

# 水の解離吸着による Si(110)-16×2 清浄表面へ局所価電子状態変化 Change of Local Valence Electronic States due to Dissociative Adsorption of Water on Clean Si(110)-16×2 Surface

垣内拓大<sup>1\*</sup>, 西浦伸吾<sup>1</sup>, 川本淳慈<sup>1</sup>, 間瀬一彦<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

<sup>2</sup>物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

<sup>3</sup>総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Takuhiro Kakiuchi<sup>1\*</sup>, Shingo Nishiura<sup>1</sup>, Junji Kawamoto<sup>1</sup>, and Kazuhiko Mase<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho,  
Matsuyama, Ehime 305-0801, Japan

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>3</sup>The Graduate University for Advanced Studies, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

Si(110)の清浄表面は、長周期の 16×2 構造を示す特異なシングルドメイン (SD) 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 清浄表面の構造モデルは、これまで様々なモデルが提唱されてきたが[1-6]、現在 Sakamoto らが報告した Adatom-Buckling (AB)モデルが有力視されている [6]。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 : unbuckled atoms with DB in the first layer and Atoms with DBs in the second layer、3 : atoms without DB in the first layer and Atoms without DB in the second layer、4 : adatoms with DB、および 5 : buckled lower atoms with DB in the first layer) から構成されており、表面活性が高く反応性がよい [6]。そのため、大気曝露によって特異な SD 構造が消失する。そこで、Si(110)面が示す特異な SD 構造を保持したまま新規デバイスへ応用するため、表面を不活性化しその表面物性を解明する必要がある。

本研究では、Si(110)-16×2 : SD 清浄表面を H<sub>2</sub>O で終端した後の表面構造とその活性を評価し、H<sub>2</sub>O の保護修飾機能について検討すると共に、光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES)、およびオージェ電子-光電子コインシデンス分光法 (APECS) を用いて表面化学状態および表面物性の変化を評価した。

## 2 実験

Si(110)-16×2 : SD は、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向に通電して、1250℃以上のフラッシング、930℃で 3 秒、660℃で

30 秒、650℃で 10 分のアニール処理をすることで作製した。Si(110)-16×2 : SD の清浄表面の表面構造は、低速電子線回折 (LEED) 像を観測することで確認した。H<sub>2</sub>O は、Si(110)清浄表面へ 0.1、0.5、1.0、および 5.0 Langmuir (L, 1 L = 1.3×10<sup>-4</sup> Pa・秒) 曝露した (以下、この表面を H<sub>2</sub>O/Si(110)と表記する)。H<sub>2</sub>O/Si(110)の表面構造は、試料作製直後に観測した。特に 5.0 L の H<sub>2</sub>O/Si(110)については、一晩の N<sub>2</sub>大気圧曝露後、および 10 分間の大気曝露後に低速電子線回折 (LEED) 装置で観測した。

H<sub>2</sub>O/Si(110)の Si-2p 光電子スペクトル (PES)、価電子帯の PES、Si L<sub>23</sub>VV オージェ電子スペクトル (AES)、及びオージェ電子-光電子コインシデンス分光法 (APECS) は、放射光施設 Photon Factory の BL-11D に、我々が開発した電子-電子-イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置を設置して測定した。EEICO 分光装置は、同軸対称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。

超高真空槽の到達圧力は、約 3.0×10<sup>-8</sup> 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、表面方向から 6° で試料に照射した。

Si-L<sub>23</sub>VV オージェ電子-Si-2p 光電子コインシデンス分光法 (Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS) は、DP-CMA で検出した Si-2p 光電子のシグナルをマルチチャンネルスケーラー (MCS) のトリガーに入力し、ASMA で検出した Si-L<sub>23</sub>VV オージェ電子のシグナルを MCS に入力することで測定する。

### 3 結果および考察

Fig. 1 は、Si(110)-16×2 清浄表面の Si-2*p* 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 サイトに成分分離した。各ピークにおける Si-2*p*<sub>3/2</sub> と Si-2*p*<sub>1/2</sub> のスピン-軌道カップリングは 0.6 eV に固定し、Si-2*p*<sub>3/2</sub> と Si-2*p*<sub>1/2</sub> の強度比は 0.5 に固定した。全てのピークのローレンツ幅は 0.08 eV に固定し、ガウス幅は 0.30~0.32 eV とした。Si-2*p* Bulk を基準とした各表面サイト SC1-SC5 までのケミカルシフト量は文献値で固定して、Fig.1 中に示した[6]。

