁気(~ 350 mG)、イオンポンプの永久磁石による静磁場、電源類による交流磁場などの外部磁場を遮蔽するため、下段は三重の μ -メタル磁気シールドでシールドしてある。Si試料はスピンドルに取り付けてあり、上下の移動、回転がスムーズに行なえる。以上のような構成により、LEED, AES, EELSの連続的な測定が可能となっている。

以下の節では本研究で実験手段として用いたHR EELS, LEED, AESについて、それぞれの原理、性質、測定方法について述べる。



Measurement chamber
(A) upper part, (B) lower part

2-2-1 高 分 解 能 電 子 工 本 元 耗 一 損 失 分 光

(H R E E L S)

上 工 亦 此 一 損 失 遇 程

来なる。7°に子れ動に。表面電を素子れあ振電より、解析が電
 なる。晶面電を素子れあ振電より、解析が電
 まれ動結表た乱在電で主のてよがを解速
 ぶに振と体れ散また得ルはととル理修
 まれ格子存回とぶしてトル子ながととル
 散格子存回とぶしてトル子ながととル
 けに、遷了。散的な失しベ電動た三了クすよ。
 部的には内い、弾のを振にベ電動た三了クすよ。
 二勝たにて合、記一よ失場局る新報失程励速
 の弾布にれ場ば上むの損たのう解損損過動て
 子、非分バまたれ、ニ一し子失をな一失振い
 電、一、含しすトネ。子射分損ル的む損面つ
 了、い、物が射定他工了。子射分損ル的む損面つ
 なる。運報照測の果れネを子一ク微ネむは程
 を行ネ間隔をク結と工子原ギべ了エルで過
 反射を工ト在線布二た測子電着ル入了子ネ下失
 で作用のンま子分ビし観電速吸ネ失対電工以損
 面互電、またた子よ作ルが低、工損に、は。一
 表相乱ンと化しルに互二トのン、一造したるギ
 体と散モ了化しルに互二トのン、一造したるギ
 固起の不了色工電と相ビク教オにルのたたでネ
 励起の、う、関単のた起よス。特面励工表了る可の

現在、電子-振動相互作用の連へにより、異なる振動双極子と電子の長距離クーロン相互作用による双極子散乱^{29, 30)}振動する原子のイオン-コアと電子の短距離相互作用による衝突散乱³¹⁾表面吸着種の定常鳴位に電子が一時的にトラップされることによる共鳴散乱³²⁾の3種である。

a. 双極子散乱

固体の外側にある電子はクーロン相互作用により、吸着種を含む固体の電子、イオンコアと相互作用する。固体内に電荷の変動がある場合、外部上はそれと同期して時間的に変動する電場が形成される。表面平行成分の波長が長い場合、この電場は表面が長距離にまで及び、電子の非弾性散乱の過程に決定的な役割をはたす。このような電場による散乱過程は Mills³⁰⁾により最も一般的に考察が加えられている。以下にこれに即して述べる。

時間的に変動する電荷密度 $\rho(x, t)$ により表面の外部に形成された電場 $\varphi(x, t)$ は次式で与えられた。

$$\varphi(x, t) = \int_{x' < 0} \frac{dx' \rho(x', t)}{|x - x'|} \quad (2-4)$$

ただし表面を $x=0$ 平面にとり、固体は $-\infty < x \leq 0$

を仮めする半無限結晶としている。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。それには電子の波動関数を $\psi(x, t)$ とし、次の Schrödinger 方程式

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

の解について考察すればよい。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到的ポテンシャルである。表面の周期性を仮定して $\varphi(x, t)$ 、 $\psi(x, t)$ 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、食方向の単位立体角に単位エネルギーのエネルギー損失をして非弾性散乱される散乱確率 S は次式で表される。

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

ここに 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。 $\tilde{\Phi}$ は固体の情報を含む項で次式で表わされる。

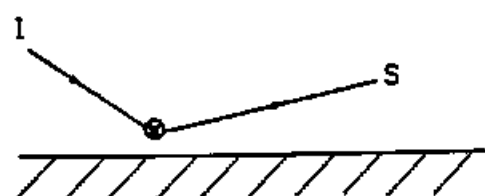
$$\tilde{\Phi}(k_s^{(s)} \omega; k_i^{(i)} E_p) = \frac{4\pi^2}{Q_s^2} P(Q_s, \omega) \left| \int_0^\infty dz \left[\exp(-ik_z^{(i)} z) + R_s \exp(ik_z^{(s)} z) \right] \exp(-Q_s z) \left[\exp(-ik_z^{(s)} z) + R_i \exp(ik_z^{(i)} z) \right] \right|^2$$

(2-7)

$P(Q, \omega)$ は固体内での電荷の変動に関する情報を含む項である。 Q 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 $\frac{R_L}{Q_x + i(k_z^{(1)} + k_z^{(2)})}$ 、 $\frac{R_S}{Q_x + i(k_z^{(1)} - k_z^{(2)})}$ 、 $\frac{R_L R_S}{Q_x + i(k_z^{(1)} - k_z^{(2)})}$ 、 $\frac{R_L R_S}{Q_x - i(k_z^{(1)} + k_z^{(2)})}$ のそれぞれに比例する4つの項から成る。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、 LD (loss and diffraction) 過程、 DL 過程、 $DL D$ 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 $e^{-Q_z z}$ に比例すると明示される。よって Q_z 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 $Q_x \ll k_z^{(1)}, k_z^{(2)}$ である。すると4つの散乱過程のうち $k_z^{(1)} \sim k_z^{(2)}$ の場合に LD 、 DL 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 LD 、 DL 過程でおこるとし、損失エネルギーが小さいと仮定し $R_L \simeq R_S$ とすると式 (2-6) は次式のようになる。

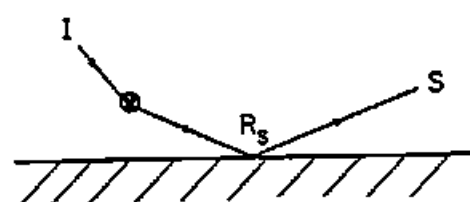
$$\frac{d^2 S}{d\Omega(k) d\omega} = \frac{2m^2 e^2 v_1^4}{\pi \cos \theta_i} \left(\frac{k_s}{k_i} \right) \frac{|R_L|^2 P(Q, \omega)}{[v_1^2 Q_x^2 + (\omega - v_1 Q_x)^2]^2} \quad (2-8)$$

ただし 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



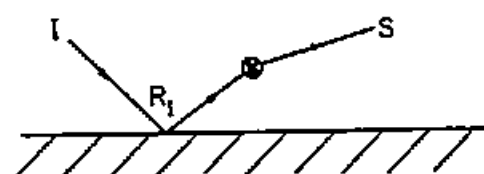
第 1 項

L 過程



第 2 項

LD 過程



第 3 項

DL 過程



第 4 項

DLD 過程

圖 2-3. 電子散乱過程

導かれた，固体や液体の種類によらない一般的式である。

誘電率 $\epsilon_b(\omega)$ をも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相当する。この場合，(2-8) 式の $P(Q, \omega)$ は誘電率 $\epsilon_b(\omega)$ ， $\epsilon_s(\omega)$ と次式によって関係づけられる。

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

ただし

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

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， $Qd \ll 1$ 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項は表面を垂直方向の電荷の変動によるものである。第2項は表面に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，表面に垂直方向

の電荷の変動のみが電子の散乱に寄与する。物理的には、これは表面垂直方向の双極子モ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は、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規則 (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_0 と k_s のなす角, φ は入射面と k_0, k_s で決定される平面のなす角) 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。

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

a_0 は原子半径, θ_E は散乱ヒューの振がりを表す因子で $\hbar\omega/2\epsilon_p$ で表わされる。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る。

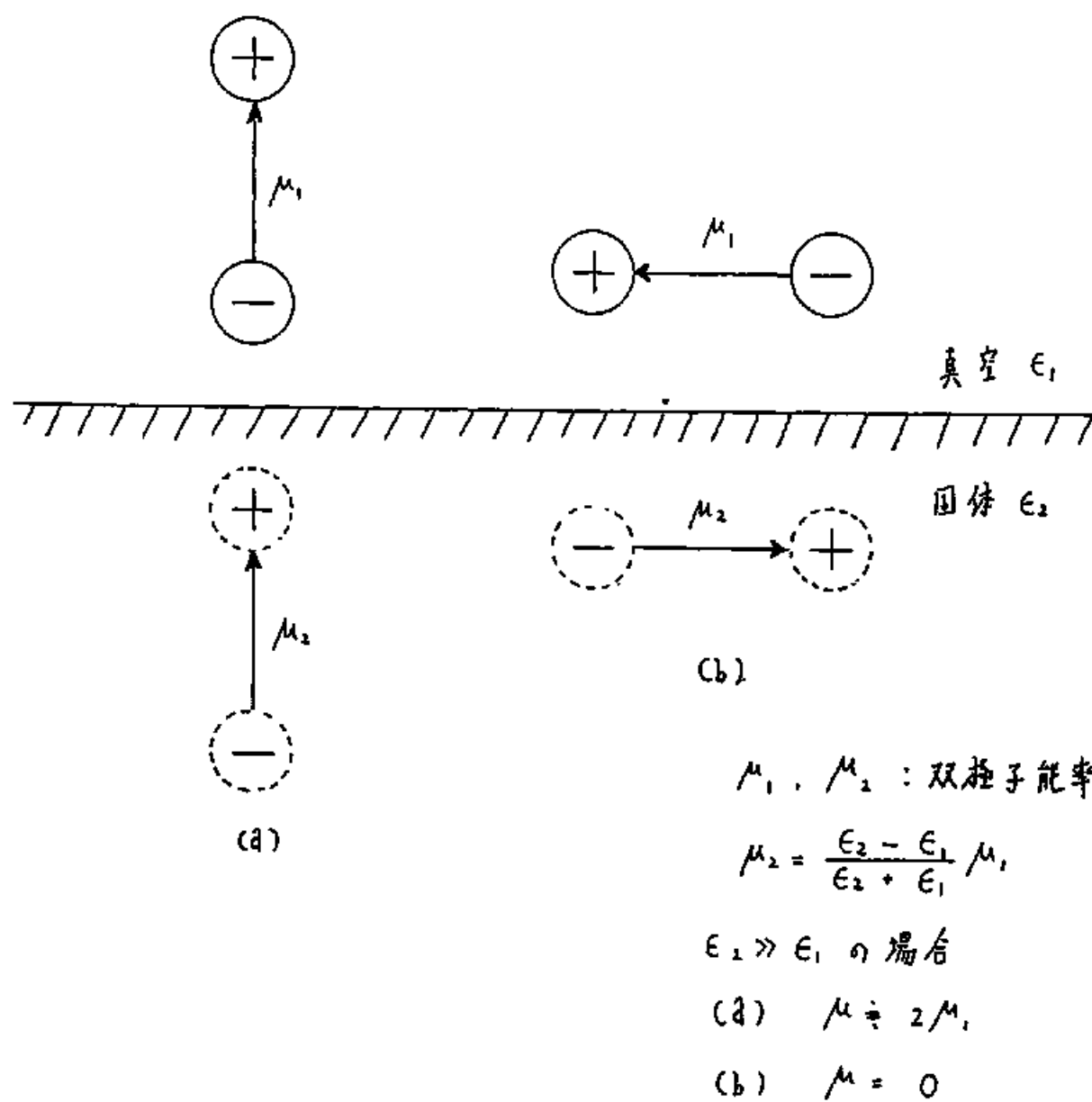


Fig. 2-4 Surface normal dipole selection rule.

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

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。と成る。 (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-7の弾性散乱比-7に対する相対強度を求めると次式のようになる($\hbar$ 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 は動力学的双極子エ-メントが表面垂直方向と有する角である。 $F(r, \theta_i)$ 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 e^* が一定とみなせる際には比-7の相対強度は吸着量に比例する。また比-7の相対強度は入射電子工

[illegible]

b、衝突散乱

前節では鏡面反射方向に散乱された電子について
のエネルギー損失過程について考察した。しかし
 $E E_L S$ スペクトルでは鏡面反射方向からはずれた

方向に散乱された電子も検出される。このような散乱では、 θ が大きくなり、したがって電子が散乱する位置は表面近傍である。このような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うに単純に扱うことができず、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る必要がある。

入射電子が波動数 k となるものであると仮定する。これを平面波であるとし、これが k_s 上に散乱される遷移確率を考える。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 i の変位を u_i 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、 α, β, γ 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 の回折ビームを与える。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 ($a_s^\dagger, a_s$) を用いて次のように表わすことができる。

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

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, $\hat{s}_{ik}^{(s)}$ は変位の方角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。

$$M(k_i, k_s, +s) = \langle n_s + 1 | f(k_i, k_s, \{R\}) | n_s \rangle \\ = (n_s + 1)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar}{2N\omega_s} \right) \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial f}{\partial R_{i\alpha}} \right) \frac{\hat{s}_{i\alpha}^{(s)}}{\sqrt{M_i}} \quad (2-18)$$

この場合、フォノンの $+s$ を起因して立体角 $d\Omega$ 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る。

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

A は表面積である。(2-19) 式を計算するためには (2-18) 式中の $\left(\frac{\partial f}{\partial R_{i\alpha}} \right)$ を求める必要があるが、これは吸着構造に敏感に依存し求めるのは容易ではない。現在 $\text{Ni}(100)\text{C}(2 \times 2) - \text{CO}$ 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、広角度に散乱される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る。

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なほど散乱確率は増加する。

④ 衝突散乱による損失に ω の強度と弾性散乱に ω^2 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は無意味である。衝突散乱と双極子散乱の強度比は次式のように見積もられる。³⁴⁾

$$I_{\text{impact}} / I_{\text{dipole}} \approx 10^{-4} |R_I|^{-2} \left(\frac{\hbar \omega G_0}{e^2} \right)^2 \quad (2-20)$$

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

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

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ることができ，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動関数の位相差である。 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 より上ト仮想的なエネルギー準位をもつ場合（図 2-5 (a)），そのエネルギーにあたるエネルギーをもつて入射してくる粒子は一時的に束縛され，この場合に共振が起こる。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，負イオン共振状態を作り原子間距離が変り電子を放出して脱励起する際，高い振動準位に戻る。したがって放出された電子は振動励起のエネルギー

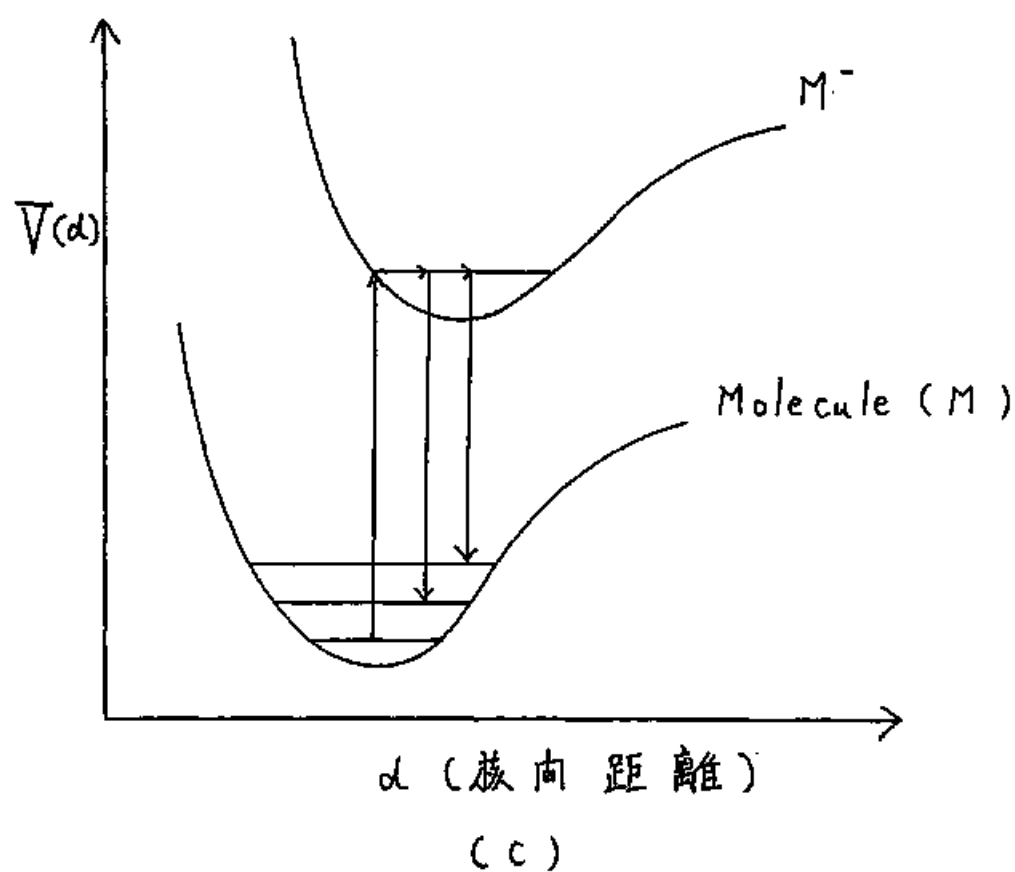
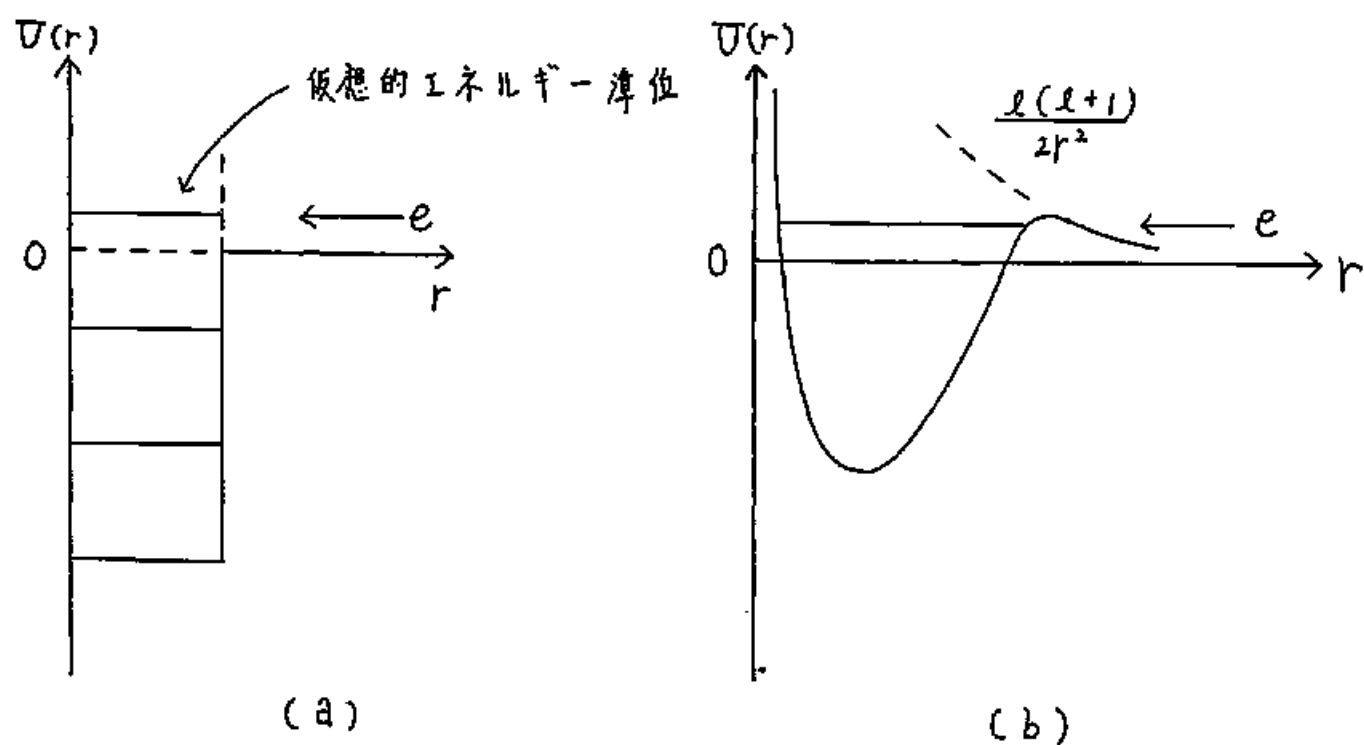


