

## 低速電子回折における菊池像の 固体表面物性研究への応用

学習院大理 村田好正  
村上俊一

菊池バンド、菊池線と呼ばれている現象が、高速電子回折で1928年菊池正士先生により発見されて久しい。<sup>1)</sup> その間 Kainuma による菊池バンドの解釈など、<sup>2)</sup> 多くの研究がなされてきているが、<sup>3)</sup> 菊池像そのものの研究が主で、物性研究への応用はほとんど行なわれていない。我々はMgO(001)劈開面を用いて、低速電子の菊池像について、低速電子回折(LEED)に特徴的な現象である表面波共鳴と結びつけて、非常に顕著な(200)バンドを観測した。そしてその強度の温度変化から、MgO劈開面の表面原子層が150℃近傍で相転移すると考えるとうまく実験事実が説明できる興味ある測定結果を得た。そして低速電子のエネルギー損失スペクトルの測定により、表面原子の再配列という考えが妥当であることを確かめた。

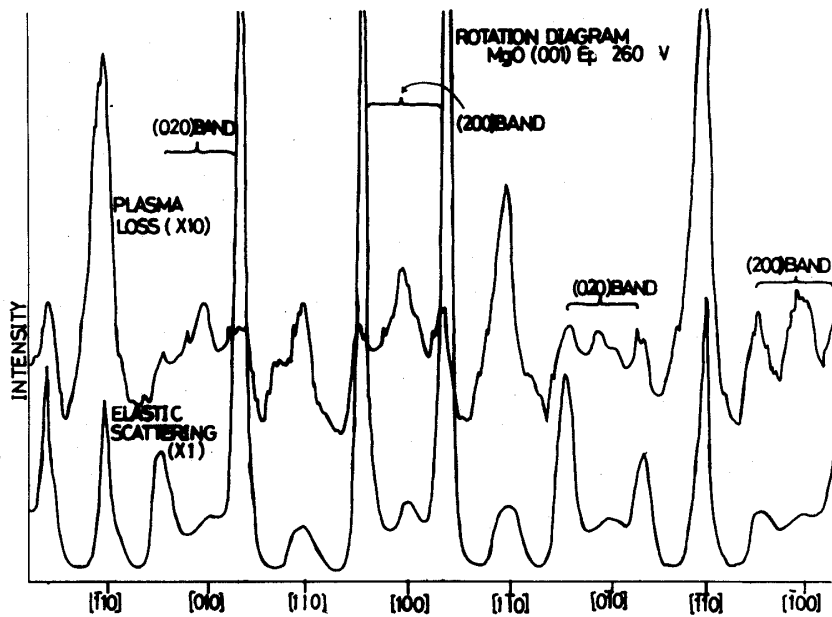


図1. MgO(001)劈開面の低速電子回折の回転図形(加速電圧260V)。  
下は弾性散乱電子, 上はプラズマ損失電子

大気中で劈開した結晶を試料とし、電子を結晶面に垂直に入射させ、入射線のまわりに結晶をまわしながら、〔001〕軸に 30° の方向への散乱電子を検出し、回転図形を観測した。フォノン損失を含む弾性散乱電子と、プラズマ損失に対応する 25eV 損失の回転図形を、加速電圧 260V の場合について図 1 に示す。(200) band 等と示してある対のピークで挟まれる部分が菊池バンドである。菊池バンドと {110} 方位上の回折斑点に強いピークが観測されているが、菊池バンドは弾性散乱にだけ現われているのに対して、回折斑点はプラズマ損失にもかなりの強度があり、後に述べるように共に表面波共鳴により生じたピークであるが、散乱過程は異なっていると思われる。また菊池バンドは、高速電子回折で見られるバンドの強度曲線とは大いに異なり菊池線の excess line に似た形になっている。

