

■ 反射高速陽電子回折で見た Ag/Si(111)の構造と相転移

高輝度陽電子ビームによる最表面超構造の動的過程の解明グループ

河 裾 厚 男

Structure and phase transition of Ag / Si (111) surface probed by reflection high-energy positron diffraction

A. Kawasuso

Research group for dynamics of topmost surfaces by advanced positron beams techniques

After the establishment of reflection high-energy positron diffraction (RHEPD), we have been studying various surface structures and their phase transition phenomena. In this article, the principle of reflection high-energy positron diffraction and recent research on Ag / Si (111) system are briefly introduced.

1. はじめに

物質表面ではバルク*の結合が切断されるため、結合の再構成と電荷移動が起こり、バルクとは異なる周期性を持った表面構造が形成される。また、異種の原子を表面に吸着させると、二次元超構造や擬一次元構造が形成される場合がある。このような「表面低次元構造」の物性は、表面融解や金属-絶縁体転移に代表されるようにバルクとは異なる。表面低次元構造の物性を理解するためには、原子配置や熱振動状態の決定が何よりも重要である。この点において、反射高速陽電子回折 (RHEPD) の果たす役割は大きい。

本稿では、反射高速陽電子回折による表面低次元構造の研究について最近の進捗を紹介する。以下では、先ず反射高速陽電子回折の原理について概説する。次いで、Si(111)面上に形成した 3×3 -Ag 超構造の相

転移と 21×21 -Ag 超構造の原子立体配置の決定について述べる。

2. 反射高速陽電子回折の原理と特徴

反射高速陽電子回折では、10-100keV*のエネルギーの陽電子ビームを物質表面に低角度で入射させ、反射回折陽電子の強度分布を観測する。入射角度がある臨界値以下になると、図1に模式的に示すように屈折の効果により、陽電子は表面で全反射回折を起す [1]。これは、陽電子に対する平均結晶ポテンシャルが正值であることによる。即ち、陽電子の表面垂直方向のエネルギー ($E = E_0 \sin^2 \theta$) が、平均結晶ポテンシャル* (V_0) 以下になると全反射が起こる。因みに、電子の場合は結晶ポテンシャルが負値になるため、全反射は原理的に起こらない。原子の散乱断面積は、引力ポテ

* 陽電子：電子の反粒子である。電子と反対の電荷(プラス)を持つが、質量やスピンの大きさは電子と全く同じである。陽電子と電子が結合すると、高エネルギーガンマ線を放出して消滅する(対消滅現象)。陽電子のエネルギーと方向を描えることで、光線状に形成した陽電子を陽電子ビームという。

* バルク：物質自身、物質全体、物質内部を指す。特に物質表面や物質内部の局部構造、薄膜、ナノ物質などと区別するために使う。本来は「塊」、「まとまり」という意味である。

* eV：エネルギーの単位である。エネルギー-1eV=1.602 × 10⁻¹⁹ジュール、1カロリー=4.2カロリー、1V(ボルト)の電位差で電子を加速した場合に、電子が得る運動エネルギーが1eVである。

* ポテンシャル：粒子が受けるエネルギー差である。運動する粒子が、相対的に負のポテンシャルを得ると加速され、正のポテンシャルを得ると減速される。ここでは、陽電子が真空から物質に進入したときに原子殻と電子が作る静電的なポテンシャルを指す。

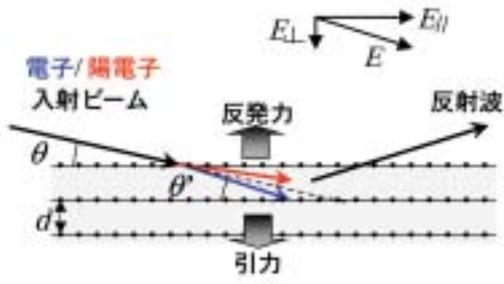


図1 陽電子ビームと電子ビームの結晶表面近傍での屈折効果の模式図

ンシャルと斥力ポテンシャルでは異なるので、電子と陽電子に対する散乱断面積も一般に異なる。しかし、最低次のボルン近似*では電荷による違いはなく、平均結晶ポテンシャルも電子のその符号を逆転したものになる。これは、高エネルギー領域では、比較的良好な近似である。

