

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05119

研究課題名(和文) Si(110)表面の一次元電子状態の研究

研究課題名(英文) Study of the one-dimensional electronic state of Si(110) surface

研究代表者

須藤 彰三 (Suto, Shozo)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：40171277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：最近、従来のSi(100)面に加えてSi(110)面が立体型半導体デバイスに利用されるようになってきた。しかし、その基礎物性に関する研究は、ほとんど行われていない。本研究ではバルクSi(110)面の電子状態の解明を目的とし、我々のグループで開発した高品位な水素終端Si(110)-(1×1)表面を用い、高分解能角度分解光電子分光法によるエネルギー分散の測定、密度汎関数法による第一原理計算を行い、実験と理論の両面から電子バンド構造を明らかにした。更に、電子及びホール移動度の評価、表面フォノン分散やエッチング過程の解明等の発展的研究も実施した。

研究成果の概要(英文)：Recently, the Si(110) surface has been used for three-dimensional semiconductor devices in addition to the conventional Si(100) surface. However, there are few research report on the basic physical properties of Si(110). In this research, we aimed to elucidate the electronic band structure of intrinsic Si(110) using the hydrogen-terminated Si(110)-(1×1) surface developed by our group. We measured the band structure using angle-resolved photoemission spectroscopy and calculated the band dispersion using first-principles calculations in the frame work of density functional theory. From these results, we clarified the electronic band structure in both experiment and theory. Furthermore, we evaluated the mobility of electrons and holes, measured the surface phonon dispersion, and elucidated the etching process.

研究分野：物性物理学

キーワード：Si(110)表面 電子バンド 水素終端表面 角度分解光電子分光法 第一原理計算 移動度 表面フォノン エッチング過程

## 1. 研究開始当初の背景

2012年、米国の半導体メーカー・インテル社は、3次元構造をもつパーソナルコンピュータ用マイクロプロセッサを開発し、2年から3年以内に販売すると報告した。それを契機として、半導体メーカーでは、Si(110)表面の電気伝導機構の研究が活発化していた。

一方、基礎物性の立場からの研究の報告例は少なかった。それは、清浄表面がSi(110)-(16×2)構造という原子配列の非常に複雑な表面構造をしていることに起因していると考えた。我々のグループでは、2006年より水素で終端化することによりバルク構造を保ったSi(110)-(1×1)表面[H:Si(110)]の開発に着手し、2014年に成功した。さらに、走査トンネル顕微鏡(STM)により原子配列を直接観察し、その構造を決定することができた。加えて、最初の物性測定として、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)を用いたH:Si(110)表面の1次元フォノン測定を実施し、1次元フォノンの存在を実験的に初めて明らかにした。

更なる発展として、高分解能角度分解光電子分光法(ARPES)によるSi(110)表面の電子状態の測定、ホール伝導機構の解明、第一原理計算と同位体効果による1次元フォノンの解明、デバイス化のための表面平坦化法の開発(表面エッチング法の開発)を計画した。

## 2. 研究の目的

上記の背景を基に目的を以下の4項目に設定した。

(1) Si(110)面の電子バンドを実験的に測定し、理論計算と比較し、電子状態を明らかにする。その電子バンド図から、電子及び正孔(ホール)の有効質量をもとめ、伝導機構を議論する。

(2) H:Si(110)表面の表面フォノン分散を理論計算から求め、観測された1次元フォノンの起源を明らかにする。

(3) 同位体効果を利用して、上記1次元フォノンの起源を解明するために、D:Si(110)表面の開発を行い、実験、理論の両側面から研究を行う。

(4) H:Si(110)表面のエッチングプロセスを、実験と理論の両面から解明し、平坦表面作製への指針を得る。

## 3. 研究の方法

試料は、我々のグループで開発した化学処理法(エッチングプロセス)を用いて作製し、原子レベルで平坦で欠陥密度の低いH:Si(110)表面を使用した。

(1) Si(110)面の電子状態の解明：  
初めに、高分解能角度分解光電子分光法

(ARPES)により、電子バンドを観測する。次に、密度汎関数法に基づく第一原理計算を行い、上記実験に対応する電子バンドを計算する。ここで、相関交換エネルギーとポテンシャルには、局所密度近似(LDA)を用いる。実験と理論の比較から、電子状態の電子バンド、波動関数の性質等を議論する。加えて、実験及び理論から得られたバンド図から、電子と正孔の有効質量を求め、電気伝導機構について議論する。

