

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	X線回折によるAg/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B界面構造の研究
Title(English)	
著者(和文)	吉池雄作
Author(English)	Yusaku Yoshiike
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10833号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 博之,中辻 寛,合田 義弘,平松 秀典,舟窪 浩
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10833号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成29年度 博士論文

X線回折による
Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B界面構造の研究

東京工業大学大学院
総合理工学研究科 材料物理学専攻
吉池 雄作

目次

1	序論	1
1.1	金属超薄膜/半導体基板からなる界面の研究とその重要性について	1
1.2	XRD 測定による界面構造解析	2
1.2.1	Pb/Si(111) system	2
1.2.2	Ag/Si(111) system	4
1.3	STM を用いた界面構造観察	5
1.4	研究目的	16
2	測定方法とその原理	17
2.1	X 線回折・電子回折	17
2.1.1	電子線・X 線の性質	17
2.1.2	散乱・回折現象の数式的な取り扱い	18
2.1.3	X 線ロッピングカーブ法	28
2.1.4	X 線反射率法	29
2.1.5	最小二乗法による fit 計算に用いたプログラムについて	32
2.1.6	反射高速電子線回折	36
2.2	走査トンネル顕微鏡の原理	37
2.3	実験装置	40
2.3.1	STM3 号機	40
2.3.2	表面 X 線回折装置	41
3	Si(111)$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$-B 表面の X 線構造解析	42
3.1	序論	42
3.2	実験	45
3.3	結果と考察	46
3.3.1	STM 観察結果:欠陥密度の評価	46
3.3.2	RHEED パターンによる観察結果	46
3.3.3	X 線 CTR 散乱による測定結果・解析	50
3.4	まとめ	61
4	Ag/Si(111)$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$-B 界面の X 線構造解析	62
4.1	序論	62
4.2	実験	63
4.3	結果と考察	66
4.3.1	EG 成長した Ag 超薄膜表面	66
4.3.2	RHEED パターンによる観察結果	69
4.3.3	XRD 測定結果	72
4.4	まとめ	91
5	総括	92

参考文献	93
謝辞	97
発表リスト	98

1 序論

1.1 金属超薄膜/半導体基板からなる界面の研究とその重要性について

半導体基板上に成長した金属超薄膜から成る系について、界面の構造を理解する事は電子デバイス特性、とりわけショットキー障壁高さ (SBH) [1-11] を解明する上で重要である。この SBH の値は、Si(111) 基板表面上に成長した Pb、及び Ag 超薄膜から成る界面の構造により変化する事が報告されている。

上記の Pb/Si(111) から成る系について、Heslinga ら [1] は下地の Si(111) 基板表面の周期性が 7×7 である場合と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ である場合とで、Pb/Si(111) 界面の SBH の値が変化する事を報告した。Fig. 1.1 は Pb/Si(111) 7×7 、及び Pb/Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° から成る系で測定した CV 特性を示している。

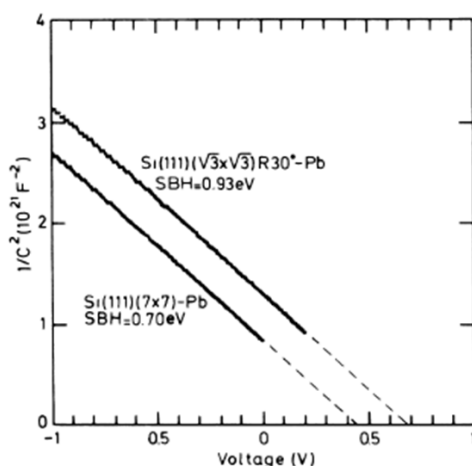


Fig. 1.1: Pb/Si(111) 7×7 、及び Pb/Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° 界面で測定した CV 特性のプロット [1]

試料は、Si(111) 7×7 基板表面上に室温で 1 ML 成長させた Pb から成る系 (Pb/Si(111) 7×7)、また同一な基板表面上に Pb を室温で 1 ML 成長させた後、300 °C でアニール処理を行ってから試料温度を 275 °C 以下に保ちながらクーリングさせた系 (Pb/Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°) を用いている。グラフから、Pb/Si(111) 7×7 界面では SBH の値が 0.70 eV であるのに対し、Pb/Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° 界面では、SBH の値が 0.93 eV である事が分かる。これは、基板表面の構造の周期性の違いにより SBH の値が変化している事を示している。

一方で、Ag/Si(111) 7×7 から成る系については、基板表面の一部の領域をアニーリングのプロセスにより 7×7 から 1×1 へと相転移させることで、SBH の値が変化する事が報告されている [2]。その結果を Fig. 1.2 に示す。Fig. 1.2 は Si(111) 7×7 表面に室温成長した厚さ 200 nm の Ag 超薄膜からなる系について、Ag を成長させる前の基板表面に対して 1×1 の局所的なドメインを導入した場合に対する SBH の値をプロットしたものを示している。

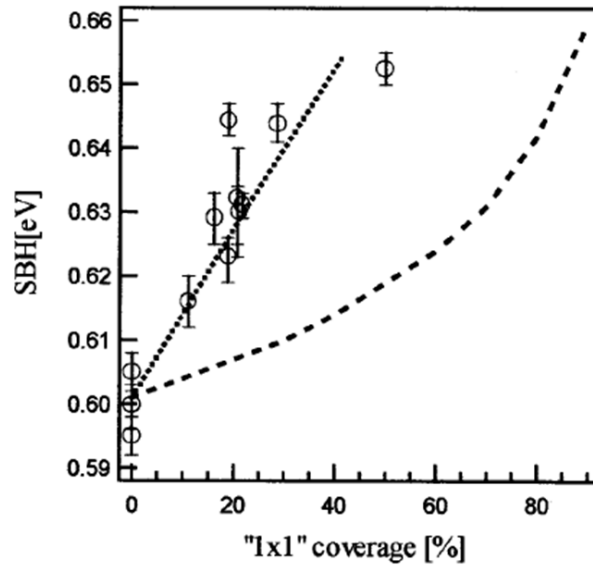


Fig. 1.2: Ag/Si(111)7×7 系において、基板表面上に 1×1 のローカルなドメインを導入した場合に対する SBH の値の変化 [2]. 点線はそれぞれ SBH の実験プロットに対する fit、1×1 ドメインに電流が流れていない場合 (i.e. 7×7 表面のみによる寄与) の SBH における計算値を示している.

うラフから、横軸の 1×1 ドメインの coverage が 0 %, すなわち完全な 7×7 表面である場合には SBH の値は 0.60 eV であるが、coverage が 40 % 程度になると ~0.65 eV まで増加している事が分かる。実験プロットによるプロファイルから deviate している点線は、1×1 ドメインにカレントが流れていない場合 (7×7 ドメインのみが SBH に寄与する場合) の計算カーブを示しており、1×1 ドメインが SBH の値を増加させているファクターであることを表している。

1.2 XRD 測定による界面構造解析

前小節から、Pb/Si(111)、及び Ag/Si(111) から成る系に対して SBH 測定を行った結果、基板表面の周期性の違いにより障壁高さが変化する事が明らかとなった。そこで、界面の構造がどの様になっているのかを調べるために、X 線回折による実験を行った結果がこれまでの先行研究に挙げられているので、以下ではその内容について触れる。

1.2.1 Pb/Si(111) system

Howes ら [12] は、Si(111)7×7 基板表面上に成長した Pb から成る系について、in-plane の rocking curve 測定 (ϕ -scan) を行った。以下にその結果を示す。

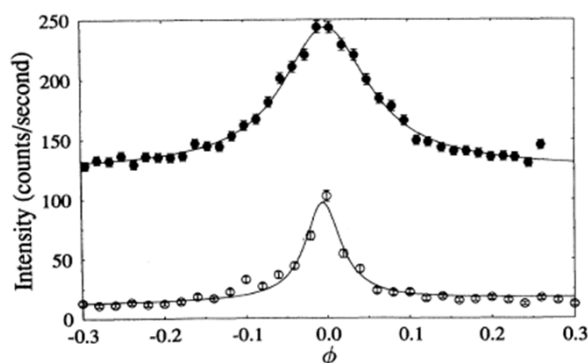


Fig. 1.3: (8/7 0 0.1) で測定した rocking curve 測定の結果 (ϕ -scan) [12]. 黒丸の plot は Si(111)7 $\times$ 7 基板表面上に室温で Pb を 1.2 ML 成長させた場合に対する測定結果. 白丸の plot は基板表面上に Pb を 180 nm 成長させた場合に対する測定結果.

Fig. 1.3 は Pb/Si(111)7 $\times$ 7 で測定したロッキングカーブを示している. 図中の黒いプロットは基板表面上に Pb を 1.2 ML 成長させた試料に対して測定した結果を、白いプロットは 180 nm の膜厚で成長させた試料に対して測定した結果をそれぞれ示している. 図から、Pb の成長条件に関わらず 7 $\times$ 7 基板表面からの反射が観測されている. これより、Pb/Si(111)7 $\times$ 7 界面では基板表面の周期性が保持されている事が分かる.

一方で、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30 $^\circ$ -Pb 基板表面上に成長した Pb 超薄膜から成る系について同様にロッキングカーブ測定を行った結果では、基板表面からの反射は観測されなかった. その結果を以下に示す.

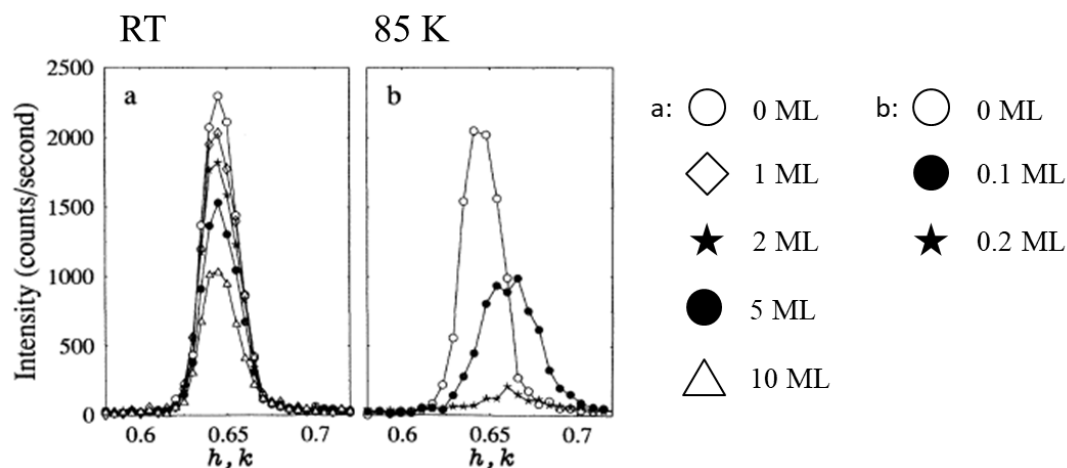


Fig. 1.4: Pb/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30 $^\circ$ に対して行ったロッキングカーブ測定 [12]. ($h\ k\ l$)=(0.58 0.58 0.1)~(0.72 0.72 0.1) の範囲にかけてスキャンしている.

上図は Pb/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30 $^\circ$ に対して行ったロッキングカーブ測定の結果を示している. (a)、(b) はそれぞれ室温、85 K で測定した結果を示している. 図から、Pb を成長させるときの温度に依らず、coverage が増えるにしたがって $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 基板表面からの反射強度が次第に弱くなっていく事が分かる. これより測

定結果は、界面では 7×7 の場合とは異なり $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性が保持されていない事を示している。

1.2.2 Ag/Si(111) system

Si(111) 7×7 基板表面上に成長した Ag 超薄膜から成る系について、Hong ら [13] は界面で基板表面の 7×7 の周期性が保持されている事を報告した。以下にその結果を示す。

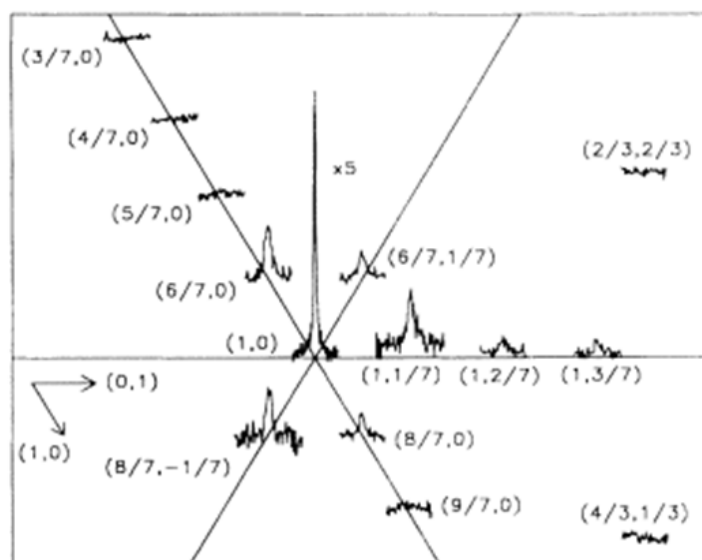


Fig. 1.5: Ag/Si(111) 7×7 界面に対して行った、in-plane の rocking curve 測定. [13]

Fig. 1.5 は Ag/Si(111) 7×7 界面に対して行った、in-plane の rocking curve の測定結果を示している。X 線の入射角は 2.4° としてあり、これは Ag に対する臨界角より 0.5° 大きい。従って、X 線散乱強度の半分以上が界面由来の信号となる。Ag は、基板表面に対して室温で蒸着しており、膜厚は $260 \text{ \AA}$ としている。図中の括弧内の数値は面内のミラー指数 $(h \ k)$ を示しており、面直方向のミラー指数 l については、全てのロッドについて $l=0.5$ としている。図を見てみると、Si の整数次の強度の高い $(1 \ 0)$ 反射に加えて、比較的強度の弱い、Si(111) 7×7 再構成表面からのロッドによる反射が観測されている。これより、Ag/Si(111) 7×7 界面では、基板表面の周期性が保持されていると考えられる。尚、界面で 7×7 の周期性が保持されている事は他の先行研究でも報告されている [13–17]。しかしながら、Si adatom については、下地の Si 層との結合が弱いことから、Hong らは Ag を蒸着させることで容易に解離する事を考慮している [13–15]。これに対し、Chen ら [17] は同一な Ag/Si(111) 7×7 に対し、Ag を成長させても Si adatom は保持されている事を主張している。詳細については第 4 章の序論で触れる。

1.3 STM を用いた界面構造観察

上に述べた結果から、Pb/Si(111)7×7 及び Ag/Si(111)7×7 では、界面では基板表面の周期性が保持されている事が分かった。SBH の変化を解明するためには、界面の構造を原子レベルで観察する必要があると考えられる。有力な実験的手法としては走査トンネル顕微鏡 (STM) が挙げられるが、原理的には試料最表面の構造を捉える事しかできない。しかしながら、上述した Pb/Si(111)、及び Ag/Si(111) から成る系については、界面構造に由来する周期的なパターンが表面上で観察されている。以下では各々の系による STM 観察結果について触れる。

Pb/Si(111) system について

Si(111)7×7 基板表面上に成長した Pb 超薄膜から成る系について、Altfeder ら [18,19] は、界面の構造に起因するステップ&テラス構造、及び周期的なパターンを観察した。Fig. 1.6 は Si(111)7×7 基板表面上に Pb を 273 K で成長させた表面の STM 像を示している。スキャンサイズは $730 \times 1100 \text{ nm}^2$ であり、バイアス電圧は (a): -5 V 、(b): $+5 \text{ V}$ としている。Fig. 1.6(c) に示す profile から、Fig. 1.6(a) 中央部に現れている、wedge 成長している Pb 島の最表面は原子レベルで平坦であることが分かる。それとは対照的に、Fig. 1.6(d) に示す profile から、Fig.1.6(b) に示す Pb 島の最表面に凹凸が見られている事が分かる。この凹凸の位置は、下地の Si 基板表面上に形成されているステップ&テラス構造の位置と対応している。Fig. 1.6(a) 及び Fig. 1.6(b) に示す STM 像から、観察されている Pb 島最表面の凹凸は正バイアスに置いてのみ現れている。従って、この凹凸は topographic な構造によるものではなく、ある膜厚においてのみトンネル電流が共鳴し、明るいコントラストとして映るといった量子井戸準位 (QWS) により形成されている。

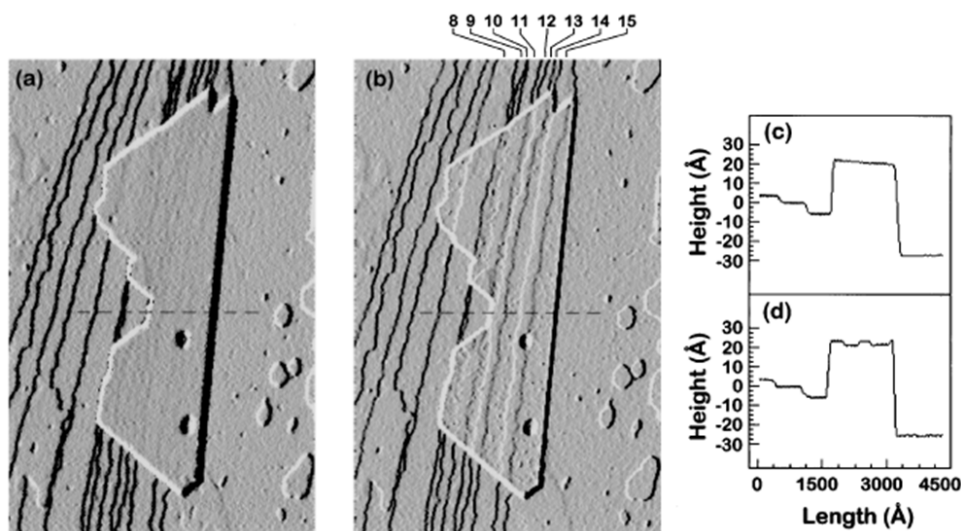


Fig. 1.6: Pb/Si(111)7×7 表面の STM 像 ($730 \times 1100 \text{ nm}^2$). [18] (a): バイアス電圧を -5 V とした場合. (b): バイアス電圧を $+5 \text{ V}$ とした場合. (c),(d): (a),(b) の STM 像で観察されている Pb wedge 表面で引いた line profile.

以下に、観察された Pb 島表面の凹凸が電子状態によるフリンジとして現れている模式図を示す。Fig. 1.7

は、vicinal な Si(111) 基板表面上に Pb 島が wedge 成長している模式図を示している。この時、Pb 島の最表面には電子状態に起因して現れているフリンジが明暗のコントラストとして現れている。

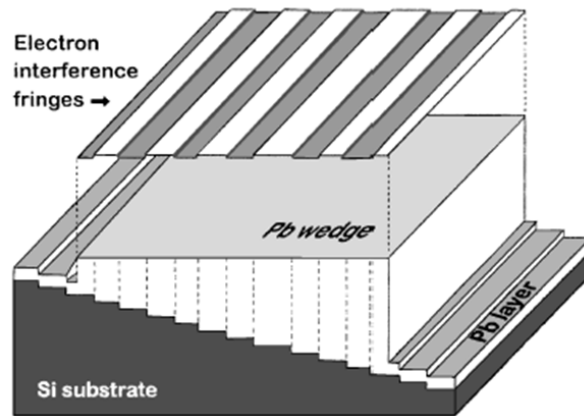


Fig. 1.7: Pb/Si(111) 界面構造の模式図. [18]

Altfeder らは、更に同一な Pb/Si(111)7×7 系に対して、原子分解能で Pb 表面の STM 観察を行った。以下にその STM 像を示す。

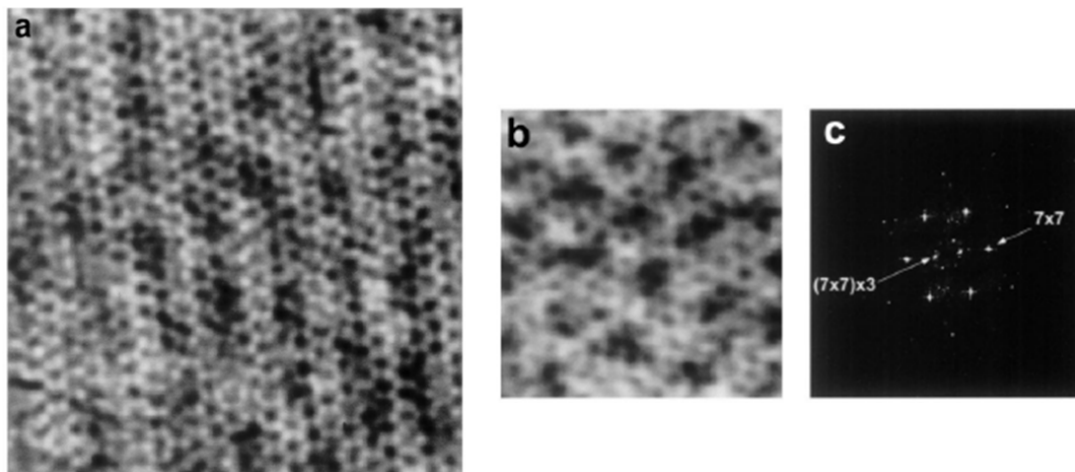


Fig. 1.8: Pb/Si(111)7×7 表面の STM 像. [19] (a): 膜厚 6 nm の Pb 表面でバイアス電圧を -0.5 V として測定した STM 像 ($55 \times 55 \text{ nm}^2$). (b): 拡大して観察した STM 像 ($33 \times 33 \text{ nm}^2$). (c): STM 像に対する FFT 像.

Fig. 1.8 は Pb/Si(111)7×7 表面の原子分解能による STM 像を示している。この時、Pb は Si 基板の温度を室温以下に保った状態で蒸着を行っている。Fig. 1.8(a) に示す像から、Pb 表面上にヘキサゴナルなパターンが観察されており、この周期性は下地の Si(111)7×7 基板と同じ、 2.7 nm であると報告されている。更に、このパターンの 3 倍周期 ($=8.1 \text{ nm}$) を持つ暗いコントラストとして現れているパターンも観測され

ており、実際に (c) に示す FFT 像では、両者のパターンに起因するスポットが観測されている。

観察されたパターンの現れ方が、印加されたバイアス電圧に対してどの様に変化するかを調べるために、彼らは同一な Pb 表面上で異なるバイアス電圧で測定を行った。その測定結果を Fig. 1.9 に示す。

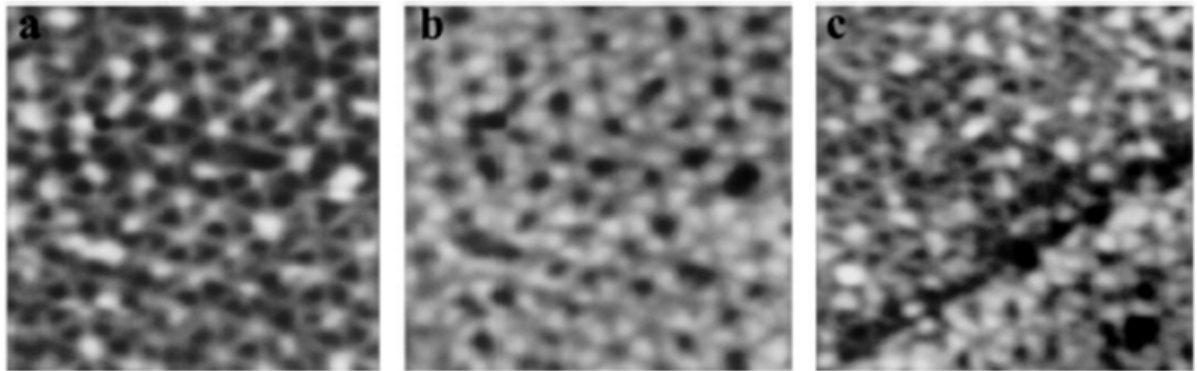


Fig. 1.9: Pb/Si(111)7×7 表面の STM 像. [19](a): バイアス電圧を -0.3 V として測定した場合 ($24 \times 24\text{ nm}^2$). (b): バイアス電圧を -0.5 V として測定した場合. (c): step を介して観察した STM 像 ($27 \times 27\text{ nm}^2$).

