

解説

## アルカリ金属吸着 Si(001)2×1 表面の電子状態

虻川 匡司, 河野 省三

東北大学 科学計測研究所\*

## Electronic Structures of the Alkali Metal Adsorbed Si(001)2×1 Surfaces

Tadashi ABUKAWA and Shozo KONO

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University

The study of the electronic structures of single-domain Si(001)2×1-K and Na surfaces at saturation coverage by angle resolved photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation has been reviewed. To determine the dispersion of surface states in detail, the spectra were measured along several symmetry axes of the 2×1 Brillouin zone, and surface-state dispersions were depicted. Symmetry properties of upper surface-state bands were determined using the linearly polarized character of synchrotron radiation. The electronic structures of the Si(001)2×1-K and -Na surfaces determined turned out to be very similar to each other, and the symmetries and dispersions of the surface states suggested that the dangling-bond states play an important role in the formation of surface electronic structure.

## 1. はじめに

半導体表面には、切れた結合（ダングリングボンド）が存在するために、異種原子の吸着や吸着子配列構造形成のメカニズムは単純ではない。その理解のためには、電子状態、特にダングリングボンドと吸着原子の価電子との相互作用を理解する必要がある。本稿のテーマであるアルカリ原子吸着 Si(001)2×1 表面は、最も単純な金属吸着半導体表面であるため、実験的にも理論的にも、深い理解が期待できる表面の一つである。この系の基礎的、物理的な理解は、より複雑な系の理解の糸口になると考えられる。一方、下地の Si(001) 表面は半導体工学的に重要な表面であり、化学的

に活性なアルカリ原子の吸着は様々な性質を引き起こすことが知られている。そのため、この系は応用的な面でも注目されている。例えば、Si 表面の酸化におけるアルカリ原子の触媒的な作用が知られており、盛んに研究が行われている<sup>1-4)</sup>。しかし、その基礎的情報である表面構造や電子状態が、正しく理解されるようになったのは最近のことである。

## 2. アルカリ吸着 Si(001) 表面の研究背景

アルカリ原子吸着 Si(001) 表面の電子状態は、いくつかの興味深い問題により早くから注目されていた。初めに、この表面の研究背景を少し詳し

\*東北大学 科学計測研究所 〒980-77 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1  
TEL 022-227-6200 (内2443) FAX 022-211-9119  
e-mail g21006@cctu.cc.tohoku.ac.jp

く説明したい。アルカリ原子が金属表面や半導体表面に吸着すると、仕事関数が大きく減少することが知られている<sup>5,6)</sup>。これは、アルカリ原子の電気陰性度が小さいので、アルカリ原子の価電子が下地側に移動することにより、仕事関数を減少させる向きに電気双極子が生じるためである。仕事関数は、初めアルカリ原子の被覆率に比例して急激に減少するが、やがて減少の割合が緩やかになることが知られている<sup>5,6)</sup>。Si(001)表面にCsを吸着した場合の仕事関数の変化を図1に示すが<sup>7)</sup>、減少の割合が緩やかになった後、途中最小値をとりさらに増加していることがわかる。この増加は、被覆率の増加と共にアルカリ原子-アルカリ原子の直接的な結合が生じて、下地側に移っていた電荷がアルカリ原子に戻ってくることで説明されている<sup>5,6)</sup>。このとき金属表面上にアルカリ原子が吸着している場合では、被覆率に応じてアルカリ原子層が絶縁体-金属転移(Mott転移)を起こすことが知られている<sup>5)</sup>。すなわち、金属表面上で被覆率が低い場合は、アルカリ原子はクーロン反発力により疎らに吸着するため、価電子がアルカリ原子に局在したMott絶縁体的な電子状態になり、被覆率が増えてアルカリ原子間の距離が、アルカリ金属固体の原子間距離程度になると、絶縁体-金属転移(Mott転移)により、アルカリ原子層が金属化すると考えられている。この金属表面上での絶縁体-金属転移の描像が、ダンダリングボンドを持つ半導体表面上への吸着の場合にもあてはまるかどうかは、この表面の電子状態の興味深い問題の一つであった。

Si(001)表面のアルカリ吸着表面の研究として、特に注目すべき研究が1973年にGoldstein<sup>8)</sup>とLevine<sup>9)</sup>によって行われている。Goldsteinは、Csを飽和吸着させたSi(001)表面が2×1周期を示すことを観測し、その表面に酸素を適量吸着させると、さらに仕事関数が減少し、負の電子親和力(NEA; Negative Electron Affinity)状態が得られることを報告している。NEA状態は、バルクSiの

伝導帯の下端よりも真空準位が下がっている状態を示し、仕事関数の大きさがSiバルクバンドギャップ(1.1eV)よりも小さくなると実現する。NEA状態では、固体中の電子を伝導帯に励起するだけで真空中に放出されるので、非常に効率が良く、しかも熱幅の小さな電子源となる。Goldsteinの得た重要なポイントは、NEA表面が2×1周期を示すことであり、仕事関数の減少が表面の2×1秩序構造に大きく依存することを発見したことである。Levineは、Goldsteinの実験結果を考察し、NEA表面の表面周期が清浄表面と同じ2×1周期であることから、下地の構造として対称ダイマーモデル<sup>10)</sup>(図2a)を予想した。さらに、酸素吸着による仕事関数の減少を説明するために、電気陰性度の大きな酸素がCsよりも下の位置に吸着すると考えた。対称ダイマー表面には、Pedestal site(P), Bridge site(B), Valley site(V), Cave site(C)と呼ばれる対称性の高い吸着サイトがあるが、Levineは、その中でも配位数の大きなPedestal siteとCave siteに、それぞれCsとOが吸着している構造モデル(図2b)を提唱した。さらにLevineは、NEA表面モデルに基づいて、酸素吸着前のCs飽和吸着Si(001)2×1表面構造のモデルも図2cの

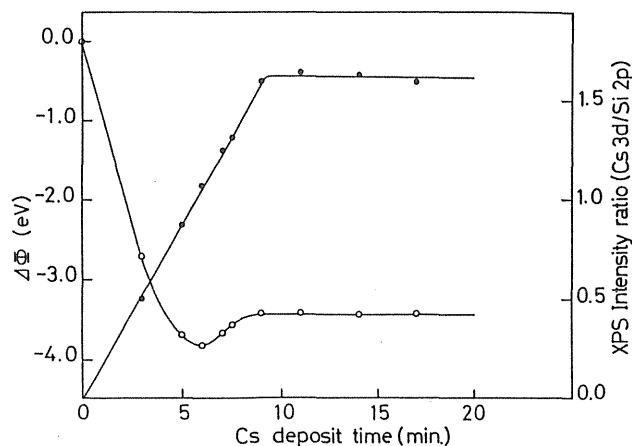


Fig.1 Changes in work function,  $\Phi$ , and XPS intensity ratio of Cs3d/Si2p as a function of the duration of Cs deposition on Si(001). Open circle are for  $\Phi$  and solid circles for the XPS ratio.

様に予想している。このモデルは、NEA表面のモデルから酸素を取り除いた構造となっている。このLevineの構造モデルは、 $2 \times 1$ 表面周期と仕事関数の減少を無理なく説明するため、アルカリ金属飽和吸着Si(001) $2 \times 1$ 表面の構造として、長い間受け入れられることになる。このモデルでは、 $2 \times 1$ 単位格子中にアルカリ原子が一個吸着しているので、被覆率は、 $1/2\text{ML}$  ( $1\text{ML} = 6.8 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$ ; Si(001)表面原子密度)となる。また、アルカリ1次元鎖構造とも呼ばれるように、下地Siダイマー列方向に1次元に連なったアルカリ原子列が特徴である。このモデルのアルカリ1次元鎖内のアルカリ原子間隔は、下地Si(001)表

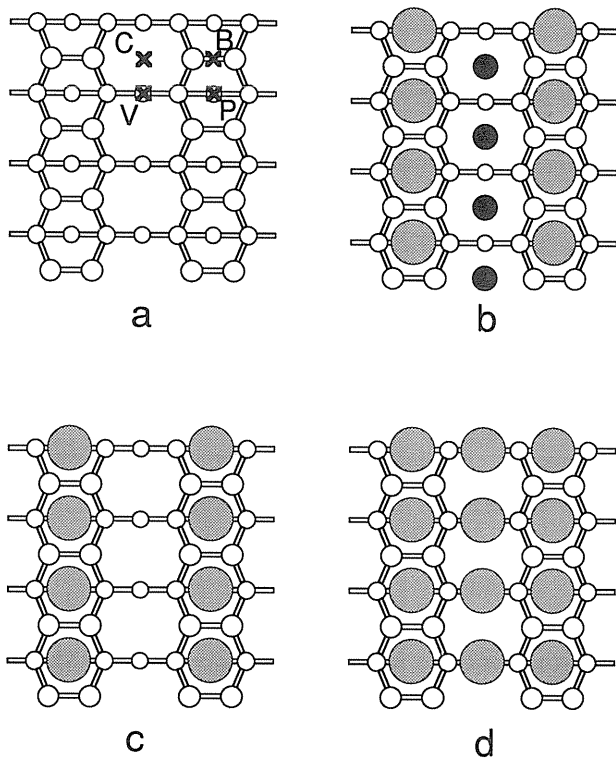


Fig.2 Schematic illustration of surface structural models for alkali metal adsorbed Si(001) surfaces; (a) the symmetric dimer structure of the substrate, (b) the structural model for NEA surface proposed by Levine, (c) the structural model for the Si(001) $2 \times 1$ -alkali-metal surface proposed by Levine, and (d) the double-layer model for the Si(001) $2 \times 1$ -alkali-metal surface. Open circle, shaded circle and solid circle stand for Si, alkali-metal and oxygen atom, respectively. High symmetric absorption sites of the symmetric dimer structure are illustrated in (a).

