

Title	水素終端Si(111)面からの紫外光照射による水素脱離の光第二高調波顕微像観察
Author(s)	宮内, 良広; 佐野, 陽之; 水谷, 五郎
Citation	真空, 48(8): 489-491
Issue Date	2006-08-11
Type	Journal Article
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/4742
Rights	Copyright (c) 2005 日本真空協会. 宮内 良広, 佐野 陽之, 水谷 五郎: 真空, Vol.48 (2005) , No. 8, 489-491. 本著作物の著作権は日本真空協会に帰属します。本著作物は著作権者である日本真空協会の許可のもとに掲載するものです。
Description	

水素終端 Si(111)面からの紫外光照射による
水素脱離の光第二高調波顕微鏡観察*

宮内良広*¹、佐野陽之*¹、水谷五郎*^{1,2}
(受理 年 月 日, 掲載決定 年 月 日)

Y. Miyauchi, H. Sano, G. Mizutani
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of
Science and Technology,
1-1 Asahidai, Tatunokuchi-machi, Nomi-gun, Ishikawa
923-1292, Japan
y-miyau@jaist.ac.jp

*平成 16 年 10 月 28 日第 45 回真空に関する連合講演会で
発表

*¹北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科
(〒923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1)

*²北陸先端大 21 世紀 COE

We have observed SH intensity images of the hydrogen terminated **Si**(111) surface partly irradiated by UV light ($\hbar\omega=3.5\text{eV}$) in ultra-high vacuum using a SH microscope. The SH signal intensity of the surface covered with hydrogen was weak. Hydrogen desorption due to the UV light irradiation caused the enhancement of SH intensity. The observed SH intensity images of the **H-Si**(111) surface represent the spatial distribution of the surface electronic states created by the hydrogen deficiency. We have also investigated dependence on the UV light power of the hydrogen desorption from **H-Si**(111) surface using the SH microscope. These experimental results suggest that the observed hydrogen desorption results from the laser induced thermal desorption (LITD).

1.はじめに

光第二高調波発生 (SHG: Second Harmonic Generation) は二次の非線形光学過程の1つである[1]。SHGは構造の対称性や電子状態の変化に極めて敏感であり、表面電子状態や無機物結晶の電子状態の分析方法として広く用いられている[2,3]。近年、このSHGの顕微鏡への応用が試みられてきた。SH顕微鏡によって磁性体[4]や強誘電体[5]のドメイン分布や植物の澱粉粒子[6,7]などに関して重要な情報を得ることが出来るようになった。しかし、この方法による表面観察は有用であるにもかかわらず、非常に少なく、特に超高真空下での表面観察の報告は1例[8]のみにとどまる。よって、さらなる研究が望まれている。

そこで本研究では、SH顕微鏡による表面の電子状態の分布の観察をデモンストレーションするため、超高真空下で水素終端 Si(111)表面のSH顕微鏡観察を行った。Si(111)の理想表面や水素終端した表面の表面構造や表面電子状態は良く知られている。これらの表面電子状態は異なっており、異なったSH応答を示すことが知られている[9,10]。そこで、我々は部分的に紫外光を照射した H-Si(111)表面のSH像を観察し、水素が脱離する前後の表面電子状態の変化を観察した。

2.実験

表面電子状態の顕微鏡観察のため、我々は図1に示すようなSH顕微鏡システムを構築した。SHG測定システムの励起光はモードロック Nd³⁺:YAGレーザー(EKSPLA PL2143B)より出射した(波長 1064nm、パルス幅 30psec、繰り返し周波数 10Hz)励起光をNDフィルター、偏光子、焦点距離 300mmのレンズ、可視光カットフィルター、チャンバーのガラス窓を通して試料表面に照射した。サンプル付近の励起光のパワーは 12mJ/cm²であり、サンプルへの入射角度は 45°にした。反射光はチャンバーのガラス窓、基本光をカットする色ガラスフィルターを通り、最後にカセグレイン型の長距離顕微鏡(Quester QM-1)に入射させた。この長距離顕微鏡を用いると、0.5m離れた物体の像を分解能 3μm(顕微鏡単体の理論値)で結像できる。この長距離顕微鏡に高感度のイメージインテンシファイア付き CCDカメラ(Hamamatu PMA-100-H)を装着し、反射光と同じ方向に発生するSH光シグナルを検出した。また 532nmのバンドパスフィルターを用いてSH光以外の光を除去した。

