

Ge ドーピングによる表面電子状態の修飾と分子吸着への影響

Effects of Ge Doping on the Pt Electronic Structure and Molecular Adsorption

福谷克之*

Katsuyuki FUKUTANI

1. はじめに

固体の表面は固相と気相との界面と位置づけられ、両相の間の物質やエネルギーの交換が行われる場と見ることができる。半導体プロセスにおけるエピタクシャル成長やエッチングあるいは不均一触媒反応など、応用的にも固気界面としての表面がかかわる現象は数多い。このとき例外なく表面における「原子の運動とエネルギーの移動」が重要な鍵を握っている。原子の運動は原理的には系の電子的エネルギーであるポテンシャルによって決定されており、表面と原子との間のエネルギーの移動も電子系が担っている場合が多い。従って、このような動的現象の理解には電子論的な考察が不可欠となる。固体と分子の電子状態を比較してみると、前者のそれが空間的に広がり非局在化しているのに対して後者の電子は分子内に局在している。基礎的な観点からすると、固体表面と分子の相互作用は局在した電子と非局在化した電子との相互作用と読みかえることができ¹⁾、それゆえ物理的に原子の運動を記述するには特有の困難を伴うことになる^{2),3)}。

ここで金属の表面に限って話を進める。金属の中でも開殻のd軌道を持つ遷移金属表面において、様々な分子が強く化学吸着をし、場合によっては分子内の結合が切断され解離することが知られている。不完全に満たされたdバンドが重要な役割を担っていると考えられているがその詳細は明らかではない。第一近似的に固体中のdバンドを特徴づける量として、dバンドのバンド幅とバンドのフィリングを考えることができる。理論的な考察によると、遷移金属中に単純金属(価電子がsとp軌道で構成される)を混合した系ではリジッドバンドモデルがよく成り立ち、s-d混成の結果母金属のdバンドのフィリングが起こることが示されている⁴⁾。本稿では、遷移金属である白金に

*東京大学生産技術研究所 第1部

少量のGe(価電子は $4s^2 4p^2$)をドーピングしたとき、1. dバンドのフィリングは起こるか、2. 分子との相互作用はどのように変化するか、という点に焦点をあてて研究した結果を報告する^{5),6)}。Ptの場合、d電子の密度は1原子あたり8.25であり、dバンドの82.5%が満たされている⁷⁾。Geのドーピングにより、17.5%のdホールが減少すればその性質は金(周期律表における隣の元素)に近づき、化学的にも不活性になると期待できる。

2. 実験方法

用いた試料は純粋なPt(111)と表面にGeをドーピングしたPt(111)である。Pt(111)は超高真空中でArイオン衝撃と1300Kの加熱を繰り返すことで清浄化した。Geのドーピングは、清浄化処理を行ったPt(111)表面に数原子層のGeの蒸着と1300Kまでの加熱を数回繰り返すことにより行った。加熱により蒸着したGeの一部が表面層に取り込まれ、GeLMMオーグ電子強度の測定によると、10%程度のGeが表面にドーピングされたと考えられる。LEED観察を行ったところ、バックグラウンドの高い 1×1 構造が観測されたことから、Geは無秩序に表面層に分布し合金層を形成していると考えられる。便宜的にGeをドーピングした試料をPt-Geと呼ぶ。これらの試料の電子状態を調べるため光電子分光の実験を行った。また試料を90Kに冷却してNO分子を吸着させ、反射吸収赤外分光と熱脱離スペクトルの測定を行い分子との相互作用を調べた。

光電子分光は東京大学物性研究所のシンクロトロン放射光とドイツのBESSYシンクロトロン放射光を用いて行った。それぞれ電子分光器としては、円筒鏡型分析器と同心半球型分析器を用い、角度積分及び角度分解スペクトルの測定を行った。反射吸収赤外分光にはMCT検出器をもつフーリエ変換型赤外吸収分光器を用い、また熱脱離スペク