図 2-5 (a) (b) 仮想的エネルギー準位
(c) 原子間ポテンシャルエネルギー

[illegible]

2. 測定装置

H R E E L S (振動 E E L S), 電子運動 E E L S の測定に用いた分光装置の構造を図 2-6 に示す。分光装置は電子銃 (1~6), モノクロメーター (7~11), 加速レンズ系 (12~14), 減速レンズ系 (16~18), エネルギアナライザ (19~23), 及び検出器 (24~26) の諸段から成る。諸段の役割は以下の通りである。

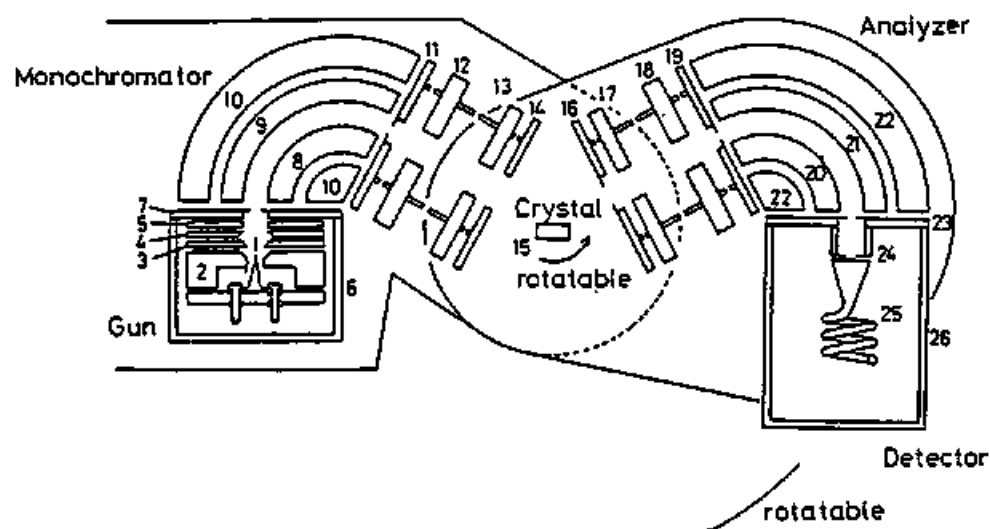


Fig. 2-6 Schematic of the electron energy loss spectrometer.

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 フィラメントから放出された熱電子を電子銃として不束でエレクトロメータースリットに収束させる。
- ② エレクトロメータースリットで単色化する。
- ③ 加速して不束で出射電子を試料表面に収束させる。
- ④ 減速して不束で反射電子を分析器入射スリットに収束させる。
- ⑤ エネルギ－分析器により、入射電子中特定のエネルギーを有する電子を選別する。
- ⑥ 検出器により通過電子数を計測する。
- 各スリット不束は独立しているのではるく全体で1?の各スリット不束を構成しており、電子を収束させるため、はるく各スリット不束を調整して収束条件を揃える必要がある。本研究では入射電子を直接分析器に入射させる条件(ダイレクトモード)において入射エネルギー25-20 eVでエネルギー分解能(半値幅) 7 meVを得ている。

○ 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した電子のみを透過させることにある。原理は次の通りである。

二枚の平行板電極に、内側電極が正、外側電極が負の電位をかけた場合、円筒の法線方向に外向きの電場が形成される。この電場内に円筒の接線方向が与

電子が入射した場合、電場が与えらる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にのみ、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 11, 23 のスリットから出射する。円筒電極を 127° にしてある理由は、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る電場は $\Delta V = V_1 - V_2$ とし、

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

で与えられる。電子が半径 r の円軌道を描くとき、遠心力は mv^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、 $\frac{1}{2}mv^2 = E_{\text{pass}}$ とし、

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

で与えられる。本研究で用いた分光器は 170×19 mm, エネルギー分析器として $R_1 = 19$ mm, $R_2 = 26$ mm であるから、分光器を通加する電子のエネルギー (

通過エネルギー)は

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

で与えられた。

分析器の分解能(透過電子のエネルギー分布にある半値幅) ΔE は

$$\Delta E \simeq (\Delta S / L) E_{\text{pass}} \quad (2-25)$$

で見積もられた。⁴⁰⁾ ΔS はスリット幅、 L 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ければ、つまり内外電極の電位差が小さければ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エネルギーを小さくすると以下の理由により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。

○電子教の計劃

工 不 ル 千 一 分 新 器 を 通 過 し た 電 子 は 二 次 電 子 増 倍
管 に 入 射 する。二 次 電 子 増 倍 管 に は 上 ラ ト ロ ン (射 刺
用 集 成 所 集 成 増 幅 器) を 用 い た 。 二 次 電
子 増 倍 管 に 増 幅 され た 後 S C A で 計 測 され
る。

。測定方法

[illegible]

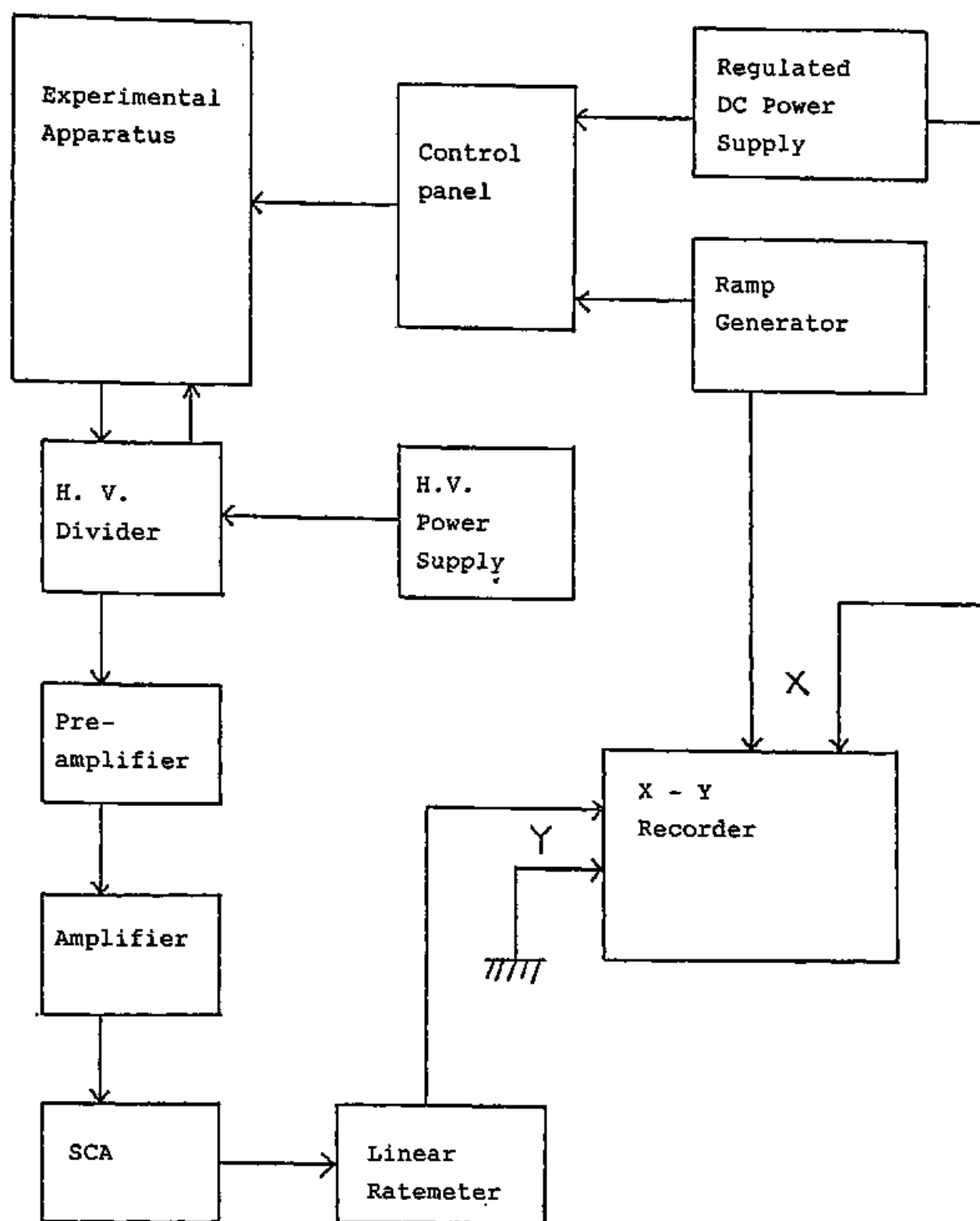


図2-7 HREELS 測定回路のブロック図

ルビ一分析系の回転により行なった。スペクトルの入射電子エネルギー依存性の測定は、モノクロメータ、エネルギー分析器の通過エネルギーを一定に保ち、加速、減速電圧を変化させて行なった。

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相互作用が大きく、表面最原子層で反射、散乱される。また、1 ~ 100 eV の電子の波長は、 $12 \sim 12 \text{ \AA}$ 程度であり、結晶表面の 2D 単位格子及びその数倍の周期をもつ超格子の大きさと同じオーダーとなる。よって、この回折像は表面構造を反映したものとみなすことができる。回折が表面最上層で起こる場合、すなわち底面 2 次元格子による回折と、この超格子は原子面に垂直な方向で与えられ、格子条件は、入射電子回折と異なる観測される。

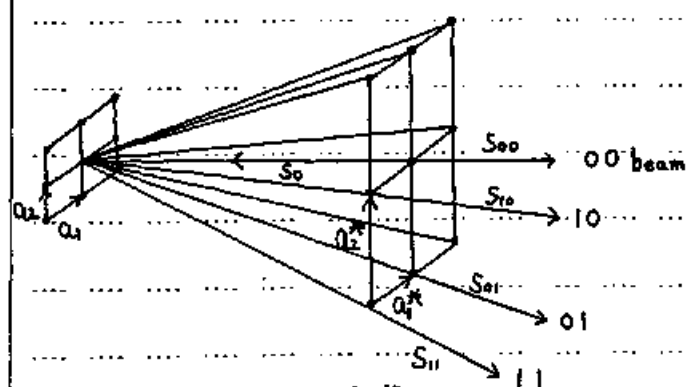


図 2-8 2次元格子による回折

点格子条件は、入射電子回折と異なる観測される。

る。

まずベクトル a_1, a_2 で与えられた 2 次元単位格子
 による回折を考える。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 の方向に回折強度の極
 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
 で与えられる。

$$\frac{1}{\lambda} (s - s_0) = h_1 a_1^* + h_2 a_2^* \quad (2-28)$$

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
 することができ、図 2-9 は波長 λ の電子が s_0 方向 (

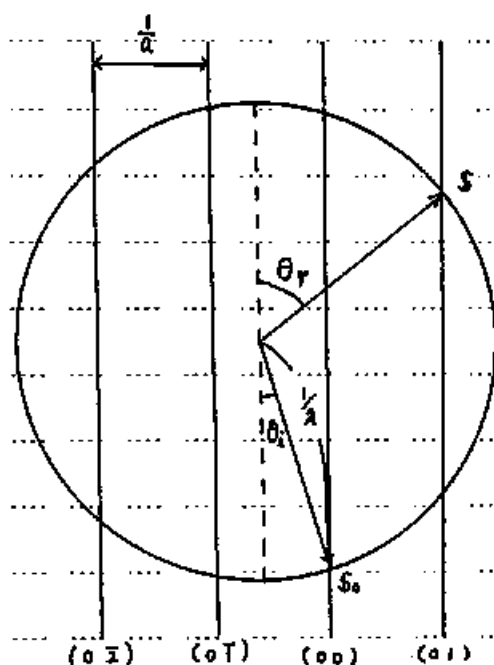


図 2-9. Ewald 球

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 $\vec{s}$ の現れる方向 θ_r (反射角 θ_r) は次式で与えられる。

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

つまり

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

結晶表面に原子、分子が吸着した場合、吸着粒子が

2. 測定装置

略した試料を透過して得られた試料の透過率を測定し、その結果を比較した。また、透過率の測定は、透過率の測定装置を用いて行われ、その結果を比較した。また、透過率の測定は、透過率の測定装置を用いて行われ、その結果を比較した。

2-2-3 1-シ 1 電子力光 (AES)

1. 原理

オ - ジ 2 電子分光 (AES) は原子の電子殻を

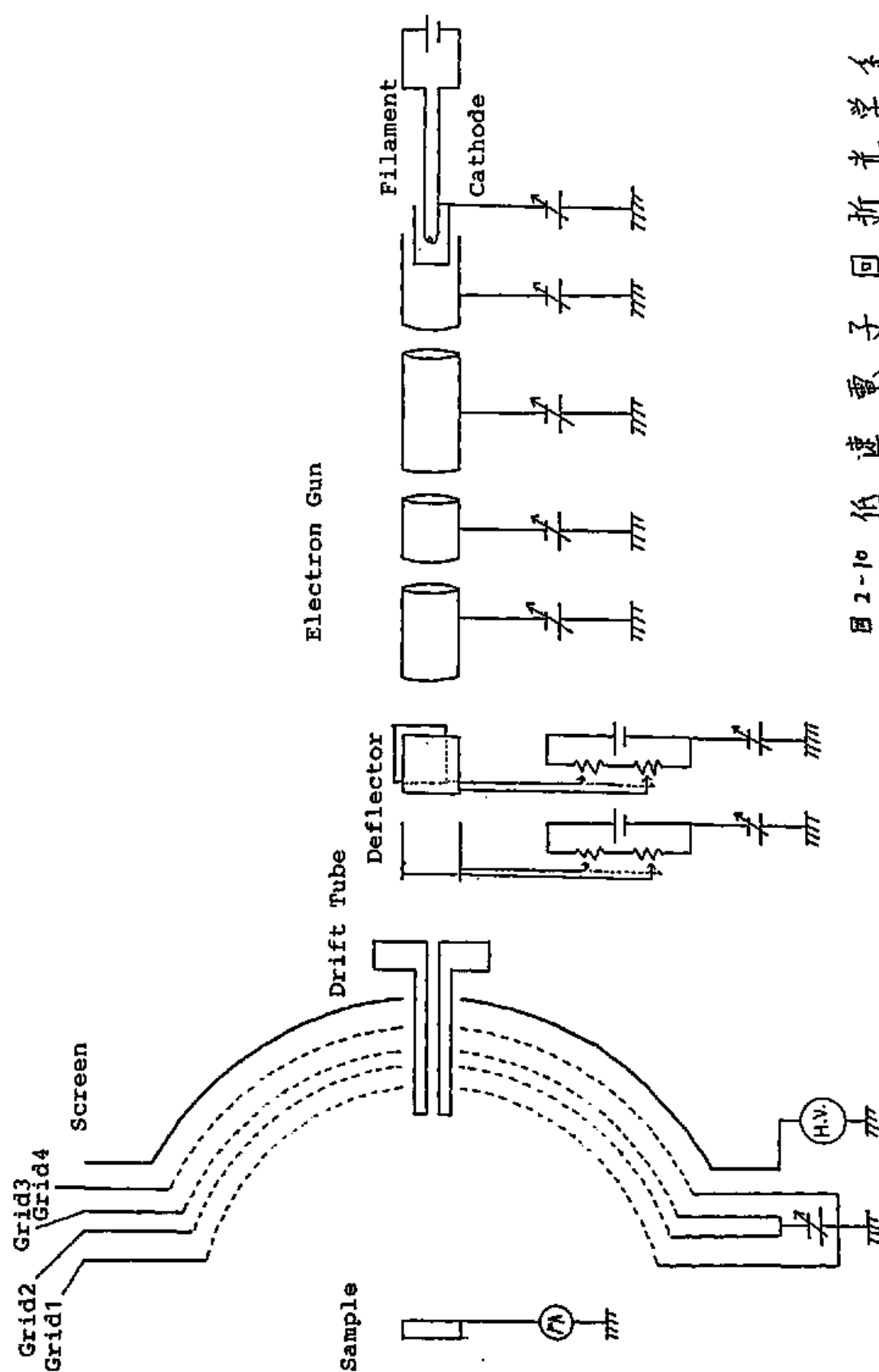


图 2-10 低速电子回折光学系

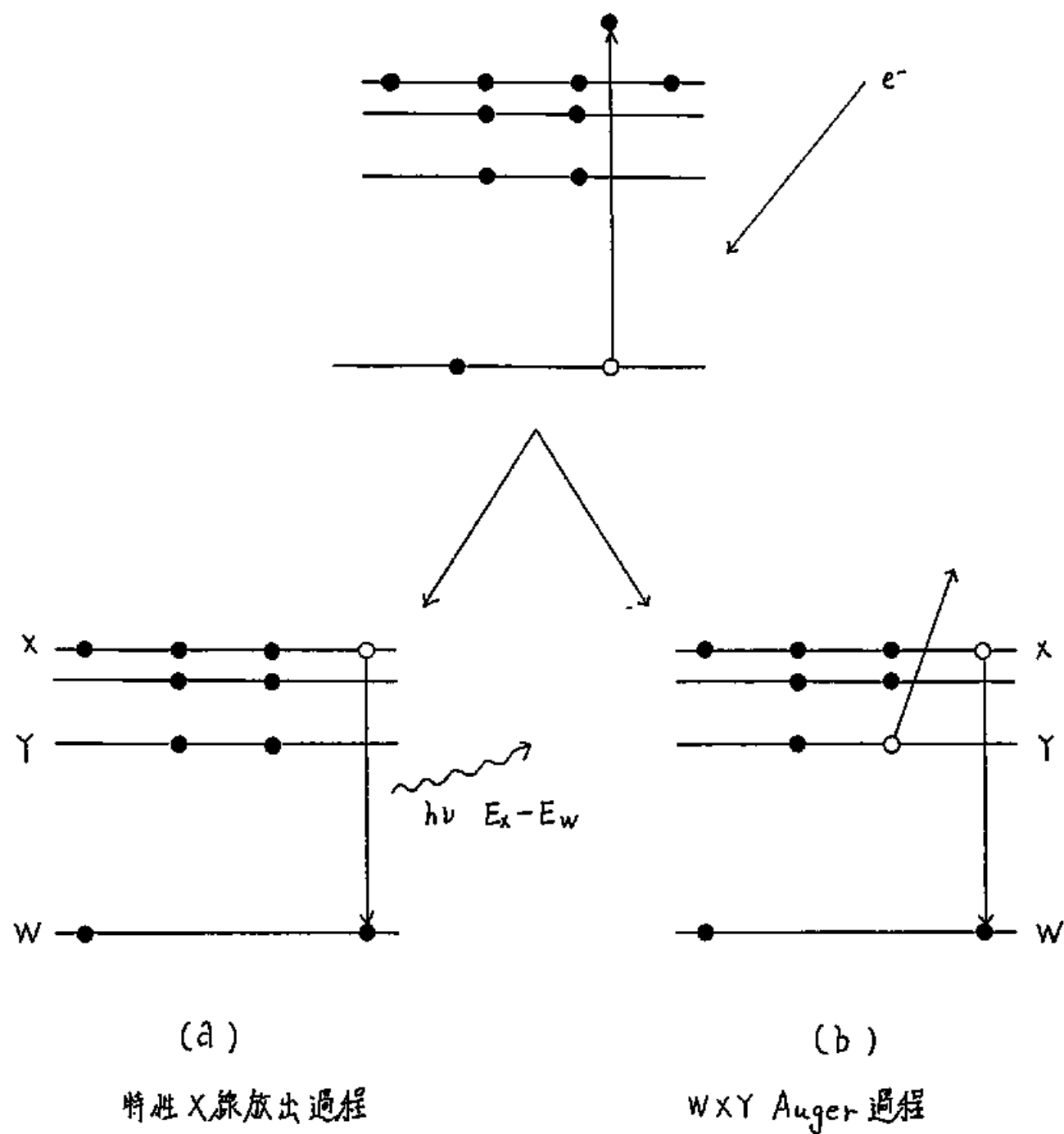


图 2-11 (a) 特征 X 射线放出过程 与 (b) Auger 过程

1 過程である。内殻のイオン化エネルギーが 2 keV 以下の場合、 α -ジエ過程による脱励起の確率が 90% 以上である。内殻 W に空孔が生じ、 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、 $W \rightarrow X \rightarrow Y$ α -ジエ過程と呼ぶ。例えば W が K 殻、 X, Y が L 殻の場合 L α -ジエ過程であり、 W が L 殻、 X, Y が価電子帯 (valence band) の場合 L 外殻名のかわりに V で表わし、 L V α -ジエ過程と呼ぶ。

