

## 論文の内容の要旨

論文題目 X線回折による Ag/Si(111)表面の再構成構造とその相転移の研究

氏名 隅谷和嗣

Si(111)表面の吸着原子による再構成構造は、基礎研究のみならず工業的な観点からも非常に注目され様々な研究がなされている。なかでも Ag 原子を吸着させた表面は、金属/半導体表面・界面の代表的な例であり、 $\sim 1\text{ML}$  程度の吸着量による Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag、Si(111)- $6\times 1$ -Ag 構造といった超周期構造から、Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上にさらに Ag もしくは Au を吸着させた Si(111)- $\sqrt{21}\times\sqrt{21}$ -Ag 構造や Si 上の Ag 薄膜形成など、幅広く研究が進められている。そこで、このような表面構造においてその物性を理解し、さらに新たな物性を理論的に予測するために、こうした表面における正確な原子配列を知ることは必須である。

本研究では、Ag/Si(111)表面・界面の形成において基礎となる Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および Si(111)- $6\times 1$ -Ag 表面について表面 X 線回折を用いた研究を行い、その表面構造を系統的に理解することを目的とする。またこの 2 つの表面は、いずれも温度に依存して相転移を起こすことが知られている。しかしこれらの相転移のメカニズムについては未知の部分が多い。本研究は Ag/Si(111)表面の相転移現象にスポットを当て、その構造の変化から表面物性に関する知見を得ることを目指している。

### 1.Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面構造および相転移の研究

Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag はその構造相転移現象が非常に興味をもたれている表面構造の一つである。もともと Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面は、高橋らによる表面 X 線回折を用いた解析から HCT(Honeycomb-chained triangle)構造(図 1(a))が提案され[1]、STM 観察、電子線回折など他の実験結果もよく説明することから、この構造をとると考えられてきた。しかし近年、第一原理計算から、表面の Ag 原子のつくる三角形がわずかに回転してできる IET(Inequivalent triangle)構造(図 1(b))がエネルギー的に HCT 構造より安定であることが示され[2]、低温での STM 観察によって低温では IET 構造をとっていることが裏付けられた。そこで現在、この相転移現象に興味が集まるとともに、再び室温での原子配列についても活発な議論が行われている。

これまでに我々は表面 X 線回折を用いて Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面からの散乱強度の温度依存性を測定し、表面構造および相転移現象についての解析を行ってきた[3]。この結果 50K における表面構造が IET 構造をとっていることが分かった。一方室温においてはむしろ

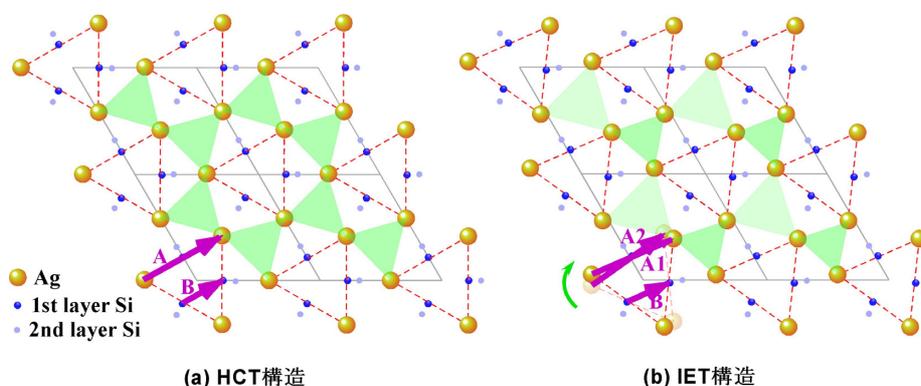


図 1. HCT モデルと IET モデル

HCT モデルの方が実験結果をよく説明できることがわかった。また 50K では、ロッキングカーブに鋭い Bragg 成分のほか散漫散乱の成分が観測された。これは低温におけるドメイン構造を反映したものである。そこでその強度の温度依存性の測定から相転移温度は  $T_c=150\text{K}$ 、臨界指数  $\beta=0.27$  と求められた。また Bragg 成分の強度も転移点において温度因子の効果では説明のつかない変化が見られた。これは秩序・無秩序型の相転移では起こりえないことであり、この相転移が変位型の特徴を持っていることをうかがわせる。

