

氏 名	モハメッド ザキール ホセイン Md. Zakir Hossain
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2496 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Structure and Properties of the C(100)2×1 Surface (ダイヤモンド(100)2×1表面の構造と物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 鷲 田 伸 明 教 授 寺 嶋 正 秀 教 授 西 嶋 光 昭

論 文 内 容 の 要 旨

ダイヤモンド(100)2×1表面の構造、電子状態、表面フォノン、[H, H₂, O, O₂, CO, N₂O, アセチレン(C₂H₂), エチレン(C₂H₄), 1, 3-ブタジエン(C₄H₆), 1, 3-シクロヘキサジエン(C₆H₈)に対する]化学反応性を低速電子回折(LEED), 電子エネルギー損失分光(EELS), 熱脱離分光(TDS)を用いて調べた。さらに, Kの清浄C(100)2×1表面への吸着と, K修飾表面のO₂, COへの反応性も検討した。

清浄なC(100)表面は, 隣り合う表面C原子が対を作り対称ダイマーを作って, 2×1再構成構造をとる。EELSによって~80meVに肩をもつ強度の強い損失ピークが92meVに見出され, さらに110~170meVに平坦な損失ピークが見出された。平坦な損失ピークは123, 135, 147, 165meVにあるピークから成り立っている。入射電子エネルギーE_p依存性測定から, これらの損失ピークは主として双極子散乱によって励起されていることが判明した。92meVピークは表面ダイマーの同位相バウンシングモードに帰属される。他の損失ピークは理論計算との比較によって, 色々な表面/バルクフォノンに帰属した。電子遷移は3.5eVに観測され, π と π^* 表面準位間のバンド間遷移であると同定した。

清浄C(100)表面は90K, 300Kにおいて, H₂, O₂, CO, N₂O, アセチレン, エチレンと反応しない。HおよびO原子は容易に反応する。300Kにおける酸素原子吸着C(100)表面のEELS測定によると, 酸素原子露出により, 表面カルボニル(>C=O)とイーサー(C-O-C)種が生成する。>C=OとC-O-C種は, 表面ダイマーの σ および π 結合の両方を切断することによって, 生成される。>C=OとC-O-C種は水素原子によって完全に置換され, ハイドライド種が生成する。

清浄C(100)の表面はアセチレンやエチレンとは反応しないが, 1, 3-ブタジエン(C₄H₆)や1, 3-シクロヘキサジエン(C₆H₈)などの共役ジエンとは, 300Kで容易に反応する。EELSは1, 3-ブタジエンが, 表面ダイマーがジエノフィルとして働く表面ディールスアルダー反応([4+2]環状付加)によって, 末端C原子を通して容易にC(100)2×1に化学吸着することを示した。 σ および π 結合からなるC(100)2×1表面のダイマーは, 平面配置から外側へ出っ張っている点を除けば, アルケンのC=C結合に似ている。よって, C(100)表面ダイマーとジエンの[2+2]環状付加による相互作用は, 軌道の対称性の観点から禁制である。一方, [4+2]環状付加による相互作用は許容される。よって, 反応種の軌道の対称性が, 不飽和炭化水素とC(100)2×1表面との相互作用に, 重要な役割を演じていることが結論される。なお, アニール温度依存性のEELS測定は, 表面生成物が~1000Kまで安定に存在することを示す。

清浄C(100)表面にKを吸着させていくと, 仕事関数は表面被覆率 $\theta_K \sim 0.5$ の極小値($\Delta\phi = -3.35\text{eV}$)に達するまで減少していく。仕事関数測定, EELS, TDSはK-基板結合が低被覆率領域($\theta_K = 0.6$ まで)で, 非常に分極していることを示す。 $\theta_K = 0.5 \sim 1$ の領域では, Kは電子を取り戻し, ほぼ中性になる。

清浄C(100)表面はO₂, COと反応しないが, K修飾表面とは300Kで容易に反応する。O₂を300KにおいてK修飾表面に露出すると, 150, 214meVに二つの強度の強い損失ピークが観測された。さらに露出量を増していくと, 150meVピーク強度は0.9Lで飽和したが, 214meVピーク強度は32Lまで増加し続けた。露出量の増加に伴う損失ピークのエネルギー

ーシフトは観測されなかった。酸化された C(100) 表面の EELS スペクトルとの比較から、150, 214meV 損失ピークはそれぞれ、表面ダイマーの σ および π 結合を切断して生成された、C-O-C および $>C=O$ 種によるものと同定される。強度の被覆率依存性は、300K のとき、C-O-C 種が $>C=O$ 種よりもエネルギー的に一層安定であることを示している。

K 修飾表面を CO に露出すると、 $\sim 192\text{meV}$ に肩のある 154meV ピークが見つかった。 154meV ピークの出現は CO は、清浄 C(100) 表面とは反応しないが、K 修飾表面とは反応することを示している。K 修飾 Cu(110) の表面への CO 吸着の研究、および、アルカリ金属と CO との固体塩の赤外スペクトルとの比較から、 154meV ピークは K 修飾表面に生成された $(C_2O_2)^{2-}2K^+$ 錯体の C-O 伸縮によるものと考えられる。 192meV の肩は $(C_4O_4)^{2-}2K^+$ の C-O 伸縮か、または、K 吸着原子によって π 結合が非常に摂動を受けている $>C=O$ 種の C-O 伸縮に帰属される。

