H(2×1)-Si(001) 表面へ飛来する水素原子の 量子ダイナミクス*

三浦 良雄^{*1,*2}・笠井 秀明^{*1}・Wilson Agerico DIÑO^{*1}・中西 寛^{*1}

(受理2002年11月22日, 掲載決定2003年2月1日)

Quantum Dynamics of Hydrogen Atom Impinging on H(2×1)-Si(001) Surface

Yoshio MIURA^{*1,*2}, Hideaki KASAI^{*1},
Wilson Agerico DIÑO^{*1} and Hiroshi NAKANISHI^{*1}

^{*1}Department of Applied Physics, Osaka University, Suita, 565-0871 Osaka

^{*2}Japan Science and Technology Corporation, Honmachi, Kawaguchi, 332-0012 Saitama

(Received November 22, 2002, Accepted February 1, 2003)

We investigate and discuss the dynamical behavior of a hydrogen atom (H) impinging on H(2×1)-Si(001) surface, by performing quantum dynamics calculations on the *ab initio* potential energy surface. We show that the wave functions along the surface parallel direction for the impinging H are localized outside of the Si dimer. This means that during the H abstraction from the Si(001), the impinging H does not behave as a hot atom due to the large geometric corrugation of H(2×1)-Si(001) surface.

1. はじめに

半導体表面近傍での水素の振舞は, 表面物性物理学における最も基礎的な問題の1つであり, シリコン・テクノロジーの応用的な面からも非常に重要である¹⁾. 特にSiと水素は, 共有結合性固体表面と飛来する原子・分子の組み合わせとして最も基本的なものであり, 工業的な半導体プロセスにおいて, ダングリングボンドのパッシベーション, エッチング, クリーニング, プラズマCVDなど, Siや水素が持つさまざまな化学的特性が積極的に利用されている²⁾. 一方, 水素吸着表面近傍で起こる反応性散乱(飛来する水素原子が表面の吸着水素原子をはぎとり水素分子となって表面から脱離する反応では, ぎとり反応とも呼ばれる)は, 表面触媒作用における重要な反応過程の1つとして注目されてきた³⁻⁸⁾.

特に初期の研究では, 金属表面に吸着した水素原子のはぎとり反応³⁻⁵⁾などが盛んに研究されてきたが, 近年では半導体プロセスと関連して, 水素終端Si表面ではぎとり反応⁶⁻⁸⁾の研究も行われている. 金属表面での水素はぎとり反応では, 飛来する水素原子が直接的に吸着水素原子と結合を形成して脱離する直接過程³⁾や, 入射水素原子が一旦表面近傍にトラップされ, エネルギーホットな状態で表面近傍を動き回り(この水素原子を1次的なホットアトムと呼ぶ), 最終的に表面吸着原子と結合を形成して脱離する間接過程⁴⁾のメカニズムが提案されている. また, このホットアトムが吸着原子の運動を誘起し, さらにその運動を誘起された吸着原子(この水素原子を2次的なホットアトムと呼ぶ)が他の吸着原子と反応して脱離する衝突誘起脱離(Collision Induced Desorption: CID)が起こることも指摘されている⁵⁾. しかしながら, Si表面の水素はぎとり反応では, その共有結合性により金属表面とは異なるメカニズムで反応が起こることが最近の実験により示唆されている^{7,8)}.

Küppersら⁶⁾は, 表面温度600 K付近で重水素(D)

* 平成14年度10月17日 第43回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

^{*2} 東北大学電気通信研究所(〒980-0812 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1)

