

## Si (100) の準安定構造 $c (4 \times 4)$

押山 孝

京都産業大学理学部物理科学科

小林 隆文

京都産業大学大学院理学研究科物理学専攻

桐島 香里<sup>1)</sup>

京都産業大学大学院理学研究科物理学専攻

<sup>1)</sup> 現在、島津製作所

### 要 約

Si (001) 表面は高温領域 ( $550^{\circ}\text{C} - 670^{\circ}\text{C}$ ) で超格子構造  $c (4 \times 4)$  が現れる。低速電子線回折スポット強度の入射エネルギーおよび温度依存性を求めて、超格子構造の現れる過程を調べた。(00) の回折ビームのプロフィールから表面層の原子の配列が変化して行く過程を、 $(\frac{1}{2}, 0)$ 、 $(0, \frac{1}{2})$  の回折ビームの強度から、二つのドメイン構造 ( $2 \times 1$ ) の境界にあるステップ  $S_B$  から  $c (4 \times 4)$  構造は出現することを明らかにした。

### 1. はじめに

Si 単結晶表面数層の原子配列は表面温度により異なる超格子構造をとることが報告されている<sup>1,2)</sup>。Si (100) 表面の場合、室温ではダイマー軸がお互いに直角に存在する ( $2 \times 1$ ) 構造が交互に存在する 2 ドメイン構造をとる。高温領域 ( $550^{\circ}\text{C} - 670^{\circ}\text{C}$ ) ではお互いに軸が直角なダイマーを単位とする基本格子と考えられている  $c (4 \times 4)$  構造が現れる。さらに、低温領域 ( $-73^{\circ}\text{C}$  以下) ではダイマーが非対称ダイマーとなり、それらが交互に存在する  $c (4 \times 2)$  構造となる。

Si 単結晶の表面清浄化のために直流電流を試料に直接流す方法(フラッシング法)が一般に用いられる。Si (100) 表面では、電流の流れる向きにダイマー軸が垂直に並ぶテラスとダイマー軸が平行に並ぶテラスとからなる。2つのテラスの境界は Si(100)の原子面間隔である 0.135nm の高さを持つステップからなる 2 ドメイン構造である。その結果、Si (100) は  $\pm 1^{\circ}$  以下の微斜面となる<sup>3,4)</sup>。ステップは電流の流れる向きにほぼ垂直である。ステップはそれぞれ、 $S_A$ 、 $S_B$

と呼ばれ、ステップ  $S_A$  は直線的で、 $S_A$  の上段のテラスのダイマー軸はステップに垂直であり、ステップ  $S_B$  の上段のテラスでのダイマー軸はステップに平行である。ステップ  $S_B$  はキンクなどを含むため直線的でない事が STM (Scanning Tunneling Microscopy) の実験から明らかになっている<sup>2,5)</sup>。

低温度領域に現れる  $c(4 \times 2)$  構造は、室温の  $(2 \times 1)$  構造からの 2 次の構造相転移の特徴を持っていることが明らかになっている<sup>6,7)</sup>。

高温領域で現れる準安定な  $c(4 \times 4)$  構造を、電子線、X 線回折法で行った実験報告例は少なく<sup>8)</sup>、原子配列構造は明確に決まっていない。多くの実験報告は STM 法である<sup>2,9)</sup>。1 原子あたり 100 電子 [個/sec] (加速電圧、最大 3000V) を照射させて、高温でアニーリングすることによって  $c(4 \times 4)$  構造がステップ  $S_B$  から現れることを見いだしている<sup>10)</sup>。しかし、多くの実験では、酸素、カーボンなどの不純物が存在するときに、高温領域で  $c(4 \times 4)$  構造が現れることが報告されている<sup>11-13)</sup>。

我々は試料温度をゆっくりと上げて行く過程で  $(2 \times 1)$  構造から  $c(4 \times 4)$  構造が現れ、さらに高温領域では再び  $(2 \times 1)$  構造が現れることを見出した。本論文では昇温過程を低速電子線回折 (LEED) 法で克明に追い、安定な  $(2 \times 1)$  構造から準安定な  $c(4 \times 4)$  構造が現れる過程を議論する。 $(00)$  回折ビーム強度、および表面超格子構造による  $(\frac{1}{2}, 0)$ 、 $(0, \frac{1}{2})$  回折ビーム強度の温度依存性を求めた。熱振動による回折強度の減衰、すなわちデバイ・ワラー因子依存性と異なる強度変化を見出した。