Fig. 2 は、Si(110)-16×2 清浄表面に H<sub>2</sub>O を 0.5 L 曝露した H<sub>2</sub>O/Si(110)-16×2 の Si-2*p* 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では、5 つの表面サイト SC1-SC5 と Bulk サイトに加え、H<sub>2</sub>O の解離吸着によって現れた Si-H サイト、Si-OH サイト、A サイト、および B サイトが現れた[7]。A および B サイトの帰属は明確ではないが、Si(100)の結果と比較して、水の解離吸着によって生じた表面サイトもしくはサブサーフェイス成分であると考えられる[7]。全てのピークにおける Si-2*p*<sub>3/2</sub> と Si-2*p*<sub>1/2</sub> のスピン-軌道カップリング、Si-2*p*<sub>3/2</sub> と Si-2*p*<sub>1/2</sub> の強度比、全てのピークのローレンツ幅は、Si(110)-16×2 清浄表面の場合と同じである。SC1-5 およびバルクのガウス幅は 0.29~0.32 eV とした。一方、Si-H、Si-OH、A サイト、および B サイトのガウス幅は、それぞれ 0.31、0.80、0.56、0.23 eV である。Si-2*p* Bulk を基準とした全てのサイトのケミカルシフト量は、Fig. 2 中に示した。

水の導入量が 0.1、1.0、および 5.0 L の H<sub>2</sub>O/Si(110)-16×2 面についても、得られた Si-2*p* 光

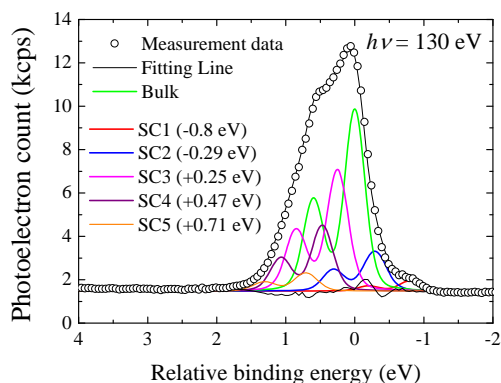


Fig. 1. Si-2*p* photoelectron spectrum of clean Si(110)-16×2 surface.

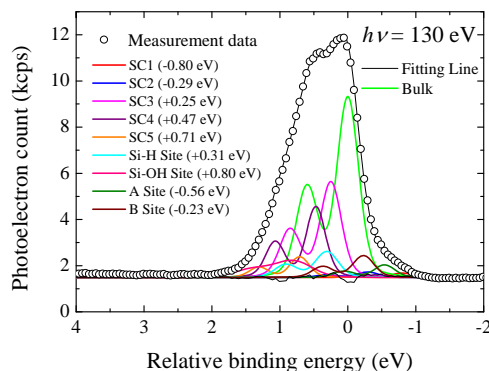


Fig. 2. Si-2*p* photoelectron spectrum of Si(110)-16×2 surface exposed to water of 0.5 L.

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。そして、Fig. 3 は、水の導入量に対して各ピーク面積の強度をプロットした図である。水 0.1 L の導入によって、SC1 と SC2 のピーク強度がほぼ 0 にまで減少した。また、SC3 も 70%から 50%にまで急激に減少したが、水を 0.5 L 以上導入してもその

