

Au/Si(111)5×2表面構造の短距離秩序

垣谷 公德・矢城 陽一朗・吉森 昭夫

岡山理科大学工学部 ㊟ 700 岡山市理大町1-1

(1996年6月1日受理)

Short Range Order of Au/Si(111)5×2 Surface

Kiminori KAKITANI, Yoichiro YAGI and Akio YOSHIMORI

Department of Electronic Engineering, Okayama University of Science
1-1 Ridai-cho, Okayama 700

(Received June 1, 1996)

固体の表面では表面再構成によりもとの結晶面とは著しく異なる二次元の異方性をもつものが多い。それらの中でも特に大きな異方性をもつ表面として金原子が吸着したシリコン(111)表面の5×2再構成表面系が挙げられる。金原子吸着シリコン(111)5×2再構成表面は、温度と金原子の吸着量のある範囲内で、吸着金原子から成る一次元鎖構造をとることが知られている。この非常に異方的な短距離秩序をもつ表面に対して、二つの異なる一次元模型を組み合わせて適用することによって表面吸着金原子の短距離秩序配列を説明した。まず、一次元鎖方向に関しては、吸着金原子の吸着位置に、あるirregularityを導入した一次元格子ガス模型を設定した。モンテカルロシミュレーションにより、吸着金原子の位置相関関数を計算した結果、STM像から得られた位置相関関数をほぼ完全に再現できた。一次元鎖間方向に関しては、一次元鎖間の位相差を4段階に不連続にした一次元XY模型を設定することで、一次元鎖間の弱い相関を説明できた。

1. はじめに

固体の表面では表面再構成によりもとの結晶面とは著しく異なる二次元の異方性をもつものが多い。このような再構成表面系では長距離秩序だけでなく非常に大きな異方的短距離秩序の例が報告されている。代表的なものとしては、金属表面にアルカリ金属原子が吸着した原子列欠損型の再構成表面や、半導体表面上に吸着した金属原子が下地の半導体原子と共に創り出す再構成構造などがあげられる。この稿ではそれらの中でも特に大きな異方性をもつ表面として金原子が吸着したシリコン(111)表面の5×2再構成表面系を取り上げる。

シリコン(111)金原子吸着表面は、温度と金原子の吸着量に依存して様々な再構成構造をとることが知られているが¹⁾、室温において金原子の全被覆度が下地のシリコン原子当たり0.5付近で電子線回折像に線状の散漫散乱をもつ5×2表面再構成を起こすことが、低速電子線回折(LEED)や反射型高速電子線回折(RHEED)の実験¹⁻³⁾によって知られている。しかし、走査トンネル

顕微鏡(STM)の実験⁴⁻⁶⁾から得られているSTM像は、LEEDやRHEEDから予測される吸着した金原子の配列だけから5×2構造を説明するような単純な構造模型とは必ずしも一致しない。この表面構造についてはいくつかの構造模型が提案されているが、研究者の間ではまだ一致する見解は得られていない。

構造模型は確立していないが、電子線の回折像に線状の散漫散乱が見られることやSTM像の解析から、この表面が非常に特徴的な異方的短距離秩序をもつ表面系であることは間違いない。そこで、大きな異方性をもつ、この金原子吸着シリコン(111)5×2再構成表面のSTM像にたいして、二つの異なった一次元模型を組み合わせて適用することによる、この表面の異方的な短距離秩序の解析を紹介する。

2. STM像の解析

この表面の典型的なSTM像を図1に示す。いくつかの5×2の単位構造の中に「突起」が観察され、これが2倍の方向には強い相関をもって配列しており、5倍の方向

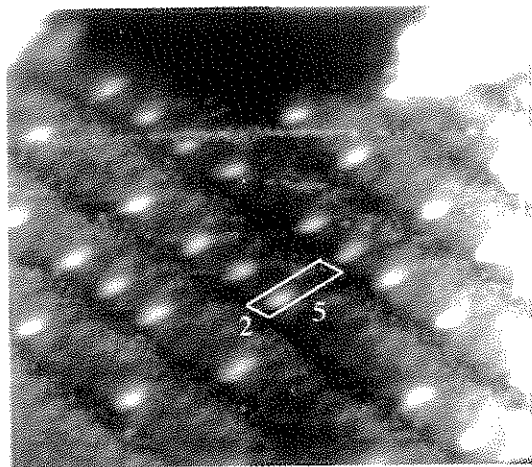


図1 金原子吸着シリコン (111) 5×2再構成表面のSTM像 (日立中央研究所の長谷川氏による⁹⁾)。像の中に5×2再構成の単位格子を示している。白く見えているものが吸着金原子と考えられている「突起」。