## 2. 実験

Si (100) の試料は CZ 法 (引き上げ法) により生成されたロッド状の試料を (100) 面に平行にカットしたウエハーを用いた。ウエハーの厚さは  $0.525 \pm 0.025\text{mm}$  で、 $[100]$  軸からのずれは  $\pm 1^\circ$  である。Sb をドーブされた n 型半導体で、抵抗率は  $0.02 \leq \Omega \text{ cm}$  である。この試料を縦 11.5mm、横 3.0mm にダイヤモンドカッターでカットする。試料の温度を試料に流す直流電流と電圧で決めるため、試料は常に同じサイズである必要がある<sup>14)</sup>。カットされた試料はウエットケミカルエッチングを行った。沸騰したトリクロロエチレンに約 10 分間つけ、油脂等取り除き、その後エチルアルコール、蒸留水で十分に洗浄した後、沸騰した  $\text{HNO}_3$  に約 5 分間浸し、3% のフッ化水素酸 HF 溶液に 20 秒つけ、表面にできた酸化膜を取り去る。さらに蒸留水で表面を洗浄する。この過程を 5 回以上行うことにより Si (100) 表面上にある不純物、特に重金属類を酸化膜とともに剥がす事ができる<sup>15)</sup>。その後、過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  を 10% 含む硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に入れて再び酸化膜で表面を保護して超高真空チェンバー (圧力  $\sim 5.0 \times 10^{-11}\text{mbr}$ ) にセットする。試料台は高融点金属 Mo からなる。フラッシング法により酸化膜を取り除くために試料に直接通電を行う。このとき、試料台等からのガスの放出を押さえるために、あらかじめ試料台

を 700°C で 24 時間以上保つ。フラッシング法では、表面のケミカルエッチングしない Si 試料は到達最高温度 1200°C 以上で数分保ち、アニーリングを数十秒行う、その時の真空圧力は  $1.0 \times 10^9$  mbr 以下で行われるが、これらの条件により表面の状態は大きく異なる。特にアニーリング温度の時間、クーリング時間に依存することが指摘されている<sup>16,17)</sup>。我々の実験では、最高到達温度 960°C ~ 1050°C で約 2 分保ち、アニーリングを数十秒行った。フラッシング最中の放出ガスは 原子質量と電荷の比 ( $m/e$ ) で 16、28、44 であった。それぞれ、酸素、シリコン、 $\text{SiO}_2$  と見なした。フラッシング中の真空圧力は最大で  $2.0 \times 10^{10}$  mbr である。XPS の実験では表面にカーボンは付着していなかった。

低速電子線回折によるエネルギー強度曲線を求める装置の概略を図 1 に示す。超高真空チャンバー内にセットされたスクリーン上の蛍光板に映し出された回折スポットを真空装置外の CCD カメラで撮影し、コンピュータに FrameGrabber を経由して、4 フレームごと平均して画像として録画した。入射電子のエネルギーは DAC からアナログ信号で制御し、試料電流は ADC でコンピュータに読み込んだ。録画した画像を用いてエネルギー強度曲線を求めた。

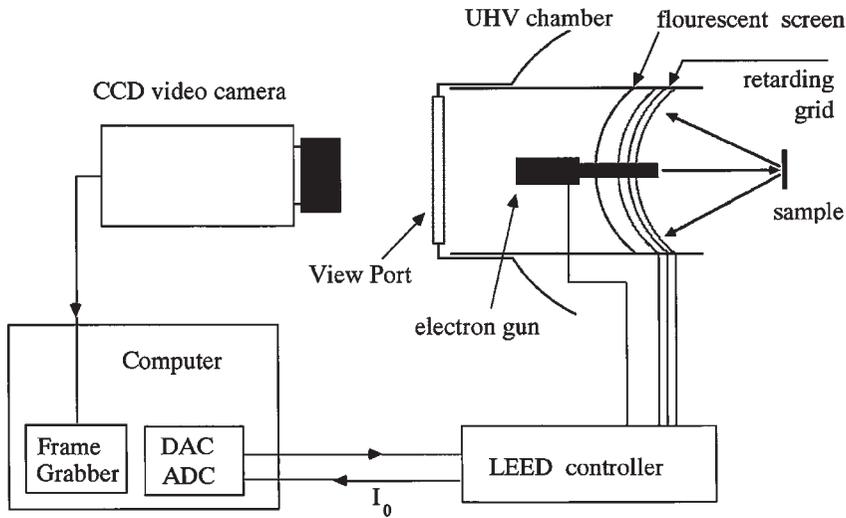


図 1 LEED の測定システム

### 3. 実験結果とその議論

#### 3-1 回折パターンの温度依存性

室温から昇温を行った時の、LEED パターンの温度変化を写真 1 に示す。電子は試料に垂直入射させた時の回折パターンである。温度は「温度対電力」の換算データから求めた値である。(a) は室温でのパターンである。fractional order である  $\left(\frac{1}{2}, 0\right)\left(\frac{\bar{1}}{2}, 0\right)$  および  $\left(0, \frac{1}{2}\right)\left(0, \frac{\bar{1}}{2}\right)$  ビー