面の格子定数 ( $a_0 = 3.84 \text{ \AA}$ ) と等しい。この距離は、バルクCs金属での最近接原子間距離よりも小さいため、1次元鎖内のアルカリ原子間に直接的な結合が予想できる。このとき金属表面にアルカリ原子が吸着した場合と同様に、絶縁体-金属転移が生じて1次元鎖が金属化すると考えられて注目された。例えば、低速電にエネルギー損失分光 (LEELS; LoW-energy Electron Energy Loss Spectroscopy)<sup>6,11)</sup> や角度分解LEELS<sup>12)</sup> によって表面プラズモンの研究が行われている。その実験結果は、Levineモデルのアルカリ原子列を1次元的な自由電子ロッドで模したモデルによって理論的にも考察され、1次元的な金属によって説明可能であることが報告されている<sup>13,14)</sup>。

一方、Levineモデルを下地Siのダングリングボンドとアルカリ原子の結合という視点で考えると、アルカリ原子が1次元鎖内で金属結合を作ること、それほど簡単なことではないことが分かる。下地Siの対称ダイマー表面には、単位格子当たり2個のダングリングボンドが存在するが、Levineモデルではそれと結合するためのアルカリ原子の価電子は単位格子当たり1個しかない。したがって、アルカリ原子の価電子が、下地の結合のために消費されると、1次元鎖内の金属結合のための電子が不足する。Levineモデルに対する表面バンド分散の計算が、石田ら<sup>15)</sup>、CiraciとBatra<sup>16)</sup> によって行われたが、アルカリ原子間に純粋な金属バンドは生じないことが予想された。すなわち、アルカリ金属の価電子が下地のダングリングボンド軌道と強く混成することが理論的に示されている。この場合も、表面準位の1本は半占有となり金属的なバンドになることが予想されているが、下地のダングリングボンドとの相互作用によって生じたバンドであり、アルカリ原子列がいわゆるMott転移によって金属化したものではない<sup>15,16)</sup>。

その後、遠田ら<sup>17-20)</sup> が表面の電子状態を明らかにするため希ガス共鳴線を使用して角度分解紫外

光電子分光 (ARUPS; Angle-Resolved Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy) を行った。本研究の手法でもある ARUPS は、表面バンド分散を直接的に決定できるため、有力な表面電子状態の研究手法の一つである。遠田らは、Na<sup>17)</sup>, K<sup>18,19)</sup>, Cs<sup>20)</sup> 飽和吸着 Si(001) 2×1 表面のバンド分散を調べているが、いずれの表面にもフェルミ準位を切るバンドは存在せず、表面電子状態は半導体的であるという予想外の結果を得ている。この結果は、金属的な表面準位が予想される Levine モデルとは、根本から矛盾する。この ARUPS の結果を受けて、著者らはこれらの表面の構造を X 線光電子回折<sup>21,22)</sup> によって調べたが、アルカリ原子が図 2 d の様に配列していることが分かった。このモデルでは、Levine モデルと対応するアルカリ原子列の間の約 1Å 低い位置に、もう 1 列のアルカリ原子が吸着している。このアルカリ原子が 2 層に吸着したモデルの被覆率は、Levine モデルの丁度 2 倍の 1ML となる。被覆率 1/2ML の Levine モデルでは、単位格子当たりの価電子は、ダングリングボンド 2 個とアルカリ原子の価電子 1 個であり、合わせて奇数個になるために、金属的な電子状態が予想された。それに対し、アルカリ原子の数が 2 倍の 2 層吸着モデルでは、表面価電子の数が偶数個

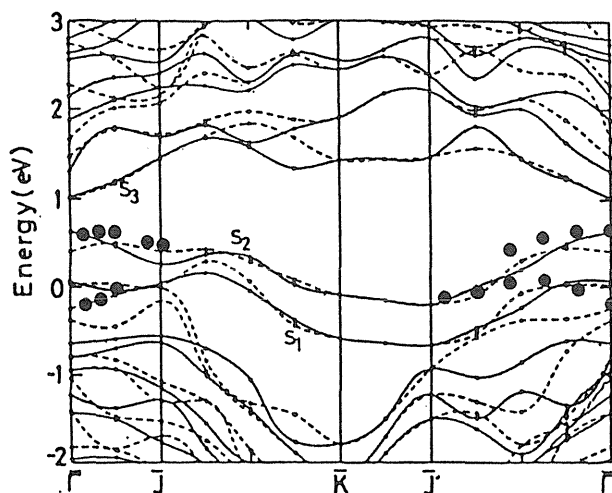


Fig.3 Comparison of the surface-state dispersion between experimental one and theoretical one for the surface of Si(001)2×1-K (from-ref. 28).

になるため、半導体的な電子状態が期待できる。既に、2層吸着モデルに対する表面バンド分散の理論計算<sup>23-27)</sup>が行われている。結果は、何れも半導体的な電子状態を結論しており、ARUPSの実験結果と一致している。この2層吸着モデルに対するバンド分散の計算結果<sup>23)</sup>を遠田らのARUPS実験と比較したものが図3である<sup>28)</sup>。実験と計算は、2本の完全に占有された表面バンドという点では一致しており、電子状態は2層吸着モデルで理解可能であると考えられる。最近、JohanssonとReihlが角度分解逆光電子分光を行ってシングルドメイン2×1-K<sup>29)</sup>, -Na表面<sup>30)</sup>の電子状態の研究を行っている。角度分解逆光電子分光は、光電子分光の逆過程を利用して非占有電子状態のバンド分散を得る手法で、ARUPSとは相補的な実験手法である。彼らは、非占有電子状態も2層吸着モデルに基づく理論計算と定性的に一致することを示している。しかし、図3の理論とARUPSによる実験の比較では、必ずしも満足な対応が得られているわけではない。また、ARUPS実験ではΓ-JとΓ-J'軸方向の分散しか調べられていないが、理論計算と比較して電子状態をより深く理解するためには、より多くの対称軸に対する分散を調べる必要がある。本稿では、それらの問題を解決するために、放射光の特徴を駆使したARUPSによりアルカリ金属吸着Si(001)2×1表面の電子状態を詳細に調べた結果について紹介する。

### 3. 放射光を使用したARUPS

図4に、角度分解光電子分光法 (ARUPS) の模式図を示す。ARUPSでは、放出された光電子の運動エネルギー  $E_k$  と波数ベクトル  $k'$  を同時に測定することによって、光電子の始状態の結合エネルギー  $E_B$  と波数ベクトルの表面平行成分  $k_{||}$  を、知ることができる。ARUPSの励起光源としては、希ガス放電管によるHe-I共鳴線が一般的であるが、優れた特徴を持つ放射光を光源とすると様々なことが可能になる。波長を自由に変えられること

が、放射光の特性の一つであるが、それによって ARUPS では、 $k_z$  も任意に指定して測定することが可能になる。また、光電子の励起断面積の波長依存性を利用した研究を行うことができる。本研究では、観測されたバンドが  $k_{\perp}$  方向にも分散を持つバルクの準位なのか、2次元的な表面準位なのかを区別するために複数の波長の励起光を使用して分散を測定している。放射光の一般的な特長として、強度が強いことと光学系によってビームが絞られていることも挙げられる。ARUPS によって表面バンド分散を求めるためには、表面ブリルアンゾーン (SBZ; Surface Brillouin Zone) の目的の領域を走査するように数多くの位置で光電子スペクトルを測定しなければならない。SBZ のどれだけ多くの領域を、どれだけ密度で調べられるかは、励起光源の強度に大きく関係してくる。また、小さなビーム径は光電子を取り込む角度分解能を向上させるので、波数空間での分解能が向上する。したがって、強度の強さと小さなビーム径は、波数空間内を高密度で調べることを可能にし、詳細で信頼性の高いバンド分散決定に大きく貢献する。

放射光のもう一つの特長は、偏光である。偏向電磁石から取り出される放射光は、一般に直線偏光になる。この直線偏光性を使用して表面準位の鏡映面に関する空間対称性を調べることができる。その原理の詳細は光電子分光の教科書<sup>31)</sup>を参考にさせていただくことにして、ここでは測定の方法の概略についてのみ述べることにする。いま、試料表面に鏡映対称性が存在し、その鏡映面内に光電子を観測する場合を考える。例えば、図4において、紙面が鏡映面に一致すると考えていただきたい。この場合、観測の対象となる電子状態は鏡映対称性を満たすことになり、鏡映操作に対して偶または奇の対称性を持つことになる<sup>32)</sup>。このとき、励起光の偏光ベクトルを鏡映面(紙面)に平行して光電子を観測する場合を  $A_{\parallel}$  と表すことにすると、 $A_{\perp}$  の場合は

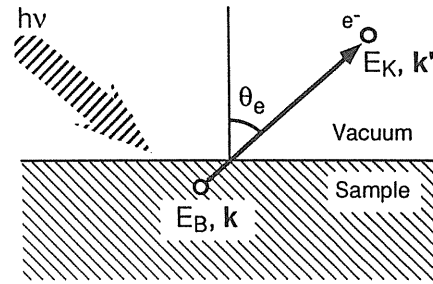


Fig.4 Schematic illustration of angle-resolved photoemission.

奇対称性を持つ始状態からの遷移が禁制となり、逆に、 $A_{\perp}$  の場合は偶対称性を持つものからの遷移が禁制となる<sup>33)</sup>。この性質を利用して励起光の偏光ベクトル、すなわち直線偏光の向きに依存した測定を行うと始状態の偶・奇対称性を明確に求めることができる。この対称性は、その表面電子準位の起源を考えるうえで大きな手がかりとなり、バンド分散と共に重要な情報である。

## 4. 実験

### 4.1 実験装置

実験は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームライン BL-18A で行ったものである。この BL-18A は、角度分解光電子分光を中心とした表面などの電子状態の研究を目的に、東京大学物性研究所が建設したビームラインである<sup>34)</sup>。斜入射定偏角型分光器により、10~150eV の単色化された放射光を励起光源として使用できる。さらに、その分光器の後ろには Vacuum Generators 社製の ADES500 光電子分光装置が設置されている。 $\mu$ メタル製の超高真空槽内に、静電半球型の角度分解電子エネルギー分析器が備わっており、試料を中心に2軸回転が可能になっている。その他にも、X線管、希ガス放電管、角度積分型の電子エネルギー分析器、背面 LEED 光学系などが備わっており、表面の組成分析や表面の周期性の確認がその場で行えるようになっている。試料マニピュレーターは、3方向並進と2軸の回転を可能な

ものを使用した。本研究では、さらにアルカリ原子の蒸着源（サエスゲッター社製のアルカリ金属ディスペンサー）とSiの蒸着源を真空槽に装着した。Siの蒸着源は、短冊型（ $3 \times 20 \times 0.5 \text{mm}^3$ ）に切り出したSiウェハ－を、通電加熱（ $1200^\circ\text{C}$ ）して昇華させるタイプを使用した。

#### 4.2 試料の準備

通常Si(001)表面は、方位の異なった2種類の分域が均等に混在したダブルドメイン構造をとるといって非常に厄介な性質を持つ。ダブルドメイン表面を使用してARUPSを行った場合、観測されたバンド分散がどちらの分域のものなのか判別できないために実験結果の解釈が非常に曖昧になる。それに対して、一方のドメインを優勢に成長させる手法が幾つか報告されている<sup>35-39)</sup>。本研究では、その中でも最も理想的な坂本らの手法を使用してシングルドメイン表面を作成して下地として用いた。使用したSi(001)基板は、この手法の開発者である電総研の坂本統徳博士、坂本邦博博士のご好意によって提供して頂いたものであり、真の(001)軸からの面の傾きが[110]方向に $\sim 0.05^\circ$ 、それに垂直な方向に $\sim 0.01^\circ$ しか傾いていない非常に精度の高いものである。その傾斜から計算される単原子層ステップの間隔、つまり平均のテラスの幅は $\sim 1600\text{\AA}$ であり、非常に広いテラスが予想される。Si(001)基板は、長軸が[010]方向の短冊状（ $25 \times 3.5 \times 0.38 \text{mm}^3$ ）に切り出し、坂本らと同じ処方箋<sup>38)</sup>にしたがって脱脂、エッチング、酸化保護膜の作成を行った後にマニピュレーターに装着した。

試料を装着した実験槽を超高真空に排気した後、坂本らが開発した手法<sup>38)</sup>にしたがってシングル・ドメイン作成を行った。それは、十分に清浄化したSi(001)表面にSiバッファー層を成長させ、直流電流による通電加熱を行うというものである。この行程により最終的に、優勢ドメインと劣勢ドメインの比率が7~10対1程度の清浄なシ

