

半導体表面の実験的研究

東大・工・物工 小 間 篤

この1, 2年表面物性に関する新しい測定手法が著しく進歩し、半導体表面のわずか2, 3原子層内で起る種々の励起のスペクトルを観測することが可能になってきた。これに伴ない長い間理論的にはその存在が予測されていたが、実験的に直接検証されていなかった、半導体の真性表面準位の存在が最近実験的にも明らかにされた。以下では半導体の真性表面準位に関する新しい知見を中心に、半導体表面の実験的研究の現況を紹介したい。

半導体の真性表面準位としてまず考えられるのは、表面第1層の原子の dangling bond による準位で、これには充満した準位と空いた準位がある。また第1層の原子と第2層の原子の間の結合手は、第1層原子に付随する dangling bond の存在のために、第3層以下の結晶内の原子の結合手とは異なる状態下であり、back bond と呼ばれるが、この back bond による準位も真性表面準位になる。back bond による準位は充満した準位である。

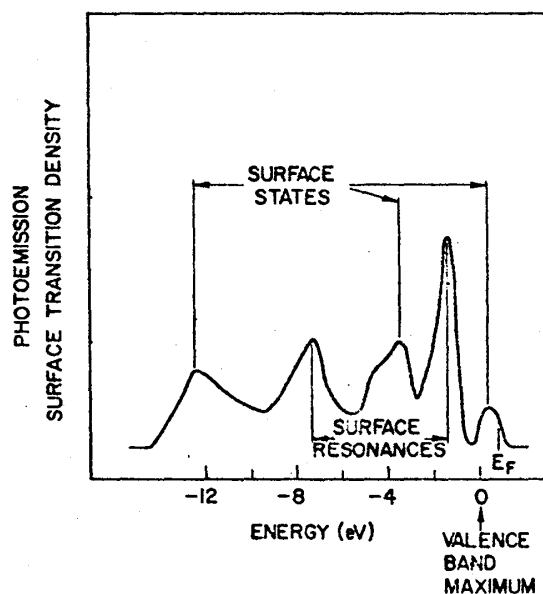
これらの表面準位を直接調べる手段として、紫外光励起光電子分光 (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy, UPS と低速電子分光 (Low Energy Electron Loss Spectroscopy, LEELS) が開発され、真性表面準位の観測に成功した。前者は結晶内準位あるいは表面準位につまった電子を、数十 eV の紫外光により励起し真空中に放出し、放出電子のエネルギー分布を調べることにより、充満した準位に関する知見を得るものである。一方後者は100eV 程度の電子を試料表面に当て、試料表面および試料中で種々の励起を起し、そのエネルギーの一部を失って戻ってくる電子のエネルギーを測定することにより、試料表面付近で起る電子遷移等の励起のスペクトルを得るもので、前者に比べ空いた電子準位に関する情報も得られる特長を持つ。これらの測定手法に共通な特徴は、プローブとして用いる電子のエネルギーが数十eV で、侵入ないし脱出距離が数 Å と小さく、表面状態に極めて敏感な測定が出来ることである。

半導体の真性表面準位の存在が最初に実験的に明確にされたのは1972年のことで、Eastman と Grobman¹⁾ によって Si, Ge, GaAs について、また Wagner と Spicer²⁾

によって Si について, UPS の測定がなされ, これらの半導体の価電子帯の頂上から約 1 eV 下に dangling bond による充満した表面準位が存在することが明らかにされた。Si については Rowe ら⁴⁻⁷⁾によって UPS による更に詳しい測定がなされ, back bond による表面準位も見出された。彼らの実験で得られた, Si (111) 7×7 表面の電子状態密度を第 1 図に示す。

