

Title	H-Si(111)ジャストおよびチルト表面の光和周波分光と顕微観察
Author(s)	Khuat, Thi Thu Hien
Citation	
Issue Date	2013-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/11559">http://hdl.handle.net/10119/11559</a>
Rights	
Description	Supervisor:水谷 五郎, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	KHUAT THI THU HIEN		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 337 号		
学位授与年月日	平成 25 年 9 月 24 日		
論文題目	Optical sum frequency spectroscopy and microscopy of flat and vicinal H-Si(111) surfaces (H-Si(111)ジャストおよびチルト表面の光和周波分光と顕微観察)		
論文審査委員	主査	水谷 五郎	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		富取 正彦	同 教授
		小矢野 幹夫	同 准教授
		高村 由起子	同 准教授
		安江 常夫	大阪電気通信大学 教授

#### 論文の内容の要旨

Silicon is one of the most important substrate for thin film growth which is employed in industrial applications such as biological sensor and solar cell. In order to grow a high quality thin film on a Si wafer, chemical vapor deposition (CVD) is a good method. Before loaded into CVD chamber, the Si substrate is terminated by hydrogen to protect the surface from oxidization. In the CVD process, the qualities of the grown thin film layer on Si surfaces depend on not only the radical reaction in the vapor phase but also an early reaction with the Si surface. Therefore, removal of the hydrogen layer from this Si surface is the central issue in the CVD growth. In this study, I will investigate the hydrogen desorption from H-Si(111) 1x1 surfaces by observing sum frequency generation (SFG) spectroscopy and microscopy. SFG is a sensitive method for surface analysis. Furthermore, in our previous work, hydrogen desorption on H-Si(111) surfaces irradiated by desorption-inducer IR light pulses was investigated by observing SFG intensity images. The interesting point which I stress here is the appearance of the dark boundary between the areas with and without the irradiation (corresponding to the areas with non-resonant and resonant SFG signals). This unidentified bonding state of H-Si bonds is still mysterious and not understood well. The dynamics of the electrons and phonons on the edges of the light pulse spot become complicated because the IR light pulse not only raises the surface temperature but also simultaneously excites the electron-hole (e-h) plasma. In order to clarify the dynamics at a particular part of this region, picoseconds-order snapshots of the hydride on a Si surface have to be taken after the pump light irradiation. Therefore, the pump-probe technique must be applied to the SFG microscope. SFG microscopy is forbidden for centrosymmetric bulk. Thus, it is considered as a sensitive method for monolayer of adsorbate on the surface.

In this study, I constructed a pump-probe SFG microscopy system for the first time. It contributes for surface science as a new analysis systems, and opens new opportunity for directly observing two dimension images of particular adsorbate species. By using this system, dynamics of H-Si species on the flat H-Si(111)1x1 surfaces were investigated by observing the time-resolved *ppp*-SFG spectra and microscopic images in a UHV chamber. The SFG intensity images showed the consistent results with the time resolved SFG spectroscopy. After visible pump light irradiation non-resonant SFG signal increased at probe delay time  $\sim 0$  ps, and then decreased with the life time of  $\sim 1$  ns. The original candidate of this change of the non-resonant SFG signal is suggested to be due to excitation and relaxation of e-h pairs after the pump light irradiation.

Also the reduction of hydrogen coverage of the H-Si(111)1x1 surface due to high surface temperatures was observed directly for the first time. I obtained isothermal desorption spectra of the H-Si(111) 1x1 surface at temperatures of  $\sim 711$ , 732, 752 and 771 K by probing directly the vibrationally resonant optical SFG spectra. The desorption order of hydrogen was consistent with the second order scheme. As the first time of discovery, a theoretical peak shift (CPA calculation) reproduced the experiment quantitatively, and thus the peak shift was due to the modulation of average polarizability of the Si-H oscillators via dipole coupling.