ングルドメインSi(001)  $2 \times 1$ 表面を得ることが出来た。完全なシングル・ドメインではないが、一方のドメインの寄与を区別する目的のためには十分な比率である。以上のようにして準備した清浄なSi(001)シングルドメイン表面に、アルカリ金属(Na, K)を飽和吸着させて、目的のアルカリ金属飽和吸着Si(001)  $2 \times 1$ 表面を作成した。蒸着時の下地の温度は、室温程度である。アルカリ金属蒸着後の表面をXPSで調べたが、アルカリ原子以外の不純物は、検出されなかった。同じ真空槽で測定したものではないが、シングルドメインNa飽和吸着Si(001)  $2 \times 1$ 表面のLEEDパターンを図5に示す。ダブルドメインでは、パターンは4回対称性を示すが、図5はシングルドメインなので、2回対称性を示している。

#### 4.3 ARUPSの測定条件

図6にアルカリ金属吸着Si(001)  $2 \times 1$ 表面の表面ブリルアン域(SBZ; Surface Brillouin Zone)を周期的ゾーン形式で示す。本研究の測定に関する領域およびその対称点を示してある。図7は、2

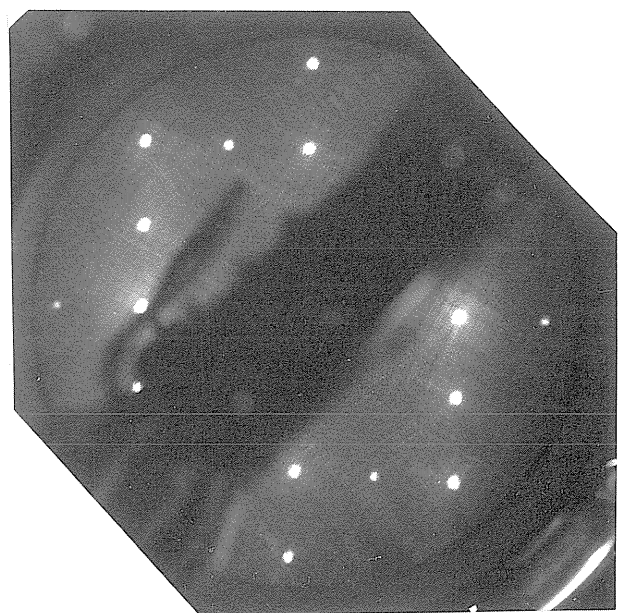


Fig.5 LEED pattern of a single-domain Si(001)  $2 \times 1$ -Na surface. The energy of the primary electron beam is 50eV.

× 1SBZの対称軸に対するバルクバンドの投影を示す。表面逆格子ベクトルにウムクラップ (Umklapp) 散乱を考えない場合の第2SBZ ( $\Gamma_2 - J_1 - K_1 - J'_{22} - \Gamma_2$ ) に対する投影も示してある。第1SBZに比べ第2SBZの方がバルクバンドギャップが広く開いていることが分かる。一般に、表面逆格子によるバルクバンドのウムクラップ散乱は小さいので、バルクバンドギャップが広く開いている第2SBZの方が表面準位を観測しやすい。そのため本研究では、第2SBZに重点を置いてバンド

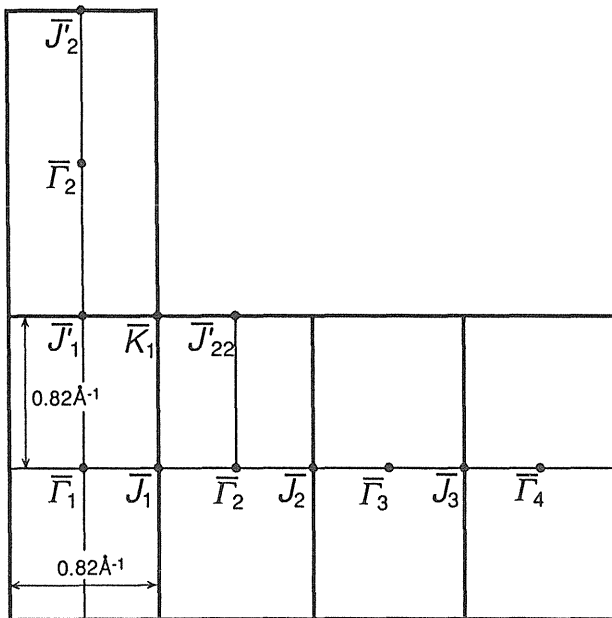


Fig.6 The surface Brillouin zone of the single-domain Si(001)2×1-alkali surface in the repeated zone scheme. Symmetry points relevant to the present study are indicated.

分散の測定を行っている。

直線偏光した放射光を使った場合、表面に対する電子の放出方向と励起光の入射方向に加えて、偏光の向きもパラメーターになるため測定時の幾何学的配置が、重要になる。特に、放射光の直線偏光は、偏光電磁石によって決まってしまうため、偏光依存実験を行うためには、試料と電子分光器の側を回転しなければならない。図8 a, bに、本研究で用いた測定系の幾何学的配置の模式図を示す。図中の大きな半球が2軸回転可能な角度分解型電子分光器が走査できる範囲であり、試料はその球の中心Sに位置している。試料マニピュレーターは半球の上面に垂直な軸に対する回転 $\theta$ とそれに垂直な軸に対する回転 $\phi$ が可能であ

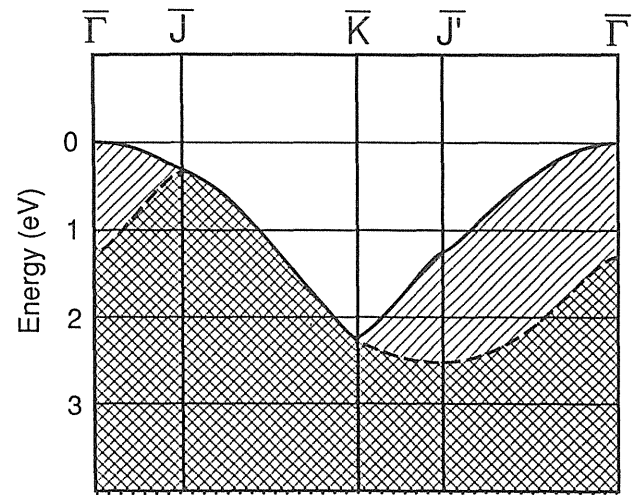


Fig.7 Projected bulk bands of the Si(001)2×1 surface.

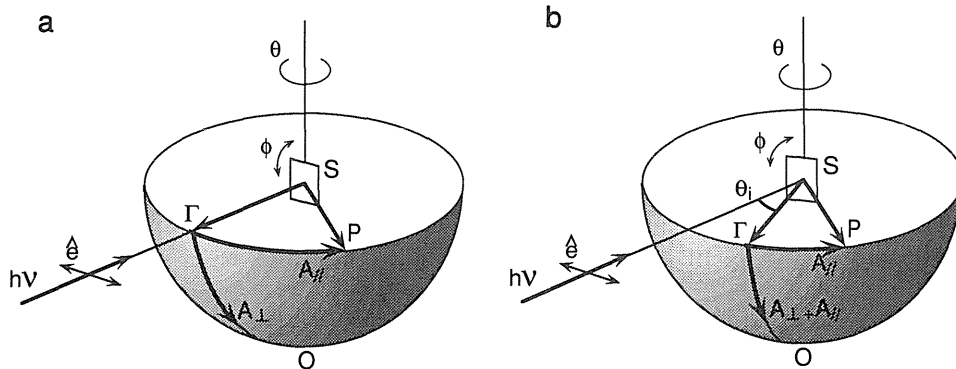


Fig.8 Schematic view of experimental geometries for ARUPS using polarized light, (a) at the normal incidence and (b) at  $\theta_i$  of a finite incidence angle.

り、試料はその法線がマニピュレーターの方位角回転軸 $\phi$ と一致するように取り付けられている。このマニピュレーターと検出器の回転軸の配置は、放射光を使用して角度分解光電子分光を行う装置では、一般的なものである。図中の $\Gamma$ は、表面の法線が半球と交わる点を示しており、検出器を $\Gamma$ に置くと丁度SBZの $\Gamma$ 点を測定することになる。放射光は、半球の断面に並行に入射しており、偏光ベクトルもその断面に平行である。図8aとbの違いは、試料に対する放射光の入射角である。aは垂直入射の場合であり、bは入射角 $\theta_i$  ( $\neq 0$ ) の場合である。偏光依存実験における $A_{\parallel}$ モードは、図8a、bのどちらでも半球の上面に試料の鏡映面を一致させて検出器を $\Gamma$ からPの方向に走査すると実現できる。 $A_{\perp}$ モードは、垂直入射の条件(図8a)で、Sと $\Gamma$ と半球の底Oの3点を含む面が鏡映面になるように試料の方位角を回転して、検出器を $\Gamma$ からOの方向に走査すればよい。K吸着Si(001)2×1表面に対する偏光依存ARUPS実験はこの $A_{\parallel}$ と $A_{\perp}$ モードを使用した。ところがこの配置では、 $\Gamma$ 点付近を測定しようとすると検出器が入射光を遮ってしまう。使用した検出器では、 $A_{\perp}$ モードの場合に $57^\circ$ 以上しか測定できなかったためSBZ内の限られた範囲しか測定できなかった。そこで、Na吸着Si(001)2×1表面の実験では、検出器が光を遮らないように入射角を大きくして図8bの様な配置で測定を行った。具体的には、入射角 $\theta_i = 28.5^\circ$ とすることで検出器を避けて放射光を入射することができた。この場合も図8aでの $A_{\perp}$ モードの場合と同様に、鏡映面をS、 $\Gamma$ 、Oを含む面に設定して検出器を $\Gamma$ からO方向に走査する。ただし、入射光の偏光ベクトルは鏡映面に対して垂直ではなく、垂直な成分と平行な成分を同時に持つ。この測定モードを $A_{\parallel} + A_{\perp}$ モードと呼ぶことにすると、 $A_{\parallel} + A_{\perp}$ モードでは、奇対称性を持つ準位だけでなく、偶対称性を持つものも同時に観測されることになる。Na吸着Si(001)2×1表面における偏光依存ARUPS

は、 $A_{\parallel} + A_{\perp}$ モードで測定したスペクトルと $A_{\parallel}$ モードで測定したスペクトルを比較することで行った。

偏光実験以外の分散の測定は、両吸着表面共に、入射角 $\theta_i = 45^\circ$ で図8bの $A_{\parallel}$ モードの配置で測定を行った。電子を検出する極角方向の走査は、検出器を $\Gamma$ からP方向に走査することで行い、方位角方向の走査は、試料マニピュレーターの方位角を回転することで行った。