にはほとんど相関がないことがわかる。日立中央研究所の長谷川研究員の好意により、このようなSTM像を10枚提供していただき解析を行った。STM像の中に見られる「突起」の総数は約4300個にのぼり、統計的な解析にも充分耐えうるものとする。この「突起」の表面密度は5×2の単位格子当たり0.27、下地のシリコン原子当たりになると0.027である。この「突起」が表面吸着金原子なのかそれともシリコン原子であるのかはわかっていないが、この「突起」の配列からは5×2の基本構造は説明できない。最近の構造模型では金原子が下地のシリコン原子と置き換わり2倍の方向に二本の一次元鎖を形成し、これが5×2構造の基本的な単位格子をつくっていると考えられている。この下地と置き換わった金原子の被覆率は下地のシリコン原子当たり0.4となり、STMで観察される「突起」を金原子と考えても金原子の全被覆率は0.427となり実験条件での金原子の被覆率と矛盾はない。そこでこれから先はこの「突起」を吸着金原子と呼ぶことにする。ただし、以下の解析はこの「突起」が金原子ではなく、シリコン原子クラスタのようなものでも同じである。

下地のシリコンのつくる1×1単位格子の格子定数を a とすると、吸着金原子は2倍の方向に a の整数倍の距離で並んでおり、ある種の一次元鎖を形成している。吸着金原子間の距離はほとんどが a の偶数倍であるが、奇数倍のものもわずかに存在し、吸着金原子だけを考えると、この系は5×1の単位構造の中に一つ吸着金原子の吸着可能な位置がある、図2のような格子ガス模型で記述できると考えられる。STM像をこの格子ガス模型上に

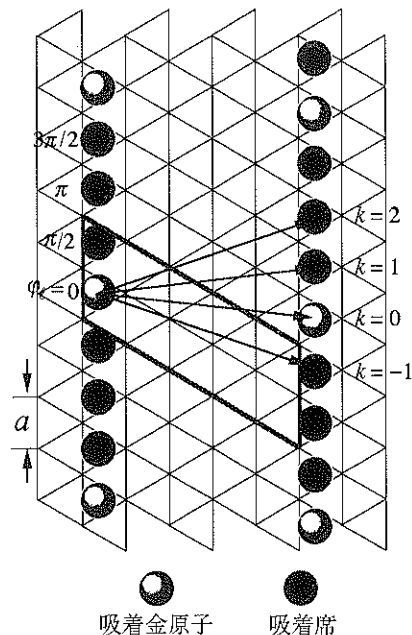


図2 吸着金原子に対する構造模型の概念図。 a は下地のシリコン1×1単位格子の格子定数。 ϕ は吸着金原子から成る一次元鎖の位相。 k はそれぞれ鎖間の位相差を表す。

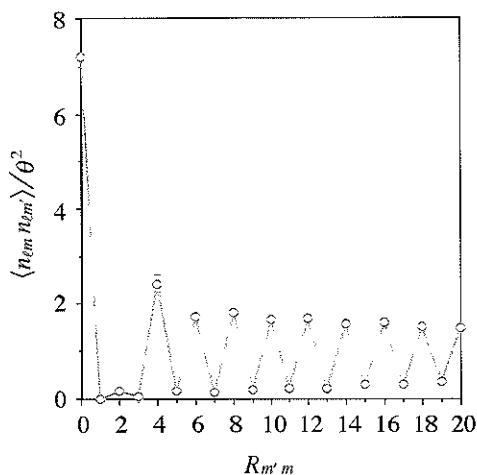


図3 STM像から得た一次元鎖方向の吸着金原子間の相関関数。 $R_{lm'}$ は吸着金原子間の相対位置で、 a を単位とする。 $R_{lm'} = 4a$ の値に実験誤差を示す。

