

最近の研究から

X線回折法による Si(111) 表面における Ag の超構造および薄膜結晶配向性の研究

高橋敏男¹、* 田尻寛男¹、隅谷和嗣¹、秋本晃一²

¹ 東京大学物性研究所、² 名古屋大学大学院工学研究科

Structural studies on superstructures and thin films of Ag on Si(111) by X-ray diffraction

Toshio TAKAHASHI¹, *Hiroo TAJIRI¹, Kazushi SUMITANI¹, Koichi AKIMOTO²

¹ Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, ² Department of Quantum Engineering, Nagoya University

1. はじめに

X線回折法はバルクの構造解析においては最も信頼性の高い方法として実績があり、放射光を用いてさまざまな試料について構造が解かれ、その温度依存性や圧力依存性なども精力的に研究されて成果を上げている。表面界面構造のX線回折法による研究は、散乱に寄与する原子が1原子層程度と極めて少ないので測定が困難であったが、放射光を利用できるようになってからは、表面界面の構造解析に適したX線回折法の開発ともあいまって、多くの研究がなされるようになった。

ところが、表面X線回折法による温度依存性の実験、とくに低温における実験がほとんどなされていない。その理由の1つとしては、散乱強度が弱く測定に時間がかかることもあるが、それ以上に、X線回折法は他の表面の解析法に比べて格段に角度精度が高いので、高精度な回転軸を超高真空中に導入するだけでも困難が伴い、その上さらに試料を低温にする機構を加えることは極めて難しいからである。通常、試料の表面を清浄化するには高温に加熱する必要があり、実用的には、低温から高温まで連続的に温度を変えられなければならない。このような困難を克服してひとつの実験データが得られれば、バルクと同様に信頼性の高い結果が得られる。我々は低温から高温まで試料温度を変えられる表面X線回折用の試料マニピュレーターを開発し、表面構造や薄膜エピタキシャル結晶構造の温度依存性を解析するとともに、相転移現象や結晶成長過程についての知見を得たので紹介する。

2. Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Ag 表面の低温および室温構造

2-1. 研究の背景

2-1-1. HCT モデル

Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Ag 表面構造（以下では、Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造）は、表面構造の中でも最もよく知られ、研究されている構造の1つである。Ag は半導体デバイスの電極材料としてよく使われるためにこの系は以前から研究がなされている。さらに、最近では、この系は広い領域で均一な構造が比較的容易に得られることから、表面で新物質を創製する上でのテンプレートとしても着目されている。

この Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造が形成されることは LEED (Low

Energy Electron Diffraction) の観察 [1] などからよく知られていたが、その原子構造については、表面構造解析の様々な手法を用いて研究されたにもかかわらず長い間未解決で論争が続いた。とくに、1980年代中頃に STM (Scanning Tunneling Microscopy) が開発され表面第1層の原子像が見られるようになり論争が決着するかに見えたが、さらに論争に火をつける形になった。1987年の *Phy. Rev. Lett.* 誌に IBM の異なる研究所の2グループがそれぞれ異なる結論の論文を発表したからである [2,3]。

STM では、Fig. 1(a) に示すようにハニカム状の像が観察された。Wilson ら [2] は、トンネル電流が大きく流れる明るい点がそれぞれ Ag 原子に対応すると解釈した。この場合には、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 単位胞内に2つの Ag 原子があることになり、Ag の被覆率は $2/3$ に相当する。一方、van Loenen ら [3] は、明るい点は Si 原子であると解釈した。Ag 原子はその下に埋もれていると考え、Ag は正三角形状に結合する trimer (3量体) 構造を形成し、被覆率が1に相当するモデルを考えたが、いずれの報告も正しい解釈をしていなかった。

我々は、ほぼ同じ頃に PF BL-10C で表面X線回折の実験を行い、その結果をもとに Ag 原子が Fig. 2(a) に示すように配列する新しい構造モデルを提案して HCT (Honeycomb Chained Triangle) モデルと命名した [4]。破線で示した大きな三角形が単位胞内に含まれる Ag 原子に相当する。Trimer モデルにおいてその三角形を構成する原子が 1×1 構造の位置からむしろ離れる方向に広がった配置をとったものであり、被覆率は1である。その結果として、太い実線で示したように同じ大きさの2つの小さな三角形が形成される。

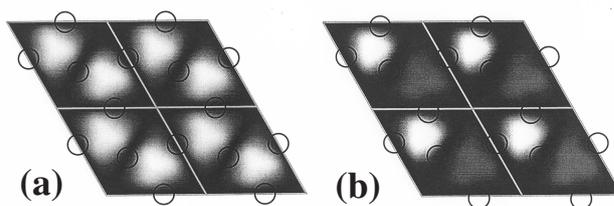


Figure 1 STM images for a HCT (honeycomb chained triangle) model (a), and an IET (inequivalent triangle) model (b) in the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Ag (Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag for short) surface [6].