これをうけて本研究では各温度における表面構造を表面 X 線回折により得られた散乱強度分布から解析するとともに、散乱強度の温度依存性から構造の変化について検討を行った。特に転移点である 150K 付近の構造の変化およびそれに伴う散乱強度の変化に注目した。

実験ではまず室温から 50K までのいくつかの温度について散乱強度分布を測定し、これらについてそれぞれパターン関数および最小自乗法を用いて構造解析を行った。パターン関数によると 50K では IET 構造を反映して Ag-Ag 原子間ベクトルに対応するピークが 2 つに分かれている様子が観測された。またこの 2 つのピークは温度が上昇するにつれて 1 つに重なっていく。これは IET 構造から HCT 構造への相転移を示唆している。

次に、HCT 構造、IET 構造をそれぞれ仮定して最小自乗法による解析を行った。モデルでは表面の Ag 原子の熱振動として非等方性調和振動を仮定した。解析の結果、相転移温度以下では温度が下がるにつれて Ag の三角形の回転角が大きくなる傾向を示した。これは定性的には相転移において Ag の三角形が徐々に回転するという我々のこれまでの結論とよく一致する。一方で、転移温度である 150K 付近においても回転角は予想より大きな値を示している。このことは Ag の三角形の回転角が我々の予想以上に狭い温度領域で起こっている可能性を示している。そこでさらに相転移温度に近い温度で強度分布を測定し解析を行うことで回転角の温度変化をとらえることが可能であると期待される。このためにはさらに精度の高い温度調節機構が必要であり、また測定中の温度の安定性にも非常に厳密なものが求められ、実験装置の改良を含めてさらなる研究・開発が必要である。

一方、以前の実験において特定の指数の反射スポットの強度が相転移温度以下で Debye-Waller 因子では説明のつかない変化を見せることが分かった。そこで本研究ではさらに複数の散乱スポット強度の温度依存性を測定した。図 2 は本研究で測定された (32) および (51) 反射の散乱強度の温度依存性である。このように相転移温度以下において明らかに散乱強度が大きく増大している。このことはこの相転移によって原子位置が変化したことを示すものであり、変位型相転移を示唆している。

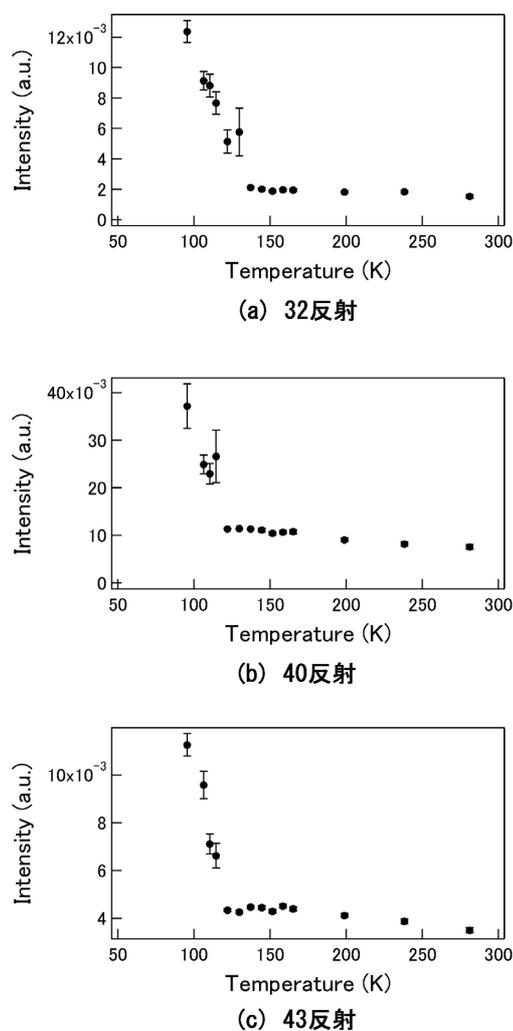


図 2. スポットの散乱強度の温度依存性

## 2.Si(111)-6×1-Ag 表面構造解析

Si(111)-6×1-Ag 表面は Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面から Ag を脱離させることにより作製される。この表面も Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 同様に興味深い温度依存性を示す[4]。室温では 6×1 構造であるが、200°C以上の高温においては 3×1 構造に変化するのである。また最近、100K以下の低温において c(12×2)構造になるという報告もなされており[5]、2次元系の相転移研究の対象として面白い。