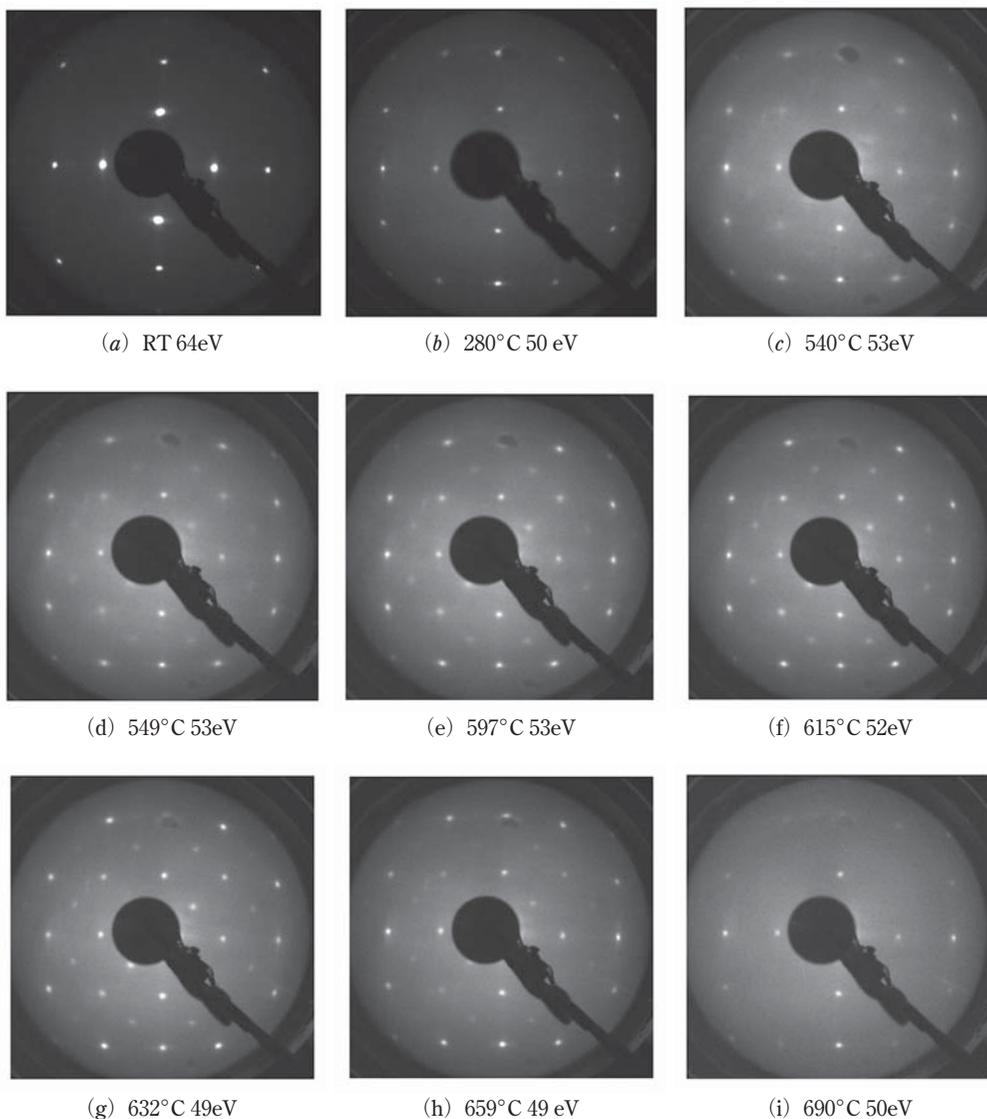


写真 1 電子線回折パターンの温度依存性

ムスポット強度がほぼ同じ強度である。このことは、表面上にほぼ同じサイズの超格子構造 ( $2 \times 1$ )、 $(1 \times 2)$  のテラスがある事を示している。試料温度が上がると伴に熱振動のためバックグラウンドの強度が強くなってきている。540°C に達すると (c) に示すように  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  などのスポットが現れてくる。昇温は試料が十分に熱平衡に達するように配慮しているため、この時点までに昇温開始から約 3 時間を経ている。873°C まで昇温が終了する時間は約 14 時間、試料を清浄にしてから約 18 時間かかる実験結果の報告である。(g) に示すように 632°C で