## 5. 実験結果

### 5.1 K/Si(001)2×1表面の実験結果

k/Si(001)2×1表面のバンド分散の測定は、主として $h\nu = 22\text{eV}$ の放射光を使用して行った。図9aは、シングルメインSi(001)2×1-K表面で得られた $\Gamma$ -J方向のARUPSスペクトルの一部であり、 $\Gamma_2$ 付近( $\theta_e = 23^\circ$ )から $J_2$ 付近( $\theta_e = 33^\circ$ )に対応するスペクトルである<sup>7)</sup>。ただし、 $\theta_e$ は表面法線から測った電子の検出角度である。横軸はフェルミ準位を基準とした結合エネルギー、縦軸は光電子強度である。この方向は、鏡映面に一致するため、偏光による選択則が働き、偶の状態しか観測できない。 $\Gamma_2$ 点に対応するスペクトルには、明確な2本のピークが観測されている。このピークは、既に遠田らが報告している $S_1$ 準位と $S_2$ 準位に対応する<sup>18,19)</sup>。 $S_1$ と $S_2$ は、J点にかけて互いに近付くように分散し、J点では重なると考えられれていた。ところが、極角を細かく( $0.5^\circ \sim 1^\circ$ 間隔)走査して分散を調べた結果、J点で $S_1$ と重なるのは、 $S_2$ ではないことが分かった。図9aで $S_2$ の分散を $\Gamma_2$ 点から $J_2$ 点側へ追いかけて行くと、中間付近の $\theta_e = 28^\circ$ で $S_1$ と $S_2$ ピークの間新たなピーク $S_1'$ が現れていることが分かる。 $S_1'$ は、 $J_2$ 点に向かって $S_1$ と近づくように分散し、 $J_2$ 点で $S_1$ と重なっている。このように、波数空間を高密度で走査することによって、新たな構造を見出すことができた。図9aには、 $27^\circ$ から $30^\circ$ まで、 $1^\circ$ 間隔でそすていたスペクトルを示しているが、 $1^\circ$



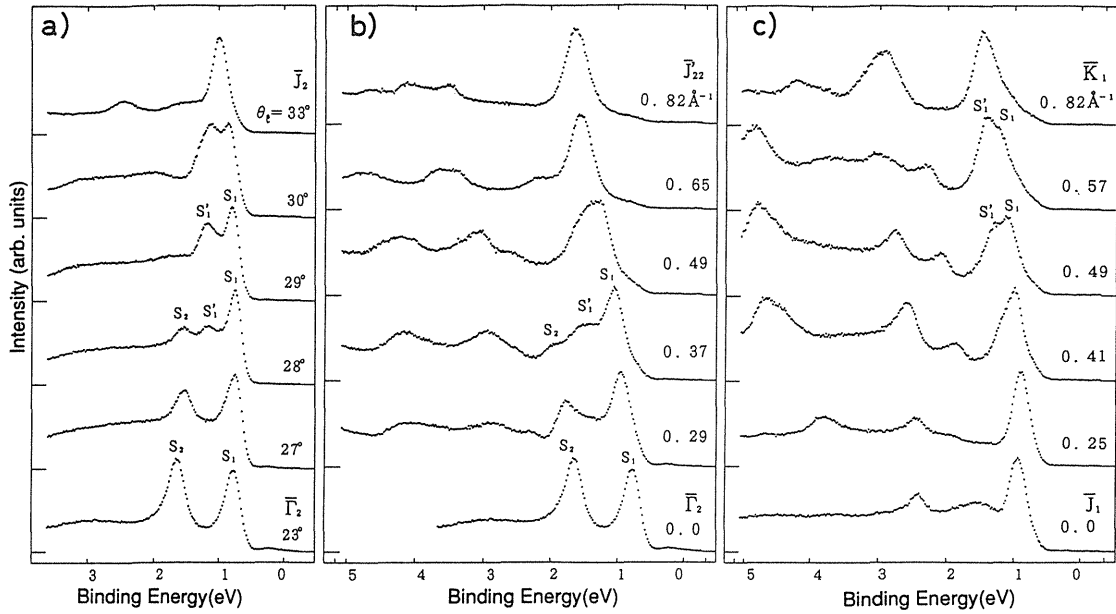


Fig.9 ARUPS spectra for K/Si(001)2×1 surface along (a)  $\Gamma_2$ - $J_2$ , (b)  $\Gamma_2$ - $J'_{22}$  and (c)  $J_1$ - $K_1$  line of SBZ, measured at  $h\nu=22\text{eV}$  and  $A_1$  with  $\theta_i=45^\circ$  (from ref. 7).

の違いでスペクトルの様子が大きく変化していることがわかる。一方、 $S_2$ は $\Gamma_2$ 点から $J_2$ 点に向かって強度が弱くなり、 $\Gamma_2$ - $J_2$ の中間付近( $\theta_i=29^\circ$ )で観測できなくなっている。そのため残念ながら $S_2$ については $J$ 点付近の分散は、確認できなかった。

図9b, cは、それぞれSBZの $\Gamma_2$ - $J'_{22}$ ,  $J_1$ - $K_1$ 対称軸に対応するスペクトルである。一つ一つのスペクトルの対称軸上の位置をそれぞれ $\Gamma_2$ ,  $J_1$ からの距離( $\text{\AA}^{-1}$ )で示してある。これらの対称軸上の走査は、 $E_B=1.5\text{eV}$ の電子状態の波数ベクトルがその対称軸にのるように、方位角と極角を両方変えて行っている。したがって、 $E_B$ が1.5eVから大きく離れた電子状態は、やや対称軸から外れている。図9b, cでは、一般に電子を取り出す方向が鏡映面内ではないので対称性に関する選択則は働かない。

$\Gamma_2$ - $J'_{22}$ 軸に関するARUPSスペクトル(図9b)には、やはり $S_1$ と $S_2$ の間に $S_2'$ に対応するピークが観測された。 $S_1'$ ピークは、 $\Gamma_2$ - $J'_{22}$ の中間付近( $k_{\parallel}=0.37\text{\AA}^{-1}$ )で現れ、 $J'_{22}$ 点で $S_1$ と一緒にになっている。また、 $S_2$ に対応するピークはやはり $\Gamma_2$ -

$J'_{22}$ の中間付近で消失しているので、 $\Gamma$ 点近傍以外の分散ははっきりしなかった。 $J_1$ - $K_1$ 方向と $J'_1$ - $K_1$ - $J'_{22}$ 方向は、これまで測定されていない方向である。 $J_1$ - $K_1$ 方向(図9c)では途中 $S_1$ と $S_1'$ が分離していることが分かる。スペクトルは示さないが、 $J'_1$ - $K_1$ - $J'_{22}$ 方向では、 $S_1$ と $S_1'$ が分離せず常に1本のピークとして観測された。

以上の様にして多数測定したARUPSスペクトルから描いた $\Gamma_2$ - $J_1$ - $K_1$ - $J'_{22}$ - $\Gamma_2$ に対するバンド分散が図10である。スペクトル中に観測されたピークの位置( $E_B$ )に波数ベクトルの表面平行成分( $k_{\parallel}$ )に対してプロットしたものである。図には、第2SBZに対するバルクバンド投影<sup>40)</sup>も示してある。ただし、バルクバンド投影のエネルギー位置は、粗く見積もったものであり多少の不定性を持つ。 $\Gamma_2$ 付近、 $E_B\sim 0.2\text{eV}$ に観測されている状態Eは、 $2\times 1$ 表面の本質的なものではないことが、遠田らのARUPS<sup>18)</sup>やJohanssonらによる逆光電子分光<sup>29)</sup>の結果から予想されている。したがって、本来の $2\times 1$ 表面は、 $S_1$ の上にバンドギャップが開いた、半導体的な電子状態になっていることが結論される。

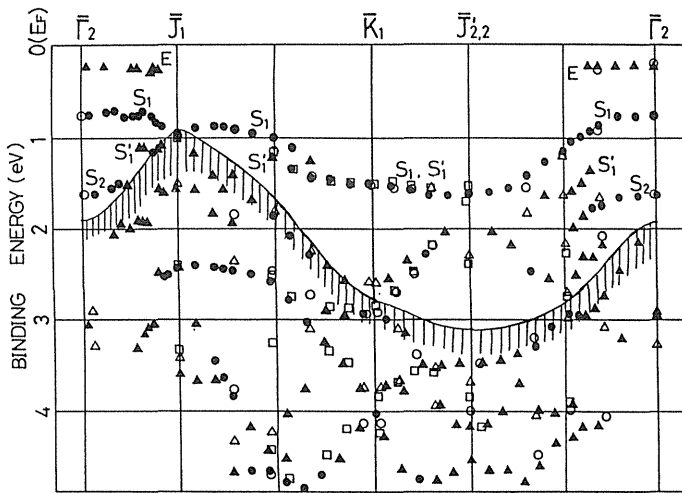


Fig. 10  $E_B$  versus  $k$  diagram along  $\Gamma_2$ - $J_1$ - $K_1$ - $J_2$ - $\Gamma_2$  of the SBZ (cf. fig. 6) obtained from the ARUPS spectra in fig. 9 and others not shown. Solid symbols are the results with  $h\nu=22\text{eV}$  excitation. Circle stand for strong or clear peaks and triangles for weak or broad structures in actual spectra. Open circles and open triangles are the results with  $h\nu=28\text{eV}$  excitation and open rectangles stand for the results with  $h\nu=35\text{eV}$  excitation. An extrinsic state, E, and the surface states,  $S_1$ ,  $S_1'$  and  $S_2$  are labeled.

図10には $S_1$ 準位と $S_1'$ 準位の分散が明確に描き出されている。ただし $\Gamma_2$ 点付近では、 $S_1'$ ピークが $S_1$ ピークのすそに埋もれてしまうため、 $S_1'$ の分散がはっきりしなかった。一方 $S_2$ 準位は、 $\Gamma_2$ 点付近の分散しか得られなかったが、この $E_B$  vs.  $k_{\parallel}$ プロットから、 $S_1'$ と $S_2$ が異なったバンドであることがはっきりと分かる。得られたバンドの $k_{\perp}$ 依存性を調べるために、 $h\nu = 28\text{eV}$ ,  $35\text{eV}$ の励起光を使用して同様の測定を行った。その結果も図10に示してあるが、結合エネルギーのかなり深い領域にまで $k_{\perp}$ 依存性のない、つまり表面準位、表面共鳴と考えられるバンドがあることが分かる。ただし、深い領域 ( $E_B > 2\text{eV}$ ) の表面バンドは表面のダングリングバンドや吸着したK原子の価電子に直接完成するものではないと考えられるため深く考察しない。

