

氏名・(本籍)	かとうひろき 加藤大樹
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2455号
学位授与年月日	平成20年9月9日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	高品位水素及び重水素終端 Si(111)-(1×1) 表面の作成法の開発と表面フォノンの研究
論文審査委員	(主査) 教授 石原照也 教授 大木和夫, 平山祥郎, 須藤彰三 准教授 石原純夫

## 論文目次

### 第1章 序論

- 1.1 Si 表面について
- 1.2 水素終端 Si(111)-(1×1) 表面の作成法
- 1.3 高品位水素終端作成のための5つのポイント
- 1.4 作成した表面の評価法
- 1.5 目的

### 第2章 実験

- 2.1 実験原理—高分解能電子エネルギー損失分光法
- 2.2 HREELS 装置の立上げ
- 2.3 HREELS 測定前のチューニング
- 2.4 水素終端 Si(111)-(1×1) 表面作成法

### 第3章 高品位水素終端表面の開発

- 3.1 水素終端 Si(111)-(1×1) 表面エッチングプロセス
- 3.2 まとめ：高品位 H:Si(111)-(1×1) 作成法の開発

### 第4章 重水素終端表面のフォノン

- 4.1 重水素終端表面についての研究背景
- 4.2 実験方法
- 4.3 実験結果
- 4.4 重水素終端 Si(111) 表面フォノンの研究成果のまとめ

### 第5章 本研究の総括と今後の課題

- 5.1 装置の立上げ
- 5.2 高品位水素終端 Si(111)-(1×1) 表面作成プロセスの開発

5.3 重水素終端 Si(111)-(1×1) 表面の表面フォノン

5.4 今後の課題について

付録 A エッチング進行プロセスについて

付録 B H:Si(111)-(1×1) の電子状態

付録 C H:Si(111)-(1×1) の振動状態

付録 D HREELS 測定における選択則

## 論文内容要旨

### 1. はじめに

表面の非結合軌道を水素原子で終端した Si(111) 表面 (H:Si(111)-(1×1)) は疎水性を持ち、大気中でも原子配列を保持する耐久性に優れた表面である。さらに、吸着原子と表面の相互作用が小さい為、液滴状のクラスターや微結晶成長用基板としての利用が期待される。しかし、従来の作成法では、欠陥の密度が高く平坦性にも問題がある。その為、簡便に、再現性良く、高品位な表面を作る手法を確立することが必要とされている。そこで本研究では、広い領域で (1×1) 表面を形成できる、化学処理による高品位水素終端法の確立を目指した。

取り組みに先立ち、これまでの研究を検討し、以下の5つの点が重要であると考えた。

1. 酸化膜作成前の表面の清浄度
2. 酸化膜形状の平坦性
3. エッチング液 (NH<sub>4</sub>F と HF) の選択
4. エッチング時間による表面形状と質の変化
5. 溶液中に溶存する O<sub>2</sub> による影響

(1)~(3)についてはこれまでの手法で十分だと判断した。(4)のエッチング過程に関しては、酸化膜から水素終端表面の完成まで、時間発展を調べた系統的な研究がないことに気付いた。また、(5)については、還元剤である (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を添加する方法を採用し改善を試みた。

さらに、水素終端法に関する研究で得られた知見を応用して、重水素終端表面作成法の開発を行った。この表面はこれまで作成が難しく、物性測定の例が少ない。表面上のコヒーレントな振動である表面フォノンは、表面近傍の構造と結合の情報を含んだ重要な素励起である。水素終端表面はこれまでに最も精度の良い表面フォノンの理論計算が行われてきた。同位体置換した重水素終端表面との比較から固体表面の結合状態と構造及び素励起について理解が進むことが期待される。実験的には、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) は測定のエネルギーと波数ベクトルに制限の無い唯一の分散測定的手法である。本系については、水素と重水素に電子状態の差異がない事から、水素終端面から単純に質量のみを変化させて計算した重水素終端面のフォノン分散曲線の理論計算が報告されている。これによると、水素終端表面と異なり、Si-D 結合の変角振動と基板 Si のフォノンのカップリングが起こる。この結果、水素終端表面では2つの変角振動モードが存在するのに対し、重水素終端表面ではモードが3つに増える。

本研究の第一の目的は、エッチング過程を明らかにし、高品位表面作成手法を確立することにある。そのために、HREELS による分子振動の測定、原子間力顕微鏡 (AFM) 及び走査トンネル顕微鏡 (STM) によ

る原子像観察を併せた系統的な研究を行う。第二の目的は、重水素終端表面の表面フォノン HREELS 測定により実験的に明らかにすることにある。実験と理論の比較から、現在の理論の適用限界を考察する。

