

角度分解非弾性散乱電子分光法

岩 崎 裕

大阪大学産業科学研究所 〒567 大阪府茨木市美穂ヶ丘8番1号

(1982年11月16日 受理)

Angle-Resolved Inelastically Scattered Electron Spectroscopy

Hiroshi IWASAKI

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,

8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567

(Received November 16, 1982)

A review is made of angle-resolved electron spectroscopy wherein measurements are made of electrons scattered inelastically from a primary electron beam. The subject includes angle-resolved secondary emission spectroscopy and angle-resolved electron energy loss spectroscopy (AR-ELS). Electron reflection measurements are also discussed. These provide information equivalent to that obtained by angle-resolved secondary emission spectroscopy. Abruptness of an interface between an epitaxial overlayer and a single-crystal substrate can be observed in detail by the reflection measurements. Recent AR-ELS results from structure-sensitive surface-electronic structures on clean, Ag-deposited Si(111) surfaces are described.

1. はじめに

半導体表面上に金属原子を蒸着し適当な熱処理を施すと、金属原子も組み込まれた化学的構造的・同一性を持った表面数層の2次元相が形成されて表面が安定化される。清浄表面も含めて、これら2次元相の原子的・電子的構造を明らかにすることは、精密科学としての表面科学の重要な課題である。このような原子的尺度の厚みをもつ複雑な2次元相を研究するには、組成→構造→物性(電子構造により決まる物理的・化学的・性質)の順に明らかにしていく三次元物質に対する常套手段を適用しても成功するとは限らない。むしろ電子構造が原子的構造に極めて敏感であることに着目して、電子分光法、特に角度分解電子分光法を表面構造決定のための相補的手段とみなして、2次元相を複合的に明らかにしていく必要がある。余談だが、このような事情により、表面研究においては実験結果と原子的モデルを橋渡しする理論計算の役割の重要性を強調しておきたい。

本誌をひもとくとすでに、光子を一次入射粒子とした角度分解又は回折 XPS が紹介されている^{1,2)}。又、電

子を一次入射粒子とした角度分解電子分光の内、弾性散乱による LEED, MEED, RHEED, REM, TEM 等については、神戸の綜説³⁾がある。ここでは、非弾性散乱過程の関与した角度分解二次電子放出分光法 (SES), 低速電子反射率測定及び角度分解低速電子エネルギー損失分光法 (ELS) について説明し、これらを用いて得られている主に半導体金属系の最近の成果について紹介する。

2. 角度分解 SES と低速電子反射率測定

Willis⁴⁾は、タングステン単結晶表面から垂直に放出される角度分解された二次電子放出スペクトルの中に多くの微細構造を見出した。タングステン (100), (111) 及び (110) 面については、これらの構造は表面に平行な波数ベクトルの成分 $k_{||}$ が0である一次元状態密度と半定量的な一致を示した。すなわち、1) 入射電子と固体の価電子のクーロン相互作用による電子・ホール対生成によって真空準位以上の状態を占める電子 (ホット電子) の集団が作られ、2) これが表面まで移動し、3) 表面を通過して真空中に放出される、と考えられた。又、状態密

度の谷間 (固体の禁止帯) に見られる構造は、表面状態共鳴に励起された電子が真空中に放出されたものと説明された。

Best⁵⁾ は、Si (111) 清浄表面の角度分解 SES の実験と過去のいくつかの系に対する実験結果から、内部のホット電子の分布が放出の過程で保たれて二次電子スペクトルの中にバンド構造が観測されるのは、固体表面が再構成していない表面構造 (1×1 LEED 図形を示す) をとる場合であることを明らかにした。すなわち、Si (111) 面では、1×1 表面ではバルクのバンド構造を反映したピークが角度分解 SES スペクトルに見出されたのに対し、7×7 再構成面ではそれが見られず表面にスレスレ放出方向に表面準位共鳴が観測された。Best は、内部のホット電子の分布が再構成表面を通過する際には、インコヒーレントに散乱されてバンドの情報が失われてしまうと考えた。

Feder と Pendry の SES の理論⁶⁾ は、電子が表面を通過する際の散乱の問題をきちんととり入れている。彼らは、二次電子スペクトルが電子の入射条件に比較的敏感でないことに着目して、ホット電子の分布はエネルギーに対してゆるやかに変わる実効的な温度 $T(E)$ での熱平衡で与えられると考えた。空洞放射の平衡状態の考察 (物質外部からの入射電子に対する表面での反射率が増すと内部から表面を通過の放射率が減少する) から、エネルギー E と $k_{||}$ を持った二次電子流 S は

$$S(E, k_{||}) = [1 - \sum_g R_g(E, k_{||})] \cdot B(E) \quad (1)$$

で与えられることを導いた。ここに、 $R_g(E, k_{||})$ はエネルギー E で $k_{||}$ を持つ電子を入射したときの逆格子 g の LEED 回折強度で、 $B(E)$ は角度積分型 SES で観測されるなどらかなピークを持つカスケード分布である。角度分解 SES の微細構造、 $S(E, k_{||})/B(E)$ は、観測された二次電子 $(E, k_{||})$ を反転して固体に入射したときの LEED の全反射率を 1 から差し引いたもので与えられることが式 (1) で示された。