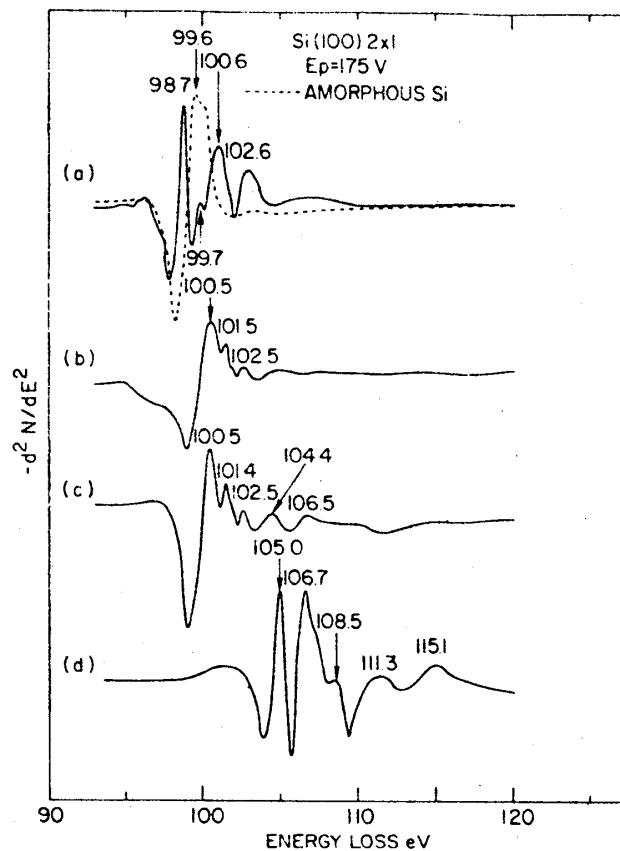
一方 LEELS による半導体の表面準位に関する研究は, Si については Rowe と Ibach⁹⁾によって, また GaAs と Ge については Ludeke と Esaki¹¹⁾によって最初の報告がなされ, その後 Ludeke と Koma により Ge^{12,13,15)} GaAs^{12,13,16)} Si^{14,17)}について精力的に追究された。LEELS の場合得られるのは遷移エネルギーであるので遷移の始状態ないし終状態が明確でない限り, 解釈に任意性が残るが, 始状態として内殻電子準位を使えば, この難点は除かれる。第 2 図は Koma と Ludeke¹⁴⁾によって LEELS により測定された Si (100) 表面

に対する Si (2p) 内殻電子励起スペクトルである。この図の横軸は入射電子が励起により失ったエネルギーを示し, これは Si (2p) 内殻電子の遷移エネルギーに対応する。図 (a) は Si (100) 2×1 清浄表面に対する結果で, 98.7 eV にある鋭いピークが Si (2p) 内殻準位から dangling bond による空いた表面準位への電子遷移によるピークである。因みに 100.6 eV および 102.6 eV にあるピークは Si (2p) 内殻準位から伝導帯準位への遷移によるもので, このエネルギーは, 最近シンクロトロン放射 (SOR) を利用して測定された軟 X 線領域での Si の透過スペクトルで得られた値に良く一致する。図 (b) および図 (c) はそれぞれ 0.6 および 1 原子層の酸素付着表面に対する結果であるが, これらのスペクトルには 98.7 eV の鋭いピークは見られず, 酸素付着により dangling bond による表面準位が消滅することを示している。



第 1 図 UPS により求めた
Si (111) 7×7 表面
の電子状態密度⁴⁾

第3図は種々の Si 表面についての価電子励起領域の LEELS スペクトル¹⁷⁾である。これらのスペクトルに共通なピークはバルク励起に関連するもので、それらのエネルギーは従来から Si の紫外分光で求められていた値に大変良い一致を示す。結果的に判明したことだが、図(c)の1原子層のCを付着させた表面に対するスペクトルは、バルク励起に起因するスペクトルのみから成っており、表面のC原子によっては、鋭い構造は現れない。図(a)および図(b)はそれぞれSi(111) 7×7 および Si(100) 2×1 清浄表面に対するスペクトルであるが、図(c)では見られないピーク、例えば図(a)の 1.9 eV, 7.3 eV, 14.1 eV のピークが真性表面準位に関連したものである。Koma と Lndeke はこれらのピークを、back bond による表面準位から、前節の Si(2p) 内殻電子励起で見つけられた空いた dangling bond による表面準位への電子遷移によるものと解釈し、back bond 準位の位置を求めた。その結果が第4図である。第4図には先に述べた UPS の測定結果および理論計算の結果も示されている。図から分るように、2種類の実験結果および理論計算結果はかなり良い一致を示し、dangling bond および back bond による真性表面準位は、細かい事は将来の



