Ni/SiO_x/n-Si(111)系における charge transfer と CO 吸着*

浅川 哲夫**・田中 勝己**・豊嶋 勇**

(昭和61年1月6日受理)

Charge Transfer and Adsorption of CO on Ni/SiO_x/n-Si(111) System

Tetsuo ASAKAWA, Katsumi TANAKA and Isamu TOYOSHIMA

(Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo)

(Received January 6, 1986)

1. はじめに

金属と半導体の界面で起こる charge transfer によるガスの吸着能の変化は、特定の機能を持つ表面を設計する上で興味深い問題である。我々は先に、Ni/SiO_x/Si(111)系において、Niが少ない時p-Si(111)を用いるとNi上に分子状COの吸着が観察されるが、n-Si(111)を用いるとCOの吸着が阻害されることを見だし、これを charge transfer によると結論した^{1,2,3)}。

本研究では、主にNi/SiO_x/n-Si(111)系において、Niの蒸着量およびSiO_xの性質と厚さを変え、この系で起こる charge transfer によるCO吸着能の変化を調べた。その結果、薄いSiO_xをn-Si(111)上に形成した系では、Ni量が3 monolayerまでは電子過剰となったNiへのCOの吸着が阻害されるが、SiO_xを厚くすると蒸着したNi量が微量の時にもCO分子状吸着が起こることを見出した。同時に、Ni2p, Si2p, O1sのXPSスペクトルから蒸着Niの状態を検討した結果を報告する。

2. 実 験

装置は、VG ESCA 3 を利用し、試料はUHV chamber中で以下に示す処理をした後、XPS, AES スペクトルの測定を行った。ホウ素およびリンが 1×10^{16} atm/cm³ Siドープされたp-およびn-Si(111) (比抵抗16,450 Ωcm) をTa製試料支持台にTa線を用いて固定

した。装置内で、酸素気流中での加熱(約900°C)とArイオン衝撃を繰り返し不純物炭素を取り除いた清浄Si(111)を、 1×10^{-4} torrの酸素気流中900°Cで25分間加熱することにより表面を酸化しSiO_x/Si(111)を調製した。Niの蒸着は、タングステンフィラメント中で高純度Ni線を加熱する方法で行った。蒸着源からの試料の加熱を防ぐために、試料を液体窒素温度に冷却しNiを蒸着した。Niの蒸着量は、表面の被覆率 θ_{Ni} をlayer by layerモデルにより求めた⁴⁾。COの吸着は、室温で10L (1L= 1×10^{-6} torr·sec)のCOを導入して行った。XPS, AES スペクトルは、X線源にMgK α 線(1253.6 eV)を用い、基板のSi2pを99.5 eVとして室温で測定した。測定中の背圧は、 1×10^{-10} torr以下であった。

3. 結果と考察

3.1 SiO_xの性質と厚さ

NiはSiと容易にシリサイドを作ることが知られている⁵⁾。シリサイドの生成を防ぐために、Siの表面に酸化物をつくりNiとSiとの間のcharge transferとそれに伴うCO吸着能の変化を調べてきている¹⁾。本実験で行ったSi表面に酸化物を形成する時の酸素圧の違い(1×10^{-6} と 1×10^{-4} torr)により、Si2pの酸化物ピークは異ったスペクトルを示した。酸素圧を 1×10^{-6} torrにした場合酸化物ピークは102.3 eVとなり、Si (99.5 eV)とSi₂O₃ (102.6 eV)の間の値をとることから、Si₂O, SiO, Si₂O₃の混合物(SiO_{0.5~1.5})と考えられる⁶⁾。他方、酸素圧が 1×10^{-4} torrでは103.5 eVとなりSiO₂の値⁷⁾

* 昭和60年11月7日 第26回真空に関する連合講演会で講演(7Bp-4)

** 北海道大学触媒研究所(札幌市北区北11条西10丁目)

Fig. 1 The Ni2p peak on Ni/SiO_x/n-Si(111) system as a function of Ni coverage θ_{Ni} .

Fig. 2 The Ni L₃M₂₃M₂₃AES signal on Ni/SiO_x/n-Si(111) as a function of Ni coverage θ_{Ni} .