全反射回折条件下では、バルクの影響がない状態で最表面の原子配列や表面デバイ温度*(熱振動振幅)が決定できる。図2は、Si(111) 7×7再構成表面について得られた陽電子回折強度の温度依存性(実験結果及び計算)である[2]。動力学計算を見ると、陽電

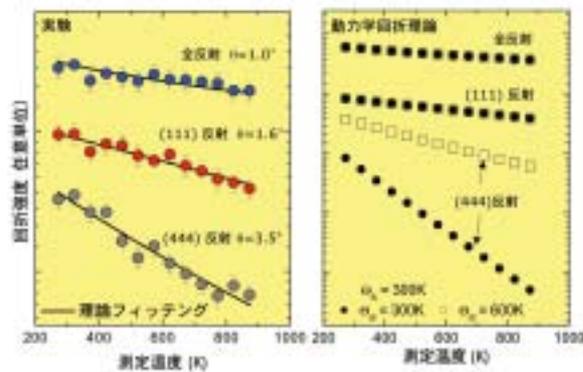


図2 Si(111)-7×7表面の反射高速陽電子回折強度の温度依存性。(左)実験結果、(右)動力学回折理論に基づく計算結果。計算では表面デバイ温度(θ_s)を300Kとし、バルクデバイ温度(θ_b)を300K又は600Kとした。全反射と(111)反射の温度変化は、表面デバイ温度だけで決まり、バルクデバイ温度には無関係であるが、(444)反射の温度変化はバルクデバイ温度の影響が大きい。左図の実線は、計算において表面及びバルクデバイ温度を調節して実験値にフィッティングしたものである。

子の侵入深さが浅い全反射と(111)ブラッグ反射の温度変化は表面デバイ温度だけで決まり、陽電子が深くまで侵入する(444)ブラッグ反射の場合はバルクのデバイ温度に影響されることが分かる。このことは、左図の実験でも確かめられる。実線は、動力学計算においてデバイ温度を変化させて実験結果を再現したものである。このとき表面デバイ温度は、 $\theta_s=290K$ であった。この結果は、電子回折で得られている値($\theta_s=420K$)より100K以上も低い。即ち、表面原子の熱振動振幅が従来の予想値よりも大きいことが明らかになった。図3は、Ge(111)c 2×8再構成表面とそこに1/3原子層のSn原子を吸着させたGe(111) 3×3-Sn超構造表面について得られたロッキング曲線*である[3]。全反射領域の曲線形状を比較すると、Ge(111)c 2×8では構造のない広がったピークであるのに対し、Ge(111) 3×3-Sn超構造では $\theta=1.9^\circ$ 付近に吸収ピークが発現する。前者は、表面が原子平坦であることを示している。一方後者は、平坦なGe表面上にSnが吸着したことで二重障壁ができ、陽電子波が干渉していることを示している。この特徴から、Sn原子の被覆率とGe基板からの距離を決定することができる。

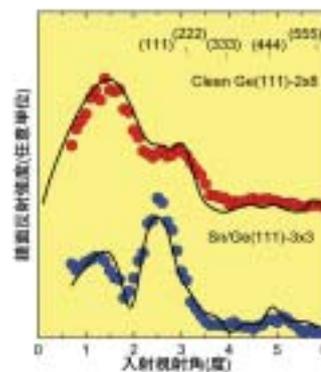


図3 Ge(111)-c2×8清浄表面(上)とSnを1/3ML吸着させることで形成されるGe(111) 3×3超構造表面に対して得られた反射高速陽電子回折のロッキング曲線。入射方位は[11-2]軸から7.5°ずれた一波条件である。清浄表面では全反射領域に微細構造はないが、Snを吸着させると1.9°付近に吸収ピーク(○で示す)が発現する。これは、Sn吸着層と下地のGe基板との間で回折した陽電子波の量子干渉効果に起因する。ロッキング曲線の解析から、Sn原子とGe基板の距離が精密に決定できる。

