



Si の表面構造

塙 輝 雄*

低速電子回折 (LEED) により Si, Ge の清浄表面が超格子構造をとるという事実が見出されて以来、すでに15年が経過した。その間、LEEDは多くの単体、化合物の清浄表面、ガス吸着エピタクシー等の研究に適用され数々の有意義な結果を生み出して来ている。しかし、表面構造の解析とは表面格子の決定のみならず、そこに含まれる表面数層の原子位置の決定であるとするれば、未だ解析例は少なく、かつ簡単な格子に限定されているのが現状で、Si 表面に対しては最も簡単な格子の解析がやっと始められたばかりである。以下、Si を中心として表面構造解析における問題点を整理し、今後の研究の方向について所感を述べることにする。

表面構造は物質との相互作用が強く、表面数原子層しか侵入し得ないような波の回折法によってのみ知ることが出来る。勿論この波は充分なコヒーレンス幅を持つ必要があり、低速電子線は最も利用しやすい波であると言える。しかし、表面をよく反映することは同時に散乱過程が複雑で、簡単な理論では解釈出来ないことを意味する。現在行なわれている LEED の動力的理論 (DT と略、原子内、原子間における多重散乱を充分考慮した回折理論) による構造解析は複雑でかつ莫大な計算を必要とし、大型計算機を自由に利用し得ない限り、実行することは難かしい。

また、表面に垂直な方向は元来回折に関与する原子層が少ないので鋭い回折線は期待されず、この方向の位置決定の精度は低いものとなる。実際の DT 解析は僅かずつパラメーターの異なる一群の表面モデルを作り、その各々に対

して強度曲線 $I_{hk}(V)^*$ を計算し実測の強度曲線と比較することによ行なわれる。従って単位格子に含まれる原子数が多くなると計算量は増大し解析の信頼度は低下せざるを得なくなる。このような理由により現在行なわれている DT 解析は2倍の超格子を対象にする程度で、表面原子層の間隔の決定精度はよくて $\pm 0.1\text{\AA}$ 程に過

表1 Si 表面に見出された表面格子

結晶面	表面格子	関与する物質 (被覆度)	
(111)	8×8	N	
	7×7	cln, Al, In, Ga (0.2~0.6), Sn, Pb, Fe	
	6×6	Au	
	5×5	cln, Cu	
	4×4	In	
	2×2	Fe ($\sim 6 \times 10^{-4}$)	
	5×1	An (0.7~0.8)	
	3×1	Ag	
	2×1	cln	
	1×1	cln: HT phase $> 900^\circ\text{C}$ Cl (~ 0.05), Te (~ 0.01), Fe (~ 0.02)	
		$\sqrt{19} \times \sqrt{19}$	Ni (~ 0.03), Au
		$3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$	Pd
		$2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$	In, Sn, Pd, C, Au, Ag, Al, In, Sn, Pb, Pd,
	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$		
(100)	Silicides		
	2×1	cln, H,	
	1×1	H	
	C (8×2)	Au	
	5×1	Au	
	$\sqrt{26} \times 3$	Au	
	C (4×4)	Al	
C (4×6)	Pd, Cu		
	2×2	Al, Pd, Cu,	
	Silicides		
(110)	4×5	cln	
	2×1	//	
	5×1	//	
	7×1	//	
	9×1	//	

cln は清浄表面

*2次元ミラー指数 (hk) をもつ回折線の強度の加速電圧による変化。

*塙 輝雄 (Teruo HANAWA), 大阪大学工学部電子ビーム研究施設, 教授, 理学博士, 表面物理学

ぎない。

以上は解析法自体に内在する限界であるが、これに実測の回折強度の再現性の問題が加わる。上に述べたように $I_{hk}(V)$ は逆格子空間における表面に垂直方向の (hk) 回折線の強度分布を表現するもので、動力学的効果による微細構造をもつのが普通である。 $I_{hk}(V)$ 曲線の再現性を調べると、(1) 30 eV 以下の部分の再現性は悪い。(2) 小さな (hk) に対する再現性はかなりよく、ピーク位置も 3~4 eV 以内で一致する。(3) 大きな (hk) に対する再現性は一般によくない。等の傾向が認められる。再現性が悪い原因として表面の微妙な差やビーム入射角の僅かな差が考えられるが、DT解析においては計算曲線が実測曲線の微細構造をもよく再現することがモデルの良否を決定する基準となっているので、実験には細心の注意が要求される。