次に偏光依存ARUPS実験について述べる。下地Si(001)対称ダイマー構造は、 $C_{2v}$ 対称性を持

つ。すなわちダイマーボンドの中央を通る表面法線軸に関する2回対称性を持ち、法線とダイマー列方向 ( $\Gamma$ - $J'$ 軸方向) で張られる鏡映面と、法線とダイマー列に垂直な方向 ( $\Gamma$ - $J$ 軸方向) で張られる鏡映面を持つ (図2a参照)。2つの鏡映面の前者を、 $\Gamma$ - $J'$ 鏡映面、後者を $\Gamma$ - $J$ 鏡映面と呼ぶことにする。一般にアルカリ飽和吸着 $2\times 1$ 表面も同じ対称性を持つことは、ほぼ一致した見解であり、Levineモデル、DLモデルともに同じ対称性を持つので、偏光依存実験は、この $\Gamma$ - $J'$ 鏡映面と $\Gamma$ - $J$ 鏡映面に対して行った。図11に、偏光依存ARUPSスペクトルの例を示す。縦軸は強度の比較が行えるように光の強度、測定時間で規格化した相対的な強度である。図11a, bは $\Gamma$ - $J$ 鏡映面に対する偏光依存スペクトルであり、それぞれ垂直入射条件の $A_{\parallel}$ モードと $A_{\perp}$ モードで測定した結果である。光電子の取り出し方向は、いずれも $\theta_e = 58^\circ$ で、SBZの $J_3$ 点と $\Gamma_4$ 点のほぼ中間の位置に対応する。基本的に図11aでは $\Gamma$ - $J$ 鏡映面に対して偶対称性を持つ状態、図11bでは奇対称性を持つ状態のみが観測される。ただし、スペクトル中で、pで示した比較的弱いピークは、励起光の直線偏光度の不完全性による $A_{\parallel}$ 励起の混入で説明される構造である。また、mはシングル・ドメインの劣勢ドメインの寄与、すなわち $\Gamma$ - $J$ 方向のスペクトルでは、 $\Gamma$ - $J'$ 方向のスペクトルの混入によるものである。したがって、p, mで示される構造は本質的なものではない。また、ピークEは、先ほど示したように余分なK原子によるもので、やはり本質的なものではない。他にも多数測定した $\Gamma$ - $J$ 鏡映面に対する偏光依存スペクトルを用いて描いた $\Gamma_3$ - $J_3$ - $\Gamma_4$ に関する分散を図12aに示す。●, ▲は、それぞれ $A_{\parallel}$ で測定したスペクトルの強いピークと弱い構造を表す。○, △は、 $A_{\perp}$ で測定されたピークと弱い構造である。この分散を図10の分散と比較すると $S_1$ と $S_1'$ 両方とも $A_{\parallel}$ で強く観測されていることが分かる。一方、 $A_{\perp}$ でも $S_1$ に対応する位置に弱い構造が観測されているが、これ

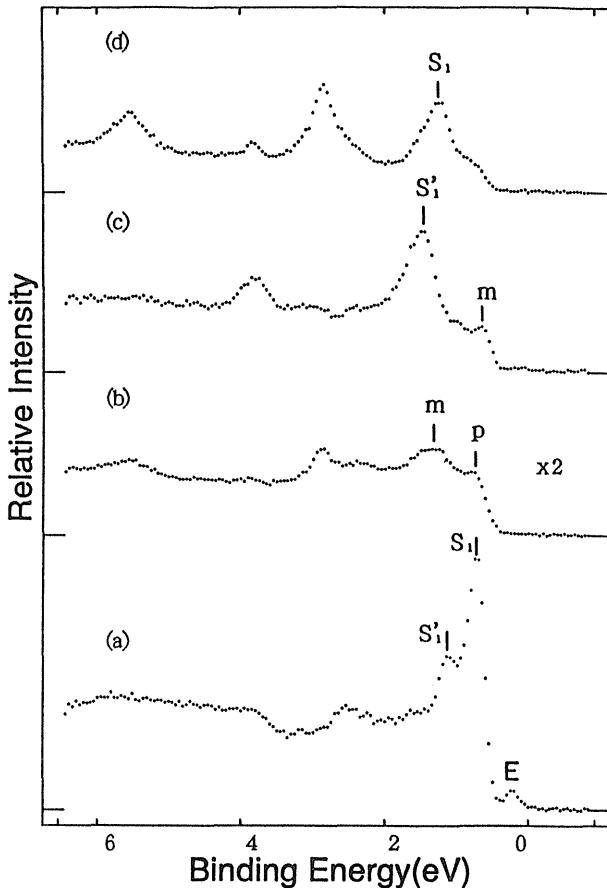


Fig.11 Polarization-dependent ARUPS spectra for a single-domain Si(001) $2 \times 1$ -K surface recorded with  $h\nu=28\text{eV}$ ,  $\theta_i=0^\circ$  and  $\theta_e=58^\circ$ . The spectrum (a) is the one in  $\Gamma$ -J direction with  $A_{||}$  geometry, (b) in  $\Gamma$ -J direction with  $A_{\perp}$ , (c) in  $\Gamma$ -J direction with  $A_{||}$ , (d) in  $\Gamma$ -J' direction with  $A_{\perp}$ . Surface states,  $S_1$  and  $S_1'$ , are labeled. The labels m and p indicate, respectively, admixtures of the minor domain contribution and the opposite polarization due to an imperfection of polarizability of the synchrotron radiation. The peak E in (a) is an extrinsic state. The ordinate is relative photoelectron intensity as normalized to the incident intensity. Note the scale-change in (b). (from ref.7).

は直線偏光度の不完全性により  $A_{||}$ 成分が混入したものと考えられる。したがって  $S_1$ と  $S_1'$ は両方とも  $\Gamma$ -J鏡映面に対し偶対称性を持つ状態であることが結論できる。また  $\Gamma_4$ 点付近  $E_B \sim 1.6\text{eV}$ に観測される  $S_2$ も偶対称性を持つことが分かる。 $A_{\perp}$ で  $J_3$ 点付近  $E_B \sim 1.6\text{eV}$ ,  $\Gamma_4$ 点付近  $E_B \sim 1.2\text{eV}$ に弱いながらもはっきりした構造が観測されているが、他の実験分散と対応がつかなかった。おそらくバルクバンドの直接遷移が見えているのであろう。

図11 c, dは  $\Gamma$ -J'鏡映面に対する偏光依存スペクトルである。光電子を  $\Gamma$ -J'鏡映面内,  $\theta_e=58^\circ$ 方向に取り出したもので,  $\Gamma_2$ 点と  $J_2'$ 点の中間の状態に対応する。図12 bが,  $\Gamma$ -J'鏡映面に対する偏光依存スペクトルを用いて描いた  $\Gamma_2$ - $J_2'$ に関する分散である。 $\Gamma_2$ 点と  $J_2'$ 点の中間から  $J_2'$ にかけて  $E_B \sim 0.8\text{eV}$ に観測される弱い構造は, 劣勢ドメイン, すなわち  $\Gamma$ -J方向の混入に因るものである。この分散を図10の分散と比較すると,  $S_1$ は  $A_{\perp}$ でのみ観測され,  $S_1'$ は  $A_{||}$ でのみ観測されていることが分かる。つまり  $S_1$ は  $\Gamma$ -J'鏡映面に対し奇対称性を持つ状態で,  $S_1'$ は偶対称性を持つ状態であることが結論される。また,  $\Gamma_2$ 点から少し離れたところの  $E_B \sim 1.5\text{eV}$ に  $S_2$ が観測されているが偶対称性を示している。以上得られた結果を, 単位ごとにまとめると,  $S_1$ は,  $\Gamma$ -J鏡映面に対して偶,  $\Gamma$ -J'鏡映面に対して奇対称性を持ち,  $S_1'$ および  $S_2$ は, 両方の鏡映面に対し偶対称を持つことが分かった。

## 5.2 Na/Si(001) $2 \times 1$ 表面の実験結果

図13 a, b, cに Na/Si(001) $2 \times 1$ 表面で得られた ARUPS スペクトルの一部を示す。 $h\nu = 21.2\text{eV}$ の放射光を使用し,  $A_{||}$ ,  $\theta_i = 45^\circ$ の条件で測定した結果である。図13 aの,  $\Gamma_2$ 点に対応するスペクトル ( $\theta_e = 22^\circ$ )には, 遠田ら<sup>17)</sup>が報告しているように表面準位  $S_1$ と  $S_2$ が観測されている。ただし,  $\Gamma_2$ 点から  $J_2$ 点方向にその分散を追いかけていくと,  $2 \times 1$ -K表面の場合と同様に,  $S_1$ と  $S_2$ の間に  $S_1'$ が現れることが分かる。これらのスペクトル及びその他のスペクトルから描いた分散 ( $\Gamma_2$ - $J_2$ ,  $J_1$ - $K_1$ - $J_2'$ - $\Gamma_2$ )を 図14に示す。 $h\nu = 21.2\text{eV}$ の結果と同時に  $h\nu = 25\text{eV}$ で励起した ARUPSによる結果も示してある。得られた  $S_1$ ,  $S_1'$ ,  $S_2$ の分散は, それぞれ図10の  $2 \times 1$ -K表面の  $S_1$ ,  $S_1'$ ,  $S_2$ の分散と良く似ていることが分かる。大きな違いは,  $2 \times 1$ -Na表面の表面準位の方が  $2 \times 1$ -K表面のものよりも全体的に結合エネルギーの深

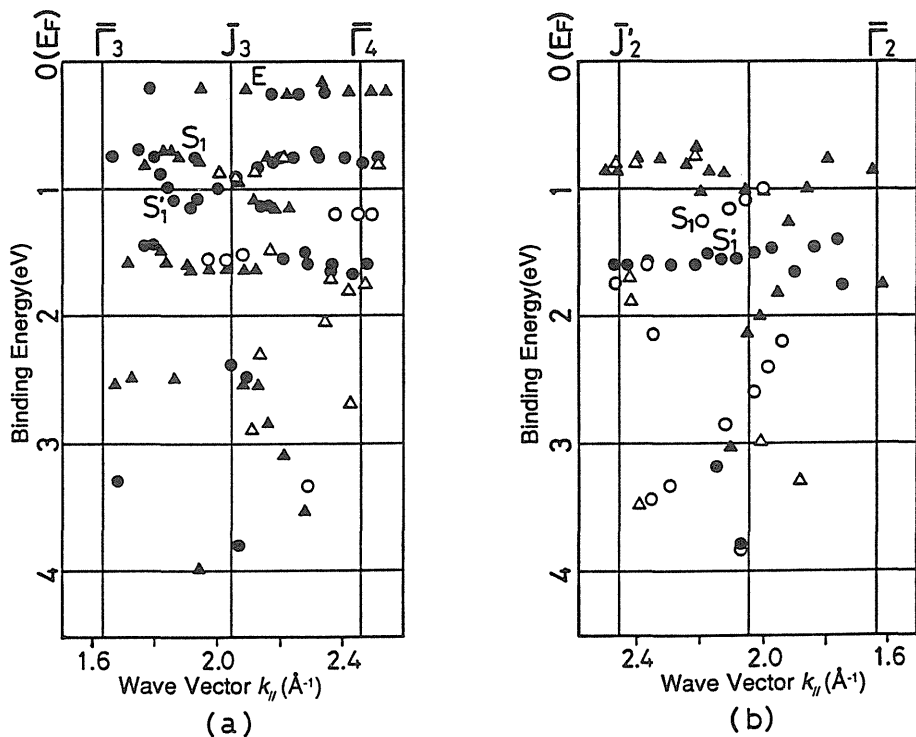


Fig.12  $E_B$  versus  $k_{\parallel}$  diagrams resulting from the polarization dependent ARUPS spectra in fig.11 and other not shown, (a) for  $\Gamma_3$ - $J_3$ - $\Gamma_4$  and (b) for  $\Gamma_2$ - $J'_2$  of SBZ (cf. fig.6). Solid symbols are plotted from results with  $A_{\parallel}$  geometry and open symbols from results with  $A_{\perp}$  geometry; measurements with  $A_{\perp}$  for  $k_{\parallel} < 1.9 \text{ \AA}^{-1}$  were not carried out.