*ボルン近似：量子力学的粒子が散乱体で散乱されるときに、一回だけ散乱される(方向を変える)と仮定して、散乱断面積などを得る近似計算である。一般の散乱現象では、例えば二体問題であっても一回以上の散乱が起こる(多重散乱)ので、散乱断面積などを厳密に計算する上でボルン近似では不十分な場合がある。

*デバイ温度：物質を構成する原子の熱振動スペクトルにおいて、状態密度を最大振動数(デバイ振動数)を定義して二次関数で近似的した場合に、この最大振動数を温度に換算したものである。もともと、比熱の温度依存性を解析的に計算するために導入された量である。その他、熱伝導や電気伝導などもデバイ温度を使って計算することができる。

*ロッキング曲線：結晶表面に入射させる陽電子ビームの角度を変化させて得た反射回折強度の分布を言う。ロッキング曲線は結晶の構造を反映する。X線回折や電子回折でも、同様にロッキング曲線を得ることができる。

3. Si(111)-3x3-Ag 超構造の相転移

Si(111) 7x7 表面に銀原子を約1原子層吸着させると3x3の周期性をもった超構造が形成される。この超構造は1970年代には見つかったが、長い間構造は不明であった。1988年になりX線回折のパターン解析*から、室温では蜂巢鎖結合三角格子(Honeycomb-Chained-Triangle, HCT)が基本構造であることが解明された[4]。一方、STM観察*やX線回折から、低温ではHCTよりも対称性の低い非等価三角格子(InEquivalent Triangle, IET)構造が安定構造であることが分かった[5-7]。図4はこれらの模式図である。低温相のIETと高温相のHCTの変化は、両構造間の変位型相転移であると考えられた。一方、理論的には、HCT構造では高い対称性から二次元バンドが縮退しているが、対称性が低下したIET構造では縮退が解けると考えられる。実際、光電子分光を用いた実験において、低温相では二次元バンドの分裂が認められた[8]。ところが、この分裂は高温でも起こることから、高温でもIET構造が保存しているとされた。即ち、これまで変位型と考えられてきた相転移は、実はIET構造に存在する二つの位相成分(IET(+))とIET(-))の間の秩序無秩序相転移であるとの提案がなされた。結局、相転移機構についての論争は今日まで続いている。

図5は、筆者等が得たSi(111) 3x3-Ag超構造のRHEPD強度の温度変化である[9]。(00)及び(2/3 2/3)スポット強度は116K以下で僅かに減少し、(1/3 1/3)スポット強度は急激に増加する。このことは、臨界温度 $T_c=116K$ で相転移が起こることを示している。以上の温度変化は、変位型相転移では説明でき

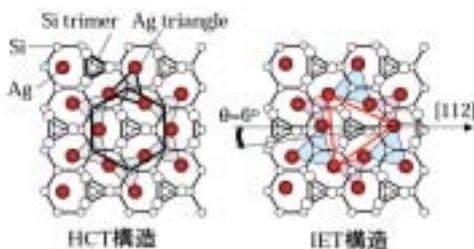


図4 Si(111)-3x3-Ag表面の構造モデル。(左)蜂巢鎖結合三角格子(HCT)構造。(右)非等価三角格子(IET)構造。IET構造には[112]軸に対して大小の銀三角格子の配列が反転した逆位相成分が存在する。