この表面構造については、STM 観察などから複数の構造モデルが提案されている。これらのモデルに共通する特徴は、Ag 原子が直線状に配列し 1次元鎖を形成している点である。このことからこの表面は 1次元の物性を示すことが予想され、朝永・ラッティンジャー液体的性質などの特殊な電子相関効果を示す可能性がある。このような表面の物性を理論的に予測するためには Ag 原子の配列だけでなく表面数層の変位した Si 原子の配列まで精密に知る必要がある。

本研究では CTR(Crystal Truncation Rod)散乱法を用いて表面垂直方向の原子配列を、GIXD 法を用いて表面面内方向の原子配列をそれぞれ解析することにより、表面の 3次元の構造を求めることを目的とした。

CTR 散乱の観測は Photon Factory のビームライン BL15B2 および SPring-8 のビームライン BL13XU において行った。BL15B2 に設置してある回折計は GIXD の測定に最適化されたものであり、CTR 散乱、特に 00rod に沿った測定を行うためにはこれまでの装置では不十分であった。そこで我々はこの目的のため新規にマニピュレータの開発、作製を行った。Si(111)-6×1-Ag 表面の作製のためには、Si(111)清浄表面作製のため基板を 1200°Cまで加熱できることが必要なため、試料加熱方法は直接通電加熱とした。また将来的に低温における測定が可能になるよう He 循環式クライオスタットを用いて試料を約 70K まで冷却できるように設計した。これを用いて CTR 散乱の測定を行った。

図 3 は実際に測定された 00rod に沿った散乱強度である。l=3,9 はそれぞれ 111、333 の Bragg 反射に対応する。この Bragg 反射の前後において明確な非対称性が観測されている。これは基板からの散乱と表面の Ag 原子および変位した Si 原子からの散乱波が干渉した結果であり、原子位置を特定する上で重要な手がかりとなる。

そこで原子配列としていくつかのモデルを仮定し最小自乗法を用いた解析を行った。モデルはこれまでに提案されている構造モデルを参考にし、単位格子内に Ag 原子が 2つ存在するとし、これに対して変位した Si 原子の数と高さを変えたモデルを仮定し、それぞれフィッティングを行って結果を比較した。

図 3 の実線は、モデルとして変位した Si 原子を 4つ仮定し、これらが同じ高さ存在するとした場合の結果である。このモデルが最も実験結果をよく説明することが分かった。このモデルは HCC (Honeycomb-chain-channel) モデル[6]とよく一致するものである。これに対し 4つの Si が異なる高さにあるとしたモデルや Si の数を 2つもしくは 5つとしたモデルでは実験結果をうまく説明できなかった。

