Si(111)表面反射スペクトルのクラスター計算による評価*

藻川 芳晴^{*1,†}・大野 真也^{*1}・首藤 健一^{*1}・田中 正俊^{*1}

Study of Si(111) Surface Reflection Spectrum by Cluster Calculation

Yoshiharu MOGAWA^{*1}, Shin-ya OHNO^{*1}, Ken-ichi SHUDO^{*1} and Masatoshi TANAKA^{*1}^{*1}Department of Physics, Faculty of Engineering, Yokohama National University,
Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku Yokohama, 240-8501 Japan

(Received November 9, 2005, Accepted February 11, 2006)

The electronic states and the optical-transitions of Si(111) clean and Cl-adsorbed surfaces have been calculated using time-dependent density functional theory (TD-DFT). Two clusters, $\text{Si}_{21}\text{H}_{27}$ and $\text{Si}_{21}\text{H}_{27}\text{Cl}$, are chosen for the models to stand for the clean and Cl-adsorbed Si(111) surfaces, respectively. The imaginary part of the dielectric function is related to the transition probability obtained by calculation of optical-transitions to the excited states. The imaginary part is transformed into the real part through Kramers-Kronig relation, and the reflectance is figured out. Surface differential reflectivity (SDR) spectrum of Cl-adsorption is obtained from the reflectance of clean and Cl-adsorbed surfaces. The calculated spectrum is in good agreement with experimental spectrum. Moreover, applying TD-DFT to the electronic excitation on the Si(111) surface, we can analyze the surface adsorption by means of optical measurements.

1. はじめに

半導体デバイスをナノスケールで加工するにあたり、半導体表面とハロゲンの反応は重要な役割を担っている。現在の半導体表面の加工技術では、プラズマを併用したハロゲンをを用いたエッチングが行われている。この過程を用いて原子層レベルまで加工の限界を突き詰めるには、原子・分子の振る舞いを観察する必要がある。

近年、表面差分反射分光法 (Surface Differential Reflectivity: SDR) や反射率差分光法 (Reflectance Difference Spectroscopy: RDS) のような光学測定が、半導体表面・界面の観察や薄膜の成長を観察するのに強力な手法として注目を集めている¹⁾。これらの光学測定の利点は、応答が高速なため表面におけるプロセスの実時間での測定が可能であり、さらに光を用いるために非破壊で試料表面を測定できることである。

しかし、光学スペクトルで得られた結果だけからでは表面の構造と光学特性の主な担い手である電子状態を解析するには不十分である。光学スペクトルの起源となっている表面の構造を解明するには理論的に電子状態の計算が必要になる。そこで、小さいサイズのクラスターを用いて Si(111) 表面の電子状態を理論的に計算し、さらに塩素が吸着した Si(111) 表面における SDR スペクトルを計算し、計算結果から実験結果を解析・検討し、表面の電子がどのように遷移するのかを求めた。シリコンデバイスに用いられる表面は主に Si(001) 表面であるが、過去に原子スケールでの研究例が豊富でバックグラウンドとなる情報が得られやすく、また多様なサイトがありイオン半径・電子親和力による相違が表れやすい Si(111) 表面をまずは選択した。

2. 計算方法

密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) が対象とするのは、電子基底状態に限られるが、これに対し、DFT の枠組みを時間に依存する問題に拡張し、DFT と同様な意味で第一原理的にそして低コストの計算量で電子励起や光応答などの多電子ダイナミクスを記述する理論が発展している。これが時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory: TD-DFT) である²⁾。TD-DFT を用いての光学スペクトルの計算は分子だけでなく³⁾、固体の計算も報告されているので⁴⁾ シリコン表面においても適用可能であると考えられる。また、分子の励起状態に関して TD-DFT での計算は精度が高いことが報告されている⁵⁾ ことから、電子状態の計算を TD-DFT で行った。

計算は *ab initio* プログラム GAUSSIAN03 で行った。計算するモデルとして Fig. 1 のような Si(111) 表面に原子・分子が吸着していない清浄な状態、および塩素が吸着した状態の Si の原子数が 21 個の adatom 近傍の T_4 サイトのクラスターモデルを作成した。Ricca と Musgrave は塩素が吸着した Si(111) 表面の Si-Cl 振動数計算を Si 原子の数が最大で 13 個のクラスターモデルを用いて行い、クラスターサイズ

Fig. 1 Geometric structure of the Si(111) clusters: (a) clean surface cluster ($\text{Si}_{21}\text{H}_{27}$); (b) Cl-adsorbed surface cluster ($\text{Si}_{21}\text{H}_{27}\text{Cl}$).

