

X線回折法によるSi(111)表面上の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag構造の解析

高橋敏男, 中谷信一郎, 岡本直子, 石川哲也^{*)}, 菊田惺志^{*)}

東大物性研, 東大工学部^{*)}

Structure Analysis of Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface by X-Ray Diffraction

Toshio Takahashi, Shinichiro Nakatani, Naoko Okamoto,
Tetsuya Ishikawa^{*)} and Seishi Kikuta^{*)}

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

^{*)} Dept. Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo

The surface structure of Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag was analyzed by a new X-Ray diffraction method, in which the diffracted intensities of the fractional-order and integral-order spots were measured along the rods. Honeycomb models with two Ag atoms in the unit cell were ruled out. A new model for the Ag structure was proposed, in which triangles made of Ag atoms are chained in a honeycomb arrangement. The adsorption site of the Ag atoms with respect to the unreconstructed Si crystal was obtained from the intensity change along the integral-order rods. The adsorption site is consistent with the STM images if the observed protrusions are interpreted as the cluster of Ag atoms.

1. はじめに

超高真空中において, Si(111)清浄表面にAgを1原子層程度吸着し, 適当に熱処理すると ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° 構造と呼ばれる超構造(長周期構造)ができる。この構造は, ほとんど全ての表面解析法¹⁻¹²⁾で研究されているにもかかわらず, 未だに決定されておらず, 表面の研究者を悩ませているものの1つである。そもそも, Agがユニット・セル中でどのような配列をとるかについても意見

が分かれ, それぞれ, honeycombモデル, trimerモデルと呼ばれる図1(a), (b)に示すような2つの原子配列モデルが提唱されていた。

最近, STM (走査トンネル顕微鏡法) を用いて, 図2¹³⁾のようなハニカム状の像が米国IBMの2つのグループ¹³⁻¹⁵⁾で独立にほぼ同時に観測され, Physical Review Letters 誌の同じ号に並んで掲載された。しかし, 2つのグループの結論は異なり, 一方のグループ^{14, 15)}は, 図1(a)のように,

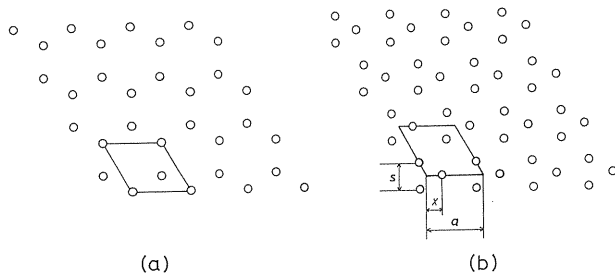


Fig. 1. Illustration of the atomic arrangements of a honeycomb model(a)and a trimer model (b). Unit cells of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure are shown by solid lines. In the trimer model, clusters of Ag atoms form triangles. The length of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell, a is 6.65 Å. A parameter x is used to measure the size of the triangle.

Ag 原子がハニカム状に配列していると主張した。他方のグループ¹³⁾は、ハニカム状に配列しているのは、Si 原子であり、Ag 原子はその下に埋もれていて、図 1 (b)のような原子配列をとると主張し、ますます論争に拍車をかけた。

その後、我々は、X線回折法により、図 1 (a)のモデルは、完全に否定できることを示し、さらに、図 1 (b)を修正した新たなモデルを提唱した。現在、まだ、全ての原子位置を決定できた訳ではないが、本稿では、部分的に解析できた結果を紹介する。

2. ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° 構造

Siはダイヤモンド型の結晶構造をもつので、その(111)表面は、図 3 に示すような原子配列をしている。(111)表面の第 1 層Si 原子 (大きい白丸) は、周期的に配列し、それらの原子のつくる 2 次元格子のユニット・セルは、図の破線のようにとることができる。これと同じ 2 次元周期性をもつ表面構造を表面結晶学では、 1×1 構造と呼ぶ。

表面にできる超構造は、このユニット・セルを単位に指数がつけられる。 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° 構造は、図の実線で示すように、ユニット・セルの 1 辺の長さがそれぞれ 1×1 構造の $\sqrt{3}$ 倍で、 1×1 構造に対して 30 度回転した構造である。以後簡単のため $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造と表示することにする。