図 2 に加速電圧を 160 ~ 260 V まで 5V 間隔で測定した弾性散乱電子の回転図形の一部を示す。(200) バンドは 185, 225, 255 V 近傍で非常に強度が増大している。また〔110〕方位上では 185, 230 V で強められている。(200), (220) Bragg 斑点はそれぞれ 100, 230 V で観測され、MgO の格子定数  $4.213 \text{ \AA}$  を用いると、平均内部電位は 35V となる。これを用いて表面波共鳴が起きる加速電圧を求めてみると、図 2 の加速電圧の領域では (51), (44), (53) ロッドに対応して、185, 236, 253V となる。これらの値から、先に述べた (200) バンドが強くなるどころ、〔110〕方位上での強度の増加は表面波共鳴によるものであると断定できる。ただし 230V は (220) 回折斑点との同時

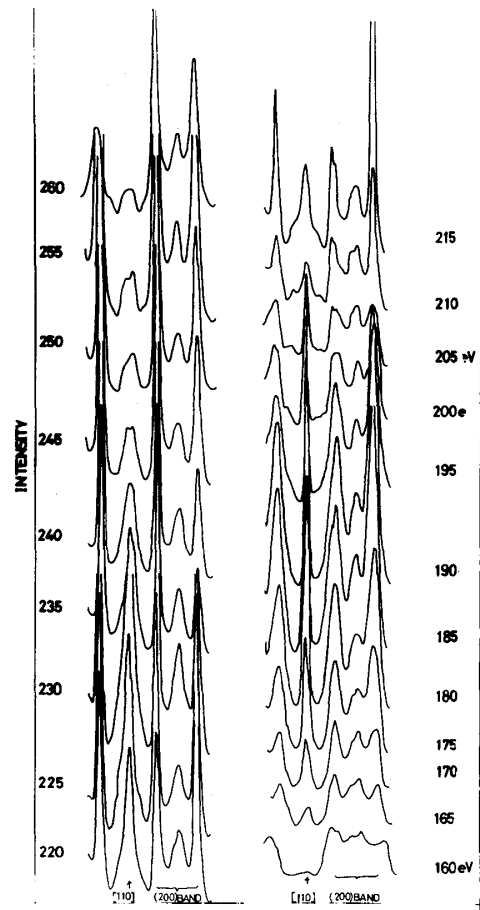


図 2. 弾性散乱電子の回転図形の入射エネルギー依存性、図中の左右の数字は加速電圧 (V 単位) を示す。

反射になっている。上述のように菊池バンドはフォノン損失のみに現われ、excess lineのような形をしていることから、くわしい議論は省略するが、表面波共鳴を生じさせる表面に沿って走る回折波は、表面第一層の原子層近傍を走ると考えることができる。(すなわち表面電子系である。)従って表面波共鳴により強められた菊池バンドの散乱電子は、結晶表面に関して多くの情報をもっていると考えることができる。

図3に加速電圧260Vでの(200)バンドのピークの高さの温度依存性を示す。白丸は温度を上げて行ったとき、黒丸は下げてきたときで、図には示していないが、黒丸は室温附近では図中の黒丸の延長線上にある。

×印は黒丸の延長線の値を白丸から差し引いたもので、この図よりMgO(001)劈開面は2つのDebye温度 $\theta_D$ を持ち、400°K以上に加熱すると、室温にもどしても、Debye温度が劈開面と異なる値になる。Debye-Waller因子は回折斑点に対して運動学的回折理論では $\exp(-2M)$ 、動力的理論では $\exp(-M)$ となるが、×印はそれぞれ $\theta_D$ は190, 135°K、黒丸部はそれぞれ900, 640°Kとなり、後者はバルクのMgOの $\theta_D$ にほぼ等しい。それに対して前者はその $\frac{1}{2}$ という小さな値で、表面のDebye温度がバルクの約 $\frac{1}{2}$ であることを考えると、異常に小さな値であるといえる。

