

有機分子をプローブとした金属酸化物表面の原子組成評価

東京工業大学大学院理工学研究科 小澤健一

1. はじめに

金属酸化物をはじめとするイオン結晶の表面分類の一つに、電荷と双極子モーメントに着目した Tasker 分類がある [1]。この分類では、表面を次の三種類に分ける (Fig. 1a)。type 1 は、各層の合計電荷 q がゼロ、繰返しの単位構造内での双極子モーメント μ がゼロの物質である。type 2 は $q \neq 0, \mu = 0$ の物質であり、蛍石構造を持つ結晶の (111) 表面などが相当する。type 3 は q と μ の両方がゼロにならない表面であり、電氣的極性表面と呼ばれる。

Type 3 の表面を持つ結晶が不安定であることは、以下の考察から容易に分かる [1,2]。Fig. 1b に示すような q と $-q$ の電荷を持つ二つの隣り合う原子層 (層間距離 d) の間では、 $\delta V = 4\pi qd$ の静電ポテンシャルが生成される。このダブルレイヤーが N 枚積層すると静電ポテンシャルは $4\pi qdN$ となる。我々が扱うミリメートルサイズの厚さの結晶では $N \rightarrow \infty$ と近似できるため、type 3 表面の静電ポテンシャルは無限大になる。これが結晶の不安定性の起源である。

極性表面の安定化のためには、表面とその裏側に当たる表面に、表面層の電荷と反対の符号を持つ補償電荷 q_c を導入すればよい。 q_c の大きさはダブルレイヤー内の層間距離 d とダブルレイヤー間の距離 a で決まり、 $q_c = qd/a$ とな

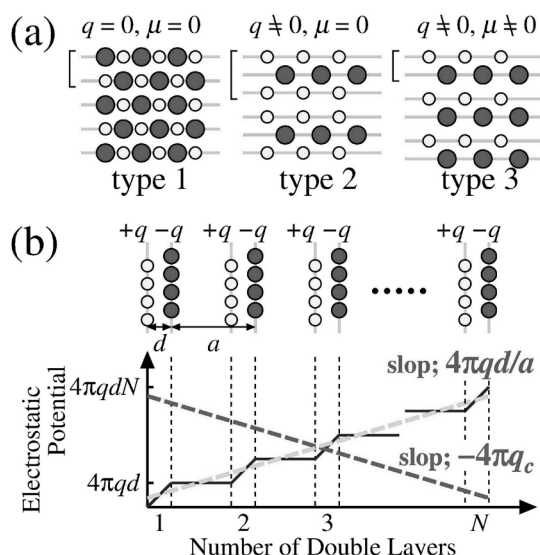


Figure 1 (a) Tasker's classification of ionic crystal surfaces. (b) Electrostatic potential inside the crystals having the type-3 surfaces. A dashed line with the positive slope is the averaged electrostatic-potential variation. The slope gives the electrostatic energy. If the electrostatic energy of $-4\pi q_c$ is introduced, the crystals are stabilized.

る。表面層への q_c の導入方法は物質や物質の置かれた環境に依存するが、次の3機構が挙げられる。

- (1) 金属バンドの形成: TiC(111)-(1×1) [3]
- (2) 表面再構成 (表面層への原子欠陥導入を含む): NiO(111)-p(2×2) [4]
- (3) 原子・分子・イオン吸着: 溶液中での NaCl(111) [5]

2. ZnO 極性表面

ZnO はバンドギャップ 3.4 eV のワイドギャップ半導体であり、種々の酸化物半導体デバイスへの応用が期待される酸化物である。ZnO はウルツ鉱型結晶構造をとり、Zn(O) 原子が 4 個の O (Zn) 原子と結合した四面体 ($d/a = 4.26$) が構成ユニットとなる。