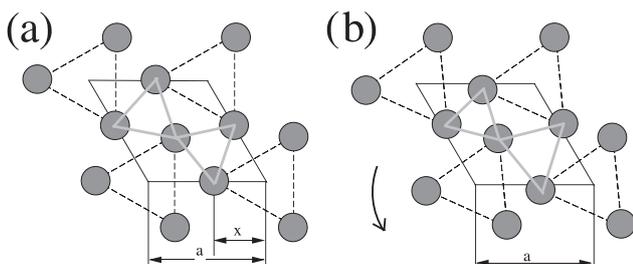


Figure 2 Atomic arrangements of Ag atoms for the HCT model (a) and an IET model (b) in the Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag.

STM 像で明い点は原子そのものには対応しておらず、この小さな三角形の中心に相当すると考えると、ハニカム状に配列した STM 像は HCT モデルでよく説明できる。STM 像をこのように解釈できることはその後の第一原理による計算でも支持され [5]、他のいくつかの実験方法でもこの HCT 構造モデルを支持する結果が得られて決着したかに見えた。

2-1-2. IET 構造と相転移

ところが、最近、この Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造の STM 像を低温で観測すると、Fig. 1(b) に示すように、室温とは異なる対称性の低い像が観測され、同時に、第一原理による計算でも HCT より対称性の低い構造の方がエネルギーが低く安定であるという結果が報告され [6]、この系は新たな興味もたれるようになった。この対称性の低い構造は IET (InEquivalent Triangle) モデルと呼ばれ、Fig. 2(b) に示すように、Fig. 2(a) の HCT 構造において Ag の大きな三角形を約 6° 程度回転させたモデルに相当する。その結果、太い実線の 2 つの三角形は、それまで同じ大きさであったものが異なる大きさになる。小さい方の三角形の Ag-Ag 原子間距離は単結晶中における原子間距離にほぼ等しくなり、その結果、エネルギー的に安定になると考えられる。

HCT モデルは $p31m$ の対称性をもつのにに対し、IET モデルは $p3$ の対称性しかもたない。この IET 構造では回転方向が互いに異なる 2 つの構造が考えられる。実際に、STM ではそのことを示唆するドメイン構造が観測されている [6] が、原子配列についてはまだ実験的に求められていない。このような状況のもとに、低温では本当に IET 構造をとるのか、もしそうだとすれば、回転角はどの程度なのか興味もたれる。さらに、IET 構造が最安定構造だとすれば、室温構造は本当に HCT モデルでよいのか、相転移温度は何度で、どのようなタイプの相転移か、などについても関心もたれている。

相転移については、Si(001) 清浄表面でよく知られている 2×1 構造と $c(4\times 2)$ 構造間の相転移と対比する意味でも興味もたれている。この構造の場合には、室温では表面第 1 層の Si 原子が dimer を形成することにより安定化する。その際に表面垂直方向に高さの異なる非対称ダイマー構造をとることが知られており、室温では、互いに逆向きに傾いた 2 つの安定構造の間を熱的に揺らいでフリップ・

フロップしていると考えられている。このため、この室温表面を STM で観察する場合には、傾いた非対称 dimer そのものは観測されずに時間平均された構造が観測される。その結果、STM では本来非対称 dimer 構造をとる Si 原子でも同じ明るさに見え、あたかも同じ高さにある対称 dimer 構造をとっているかのように観測される。

Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag の室温構造も STM では、Fig. 1(a) のように対称に見えるのも、同様な意味で、表面内で左右に回転した 2 つの構造の間をフリップ・フロップし時間平均された構造をみているのではないかと疑問もたれている。

相転移型の観点では、Si(001)- 2×1 構造の場合には、典型的な秩序・無秩序相転移として知られており [7]、二次元イジングモデルでよく説明できる。高温では隣り合う dimer 間の相互作用は弱く無秩序であったものが、低温では dimer 間で強い相関をもつようになり非対称 dimer が特定の方向に向きながら長周期構造をとることにより $c(4\times 2)$ 構造に転移する。Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造の場合は、表面に垂直方向ではなく、面内方向の回転についてはあるが、Si(001)- 2×1 構造と同様に秩序・無秩序相転移が起きているという提案もなされている。