Fig. 1 に Schäfer ら⁷⁾ が測定した W (100) 面からの垂直方向に放出された角度分解 SES スペクトル (a) が、式 (1) の理論計算結果 (b) と比べられている。又、図 1 (c) には、Herit らが測定した垂直入射条件での W (100) 面の LEED 全反射率 R の結果が $(1-R)$ の形で示されている。各スペクトルの間の一致は非常によい。特に 10.5 eV のピークは、実験的には 1 原子層以下の酸素等の吸着で消滅する程表面状態に敏感で、理論的には表面ポテンシャル障壁のとり方に敏感であることから、表面準位共鳴と同定された。

電子の全反射電流は、入射電流から試料に吸収された電流を差し引いたものに等しい。吸収電流の測定は上で

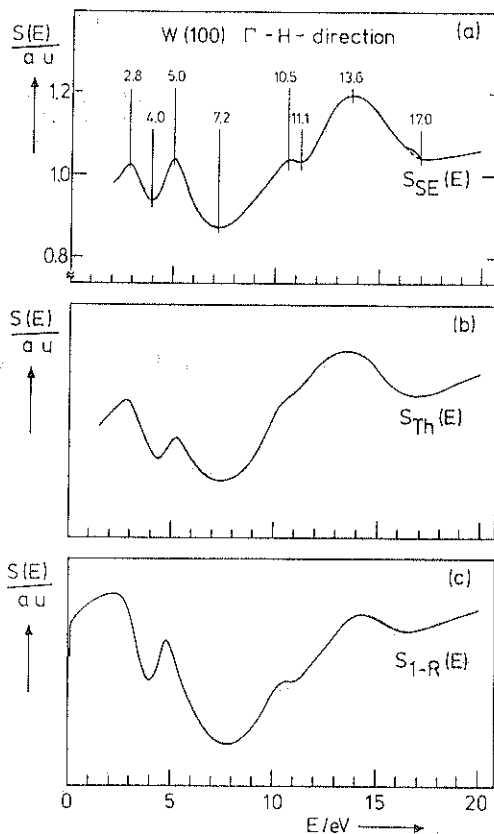


Fig. 1 Comparison for emission normal to W (100) surface of: (a) the measured fine structure of true secondary electrons, with (b) theoretical model calculations, and (c) the fine structure obtained from the reflection coefficient, depicted from Ref. 7.

述べた角度分解 SES と等価な情報を与える。Park⁸⁾ は、特に鏡面反射以外の回折が起らないような低エネルギーの垂直入射の場合、W (110) 面上に Cu や Ag 等の薄い (10~70 Å) エピタキシャル膜を成長させた試料の全吸収電流の入射エネルギー (0~15 eV) 依存性を測定した (Fig. 2)。図 2 にみられる膜厚の増加とともにピーク間隔がせばまる振動構造は、基板上的板状単結晶を通過する電子の透過率の量子効果 (共鳴) による振動によるものである。モデル計算によると、基板と薄膜単結晶の界面の急峻さが振動構造に敏感で、界面の厚さが 3 Å を越えると振動構造が見られなくなる。更に、実験では成長した膜の表面の原子的なステップによる振動強度の変調も観測されている。又、Ag/Si (111) もかなり良好な界面を形成することである⁹⁾。このようにこの方法は、蒸着膜と基板の界面の原子的尺度での平坦さや急峻さを調べる方法として有力である。

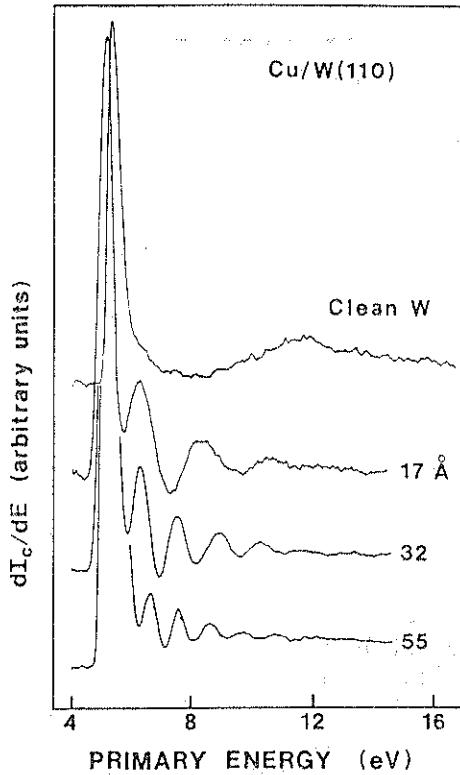


Fig. 2 First derivative of the sample current vs. incident electron energy for the clean W surface and for copper films 17, 32 and 55 Å thick depicted from Ref. 8. Quantum size oscillations appear as structure above the work function threshold, and are observed for a film thickness of less than 10 Å up to 70 Å.