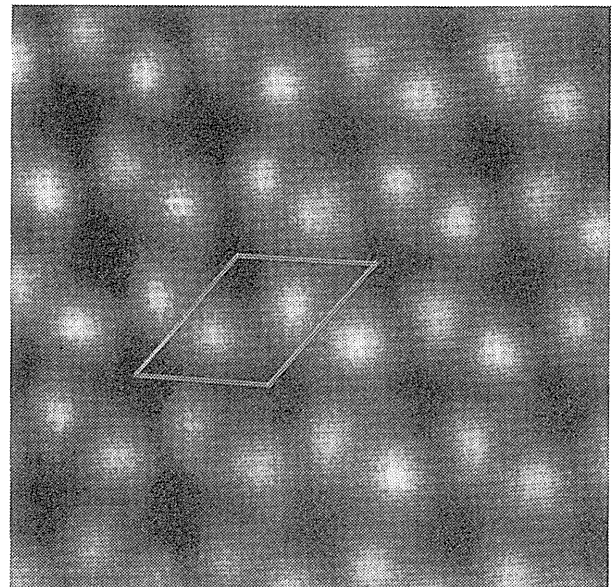


Fig. 2.¹³⁾ An STM topograph obtained for -1 V bias on the sample. Lines show the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell. The small distortions of the unit cell arise from thermal drift.

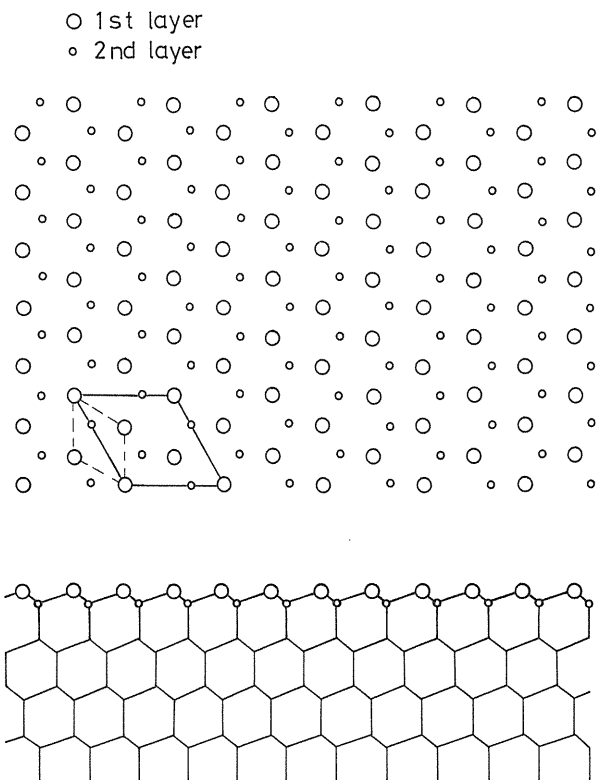


Fig. 3. Top and side views of the unreconstructed Si(111) surface. Broken lines show the 1×1 unit cell. The $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell is shown by solid lines.

この図からも分かるように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は、2 次元六方格子では、非常に基本的な超構造であ

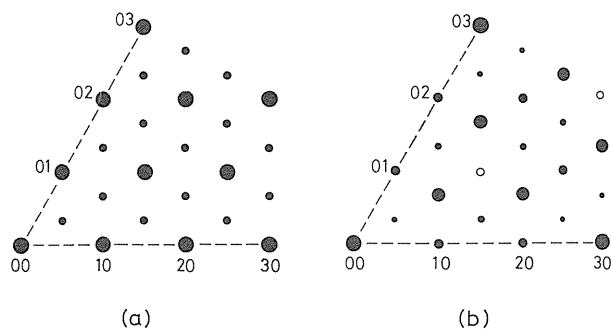


Fig. 4. ¹⁶⁾ The intensity distributions of the diffractions patterns calculated for the arrangements shown in Fig. 1(a) and (b). The area of the circle is proportional to the diffracted intensity. In (b), the value of x/a is assumed to be $4/9$, and open circles mean the zero intensities.