$W \rightarrow X \rightarrow Y$ α -ジエ過程の場合、 α -ジエ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。 $E(Y, X)$ も Y 準位の電子の結合エネルギーであるが、 X 準位に空孔ができ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 1 eV 以下であるため $E(Y, X) \sim E(Y)$ である。式 (2-31) より α -ジエ電子のエネルギーが各元素に特有であることがわかった。

α -ジエ過程で放出された電子数は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、吸着種に含まれた原子の信号強度を測定することにより見積もることが出来る。 α -ジエ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。 α -ジエ電子

の信号のピークの型をガウス型と仮定すると、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、見えて励起された原子数に比例する。¹¹⁾ 本研究ではのち Si のオージェピークの高さの比を露出量に関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 に本研究で使った A. E. S. 装置の概略を示す。電子のエネルギー分析には L. E. E. D. 装置を阻止電場型電子エネルギー分析器として用いた。グリッド上に阻止電位 $-V$ 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。よってスリーニート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る。

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

$N(E)$ 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 $N(E)$ に含まれている。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、 $dN(E)/dE$ は次式で与えられる。

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

$i(V)$ の微分はポテンシャル変調微分法を用いて行な
った。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 $dN(E)/dE$ に比例する。本研
究ではロッキンジャー (NF, C I C U I T
D E S I G N B L O C K 社, model LI-574) を用
いて $A(2\omega)$ を測定した。

分光器中、7 リットル 4 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 7 リットル 2, 3
の 2 枚の 7 リットルにかけ、電場の均一性を得る。ス
7 リーンには +180V の電位をかけ、低速の電子を吸
引するとともにス7リーンからの二次電子の放出を

際にてある。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) 清浄表面の作製

試料として用いたSi (111) ウエハー (信越半導体製) はboronを $N = 7 \times 10^{16}$ (2~4 $\times 10^{16}$ /cm³) としてあるp型 (ほとんどintrinsic) であり、抵抗値は10 Ω cmであった。試料は7 $\times$ 8 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に方向している。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) に含まれるように設置した。試料はTaで作成した試料ホルダーに設置した (図

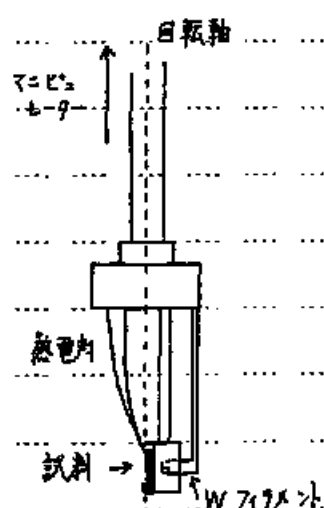


図 2-13 ウェハーホルダー

2-13)。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抵抗を小さくするために、あぶらにぬがらす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 mmφ) 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速されて試料背後のTa板にあたり、Ta板を加熱してその熱伝導により

試料を加熱する。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。試料は了ヒトシと蒸留水で数回洗浄した後試料ホルダーにとりつけ、 UHV 装置内に設置した。ベントを閉した後 UHV が得られた後試料ホルダーと試料を加熱 ($\sim 1100\text{ K}$) して脱ガスを行なった。脱ガス中試料の汚染を防ぐため $2 \times 10^{-9}\text{ Torr}$ 以下の真空度を保った。脱ガス後 Ne^+ -イオン衝撃 (200 分) 及び加熱 ($\sim 1150\text{ K}$) (5 分) のサイクルを数回くり返し、清浄表面を作製した。 Ne^+ -イオン衝撃は、真空系内を $5 \times 10^{-9}\text{ Torr}$ の Ne ガスで満たし、イオン銃で Ne^+ イオンを作り、試料に -500 V の電位をかりて Ne^+ イオンを衝突させることにより行なった。 Ne ガスを導入する際には前述してチタニウムを作動させておき、導入中は液体窒素を冷却トラップに液体窒素を導入し、 Ne 以外の残留ガスを極力除いた。イオン銃では W-Zr-Lu-Mn 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。イオン電流は $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 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 ($C = 1 \times 10^{-2}$ 原子/H (ノイズ) / $H(Si-LVV) \approx 0.001$) であり、明瞭な (7×7) LEED パターンを示したので清浄表面と規定できる。

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①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④を開き、I.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 I.M.P. による排気を行なう。約 10^{-6} Torr まで排気する。
- (4) I.M.P. で排気しつつベーキングを行なう ($\sim 200^\circ C$, ~ 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・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 (重水素化率 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。

ライオボンプを働かせた。 H_2O 、 D_2O 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 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 表面と O_2 分子との反応

この章では、 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 清浄表面と O_2 分子との反応を振動 EELS を主体とする複合解析手段（他に電子遷移 EELS, 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 $\text{Si}(111)$ 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

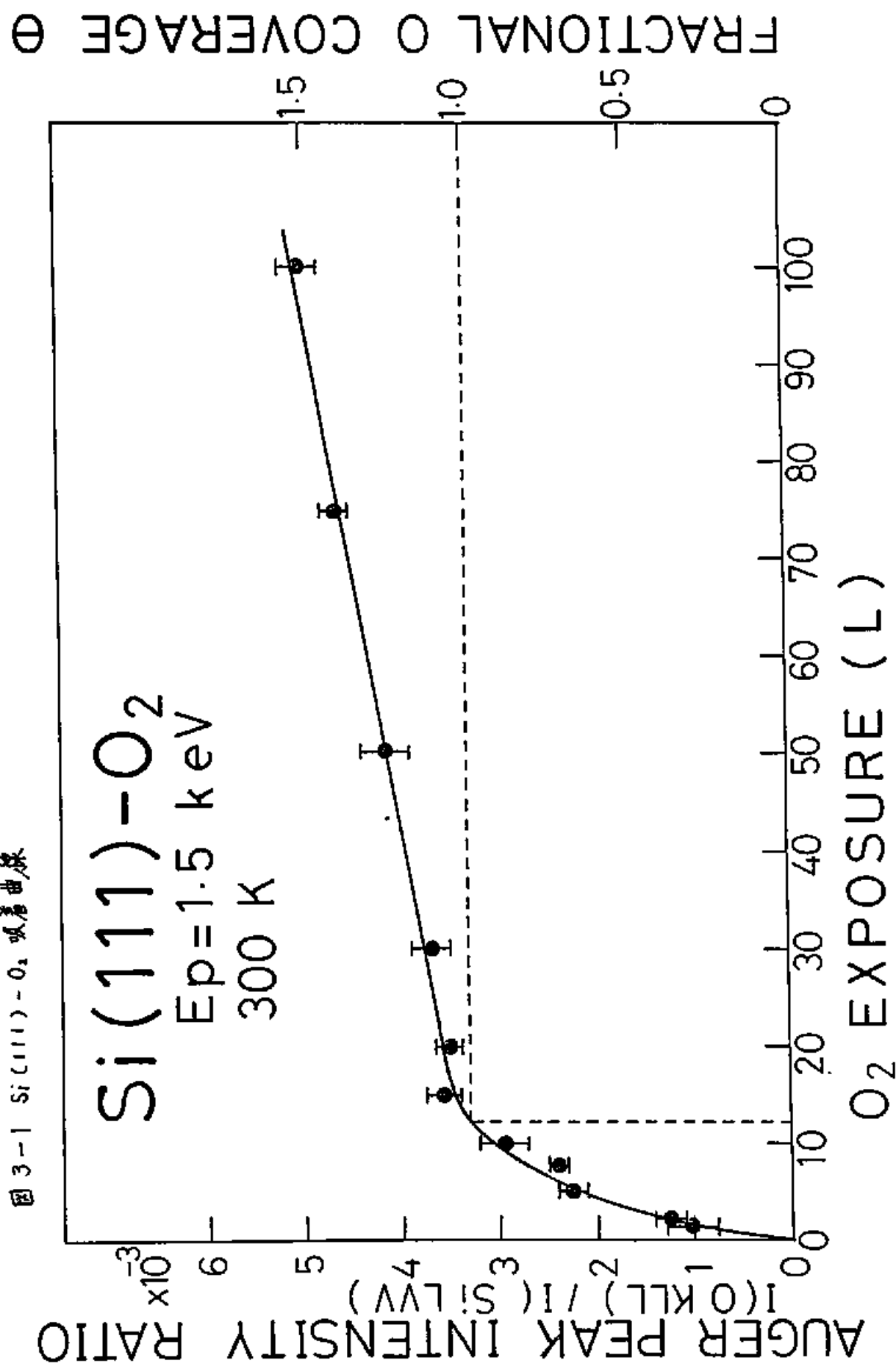
1. LEED, AES

$\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 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 にあって 1 L の O_2 に露出した場合、全ての LEED スポットの強度が減少するがまた (7×7) パターンが観測できる。5 L の O_2 に露出した場合、全ての第 1 次スポットが消失し、diffuse な (1×1) パターンと一様なバックグラウンドが重なりて観測される。10 L の O_2 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、 O_2 が吸着した場合不規則な構造をもつ表面層が

形成されたことがわかった。

図 3-1 は $O-KLL$ 軌道強度と $Si-L_{23}VV$ 軌道強度の比 $I(O-KLL)/I(Si-L_{23}VV)$ と露出面の傾角としてプロットして得た吸着曲線である。各測定点は $Si(111)(7\times7)$ 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 O_2 に露出させて得られたものである。～12 L までは吸着曲線は急な立ち上がりを見せ、 O_2 の吸着量が急速に増加することとを示している。～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。 $Si(111)-O_2$ 吸着面の各露出面に対する θ は次の仮定をもとに見積もることが出来る。この $I(O-KLL)/I(Si-L_{23}VV)$ 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、 $O-KLL$ 電子の脱出深度などの要末を無視することに対する。①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とになった。この～12 L の吸着量を $\theta=1$ とする。～10 L の露出面で $\theta=1$ とすることは従来の研究で報告されている。^{6,7,12-14)} 図 3-1 には以上の見方により θ の値を示してある。 θ は電子遷移 $E-E_LS$ の測定結果から見積もったが、 $A-E_S$ による見積もりとよく一致した。(3-1-3 章参照)

图 3-1 Si(111)-O₂ 吸附曲线



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 まで反連続的電子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、これは上エネルギーにおける分光器の分解能が 7 meV であることと、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) となる。O₂ を露出した場合、露出量が増加するとともに連続的な損失の強度はしだいに減少するが、0.21 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))。

清浄表面を上記の O₂ に露出した場合、96, 108, 123, 155 meV に振動ピークが観測される (図 3-2 (b))。96, 108, 123 meV ピークは E_p とは無関係に観測されるが 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) で明瞭に観測される。

露出量 2.1 の場合、96, 124, 155 meV にピークが観

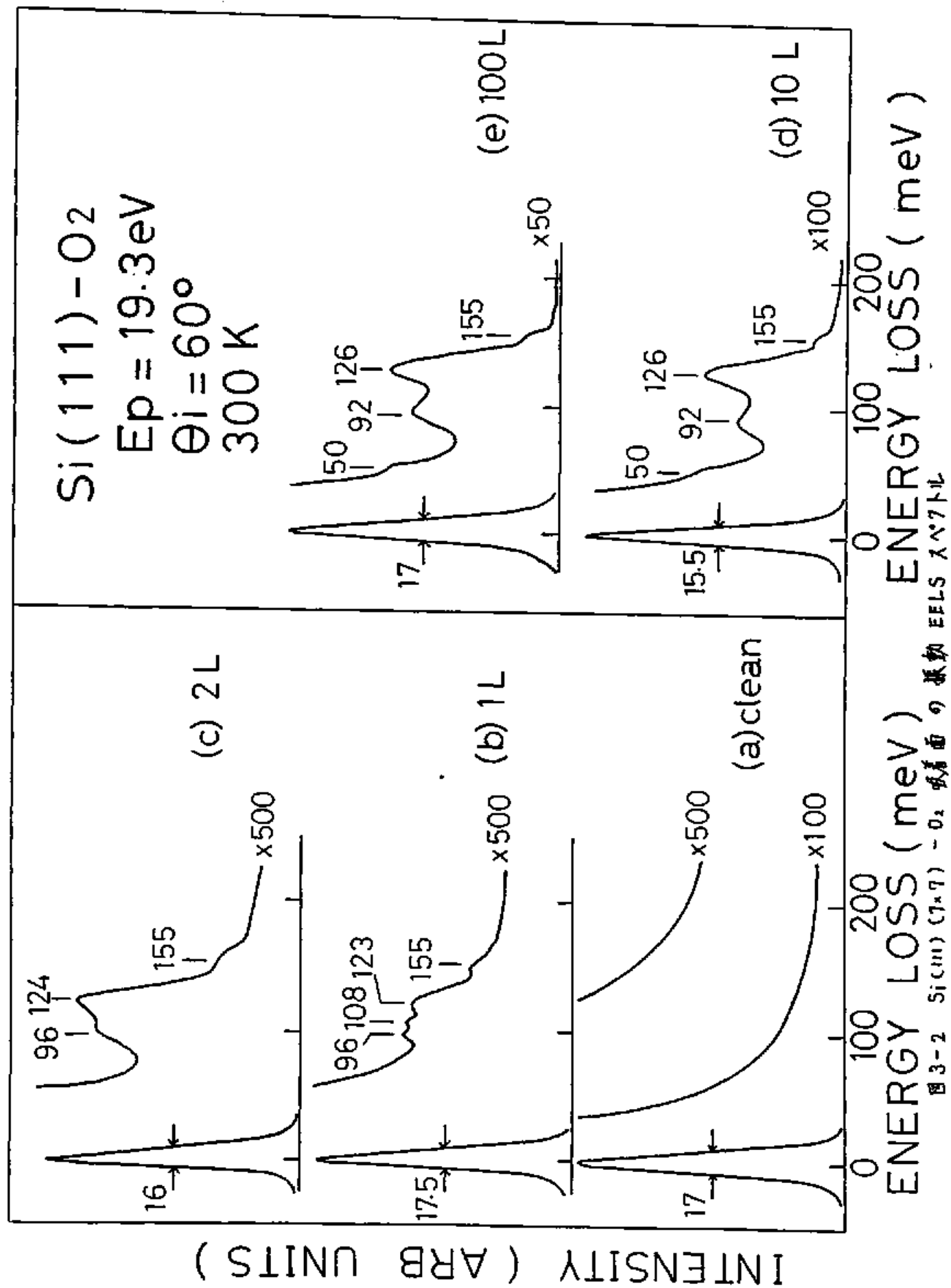


図3-2 Si(111) (7×7) - O₂ 吸着面の振動 EELS スペクトル

観測された (図 3-2 (c))。1 L の場合に比べ $\nu=7$ のシフト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 $\nu=7$ が観測される (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 $\nu=7$ が観測される (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。

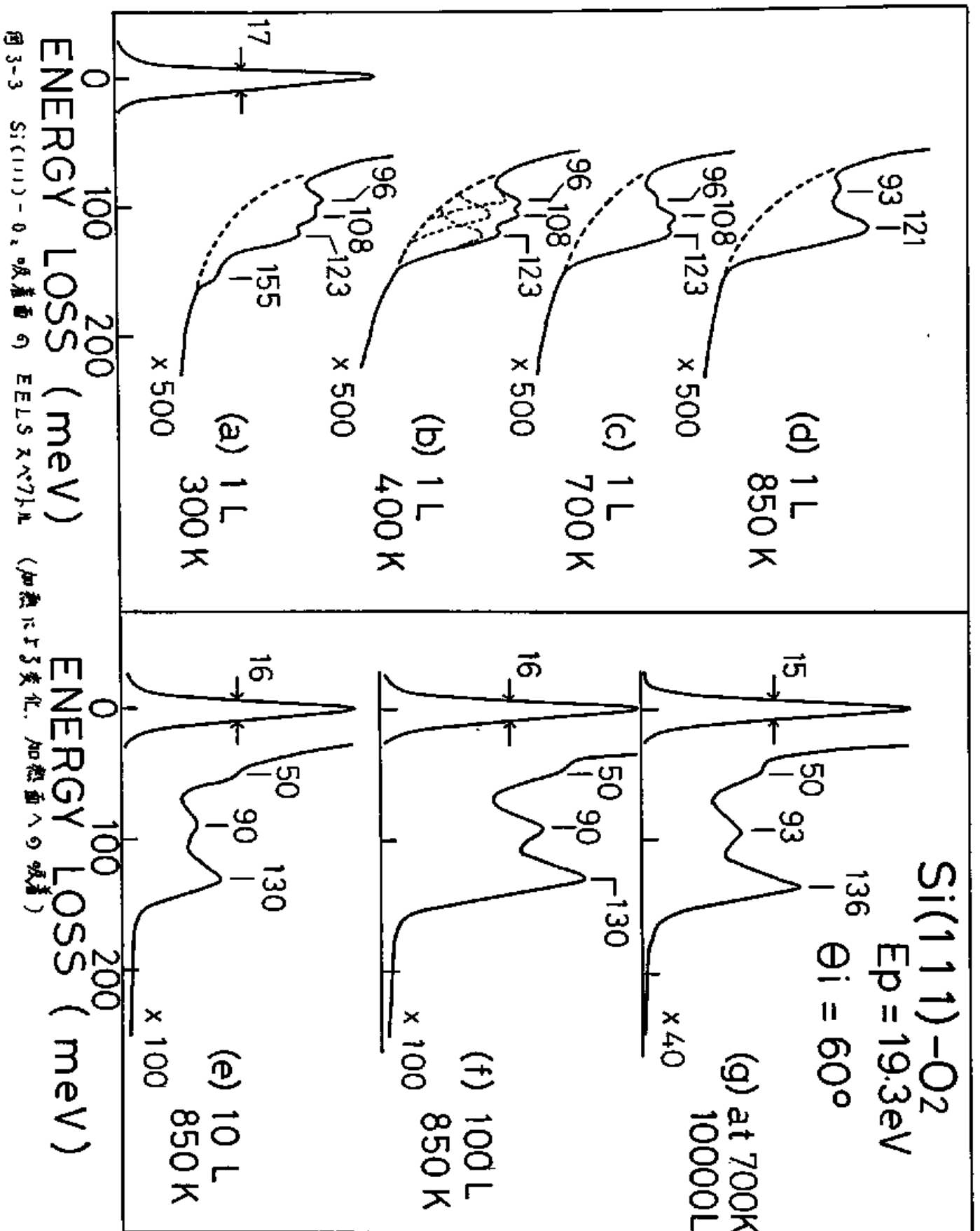
露出量 1 ~ 10 L の場合、 $\nu=7$ の相対強度に変化がみられた。この事実は、吸着状態が複数存在し、それらの相対量が吸着量によって変化することを示している。露出量に依存した振動スペクトルの変化が着しい領域は、A.E.S. の吸着曲線が急激に立ち上がった領域と一致している。

b. 加熱変化

図 3-3 (a) - (d) は Si (111) - O_2 吸着面 (300 K, 1 L) とそれを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 で行なった)。

