

X線光電子分光, 光電子-オージェ電子コインシデンス分光による水素吸着
Si(110)-16×2 シングルドメイン表面の研究
Hydrogen Adsorption on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface Studied by X-
Ray Photoelectron and Photoelectron-Auger-Electron Coincidence Spectroscopies

垣内拓大^{1,*}, 中納佑二¹, 間瀬一彦^{2,3}

¹愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

³総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
Takuhiro Kakiuchi^{1,*}, Yuji Nakano¹, and Kazuhiko Mase^{2,3}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama,
Ehime 790-8577, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801,
Japan

1 はじめに

Si(110)清浄表面は, 長周期の 16×2 構造を示す特異なシングルドメイン (SD, Si(110)-16×2 SD) 構造を形成し, 表面のホール移動度が Si(100)面と比較しておおよそ 2 倍であるため次世代 MOS-FET の基板材料として注目を集めている。Si(110)-16×2 SD 清浄表面の表面再構成モデルとして, 近年, Adatom-Backling (AB)モデルが提唱された [1]。AB モデルは 5 つの表面サイト SC1-SC5 (SC1: buckled upper atoms with DB in the first layer, SC2: both unbuckled atoms with DB in the first layer and Atoms with DBs in the second layer, SC3: atoms without DB in the first (and second) layer, SC4: adatoms with DB, および SC5: buckled lower atoms with DB in the first layer) から構成されており, 表面活性が高いために反応性が高く, 大気曝露によって SD 構造が消失する [1,2]。そこで, Si(110)面が示す SD 構造を保持したまま新規デバイス開発へ応用するためには, SD 構造を保持したまま表面を不活性化させる必要がある。本研究では, Si(110)-16×2 SD 清浄表面への不活性化処理として水素原子 (H) に曝露し, その吸着過程を明らかにすると共に, 水素終端した後の表面構造, および表面物性の変化を X 線光電子分光法 (XPS) および低速電子線回折 (LEED) を用いて評価した。

2 実験

Si(110)-16×2 SD 清浄表面は, 3.0×10^{-8} Pa の超高真空内にて, $[1\bar{1}2]$ 方向に通電して 1250°C 以上でのフラッシング, 930°C で 3 秒, 660°C で 30 秒, 650°C で 10 分のアニール処理をすることで作製した。SD 構造の生成低速電子線回折 (LEED) 像を観測することで確認した。H は, 水素分子 (H₂) を 1800 °C に加熱したタングステンフィラメント上で熱解離させることで発生させた。そして, Si(110)-16×2 SD 清浄

表面へ 25, 35, 50, 100, 200, および 300 Langmuir (L, 1 L = 1.3×10^{-4} Pa·sec) 曝露することで水素化 Si(110)表面 (H/Si(110)) を作製した。水素曝露後の表面構造は LEED にて観測した。H/Si(110)の Si 2p 光電子スペクトル (PES), 価電子帯の PES は, 放射光施設 Photon Factory の BL-11D に設置した電子-電子-イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置を用いて測定した。EEICO 分光装置は, 同軸対象鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA), ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA), 飛行時間型イオン質量分析器 (TOF-MS) などから構成されている。測定中の超高真空装置内の圧力は, 3.0×10^{-8} Pa であった。軟 X 線は, エネルギー 130 eV もしくは 70 eV に設定し, 表面から 6° の斜入射で試料に照射した。

3 結果および考察

Fig. 1 は, Si(110)-16×2 SD 清浄表面の Si 2p 光電子スペクトルである。Voigt 関数を用いて, 5 つの表面サイト SC1-SC5 と Bulk サイトに成分分離を行った。各ピークにおける Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の Spin-orbit coupling 分裂幅は 0.6 eV, Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の強度比 (Si 2p_{1/2} / Si 2p_{3/2}) は 0.5, 全てのピークのローレンツ幅は 0.08 eV, ガウス幅は 0.35 eV と固定してフィッティングした。Si 2p Bulk を基準とした各表面サイト SC1-SC5 のケミカルシフト量は文献値 [1] で固定した。

Fig. 2 は, Si(110)-16×2 清浄表面に H を 300 L 曝露した H/Si(110)の Si 2p 光電子スペクトルである。Voigt 関数を用いたフィッティングによると, 表面サイト SC1, SC2, SC5 サイトが消失し, 新たに H の解離吸着によって現れた 2 つの Si-H¹ サイト, Si-H² サイトと非常に弱い Si-OH サイトが現れた。H 吸着後も残った SC3 と SC4 サイト および bulk 成分のフィッティングパラメーターは清浄面の場合と同じで