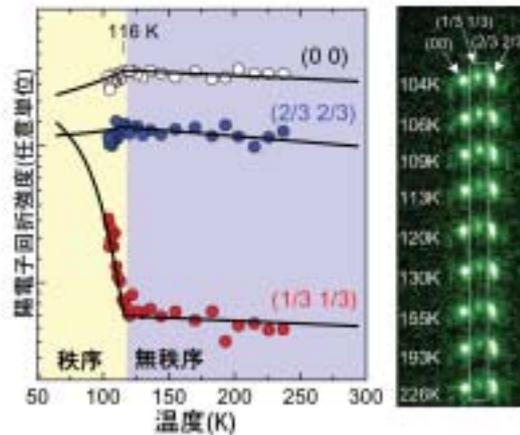


図5 Si(111)-3x3-Ag表面による陽電子回折強度の温度依存性。右図は、各温度で得られた回折パターン。

ない。何故なら、変位型相転移では、相転移に伴う回折強度の温度変化は表面デバイ温度の変化によるが、(00)及び(2/3 2/3)スポット強度の温度変化は負のデバイ温度を与えてしまうからである。そこで筆者等は、秩序無秩序相転移の可能性を探った。

秩序無秩序相転移を仮定すると、図6に示すように、ある分域は低温では単一の位相成分で構成されている。即ち、IET(+))分域とIET(-))分域が等しい面積比で存在しており、それらは逆位相境界で隔てられている。高温では、分域内に逆の位相成分が混在するようになり、最終的にはそれらが等しい割合となり、逆位相境界も消失する。この場合、陽電子回折強度は分域内に含まれる位相成分比(f)の関数となる。これを $I_{hk}(f)$ (hk :スポットの指数)とすると、回折強度は、

$$I_{hk} = I_{hk}(f) + I_{hk}(1-f)$$

となる。これを動力学的に計算した結果が、図6の下図である。これより、各回折スポットが位相成分比の関数として変化することが分かる。このことを運動学的に計算すると、

$$I_{hk} = 2[\text{Re}(F_{hk})]^2 + 2(1-2f)^2[\text{Im}(F_{hk})]^2$$

となる。即ち、 f に対して二次関数的に振舞うものであり、図6の結果と定性的に一致している。相転移理論に従えば、 $T \leq T_c$ では、

$$f = 1/2 + A|1 - T/T_c|^\beta$$

となる。但し、 A は定数、 β は臨界指数である。図6の結果と上式を使って実験結果を再現したものが、図5の実線で示されている。全ての回折スポットについて、実験結果が説明できる。また、これより $\beta=0.5$ な

*パターン解析: 回折パターンをフーリエ変換して得られる分布をパターンマップという。これより原子間のベクトルが得られる。これより原子配列を導出することをパターン解析と言う。
*STM観察: 走査トンネル顕微鏡(Scanning tunnelling microscopy)である。導電性の探針を試料表面に近づけることで発生するトンネル電流を利用して、表面の原子像観察を行うことができる。

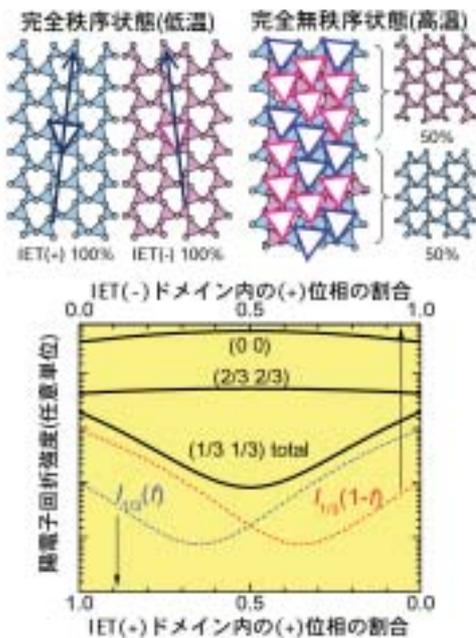


図6 (上) Si(111)-3x3-Ag表面の秩序無秩序相転移による解釈。(下) 動力学計算で得た各回折スポット強度のIET位相比依存性。

る値が得られた。即ち、分子場近似*が適用できるのであるが、二次元スピン系に対するオンサガーの厳密解*で ≈ 0.125 となることとは対照的である。これは、銀結晶(111)面と比べるとIET構造の銀の稠密性が低いため、ある銀三角格子に対して隣接するものの影響が弱まっているためと考えられる。以上のように、反射高速陽電子回折を用いることでSi(111)-3x3-Ag超構造の相転移が、秩序無秩序型であることが初めて明快に示された。