ると言える。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は、 1×1 構造の3倍の面積をもつので、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ユニット・セル当たり、3個のAg原子をもつと被覆率が1になる。図1(a)、(b)は、それぞれユニット・セルあたり2、3個のAg原子を含むので、(a)のhoneycombモデルでは、Agの被覆率は $2/3$ 、(b)のtrimerモデルでは1となる。

3. 表面構造の決定

この表面構造を決めるに当たっては、最終的には、各原子の座標を与えるわけであるが、その前段階として、

- 1) Ag原子はどのような原子配列をとるのか。
- 2) Ag原子のSi基板結晶に対する吸着位置はどこなのか。
- 3) 表面のSi原子は、どの程度変位しているのか。バルクの位置を基準に少し変位した程度となるのか、あるいは、バルクの位置から全くかけ離れた位置に再配列しているのか。
- 4) 表面の第1層を占める原子は、Agか、あるいはSiか。Ag原子は、Si原子とどのように結合しているのか。

を決める必要がある。

3.1 Ag原子はどのような原子配列をとるのか。

Agの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のユニット・セルは小さく、しかも、図1(a)、(b)の2つのモデルは、Ag原子の被覆率は、2対3と大きく異なるので、その構造は、容易に決定できるように思われる。しかし、実際にはほとんど全ての表面解析法で研究されているにもかかわらず、その構造は決定されていない。

表面の原子密度は、オージェ電子収量の測定、イオン散乱法などで行われるが、表面構造がある程度分からないと決定しにくいという側面がある。例えば、4)とも関係するが、Ag原子が表面第1層にはなく、Si原子層の下に埋もれている場合や、Ag原子が島状構造をとる場合などには、Ag原子の密度の決定には、注意が必要になってくる。このため、これまでの報告を見ても、実験グループにより、異なる結果が報じられている。

一方、図1(a)、(b)の原子配列は、結晶で言えば、たとえば、bccとfccの違いにも匹敵し、回折法で容易に区別できそうなものである。しかし、表面付近のSi原子もバルクの位置からかなりずれている場合には、Si原子からの回折の寄与も加わり、2つのモデルの判別は、必ずしも容易ではない。実際、電子回折法ですでに解析が行われているが、はっきりした結論には至っていなかった。

X線の場合には、散乱強度は、原子番号のほぼ2乗に比例するので、Ag(原子番号47)とSi(原子番号14)を区別するのは容易である。たとえば、表面のSi原子がかなり変位していても図1(a)、(b)の区別を誤る可能性は殆どない。以下、(a)のモデルは完全に除外できことを示し、さらに、(b)のモデルを修正した新しいモデルが実験結果をもっともよく説明できることを述べる。

X線回折法は、今の場合、ごく粗い近似では、Si基板は、X線に対して透明であり、X線は、「Agの2次元格子のみにより回折される」と考えて差し支えない。その場合には、図1(a)、(b)のような2次元格子からの回折強度分布は、どのよ

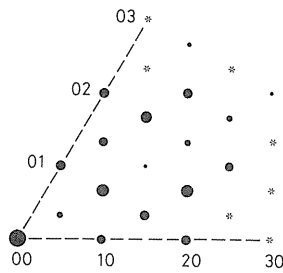


Fig. 5. ¹⁷⁾ The intensity distributions of the diffractions patterns observed for the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure. The intensities were obtained by averaging the intensities along the rods.

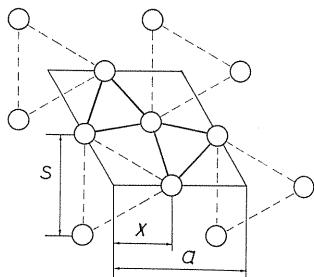


Fig. 6. A modified trimer model of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag structure. Ag atoms move outwards in the Fig. 1 (b), and makes triangles at different positions. Ag atoms have four nearest-neighbor Ag atoms. The distance between the nearest-neighbour Ag atoms is about 3.4 Å, which corresponds to the van der Waals distance of Ag.

