

SiO_x/Si(100) (x=1-5)における N₂O の吸着挙動に関する理論的解析(¹立教大理・²JST-CREST) ○今村賢司¹・常盤広明^{1,2}

【序論】N₂O は遷移金属表面上で NO 分解時に副生される温室効果の高い気体である一方、Si をはじめとする半導体表面の酸化反応で酸素原子を容易に供給する物質として活用されている。そのため、N₂O と種々の表面との相互作用解析は長年の間研究されている。特に Si(100)清浄表面と部分酸化表面において、N₂O はそれぞれ物理吸着および化学吸着することが実験的に示唆された。[1] この実験的示唆に基づき我々は密度汎関数法により、N₂O の吸着状態および吸着構造が Si(100)清浄表面、酸素 1 原子および酸素 1 分子で修飾した表面でそれぞれ異なることを見出してきた。[2] しかしながら、これらの修飾表面では振動数の実験値との一致を見出すことが出来なかった。その原因として(1) クラスタサイズ (2) 酸化状態の違いおよび(3) 計算精度によると考えてきた。(3)に関しては、計算値と実験値との間で良い一致を見出したことから寄与は小さく、実験値との不一致は主に(1)と(2)にあると考えた。その中でも本研究は(2)の要因に注目し、Si₉H₁₂ クラスタに酸素原子を 1~5 個前吸着させたモデル表面を用いて、N₂O の吸着挙動の変化を理論的に解析した。

【計算】全ての計算には GAUSSIAN98 パッケージを用い、構造最適化および振動数解析は非制限型 B3LYP/6-31G(d)レベルで行なった。得られた零点振動エネルギー(ZPE)および基準振動数は、それぞれ Scott らのスケール因子 0.9806, 0.9614 を乗じて補正した。吸着エネルギー(E_{ad})は定義式、

$$E_{ad} = E_C - (E_S + E_A)$$

から算出した。ここで、 E_S 、 E_A および E_C は、それぞれ孤立系における表面、N₂O および複合体のエネルギーを ZPE を含んだ形で表している。つまり、 $E_{ad} < 0$ で系が安定であることを示す。

2 枚目に続く

【結果・考察】図1に清浄、SiO、およびSiO₃表面上におけるN₂Oの最適化構造を示す。また、表にこれら3つの表面上で構造最適化したN₂Oの吸着エネルギーおよび結合長を記した。

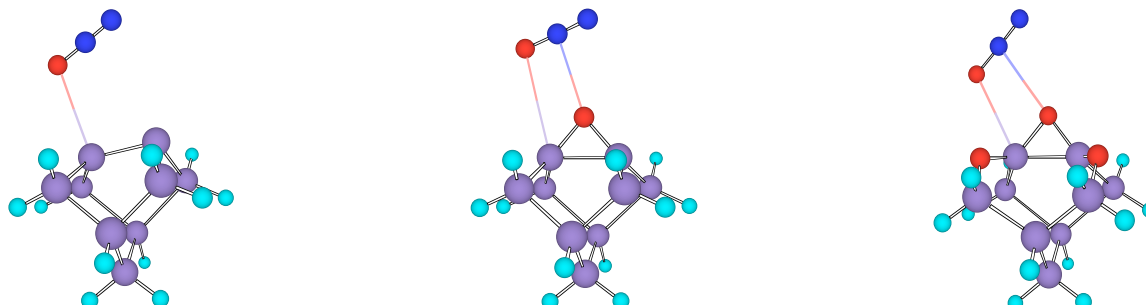


図1. Si(100)清浄、SiO および SiO₃ 表面上における N₂O の吸着構造

Top-layer に形成される Si-O-Si 結合角が一般的な sp^2 または sp^3 混成軌道に比べかなり狭い SiO(82.8°) および SiO₃(79.2°) 構造では、吸着エネルギーは清浄表面に比べわずかに安定化した。一方、 sp^2 混成軌道に近い値を示す SiO₂ (145°) の ad-ins 表面上では -8 kcal/mol 以上の吸着エネルギーを示した。(図2) 前者では Si-Si dimer が開裂せず、N₂O-表面間の電子遷移は小さい。一方、後者では dimer が開裂し、局在化した Si 原子の p 軌道により N₂O-表面間の電子遷移が前者に比べ増加し、吸着エネルギーの増加との相関関係を明確に示した。振動数解析の結果は当日発表する。

表. SiO_x/Si(100)(x=0-3)表面上における E_{ad} と N₂O の構造パラメータ

	E_{ad} ^a	NN ^b	NO ^b	NNO ^c
Si ₉ H ₁₂	-0.95	1.132	1.197	179.2
Si ₉ H ₁₂ O	-2.16	1.132	1.193	179.0
Si ₉ H ₁₂ O ₂	-8.20	1.122	1.222	179.7
Si ₉ H ₁₂ O ₃	-2.58	1.132	1.196	179.2
Gas Phase		1.134	1.193	180.0

Units : a) kcal/mol, b) Å, and c) degree

【参考文献】

[1] (a) J. Lee, H. Kato, K. Sawabe, Y. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. **240** (1995) 417. (b) T. Kubo, T. Ema, A. Atli, T. Aruga, N. Takagi, M. Nishijima, Surf. Sci. **382** (1997) 214.

[2] (a) K. Imamura, H. Tokiwa, submitting. (b) 今村賢司、常盤広明 北海道支部冬季研究発表会 (2005) **2B22**.

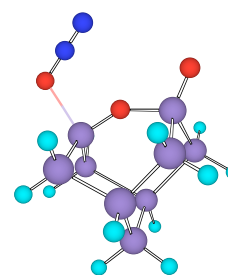


図2. SiO₂(ad-ins)構造上における N₂O 吸着構造