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



ほとんど変化がないのに対し、96 meV $\pi^0 - \gamma$ 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、全体的なスベクトルの形状が変化し、93, 121 meV に $\pi^0 - \gamma$ が観測される (図 3-3 (d))。

本研究では存在した $\pi^0 - \gamma$ の分離は $\pi^0 - \gamma$ 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) にその実例を破線で示してある。96, 108, 123 meV $\pi^0 - \gamma$ の強度 (面積) はこの分離により見積もることが出来る。96, 108, 123 meV $\pi^0 - \gamma$ と弾性散乱 $\pi^0 - \gamma$ 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} であった。

10 L O_2 露出面を 850 K に 1 分間加熱した場合、50, 90, 130 meV に $\pi^0 - \gamma$ が観測される。155 meV $\pi^0 - \gamma$ は消失し、 $\pi^0 - \gamma$ の損失エネルギーにシフトが見られ (92 $\rightarrow$ 90, 126 $\rightarrow$ 130 meV), 3 本の $\pi^0 - \gamma$ 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、50, 90, 130 meV に $\pi^0 - \gamma$ が観測される。155 meV $\pi^0 - \gamma$ は消失し、 $\pi^0 - \gamma$ の損失エネルギーにシフトが見られ (92 $\rightarrow$ 90, 126 $\rightarrow$ 130 meV), 3 本の $\pi^0 - \gamma$ 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

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

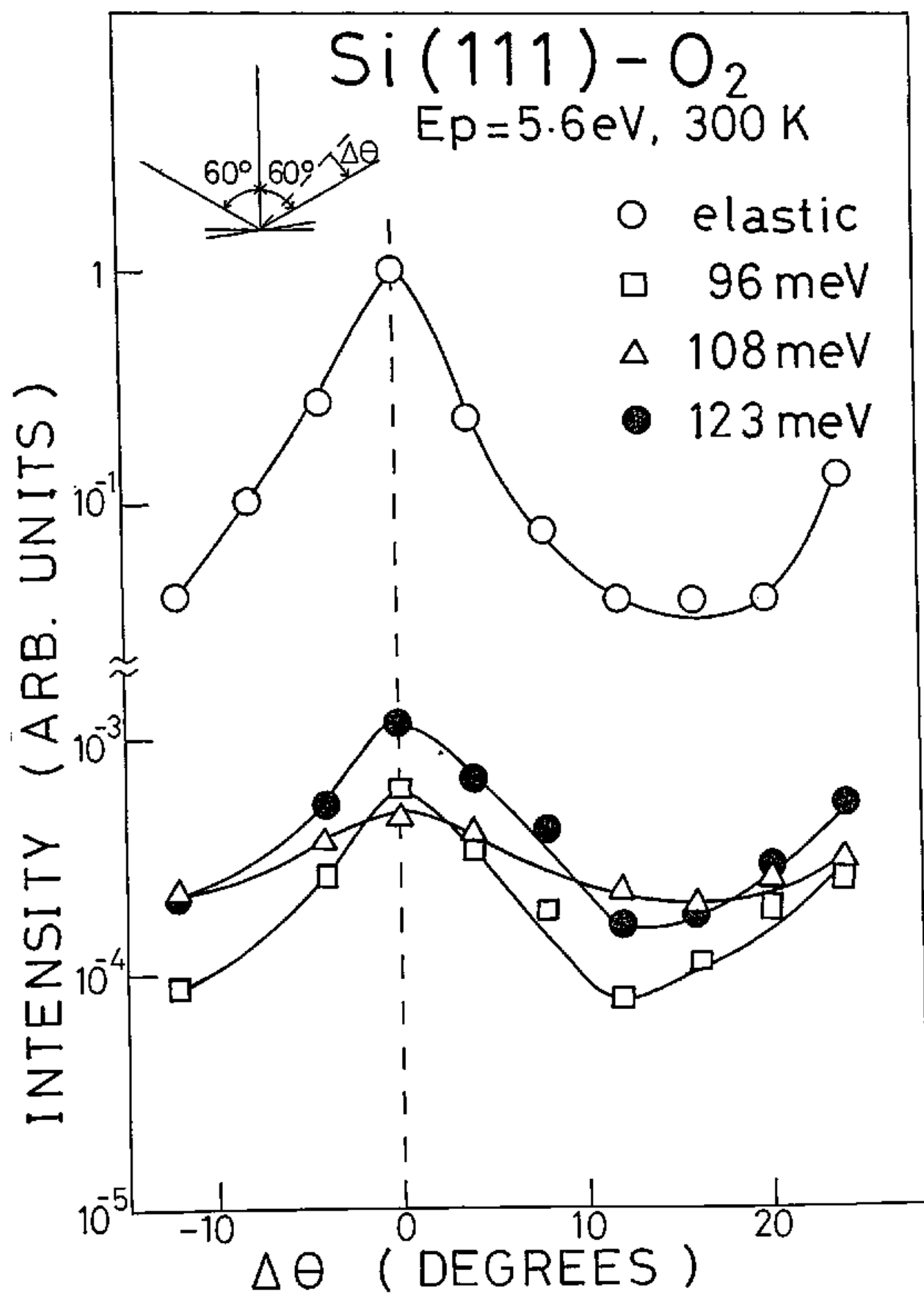
c. 加熱面への吸着

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る。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

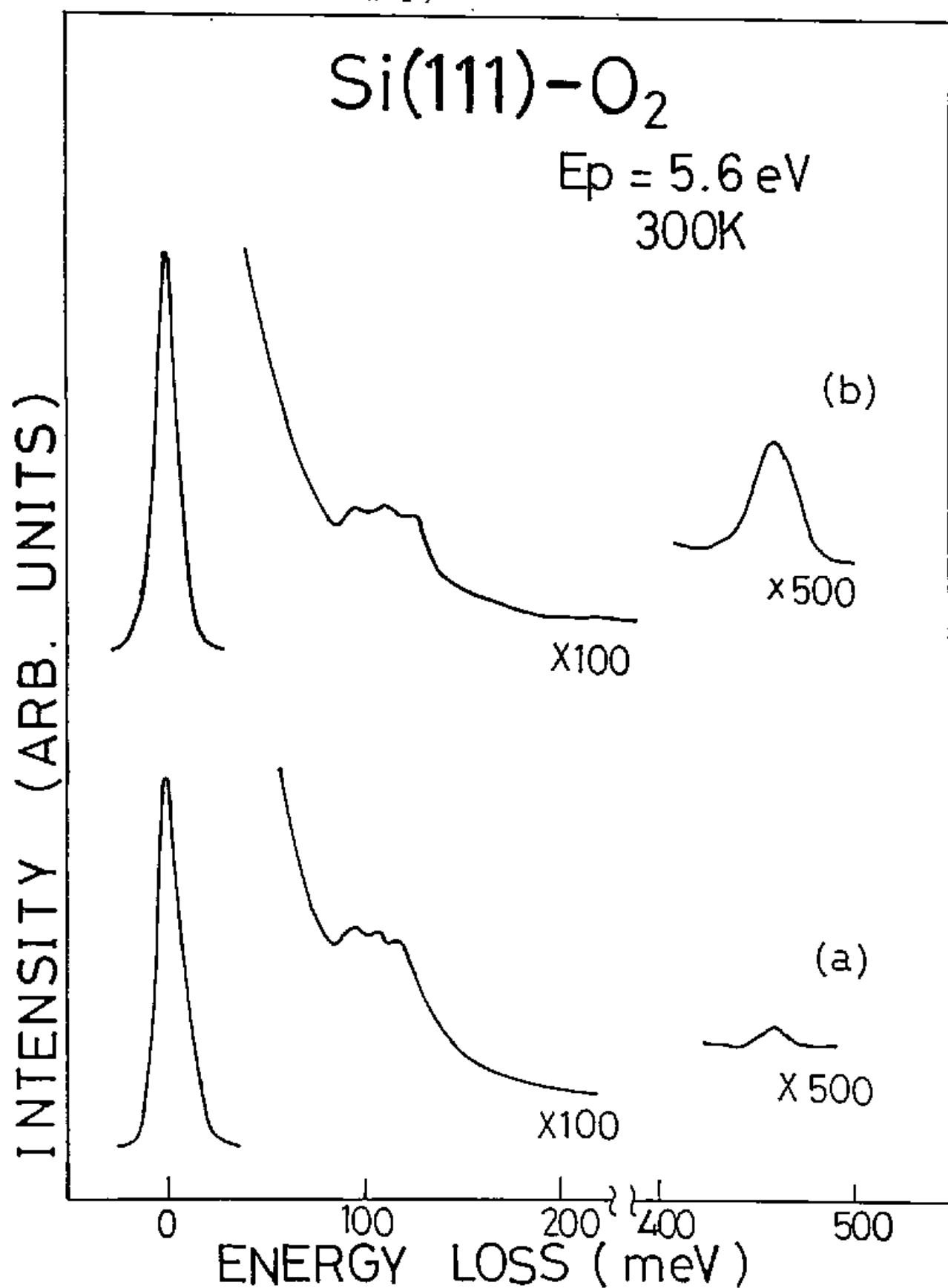
図 3-4 Si(111)(7×7)-O₂ 吸着面の振動 EELS スペクトル (off specular 角度依存性)


てを有い (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 の強度もゆるやかに減少する。 $\Delta\theta$ が $\sim 25^\circ$ に近づくとき全ての π -7 強度が増加するが, これは (0 層) 回折ビームの出現によるものである。 O_2 の露出量をふやした場合, 表面の周期性が失われ弾性散乱 π -7 及び振動 π -7 の角度依存性が失われていく (LEED の回折スポットが消失することに対応する)。よって $1/L$ をこえる露出量における $\Delta\theta$ 依存性は測定してはいない。

e 残留 H_2O 蒸気の影響

図 3-5 は残留 H_2O 分圧が異なった条件下で 300 K において $1/L$ 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 の導入を断ち行なった後, 置換脱離法によって残留気体中の H_2O の分圧が ~ 10 倍になつた段階 (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)



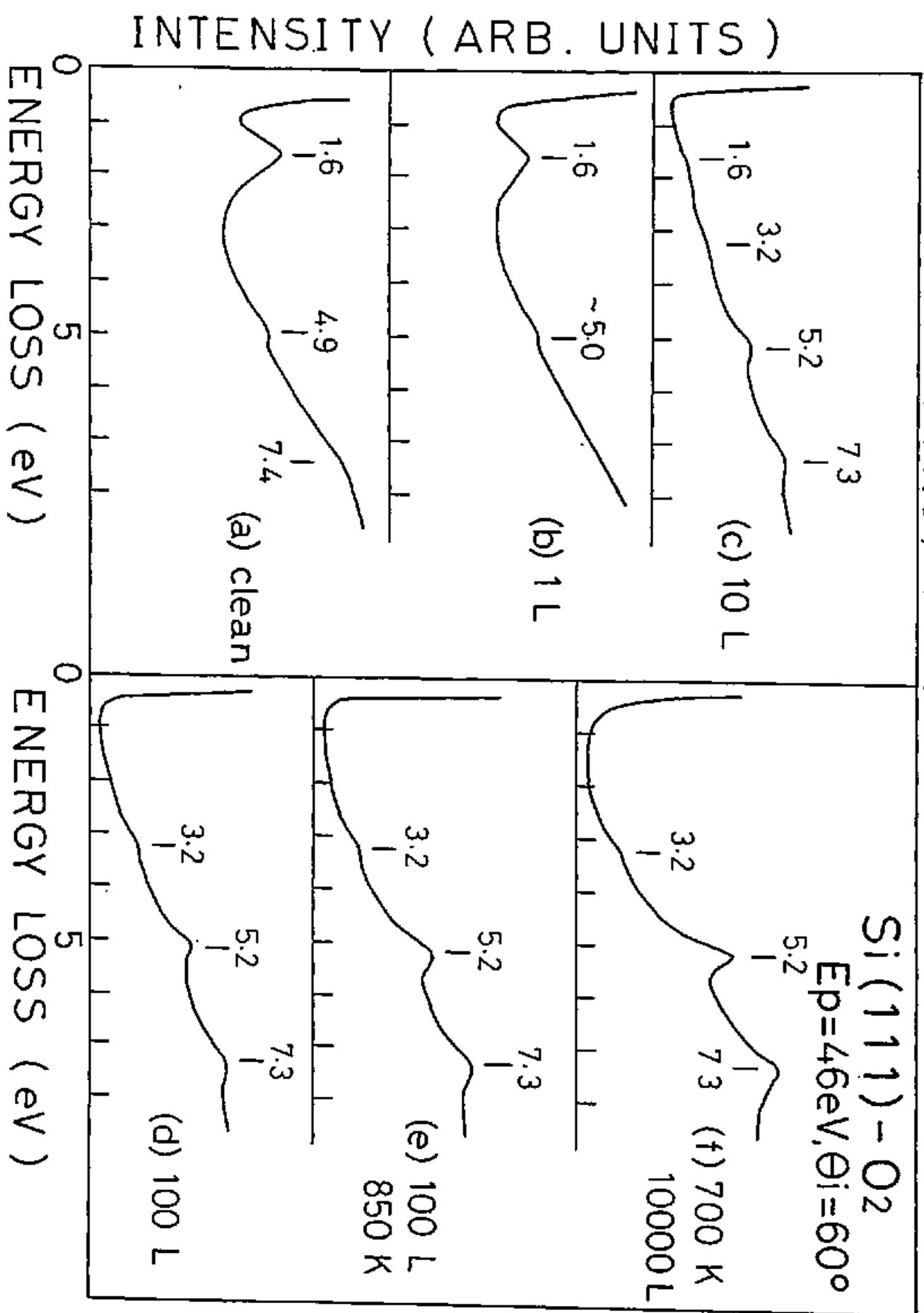
の E E L S スペクトルである。H₂O の分圧の増加は真空系内器壁での O₂ による H₂O の置換脱離及び O₂ 試料中の微量の H₂O の存在によると思われる。この場合、96, 108, 123 meV 位 - 7 は影響をうけないが、460 meV 位 - 7 の強度が ~ 14 倍に増加している。

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 $E_p = 96$ eV を行なった。本研究で測定した電子遷移 E E L S の特長は数分しないモード ($N(E)E$ - 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 に 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の位 - 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 850 K に 1

図 3-6 Si(111)-O₂ 吸着面の電子遷移 EELS XPS 7 L



分同加熱すると25にピーク強度が増加する(～1.5倍)(図3-6(c))。ピークのエネルギーシフトは観測されない。

Si(111) 清浄表面を700 Kに加熱して7/10000 L (10^{-5} Torr $\times 10^3$ 秒) の O_2 に露出した場合, 3.2, 5.2, 7.3 eV の損失ピークが最大強度で観測される。

3-1-2 考慮

1. 常温における O_2 の吸着状態

O_2 の吸着状態を考慮する前に Si(111) (7 $\times$ 7) 清浄表面の EELS スペクトルについて簡単に述べる。清浄表面の EELS スペクトルには連続的なエネルギー損失が観測され、また弾性散乱ピークもグローバルに存在する(自然幅 15.5 meV) (図3-2(d))。この2つの現象はともに quenched (1 $\times$ 1) 表面では観測されず⁴³⁾ また原子状氷の吸着により消失する。^{44, 45)} ゆえにこれは (7 $\times$ 7) 表面特有の表面状態に起因する現象である。この現象に関しては、表面プラズマエンのダイニング^{46, 47)} 微量の炭素による効果⁴⁸⁾ など、従来いくつかの説明が試みられてきたが、現在のところ弾性散乱ピークの幅は非常に低エネルギー (< 1 meV) の2次元プラズマエンの励起、連続的な損失は electron-phonon coupling を伴った表面準位間(あるいは準

他内)の遷移とすると、^{48, 49)} 所有力である。

Si (111) (7×7) 清浄表面を O_2 に露出した場合、弾性散乱ピークはブロードであり、連続的損失も消失しているように見えた (図 3-2 (b) - (c))。これは、LEIS の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ピークの広がり、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)-NO 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) - O_2 吸着面 (300 K, 1 L) 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 に損失ピークが観測された (図 3-2 (b))。これらの振動ピークの帰属を決定することにより、長年論争の的となっていた初期吸着段階におこる O_2 の吸着状態が解明された。

Si (111) - O_2 吸着面 (300 K, 1 L) を加熱した場合の EELS スペクトルの変化は以下のようにまとめられた。

① 400 K に加熱すると 155 meV ピークのみが消失し、他のピークは変化しない (図 3-3 (b))。

② 700 K に加熱すると 96 meV ピークの強度が減少し、108, 123 meV ピークは変化しない (図 3-3 (c))。

③ 850 K に加熱すると 108, 123 meV ピークは同時に 93, 121 meV ピークにおきかわる (図 3-3 (d))。

以上の結果により, $108, 123 \text{ meV}$ $\nu_1 - 7$ は同一吸着種の振動モード, $96, 155 \text{ meV}$ $\nu_1 - 7$ 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る。

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 $125 - 140 \text{ meV}$ であり、この領域での吸収 $\nu_1 - 7$ 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つている。⁵²⁻⁵⁴⁾ したがつて, 123 meV $\nu_1 - 7$ は Si-O-Si 反対称伸縮振動と同定でき、この $\nu_1 - 7$ の存在は Si-O-Si 吸着種が形成されたことを示している。 $\text{Si}(111)$ 表面で形成される Si-O-Si 吸着種として 1, 2, 2 のモデルが考えられる。1 つは 2 つの表面層一層 Si 原子間にまたがつて形成される Si-O-Si 結合のモデル (図 3-7 (a))、もう 1 つは 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る Si-O-Si 結合のモデル (図 3-7 (b)) である。²⁾