写し取ることにより、吸着金原子間の位置相関関数を計算することができる。一次元鎖方向の相関関数 $\langle n_{lm} n_{lm'} \rangle$ を図3に示す。ここで、 n_{lm} は l 番目の鎖内の m 番目の吸着位置での占有数で、吸着金原子が存在すれば1、存在しなければ0の値をとる。一次元鎖方向の相関関数の特

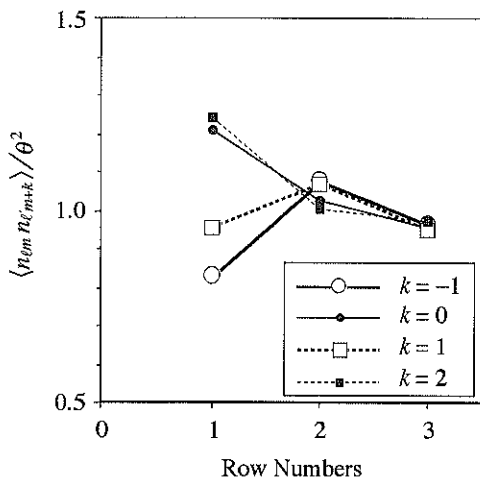


図4 STM像から得た一次元鎖間方向の吸着金原子間の相関関数。横軸は原子列を表す。それぞれの k は図2に示した方向に対応する。

徴として、

1. 原子間距離 a の最隣接吸着位置には吸着しない。
2. 第二隣接吸着位置の吸着確率はほとんど0である。
3. 奇数番目の吸着位置の吸着確率は小さい。
4. 奇数番目の吸着位置の吸着確率は距離とともに増加する。

などがあげられる。これらの性質が非常に長い距離にわたっていることから、一次元鎖方向には非常に強い短距離秩序があるといえる。

一方、一次元鎖間の相関関数を図2に示す方向について図4に示す。一次元鎖間方向の相関は、一次元鎖方向に比べて非常に弱いことがわかる。

3. 一次元鎖の格子ガス模型

STM像から得た相関関数からわかるように、吸着金原子のつくる一次元鎖は一次元鎖方向に関して強い短距離秩序構造をもつ。そこで、この一次元鎖だけを取り出してみると、図2のように鎖内での吸着金原子の吸着位置は格子定数 a の一次元の格子ガス模型で取り扱うことができる。相互作用として吸着金原子間に働く二体相互作用だけを考えると、ハミルトニアンは

$$H = \sum_m \left[(E_m - \mu) n_m + \sum_v J_{mv} n_m n_{m+v} \right], \quad (1)$$

で与えられる。ここで E_m はサイトエネルギー、 J_v は va だけ離れた吸着席間に働く相互作用、 n_m は鎖内で m 番目の吸着位置の占有数である。大正準集合として扱うことにして、被覆率は化学ポテンシャル μ で調節する。

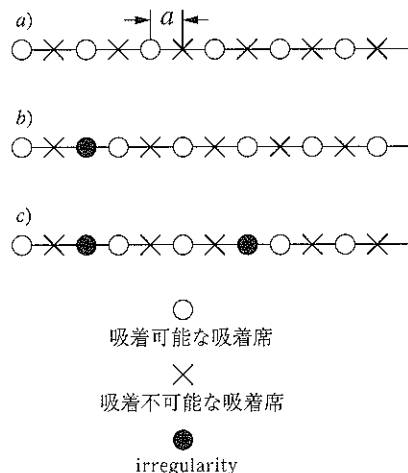


図5 a) 奇数番目の吸着席にのみ金原子は吸着できる。b) ある確率 p で m 番目の吸着席にirregularityが生じる。すると、吸着席の位相が距離 a だけずれ、奇数番目と偶数番目の吸着席が入れ替わる。c) また別のirregularityが生じたとき、吸着席の位相が距離 a だけずれ、元のような吸着席の配列になる。