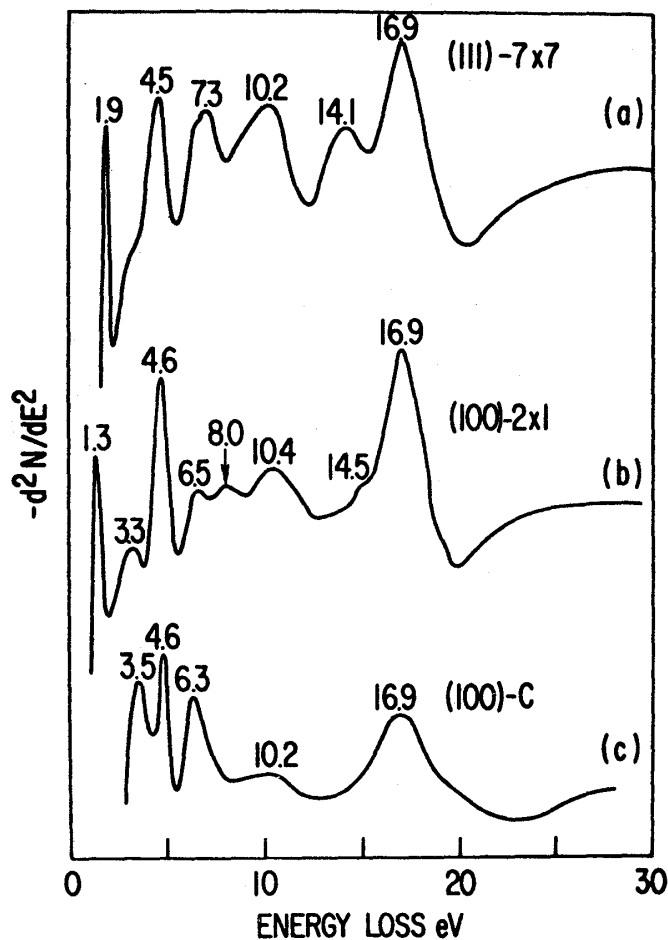
第2図 LEELS による種々の Si(100) 表面に対する Si(2p) 内殻電子励起スペクトル
(a) 2×1 清浄表面
(b) 0.6 原子層の酸素付着表面
(c) 1 原子層の酸素付着表面
(d) 熱酸化により作製した Si 表面上の SiO₂ 層

連したものである。Koma と Lndeke はこれらのピークを、back bond による表面準位から、前節の Si(2p) 内殻電子励起で見つけられた空いた dangling bond による表面準位への電子遷移によるものと解釈し、back bond 準位の位置を求めた。その結果が第4図である。第4図には先に述べた UPS の測定結果および理論計算の結果も示されている。図から分るように、2種類の実験結果および理論計算結果はかなり良い一致を示し、dangling bond および back bond による真性表面準位は、細かい事は将来の