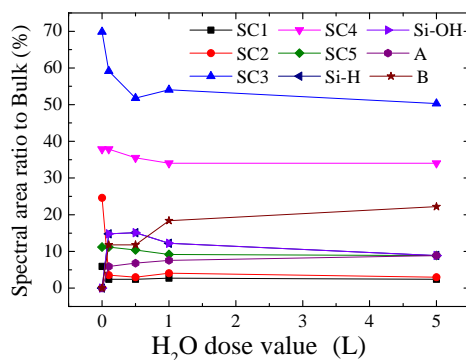
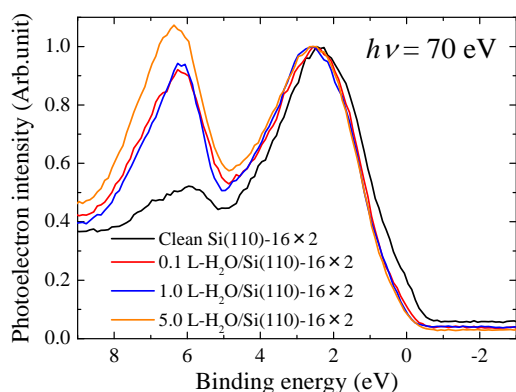


Fig. 3. Each Si-2*p* spectral weight vs H<sub>2</sub>O dose value.

強度はほとんど変化しなかった。一方で、SC4 と SC5 は、水の導入量を増やしてもほとんど変化しなかった。一方で、0.1 L の導入によって Si-H、Si-OH、A サイト、および B サイトが急速に立ち上がっている。そして、水のさらなる導入によって Si-H と Si-OH サイトはわずかに減少しているが、A サイトと B サイトはわずかに増加している。これらの結果は、H<sub>2</sub>O は 0.1 L で 1 次元構造鎖構造のステップを形成する SC1、SC2、および SC3 に解離吸着し、SC4 や SC5 には吸着しにくいことを示している。

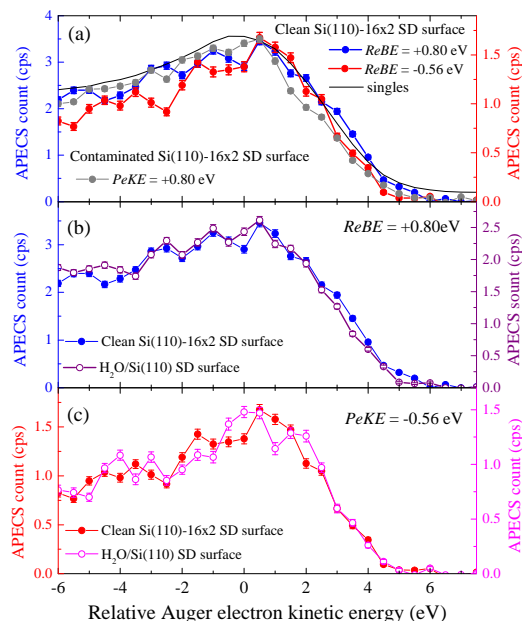
H<sub>2</sub>O を曝露した後の Si(110)-16×2 面の SD 構造は、5 L 曝露しても若干スポットがぼやけるのみで、ほとんど変化しなかった。これを大気圧の窒素雰囲気下に曝露しても SD 構造は保持されたが、空気中に 10 分間放置した後は消失した。



**Fig. 4.** Valence photoelectron spectrum of clean Si(110)-16 $\times$ 2 surface and Si(110)-16 $\times$ 2 surface exposed to H<sub>2</sub>O of 0.1 L, 1.0 L, and 5.0 L.

Fig. 4 は、Si(110)-16 $\times$ 2 清浄表面と水を 0.1、1.0、5.0 L 曝露して得られた Si(110)-16 $\times$ 2 清浄表面の価電子帯の光電子スペクトルである。Si(110)-16 $\times$ 2 清浄表面の表面サイトに局在した最も低結合エネルギー側のエネルギー準位は [6]、0.1 L の H<sub>2</sub>O 曝露によってすぐさま消失している。一方で、H<sub>2</sub>O の導入量を増やしていくと、6.2 eV 付近のピークの強度が増大していることが分かる。これは、H<sub>2</sub>O が解離吸着し、Si-O の結合ができたことに由来していると考えられる。以上の結果より、H<sub>2</sub>O が解離吸着することで表面準位が消失し、価電子帯上端 (Valence band maximum) が深くなる (結合エネルギーが大きくなる側にシフトする) ように価電子状態が変化することが分かった。

