



Title	Ge吸着によるSi(111)表面電子構造の変化
Author(s)	長谷川, 繁彦
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 62, p. 11-15
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12868
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Ge吸着によるSi (111) 表面電子構造の変化

産業科学研究所 長谷川 繁 彦 (吹田3581)

1. はじめに

結晶表面では、結晶内部の周期的配列が表面で切断されたことを反映して、表面原子の緩和や再配列が起こり、結晶内部とは異なる周期配列を有する原子配列—表面構造—が出現する。なかでもSi (111) 清浄表面の(7×7)構造は、共有結合結晶表面の典型的な構造として、Schlier とFarnsworthの低速電子回折による観測¹⁾以来、数多くの研究者により表面構造解明の研究がなされ、最近になってその原子配列はかなり明らかとなってきた。その構造²⁾をみると、理想表面では多数存在するダングリングボンドを極力なくすように再配列が起こっていること、それにともない表面数層内の結合（バックバンド）が歪んでいることが分かる。これらダングリングボンドやバックボンドに局在した状態は、表面に局在しているので表面準位と呼ばれている。Si(7×7)表面のこれらの電子構造は、紫外線光電子分光（UPS）、電子エネルギー損失分光（EELS）及び逆光電子分光（IPES）により調べられ、構造モデルとの対応が議論しうるように最近になってきた。

このSi(7×7)構造に微量の異種原子が吸着すると、その量に依存して表面の原子構造や電子構造は敏感に変化する。ここでは、Si(7×7)表面にGeを吸着させた時の、EELSにより得られた表面電子構造の変化から、Geがどのように成長するのか、構造モデルとどのように対応するのか、について述べる。本ノートで述べるEELSでは、100eV 程度の低速電子を入射し、占有準位にある電子を空準位に励起することによってエネルギーを損失してきた電子に注目して測定している。最近、同じ系についてUPS及びIPESの結果が報告された。UPSでは占有準位の、IPESでは空準位の情報が得られる。従って、EELSで得られた電子構造の知見と、UPS及びIPESで得られたそれとは深く係わり合っている。その対応についても考察してみたい。

2. Si(7×7)表面及びGe吸着表面の表面電子構造³⁻⁵⁾

Si(7×7)表面を 400℃以上に保ち、Geを吸着させていくと、Si(7×7)構造とは異なる回折強度分布を示す(7×7)構造がまず出現し、その後(5×5)構造が現れる。この吸着Geに由来する(7×7)構造、及び(5×5)構造をSi(7×7)-Ge 構造、及びSi(5×5)-Ge 構造と呼ぶ。

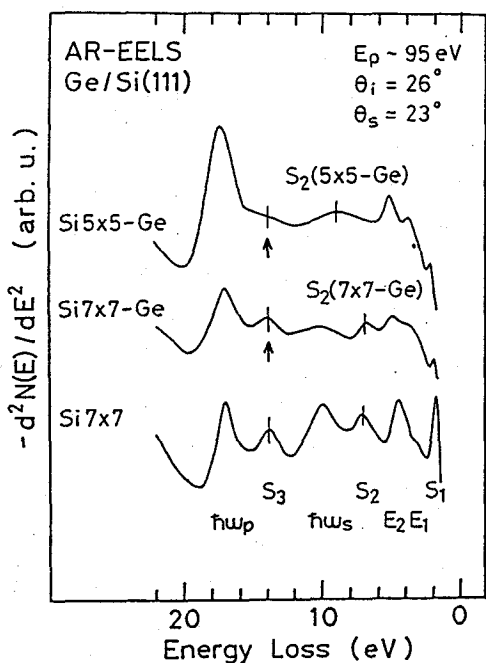


図1. Si(7×7)、Si(7×7)-Ge 及びSi(5×5)-Ge 表面の電子エネルギー損失スペクトル。

図1、2に、Si(7×7)構造、Si(7×7)-Ge 構造及びSi(5×5)-Ge 構造のエネルギー損失スペクトルを示す。図1の縦軸は強度の二階微分 ($-d^2N(E)/dE^2$) で、図2の縦軸は強度 $N(E)$ で示してある。Si(7×7)構造のEELSでは、表面損失として S_1 、 S_2 、 S_3 及び表面プラズモン $\hbar\omega_s$ が、バルク損失として E_1 、 E_2 、及びバルクプラズモン $\hbar\omega_p$ が観測される。ここで、 S_1 は価電子帯頂上付近にあるダングリングボンド表面準位からの、 S_2 と S_3 はバックボンド表面準位からの遷移に起因した損失ピークで、 E_1 と E_2 はバルクのバンド間の一電子遷移による。従って、ここでは表面準位の関与した損失ピーク S_1 、 S_2 及び S_3 に焦点をあてる。