表面研究では、(10 $\bar{1}$ 0), (0001), (000 $\bar{1}$) の三つの低指数面がしばしば取り上げられる。これらの表面のうち (10 $\bar{1}$ 0) 表面は Tasker 分類の type 1 に、Zn 原子層、O 原子層で終端される (0001) と (000 $\bar{1}$) の両表面は type 3 に分類される。従って、type 3 の ZnO 表面では表面電荷の $d/a \approx 1/4$ の電荷が上記 (1) ~ (3) のいずれかの機構により補償されなければならない。ところが、どの機構が働いているかについては、長い間論争的になっていた。その理由は、これらの表面がバルクと同様に絶縁体であること (機構 1 の否定)、低速電子回折 (LEED) パターンがバルク終端の (1×1) を示すこと (機構 2 の否定)、およびオージェ電子分光や X 線光電子分光測定によって表面に不純物が確認できないこと (機構 3 の否定)、という観測事実があったためである。

3. ZnO(0001) 表面の安定化機構

ZnO 極性表面の安定化機構を解明する契機となったのは、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた ZnO 表面の観測である [6]。これにより、O 終端 (000 $\bar{1}$) 表面では原子レベルでフラットなテラスが発達しているのに対し、Zn 終端 (0001) 表面では三角形の構造が多数形成されていることが明らかになった。(0001) 表面の三角構造は、ダブルレイヤー一枚分だけ高さが異なることで周囲から切り離された、(1×1) テラスをもつ構造だと考えられている (Fig. 2) [7]。この構造に含まれる Zn と O の原子比は Zn/O = 3/4 になると予想されている。これは、テラス上の表面 Zn 原子の 1/4 をランダムに取り除くことで補償電荷 q_c が導入されることと同等である。Zn/O 原子比が 3/4 となる三角構造のうち最小のものは、エッジの O 原子 (三角構造のエッジは必ず O 原子になる) の数 n が 7 の時である。 $n > 7$

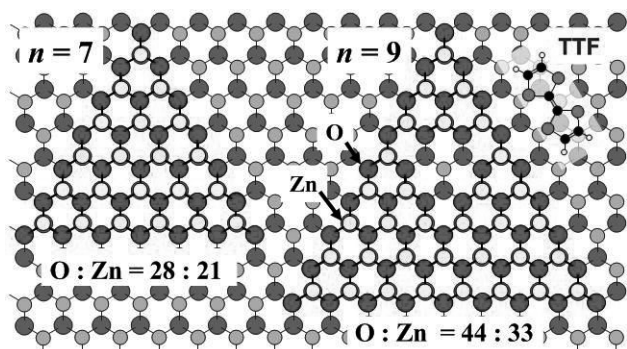


Figure 2 Structural models of triangular structures formed on the Zn-terminated ZnO(0001) surface [7]. The Zn/O ratios are 3/4 for both structures. A TTF molecule is also depicted to compare the size of the molecule with the surface lattice constant.

では Zn 過剰となるが、この場合は三角構造の内部に三角形のピットを作ることで Zn/O = 3/4 を保つ。Fig. 2 に示したような三角構造は STM の観測結果をよく再現しており、この構造の形成が ZnO(0001) 表面の安定化を実現するというモデルが現在は受け入れられている。

4. ZnO(000 $\bar{1}$) 表面の安定化機構

ZnO(000 $\bar{1}$) 表面の安定化は、広いテラスで表面が覆われているという事実を鑑みると、(0001) 表面とは異なる機構に依っていることは確かである。一つのモデルは、(1 \times 1) LEED パターンを与える (000 $\bar{1}$) 表面は実は OH 基で覆われており、完全に清浄化すると (3 \times 1) 構造をとる、というものである [8]。しかし、表面 OH 基の被覆率が非常に低い時にも (1 \times 1) LEED パターンを与えるという報告もある [9]。さらに、(1 \times 3) 再構成面では 1/3 の補償電荷を導入することになるため、予想される 1/4 とは異なるという欠点もある。O 終端 (000 $\bar{1}$) 表面の安定化機構については、現時点では全く分かっていないというのが現状である。

5. 有機分子を用いた表面 Zn 原子密度の評価

以上に述べてきたような ZnO 極性表面の安定化に関する研究を受けて、BL-13A の有機薄膜研究に特化した SES200 光電子分光システムを用いて、有機分子をプローブとした ZnO 表面の原子組成評価を行った。有機分子として、電荷移動錯体の代表的なドナー分子であるテトラシアフルバレン (TTF; Fig. 2) を用いた。TTF には非共有電子対をもつ S 原子があり、ZnO 表面に吸着する際は、S 原子を介して Lewis 酸点である表面 Zn 原子と選択的に結合する。