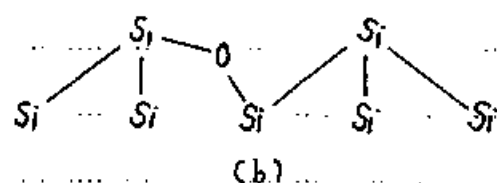
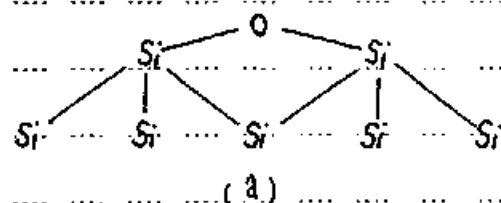


図 3-7 Si-O-Si 吸着モデル

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

(a) Si (111) (7×7) 表面を H_2O 蒸気 に 露 出 し た 場 合 ,
 $SiOH$ 又 は SiH 吸 着 種 が 形 成 さ れ , $Si-OH$ 伸 縮 振 動 に
 属 する 損 失 $\nu=7$ が 95 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 と 考 え ら れ た 。 $Si-OH$ 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 。

(a) $96\text{ meV } \nu=7$ の 強 度 の 40% 存 在 性 は 弾 性 散 乱 $\nu=7$
 の 1 の と 類 似 し て い る (図 3-4) 。 よ っ て $96\text{ meV } \nu=7$
 の エ ネ ル ギ ー 損 失 機 構 は 双 極 子 散 乱 で あ る。^{29,30)}
 後 述 し る よ う に , $96\text{ meV } \nu=7$ が 帰 属 さ れ た る $\nu=7$ 吸
 着 種 の $Si-O-Si$ 吸 着 種 に 対 す る 相 対 量 は 小 さ い 。 以
 し か か ら ぬ じ ゅ $Si-O-Si$ 吸 着 種 の 対 称 , 反 対 称 伸 縮 振 動
 $\nu=7$ ($108, 123\text{ meV } \nu=7$) と は ほ ぼ 属 し た $\nu=7$
 強 度 が 得 ら れ て い る と い う こ と は , $96\text{ meV } \nu=7$ の
 振 動 モ ー ド が 非 常 に 大 き い 表 面 垂 直 方 向 の 動 力 学 的
 双 極 子 モ ー メ ン ト 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 。
 $155\text{ meV } \nu=7$ 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 独 の O 原 子 の 吸 着 モ デ ル で
 は $155\text{ meV } \nu=7$ 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 $2\pi^* \text{ 反 結 合 性 軌 道 } \sigma$
 を 占 め た 電 子 数 に 関 し て ν プ ロット し た も の で あ る。⁵⁹⁾
 超 酸 化 状 (superoxide-like) あ る い は 過 酸 化 状 (peroxide-

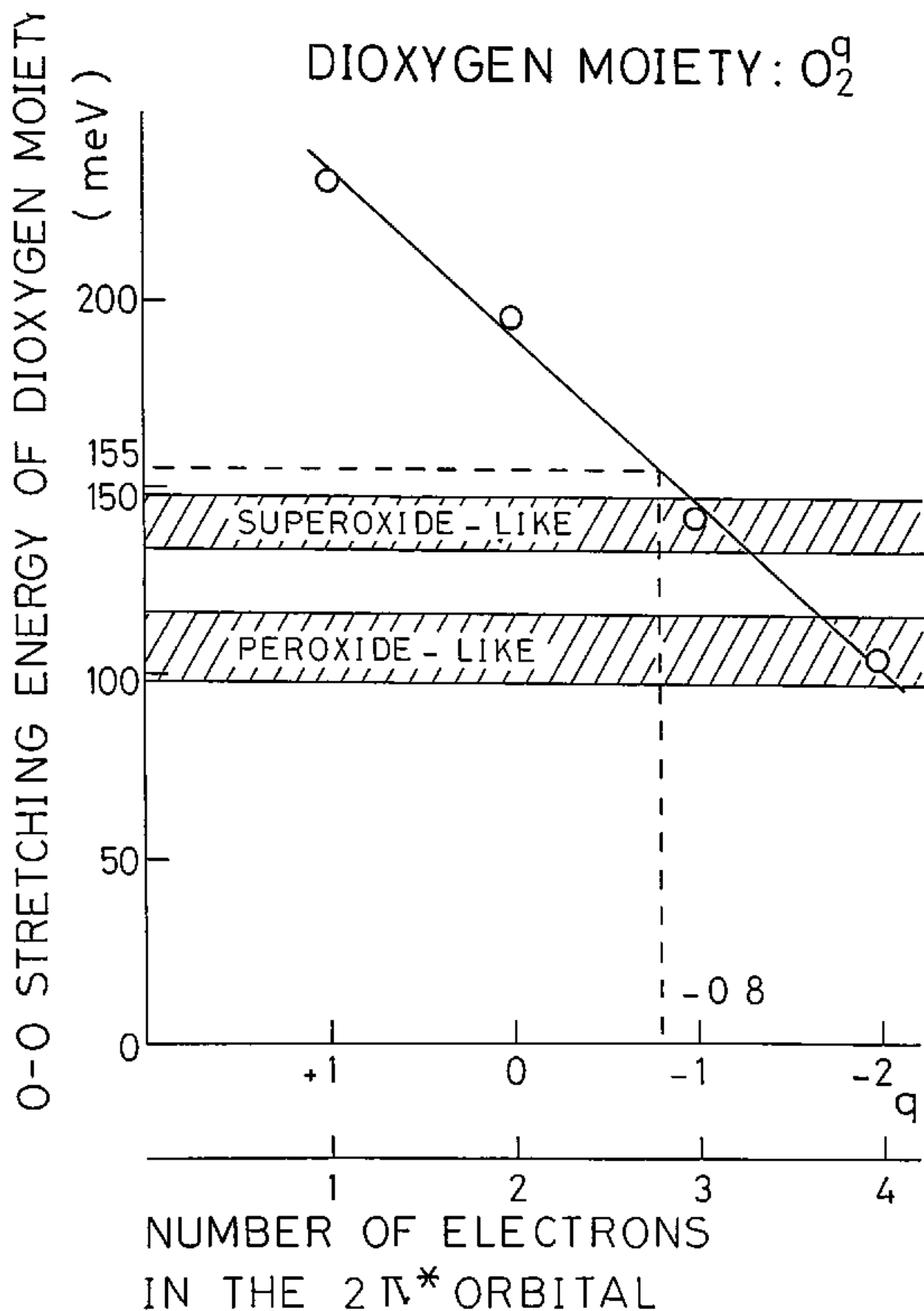


図 3-8 DIOXYGEN MOIETY O_2^1 の O-O 伸縮振動エネルギー

-like) 金属 - O_2 錯体におりる $O-O$ 伸縮振動エネルギーの含まれた領域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が 155 meV であること、これは、基板の Si 結晶から $O-O$ $2\pi^*$ 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る。したがって、問題の分子状態吸着種は超酸化状態と考えることがでる。Goddard¹⁶⁻¹⁷⁾ は $Si(111)$ 表面上に O_2 が分子状態吸着する場合、 Si 超酸化状態吸着種が形成されたことを理論計算の結果から導いており、これは我々の結果と一致する。Bhandia と Schwarz の理論計算による Si^{O-O} 、 Si 上 Si ¹⁸⁾ は過酸化状態に近く、 $O-O$ の伸縮振動のエネルギーが 118 meV と予想されたため、我々の結果が正しいと否定された。Ibach¹⁹⁾ は、 $Si(111)-O_2$ 吸着面 (100 K) の EELS スペクトルを測定して分子状態 O_2 吸着種を検出してゐる。また、表面垂直双極子選択則²⁹⁻³⁰⁾を用いて振動モードの個数を解析する。これにより、分子状態吸着種を Si^{O-O} と同定してゐる。現在、 155 meV モードについてはそのエネルギー損失過程が未知であるが、入射電子エネルギーが小さい場合には検出されず、大きい場合に検出されたこと、また、主として衝突散乱による励起の可能性が強い。したがって表面垂直双極子選択則の適用については疑問が残る。

以上により、 $Si(111)(7\times 7)$ 表面を 1 L の O_2 に露出した場合、 $Si-O$ 、 $Si-O-Si$ 、 Si^{O-O} の 3 つの吸着種が形

成されたことが導かれた。EELSスペクトルから
 直接これ3つの吸着種の相対的な表面濃度を見積
 ったことは、エネルギー損失過程：動力学的双極子
 エクスチングの太まじ、双極子-双極子相互作用の大
 きき等によっての補正が必要とされたため至難であ
 る。ここにEELSスペクトルの加熱変化に基づいた
 の見積りを示す。Si(111)-O₂吸着面(300 K, 1 L)
 を400 Kに加熱すると155 meV $\nu=0$ ピークは消滅する(図
 3-3 (b))。これはSi $\nu=0$ 吸着種が分解したことを示して
 いる。理論的研究からSi $\nu=0$ 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予想されている¹⁷⁾が、本
 研究では96, 108, 123 meV $\nu=0$ ピークの強度の増加は測定上
 から見えない。よってSi $\nu=0$ 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。700 Kに加熱すると96
 meV $\nu=0$ ピークは $\sim 50\%$ 減少する(図3-3 (c))。これは
 Si-O吸着種の $\sim 50\%$ 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 $\nu=0$ ピークの強度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10 L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と報告している。

彼らは Si-O 吸着種を族出してゐるが Si-O 吸着種の族出は本研究でも 1 L でのみ可能である。Hollinger と Himpel^{12,13)} は 1 L では O_2 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ゐる。彼らの同定の根拠は 1 L の O 原子と結合したことから 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論から説明できる。即ち、 $\theta \sim 0.2$ の吸着量ではほとんどの 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る。Hollinger と Himpel^{12,13)} は 1 ~ 15 L の O_2 に露出した Si (111) 表面の UPS (価電子帯) 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ゐる。これは本研究の結果と一致する。Goddard^{5,16,17)} 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ゐるが 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ゐる。1 L における吸着モデルは図 3-9 (d) に示されてゐる。

Si (111) (7×7)- O_2 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 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

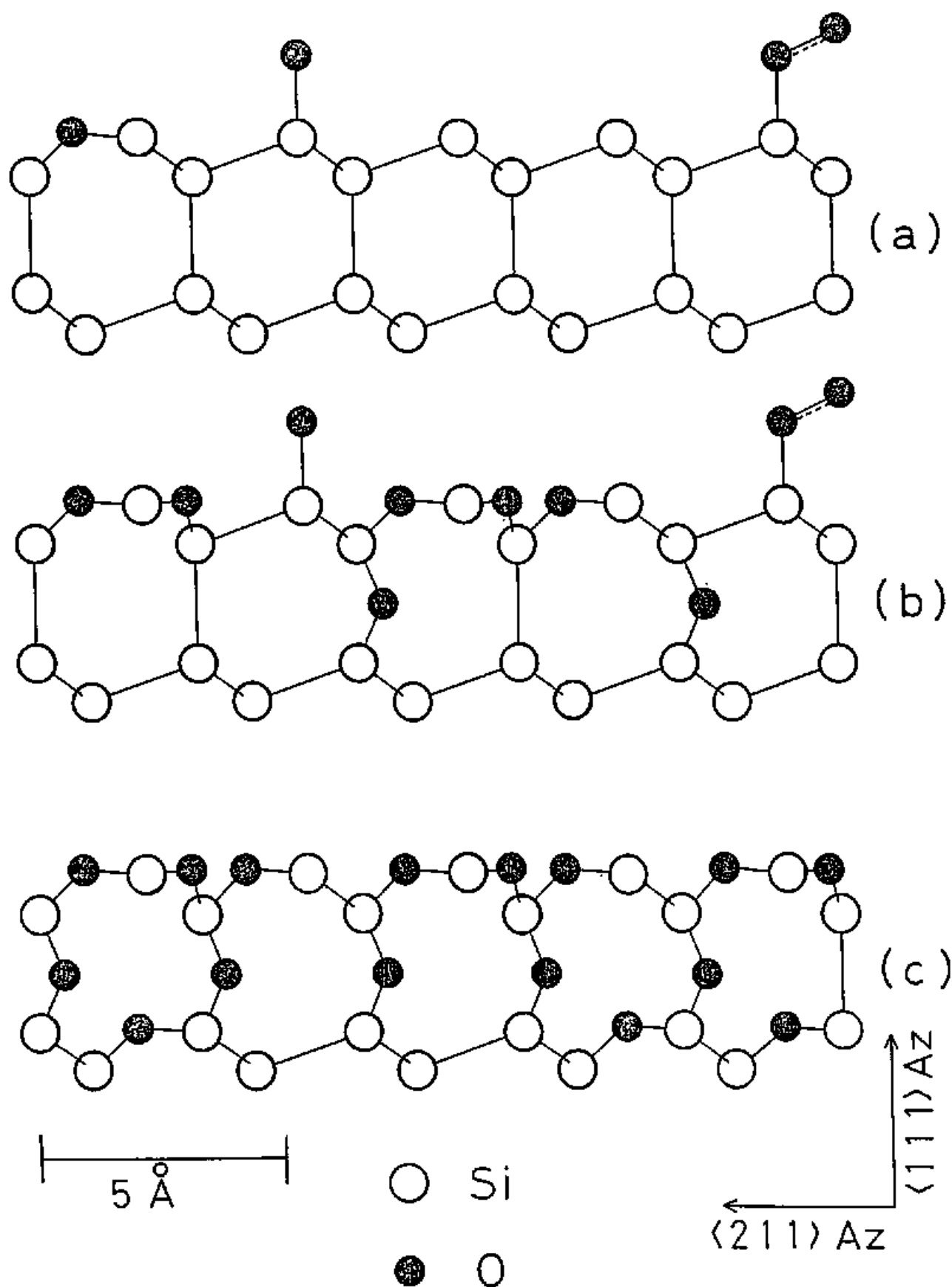


図3-9. Si(111)-O₂吸着面の吸着構造モデル

て 96 meV ν -7 と重なって観測された (図 3-2 (c))。 ν -7 と 7 とは 7 以上 7 以下に 7 以下に述べた (3-1-2, 3 節)。 123 (124) meV ν -7 の 96, 155 meV ν -7 に対する相対的強度は増加している。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 π - π の表面垂直成分が大きい) の形成などによると考えられた。

露出量 10 ~ 100 L の場合 ($\theta \sim 1 - 1.5$, 図 3-1), 108, 123 meV ν -7 は 2.5 に 92, 126 meV に 7 とし, 50 meV に ν -7 が現われた (図 3-2 (d), (e))。 50, 92, 126 meV の各 ν -7 はそれぞれ Si-O-Si 面内 (あるいは面外) 変角, 対称伸縮, 反対称伸縮振動と同一で与えられる。^{55, 56} これ 5.3 μ の ν -7 が大まな強度で観測されることから, 露出量が大さい場合, 主として Si-O-Si 吸着種が形成されたことがわかる。 10 - 100 L の露出量でも Si-O 吸着種は存在すると思われたが Si-O 伸縮振動による損失 ν -7 (96 meV) が 92 meV の大まな ν -7 と重なったため分離できていない。 155 meV ν -7 は観測され $\text{Si}^{0=0}$ 吸着種が存在することになった。

$\text{Si}(111)\text{-O}_2$ 吸着面 (300 K, 10 - 100 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, $\text{Si}^{p=0}$ 吸着種が分解し, Si-O 及び Si-O-Si 吸着種が形成される。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 π -7 峰が現れ 93, 121 meV にシフトした (図 3-3 (d))。93, 121 meV π -7 峰は現れ Si-O-Si 吸着種の形成, 反方向伸縮振動と関係で、 π -7 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 π -7 峰消失し $\text{Si}^{p=0}$ 吸着種が分解したことがわかる。155 meV π -7 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ないものと示された。50, 92 (90), 126 (130) meV の 3 本の π -7 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 吸着種に帰属された π -7 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

であることから、振動 E_{EL} S におけるピーク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る。一方、 $Si(111)$ - O 吸着面 ($300K$, $1L$) を $850K$ で加熱した場合振動ピーク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がわかる。これは重要度限性度の大きい 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る。

3. 振動ピーク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する (図 3-2 (b) - (e), 図 3-3 (d) - (f))。これはこのピークシフトは $Si-O-Si$ 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⁵⁸⁾ など種々の要因の重なりた結果と考えられる。単純な二等辺三角形型 $Si-O-Si$ フラスタ⁵⁹⁾ 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 (それぞれ E_a , E_s , E_b とする) は結合角 α と関係づけることがでる。原子価力場近似⁵⁹⁾ を採用すると次の関係式が成立する。

$$\begin{aligned} \omega^3 - \left[\left(1 + \frac{2m_{\text{Si}}}{m_{\text{O}}} \right) (E_a^2 + E_s^2 + E_b^2) E_a^2 / E_s^2 E_b^2 \right] \omega \\ + 2 \left(1 + \frac{m_{\text{Si}}}{m_{\text{O}}} \right) \left(1 + \frac{2m_{\text{Si}}}{m_{\text{O}}} \right) E_a^2 / E_s^2 E_b^2 = 0, \\ \omega = 1 + \frac{2m_{\text{Si}}}{m_{\text{O}}} \sin^2 \frac{\alpha}{2}, \end{aligned} \quad (3-1)$$

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 became した。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 $\alpha \sim 132^\circ$ と見積もることができた。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 に加熱した場合には $\alpha \sim 136^\circ$ と見積もることができた。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 $\alpha = 144^\circ - 152^\circ$ の値に近づくことがわかった。また

以上の単純なモデルを仮定すると振動ピークのシフトは Si-O-Si 結合角の変化に対応することがわかった。 Si-O の結合距離としてガラス状 SiO_2 の値 $1.62 \text{ \AA}$ ⁶⁰⁾ を仮定すると、二等辺三角形型 Si-O-Si テラスタ一の 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 $\sim 2.96 \text{ \AA}$

と見積もることが出来る。Si結晶に於ける Si-Si 結合距離が $2.35 \text{ \AA}$ であるから、 Si-O-Si 吸着種の形成は $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 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る。

以上の結果は単純なモデルに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く見積もりにてある。しかし定性的には以上の結論は正しいと思われる。

4. $\text{Si}(111)$ 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 膜が形成されるか否かを決定するため、 $\text{Si}(111)$ 表面を 700 K で 100.00 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 に大きな損失ピークが観測された (図 3-3 (2))。ガラス状 SiO_2 の光学テータから計算されたエネルギー損失関数からは ~ 60 , ~ 100 , $\sim 150 \text{ meV}$ にピークが存在することが予想された。

14.61) 本研究で得られた Si 酸化膜で観測された $\pi^* - 7$ のエネルギー値 (50, 93, 136 meV) はこれと大きく離れている。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。Ibach⁵⁷⁾ 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 $\pi^* - 7$ を観測している。おおよそ低圧の酸化条件はより高い O_2 圧力を用いているものと推測される。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、超高真空系内で行なっても、残留 H_2O 蒸気の影響による影響はある程度避けられないものである。⁵⁸⁾ 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って H_2O の分圧が高くなり、 H_2O の吸着によって 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 EEL S スペクトルである。960 meV に観測された損失 $\pi^* - 7$ は H_2O の吸着によって形成された 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) にて 1 L の O_2 に露出した場合の EEL S スペクトルである。460 meV にピークが観測され、残留 H_2O 蒸気の吸着が避けられなかったことがわかった。図 3-5 (b) は残留 H_2O の分圧が ~ 10 倍になった状態 (状態 B) における 1 L の O_2 に露出した場合の EEL S 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 (111) (7×7) 清浄表面を H_2O に露出する場合、10 L 以下の露出量では振動ピークは観測されない。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ることが考えられる。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る。

