Al/Si(111)上に表面偏析した Si の光電子分光分析

Photoemission Study on Surface Segregated Si on Al/Si(111) Structure

名大工 [1], 名大院工 [2], ○酒井大希 [1], 松下圭吾 [2], 大田晃生 [2], 田岡紀之 [2], 牧原克典 [2], 宮﨑誠一 [2]
[1]Sch. of Eng., Nagoya Univ., [2]Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.,
○T. Sakai[1], K. Matsushita[2], A. Ohta[2], N. Taoka[2], K. Makihara[2], S. Miyazaki[2]
E-mail: sakai.taiki@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

序＞これまでに、Ge と共晶反応を示す Ag や Al を Ge(111)基板上への堆積において、基板面方位を反映した Ag および Al 結晶の形成制御を報告した[1-3]。その後、窒素雰囲気や真空中の熱処理により、金属表面に Ge が偏析し、極薄 Ge 結晶や二次元結晶（ゲルマネン）が形成できることを明らかにした [3-5]。本研究では、Ge と同じ 14 族元素で Al と共晶反応を示す Si を用いた Al/Si(111)構造において、熱処理による Si の表面偏析とその化学結合状態を XPS により評価した。

実験方法＞n 型 Si(111)基板を H_2O_2 と NH_4OH の混合溶液により化学洗浄し、4.5%に希釈した HF 溶液に浸漬することで水素終端表面を形成した。その後、基板温度 100ºC で厚さ~30nm の Al 膜を蒸着した。一部の試料は、窒素雰囲気中熱処理を行い、Si 原子の表面偏析を促進した。

結果および考察＞Fig.1 に、放射光(hv=395.7eV)を用いて測定した熱処理前後の Al/Si(111)の Al2p および Si2p 内殻光電子スペクトルを示す。Al2p スペクトルでは、熱処理前後に Al 薄膜に相当する Al-Al 結合成分に顕著な変化は認められず、熱処理温度の上昇と伴に Al 酸化成分が増大する。この Al 酸化成分は、試料の大気暴露による自然酸化と、熱処理時に炉内に残留した酸素による表面酸化が主要因と考えられる。Si2p スペクトルでは、Al 蒸着後に Si 酸化成分がわずかに観測される。395.7eV で励起した Si2p 光電子の平均自由行程は~1nm であり、観測された信号は試料表面に偏析した Si と解釈できる。さらに、300ºC の熱処理後では Si-Si 結合成分が認められ、処理温度が上昇すると Si-Si 結合成分よりも Si 酸化成分が顕著に増大する。また、内殻光電子スペクトルの光電子脱出角度依存性から、表面酸化膜と Al 膜の間に Si が偏析することが分かった。したがって、Al/Si(111)では、熱処理により基板側から Si が表面側に析出すると同時に酸化反応が進行し、大部分が酸化したと考えられる。一方、厚さ~25nm の Al/Ge(111)では、同様の窒素雰囲気熱処理により Ge の偏析は促進するが、偏析した Ge の酸化は認められない[6]。SiO_2 と GeO_2 の標準生成ギブスエネルギーはそれぞれ-856.7kJ/mol と-497kJ/mol であり、Ge よりも Si が O と結合し易いことが示唆され、この傾向と一致する。次に、光電子信号強度より表面偏析した Si の厚さをおおまかに見積もった(Fig.2)。熱処理温度が 300°C から 500°C に上昇すると Si の厚さは~0.2 nm から~1.3 nm に増大し、Al/Ge(111)の Ge 偏析と比較すると Si の偏析にはより高い温度が必要である。これは、平衡状態の Al-Si および Al-Ge の相図において、同じ温度での Al 中の Si 原子の固溶度が Ge 原子に比べて低いことが主な要因として考えられる。

まとめ＞Al/Si(111)を 300ºC 以上の熱処理により、表面酸化膜と Al の間に Si が偏析する。また、Al/Ge(111)の Ge 表面偏析とは異なり、偏析した Si の酸化が顕著であることが分かった。

謝辞＞本研究の一部は、科学研究費補助金(19H02169 および 20K21142)より支援を受けた。また、放射光 XPS は、あいちシンクロトロン BL7U(実験番号: 2021051142)にて実施した。

参考文献＞[1] M. Kurosawa *et al.*, JJAP **55**, 08NB07 (2016). [2] M. Kobayashi *et al.*, JJAP **59**, SGGK15 (2020). [3] K. Ito *et al.*, JJAP **57**, 06HD08 (2018). [4] J. Yuhara *et al.*, ACS Nano **12**, 11632 (2018). [5] J. Yuhara *et al.*, 2D Mater. **8**, 045039 (2021). [6] K. Matsushita *et al.*, Ext. Abstr. of IWDTF 2021.

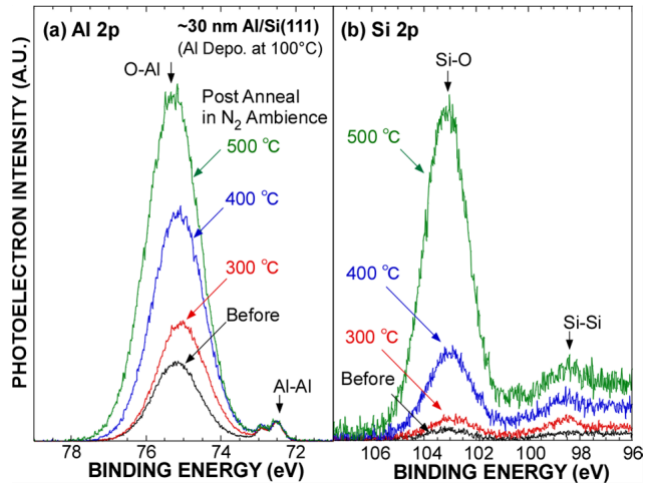

Fig. 1 (a) Al 2p and (b) Si 2p spectra for the Al/Si(111) before and after the post anneal in N_2.

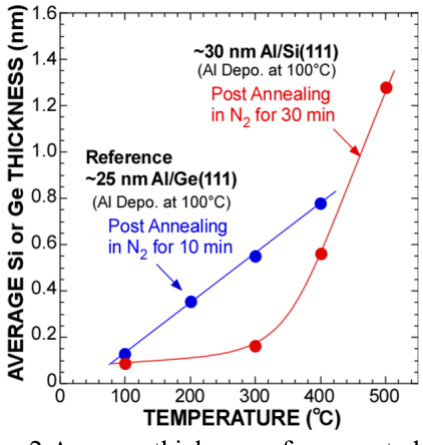

Fig. 2 Average thickness of segregated Si in Al/Si(111). Result of segregated Ge was also shown [6].

© 2022年 応用物理学会