* 平成17年11月9日 第46回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 横浜国立大学大学院工学府 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

[†] Corresponding author: e.mail: d04gd242@ynu.ac.jp

の計算でも実験値とよい近似値が得られたことから⁶⁾, この大きさのクラスターでも表面の電子遷移を求めることができると考えられる. また, 着目しない dangling-bond が表面以外で現れないようにするために adatom 以外は水素で終端させた. 分子の励起エネルギーの計算において hybrid TD-DFT で計算したときが最も実験値に近い数値が得られ^{7,8)}, その中でも B3LYP 関数が最も精度が良かったので B3LYP を採用した. 計算手順は, まずそれぞれのクラスターの構造を B3LYP, 基底関数 6-31G を用いて最適化した. 構造最適化後に TD-DFT で電子励起計算を行い, 励起状態と励起エネルギーを求めた. そして, 分子軌道や電子密度を表示することができる描画パッケージ molden で励起前と励起後の電子状態を確認した.

光反射スペクトルの導き方を示す. 電子励起計算において電子の光遷移確率が求まる. 誘電関数 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ の虚数部 ϵ_2 は光遷移確率から求められる⁹⁾. 誘電関数の虚数部 ϵ_2 が求められるとクラマースクローニツヒの関係式により実数部 ϵ_1 を得ることができる. 誘電関数の実数部および虚数部の数値が分かると, 複素屈折率 $N = n + i\kappa$ の屈折率 $n(\omega)$ および消衰係数 $\kappa(\omega)$ の値が分かる. そして, 反射率 $R(\omega)$ は求められた屈折率 $n(\omega)$ および消衰係数 $\kappa(\omega)$ から計算することができる.

一方, 定義される清浄表面および塩素吸着面における反射率 R が求まると SDR スペクトルは次のようになる.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{Cl}} - R_{\text{Clean}}}{R_{\text{Clean}}} \quad (1)$$

R_{Cl} 塩素吸着面の反射率

R_{Clean} 浄表面の反射率

SDR は, p 偏光の光を表面に Brewster 角付近で入射させると反射率が最小になることを利用して, 表面における微弱な反射率変化を検出する表面分析法である. Si(111) 表面の SDR は s 偏光でも p 偏光でも強度は異なるが形状はほぼ同じスペクトルになる¹¹⁾. よって, 入射光の偏光は考慮せず, 垂直入射の時の SDR スペクトルを計算し比較した. また, 予測される光遷移すべての強度について共鳴幅を 0.2 eV と設定して光遷移確率を求めた. SDR スペクトルの計算は清浄表面の反射率スペクトルおよび塩素吸着表面の反射率スペクトルを(1)式に代入して求めた.

3. 結果と考察

クラスターの固有エネルギーを Si(111) 表面の電子バンドとして, また光遷移を矢印として Fig. 2 に示す. また, 実験¹²⁾および計算で求めた塩素吸着 Si(111) 表面の SDR スペクトル, さらに半経験的強束縛近似法で計算した水素吸着 Si(111) 表面の SDR スペクトル¹¹⁾を Fig. 3 に示す. クラスター計算で求めた電子の光遷移は 6 eV までと範囲が狭いので, 清浄表面では 2.85 eV から, 塩素吸着面では 5.1 eV からバルクの誘電関数の虚部¹⁰⁾につなげてエネルギー領域を広くした. バルクの ϵ_2 がクラスターの ϵ_2 と滑らかにつながるように規格化した. なお規格化の程度を変えても 3.4 eV より小さいエネルギー領域での SDR スペクトルの形状は変わらなかった. また, 実験の SDR スペクトルにおいて S_A は

Fig. 2 Si(111) surface band structure calculated for the electronic states with B3LYP/6-31G*. The main transitions are indicated by arrows between the corresponding energies. The following abbreviations are used: ADDB: adatom dangling-bond, ADDB*: ADDB of antibonding state, ADBB: adatom back-bond, ADBA: adatom back-antibond (ADBB of antibonding state).

Fig. 3 (a) Experimental SDR spectrum of Cl/Si(111) at 60L, and decomposition into two component spectra S_A (solid line) and S_B (dashed line). (b) Calculated Cl/Si(111) SDR spectrum. (c) Calculated H/Si(111) SDR spectrum using semi-empirical tight-binding approach.

1.8 eV のピークに対応する成分で S_B は 2.4 eV のピークに対応する成分である. Fig. 3 の SDR スペクトルでは矢印をつけた 1.5 eV, 2.2 eV 付近にピークが表れている. 計算されたスペクトルのピークが低くなるのは, 小さいサイズのクラスターで計算したためバルク領域の効果が正しく反映されていないためであると考えられる.