水素終端 Si(111)面を用意するため、non-doped Si(111)ウ

エハー (抵抗率 $\rho=200\sim 240\ \Omega\text{cm}$) を 97% H_2SO_4 :30% $\text{H}_2\text{O}_2=4:1$ の熱溶液に何回か浸した後、フッ酸に浸した。これを繰り返した後 NH_4F 溶液に浸して水素がモノヒドライドで終端した $\text{Si}(111)$ 面を作成した [11]。この試料をすばやく UHV チャンバー内に入れた。

吸着した水素原子を脱離させるため、波長 355 nm の紫外光を縞状のマスクを通してこの $\text{H-Si}(111)$ 面に照射した。紫外パルス光のフルーエンスは $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、入射偏光は P 偏光とした。

3. 結果と考察

図 2(a)(b)は紫外光照射前後の水素終端した $\text{Si}(111)$ 表面の SH 像である。SHG 観測のための入射光 (1064nm)は図 2の観察領域全体に照射されている。図 2(a)では明白な構造は見えず総 SH 光強度はきわめて弱い。図 2(b)では紫外光照射によってマスクのストライプに対応してはっきりとしたストライプパターンの $\text{H-Si}(111)$ 面の SH 像が観察できる。この結果は次のように解釈される。水素終端した表面ではバンドギャップ内に表面準位が存在しない。それゆえ励起光 (フォトンエネルギー $\hbar\omega=1.17\text{eV}$)と表面状態の電子準位との共鳴による SHG 増強は起こらない。一方、紫外光を照射すると $\text{Si}(111)$ 面から水素が脱離し、 Si 表面に多くのダングリングボンドが発生した。よって、フェルミレベル付近にダングリングボンドの表面電子準位が発生し、この電子準位と励起光 ($\hbar\omega=1.17\text{eV}$)とが共鳴し SHG 増強が起きた [9,10]。

上記の説明が妥当であるか確かめるため、次の実験を行った。図 2(b)の SH 像をとった後、チャンバーを大気暴露し、5 分間試料を大気圧下にさらした。その後、チャンバーを真空に戻して同じ表面領域の SH 像を撮った。その結果、測定した SH 光強度は大気暴露前の 3 分の 1 程度に減少した。SH 光の減少は空気中の酸素などの化学的に活性な分子の吸着によってダングリングボンドが減少したためと考えられる。それゆえ、図 2 の SH 像は水素脱離を反映した表面電子状態の空間分布であると考えられる。なお残りの 3 分の 1 の SH シグナルはシリコン基板に入ったダメージから発生していると考えられるが詳細は不明である。

ここで、SH 顕微鏡の空間分解能について議論する。図 2b の SH 像の断面プロファイルをとり、ストライプのエッジ部分の立ち上がりカーブを評価すると空間分解能は約 $6\ \mu\text{m}$ であると見積もられる。この結果は以前に同様のセッ

トアップを用いて TiO_2 表面観察から見積もられた値と一致する [8]。長距離顕微鏡単体の空間分解能の理論値 (約 $3 \mu\text{m}$) より若干悪いのは CCD のイメージインテンシファイアによる像のぼけの効果等によるものであると考えられる。