2-2. 低温 Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造の研究 [8,9]

このような背景の元に、開発を進めていた低温試料マニピュレーターを用いて低温および室温での測定を試みた。試料マニピュレーターは、長時間安定して稼働できるようにヘリウム循環式冷凍機による冷却方式を採用し、試料温度は 50K から Si 表面を清浄化できる 1400K 程度まで連続的に温度を変えられるように設計した。

測定はまず 50K と室温で行った。試料は超高真空中で加熱して Si(111)- 7×7 清浄表面ができていたことを RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) で確認し、つぎに 500°C に保った状態で Ag を 1 原子層程度分子線蒸着した。室温で Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造のできていたことを RHEED で確認した後、X 線回折の測定を行った。その後、同じ試料を 50K まで冷却して室温と同様な回折実験を行った。後述するように、相転移温度は約 150K なので 50K では低温相の測定を行ったことになっている。

測定は、BL-15B2 に設置されている 6 軸表面 X 線回折装置を用いて行った。HCT 構造と IET 構造の違いは、主として面内構造なので、試料表面すれすれに入射し、すれすれの方向に回折される反射を測定する微小角入射 X 線回折法による測定を行った。

波長 0.86Å の X 線を使い、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期構造に固有な超格子反射に関して可能な限り多くの反射の積分回折強度を求めた。50K の低温と室温とでは、ある程度似ているが明らかに異なる強度分布が得られた。独立な反射の個数はそれぞれ 26 であった。

Fig. 3(a)、Fig. 3(b) は、それぞれ室温および 50K で得られた強度分布から計算されたパターン図である。室温 (a) と低温 (b) とでは明らかな差がみられる。室温では 1 つの

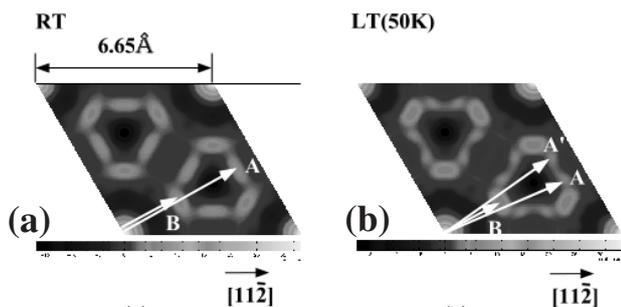


Figure 3 Patterson maps calculated from observed intensities for the Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag at room temperature (a) and 50K (b).

ピーク (A) であったものが、低温では2つのピーク (A, A') に分離する。パターン図では、ピーク位置は原子間ベクトルを表すので、低温で分離した2つのピークは、Fig. 2(b)のように左回転した IET 構造における大きな三角形を形成する Ag-Ag の原子間ベクトル、および反対の右回転した場合の Ag-Ag 原子間ベクトルの2つが重なって見えていると考えられる。このように、このパターン図の結果から、低温では IET 構造でしかも互いに twin の関係にあるドメイン構造をとっていることが定性的に理解できる。

室温では A のピークは A, A' の方向に広がっているもののピークの位置は対称性の良い位置にあり、Fig. 2(a) の HCT モデルで、Ag-Ag 間のベクトルとして説明できるものと考えられる。

実際には、原子座標、温度因子をパラメータにした最小二乗法による解析を行った。その結果、低温では HCT 構造を特徴づける Ag の大きな三角形が約 6° 回転しただけで、三角形の大きさはほとんど変化していないという結果が得られた。この回転角は第一原理による計算結果 [6] によく一致していた。このように、本研究により、IET 構造に対応する原子配列が安定に存在することがはじめて実験的に明らかにされた。

最小二乗法による解析では、温度因子としては非等方的な温度因子を用いた。その結果、格子振動の非等方性が強く、Ag 原子は三角形の回転する方向に強く格子振動していることがわかった。

室温のデータについても同様な解析を行い、IET モデルよりは HCT モデルの方が実験結果をよく説明できることが分かった。Ag 原子の格子振動の非等方性は室温では低温に比べさらに大きいことが分かり、Fig. 3(a) のパターン図でピーク A が回転方向に広がっているのもそのためであるとして理解できる。

2-3. 相転移温度および臨界指数 [8,9]

このように、50K では室温と異なる構造が得られたので、次に、いくつかの回折スポットについて温度依存性を測定した。Fig. 4(a) は 50K で測定された典型的な回折スポットのロッキング曲線である。鋭い反射ピークに重なるようにブロードなピークも観測されている。今回の実験条件では、