終端された Si(001) 表面に水素 (H) 原子を照射し、このときに脱離する HD および D₂ を質量分析器で測定して脱離 HD および D₂ の生成速度曲線を得た。その結果、生成速度曲線の D 被覆率に対する反応次数は脱離 HD に関して 1 次のオーダーであるのに対し、D₂ の脱離に関しては 2 次のオーダーになることを報告した。生成速度曲線の D 被覆率に対する反応次数は、反応に関与する D 原子の数を表しているため、Küppers らは HD の脱離は 1 次的なホットアトムにより起こる間接過程で、D₂ の脱離は 2 次的なホットアトムにより起こる CID であると結論づけた。これらの結果は、Si 表面でも金属表面と同様に、ホットアトムが水素はざと反応に関与していることを示している。しかしながら、並木ら⁷⁾は同様の実験を行った結果、HD の脱離は 2 次のオーダーであり、D₂ の脱離は D 被覆率の 4 次のオーダーとなることを報告した。この値は、D₂ の脱離が CID のように 2 つの D 原子の間で起こる反応ではなく、4 つの D 原子が関与して起こることを意味している。並木らは、HD の脱離はホットコンプレックスを経由した直接的過程によるもの、また D₂ の脱離は異性化反応により形成された準安定 di-hydride 種同士の反応によるものと結論し、ホットアトムの関与を否定した。さらに、久保ら⁸⁾は表面温度を 97 K から 685 K まで変化させ、照射する H 原子として連続流 H 原子ビームを用いて実験を行った。その結果、D₂ の脱離量には表面温度依存性があり、表面温度が減少するにしたがって D₂ の脱離量も減少し、360 K 以下では D₂ の脱離は起こらないことを明らかにした。D₂ 脱離量に表面温度依存性があることは、脱離 D₂ はホットアトムが関与するような非熱的な反応ではなく、平衡状態下で起こる熱的な反応であることを意味している。また、D₂ 生成速度曲線の D 被覆率に対する反応次数は、並木らと同様に 4 次のオーダーであることから、D₂ の脱離は隣り合う di-hydride 種同士からの脱離であるとした。また、HD の脱離は、表面温度に依存する部分と依存しない部分があり、依存する部分では D₂ と同様の熱的な脱離が、依存しない部分では直接過程によるはざと反応が起こっているとした。以上のように、最近の実験では水素はざと反応におけるホットアトムの関与は否定されている。これは金属表面と違い Si 表面では水素との共有結合的な相互作用により水素が表面原子と強く結合して、自由には動き回れないことに起因していると予想される。しかしながら、これまでのモデルポテンシャルを用いた理論計算⁹⁾では、Si 表面上で水素原子がホットアトミックに振舞うことが予言されており実験結果とは一致しない。

本稿では、H(2×1)-Si(001) 表面へ飛来する水素原子

の動的振舞を量子論的な立場から解析し、水素はざと反応におけるホットアトムの関与について理論的に考察する。よく知られているように、水素はその軽い質量のため、トンネル効果や回折など、波としての性質を顕著に示す¹⁰⁾。したがって、水素ホットアトムを正しく理解するためには、水素原子の運動を量子論的に考慮した多次元のシュレディンガー方程式を解く必要がある。本研究では、まず密度汎関数理論に基づく電子状態の第一原理計算によって、H/H(2×1)-Si(001) 系のポテンシャル・エネルギー曲面 (Potential Energy Surface: PES) を求め、次にこの PES 上の水素原子の量子ダイナミクスをカップルド・チャンネル法¹¹⁾によって波動描像で追跡する。量子論的には、ホットアトムは次のように定義される。表面に入射する水素原子は、表面との引力的な相互作用により加速され表面近傍に飛来するが、表面の周期構造を反映する PES のコルゲーションによって回折されるため、その表面垂直方向の運動エネルギーは表面平行方向の運動エネルギーへ変換される。その結果、表面垂直方向の運動エネルギーが表面との引力ポテンシャルより小さくなると表面垂直方向にはトラップされる。しかし、表面平行方向には運動エネルギーを持つため、そのエネルギーが PES のコルゲーションより大きく場合は、表面平行方向に有限の波数を持った波として広がることになる。この波として表面近傍に広がった状態をホットアトムとみなすことができる。本稿では、H(2×1)-Si(001) 表面近傍における水素原子の波動関数の計算結果を示し、水素はざと反応におけるホットアトムの関与について議論する。

