

## Si(111) 7×7再構成表面の原子構造

分子研 星野敏春, 塚田捷

1959年に Schlier と Farnsworth<sup>(1)</sup> が低速電子回折で Si(111) 表面に 7×7 超周期構造の存在するのを見出して以来, 多くの模型<sup>(2)</sup> が提唱されたが未だ確立した模型はない。しかしながら, 最近の実験の発展はめざましくかなりの事実が明らかになった。以下で要点をまとめると,

1) 反射高速電子回折 (RHEED)<sup>(3)</sup>; Si(111) 7×7 表面には  $2a$  ( $a$  は Si の下地の単位胞の一边) の大きさで正三角形状に何らかの異常散乱体が存在し, これが 7×7 の周期で配列している。

2) 反射電子顕微鏡 (REM)<sup>(4)</sup>; 7×7 構造とそれより高温の 1×1 構造との間の相転移を温度の変化で調べることにより 7×7 構造の場合 step 端は zig-zag であるが, 1×1 構造の step 端は smooth になることを観測した。これから 7×7 構造は空格子あるいは吸着子 (Si) が周期的に並んだものであると提案している。

3) He 原子散乱 (He atom scattering  $\sim 0.063\text{eV}$ )<sup>(5)</sup>; 表面には振巾  $\sim 3\text{a.u.}$ , 周期  $\sim 80\text{a.u.}$  もある大きな電荷のしわがあることを観測している。

4) イオン散乱 (Ion ( $\text{He}^+$  0.15~1.0 MeV) scattering)<sup>(6)</sup>; 表面に垂直な大きい原子歪 ( $\sim 8\text{a.u.}$ ) が生じている。その詳細についてはまだわからない。

5) Si(111) 7×7 / H 系での低速電子回折 (LEED)<sup>(7)</sup>; Si(111) / H での LEED パターンは清浄表面のものより比較的単純になり, その解析より単位胞は大きく 2 種類の区域に分れる。

以上の実験結果を説明するためにいくつかの模型が提唱された。Yndurain<sup>(8)</sup> は 7×7 構造の単位胞は raised 原子の集団と lowered 原子の集団から成る模型を提唱した。この模型は He 原子散乱 (実験 3), イオン散乱 (実験 4) および Si(111) 7×7 / H での LEED 解析 (実験 5) を説明するが, RHEED (実験 1) と REM (実験 2) に矛盾する。一方, Phillips<sup>(9)</sup> は単位胞の約半分の表面原子がめけている模型を提唱した。この模型はいろいろな実験事実 (2~5) と合うが, RHEED (実験 1) とは矛盾する。

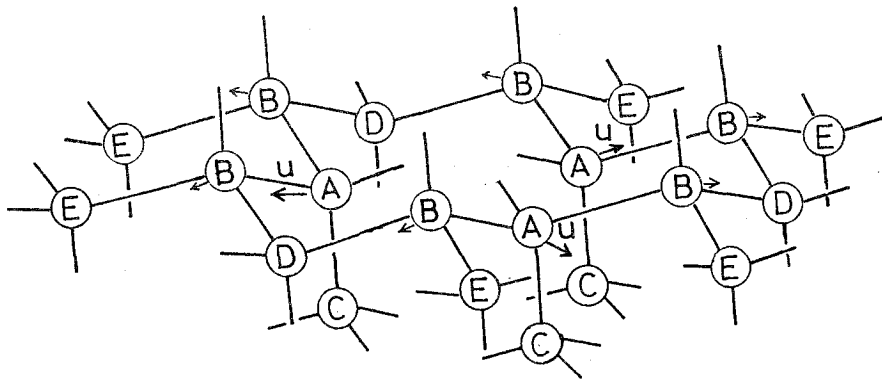
我々は DV-X $\alpha$  リラスタ法を用いて清浄および吸着子のある場合に表面空格子と電子状態の関係を調べ, 空格子模型はいろいろな系