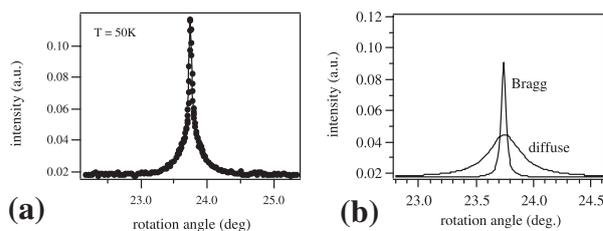


Figure 4 Rocking curve of a diffraction spot observed at 50K (a). Diffraction peaks are decomposed into sharp Bragg and broad diffuse components (b).

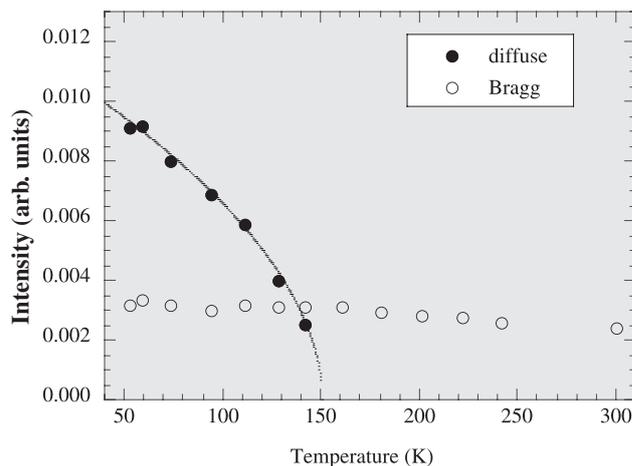


Figure 5 Temperature dependence of diffuse and Bragg components.

X 線のコヒーレント長に比べて表面構造のドメインサイズが小さいことが予想されるので、もし IET 構造をとるならば、右に回転した IET 構造をとるドメインと左回転した IET 構造をとるドメインとが多数含まれていることになる。このため、それらのドメインがほぼ同じ割合でランダムに分布しているとすれば、散漫散乱が観測されることになる。低温で観測されたブロードなピークは、このように平均構造からずれた2つの構造があることに由来するものと思われる。このことから定性的に低温では対称性の低い IET 構造をとっていることがわかる。このような反射は表面二次元構造に特有なもので、我々の知る限りこのような散漫散乱が観測されたのは初めてで、表面二次元構造に特有なものである。

Fig. 4(a) の黒丸は測定結果で、点線は Fig. 4(b) に示した2種類の反射成分をローレンツ関数で表現して fitting した結果である。Fig. 5 は、このようにして分離された散漫散乱 (●) と鋭い反射 (○) の積分強度の温度依存性を示したものである。散漫散乱の温度依存性から、相転移温度と同時に相転移の臨界指数 β も求められる。このようにして求められた相転移温度は $150\text{K} \pm 4\text{K}$ 、臨界指数は約 0.27 であった [7]。

この相転移が仮に左右に回転した2つの IET 構造の間の秩序・無秩序相転移だとすると、その臨界指数は $1/8=0.125$ であることが理論的に知られている。実際に、Si(001)- 2×1 構造の $c(4 \times 2)$ 相転移の臨界指数はこれに近い値が得られている。

この値に比べると、今回得られた値は2倍程度大きな値

である。さらに、Fig. 5 の○で示された鋭い反射の積分強度は、相転移温度の前後で折れ曲がるようにして変化している。この変化は他の指数の反射についても観測され、その変化の仕方は、反射スポットの指数に依存する。これらのことから、Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag の相転移は、秩序・無秩序相転移では説明できず、むしろ構造変化を伴う変位型の相転移であると考えられる。

ここで解析された結果と前節の強度分布データの最小二乗法による解析結果から、室温では2つの IET 構造の間を熱的にゆらいでフリップフロップしているのではなく、対称性の高い HCT 構造をとり Ag 原子はその位置を中心に非等方的な格子振動をしているということになる。

3. Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 上の Ag 薄膜配向性の研究 [10,11]