6. 電子遷移 EELS スペクトルの解釈

Si (111) (7×7) 清浄表面の電子遷移 EELS スペクトルには、1.6 (S₁), 4.9 (E₁), 7.4 (S₂) eV に損失ピークが観測された (図 3-6 (a))。これは従来報告されているスペクトル^{7, 43)} とよく一致してゐるが、これと上に報告されてゐる ~3.2 eV (E₁) ピーク⁷⁾ 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一とされている。O₂ の吸着により、これら清浄表面の損失ピークの強度は減少する (図 3-6 (b))。S₁ 遷移の場合、始状態は UPS で 7 eV 準位以下の 8.5 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る。⁴²⁾ 酸末の吸着種 1 つにつき dangling-bond が 1 つ消失する (酸末の太さ ~ 重炭酸性度のため back-bond に侵入して消失する) と仮定すると、S₁ ピークの減少から酸末の吸着量を見積もることが出来る。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% 減少する (図 3-6 (a) - (c))。したがって酸末の吸着量は 1 L の場合は $\theta \sim 0.2$, 10 L の場合は $\theta \sim 0.9$ と見積もることが出来る。これは AES

による見様より、(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 $\text{E}^{\circ}-7$ は 3.2, 5.2, 7.3 eV に出現し、これの $\text{E}^{\circ}-7$ 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る(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 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 K, 100 L) を 750 K に加熱した場合、3.2, 5.2, 7.3 eV の損失 $\text{E}^{\circ}-7$ の強度が増加⁹⁼⁰ した(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) → 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も示している。

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 EEL スペクトルが良く似てゐることから、 O 原子が二重結合で表面 Si と結合するモデルを提唱した。しかし電子遷移 EEL スペクトルは $Si-O-Si$ 吸着種を仮定しても解釈でき、 SiO 分子との類似は偶然のようである。Fujiwara⁵⁾ は O_2 に露出した $Si(111)$ 表面の電子遷移 EEL 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 $8.6, 10.1\text{ eV}$ 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。しかし本研究の結果からこれは $Si-O-Si$ 結合角の変化に対応づけたことがでさる。Garner⁵⁾ は初期吸着の段階において、表面準位を消滅させるが $Si\ 2p$ 内殻 ^{$q=0$} レベルをシフトさせない吸着種を見出し、これを $Si^{q=0}$ 吸着種と同定した。しかし $Si^{q=0}$ 吸着種は $Si\ 2p$ 内殻 ^{$q=0$} レベルをシフトさせたことと理論的研究から導かれ^{16, 17)} かつ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⁾ から原子状吸着種から S も I

オシの脱離がなされたことが確認されており、 0°C イオシの脱離は分子状吸着のため手には存し存い。Ibach^{5, 11)}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 $\sim 1\text{ L}$ の領域での測定を行なっていないため Si-O 吸着種を検出していない。Hollinger¹²⁾ と Himpel^{13, 14)} 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対する振動/電子遷移 EELS, LEED, AES による研究の結果を以下にまとめる。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 , $\theta \sim 0.2$) において正に 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 原子が 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、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有する。

(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 吸着種に変化する。また加熱により O 原子は Si 結晶内部に侵入する。

(5) 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。

(6) 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) 膜が形成される。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) が必要だろうと考えられた。

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る。この章は又この部分に大別される。

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る。

3-2-2 章では H_2O 吸着面における角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する。

3-2-1 表面反応過程

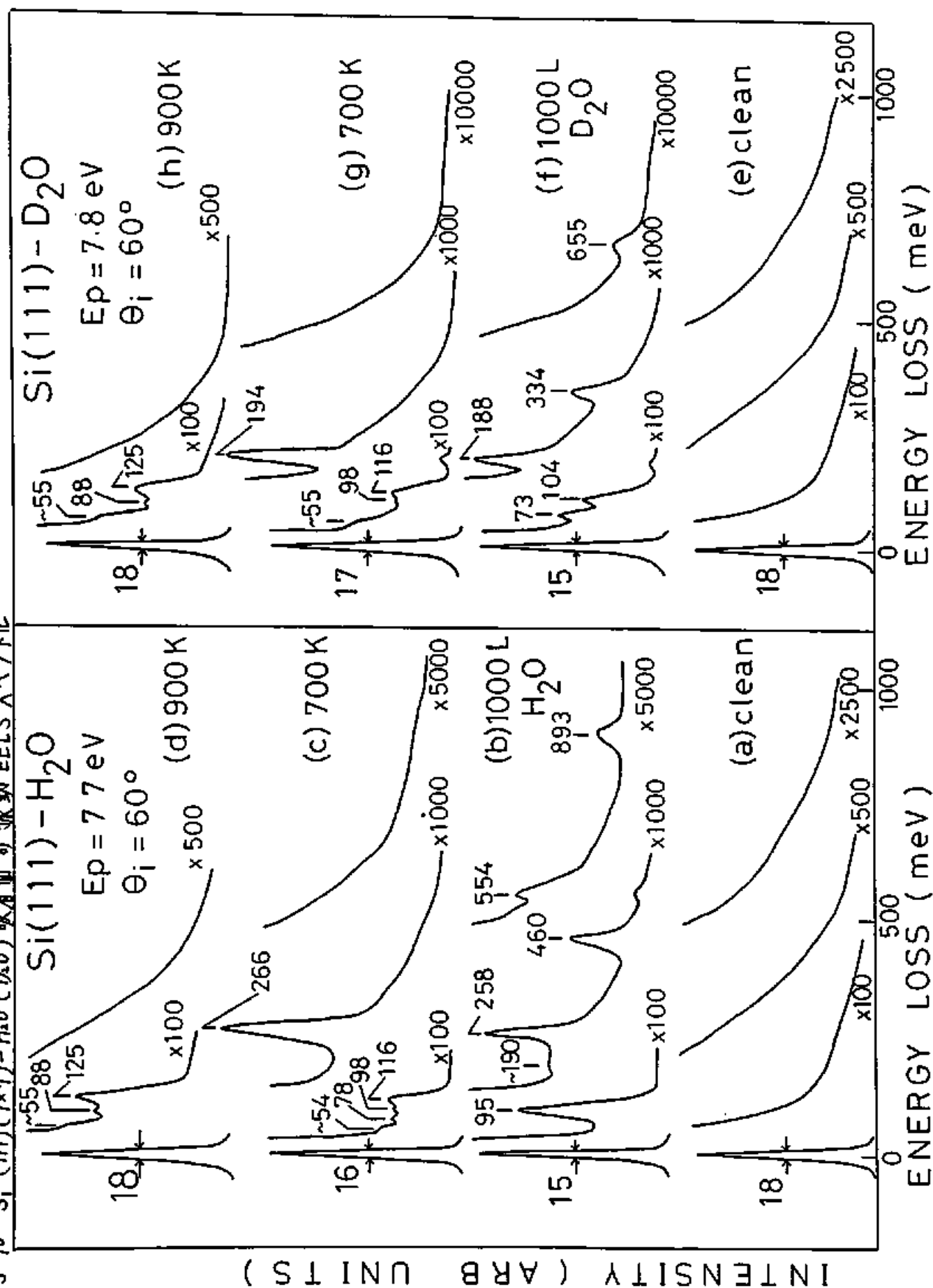
1 実験結果

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するが (7×7) LEED パターンは残存する。

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について行なへ、 E_p 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

図 3-10 Si(111)(7×7)-H₂O(D₂O)吸着面の振動EELSスペクトル



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 まで反応連続的なエネルギー損失が存在する (図 3-10 (a), (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なエネルギー損失の強度が減少し、95, ~ 170 , 258, 460, 554, 893 meV に損失ピークが観測される。各ピークのエネルギー値および相対的な強度は ~ 50 - 2000 L の露出量領域では露出量による一定であり、吸着状態は単一であることがわかる。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、また連続的な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 ~ 54 , 78, 98, 116 meV に 4 本の損失ピークが観測される。258 meV ピークは 266 meV にシフトし、ピークの強度 (面積) は約 2 倍になる。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 以下になっている。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 - π^* は消失し、 $\sim 55, 88, 125$ meV に π - π^* 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 - π^* 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 - π^* は消失し、 $\sim 55, 98, 116$ meV に π - π^* が現われた。188 meV π - π^* は 194 meV にシフトし、 π - π^* の強度 (面積) は約 2 倍になる。また π - π^* の幅は広くなる。334, 655 meV π - π^* は消失する。

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 - π^* は消失し、 $\sim 55, 88, 125$ meV に π - π^* 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 mode)。清浄表面では 1.6 eV の π - π^* 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 - π^* 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))。

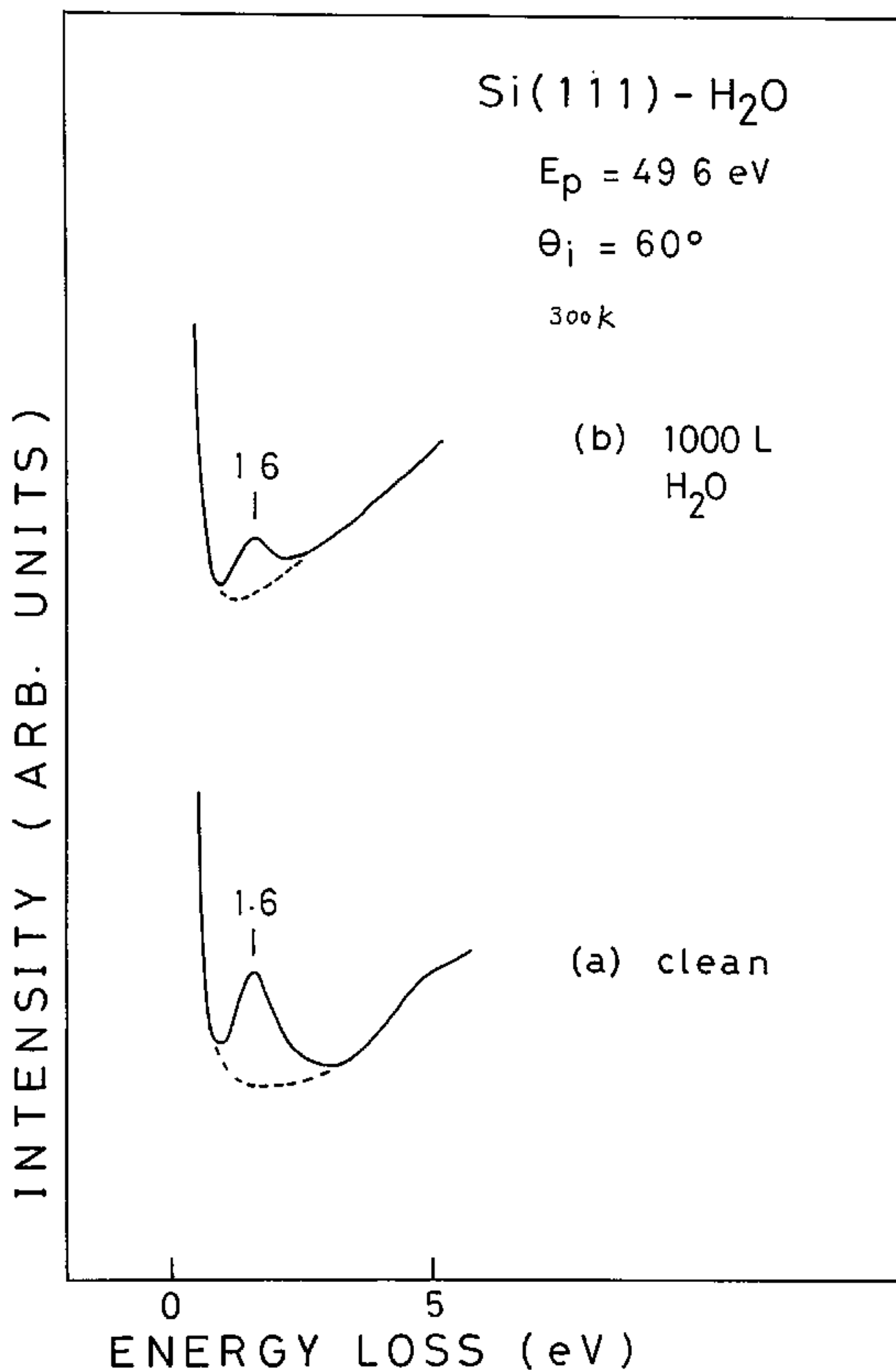


図 3-11 Si(111)(7×7) - H₂O 吸着面の電子遷移 EELS スペクトル

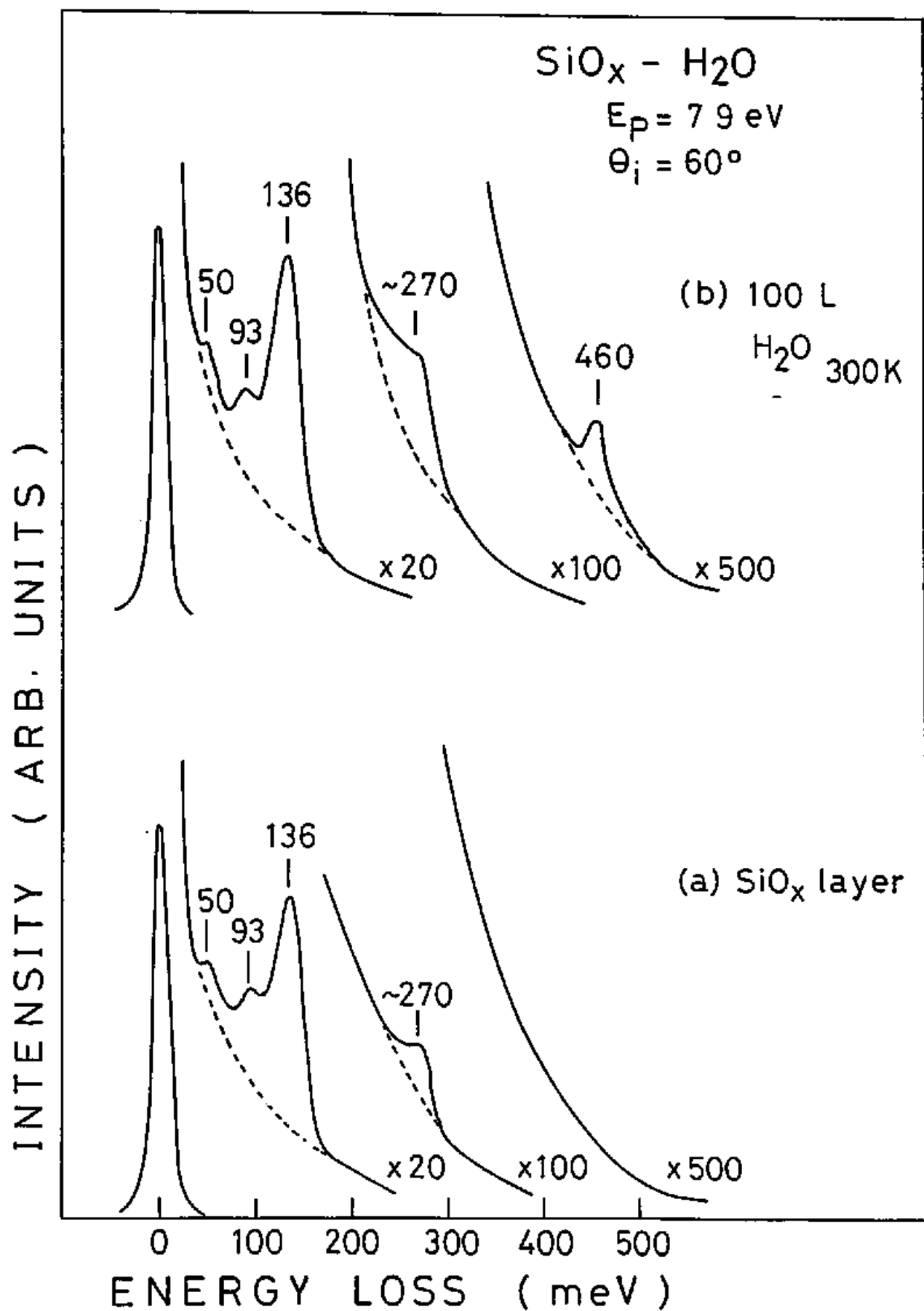
図 3-12 は酸化した Si (111) 表面とその酸化面上に H_2O を吸着させた場合の振動 EELS スペクトルである ($E_p = 7.9 \text{ eV}$)。Si (111) 表面の酸化は 700 K で 10000 L ($10^{-5} \text{ Torr} \times 10^3 \text{ 秒}$) の O_2 に露出することにより行なった。この場合、EELS スペクトルには 50, 93, 136 及び $\sim 270 \text{ meV}$ に損失ピークが観測された (図 3-12 (a))。この表面を 300 K で 100 L の H_2O に露出した場合、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、連続的なエネルギー損失が存在する (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 ($< 1 \text{ meV}$) の低次元フォノン励起、連続的なエネルギー損失は 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る。^{45-48, 49)}

Si (111) (7×7) 清浄表面を H_2O (D_2O) 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 H_2O 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



と示されている。本研究で得た電子遷移 $E E L S$ では、清浄表面の $Si L^0 = 7$ (1.6 eV) の強度は 1000 L の H_2O に露出した後には $\sim 60\%$ 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。以下で述べるように H_2O 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 H_2O の吸着量は $0 \sim 0.3$ と見積もることができ、Meyer と Vrakking の結果とだいたいに一致した結果が得られた。 $Si(100)(2 \times 1)$ 表面を 300 K で H_2O 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 H_2O の平均付着確率 (気体分子 1 L が表面に衝突したとき表面に化学吸着する確率) は $Si(111)(7 \times 7)$ 面の場合 $Si(100)(2 \times 1)$ 面の $\sim 1/1000$ である。⁴⁴⁾

$Si(111)(7 \times 7) - H_2O(D_2O)$ 吸着面 ($300 \text{ K}, 1000 \text{ L}$) では $95, \sim 190, 258, 460, 554, 893 \text{ meV}$ ($73, 104, 188, 339, 655 \text{ meV}$) に損失 $L^0 = 7$ が観測される (図 3-10 (b), (d))。これらの $L^0 = 7$ の帰属を決定することにより $Si(111)$ 面上の H_2O 分子の吸着状態に関する情報を得ることができると考えられる。

$Si(111) - H$ 吸着面の $E E L S$ による研究結果⁴⁵⁾ とを参照することにより、 $258(188) \text{ meV}$ $L^0 = 7$ は $Si-H$ ($Si-D$) 吸着種の $Si-H$ ($Si-D$) 伸縮振動と同定できる。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。

$960(334) \text{ meV}$ ピークは $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 分子の光学モード⁴¹⁾を参照することにより $\text{O-H}(\text{O-D})$ 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。

$\text{Si}(111)-\text{H}_2\text{O}$ 吸着面上おける 95 meV ピークは、D置換により 73 及び 104 meV の2つのピークに分裂する(図3-10(b), (d))。 $\text{Si}(111)-\text{D}_2\text{O}$ 吸着面上おける $73, 104, 334 \text{ meV}$ の各ピークは吸着面を 700 K に加熱すれば全て消失する(図3-10(e))。したがって $73, 104 \text{ meV}$ ピークは共に SiOD 吸着種の振動モードに帰属することができる。