(2) 表面フォノン分散の理論的解明：  
上記(1)の理論計算から得られた原子配列、電子状態を基に、密度汎関数摂動法を用い、表面フォノン分散を計算し、既に公表している実験データと比較し、1次元フォノンの起源を明らかにする。

(3) 同位体効果を利用した表面フォノンの研究：

初めに、H:Si(110)表面を重水素化するプロセスを開発する。次に、高分解能角度分解電子エネルギー損失分光法により、フォノン分散曲線を測定する。加えて、上記(2)と同様に密度汎関数摂動法を用い、表面フォノン分散を計算し、実験結果と比較し、1次元フォノン等の起源を解明する。

(4) エッチング過程の解明：

初めに、H:Si(110)表面のエッチング時間依存性を原子間力顕微鏡(AFM)で観察し、表面形態の変化を明らかにする。その物理的起源を明らかにするために、形態の分類、数値化を行い、パターン形成に関するいくつかの理論を適用し、現象の説明が可能か検討する。

## 4. 研究成果

予定していた研究項目は、順調に遂行することができた。高品位なH:Si(110)表面ばかりでなく、重水素化表面[D:Si(110)]の作製にも成功し、多くの成果に結びつけることができた。

(1) Si(110)面の電子状態の解明  
第一の成果は、H:Si(110)表面を用い、角度分解光電子分光法でSi(110)面の電子バンドを測定したことにある。この清浄表面は、清浄表面が16×2構造と複雑に再構成しており、その構造もいくつかのモデルがあり未だ決定されていない。光電子は、バルクから表面を通して放出されるために、表面の再構成構造によるバンドの折り返しや散乱の効果が、常に存在する。そのため、s-p軌道からなる基本的な結晶であるにも関わらず、Siのバルクのバンド構造の測定は、少なかった。本測定から8個の電子バンドが観測された。この成果は、初めてSiのバルクバンドを測定したことを意味し、基礎物性研究に重要な貢献をするものと考えられる。水素終端化すること

により、Si(111)面や Si(100)面でも、測定可能であることを示す。

第二の成果は、LDA 近似を用いた第一原理計算を行い、角度分解光電子分光法で求められたバンド図の軌道（波動関数）を明らかにしたことにある。計算は、Si 原子 11 層、両端を H（水素）で終端したスラブモデルを用いた。表面から垂直方向（バルク方向）の波動関数の振幅を計算し、表面に局在した表面状態か、全体に広がったバルク状態か、または、バルク状態が表面で大きな振幅を持つ表面共鳴状態であるかを検討した。その結果、7 個がバルクバンド、1 個が表面状態であることを明らかにした。

第三の成果は、第一原理計算の適用性を議論したことにある。7 個のバルクバンドに関して、実験と理論の一致はよい。一方、表面状態は、理論計算値が実験値よりも 0.7 eV 小さく計算された。この結果から、LDA 近似による第一原理計算では、表面の第 1、第 2 層を構成する H-Si 結合の電子状態がソフト化して計算されていることが分かる。第一原理計算は、局在状態において、電荷密度を正確に表現できないことは知られていた。しかし、それを具体的に示した例は少ない。本研究で、初めて、表面近傍における第一原理計算の精度を  $s\text{-}p$  軌道からなる単純な物質で定量的に示したと言える。この結果は、他の物質で、局在電子状態の定量性に関する議論に、広く使えろと判断している。

第四の成果は、Si(110)面の電子と正孔の有効質量を評価したことにある。価電子帯の上端にある  $B_1$  バンドの曲率から正孔の有効質量と移動度を評価した。その異方性は、電子デバイスから評価されている異方性と一致した。この結果は、正孔の移動度の異方性は、価電子帯の曲率から生じていることを示す。一方、理論計算から評価した電子の移動度の異方性は、電子デバイスから評価されている異方性とは、逆の値を示す。これらの成果は、Si(110)面を利用した電子デバイスの設計及び改良に重要な基礎データとなる。

最後に、データとともに、上述の成果を概観する。図 1 に、実験と理論から得られた電子バンド図を示す。黒丸は実験値、赤線はコサイン関数でフィットした実験値のガイドラインである。黒線は実験と対応する理論曲線であり、細い黒線はその他のバンドの理論曲線である。理論計算より求められた波動関数の表面からの深さ方向依存性から、観測された 8 本のバンドは、7 本のバルクバンド ( $B_1$ - $B_7$ ) 及び 1 本の表面状態 ( $S_1$ ) であるとアサインすることができた。実験と理論の一致は良いが、表面状態 ( $S_1$ ) は、0.7 eV 理論値が小さい。