結晶基板上に異なる対称性や異なる格子定数をもつ材料の薄膜結晶を成長させる場合、どのような面方位の結晶が成長するのか、またその面方位が基板結晶の表面構造からどのような影響を受けるのかについては、表面科学の揺籃期から多大な興味をもたれてきている。また、表面における再配列構造がその後の結晶成長にどのような役割を果たしているのかは統一的には理解されていない。そこで、最表面の構造だけでなく、成長後の薄膜の方位等も研究可能である X 線回折法により、薄膜結晶の成長過程についても研究を行っている。特に Ag/Si の系については、Ag 薄膜を成長する前の Si の最表面の構造によって Ag 薄膜の結晶配向性が著しく異なることがわかってきた [10]。ここでは、Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 上に Ag を薄膜成長させた場合の薄膜の配向が基板温度にどのように依存するかを表面 X 線回折法により研究を行った結果について紹介する。

試料は、超高真空中において Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造を作製した後、基板温度を 300K, 150K, 60K, 50K において蒸着レート 0.1ML/min で Ag を 50ML 蒸着することにより作製した。実験は、微小角入射の配置を用いて行い、逆格子空間において Ag 薄膜からの回折強度を二次元的に測定した。その結果、低温で蒸着した試料と室温で蒸着した試料とでは明らかな差が見られた。

室温での蒸着試料について得られた結果を Fig. 6 に示す。図の下半分に見られる逆格子空間の原点を中心とする円弧状の強度分布は Ag111 反射に相当し、上のほうに見られる強いピークは Ag200 反射に相当すると思われる。さらに、界面に $\sqrt{3}$ -Ag 構造が残っていることも分かる。

これらのピークとともに、今回、[11 $\bar{2}$] 方向に沿ってすじ状に伸びる強度分布がはじめて観測された。この散乱は薄膜成長結晶の側面からの CTR(crystal truncation rod) 散乱と考えられる。強い Ag220 反射が 60° おきに観測されることを考慮すると、Ag{111} 面を表面にもつ薄膜結晶がかなり配向して成長し、その際、側面には {11 $\bar{2}$ } 面の平坦な面が現れていること意味している。

Fig. 6 にみられるように、室温で蒸着したときには、Ag111 反射は2つのピークをもつ。低温で蒸着した試料について行った場合には、同様な Ag111 反射は観測され

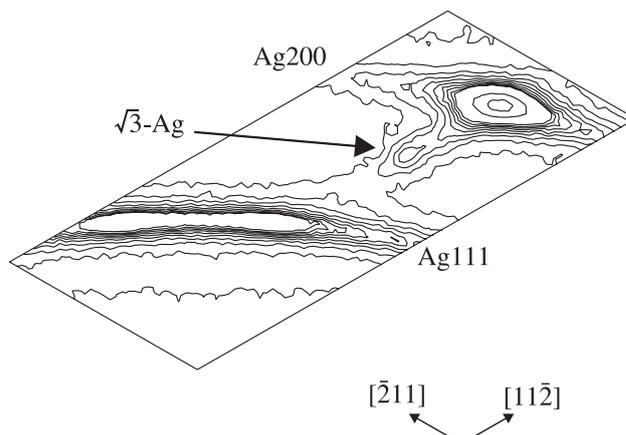


Figure 6 Intensity map scanned for Ag/Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag deposited at 300K.

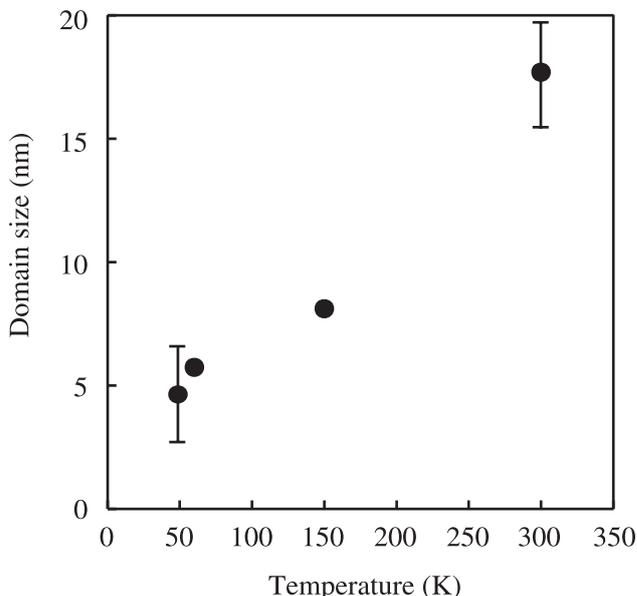


Figure 7 Dependence of domain sizes on the deposition temperature.