紫外光照射による **H-Si(111)** 面での水素脱離のメカニズムは光刺激脱離 (PSD: Photo-stimulated desorption)、もしくはレーザー刺激熱脱離 (LITD: Laser induced thermal desorption) で主に説明される [12,13]。Pusel らによれば PSD が起きるフォトンエネルギーには閾値があり、 $\hbar\omega=4\text{eV}$ 以下であるとき PSD は起きずに LITD によって水素脱離が起きる [12]。本実験で用いた紫外光 (355nm) は $\hbar\omega=3.49\text{eV}$ であり、 4eV より低いエネルギーであるので本実験での水素脱離の過程は LITD であると予想される。この予想を確認するために以下の実験を行った。

H 脱離量の入射光パワー依存性を調べるため、マスクを着けずに、**H-Si(111)** 面に照射する紫外光のパワーを上げていき、照射後観察される SH 像の変化を調べた。このときの SH 光強度プロファイルを図 3 に示す。図 3(a) はフルエンスが $135\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外光を入射したとき結果であり、SH 光強度は弱く比較的先のとがった山型のプロファイルを示している。また図 3(b) は $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外光を照射したときの結果であり、SH 光強度のプロファイルの中心付近が飽和してほぼ平坦になっていることが分かる。さらに紫外光強度を大きくし、 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ とすると、図 3(c) のように平坦部分の幅が大きくなっていることが分かる。これらの結果から紫外光が $135\text{mJ}/\text{cm}^2$ のときに照射領域の中心部分において水素脱離の閾値を超えて脱離が始まり、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超えると水素脱離が起きた領域の水素はすべて脱離して飽和が起き始めたと考えられる。

Koehler らは LITD モデルに基づきレーザー光照射による **H-Si(111)** 表面からの水素脱離の空間分布を計算している [13]。彼らの計算結果は、入射光強度が小さいときは図 3(a) のような中心付近がとがった脱離分布を、入射光強度が大きくなると図 3(b),(c) のような台形型の脱離分布をそれぞれ示し、我々の実験結果と定性的によく一致している。従って、本研究で観測された水素脱離は LITD による可能性が高い。ただし、Koehler らのモデル計算で用いたパラメータ (レーザー光のパルス幅、パワー、波長など) は本実験と異なるため、厳密な比較のためには本実験と同じ条件を用いたモデル計算を行う必要がある。また、このような計算と厳密な対比を行うには、図 3 より質の高い (データのバラ

つきの少ない)SH 光強度プロファイルを様々な入射強度の条件で測定していく必要があると考えられる。しかし、本研究で得られた実験結果は SH 顕微鏡によって紫外光照射による水素脱離のメカニズムを空間分布の観点から検証できることを示している。よって、SH 顕微鏡は表面ダイナミクスの起源や過程を解明するための有用な分析法であると言える。

4. 結論

我々は超高真空下で水素終端 Si(111)面の SH 像観察を行った。水素に覆われている表面の SH 光強度は弱かった。紫外光照射によって水素が脱離すると SHG の増強が観察された。よって H-Si(111)面の SH 像観察によって水素が脱離する前後での表面電子状態の空間分布の変化を観察できた。また、H-Si(111)面からの水素脱離量の入射パワー依存性を調べた結果、その SH 像の空間分布の変化によって水素脱離の過程は定性的に LITD によって説明できることが分かった。このことより、SH 顕微鏡は表面上のダイナミクスの起源や過程を調べることができる有用な方法であるということが示せた。