上図において、Fig. 1.9(a)、(b) をそれぞれ比較すると構造の周期性は変化していないが、コントラストが明らかに反転している事が分かる。従って、このパターンは印加されたバイアス電圧によって見え方が変化している。それだけでなく、(c) の STM 像に示す様に、Pb 表面上で斜め方向に走っている step 構造を介して観測されているパターンのコントラストが反転している。従って、このパターンはバイアス電圧だけでなく、Pb 表面の膜厚に依存して見え方が変化している。

このコントラストの明暗は、Fig. 1.10 に示す IV カーブを元に考えることが出来る。Fig. 1.10 は奇数層、及び偶数層の Pb 表面で測定した IV スペクトルを示している。図中の a 及び b はそれぞれ STM 像中の明るいサイト、暗いサイトでそれぞれ測定したスペクトルを示している。例えば、偶数層の Pb 表面で測定したスペクトルにおいて、tip bias が -0.3 V の場合の a, b のスペクトルの強度を見てみると、a に示すサイトの方が強度が高い事が分かる。一方で、tip bias を -0.5 V とした場合では、b に示すスペクトルの方が強度が高い。これより、同一な高さの Pb 表面においても、tip bias を変化させることでコントラストが反転する事が分かる。

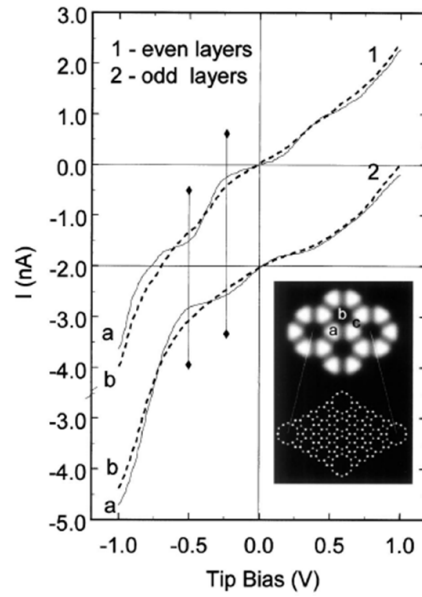


Fig. 1.10: 奇数層, 偶数層の Pb 島表面で測定した IV スペクトル. [19]

Altferder らの報告から、Si(111)7×7 基板表面上に wedge 成長した Pb 島表面、及び Pb 超薄膜表面には、QWS による共鳴トンネリングによって界面構造による step 構造、原子レベルでの周期的なパターンが表面上に観測されることが明らかとなった。一方で、Hupalo らは、Si(111)-Pb- $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成表面に成長した Pb 超薄膜から成る系では、界面で Pb と下地の Si による格子整合で形成された Moire pattern に起因する構造が、Pb 表面で topographic に観察された事を報告した [20]。Fig. 1.11(a) は Si(111)-Pb- $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 基板表面上に成長した厚さ 2 ML の Pb 島表面の STM 像を示している。この時、Pb は 180 K で成長させている。図から、表面上に周期的な protrusion が形成されている事が分かる。観察されたパターンの現れ方が印加されたバイアス電圧に対してどの様に変化するかを調べるために、Hupalo らは Fig. 1.11(b) に示す様に、実際にバイアス電圧を変えていながら STM 観察を行った。各々の STM 像は Fig. 1.11(a) に示す像中の白枠の箇所で観察したものであり、バイアス電圧を左から +2.5 V, +1.5 V, -2.5 V と変化させてもパターンの見え方 (protrusion の明るく見えている位置) に変化が生じていない。

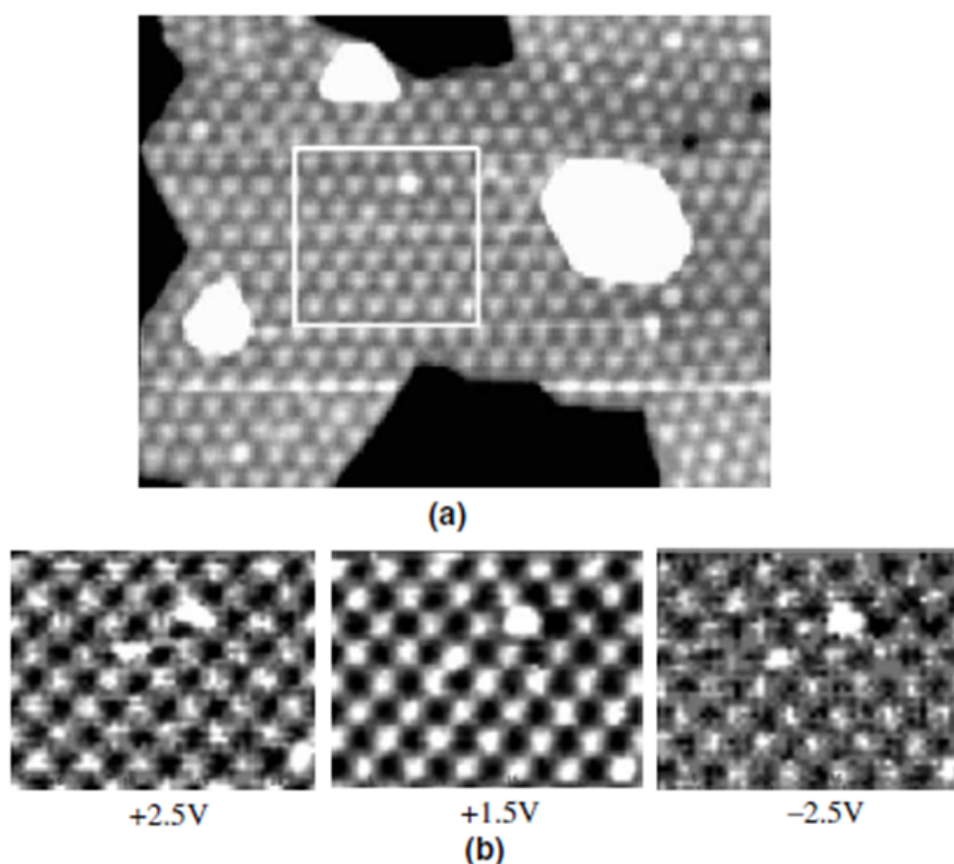


Fig. 1.11: Si(111)-Pb- $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 基板表面上に成長した Pb 島表面の STM 像. [20] (a): 広域の STM 像. (b): (a) の像中の白枠の部分で異なるバイアス電圧 (左から +2.5 V, +1.5 V, -2.5 V) で観察した STM 像.

Hupalo らは、更に同一な Pb/Si(111)-Pb- $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面に対して dI/dV 像観察を行った [21]。その結果を Fig. 1.12 に示す。Fig. 1.12 は、異なるバイアス電圧で測定した、厚さ 5 ML の Pb/Si(111)-Pb- $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面の dI/dV 像を示している。バイアス電圧は左上から -1.5 V, -0.9 V, -0.75 V, -0.45 V, +0.45 V, +0.75 V としてある。スキャンサイズは $69 \times 70 \text{ nm}^2$ であり、Pb は 180 K で成長させている。左上の像中に示している数値 (4,5,6) は Pb 島の層数を表しており、W.L.(wetting layer; Si(111)-Pb- $\alpha\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 基板表面の領域) でそれぞれの Pb 島が隔てられている。図から、バイアス電圧を異なる値でそれぞれ測定する事により、表面のコントラストがそれぞれ変化するが、観察されているパターンの周期性は変化していない事が分かる。

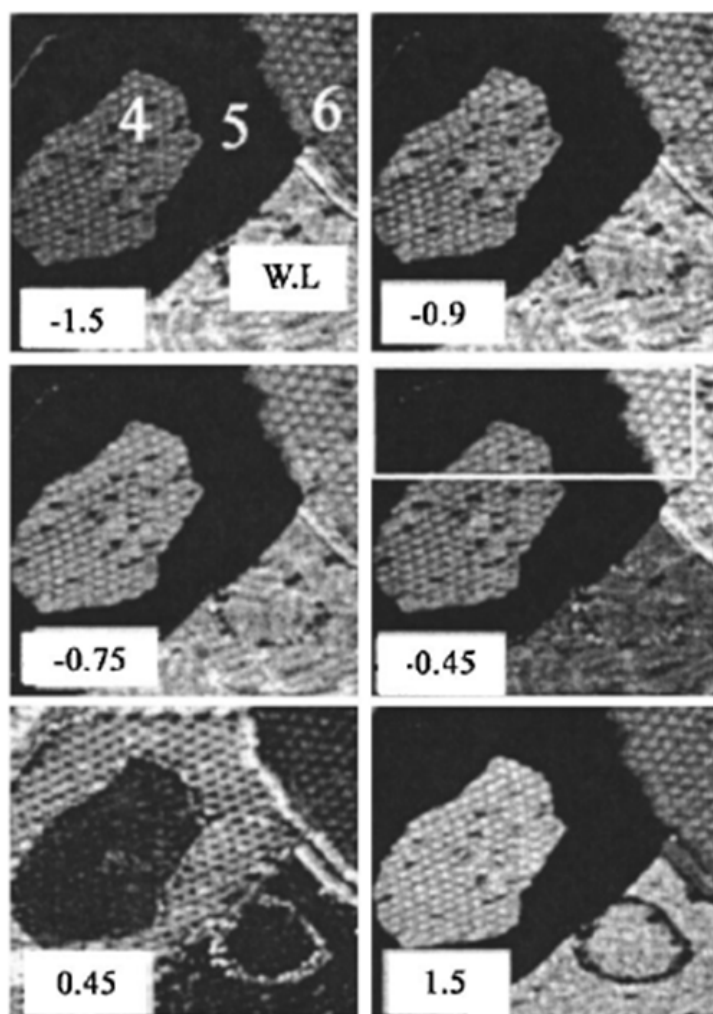


Fig. 1.12: Si(111)-Pb- $\alpha\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 基板表面上に成長した厚さ 5 ML の Pb 島表面の dI/dV 像 ($69 \times 70 \text{ nm}^2$). [21]

従って、観察された周期的なパターンは、Altfeder ら [18,19] により報告された QWS による共鳴で現れたものではなく、界面での Pb(111)1×1 格子と Si(111)1×1 格子の 10:9 による格子整合により形成されたものであると考えられる。実際、このパターンは以下に示す界面の model 図で説明されており、各々の長さは Si(111)9×9: $0.384 \text{ nm} \times 9 = 3.46 \text{ nm}$, Pb(111)10×10: $0.350 \text{ nm} \times 10 = 3.50 \text{ nm}$ であるため両者の長さが一致する。Fig. 1.13 は Si(111)9×9 構造の上に成長した 3 ML の Pb (111)10×10 表面から成る系について、model 計算により得られた緩和後の界面の模式図を示している。模式図から、グレーの filled circle で示す Pb 原子が、Si(111) 基板表面に対して全体的に corrugate している様子が分かる。従って、界面では上記の Pb:Si=9:10 の比で格子整合が生じ、これにより形成された corrugation に由来するパターンが、Pb 表面上で現れたものと考えられる。

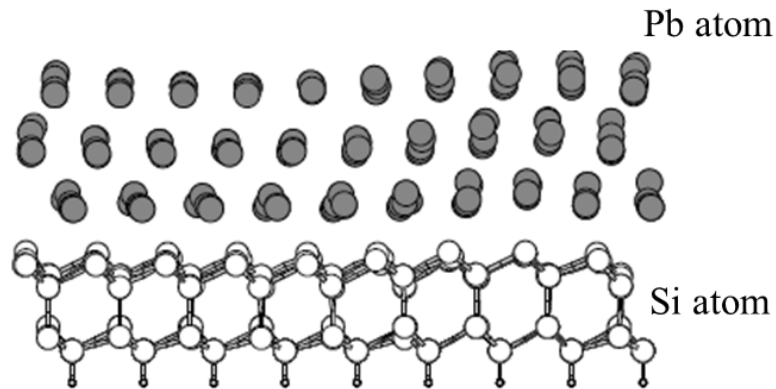


Fig. 1.13: Si(111) 基板表面上に成長した 3 ML の Pb 島表面の side view による model 図. [21]

Ag/Si(111) system について

Pb/Si(111) 系では、界面構造に由来する周期的なパターンが QWS による共鳴トンネリング、或いは界面での格子整合に起因して Pb 島表面に現れていた。本小節では、他に界面で合金化せず、STM で実際に界面構造に由来する周期的なパターンが観察された Ag/Si(111) 系について触れる。Ünal らは、Si(111)7×7 基板表面上に室温成長した Ag 超薄膜表面の STM 観察を行った [22]。その結果を Fig. 1.14 に示す。

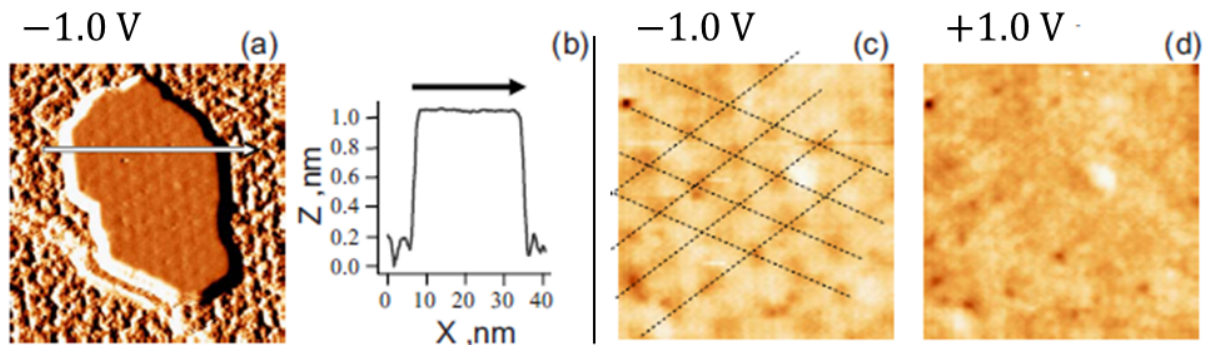


Fig. 1.14: Si(111)7×7 基板表面上に成長した Ag 超薄膜表面の STM 像. [22] (a): -1.0 V , $50 \times 50\text{ nm}^2$ で測定した STM 像.(b): Ag 島の line profile. 図中の矢印は (a) に示してある矢印に対応している.(c),(d): -1.0 V , $+1.0\text{ V}$ で測定した STM 像 ($16 \times 17.4\text{ nm}^2$).

Fig. 1.14 は観察された Ag 超薄膜表面の STM 像を示している。(a) は $50 \times 50\text{ nm}^2$ のイメージングサイズで観察した像を示しており、ヘキサゴナルに近い形状の island が現れている。(b) に示す line profile は、(a) に示す Ag 島に対して得られたものである。この時、Ag 島の高さが $\sim 1.0\text{ nm}$ であることから、膜厚は $\sim 4\text{ ML}$ に相当する。(c) 及び (d) はイメージングサイズを $16 \times 17.4\text{ nm}^2$ として観察した STM 像を示している。図から、(c) に示す STM 像においてのみ、黒い斑点状の周期的なパターンが現れている事が分かる

(観測されたパターンに対してメッシュを引いてある)。このパターンは (d) に示す STM 像には観測されていなかったことから、表面の topographic な構造ではなく、電子状態として現れたものと考えられる。また、観測されたパターンの周期性は 3.0 nm であり、Ag(111)1×1 の 10 倍周期の長さ (~2.9 nm) に一致している。更に、この長さは Si(111)7×7 単位格子の長さ (=2.7 nm) に近いので、基板表面の周期性に由来するパターンが現れていることを示唆している。

同一な Ag/Si(111) 系に対し、我々は B 原子の 1/3 ML ドープされた Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面に Ag を室温で蒸着し、成長した Ag 超薄膜表面の STM 像観察を行った [23]。その結果を Fig. 1.15 に示す。

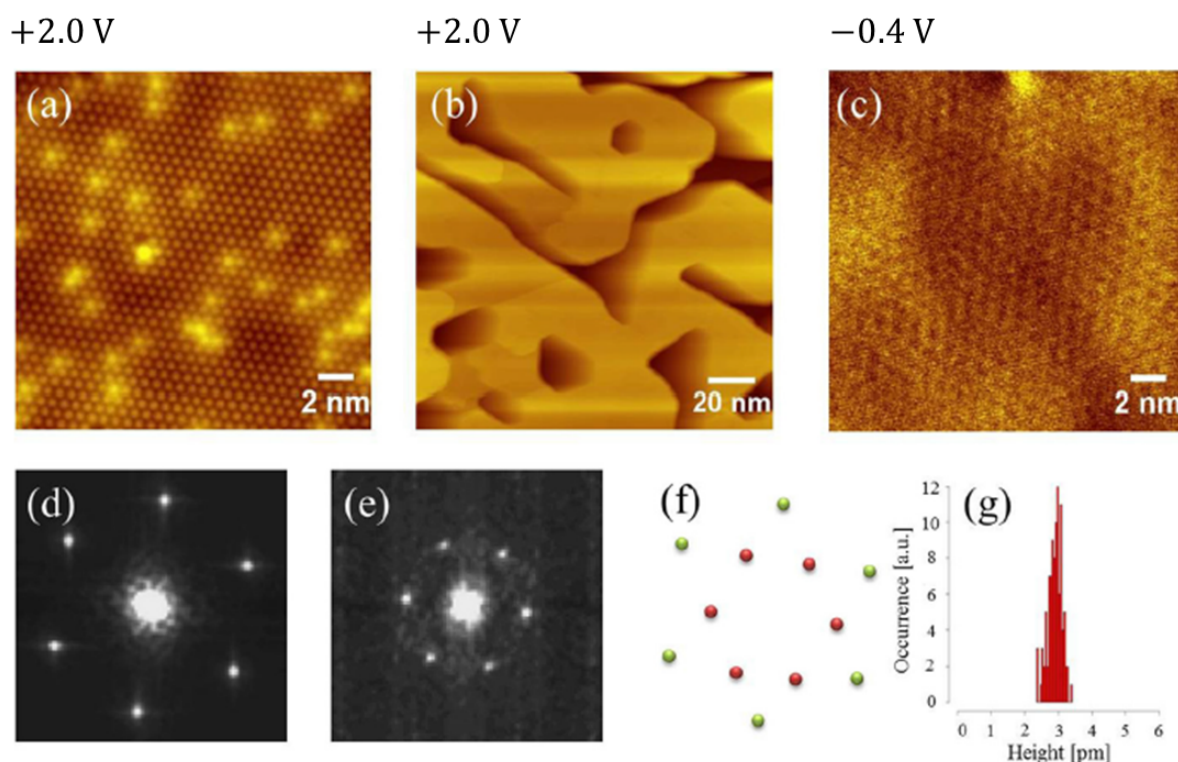


Fig. 1.15: Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 試料の STM 像 [23]. (a): 基板表面の STM 像 ($20 \times 20 \text{ nm}^2$). (b): 厚さ 10 ML の Ag 超薄膜表面の STM 像 ($150 \times 150 \text{ nm}^2$). (c): Ag 超薄膜表面を拡大して観察した STM 像 ($20 \times 20 \text{ nm}^2$). (d), (e): (a) 及び (c) に示す像を FFT(高速フーリエ変換) 処理して得られた像. (f): (d), (e) に示す FFT 像中に観測されている spot をそれぞれマークして重ねた模式図. (g): (c) に示す STM 像から得られた、高さ分布のヒストグラム.

Fig. 1.15 は Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 測定試料の STM 像を示している。(a) は Ag を成長させる前の bare な Si 基板の STM 像を示しており、表面を構成する Si adatom が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性を有して配列している事が、(d) に示す FFT 像から分かる。また、輝点として現れている protrusion は S_5 サイトに Si 原子が占有されている欠陥構造であり、 T_4 サイトに位置している Si adatom から電荷が輸送されていない事に起因して相対的に明るいコントラストとして現れている。(b) は、(a) に示す基板表面上に Ag を室温で 10 ML 蒸着して得られた Ag 超薄膜表面の STM 像を示しており、サイズは $150 \times 150 \text{ nm}^2$ である。観測されている Ag 島の各テラスは深い溝で隔てられている。(b) に示した広域の Ag 超薄膜表面の STM 像から、表面は原

子レベルで平坦であると考えられる。しかしながら、実際に拡大して表面の STM 観察を更に行うと (c) に示す様に周期的なパターンが形成されていた。この周期性を評価するために FFT 処理を行ったところ、(e) に示す様な、基板表面の STM 像から得られた FFT 像:(d) とは異なるスポットが観測された。実際にこれらの観測されている spot を重ねた模式図が (f) であり、spot 間距離を評価した結果、Ag 超薄膜表面に現れていたパターンは 3×3 の周期性を有している事が明らかとなった。また、この corrugation の高さは (g) に示すヒストグラムから 0.003 nm であった。

観察された 3×3 周期構造が、QWS による共鳴トンネリングを介して現れたのか、それとも表面の凹凸を反映するものかを調べるために、それぞれ異なる膜厚の表面でバイアス電圧を変えていながら dI/dV 像観察を行った。以下にその結果を示す。Fig. 1.16 は 10 ML, 30 ML の Ag 超薄膜表面に対して、バイアス電圧を -0.4 V, -0.5 V, -0.6 V として測定した dI/dV 像を示している。イメージングサイズは 20×20 nm² である。図を見てみると、印加されたどのバイアス電圧、Ag 膜厚においても観察された 3×3 周期構造が現れている事が分かる。従って、このパターンは QWS による共鳴で現れたものではなく、表面の凹凸を反映する構造であると考えられる。

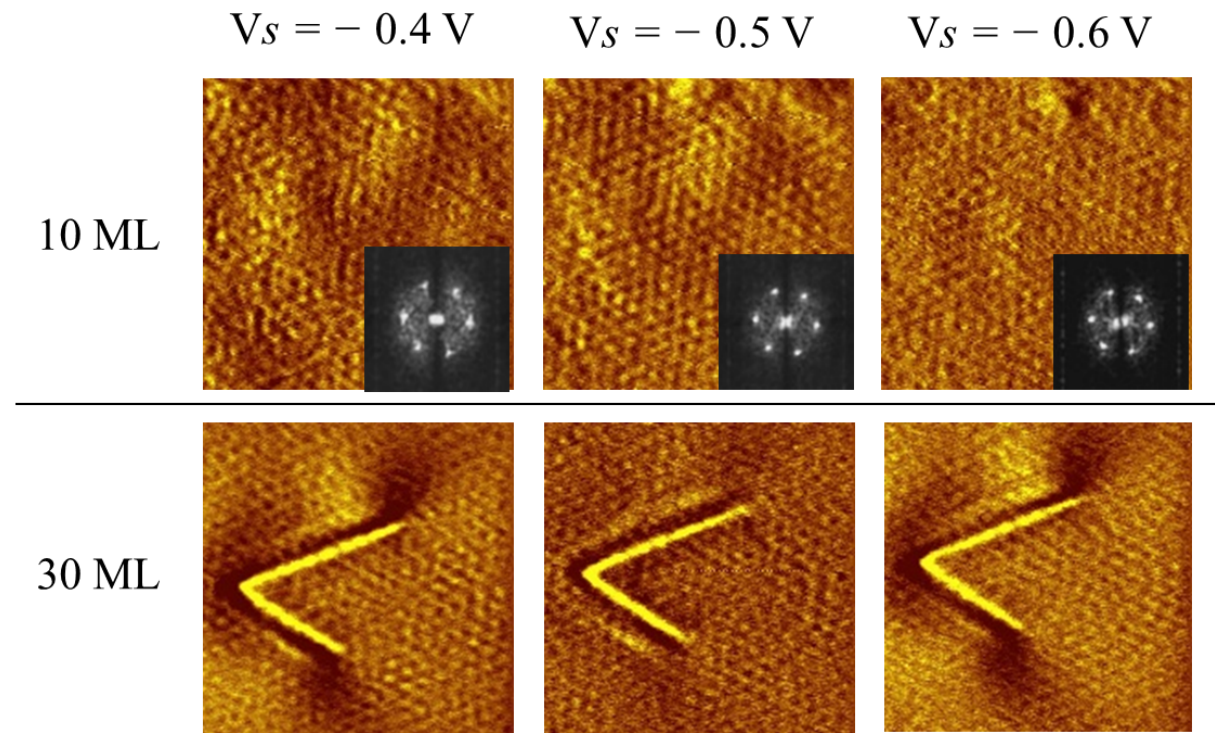


Fig. 1.16: Ag 膜厚を 10 ML, 30 ML とし、それぞれ異なるバイアス電圧で測定した dI/dV 像 (20×20 nm²). [23]

観察された 3×3 周期構造が QWS による共鳴により現れたものではない事を検証するために、以下、Fig. 1.17 に示す様にバルクの Ag による $\Gamma - L$ 方向 (表面垂直方向) のバンド分散を参照した。

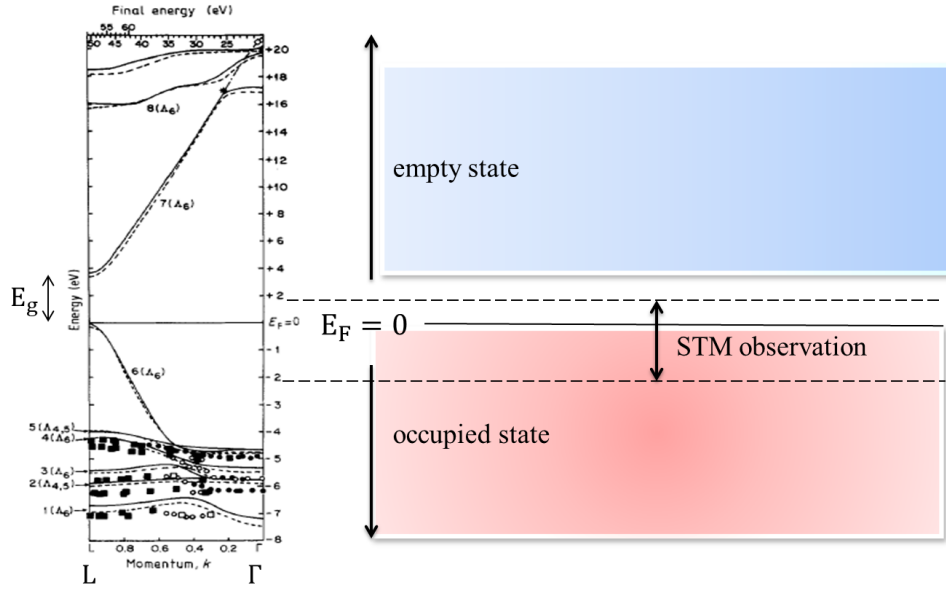


Fig. 1.17: バルクの Ag による $\Gamma - L$ 方向のバンド分散. [24]

Fig. 1.17 はバルクの Ag による $\Gamma - L$ 方向のバンド分散を示している。図中の E_F は Fermi 準位を指し、Fermi 準位直下に価電子帯が形成されている。一方、エネルギーが正の範囲では、+4 eV から伝導帯が形成されている。尚、価電子帯と伝導帯は ~ 4 eV の band gap (E_g) で隔てられている。図から、empty 側では +4 V 以上のバイアス電圧を印加しないと QWS による共鳴でパターンは観察されないことになる。今回の STM 観察による印加したバイアス電圧の範囲は、 ± 2.0 V であったため、もし QWS による機構で観察されたとすれば、 3×3 lattice は負バイアス (occupied state) のみでしか現れないことになる。

実際に occupied state ではどのバイアス電圧に対して離散的に QWS に起因するパターンが現れるのかを調べるために、Arranz ら [25] による UPS スペクトルを参照した。以下にそのスペクトルを示す。Fig. 1.18 は水素終端した Si(111) 基板に対して Ag 超薄膜を室温で成長させ、 300°C でアニール処理した Ag 超薄膜の UPS スペクトルを示している。図中のスペクトルは異なる Ag 膜厚 ($\theta_{Ag}(\text{ML})$): 6, 7, 8, 10, 12) で測定されたものである。SS で示されている、鋭いピークはショックレー表面準位によるシグナルを表している。SS で示すピークの左側のスペクトルには、QWS に起因したピークが離散的に観測されている。STM 観察により現れていた 3×3 周期構造が QWS による共鳴で現れたものとするならば、図中の 12 ML におけるスペクトルから、0.6 eV, 1.2 eV 1.8 eV の 3 箇所においてのみ共鳴が生じる事になる。しかしながら、観察された 3×3 周期構造は、バイアス電圧を 0.1 V 刻みで印加して測定した結果、どの像においても現れていたため、この構造は膜表面の geometric な凹凸によるものと考えられる。

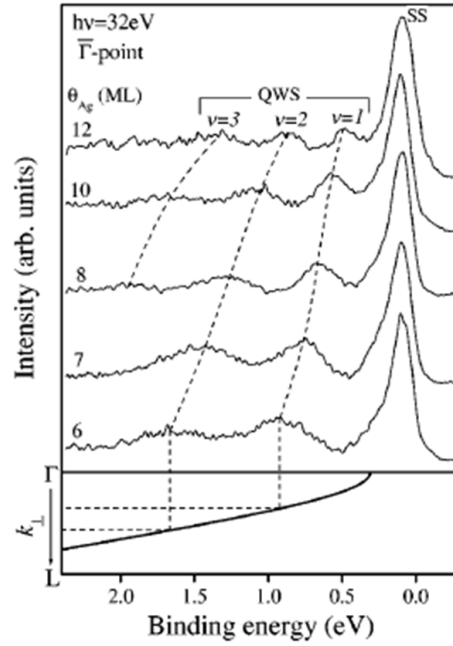


Fig. 1.18: Si 基板に対して水素終端した、Ag/Si(111)1×1 による UPS スペクトル. [25]

現段階では、表面上で topographic に現れた 3×3 周期構造は、界面の Ag と Si による格子整合により形成されたものと考えられている。以下に界面の Ag と Si 格子の配列の模式図を示す。Fig. 1.19 は界面での Ag(111)1×1 格子と Si(111)1×1 格子の配列による模式図を示している。グレーの filled circle は Si 原子を、赤の filled circle は Ag 原子を示している。図中の Si(111)3×3 unit cell の一辺の長さに着目してみると、この長さは Si(111)3×3, Ag(111)4×4 の格子定数に相当している。これより、界面では Si(111)3×3 を周期性を持った corrugation が形成されていると考えられる。従って、観察された 3×3 周期構造は、界面における、Ag 超薄膜との格子整合に起因して現れた topographic な corrugation である可能性が示唆される。