と一致したことから $\text{SiO}_x \equiv \text{SiO}_2$ と推定した。SiO_x 膜の厚さ d は、91 eV の SiL₂₃VV の AES シグナルの酸化前後の強度から、 $h = h_0 \exp(-d/0.74\lambda)$ を用いて計算した。ここで h_0 , h は、それぞれ酸化前後のシグナル強度、 λ は平均自由行程である。 λ の値は、厚い SiO₂ 中での $\lambda = 7.5 \text{ \AA}$ ⁸⁾ と薄い酸化物中での $\lambda = 5.5 \text{ \AA}$ ⁹⁾ の平均値 $6.5 \text{ \AA}$ を用いた。これより、酸素圧が $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ と $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ の時に生成する SiO_x の厚さはそれぞれ $3 \text{ \AA}$ (SiO_{0.5~1.5}) と $6 \text{ \AA}$ (SiO₂) を得た。

3.2 SiO_x/Si(111)上への Ni の蒸着

Ni/SiO_{0.5~1.5}($3 \text{ \AA}$)/n-Si(111)系において、Ni 量を Ni 被覆率 $\theta_{\text{Ni}} = 0.25$ から $\theta_{\text{Ni}} = 30$ まで変化させた時の Ni2p XPS と NiL₃M₂₃M₂₃ AES スペクトルの変化をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2, に示す。Ni の被覆率 θ_{Ni} の詳細については、3.3 で述べる。Ni2p ピークは、Ni 蒸着量の増加と共に低結合エネルギー側にシフトし、バルク ($\theta_{\text{Ni}} = 30$) と $\theta_{\text{Ni}} = 0.25$ とでの結合エネルギー差 ΔBE は、1.2 eV であった。このシフトは Ni2p^{3/2}, 2p^{1/2} の両ピーク共に起こり、2つのピークの間隔 (peak to peak 間隔) は、Ni 金属とほぼ同じ 17.3 eV で θ_{Ni} によって変化しない。Ni の酸化物の場合、Ni2p^{3/2} に重なる大きなサテライトピークが現われ、peak to peak が広がる (NiO で 18.4 eV)。しかしこの系では酸化物のサテライトがなく peak to peak 間隔も金属の値と一致することから、Ni は SiO_x の酸素と結合した酸化物とはならず、金属の状態を保っていると推定できる。NiL₃M₂₃M₂₃ の 2つのシグナルは、 θ_{Ni} が増加するに伴いそれぞれ 3 eV, 8 eV 高運動エネルギー側 ($\Delta KE = -3, -8 \text{ eV}$) にシフトした (Fig. 2)。これらの XPS, AES シフトは、基板が SiO_{0.5~1.5}/p-Si(111) や SiO₂($6 \text{ \AA}$)/n-Si(111) の場合も同様に観察された。

金属の蒸着量が少ない場合に起こる XPS, AES のピークシフトに関しては、(1)担体との相互作用による始状態の変化が被覆率が小さい時に現われる^{10,11)}(2)粒径により始状態の電子構造が異なる^{12,13)}。(3)終状態緩和過程が粒径により変化する^{11,14)}。などの要因があると考えられている。Ni の XPS, AES のピークシフトについては、Ni/TiO₂(111) 系ではバルクとの差がそれぞれ $\Delta BE = 0.4 \text{ eV}$, $\Delta KE = -2.0 \text{ eV}$ と測定され、上に述べた (1)と(3)の要因によると報告されている***¹¹⁾。また Ni/graphite 系では $\Delta BE = 0.6 \text{ eV}$ が観察されている¹⁴⁾。我々の系において、上の 3つの要因がどのような割合でピークシフトに寄与しているかは明らかではないが、少なくとも (1), (3)の要因によると考えられる。