$p_{xy}$  軌道からなる 4 本のバンド ( $B_1, B_3, B_4, B_5$ ) は、二つの直交する方向、 $\Gamma-X$  と  $\Gamma-X'$  に異方的な分散を示す。その中で、 $B_3$  バンドは、 $\Gamma-X'$  方向にエネルギーの変化がなく、 $\Gamma-X$  方向に分散を示す一次元的な分

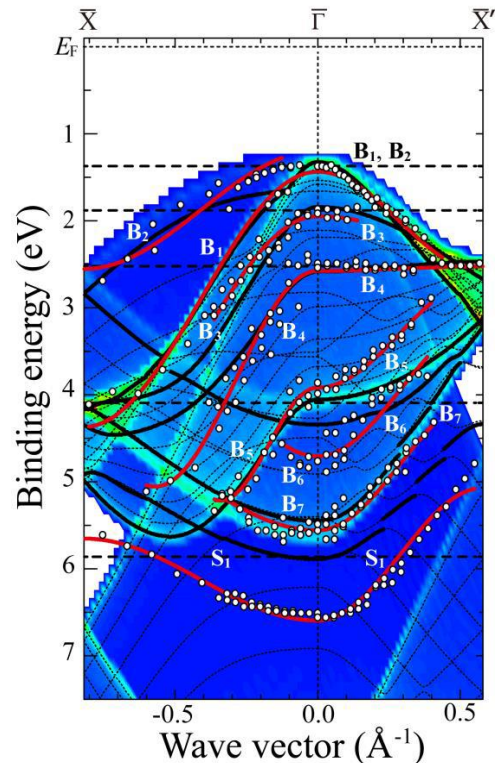


図 1 H:Si(110)表面の電子バンド図

散を示す。その波動関数の性質も明らかになった。これらの成果は、初めて Si(110)面の電子バンドが観測され、理論的にも解析できたことを示す。さらに、 $B_1$  バンドの曲率から正孔の有効質量を求めることができた。

## (2) Si(110)表面フォノンバンドの理論解析

第一の成果は、先に高分解能電子エネルギー損失分光法により求められた表面フォノンの振動モードを明らかにしたことにある。偏角振動 H:Si(110)表面は異方性の高い表面で、鏡映面、映進面を含む空間群  $P2mg$  に属する。そのため、実験結果には、非弾性散乱の選択則が明瞭に示されている。一方、理論計算からは、振動モードとそのエネルギーが計算され、詳細な解析を行った。電子状態と同様に、表面状態、バルク状態、表面共鳴状態に分類できた。そこでは、表面状態である H-Si 結合の伸縮振動モードと変角振動モードが、一次元フォノンとして  $\Gamma-X$  方向に伝播することが分かった。伸縮振動モードでは、水素間の斥力相互作用、変角振動モードでは、第 2 層目までの Si 原子の結合が相互作用していると結論した。

第二の成果は、密度汎関数摂動論の表面における適用性を議論したことにある。実験から求めたフォノンバンドからは、H-Si 結合の伸縮振動モードと変角振動モードは、一次元フォノンであることを示す。一方、理論計算では、2 次元フォノンであることを示す。加えて、理論計算は、エネルギー固有値が数 meV 小さく計算される。65 meV 以下のバルクバンドの射影のなかにある表面共鳴状態のエネルギー固有値は、実験値と一致する。この結果は、表面第一及び第二原子層にある