るが2つのピーク強度は弱くなり幅が広がる。これらのピーク幅から薄膜成長結晶の面内方向の大きさを評価すると、Fig. 7 に示すような温度依存性を示した。室温で蒸着したときに比べると Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造の相転移温度である 150K 以下で蒸着したときには明らかな差がみられ、50K, 60K で蒸着したときの結晶サイズは約 5nm であった。この値は、Fig. 4 で観測された散漫散乱から見積もられる IET 構造をとる Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 表面のドメインサイズによく一致している。このことから、薄膜成長結晶のドメインサイズは蒸着時の基板結晶の Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 構造のドメインサイズに強く依存していることがわかった。

4. おわりに

ここで紹介した研究は、S 2 課題 (2000S2-003) のもとに、BL-15B2 で行ってきた結果の一部である。放射光を利用することにより、表面相転移現象を議論できるようになってきた。Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag 以外でも、低温ではこれまで知られていた構造とは異なる構造をとるものが STM などで行くつか観測されるようになり、実験・理論の両面から興味

もたれている。STM では原子座標を決定することは困難であり、本稿で紹介したように、原子そのものを見ていない場合もしばしば見受けられる。表面 X 線回折法により、低温構造を決定することや、さらには表面格子振動の非等方性を表面に垂直方向も含めて精度よく求めることが重要になってきている。他方、X 線の特徴を利用して薄膜成長結晶をその場観察することも、半導体素子の微細化、高機能化に伴いますますその重要性を増している。

本研究の内容は、KEK-PF の S 2 課題の中で実施されたもので、杉山弘、張小威、河田洋 (PF)、中谷信一郎、野島昭信 (東大物性研)、畑敦、堀井新司、榎本貴志 (名大) の諸氏との共同研究です。相澤秀昭博士 (物材研)、村田好正先生には有益な議論をして頂きました。これらの方々に感謝いたします。本研究の遂行にあたっては、KEK 共同開発研究費、および科研費より援助して頂きました。

引用文献

- [1] K. Spiegel, Surf. Sci. **7**, 125 (1967).
- [2] R. J. Wilson and S. Chiang, Phys. Rev. Lett. **58**, 369 (1987).
- [3] E. J. van Loenen, et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 373 (1987).
- [4] T. Takahashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L753(1988), T. Takahashi and S. Nakatani, Surf. Sci. **282**, 17 (1993).
- [5] Y.G. Ding et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 1454(1991).
- [6] H. Aizawa et al., Surf. Sci. **429**, 509, N. Sato et al., Surf. Sci. **442**, 65 (1999).
- [7] Kubota, Y. Murata, Phys. Rev. B **49**, 4810 (1994).
- [8] H. Tajiri et al., submitted to Phys. Rev. B.
- [9] T. Takahashi et al, to be published in Surf. Rev. Lett. **10**, Nos.2&3 (2003).
- [10] S. Horii et al., Surf. Sci. **493**, 194 (2001).
- [11] A. Hata et al, to be published in Surf. Rev. Lett. **10**, Nos.2&3 (2003).

著者紹介

高橋敏男 Toshio TAKAHASHI
 東京大学物性研究所 助教授
 〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉
 TEL/FAX: 04-7136-3370
 e-mail: ttaka@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：1976 年東京大学大学院工学系研究科博士課程中退。
 1976 年東京大学工学部助手。1986 年東京大学物性研究所
 助教授。工学博士。

田尻寛男 Hiroo TAJIRI

*) 現職：財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI/
 SPring-8)
 利用研究促進部門 I 構造物性 II グループ
 表面構造チーム 研究員
 〒 679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都
 TEL: 0791-58-0802 (内線 3443)
 FAX: 0791-58-0830

e-mail: tajiri@spring8.or.jp

略歴：2002 年 3 月 東京大学大学院工学系研究科 物理
 工学専攻 博士後期課程修了 (工学博士)、2002 年 4 月
 財団法人 高輝度光科学研究センター 研究員。

隅谷和嗣 Kazushi SUMITANI

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 博士後期課
 程在学 (D3)。
 〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉
 TEL/FAX: 04-7136-3371
 e-mail: sumitani@issp.u-tokyo.ac.jp

秋本晃一 Koichi AKIMOTO

名古屋大学大学院工学研究科 助教授
 〒 464-8603 名古屋市千種区不老町
 TEL/FAX: 052-789-4464
 e-mail: akimoto@cc.nagoya-u.ac.jp

略歴：1985 年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。
 日本電気株式会社基礎研究所、マイクロエレクトロニクス
 研究所を経て、1994 年より現職。工学博士。