$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 等の  $c(4 \times 4)$  超格子構造を示す回折パターンが明確に現れた。さらに  $690^\circ\text{C}$  以上の温度にすると  $c(4 \times 4)$  超格子構造に起因するパターンは消えて行った。室温と同じ超格子構造  $(2 \times 1)$ 、 $(1 \times 2)$  による回折パターンとなった。写真2は  $c(4 \times 4)$  超格子構造が出来る過程  $599^\circ\text{C}$  で観測されたハロー（リング状）パターンである。ハローパターンは蛍光板の外側部分にわずかに現れている。入射エネルギーにより現れる位置に変化はない。

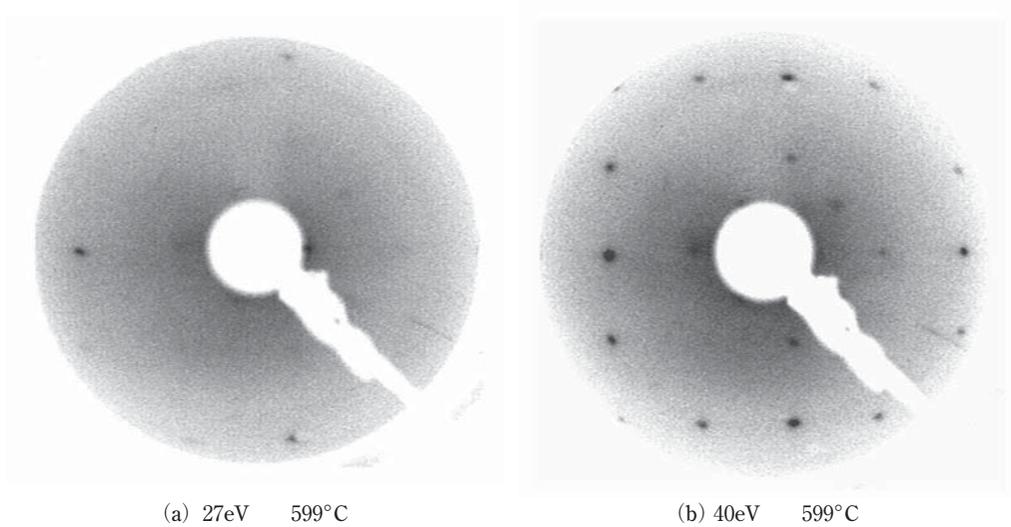


写真2 ハローパターン 蛍光板の縁に注目

### 3-2 (00) ロッドに沿った回折強度分布

試料を入射電子に対して  $5^\circ$  傾けた状態で、入射エネルギーを変えて、(00) ロッドに沿って回折ビームの強度を求めた結果を図2に示す。(00) ロッドは表面に垂直方向の原子面に対する情報を得る事が出来る。図中の矢印は表面に平行な原子面間の干渉、すなわち、 $\mathbf{s} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi n$  を満たすブラックピークである。 $\mathbf{s}$  は散乱ベクトル、 $\mathbf{a}_3$  は深さ方向の原子面間隔、原子面間の原子位置 (registry) を考慮したベクトルである。 $n$  は反射の次数である。次数  $n=2, 3, 4$  によるピークが図2に現れている。 $n=1$  のピークは明確に現れていない。 $25\text{eV}$  は一枚の原子面内での多重散乱により引き起こされた回折ピークであることが、多重散乱モデルの数値計算から明らかになっている<sup>18)</sup>。他のピークは原子面内で多重散乱した波と原子面間で多重散乱した波による干渉ピークと考えている。

図3は(00) ロッドに沿った回折ビーム強度エネルギー曲線の温度依存性を表す。回折の次数  $n=2$  のブラックピークは強度が減少するが、ピーク位置 ( $\sim 70\text{eV}$ ) は温度によって変わらないことが解る。表面原子面内での多重散乱による回折ピーク  $25\text{eV}$  に着目すると、温度の上昇と共に強度が減少していく。