論文審査の結果の要旨

ダイヤモンドは熱伝導度が高い、硬い、化学的に不活性である、バンドギャップが広い (5.5eV) などのユニークな特性をもつため、Si や GaAs を凌ぐ電子デバイス材料として期待されている。最近、CVD (chemical vapor deposition) を用いて、高品質のダイヤモンド単結晶薄膜が得られるようになってきた。特に、B をドーピングすることによって、電気伝導度の高いダイヤモンド薄膜が得られるようになった。この進歩はこれまでほとんど調べられてこなかったダイヤモンド単結晶表面の実験的研究を可能にすることが期待される。そこで、申請者はダイヤモンド表面のうち C(100) 2×1 単結晶表面をモデル表面として、表面の構造、物性 (電子状態、表面フォノン)、反応性に関する原子・分子レベルでの実験的研究を行った。用いた実験手法は低速電子回折 (LEED)、高分解能電子エネルギー損失分光 (EELS) および熱脱離分光 (TDS) である。

清浄な C(100) の表面は、隣り合う表面 C 原子が対を作り対称ダイマーを作って、 2×1 再構成構造をとる。EELS によって、6 個の清浄 C(100) の表面フォノンモードが観測された。電子遷移は 3.5eV に観測され、 π と π^* 表面準位間のバンド間遷移であると同定された。清浄 C(100) 表面は 90K, 300K において、 H_2 , O_2 , CO, N_2O , アセチレン (C_2H_2), エチレン (C_2H_4) と反応しない。H および O 原子は容易に反応する。300K における酸素原子吸着 C(100) の表面の EELS 測定によって、酸素原子に露出すると、カルボニル ($>C=O$) とイーサー (C-O-C) 種が生成することが示された。 $>C=O$ と C-O-C 種は、表面ダイマーの σ および π 結合の両方を切断することによって、生成する。 $>C=O$ と C-O-C 種は水素原子によって完全に置換され、ハイドライド種が生成する。

清浄 C(100) の表面はアセチレンやエチレンとは反応しないが、1, 3-ブタジエン (C_4H_6) や 1, 3-シクロヘキサジエン (C_6H_8) などの共役ジエンとは、300K で容易に反応する。EELS は 1, 3-ブタジエンが、表面ダイマーがジエノフィルとして働く表面ディールスアルダー反応 ($[4+2]$ 環状付加) によって、末端 C 原子を通して容易に C(100) 2×1 に化学吸着することを示した。 σ および π 結合からなる C(100) 2×1 表面のダイマーは、平面配置から外側へ出っ張っている点を除けば、アルケンの $C=C$ 結合に似ている。よって、C(100) 表面ダイマーとジエンの $[2+2]$ 環状付加による相互作用は、軌道の対称性の観点から禁制である。一方、 $[4+2]$ 環状付加による相互作用は許容される。よって、反応種の軌道の対称性が、不飽和炭化水素と C(100) 2×1 表面との相互作用に、重要な役割を演じていることが結論される。アニール温度依存性の EELS 測定から、表面生成物が $\sim 1000\text{K}$ まで安定に存在することが示された。

清浄 C(100) 表面に K を吸着させていくと、仕事関数は表面被覆率 $\theta_K = \sim 0.5$ の極小値 ($\Delta\phi = -3.35\text{eV}$) に達するまで減少していく。仕事関数測定、EELS、TDS は K-基板結合が低被覆率領域 ($\theta_K = 0.6$ まで) において、非常に分極していることを示している。 $\theta_K = 0.5 \sim 1$ の領域では、K は電子を取り戻し、ほぼ中性になる。清浄 C(100) 表面は O_2 , CO と反応しないが、K-修飾表面とは 300K で容易に反応する。 O_2 は K-修飾表面では解離し、 $>C=O$ および C-O-C 種を生成する。CO は K-修飾表面上で K-CO 錯体をつくる。

以上、申請者の研究はダイヤモンド単結晶表面の構造、物性、反応性を、複合解析手段を用いて体系的に調べたもので、その成果によって新分野を開拓し、半導体表面化学に多大な貢献をしたといえる。特に、C(100) の表面上でディールスアルダー反応が起こることを見出したことは、共役ジエンを含む有機分子が沢山存在することを考えると、非常に多様で興味ある表面化学の新しい一研究分野を開いたといえる。勿論、半導体表面に有機分子を共有結合させ、表面修飾できることは、マイクロエレクトロニクス、センサー、ダイヤモンド薄膜成長などへの応用という観点からも非常に意義深い。よって、本

論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。本論文に報告されている研究業績と参考論文を中心として、口頭試問した結果、合格と認めた。