このことから400°K近傍で一種の相転位が起きていると考えられる。この不可逆な相転位と、小さな $\theta_D$ の原因として、吸着水と表面原子層の原子の再配列の2つが考えられる。前者はAuger電子分光の測定により否定できた。後者のモデルはMgOのDebye温度が高いため、劈開時は表面第一層にある $Mg^{++}$ ,  $O^{--}$ のイオンが同一平面上にある準

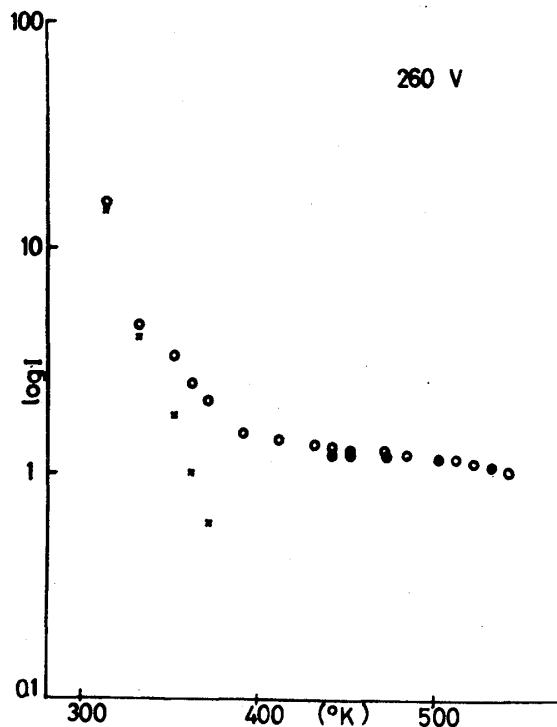


図3. 表面波共鳴での(200)菊池バンドの強度の温度依存性, 横軸は温度(°K)

安定状態にあり、加熱処理により、NaCl型結晶で推測されている<sup>4)</sup>のと同じ構造の $O^{2-}$ が $Mg^{++}$ に比べて上に飛び出す安定状態に転位すると考えられる。そうすると、準安定状態はポテンシャルの井戸が浅いため、小さな $\theta_D$ となり、図3の温度変化が不可逆過程になることも説明できる。これは110Vの加速電圧で測定したエネルギー損失スペクトルで、 $Mg^{++}$ の $(2p)^6$ の電子が、主に3sおよび3d電子が作る伝導帯( $\Gamma$ 点でそれぞれ $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{25'}$ の対称性のバンド)へ遷移するときの非弾性散乱電子の強度変化によっても支持された。また準安定状態のときにのみ菊池バンドの強度の増大がみられることは、電子は格子振動の光学枝の縦波を励起する断面積が大きいことを考えあわせると、このモデルでいろいろな実験事実がよく説明できる。

このように結晶表面に局在した回折波すなわちバンドギャップ内の電子を用いることにより、菊池像が固体表面物性の研究に大いに利用できることを示すことができた。そしてこれらの回折の機構などにまだ不明な点が多いので、討論していただきたく、話題を提供した。

#### 参 考 文 献

- 1) S. Kikuchi, Proc. Imp. Acad. Japan, 4 (1928) 271, 275.
- 2) Y. Kainuma, Acta Cryst. 8 (1955) 247.
- 3) 大槻義彦, 日本物理学会誌 30 (1975) 322.
- 4) G. C. Benson, P. I. Freeman and E. Bempsey, J. Chem. Phys. 39 (1963) 302

### MOS構造の界面準位の模型計算

広大・工 大 阪 之 雄

金属と $SiO_2$ 膜とSiよりなるMOS構造は、実用的に広く用いられ、またTechnology的には最も完全な界面と考へられている。この $SiO_2-Si$ の界面に、Siのdirect gap中に存する界面準位の存在が知られている。この準位の性質については、例えば、Goetzberger, Heine, Nicollianによるcharged centerによる模型があるが、実際