研究速報
トルの測定は四重極質量分析器を用いて行った。

3. 実験結果と考察

図1は、純粋なPtとPt-Ge表面の角度積分光電子分光の測定結果である。入射光のエネルギーは40eVである。フェルミ準位 (E_f) から約8eVにわたってPtのdバンドが観測される。純粋なPtでは、フェルミ準位以下0.4, 1.6, 4.0, 5.8eVに3つのピークと肩が見られる。一方、Pt-Geでは、0.6, 2.4, 4.6eVに3つのピークが見られる。Ptと比較すると、Geをドーブした表面のスペクトルでは5.8eVの肩が消失し3つのピークの結合エネルギーが高い方へシフトしていると解釈できる。このことは、Geのドーブによりdバンドのフィリングが生じ、バンドのエネルギーが低下したと考えると定性的には理解できる。しかしながら同時にスペクトルの形状も変化しており、単純なバンドフィリングでは解釈できない点もある。そこでより詳細なバンド構造を調べるために角度分解の光電子分光の実験を行った。

図2は、入射光のエネルギー39eVで、表面垂直方向で光電子を検出した時の光電子分光の結果である。Pt(111)のスペクトルでは、フェルミ準位から0.2, 1.0, 3.0, 4.2eVに4つのピークが見られる。一方Pt-Geでは0.2, 1.3, 2.8, 4.1eVにピークが見られ、フェルミ準位から2番目と3番目のピークがそれぞれ下方および上方にシフトしていることがわかる。図3は理論で求められている Γ -L方向のdバンドのバンド構造である⁸⁾。d軌道の自由度に対応して5本のバンドが存在し、下の3つのバンドは Γ 点において T_{2g} 対称性を、上2つのバンドは E_g 対称性を持つ。通常3重に縮退する T_{2g} 軌道が2つと1つに分裂しているのはスピン軌道相互作用の影響である。図2のスペクトルに見られるピークは、図3中一点鎖線で示す波数における3つのバンドに対応している。ただし光吸収による終状態として、有効質量 $1.17m_e$ (m_e は電子の質量)、バンド底エネルギー -3.2eV の自由電子様バンドを仮定した⁹⁾。Geをドーブした試料では、純粋なPtと比べて E_g のバンドが下方にシフトし、 T_{2g} のバンドが上方にシフトしていることが見てとれる。すなわち、Geのドーブの効果は一様にすべてのdバンドを満たすのではなく、対称性の異なるバンドに対しては異なった影響を及ぼすことがわかる。Pt中で合金を形成するGeは、置換位置を占めていると考えられる。d軌道の対称性を考慮すると、Ptのd電子とGeのs電子とのs-d混成の結果、最近接原子間方向に大きな振幅を持つ E_g 軌道のエネルギーが優先的に低下すると考えることができ、実験結果と良く一致する⁶⁾。