1.5 eV の遷移に関する波動関数の分布の変化を Fig. 4 に示す. この図から, 電子は主に adatom の back-bond (ADBB) から dangling-bond (ADDB) の反結合状態 (ADDB*) およびバルク方向に遷移している. 2.2 eV の遷移でも 1.5 eV の時と同様に主に ADBB から ADDB* に遷移している. しかし, ピークはないが 2.4 eV では, Fig. 5 のように ADBB から adatom back-bond の反結合状態である adatom back-antibond (ADBA) に遷移していて, 2.2 eV までの ADBB から ADDB* への遷移とは異なる遷移が表れる. また, 2.8 eV においてはフェルミエネルギー付近の ADBB あるいは ADBB から ADBA への遷移, あるいはバルクから ADBA への遷移と 3 種類の遷移が起こるようにな

Fig. 4 Change distribution of the wave-function relevant to 1.5 eV transition.

Fig. 5 Change distribution of the wave-function relevant to 2.4 eV transition.

る。2.8 eV 付近からバルクからの電子遷移が含まれるようになり、さらにエネルギーが大きくなるにつれてバルクからあるいはバルクへの遷移が増えていく。

シリコン原子数が400個の時の半経験的強束縛近似法による計算によると電子遷移のエネルギー領域は大きく3つに分けられる¹¹⁾。2 eV までは adatom, 特に ADDB における遷移が主な遷移である。そして、電子遷移が生じる1.45 eV では電子は ADBB から ADDB*に遷移することが示されている。2~3 eV では、表面-バルク間遷移も混ざるようになり、特に ADBB-バルクによるものが多い。3 eV 以上ではバルク-バルクあるいは表面-バルクとバルクによるものが大きくなる。このような電子遷移は、吸着種の電子的な構造からではなく、清浄な dimer-adatom-stacking fault (DAS) 構造¹³⁾から生じるとされているので、塩素吸着においても水素吸着の時と同様の結果が得られるものと考えられる¹²⁾。

よって、計算結果は、2.2 eV までは adatom の back-bond から dangling-bond の反結合状態への電子遷移が起こり、そして、2.4 eV で adatom の dangling-bond から back-anti-bond への遷移が表れ、エネルギーが大きくなるにつれて backbond よりも下の層の Si に属する電子の成分が増え、主

にバルクの電子遷移が起こるようになる。したがって、 T_4 サイトを含む小さいサイズのクラスターモデルを用いた計算でも概ね再現できると考えられる。

4. ま と め

本研究では、 T_4 サイトのクラスターを用いて Si(111) 表面の電子状態と光遷移を計算した。さらに塩素が吸着した Si(111) 表面における SDR スペクトルを計算で求め、スペクトルにおいて電子がどのように遷移するのかを検討した。その結果、実験で得たスペクトルとピークの位置はほぼ一致した。そして、過去の原子300個以上の大型クラスターモデルによる計算結果と照らし合わせた結果、水素吸着と同様の dangling-bond 終端による電子遷移の変化は塩素吸着の場合でも概ね一致することが示され、小さいサイズのクラスターでも実用的な結果を得ることができた。よって、小型のクラスターを用いた TD-DFT による計算は光測定による表面プロセスの解明に役立つものと考えられる。

〔文 献〕

- 1) C. Noguez, C. Beitia, W. Preyss, A. I. Shkrebtii, M. Roy, Y. Borensztein and R. Del Sole: Phys. Rev. Lett., **76** (1996) 4923.
- 2) 岩田潤一, 矢花一浩: 固体物理, **39** (2004) 771.
- 3) Zachary H. Levine and Paul Soven: Phys. Rev. A., **29** (1984) 625.
- 4) Andrea Marini, Rodolfo Del Sole and Angel Rubio: Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 256402.
- 5) Mark E. Casida, Christine Jamorski, Kim C. Casida and Dennis R. Salahub: J. Chem. Phys., **108** (1998) 4439.
- 6) Alessandra Ricca and Charles B. Musgrave: Surf. Sci., **430** (1999) 116.
- 7) Rüdiger Bauernschmitt and Reinhart Ahlrichs: Chem. Phys. Lett., **256** (1996) 454.
- 8) R. Eric Stratmann and Gustavo E. Scuseria: J. Chem. Phys., **109** (1998) 8218.
- 9) F. Manghi, R. Del Sole, A. Selloni and E. Molinari: Phys. Rev. B., **41** (1990) 9935.
- 10) Edward. D. Palik: *Handbook of Optical Constants of Solid* (1985).
- 11) C. Noguez, A. I. Shkrebtii and R. Del Sole: Surf. Sci., **331-333** (1995) 1349.
- 12) M. Tanaka, T. Shirao, T. Sasaki, K. Shudo, H. Washio and N. Kaneko: J. Vac. Sci. Technol., A **20** (2002) 1358.
- 13) K. Takayanagi, Y. Tanoshio, S. Takahashi and M. Takahashi: Surf. Sci., **164** (1985) 367.