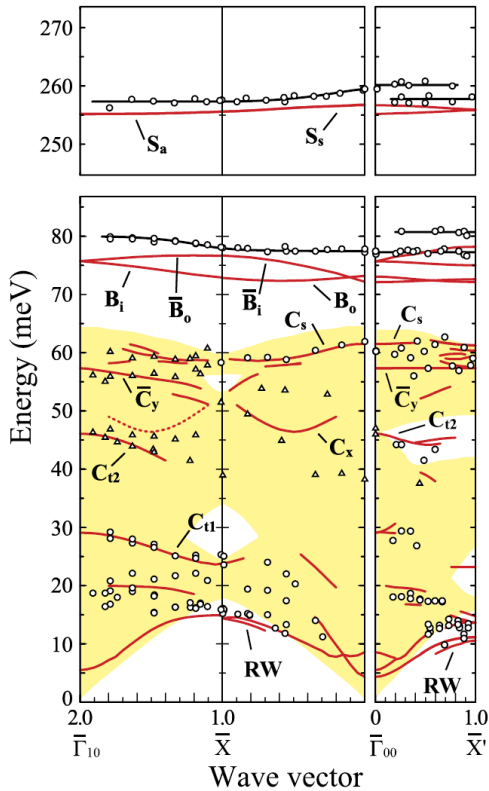


図2 H:Si(110)表面のフォノンバンド図

Si 原子同士の結合は、弱く計算されている (ソフト化している) ことを示す。

最後に、データとともに、その結果を概観する。図2に実験と理論から得られた表面フォノンバンドを示す。黒丸は強く観測されたピーク、黒三角は弱く観測されたピークを示す。赤線は、理論曲線である。映進面を反映して、波数は、 $\Gamma$ -X 方向には第2ブリルアンゾーンまで示している。

260 meV 及び 75 meV 近傍に、1次元的な分散を示すフォノンバンドがあることが分かる。理論計算との比較から、それぞれ、H-Si 結合の伸縮振動モードと変角振動モードであることが分かった。理論値が数 meV 低く計算されていることに加え、理論計算では、2次元的なバンドを示すことが分かる。

### (3) D:Si(110)表面の開発と表面フォノン

第一の成果は、高品位な D:Si(110)表面の開発に成功したことである。いくつかの方法を試みた結果、KF/D<sub>2</sub>O の飽和溶液を用いることによって、H:Si(110)表面の水素と重水素を置換し、D:Si(110)表面を作製することができた。

第二の成果は、D:Si(110)表面の表面フォノンを電子エネルギー損失分光法でフォノンバンドを観測したことが挙げられる。さらに、密度汎関数摂動法を用いて理論計算を行った。実験では、D-Si H-Si 結合の伸縮振動モードと変角振動モードのエネルギーが、同位体効果のために  $1/\sqrt{2}$  の値に観測される。そのため、変角振動モードは、バルクフォノン

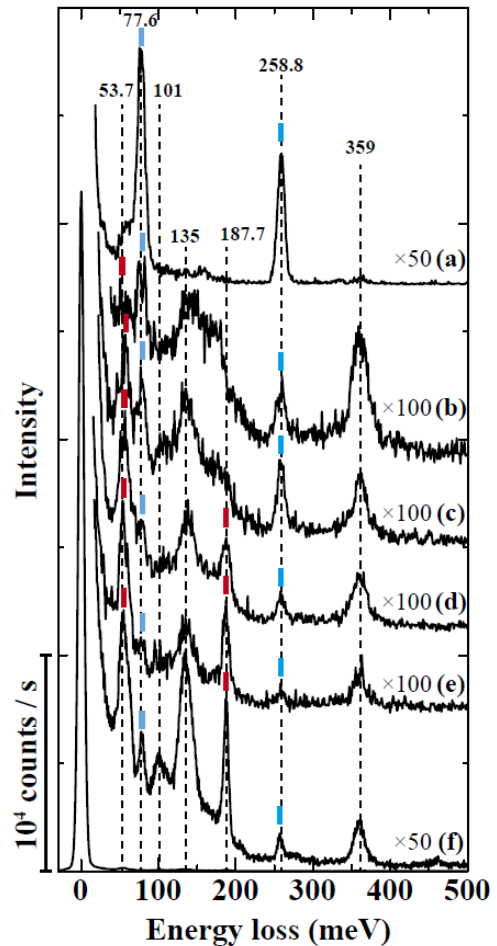


図3 HRREELS スペクトルのエッチング時間依存性。(a) H:Si(110)表面, (b) 5分, (c) 12分, (d) 20分, (e) 20分, (f) 30分後。

と強く結合し、多くの原子が関与する運動を行うことが分かった。詳細は、解析中である。

最後に、データとともにエッチング過程を示す。図3(a)に示されるように、H:Si(110)表面には、H-Si 伸縮振動と変角振動が 258.8 meV と 77.6 meV に観測される。エッチング時間とともに減少する様子が分かる。一方、時間とともに、D-Si 伸縮振動と変角振動が 187.7 meV と 53.7 meV に観測されてくる。30分後には、約 90%の重水素によって、表面が覆われることを見出した。