での電子分光の実験を説明することを示した。<sup>(10)</sup> 今回、RHEED(実験  
 1)で求まっている異常散乱体が空格子だと考え、その空格子のま  
 わりの原子歪によるエネルギー利得の微視的機構を調べた。計算方  
 法はすでにSi(111)2x1表面の微視的機構を明らかにするため用いた  
 化学擬ポテンシャル法である<sup>(11)</sup>。計算によると空格子が3個正三角  
 形状に並んだ場合に、単独に1個存在する場合よりも大きなエネル  
 ギー利得が生じる。<sup>(12)</sup> 表面系の空格子のまわりの原子歪エネルギー  
 を計算する際に、1個の空格子の場合は図1a, 3個の空格子の場合  
 は図1bで示したりラスタ内のボンドエネルギーの変化を考慮し  
 た。すべてのボンド長さは一定(4.44 a.u.)としてA, B原子だけ  
 が動くと仮定すると1個の空格子の場合は(図1a) A原子の横方向の  
 動き $u_1$ のみで、3個の空格子の場合は $A_1, A_2$ 原子の横方向の動き $u_1,$   
 $u_2$ のみで表面原子の配置は決まる。1個の空格子のまわりの歪エネ  
 ルギーは表面原子当り $\sim 1.0$  eVであるが、3個ある場合には $\sim 1.3$  eV  
 にもなる。このエネルギー利得は主に表面原子の混成軌道の再混成  
 による。化学擬ポテンシャル法によると、価電子間のボンド相互  
 作用は $V_{ab} + V_{ba}$ で書ける。ここで $a, b$ は互いに向かい  
 合っている混成軌道であり、それぞれ $sp^{X_1}, sp^{X_2}$ であるとすると、

$$V_{ab} + V_{ba} = (2V_{3s3s} + (\sqrt{X_1} + \sqrt{X_2})(V_{3s3p\sigma} + V_{3p\sigma3s}) \\
 + 2\sqrt{X_1 X_2} V_{3p\sigma3p\sigma}) / (1 + \sqrt{X_1})(1 + \sqrt{X_2})$$

とかける。ここで $V_{ij}$ は原子軌道間の相互作用の強さ(表I)  
 である。

fig. 1a The surface cluster including a single vacancy. The  
 displacement  $u$  determines the positions of surface atoms.  
 The surface atoms move along the arrows.



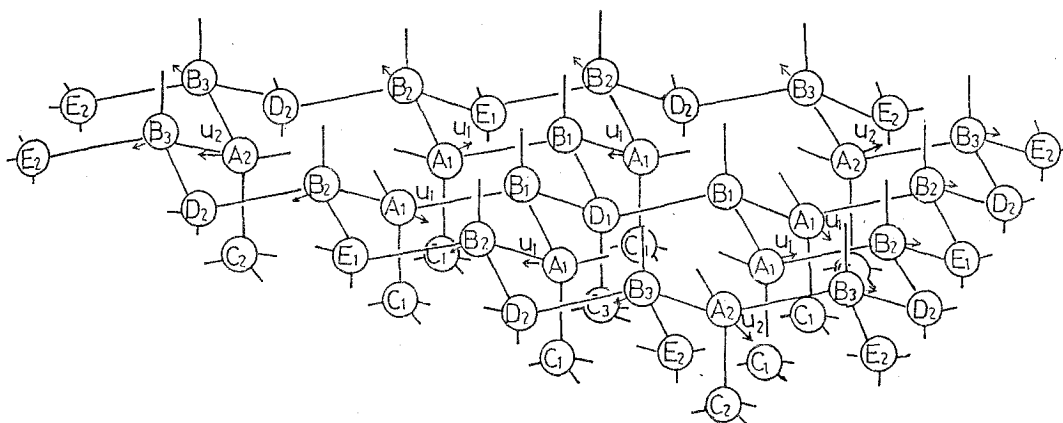


fig. 1b The surface cluster including three vacancies. The displacements  $u_1$  and  $u_2$  determine the positions of surface atoms. The surface atoms move along the arrows.