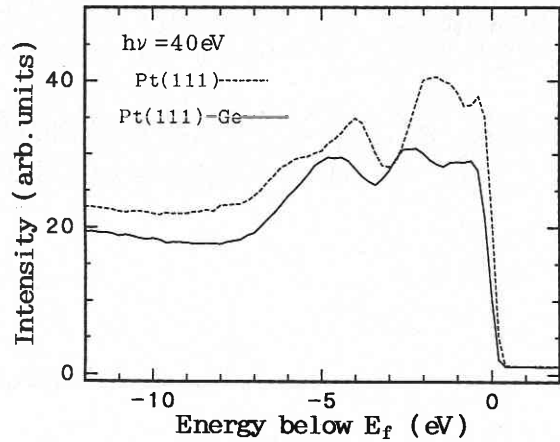


図1 入射光のエネルギー40eVで測定した角度積分光電子スペクトル。

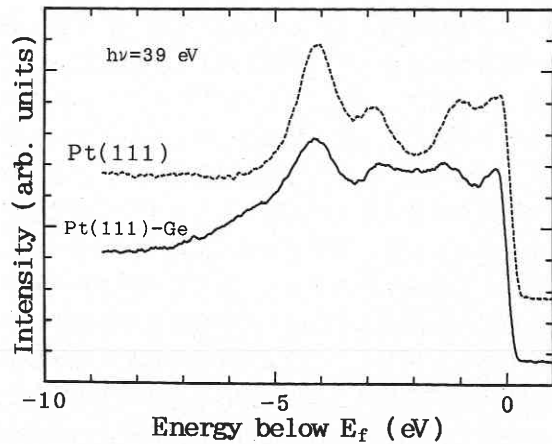


図2 入射光のエネルギー39eVで測定した角度分解光電子スペクトル。放出光電子の検出方向は表面垂直方向。

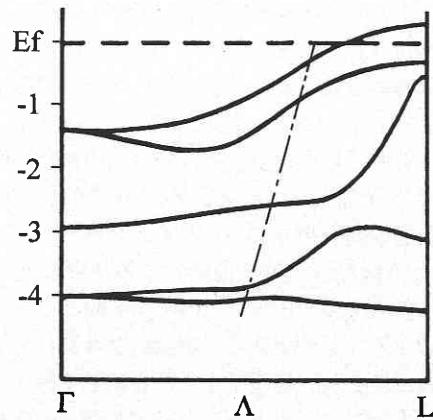


図3 理論計算による Γ -L方向のPtのバンド構造。一点鎖線は図2の測定条件に相当し、フェルミ面以下の3つのピークが、下から2, 3, 4番目のバンドのエネルギー位置に対応する。

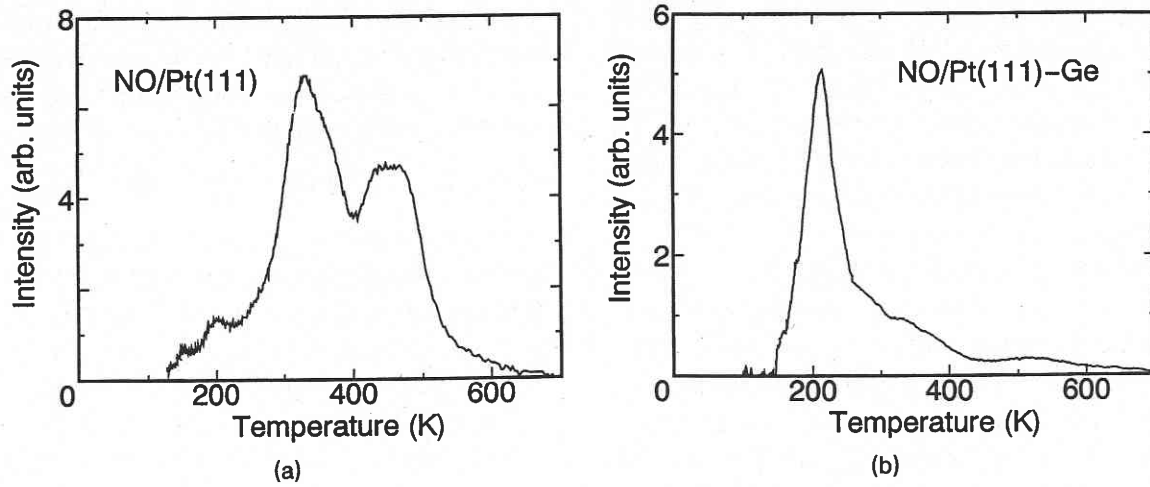


図4 90KでNO分子を飽和吸着させた後に測定したNOの熱脱離スペクトル. (a) 純粋なPt(111), (b) GeをドーブしたPt(111).