Si(7×7)-Ge 構造では、Si(7×7)構造にみられたSiダングリングボンド表面準位に由来する S_1 信号 (1.7eV) は消失し、新たに 1.4eV に損失ピークが出現している (図2参照)。以後、この損失ピークを S_1 (7×7-Ge) と呼ぶ。この損失ピークのエネルギー値は、Ge (111) 清浄表面のGeダングリングボンドの関与したピークのそれと等しいので、吸着原子Geのダングリングボンドに起因する可能性が強いと考えられる。Si(7×7)構造にもみられたバックボンド表面準位に起因した損失ピーク (図1に、 S_2 (7×7-Ge) 及び矢印で示したピーク) が、この表面構造においても出現していることは注目される。これら損失ピークの強度は減少しているものの、損失エネルギー値はSi(7×7)構造のそれとほぼ同じである。

Si(5×5)-Ge 構造でも、1.4eV に損失ピークが出現している (図2参照)。以後、この損失ピークを S_1 (5×5-Ge) と呼ぶ。さらに、Si(7×7)-Ge 構造にみられた S_2 (7×7-Ge) ピークは消失し、代わりに、9eV に損失ピークが出現する (以後、 S_2 (5×5-Ge) と呼ぶ)。この表面においても、損失エネルギー値が14eVのところバックボンド表面準位に起因すると考えられる損失ピーク (図1に、矢印で示した) が、弱いながらも観測されている。

Si(7×7)-Ge 構造及びSi(5×5)-Ge 構造で新たに見いだされた損失ピーク S_1 (7×7-Ge)、 S_1 (5×5-Ge) が、Geのダングリングボンドに起因することを確認するため、Si(7×7)構造を含むこれらの表面構造への原子状水素曝露及び昇温脱離を行った。 S_1 、 S_1 (7×7-Ge)、 S_1 (5×5-Ge) いずれも原子状水素曝露により完全に消失する。その後、350℃で10分加熱すると、 S_1 (5×5-Ge) は部分的に回復するが、 S_1 はほとんど回復しない。450℃で10分加熱すると、 S_1 (5×5-Ge) は完全に回復するが、 S_1 は部分的に回復するのみである。この S_1 を完全に回復するには、530℃にまで加熱

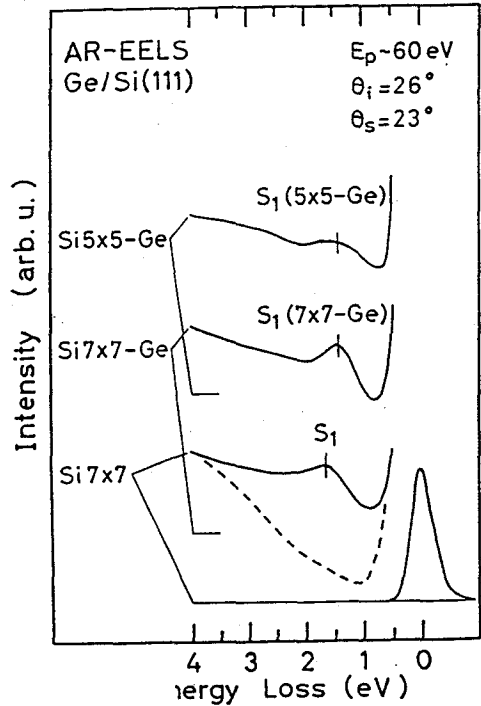


図2. Si(7×7)、Si(7×7)-Ge 及びSi(5×5)-Ge 表面の電子エネルギー損失スペクトル。破線は、Si(7×7)表面に原子状水素を曝露した後のスペクトルである。