2. 電子状態計算

密度汎関数理論に基づく電子状態の第一原理計算により、飛来する水素原子と H(2×1)-Si(001) 表面との相互作用ポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) を決定する。計算は、平面波基底、擬ポテンシャルを用いた第一原理計算コード DACAPO¹²⁾ によって行う。計算では、4×4 のユニット・セルを持つ 4 層の Si 原子層と 10.0[Å] の真空層からなるスーパー・セルを用いる。このスーパーセルでは、20 個の Si 原子が考慮されている。電子状態の計算で用いた擬ポテンシャルはウルトラソフト型擬ポテンシャル¹³⁾で、交換・相関ポテンシャルには一般化勾配近似 (GGA)¹⁴⁾を用いる。また、平面波のカットオフ・エネルギーは 400 eV で、ブリルアン・ゾーンのサンプリング k-point 数は 16 点である。まず mono-hydride (1 [mono layer: ML]) での H(2×1)-Si(001) 表面の安定構造を決定するため、吸着水素原子と Si(001) 表面の第 1 層と第 2 層の Si 原子の位置を緩和させて構造最適化を

行った．その結果，Fig. 1(a)やFig. 2の挿入図に示す構造となり，Si-Hの結合間距離は約0.15[nm]，Si-Siダイマーの距離は約0.24[nm]，H-Si結合とSi-Siダイマーのなす角は約111.6°となった．これらの値は，Hansenら¹⁵⁾によって行われたH(2×1)-Si(001)の計算結果とほぼ一致している．

Fig. 1に，mono-hydrideで水素終端されたH(2×1)-Si(001)表面に入射する水素原子のポテンシャル・エネルギーを，表面と入射水素原子との垂直距離Zの関数として示す．ここで横軸の原点は，Si(001)表面の第1層，すなわち最上層でダイマーを形成しているSi原子位置としている．Fig. 1(a)は水素原子の入射位置をSi(001)表面のダイマー列間とした場合，Fig. 1(b)は水素原子の入射位置をSi(001)表面のダイマー列上とした場合のポテンシャル・エネルギーを表している．そしてFig. 1(a)，(b)の①～⑤はそれぞれ，入射水素原子の位置をSi(001)表面のダイマーに平行な方向([110]方向)に変化させたときのポテンシャル・エネルギーを表している．Fig. 1から明らかなようにH(2×1)-Si(001)表面では，どの位置に水素原子が入射するかによって，ポテンシャル・エネルギーは大きく異なる．水素原子が吸着水素原子の真上(Fig. 1(b)の曲線③)やダイマーの内側(Fig. 1(b)の曲線①)へ入射した場合，水素原子はSi(001)表面下へは侵入できない．しかし，ダイマー列間(Fig. 1(a)の曲線①，⑤)や，ダイマーの外側(Fig. 1(b)の曲線④，⑤)へ入射した場合，Si(001)表面下約0.1～0.3[nm]程度まで水素原子は侵入する．また，各ポテンシャル・エネルギー曲線の極小点の位置には大き

な差があり，Fig. 1(b)の曲線②と曲線④で約0.5[nm]の差がある．これは，この系がポテンシャル・エネルギーの幾何学的なコルゲーションが非常に大きいことを示している．

3. 量子ダイナミクス計算

ダイナミクス計算で考慮する力学的変数は，入射水素原子の並進運動に関する3つの座標で，Si(001)表面のダイマーに平行な方向([110]方向)の並進運動を表す座標Xと，Si(001)表面のダイマーに垂直な方向([110]方向)の並進運動を表す座標Y，さらに表面垂直方向の並進運動を表す座標Zである．ここでは，まずエネルギー散逸の無い系で入射水素原子の量子ダイナミクスを解析するため，吸着水素原子の振動運動や，Si表面のフォノン等の自由度は考慮していない．カップルド・チャンネル法による量子ダイナミクス計算の詳細については文献^{10,11)}に譲り，本稿では結果のみを示す．

