Si(001)表面へのアルカリ金属吸着

東北大学理学部 河野省三*

Shozo KONO: Alkali-metal Adsorption on the Si(001) Surface

A review of the authors' studies of alkali-metal adsorption on the Si (001) surface has been presented. Experimental techniques used are angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy (ARUPS) and X-ray photoelectron diffraction (XPD). We showed from ARUPS and XPD that alkali-metals on the Si (001) at its saturation do not form one dimensional chains of alkali metal but form what we call a double-layer of alkali atoms. Negative electron affinity (NEA) surfaces which are formed by exposing the alkali-saturated Si (001) 2X1 surfaces to oxygen are also studied by XPD and ARUPS. A model of the NEA surfaces is presented in which the double-layer arrangement of alkali atoms is preserved.

1. はじめに

半導体表面上へのアルカリ金属吸着の研究は、負電子親和力(Negative Electron Affinity; NEA)表面の実現や半導体表面の化学処理におけるアルカリ金属の触媒作用の研究などの実際の観点からも重要であるが、純粋な表面物性研究の観点からも興味深い。特に Si (001) 表面へのアルカリ金属吸着は、その典型であり、今までに多くの研究が成されている。Goldstein¹⁾とLevine²⁾はO/Cs/Si (001)表面のNEA化の機構を調べる目的でCs/Si (001)表面を最初に研究した。HoltomとGundry³⁾も同様にCs/Si (001)表面をLEED(低速電子回折), AES(オージェ電子分光)等で調べている。これらの研究で仮定されたアルカリ吸着モデルを第1図(a)に示す。すなわち、アルカリ原子は、下地Si(001)表面が作るSiのダイマー(Dimer)列上に一次元鎖となって並んでいる(アルカリ金属一次元鎖モデル)。しかも、このモデルではアルカリ金属鎖は金属的電子状態を有していることが期待される^{4, 5)}。この一次元鎖モデルは、その後のアルカリ/Si(001)吸着系の研究においてそのまま信じられていた。著者たちは、光電子分光と

光電子回折を主な手段として、これらアルカリ/Si(001)吸着系を最近研究しているが、上に述べたアルカリ金属一次元鎖モデルとは根本的に異なる結論を得ているので、それについて述べる。

2. 光電子分光と光電子回折

固体表面には固有の価電子状態(表面電子状態)が存在し、その結合エネルギーは電子の波数ベクトルの表面並行成分の関数として変化(分散)を示す。この分散の測定には角度分解紫外光電子分光(ARUPS; Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)が最適である。第2図(a)にARUPSの模式図を示す。試料表面は希ガス共鳴線(通常HeI, $h\nu = 21.2$ eV)で励起され、放出される光電子のエネルギーと角度が分子分光器によって分析される。検出の方位角 ϕ を一定にし、極角 θ を図のように変化させる。光電子放出において電子のエネルギーと波数ベクトルの表面並行成分は保存されるので、検出光電子の角度とエネルギーから、結局第2図(b)のように表面電子状態の分散関係を求めることができる⁶⁾。

光電子分光において励起光のエネルギーを軟X線($h\nu \sim 1000$ eV)領域とし、吸着原子の内殻電子を励起し、その内殻光電子強度の角度分布を測

* 現所属 東北大学科学計測研究所

第1図 Si(001) 2×1 表面上のアルカリ金属飽和吸着の模式図。(a) 以前より信じられていたアルカリ金属一次元鎖モデル (b) XPD, ARUPS等から提唱されているアルカリ金属2層モデルとそれに矛盾しないNEA構造。灰色太丸はアルカリ原子で、破線の白丸はNEA表面での酸素原子位置である。下地Si(001)表面はダイマー 2×1 構造が仮定されている。

第2図 角度分解紫外光電子分光 (ARUPS) 測定の様式図(a) とそれにより求められる表面電子状態の分散関係(b), X線光電子回折 (XPD) 測定の様式図(c) と光電子回折現象の様式図(d)。

定するとX線光電子回折 (XPD; X-ray Photoelectron Diffraction) パターンが得られる。オージェ電子についても同様の回折 (AED; Auger Electron Diffraction) パターンが得られる。これらXPD, AEDは表面近傍における光電子やオージェ電子の散乱・回折現象に由来する(第2図(d)参照)ので、それを解析することにより、表面原子位置決定を行うことができる。第2図(c)にXPDの測定の様式図を示す。試料表面を軟X線(通常Al, Mg $K\alpha$ 特性線)で励起し、吸着原子の内殻から励起される光電子強度を、一定の取り出し角 θ_i で、試料を表面法線回りに回転させながら測定する。これにより、光電子強度の方位角(ϕ)回折パターンが得られる。回折パターンは運動学的に解析することができ、表面原子構造を求めることができる。

3. アルカリ金属飽和吸着 Si(001) 表面のARUPS⁷⁻¹⁰⁾

第3図(a)にKが飽和吸着した単分域Si(001)

第3図 (a) Kが飽和吸着した単分域 (Single-Domain) Si(001) 表面の ARUPS スペクトル (He I 励起). 光電子の測定極角 θ は表面ブリリアン・ゾーンの $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ 方向 (短軸方向). (b) 表面電子状態の分散関係, $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ 方向と $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ 方向 (長軸方向).