3.3 Ni 被覆率 θ_{Ni} と蒸着 Ni の状態

蒸着時間に対する Ni2p^{3/2} のピーク強度変化を Fig. 3 に示す。ピーク強度は蒸着時間 240 秒および 550 秒で明らかに折れ曲がりを見せることから、layer by layer モデルが適用できる⁴⁾。また Si2p の平均自由行程 $\lambda_{\text{Si}} = 24 \text{ \AA}$ 、Ni2p^{3/2} と Si2p の感度係数 (ASF) 比を ASF (Ni2p^{3/2})/ASF (Si2p) = 21.2 として計算した $\theta_{\text{Ni}} = 1$ での Ni2p^{3/2} と Si2p の強度比が、蒸着時間 240 秒での強度比と一致することから、この時点で Ni は 1 monolayer を形成したと

*** $\Delta BE = \Delta E - \Delta R + \Delta E_{\text{bending}}$, $\Delta K = -\Delta E + 3 \Delta R - \Delta E_{\text{bending}}$ により化学シフトを計算している。

Fig. 3 Ni 2p^{3/2} intensity as a function of Ni deposit time on Ni/SiO_x/n-Si(111).

Fig. 4 Ni coverage $\theta_{\text{Ni(Ni)}}$, $\theta_{\text{Ni(Si)}}$ (calculated from Ni2p, Si2p intensity) vs $\theta_{\text{Ni(L)}}$ (layer by layer) on Ni/SiO_{0.5~1.5} (3 Å)/n-Si(111).

推定できる。

Ni 蒸着量の増加に伴う Ni2p^{3/2} の強度 ($\theta_{\text{Ni(Ni)}}$) の増加と Si2p および O1s の強度の減少から見積った Ni 層の厚さ d より求めた Ni 被覆率 ($\theta_{\text{Ni(Si)}}$, $\theta_{\text{Ni(O)}}$) を layer

Fig. 5 Ni coverage $\theta_{\text{Ni(O)}}$, $\theta_{\text{Ni(Si oxide)}}$ (calculated from O1s, Si2p (oxide) intensity) vs $\theta_{\text{Ni(L)}}$ (layer by layer) on Ni/SiO_x/n-Si(111).

by layer より求めた Ni 被覆率 ($\theta_{\text{Ni(L)}}$) に対してプロットしたグラフを Fig. 4, 5 に示す。Ni の厚さ d は、Ni2p の平均自由行程 λ_{Ni} を 12.8 Å とし、Ni2p の強度 I と Ni バルクの強度 I_b より $d = -0.74 \lambda_{\text{Ni}} \ln(I_b - I/I_b)$ で求めた。また Si2p, O1s の強度からは、 $\lambda_{\text{Si2p}} = 24$ Å, $\lambda_{\text{O1s}} = 15.6$ Å とし、蒸着前後の強度 I_0 , I より $d = -0.74 \lambda \ln(I/I_0)$ より求めた。被覆率は、Ni 1 層の厚さを 2.2 Å とし算出した。

Ni2p および Si2p 強度から求めた $\theta_{\text{Ni(Ni)}}$, $\theta_{\text{Ni(Si)}}$ は、layer by layer より求めた $\theta_{\text{Ni(L)}}$ とほぼ一致する (Fig. 4)。しかし O1s 強度の減少から求めた $\theta_{\text{Ni(O)}}$ は $\theta_{\text{Ni(L)}}$ に比べかなり小さな値となり全く一致しない (Fig. 5(a))。これは Ni 蒸着膜の厚さ d の増加に対して O1s 強度の減少が小さいためである。もし SiO_x 膜の上に Ni が蒸着されていると仮定する、O1s 強度の減少から求めた $\theta_{\text{Ni(O)}}$ は $\theta_{\text{Ni(L)}}$ や $\theta_{\text{Ni(Ni)}}$, $\theta_{\text{Ni(Si)}}$ と一致するはずであるが、実験結果はこれと矛盾している。この事実より Ni は SiO_x 膜の上に蒸着されているのではなく、 θ_{Ni} が小さい時には SiO_x と混合した状態にあると考えられる。この混合状態は SiO_x 膜の厚さが 3 Å (Fig. 5(a)) の場合と 6 Å (Fig. 5(b)) の場合とを比較することによりある程度推察できる。SiO_x 膜の厚さを 6 Å にすると、3 Å のときに比べ $\theta_{\text{Ni(O)}}$ および酸化物の Si2p(103.5 eV) 強度から求めた $\theta_{\text{Ni(Si oxide)}}$ は、 $\theta_{\text{Ni(L)}}$ や $\theta_{\text{Ni(Ni)}}$, $\theta_{\text{Ni(Si)}}$ に近づく。これは Ni と SiO_x の混合が、膜厚を問わず SiO_x のすべての範囲にわたっているのではなく、表面からある限られた深さの範囲にとどまっていることを示している。SiO_x が 6 Å の場合の O1s 強度の減少割合および Fig. 5 の SiO_x の膜厚が 3 Å (○) と 6 Å (▲) との比較から Ni と SiO_x 膜の混合は表面から 2 ~ 3 Å 程度の深さで起

