

論文の内容の要旨

論文題目 表面X線回折法による低温Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag構造の研究

氏名 田尻寛男

室温におけるSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag (以下、 $\sqrt{3}$ -Ag) 表面構造は長年にわたる論争の末、高橋らの提案したHCT(honeycomb chained triangle)構造モデル[1]によって解明された。しかし、最近低温ではこの $\sqrt{3}$ -Ag表面構造はHCTモデルではなく、鏡映線に関する対称性のくずれたIET(inequivalent triangle)モデルで説明できるとする第一原理計算とSTMによる観察が報告された[2,3]。図1左下の構造モデルがHCTモデルであり、図1右下の構造モデルがIETモデルである。図1において、灰色の大きな丸はAg原子を表し、その他の丸はSi原子を表している。IETモデル(空間群 $p3$)にはその名前のとおり、単位胞内に大きさの異なるAg原子の三角形が二つ存在している。これは、HCTモデル(空間群 $p31m$)のAg原子位置から単位胞の原点を軸にして、銀原子を回転させることに対応する。第一原理計算によれば[2]、この回転角は6度であると考えられているが、この低温構造についての詳しい報告はまだない。

そこで、我々は表面X線回折法を用いて50K付近の低温における $\sqrt{3}$ -Ag表面の構造解析を行った。実験はKEK(高エネルギー加速器研究機構)の放射光施設PF(Photon Factory)内のビームラインBL-15B₂で行った。実験を行うにあたり我々は、ビームラインBL-15B₂に試料作製用の超高真空槽を備えた表面六軸X線回折装置を設置、立ち上げを行った。超高真空槽内の到達真空度は 1.5×10^{-10} Torr以下であり、Taヒーターとクライオスタットにより、試料温度を50Kから1400Kまで制御可能である。試料作製は以下の手順で行った。Si(111)ウェハから $16.5\times 16.5\text{ mm}^2$ の大きさに切りだした試料を用い、試料温度を1200℃付近まで加熱しSi(111)-7 \times 7清浄表面を得る。その後、試料温度を500℃でアニールしながらAgを1ML(monolayer)蒸着することにより $\sqrt{3}$ -Ag表面を得た。測定は主に室温と50Kにおいて行った。今回行った表面X線回折法における測定配置は、

GIXD (grazing incidence x-ray diffraction) 配置である。この配置では、注目する三次元表面構造について、試料表面に垂直な方向に投影した二次元構造についての情報が得られる。使用する X 線の波長は 0.86 \AA に選んだ。GIXD 配置において、26 点の等価でない分数次反射測定点を得た。測定結果から得られた Patterson マップを図 1 に示す。Patterson マップとは、測定した X 線反射強度の Fourier 変換をマッピングしたものであり、マップ上の正のピークは、注目構造に含まれる原子間ベクトルに対応する。図 1 左上が室温の測定結果、図 1 右上が低温 (50K) での測定結果より得られた Patterson マップである。このように、室温において Ag-trimer を表すピーク A が低温では A、A' の 2 点にスプリットする。これは、図 1 右下の IET 構造モデルにおいて、薄い灰色と濃い灰色の丸で表される回転方向の異なる二つの Ag-trimer に対応づけられる。したがって、低温では二つのドメインを持つ IET 構造が実現していることがわかる。