2×1 -K 表面の ARUPS スペクトルを示す⁸⁾. Si(001) 表面はその対称性から通常は 2×1 と 1×2 の二分域が存在するのであるが, 単分域 (Single-Domain) 表面は, その内の片方を優先的に成長させた表面である¹¹⁾. スペクトルにおいて, 単分域 2×1 表面の長方形のブリリアン・ゾーンの短軸 ($\bar{\Gamma}-\bar{J}$) 方向に検出極角 θ が変えられている. これらのスペクトルと $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ (ブリリアン・ゾーンの長軸) 方向で測定された同様のスペクトルを分散関係に書き替えたものを第3図(b)に示す. 図中の S_1 と S_2 バンドが最終的に表面電子状態の分散であると同定された (ただし, 点線部分は不明である). これらの分散から分かるように, Si(001) 2×1 -K 表面の表面電子状態はフェルミ準位下 0.8 eV から存在し始め, 決して金属的電子状態 (つまり, フェルミ準位を切る電子状態) を持っておらず, 先に述べたアルカリ金属一次元鎖モデルと大きく矛盾している. 他の Cs, Na/Si(001) 系についても同様の結果が得られている¹⁰⁾.

4. アルカリ金属飽和吸着 Si(001) 表面の XPD^{9, 12-14)}

アルカリ金属一次元鎖モデルが正しくないということはこの系に対する XPD の結果から決定的となる. 第4図は K 飽和吸着 Si(001) 2×1 -K 表面の K2p 準位の XPD パターンの実験と運動学的計算との比較である¹²⁾. 図中の破線はアルカリ金属一次元鎖モデルに対する計算結果であるが, 実験との不一致は明らかである. アルカリ金属一次元鎖モデルと異なるモデルが多数試みられたが, 最終的に第1図(b)で示される“アルカリ2層モデル”に対する計算結果 (第4図中の実線) が実験と良い一致を示した. アルカリ2層モデルでは一次元状に並ぶアルカリ原子が2層になっており, 第1層と第2層との垂直距離は約 1.1 Å である. 第1図(b)中の下地 Si(001) ダイマー列との位置関係は XPD のデータからは決められず, 残念ながら仮定である. Si(001) 2×1 -Cs 表面について

第4図 K 飽和吸着 Si(001) 表面からの K2p XPD パターン. 黒丸は実験点であり, 点線はアルカリ金属一次元鎖モデルに対する理論計算, 実線はアルカリ 2 層モデルに対する理論計算である. 挿入図は測定の様式図である.

も同様の解析結果が得られている¹³⁾. また, Si(001) 2×1 -Na 表面についても最近同様の XPD の結果を得た¹⁴⁾.

アルカリ 2 層モデルでは, アルカリ吸着量がアルカリ金属一次元鎖モデルのその 2 倍になっている. このことより, 表面電子状態に与えられる電子数は偶数となり, 表面が半導体的であることが予想される. また, 最近ではアルカリ 2 層モデルを基にした表面電子状態の理論計算が成されており¹⁵⁻¹⁸⁾, 先に述べた第3図の分散関係と定性的に一致した結果が得られている. ごく最近では, アルカリ 2 層モデルを支持する実験結果がいくつか報告されている¹⁹⁻²¹⁾.

5. NEA 表面の XPD と ARUPS^{22, 23)}

アルカリ 2 層モデルは NEA 表面の発生機構の再検討を促している. つまり, 今までの NEA 発生機構はアルカリ金属一次元鎖モデルに基づいているからである²⁾. O/Cs/Si(001) および O/K/Si(001) NEA 表面に対する XPD と ARUPS の研究を最近行った^{19, 20)}. XPD についての驚くべき結果は, アルカリ 2 層構造が NEA 表面においても保存されていることである. これは, アルカリ原子からの XPD パターンが NEA 表面においても, 先のアルカリ飽和吸着表面に対するそれとほとんど変化しないことで分かる. それでは, アルカリ 2 層構造のどのような位置に酸素が存在して,

第5図 O/Cs/Si(001) NEA 表面の O 1s XPD パターンの実験と理論との比較。点線は第1図(b)の構造モデルに基づく運動学計算結果であり、実線は実験曲線である(実線に付随する点は実験点)。図の様式は第4図とほぼ同じである。