うになるかを調べれば良いことになる。これら2つ構造による回折強度分布は、非常に簡単な計算から、図4¹⁶⁾(a), (b)のようになる。2つの回折強度分布の特徴は、(a)では、2通りの強度しか存在しないのに対し、(b)では、凝集している三角形の大きさにもよるが、さまざまな強度が存在することである(白丸は、回折強度がゼロであることを表す)。

図5¹⁷⁾は、実験で得られた回折強度分布である(*印は、測定していない点を表す)。さまざまな強度があり、図4(a)の強度分布とは全く異なる。例えば、(11), (22)スポットのように、回折強度がほとんどゼロになるスポットもある。このようなことは、図1(a)のモデルでは、まったく起こり得ず、(a)のモデルは、否定できる。結晶の場合で

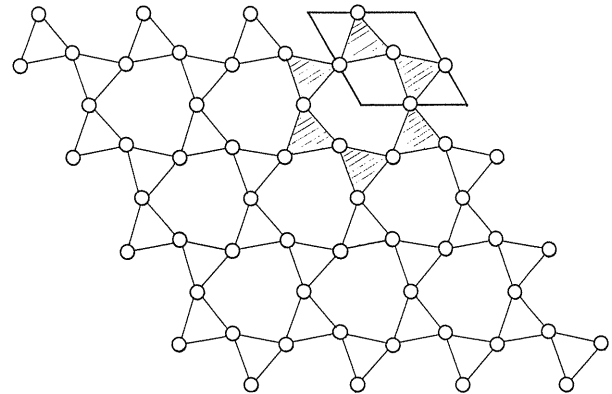


Fig. 7. A large scale view of the honeycomblly chained triangle (HCT) model.

言えば、消滅則から結晶構造をある程度判別できるのと同じである。この結論は、今の場合、たとえばSi原子がかなり再配列していても変わらない。

図1(b)のような原子配列では、強度分布は正三角形の大きさに強く依存する。図5の実験結果を最も良く説明する三角形の大きさをfitting法により求めると、 x/a は、約4/9であった。その時の原子配列は、図6のようになる。ここで、 a は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のユニット・セルの1辺の長さを表し、6.65Åである。 x は、三角形の中心から測った原子までの距離を意味する。

図1(b)の trimerモデルでは、 x/a は1/3より小さく、対称の中心に向かって3つの原子が凝集するのに対し、図6では、 x/a は1/3より大きいので、3つの原子は外側に広がり、破線で示された大きな三角形に配列する。このため、こんどは、広がった原子どうして新たな三角形(太い実線)を作る。図7は、見やすくするために、多くのユニット・セルを書いたものである。新たにできた三角形は、互いにつながるようにしてハニカム構造をとるので、我々は、これをHCT(honeycomblly chained triangle)モデルと呼ぶことにした。1つのAg原子は、4つの最近接原子をもつので、図1(b)の trimerモデルとは、全く異なる原子配列であることに注意しなければならない。

このモデルでは、Ag-Agの最近接距離は、約3.4Åである。これは、Agのvan der Waals距離に

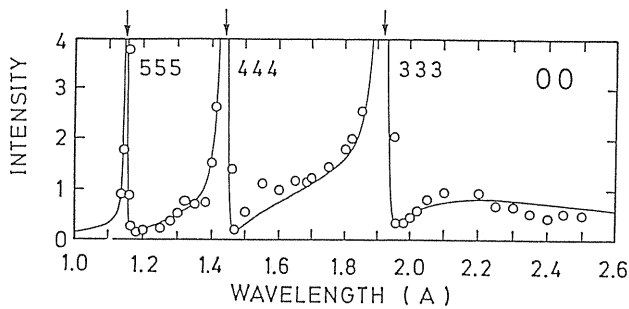


Fig. 8. ¹⁶⁾ The intensity change of the(00)spot as a function of the wavelength of X-rays, which corresponds to the I-V curve in low energy electron diffraction.