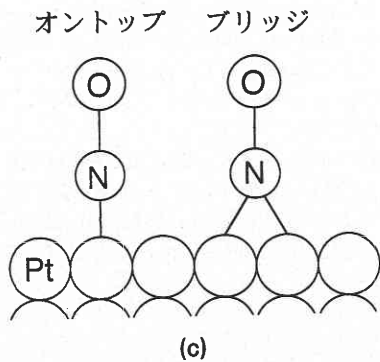
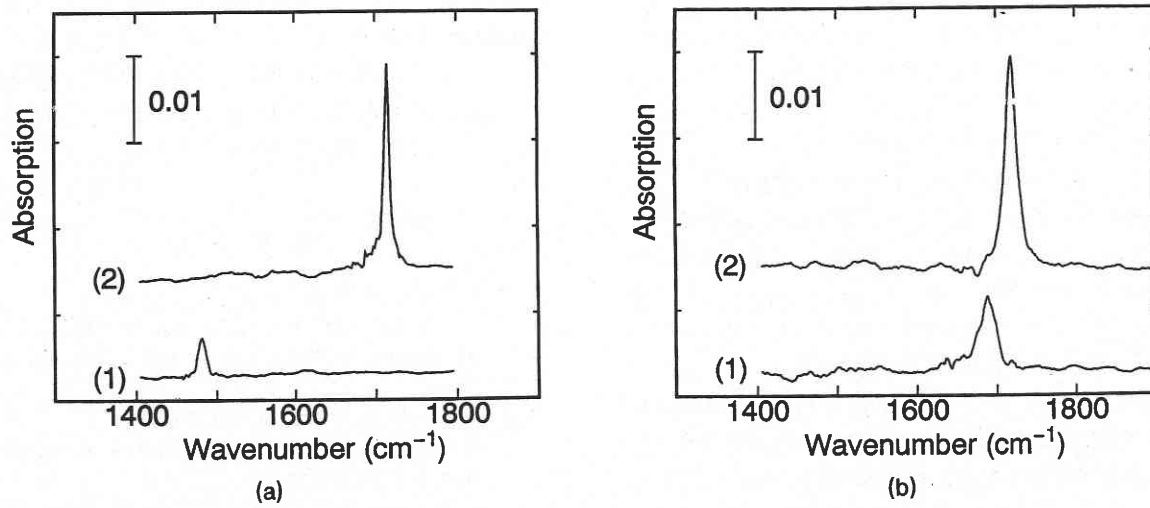


図5 90Kで(a) 純粋なPt(111)と(b) GeをドーブしたPt(111)表面にNO分子を吸着させたときの赤外吸収スペクトル. (1)は低被覆率, (2)は飽和吸着. (c) NO分子の吸着構造の模式図.

研究速報

次にこれらの表面にNO分子を吸着させたときの結果を述べる。図4は、Pt及びPt-Ge表面にNO分子を飽和吸着させた後測定したNOの熱脱離スペクトルである。純粋なPtでは330Kに脱離ピークが見られるのに対して、Pt-Geでは脱離温度が220Kへと低下している。このことは、Pt-Geの表面ではNOの吸着エネルギーが著しく低下していることを示しており、バンドフィリングのために表面が不活性になっていることを示唆する。

図5の(a)と(b)はPtとPt-Ge表面にNO分子を吸着させたときの反射吸収赤外スペクトルである。(1)と(2)はそれぞれ被覆率の低い場合(約0.1原子層)と高い場合(0.25原子層)のスペクトルである。Pt(111)では、低被覆率の時は 1480cm^{-1} に、高被覆率の時には 1715cm^{-1} に吸収ピークが見られる。これらの吸収ピークはいずれも吸着NO分子間の伸縮振動に起因し、 1480cm^{-1} はブリッジサイトに吸着したNOに、 1715cm^{-1} はオントップサイトに吸着したNOに対応する。ブリッジ/オントップとは、図5(c)に示すように2つのPt原子の間及びPt原子の真上に分子が吸着している状態に相当する。一方図5(b)に見られるように、GeをドーブしたPt-Ge表面にNO分子を吸着させた場合、純粋なPt表面の場合とは異なり被覆率によらず 1700cm^{-1} 付近に吸収ピークが見られる。このことはGeをドーブしたことにより、ブリッジサイトへの分子の吸着が阻害されていることを示している。d電子波動関数の対称性を考慮すると、Pt(111)表面においては、オントップ吸着には T_{2g} 軌道が、ブリッジ吸着には E_g 軌道が主に寄与すると考えることができる。図2、3に示したようにdバンドフィリングの結果主に E_g バンドのエネルギーが低下したため、ブリッジ吸着が抑制されたと考えることができる⁵⁾。