問題としても、理論・実験両面ではほぼ解明されたと言えよう。

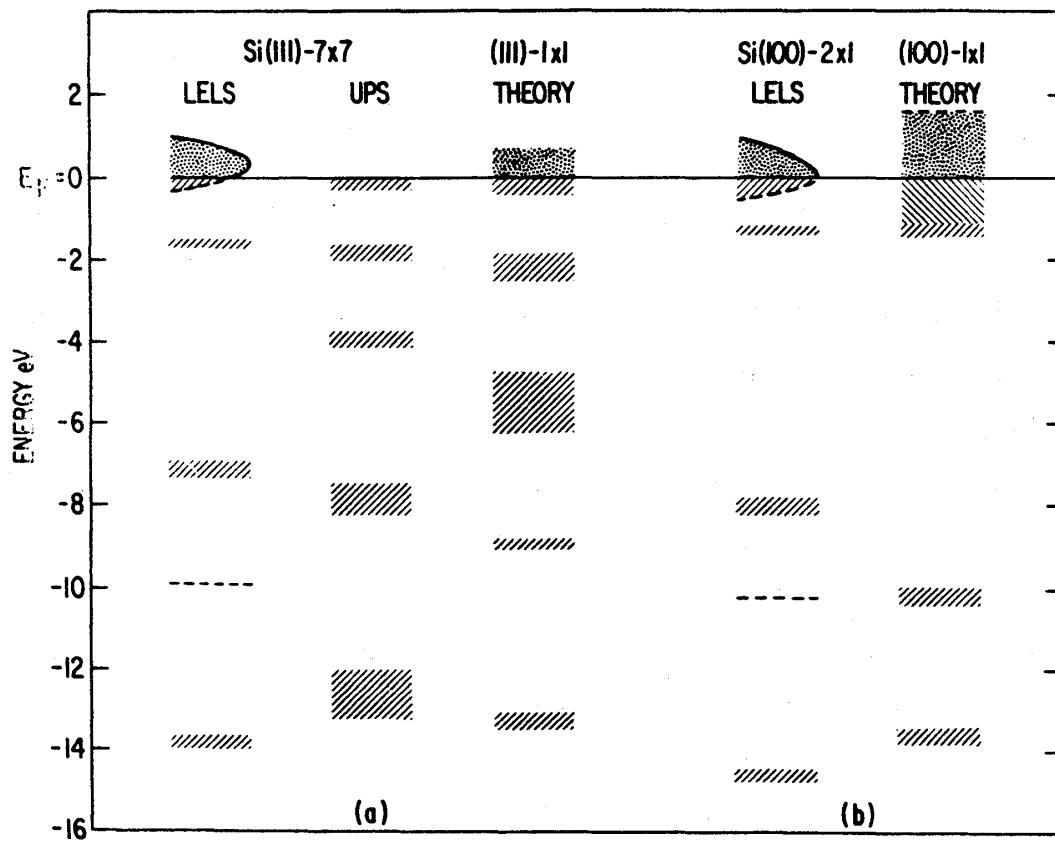
以上 Si の清浄表面を例にとり、半導体表面の実験的解明の現状を紹介した。上述の例でも分るように、低エネルギーの電子をプローブとする各種の電子分光技術の進歩には目覚ましいものがあり、今後エネルギー分解能を数 meV にまで上げた精密な測定、あるいは角度依存性、電子スピン分極依存性の測定等により、半導体表面の精密物性の実験的解明が大巾に進展するものと期待される。

最後にここで紹介できなかった GaAs, Ge の清浄表面に関する研究あるいは種々の不純物原子を付着させた半導体表面に関する研究については以下に記すそれぞれの参考文献を参照されたい。



第3図 価電子励起領域の Si の LEELS スペクトル

- (a) (111) - 7×7 清浄表面
- (b) (100) - 2×1 清浄表面
- (c) 1 原子層の C を付着させた (100) 表面



第4図 LEELS¹⁷⁾, UPS⁴⁾ により求められた
Si の真性表面準位の理論計算結果^{26,32)}
との比較

参 考 文 献

(I) 清浄表面に関連するもの

Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (UPS)

- (1) D. E. Eastman and W. D. Grobman, "photoemission Densities of Intrinsic Surface States for Si, Ge and GaAs" Phys. Rev. Letters 28 (1972) 1378-81.
- (2) L. F. Wagner and W. E. Spicer, "Observation of a Band of Silicon Surface States Containing One Electron Per Surface Atom" Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1381-84.
- (3) D. E. Eastman and J. L. Freeout, "Photoemission Partial Yield Measurements of Unoccupied Intrinsic Surface States for Ge(11) and GaAs(100)" Phys. Rev. Letters 33 (1974) 1601-5.
- (4) J. E. Rowe and H. Ibach, "Surface and Bulk Contributions of Ultraviolet Photoemission Spectra of Silicon" Phys. Rev. Letters 32 (1974) 421-4.
- (5) J. E. Rowe "Photoemission Measurement of Surface States for Annealed Silicon" Physics Letters 46A (1974) 400-2.
- (6) J. E. Rowe, H. Ibach and H. Froitzheim, "Photoemission and Energy Loss Spectroscopy on Semiconductor Surfaces" Surface Science 48 (1975) 44-58.
- (7) J. E. Rowe, M. M. Traum and N. V. Smith, "Measurement of the Angle of Dangling-Bond Photoemission from Cleaved Silicon" Phys. Rev. Letters 33 (1974) 1333-5.
- (8) P. E. Gregory and W. E. Spicer "Photoemission Study of Surface States of the (110) GaAs Surface" Phys. Rev. B13 (1976) 725.

