

Title	光和周波および第二高調波分光によるSi(111)表面の水素脱離研究
Author(s)	MD. ABDUS, SATTAR
Citation	
Issue Date	2016-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13808">http://hdl.handle.net/10119/13808</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	MD. ABDUS SATTAR		
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 409 号		
学位授与年月日	平成 28 年 9 月 23 日		
論文題目	Desorption of hydrogen on the flat Si(111) surface studied by optical sum frequency and second harmonic spectroscopies		
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	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		小矢野 幹夫	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		大島 義文	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		荒船 竜一	物質・材料研究機構 独立研究者

## 論文の内容の要旨

The hydrogen adsorption and desorption from a single crystal Si (111) surface have been studied actively with interest for a long time, since hydrogen desorption is the central rule of CVD growth of Si devices. However, some unanswered problems about the desorption order are still remaining, especially at low hydrogen coverage. In literature, isothermal hydrogen desorption was investigated from a H-Si (111)1x1 surface prepared by using chemical etching method. They used sum frequency generation (SFG) to detect the hydrogen coverage. That study showed that the hydrogen desorbed homogeneously but could not decide the desorption order at the hydrogen coverage around 0.2 ML, because at coverage lower than 0.2 ML the resonant SFG signal was indistinguishable from non-resonant background. Referring to this work, I intend to analyze the order of desorption from a flat Si (111) surfaces at high and low hydrogen coverage by using optical SFG and SHG spectroscopies.

In this study, I have investigated the hydrogen desorption mechanism from a flat H-Si (111)1x1 surface at 711 K by using both SFG and SHG spectroscopies. I have used SFG spectroscopy for investigating the hydrogen desorption at higher hydrogen coverage, and the SHG for lower hydrogen coverage on the hydrogenated Si (111) surfaces.

The H- Si (111)1x1 surface was prepared in a UHV chamber by dosing hydrogen molecules with ~3.5 Torr on the Si (111)7x7 surface at 600 °C. The SFG signal was obtained as a function of the IR light wavenumber. SFG spectra of each experiment were taken from 2060  $\text{cm}^{-1}$  to 2110  $\text{cm}^{-1}$  with a scanning step of 1  $\text{cm}^{-1}$ . Each measurement was conducted in the polarization combinations as *ppp* (SFG in *p*-polarization, visible in *p*-polarization and IR light in *p*-polarization). Before heating, the sharp peak at 2083.7  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the stretching vibration of monohydride on the Si surface. After heating for each 10 s at 711 K, the sample was cooled down to RT, and the SFG spectrum was taken. This procedure was repeated for 20 s, 30 s, 40 s... and up to 230 s and the series of SFG spectra as a

function of heating time were taken. From these resonant SFG spectra, the coverage of hydrogen was calculated. The calculated hydrogen coverage decreased from 1 ML to ~0.18 ML in ~230 s and was best fitted to the second order desorption.

As the other investigation, I have applied SHG spectroscopy for the hydrogen desorption order at low hydrogen coverage below ~0.18 ML. When the SFG signal became comparable to the background due to the lower hydrogen coverage, I switched to SHG measurement and detected the Si dangling bonds. The fundamental light wavelength 1064 nm with power of 380  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  was used as the excitation light. In this experiment, I used the polarization configurations  $P_{\text{in}} P_{\text{out}}$ . The sample was heated for each 50 s at 711 K and then cooled down to RT, and the SHG signal was taken. This procedure was repeated for 230 s, 280 s, 330 s, 380...up to 3880 s. Then I heated the sample in different interval of times and measured SHG signal up to 18330 s. The heating time dependent SHG intensity curve showed that the intensity initially increased rapidly as a function of heating time and then gradually saturated when the number of dangling bonds were saturated. The initial coverage of SHG measurement was 0.18 ML. The hydrogen coverages during the isothermal desorption was tried to be analyzed to the first (1<sup>st</sup>), intermediate (1.5<sup>th</sup>) and second (2<sup>nd</sup>) order theoretical curves. The reduction of hydrogen coverage showed that the first order was the best fitted.