Blyholderの描像によると¹⁰⁾、NO分子の金属表面への吸着は最高完全占有軌道である 5σ 軌道と対電子を1つ持つ最低非占有軌道である 2π 軌道の電子が寄与している。気相における 5σ と 2π 軌道のイオン化エネルギーはそれぞれ14.6と9.1eVであり、またこれらはNO分子内結合に対してはそれぞれ非結合、反結合的な性格を有している。このため、分子吸着に対する 2π 軌道の寄与が増大すると、N-O間の振動が弱められることになる。本実験結果によると、Pt-Ge表面では結合エネルギーが低下するのに対して、分子内振動の強さを反映する赤外吸収ピークの振動数は変化していない。この実験事実は、Geのドーブによ

り 2π 軌道の相互作用は変化せず、 5σ 軌道の相互作用のみが弱められたことを意味している。統一的な理解を得るためにはさらに詳細なバンド構造の測定が必要である。現在その測定と解析を続行中である。

4. 結 論

Pt(111)表面にGeをドーブした試料の電子構造とNO分子の吸着過程を光電子分光、反射吸収赤外分光、熱脱離スペクトルの実験により調べた。Geのドーブにより、5つのdバンドのうち主に E_g バンドのフィリングが起こり、バンドエネルギーが低下していることがわかった。この表面では、純粋なPt(111)と比べると、NOの吸着エネルギーが低下し、さらにブリッジサイトへの吸着が阻害されることがわかった。 E_g バンドのフィリングが分子の吸着に影響していると考えられる。

謝 辞

本研究は、村田好正氏(電通大) T. Magkoev氏(Univ. North Ossetia)、宋文奉氏(慶大理工)、寺倉清之氏(融合研)との共同研究の成果である。また光電子分光の実験は、物性研SORでは手塚泰久氏、辛埴氏(物性研)と、ドイツBESSYではJ. Brillo, H. Kuhlentbek, H.-J. Freund(Fritz-Haber Institute, Germany)各氏と共同で行った。ここに紙面を借りて感謝する。

(1997年1月10日受理)

参 考 文 献

- 1) D. M. Newns, Phys. Rev. 178, 1123 (1969).
- 2) H. Aizawa and S. Tsuneyuki, Surf. Sci. in press.
- 3) M. Mizuno, H. Kasai, and A. Okiji, Surf. Sci. 310, 273 (1994).
- 4) K. Terakura, J. Phys. F 7, 1773 (1977).
- 5) K. Fukutani, T.T. Magkoev, Y. Murata, and K. Terakura, Surf. Sci. 363, 185 (1996).
- 6) K. Fukutani, T.T. Magkoev, Y. Murata, and K. Terakura, in Elementary Processes in Excitations and Reactions on Solid Surfaces, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 121 (Springer, Berlin, 1996) p. 217.
- 7) S. Takizawa, K. Terakura, and T. Mohri, Phys. Rev. B39, 5792 (1989).
- 8) O.K. Andersen, Phys. Rev. B2, 883 (1970).
- 9) K.A. Mills, R.F. Davis, S.D. Kevan, G. Thornton, and D.A. Shirley, Phys. Rev. B 22, 581 (1980).
- 10) G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964).