Park らは平行性の良い電界放出電子銃を使って実験を行なったが、上でも述べたように角度分解 SES の測定にも同様な構造が現われると期待される。

3. 角度分解 ELS

3.1 角度分解 ELS とは¹⁰⁾

低速電子エネルギー損失分光 (ELS) は、UPS で得られる固体表面の価電子の情報 (満ちた準位ばかりでなく空いた準位にも関する) や XPS で得られる内殻準位の情報、エネルギー分析器があれば電子銃を用意するだけで比較的簡単に得ることができる所から、ここ数年表面の研究に広範に使われてきた。ELS スペクトルは上に述べた一電子励起の他、集団的励起 (プラズモン) も伴う多くの構造 (ピーク) を含み^{*}、それらは吸着とともに消滅したり新たに出現したりする。これらのピー

* ここでは、格子振動励起には触れず電子励起の話に限る。

クの同定は、これまでは角度積分した数本のスペクトルだけを解析するために、あいまいさなく行うことが困難な場合が多かった。著者は、ELS に含まれている豊富な情報を引き出すために、非弾性回折過程の素性の明らかな条件の下で一連のエネルギー損失スペクトルを角度分解して測定し、各エネルギー損失ピークのエネルギー損失値や強度の非弾性散乱過程における散乱角依存性を明らかにすることを目指した。この散乱角依存性より、次に述べるように表面素励起の分散を明らかにすることができるとともに、各損失ピークのあいまいさのない同定が可能となった。

固体表面に入射された電子は、表面近傍の素励起を励起する際にエネルギーばかりでなく光子と異なり運動量 ($\hbar k$) もやりとりする。素励起が表面単位間の一電子遷移の場合は始状態と終状態の波数ベクトルの差を $\Delta K_{\parallel}$ とすると、 $k_{\parallel}$ (運動量遷移の表面に平行な成分) $= \Delta K_{\parallel}$ で、素励起が表面プラズモンの場合はその波数ベクトルを $q_{\parallel}$ とすると、 $k_{\parallel} = q_{\parallel}$ である。今、入射エネルギーを E 、エネルギー損失値を $\hbar\omega$ 、法線から測った入射角を θ 、非弾性散乱過程での散乱角を $\Delta\theta$ とすると、 $k_{\parallel}$ は

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \{ \sqrt{E} \sin \theta - \sqrt{E - \hbar\omega} \sin (\theta + \Delta\theta) \} \quad (2)$$

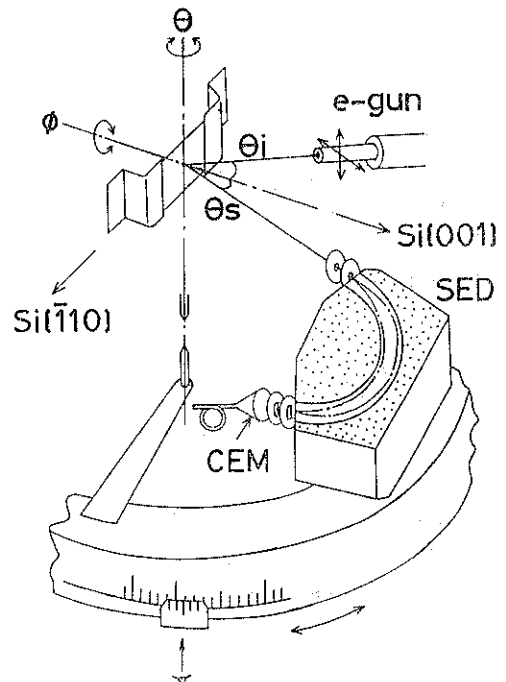


Fig. 3 Schematic diagram of an angle-resolved electron spectrometer. An electron beam line, the surface normal and the incident aperture of an energy-analyzer all lie on a horizontal plane.

で与えられる。微分非弾性散乱断面積の半値角は $\theta_E = \hbar\omega/2E$ で与えられ、 E が 100 eV 程度、 $\hbar\omega$ が数 eV では、 $k_{||}$ は $0 \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲の値をもつ。式(2)より、エネルギー損失 ($\hbar\omega$) の散乱角 ($\Delta\theta$) 依存性を測定することにより、 $\hbar\omega$ の $k_{||}$ 依存性が求められる。すなわち、表面プラズモンの場合はその分散 $\hbar\omega(q_{||})$ が、一電子励起の場合は一般化された結合状態密度 $J(\hbar\omega, \Delta K_{||})$ に関する情報が得られる*。

角度分解 ELS の測定系の模式図を Fig. 3 に示す。試料表面に沿う鉛直な回転中心軸と電子エネルギー分析器の回転中心軸を一致させ、電子ビームを図に示したように位置合わせすると、表面が規則的な原子配列を持てば非常にシャープな弾性散乱電子の角度分布が測定される。次に、鏡面反射電子を測定する位置に分析器を置き、 I - V 曲線を測定して I - V 曲線の中の強くて微細構造を伴わない単純なブラッグピークを与える入射エネルギーを選ぶ。そして、鏡面反射近傍でエネルギー損失スペクトルの散乱角依存性を測定する。以上が角度分散 ELS 測定の手順である。このようにすると、非弾性回折過程が単純な運動学的二段階過程とみなせ、主に弾性散乱(回折)に引続く非弾性散乱過程を経た電子を観測しているとしてスペクトルの解析を進めることができる**。ごく大ざっぱに言えば、運動学的な非常に強い回折(通常鏡面反射)方向の近傍の非弾性散乱電子は、その回折電子の一部が非弾性散乱により角度が広がったも