Table I. Potential matrix  $V_{i,j}^{1,m}$  and overlap integrals  $S_{i,j}^{1,m}$  between Si atoms.

|                          | $V_{i,j}^{1,m}$ (eV)                             | $S_{i,j}^{1,m}$ |
|--------------------------|--|-----------------|
| valence-valence          | $i, j = \text{nearest neighbor (bulk distance)}$ |                 |
| 3s-3s                    | -1.70  | .27             |
| 3s-3p $\sigma$           | -4.20  | .41             |
| 3p $\sigma$ -3s          | -1.04  | .41             |
| 3p $\sigma$ -3p $\sigma$ | -1.72  | .33             |
| 3p $\pi$ -3p $\pi$       | -1.19  | .27             |

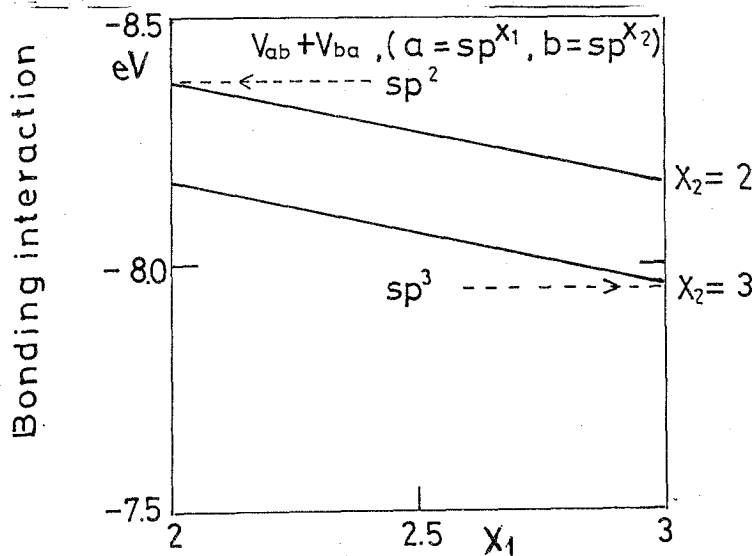
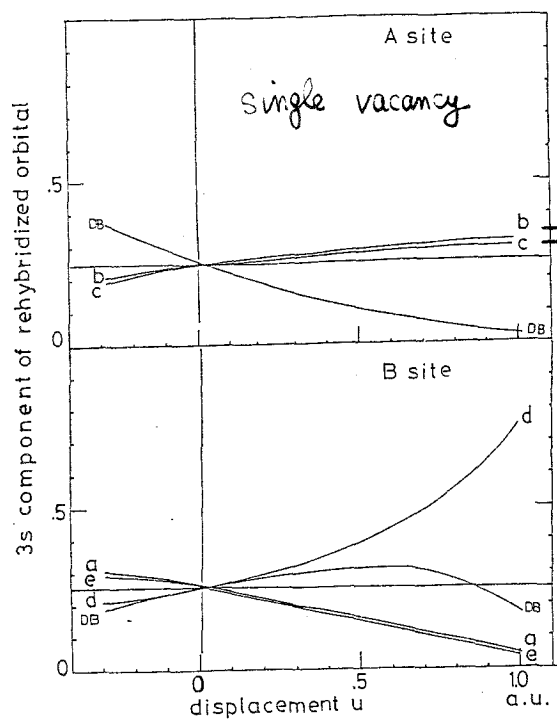


fig. 2  
The interaction of bonding  $V_{ab} + V_{ba}$  between two opposite hybrids a and b depending on the rehybridization.

図2は  $V_{ab} + V_{ba}$  の  $X_1, X_2$  依然性を示している。  $X_1 = X_2 = 3$  ( $a = sp^3, b = sp^3$ ) の場合  $-7.96 \text{ eV}$  であるが、  $X_1 = X_2 = 2$  ( $a = sp^2, b = sp^2$ ) の場合  $-8.36 \text{ eV}$  となる。 ボンドは  $s$  成分が増えるほど強くなる。 表面においてはダングリングボンド(DB)はボンドを作らないが、バックボンド(BB)のみがボンドを作ってエネルギーをかせげる。 そのことから考えると、表面原子のBBを作る混成軌道に  $s$  成分が増えるように、表面原子は再構成すると考えれる。 1個の空格子の場合にはA原子でBBを作る混成軌道(A siteの  $b, c$ )は  $sp^2$  軌道的になるが、B原子ではそのような効果はない(fig.3)。一方、3個の空格子が正三角形に並んでいる場合には  $A_1, B_1$  原子共にBBを形成する混成軌道は平均的に  $sp^2$  軌道的になる (fig.4)。 以上により、3個の空格子は正三角形に並んだかと思える。 そのまわりのエネルギー利得も大きい。