吸着金原子間の距離はほとんどが a の偶数倍であり、最隣接吸着位置にはまったく吸着していないことから偶数番目の吸着位置でのサイトエネルギーを無限大に、奇数番目のサイトエネルギーを0にとることにすると、図5a)のように奇数番目の吸着席にのみ金原子は吸着できる。ところがSTM像の解析から、わずかながら吸着金原子間の距離が a の奇数倍であるものも存在する。これは金原子が下地のシリコン原子と置き換わることにより 5×2 再構成の基本構造をつくっていると考えると、次のように解釈できる。

下地のシリコン原子と置き換わった金原子により2倍の周期性を説明するためには例えば金原子は二つずつ近づき合って二量体を形成していると考えられる^{5-8, 10)}。もしこの金原子の中に二量体をつくらない孤立した金原子が存在したり、金原子の置き換わるべき位置に単一金原子の欠損が存在すると局所的に2倍の周期が破れることになる。実際の 5×2 再構成表面ではある確率でこのような局所的な欠陥が存在すると考えると吸着金原子の間隔が a の奇数倍になることが説明できる。

そこで、ここで用いる一次元格子ガス模型に適当な確率である種のirregularityを導入する。すなわち、図5b)に示すように、ある確率、 p 、で吸着位置にirregularityを導入し、その後は偶数番目の吸着位置でのサイトエネルギーを0に、奇数番目のサイトエネルギーを無限大にとる。ある距離を隔ててふたたびirregularityが導入された(確率 p)後は、元のように偶数番目の吸着位置での

サイトエネルギーは無限大、奇数番目は 0 になる (図 5c))。

相互作用はirregularityの如何にかかわらず最隣接位置への吸着を除外するために J_1 は無限大にとり、第二隣接吸着位置間の相関関数が非常に小さいことから $J_2 > 0$ としてパラメータとする。簡単のためそれ以外の相互作用は 0 とした ($J_v = 0, v > 2$)。

この相互作用模型にたいしてモンテカルロシミュレーションを行い吸着金原子間の位置相関関数を計算した。計算は古典的なメトロポリスのアルゴリズムを用い、600個の吸着位置を含む系について、自由端境界条件を採用した。300種類のirregularityの分布を用意し、各irregularityの分布について、相関関数が初期状態に依存することを避けるため最初の10,000モンテカルロステップを捨てた後、10,000モンテカルロステップの平均を行った。

適当なパラメータを選ぶことによって、図6のようにSTM像から得た相関関数をほぼ完全に再現することができる。このときのパラメータは

$$\beta J_2 = 3.1,$$

$$p = 0.0127$$

(ただし、 $\beta = (T k_B)^{-1}$ で、 k_B はボルツマン定数で、 T は絶対温度)と取り、化学ポテンシャルは実験の吸着金原子の被覆率を再現するように選んだ。STM像が室温(300 K)で観測されていることから、もし室温でも吸着金原子の表面拡散が可能で、STM像が室温での平衡状態を観察しているのだとすると、相互作用定数としては、

$$J_2 = 79.7 \text{ meV}$$

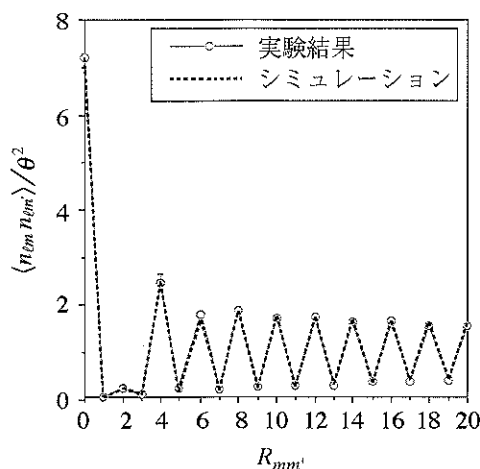


図6 一次元鎖方向の吸着金原子間の相関関数。 R_{mm} は吸着金原子間の相対位置で、 a を単位とする。実線で結んだ丸がSTM像から得た相関関数で、破線がシミュレーションの結果。

が得られる。また表面拡散が室温より高い温度で止まるとするとここで得られた結果から相互作用の値を見積もることもできる。また、一次元鎖方向の相関距離は約 $26a$ となる。これは吸着金原子が $4a$ の距離で整列しているとなると吸着金原子6.5個に相当し、一次元鎖としては非常に相関距離の長いものだといえる。