のとみなせるのである。

3.2 Si(111) 清浄表面の角度分解 ELS⁽¹¹⁾

Si(111) 加熱清浄表面は室温で、 7×7 —, 約 800°C の臨界温度以上で 1×1 —LEED 図形を示す。微量の不純物が表面に存在すると 830°C から急冷すると、 1×1 構造は室温においても保たれる¹²⁾。Fig. 4 に、(a) 7×7 表面、(b) 臨界温度よりやや低めの温度に加熱後急冷した表面、及び (c) 1×1 表面の I - V 曲線を示す。 7×7 表面の I - V 曲線は強くて鋭い 100 eV のピークと多くの微細構造を示す。 7×7 から 1×1 への表面構造の変化に伴って、1) 100 eV のピークが広がり、高エネルギー側にシフトし、2) 低エネルギーのピークが減小し、高エネルギー(~ 150 eV)のピークが強くなり、3) 微細構造がなくなる。2) の I - V 曲線の変化は以前に報告されている結果¹³⁾と一致する。 1×1 面の I - V 曲線は、わずかの緩和だけを考慮した理想的表面に近い表面構造に対する LEED 強度計算により再現される¹³⁾。

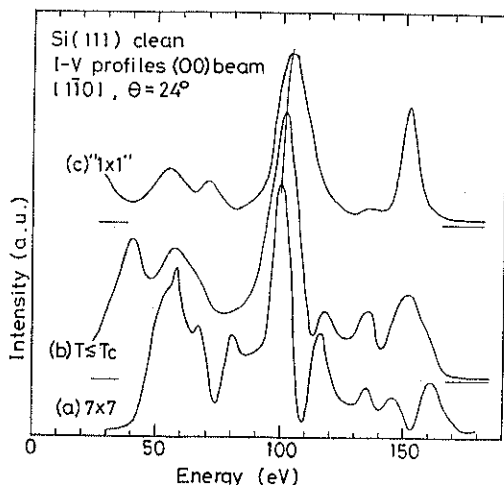


Fig. 4 I - V curves of (0 0) beam for (a) the 7×7 , (b) the annealed surface at a temperature slightly lower than 800°C and (c) the 1×1 clean Si(111) surfaces.

* 光の吸収からは、 $J(\hbar\omega, \Delta K_{||}=0)$ が得られる。

** 表面法線周りの特定の方向には非弾性散乱してから回折された電子も重なってくる。

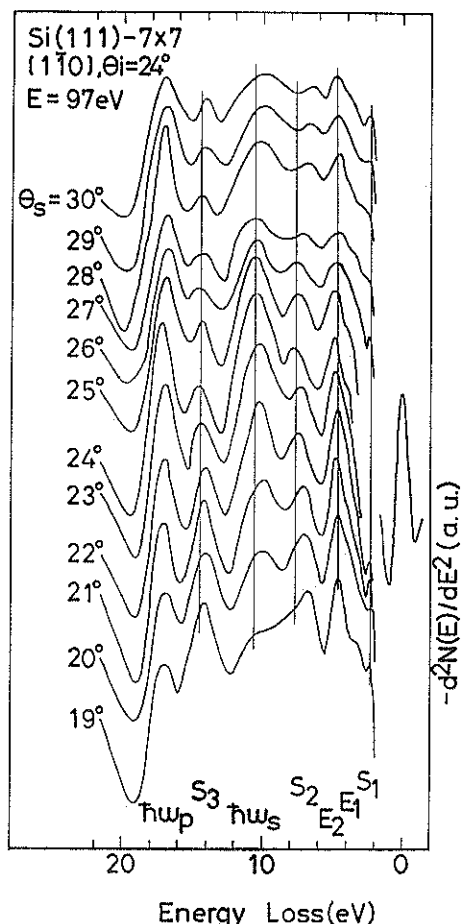


Fig. 5 Angular dependence of electron energy loss profiles for the Si(111) 7×7 clean surface.

7×7 表面の ELS の鏡面反射近傍での放出角度 (θ_s) 依存性を Fig. 5 に示す。図 5 にみられる表面遷移ピーク——表面単位の関与した一電子遷移による損失ピーク S_1 (ダングリングボンド表面単位が関与: 1.7 ± 0.1 eV), S_2 (表面に平行方向成分を持つバックボンド表面単位: 7.3 ± 0.1 eV), S_3 (表面に垂直なバックボンド表面単位: 14.0 ± 0.1 eV) 及び表面プラズモン励起による $\hbar\omega_s$ ピーク (10.8 ± 0.1 eV)——は、Rowe と Ibach の結果¹⁴⁾とよく一致している。 S_1 ピークを除いて全てのエネルギー損失値は、Si (001) 表面に対する値に比べて小さい。これは、表面遷移ピークが表面構造敏感であることを示している。

図 5 において最も特徴的なことは、 S_1 遷移が実験の誤差の範囲 (± 0.1 eV) で分散が認められないのに対し S_2 遷移が明確な分散を示していることで、これは、ダングリングボンド表面単位の分散に比べてバックボンド表面単位の分散が大きいく¹⁵⁾を反映している。表面遷移ピークの分散が AR-ELS により見出されたのはこれが始めてである。式 (2) を用いて図 5 から得られる S_2 遷移の分散を Fig. 6 に示す。図 6 より分散は $k_{||} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ に対し対称で負の分散であることがわかる。 S_2 遷移の分散は、表面原子配列の長距離にわたる秩序が保たれていることを示している。

1×1 表面の ELS の角度依存性を Fig. 7 に示す。この表面では、 S_3 ピークは観測されるがこれと対照的に S_2 ピークが非常に弱いか消滅している。イオンボンバードした Si 表面では、Rowe と Ibach の結果¹⁴⁾によると S_2 も S_3 もピークの半値幅が広がり強度は小さ