図3,4でDBのほとんどが  $p$  軌道的 ( $-5.6 \text{ eV}$ ) になっているのに気づく。 それ故、もし  $7 \times 7$  構造で単位胞の区域Aがこの3個の空格子から作られていると考えると、残りの区域Bに電荷移動が生じる(図5)。なせなら区域AのDBは  $p$  軌道的 ( $-5.6 \text{ eV}$ ) であるのに、区域Bでは表面原子が理想位置にあるとすると  $sp^3$  軌道 ( $-7.4 \text{ eV}$ ) であるので、区域AのDBから区域BのDBに電荷移動が起こる。 その電荷移動が推進力となり、区域Bの表面原子がもち上がり  $sp^3$  が  $s$  軌道的 ( $-12.8 \text{ eV}$ ) になれば、ますます大きいエネルギー利得が期待できる。 そこで図5に示したような模型が考えれる。 区域Aと区域Bの間で生じる電荷移動の効果についてはこれから調べる予定である。



最近のめざましい実験技術の  $sp^3$  発展から考えて、もっと正確で詳細な結果が近い将来に期待できると思える。

fig.3 The  $3s$  components of rehybridized orbitals on surface atoms depending only on the positions of surface atoms. The vertical lines indicate the value of  $u$  which determine the surface structure of total energy minimum.

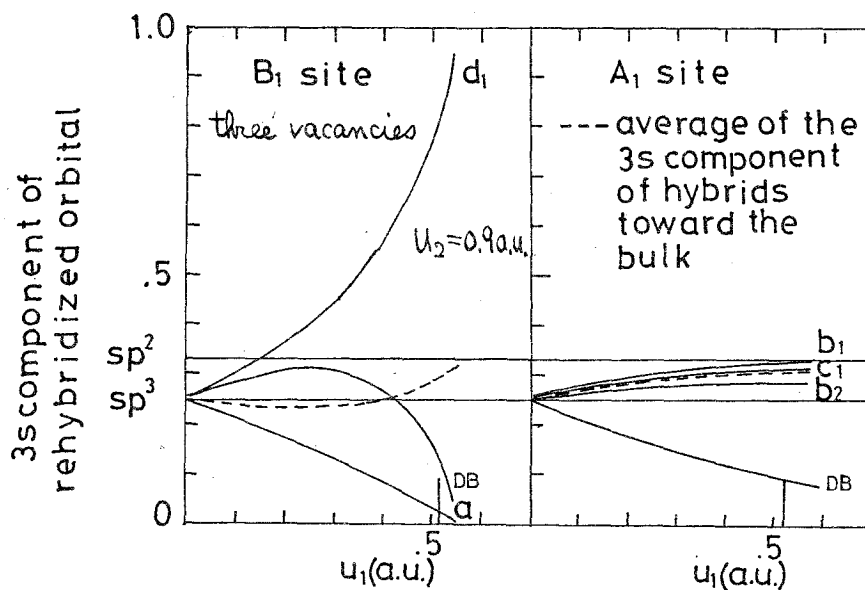


fig.4 The same quantities shown in fig.3. The parameters  $u_1 = .52 \text{ a.u.}$  and  $u_2 = .9 \text{ a.u.}$  determine the surface structure of total energy minimum.