Fig. 2にH(2×1)-Si(001)表面へ，表面垂直に入射する水素原子($m=0, n=0$)の波動関数の空間分布をXとZの関数で示している．等高線で描いているのが水素原子の波動関数であり，対応するH(2×1)-Si(001)表面の構造を同時に描いている．また波動関数をSi(001)表面のダイマーに平行な方向([110]方向)に，吸着水素原子とSiダイマーを含む断面で切り取っている．この場合，水素原子は気相側(Gas-phase: $Z=+0.4$ [nm])から表面側($Z=-0.4$ [nm])に向かって，初期運動エネルギー $E_i=0.1$ [eV] で入射する(実験⁸⁾では入射水素原子の初期運動エネルギー E_i は0.01～0.07[eV]程度であ

Fig. 1 The potential energy curves for an impinging H interacting with the H(2×1)-Si(001) surface as a function of the surface normal distance of the impinging H Z. (a) The impinging H approaches normal to the surface, between dimer rows. (b) The impinging H approaches normal to the surface, just above dimer row. The numbers ①～⑤ in (a) and (b) correspond to the position of the impinging H parallel to the Si dimer ([110] direction). Inset, the top view schematics for the H(2×1)-Si(001) surface and the positions ①～⑤ and (a), (b) are also shown.

Fig. 2 Two dimensional plots of the wave function for the impinging H on the $H(2 \times 1)$ -Si(001) surface with an initial state $m=0$, $n=0$ and $E_i=0.1$ [eV], as functions of the H position parallel to the Si dimer ($[1\bar{1}0]$ direction) X , and the surface normal distance of the impinging H Z . For reference, the side view schematic for the $H(2 \times 1)$ -Si(001) surface is also shown.

る). Fig. 2から明らかなように、水素原子がダイマール列上へ入射する場合、 $Z=0.2$ [nm] の領域までは、波動関数は表面平行方向に広がっているが、吸着水素原子と相互作用する $Z=0.2$ [nm] からは、波動関数がポテンシャルの低い領域へ局在し始め、 $Z=0.0$ [nm] の表面近傍ではダイマーの外側の領域 ($X=0.0 \sim 0.2$ [nm] および、 $X=0.6 \sim 0.8$ [nm]) で波動関数が局在していることがわかる。水素原子の波動関数がダイマーの内側の領域 ($X=0.3 \sim 0.5$ [nm]) に侵入しないのは、Fig. 1(b)の曲線①が示すように、 $Z=0.2$ [nm] 付近に、吸着水素原子と入射水素原子の間の反発的な相互作用により $0.1 \sim 0.2$ [eV] 程度のエネルギー障壁が存在するためである。また、Si(001)表面のダイマーに垂直な方向 ($[110]$ 方向) の断面で波動関数を見た場合も、吸着水素原子の近傍で波動関数の値は小さく、ダイマール列の間に波動関数が局在する傾向にあることがわかっている。これらの結果は、 $E_i=0.1$ [eV] で $H(2 \times 1)$ -Si(001)表面へ入射する水素原子は、表面平行方向に広がらない、すなわち、ホットアトムにはならないことを意味している。また、入射水素原子の波動関数は、ダイマーの外側の領域では、表面下約 $Z=-0.3$ [nm] 付近まで広がっていることから、水

素原子は Si(001)表面の第3層付近まで容易に侵入できることがわかる。実際、実験⁸⁾ではかなりの量の水素原子が Si 結晶に吸収されていることが示唆されており、計算結果と対応しているといえる。このように、 $H(2 \times 1)$ -Si(001)表面へ入射する水素原子の波動関数は、表面に平行な方向には広がらず、ダイマーの外側 (Fig. 2の $X=0.0 \sim 0.2$ [nm] および、 $X=0.6 \sim 0.8$ [nm]) の領域に局在する傾向にあるといえる。このことから、先に述べた水素はぎとり反応におけるホットアトムの関与が理論的にも否定されることになる。水素原子の波動関数が局在する傾向にあるのは、 $H(2 \times 1)$ -Si(001)表面の大きなコルゲーション、特に凹凸のある構造に起因した幾何学的なコルゲーションが大きいことが原因として考えられる。入射水素原子は Si(001)表面との引力的な相互作用により表面近傍で 1.0 [eV] 程度の運動エネルギーを持つが、この運動エネルギーのすべてを表面平行方向の運動エネルギーに変換したとしても、大きなコルゲーションのため表面平行方向に自由に動き回ることはいできない。計算では、吸着水素原子の振動や Si 表面のフォノンの自由度は考慮していないが、それらの自由度を考慮した場合、入射水素原子の運動エネルギーが吸着水素原子の振動エネルギーや Si 表面のフォノンのエネルギーへ散逸し、ますます局在する傾向は強くなると考えられる。