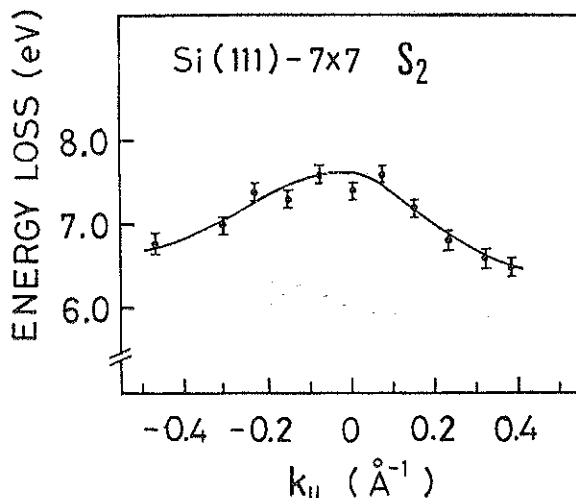


Fig. 6 Dispersion of the loss peak S_2 on the 7×7 surface obtained via the conservation law model from loss profiles shown in Fig. 5.

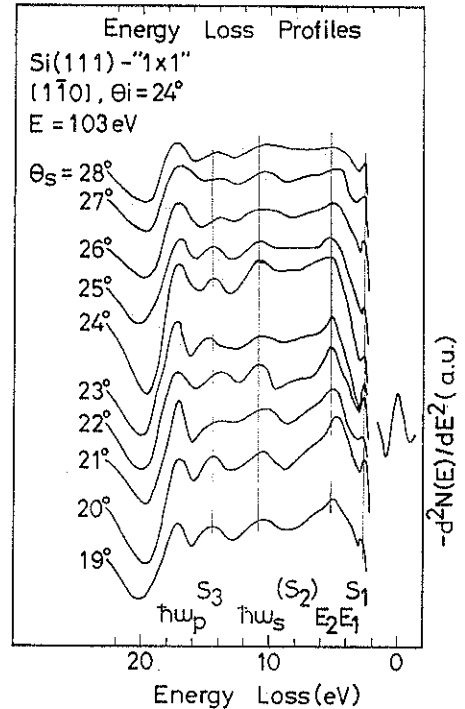


Fig. 7 Angular dependence of electron energy loss profiles for the Si(111) 1×1 surface.

くなってスペクトル中で識別しにくくなる。次の ELS スペクトルのふるまいは、1×1 表面とイオンボンバード面¹⁴⁾で類似している；7×7 面に比べて、1) S_1 ピークが増大し、高損失エネルギー側に 0.4 eV シフトし、2) E_2 ピークも高エネルギー側にシフトし、3) $\hbar\omega_s$ のピークの半値幅が広がる。

以上の結果は、1×1 面では表面原子の配列が乱れ、その下の規則的に配列した原子による対称性が LEED に反映されていることを示している。すなわち、表面原子の配列が乱れ新たにダングリングボンド単位が増加するとともにそのエネルギー値も変化し (S_1 ピークの増大とシフト)、表面に平行な成分を持つバックボンドの歪は解消し従ってそこに局在した単位も消滅する (S_2 ピークの消滅)。一方、下の規則的な原子配列に含まれる垂直なバックボンドの歪は依然として存在しそこに局在した単位の関与した S_3 ピークが観測される。

以上のように 1×1 面を乱れた表面原子配列をした面とみなすことは、7×7 面が空孔や吸着原子又はそれらの集まりの周期的な配列によって生じているとするいわゆるラフな (荒れた) 表面モデルと自然に結びつく¹⁶⁾。

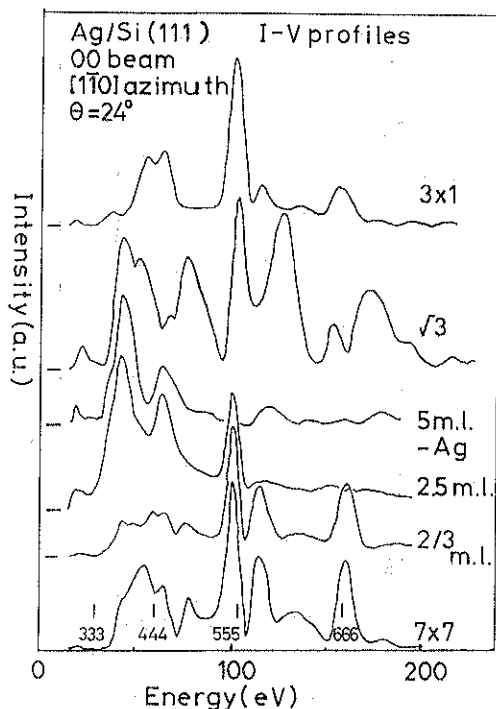


Fig. 8 I - V curves of (0 0) beam for the 7×7 clean and Ag deposited Si(111) surfaces.