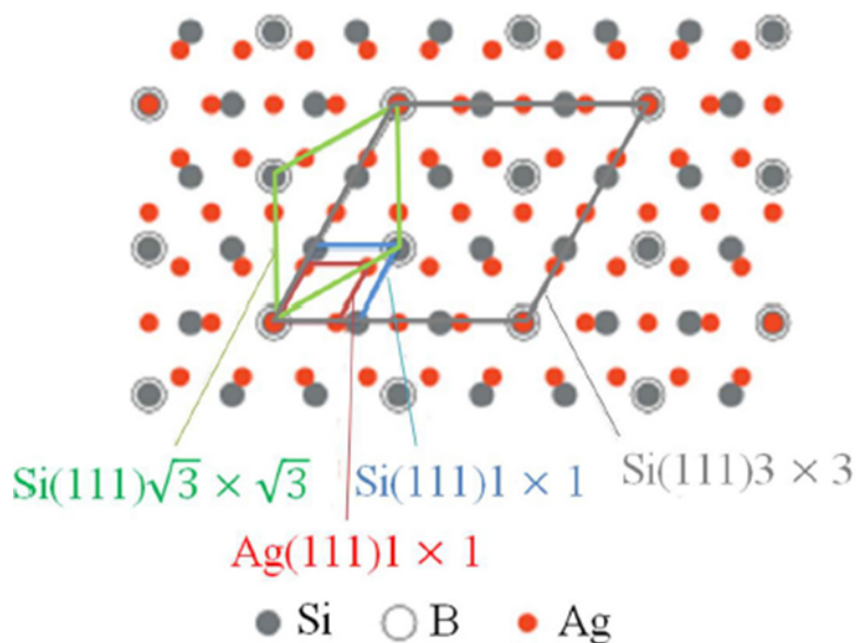


Fig. 1.19: 界面での $\text{Ag(111)}1 \times 1$ 格子と $\text{Si(111)}1 \times 1$ 格子の配列による模式図. [23]

1.4 研究目的

以上に述べた様に、金属超薄膜表面で現れた周期的なパターンは、界面の構造に起因しているものであると考えられる。しかしながら、界面で形成された構造と表面で現れたパターンとの相関を調べるためには、界面の構造を原子レベルで詳細に知る必要がある。そこで、本研究では過去に topographic な 3×3 周期構造を観察した、 $\text{Ag/Si(111)}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ に着目し、「界面で Si(111) 基板表面による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性が保持されているのか」、また「界面で corrugation が生成されたとするならば、その振幅が界面垂直方向に伝わって表面上に現れているのか」を調べる事を目的として XRD 測定を行った。

2 測定方法とその原理

本章では、電子線・X線回折による原理、及び実験的手法の原理、及びSTM(走査トンネル顕微鏡)の原理について述べる。

2.1 X線回折・電子回折

ここでは、電子線・X線回折における原理について触れる。電子線とは、真空中に放射された電子の流れのことを指し、表面科学では主に試料表面の構造の決定、薄膜表面の結晶性の評価などに用いられている重要なプローブである。一方、X線とは、波長領域が1 pm~10 nmの電磁波のことを指す。他の電磁波と比べて波長が短いため、物質との相互作用が弱い。このため、回折は一回散乱で記述できる(kinematicalな理論で取り扱える)。X線による回折手法を用いることで、未知試料の同定、表面・界面の構造解析を行うことが出来る。

2.1.1 電子線・X線の性質

初めに、粒子線回折の理論的な事項について述べる。標的原子に対して粒子線が照射された場合、散乱と呼ばれる現象が起こるが、これは前方散乱と後方散乱に大別される。以下、その過程を表す模式図を示す。

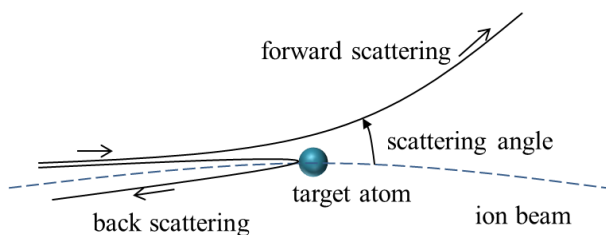


Fig. 2.1: 前方散乱と後方散乱.

上図は粒子線が標的原子に照射され、散乱される過程を示している。図中の青い点線が粒子線を表しており、散乱された粒子線が進行方向を変えずに散乱される過程(前方散乱)、進行方向を180°変えて散乱される過程(後方散乱)をそれぞれ示している。尚、粒子線が前方散乱されるか、或いは後方散乱されるかは、散乱断面積に依って決まる。散乱断面積が大きい場合、後方散乱が支配的となる。電子線の場合は後方散乱に該当する。X線の場合は、物質との相互作用が弱いため、散乱断面積が小さい。このため、前方散乱が支配的となる。参考のため、電子線、X線がそれぞれ試料に照射され、散乱していく過程をFig. 2.2に示す。Fig. 2.2は、電子線の場合ではX線と異なり、表面の原子配列によって支配的に散乱されている事を示している。

次に、電子線のドブロイ波長について触れる。ドブロイ波長 λ は以下の式:

$$\lambda = \frac{12.2}{\sqrt{E}} \quad [\text{\AA}] \quad (2.1)$$

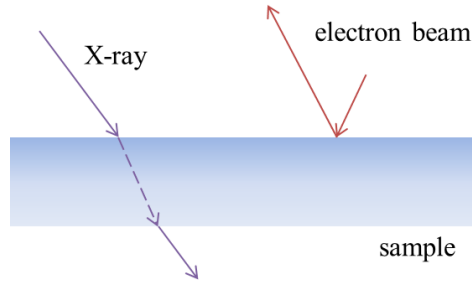


Fig. 2.2: 電子線と X 線の異なる散乱過程.

で表せる。ここで、 E は電子線のエネルギーを表す。上式において、エネルギー E を変えた場合の波長について並べたものを以下に示す。

$$\begin{aligned}
 V &= 100 \text{ V}, \quad \lambda = 1.23 \text{ \AA} \\
 &= 10^3 \text{ V}, \quad \lambda = 0.388 \text{ \AA} \\
 &= 10^4 \text{ V}, \quad \lambda = 0.123 \text{ \AA} \\
 &= 10^5 \text{ V}, \quad \lambda = 0.0388 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

電子線のエネルギーが 100 V 程度である場合は、波長は $1.23 \text{ \AA}$ となり、これは低速電子線回折 (LEED) に該当する。一方、エネルギーが 10^4 V 程度である場合は、波長は $0.04 \text{ \AA}$ となり、反射高速電子線回折 (RHEED) に該当する。以上より、電子線は後方散乱が支配的であり、かつドブロイ波長が原子間隔程度であることから、表面に敏感なプローブであると言える。

2.1.2 散乱・回折現象の数式的な取り扱い

ここでは、粒子線が物質表面に照射され、散乱する過程について数式的に取扱う。

散乱強度の導出

物質内のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ によって散乱が生じることに留意すれば、以下の Schrödinger 方程式:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

が得られる。(2.2) を下式のように変形する。

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

ここで、 $2mE/\hbar^2 = k^2$ 、 $2mV(\mathbf{r})/\hbar^2 = -F(\mathbf{r})$ とすれば、(2.3) は

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi(\mathbf{r}) = -F(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

と表せる。上式は Helmholtz 方程式と呼ばれる。ここで以下、Helmholtz 方程式の Green 関数を下式:

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.5)$$

で定義する。左辺に $F(\mathbf{r}')$ を掛けて積分を行うと

$$\begin{aligned} \int \{F(\mathbf{r}')(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} d\mathbf{r}' &= (\nabla^2 + k^2) \int F(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= - \int \{F(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} d\mathbf{r}' \\ &= -F(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

が得られる (∇^2, k^2 は $\mathbf{r}'$ に依らない事に留意)。(2.6) を (2.4) と比較すれば波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.7)$$

と表せる。

ここで以下、 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の具体的な形を求める。簡単のため、 $\mathbf{r}'=0$ とすれば、

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

と変形される。散乱体を孤立原子とすれば中心対称場で置き換えることが出来る。これより、

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r, \quad \delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r) \quad (2.9)$$

で表すことが出来るので、(2.8) は

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rG(\mathbf{r}) + k^2 G(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi r^2} \delta(r) \quad (2.10)$$

となる。特に $r = 0$ では、 δ 数の性質を用いて下式を得る。

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \{rG(r)\} + k^2 \{rG(r)\} = 0 \quad (2.11)$$

これより、Green 関数の一般形は

$$G(r) = A \frac{e^{ikr}}{r} + B \frac{e^{-ikr}}{r} \quad (2.12)$$

となる。

以下、下式を満たす $\chi(\mathbf{r})$ が存在する場合を考える。

$$(\nabla^2 + k^2)\chi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.13)$$

この場合、Helmholtz 方程式の一般解は

$$\Psi(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r}) + \int F(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.14)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}) &\propto e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \\ F(\mathbf{r}) &= \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

とすれば、波動関数は以下の形となる。

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} - \int \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

上式の右辺第一項は入射波、第二項は散乱波を示している。

(2.16) に示した積分方程式の右辺の $\Psi(\mathbf{r}')$ に、再び (2.16) を代入すると、

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} - \int \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\ &= e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} - \int \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'}d\mathbf{r}' + \int \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left\{ \int \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}'')G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')\Psi(\mathbf{r}'')d\mathbf{r}'' \right\} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.17)$$

この計算繰り返す ((2.17) を更に代入) 事で、多重散乱された場合の波動関数を得る事が出来る。以下、粒子が孤立原子に散乱されていく過程を表す模式図を示す。

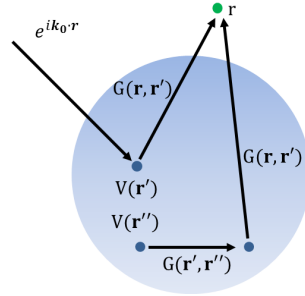


Fig. 2.3: 粒子線による散乱過程.

上図は入射された電子線が散乱体に衝突し、散乱する過程を示している。入射波 $e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$ が、散乱体のポテンシャル $V(\mathbf{r}')$ の影響を受けてグリーン関数 (propagator) $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ により散乱された場合 (一回散乱)、及び二回散乱の模式図を示している。一回散乱の場合では、(2.17) の右辺第一項のみを考えればよい。二回 (及び多重) 散乱の場合では (2.17) の右辺の全ての項を考慮する必要がある。X 線の場合では、物質との相互作用が弱い (i.e. ポテンシャル V が小さい) ため、一回散乱を考えればよい (kinetical な理論)。一方、電子線の場合では、多重散乱を考慮する必要がある (dynamical な理論)。

以下では、(2.12) 及び (2.16) に示した Green 関数、波動関数の表式を用いて、ポテンシャル V が十分小さい場合 (Born 近似が成り立つ場合) を考える。電子が外向きに伝播するものとすれば、(2.12) の係数 A 、及び B はそれぞれ

$$B = 0 \rightarrow A = -\frac{1}{4\pi} \quad (2.18)$$

と表せる。ゆえ、Green 関数は

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.19)$$

と表せる。上式を波動関数の表式 (2.16) に代入すれば

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{4\pi} \int \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}') \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.20)$$

を得る。上式に対して、 $\Psi(\mathbf{r}')$ を入射波 $e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'}$ とし、 $k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \simeq k\mathbf{r} - k\mathbf{r}'$ (散乱された電子を遠方で観測しているものとする) とすれば、

$$\Psi(\mathbf{r}) \simeq e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int V(\mathbf{r}') \frac{\exp(ikr - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}')}{r} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (2.21)$$

と表せる。ここで、(2.21) 第二項を $\Psi_s(\mathbf{r})$ (散乱波による波動関数) として、以下の様にまとめる。

$$\Psi_s(\mathbf{r}) \leftrightarrow \frac{e^{ik_0 r}}{r} \left\{ \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right\} = \frac{e^{ik_0 r}}{r} g_s(\mathbf{s}) \quad (2.22)$$

上式の $g_s(\mathbf{s})$ は散乱因子と呼ばれる。また、この因子はポテンシャル V の Fourier 変換を表している事が分かる。 k_0 方向に入射した電子が k 方向に散乱される強度 I は、 $g_s(\mathbf{s})$ を用いて以下で表せる。

$$I_s = I_0 \frac{1}{r^2} |g_s(\mathbf{s})|^2 \quad (2.23)$$

ここまでは、孤立原子による散乱を見てきた。以下では、原子が周期的に並んでいる物質に対する散乱 (回折) の理論について触れる。この時、結晶のポテンシャルは各原子のポテンシャルの重ね合わせで表せるものとするれば、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i V_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.24)$$

と表すことが出来る。 $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i$ とおくと、

$$\begin{aligned} g_s(\mathbf{s}) &= \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \sum_i V_i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_i \int V_i(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{s}(\mathbf{r}'' + \mathbf{r}_i)} d\mathbf{r}'' \\ &= \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_i \left\{ \int V_i(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}''} d\mathbf{r}'' \right\} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_i} \\ &= \sum_i f_{ei} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。ここで、 $\mathbf{s} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ とした。

以下、結晶の特徴をさらに取り入れることを考える。具体的には、結晶が unit cell の繰り返しで構成されていることを考慮する。実格子ベクトル $\mathbf{R}_n$ は

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (2.26)$$

で表せる。但し、 n_1, n_2, n_3 は整数、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ は基本実格子ベクトルである。 $\mathbf{r}_0 = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$ とすると、散乱因子 $g_s(\mathbf{s})$ は

$$\begin{aligned} g_s(\mathbf{s}) &= \sum_i f_{ei} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_0} \\ &= \sum_{n_1, n_2, n_3}^{N_1, N_2, N_3} \left\{ \sum_j f_{ej} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j} \right\} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n} \end{aligned} \quad (2.27)$$

と表せる。上式は、結晶に含まれている全ての原子からの散乱因子の寄与を表している。(2.27) の括弧内の項は結晶構造因子 $F(\mathbf{s})$:

$$F(\mathbf{s}) = \sum_j f_{ej} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.28)$$

として定義する事が出来る。ゆえ、

$$g_s(\mathbf{s}) = F(\mathbf{s}) \sum_{n_1+n_2+n_3=0}^{N_1-1, N_2-1, N_3-1} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (2.29)$$

と変形できる。散乱ベクトル $\mathbf{s}$ は、

$$\mathbf{s} = h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^* \quad (2.30)$$

で与えられる ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$: 基本逆格子ベクトル)。 $\mathbf{s}$ と $\mathbf{R}_n$ の内積は

$$\begin{aligned} \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n &= (h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^*) \cdot (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}) \\ &= 2\pi(h_1 n_1 + h_2 n_2 + h_3 n_3) \end{aligned} \quad (2.31)$$

となるので、

$$\begin{aligned} \sum_{n_1, n_2, n_3=0}^{N_1-1, N_2-1, N_3-1} e^{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n} &= \sum_i \exp \{-2\pi i(n_1 h_1 + n_2 h_2 + n_3 h_3)\} \\ &= \prod_{j=1}^3 \exp \{-\pi i(N_j - 1)h_j\} \frac{\sin \pi h_j N_j}{\sin \pi h_j} \end{aligned} \quad (2.32)$$

と表す事が出来る。結局、散乱ベクトル $\mathbf{s}$ の方向に散乱される強度は

$$I_s = I_0 \frac{1}{r^2} |F(\mathbf{s})|^2 G(h_1, h_2, h_3) \quad (2.33)$$

となる。但し、 $G(h_1, h_2, h_3)$ は Laue 関数であり、

$$G(h_1, h_2, h_3) = \left(\frac{\sin \pi h_1 N_1}{\sin \pi h_1} \right)^2 \left(\frac{\sin \pi h_2 N_2}{\sin \pi h_2} \right)^2 \left(\frac{\sin \pi h_3 N_3}{\sin \pi h_3} \right)^2 \quad (2.34)$$

で与えられる。この関数は結晶の回折条件を与える。参考に、 $N = 2$ 、 $N = 3$ 、 $N = 4$ に対して plot した Laue 関数を以下に示す。

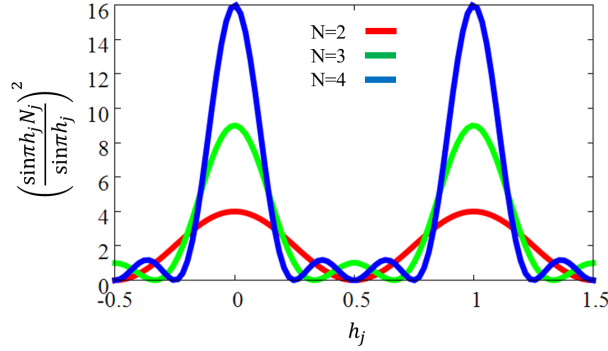


Fig. 2.4: $N=2, 3, 4$ に対して plot した Laue 関数.

Fig. 2.4 は unit cell の総数 $N=2, 3, 4$ に対して plot した、Laue 関数を表している。図から、 N の値が大きくなると主極大のピークの強度が大きくなり、半値幅が小さくなっている事が分かる。さらに、横軸: $0 \sim 1$ の間に現れているピークの数も、 N の増加に伴い増えている事が分かる。実際、ピークの高さは N^2 に比例し、半値幅は N^{-2} に比例している。さらに、ピークの数 N に比例している事が分かる。

表面の原子配列に敏感なプローブである電子線回折の場合では、物質との相互作用が大きいため表面層近傍までしか電子線が侵入できない。このため、(2.34) の Laue 関数の表面垂直方向の unit cell の総数 N_3 は 0 となる。これにより、電子線の場合では 2 次元表面による場合を考えればよいこととなり、結果として面直方向の周期性が失われ、 z 方向に半無限に伸びた rod 状の散乱が生じる。これは逆格子ロッドと呼ばれている。一方、X 線の場合は物質との相互作用が小さいために、バルク層まで侵入する事が出来る。このため、Laue 関数は 3 次元方向による寄与を考える必要がある。しかしながら、X 線の入射角が試料の臨界角より小さい場合では、消衰効果により表面層近傍で反射が起こる。これにより、逆格子ロッド (crystal truncation rod: CTR) が形成される。CTR に沿ってロッキングカーブ法により散乱強度を測定すると、原子層の垂直・水平方向に関する緩和の様子を調べる事が出来る。

CTR 散乱について

本小節では、CTR 散乱 [26–33] の原理について触れる。CTR は 3 次元バルク結晶を面内に裁断する事で形成された逆格子ロッドに相当する。以下、CTR の式の導出を行う。尚、ここでは CTR の強度分布は一樣であるとするため、理想的に平坦な (ステップ構造のない) 表面を考える。

X 線の散乱因子 (2.29) について、 c^* 軸方向の周期性が結晶表面から途切れていることを考慮すれば、

$$g_s(\mathbf{s}) = F(\mathbf{s}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=-\infty}^0 \exp(-2\pi i(h_1 n_1 + h_2 n_2 + h_3 n_3)) \quad (2.35)$$

ここで、上式の h_1, h_2 は散乱ベクトル $\mathbf{s}$ の面内の指数に相当し、面直方向は h_3 に相当する。面直方向の成分については、減衰項も加味すると

$$\sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-2\pi i h_3 n_3 - n\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\nu} e^{-2\pi i h_3}} \quad (2.36)$$

が得られる。ここで、減衰項は $e^{-\nu}$ に相当し、 ν は十分小さいとされる。従って $\nu \sim 0$ とすれば

$$\frac{1}{1 - e^{-\nu} e^{-2\pi i h_3}} = \frac{1}{1 - e^{-2\pi i h_3}} \quad (2.37)$$

となる。これより、散乱強度は

$$\left| \frac{1}{1 - e^{-2\pi i h_3}} \right|^2 = \frac{1}{4 \sin^2(\pi h_3)} \quad (2.38)$$

と求まる。実際に x 軸を h_3 にとって上式を plot したものを以下に示す。

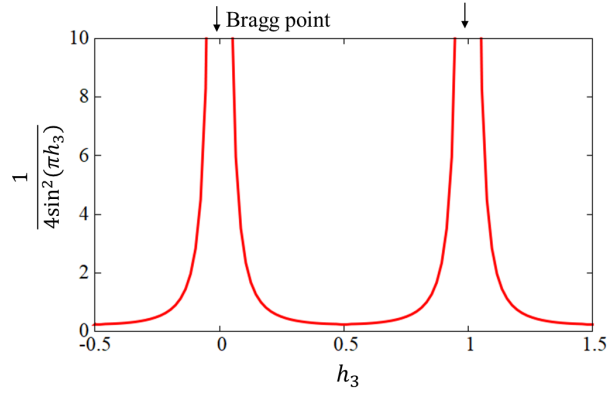


Fig. 2.5: 理想的に平坦な表面による CTR 散乱の profile.

上図は (2.38) を plot したものを示している。得られたプロファイルは、ラウエ関数によるプロファイルと明らかに異なっており、Bragg 点から外れた領域においても強度は 0 となっていない事が分かる (ラウエ関数では 0 となっている)。また、Bragg 点は横軸の数値が 0 と 1 のところ (整数値) に相当しているが、実際に h_3 =整数値を (2.38) に代入すれば強度が発散する。これより、kinematical な理論では Bragg 点に相当する強度は発散することが分かる。

原子散乱因子

(2.28) 式で示す結晶構造因子 F_s 中において、 f_{ej} は原子散乱因子と呼ばれる。X 線の振動数が標的原子のもつ振動数 (固有振動数) と同程度の領域に入ると、散乱 X 線に強い共鳴が生じる。これを異常分散と言う。この場合、 f_{ej} は

$$f_{ej} = f_0 + f' + i f'' \quad (2.39)$$

となる。ここで、第二項及び第三項は異常分散による寄与を表している。原子が球対称である場合は、

$$\begin{aligned} f_0 &= \int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \exp i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| dv \\ &= 4\pi \int_0^\infty r N(r) \frac{\sin sr}{s} dr \end{aligned} \quad (2.40)$$

で与えられる。ここで、

$$s = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 2\theta \quad (2.41)$$

である。電子密度 $N(r)$ において、K 核に束縛された電子を考える場合では下式で表される。

$$N(r) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp(-2\left(\frac{Z}{a_0}\right)r) \quad (2.42)$$

上の表式は量子論的に計算されたものであり、 f_0 に入れて積分を実行すると下式が得られる。

$$f_0 = Z \exp(-\frac{1}{4}(\frac{s}{p})^2), \quad Z = A(\frac{\pi}{p})^{\frac{3}{2}} \quad (2.43)$$

一方、異常分散項 f' , f'' については、放射光を用いた X 線が利用されたことにより、これらの寄与も含めて X 線による測定を行うことが可能となっている。

消滅則

結晶構造因子 $|F_s|$ において、その物理量の持つ逆格子空間の対称性から、実空間における構造の原子配置の対称性を見出すことができる。その一例に消滅則が該当し、結晶構造解析ではしばしば用いられている。以下、面心立方格子 (fcc) を例にその事項に触れる。尚、ここでは構造因子の表式を以下:

$$F(\mathbf{g}) = \sum_j f_j(\mathbf{g}) \exp(-2\pi i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_j)) \quad (2.44)$$

で定義する。 (R_j) は原子の位置を表す)

fcc 格子の場合、単位格子に含まれる原子位置は、 $\mathbf{a}$ を位置座標値として

$$\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \quad \frac{1}{2}(\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3), \quad \frac{1}{2}(\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_1) \quad (2.45)$$

と表せる。従って、構造因子は

$$F(\mathbf{g}) = \sum f \exp(-i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{R})) \times [1 + \exp(-\frac{i}{2}(\mathbf{g} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2))) + \exp(-\frac{i}{2}(\mathbf{g} \cdot (\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3))) + \exp(-\frac{i}{2}(\mathbf{g} \cdot (\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_1)))] \quad (2.46)$$

となる。[] の中身において $\mathbf{g} = 2\pi i(h\mathbf{b}_1) + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ とおけば、実格子 $\mathbf{a}$ との直交性から、

$$F(\mathbf{g}) = \sum f \exp(-i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{R})) \times [1 + \exp(-i\pi(h+k)) + \exp(-i\pi(k+l)) + \exp(-i\pi(l+h))] \quad (2.47)$$

が得られる。従って、fcc では以下の消滅則が成り立つ。

$$\begin{aligned} F(h \ k \ l) &\propto 4 \ ((h, k, l) \text{ が偶数或いは奇数}) \\ &\propto 0 \ (\text{偶数、奇数が混合した場合}) \end{aligned} \quad (2.48)$$

散慢散乱

試料作製等を通して実際に得られる結晶には、格子緩和の影響により必ず転位や欠陥が含まれている。これにより、X線回折の測定データから構造の揺らぎに起因する散慢散乱が観測される。以下、その理論に触れる。

(2.29) に示した散乱因子 $g_s(\mathbf{s})$ を用い、散乱強度 $L(\mathbf{s})$ を以下で定義する。

$$\begin{aligned} L(\mathbf{s}) &= |F(\mathbf{s})|^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \exp(-i(\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_j)) \right\rangle \\ &= |F(\mathbf{s})|^2 \int dv \int dv' \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j) \exp(-i(\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \right\rangle \\ &= |F(\mathbf{s})|^2 \int dv \int dv' \langle n(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}') \rangle \exp(-i(\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \end{aligned} \quad (2.49)$$

となる。ここで、 $n(\mathbf{r})$ は原子密度:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.50)$$

である。簡単のため、 $L(\mathbf{s})$ を以下で定義する。

$$L(\mathbf{s}) = |F(\mathbf{s})|^2 \left\langle \sum_{n=1}^N \exp(-i(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n)) \right\rangle \quad (2.51)$$

(r_n は n 番目の格子点の位置) 完全結晶の場合の結晶による格子点を R_n とし、 $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n$ とおけば、

$$L(\mathbf{s}) = |F(\mathbf{s})|^2 \sum_n \sum_m \langle Z_n \cdot Z_m^* \rangle \exp(-i(\mathbf{s} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m))) \quad (2.52)$$

が得られる。ここで、因子 Z_n を

$$Z_n = \exp(-i(\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}_n)) \quad (2.53)$$

とした。ここで以下、 $L(\mathbf{s})$ の表式を

$$L(\mathbf{s}) = L_1(\mathbf{s}) + L_2(\mathbf{s}) \quad (2.54)$$

で表すことにする。 $L_1(\mathbf{s})$, $L_2(\mathbf{s})$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} L_1(\mathbf{s}) &= |F(\mathbf{s})Z(\mathbf{s})|^2 |S(\mathbf{s})|^2 \\ L_2(\mathbf{s}) &= |F(\mathbf{s})|^2 NS_c(\mathbf{s}) \end{aligned} \quad (2.55)$$

で表せる。ただし、 $S(\mathbf{s})$ は外形因子:

$$\sum_n \exp(-i(\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_n)) \quad (2.56)$$

であり、構造因子 $S_c(\mathbf{s})$ は揺らぎの相関関数 V を用いて、下式:

$$S_c(\mathbf{s}) = \sum_n V(X_n) \exp(-i(\mathbf{s} \cdot X_n)) \quad (2.57)$$

で示される。ここで、 $S_c(\mathbf{s})$ は一般に S_s よりも強度分布が広い、Bragg 反射から一定度離れた角度分布内でも散乱が生じる。このような散乱は、散漫散乱と呼ばれ、 $L_2(\mathbf{s})$ はその強度分布を与える。

次に、実際の結晶は有限の温度では格子振動しているため、以下では熱散漫散乱について考える。簡単のため、結晶を構成する各原子が互いに調和振動している系 (アインシュタインモデル) を考える。この場合、因子 Z_n の平均的情報 $Z(\mathbf{s})$ を以下で定義する。

$$Z(\mathbf{s}) \equiv e^{-M_s} \quad (2.58)$$

ここで M_s はデバイワラー因子を表す。この因子に対して微小振動近似を行い、デバイモデル (系全体が等方的に格子振動しているモデル) を適用して計算を進めると、最終的に以下の表式を得る。

$$M_s = \frac{6h^2}{mk\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \phi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (2.59)$$

上式の $\phi(x)$ はデバイ関数、 Θ_D はデバイ温度を表す。この因子は温度に依存し、格子振動のエネルギーに関連した物理量である。

一方、 $L_2(\mathbf{s})$ の表式については、デバイモデルを適用して高温近似を行うと、

$$L_2(\mathbf{s}) \propto kT \cdot q^{-2} \quad (2.60)$$

の依存性が得られる。上式は、 $L_2(\mathbf{s})$ が温度 T 、及び波数 q^{-2} に依存していることを表している。

Ewald の作図

試料表面に入射された粒子線は、 k 空間において表面垂直方向に伸びる逆格子ロッドと Ewald 球との交点の方向に回折される。この回折の方向を見る手法として、Ewald の作図が用いられる。

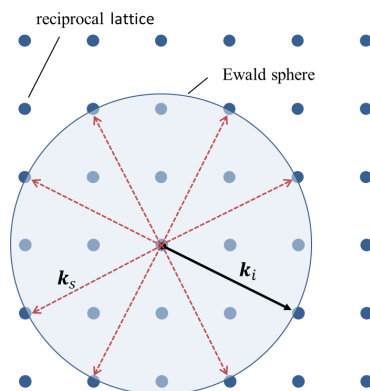


Fig. 2.6: Ewald の作図.