4. 一次元鎖間の相関

一次元鎖内の吸着金原子の配列の様子は一次元の格子ガス模型でほとんど完全に記述できることはわかったが、一次元鎖と一次元鎖の間の相関についてはどうだろうか。前節の解析によると、一次元鎖の中で吸着金原子は局所的には $4a$ の距離で並んでおりその傾向は一次元系としては非常に遠くまでおよんでいる。そこで一次元鎖内では金原子は原子間距離が $4a$ の秩序構造をしていると仮定し、隣接する二つの一次元鎖間の位相が4段階に不連続な一次元XY模型を考える。 l 番目の鎖の位相を、

$$\varphi_l = (\pi/2)\alpha_l, \quad (\alpha_l = -1, 0, 1, 2)$$

とすると、鎖間の金原子の相対位置は、

$$2a(\varphi_l - \varphi_{l+1})/\pi$$

で決定される。エネルギーを隣接する二つの一次元鎖間の位相差だけの関数であると考え、意味のある低次のフーリエ成分だけで近似すると、ハミルトニアンは、

$$H = J_1' \sum_l \cos(\varphi_l - \varphi_{l+1}) + J_2' \sum_l \cos^2(\varphi_l - \varphi_{l+1}), \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 J_1' と J_2' は相互作用定数である。隣接する2つの鎖は $J_1' > 0$ のとき逆位相が安定になり、また $J_2' < 0$ であれば隣接する二つの鎖間で偶数番目もしくは奇数番目の吸着席同士に金原子が吸着する配置が安定となる。

この一次元模型は、転送行列法を使って厳密に解くことができる。系の分配関数 Z_N は周期境界条件を採用すると、

$$Z_N = \sum_{\{\alpha_l = -1, 0, 1, 2\}} e^{-\beta H} = \sum_{j=0}^3 \lambda_j(\beta J_1', \beta J_2')^N, \quad (3)$$

と書ける。ここで、 N は一次元鎖の総数で、 $\lambda_j(\beta J_1', \beta J_2')$ は転送行列の固有値である。 $\lambda_j(\beta J_1', \beta J_2')$ は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \lambda_0(\beta J_1', \beta J_2') &= e^{-\beta(U_1' - J_2')} + e^{\beta(U_1' - J_2')} + 2 \\ \lambda_1(\beta J_1', \beta J_2') &= e^{-\beta(U_1' - J_2')} + e^{\beta(U_1' - J_2')} - 2 \\ \lambda_2(\beta J_1', \beta J_2') &= \lambda_3(\beta J_1', \beta J_2') = e^{-\beta(U_1' - J_2')} - e^{\beta(U_1' - J_2')} \end{aligned} \quad (4)$$

一次元鎖間の位相差 $\varphi_l - \varphi_{l+k}$ が $k\pi/2$ ($k = -1, 0, 1, 2$)である確率 $P(k; l-l')$ を

$$P(k; l-l') = \left\langle \frac{1}{4} \sum_{n=-1}^3 e^{-in(\varphi_l - \varphi_{l'+k+2})} \right\rangle, \quad (5)$$

で定義すると、それぞれの k についての $P(k; l-l')$ は

$$\begin{aligned}
 P(0; l-l') &= \frac{1}{4} (1 + \eta_1^{l-l'} + 2\eta_2^{l-l'}) \\
 P(\pm 1; l-l') &= \frac{1}{4} (1 - \eta_1^{l-l'}) \\
 P(2; l-l') &= \frac{1}{4} (1 + \eta_1^{l-l'} - 2\eta_2^{l-l'})
 \end{aligned} \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 η_1 と η_2 は式(4)の固有値の比で表され、

$$\eta_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \quad \eta_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_0} \quad (7)$$

である。

実際の吸着金原子の一次元鎖には長距離秩序はなく、この模型での被覆率も実験とは一致しないが、局所的に吸着金原子が存在する条件付き確率はこの模型で与えら

れるものと等しいと仮定する。すなわち l 番目の鎖の m 番目の吸着位置に吸着金原子が存在しているときに l' 番目の鎖の $m+k$ 番目の吸着位置に吸着金原子が存在する条件付き確率 $\langle n_{lm} n_{l'm+k} \rangle / \theta$ を $P(k; l-l') \theta / (1/4)$ で近似できるとすると、位置相関関数 $\langle n_{lm} n_{l'm} \rangle$ は $P(k; l-l')$ を用いて

$$\langle n_{lm} n_{l'm+k} \rangle = \theta^2 P(k; l-l') \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 θ は実験から与えられる吸着金原子の被覆度である。