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

104 meV ピークは同位体シフトが比較的小さなこと、及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 分子⁴⁵⁾ や $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 分子⁴⁶⁾ の分光学的研究の結果 Si-OH 伸縮振動のエネルギーが $98-101 \text{ meV}$ であることから Si-OD の伸縮振動と同定できる。

$\text{Si}(111)-\text{H}_2\text{O}$ 吸着面上おける 95 meV ピークは、 Si-OH 伸縮振動による損失ピークと Si-O-H 変角振動による損失ピークが重なったものである。 $73, 104 \text{ meV}$ ピークの強度がほぼ等しいことから、 95 meV ピークに對

より2つのピークの電子もほぼ等しいものと考えられる。同様の結論は $\text{Si}(100)-\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 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- $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 吸着面では $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ($\text{D}-\text{O}-\text{D}$) 変角振動による振動ピークが ~ 200 (~ 145) meV に観測されている。⁶⁸⁾ しかし本研究では $\text{Si}(111)-\text{D}_2\text{O}$ 吸着面の EEL S スペクトルには ~ 145 meV の損失ピークが存在しない(図3-10(4))。 $\text{Si}(111)-\text{H}_2\text{O}$ 吸着面では ~ 190 meV に小さなピークが観測されるが、これは 95 meV ピークの double loss あるいは倍音と考えられる。

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

以上の同定のまとめを表3-1に示す。

以上により、 $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ は 300 K の $\text{Si}(111)(7\times 7)$ 表面上で H と OH (D と OD) に部分解離して吸着し、 $\text{SiH}(\text{SiD})$ 及び $\text{SiOH}(\text{SiOD})$ 吸着種を形成すると結論することができる。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 $\sim 50-2000$ L の領域で露出量によらず一定である。本研究では off-

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 + 460 meV 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 ν -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) に露出しなかつたの測定 (全露出量 500 L) をすることにより分子状吸着種の存在の可能性を調べたが分子状吸着種は検出されなかつた。Schaefer⁵²⁾ 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それらを SiH_2 吸着種の振動モードと同定した。(7×7) 表面に対する本研究では 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 章で述べる 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 $E_p \geq 7$ 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つて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-D 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 $\text{E}^{\circ}-7$ が双極子取能によっても観測されたという。これは Si-O-H (Si-O-D) 結合が直線状でないことを示している。 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 $5 \sim 75^\circ$ 傾いていると考えることができた。300 K の $\text{Si}(111)$ 表面上おける 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、 EEL S 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 $\text{E}^{\circ}-7$ 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 $\text{E}^{\circ}-7$ は消失し、 $\sim 54, 78, 98, 116$ meV ($\sim 55, 78, 98, 116$ meV) に新たな $\text{E}^{\circ}-7$ が出現する。 $\sim 54, 98, 116$ meV $\text{E}^{\circ}-7$ 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 $\text{E}^{\circ}-7$ 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 $\text{E}^{\circ}-7$ 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 $\text{E}^{\circ}-7$ と同定することができた。これは SiOH (SiOD) 吸着種の分解後の原子が 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

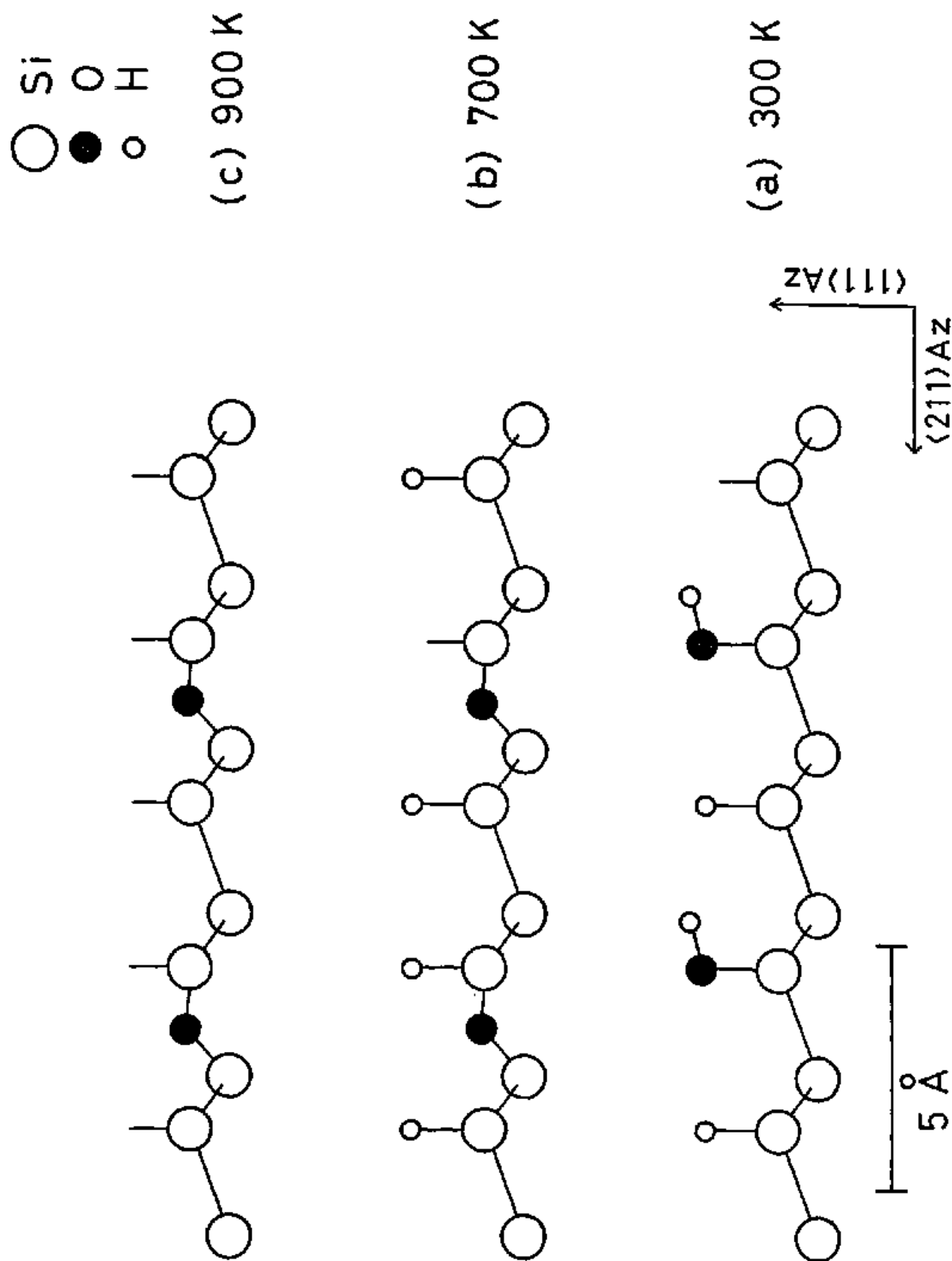


図 3-13 Si(111)-H₂O 吸着面の吸着構造モデル

Si-O-Si 吸着種を形成することを示している。

78 meV ν_1 は Si (111)-H 吸着面の EEL S による研究結果⁴⁾を参照することにより、表面垂直方向から傾いた結合軸をもつ SiH 吸着種 (以後これを α -SiH と呼ぶことにする) の Si-H 変角振動による損失 ν_1 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。 α -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。 α -SiD 吸着種の Si-D 変角振動による損失 ν_1 は重水素化した EEL による Si の光学 π - π^* ⁹⁾を参照すれば、 ~ 63 meV に存在したことが予想されたが、 ~ 55 meV の幅広い損失 ν_1 と重なり、分離できない (図 3-10⁸⁾)。

258 meV (188 meV) ν_1 は加熱によって、266 (194) meV にシフトし、 ν_1 の幅広いなり、強度が $\sim 100\%$ 増加する。Si-H (Si-D) 伸縮振動 ν_1 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。¹⁰⁾

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

ここに b_0, b_1 は実験的に決定された定数である。O と Si の電気陰性度がそれぞれ 3.5, 1.8⁷¹⁾ であることから η - 及び σ -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る。したがって 258 (188) $\rightarrow$ 266 (194) meV のシフトは Si-O-Si 吸着種の形成に伴う back-bond に O 原子が結合した η - 及び σ -SiH (SiD) 吸着種が形成されたことを示している。また ρ -7 種の広がり back-bond に結合した O 原子の数 (0 ~ 3) が異なる η - 及び σ -SiH (SiD) 吸着種が共存するたのと考えられる。700K に加熱後の吸着構造モデルを図 3-13(b) に示す。(σ -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ものと (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⁾

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

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

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

を与えられた。ここに 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。 χ は非調和性の程度を表わし

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

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

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

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

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

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、 $\hbar\omega$ 、 $\hbar\omega\chi$ は (3-4) 式より次式のように表わせる。

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

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

(3-9), (3-10) 式を (3-8) 式に代入することにより解離エネルギー 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により結合エネルギーを求めることができた (Birge - Spenser 外挿)³⁷⁾ (ただし二原子分子の場合、この方法で見積もった結合エネルギーは $\sim 10\%$ overestimate とれた傾向がある。) 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 と見積もられた。ここに得た結合エネルギーの値は H_2O 分子における O-H 平均結合エネルギー 4.8 eV³⁸⁾ とほぼ一致している。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O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ビーグは消滅
し、 ~ 55 , 88, 125 meVにビーグが観測された(図
3-10 (d), (h))。

266(194)及び78(-) meVビーグの消滅はH(D)が
(H_2 として⁴⁹)完全に脱離し、 H -及び $\text{O}-\text{SiH}(\text{SiD})$ 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、 ~ 55 , 88, 125 meVのビーグはそれぞれ
 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 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ビーグと特定することができ
る。対称、反対称伸縮振動のエネルギーにはシフト
がみられた(78 $\rightarrow$ 88, 116 $\rightarrow$ 125 meV)。第3-1章を述
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
簡単な研究を行った。図3-12(a)は700 Kの $\text{Si}(111)$
表面を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。この条件ではガラス状 SiO_2 層は形成されず SiO_x ($0 < x < 2$) 層が形成された。

50 meV ピークは Si-O-Si 面内 (あるいは面外) 変角、93 meV ピークは対称伸縮、136 meV ピークは反対称伸縮振動と特定できた。～270 meV のブロードなピークは強度の太さから 136 meV ピークの double loss あるいは倍音と考えられることができた。

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

460 meV ピークは O-H 伸縮振動による損失ピークと特定できた。～270 meV ピーク強度の増加は Si-H 伸縮振動ピークの出現による。～270 meV ピークの幅広の原因は back-band に 1～3 個の 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る。以上により、 H_2O は酸化した Si 表面に adsorb して 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できることができた。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 等²³⁾ は 100 K の Si (111) (7×7) 表面を H_2O に露出し、300 K に加熱した後 100 K に冷却して EELS の測定を行った。その結果 924 meV に損失ピークを観測し、これを Si-O-Si 吸着種の O 原子と水素結合し

と H 原子を含む、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 ビーグは Si(111)- H_2O 吸着面 (300 K, 1000 L) の EELS スペクトルに観測されず、また Si 酸化面に 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 300 K 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ていると結論できる。Ibach 等の測定は 100 K で行われており、 424 meV ビーグ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)(7×7) 表面と H_2O (D_2O) との相互作用に伴う振動 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)(7×7) 表面上で 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 サイト上に位置している。また SiOH (SiOD) 吸着種の OH (OD) 結合軸は表面垂直方向から (およそ $\sim 75^\circ$) 傾いている。O-H (O-D) 結合エネルギーは ~ 4.2 (4.5) eV と見積もられ、 H_2O 分子における O-H 平均結合エネルギー $\sim 4.8 \text{ eV}$ にほぼ一致する。

(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 で加熱した場合、全ての H (D) 原子は脱離し、 $Si(111)$ 表面上には $Si-O-Si$ 吸着種のみの残された。

(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 において $Si(111)$ 表面及び SiO_x 酸化面上の $SiOH$ 吸着種には水素結合は形成されず。

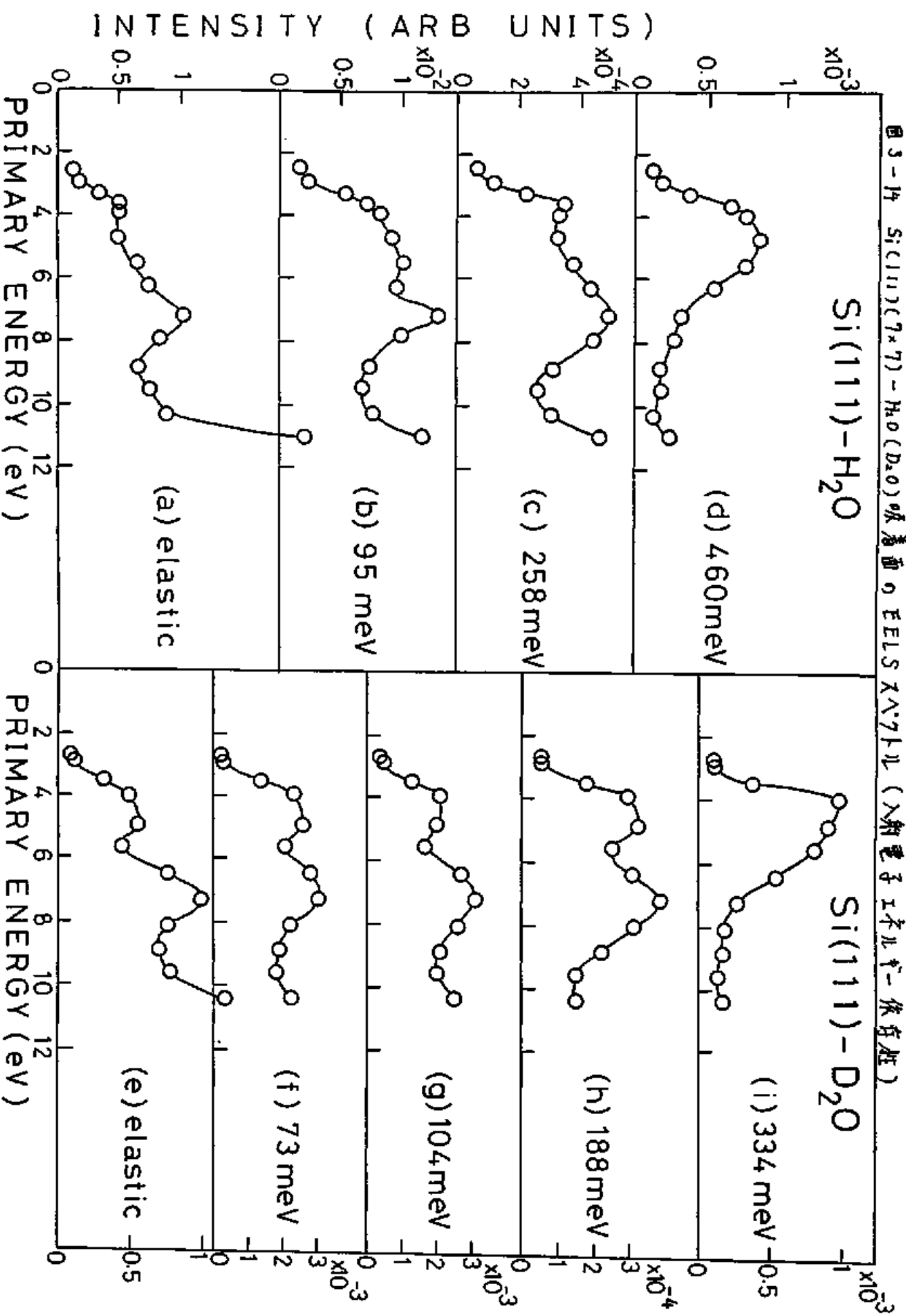
3-2-2 電子散乱過程

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 $(\Delta\theta)$ 依存性はそれぞれ特徴をもつため、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 $\text{Si}(111)-\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 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

$\text{Si}(111)-\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 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 $\text{Si}(111)-\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 吸着面の EELS スペクトルの弾性散乱 (elastic) $E_p = 7$ Å 及び 95 meV ($\nu_{\text{Si-OH}}$, $\delta_{\text{Si-O-H}}$), 258 meV ($\nu_{\text{Si-H}}$), 460 meV ($\nu_{\text{O-H}}$), $E_p = 7$ (elastic $E_p = 7$ Å 及び 73 meV ($\delta_{\text{Si-O-O}}$), 109 meV ($\nu_{\text{Si-OO}}$), 188 meV ($\nu_{\text{Si-O}}$), 334 meV ($\nu_{\text{O-O}}$), $E_p = 7$) (表 3-1 参照) の強度 (面積) を E_p の関数として 7° 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 による $I \sim 3.5(5.5) \times 10^{-10} \text{ A}$

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。 E_p の値には試料表面として 1.70 eV の γ -スリットとの接触電位差の違いによる補正を行なっている。 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 1.70 eV の γ -スリット (Mo) の仕事関数は $4.5 - 5.0 \text{ eV}$ と予想される。したがって、真の E_p は図 3-4 の各測定点の値より $\sim 0.5 \text{ eV}$ 高いものと思われる。しかしこの補正は以下の議論にはほとんど影響を与えない。

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 EEL S 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 E_p 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 ($\nu_{\text{Si-H}}$) $\text{E}^0 = 7$ の強度の E_p 依存性は elastic $\text{E}^0 = 7$ の強度のものと同様である。 460 meV ($\nu_{\text{O-H}}$) $\text{E}^0 = 7$ の強度の E_p 依存性は elastic $\text{E}^0 = 7$ の強度のものとは著しく異なる。

図 3-14 (e) - (h) は $\text{Si}(111) - \text{D}_2\text{O}$ 吸着面 (300 K , 1000 L , $\theta \sim 0.25$) の EEL S 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 ($\nu_{\text{O-D}}$) $\text{E}^0 = 7$ の強度の E_p 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 ($\nu_{\text{Si-D}}$) $\text{E}^0 = 7$ の強度の E_p 依存性は elastic $\text{E}^0 = 7$ の強度のものと同様である。 334 meV ($\nu_{\text{O-D}}$) $\text{E}^0 = 7$ の強度の E_p 依存性は elastic $\text{E}^0 = 7$ の強度のものとは著しく異なる。

図 3-15 の白丸及び黒丸は各 $k^0 = 7$ の強度と elastic $k^0 = 7$ 強度との比 (相対強度) の E_p 依存性を示している。図 3-15 (a) - (c) は Si (111) - H_2O 吸着面における 95 meV (ν_{Si-OH} , δ_{Si-O-H}), 258 meV (ν_{Si-H}), 460 meV (ν_{O-H}) $k^0 = 7$ の相対強度の E_p 依存性を表わしている。460 meV (ν_{O-H}) $k^0 = 7$ の相対強度は ~ 5 eV を中心とする $k^0 = 7$ を持っている。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る。95 meV (ν_{Si-OH} , δ_{Si-O-H}) $k^0 = 7$ の相対強度も ~ 5 eV を中心とした $k^0 = 7$ を持っている。258 meV $k^0 = 7$ の相対強度は比較的広い E_p 依存性を示している。