Low Energy Electron Loss Spectroscopy (LEELS)

- (9) J. E. Rowe and H. Ibach "Surface-State Transitions of Silicon in Electron Energy-Loss Spectra" Phys. Rev. Letters. 31 (1973) 102-5.
- (10) H. Ibach "Electron Spectroscopic Studies of Semiconductor Surfaces" Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond., Stuttgart, 1974 p. p. 655-64.
- (11) R. Ludeke and L. Esaki, "Electron Energy- Loss Spectroscopy of GaAs and Ge Surfaces" Phys. Rev. Letters 33 (1974) 653-6.

- (12) R. Ludeke and A. Koma, "Surface Studies on Clean and Oxygen-exposed GaAs and Ge Surfaces by Low-Energy Electron Loss Spectroscopy" CRC Critical Review in Solid State Sciences **5** (1975) 259–71.
- (13) R. Ludeke and A. Koma. "Selection-Rule Effects in Electron-Loss Spectroscopy of Ge and GaAs Surfaces" Phys. Rev. Letters **34** (1975) 817–21.
- (14) A. Koma and R. Ludeke, "Core-Electron Excitation Spectra of Si, SiO and SiO₂" Phys. Rev. Letters **35** (1975) 107–10.
- (15) R. Ludeke and A. Koma, "Low-Energy Electron Loss Spectroscopy of Ge Surface" Phys. Rev. **B13** (1976) 739–49.
- (16) R. Ludeke and A. Koma, "Electronic Surfaces" to be published in J. Vac. Sci. Technol.
- (17) A. Koma and R. Ludeke, "Core- and Valence-electron Spectra of Clean Si Surfaces by Energy Loss Spectroscopy" to be published in Surface Science.

Other Experiments

- (18) G. Chiarotti, S. Nannarone, R. Pastore and P. Chiaradia, "Optical Absorption of Surface States in Ultrahigh Vacuum Cleaved (111) Surfaces of Ge and Si" Phys. Rev. **B4** (1971) 3398–402.
- (19) G. Chiarotti, P. Chiaradia and S. Nannarone, "Optical Absorption of Surface States at Si(111) 7 × 7" Surface Sci. **49** (1975) 315–7.
- (20) W. Müller and W. Mönch "Determination of Surface States at Clean, Cleaved Silicon Surfaces from Photoconductivity" Phys. Rev. Letters **27** (1971) 250–53.
- (21) F. Meyer and A. Kroes, "Surface States at the Clean Surfaces of Cleaved Si (111) and GaAs(100)". Surface Sci. (1975) 124–31.

Theoretical Papers

- (22) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann "Surface States and Surface Bonds of Si (111)" Phys. Rev. Letters **31** (1973) 106–9.
- (23) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann "Surface Potential, Charge Density and Ionization Potential for Si(111) – a Self-Consistent Calculation" Phys. Rev.

