

P1105

SFG スペクトルで見たダイヤモンド H/C(100)表面の構造と CH 間カップリング

東工大・資源研、無機材研* 高場裕之、久保田純、和田昭英、廣瀬千秋、蒲生西谷美香*、安藤寿浩*

序論 ダイヤモンド C(100)表面及びその水素化表面については、STM や電子分光による研究及び理論計算による研究に比べて振動分光による研究が少ない。今回我々は、赤外・可視和可視分光(SFG)を用いてH/C(100)-(2x1)表面のCH伸縮振動バンドを観測し、偏光特性が異なる2本の振動バンドが存在することを見出した。この結果は、隣り合うCH結合間に有意な相互作用が存在することを示すものである。

実験 試料表面は、高圧超臨界流体法で合成した type-Ib 型合成ダイヤモンドの(100)表面をプラズマ水素化したものを用いた。表面を水素化した試料を超高真空容器内で973Kで10分間のアニールを行った後、SFGスペクトルの測定を行った。SFGスペクトルは入射光(波長固定可視光と波長可変赤外光)とSFG光の偏光方向の組み合わせを変えて測定し、偏光条件の違いによるスペクトルの差異に注目した。試料の観測は無機材研グループが行い、SFGスペクトルの測定は東工大で行った。

結果 図1に示すように、2本の振動バンドが2899 cm⁻¹と2924 cm⁻¹に観測されたが、2本のバンドは隣りあって異なる偏光特性を示した。図1(a),(b)の偏光条件はそれぞれ(ssp),(sps)である(図内では左から順にSFG光、可視光、赤外光の偏光を表す)。偏光条件によって振動バンドの出現のしかたがどのように違ってくるかを表1の右から2行目と3行目である。このような特徴は、2本のCH基がC_{2v}対称を持つ対を作り、かつその2回軸が表面に垂直に立っている、としたときのCH逆対称伸縮振動(b₁バンド)と対称伸縮振動(a₁バンド)に対する選択則(表1の4行目と5行目に示す)とよく対応している。以上のことからH/C(100)-(2x1)表面はC_{2v}対称を持ったdimerユニットで覆われていることが本研究によって直接明らかになった。

a₁バンドとb₁バンドが2924 cm⁻¹と2899 cm⁻¹と分かちが別れることも、今回初めて明らかになったことである。無機材研グループはC₂H₄のモデルクラスターを用いたSCF-MO法による第一原理計算から今回の実験結果と良く一致する計算結果を得ていたが、別面のピークとして実際に観測されたのは今回初めてである。観測されたような20 cm⁻¹もの分裂を生じる相互作用として考えられるのは、(1)隣り合うdimerユニットのCHの間のファンデルワールス反発形カップリング、あるいは、(2)下地のcarbon frameを経由した高次の化学的カップリングであるが、表面の化学的・化学的性質と何らかの点で関連しているかどうかという問題を喚起する発見である。

Table 1. Relationship between polarization condition and appearance of SFG peaks

polarization condition ^{a)}	peak frequency (cm ⁻¹) ^{b)}		vibration mode ^{c)}	
	2899	2924	a ₁	b ₁
(ppp)	X	O	O	O
(spp)	X	X	X	X
(psp)	X	X	X	X
(ssp)	X	O	O	X
(pps)	X	X	X	X
(sps)	O	X	X	O
(sss)	O	X	X	X

a) The first, second, and third letters in parenthesis denote the polarizations of SF, visible, and infrared beams, respectively.
b) O: "observed" X: "not observed"
c) O: "allowed" X: "forbidden"

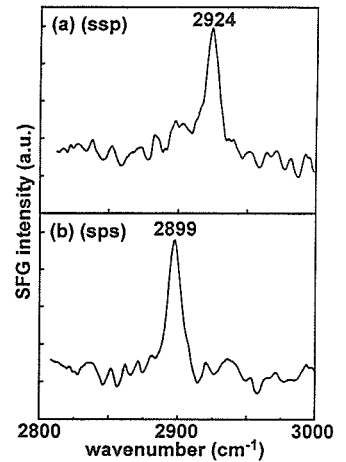


図1. H/C(100)-(2x1)表面のSFGスペクトル。(a)偏光条件SFG: s、可視光: s、赤外: p。(b)偏光条件SFG: s、可視光: p、赤外: s。

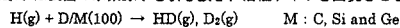
P1106

C, Si, Ge(100)表面上での水素引き抜き及び水素誘起吸着水素脱離反応

九工大、無機材研 A

下川真一、並木章、蒲生西谷美香 A、安藤寿浩 A

水素原子と半導体表面ダングリングボンドの共有結合は、活性な表面の不動態化を導く。特に、C(100)表面における水素の終端は、テトラの構造を保つ上で必要不可欠であるが、メタンラジカルによる結晶成長を妨げる要因となる。一方、気相の水素原子は表面の水素原子を引き抜き、活性サイトを出現させる。これは引き抜き反応と呼ばれる。



引き抜き反応を利用した活性サイト数の制御は、ダイヤモンド表面におけるプロセス技術に必要不可欠な知識であると考えられる。我々は、C, Si, Ge 表面における水素の振る舞いを観測し、比較検討することでその全貌に迫る。

実験装置はサンプル、QMSをマウントした超高真空反応室と高指向性RFプラズマソースを水素原子発生源とするビームチャンパーから構成される。D終端C(100)表面は、800°CにおいてCVDにより作成された。

— 結果と考察 —

(1) Si, Ge(100)表面

熱脱離(TPD)スペクトルは monohydride(β_1)と dihydride(β_2)の存在を示した。引き抜き反応効率は高く(Si, Geともに約0.4)、脱離HD分子の時間変化は、引き抜きのメカニズムが直接衝突反応(Eley-Rideal)によることを示唆した。引き抜き生成物HDと同時に水素誘起脱離分子D₂も観測された。これは、入射水素原子が誘起した表面吸着原子同士の反応によるものである。この反応は強い温度依存性を示し、4次反応であった。これはシミュレーション等から提案され、2次反応として観測されるはずである hot atom メカニズムと大きく異なる。この反応が起こる温度領域、反応次数をもとにした考察から、水素誘起脱離が、dihydrideの熱脱離と同一のメカニズムによるものと提案した(Fig.1)。

(2) C(100)表面

TPDスペクトルは表面における dihydride の不在を示唆した。そして、D終端 Monohydride 表面における引き抜き反応は観測されなかった。C(100)表面における引き抜き反応の結果、生ずる発熱エネルギーは0.33eVと予期されている。これはSiの1.1eV、Geの1.4eVに比べ1/2以下であり、引き抜きを起こさせるのに十分でないかもしれない。余剰にD原子を照射した Monodeuteride+D 表面にHを照射した結果、わずかなHDの信号(Siのその1/10以下)を確認した(Fig.2)。このとき引き抜かれたD原子の吸着状態はわからないが、dihydrideからの寄与かもしれない。なぜならば、ステップにおける吸着水素間の反発作用は緩和され、dihydrideが形成しやすいことが示唆されている。しかしながら、D₂の脱離は一切観測されなかった。また、昇温によりD原子が脱離した表面に再びD原子を吸着させ熱脱離実験を行った。そのスペクトルは1回目に比べて300°C近傍から脱離するブロードなものであった。これは、水素の脱離により表面がグラファイト化したものと考えられる。このことから、C(100)表面における吸着水素の重要性がわかる。