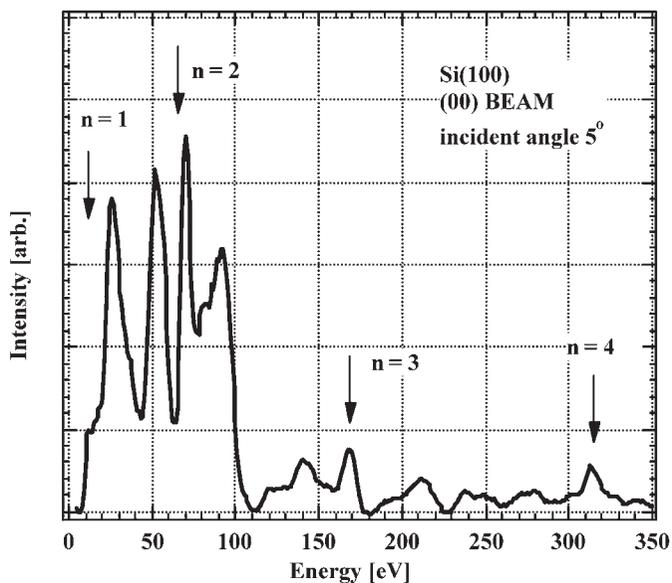


図2 (00) ロッドに沿った回折ビーム強度のエネルギー曲線  
試料温度は室温

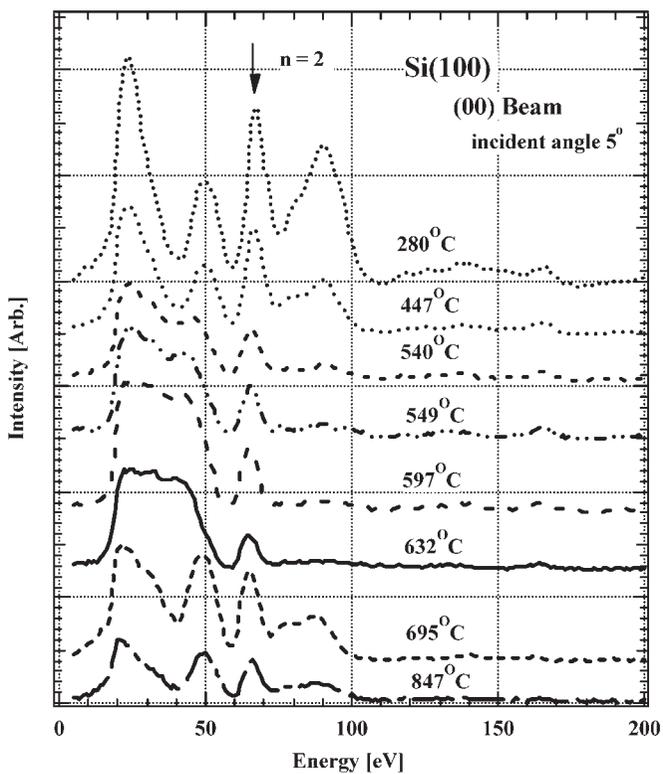


図3 (00) ロッドに沿った回折ビーム強度の温度依存性

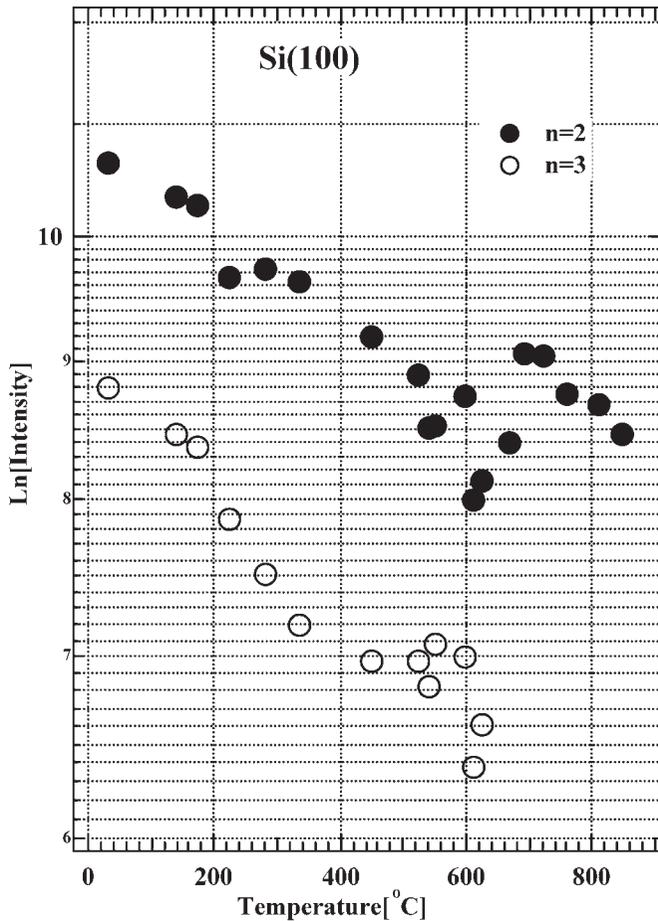


図4 ブラックピーク強度の温度変化

写真1 (c) で示したように540°Cの温度でc(4×4)超格子構造が現れ始めると、50eVの多重散乱ピークは低エネルギー側に移動して25eVのピークと重なって行く。632°Cでは半値幅が20eVのスペクトルとなっている。このことは、(00) ロッドに沿って、つまり波動ベクトルの垂直成分が $5.72 \text{ \AA}^{-1}$ から $7.92 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で、実空間では表面から約 $2.8 \text{ \AA}$ の範囲で構造に変化が起きていると考えられる。この値はSi(100)の2原子面間の距離に対応している。c(4×4)超格子構造が消滅する温度690°C以上になると、再び二つのピークに分かれる。室温に於ける強度エネルギー曲線と類似した曲線であるが、詳細は異なる。

反射の次数n=2, 3のブラックピークのピーク値の温度依存性を調べた。図4に示すように、n=2によるブラックピークの強度は400°Cまで熱振動による強度の減少、デバイ・ワラー因子による減衰と同じようにほぼ直線的に減少して行く<sup>19)</sup>。Siのデバイ温度は636K(363°C)である。