作図の仕方は、上に示す模式図の様にまず逆格子空間に逆格子点を描き、この上に適当な逆格子点を終点として $\mathbf{k}_i$ ベクトルで書く。その後、 $\mathbf{k}_i$ ベクトルの始点 O を中心として半径 $k_i = |\mathbf{k}_i|$ の球 (Ewald 球) を描く。この時、回折は Ewald 球面上に乗った逆格子点と原点 O を結ぶ方向 (図中の赤い点線) に、 $\mathbf{k}_s$ ベクトルとして現れる。また、弾性散乱を考える場合では $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s$ となり、 $\mathbf{k}_s$ の終点は必ず Ewald 球面上に乗る。RHEED の場合では、電子線の入射エネルギーは 10~100 keV となるため、LEED の場合と比べて $\mathbf{k}_i$ の値は大きくなり、Ewald 球の半径が大きくなる。

2.1.3 X 線ロッキングカーブ法

本節では、X 線の CTR 散乱の測定に用いられている、ロッキングカーブ法の原理について触れる。ロッキングカーブ法とは [34]、測定試料表面、或いは界面に対して X 線を照射し、散乱強度を測定する手法のことを指す。試料の回転方向は、表面垂直方向の結晶軸を傾ける場合 (α スキャン)、及び結晶軸を傾けず、面内に回転させる場合 (ω スキャン) とに大別される。以下、 α スキャン及び ω スキャンの原理に触れる。

α -scan

以下に α スキャンによる模式図を示す。

Fig. 2.7 はロッキングカーブ (α スキャン) による模式図を示している。 α スキャンでは、検出角 2θ を例えば固定 (:fix) した状態で、回転角 α を変えていきながら測定を行う。そのためには、試料 (:sample) のみを図中の矢印の向きに回転させる。これにより、図中のオレンジの領域で示すように、逆格子空間中で原点を中心とした Ewald 球面上をスキャンする事が出来、ロッキングカーブの半値幅から結晶の面方位の揺らぎを評価する事が出来る。また、角度を α ではなく θ として定義するモード (θ - 2θ) も存在するが、この場合は一般に θ は試料-光源の入射角を表し、測定では光源を微小に動かすことで θ を変化させ、測定を行っている。一方、 α - 2θ モードでは前述したように光源の位置は固定し、試料を回転させながら測定を行っている。

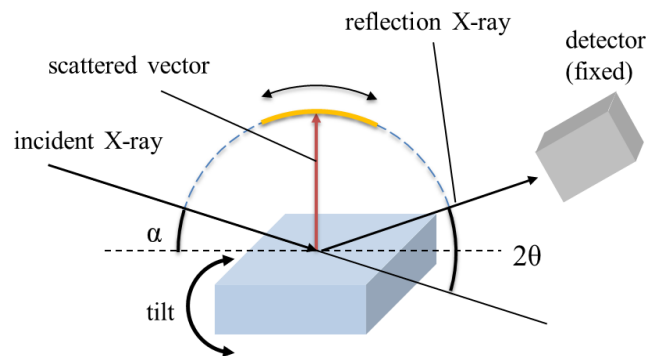


Fig. 2.7: α スキャンによる測定.

尚、 α スキャンの半値幅から結晶の成長方向による面方位の揺らぎの度合いの情報が得られる。

ω -scan

以下に ω スキャンによる模式図を示す。Fig. 2.8 は ω スキャンによる模式図を示しており、Fig. 2.7 と同様に入射 X 線が試料表面で反射され、散乱ベクトルが生じている模式図を示している。この時、試料は面内に角度 ω で回転させながら測定を行っている。オレンジの領域は測定した強度の領域を表し、ロッキングカーブの半値幅から試料表面のドメインサイズを推定する事ができる。

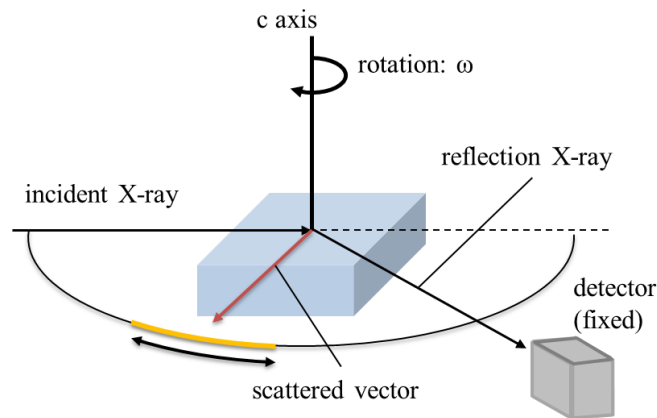


Fig. 2.8: ω スキャンによる測定.

2.1.4 X 線反射率法

本研究では、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面上に成長した Ag 超薄膜の膜厚を評価するために、X 線反射率の測定を行った。以下、その原理に触れる。X 線反射率法 [35–51] とは、試料表面に対して X 線を極浅い

角度で入射させ、入射角に対する反射率の依存性を見る手法のことを指す。これにより、作成した試料の膜厚だけでなく、表面・界面のラフネス (粗さ)、密度を調べる事が出来る。以下に X 線反射率法の原理を表す模式図を示す。

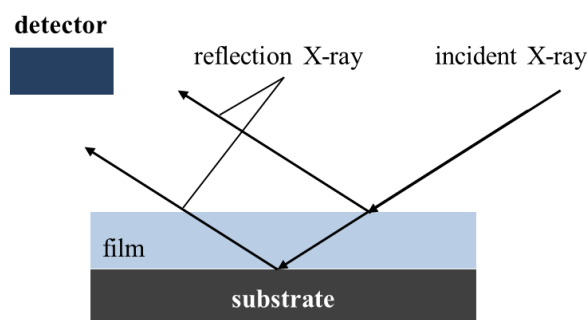


Fig. 2.9: X 線反射率法による測定.

上図は基板表面上に成長した薄膜からなる系に対して行った、X 線反射率測定の様式図を示している。X 線を試料すれすれに入射させると、薄膜表面で X 線は全反射する。これにより入射角に対する反射率の強度の減衰を調べる事で、表面のラフネスを調べる事が出来る。このとき、薄膜内部に X 線が侵入し、結果として表面・界面からの反射率が測定される。薄膜内部に X 線が侵入する時の角度は臨界角と呼ばれており、その値から薄膜の密度を評価する事が出来る。この薄膜内部からの反射率は、入射角の変化により振動的に変化する。この振動の周期を評価する事で、薄膜の厚さを見積もることが出来る。

膜厚の推定

今回、本研究では反射率プロファイルから成長した Ag 超薄膜の膜厚を推定する事を行った。そこで、以下では X 線反射率法から膜厚がどの様に推定されるのかについて触れる。以下に基板 (substrate) 上に厚さ d の膜 (film) が成長した系に対して、X 線が入射し、屈折と反射をする過程を表した模式図を示す。

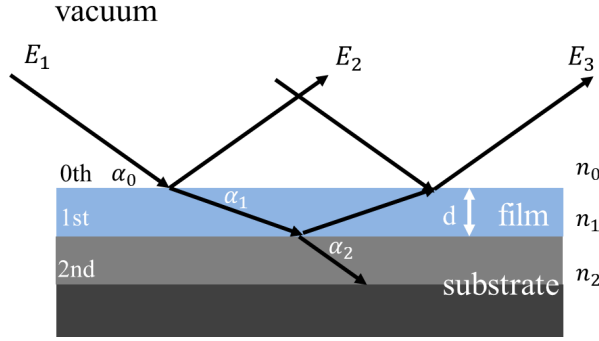


Fig. 2.10: X 線の屈折・反射過程..

上図は基板表面上に厚さ d の膜が成長した系に対して、振幅 E_1 を持った入射 X 線が照射され、反射 (振幅は E_2, E_3)・屈折する過程を表した模式図を示している。真空層を 0th、膜の領域を 1th、基板の領域を 2nd で付してあり、入射角、屈折角をそれぞれ $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ としている。 n は複素屈折率である。

入射 X 線の振幅 E_1 を 1 とすれば、 E_2 及び E_3 はそれぞれ

$$\begin{aligned} E_2 &= r_{01}^F \\ E_3 &= t_{01}^F r_{12}^F t_{10}^F \exp(2ikd) \end{aligned} \quad (2.61)$$

ここで、 t_{01}^F 及び t_{10}^F はそれぞれ 0th と 1st、1st と 0th 層の界面におけるフレネル透過振幅を、 r_{12}^F は 1st と 2nd 層の界面におけるフレネル反射振幅を表している。一般に、 i th と j th 層の界面におけるフレネル反射・透過振幅は、それぞれ

$$\begin{aligned} r_{ij}^F &= \frac{n_i \sin \alpha_i - n_j \sin \alpha_j}{n_i \sin \alpha_i + n_j \sin \alpha_j} \\ t_{ij}^F &= \frac{2n_i \sin \alpha_i}{n_i \sin \alpha_i + n_j \sin \alpha_j} \end{aligned} \quad (2.62)$$

で表される。ここで、X 線の場合では s 偏光及び p 偏光に違いがほとんどないことから、s 偏光の場合の式を表した。また、(2.61) 下式の $\exp(2ikd)$ は、膜中の経路差: $2nd \sin \alpha$ による位相のずれによる因子であり、 $k = -2\pi n_1 \sin \alpha_1 / \lambda$ である。2nd(substrate) と 1st(film) からのトータルの反射振幅を r_{01}^{total} とすると、

$$r_{01}^{total} = E_2 + E_3 = r_{01}^F + t_{01}^F r_{12}^F t_{10}^F \exp(2ikd) \quad (2.63)$$

が得られる。(2.63) より、 $t_{01}^F t_{10}^F = 1 - (r_{01}^F)^2$ であるから (透過振幅と反射振幅の和が 1 になることより)、 $(r_{01}^F)^2$ が 1 よりも十分小さい (i.e. X 線の高い透過能を考慮) とすれば

$$r_{01}^{total} \simeq r_{01}^F + r_{12}^F \exp(2ikd) \quad (2.64)$$

が得られる。 k の表式を代入すれば

$$r_{01}^{total} = r_{01}^F + r_{12}^F \exp\left(-\frac{4\pi i n_1 d \sin \alpha_1}{\lambda}\right) \quad (2.65)$$

となる。上式は、X 線反射強度が表面による反射振幅と膜・基板界面の位相差を含んだ反射振幅との干渉により表されている事を示している。視射角 α_1 を変えると、それに伴って反射強度が $d \sin \alpha_1$ の関数で表されている。これは Kiessig フリンジと呼ばれている [35]。この振動の周期から、膜厚 d を求めることが出来る。

2.1.5 最小二乗法による fit 計算に用いたプログラムについて

最小二乗法による fitting 計算を行うためのプログラムとして、BL13XU の主担当者である田尻寛男先生が開発された、”SISReX(Surface and Interface Refinements by X-rays)”と呼ばれるものを使用した。このプログラムは kinematical な理論 (一回散乱で近似) に基づいており、散乱強度 I の表式は以下で与えられる。

$$I_j(\lambda_j) = s_j R^2 \left\{ f \sum_{i=1}^N \alpha_i |A_i(\lambda_i)|^2 + (1-f) \left| \sum_{i=1}^N \alpha_i A_i(\lambda_i) \right|^2 \right\} \quad (2.66)$$

上式は SISReX による計算プログラムで取り入れられている、散乱強度 I の表式である。今回の計算の利点としては、構造の geometry の互いに異なる複数のドメインによる構造因子を別々に考慮し (インコヒーレント和)、各ドメインの占有率を正確に評価できることに該当する。下式において、 j はデータ数、 i はドメイン数を示しており、 s_j はスケール因子、 α_i は i 番目のドメインによる占有率、 λ_j は測定した X 線の波長、 R は界面のラフネス、 f は非干渉項の割合を表す。 A_i はバルク及び表面の構造因子 (F^B, F_j^S) の和であり、具体的には:

$$A_i = F^B + F_i^S R_j \quad (2.67)$$

で表される。尚、上式の R_j は表面層のラフネスを表す。括弧内の第一項は非干渉項を表し、 i 番目のドメインまでによる構造因子をそれぞれ独立な和で計算する。一方、第二項は干渉項であり、 i 番目までのドメインによる構造因子を全て共通の和で計算している。このため、例えばマルチドメインによる構造を計算して各々のドメインに対する占有率の比率評価を行う上では、第二項の寄与のみでは精度の良い値は得られない。そこで、本プログラムでは第一項に示す非干渉項を導入している。(逆に言えば、非干渉項の導入により各々のドメインの比率評価を正確に行う事が出来る) 尚、散乱強度に対する非干渉項の寄与は、 f の値で制御できる。シングルドメインの場合では、 f の値は 0 となる。

今回、本研究では Ag を成長させる前の bare な Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面、及び Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面について初期構造モデルを構築し、fitting 計算を行った。

計算例:Si(111)1×1 表面

ここでは計算例として Si(111)1×1 表面に対して行った、SISReX による計算結果について述べる。以下に理想格子による場合、及び top layer の Si 原子を面直方向に 8 %変位させた場合の計算結果を示す。

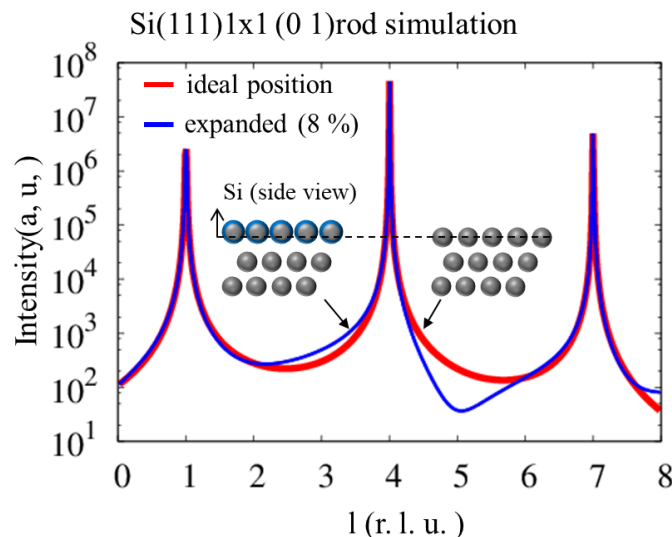


Fig. 2.11: SISReX を用いて Si(111) 表面に対して行った CTR 散乱 ((0 1)rod) のシミュレーション結果. 赤い実線は理想格子、青い実線は top layer の Si 原子を面直方向上向き (真空側) に 8 %変位させた構造に対して得られた計算カーブをそれぞれ表す.

上図は Si(111)1×1 表面に対して行った、CTR 散乱のシミュレーション結果を示している。計算に用いたロッドは (0 1):整数次とした。赤い実線は理想格子による計算カーブ、青い実線は top layer の Si 原子を面直方向に 8 %上向きに変位させた構造に対して得られた計算カーブをそれぞれ示している。いずれのカーブも $l=1,4,7$ で強度の高い Bragg 反射が現れている。理想格子による場合ではプロファイルは左右対称となっているが、一部の構造パラメータを人為的に変位させた場合では非対称になっている。これより、CTR のプロファイルは表面構造に対して敏感に変化する事が分かる。実際、強度の高い Bragg 点から離れた off-Bragg の領域は、in-plane のラウエ関数では回折は生じないことから、表面層の原子構造を反映するプロファイルに相当する。これより、表面のラフネス (粗さ) や原子変位に起因してプロファイルが敏感に変化する。

また、このプロファイルの形状は採用している構造の層数を変化させても全く同じであった。これは、層数を変化させても構造自体は変わっていないためと考えられる。従って、プロファイルの形状は構造の in-plane 及び out-of-plane の緩和においてのみ変化する。

実際に Si(111)1×1 格子について、層数を 2, 3, 4 double layer とした場合の強度 $|F|^2$ の値を計算する事を行った。採用した構造因子 F の表式は下式:

$$F = \sum_{n=1}^N f_{Si} \cdot \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)) \quad (2.68)$$

であり、2 double layer の場合は $N=4$, 3 double layer の場合は $N=6$, 4 double layer の場合は $N=8$ としている。上式に入れた各層の座標値 (x,y,z) は、下図に示す model 図による値を採用した。

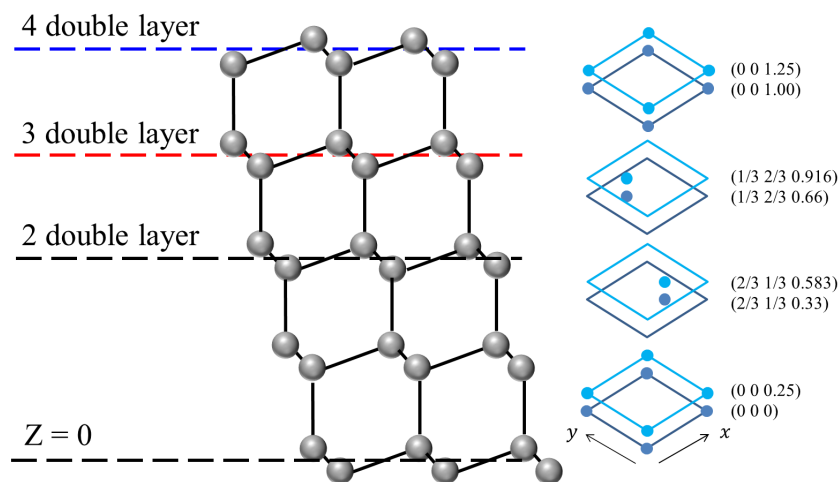


Fig. 2.12: 構造因子 F の計算に用いた Si(111)1×1 モデルの座標値.

上図において、例として 3 double layer による F を計算する場合は、 $(0\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 0.25)$, $(2/3\ 1/3\ 0.33)$, $(2/3\ 1/3\ 0.583)$, $(1/3\ 2/3\ 0.66)$, $(1/3\ 2/3\ 0.916)$ までの座標値を入れている。一方、ミラー指数 (h, k, l) の値について、面内の指数 (h, k) は今回は $(1\ 0)$, $(0\ 1)$, $(1\ 1)$ とした。面直方向の指数 l については 0.2 刻みで値を代入し、その時の F を計算した。尚、 l の範囲は 0.2~8.0 とした。

以下に $(h, k)=(0\ 1)$ について、層数を 2, 3, 4 double layer としてプロットした結果を示す。

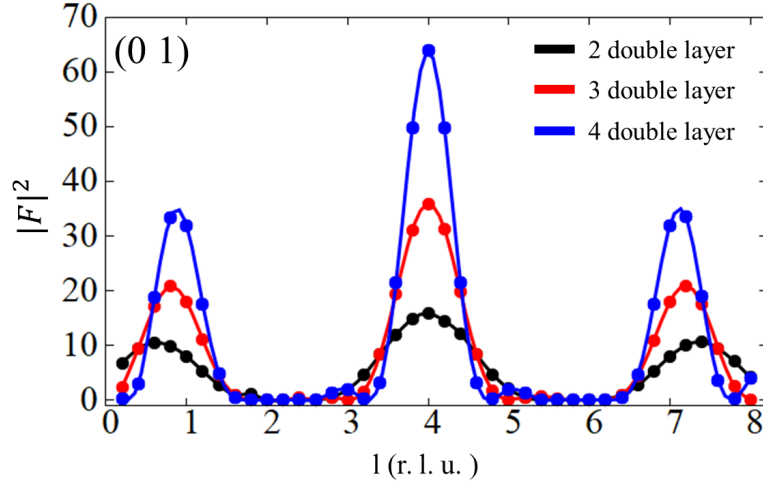


Fig. 2.13: $(0\ 1)$ について、バルクの層数を 2, 3, 4 double layer として $|F|^2$ の値を plot した結果. 実線はプロットに対してスプライン関数で fit した結果を示す.

Fig. 2.13 は $(0\ 1)$ について、横軸: l として強度: $|F|^2$ をプロットした結果を示しており、黒、赤、及び青い実線はバルクの層数をそれぞれ 2, 3, 4 double layer とした場合に対応する。ピークとして現れている箇所は Bragg 点に相当し、この位置は層数を変えても変化していない。また、このピークは層数が増えるに従ってシャープになっており、かつ強度も大きくなっている。これは、層数が増えることにより面直方向のドメインサイズが大きくなり、同時に散乱に寄与する原子数が増えることに起因する。隣接するピークの間の off-Bragg による領域では、層数の数に依らず強度を殆ど持たないプロファイルが形成されている。従って、バルクの層数を変えても off-Bragg のプロファイルは変化しない事が分かる。

参考に、3 double layer に対する強度 $|F|^2$ の計算から得られた、 $(1\ 0)$, $(0\ 1)$, $(1\ 1)$ における Bragg 点の位置をまとめたものを示す。

Table. 1: $(1\ 0)$, $(0\ 1)$, $(1\ 1)$ における Bragg 点の位置 (Si は 3 double layer で計算)

(h, k)	Bragg point
$(0\ 1)$	1, 4, 7
$(1\ 0)$	5, 8
$(1\ 1)$	3, 9

Tab. 1 は各指数: $(0\ 1)$, $(1\ 0)$, $(1\ 1)$ に対して Bragg 点の位置を表にまとめたものを示している。上側の $(0\ 1)$ は Fig. 2.13 の $(0\ 1)$ に対応しており、Bragg 点の位置は $l=1, 4, 7$ である。他の指数における Bragg 点については、 $(1\ 0)$ は $l=5, 8$ 、 $(1\ 1)$ は $l=3, 9$ であった。

2.1.6 反射高速電子線回折

本研究では、BL13XU, SPring-8にて試料表面の周期性を評価する手法として反射高速電子線回折 (RHEED) を用いた。そこで、本小節では RHEED の原理に触れる。

RHEED は Fig. 2.14 に示すように、電子銃を用いて 10~100 keV のエネルギーで電子線を試料表面にすれすれ入射で照射し、前方散乱された回折パターンをスクリーンに映し出す装置である。RHEED パターンを解析する事で、試料表面の周期性、表面の平坦さ、表面のドメインサイズなどを推定する事が出来る。[52–58] また、RHEED では、LEED とは異なり薄膜の成長過程をパターン観察を通してリアルタイムで評価する事が出来る。

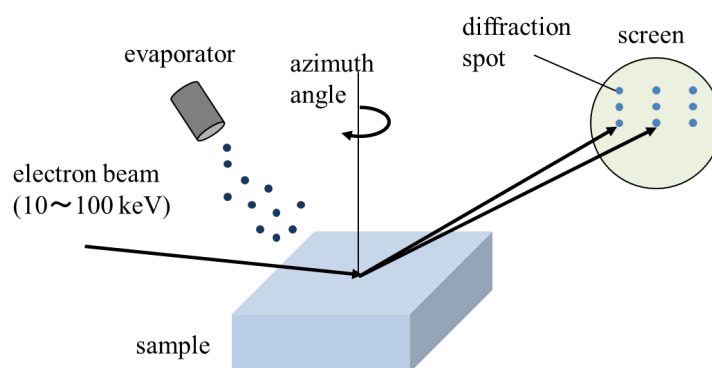


Fig. 2.14: RHEED の模式図.

2.2 走査トンネル顕微鏡の原理

走査トンネル顕微鏡 (STM) [59] は、導電性のある試料表面に原子レベルで先鋭な探針を nm オーダーで近づけ、その表面の原子構造や電子状態を実空間で直接的に観察できる装置である。歴史的には、1978 年に Binnig と Roler がジョセフソン接合の絶縁膜の局所的電流特性の評価を行い、1982 年には、 CaIrSn_4 の原子ステップの観察に成功、更にその翌年、 $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面構造の観察に成功している [60]。以下、STM の簡単な模式図を示す。STM で測定する際、バイアス電圧を印加し、その時流れるトンネル電流を検出している。探針と試料表面の間は真空のポテンシャル障壁で隔てられているが、トンネル効果と呼ばれる量子力学的な現象により、真空障壁間を電流が流れる。

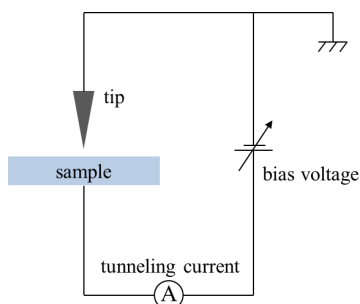


Fig. 2.15: STM の概略図.