引用文献

- 1) Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984) p. 84.
- 2) Y. R. Shen: J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 1464 (1985).
- 3) T. F. Heinz, F. J. Himpsel, E. Palange, and E. Burstein: Phys. Rev. Lett. **63**, 644 (1989).
- 4) M. Fiebig, D. Fröhlich, and G. Sluyterman v. L: Appl. Phys. Lett. **66**, 2906 (1995).
- 5) S. Kurimura and Y. Uesu: J. Appl. Phys. **81**, 369 (1997).
- 6) G. Mizutani, Y. Sonoda, H. Sano, M. Sakamoto, T. Takahashi, S. Ushioda: J. Lumin. **87-89**, 824 (2000).
- 7) G. Mizutani, and H. Sano: *Science, Technology and Education of Microscopy: an Overview*, ed. A. Mendez-Vilas, (FORMATEX, Badajoz, 2003), pp.499-504.
- 8) Y. Sonoda, G. Mizutani, and S. Ushioda, T. Sekiya, and S. Kurita: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L253 (2000).
- 9) P. Bratu, and U. Höfer: Phys. Rev. Lett., **74**, 1625 (1995).
- 10) H. Sano, G. Mizutani, W. Wolf, and R. Podloucky: Phys. Rev. **B66**, 195338/1-6 (2002).
- 11) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari: Appl. Phys. Lett. **56**(7), 656 (1990).
- 12) A. Pusel, U. Wetterauer, and P. Hess: Phys. Rev. Lett. **81**, 645 (1998).
- 13) B. G. Koehler and S. M. George: Surf. Sci., **248**, 158 (1991).

Figure Captions

Fig.1. The experimental setup for observing the SH intensity images under UV light irradiation.

Fig.2. SH intensity images of a H-Si(111) surface (a) before and (b) after UV light irradiation. Dark dots represent SH photons.

Fig.3. The profile of SH intensity images of H-Si(111) surface after UV light irradiation with the fluence of (a) 135 mJ/cm^2 , (b) 200 mJ/cm^2 , and (c) 600 mJ/cm^2 . Thin black lines are raw measured data, and thick gray lines are guides to the eye.