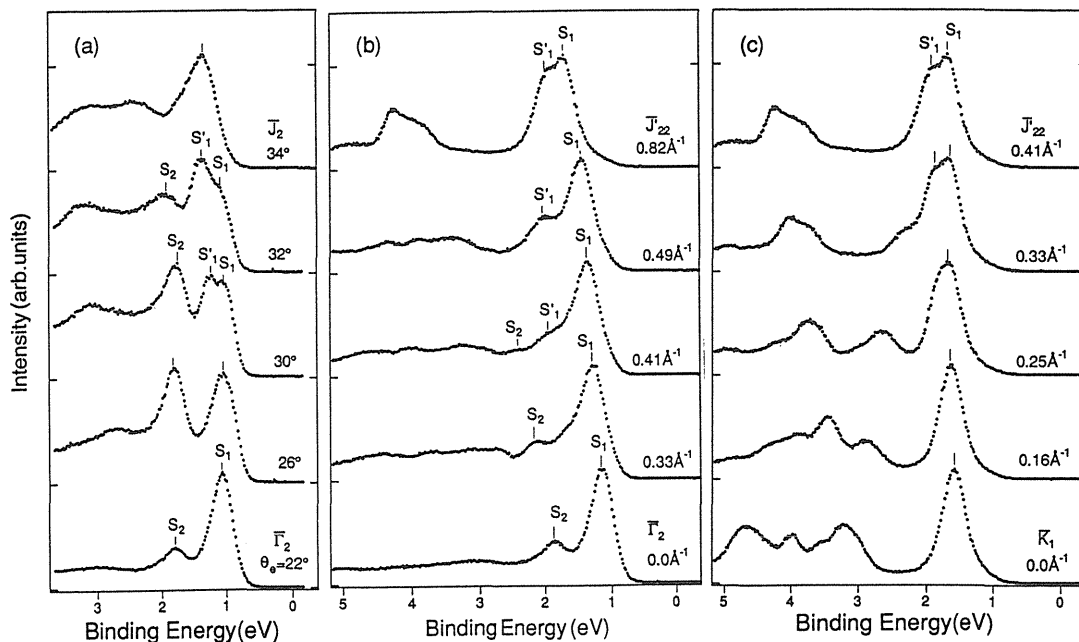


Fig.13 ARUPS spectra for Na/Si(001) $2 \times 1$  surface along (a)  $\Gamma_2$ - $J_2$ , (b)  $\Gamma_2$ - $J'_2$  and (c)  $J_1$ - $K_1$  line of SBZ, measured at  $h\nu=21.2\text{eV}$  and  $A_{\parallel}$  with  $\theta_i=45^\circ$  (from ref.7).

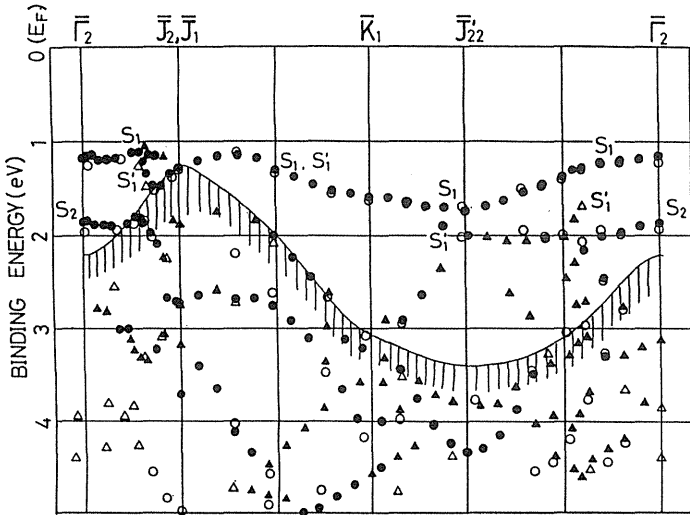


Fig.14  $E_B$  versus  $k_x$  diagram for Na/Si(001) $2 \times 1$  surface along  $\Gamma_2$ - $J_2$ ,  $J_1$ - $K_1$ - $J_{22}$ - $\Gamma_2$  of the SBZ (cf. fig.6) obtained from the ARUPS spectra in fig.13 and others not shown. Solid symbols are the results with excitation  $h\nu=21.2\text{eV}$ . Open symbols are those with excitation  $h\nu=25\text{eV}$ . Circles and triangles stand for the same as in fig.10.

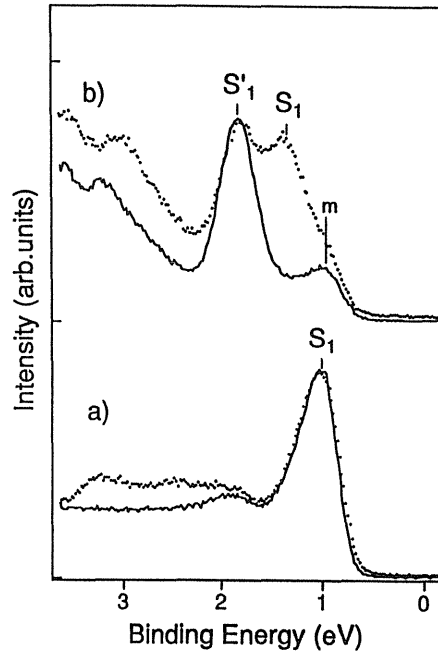


Fig.15 Polarization-dependent ARUPS spectra for a single-domain Na/Si(001) $2 \times 1$  surface recorded with  $h\nu=21.2\text{eV}$ , at  $\theta_e=16^\circ$ , (a) in the  $\Gamma$ - $J$  direction and (b) in the  $\Gamma$ - $J'$  direction. Spectra recorded with  $A_{\parallel}$  and  $A_{\perp} + A_{\parallel}$  geometry are plotted with solid lines and dots, respectively. Surface states  $S_1$  and  $S_1'$  are labeled on the spectra. The label m indicates admixture of the minor domain contribution. (from ref.7).

い側にあることである。

$2 \times 1$ -Na表面に対する偏光依存ARUPSスペクトルの例を図15に示す。図15 aは、 $\Gamma$ - $J$ 鏡映面に対する偏光依存スペクトルで、 $A_{\parallel}$ と $A_{\parallel} + A_{\perp}$ モードで測定したものを比較してある。 $A_{\parallel}$ スペクトルと $A_{\parallel} + A_{\perp}$ スペクトルの縦軸は、偶対称性を持つ準位のピークで揃えてある。両方のモードで観測されるのが偶対称性を持つ準位で、 $A_{\parallel} + A_{\perp}$ モードでのみ観測される準位が奇対称性を持つ準位となる。 $\Gamma$ - $J$ 方向のスペクトルを比較すると、 $E_B < 2\text{eV}$ の領域で $A_{\parallel}$ と $A_{\parallel} + A_{\perp}$ でほぼ同じスペクトルが得られていることがわかる。すなわち奇対称性を持つ準位が存在しないことが分かる。それに対し $\Gamma$ - $J'$ 方向では、 $A_{\parallel}$ モードでは観測されていない $S_1$ が、 $A_{\parallel} + A_{\perp}$ モードではっきりと観測されている。このことは、 $S_1$ が $\Gamma$ - $J'$ 鏡映面に対して奇対称性を持つことを示している。 $\Gamma$ - $J$ 方向、 $\Gamma$ - $J'$ 方向ともに多数の点で測定を行った偏光依存ARPESスペクトルから描いた分散を図16 a, bに示す。●, ▲は、偶対称性を持つ状態を示し、○,

△は、奇対称性を持つ状態を示す。 $\Gamma_1$ - $J_1$ - $\Gamma_2$ 方向の分散に対応する図16 aでは、表面バンドの分散は部分的にしか現れていないが、図14の分散と比較することにより、 $S_1$ ,  $S_1'$ ,  $S_2$ に対応させることができる。図16 aから $S_1$ ,  $S_1'$ ,  $S_2$ は全て $\Gamma$ - $J$ 鏡映面に対して偶対称性を持つことが分かる。図16 bは、 $\Gamma$ - $J'$ 鏡映面に対する偏光依存スペクトルから描いた分散である。 $\Gamma$ - $J'$ 鏡映面に対しては、結合エネルギーにして約1eVから1.5eVにかけて奇対称性を示すバンドが現れている。この分散を図14の $\Gamma_2$ - $J_{22}$ の分散と比較することにより、このバンドが $S_1$ であることは明らかである。 $S_1'$ と $S_2$ については、偶対称性であることが解る。得られた対称性は、 $2 \times 1$ -K表面のものと一致している。

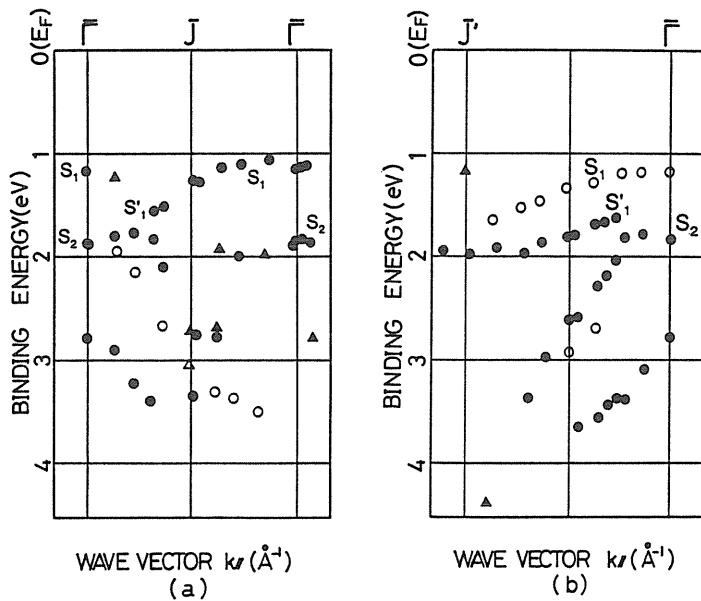


Fig.16  $E_s$  versus  $k_{\parallel}$  diagrams resulting from the polarization dependent ARUPS spectra in fig.15 and others not shown, (a) for  $\Gamma_1$ - $J_1$ - $\Gamma_2$  and (b) for  $\Gamma_1$ - $J'_1$  of SBZ (cf. fig.6). Solid symbols and open symbols, respectively, stand for the state with even symmetry and with odd symmetry.