$c(4 \times 4)$  超格子構造が現れる温度 ( $\sim 500^\circ\text{C}$  以上) でデータにバラッキがあるが、急激な強度の減少が見られる。 $c(4 \times 4)$  超格子構造が消える温度 ( $\sim 690^\circ\text{C}$ ) 近くで強度が急激に増加し、その後は直線的に減少して行く。 $n=3$  によるブラックピークの強度の温度変化は  $100^\circ\text{C}$  から  $400^\circ\text{C}$  までほぼ直線的に減少して行くが、減少の割合は  $n=2$  によるブラックピークと比べ、より大きな割合である。

その後はほぼ一定値である。 $\sim 600^\circ\text{C}$  では  $n=3$  によるブラックピークと同様に急激な強度の減少が見られる。 $c(4 \times 4)$  超格子構造が消える温度 ( $\sim 690^\circ\text{C}$ ) 付近で強度が増加して行くと思われる。さらに  $n=4$  によるブラックピークの強度は温度変化と共に直線的に減少して行く<sup>20)</sup>。

### 3-3 $(1 \times 2)$ 超格子構造および $(2 \times 1)$ 超格子構造による回折強度分布

電子ビームを試料表面に垂直にあて、 $(1 \times 2)$  超格子構造による  $(0, \frac{1}{2})$  ビーム、および  $(2 \times 1)$  超格子構造による  $(\frac{1}{2}, 0)$  ビームの回折強度の温度依存性を求めた。