良く一致している。

3.2 Si基板結晶を基準にした吸着位置はどこか。

ここでは、Si基板結晶は、図3に示したように再配列していないと仮定し、そのようなSi結晶に対する吸着位置をまず求める。そのあとで、表面付近のSi原子がどの程度変位しているかを考察する。このようなことができるのは、Agの原子番号がSiの原子番号に比べてかなり大きいからである。

3.1で求められたAg原子層とSi基板結晶との位置関係は、次のような原理により求められる。Ag原子層で回折されたX線の波と、Si基板結晶全体で回折されX線の波は、干渉するので、互いの位置関係により、ある場合には、2つのX線波は強め合う干渉を起こし、ある場合には弱め合う干渉を起こす。従って、2つの波の干渉の仕方から、Ag原子層とSi基板結晶との位置関係を求めることができる^{17, 18)}。

図8¹⁶⁾は、入射角と射出角の等しい対称反射の配置で、入射X線の波長を変えて回折強度の変化を測定したものである。Siの333, 444, 555などのブラッグ反射に対応する位置で鋭いピークになる。図は、それらのピーク間の強度分布を示したものである。この領域では、Si基板結晶全体で回折された波の振幅と、Ag原子層で回折された波の振幅が同程度の大きくなり、2つの波の干

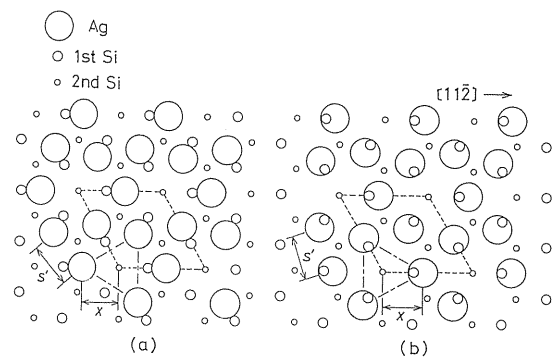


Fig. 9. ¹⁷⁾ The adsorption site of the Ag atoms with respect to the unreconstructed Si crystal. The good fits were obtained only for the sites(a) and(b). The spacing between the Ag layer and the unreconstructed Si 1st layer is $2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ for the both models. Preliminary analysis indicates that a Si layer lies below the Ag layer by about 0.9 \AA , and that the surface is terminated by the Ag layer.

渉効果を顕著に捕らえることができる。

回折強度は、各ブラッグ反射のピークの両側で非対称な変化をしている。吸着位置が少し変わると、干渉の仕方が変わり、それによってもこの非対称なプロファイルは左右逆になることもある。実験結果をもっともよく説明できる吸着位置をfitting法により求めると、Ag原子は、再配列していないSi第1原子層の上 $2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$ の位置にあることが分かった。

同様な測定を入射角と射出角の異なる非対称な配置で行うと、面内の吸着位置も決定できる。面内の吸着位置は、対称性から6通りの可能性があるが、いくつかの実験結果の解析から図9(a), (b)¹⁷⁾に示した2つの位置だけが可能性のあることが分かった。一致の程度は、(a)の吸着位置の方が(b)の位置より若干良かった。その他の4通りの吸着位置では、一致の程度は全く悪かった。

3.3 表面のSi原子は、どの程度変位しているか。

3.2では、表面付近のSi原子の変位は無視して解析した。もし、表面付近のSi原子がバルク

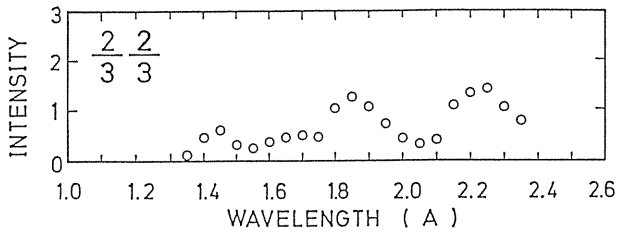


Fig.10.¹⁶⁾ The intensity change of the $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ spot as function of the wavelength of X-rays. From the period of the intensity oscillation, we can say that the Si atoms on the 1st and 2nd layers shown in Fig. 9 are displaced considerably from the bulk positions.