On the other hand, I also investigated the hydrogen desorption from regular step H-Si(111) surfaces with  $9.45^\circ$  miscut toward  $[\bar{1}\bar{1}2]$  direction. The hydrogen was terminated on the regular Si(111) surface by dosing hydrogen molecules in the UHV chamber. After hydrogen termination process on the vicinal Si surface, the upstairs SFG spectra with *ppp* and *ssp* polarization combination were taken. In both of cases, the terrace mode A ( $2082\text{cm}^{-1}$ ), and step modes  $C_1$  ( $2094\text{cm}^{-1}$ ) peaks were clearly observed, while  $C_2$  ( $2101\text{cm}^{-1}$ ) and  $C_3$  ( $2134\text{cm}^{-1}$ ) were not. The A mode is readily attributed to the in-phase terrace vibration of the monohydride. The step  $C_2$ ,  $C_3$  modes cannot be detected on the step bunched  $9.45^\circ$  cut surface because of the decrease in the step mode intensities (step bunches appeared when the Si surface was flashed at  $1200^\circ\text{C}$ ). On the other hand, the downstairs SFG spectra with *ppp* and *ssp* polarization combination were also observed. The terrace mode A appeared in all spectra while the step  $C_1$  mode appeared in *ssp* only.

Isothermal hydrogen desorption on the step Si(111) was investigated for the first time by observing the time-resolved SFG spectra. It reveals existence of a new configuration of step hydrogen orientation. Intensity transfers from the terrace peak to the step one and the step mode shifted to the lower frequency via dipole interaction effect. This study about hydrogen desorption on the step Si surface contributes to fundamental science and opens a new research topic.

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、ポンプアンドプローブ光和周波(SFG)顕微鏡システムを初めて構築し、それを用いて水素吸着した平滑および原子ステップのある Si(111)面上の吸着水素の脱離を観察した。ポンプ光による Si-H 振動の時間的な変化により、従来観察されていない励起を確認し、その空間的・時間的性質を得た。水素の昇温脱離の際の空間分布および脱離の次数を求め、その際の Si-H の振動数の変化を発見し、双極子相互作用で説明した。また Si の高指数面にできる原子ステップに水素を吸着させ、その水素の原子振動を観察して脱離の振る舞いを観察することができた。

ポンプアンドプローブ SFG 顕微鏡システムにおいては、SFG 像をプローブするための 2 本の入射光と試料表面を刺激するためのポンプ光を遅延時間を設けて試料に入射した。遅延時間の校正をするために、プローブ光のうちの赤外光とポンプ光との間の SFG 強度の極大を利用した。システムの動作は H-Si(111)からの Si-H 振動の像を観察することによって確認した。空間分解能は  $5\mu\text{m}$  であった。

次に H-Si(111)1x1 表面を昇温した時の吸着水素の分布の変化を SFG 顕微鏡および SFG 分光により観察した。SFG 分光により、脱離の次数は 2 次と判断され、従来の説と一致した。また、脱離の際に水素の分布は一様のままでありしま上ではないことから、2 次脱離の正当性が確認された。

ここで脱離が起きて水素の被覆量が減っていくと、Si-H の振動数が低振動数側にシフトすることを発見した。またそれに伴って Si-H 振動ピークの幅も著しく増大した。Si-H 振動数のシフトは、Si-H 同士が双極子相互作用をしている結果だとして、理論計算により定量的に説明できた。一方で振動スペクトルピークの幅は双極子相互作用では説明できず、水素が脱離したあとの Si の dangling bond の影響による不均一幅であると考えられた。

さらに将来の SFG 顕微鏡観察の前段階として  $[\bar{1}\bar{1}2]$  方向に 9.5 度のミスカットを持つ Si(111)面に水素を吸着させて SFG 分光を行った。水素は 600 度 C において分子状の水素ガスに基板を 3.5 Torr にて晒すことにより吸着させた。水素はテラスの Si(111)面に吸着するだけでなく、バンチした数原子高さのステップにも吸着した。それらに対応して A モード ( $2082\text{cm}^{-1}$ ) と  $C_1$  モード ( $2094\text{cm}^{-1}$ ) のピークが観測された。水素を脱離させるにつれ  $C_1$  モードのピークがより早く減少した。これは実際にステップの水素がより早く脱離したわけではなく、双極子相互作用によりみかけのシグナルが変化したと解釈できた。

以上、本論文におけるこれらの成果は、新規の非線形光学顕微鏡法と分光法の開発に向けての基礎的な知見として、学術的にもまた結晶成長技術などへの将来の応用にも貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。