Fig. 6 The C1s peak of CO adsorbed (10L) as a function of Ni coverage θ_{Ni} on $\text{Ni}/\text{SiO}_{0.5\sim 1.5}$ (3 Å)/n-Si(111). (a), (c); back ground at $\theta_{\text{Ni}}=0.25$.

ことと考えられる。

3.4 Ni/SiO_x/Si(111)上へのCO吸着

Fig. 6にNi蒸着量を変えCO吸着を行った時のC1sのXPSスペクトルを示す。 $\text{Ni}/\text{SiO}_{0.5\sim 1.5}$ (3 Å)/n-Si(111)の場合、Ni量が $\theta_{\text{Ni}} < 3$ ではCOを導入してもC1sピークはバックグラウンドと同じであった (Fig. 6(d), (e))。この系においてUPSにより $\theta_{\text{Ni}}=0.3\sim 0.4$ では、分子状COの吸着は観測されない事実と合わせ¹⁾、COは $\theta_{\text{Ni}} < 3$ では解離も分子状吸着もしていないと結論できる。 $\theta_{\text{Ni}}=3$ になると286 eV付近に分子状COの

Fig. 7 The C1s peak intensity of CO adsorbed and Ni/CO ratio on $\text{Ni}/\text{SiO}_{0.5\sim 1.5}$ (3 Å)/n-Si(111) as a function of Ni coverage θ_{Ni} .

Fig. 8 The C1s peak intensity of CO adsorbed and Ni/CO ratio on Ni/SiO_2 (6 Å)/n-Si(111) as a function of Ni coverage θ_{Ni} .

吸着に対応するC1sピークが現われた (Fig. 6(f))。Niの上の分子状CO吸着によるC1sの結合エネルギーは、Ni(100)上で285.8 eV、Ni(111)上で285.4 eVと報告されている¹⁵⁾。 $\theta_{\text{Ni}}=3$ で分子状のCOが吸着している事実は、UPSによっても確かめられている¹⁾。

SiO_x 膜の性質および厚さの違いによってもCO吸着に変化がある。Fig. 7, 8に SiO_x 膜を3 Åの $\text{SiO}_{0.5\sim 1.5}$ にした場合と6 Åの SiO_2 にした場合における θ_{Ni} に対する吸着COのC1s強度と吸着したCO1分子に対するNiの原子数Ni/COを示す。3 Åの $\text{SiO}_{0.5\sim 1.5}$ の場合 Fig. 6でも示したように、 $\theta_{\text{Ni}}=3$ からCO吸着が始まり $\theta_{\text{Ni}}=10$ で飽和量に達した (Fig. 7)。Ni/CO比は $\theta_{\text{Ni}}=3$ でNi/CO=14、最低値はNi/CO=10となった。他方酸化膜を6 Åの SiO_2 にすると、 $\theta_{\text{Ni}}=0.2$ ですでにCO吸着が起こり、 $\theta_{\text{Ni}}=4$ でほぼ飽和した (Fig. 8)。Ni/CO比は $\theta_{\text{Ni}}=2.5$ でNi/CO=4、最低値はNi/CO=3となった。

CO 分子の化学吸着は、CO の最高被占軌道 (HOMO) 5 σ 軌道の電子が、金属の空の軌道に流れ込み (σ -donation) 同時に金属から CO の最低空軌道 (LUMO) 2 π 軌道に電子が流れ込む (π -back donation) ことによって完結するとされている^{16,17)}。