図 3-15 (d) - (f) は Si (111) - D_2O 吸着面における 73 meV (δ_{Si-O-D}), 104 meV (ν_{Si-O-D}), 188 meV (ν_{Si-D}), 334 meV (ν_{O-D}) $k^0 = 7$ の相対強度の E_p 依存性を表わしている。73 meV (δ_{Si-O-D}), 334 meV (ν_{O-D}) $k^0 = 7$ の相対強度は ~ 5 eV を中心とする $k^0 = 7$ を持っており、これは双極子散乱の理論では説明できない。104 meV (ν_{Si-O-D}), 188 meV (ν_{Si-D}) $k^0 = 7$ の相対強度は比較的広い E_p 依存性を示している。

Si (111) - H_2O (D_2O) 吸着面の EELS スペクトルの ΔE 依存性の測定結果を図 3-16 に示す。測定はエネルギー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 $k^0 = 7$ 強度は対数目盛で ΔE に関してプロットしてある。

図 3-16 (a), (b) に Si (111) - H_2O 吸着面の EELS ス

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

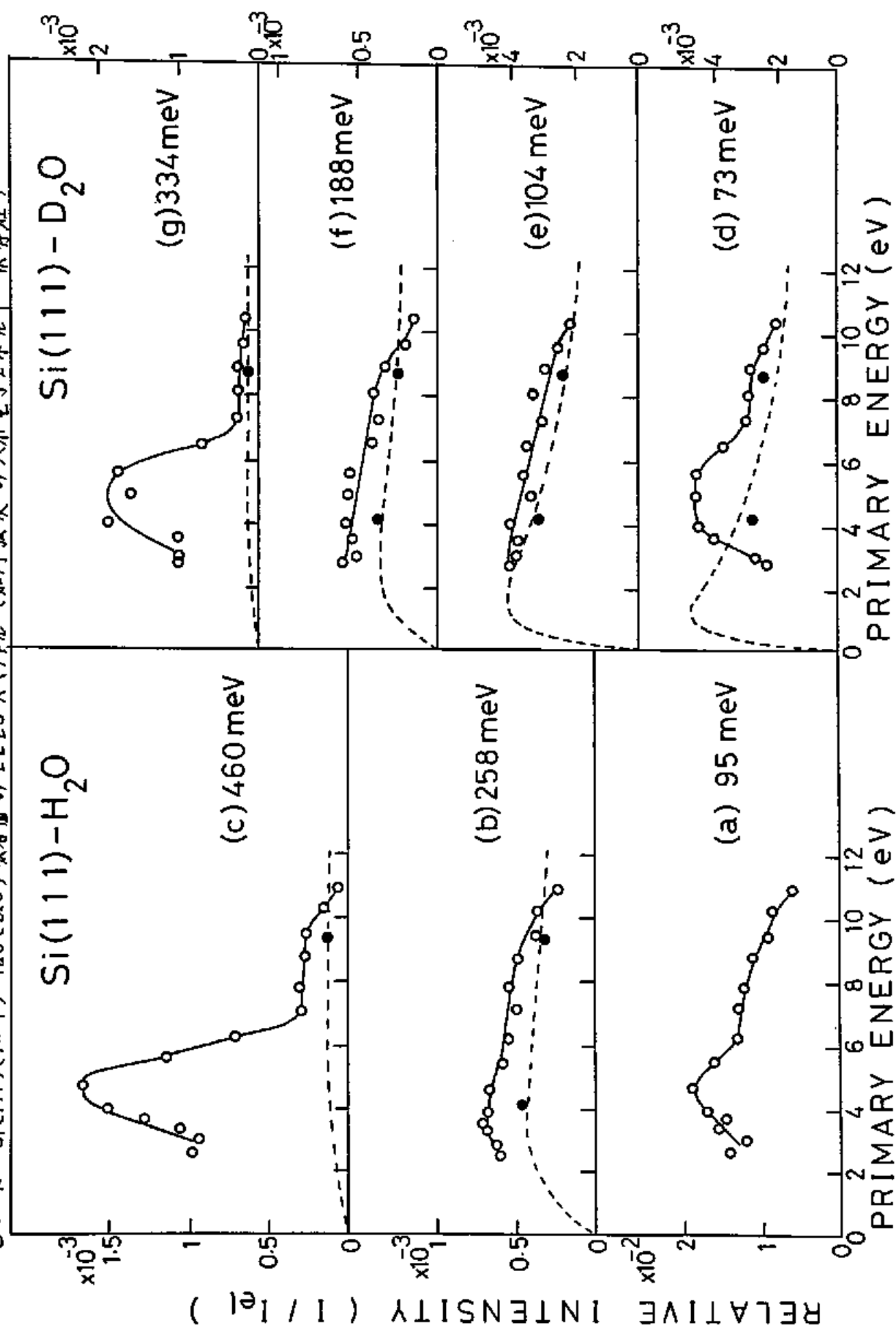
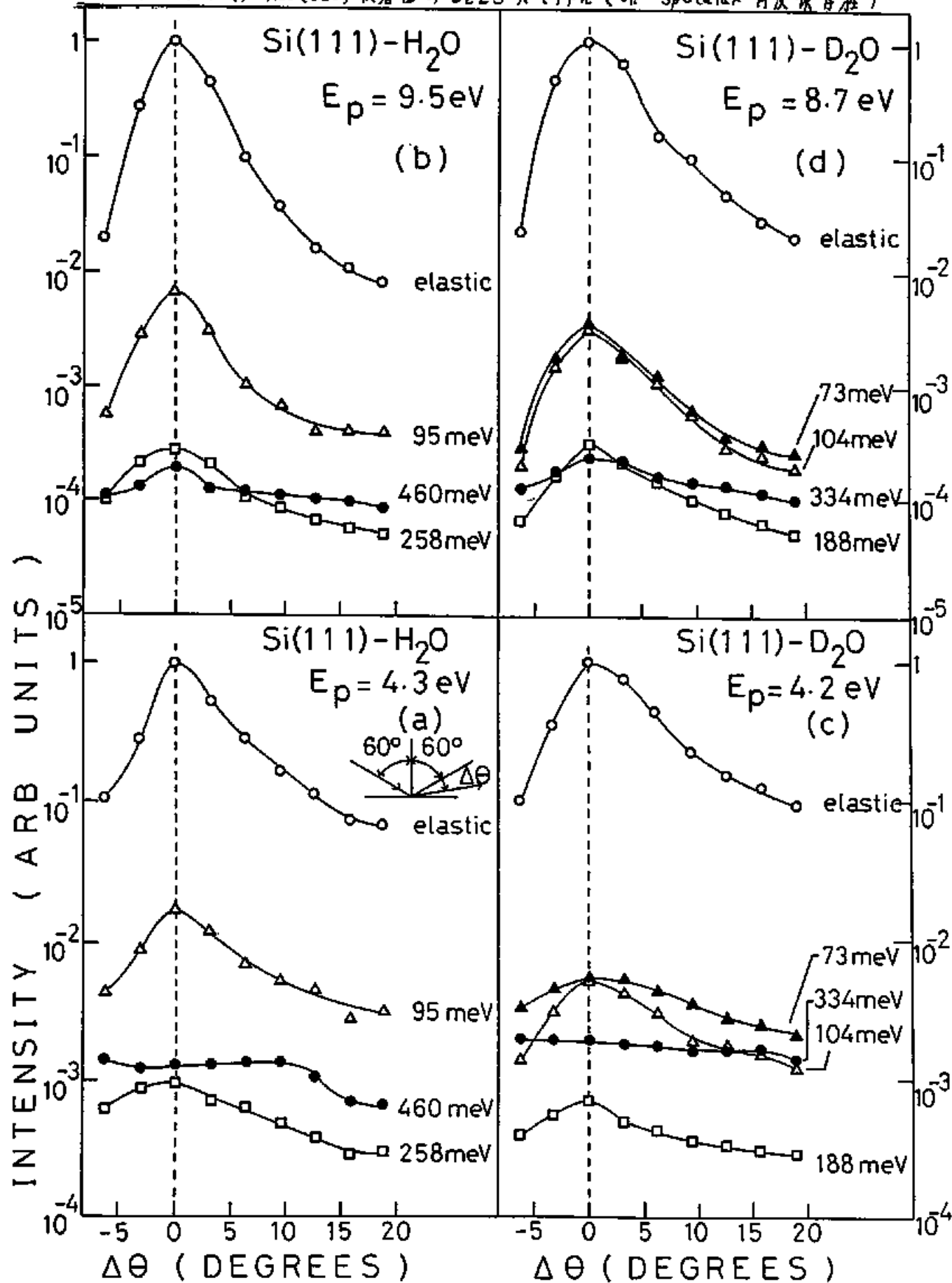


図3-16 Si(111)(7×7)-H₂O(D₂O)吸着面のEELSスペクトル (off-specular 角度依存性)


~ 7 以上にあり、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) に $E_p = 4.3 \text{ eV}$, (b) に $E_p = 9.5 \text{ eV}$ で行なう。 $E_p = 4.3 \text{ eV}$ は 460 meV ($\nu_{\text{O-H}}$) $\epsilon^\circ = 7$ 強度がほぼ最大となる 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 $\epsilon^\circ = 7$ 強度に比べて平坦な $\Delta\theta$ 依存性を示す。

460 meV : 鏡面反射方向に $\epsilon^\circ = 7$ を持たず、 $\Delta\theta$ 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 $\epsilon^\circ = 7$ 強度に比べて平坦な $\Delta\theta$ 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 $\epsilon^\circ = 7$ があつた点の $E_p = 4.3 \text{ eV}$ の場合と対照的である。

図 3-16 (c), (d) に $\text{Si}(111)\text{-D}_2\text{O}$ 吸着面の EELS について述べたように 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) に $E_p = 4.2 \text{ eV}$, (d) に $E_p = 8.7 \text{ eV}$ に行なう。左の $E_p = 4.2 \text{ eV}$ は 334 meV $\epsilon^\circ = 7$ 強度がほぼ最大となる E_p に相当する (図 3-19 (d) , 3-15 (3))。右の $\epsilon^\circ = 7$ 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 $\epsilon^\circ = 7$ 強度に比べて平坦な $\Delta\theta$ 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 $\Delta\theta$ 依存性をもつ。

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

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

(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 $\Delta\theta$ 依存性をもつ。

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 $\Delta\theta$ 依存性をもつ。

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

334 meV : 金條として平坦な $\Delta\theta$ 依存性をもつ。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。

2. 考 察

各損失係数 $\epsilon_0 - \epsilon_1$ に対する双極子散乱の衝突散乱、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、 $\Delta\theta$ 依存性の特徴をまとめてお
く。

双極子散乱：散乱確率の $\Delta\theta$ 依存性は鏡面反射方向に
 $\epsilon_0 - \epsilon_1$ をもち、相対強度は E_p の値に
かゝる関数となり、 $\epsilon_0 - \epsilon_1$ が 2 倍になると散乱確率
の E_p 依存性は elastic $\epsilon_0 - \epsilon_1$ 強度の 1/2
と類似する。

衝突散乱：散乱確率は E_p が大きくなるにつれて増大し、
その $\Delta\theta$ 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
値で極大となり、その $\Delta\theta$ 依存性は比較的
平坦である。

以上により、各損失係数 $\epsilon_0 - \epsilon_1$ 強度の E_p 依存性、 $\Delta\theta$ 依
存性から各損失係数 $\epsilon_0 - \epsilon_1$ に対する双極子散乱、其鳴散
乱の散乱確率の $\Delta\theta$ 依存性が完全に一様であること、
鏡面反射方向から $5^\circ \sim 20^\circ$ 離れた方向では双極子散乱の
寄与は無視でき、その場合、鏡面反射方向から 5°
離れた衝突散乱、其鳴散乱の寄与は $\Delta\theta$ 依存性で $5^\circ \sim 20^\circ$
におり、値は一様である。この近似により、鏡面反射
方向におり、各損失係数 $\epsilon_0 - \epsilon_1$ に対する双極子散乱の寄

きの割合を決定するに与成である。.....
 460 meV (ν_{0-n}), 334 meV (ν_{0-0}) ν_{0-7} 強度の E_p 依
 存性は elastic ν_{0-7} 強度の場合と著しく異なり、..... $E_p \sim$
 5 eV を中心とした太さな ν_{0-7} をもつ (図 3-14 (a),
 (c))。これは気体分子による電子散乱の研究³⁹⁾によ
 り与成する形状共鳴 (shape resonance) が形成され、場
 合の E_p 依存性と類似してゐる。したがって $E_p \approx 2-7$
 eV の範囲で SiOH (SiOD) 吸着種に類する共鳴状態が形
 成されたと結論するに与成である。表面吸着種によ
 り共鳴散乱が確認されてゐる例はこれまでに所.....
 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⁾ Pd (100) 及び Pd (111) 面上のヘ
 ンピン³⁹⁾ など僅か数例に与成する。半導体単結晶表面
 上の吸着種として本研究によつた結果が報告されてゐ
 るのである。 $E_p = 9.3$ (9.2) eV におつた 460 meV (ν_{0-n}), 334
 meV (ν_{0-0}) ν_{0-7} 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であ
 る極子散乱の寄与が極めて小さいに与成する。 E_p
 $= 9.5$ (8.7) eV では共鳴散乱に与成する ν_{0-7} からは与成して
 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_{0-7} に寄与するのは双
 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_{0-7} をもつてゐる (図 3-16 (b), (d))。 $\Delta\theta$ 依存性
 から上記の方法で鏡面反射方向におつた両散乱過程
 の寄与を見積ると、双極子散乱と衝突散乱に對し

てそれぞれ $\sim 50\%$ と $\sim 50\%$ ($\sim 50\%$ と $\sim 50\%$) と居
た。

258 meV (ν_{Si-H}) , 188 meV (ν_{Si-O}) $\nu^0 = 7$ 強度の E_p 依存
性は elastic $\nu^0 = 7$ 強度のものと同様にしており、双極
子散乱の寄与が大きいことがわかった (図 3-14 (c), (d))。共鳴散乱によ
る $\nu^0 = 7$ は度々ため、共鳴散乱は無視できる。 $E_p = 4.3$ 及び 9.5 eV (4.2 及び 8.7 eV) に
おいて角度分布は鏡面反射方向に $\nu^0 = 7$ をもってゐる (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ぞれ ~ 70
 $\%$ と $\sim 30\%$ ($\sim 70\%$ と $\sim 30\%$) と見積もることができ
る。

104 meV (ν_{Si-O}) $\nu^0 = 7$ 強度の E_p 依存性は elastic ν^0
 $= 7$ 強度のものと同様にしており、双極子散乱の寄与
が大きいことがわかった (図 3-14 (e))。共鳴散乱によ
る $\nu^0 = 7$ は度々ため、共鳴散乱は無視できる。 $E_p = 4.2$
及び 8.7 eV の両方において角度分布は鏡面反射方向に
 $\nu^0 = 7$ をもってゐる (図 3-16 (c), (d))。損失 $\nu^0 = 7$ に
対応する寄与は $E_p = 4.2$ eV にあっては双極子散乱 $\sim 80\%$ 、
衝突散乱 $\sim 20\%$ 、 $E_p = 8.7$ eV にあっては双極子散乱
 $\sim 90\%$ 、衝突散乱 $\sim 10\%$ と見積もることが出来る。

73 meV (δ_{Si-O-O}) $\nu^0 = 7$ 強度の E_p 依存性は elastic ν^0
 $= 7$ 強度のものと同様に見え、上と同様 (図 3-14 (f))
が、その相対強度は $E_p \sim 5$ eV を中心とした $\nu^0 = 7$ を
もつ (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 $\nu_{\text{SH-H}}$	dipole 70 % impact 30 %	dipole 70 % impact 30 %
460 $\nu_{\text{O-H}}$	resonance	dipole 50 % impact 50 %

表 3-2, 散乱過程
(Scattering Mechanisms)

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

はこのピークには炭鳴散乱による寄与が含まれています。
 $E_p = 4.2 \text{ eV}$ にはおいては 73 meV ($\delta_{\text{Si-O-D}}$) ピーク強度の
 角度分布は $E_p = 8.7 \text{ eV}$ の場合と比べてかなり平坦であ
 ります (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ました。 $E_p = 8.7 \text{ eV}$ では炭鳴散乱の
 ピークは少しずれていて、ため炭鳴散乱の寄与は無視
 できます。この E_p における損失ピークには付随する寄与は
 双極子散乱が $\sim 90\%$ 、衝突散乱が $\sim 10\%$ と見積も
 ることができました。以上のまとめを表 3-2 に示す。

Si-O-H 伸縮振動と Si-O-H 変角振動による損失ピー
 クは重なり、 75 meV ピークの相対強度も $\sim 5 \text{ eV}$ と
 ピークを主として (図 3-15 (a))、Si-O-D 変角振動と同じく
 Si-O-H 変角振動による炭鳴散乱の寄与が大きいことがわ
 かりました。

Si (111) 面上の SiOH (SiOD) 吸着種は点群 C_s に属
 します。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、炭鳴散乱で励起され振動モード
 には全対応モードに限られます。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、これらに全対応モ
 ードで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ピークの相対強度
 I/I_0 (dipole) は (2-14) 式及び (2-15) 式で表わされ
 (2-2-1 章参照)。

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

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

ただし $r = \theta_E / \theta_c$, $\theta_E = \hbar \omega / 2E_p$ 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分子数であり、 $\theta = 0.25$ から $N_s = 5.48 \times 10^{-3}$ となる。 $\hbar \omega$ は振動エネルギー、 $\hbar \omega$ は入射電子エネルギーである（以上原子単位）。 μ は換算質量であり 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 への入射面垂直方向と在る角度で、 $\text{Si-OH}(\text{Si-O-D})$ 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^* は曲線が実験的に見られた結果（黒丸で示してある）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 $\sim 0.4 (0.4)$

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

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のできなか、た（図 3-15 (d)）。こ

これは本研究におり了実験的解析法の1つの限界、つまり変角振動への適用の限界を示してゐるものと思われれる。各損失ピークの相対強度は 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))。図新ピームが表面上平行に出現する E_p の近傍で反射率の急変がみられることは従来の研究で確認されており、本研究におり了反射率の増加は $E_p \sim 15$ eVでの(0 $\frac{1}{4}$)図新ピームの出現によるものと考えられる。

光鳴散乱は入射電子が吸着種の束縛位上一時的に束縛され、負イオン光鳴状態をつくることによりある。光鳴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ピークにみられる。Si-OH(Si-OD)伸縮振動は全対称 Γ_1 としてあるが、光鳴散乱によるエネルギー損失はみられな。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ることである。

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、各損失ピーク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 $E_p \cong 2 - 7$ eV の領域で共鳴散乱により励起された。共鳴散乱によらずに本来的な損失の強度は $E_p \sim 5$ eV で最大とされた。

(2) Si-H (Si-D) 及び Si-OH (Si-OD) 伸縮振動励起によらずに本来的な損失過程は双極子散乱が支配的である。

謝 緯

本 碩 究 名 行 在 之 上 あり たり 終 節 乃 大 在 了 御 預 提 と
 御 指 導 上 いた いた いた 恩 地 勝 教 授 之 面 臨 光 照 助 教 授 上
 心 上 り 深 く 感 謝 いた いた し ます ます ます ます ます ます ます ます ます ます
 有 益 在 御 助 言 いた いた いた いた いた いた いた いた いた いた
 申 し 上 下 工 主 子 〃 冥 顯 面 正 主 依 之 て いた いた いた いた いた いた
 蹟 居 〃 回 中 候 一 郎 君 他 恩 機 化 堂 碩 究 室 の 首 謀 方 上 深
 く 感 謝 いた いた し ます 〃

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).

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