

固体表面におけるパターン形成

阿久根 昭天

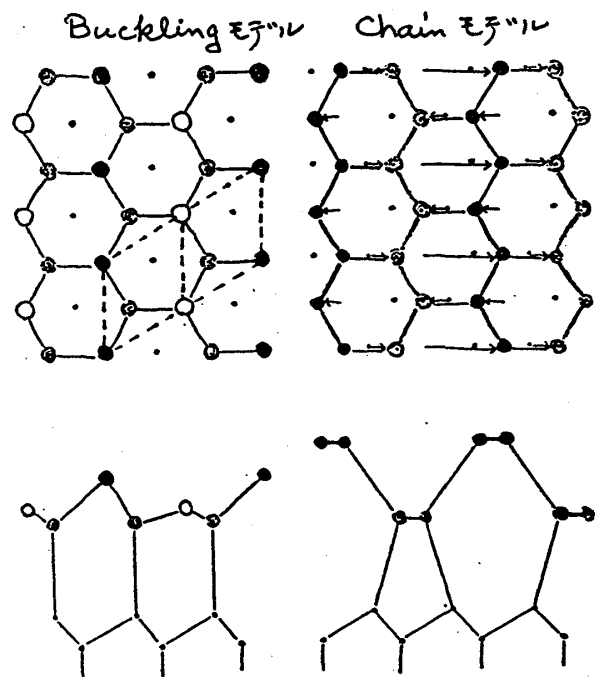
この表題で世話人の方が期待されるものとし違つてしまつたけれど、固体表面での秩序状態の最近の研究からいくつかの例を取上げて並べてみたい。素性の知れた表面系は、単結晶表面で何もくつついていない、清浄表面と、その清浄表面に原子分子が吸着した表面に分けることができる。(吸着した原子分子を簡単に吸着子と呼ぶことにする。)清浄表面は対応するバルク結晶の格子面とは違つた構造をとることがあり、表面再構成と呼ばれる。表面で新しい秩序構造が現れるわけである。吸着子もまた表面でその拡散度 θ ($\theta = N_a/N_s$, N_a は吸着子数, N_s は1層が飽和した時の吸着子数) に応じて独自の秩序構造をつくることがある。このような系に対してまづ述べなければならぬのはどんな秩序があるのかを見つけて出すことの実験的な困難さである。表面構造を知るための手段の数の多さは、逆にバルク結晶の場合のX線回折、磁気構造の場合の中性子回折のような決めた手と違いを述べていることを物語つてゐる。

半導体表面の再構成が話題を始めると、異論のない代表的な再構成表面はSi(111)表面である。劈開面であるSi(111)表面は室温につくられると (2×1) 構造を示し、温度上昇により約 400°C で (7×7) 構造になり、更に約 830°C で (1×1) 構造になる。次に温度を下げると再び 830°C で (7×7) 構造に移り、この (7×7) 構造は室温でも安定である。(ここで (2×1) , (7×7) というのは、表面に対応するバルク結晶の格子面の2次元構造の基本並進ベクトルを単位として表面構造の単位胞を表している。)

したがつて (2×1) 構造は準安定で、 (7×7) 構造が安定な構造であると考えられている。 (7×7) 構造は単位胞が大きいだけに構造を推測することが難しく、再構成表面の代表的な難問である。それと比べて (2×1) 準安定構造はBucklingモデルとFig. 1に記したモデルがもっともらしいとして信じられて、問題がないと思はれて来た構造であった。

Fig. 1はBucklingモデル Chainモデル共に上の図が(111)表面を面に垂直な方向から見つたもので、下の図が上の図の表面を横から $[110]$ 方向に見つたものである。上下で●○●●はそれぞれ異なる原子を表している。Bucklingモデルの図の

Fig. 1 Si(111)表面 (2×1)

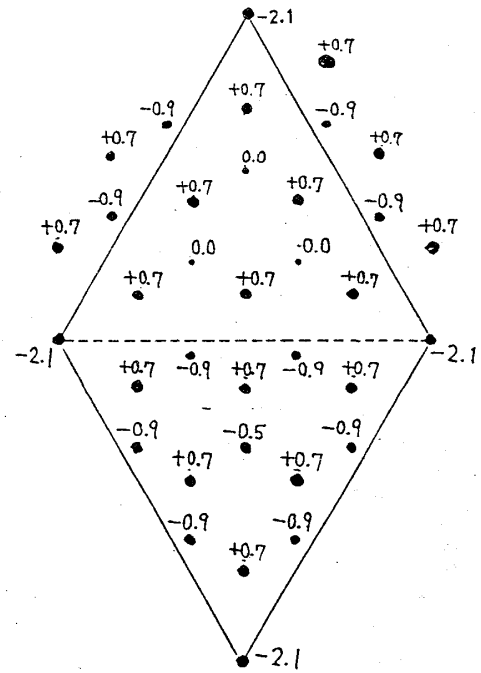


方に互並び、三角格子を形成しているこの表面の(1×1)は(2×1)の単位胞を示してある。最近になって Pandey が提唱した Chain モデルが、確立されたと思われてきた。Haneman の Buckling モデルをくつがえして信じられるようになった。これらのモデルは(111)表面に垂直に伸びているダングリングボンドの電子状態の変化によるとして説明がされている。