この時、印加するバイアス電圧の符号により、流れるトンネル電流の向きが変わる。その模式図を以下に示す。Fig. 2.16 は tip, 及び sample の真空準位がそれぞれ gap で隔てられている様子を示しており、縦軸にエネルギーをとっている。

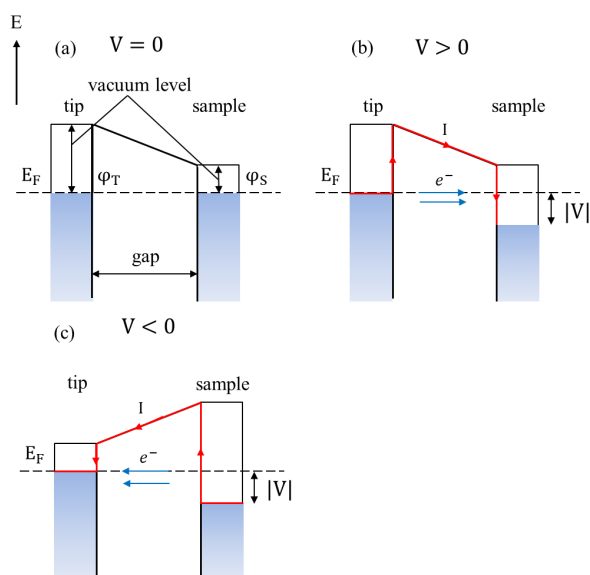


Fig. 2.16: バイアス電圧 V を印加した際のトンネル電流の流れ。(a): $V = 0$. (b): $V > 0$. (c): $V < 0$.

(a) は印加するバイアス電圧 V を 0 とした場合、(b) は $V > 0$ とした場合、(c) は $V < 0$ とした場合の模式図をそれぞれ示している。(a) の場合、tip 及び sample の Fermi 準位は等しくなるため、トンネル電流は互いに打ち消し合い、結果として電流が一方方向に流れない。(b) の場合では、正バイアスを印加する事で tip の Fermi 準位が sample の Fermi 準位よりも高くなり、tip から sample の向きにトンネル電流が流れる。(c) の場合、負バイアスを印加する事で (b) とは逆の向き、すなわち sample から tip へとトンネル電流が流れる。

この時、tip-sample 間を流れるトンネル電流の表式は

$$I \propto \frac{2\pi}{\hbar} eT \int_{E_t - e|V|}^{E_t} dE_s \rho_s(E_s + eV) \quad (2.69)$$

で与えられる。ここで、 T は透過率 (トンネル確率)、 ρ_s は試料の状態密度、 E_s は試料の Fermi 準位、 eV は印加するバイアス電圧の値をそれぞれ表している。また、上式は、トンネル電流が試料表面の $E_t \sim E_s$ 間の範囲の電子状態密度の積分値に比例する事を示している。一方で、負バイアスを印加した場合には下式となる。

$$I \propto \frac{2\pi}{\hbar} eT \int_{E_t - e|V|}^{E_t} dE_s \rho_s(E_s - e|V|) \quad (2.70)$$

STM では、試料表面の構造を topographic に捉えるだけでなく、表面の局所的な電子状態をマッピングすることが出来る。これは、 dI/dV 測定と呼ばれている。(2.69) では、STM 探針から試料表面に流れるトンネル電流 I が、下図に示す様に $E_t \sim E_s$ 間の範囲の電子状態密度の積分値 (クロスハッチしている領域) に比例する事を示している。

STM

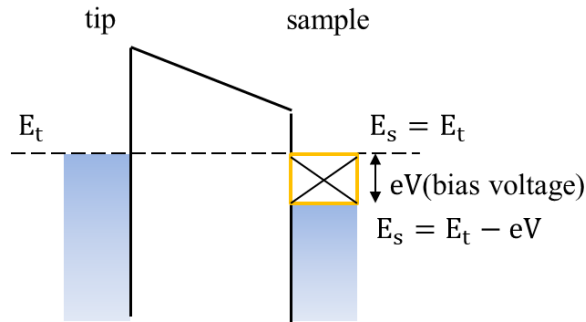


Fig. 2.17: STM 観察における、DOS の検出.

一方 dI/dV 測定では、以下に示す様に、Fermi 準位から印加されたバイアス電圧 eV に相当する電子状態密度 (DOS) から、 $e(V - \Delta V)$ における電子状態密度を差し引くことで、エネルギーが eV の時の DOS を検出している。

この時の電子状態密度 $\rho_s(E - e|V|)$ は下式で表される。

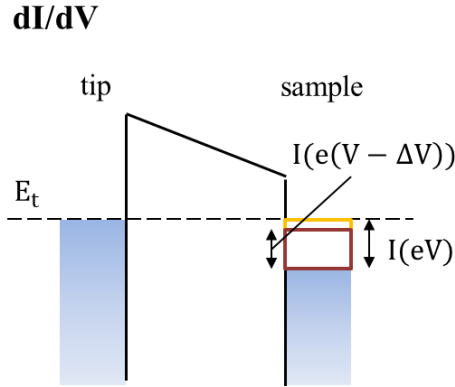


Fig. 2.18: dI/dV 測定における、DOS の検出.

$$\begin{aligned} \rho_s(E - e|V|) &\propto I(eV) - T\{e(V - \Delta V)\} \\ &= I(eV) - \left\{ I(eV) - \left. \frac{dI}{dV} \right|_{E=eV} \Delta V + \dots \right\} \simeq \left. \frac{dI}{dV} \right|_{E=eV} \Delta V \end{aligned} \quad (2.71)$$

上式は、トンネル電流 I のバイアス電圧に対する微分 (dI/dV) が DOS に比例する事を示している。エネルギー (バイアス電圧) をある値に設定し、状態密度 ρ_s を in-plane にマッピングしたものは dI/dV 像と呼ばれている。一方、試料表面上のある一点で探針を固定させ、エネルギーを連続的に変化させ、その時の状態密度 ρ_s を測定する手法は、STS スペクトルと呼ばれている。実際の測定では、印加するバイアス電圧を微小な交流電圧によって変調させ、それにより変調されたトンネル電流をロックインアンプにより求め、 dI/dV 信号を取得している。以下にロックインアンプの原理を表す模式図を示す。

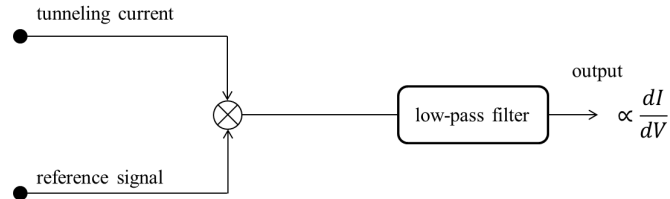


Fig. 2.19: ロックインアンプの原理.

上図において、tunneling current は入力信号のことを指し、入力信号、参照信号はそれぞれ $I(V + \Delta V) \cos \omega t$ 、 $\Delta V \cos \omega t$ で表される。ロックインアンプでは、入力信号と参照信号を掛け合わせて lowpass-filter に通すことを行っている。この掛け算を実際に行うと、

$$\begin{aligned} I(V + \Delta V) \cos \omega t \times \Delta V \cos \omega t &\simeq I(V) \Delta V \cos \omega t + \left. \frac{dI}{dV} \right|_V (\Delta V)^2 \cos^2 \omega t + \dots \\ &= \left. \frac{dI}{dV} \right|_V \frac{(\Delta V)^2}{2} + I(V) \Delta V \cos \omega t + \left. \frac{dI}{dV} \right|_V \frac{(\Delta V)^2}{2} \cos 2\omega t \end{aligned} \quad (2.72)$$

と表される。ローパスフィルターでは、(2.72) の $\cos \omega t$ 、及び $\cos 2\omega t$ による成分がカットオフされ、 dI/dV に比例する信号強度が得られる。

2.3 実験装置

本研究では、SPring-8 で使用した、BL13XU 汎用チャンバーに加えて、測定する試料の morphology や表面の構造を原子レベルで観察するために、東京工業大学 平山研究室にて STM3 号機を用いた。

2.3.1 STM3 号機

以下に本研究室で用いた、STM3 号機の概略図を示す。

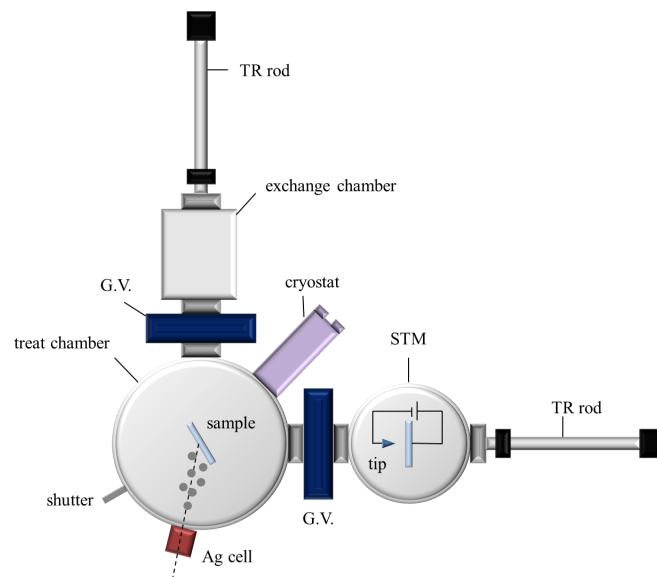


Fig. 2.20: 本実験で用いた STM3 号機の概略図.

上図は本実験で用いた STM3 号機の概略図を示している。実験装置は exchange chamber(preparation chamber)、treat chamber(base pressure は 1.0×10^{-8} Pa)、STM の 3 つで構成されており、各々が G.V.(ゲートバルブ) で仕切られている。試料ホルダに取り付けられた試料は、TR rod(トランスファーロッド) を用いて搬送する。また、treat chamber では試料を作成するために用いる。図中の shutter は Ag cell を脱ガスする際に試料表面に蒸着源からの flux が当たらないように取り付けられており、cryostat は試料温度を 100 K 程度に下げするために用いる。STM では表面の morphology や原子構造を評価する。unit の上部に LN_2 タンクが取り付けられており、このタンク内に液体窒素を流入させることで試料温度を 77 K 程度まで下げることが出来る。

2.3.2 表面 X 線回折装置

以下では、Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の CTR 散乱の測定に用いた試料作製の手順について触れる。実験は SPring-8, BL13XU 汎用チャンパー [61] で in-situ で行った (base pressure: 5.0×10^{-8} Pa)。SPring-8 では放射光を扱っているため、高強度、高輝度、指向性が強くビームが拡がりにくいといった利点を併せ持つ。高強度であることから、原子数の少ない表面層からの散乱を十分な強度で捉える事が可能となる。以下に BL13XU の表面 X 線回折装置の図 [62] を示す。

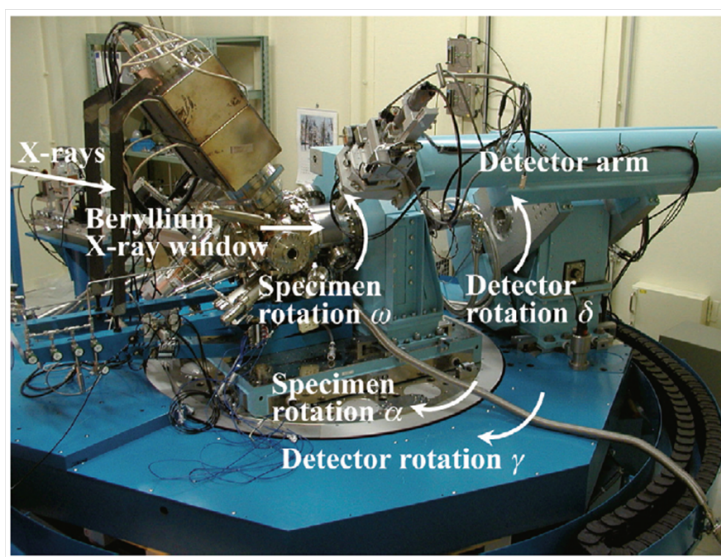


Fig. 2.21: BL13XU の汎用チャンパー. [62]

Fig. 2.21 は試料作成、及び CTR 散乱の測定に用いた BL13XU 汎用チャンパーを示している。X 線のビーム径は $100 \mu\text{m}$ 、photon energy は 25.0 keV としている。回折装置は S2+D2 回折系と呼ばれるものに分類され、S 及び D はそれぞれ試料、検出器を指す。すなわち、試料側に 2 軸、検出器側に 2 軸の計 4 軸から構成されている。図中において、X 線は”X-rays”と表記している白い矢印の方向に沿って試料表面に入射する。試料側の 2 軸によるそれぞれの回転角は ω 、 α としており、実験では ω の値を微小に変えていきながらロッキングカーブ測定 (ω scan) を行う。一方、検出器側の 2 軸による回転角はそれぞれ δ 、 γ としており、試料軸と同様、回転方向は図中に示すものとなる。本実験の回折系は左手系に従うため、ロッキングカーブ測定の際は面内方向のミラー指数 ($h k$) を入れ替えて SPEC と呼ばれる制御プログラムに入力する。

CTR 散乱の測定では、 l (out-of-plane のミラー指数) を徐々に変えながら ω -scan を行っている。これは逆格子ロッドのプロファイルを測定する事と同義である。 ω -scan で得られたロッキングカーブの積分反射強度を plot し、CTR 散乱のプロファイルを得た。一般に X 線の侵入長は数十 μm のオーダーである。分数次ロッド (FOR) からの散乱は、表面超構造からの散乱が含まれているが、 l の値が大きい領域ではバルクからの散乱も干渉する。このため、解析ではロッドの根本付近 (l の値が小さいところ) のデータを用いるのが望ましい。一方、CTR 散乱の測定を行う場合は表面、及びバルクの基本格子による構造的な情報が得られる。

3 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の X 線構造解析

本章では、SPring-8, BL13XU にて実施した Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の XRD 測定、及び X 線構造解析を行った結果について触れる。

3.1 序論

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面について

Si(111) 表面に III 族元素 (Al, Ga, In) 原子を添加させると、最表面の T_4 と呼ばれるサイトに原子が吸着し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成表面を形成する事が知られている [63–65]。一方、同じ族元素である B 原子を添加すると、最表面の T_4 サイトではなく、sub surface の S_5 サイトに占有し、安定な構造をとる事が知られている [66–68]。以下に Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面における、side view の模式図を示す。

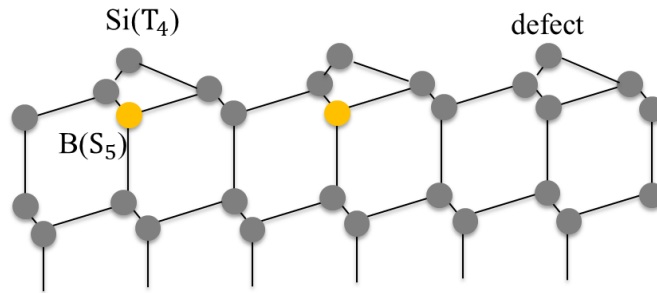


Fig. 3.1: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面構造の side view による模式図。

Fig. 3.1 は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面構造の side view による模式図を示している。図中のグレーの filled circle は Si 原子を、黄色い filled circle は B 原子をそれぞれ示している。ドーピングされた B 原子は、バルク内で均一に分散されるが、フラッシングアニールによる処理を行う事で B 原子が拡散し、結果として図中の S_5 と呼ばれる sub-surface site に占有される。一方、もともと S_5 サイトに占有されていた Si 原子は、 T_4 サイトに置換される。この時、 T_4 サイトに吸着された Si 原子から S_5 サイトの B 原子に charge(電子) が輸送される。これは、B 原子が 3 価、つまり結合する bond の数が 3 本であるにも関わらず、 S_5 サイトに占有することで 4 個の最近接の Si 原子と結合しなければならないためである。このため、 T_4 サイトの Si 原子から電子が供給される。一方、図中の右上部に示すように、 S_5 サイトに B 原子が占有されていない、Si 原子が占有されたままの欠陥構造も存在する。このため、 T_4 サイトから S_5 サイトに電子が輸送されることは起こらず、結果として最表面に未結合手 (dangling bond) が一本余った状態となる。このため、 S_5 サイトに B 原子が占有されている正常な構造とは異なり、電子状態密度が相対的に高くなっている。

実際、この Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面は、STM を用いて構造が原子スケールで観察されており、表面には、一部の S_5 サイトに B 原子が未知間のままの欠陥構造が散在し、明るい protrusion として現れている [23, 68–70]。また、この欠陥密度はアニーリングのプロセスによりある程度コントロールできることが報告されている [69]。以下にその結果を示す。

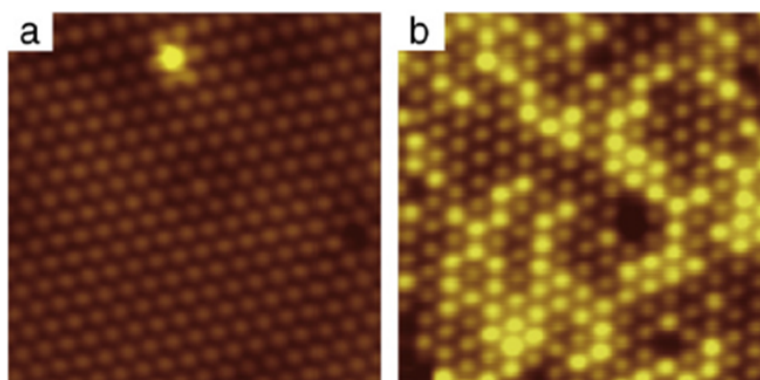


Fig. 3.2: 異なるアニールの条件下に対する $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で観察した STM 像.(a): -0.1 K/sec のレートで降温した場合.(b): -100 K/sec のレートで降温した場合 [69].

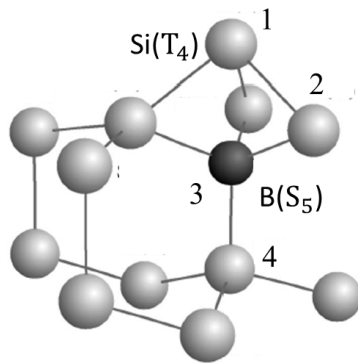
Fig. 3.2 は異なるアニールの条件で作成された、2 種類の $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の STM 像を示している。スキャンサイズは $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 、バイアス電圧は $+2.0 \text{ V}$ としている。表面の清浄化の手順は、まず 1450 K で 20 sec フラッシングを行った後、 1230 K で 10 min アニール処理を行っている。その後、(a) では -0.1 K/sec のレートで降温し、(b) では -100 K/sec のレートで降温している。図から、温度を下げるレートが低い方が欠陥の数が明らかに少ない事が分かる。これは、降温させるレートが低い程、 1450 K のフラッシングを行う事で析出された B 原子が S_5 サイトに占有される割合が高くなることを示している。

観察された欠陥構造は、実験的にその数をコントロール出来ることが示されたが、完全に欠陥の無い表面を作成する事は現時点では報告されていない。従って、実験で作成された $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面には欠陥構造が常に混在するものと考えられる。

先行研究の示す、格子緩和を許した場合の $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造について

上で述べた $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面について、格子緩和を許した場合の構造モデルが理論・実験による先行研究から提唱されている。そこで、本小節では報告されている構造について述べる。

Shi ら [71] は、DFT 計算により $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の構造最適化を行った。計算から得られたモデル図を以下に示す。



label	DFT	LEED IV	XRD
1	0.21	0.25 ± 0.10	0.06 ± 0.20
2	-0.38	-0.30 ± 0.10	-0.17 ± 0.20
3	-0.42	-0.50 ± 0.10	
4	-0.08	-0.34 ± 0.10	

Fig. 3.3: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の最適化された構造モデル [71]

Fig. 3.3 は DFT 計算により得られた、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面構造のモデルを示している。グレーの丸は Si 原子、黒い丸は B 原子をそれぞれ示している。最表面の Si adatom は T_4 サイトに占有され、B 原子は S_5 サイトに占有されている。Shi らの報告では得られた構造について各層の Si 原子、 S_5 サイトの B 原子による面直方向の緩和の向きやその大きさ、また結合長や層間距離などが詳細に述べられているが、本小節では一例として図中右側に示す各原子 (1,2,3,4) の面直方向の変位の向きやその大きさについて述べる。1 で示す、最表面の T_4 サイトに占有されている Si 原子は bulk 格子による位置から真空側 (上向き) に 0.21 Å 変位している。一方で、3 で示す S_5 サイトに占有されている B 原子は、bulk 格子による位置から下向きに 0.42 Å 変位している。2 及び 4 で示すその他の原子については B 原子の場合と同様、bulk 側に変位している。table から、これらの原子変位の向きや大きさは、その他の DFT 計算・LEED の IV 解析、Photoelectron-diffraction(PED) によるスペクトル解析による先行研究の結果と一致している [72–74]。

上記より、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面による理論計算、及び実験による解析からでは統一的な (同様なトポロジーの) 構造が得られている事が分かった。しかしながら、問題点としてこれまでの先行研究では S_5 サイトに Si 原子が占有されている欠陥構造を考慮して構造解析を行っていない事が挙げられる。そこで、本研究では Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面に対して X 線による CTR 散乱の測定を行い、構造解析では欠陥による構造も考慮して最小二乗法による fitting 計算を行った。

3.2 実験

実験は超高真空下 (base pressure: 5.0×10^{-8} Pa) で行った。測定に用いる試料は、 $1/3$ ML の B 原子が添加された $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 試料 (抵抗率: $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。以下、試料のアニーリングによる処理手順を示す。

1. $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面を 600°C で 10 hrs 以上 out gas させた。
2. 表面の清浄化を行うため、通電加熱機構を用いて $1250^\circ\text{C} \times 5 \text{ sec}$ で数回フラッシングし、その後 $950^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 、 $900^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ のアニール処理を行った。
3. $0.1 \text{ A}/10 \text{ sec}$ のレート ($10 \sim 15 \text{ K/sec}$ に相当) で試料温度を下げた。

上記の手順で試料表面の清浄化を行った後、表面の周期性を評価する事を目的として RHEED パターン観察を行った。尚、電子線のエネルギーは 15 keV 、入射方位を $[1\bar{1}0]$, $[11\bar{2}]$ とした。

RHEED パターンを観測した後、X 線による CTR 散乱の測定を行った。この時、photon energy は 25.0 keV 、X 線の波長は 0.495 nm とした。以下に測定したロッドを図にまとめたものを示す。

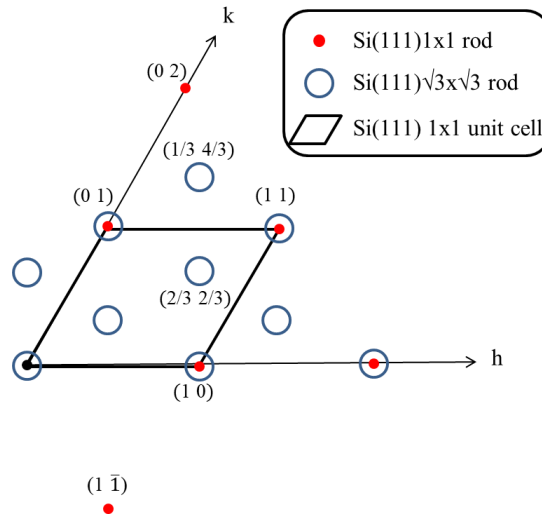


Fig. 3.4: in-plane による $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面のロッドの配列.

上図は in-plane による $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面のロッドの配列の模式図を示している。赤い filled circle、青い open circle はそれぞれ $\text{Si}(111)1 \times 1$ 、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ によるロッドを示している。また、面内のミラー指数 ($h k$) は右手系で表記している。今回、本研究では $\text{Si}(111)1 \times 1$: $(1 0)$, $(0 1)$, $(1 \bar{1})$, $(1 1)$ 、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$: $(2/3 2/3)$, $(4/3 1/3)$ ロッドで測定を行った。

3.3 結果と考察

本節では、STM3 号機による $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 試料表面の観察結果、RHEED パターンの観察結果、X 線 CTR 散乱による測定結果とその構造解析を行った結果に触れる。

3.3.1 STM 観察結果:欠陥密度の評価

以下に、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の STM 観察を行った結果を示す。

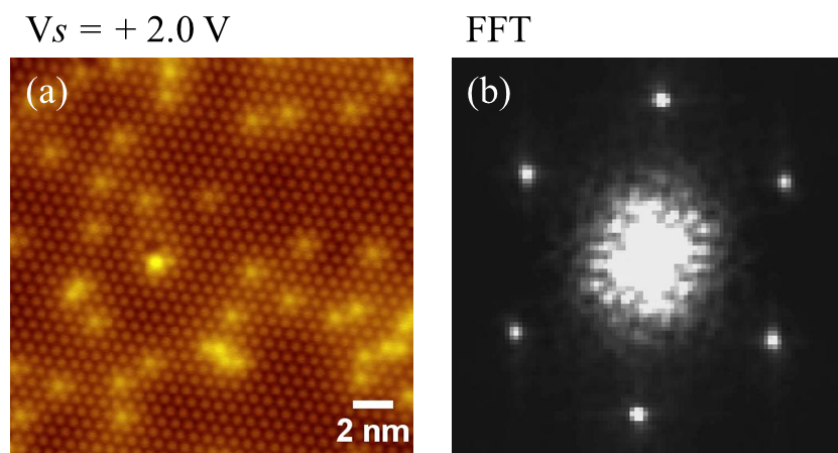


Fig. 3.5: (a): $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面の STM 像. バイアス電圧は+2.0 V, スキャンサイズは $20 \times 20 \text{ nm}^2$. (b):(a) に示した STM 像における FFT 像.

Fig. 3.5(a) は Ag を成長させる前の、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の STM 像を示している。スキャンサイズは $20 \times 20 \text{ nm}^2$ であり、バイアス電圧は+2.0 V としている。アニールの処理手順は SPring-8 で実施したものと全く同じとしている。測定は室温で行った。図を見てみると、規則正しく配列されている暗い protrusion と、散在している明るい protrusion が現れている。この暗い protrusion は、Fig. 3.1 の S_5 サイトに B 原子が占有されている構造に対応する。また、Fig. 3.5(b) に示す FFT 像からこの構造の周期性が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性を有している事が分かった。実際に観察した像に対して line profile を引いたところ、凹凸の周期性の平均値は 0.672 nm であった。これに対する理論値は、 $\text{Si}(111)1 \times 1$ の格子定数: 0.384 nm の $\sqrt{3}$ 倍の 0.665 nm であることから、観察された表面の周期性は確かに $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ となっていた。一方、明るい protrusion は、 S_5 サイトに原子が未置換のままである、欠陥構造に対応している。図に示す STM 像により評価した結果、欠陥構造の数密度は 10 % 程度である事が分かった。従って、SPring-8 で作成した試料表面に現れている欠陥密度は ~10 % 程度であると考えられる。

3.3.2 RHEED パターンによる観察結果

本小節では、SPring-8 で作成した $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 試料表面に対して行った RHEED パターン観察の結果、及びその考察について述べる。以下に 15 keV の入射エネルギーで観測された RHEED パターンを示す。

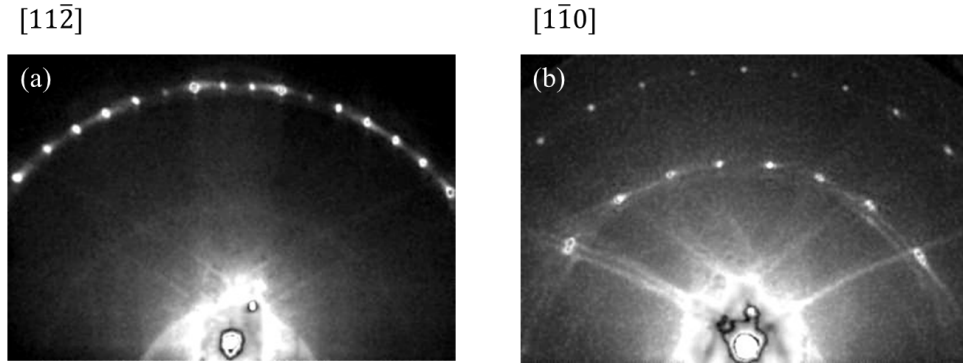


Fig. 3.6: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の RHEED pattern. 電子線のエネルギーは 15 keV とした.(a): 電子線の入射方位を $[11\bar{2}]$ として観測した場合.(b): 電子線の入射方位を $[1\bar{1}0]$ として観測した場合.