3.3 Ag/Si(111) 系の角度分解 ELS^{17,18)}

Si(111) 7×7 清浄表面に Ag を単原子層以下から数原子層蒸着して得られる表面 2 次元構造について、AR-ELS を用いて明らかにされた結果を紹介する。作成法により次のような相が同定された； i) 室温蒸着面 ($2/3\sim 5$ 原子層 (m.l.) Ag (RT)), ii) $\sqrt{3}$ 超構造面 ($\sqrt{3}$ Ag), そして iii) 3×1 超構造面 (3×1 Ag)。 $\sqrt{3}$ Ag 面は、 $2/3$ m.l. Ag (RT) 面を 450°C で 2 分間加熱するか、基板を 450°C に保って蒸着することにより得られる。 3×1 Ag 面は、室温蒸着 $2/3$ m.l. Ag (RT) 面を 550°C で 1 時間加熱して Ag の被覆率が $1/3$ m.l. になるまで脱離させるか、基板を 550°C に保って蒸着することにより得られた。被覆率は $\sqrt{3}$ Ag 面を $2/3$ m.l. とし、AES 信号強度から算出した。

Fig. 8 に、各表面構造に対する I - V 曲線を示す。室温蒸着では、 $2/3$ m.l. では 7×7 清浄表面の特徴的な I - V 曲線がそのままみられ、 2.5 m.l. から低エネルギー部分に Ag の特徴が現われはじめ、 5 m.l. では Ag(111) // Si(111) の Ag の 1×1 LEED 図形を与えるエピタキシャル成長した板状結晶の I - V 曲線が得られる。次に、 $\sqrt{3}$ Ag 面では被覆率は $2/3$ m.l. Ag (RT) 面と同じであるにもかかわらずその I - V 曲線は全く異なる独自

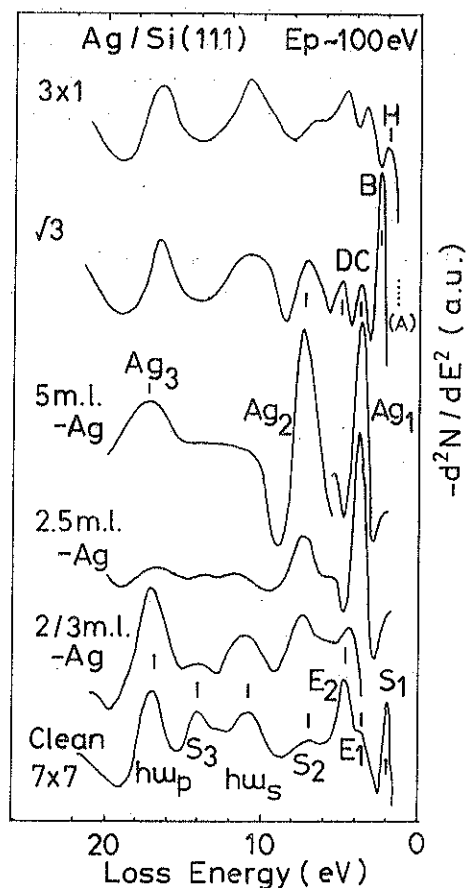


Fig. 9 AR-ELS profiles for the 7×7 clean and Ag deposited Si(111) surfaces with primary energies around 100 eV for 0~20 eV loss energies.

の特性を示す。 3×1 Ag 面も独自の I - V 曲線を示すが、 7×7 清浄表面に似ており 7×7 面よりもむしろ単純な構造をもつ。

Fig. 9 は各表面構造に対する AR-ELS スペクトルを示す。スペクトルの微細構造が顕著に観測される鏡面反射よりやや法線寄りの放出角で測定した結果を示す。Fig. 10 には、低入射エネルギー (50 eV) で測定した低損失エネルギーの部分拡大した微分していないスペクトルを示す。室温蒸着面は、 $2/3$ m.l. ではダングリングボンドに基づく S_1 信号がすっかり消滅するがその他の基板の信号 (特にバックボンドに由来する S_3 信号) は観測され、同時に Ag に基づく 2 つのピーク (図 9 中、 Ag_1 , Ag_2 と示す)* も新たに出現する。被覆率が増して

* Ag_1 は 4d 電子の一電子遷移とバルクプラズモンの混成した損失ピークで、 Ag_2 は主にバルクプラズモンと説明される。

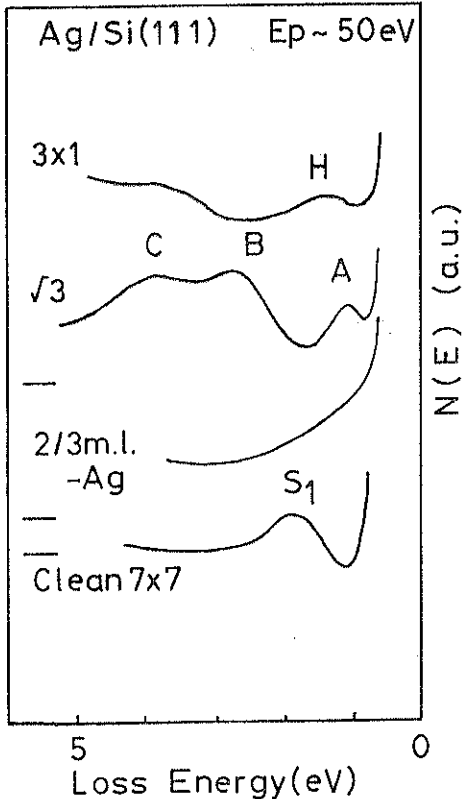


Fig. 10 Expanded AR-ELS profiles for the 7×7 and Ag deposited Si(111) surfaces with primary energies around 50 eV for 0~5 eV loss energies.