4. Si(111)-21x21-Ag超構造の原子配置

Si(111)-3x3-Agにさらに余剰(0.15ML)の銀原子を吸着させると、新たな周期性を持ったSi(111)-21x21-Ag超構造が形成される。この表面低次元構造は自由電子的なフェルミ面*を伴っており、高い電気伝導度を示すことが特徴である[10]。銀以外にも金やアルカリ金属の吸着でも同様の長周期構造になる。これまでの精力的な研究にもかかわらず、原子配置は解明されていない。単位胞中の余剰銀原子の可能な吸着サ

イトは21個(IET構造では、大きな銀三角格子:7、小さな銀三角格子:7、Siトリマー*:7、HCTでは大小の銀三角格子の区別はない)であり、これに吸着量から想定される余剰銀原子3~5個を振り分ける可能性は無数に(例えば3個の場合、 $z_1C_3=1330$ 通り)ある。

そこで、筆者等は以下の手順で可能性を絞り込み、最適構造を得た[11]。即ち、下地構造の決定(IET又はHCT)、単位胞当たりの吸着原子数の決定(1~7個)、吸着サイトの決定(IET構造の場合、大きな銀三角格子、小さな銀三角格子、Siトリマー、又はそれらの組合せ、HCT構造の場合、銀三角格子、Siトリマー、又はそれらの組合せ)。全ての組合せを検討し、多波条件で計測したロッキング曲線と全反射パターンとの強度分布を最も良く再現するものを抽出する。

結局、下地構造:IET、吸着Ag原子数:3個、吸着サイト:大きな銀三角格子、の場合にロッキング曲線が最も良く再現できることが判明した。しかし、この段階でも5通りの構造があり、ロッキング曲線との比較では有意差はなかった。そこで、さらに回折パターンと比較したところ図7のようになった。即ち、5通りのモデルの回折強度分布には明瞭な違いがあり、そのうち唯一(No.3)が実験と良く一致している。図8に示す様に、この原子配置は単位胞の四つの角にSiトリマーを囲むように、三つの銀原子が正三角形を構成している。さらに、この銀三角形は表面全体にほぼ等方的に配置している。このような構造は、銀原子の凝集性と電子エネルギーの利得から自然に説明のつくものである。従来の構造モデルはやや複雑であり、物理的な説明も難しい。本研究の結果、Si(111)-21x21-Agが意外にも単純で美しい構造であることが解明された。

5. おわりに

表面物性の研究手法は多岐に及んでいる。従来法だけで事足りれば、今さら陽電子回折の出番はないであろう。しかし、上述のように陽電子回折を用いることで、未解決の問題が着実に解明されて来た。陽電子のさらなる利活用のためにも、より高品位な陽電子ビームの開発が必要である。表面低次元構造の研究が進むにつれて、一方で陽電子と固体表面の相互作用に関する理

*分子場近似: もともと磁性体を記述するために導入されたイジングモデルにおいて、磁化率を計算する際に使われる近似法である。あるスピニに着目した場合に、それ以外のスピンの相互作用を一個一個取り扱うのではなく、平均的な寄与として与える。