原子の高さは Ag 原子が基板最表面の Si 原子から 3.0Å、変位した Si 原子が 2.3Åであつ

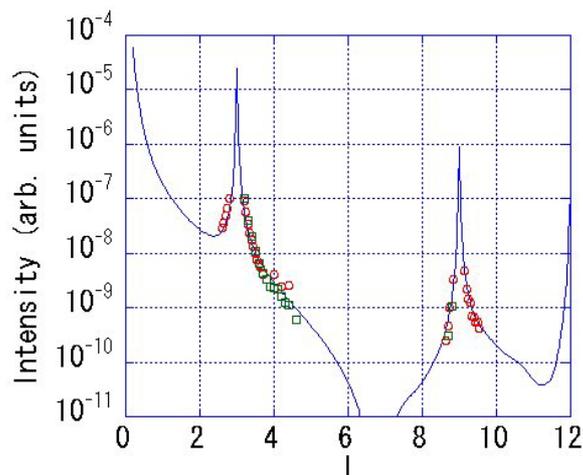


図 3. 00rod に沿った散乱強度分布

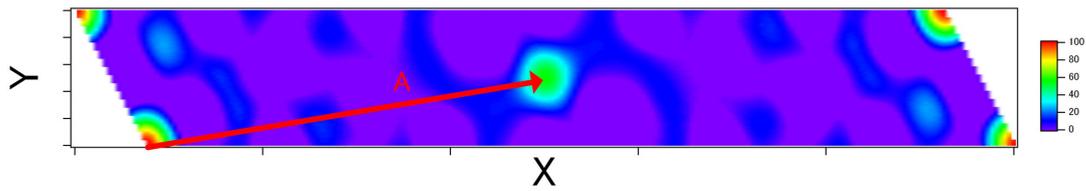


図 4. Si(111)-6×1-Ag 表面の GIXD 測定から得られたパターンソマップ

た。この高さは、Si(111)-6×1-Ag 表面作製のもととなる Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造における Ag および Si の原子位置とほぼ同じである。このことから、Si(111)-6×1-Ag 表面作製の際の Ag 原子の脱離によって表面原子の高さは変わっていないことが分かる。

次に、GIXD の測定および解析結果について述べる。実験は SPring-8 のビームライン BL13XU に設置してある超高真空槽付多軸回折計を用いて行った。

図 4 は散乱強度から計算されたパターンソマップである。図の中央に強いピークが表れているが、このピークと原点を結ぶベクトルが Ag-Ag 原子間のベクトルに相当すると考えられる。

そこで我々は実験結果に対し最小自乗法を用いて解析を行って Ag 原子の位置について調べた。その結果パターンソマップと同様の結果が得られた。このことは  $3\times 1\leftrightarrow 6\times 1$  構造の相転移についての情報を与える。つまり図 5 のように表面の Ag 原子が変位したことを示唆するものである。

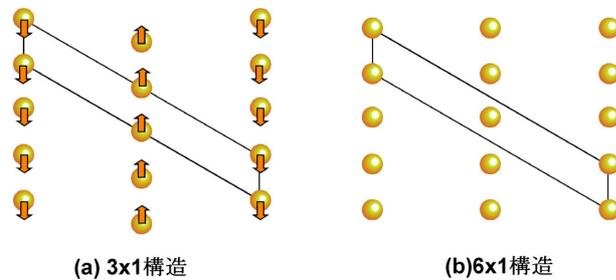


図 5.  $3\times 1$  と  $6\times 1$  構造間の相転移の描像

### 3.まとめ

本研究では Ag/Si(111)表面構造、特に Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag および Si(111)-6×1-Ag 表面について表面 X 線回折を用いた解析を行い、その相転移現象について議論した。Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の研究では、相転移のメカニズムについて変位型の特徴を持っているとするこれまでの考えを裏付ける結論を得た。一方で Ag の回転角の変化の様子を明らかにするには装置の改良を含めたさらなる研究の必要があることが分かった。

一方 Si(111)-6×1-Ag 表面については、CTR 散乱法および GIXD 法を用いて 3 次元的な構造解析を行った。CTR 散乱法による表面垂直方向の構造解析では表面の Ag 原子および変位した Si 原子の基板からの相対位置が決定された。また構造モデルの評価により HCC モデルが最も実験結果をよく説明することが示された。一方 GIXD 法による面内構造の解析からは Ag 原子の位置関係が示唆された。さらにこの結果から  $3\times 1$  構造と  $6\times 1$  構造が Ag 原子の変位によって相転移することが分かった。

- [1] T. Takahashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L753.
- [2] H. Aizawa et al., Surf. Sci. Lett. 429 (1999) L509.
- [3] 田尻寛男 博士論文 (2002).
- [4] Y. Goto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 2097.
- [5] K. Sakamoto et al., Phys. Rev. B 65 (2001) 045305.
- [6] S. C. Erwin et al., Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 2296.