Fig. 3.6 は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面で観測した RHEED pattern を示しており、電子線のエネルギーは 15 keV としている。(a) は電子線の入射方位を $[11\bar{2}]$ とした場合、(b) は $[1\bar{1}0]$ とした場合の観測結果をそれぞれ示している。どちらの pattern においても円弧上に並んだ回折 spot が観測されている。

観測された pattern が $\sqrt{3}$ の周期性を有しているかどうかについて調べるため、実際に Ewald の作図法を用いてどのような pattern が観測されるのか検討した。以下に in-plane による Ewald の作図を行った模式図を示す。

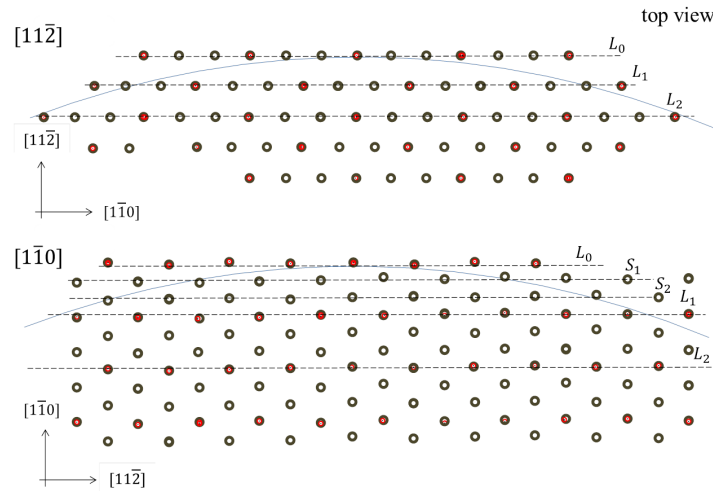


Fig. 3.7: Si(111) 表面による逆格子点に対して行った、in-plane による Ewald の作図.

上図は Si(111) 表面による逆格子点に対して行った、in-plane による Ewald の作図を行った模式図を示している。上側の図は $[11\bar{2}]$ 入射に対して行った Ewald の作図を、下側の図は $[1\bar{1}0]$ 入射に対して行った Ewald の作図をそれぞれ示している。この時の、青い実線で示す Ewald 球の半径は 627 nm^{-1} であり、これは自由電子の Fermi エネルギーの式 ($E = \hbar^2 k^2 / 2m$) に対して $E=15 \text{ keV}$ として k について解くことで得られた値である。尚、作図はこの半径の値と Si(111) 表面の逆格子ベクトルの値の大小関係を考慮して行った。

次に、out-plane による Ewald の作図を行ったものを以下に示す。

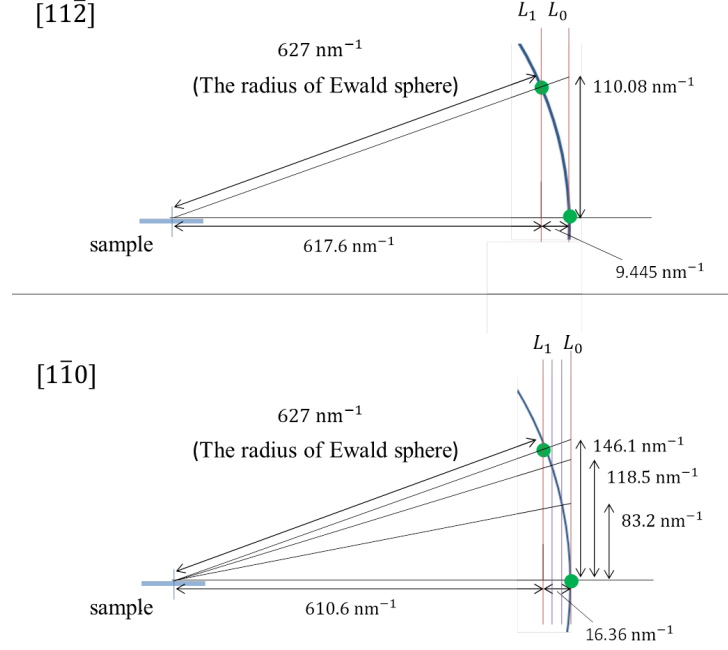


Fig. 3.8: Si(111) 表面による逆格子点に対して行った、out-plane による Ewald の作図。

Fig. 3.8 は Si(111) 表面に対して行った、out-plane による Ewald の作図を行ったものを示している。水平線に対して垂直方向に半無限に伸びる逆格子ロッドが Ewald 球に交わる様子を示しており、 $[1\bar{1}0]$ 入射における模式図の紫色の実線は $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超格子によるロッドを示している。 L_0 、 L_1 はそれぞれ 0 次、1 次のラウエゾーンを指す。右側に示してある数値は、 L_0 で示すロッド上の、各ラウエゾーンに対する水平線から Ewald 球までの交点の高さを示している。

Fig. 3.7、及び Fig. 3.8 に示す Ewald の作図を元にして描いた、各入射方位に対する RHEED pattern の模式図と、実際に観測された RHEED pattern と並べたものを以下に示す。Fig. 3.9 は観測した $[11\bar{2}]$ 及び $[1\bar{1}0]$ 入射による RHEED pattern とその模式図を並べたものを示している。実際に観測された pattern 中の spot 間距離を pixel 単位で求め、理論値と比較して 1 pixel 辺りの波数を算出し、その縮尺値を縦方向の縮尺値に当てはめたとこ、 $[11\bar{2}]$ 方位で観測された pattern は L_1 (一次のラウエゾーン) に対応する事が分かった。一方、 $[1\bar{1}0]$ 方位で観測された pattern は、模式図中の S_1 及び S_2 で示す超格子反射の spot に対応する事が分かった。

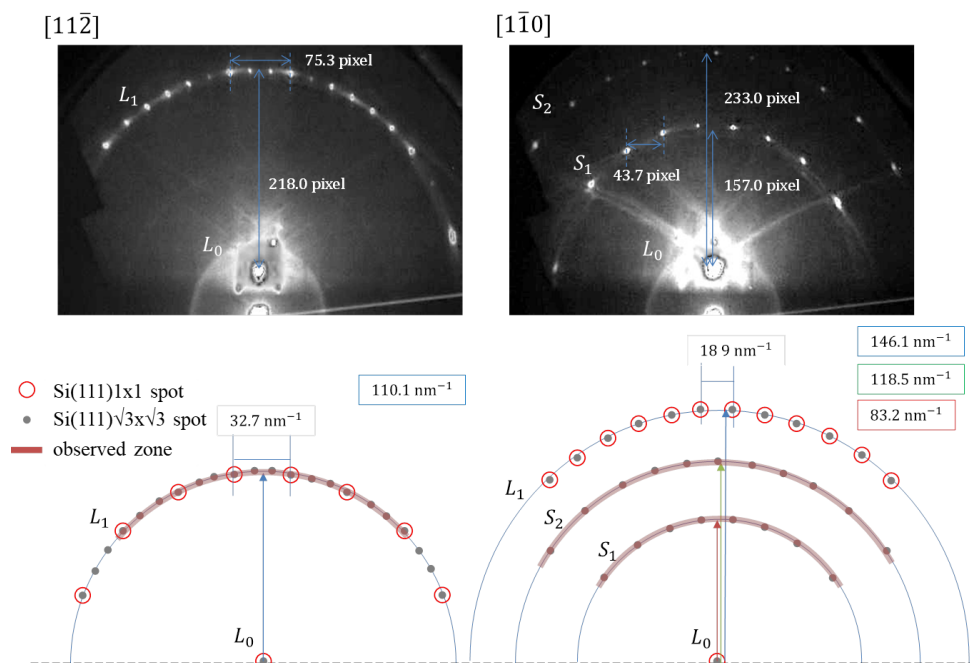


Fig. 3.9: $[11\bar{2}]$ 方位、 $[1\bar{1}0]$ 方位による RHEED pattern、及び Ewald の作図を参考にして描いた RHEED pattern の模式図。

以下に、Fig. 3.9 に示した $[11\bar{2}]$ 及び $[1\bar{1}0]$ それぞれの RHEED パターンと対応する模式図との相違点、及び共通点を箇条書きにまとめる。

$[11\bar{2}]$ 方位による RHEED パターンとその模式図について

- 実際の RHEED パターンでは 0 度で電子線が入射されていないため、鏡面反射点の位置が異なっている。
- 実際の RHEED パターンでは 1 次のラウエゾーンによる回折パターンのみが現れており、これは模式図とは相違していない。
- 実際の RHEED パターンでは、所々に強度の弱い反射が観測されている。しかしながら、これが超格子反射によるものなのか特定する事は困難である。

$[1\bar{1}0]$ 方位による RHEED パターンとその模式図について

- 実際の RHEED パターンでは 0 度で電子線が入射していないため、鏡面反射点の位置が異なっている。
- 実際の RHEED パターンでは 0 次と 1 次のラウエゾーンの間に現れるものと思われる、超格子反射による回折点のみが観測されている。

- 実際の RHEED パターンでは、スクリーン幅の限界上、1 次のラウエゾーンによる基本格子反射による回折点は現れていない。

上記より、 $[11\bar{2}]$ 、 $[1\bar{1}0]$ それぞれによる RHEED パターンは模式図に示すパターンを再現しており、更に $[11\bar{2}]$ 、 $[1\bar{1}0]$ から測った spot の間隔比が理論値に一致していたことから、観測されたパターンは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性を有している事が確認された。

3.3.3 X 線 CTR 散乱による測定結果・解析

RHEED により試料表面の周期性が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ であることを確認した後、X 線による CTR 散乱の測定を行った。測定したロッドは Fig. 3.4 に示したように、 $\text{Si}(111)1 \times 1$: $(1\ 0)$, $(0\ 1)$, $(1\ 1)$, $(1\ \bar{1})$, $(2\ 0)$ 、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$: $(2/3\ 2/3)$, $(1/3\ 4/3)$ の計 7 本である。以下に生データによる全てのロッドの CTR 散乱の profile を示す。

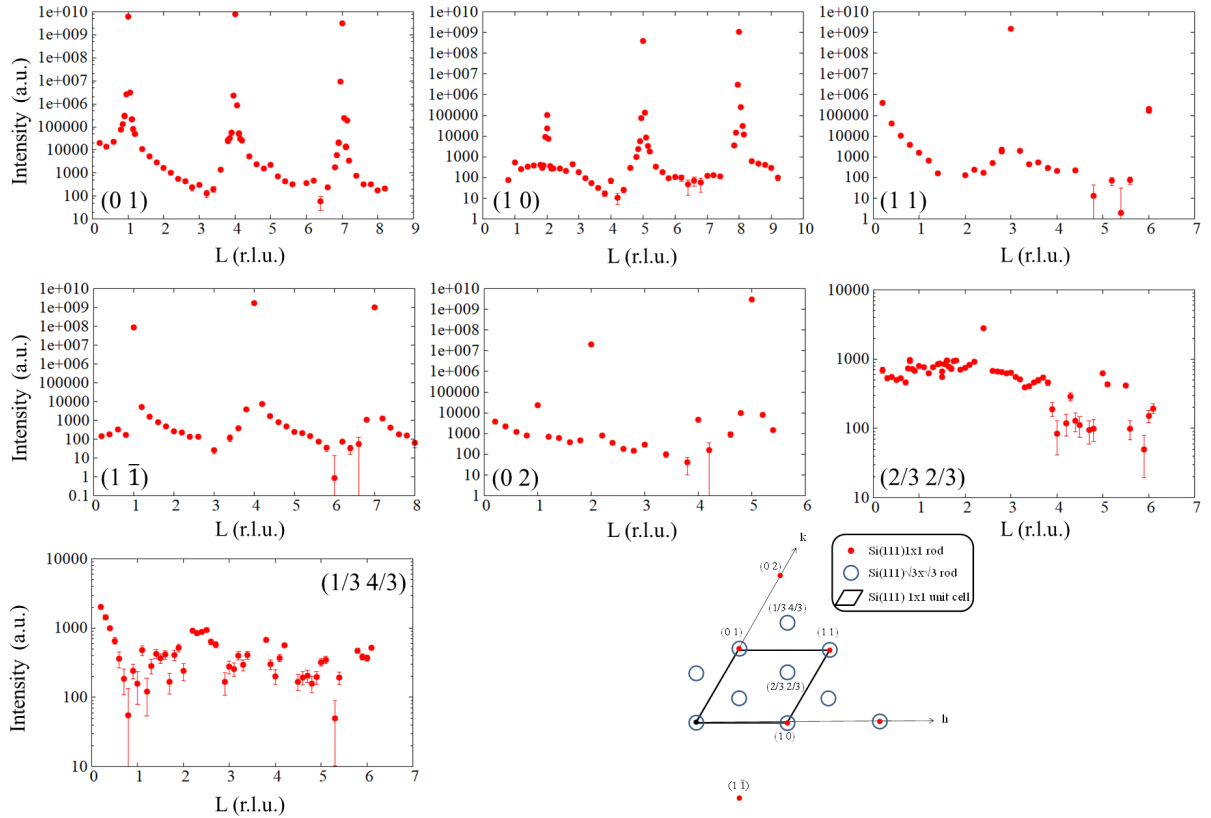


Fig. 3.10: $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で測定した、全てのロッドによる CTR 散乱の profile.

Fig. 3.10 は $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面上で測定した、全てのロッドによる CTR 散乱を示している。グラフの横軸は L (ミラー指数)、縦軸は回折強度である。個々の plot は、ロッキングカーブ測定で観測されたピークの積分強度を反映している。整数次のロッドによる profile を見てみると、 L が丁度整数値のところで等間隔に Bragg peak が現れている。

一方、分数次のロッドでは Bragg 点は現れていない。これは分数次では表面の超構造 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ lattice) による散乱強度のみを測定しているためである。

解析に用いる rod の選定

Fig. 3.10 に示した CTR 散乱の profile から、解析 (最小二乗法による fitting 計算) に用いる rod の選定を行った。結果、解析に用いるロッドは $(1 \bar{1})$ 、 $(1 0)$ 、 $(2/3 \ 2/3)$ とした。以下、その他の解析に使用しないことに決定したロッドについて、その根拠を各ロッド毎に述べる。

$(0 \ 1)$ rod

$(0 \ 1)$ ロッドについては、 L (ミラー指数) $=0.4 \sim 1.4$ の範囲にかけて生データに double peak が観察された。また、このロッドは解析に使用した $(1 \bar{1})$ ロッドと 3 回対称で等価なため、fitting 計算には使用しないことにした。以下に、double peak が観測された典型的な生データを示す。

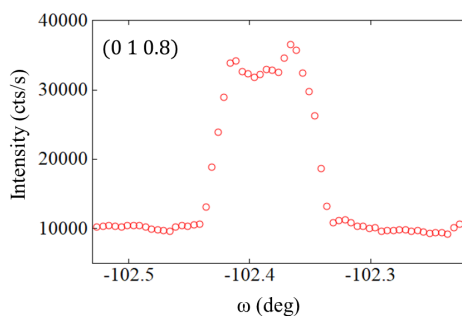


Fig. 3.11: $(0 \ 1 \ 0.8)$ で測定したロッキングカーブの生データ.

Fig. 3.11 は $(0 \ 1 \ 0.8)$ で測定したロッキングカーブの生データを示している。図から、明らかに 2 つのピークが合わさった形状のスペクトルになっている事が分かる。通常はシングルピークのみが観察されるため、図に示す様な形状のロッキングカーブによる plot は用いないことにした。

$(1 \ 1)$ rod

$(1 \ 1)$ ロッドについては、 $L=1.2 \sim 4.4$ の範囲にかけてロッキングカーブデータに dip が現れていた。以下にその形状を持つ典型的なデータを示す。

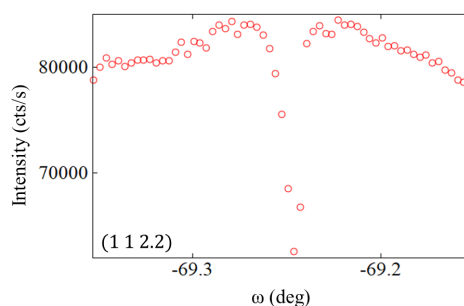


Fig. 3.12: $(1\ 1\ 2.2)$ で測定したロッキングカーブの生データ.

Fig. 3.12 は $(1\ 1\ 2.2)$ で測定したロッキングカーブの生データを示している。図を見ると明らかにピークではなく、鋭い dip が観測されている事が分かる。このような dip は CTR の $(1\ 1)$ ロッドにおいてのみ観測された。従って、dip の形成の原因は格子の out-of-plane の歪みの影響によるものと考えられる。今回は、dip の形成されているデータを解析に用いると CTR 散乱の prpfile が変化し、R 因子が下がらないことの一因になると考え、解析から外すことにした。

$(0\ 2)$ rod

$(0\ 2)$ ロッドについては、 $L=2.4$ 以降からロッキングカーブにピークが観測されなくなったため、解析から外すことにした。以下にその典型的なデータを示す。

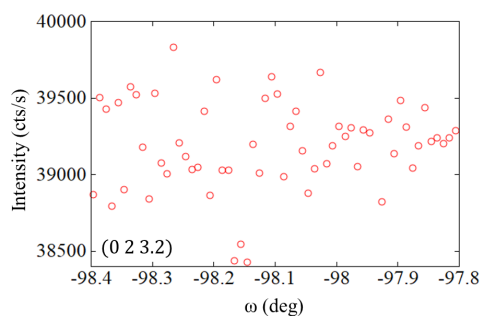


Fig. 3.13: $(0\ 2\ 3.2)$ で測定したロッキングカーブの生データ.

Fig. 3.13 は $(0\ 2\ 3.2)$ で測定したロッキングカーブの生データを示している。図から、明らかにピークが観測されていない事が分かる。このような形状のデータは、上述した様に $L=2.4$ 以降にかけて頻繁に散見された。よって、解析から外す方針にした。

(1/3 4/3)rod

(1/3 4/3)rod の data には、上述した様な double peak、及び dip が観測されることは無かった。しかしながら、解析に使用した同じ分数次の L(2/3 2/3) ロッドと生データを比較すると、明らかにピーク強度が弱いことが分かった。以下にその一例を表す図を示す。

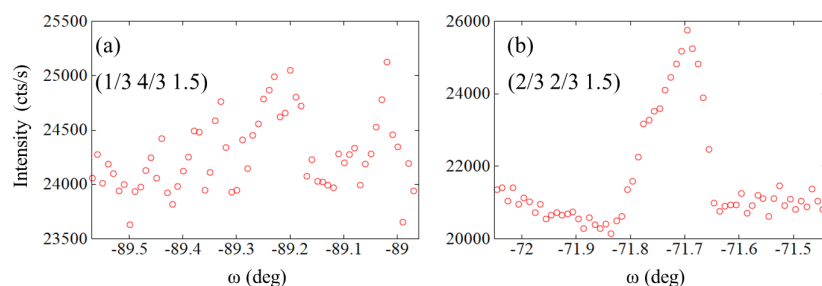


Fig. 3.14: (a): (1/3 4/3 1.5) で測定したロッキングカーブの生データ.(b): (2/3 2/3 1.5) で測定したロッキングカーブの生データ (比較のために示した).

Fig. 3.14 は (1/3 4/3 1.5) で測定したロッキングカーブの生データを示している。ピーク強度について、解析に使用した (2/3 2/3 1.5) による生データと比較すると明らかに強度が弱い事が分かる。このような傾向は、図に示すもの以外にも他の L の値によるデータでしばしば散見された。これより、(1/3 4/3) ロッドの profile は解析に用いないことにした。

上記より、本研究では解析 (最小二乗法による fitting 計算) に用いるロッドとして、(1 0)、(1 $\bar{1}$)、(2/3 2/3) を採用した。

生データの background 処理

ここでは、解析に使用した (1 0)、(1 $\bar{1}$)、(2/3 2/3) ロッドによる plot に対して、生のロッキングカーブデータに対して行った background 処理の詳細について述べる。background を差し引く手法として、始めにピーク以外の部分の強度データを高次関数で fit する事を行った。以下に、一例として (1 0 5.8) に対して処理を行った結果を示す。

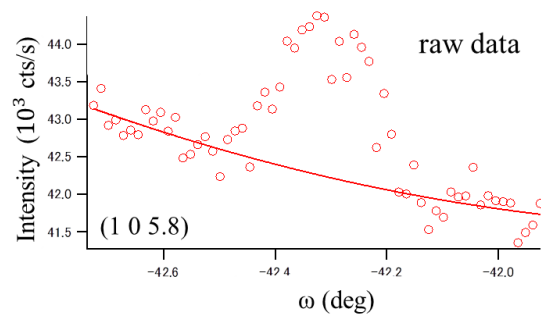


Fig. 3.15: (1 0 5.8) のロッキングカーブ (raw data) に対してピーク以外の plot を高次関数で fitting したもの。

上図は (1 0 5.8) のロッドで測定したロッキングカーブの生データを Igor で数値 plot したものであり、赤い実線はピーク以外の部分 (=background) を 3 次多項式で fit させたものである。このようにして得られた fitting 関数を数値化し、その値を生データによる強度から差し引く事を行った。その結果を以下に示す。

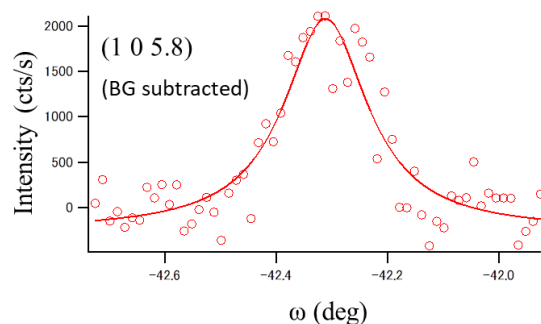


Fig. 3.16: (1 0 5.8) のロッキングカーブ (raw data) に対して background を差し引いて plot したもの。赤い実線は Lorentzian fit を表す。

Fig. 3.16 は生データからバックグラウンドを差し引く事で得られた (1 0 5.8) のロッキングカーブのデータを示しており、図中の赤い実線は数値 plot に対して Lorentz 関数で fitting を行った結果を示している。Fig. 3.15 と Fig. 3.16 をそれぞれ比較すると、background を差し引いたことでピークの左右の部分による強度がそれぞれ揃っている事が分かる。

上記に示した background 処理を解析に用いる全てのロッドの profile に対して行った。その結果を、background を差し引く前の profile と並べて示す。

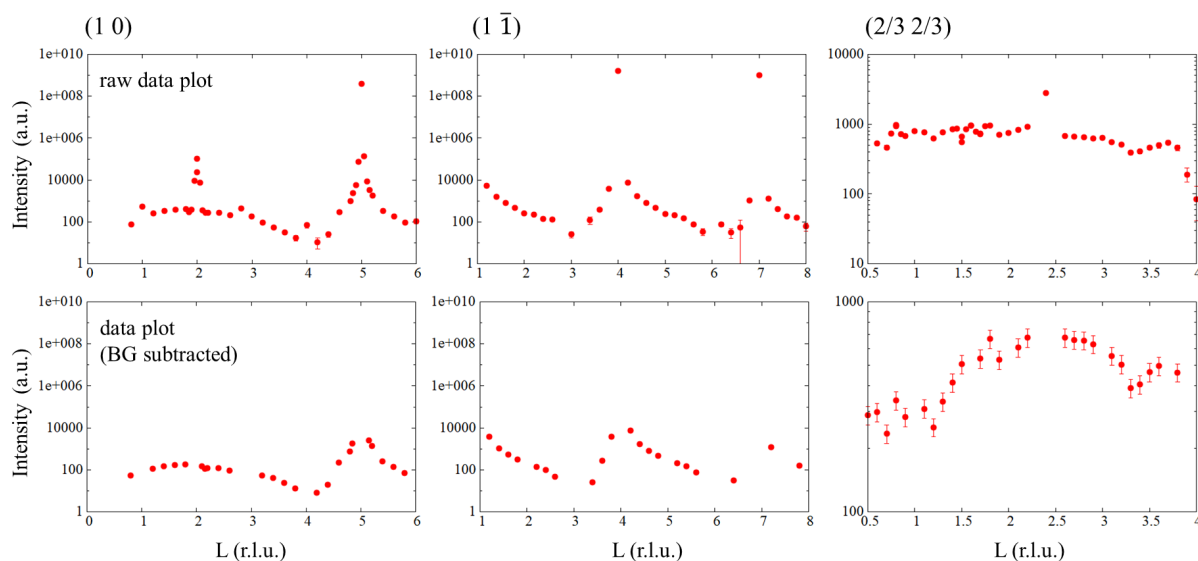


Fig. 3.17: (上段):生データで plot した場合の CTR 散乱の profile.(下段):background 処理後による、CTR 散乱の profile.

Fig. 3.17 は生のロッキングカーブデータによる強度データを用いて CTR 散乱のグラフに plot した結果 (上段) と、background 処理を行った後の強度データを用いて、グラフに plot したものの結果 (下段) をそれぞれ示している。尚、background 処理を行った後の profile に対して、ロッキングカーブの形状を見てシングルピークが明瞭に観測されていない plot は省略した。更に、Bragg 点近傍の data は、主にバルク層からの散乱が強いため、この plot も省略した。図から、background 処理を行う事で $L(2/3\ 2/3)$ rod においては特に profile が変化している事が分かる。解析では、この background 処理後による profile を用いることにした。

CTR 散乱による profile の計算結果・構造解析

前小節に示した $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の CTR 散乱によるプロファイルを用いて、最小二乗法による fitting 計算を行い、構造解析を行った。始めに、計算に採用した初期構造の模式図を以下に示す。

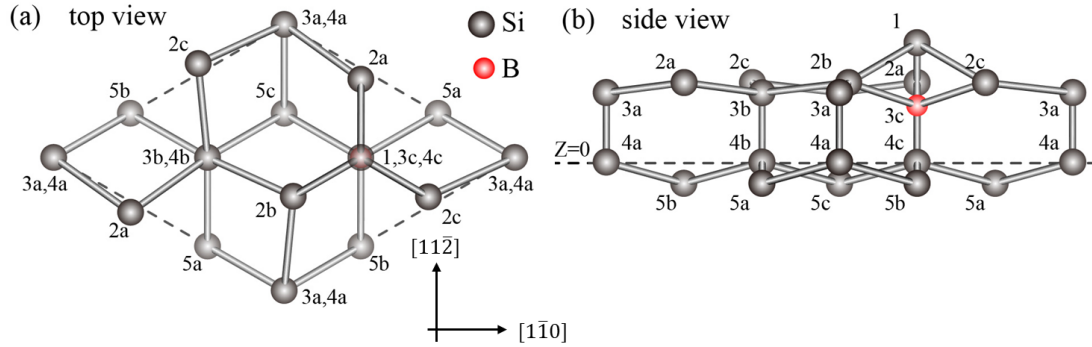


Fig. 3.18: fit 計算に採用した Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の初期構造.(a): top view から見た場合.(b): side view から見た場合.