### (4) H:Si(110)表面のエッチング過程の解明

この研究の成果は、H:Si(110)表面において、ミクロな原子レベルのエッチング過程の物理から、マクロなパターン形成の物理までを解明したことにある。初めに、化学溶液処理法 (エッチング法) による作製を試み、化学溶液処理法を用いた作製手順を開発した。次に、この表面構造を明らかにするために、低速電子線回折 (LEED)、及び走査トンネル顕微鏡の複合測定を行い、この表面の原子配列を決定することに成功した。更に、原子間力顕微鏡により、マイクロメータ領域でエッチング過程を観察し、エッチング時間に依存し

たストライプ構造を発見した。加えて、いくつかの試行錯誤を経た結果、ストライプ構造の時間依存性を非線形偏微分方程式 (Kuramoto-Sivashinsky 方程式) で解析することに成功した。

その他、水素終端シリコン表面に関連する研究を行い、論文及び学会で発表した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① S. Y. Matsushita, A. Takayama, E. Kawamoto, C. Hu, S. Hagiwara, K. Watanabe, T. Takahashi, and S. Suto, Anisotropic electronic band structure of intrinsic Si(110) studied by angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principles calculations, *Physical Review B*, 査読有, **96**, 2017, 125302.  
DOI:10.1103/PhysRevB.96.125302
- ② J. Kang, T. Eguchi, E. Kawamoto, S. Y. Matsushita, K. Haga, S. Kanagawa, A. Wawro, R. Czajka, H. Kato, and S. Suto, Effects of the deposition rate on growth modes of Ag islands on the hydrogen-terminated Si(111)-(1 × 1) surface: The role of surface energy and quantum size effect, *Journal of Applied Physics*, 査読有, **122**, 2017, 095303.  
DOI:10.1063/1.5000699
- ③ E. Kawamoto, J. Kang, T. Matsuda, T. Yamada, and S. Suto, Wet chemical preparation and isotope exchange process of H/D-Terminated Si(111) and Si(110) Studied by adsorbate vibrational analysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, **56**, 2017, 025701.  
DOI:10.7567/JJAP.56.025701
- ④ S. Y. Matsushita, C. Hu, E. Kawamoto, H. Kato, K. Watanabe, S. Suto, Surface phonon dispersion on hydrogen-terminated Si(110)-(1×1) surfaces studied by first-principles calculations, *Journal of Chemical Physics*, 査読有, **143**, 2015, 214702.  
DOI:10.1063/1.4936656
- ⑤ S. Y. Matsushita, E. Kawamoto, K. Haga, T. Yamada, S. Suto, Morphology and atomic structure of hydrogen-terminated Si(110)-(1×1) surfaces prepared by a wet chemical process, *Surface Science*, 査読有, **632**, 2015, 135-141.  
DOI:10.1016/j.susc.2014.10.003

[学会発表] (計 35 件)

- ① S. Y. Matsushita, A. Takayama, E. Kawamoto, C. Hu, K. Watanabe, T. Takahashi and S. Suto, Anisotropic Electronic Band Structure of the Intrinsic Si(110)-(1×1) Surface Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy and First Principles Calculations, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017
- ② 松下ステファン悠, 高山あかり, 川本絵里奈, 胡春平, 渡辺一之, 高橋隆, 須藤彰三, Si(110)-(1×1)表面の電子バンド構造: 高分解能角度分解光電子分光法と第一原理計算、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年
- ③ 松下ステファン悠, 高山あかり, 川本絵里奈, 胡春平, 渡辺一之, 高橋隆, 須藤彰三, Si(110)-(1×1)表面の異方的な電子バンド構造とホール有効質量: 実験、理論、そして応用、2017 年度真空・表面科学合同講演会、2017 年
- ④ 松下ステファン悠, 松田卓也, 永田龍太郎, 川本絵里奈, 伊藤隆, 須藤彰三, 水素終端 Si(110)-(1×1)表面の STM 観察: 電圧依存性、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年
- ⑤ 松下ステファン悠, 松田卓也, 胡春平, 永田龍太郎, 川本絵里奈, 渡辺一之, 須藤彰三, 水素終端 Si(110)-(1×1)表面の STM 像の電圧依存性と電子状態との相関、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://surface.phys.tohoku.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

須藤 彰三 (SUTO, Shozo)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 40171277

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

江口 豊明 (Eguchi Toyooki)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 70318196

(4) 研究協力者 なし