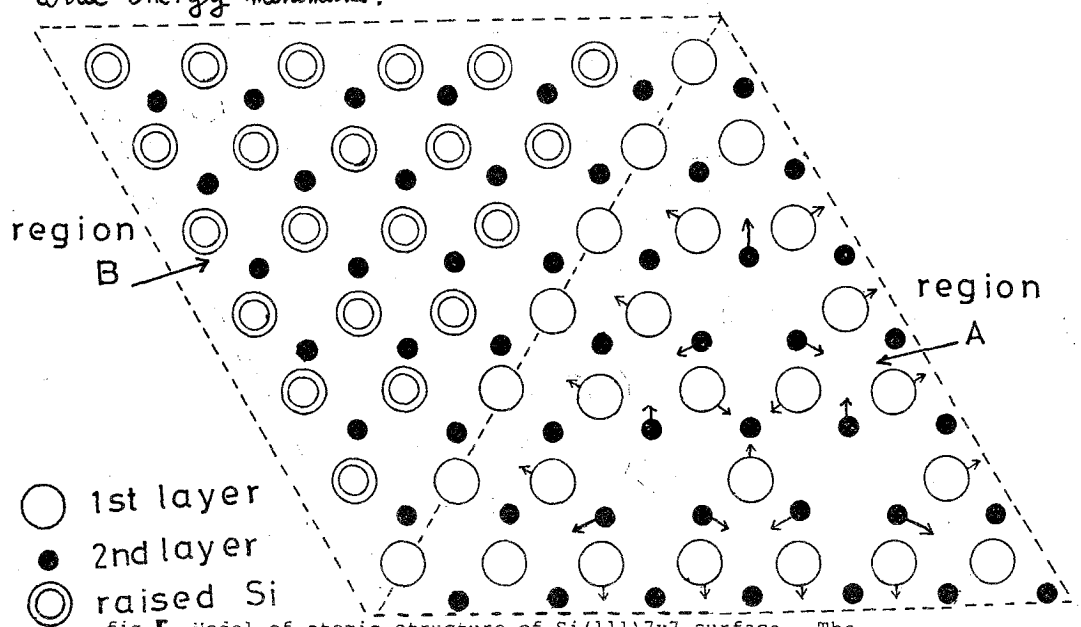
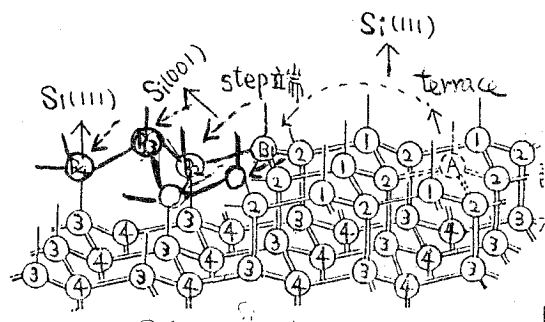


fig.5 Model of atomic structure of Si(111)7x7 surface. The region A contains only three vacancies and the atoms on the region displace along the arrows. The atoms on the region B are raised from the ideal positions. Some atoms may remain at the ideal positions.

## References

- 1) R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 917.
- 2) W. Mönch, *Surf. Sci.* 86 (1979) 672.
- 3) S. Iino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1277.
- 4) N. Osakabe, Y. Tamishiro, K. Yagi and G. Honjo, *Surf. Sci.* 109 (1981) 353.
- 5) M. J. Cardillo, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 4279.
- 6) R. J. Cuberston, L. C. Feldman and P. J. Silverman, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 2043.
- 7) E. G. McRae and C. W. Caldwell, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 925.
- 8) F. Yndurain, *Solid. State Commun.* 39 (1981) 925.
- 9) J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 905.
- 10) K. Nakamura, T. Hoshino, M. Tsukada, S. Ohnishi and S. Sugano, *J. Phys. C* 14 (1981) 2165; M. Tsukada and T. Hoshino, to be published in *Intern. J. Quantum. Chem.*; T. Hoshino and M. Tsukada, to be published in *Surf. Sci.*.
- 11) K. Suzuki and T. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 49 (1980) 1055.
- 12) 空格子の形成エネルギー(損失) $\Delta E$  の寄与は無視していい。  
以前(1981, 日本物理学会, 2aMM6), terrace (DB 1個)  
から step (DB 2個) に原子が移動することにより空格子が

形成せざるとして(図E),  $\Delta E$  の計算を報告した。しかしながら, 多くの原子が terrace から step に移動すると  $B_1$  の隣に  $B_2, B_3, \dots, B_n$  と並ぶ。  $B_1, B_2, \dots, B_{n-1}$  は terrace 上の原子と同等であるから, 空格子形成エネルギーの損失は  $B_1$  に于いてのみ考慮せねばならない。この場合, 空格子当りの損失は  $\Delta E/n$  となり無視してよい。



図E 空格子形成エネルギーの一例

terrace 上の原子(A)が step 端(B)に移動。  
さらに,  $B_2, B_3, \dots$  と移動している。