## 6. 結果の考察

### 6.1 表面準位の起源

アルカリ吸着 Si(001)  $2 \times 1$  表面の表面準位に直接関わる電子は、アルカリ原子の価電子と清浄表面でダングリングボンドを形成していた電子と考えることができる。初期に考えられていたように、アルカリ原子間に自由電子的な金属結合が生じているとしたら、そのバンド分散はある程度予測できる。アルカリ原子は1価なので、 $\Gamma$ 点に底を持つsバンド的な分散が生じるであろう。さらに、その結合が $\Gamma$ - $J'$ 方向に1次元的なものならば、 $\Gamma$ - $J'$ 方向にのみsバンド的な分散を持ち、 $\Gamma$ - $J$ 方向には分散の小さなバンドが予測できる。既に報告されているARUPS結果<sup>17-20)</sup>と同様に、本研究では、そのような分散を示す表面準位は観測されていない。この結果は、Si(001)表面上のアルカリ原子の吸着が金属表面への吸着とは異なった機構に支配されていることを示す。観測された表面準位  $S_1$  と  $S_1'$  の大まかな特徴は、 $\Gamma$ 点付近にバ

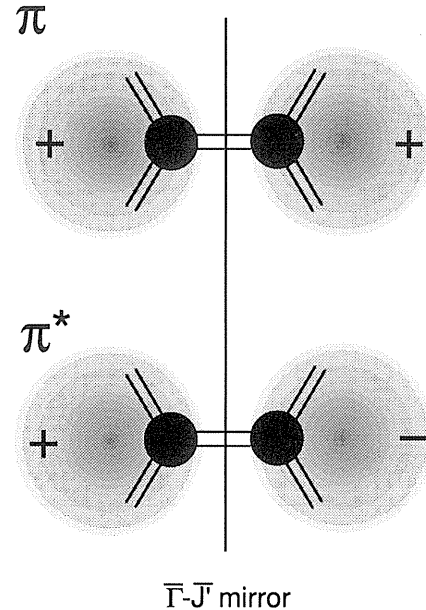


Fig.17 Schematic illustration of, (a) anti-bonding orbital,  $\pi^*$ , and (b) bonding orbital,  $\pi$ , of the dangling-bond states of the symmetric dimer substrate.

ンドの頂上があり、 $\Gamma$ 点から離れるにつれてエネルギーが下がっていることである。この特徴は、清浄 Si(001)  $2 \times 1$  表面で観測されるダングリングボンドに由来する表面準位のものとも一致する<sup>40)</sup>。この分散の傾向から、表面の電子状態に対してダングリングボンドが大きな役割を果たしていることが予想できる。

一方、偏光依存ARUPSの結果、 $S_1$ 、 $S_1'$ 、 $S_2$ の対称性を明らかにすることができた。中でも  $S_1$  は、 $\Gamma$ - $J'$ 鏡映面に対して奇対称性を持つことが分かった。このことは、下地としてSi対称ダイマー構造を仮定した場合、 $\Gamma$ - $J'$ 軸上で表面準位  $S_1$  の波動関数がSiダイマーボンドの中間に節を持っていることを示す。図17に示すように、対称ダイマー表面のダングリングボンドは、ダイマー原子からほぼ垂直に突き出た  $sp^3$  軌道であり、 $2 \times 1$  単位格子中に2本存在する。強結合近似の描像では、この2本のダングリングボンドは、それぞれ図17のaとbに示すように、反結合軌道 ( $\pi^*$ ) と結合軌道 ( $\pi$ ) を作っていると考えられる。それぞれの軌道の対称性に注目すると、 $\pi^*$  軌道はダイ

マーボンド中間に節を持っており、 $\Gamma$ - $J'$ 鏡映面に対し奇対称性を持つことが分かる。この $\pi^*$ 軌道の対称性は、最もエネルギーの高い表面準位 $S_1$ の対称性に一致する。一方、 $\pi$ 軌道は $\Gamma$ - $J$ 、 $\Gamma$ - $J'$ 両方の鏡映面に対し偶対称であり、 $S_1'$ に対して得られた対称性と一致する。したがって、実験で得られた分散と対称性の結果から、 $S_1$ と $S_1'$ が、それぞれ $\pi^*$ および $\pi$ に起源を持つ表面準位であることが推測できる。既にアルカリ吸着 $\text{Si}(001)2 \times 1$ 表面のバンド計算は、Levineモデル、2層吸着モデルに対して多くの研究者<sup>23-27)</sup>によって行われており、ダングリングボンド準位 $\pi^*$ 、 $\pi$ に起因する表面準位が現れることについては、一致した見解が得られている。石田ら<sup>23)</sup>は、表面準位の電荷密度分布も計算しているが、 $\pi^*$ に起因する表面準位がダイマーボンドの中間に節を持つことを示している。したがって、ARUPSの結果から予想される表面準位の起源は、理論研究からも裏付けられている。

## 6.2 表面準位の分散と構造モデルの検討

$\pi^*$ および $\pi$ に起因すると思われる2本の表面準位の $S_1$ と $S_1'$ は、完全に占有されたバンドとして観測されている。すなわち、2本のバンドは $2 \times 1$ 単位格子当たり4個の価電子によって満たされている。下地の対称ダイマー構造におけるSiのダングリングボンド電子の数は、 $2 \times 1$ 単位格子あたり2個であるので、アルカリ原子層が、 $2 \times 1$ 単位格子当たり2個の価電子を供給していることがわかる。前述したように、アルカリ原子が単位格子当たり2個の価電子を供給するためにはアルカリ原子の被覆率は1MLでなければならない。1/2MLでは、2つのバンドを満たすことはできない。実際に理論計算でも、被覆率1MLの2層吸着モデルでは、その2本の表面準位は完全に満たされて半導体的な電子状態になることが示されており、被覆率1/2MLのLevineモデルに対する計算では、 $\pi^*$ に起因する表面準位が半分だけ占有された金属的な電

子状態が予想されている<sup>23-27)</sup>。背景でも述べたように、Na、K、Cs吸着 $\text{Si}(001)2 \times 1$ 表面の $\Gamma$ - $J$ 、 $\Gamma$ - $J'$ 軸に関する表面準位の分散は、遠田らによって既に調べられており<sup>17-20)</sup>、2層吸着モデルに対する理論計算との比較も行われている。しかしながら、理論と実験に十分な一致は得られていなかった。その原因は、実験的な情報不足と理論計算の精度的な問題であると考えられていた。今回、 $S_1'$ を見出したことで以前のバンドの解釈が大きく変更された。さらに $\Gamma$ - $J$ 、 $\Gamma$ - $J'$ 軸の他にも $J$ - $K$ 軸、 $K$ - $J'$ 軸についても分散を調べてたので、これまで以上に詳細に理論計算による分散と比較できる。一方で、理論研究も進展し、構造の最適化を含む第一原理計算も幾つか行われている<sup>26, 27)</sup>。その中でも、得られた最適化構造が実験事実と良く一致している小林ら<sup>27)</sup>の計算結果と本研究の実験分散を比較する。彼らの理論計算の特徴は、アルカリ原子や下地Si原子の殆ど全ての座標を第一原理分子動力学計算を用いて最適化していることと、s電子を価電子として持つアルカリ原子に関しても信頼できる結果が得られるように、内殻電子の効果を部分的に補正していることである。彼らの得た最適化構造は、アルカリ原子がPedestal siteとValley siteに吸着した2層吸着構造である。また、以前のバンド計算ではバルクSi原子間距離(2.35Å)程度と仮定されていた下地のSiダイマー原子間の距離が、最適化構造で~10%程度広がっていることを見いだしている。そのことによって $\pi^*$ と $\pi$ に起因する2本の表面準位の分裂の幅が、それ以前の計算よりも狭くなっているのが、彼らの得たバンド分散の特徴である。

図18に本研究で得られたK吸着 $\text{Si}(001)2 \times 1$ 表面の表面準位の分散と小林らのバンド計算<sup>27)</sup>との比較を示す。ハーフトーンの帯が本研究の実験結果であり、計算は実線で示してある。実験と計算の分散が最も一致するように、実験のフェルミ準位を、計算のフェルミ準位(バンドギャップの中央)に対し0.6eV低結合エネルギー側にシフト

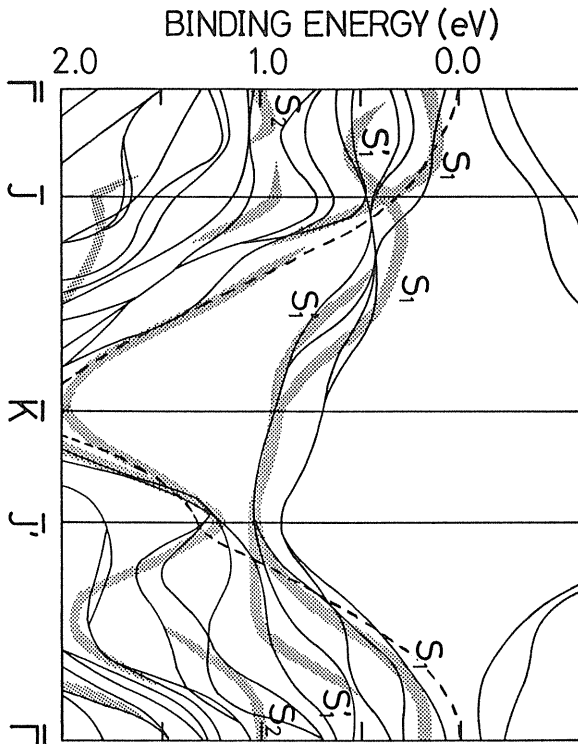


Fig.18 Comparison of the experimental surface-state dispersion (shaded bands) for the K/Si(001)  $2 \times 1$  surface deduced from figs.10 and 12 with that (solid lines) of the theoretical calculation<sup>27)</sup> based on an optimized double-layer model (from ref.41).

してある。この食い違いは、実験では光電子励起時に生じるホールの影響でギャップの大きさが実際よりも開いているように観測されているためと考えられている。彼らの計算は、基本的に repeating slabを用いた擬ポテンシャル法によるものである。バンド計算では、slabの表と浦の表面準位が相互作用によって分裂しているため、近接した2本のバンドを1本のバンドと考えて実験と比較をしなければならない。理論計算において、バルクバンドギャップ中に現れている2本のバンドは、 $\pi^*$ と $\pi$ に起因する表面準位である。実験と理論計算の分散を比較すると、 $S_1$ と $S_1'$ バンドがそれぞれ $\pi^*$ と $\pi$ に起因する表面準位に良く対応していることがわかる。 $\Gamma$ 点付近で、 $S_1'$ と計算の分散の対応が明確でないのは、バルクバンドが表面バンドに重なっているためと考えられる。2本のバンドの分裂幅については、K-J軸付近で計算の方が若干

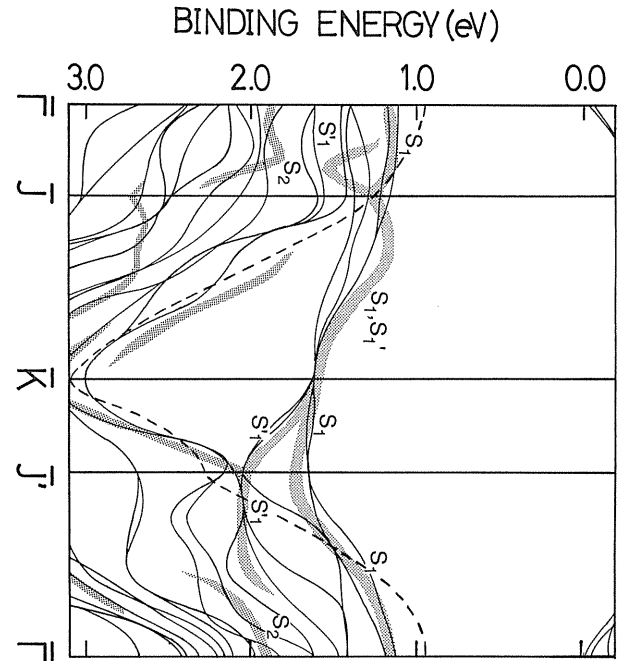


Fig.19 Comparison of the experimental surface-state dispersion (shaded bands) for the Na/Si(001)  $2 \times 1$  surface deduced from figs.14 and 16 with that (solid lines) of the theoretical calculation<sup>27)</sup> based on an optimized double-layer model (from ref.42).