Fig. 3.18 は fit 計算の初期構造に採用した、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面のモデル図を示している [71]。計算用のプログラムに入力する構造として、表面層は図中の 4th layer から最表面の Si adatom までによる座標値を、バルク層は 4th layer より下層の Si(111)1 $\times$ 1 理想格子による座標値 (3 double layer) を用いた。尚、Si はダイヤモンド構造をとることから、2つの fcc 格子が互いに 1/4 の長さだけずれた原子配置をとる。Si(111)1 $\times$ 1 格子の層間距離は 0.314 nm であることから、例えば Fig. 4.18(b) の 3a-4a、及び 2a-3a の理想格子に対する長さはそれぞれ

$$\begin{aligned} 0.314 \times \frac{3}{4} &= 0.236 \text{ nm} \\ 0.314 \times \frac{1}{4} &= 0.078 \text{ nm} \end{aligned} \quad (3.1)$$

となる。この格子のスタッキングは、fcc では ABC $\cdots$ であるのに対して AA'BB'CC' $\cdots$ に相当し、これを 1 unit としている。ここで、AA'(BB', CC') は面内の原子配置が全く同じことを表す。AA' に相当する層間距離は Si(111)1 $\times$ 1 格子の層間距離に相当する。従って、AA'BB'CC' における層間距離は

$$0.314 \times 3 = 0.9406 \text{ nm} \quad (3.2)$$

に相当し、計算ではこの部分までの構造パラメータを入力している。

序論で触れた様に、これまでの先行研究では、ドーパされた B 原子は最表面の T_4 サイトでなく、第三層目の S_5 サイトに占有し、代わりに Si 原子が T_4 サイトに占有される構造が最安定であることが提唱されている。しかしながら、実際の表面には S_5 サイトに B でなく Si 原子が占有されている欠陥構造が必然的に存在し、これは STM では明るい protrusion として観察されている。また、欠陥の数はアニールの時間や温度により制御することが出来る。このため、欠陥による構造を定量的に加味し、最小二乗法による fitting 計算を行い、欠陥構造が正常な構造 (S_5 サイトに B 原子が占有されている構造) に与える影響の有無を調べる事は、より realistic な系で計算したという点で興味深いと言える。そこで本研究では、これまで提唱されている正常なドメインに加えて、欠陥によるドメインも加味して計算する事を行った。以下では簡単のため、正常なドメインを”B-structure”、欠陥によるドメインを”defect-structure”と呼ぶことにする。尚、計算では 2つのドメインを扱っている事になる。これは以下に示す (3.3) 式の N=2 の場合に相当する。

$$I_j(\lambda_j) = s_j R^2 \{f(\alpha_1 |A_1(\lambda_j)|^2 + \alpha_2 |A_2(\lambda_j)|^2) + (1-f)|\alpha_1 A_1(\lambda_j) + \alpha_2 A_2(\lambda_j)|^2\} \quad (3.3)$$

fit 計算では、(1 0), (1 $\bar{1}$), (2/3 2/3)rod によるプロファイルを用いた。B-structure、defect-structure の初期構造は過去の DFT 計算による結果を元にした構造 parameter を採用した [71,72]。Shi ら [71] による B サイトの構造モデルでは、Fig.3.18(b) の 1 で示す Si アダトムが理想格子の位置から真空側に変位し、3c で示す B 原子、及び 2a,2b,2c,4c で示す Si 原子がバルク側に変位する事が報告されている。その他の先行研究においても、同様な計算結果が理論・実験の両側面から得られているが、Shi らの計算結果には、層間距離や結合長、結合角といった構造 parameter が豊富に tabulate されており、それらを踏まえた上で得られた構造の妥当性を議論している。これより、本研究では Shi らによる計算結果を初期構造に採用した。一方、defect-structure の初期構造については Lyo ら [74] による DFT 計算結果を参照した。これは、回折による実験では defect-structure のみの散乱を抽出する事は出来ないためである。実際、実験で defect-structure の構造を報告している先行研究は存在しておらず、理論計算においても Lyo らによる報告以外はこのサイトについては論じられていない。

計算で着目している Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面構造の unit cell 内に含まれている各層の原子配置は、international table より p3(3 回対称) に該当する。これより、本研究では各層に入力する原子座標値について、p3 の対称性を加味した。

SISReX に入力する B-structure 及び defect-structure の占有率については、SPring-8(STM3 号機) で実施したアニーリングの温度、時間からそれぞれ 90 %、10 %とした。また、Fig.3.18(b) の side view の模式図において、今回の計算で緩和した表面垂直方向の (free にした)parameter は、1(adatom),2c,3a,3b,3c(B),4c とした。一方、面内方向については、2c のみとした。その他の層については過去に SISReX ではない以前の計算プログラム (Leasq:B-structure のみに対して計算可能なプログラム) を用いて in-plane を緩和させて計算を行った結果、構造パラメータが初期値に収束していたためである。これより、SISReX では 2c 以外の層は in-plane に緩和しない方針とした。また、その他の 2a,2b については、p3 対称性におけるワイコフ記号を考慮すれば全て等価となるため、結果として 2c のみを SISReX に入力すればよいことになる。以下、第二層目の Si 原子のユニットセルの模式図を示す。

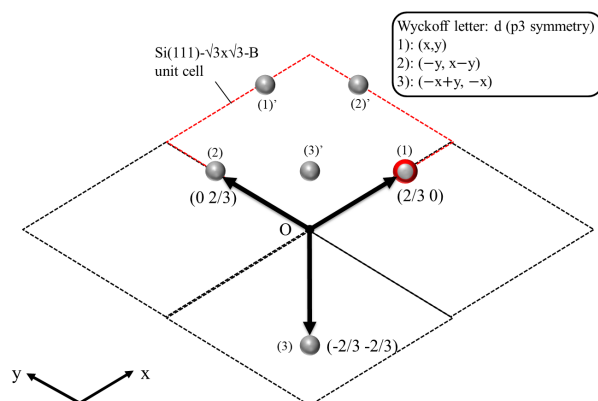


Fig. 3.19: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面構造における、第二層目の unit cell. 赤枠は SISReX による fit 計算で着目している unit cell. 赤枠で囲ってあるグレーの filled circle は SISReX による fit 計算で入力している Si 原子. 図中の (2)、(3) はそれぞれ (1) に等価であり、(1)' 及び (2)' はそれぞれ (1)、(2) に並進対称な関係にある.

Fig. 3.19 は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面構造における、第二層目の unit cell の模式図を示している。赤い点線で示すひし形は、SISReX による fit 計算で着目している Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位格子を示しており、(1) で付している、赤で囲ってあるグレーの filled circle は SISReX による計算プログラムに入力した Si 原子を示しており、その座標値は $(2/3, 0)$ である。この時のワイコフ記号は d となり、international table を参照すると (1) に示す Si 原子に等価な原子の座標値は、(2): $(0, 2/3)$ 、及び (3): $(-2/3, -2/3)$ となる。また、(3) の座標値を並進 $(x+1, y+1)$ させると (3)': $(1/3, 1/3)$ となる。更に、(1) の座標値を並進 $(x, y+1)$ 、同様に (2) の座標値についても並進 $(x+1, y)$ させれば、それぞれ (1)', (2)' に原子位置が移ることになる。これより、(1) で示す Si 原子は、他の unit cell に含まれる全ての原子と等価であり、従って計算では (1) による座標値のみを入力すればよいことになる。尚、fitting 計算では Shi ら [71] による DFT 計算結果に準拠し、図中の y 方向のみを緩和させることにした。

計算結果を以下に示す。

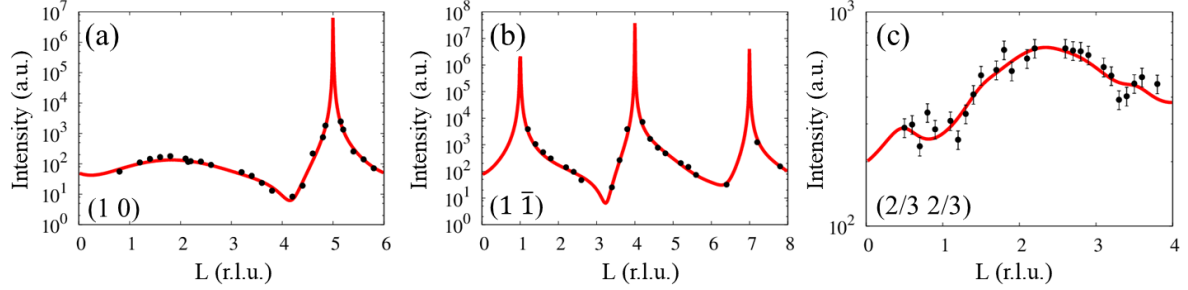


Fig. 3.20: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で測定した CTR 散乱プロファイルの fit 結果.(a): (1 0),(b): (1 $\bar{1}$),(c): (2/3 2/3).

Fig. 3.20 は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で測定した CTR 散乱プロファイルに対して fit した結果を示している。黒い丸は実験 plot、赤い実線は fit カーブをそれぞれ示しており、R 因子の値は 0.15 であった。また、計算前に入力した B-structure 及び defect-structure の占有率は、殆ど初期値 (B サイト:90 %, defect サイト:10 %) に収束していた。これより、SPring-8 で作成した試料表面上の欠陥密度が 10 % 程度であることが考えられる。fit 計算から得られた Si(111)-B 表面構造の parameter を元に、各原子の層間距離や結合長などを算出した。また、得られた結果をこれまでの先行研究と比較し、table にまとめた。以下にその結果を示す。

Table. 2: B-structure 及び defect-structure の構造パラメータ [$\text{\AA}$]. $\Delta z_1, \Delta z_{2b}, \Delta z_{3c}, \Delta z_{4c}$ は ideal lattice からの変位量を示す. Δr は ideal lattice からの面内の変位量、d, z, θ はそれぞれ原子間距離、層間距離、結合角を表す.*PED: Photoelectron diffraction による結果.

label	this study (B-structure)	LEED IV [73]	PED [72]	XRD [75]	DFT [71]	DFT(2) [74]	this study (defect-structure)	DFT(2) [74]
Δz_1	0.22 ± 0.021	0.25 ± 0.10		$< 0.06 \pm 0.20$	0.21	0.28	0.46 ± 0.003	0.48
Δz_{2b}	-0.36 ± 0.006	-0.30 ± 0.10		-0.17 ± 0.20	-0.38	-0.30	-0.15 ± 0.012	-0.18
Δz_{3c}	-0.41 ± 0.002	-0.50 ± 0.10			-0.42	-0.37	-0.52 ± 0.090	-0.52
Δz_{4c}	-0.05 ± 0.003	-0.34 ± 0.10			-0.08	-0.06	-0.41 ± 0.020	-0.40
Δr_{2b}	0.26 ± 0.02	0.30 ± 0.20		0.26 ± 0.01	0.29	0.26	0.17 ± 0.01	0.18
d_{1-2b}	2.40 ± 0.003	2.34			2.35		2.48 ± 0.05	
d_{1-3c}	2.19 ± 0.003	2.32	2.14 ± 0.13	1.98 ± 0.20	2.18		2.54 ± 0.006	
d_{2b-3c}	2.12 ± 0.006	2.15	2.21 ± 0.13	2.18 ± 0.09	2.12		2.32 ± 0.01	
d_{3c-4c}	1.99 ± 0.006	2.19	1.98 ± 0.04	2.00	1.98		2.22 ± 0.003	
d_{2b-2c}	3.39 ± 0.002	3.33			3.33		3.54 ± 0.005	
d_{5b-3c}	3.51 ± 0.002		3.53 ± 0.09		3.47		3.43 ± 0.01	
z_{3b-3c}	0.42 ± 0.003		0.49 ± 0.35		0.41		0.55 ± 0.005	
z_{4b-3c}	1.98 ± 0.006		1.90 ± 0.16		1.94		1.86 ± 0.09	
$\theta_{1-3c-2b}$	67.21°	62.99°	$63.5(\pm 2.1)^\circ$		66.24°		61.17°	
$\theta_{1-3c-5b}$	140.90°		$141.0(\pm 3.3)^\circ$		143.23°		139.53°	

Tab. 2 は B-structure 及び defect-structure の構造パラメータをまとめたもの ($\text{\AA}$ unit) である。表中の $\Delta z_1, \Delta z_{2b}, \Delta z_{3c}, \Delta z_{4c}$ は z 方向の ideal lattice に対する座標値からの変位量を示しており、高さの基準 ($z=0$) は Fig. 3.18 に示す様に第四層目 (4a,4b,4c) としている。 Δr は第二層目の Si 原子における、理想格子からの面内の変位量である。値が負である場合は、Fig. 3.19 における y 軸方向の - 側に変位する事を意味する。d は原子間距離を指し、例として d_{1-2b} は 1~2b までの bond 長が $2.40 \pm 0.003 \text{ \AA}$ であることを表す。z は層間距離であり、例えば z_{3b-3c} は 3b,3c で示す原子の層間距離が $0.42 \pm 0.003 \text{ \AA}$ であることを表す。 θ は結合角であり、 $\theta_{1-3c-2b}$ は 1, 3c, 2b に示す 3 個の原子のなす角度が 67.21° であることを表す。本研究で得られた構造 parameter は、this study(B-structure) 及び this study(defect-structure) の列にまとめてある。B-structure の構造 parameter を見てみると、これまでの先行研究 (LEED IV, Photoelectron diffraction(PED), XRD, DFT, DFT(2)) とよく一致している事が分かる。具体的に主要な原子による緩和をみてみると、 Δz_1 で示す Si adatom の変位量 ($=0.22 \pm 0.001 \text{ \AA}$) は、LEED IV および DFT, DFT(2) による計算結果に一致していた。また、 Δz_{3c} で示す B 原子の ideal lattice からの変位量は $-0.41 \text{ \AA}$ であり、この値もその他の先行研究の示す値と error bar の範囲内で一致していた。更に、 Δr の値においても今回の計算では $0.26 \text{ \AA}$ という値が得られたため、これまでの先行研究による結果と同様、B 原子側に近づくように緩和していた。しかしながら、XRD, PED, 及び LEED IV では一部の構造 parameter で本研究による結果、及び DFT 計算による結果と一致していない箇所が見られた。これについては、実験による先行研究

では defect-structure の存在を無視したまま構造解析を行った事に起因するものと思われる。

一方、defect サイトにおいても今回の計算で得られた結果は、先行研究による DFT 計算結果と一致していた。 z_1 で示す Si adatom の変位量は、 $0.46 \text{ \AA}$ であった。また、 S_5 サイトに占有された Si 原子は $0.52 \text{ \AA}$ 変位しており、DFT(2) による計算結果と一致していた。

3.4 まとめ

今回、本研究では $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の X 線構造解析を行った。これまでの先行研究により、実験・理論計算の両側面から統一的な構造モデルが提唱されているが、表面上に存在する欠陥構造の存在を考慮していない。そこで、本研究では欠陥による構造を考慮し、最小二乗法による fitting 計算を行った。計算から得られた構造は、DFT 計算による先行研究の結果に一致していた。一方、実験値による解析結果 (LEED, XRD) とは構造に異なる箇所が見られた。この不一致は、過去の実験による先行研究では欠陥による構造を解析に考慮していなかったためと考えられる。

以上の結果から B-structure は、defect-structure を 10 % 含有した場合でも構造に変化が生じない事が分かった。

4 Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の X 線構造解析

本章では、Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の XRD 測定、及び X 線構造解析を行った結果について触れる。

4.1 序論

第 1 章:序論では、半導体基板表面上に成長した金属超薄膜から成る系について、界面のショットキー障壁高さ (SBH) を測定した結果、基板表面の周期性によりその値が変化すること、そして特定の系 (Pb/Si(111)7×7, Ag/Si(111)7×7) では、X 線回折による測定から基板表面の周期性が保持されていることについて述べた。より詳細に界面構造を調べるためには、そもそも界面で Si 基板最表面に吸着されている Si adatom が保持されているかについて検討する必要がある。そこで本節では Si(111)7×7 表面上に成長した薄膜から成る系について、界面で Si adatom が残っているかどうかについてこれまでに議論されている内容について述べる。

Ag/Si(111), Ag/Ge(111) system

Aburano ら [14, 15] は、Ag/Si(111)7×7 界面では Si adatom が残らない事を指摘している。これは Si adatom は下地の Si 基板との結合が弱い為、Ag を蒸着させることにより結合が切れて脱離する可能性があると考えられているためである。実際に、Ag/Ge(111) 系では、Ag を室温で成長させることにより界面で Si adatom が脱離する事が光電子分光による測定で示されている [76]。

これに対し Chen ら [17] は、同一な Ag/Si(111)7×7 系に対して界面では Si adatom が残っている事を主張している。Chen らは Ag/Si(111) 界面の CTR 散乱による測定を行い、最小二乗法による fitting 計算から Ag 島の膜厚分布、及び界面での Ag と Si の層間距離を求めている。計算では、実際に Si adatom が界面に残っていない場合の構造モデルを用いているが、この場合では実験データによるプロファイルが fit カーブと整合しなかったことについて言及している。この結果について、Chen らは Aburano ら [14, 15] の報告に対し、長時間にわたる X 線回折による測定を行った事で界面の構造が変化してしまったこと、また試料のチャンバー内での搬送による影響 (真空度の変化、機械的な振動が考えられる) によって Si adatom が解離された可能性を指摘している。

Bi/Si(111)7×7 system

Bi/Si(111)7×7 から成る系について、Shirasawa ら [77] は X 線 CTR 散乱のプロファイルを取得し、界面の構造解析を行った。以下に side view による界面構造のモデル図を示す。

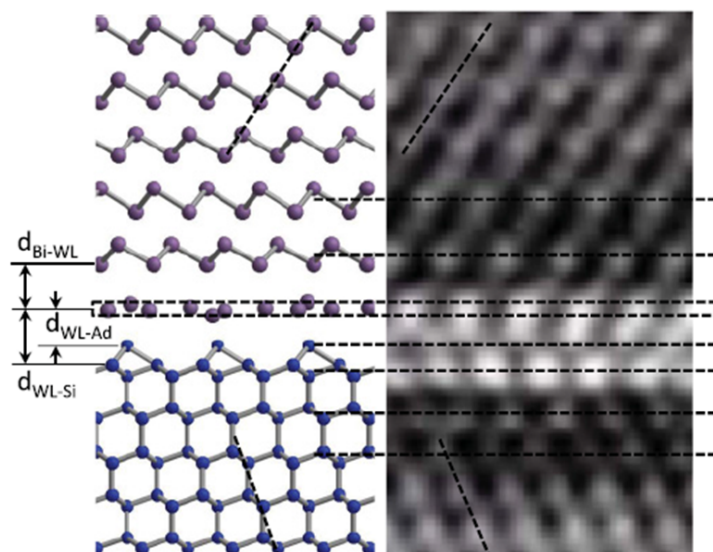


Fig. 4.1: Bi/Si(111)7×7 界面の side view による構造モデル [77]. 青丸は Si 原子、紫丸は Bi 原子をそれぞれ表す. $d_{\text{Bi-WL}}$, $d_{\text{WL-Ad}}$, $d_{\text{WL-Si}}$ はそれぞれ層間距離を表す. ここで、Bi は Bi 原子層 (ジグザグしている構造)、WL は Bi 原子による wetting layer、Ad は Si adatom を表す、

Fig. 4.1 は構造解析から得られた、Bi(001)/Si(111)7×7 界面の構造モデルを示している。図中の青丸は Si 原子、紫丸は Bi 原子をそれぞれ表している。得られたモデルは、界面では Si adatom が保持されており、Bi 原子による wetting layer を介して Bi(001) layer が形成されていることを示している。一方、右側の図は Nagao ら [78] の観察した Bi(001)/Si(111)7×7 界面の TEM 像を示しており、明るくハイライトされている領域は界面構造を表す。得られている構造モデルと並べて比較してみると、TEM 像からにおいても界面で Si adatom が残っている事が分かる。

4.2 実験

今回、測定に用いる試料は X 線 CTR 散乱の測定に用いた Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面上に Ag 緒薄膜を成長させた系を用いた。以下、SPring-8 の BL13XU で実施した試料作成の手順を述べる。

- Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の CTR 散乱の測定後、冷却機構を用いて試料温度を 100 K 程度に下げた。
- 試料温度を ~ 100 K 程度に保った状態で、Ag 蒸着を 17 ML を目標として行った。その後、室温程度となるまでアニールアウトさせた (Electronic Growth)。
- 得られた Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 試料に対して、250 °C × 5 min のアニール処理を行った。
- RHEED パターン観察により表面の周期性を評価した後、Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の CTR 散乱の測定を行った。

上記の Electronic Growth(EG) と呼ばれる手法については、半導体基板表面上に金属超薄膜を EG 成長させた表面の STM 観察に関する報告がいくつかある [79–83]。一例として以下に Ag/Si(111)7×7 超薄膜表面の STM 観察結果を示す。

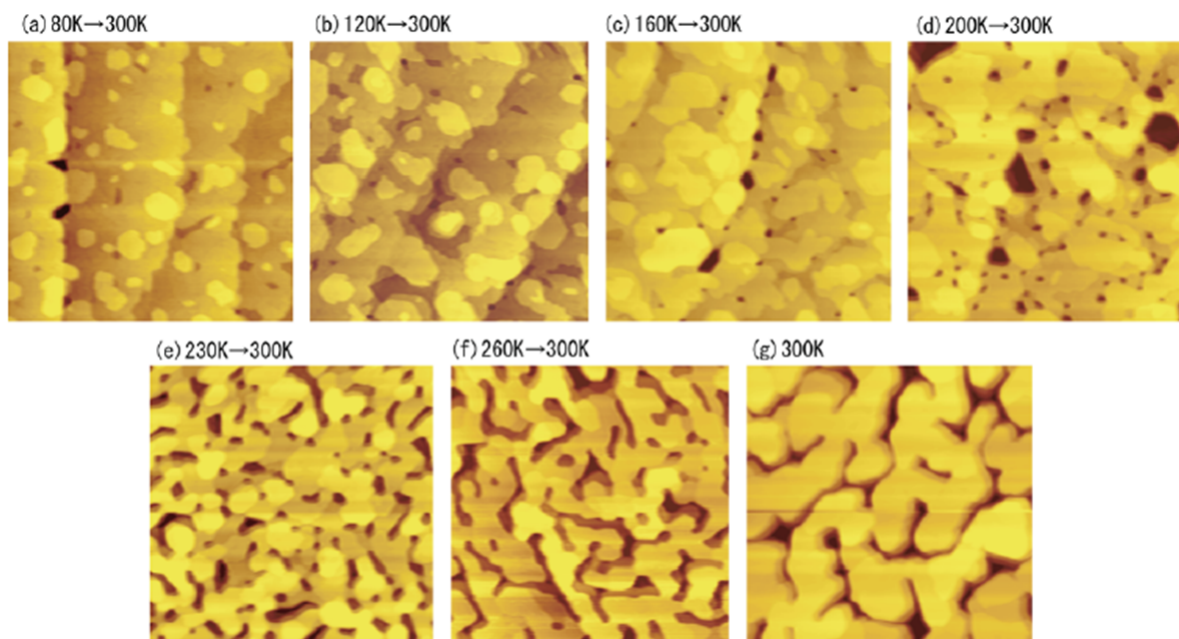


Fig. 4.2: Si(111)7×7 基板表面上に成長した Ag 超薄膜表面の STM 像. 基板温度を徐々に変えていきながら Ag を 6.4 ML の coverage で成長させている. バイアス電圧は -2.0 V、イメージングサイズは 300×300 nm².(a): 80 K → 300 K(two step growth),(b): 120 K → 300 K,(c): 160 K → 300 K,(d): 200 K → 300 K,(e): 230 K → 300 K,(f): 260 K → 300 K,(g): 300 K(室温で成長させた場合) [79].

Fig. 4.2 は Si(111)7×7 基板表面の温度を変えていきながら EG 成長させた、Ag 超薄膜表面 (coverage は 6.4 ML) の STM 像を示している。イメージングサイズは 300×300 nm²、バイアス電圧は -2.0 V としている。(a) は基板温度を 80 K に保った状態で Ag を蒸着させた表面の STM 像を示しており、図より観察された表面は原子レベルで平坦になっており、表面上に single step の island が形成されている事が分かる。一方、(b) では基板温度を 120 K にした状態で Ag を成長した場合の表面の STM 像を示しているが、(a) の像と比較すると表面の roughness (粗さ) が増加している。さらに温度を上げた状態で蒸着させると、step edge 近傍に pits が形成され始めており (c)、温度が 200 K の場合では pits の数が増え、同時にその領域が拡大されている (d)。この pits は更に基板温度を上げていく事で次第に深い谷を形成し、最終的には Ag 超薄膜のテラス同士を separate する (g)。今回、本研究では基板温度を 100 K 程度に保った状態で EG 成長させたため、Fig. 4.2(a), (b) に示す像に近い morphology である表面が観察されると予想される。

X線 CTR 散乱の測定について、以下に測定したロッドを図にまとめたものを示す。

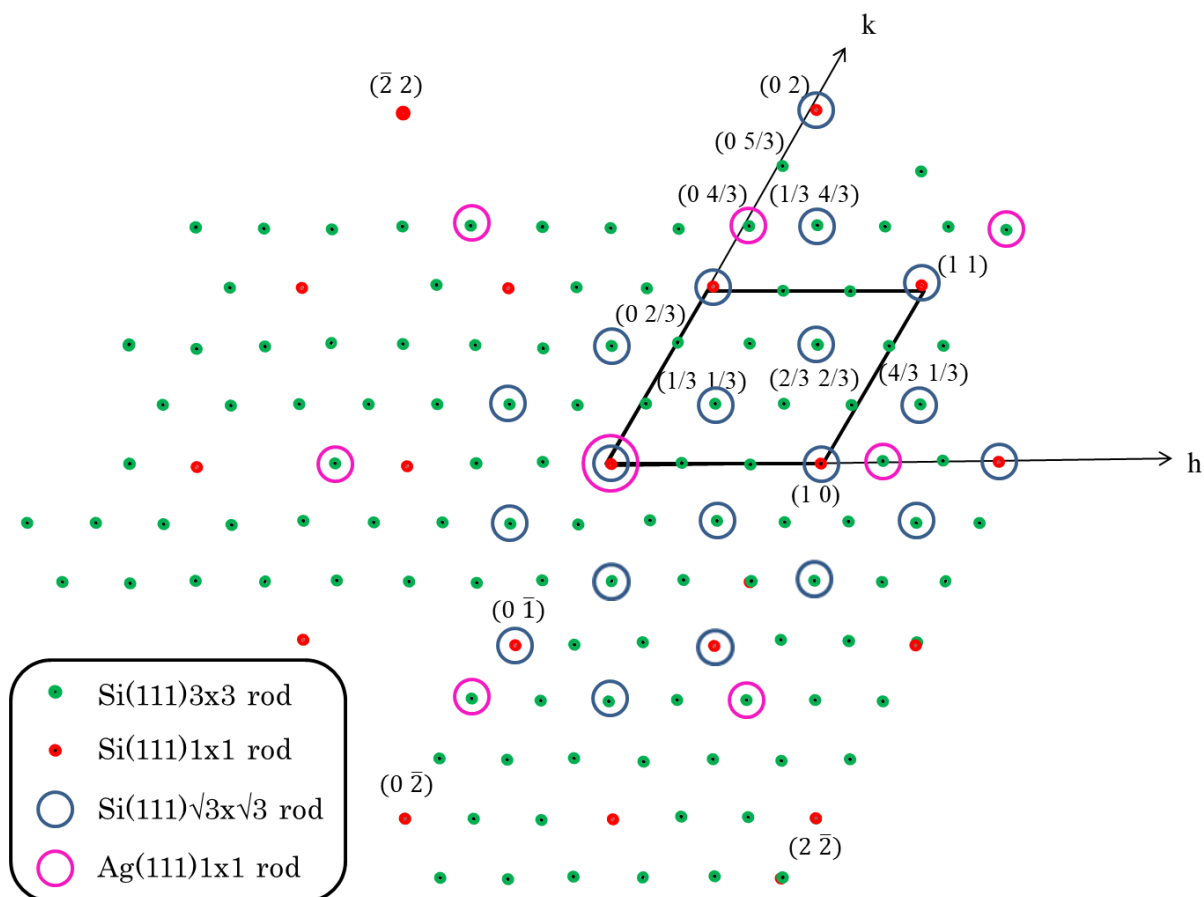


Fig. 4.3: in-plane による Ag/Si(111). $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面のロッドの配列.