ある。一方, Si-H¹, Si-H², および Si-OH サイトのガウス幅は, それぞれ 0.35, 0.35, および 0.8 eV とし, Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の Spin-orbit coupling 分裂幅は

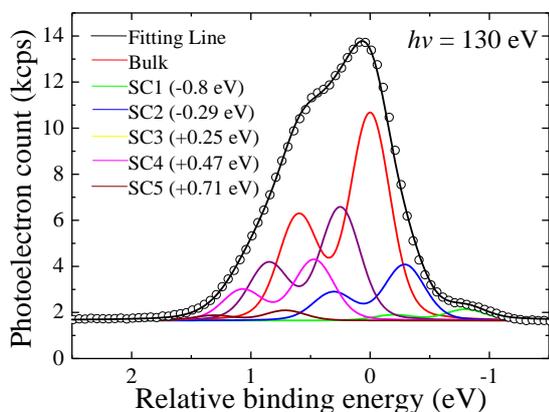


Fig. 1. Si(110)-16x2 SD 清浄表面の Si 2p 光電子スペクトルと Voigt 関数によるフィッティング結果。

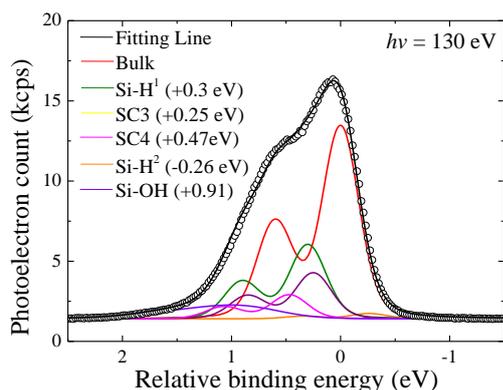


Fig. 2. 300 L の H を吸着させた H/Si(110) SD の Si 2p 光電子スペクトルと Voigt 関数によるフィッティング結果。

0.6 eV, Si 2p_{1/2} / Si 2p_{3/2} の強度比は 0.5 とした。Si-2p Bulk を基準とした Si-H¹, Si-H², および Si-OH サイトのケミカルシフト量は, +0.30, -0.26, および +0.91 eV である。ケミカルシフト量より, Si-H¹ は Si に直接水素原子が吸着したサイト, Si-H² は H 吸着の際に生じた欠陥サイトであると考えられる[3,4]。Si-OH サイトは水素の熱解離の際, 熱フィラメント付近に付着した H₂O の脱離による影響だと考えられる。また, H の導入量が 100 L 以下の場合, Si-OH 成分は現れなかった。

H の導入量が 25, 35, 50, 100, および 200 L の H/Si(110) の Si 2p 光電子スペクトルについて同様のフィッティングを行った。Fig. 3 は, H の導入量に対して各ピークのパルクに対する面積比をプロットした図である。SC1 と SC2 のピーク強度は H を 100 L の導入することによってほぼ 0 にまで減少した。

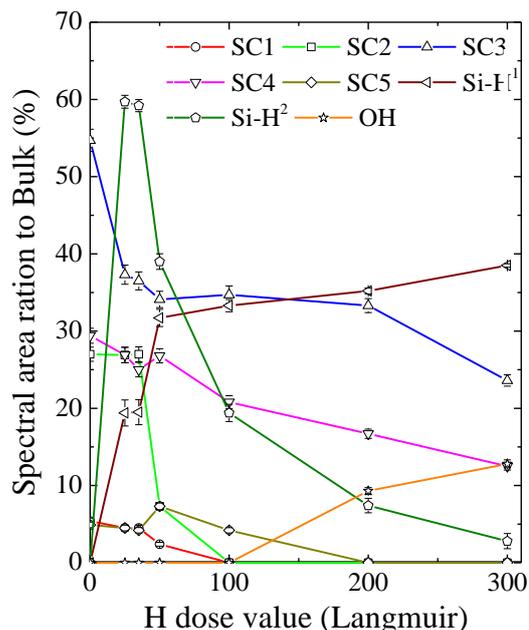


Fig. 3. H の曝露量による各表面サイトのバルクに対する面積比の変化。

SC5 は H 200 L の導入によりピーク強度はほぼ 0 にまで減少した。また, SC3 は, 50 L の H 導入によって 55%から 20%にまで急激に減少したが, H を 100 L 以上導入してもその強度はほとんど変化しなかった。SC4 は, H の導入量を増やしてもほとんど変化しなかった。