## 2. 高品位水素終端法の開発

$\text{NH}_4\text{F}(40\%)+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(1\%)$  の溶液を用いた Si(111) 表面のエッチングについて、各エッチング時間における HREELS スペクトル測定を行い、その変化の様子を明らかにした。水素終端表面に固有のモードとして、表面フォノンモード (23.8, 62.8 meV)、Si-H 変角及び伸縮振動 (78.1, 258.5 meV) が、汚染によるモードとして、Si-O-Si 非対称伸縮 (136.2, 145.3 meV)、対称伸縮 (97.3 meV) 及び変角振動 (57.8 meV) が観測される。酸化膜由来の振動と水素終端表面由来の振動の観測から、エッチング時間 1~2 分で部分的な酸化膜除去と水素終端化が起きていることが示される。続いて 5 分で 97.3 meV を除く酸化膜由来の振動ピークが消失し、酸化膜の完全な除去が示される。更に 10 分のエッチング後に、水素終端表面に由来するモードが存在したままで、97.3 meV のピークが消失した。このことは、10 分のエッチングで汚染の無い表面が作成できた事を示す。これに対し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  を添加しない溶液を用いた従来の作成法に従うと、97.3 meV に鋭いピークが検出される。この結果から、これまで汚染と清浄 Si 表面のどちらに由来するか議論されてきた、97.3 meV のピークが Si-O-Si 対称伸縮振動によるものであることを明らかにした。

AFM により各エッチング時間に対応した表面形状を観察した。10 分間のエッチングが最も平坦な表面を与え、幅 40 nm 程度の広いテラスを形成する。このことから清浄度に加え平坦性にも優れた表面であることを確認した。さらに、STM により原子レベル観察を行った。STM 像は分子振動スペクトルに対応し汚染や欠陥の少ない表面を示す。ステップの高さは 0.31 nm と観測され、このことから単原子層ステップが形成される平坦面であることを確認した。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  を加えずにエッチングを行った表面を STM 観察すると、この表面は原子レベルの平坦面を形成せず、大きなエッチピットを持つ。通常、ステップが選択的にエッチングされると原子レベルの平坦面が得られる。これに対し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  無添加の場合、溶液中に酸素の存在が溶存するため、エッチングサイトの選択性が失われたと考えられる。

以上から、1% の  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  が脱酸素剤として機能することを示し、10 分のエッチングでこれまでに無い清浄かつ平坦な表面が作成できることを明らかにした。その結果、高品位な水素終端 Si(111) 表面の作成法を確立する事が出来た。具体的には、以下のプロセスで作成する事が出来る。

1. 脱脂： トリクロロエチレン、アセトンによって各10分間超音波洗浄
2. 酸化膜形成： 濃硫酸：過酸化水素 (30%) = 3 : 1 の混合液 (120°C) で10分間酸化
3. エッチング：  $\text{NH}_4\text{F}(40\%)+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(1\%)$  で10分間エッチング

## 3. 重水素終端表面のフォノン

水素終端に関する知見を基に重水素終端表面の作成を行った。エッチング液には  $\text{KF}(40\%)$  重水溶液を用いて、水素同様溶存酸素の効果を考え  $\text{K}_2\text{SO}_3(1\%)$  を添加した。新たに、エッチング時間を調整し 90 分が最適であることを見出した。また、 $\text{KF}$  溶液の純度が重要であることに気付き 99.99% の高純度な試薬から重水溶液を調製した。これによりフォノン分散曲線の実験的な決定が可能な表面の作成に成功した。詳細に入射電子線のエネルギー、測定幾何配置を検討し HREELS による表面フォノン測定を行った。入射電子線のエネルギーを変化させる事で共鳴的に各表面フォノンモードを励起できることを示した。共鳴条件を基に、各モードを選択的に励起することで、初めて実験的に表面フォノンの分散曲線を波数空間全域で決定することができた。実験的に決定した分散曲線を、過去に報告された理論計算の結果と比較した。計算は吸着子質量を 1 amu から 2 amu に変えたのみで、その他のパラメータは水素終端表面で最適化した