In addition, investigation of the hydrogen desorption from the H-Si (111)1x1 surface has been done at various high surface temperatures. The heating temperatures were of ~711, 730, 750 and 770 K. By SFG, I detected Si-H vibration and investigated hydrogen desorption at the high hydrogen coverage from 1 ML to 0.44 ML since SFG signal was close to background at low hydrogen coverage. After SFG measurement I switched to SHG measurement and detected Si dangling bonds and monitored the hydrogen coverage when it was lower than ~0.44 ML. This investigation showed that the hydrogen desorption was assigned as second order in the coverage range 1 ML to 0.44 ML for all of the heating temperatures. The low coverage hydrogen desorption was assigned as first order in the range below 0.44 ML to 0.0 ML for all heating temperatures. Combining the SFG and SHG analyses, the desorption order and also desorption activation energy were clarified on the whole hydrogen coverage from 1 ML to 0 ML. From the series of SFG and SHG spectra observed at several high temperatures, I have calculated the desorption activation energy for high and low coverage of hydrogen. For second order desorption, the activation energy was  $1.96 \pm 0.49$  eV and for first order desorption the activation energy was  $1.41 \pm 0.35$  eV. The value of activation energy was low for lower coverages and high for higher coverage.

**Keywords:** Sum frequency generation (SFG); Second harmonic generation (SHG); Si (111)1x1 surface; desorption order; desorption activation energy; hydrogen coverage.

論文審査の結果の要旨

本論文では、超高真空中において光和周波発生(SFG)分光と光第二高調波発生(SHG)分光を続けて行うことのできる分光システムを開発した。そして、それを用いて水素分子曝露により用意した H-Si(111)1x1 表面からの水素の脱離を、700K 付近の試料温度において、1 原子層が完全に水素で覆われた状態から水素がすべて脱離するまでの間、連続的に切れ間なく観測し、脱離にともなう脱離の次数を決定することができた。ここで得られた結果の一部は先行研究の結果を修正するものであった。また、この脱離現象にともなう活性化エネルギーを決定することができた。

半導体 Si 上の水素の吸脱着は、半導体産業の発展の上で非常に重要な課題である。過去には多くの研究がこの系についてなされており、情報が蓄積しているが、それらの間にも矛盾もあり、さらなる研究が望まれていた。そこで、本論文では、まず超高真空槽の中の試料を観察できる、光和周波発生(SFG)分光法と光第二高調波発生(SHG)分光法の組み合わせシステムを設計製作した。SFG 分光法では Si(111)表面上の水素の Si-H 振動を検出でき、水素被覆度が高い時に被覆度の決定ができる。一方、SHG 分光法では Si(111)上で水素が脱離したあとの Si のダングリングボンドを検出でき、水素被覆度が低い時に被覆度の決定ができる。2つの方法で水素被覆度をすべての被覆度で矛盾のないように決定した。また SHG 測定の測定時間を非常に長くし、先行研究よりも測定の精度を上げた。Si(111)上の水素の吸着は Si(111)7x7 面を分子状の水素に曝露することにより行った。

実験結果より、H-Si(111)1x1 表面からの水素の脱離は、 $\theta = 1$  から  $\theta = 0.4$  までは、2 次の脱離であり、 $\theta = 0.2$  から  $\theta = 0$  までは 1 次の脱離であることがわかった。 $\theta = 0.2$  以下の脱離の次数が 1 であることは、Reider らによる先行研究で求められた次数 1.5 を訂正するものである。さらにこれらの脱離の際の活性化エネルギーをアレニウスプロットにより求めたところ、2 次の脱離の活性化エネルギーは  $1.96 \pm 0.49 \text{ eV}$  であり、1 次の脱離の活性化エネルギーは  $1.41 \pm 0.35 \text{ eV}$  であることがわかった。

これらの実験結果より H-Si(111)系の 700K 付近における水素の熱脱離に関するモデルを提案した。 $\theta = 0.4$  以上における 2 次の脱離については、表面上水素の拡散律速による水素分子としての脱離とよく符合する。 $\theta = 0.2$  以下の 1 次の脱離については、(1)付加原子 Si をともなう Si-H のかかわる H の脱離のあとに  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造が形成され拡散が制限されるモデル、(2)ダイハイドライド、トライハイドライドが残っていてそこから水素分子が脱離するモデル、(3)欠陥においてダイハイドライドが形成されて脱離するモデル、3つが提案された。

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、また技術的にも結晶成長技術などの基礎現象の理解と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。