(7×7)構造の最初によく知られているモデルは Lander, Morrison のもの(1963年)、以来数多くのモデルが提唱されたが、最近になって Scanning tunneling microscope (STM) と呼ばれる実験手段が登場し、(7×7)構造を調べ、大きな話題となっている。

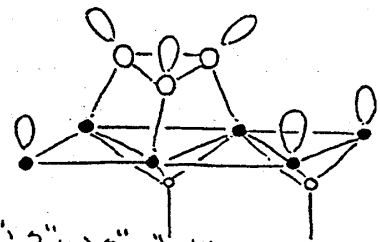
Binnig, Rohrer, Gerber, Weibel (Phys. Rev. Letters 50 (1983) 120) は(111)表面とテングステンチフの間のトンネル電流を一定に保つようにチフを上下させながら表面を探索する STM を用いて(7×7)構造を実空間で調べるといふ、驚くべき方法で 2 図に示すような情報を得た。2 図の表型は(7×7)構造の単位胞を示し、黒い点に付した数字はそれぞれの単位胞中の黒い点で示した箇所が相対的に上(+)下(-)にあることを示し、数字の単位は Å である。最も低いところは -2.1 Å であり、最も高い 0.7 Å のところとは 2.8 Å の差がある。これを説明するために提案は 0.7 Å の位置に 3 図に示す Milk Stool と呼ばれる構造(または Adatom)を置くモデルを提案した。したがって単位胞の中に Milk Stool が 12 箇所あることになる。3 図で黒い丸は(111)表面の三角格子をつくる表面 Si 原子を表し、白い丸は余分の Si 原子で、ダングリングボンドが示されている。-2.1 Å の位置が黒い丸で示されている表面原子の位置に対応するものと思われている。Aono, Souda, Oshima, Ishizawa (Phys. Rev. Letters 51 (1983) 801) は低エネルギーイオン散乱の実験結果をもとにして Milk Stool の上にもう一つ Si 原子を置いたモデル

2 図



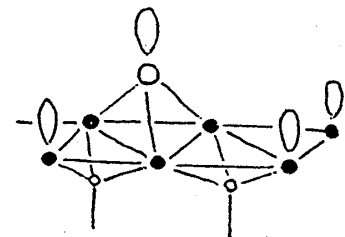
3 図

Milk Stool



○ はダングリングボンド

Adatom



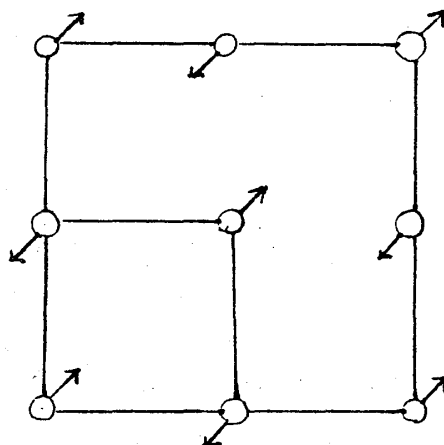
を提案している。

半導体表面の再構成はこの他にも $\text{Si}(100)$, (110) , $\text{Ge}(111)$, (100) , (110) , $\text{GaAs}(100)$, (111) など多くの例があるが、金属表面の再構成に移ることにする。金属表面再構成は非常によく研究されている代表的なものは $\text{W}(100)$ 表面である。この再構成は多数の Field ion microscope (電界イオン顕微鏡) の実験家の見解は異にして、 $\phi 4$ 図に示すような表面 W 原子の変位によるものであると思われている。 $\phi 4$ 図は実験は (1×1) (正方格子) の単位胞は $c(2 \times 2)$ (c は centered