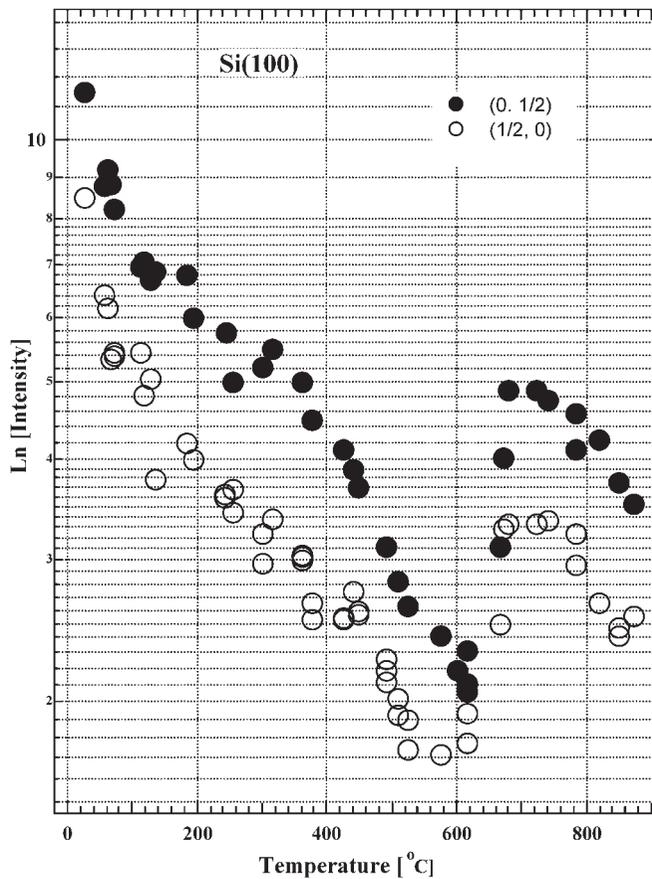


図5  $(0, \frac{1}{2})$  ●、 $(\frac{1}{2}, 0)$  ○ 回折ビーム強度の温度依存性

縦軸に強度の対数を取り、横軸に温度を示した結果が図5である。 $\left(0, \frac{1}{2}\right)$ ビームの強度は $\sim 400^\circ\text{C}$ を超えると急激に減少している。3-2で述べた(00)ビームの強度もやはりほぼ同じ温度領域から減少している。減少の割合は大きい。

写真1で示したように、 $c(4 \times 4)$ 構造による回折パターンが明確に現れる温度 $\sim 620^\circ\text{C}$ 付近まで減少は続く。 $c(4 \times 4)$ 構造が消えた時点( $\sim 660^\circ\text{C}$ 付近)で急激な強度の増加が見られる。

他方、 $\left(\frac{1}{2}, 0\right)$ ビーム強度は $\sim 460^\circ\text{C}$ まで線形に減少し、 $c(4 \times 4)$ 構造が現れ始める $\sim 500^\circ\text{C}$ で急激な減少の後ほぼ一定値で、 $c(4 \times 4)$ 構造が明確に現れるまで続く。 $\left(0, \frac{1}{2}\right)$ ビームと同じように $c(4 \times 4)$ 構造が消えた時点で急激な強度の増加が見られる。

#### 4 結論と今後の課題

Si(100)表面の熱振動現象を研究する目的で、試料温度を上げて回折ビームの温度依存性を求めてきた<sup>17)</sup>。その過程で $c(4 \times 4)$ 超格子構造を我々は見いだすことが出来た。さらに、表面清浄化のために行うフラッシング法で、最高到達温度、およびその温度での保持時間により、 $\left(0, \frac{1}{2}\right)$ および $\left(\frac{1}{2}, 0\right)$ ビームの強度が異なる事、すなわち表面超格子構造 $(1 \times 2)$ のテラス幅と $(2 \times 1)$ 構造のテラス幅が異なることを意識してこれまで実験を行ってきた。

今回の実験では、 $\left(0, \frac{1}{2}\right)$ ビームの強度が $\sim 400^\circ\text{C}$ を超えると急激に減少して、 $c(4 \times 4)$ 超格子構造が現れるまで減少が続いた。 $c(4 \times 4)$ 超格子構造でもやはり、 $\left(0, \frac{1}{2}\right)$ ビームも生じることを考慮すれば、強度が急激に減少することは $(1 \times 2)$ 超格子構造のテラス幅が減少していることが理解できる。また、 $\left(\frac{1}{2}, 0\right)$ ビームの強度の急激な減少は、 $\left(0, \frac{1}{2}\right)$ ビームの強度が急激に減少を始める温度より、高い温度で始まる。さらに、 $c(4 \times 4)$ 超格子構造が出来上がる温度( $\sim 620^\circ\text{C}$ )までほぼ一定である。この間、 $(2 \times 1)$ 超格子構造のテラス幅が減少していても、 $(1 \times 2)$ 超格子構造の減少に比べて遅いと判断できる。

$(2 \times 1)$ 、 $(1 \times 2)$ 超格子構造は高い温度でも安定であることから、テラス上で構造変化が起きるよりステップ $S_B$ から構造変化が起き、上段のテラスの $(1 \times 2)$ 超格子構造でその構造変化が広がる事を示していると言える。

写真2で示すハローパターンは短距離秩序相が出現している事を示す。またハローが現れる位置は入射エネルギーによって変わらない。このことは、短距離秩序相、 $c(4 \times 4)$ 超格子構造が現れる領域の局所的な構造は変化せず、その領域が増えている事を示すだろう。アルカリ金属がSi(100)に吸着した系で、無秩序に吸着したアルカリ金属が短距離秩序相に構造変化するときに見える現象と同じである<sup>21)</sup>。