の位置からずれていれば、それらの原子で回折した波と、Ag原子層で回折した波の干渉効果が回折強度の測定に観測されるはずである。とくに、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造にともなって新たに現れた分数次スポットの強度には、バルクの位置を占める基板Si原子層からの寄与は含まれないので、この効果を調べるのに都合がよい。

図10¹⁶⁾は、 $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ スポット強度を波長を変えながら測定した結果である。波長が変わるとAg原子層と変位したSi原子層で回折した波の干渉の仕方が異なり、回折強度は振動成分をもつようになる。その振動の周期は、2つの層の間隔に反比例する。

図に見られるおもな振動の周期は、Agの約3Å下のSi2重層がバルクの位置からかなりずれていることを示している。また、振動成分を平均した回折強度の値から判断すると、Ag原子層の下約0.9Åの位置にSi原子層存在する可能性が極めて高い。Ag原子がSi原子とどのように結合しているかは、今のところ推測のいきを脱していない。

原理的には、このような表面付近のSi原子の位置は、X線回折法のデータのみから決定可能であり、それがX線回折法の特徴の1つでもある。しかし、現状では、測定精度に問題があり、まだ、全ての原子配列を決定するには至っていない。それは、本稿で述べた実験は、高エネルギー研放射光施設のBL-10Cで行われたが、回折強度は、

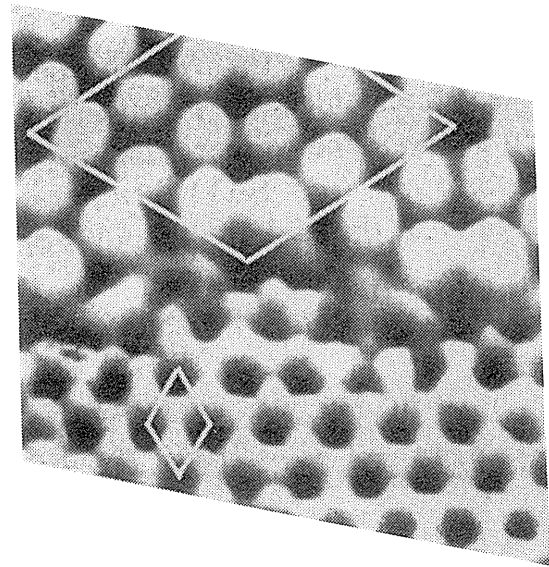


Fig.11.¹⁵⁾ STM image, with contrast enhancement, of a Si(111) 7×7 to Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag domain boundary, recorded with a positive sample bias 2 V.

毎秒1カウント程度であり、図8あるいは図10の曲線を測定するだけでも数日のオーダーで時間を費やさねばならず、まだ十分精度の高い実験とは言い難いからである。

3.4 表面の第1層はAgか、Siか

Agの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は、すでに述べたように長い間未解決であるが、その1つの論点は、表面第1層は、Ag原子かSi原子かということである。このようなことは、イオン散乱法、STMが得意とするところであるが、Agの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の場合に限って言えば、議論が割れている。

Ag原子は、Si原子の下に埋もれているという最初の報告⁴⁾がイオン散乱法によりなされた。その後いくつかのイオン散乱のグループも同様な測定を行ったが、グループにより異なる結果を出している。STMでも事情は同じで、最初に述べたように、IBMの2つのグループで異なる結果を報告している。

3.3の問題と関係して、現在のX線回折データのみから直接的に決定するのは少し無理があるが、以下の議論から、我々は、表面第1層

はAg原子であると解釈している。

我々のモデルは、Ag-Agの距離は、約3.4Åである。これは、Agのvan der Waals距離に一致している。このことから、Ag原子層の上に更にSi原子層が存在するのは、結合の観点から考えにくい。我々のモデルで、三角形の中心の真上にSiをおけば、ハニカム状に配列する（見やすくするために、図7で6つの三角形に斜線を入れた）。このようなモデルに対して、我々の実験データを解析しても、一致の度合は改善されなかった。