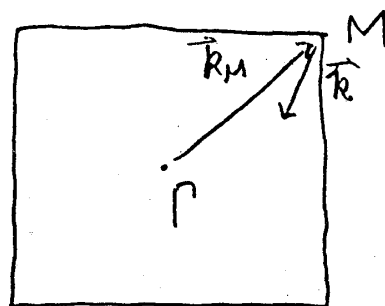
を意味する) と呼ばれる再構成の単位胞を示している。この表面 W 原子の変位は、 $\phi 5$ 図に示す正方格子の第 1 Brillouin 帯の M 点の波数ベクトル k_M の Fourier 成分で記述されるもので、 M_5 モードと呼ばれる。このモードは $\phi 4$ 図に示した変位を 90° 度回転したものと等価している。この再構成は温度上昇と共にゆるやかな変化で消失し 400 K 以上ではほとんど見なくなる。この再構成は d 電子の表面状態の変化にもとづくものとされているが、また格子振動の表面モードの不安定性として取扱う半現象論的な解析もなされている。 $\text{W}(100)$ 表面の再構成には表面吸着子の効果、特に水素吸着の効果は著しいものがあり、実験的にもよく研究されている。このことについては後に詳しく述べる。この他知られている金属表面の再構成としては $\text{Au}(100)$, $\text{Ag}(100)$, $\text{Cu}(100)$, $\text{Pd}(100)$, $\text{Pt}(100)$, $\text{Mo}(100)$ などがあ。これらの再構成について、表面の $\phi 1$ 層の各金属原子が closed pack の三角格子を形成する傾向があるとして説明するモデルが提唱されている。多くのことをうまく説明できるような非常に興味のあるモデルである。

吸着子の秩序構造については、半導体表面は金属表面について非常に多くの報告がなされ、詳しく論ぜられているものもある。吸着子間の相互作用 (lateral interaction) について短距離の二体力を仮定する、格子ガスモデルがその解析に用いられる。このモデルがうまくいかない例は少なくない。多体力または長距離力が存在する必要があるということと考えられる。吸着子と表面原子との相互作用による表面での格子の変形が実効的に多体力、長距離力として現れる場合もあるのではないかと考えられる。吸着による表面での格子変形の著しい例は $\text{W}(100)$ 表面での水素吸着の問題について詳しく述べる。 $\text{W}(100)$ 表面水素吸着子については種々の興味ある実験事実がある。その一つは表面再

$\phi 4$ 図

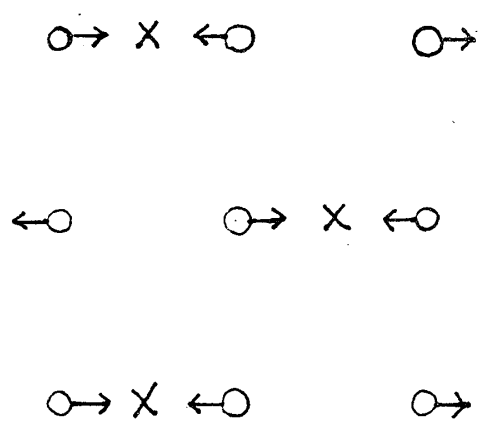


$\phi 5$ 図



構成の水素被覆度による変化である。低被覆度で再構成のモードは図4に示したもののから図6に示したものに変る。再び再構成のモードとしては図6に示した変位E9

図6



X 水素

の度回転したのもも退している。X印は水素の吸着位置で bridge site と呼ばれる位置である。更に被覆度の増大と共に(2x2)の整合再構成から不整合再構成へ変化し、ついでもっと複雑なよく判らない構造へと変る。この表面原子のもう一つの問題として果たぬ問題がある。それは昇温脱離スペクトルと呼ばれる実験結果は、ある水素被覆度から出発して表面原子の温度を時間tについて比例するように上昇させ、各温度で水素が表面から離れて気相へ行く割合 $-d\theta/dt$ を測定したものである。この結果も単純な格子ガスモデルでは理解できない。この表面原子は清浄表面でも表面原子の変位による再構成を起し、水素吸着と共に著しい再構成の変化をみるわけであるから、吸着水素と再構成のモードの間に大きい

相互作用があると考へるのは自然である。そこでどのような立場に立ち、簡単のため水素間の直接の相互作用は無視をして、この表面吸着原子の自由エネルギーを計算する試みがなされている(Inoka, Yoshimori, to be submitted to Surf. Science)。図5のM点近傍のM₅モードにつながるような再構成モードも当然低い励起エネルギーをもっている。若しこれらのモードによる自由エネルギーの寄与も重要である。この解析は多くパラメーターを含み、それを実験で示した昇温脱離スペクトルに合うように定め、また計算に租い近似を用いるために結論は最終的とはいえないが、昇温脱離スペクトルを説明することはいまでき、更にそのようにして決められたパラメーターで他の実験結果(吸着水素の原子振動の振動数の依存性)も説明できる。

以上図体表面の秩序状態の研究はモデル、その背後にある機構共になお 発展の初期の段階にあり、実験手段の進展と相俟って新しい展開の局面を迎えているといえる。なお文中に引用文献を示したもののほかの文献は井野物理学会誌37(1982)82, 物理学論文選集198 表面物性I, 219 表面物性IIに詳しい。