する必要がある。 S_1 (7×7 -Ge) は、 S_1 (5×5 -Ge) と似た振舞いを示すが、完全に回復させるには 450°C 以上の加熱を要した。

水素の吸着と脱離による可逆的な損失ピークの消失と回復は、これらの損失ピークが、表面原子のダングリングボンドに起因することの証左を与えている。 S_1 (7×7 -Ge) 及び S_1 (5×5 -Ge) の回復温度から、これらがGeのダングリングボンドに起因することが明確に示される。 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (001)面のモノハイドライド相 (Si-H、Ge-H) の形成過程及び分解過程の高分解能EELSによれば⁶⁾、Ge-H結合は $230 \sim 330^\circ\text{C}$ で分解するのに対して、Si-H結合は 430°C でも分解することなく存続している。 S_1 及び S_1 (5×5 -Ge) の回復温度は、それぞれ、このSi-H結合、Ge-H結合の分解温度とも良く一致している。これらのことは、 S_1 (5×5 -Ge) がGe原子のダングリングボンド表面単位に起因した損失ピークであることの明瞭な証拠である。 S_1 (7×7 -Ge) の回復温度は、 S_1 (5×5 -Ge) の回復温度よりは幾分高い。これはSi(7×7)-Ge 構造の被覆率がSi(5×5)-Ge 構造のそれに比べて少ないために、基板のSi原子がGe原子のダングリングボンドに影響を与えているためと考えられる。

S_2 (7×7 -Ge) の損失エネルギー値は S_2 のそれに等しいことから、Si(7×7)-Ge 構造では歪んだSi-Si 結合が依然残っており、 S_2 (7×7 -Ge) 損失ピークはこの歪んだSi-Si 結合に起因していると考えられる。Si(5×5)-Ge 構造で新たに出現した S_2 (5×5 -Ge) の損失エネルギー値は 9 eV と、Ge (111)清浄表面のバックボンド表面単位のそれに等しいことから、 S_2 (5×5 -Ge) 損失ピークは歪んだGe-Ge 結合に起因していると考えられる。このSi(5×5)-Ge 構造では、 S_2 (7×7 -Ge) に対応する損失ピークは観測されていない。従って、Si(5×5)-Ge 構造では、歪んだSi-Si 結合は解消され、新たに表面に歪んだGe-Ge 結合が形成されたことを示している。

各表面構造で見られる表面単位の起因を表1にまとめた。この表から、Geの被覆率の増加に伴い、Si原子に基づく表面単位からGe原子に基づくそれへと系統的に置き換えられていくことが分る。ダングリングボンド表面単位は最外層の表面原子に、バックボンド表面単位は表面から2層前後の原子に基づくと考えられる。従って、これら表面単位の変化は、Geが層状成長していることとして理解される。

表1 Si(7×7)構造、Si(7×7)-Ge 構造及びSi(5×5)-Ge 構造の表面単位の起因。

	Si (7×7)	Si (7×7)-Ge	Si (5×5)-Ge
dangling bond surface states	Si	Ge	Ge
back-bond surface states	Si-Si	Si-Si	Ge-Ge

さて、エネルギー損失スペクトルの放出角依存性の測定から、 S_1 、 S_1 (7×7 -Ge)、 S_1 (5×5 -Ge) 損失ピークの分散関係 (遷移の前後における、単位間のエネルギー差と波数ベクトルの表面平行成分の差の関係) が得られる。その結果、Geのダングリングボンド表面単位に起因した損失ピーク S_1 (7×7 -Ge) 及び S_1 (5×5 -Ge) と、Siのダングリングボンド表面単位に起因した損失ピーク S_1 とでは、その損失エネルギーは異なるが、分散関係に強い相関があることが明らかとなった。分散関係の類似性は、これらの表面構造においてダングリングボンドを持つ原子の配列に類似性があることを反映したものである。こういった表面の電子構造の類似性は、UPSやIPESの観測⁷⁾でもみられている。UPSでは、いずれの

表面でも図3に示したような三つのピークが観測されている。ピーク1は、いずれの表面でもフェルミレベルから0.2eV付近にある。これに対して、ピーク2は、Geが吸着して表面構造が変化することにより、フェルミレベルから遠ざかる方向に、ピーク3は近づく方向に、と対照的に変化している。また、IPESから、空準位の方はさほど変化がみられない。これらのことから、EELSで観測された S_1 、 S_1 (7×7 -Ge)、 S_1 (5×5 -Ge) 損失ピークは、ピーク3を始状態、ピークAを終状態とした遷移に基づく損失ピークと考えられる。このピーク3は、高柳らのDASモデル²⁾で表面最外層にあるadatom原子に局在した表面準位と考えられている。従って、 $\text{Si}(7 \times 7)$ -Ge及び $\text{Si}(5 \times 5)$ -Ge 構造では、このadatom原子及びそれと結合している原子が、少なくともGeで置換された構造であることが推察される。