そこで、我々は、STM像はなんらかの理由で、三角形のAg原子を1体としてとらえていると解釈することにした。実際、図11¹⁵⁾のように、試料にかけるバイアスを変えたときには、我々のモデルを想像させるような連なったハニカム構造が観測されている（図の下の部分）。また、図11のSTM像の上の部分では、Si(111)清浄表面の7×7構造に対応する像が観測されている。7×7構造の原子配列¹⁹⁾は良く分かっているので、それを基準にして、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のハニカム状に見えている位置をSi結晶に対してもとめることができる。このようにして求めたハニカム状の位置は、我々が回折法で求めた図9の吸着位置にまさに対応している。

4. おわりに

我々の提唱したHCTモデルは、その後、電子回折法、イオン散乱法のデータとも大きく矛盾することはなく、さらに、最近、微小角入射X線回折法²⁰⁾でも、我々とほぼ同じAgの原子配列が求められた。表面第1層を占める原子についても、最近の新しいイオン散乱²¹⁾の結果では、Ag原子が占めているという結果が得られている。

以上述べたように、まだ全体像は明らかにはされないが、Agの原子配列については、ほぼ収束に向かっているように思われる。しかし、一方では、表面構造の対称性が崩れていてドメイン構造

をもつという可能性も残されており、まだしばらくの間は、ホットな論争が続きそうである。（もし、今より1000倍程度強いX線が得られれば、これら全ての問題は、直ちに解決するのだが）

本研究の実験にあたっては、高エネルギー研の松下正、小林克己両氏を始めとして、多くの方々に協力して頂き感謝致します。

参考文献

- 1) K.Spiegel: Surf. Sci. 7 (1967) 125.
- 2) Y. Gotoh and S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 2097.
- 3) F. Wehking, H.Beckermann and R. Niedermayer: Surf. Sci. 71 (1978) 364.
- 4) M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa: Jpn.J. Appl. Phys. 19 (1980) L421.
- 5) Y. Gotoh, A. Chauvet, M. Manneville and R. Kern: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L853.
- 6) Y.Terada, T.Yoshizuka, K.Oura and T.Hanawa: Surf. Sci. 114 (1982) 65.
- 7) J.Stohr, R.Jaeger, G.Rossi, T.Kendelewics and I. Lindau: Surf. Sci.134 (1983) 813.
- 8) Y.Horio and A.Ichimiya:Surf. Sci. 133 (1983) 393.
- 9) Y.Horio and A.Ichimiya:Surf. Sci. 164 (1985) 589.
- 10) S.Kono, K.Higashiyama and T.Sagawa: Surf. Sci. 165 (1986) 21.
- 11) M.Aono, R.Souda, C.Oshima and Y.Ishizawa: Surf. Sci. 168 (1986) 713.
- 12) S.Hasegawa, H.Daimon and S.Ino: Surf. Sci. 138 (1987) 138.
- 13) E.J.van Loenen, J.E.Demuth, R.M.Tromp, and R. J. Hamers: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 373.
- 14) R.J.Wilson and S.Chiang:Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 369.

- 15) R.J.Wilson and S.Chiang:Phys. Rev. Lett. 59
(1987) 2329.
- 16) T.Takahashi, S.Nakatani, N.Okamoto, T.Ishikawa
and S. Kikuta: Jpn. J.Appl Phys. 27 (1988) L
753.
- 17) T.Takahashi, S.Nakatani, N.Okamoto, T.Ishikawa
and S. Kikuta: Rev. Sci. Instrum., in press.
- 18) T.Takahashi, S.Nakatani, T.Ishikawa and S.
Kikuta: Surf. Sci. 191 (1987) L827.
- 19) K.Takayanagi, Y.Tanishiro, S.Takahashi and
M.Takahashi: Surf. Sci. 164 (1985) 367.
- 20) E.Vlieg, A.W.Denier van der Gon, J.F. van
der Veen, J.E.MacDonald and C.Norris: Surf.
Sci. 209 (1989) 100.
- 21) Shown by K.Sumitomo, K.Tanaka, Y.Izawa,
I.Katayama, F.Shoji, k. Oura and T.Hanawa
(HP-4), and also by M.Katayama, T.Casse,
M.Kato and M. Aono at the 2nd International
Conference on Formation of Semiconductor
Interfaces,(Takarazuka,1988)