一方, Si-H¹ および Si-H² のピークは, 25 L の H 導入によって急速に立ち上がっている。そして, 水素の更なる導入によって Si-H¹ は増加しているが, Si-H² は 35 L の導入量以上で減少している。

以上の結果は, H は Si(110)-16x2 清浄表面の SD の両ステップ付近に分布する SC1, SC2, および SC5 に解離吸着しやすいことを示している。また, SD を形成する SC4 のピーク強度はほとんど変化しないことから, H は SC4 サイトに吸着しにくいことが分かった。

H を曝露した後の Si(110)面の表面構造を LEED によって観察したところ, 300 L 曝露した後も一次元性のサテライトスポットを示していた。これは, H 吸着後も Si(110)-16x2 表面の SD 構造が維持されることを示している。

Fig. 4 は, Si(110)-16x2 SD 清浄表面に H を 25, 35, 50, 100, 200, および 300 L 曝露して得られた H/Si(110)面の価電子帯の光電子スペクトルである。図中のピークには高結合エネルギー側から順に P1, P2, P3, および P4 と呼ぶことにする。Si(110)-16x2 SD 清浄表面の光電子スペクトルに現れている低結

合エネルギー側の構造 (P4) は、特定表面サイトに局在する表面準位 (S_1 - S_4) に由来すると考えられる [1]。この P4 は、H の導入量を増やすごとに消失していることから、水素吸着によって表面準位が消失し、価電子帯上端がバルクと同じになることが分かる。一方で、P1 および P2 は、H の導入量を増やしていくと強度が増大していることが分かる。Si 2p 光電子スペクトルによると、H を 200 L 以上曝露すると Si-OH に由来した Si 2p 成分が現れた。Si-OH 成分が現れていない 25-100 L の H を導入した段階でも P1 と P2 が変化していることは、H が Si に共有結合的に結合し、P1 および P2 付近の価電子状態を変化させていることを示唆している。

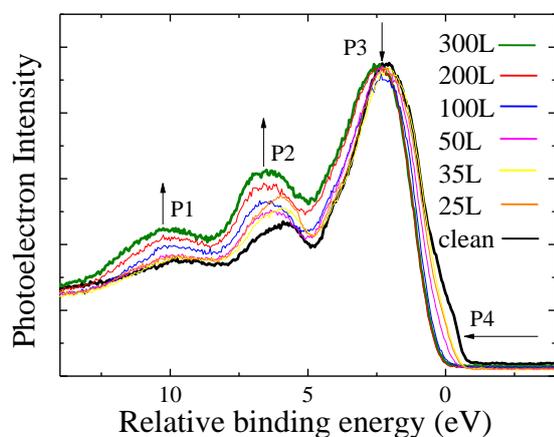


Fig. 4. Si(110)-16 \times 2 SD 清浄表面に異なる量の H を曝露した時に得られた価電子構造の変化。

4 まとめ

Si(110)-16 \times 2 SD 清浄表面に H を曝露すると、SD 構造のステップ近傍に分布するとされる SC1, SC2, および SC5 サイトに選択的に吸着することが分かった。一方で、SD 構造のテラスに存在するとされる SC4 サイトには H が吸着しにくいことが分かった。このため H を飽和吸着させても表面の SD 構造が保持されると考えられる。

また、Si(110)-16 \times 2 SD 清浄表面に局在している表面準位 S_1 - S_4 は、H 吸着によって消失し、価電子帯上端がバルク Si と同じになることが分かった。

謝辞 (オプション)

本研究は、科学研究費基盤研究 (B) 24360021, 公益財団法人日揮・実吉奨学会, 公益財団法人村田学術振興財団の助成を受けて実施いたしました。実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 2013G019 のもとに行われました。心より御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Sakamoto, M. Stevin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **79**, 045304 (2009).
- [2] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, S. Shamoto, *Phys. Rev. B* **77**, 153305 (2008).
- [3] C. J. Karlsson, F. Owman, E. Landemark, Y. C. Chao, P. Mårtensson, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4145 (1994).
- [4] K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J. E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blasé, X. Zhu, S. G. Louie, Y. J. Chabal, and P. A. Thiry, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1992 (1993).

*kakiuchi.takuhiro.mc@ehime-u.ac.jp