NEA 表面が実現しているのであろうか。それを分からせるためには、酸素内殻(O 1s)からの XPD パターンを測定・解析すればよい。第5図は O/Cs/Si(001) NEA 表面の O 1s XPD パターンである。計算のパターンは第1図(b)の酸素位置を基に運動学的に計算されたものである。このモデルでは、先に述べたようにアルカリ2層構造が保たれていることが注目される。酸素原子位置の詳細は原著論文^{19, 20)}に譲るが、表面に垂直方向には、第2層アルカリ原子とほとんど同一レベルに酸素が存在し、表面方向では、第1図(b)に見るように、すこし第1層アルカリ原子に寄った位置を占めている。下地 Si 表面との相対的位置関係は XPD のデータだけでは確定できないが、単純に考えれば、下地 Si(001) 2×1 表面の元々のダングリング・ボンド(Dangling Bond)と酸素原子が結合した第1図(b)のような配置をしていることが想像されるが、確定したことは今後の研究を

待たなければならない。

第1図(b)の構造モデルを基にした NEA 表面の電子状態の理論的計算はまだない。実験の立場からは、ARUPS を用いた研究がまず必要である。測定結果の詳細については、文献²⁰⁾に譲るが、表面はやはり半導体的である。

6. おわりに——アルカリ金属吸着量依存性と下地温度依存性

前節までは、ほぼ室温(正確には約 50°C)の Si(001) 表面にアルカリ金属が飽和吸着してできる 2×1 周期の表面と、さらに酸素が吸着し、仕事関数が最小となる NEA 表面(やはり表面周期は 2×1)について述べた。飽和吸着に至るまでのアルカリ金属吸着 Si(001) 表面の性質についてはまだ未知の点が多い。

この点について最近行った LEED 観察や XPD, ARUPS 測定については、紙面が尽きたことと研

究が途上であることから、割愛せざるを得ない。
しかし、飽和吸着に至る途中の吸着量で、以前の
研究では見いだされていなかった多くの表面超周
期構造を見いだしたことをいい添えておきたい²¹⁾。

文 献

- 1) B. Goldstein: *Surf. Sci.* **35**, 227 (1973).
- 2) J.D. Levine: *Surf. Sci.* **34**, 90 (1973).
- 3) R. Holtom and P.M. Gundry: *Surf. Sci.* **63**, 263 (1977).
- 4) H. Ishida, N. Shima and M. Tsukada: *Phys. Rev.* **B32**, 6246 (1985).
- 5) S. Siraci and I.P. Batra: *Phys. Rev.* **B37**, 2955 (1988).
- 6) 例えば、表面物性工学ハンドブック、小間、八木、塚田、青野編(丸善、1987)p.190
- 7) Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki and S. Kono: *Phys. Rev.* **B36**, 9801 (1987); *Phys. Rev.* **B39**, 1125 (1989).
- 8) Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono and T. Sakamoto: *Phys. Rev.* **B39**, 5524 (1989).
- 9) S. Kono, Y. Enta, T. Abukawa, T. Kinoshita and T. Sakamoto: *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, 75 (1989).
- 10) Y. Enta, S. Suzuki and S. Kono: *Surf. Sci.* **242**, 277 (1991).
- 11) T. Sakamoto and G. Hashiguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L78 (1986).
- 12) T. Abukawa and S. Kono: *Phys. Rev.* **B37**, 9097 (1988).
- 13) T. Abukawa and S. Kono: *Surf. Sci.* **214**, 141 (1989).
- 14) T. Abukawa, T. Okane, and S. Kono: to be published.
- 15) M. Tsukada, N. Shima, Z. Zhu, H. Ishida, and K. Terakura: "Proc. NATO Advanced Workshop on Metallization and Metal-Semiconductor Interfaces" ed. I.P. Batra, (Plenum Press, New York, 1989) p. 351.
- 16) I.P. Batra: *Phys. Rev.* **B30**, 3919 (1989).
- 17) H. Ishida and K. Terakura, *Phys. Rev.* **B40**, 11519 (1989).
- 18) Y. Morikawa, K. Kobayashi, K. Terakura and S. Blugel: *Phys. Rev. B*, in press.
- 19) T. Abukawa, S. Kono and T. Sakamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L303 (1989).
- 20) S. Tanaka, N. Takagi, N. Minami and M. Nishijima: *Phys. Rev.* **B42**, 1868 (1990).
- 21) A.J. Smith, W.R. Graham and E.W. Plummer: *Surf. Sci.* **243**, L37 (1991).
- 22) T. Makita, S. Kohmoto and A. Ichimiya: *Surf. Sci.* **242**, 65 (1991).
- 23) T. Abukawa, Y. Enta, T. Kashiwakura, S. Suzuki, S. Kono and T. Sakamoto: *J. Vacuum Sci. & Technol.* **A8**, 3205 (1990).
- 24) T. Abukawa, T. Okane and S. Kono: *Surf. Sci.* in press.