図7に示すように、計算した相関関数は実験誤差の範囲内で良い一致を示している。このときの相互作用のパラメータは $\beta U_1' = 0.0153$, $\beta U_2' = -0.302$ である。一次元鎖内の解析の場合と同様に 300 K の平衡状態だとすると相互作用定数として、

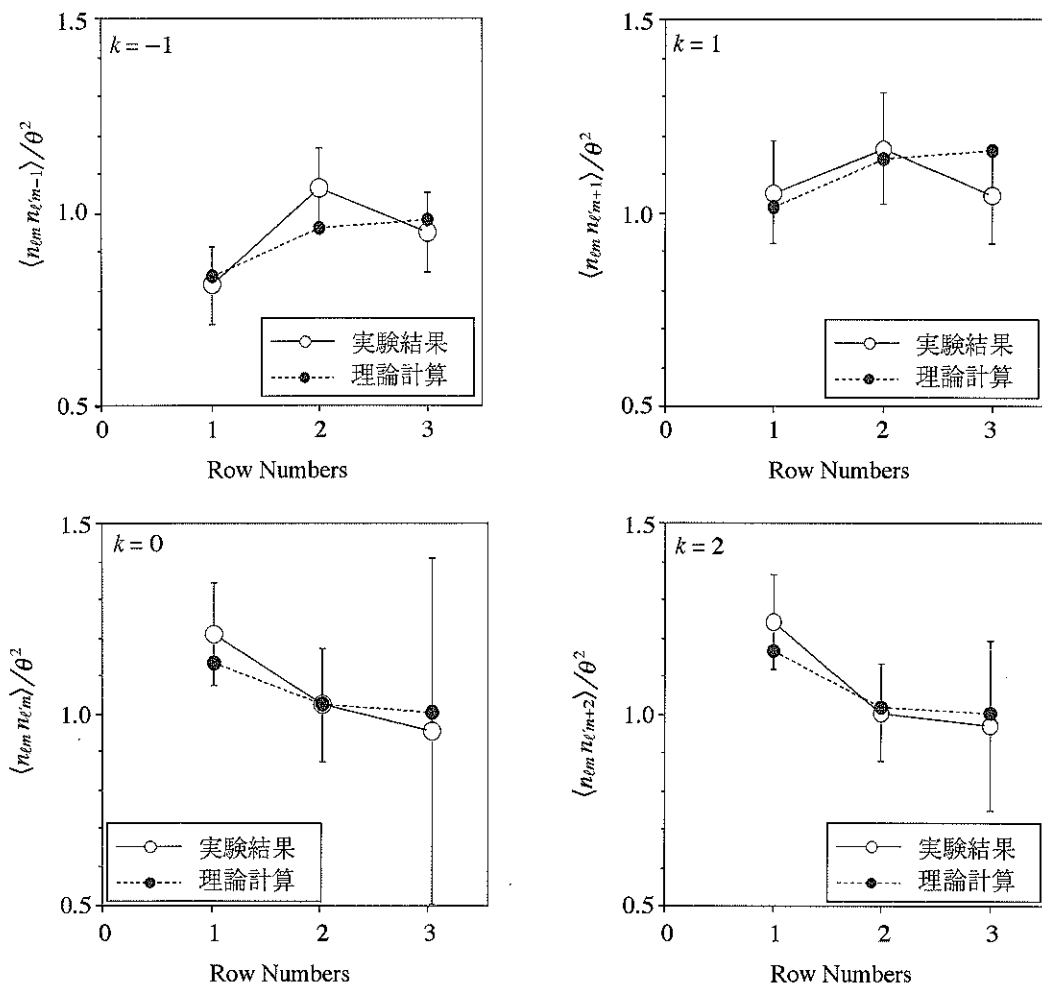


図7 一次元鎖間方向の吸着金原子間の相関関数。横軸は原子列を表す。実線で結んだ丸がSTM像から得た相関関数で、破線で結んだ丸が理論計算の結果。実験結果には実験誤差を示してある。