2.5 ml になると、Ag の強度は増大すると同時に2つのピーク Ag_1 と Ag_2 の間隔は拡がり一定の値に達する。5 ml ではバルク Ag^{193} の強い強度のスペクトルが得られる。 $\sqrt{3}\text{Ag}$ 面では、Ag (RT) 面で見られていた Ag に特徴的なピーク Ag_1 が変形したと考えられるピーク C, D の他、低損失ピーク (図 9, 10 中、A (1.2 eV), B (2.4 eV) が現われている。これは、著者らが始めて見出したもので¹⁸⁾、AR-ELS が微細な電子構造を観測する有力な手段であることを示すものである。 3×1 Ag 面でも Ag に特徴的なピークの外、低損失ピークが新たに見出された: 図 9, 10 中 H (1.6 eV)。又、 $\sqrt{3}\text{Ag}$ と 3×1 Ag 両面においては、表面が原子の厚みの超構造であることを反映して、基板 Si の性格を強く反映した表面プラズモン ($\hbar\omega_s$) が顕著に見られ 2.5 ml Ag (RT) 面と対照的である。更に、 $\sqrt{3}\text{Ag}$ と 3×1 Ag 両面においては、シリコンの表面原子のバックボンドに由来する信号が 2/3 ml Ag (RT) 面と対照的に消失している点も注目される。

次に、 $\sqrt{3}\text{Ag}$ 面及び 3×1 Ag 面の低損失ピークの起

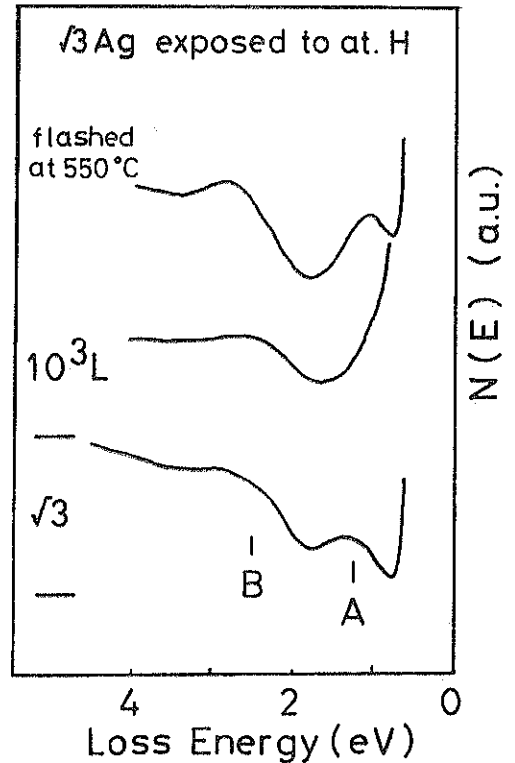


Fig. 11 AR-ELS profiles of the $\sqrt{3}\text{Ag}$ surface, of that exposed to $10^3 L$ of atomic hydrogen and of that heated to for 2 min after the hydrogen exposure.

源を明らかにするために、これらの表面に原子状水素を暴露して信号の変化を調べた (Fig. 11)。 $\sqrt{3}\text{Ag}$ 面を 10^3 ラングミュアの酸素分子暴露中に W フィラメントを加熱して原子状水素を励起した結果、ピーク A は消失した。しかし、ピーク B ははじめ他の損失構造や I - V 曲線には変化は生じなかった。この表面を 550°C で 2 分間フラッシュすると、ピーク A は再び出現した。一方、 3×1 Ag 面を同様の原子状水素に暴露しても、H ピークをはじめエネルギー損失構造や I - V 曲線には変化は生じなかった。

以上の結果に基づいて各表面構造の次のような描像が得られる。

1) 室温蒸着。2/3 ml までの蒸着では、Ag は Si ダングリングボンドと強く相互作用する位置に付着する (S_1 ピークの消失) が、Si の表面原子配列を乱さず、又、Ag 自身も新たな周期構造を生じるように配列しない (清浄表面と同じ I - V 特性を示すこと及び S_1 ピークの存在)。このような Ag 原子の配列としては Si 格子が成長する場合の位置を占めるシュードモルフィック

な吸着か、Si ダングリングボンドと強く相互作用するような複数の位置を無秩序に占めるアモルファスな吸着の2通りが考えられる。単一の吸着状態であれば観測が期待される Ag-Si 結合準位に基づく損失ピークが認められなかったことから、後者すなわちアモルファスな吸着の可能性が強い。又、Ag 4d 準位遷移・プラズモン共鳴構造 Ag₁ と Ag₂ の間隔はバルクの値に比べて狭く、これは Ag の孤立原子的な性質を反映し²⁰⁾、2/3 ml Ag (RT) では Ag 原子間の最近接距離はバルク Ag に比べて大きいことを示している。

Ag の被覆率が増加し、2.5 ml になると Ag に特徴的な2つのピーク間隔はバルクに対する値と一致し、*I-V* 曲線と合わせてバルク Ag と同じ原子構造をもった板状結晶がエピタキシャル成長していることがわかる。又、5 ml ではエネルギー損失スペクトルや *I-V* 曲線に Si の構造が全く認められなくなることから、室温においては層状にエピタキシャル成長していると考えられる。以上は、Pd 等他の金属元素に比べて Ag の特異な弱い Si との反応性を示すものである。