Ni/SiO_{0.5~1.5}(3 Å)/n-Si(111) の場合、 $\theta_{\text{Ni}} < 3$ では n-Si の不純物レベルから Ni への charge transfer によって CO 分子からの σ -donation が阻害され CO が吸着しないが³⁾、Ni/SiO_{0.5~1.5}(3 Å)/p-Si(111) の場合および n-Si を用いても酸化膜が SiO₂ で 6 Å と厚くなった場合は、charge transfer が起こらないために通常の CO の分子状吸着が起こると考えられる。Ni 量と charge transfer による CO 吸着の量的関係においては、n-Si のドナー準位の電子すべてが charge transfer に関与すると仮定すると、CO が吸着し始める $\theta_{\text{Ni}} = 3$ ではドナー準位の電子 1 個に対して Ni は 10 原子に相当する。また CO 吸着の阻害が起こる Ni/SiO_{0.5~1.5}(3 Å)/n-Si(111) では、CO 1 分子当たりの Ni 原子数が Ni/CO > 10 である。これらの事実から、ドナー準位の電子のほとんどが charge transfer に関与していると考えられる。

4. 結 論

Ni/SiO_x/Si(111) 系において n-, p-Si を用い、また SiO_x の性質および厚さを変えて n-Si から Ni への charge transfer による CO の吸着特性を調べた。また Ni2p, Si2p, O1s の XPS スペクトルから、蒸着された Ni の状態を検討した結果次のことが明らかになった。

- ① 蒸着された Ni の状態には、layer by layer モデルが適用できる。
- ② Ni は酸化物ではなく金属の状態を保っているが、SiO_x 表面から 2 ~ 3 Å 程度の範囲の深さで SiO_x と混合した状態にある。

- ③ Ni/SiO_{0.5~1.5}(3 Å)/n-Si(111) の場合、n-Si から Ni への charge transfer によって $\theta_{\text{Ni}} < 3$ では CO 吸着が阻害される。この現象は p-Si(111) や酸化膜が 6 Å の SiO₂ の場合には起こらない。
- ④ charge transfer による CO 吸着の阻害には、ドナーレベルの電子のほとんどが関与する。

〔文 献〕

- 1) Ka. Tanaka, B. Viswanathan and I. Toyoshima: J.C.S. Chem. Commun. (1985) 481.
- 2) B. Viswanathan, Ka. Tanaka and I. Toyoshima: Chem. Phys. Lett., **113** (1985) 294.
- 3) B. Viswanathan, Ka. Tanaka and I. Toyoshima: Langmuir **2** (1986) 113.
- 4) G. E. Rhead: J. Vac. Sci. Technol., **13** (1976) 603.
- 5) 平木昭夫, 小林啓介: 固体物理, **18** (1983) 183.
- 6) F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez, B. F. Lewis, J. Maserjian and A. Madhukar: Phys. Rev. Lett., **43** (1979) 1683.
- 7) 服部健雄, 鈴木利尚: 応用物理, **53** (1984) 985.
- 8) C. C. Chang and D. M. Baulin: Surface Sci., **69** (1977) 385.
- 9) C. M. Graner, I. Lindau, C. Y. SU, P. Pianetta and W. E. Spicer: Phys. Rev. **B19** (1979) 3944.
- 10) M. K. Bahl, S. C. Tsai and Y. W. Chung: Phys. Rev., **B21** (1980) 1334.
- 11) C. C. Kao, S. C. Tsai and Y. W. Chung: J. Catal., **73** (1982) 136.
- 12) R. C. Baetzold, M. G. Mason and J. F. Hamilton: J. Chem. Phys., **72** (1980) 366; **72**, (1980) 6820.
- 13) M. G. Mason: Phys. Rev., **B27** (1983) 748.
- 14) F. W. Egelhoff, Jr and G. G. Tibbets: Phys. Rev., **B19** (1979) 5028.
- 15) P. R. Norton, R. L. Tapping and J. W. Goodale: Chem. Phys. Lett., **41** (1976) 247.
- 16) 田中勝己, 豊嶋勇: 真空, **27** (1984) 507.
- 17) S. S. Sung and R. Hoffmann: J. Am. Chem. Soc., **107** (1985) 578.