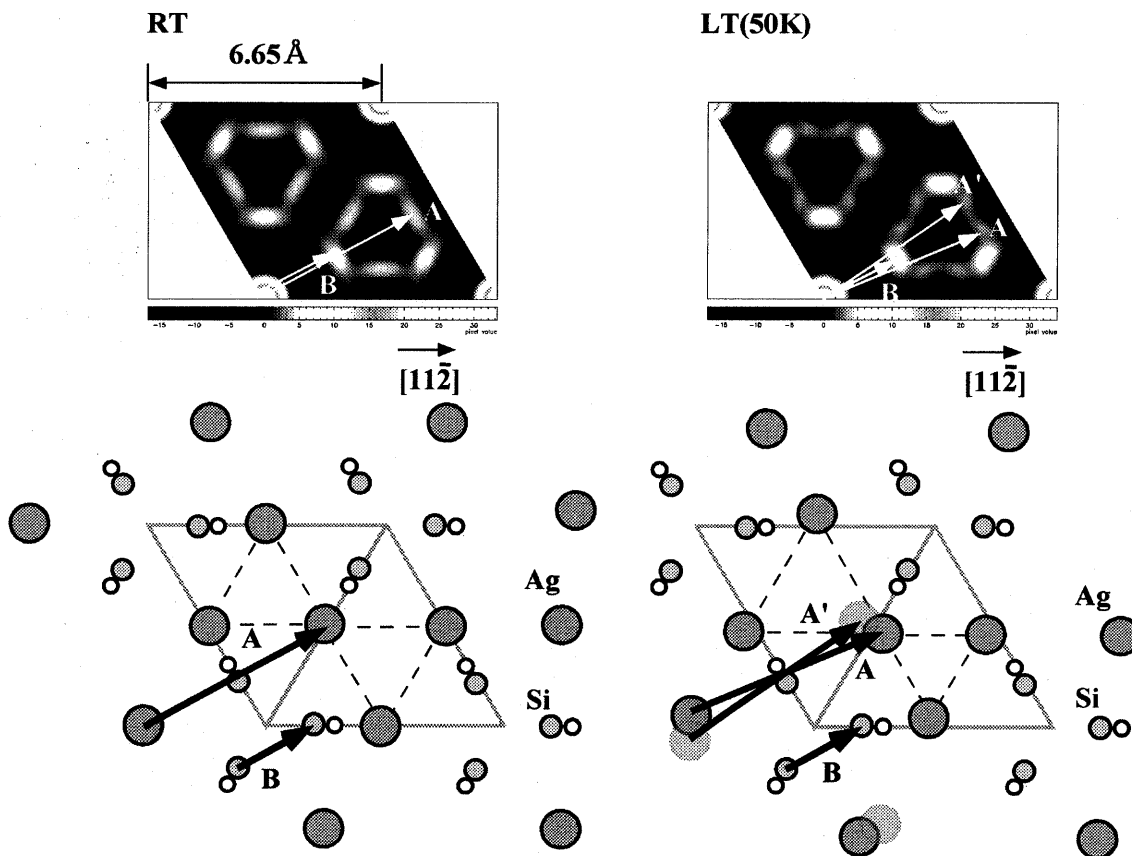


図 1 実験により得られた各温度における Patterson マップと対応する構造モデル。

説明本文参照。

次に、最小自乗法により、構造パラメータの最適化を行った。その結果を図 2 に示す。横軸は Ag-trimer の回転角 θ 、縦軸は GOF (the goodness of fit) を表す χ^2 である。白丸が室温での測定データ、黒丸が低温 (50K) での測定データの解析結果である。回転角 θ が 0 度の場合には、HCT モデルを表し、0 度でない場合は IET モデルを表す。これによれば、室温の測定結果は、IET モデルよりも非等方的温度因子を考慮した HCT モデルでうまく説明されることがわかる。また、低温の測定結果は、明らかに Ag-trimer の回転角が約 6.4 度の IET モデルでよく説明できることを示している。得られた構造パラメータを表 1 に示す。 r は原点からの距離、 θ

は各 trimer の回転角である。表 1 から、室温では Ag 原子は、その平均自乗変位からも分かるように、非等方的に熱振動している。このように、低温 $\sqrt{3}$ -Ag 表面構造が IET モデルで説明できることを実験的に初めて示し、室温 $\sqrt{3}$ -Ag 表面において Ag 原子熱振動の非等方性に関する知見も得た。