値を用いている。低エネルギー側 (0~35 meV) において、本実験の結果と過去の報告による理論計算の結果は良く一致し、水素終端表面と同一の分散曲線を持つ。このエネルギー領域に含まれるのは、音響フォノンに由来するモードである。このことは D が Si と同位相で運動する為、H との差が現れないことを意味する。一方、D と Si が相対運動を始める 35~55 meV の中間領域のモードには理論計算の結果との差が観測された。Si-D 結合の変角振動に由来した  $B_3$  モードは分散を持ち、表面共鳴モードである  $R_1$  モードは低エネルギーに位置する。この領域は吸着子の違いが現れ始める境界である。理論計算によると  $B_3$  モードは Si-D 結合の変角振動に由来したインコヒーレントな振動とされてきたが、本結果はコヒーレントな振動であることを示す。 $R_1$  モードについては、H:Si(111)-(1×1) 表面について、HREELS 測定を行い、D:Si(111)-(1×1) 表面との実験的な比較を行った。この結果、 $R_1$  モードの分散は両表面で一致しており、本来の分散曲線が低エネルギーに位置する事を決定する事が出来た。Si-D の残る 2 つの変角振動に由来するモード、 $B_1$  及び  $B_2$  が含まれる高エネルギー側 (55~65 meV) では、計算結果と実験結果が再び一致する。このことは、このエネルギー域に含まれるモードが吸着子に対し基板 Si 原子の振動が大きいため、吸着子の効果が現れないことによる。さらに、Si-D 伸縮振動 (S) が計算値より 1%程度高く観測された。S モードは、水素終端面についての計算では実験値に最適化しており、重水素終端面においても精度が期待されるモードである。したがって、S モードに観測されたずれは有意であり、同位体置換が、Si-H 及び Si-D 結合に与える効果を示す。実際の Si-D 結合は Si-H 結合に対し結合の力定数が強まるなど結合の状態に変化を生じていると考えられる。

#### 4. まとめ

溶存酸素を除去し、エッチングプロセスを系統的に検討することにより、欠陥が少なく形状も平坦な高品位 H:Si(111)-(1×1) の作成法を開発した。特に処理時間10分で酸素による汚染を完全に除去できた。水素終端表面作成に関して得た知見を基に重水素終端表面の作成法を開発した。この表面で表面フォノンの分散曲線を実験的に決定した。水素終端面から質量変化のみ考慮した理論との比較では、Si-D 結合に強く影響を受ける Si-D 伸縮振動 (S)、及び、変角振動 ( $B_3$ ) に差を生じている。特に S モードについての結果は水素から重水素への置換においては、力定数などに変化が生じていることを示す。

## 論文審査の結果の要旨

本論文の主たる目的は二つある。その第一は、表面の汚染及び欠陥密度が少なく、原子レベルで平坦な高品位水素終端 Si(111)1×1 表面の作成法を開発することである。その第二は、開発した作成法を重水素終端表面に適用し、重水素終端 Si(111)1×1 表面の表面フォノンの物性を明らかにすることにある。水素終端表面と重水素終端表面で比較することにより、同位体効果による表面フォノン研究の発展を期待した。

第一の目的を達成するために、従来のプロセスを再検討し、問題点を改良した新しいプロセスを提案した。そのプロセスに従い水素終端 Si(111)1×1 表面を作成し、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) による振動分光測定、原子間力顕微鏡及び走査トンネル顕微鏡による表面の形態と原子像の観察・評価を行った。これらの実験結果より、Si 表面のエッチングプロセスを振動分光と実像観察の両面から明らかにすることができた。さらに、従来取り除くことができなかった酸素汚染を除去することに成功し、低い欠陥密度と原子レベルで制御された高品位表面が作成できたことを示した。既に、このプロセスによって作成された表面が結晶成長用基板として使用され、いくつかの成果を生み出していることも記述されている。

第二の目的を達成するために、はじめに、水素終端用に開発したプロセスを重水素終端表面に適用した。HREELS による振動分光の結果を手がかりに、いくつかの問題点を解決し高品位重水素終端 Si(111)1×1 表面の作成プロセスを開発した。次に、HREELS により全ての Brillouin ゾーンにおいて、表面フォノンの分散測定を行った。その結果を、水素及び重水素終端 Si(111)1×1 表面の表面フォノン分散の理論計算と比較することにより、低エネルギー領域 (0~35 meV) 及び高エネルギー領域 (55~65 meV) では、実験と理論が良く一致することを示した。その中間領域 (35~55 meV) では、Si-D ベンディングに由来する B<sub>3</sub> モード、表面共鳴による R<sub>1</sub> モードにずれがあることを示した。さらに、Si-D 伸縮振動モードにもずれが観測された。これらの結果は、Si-D ボンドの結合状態、力定数が水素終端表面と比較して変化していることを示す。

本論文では、HREELS 測定系の設計に始まり、装置の立ち上げ、高品位水素及び重水素終端法の開発、表面フォノンの研究を行っている。以上の内容は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、加藤大樹提出の博士論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。