$$J_1' = 0.4 \text{ meV}, \quad J_2' = -7.8 \text{ meV}$$

が得られる。この相互作用定数は吸着金原子鎖の間に働く相互作用であり、一個の金原子と隣接する金原子鎖との間に働く相互作用をそれぞれ $\bar{J}_1'$, $\bar{J}_2'$ とすると、一つの次元鎖内で金原子が秩序だって並んでいる個数が M 個のとき、 J_1' , J_2' と $\bar{J}_1'$, $\bar{J}_2'$ の間にはそれぞれ $J_1' = M\bar{J}_1'$, $J_2' = M\bar{J}_2'$ の関係がある。前節で述べたように、一つの次元鎖内で金原子が秩序だって並んでいる個数は 6.5 個と考えられるから $\bar{J}_1'$, $\bar{J}_2'$ はそれぞれ 0.06 meV, 1.18 meV となる。この値は吸着金原子鎖内の相互作用に比べると非常に小さく、この表面が非常に異方的な短距離秩序構造を持っていることをよく表している。

5. ま と め

非常に異方的な短距離秩序をもつ金原子吸着シリコン (111) 5×2 再構成表面に対して、二つの異なる次元模型を組み合わせて適用することによって表面吸着金原子の短距離秩序配列を説明した。まず、次元鎖方向に関しては、吸着金原子の吸着位置に、ある irregularity を導入した次元格子ガス模型を設定した。モンテカルロシミュレーションにより、吸着金原子の位置相関関数を計算した結果、STM 像から得られた位置相関関数をほぼ完全に再現できた。ここでは STM で観察されている「突起」を吸着金原子として扱ったが、この解析は「突起」が「実際には何か？」ということにはまったく依存しない。残念ながら我々の解析から現在提案されている構造模型の是非を直接論ずることはできないが、ここで用いたような irregularity を含む格子ガス模型に単純化できるような構造模型でなければならないということはいえる。吸着金原子間の相互作用の起源については、はっきりとはいえないが、クーロン相互作用や双極子間相互作用などが考えられる。

次元鎖間方向に関しては、次元鎖間の位相差を 4 段階に不連続にした次元 XY 模型を設定することで、次元鎖間の弱い相関を説明できた。鎖間の距離を考えると、次元鎖間方向の相互作用が非常に小さい値なのは妥当であると思われる。

このように、相互作用に強い異方性が存在する次元系の場合、二つの異なる次元模型の組み合わせで次元系の構造の特徴が説明できる。このことは簡単なイジングスピン系で妥当性が議論されており¹¹⁾、この近似法を用いれば複雑な表面系でも、簡単な次元模型（たいていの場合には厳密解法が知られている）を用いることにより表面構造の特徴がある程度議論できる可能性を示している。

文 献

- 1) G. Le Lay and J.P. Faurie: Surf. Sci. **69**, 295 (1977).
- 2) H. Daimon, C. Chung, S. Ino and Y. Watanabe: Surf. Sci. **235**, 142 (1990).
- 3) H. Lipson and K.E. Singer: J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 12 (1974).
- 4) A.A. Baski, J. Nogami and C.F. Quate: Phys. Rev. B **41**, 10247 (1990).
- 5) T. Hasegawa, K. Tanaka, S. Hosaka and S. Hosoki: J. Vac. Sci. Technol. A **8**(1), 241 (1990).
- 6) T. Hasegawa, K. Tanaka, S. Hosaka and S. Hosoki: J. Vac. Sci. Technol. B **9**(2), 758 (1991).
- 7) L. Seehofer, S. Huhs, G. Falkenberg and R.L. Johnson: Surf. Sci. **329**, 157 (1995).
- 8) T. Hasegawa, S. Hosaka and S. Hosoki: Surf. Sci. **357/358**, 858 (1996).
- 9) 長谷川剛: 私書 (日立中央研究所, 1994).
- 10) L.D. Marks and R. Plass: Phys. Rev. Lett. **75**, 2172 (1995).
- 11) 矢城陽一朗: 学位論文 (岡山理科大学, 1996).