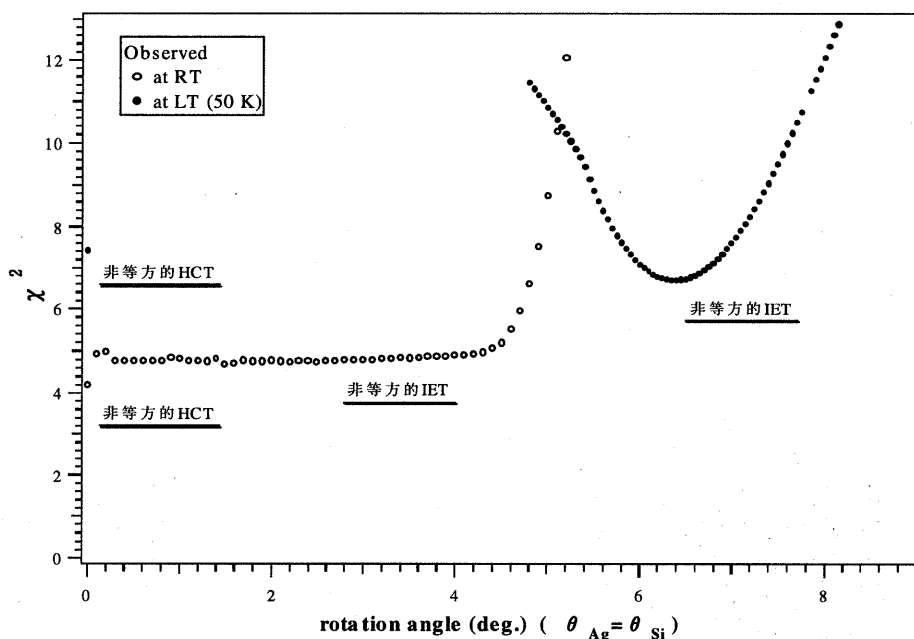


図 2 最小自乗法による室温、低温測定データの解析結果。

横軸は、Ag-trimer の回転角、縦軸は GOF(the goodness of fit)を表す χ^2 である。
説明本文参照。

表 1 最小自乗法により得られた、各温度での構造パラメータ

Atom	Parameter	anisotropic HCT at RT		anisotropic IET at LT	
Ag	r (Å)	2.84	± 0.008	2.86	± 0.026
Si(1)	r	1.48	± 0.023	1.37	± 0.029
Si(2)	r	2.15	± 0.036	2.18	± 0.13
Ag	θ (deg.)	0		6.4	
Si(1)	θ	0		6.4	
Si(2)	θ	0		0	
Ag	msd_θ (Å)	0.32			
Ag	msd_r	0.11			
Ag	eqmsd (Å)			0.19	
χ^2		4.2		6.6	

msd_θ , msd_r はそれぞれ回転角方向、回転角に垂直な方向の平均自乗変位
 eqmsd は等価温度因子による平均自乗変位

以上の構造解析の結果からわき上がる疑問は、この $\sqrt{3}$ -Ag表面の低温から室温への相転移がどのようなものであるか、ということである。そこで、室温から低温（50K）までの反射強度の温度依存性を測定した。その結果を図3に示す。黒丸で示される通常の表面超構造からの反射（ブラッグ成分）に加え、150Kあたりから低温では白丸で示される半値幅の広い反射（diffuse成分）がロッキングカーブに現れた。これは、IETモデルに2つのドメインが存在することによるドメイン効果である。すなわち、IET構造の発現を示す。このdiffuse成分のfitting結果から相転移温度は150.6Kであることがわかった。diffuse成分の変化には温度上昇、下降による履歴現象はなく、 $\sqrt{3}$ -Ag表面の相転移は二次の相転移であることが推測される。ただし、diffuse成分の挙動は二次元Isingモデルで予想される結果とは異なる。したがって、低温相から高温相への相転移はIETモデルにおける2-stateによる秩序・無秩序相転移ではない。これは、室温データにより構造パラメータを最適化した際にも示唆されたことである。すなわち、基本構造は低温相ではIETモデル、高温相ではHCTモデルで説明されると考えられる。

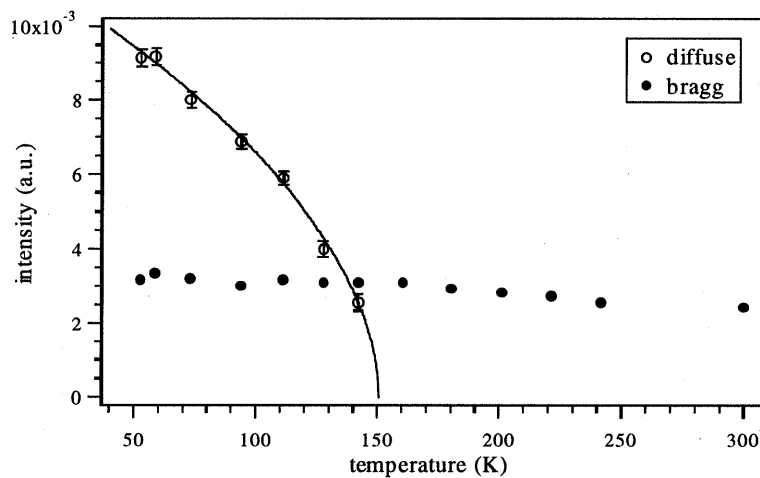


図3 表面超構造 (3 2) 反射強度の温度依存性

横軸は試料温度、縦軸は反射強度。

白丸、黒丸はそれぞれロッキングカーブに現れるbragg,diffuse成分の反射強度を表す。黒線はdiffuse成分のfitting曲線である。

説明本文参照。

以上まとめると、表面X線回折法（特にGIXD法）により、低温 $\sqrt{3}$ -Ag表面構造はIET構造であることを実験的に初めて示した。また、低温相から高温相への相転移温度が150.6Kであることを見いだした。室温 $\sqrt{3}$ -Ag表面構造はIET構造における2-stateの無秩序状態ではないことを確認した。

[1] T. Takahashi, et al., Surf. Sci. **283**(1993)17.

[2] H. Aizawa, et al., Phys. Rev. **B59**(1999)10923.

[3] N. Sato, et al., Surf. Sci. **442**(1999)65.