さてここで Si 表面を改めて眺めて見よう。Si は清浄表面、不純物の付着した表面共に多彩な超格子を生み出していることが判る(表1参照)。表において (1×1) は結晶構造から予想される通りの表面格子、 $(m \times n)$ は単位格子ベクトルが (1×1) の m 倍、 n 倍になった超格子を示す。問題は大きな超格子面の構造解析の方法である。先に述べたDT的な解析方法がそのままの形で適用され得ると思えない。余りにも構造パラメータが多すぎるからである。一つの可能性は LEED 以外の実験を工夫する。もしくは理論的な考察を行なうことにより可能な構造モデルを極限まで減少させた上でDTによる回折強度を計算し、実測値と比較する方法である。但し、モデルを制限したとしてもDTの強度計算は莫大となり、信頼出来る結果が得られる保証はない。もう一つの可能性は LEED の回折強度から実験的手段により多重散乱に基づく成分を除去し単一散乱強度を得ることである。もしこれが成功するならば、簡単な運動学的理論(KTと略、一次散乱波の干渉のみを考慮する)に基づく解析が可能になる。実験屋にとって後者の方法はまことに魅力的で、恐らく大きな超格子の解析はこの方法に頼らざるを得ないのではないかとすら考えられている。単一散乱成分を抽出する方法の原理は、

単一散乱は $k-k_0$ に依存し、多重散乱は k, k_0 それぞれに依存するので $(k-k_0)$ を一定に保ちつつ k_0 を変化させて得た強度を平均すれば、多重散乱は打消されるであろうという考えに基づく、ここで k_0, k はそれぞれ入射波、回折波の波数ベクトルである。この方法は、CMTA (Constant Momentum Transfer Averaging) 法と呼ばれ簡単な系に対する検討がかなり行なわれた。その結論はかなり有望で、(1)表面原子層間隔、 d_0 はDT解析の結果と一致する。(2) d_0 の精度を決定する因子は表面層の大きな熱振動である。(3) 多重散乱の打消しがよく行なわれるためには k_0 を小刻みに変化させつつ、出来るだけ広い角度範囲にわたって強度を測定して平均する必要がある、等の事実が明らかになった。また、この方法は多量のデータ収集と処理とを必要とするのでコンピュータの助けなしでは実行困難である。

表面構造の解析に如何なる方法が用いられようと、表面組成の詳しい知識なしでは正しい結果は期待出来ない。勿論、表面分析は非破壊的で十分な感度を持ち、LEED と両立できるものでなければならない。この点で、オージェ電子分光法(AES)がほとんど独占的な地位を占めている。清浄表面の基準は AES により不純物が検出されないこととなっており、このときの不純物の表面濃度は 1/100 モノレヤー程度以下とされている。但し AES の定量性は悪いので絶対値を求めるにはかなりの工夫を必要とする。また AES は表面数層に感度をもつので、表面に不均一相が発生すると、深さの方向の不純物分布が温度により変化するという可能性がある場合、LEED 的構造と AES 的不純物濃度との対応はつけ難い。Si (III) 7×7 は AES 的には清浄とされているが、真に Si 固有の清浄面の構造であるのか不純物に誘発されて発生する構造であるのか判別は難かしい。表1に見られるように微量不純物の存在が関与していると思われる構造が存在するからである。勿論、表中には吸着構造と思われる例も存在する。

もし真に表面最外層のみに感度をもつ適当な実験手段があるならば、少なくとも吸着構造は

容易に区別され、超格子モデルの構成にも有力な手掛かりを与え得るであろう。この観点から、低エネルギーイオン散乱分光法 (ISS) と LEED との組み合わせが注目され、我々も最近装置を完成させた所である。ISS は数 KeV 以下の稀ガスイオンの表面原子による弾性散乱を解析するもので、最外層の組成分析と同時に、

Shadowing 効果による最近接原子配列に関する情報をも与えることができる。

我々は LEED の CMTA 法と ISS により超格子の構造解析を志しているが、時々表面とは不確定性原理の支配する世界ではないかと思うことがある。