*オンサガーの厳密解: 上の分子場近似を使わずに、オンサガーが導いた厳密な解を言う。これにより、二次元イジング系の相転移現象が厳密に記述できるようになった。

*フェルミ面: 波数空間において電子の占める状態を図示することで得られる幾何学面を言う。自由電子の場合は、球状となるのでフェルミ球とも呼ばれる。

*トリマー: 三つの原子が結合して対を形成したものをトリマーと呼ぶ。二つの原子が結合して対を形成したものはダイマーと呼ぶ。

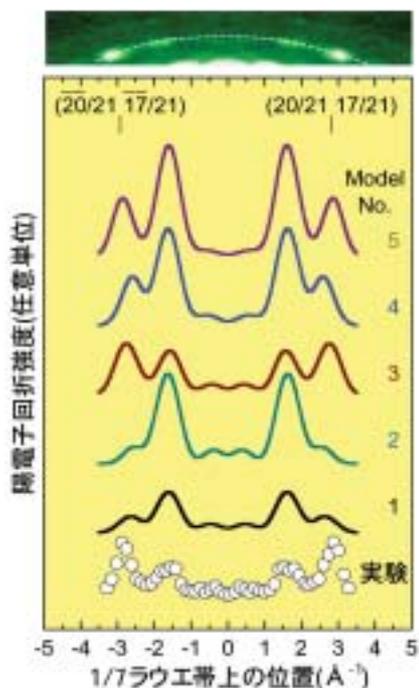


図7 (上) Si(111) 21 × 21-Ag 表面からの陽電子回折パターン(1/7 ラウエ帯を拡大表示)。(下) 1/7 ラウエ帯(上図点線)上の回折強度とロッキング曲線解析から絞られた5通りのモデルによる計算値。

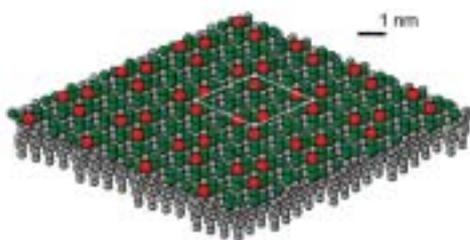


図8 陽電子回折パターンから決定された Si(111) 21 × 21-Ag 表面の最適構造。赤：最表面銀原子、緑：下地の銀原子、灰色：シリコン原子。白線は単位胞である。

解を深めることも必要になってきた。このような未知の側面を解明するためにも、筆者等は、新たな陽電子ビーム技術開発と基礎研究を今後も推進する。本稿で紹介した内容は、主に平成 15 ~ 18 年度の研究成果で

ある。研究開始から二法人統合まで、ご指導・激励を頂いた安岡弘志前センター長、柴田猛順元次長、山下利之前次長、及び、推進室諸氏に衷心より感謝する。統合後は、旗野嘉彦センター長、池添博副センター長、及び、推進室諸氏に引き続きご指導を頂戴していることに感謝する。本稿の成果は、特に深谷有喜博士の尽力によるものであることを申し添えたい。

参考文献

- [1] A. Ichimiya, Solid State Phenom. **28&29**, 143 (1992/93).
- [2] Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi and A. Ichimiya, Phys. Rev. **B70**, 245422(2004)
- [3] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, Surf. Sci. in press.
- [4] T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ishikawa, S. Kikuta, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L753 (1988).
- [5] H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato and S. Hasegawa, Surf. Sci. **429**, L509(1999).
- [6] H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani, A. Nojima, T. Takahashi, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang and H. Kawata, Phys. Rev. **B68**, 35330(2003)
- [7] N. Sato, T. Nagao and S. Hasegawa, Surf. Sci. **442**, 65(1999)
- [8] I. Matsuda, H. Morikawa, C. Liu, S. Ohuchi, S. Hasegawa, T. Okuda, T. Kinoshita, C. Ottaviani, A. Cricenti, M. D'angelo, P. Soukiassian, and G. Lay, Phys. Rev. **B68**, 85407(2003)
- [9] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, e-J. Surf. Sc. Nanotech. **3**, 228(2005)
- [10] I. Matsuda, T. Hirahara, M. Konishi, C. Liu, H. Morikawa, M. D'angelo, S. Hasegawam, T. Okuda and T. Kinoshita, Phys. Rev. **B71**, 235315 (2005)
- [11] Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya, Surf. Sci. in press.