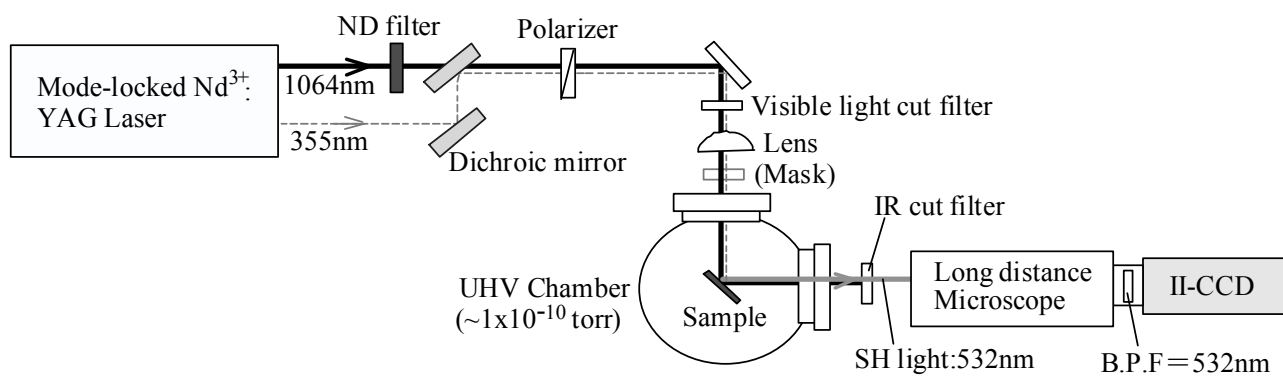


図 1. 宮内良広、他
20 行 × 2

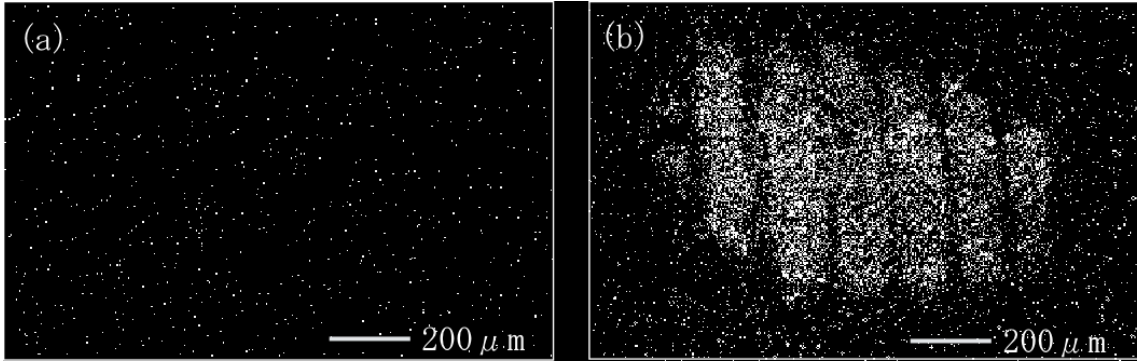


图 2. 宫内良広、他

20 行 × 2

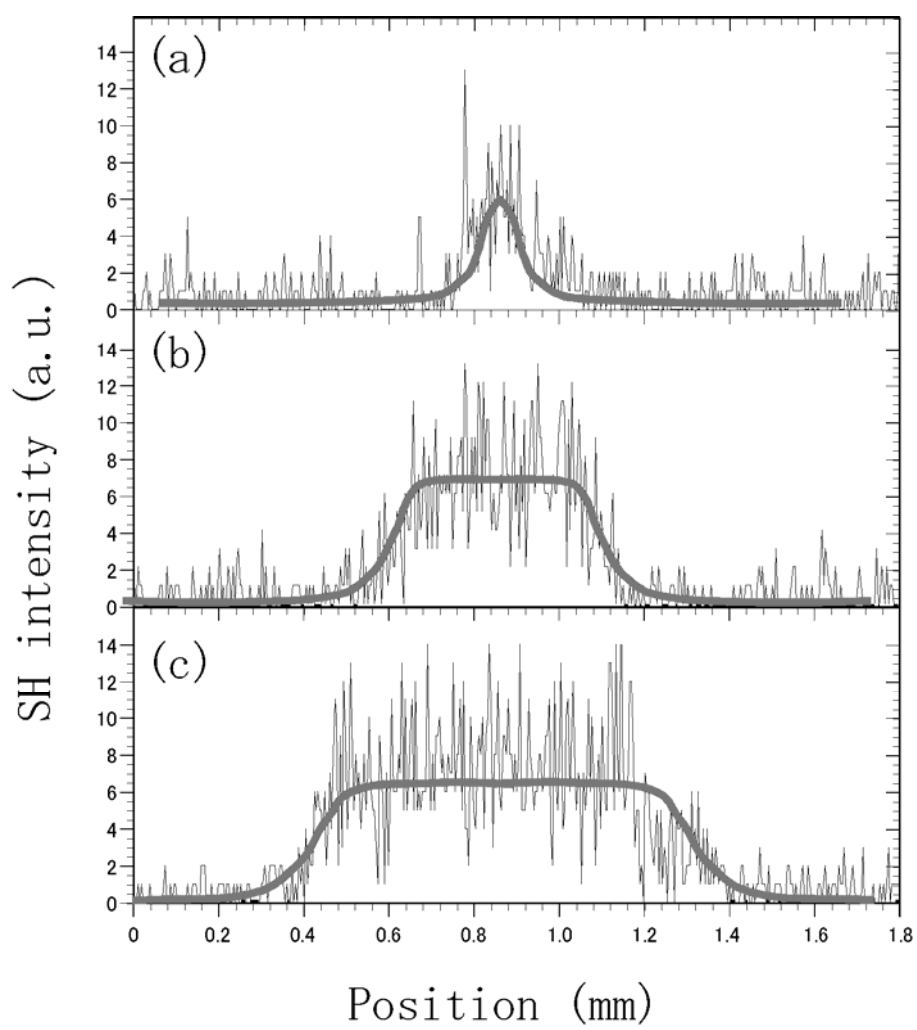


图 3. 宫内良広、他