2) $\sqrt{3}$ Ag 面。*I-V* 曲線や他のエネルギー損失構造を不変に保ったままただ一つ原子状水素暴露によって消滅するピーク A は、Si 表面ダングリングボンドの性格を強く持っていると考えられる。塚田と星野²¹⁾及び星野²²⁾のクラスター計算によると、Ag が Si 表面最外原子の真上ではなくそれらの間の位置 (ホローサイト) 又は Si 母相中に潜り込んだ位置 (エンベデッドサイト) を占めると、Si 表面のダングリングボンドは露わな形で Ag 吸着後も保存される。従って、 $\sqrt{3}$ Ag 面では、Ag はホローサイトあるいはエンベデッドサイトを占め、Si バックボンド歪を緩和するように Si も Ag 原子も組み込まれた独自の *I-V* 曲線を示すような原子配列ができ上がると結論される。

3) 3×1 Ag 面。ピーク H は、 $\sqrt{3}$ Ag 面のピーク A と対照的に原子状水素によっても消滅しないことから、Ag-Si 結合準位による損失ピークと同定される。塚田と星野のクラスター計算²¹⁾によると、Ag と Si の結合準位が生じるのは Ag 原子が Si 表面最外原子の真上に吸着するときである。従って、3×1 Ag 面では被覆率が1より小さいので完全ではないが Ag 原子はダングリングボンドのターミネータ (終端するもの) として働き、Si バックボンドの歪を解消する程度の表面原子の配列の変化を生じる。この面の *I-V* 曲線が、1×1 表面のそれに似る方向に変化していることから、表面原子の配列は少量の Ag 吸着により理想的な (表面を作ることにより配列に変化を生じない) 表面構造に近づくように変化していると考えられる。

最後に、Ag の吸着した表面の表面プラズモンの分散について述べる。2/3 ml Ag (RT) 面、 $\sqrt{3}$ Ag 面及び 3×1 Ag 面のいずれにおいても、 $\hbar\omega_s$ が $|k_{\parallel}|$ の増加とともに大きくなる正の分散を示した。清浄表面の負の分散と対照的である。Forstmann ら²³⁾の2段階の電子分布のモデルにより計算で求めた分散²⁴⁾は、それぞれの表面の実験結果と特定の電子分布に対してよく一致させることができた。この詳細は別の機会に明らかにしたい。

4. おわりに

表面・界面の問題は、近い将来の先端科学技術の全てに深いかかわりを持っている。表面・界面の構造と性質を明らかにすることは、将来の科学技術発展のための土台を固めることになる。はじめにも述べたように表面界面はその繊細な複雑さにおいて手ごわい対象であり、広い角度から種々の手段を用いて複合的に研究を進めなければならない。最も基礎的な粒子である電子を一次入射粒子として駆使した、非弾性散乱電子の角度分解分光も表面の構造に敏感な電子構造を調べる有力な手段であることの一端を紹介した。研究は始まったばかりであり、今後これらの手段が一層発展することを願って筆を置く。

謝辞 角度分解電子分光の研究を行うにあたり終始激励していただいた 中村勝吾 教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 工藤正博, 越崎直人, 尾張真則, 二瓶好正, 鎌田仁: 表面科学 1 (1980) 48.
- 2) 河野省三: 表面科学 2 (1981) 152.
- 3) 神戸恭三郎: 表面科学 3 (1982) 56.
- 4) R. F. Willis and N. E. Christensen: Phys. Rev. B 18 (1978) 5140.
- 5) P. E. Best: Phys. Rev. B 19 (1979) 2246.
- 6) R. Feder and J. B. Pendry: Solid State Commun. 26 (1978) 519.
- 7) J. Schäfer, R. Schoppe, J. Hölzl and R. Feder: Surface Sci. 107 (1981) 290.
- 8) B. T. Jonker, N. C. Bartelt and R. L. Park: 2nd Int. Sympo. MBE. and Clean Surf. Tech. (Tokyo 1982) 263.
- 9) R. L. Park: private communications.
- 10) 岩崎 裕: 真空 25 (1982) 印刷中.
- 11) 岩崎 裕, 丸野茂光, 堀岡啓治, 李成泰, 中村勝吾: 第43回応用物理学会学術講演会 (1982年秋) p. 184.
- 12) H. D. Hagstrum and G. E. Becker: Phys. Rev. B 8 (1973) 1580.
- 13) J. V. Florio and W. D. Robertson: Surface Sci. 24 (1971) 173.

- 14) J. E. Rowe and H. Ibach: Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 102.
- 15) K. C. Pandey and J. C. Phillips. phys. Rev. Lett. **32** (1974) 1433.
- 16) P. A. Bennett and M. B. Webb: Surface Sci. **31** (1981) 104.
- 17) K. Horioka, H. Iwasaki, S. Maruno, S. T. Li and S. Nakamura: 2nd Int. Sympo. MBE and Clean Surf. Tech. (Tokyo 1982).
- 18) K. Horioka, H. Iwasaki, S. Maruno, S. T. Li and S. Nakamura: Solid State Commun., to be published.
- 19) H. Raether: Springer Tracts in Mod. Phys. **38** (1965) 85.
- 20) J. Gaspard, J. Derrien, A. Cros and F. Salvan: Surface Sci. **99** (1980) 183.
- 21) M. Tsukada and T. Hoshino: J. Quantum Chem.: Quantum Chemistry Symposium **15** (1981) 445.
- 22) T. Hoshino: Surface Sci. **121** (1982) 1.
- 23) F. Forstmann and H. Stenschke: phys. Rev. **B 15** (1978) 1489.
- 24) K. Horioka, H. Iwasaki, S. Maruno, S. T. Li and S. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., to be published.