Fig. 3a は、室温で飽和量の TTF を吸着させた ZnO 表面から得られた S 2p 内殻光電子スペクトルである。スペクトル形状の詳細については文献 10 を見ていただき、ここではピーク強度にのみ着目する。ピーク強度は TTF 吸着量 ρ_{TTF} に比例するが、表面 Zn 原子密度 ρ_{Zn} が高いほど ρ_{TTF} も大きくなるという予想通りの結果が得られている。

バルク終端の理想表面の ρ_{Zn} は、(0001), (10 $\bar{1}$ 0), (000 $\bar{1}$)

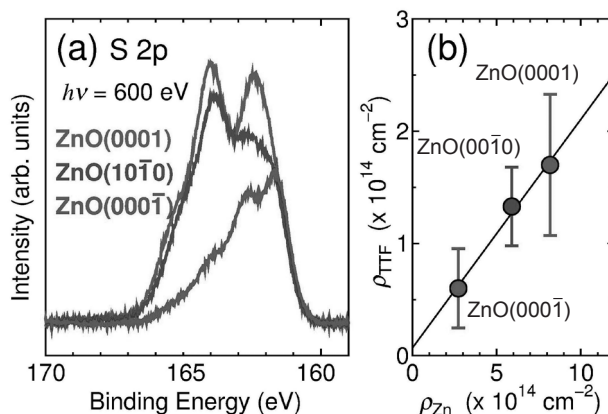


Figure 3 (a) S 2p core-level spectra of TTF-saturated ZnO surfaces. (b) Plots of ρ_{TTF} against ρ_{Zn} .

表面の順に、 10.9×10^{14} , 5.9×10^{14} , および 0.0 cm^{-2} である。(10 $\bar{1}$ 0) 表面は安定であるため、実在表面の原子比は理想表面と変わらないであろう。これに対して (0001) 実在表面では、Zn/O 比が 3/4 に低下している ($\rho_{\text{Zn}} = 8.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) [7]。一方、静電エネルギーの考察に基づく、(000 $\bar{1}$) 表面では Zn/O 比が 1/4 ($\rho_{\text{Zn}} = 2.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) になると安定になる。 ρ_{TTF} をこの修正された ρ_{Zn} に対してプロットしたものが Fig. 3b である。実線は最小二乗法によるフィッティングの結果であり、ほぼ原点を通る傾き 0.2 の直線が得られた。直線が原点を通るということは TTF が表面 Zn 原子に選択的に結合することを裏付けている。さらに、(0001) 表面と (000 $\bar{1}$) 表面での Zn/O 原子比がそれぞれ 3/4 と 1/4 になることで補償電荷が導入される、というモデルは正しそうなことも Fig. 3b は示している。

STM によると、(000 $\bar{1}$) 表面は原子レベルでフラットなテラスで覆われており、ステップ密度は非常に低い [6]。従って、ステップエッジの形成だけでは安定化に必要な Zn/O = 1/4 は達成できないため、STM で見えていない O 欠陥がテラス上にあると考えるべきであろう。(000 $\bar{1}$) 表面の安定化機構の解明までにはまだ道のりが長そうであるが、表面 Zn/O 比が 1/4 であるという枠組みを課した上で安定化機構を考えてゆかねばならない、というのが本研究から得られた知見である。

参考文献

- [1] P.W. Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4977 (1979).
- [2] C. Noguera, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R367 (2000).
- [3] K. Edamoto *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 4192 (1992).
- [4] A. Barbier *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2897 (2000).
- [5] N. Radenovic *et al.*, J. Chem. Phys. **124**, 164706 (2006).
- [6] O. Dulub *et al.*, Surf. Sci. **519**, 201 (2002).
- [7] O. Dulub *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 016102 (2003).
- [8] M. Kunat *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 081402 (2002).
- [9] R. Lindsay *et al.*, Surf. Sci. **565**, L283 (2004).
- [10] K. Ozawa *et al.*, J. Phys. Chem. C **115**, 21843 (2011).