以上の議論から、すなわち回折パターンおよび回折強度から判断すれば、高温領域( $\sim 632^\circ\text{C}$ )では表面構造は $c(4 \times 4)$ 超格子構造および $(1 \times 2)$ 、 $(2 \times 1)$ 超格子超格子構造が混在して

いる状態であろう。明確に  $c(4 \times 4)$  超格子構造だけ存在しているとは言えない。

ステップ  $S_B$  から構造変化が起きことは以下の議論からも推測される。ステップ  $S_A$  にある Si 原子はダングリングボンドが少なく、原子変位が小さいためステップ形成エネルギーは、強束縛近似 (Tight-binding-Approximation) 法に基づく理論計算によると、表面原子当り 25meV で、ステップ  $S_B$  は原子変位がより大きいため、表面原子当り 65meV である<sup>22)</sup>。つまり、ステップ  $S_A$  がより安定であることを示している。

また、高温領域 ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) での  $(2 \times 1)$ 、 $(1 \times 2)$  超格子構造は室温での構造と異なることが、我々の実験データからも読み取れる。Asymmetric ダイマー構造から Symmetric ダイマー構造への変化を議論した報告が存在する<sup>22)</sup>。

これらの多くの疑問点は、現在進行中の多重散乱過程を考慮した動力学的な回折モデルの数値計算の結果で明確な判断ができる筈である。

### 参考文献

- [1] V.G. Lifshits, A.A. Saranin and A.V. Zotov; in the *Surface Phases on Silicon-Preparation, Structures, and Properties* (John Wiley & Sons, Chichester, 1994).
- [2] H. Neddermeyer; Rep., Prog., Phys., **59** (1996) 701-769.
- [3] J.E. Griffith and G.P. Kochanski; Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **16** (1990) 255-289.
- [4] J. Dabrowski and H.-J. Mussig; in the *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces* (World Scientific, Singapore, 2000) Chapter 3.
- [5] B.S. Swartztruber, Y.-W. Mo, R. Kariotis, M.G. Lagally and M.B. Webb; Phys., Rev., Lett., **65** (1990) 1913-1916.
- [6] T. Tabat, T. Aruga and Y. Murata; Surf., Sci., **179** (1987) L63-L70.
- [7] T. Aruga and M. Kubota; Phase Transitions **53** (1995) 125-141.
- [8] K. Muler, E. Land, L. Hammer, W. Grim, P. Heilmann and K. Heinz; in the *Determination of Surface Structure by LEED* edited by P.M. Marcus and F. Jona (Plenum, New York, 1984) P483-491.
- [9] A. Goryachko, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin, T.V. Afanasjeva and I.F. Koval; Surf., Sci., **497** (2002) 47-58.
- [10] K. Nakayama and J.H. Weaver; Phys., Rev., Lett., **82** (1999) 980-983.
- [11] R.I.G. Uhrberg, J.E. Northrup, D.K. Biegelsen, R.D. Bringans and L.-E. Swartz; Phys., Rev., **B 46** (1992) 10251-10256.
- [12] H. Norenberg and G.A.D. Briggs; Surf., Sci., **430** (1999) 154-164.
- [13] S.T. Jemander, H.M. Zhang, R.L.G. Uhrberg and G. V. Hansson; Phys., Rev., **B65** (2002) 115321-1-115321-8.
- [14] 押山孝、有城正敏、田中敦子; 京都産業大学先端科学技術研究所所報 **6** (2007) 105-121.
- [15] A. Ishizuka and Y. Shiraki; J., Electrochem., Soc., **133** (1986) 666-671.
- [16] B.S. Swartztruber, Y.-M. Mo, M.B. Webb and M.G. Lagally; J., Vac., Sci., Technol., **A7** (1989) 2901-2905.
- [17] R.J. Hamers, R.M. Tromp and J.E. Demuth; Phys., Rev., **B34** (1986) 5343-5357.

- [18] 押山孝、高橋進悟；京都産業大学先端科学技術研究所所報 **7** (2008) 145-159.
- [19] M. B. Webb and M.G. Lagally; *Solid State Physics* **28** (1973) 301-405.
- [20] 有城正敏；京都産業大学理学研究科 修士論文 (2006).
- [21] T. Aruga and Y. Murata; *Prog., Surf., Sci.*, **31** (1989) 61-130.
- [22] D.J.Chadi; *Phy., Rev., Lett.*, **59** (1987) 1691-1694.
- [23] Y. Fukaya and Y. Shigeta; *Phys., Rev., Lett.*, **91** (2003) 126103-1 126103-4.