4. ま と め

本研究では、電子状態の第一原理計算により、 $H(2 \times 1)$ -Si(001)表面と相互作用する水素原子のポテンシャル・エネルギー曲面 (Potential Energy Surface: PES) を計算し、さらに得られた PES 上で量子ダイナミクス計算を行って、 $H(2 \times 1)$ -Si(001)表面上での水素原子のホットアトムの振舞について議論した。その結果、PESの幾何学的なコルゲーションにより、入射水素原子は表面平行方向を自由に動き回ることはいできず、ダイマーの外側の領域に局在していることが明らかになった。この結果は、Si(001)表面上での水素はぎとり反応におけるホットアトムの関与を否定するものであり、最近の実験結果^{7,8)}と一致している。今後は、さらに Si 原子の運動、特に mono-hydride から di-hydride への構造変化などを取り入れた解析を行って、多岐にわたる水素はぎとり反応のメカニズムを微視的に明らかにすることにより、半導体表面近傍での水素の振舞に関する理解を深めていきたいと考えている。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金、COE 形成基

礎研究 (10CE2004), 基盤研究 (C) (11640375, 13650026), 科学技術振興調整費 (先導的研究等の推進) 「ナノスピントロニクス of デザインと創製」 (平成14年度採択), 新エネルギー・産業技術総合開発機構「材料ナノテクノロジープログラム」, および科学技術振興事業団計算科学技術活用型特定研究開発推進事業の援助を受けています。また本研究における計算は, 科学技術振興事業団, 日本原子力研究所関西研究所, 京都大学基礎物理学研究所, 東京大学物性研究所の計算機を用いて行われています。

〔文 献〕

- 1) “Hydrogen in Semiconductors”, edited by J. I. Pankove and N. M. Johnson (Academic Press, New York, 1991).
- 2) 村上浩一: 固体物理, **33** (1998) 735.
- 3) C. T. Rettner and D. J. Auerbach: J. Chem. Phys., **104** (1996) 2732.
- 4) Th. Kammler, S. Wehner and J. Küppers: J. Chem. Phys., **109** (1998) 4071.
- 5) J. Y. Kim and J. Lee: Phys. Rev. Lett., **82** (1999) 1325.
- 6) A. Dinger, C. Lutterloh and J. Küppers: Chem. Phys. Lett., **311** (1999) 202.
- 7) E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku, S. Shimokawa and A. Namiki: Phys. Rev. B, **65** (2002) 033405-1.
- 8) A. Kubo, Y. Ishii and M. Kitajima: J. Chem. Phys., in press.
- 9) P. Kratzer: J. Chem. Phys., **106** (1997) 6752.
- 10) Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño and A. Okiji: J. Phys. Soc. Jpn., **69** (2000) 3878.
- 11) Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño and A. Okiji: J. Phys. Soc. Jpn., **71** (2002) 222.
- 12) We used the code DACAPO-2.4.6 of B. Hammer *et al.* CAMP, DTU, Denmark.
- 13) D. Vanderbilt: Phys. Rev., B **41** 7892 (1990) 7892.
- 14) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais: Phys. Rev., B **46** 6671 (1992).
- 15) U. Hansen and P. Vogl: Phys. Rev., B, **57** (1998) 13295.