Fig. 5(a)は、Si(110)-16 $\times$ 2 清浄表面から得られた Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS である。青で描いたスペクトルは Bulk の Si-2p を基準にした相対的結合エネルギー (ReBE) が +0.8 eV の Si-2p 光電子をトリガーにとって測定した Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS である。この ReBE 領域には、SC3、SC4、および SC5 の表面サイトが存在している。一方、赤で描いたスペクトルは Bulk の Si-2p を基準にした ReBE が -0.56 eV の Si-2p 光電子をトリガーにとって測定した Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS である。この ReBE 領域には、SC1 および SC2 の表面サイトが主に存在している。前者の Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS の方が後者の Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS よりも高運動エネルギー領域で強いピーク強度を示している。一般的にオーグメント電子は、運動エネルギーが高いほど結合エネルギーの小さい準位



**Fig. 5.** Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS obtained from clean Si(110)-16 $\times$ 2 surface and Si(110)-16 $\times$ 2 surface exposed to H<sub>2</sub>O of 5.0 L.

から放出される。したがって以上の結果は、結合エネルギーの小さい表面準位は SC3-SC5 近傍に局在していることを示唆している。しかし、灰色で描いたスペクトルで示すように、清浄面を作製してから 12 時間経過した後、ReBE が +0.8 eV の光電子と測定した Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS は、その強度が減少している。この結果は、表面準位が消失したことを示唆している。

Fig. 4(b)は、水 (5.0 L) を付けた前後の ReBE が +0.8 eV の光電子をトリガーシグナルにとって測定した Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS の比較である。5.0 L の H<sub>2</sub>O 吸着後の Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS は、紫色のスペクトルで示した。Fig. 2 で示したように H<sub>2</sub>O 吸着後、ReBE が +0.8 eV 付近には、Si-OH サイトが生成する。H<sub>2</sub>O を吸着後の Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS のメインピークよりも高運動エネルギー側の強度は、清浄面の Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS と比較して減少していることが分かる。これは、H<sub>2</sub>O が吸着することで表面準位が消失したことを示唆している。

一方、Fig. 4(c)は、ReBE が -0.56 eV の光電子をトリガーシグナルにとって測定した Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS の水 (5.0 L) を付けた前後の比較である。H<sub>2</sub>O 吸着後の Si-L<sub>23</sub>VV-Si-2p APECS は、ピンク色で示した。H<sub>2</sub>O を吸着させることにより高運動エネル

ギー側のスペクトル構造に変化がないことがわかる。一方で、通常のオージェ電子スペクトルのメインピークを基準とした相対的オージェ電子運動エネルギー (ReAeKE) 領域において、+0.0~+2.0 eV の範囲で強度とスペクトル構造が変化していることが分かる。これは、 $\text{H}_2\text{O}$  が吸着することで高結合エネルギー側にある表面準位よりもわずかに深いエネルギー準位にある電子状態に変化が生じたことを示している。

以上の結果は、フェルミ準位直下の表面準位が SC3-SC5 近傍に存在し、 $\text{H}_2\text{O}$  が吸着するとすぐに消失することを示している。

#### 4 まとめ

$\text{H}_2\text{O}$  は、Si(110)- $16\times 2$  清浄面上で解離吸着し、超高真空中だけでなく  $\text{N}_2$  の大気圧下でも SD 構造は保持する。また、表面局所価電子状態は、SC3-SC4 サイト近傍の表面準位が消失し、価電子帯上端 (Valence band maximum) が深くなる (結合エネルギーが大きくなる側にシフトする) ことが示唆された。

#### 謝辞

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 のもとに行われた。

#### 参考文献

- [1] H. Ampo, S. Miura, K. Kato, Y. Ohkawa, and A. Tamura, *Phys. Rev. B* **34**, 2329 (1986).
- [2] W. E. Packard and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **55**, 15643 (1997).
- [3] T. An, M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **61**, 3006 (2000).
- [4] A. A. Steckolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136104 (2004).
- [5] N. D. Kim, Y. K. Kim, C.-Y. Park, H. W. Yeom, H. Koh, E. Rotenberg, and J. R. Ahn, *Phys. Rev. B* **75**, 125309 (2007).
- [6] K. Sakamoto, M. Stevin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **79**, 045304 (2009).
- [7] J.-J. Gallet, F. Bournel, F. Rochet, U. Köhler, S. Kubsky, M. G. Silly, F. Sirotti, and D. Pierucci, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7686 (2011).