- Letters. 32 (1974) 225–8.
- (24) J. A. Appelbaum, G. A. Baraff and D. R. Hamann, “The Si (100) Surface: A theoretical study of the unreconstructed surface” Phys. Rev. B11 (1975) 3822.
 - (25) J. A. Appelbaum, G. A. Baraff and D. R. Hamann, “The Si (100) Surface II. A theoretical study of the relaxed surface” Phys. Rev. B12 (1975) 5749–57.
 - (26) K. C. Pandey and J. C. Phillips, “Realistic Tight-Binding Calculations of Surface States of Si and Ge (111)” Phys. Rev. Letters 32 (1974) 1433–6.
 - (27) K. C. Pandey and J. C. Phillips, “Energy Bands of Reconstructed Surface States of Cleaved Si” Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1450–3.
 - (28) J. C. Phillips, “Theory of Semiconductor Surfaces” Surface Sci. 53 (1975) 474–87.
 - (29) I. P. Batra and S. Ciraci, “Effect of Relaxation and Reconstruction on the Electronic-Energy-Level Structure of the Si (111) Surface” Phys. Rev. Letters 34 (1975) 1337–40.
 - (30) S. Ciraci, I. P. Batra and W. A. Tiller, “Electronic Structure of the (111) Surface of Semiconductors” Phys. Rev. B12 (1975) 5811–23.
 - (31) J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen “Intrinsic Surface States of (110) Surface of Group IV and III–V Semiconductors” Phys. Rev. B10 (1974) 5075–81.
 - (32) M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen “Self-Consistent Pseudopotential Calculations for Si (111) Surfaces: Unreconstructed (1×1) and Reconstructed (2×1) Model Structures” Phys. Rev. B12 (1975) 4200–14.
 - (33) K. C. Pandey and J. C. Phillips “Atomic Densities of States near Si (111) Surfaces” Phys. Rev. B13 (1976) 750–60.
 - (34) J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen “(110) Surface States in III–V and II–VI Zinc-blende Semiconductors” Phys. Rev. B13 (1976) 826–34.

(Ⅱ) 不純物吸着表面に関するもの

- (35) H. Ibach, K. Horn, R. Dorn and H. Lüth, “The Adsorption of Oxygen on Silicon (111) Surfaces I.” Surface Sci. 38 (1973) 433–54.
- (36) R. Dorn, H. Lüth and H. Ibach, “The Adsorption of Oxygen on Silicon (111) Surfaces II.” Surface Sci. 42 (1974) 583–94.

- (37) H. Ibach and J. E. Rowe "Electronic Transition of Oxygen Adsorbed on Clean Si (111) and (100) Surfaces" Phys. Rev. **B9** (1974) 1951-7.
- (38) H. Ibach and J. E. Rowe "Electron Orbital Energies of Oxygen Adsorbed on Silicon Surfaces and of Silicon Dioxide" Phys. Rev. **B10** (1974) 710-8.
- (39) R. Ludeke and A. Koma "Oxidation of Clean Ge and Si Surfaces" Phys. Rev. Letters **34** (1975) 1170-3.
- (40) P. Pianetta, I. Lindan, C. Garner and W. E. Spicer, "Determination of the Oxygen Binding Site on GaAs (110) Using Soft-X-Ray-Photoemission Spectroscopy" Phys. Rev. Letters **35** (1975) 1356-9.
- (41) H. Ibach and J. E. Rowe, "Hydrogen Adsorption and Surface Structures of Silicon" Surface Science **43** (1974) 481-92.
- (42) T. Sakurai and H. D. Hagstrum, "Chemisorption of Atomic Hydrogen on the Silicon (111) 7×7 Surface" Phys. Rev. **B12** (1975) 5349-54.
- (43) K. C. Pandey, T. Sakurai and H. D. Hagstrum, "Si (111): SiH_3 - A Simple New Surface Phase" Phys. Rev. Lett. **35** (1975) 1728-31.
- (44) H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald, "Surface Vibration of Chemisorbed Hydrogen on Silicon" Physics Letters **55A** (1975) 247-8.
- (45) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, "Self-Consistent Quantum Theory of Chemisorption: H on Si (111)" Phys. Rev. Letters **34** (1975) 806-9.
- (46) J. E. Rowe, "Photoemission Measurements of Bulk, Surface and Hydrogen Induced States on Cleaved Ge (111)" Solid State Commun. **17** (1975) 673-6.
- (47) J. E. Rowe "Anisotropic Photoemission and Chemisorption-Bond Geometry on Ge (111) and Si (111) Surfaces" Surface Sci. **53** (1975) 461-72.
- (48) J. V. Florio and W. D. Robertson, "Chlorine Reactions on the Si (111) Surface" Surface Science **18** (1969) 398-427.
- (49) R. E. Kirby and D. Lichtman "Electron Beam Induced Effects on Gas Adsorption Utilizing Anger Electron Spectroscopy: CO and O₂ on Si" Surface Science **41** (1974) 447-66.