では、 S_2 、 S_2 (7×7 -Ge)、 S_3 (5×5 -Ge) 損失ピークはどうか？ 著者は、DASモデルで第三層目に存在しているdimer結合(歪んだSi-Si結合)に起因していると考えている。それは S_1 、 S_1 (7×7 -Ge)、 S_1 (5×5 -Ge) 損失ピークとは独立に変化し、被覆率の小さい $\text{Si}(7 \times 7)$ -Ge 構造では Si-Si結合に、被覆率の大きい $\text{Si}(5 \times 5)$ -Ge 構造では Ge-Ge結合に起因した損失ピークだからである。

3. おわりに

Si (7×7) 表面にGeを吸着させた時の、EELSにより得られた表面電子構造の変化から、Geがどのように成長するのか、また各損失ピークは構造モデルとどのように対応しているのか、について述べた。この同定が正しいか否か？ $\text{Si}(7 \times 7)$ -Ge 及び $\text{Si}(5 \times 5)$ -Ge 構造の詳細な原子配置が明らかにされる日を心待ちして筆をおく。

参考文献

- 1) R.E.Schlier and H.E.Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
- 2) K.Takayanagi, Y.Tanishiro, M.Takahashi, and S.Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1502 (1985).
- 3) S.Hasegawa, H.Iwasaki, S.-T. Li, and S.Nakamura, *Phys. Rev.* **B32**, 6949 (1985).
- 4) S.Hasegawa, H.Iwasaki, M.Akizuki, S.-T. Li, and S.Nakamura, *Solid State Commun.* **58**, 697 (1986).

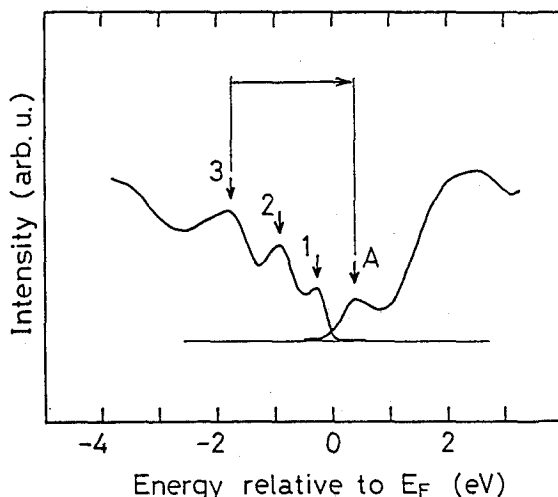


図3. UPS 及びIPESの結果(参考文献7)から考えられる、 $\text{Si}(7 \times 7)$ 表面のエネルギーダイヤグラム。横方向の矢印が、 S_1 遷移に対応する。

- 5) S.Hasegawa, H.Iwasaki, M.Akizuki, S.-T. Li, and S.Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 2336 (1986).
- 6) J.A.Schaefer, J.Q.Broughton, J.C.Bean, and H.H.Farrell, *Phys. Rev.* **B 33**, 2999 (1986).
- 7) P.Mårtensson, W.-X. Ni, G.V.Hansson, J.M.Nicholls, and B.Reihl, *Phys. Rev.* **B 36**, 5974 (1987) ; J.M.Nicholls, and B.Reihl, *Phys. Rev.* **B 36**, 8071 (1987)

お 知 ら せ

・低温センター運営委員の一部交代について

退 任 稔 野 宗 次 教授 (3月31日)

新 任 堀 茂 徳 教授 (4月1日)

・低温センター職員の一部交代について

昇 任 山 本 純 也 氏 (5月1日) 工学部超電導工学実験センター助教授へ

新 任 三 谷 康 範 氏 (5月1日) 日本学術振興会特別研究員より助手に採用

・低温センターだより編集委員の一部交代について

退 任 金 藤 敬 一 氏 (工学部電気工学科)

新 任 伊 藤 利 道 氏 (工学部電気工学科)

新 任 長谷川 繁 彦 氏 (産業科学研究所)

新 任 三 谷 康 範 氏 (低温センター)

低温センター運営組織は次号に掲載します。