大きい。計算は実験結果を全体的に良く再現している。以上のように、今回の実験結果と理論計算は、半定量的に一致すると言って差し支えないと思われる。この結果は、下地が対称ダイマー構造をなし、K原子がPedestal siteとValley siteに吸着して2層吸着モデルを形成していることを支持するものである。

図19に小林ら<sup>27)</sup>によるNa吸着Si(001)  $2 \times 1$ 表面のバンド計算を実線で示す。先ほどと同様に、ハーフトーンの帯で本研究のバンド分散の結果を比較してある。計算のフェルミ準位の位置は、その分散が実験とよく合うように設定してある。バンドギャップの大きさがK吸着表面のものより大きくなっているが、 $2 \times 1$ -K表面と良く似た分散が予想されている。計算では $\pi^*$ と $\pi$ に起因する2本の表面準位が、バルクバンドギャップ中に現れているが、それぞれ実験で得られた $S_1$ 、 $S_1'$ の分散と良く対応していることが分かる。したがって、Na吸着Si(001)  $2 \times 1$ 表面の場合も、Na原子が、



対称ダイマー構造を形成した下地の Pedestal site と Valley site に吸着した2層吸着モデルが実現していると考えられる。そして、その2層吸着構造の電子状態を支配しているのは、下地Siダイマーのダングリングボンド準位であることが分かる。

## 7. まとめ

Si(001)  $2 \times 1$ -K, -Na 飽和吸着表面の電子状態をシンクロトロン放射光を使用した ARUPS により調べた結果について報告した。実験は、下地のSiダイマー列方向とダイマーボンド方向を明確に区別するために、シングルドメイン構造の下地を用いて行った。分散は、これまで未測定の J-K-J' 方向についても測定し、SBZ内全ての対称軸  $\Gamma$ -J-K-J'- $\Gamma$  に関する表面バンドの分散を得た。高輝度で細く絞られた放射光の特徴を活かして、SBZ内を高密度で調べることにより、これまで実験的に1本と考えられていた表面準位が、2本のバンドであることを明らかにできた。また、放射光の直線偏光性を利用して偏光依存 ARUPS を行い、得られた表面準位の鏡映面に関する対称性を得ることができた。K 飽和吸着表面と Na 飽和吸着表面に対して得られた表面準位の分散は、お互いに良く似ており、対応する表面準位については同じ対称性を持つことが分かった。このことは、両表面で共通の構造モデルが予想されていることと矛盾しない。フェルミ準位に最も近い2本の表面準位に対して得られた対称性は、それらが下地Siダイマー表面のダングリングボンドの反結合状態と結合状態に起源を持つ準位であることを示す有力な証拠である。また、Si(001)  $2 \times 1$ -K, -Na 飽和吸着表面で得られた表面準位の分散は、小林ら<sup>27)</sup> の2層吸着モデルによる理論計算と反定量的に一致した。

このように理論的な研究による支援もあり、アルカリ吸着 Si(001)  $2 \times 1$  表面の電子状態は、表面の原子構造に基づいて理解できたと考えている。今回得られた結果が、より複雑な系の解明に対す

る糸口となることを期待したい。

## 謝辞

高エネルギー物理学研究所 PF における ARUPS 実験は、東北大理学部柏倉隆之氏(現:宇都宮大学)、岡根哲夫氏、佐々木泰孝氏(現:東芝)、高橋秀行氏(現:NKK)、遠田義晴博士(現:東北大・通研)、鈴木章二助教授、佐藤繁教授、東大物性研の木下豊彦博士(現:分子研)、柿崎明人助教授、石井武比古教授、韓国成均館大学の S. W. Yu, K. A. Kang, C. Y. Park 教授、電総研の坂本邦博博士、坂本統徳博士との共同研究である。各氏に感謝いたします。理論計算の結果を提供頂きました無機材研の小林一昭博士、京都大学・工学部の森川良忠博士、産業技術融合領域研究所の寺倉清之教授に感謝致します。

## 文献

- 1) M. C. Asensio, E. G. Michel, E. M. Oellig and R. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1714 (1987).
- 2) J. E. Ortega, E. M. Oellig, J. Ferron and R. Miranda, *Phys. Rev.* **B36**, 6213 (1987).
- 3) R. Miranda, "Physical and Chemical Aspects of alkali metal adsorption" Ed. H. P. Bonzel, A. Bradshaw and G. Ertl, Elsevier, 1989.
- 4) P. Soukiassian, T. M. Gentle, M. H. Bakshi and Z. Hurych, *J. Appl. Phys.* **60**, 4339 (1986).
- 5) A. U. MacRae, K. Muller, J. J. Lander, J. Morrison and J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1048 (1969).
- 6) H. Tochihara, *Surf. Sci.* **126**, 523 (1983).
- 7) 蛇川匡司, 博士論文, 東北大学, 平成3年
- 8) B. Goldstein, *Surf. Sci.* **35**, 227 (1973).
- 9) J. D. Levine, *Surf. Sci.* **35**, 90 (1973).
- 10) Joel A. Appelbaum, G. A. Baraff and D. R. Hamann, *Phys. Rev.* **B14**, 588 (1976).
- 11) H. Tochihara and Y. Murata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2920 (1982).
- 12) T. Aruga, H. Tochihara and Y. Murata, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 372 (1984).
- 13) M. Tsukaba, H. Ishida and N. Shima, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 376 (1984).
- 14) H. Ishida, N. Shima and M. Tsukaba, *Phys. Rev.* **B32**, 6246 (1985).
- 15) H. Ishida, N. Shima and M. Tsukaba, *Surf. Sci.* **158**, 438 (1985).
- 16) S. Ciraci and I. P. Batra, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 877 (1986).
- 17) Y. Enta, S. Suzuki and S. Kono, *Surf. Sci.* **242**, 277 (1991).
- 18) Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki and S. Kono, *Phys.*

- Rev. **B36**, 9801 (1987).
- 19) Y. Enta, S. Suzuki and S. Kono, Phys. Rev. **B39**, 5524 (1989).
- 20) Y. Enta, T. Kinoshita, S. Suzuki and S. Kono, Phys. Rev. **B39**, 1125 (1989).
- 21) T. Abukawa and S. Kono, Phys. Rev. **B37**, 9097 (1988).
- 22) T. Abukawa and S. Kono, Surf. Sci. **214**, 141 (1989).
- 23) M. Tsukada, N. Shima, Z. Zhu, H. Ishida and K. Terakura, in Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Metallization and Metal-Semiconductor Interfaces, Garching, 1988, edited by I. P. Batra, (Plenum, New York, 1988) 351.
- 24) H. Ishida and K. Terakura, Phys. Rev. **B40**, 11519 (1989).
- 25) I. P. Batra, Phys. Rev. **B43**, 12322 (1991).
- 26) Y. Morikawa, K. Kobayashi, K. Terakura and S. Blugel, Phys. Rev. **B44**, 3459 (1991).
- 27) K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura and S. Blugel, Phys. Rev. **B45**, 3469 (1992).
- 28) 遠田義晴, 博士論文, 東北大学, 平成2年
- 29) L. S. O. Johansson and B. Reihl, Phys. Rev. Lett. **67**, 2191 (1991).
- 30) L. S. O. Johansson and B. Reihl, Phys. Rev. **B47**, 1401 (1993).
- 31) 例えば, "Angle-resolved photoemission: theory and current applications", ed. S. D. Kevan, Elsevier, 1992.
- 32) B. Burns, in "Introduction to group theory with applications", Academic Press, Inc. New York, 1977.
- 33) J. Hermanson, Solid State Commun., **22**, 9 (1977).
- 34) S. Suzuki, T. Kashiwakura, A. Kakizaki, T. Kinoshita, A. Harasawa, J. Fujii, S. Suga, M. Fujisawa, H. Kato, S. Sato and T. Ishii, Activity Report 1989 of Synchrotron Radiation Laboratory, Institute for Solid State Physics, p.60 (1990).
- 35) Kaplan, Surf. Sci. **93**, 145 (1980).
- 36) T. Sakamoto and G. Hashiguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L78 (1986).
- 37) T. Sakamoto, T. Kawamura and G. Hashiguchi, Appl. Phys. Lett. **48**, 1612 (1986).
- 38) 坂本統徳, 電子技術総合研究所, 研究報告第875 (1986)
- 39) F. K. Meu. W. E. Packard and M. B. Webb, Phys. Rev. Lett. **61**, 2469 (1988).
- 40) J. Pollmann, R. Kalla, P. Kruger, A. Mazur and G. Wolfgarten, Appl. Phys. **A41**, 21 (1986).
- 41) T. Abukawa, T. Kashiwakura, T. Okane, Y. Sasaki, H. Takahashi, Y. Enta, S. Suzuki, S. Kono, S. Sato, T. Kinoshita, A. Kakizaki, T. Ishii, C. Y. Park, S. W. Yu, K. Sakamoto and T. Sakamoto, Surf. Sci. **261**, 217 (1992).
- 42) T. Abukawa, T. Kashiwakura, T. Okane, H. Takahashi, S. Suzuki, S. Kono, S. Sato, T. Kinoshita, A. Kakizaki, T. Ishii, C. Y. Park, K. A. Kang, K. Sakamoto and T. Sakamoto, Surf. Sci. **303**, 146 (1994).

## キーワード

### 角度分解紫外光電子分光法

角度分解光電子分光法 (ARUPS) では, 真空紫外光  $h\nu$  を試料表面に入射し, 電子を取り出す極角  $\theta_0$ , 方位角  $\phi$  の関数として光電子のエネルギー分光を行う。つまり, 放出された光電子の運動エネルギー  $E_K$  と波数ベクトル  $k'$  を同時に測定する。試料の仕事関数を  $\Phi$  とすると, 光電子の始状態の結合エネルギー  $E_B$  は,

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi$$

から求められる。励起の前後で, 波数ベクトルの表面

に平行な成分についての保存則が成り立つので, 始状態の波数ベクトルの表面平行成分  $k_{||}$  は,

$$|k_{||}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (h\nu - E_B - \Phi) \cdot \sin \theta_0}$$

と表される。 $\theta_0$  と共に方位角  $\phi$  も変えれば, 原理的には表面ブリルアンゾーンの任意の点での結合エネルギー  $E_B$  を調べることができ, 表面バンドの分散を求めることができる。