上図の赤い filled circle、青い open circle はそれぞれ $\text{Si}(111)1\times 1$ 、 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ によるロッドを示している。また、緑の filled circle、紫の open circle は $\text{Si}(111)3\times 3$ 、 $\text{Ag}(111)1\times 1$ のロッドを示している。本研究では $\text{Si}(111)1\times 1$: (0 1), (0 2), ($\bar{1}$ 0), ($\bar{2}$ 0), (1 1), (2 $\bar{2}$), ($\bar{2}$ 2)、 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$: (1/3 1/3), (2/3 2/3), (1/3 4/3), (4/3 1/3)、 $\text{Si}(111)3\times 3$: (0 2/3), (0 3/5)、 $\text{Ag}(111)1\times 1$: (0 4/3) ロッドで測定を行った。

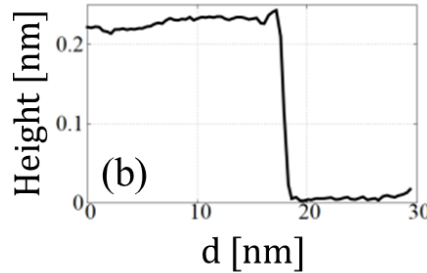
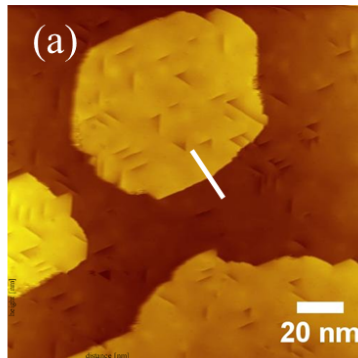
4.3 結果と考察

本節では、SPring-8 で作成した $\text{Ag}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 試料と同一な手順で作成した試料表面を STM3 号機で観察した結果、SPring-8 で行った Ag 超薄膜表面の RHEED パターン観察結果、X 線 CTR 散乱による測定結果とその構造解析を行った結果に触れる。

4.3.1 EG 成長した Ag 超薄膜表面

本節では、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面上に成長した、Ag 超薄膜表面の STM 観察結果について述べる。以下に、Ag 超薄膜表面の STM 像を示す。

LT growth



RT growth

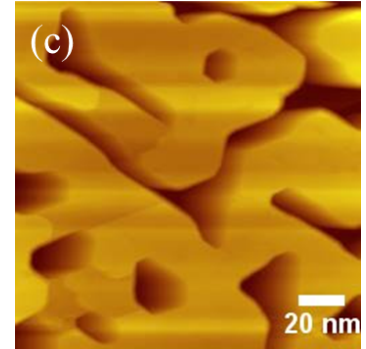


Fig. 4.4: (a): $\text{Ag}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の STM 像. サイズは $150 \times 150 \text{ nm}^2$, バイアス電圧は $+2.0 \text{ V}$. (b): (a) に示す STM 像中の白線に沿って引いた line profile. (c): (参考) 別の $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面上に、室温で Ag を 10 ML 成長させた表面の STM 像. サイズは $150 \times 150 \text{ nm}^2$, バイアス電圧は $+2.0 \text{ V}$.

Fig. 4.4 は Ag 超薄膜表面の STM 像を示しており、スキャンサイズは $150 \times 150 \text{ nm}^2$ 、バイアス電圧は $+2.0 \text{ V}$ としている。Fig. 4.4(a) に示す STM 像から基板表面に対して full coverage で成長する事が分かり、実際にこれまでの実験 [79, 80] においても示されており、この成長モードは Electronic Growth と呼ばれる。また、(a) に示す像中の白線に沿って line profile を引いたものを (b) に示しており、step の高さは $\sim 0.24 \text{ nm}$ であった。実際、バルクの $\text{Ag}(111)1 \times 1$ 格子による面間隔は、

$$\frac{0.409}{\sqrt{3}} [\text{nm}] = 0.236 [\text{nm}] \quad (4.1)$$

であることから、観察されている Ag 島 (明るいコントラストの領域) の高さは single step に相当していることが分かる。参考のため、別の $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面上に室温で Ag を 10 ML 成長させた表面の STM 像を Fig. 4.4(c) に示す。図から (a) に示す像とは morphology が明らかに異なり、Ag は 3 次元の島を形成し、各々の島が深い溝で隔てられている事が分かる。

観察された Ag 超薄膜表面の平坦性を調べるために、面積率のヒストグラムを描くことを行った。その結果を Fig. 4.5 に示す。

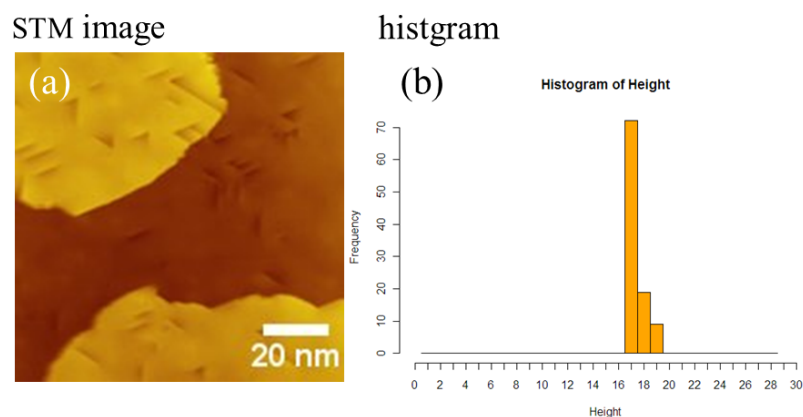


Fig. 4.5: (a):Ag 超薄膜表面の STM 像. サイズは $150 \times 150 \text{ nm}^2$.(b):面積率のヒストグラム.(a) に示す像中の一番暗いコントラストの領域を 17 ML としている.

Fig. 4.5(a) は観察された広域の Ag 超薄膜表面による STM 像を示している。図より、Ag は $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面上に full coverage で成長している事が分かる。更に、表面上に Lomer-Cottrell 転位や欠陥が散在している。これらは成長した [111] 方位と等価な方位に結晶が映進し、形成されたものである。これらの転位の存在は、成長した Ag 超薄膜に格子緩和が生じている事を示している。一方、Fig. 4.5(b) は (a) に示す広域の STM 像に対して、面積率のヒストグラムを描いた結果を示している。尚、ヒストグラムは 14 枚の広域の STM 像から描いたものである。高さの基準については、Electronic Growth により基板表面が露出している領域が現れていなかったため、像中の一番暗いコントラストとして現れている領域を 17 ML とした。ヒストグラムから、17 ML の高さを持つ Ag 表面は、全体の約 70 % の領域を占めている事が分かった。

観察された Ag 超薄膜表面は、室温成長時と同様、表面をズームして更に STM 像観察を行った結果、以下に示す様に表面上に $\text{Si}(111)3 \times 3$ の周期性を持つ pattern が現れていた。

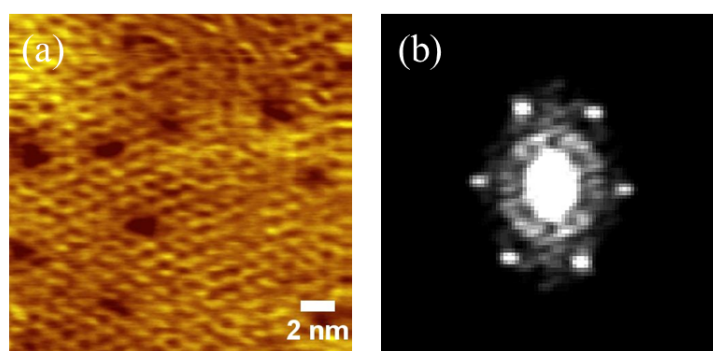


Fig. 4.6: (a): Ag 超薄膜表面の STM 像 ($20 \times 20 \text{ nm}^2$). (b): (a) に示す像に対して処理した、FFT 像.

Fig. 4.6(a) は表面をズームして観察した、Ag 超薄膜表面の STM 像を示している。サイズは $20 \times 20 \text{ nm}^2$ 、バイアス電圧は -0.4 V とした。表面上に周期的な pattern が形成されており、その周期性は、(b) に示す FFT 像から 3×3 の周期性を有していることが明らかとなった。実際に、(a) に示す STM 像で観察されて

いる 3×3 格子に対して line profile を複数とり、格子間距離の平均値を求めた結果、1.154 nm が得られた。この値は、Si(111) 1×1 格子の 3 倍周期:

$$\text{Si(111)} 3 \times 3 : 0.384 \times 3 = 1.152 \text{ nm} \quad (4.2)$$

に一致していた。また、Ag(111) 4×4 格子による理論値 (1.156 nm) との misfit 比は

$$\frac{1.154}{1.156} = 0.998 \quad (4.3)$$

より、0.2 % 程度しかずれていない事が分かった。更に、複数回の STM 観察を通して、観察された 3×3 パターン中に境界構造が現れていなかったことから、成長した Ag 超薄膜はシングルドメインで構成されている事が考えられる。

観察された 3×3 構造は印加するバイアス電圧を 0.1 V 刻みで測定しても常に現れていたこと、そして empty state (正バイアス) の像でも現れていたことから、室温蒸着時における Ag と湯薄膜表面と同様、topographic な corrugation によるものと考えられる。以上より、SPring-8 で作成した Ag 超薄膜は室温蒸着時とは異なり基板表面に対して全面的に覆うように成長していること、また 3×3 周期構造が形成されているものと考えられる。

4.3.2 RHEED パターンによる観察結果

SPring-8 で作成した $\text{Ag}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 試料表面に対して行った RHEED パターン観察の結果、及びその考察について述べる。以下に観測された RHEED パターンを示す。

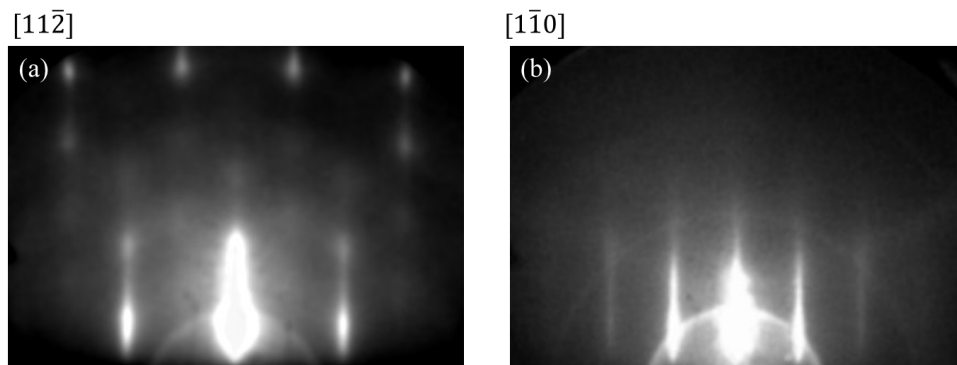


Fig. 4.7: $\text{Ag}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の RHEED pattern. 電子線のエネルギーは 15 keV とした。(a): 電子線の入射方位を $[11\bar{2}]$ とした場合.(b): 電子線の入射方位を $[1\bar{1}0]$ として観測した場合.

Fig. 4.7 は $\text{Ag}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で観測した RHEED パターンを示しており、電子線のエネルギーは 15 keV としている。(a) は入射方位を $[11\bar{2}]$ 、(b) は $[1\bar{1}0]$ とした場合の観測結果をそれぞれ示している。bare な $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面で観測された spot 状のパターンとは異なり、ロッド状に伸びるストリークパターンが観測されている。これは表面の結晶のドメインサイズが有限であることに起因する。観測されたストリーク同士の間隔から、試料表面の周期性が $\text{Ag}(111)1 \times 1$ であることが確認された。一方で、 $[11\bar{2}]$ 入射方位による RHEED パターンではストリークに加えてバルクによる透過 spot が観測された。このため、以下では 3 次元による逆格子からの回折について考える。

試料の Ag 超薄膜は fcc(面心立方格子) であるため、その逆格子は bcc(体心立方格子) となる。これより、以下に bcc 格子を複数個並べて $(11\bar{2})$ 面の模式図を描いたものを示す。

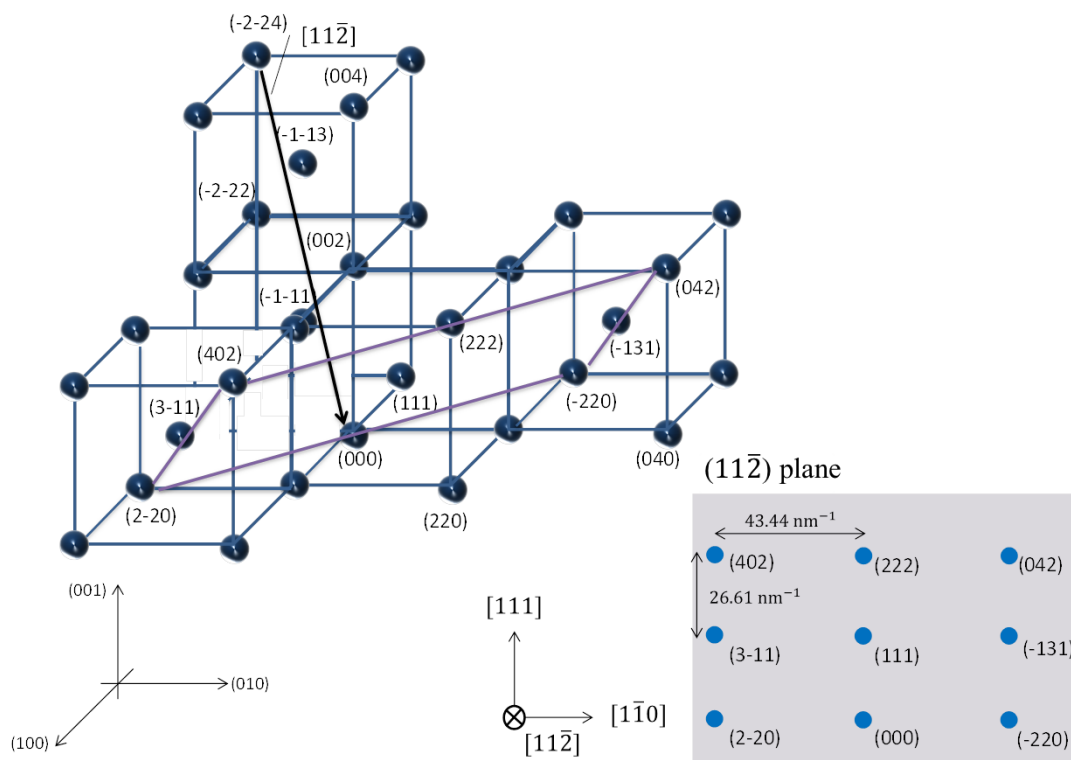


Fig. 4.8: $(11\bar{2})$ 面に含まれる逆格子点の模式図

Fig. 4.8 は bcc 格子を複数個並べ、 $(11\bar{2})$ 面に含まれる bcc 格子の模式図を示している。立体図中の黒い実線は入射された電子線を表しており、紫色の実線で囲まれた四角形は $[11\bar{2}]$ に垂直な $(11\bar{2})$ 面を示している。この面に含まれる逆格子点を書き入れた図、及び spot 間距離の理論値は右下に示してある。

Fig. 4.8 に示した模式図を、実際に観測した RHEED pattern と比較する事を行った。以下にその模式図を示す。Fig. 4.9 は実際に観測した RHEED パターンと $(11\bar{2})$ 面を並べたものを示している。模式図中の青い filled circle は L_0 (0 次のラウエゾーン) による回折点を、緑の filled circle は L_1 (一次のラウエゾーン) による回折点をそれぞれ示している。紫のオープンサークルは、実際に観測されたバルクの透過 spot に対して囲んだものであり、下の模式図中の同一な紫のオープンサークルに位置が対応している。図から、RHEED パターンで観測されている全ての透過 spot は $(11\bar{2})$ 面を通る逆格子点に対応している事が分かる。

一方、 $[1\bar{1}0]$ 入射方位による RHEED パターンでは、上述した $[11\bar{2}]$ 入射方位による RHEED パターンで観測されたバルクの透過 spot (twin による spot [84, 85] も含めて) は現れず、ストリークパターンのみが観測された。

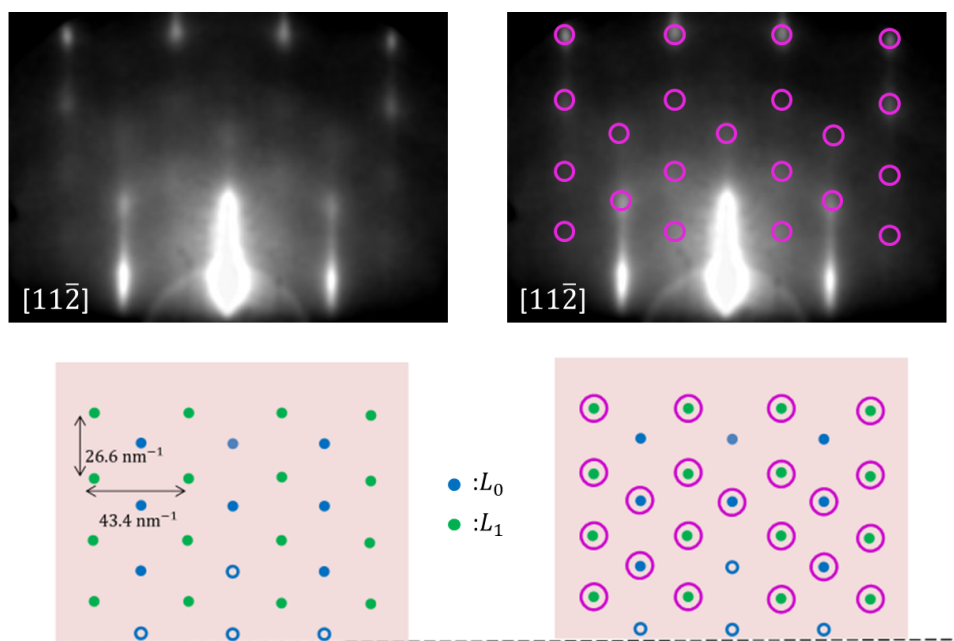


Fig. 4.9: $[11\bar{2}]$ 入射方位による RHEED パターン、及び L_0 、 L_1 を通るバルクの回折点を並べた模式図.

RHEED パターン解析のまとめ

今回、本実験では SPring-8 で作成した試料表面の周期性を評価する手法として RHEED を用いた。Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面における RHEED パターンから、表面は $\sqrt{3}$ のオーダーで配列している事が確認された。

この表面に Ag を 78 K で 23 ML 蒸着させ、室温でアニールアウトさせてから 250 °C で 5 分間のアニール処理を行い、再度 RHEED パターンを観測した。 $[11\bar{2}]$ 入射方位における RHEED パターンからは、バルクの透過 spot が観測された。この spot 間距離は、バルクの Ag(111)1×1 逆格子による $(11\bar{2})$ 面の逆格子点同士の間隔による理論値と一致していた。一方、 $[1\bar{1}0]$ 入射方位による RHEED パターンからでは、表面からの寄与によるストリークパターンが支配的に現れており、各ストリークの間隔は、Ag(111)1×1 格子による理論値と一致していた。一方で、バルクの透過 spot は観測されなかった。得られた結果は、Ag は twin(双晶) を伴って成長しているものではないと考えられる。

加えて、パターン解析から基板表面の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、及び Ag 膜表面で現れていた 3×3 のいずれの回折点も観測されなかった。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の回折 spot が観測されなかった理由は、基板表面上に厚さ 23 ML 程度の Ag 超薄膜が full coverage で成長していたことに起因すると考えられる。一方、 3×3 回折点が観測されなかった理由は、corrugation の振幅が小さかったこと (~ 0.03 nm)、また Ag(111) 1×1 の基本格子反射が 3×3 の超格子反射に比べて強く出ている事が挙げられる。

以上より、Ag 超薄膜表面で観測された RHEED パターンによるストリーク同士の間隔、及びバルクの透過 spot の間隔が、Ag(111) 1×1 逆格子による理論値とよく一致していたことから、Ag は下地の Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板に対して回転しておらず (i.e. 下地の Si(111) ユニットセルに沿う方向に Ag 原子が配列) エピタキシャルに成長していることが考えられる。

4.3.3 XRD 測定結果

・ Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面における、in-plane のロッキングカーブ測定結果

作成した Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 試料に対して、界面構造の周期性がどの様になっているのかを調べるために、各ロッドに対して in-plane のロッキングカーブ測定を行った。実験では始めに、Si(111) 1×1 rod、及び Ag(111) 1×1 rod でロッキングカーブ測定を行った。以下にその結果を示す。

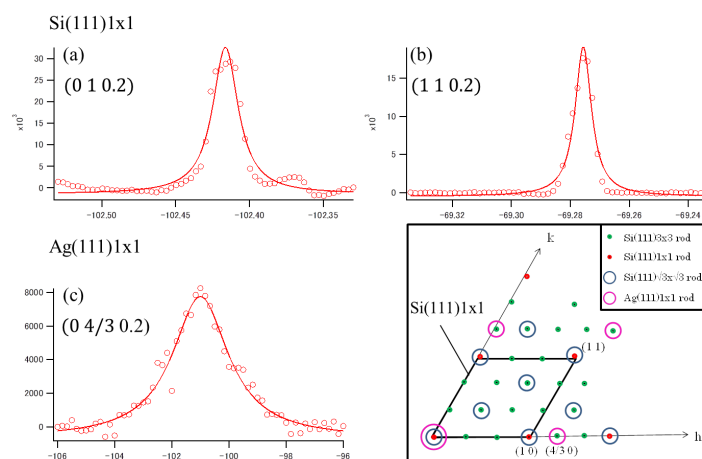


Fig. 4.10: (a),(b): (0 1 0.2)、(1 1 0.2) で測定したロッキングカーブデータ.(b): (0 4/3 0.2) で取得したロッキングカーブデータ. 赤い実線は Lorentzian fit.

Fig. 4.10(a), (b) はそれぞれ (0 1 0.2)、(1 1 0.2) で測定した in-plane のロッキングカーブデータを示しており、これらは Si(111) 1×1 格子に対応するロッドである。図から、強度の高いピークが観測されている。一方、(c) は (0 4/3) で測定した結果を示しており、これは Ag(111) 1×1 格子に対応するロッドである。(c) に示すカーブにおいてもピークが観測されている事が分かる。これより、Ag と Si による基本格子反射が観測された。

次に、超格子による rod(Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, Si(111) 3×3 lattice) に着目し、in-plane のロッキングカーブ測定を行った。測定結果を以下に示す。

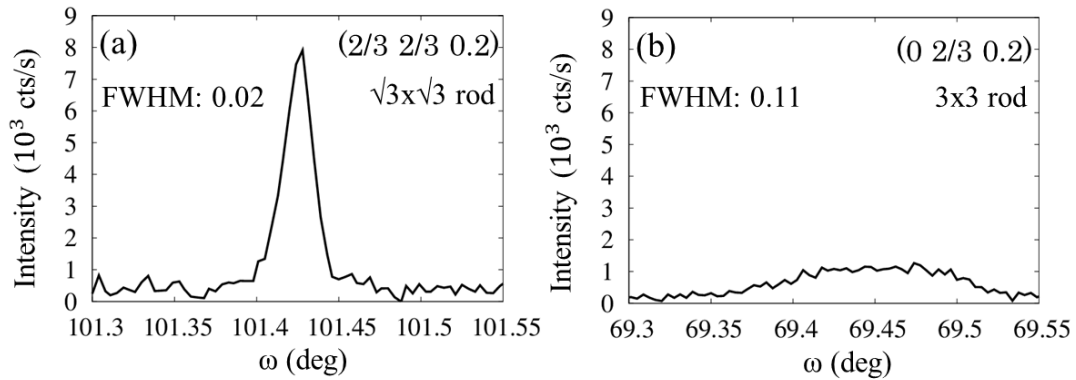


Fig. 4.11: (a) : $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の回折点: $(2/3 \ 2/3 \ 0.2)$ で測定したロックンクカーブデータ. (b): 3×3 の回折点: $(0 \ 2/3 \ 0.2)$ で測定したロックンクカーブデータ.

Fig. 4.11(a) は $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{rod}$ で測定した、 $(2/3 \ 2/3 \ 0.2)$ によるロックンクカーブデータ、(b) は $\text{Si}(111)3 \times 3\text{rod}$ で測定した、 $(0 \ 2/3)$ によるロックンクカーブデータをそれぞれ示している。尚、各々のデータに対して background 処理 (Si 基板表面の測定結果で述べたのと同じ手法) を行い、横軸及び縦軸のスケールは統一してある。(a) を見ると、強度の強いピークが明瞭に観測されている事が分かる。尚、同様なピークは $(1/3 \ 1/3)$ 、 $(1/3 \ 4/3)$ 、 $(2/3 \ 5/3)$ ロッドにおいても観測された。Ag 超薄膜表面で観測された RHEED パターンには $\sqrt{3}$ の周期構造に由来するパターンが観測されなかったため、界面、及び Ag 膜の内部では基板表面と同一な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性が形成されている事が考えられる。しかしながら、それぞれの $\sqrt{3}\text{rod}$ では、 3×3 の回折点が必ず重なる。このため、観測されたピークが真に $\sqrt{3}$ の周期構造に起因するのかわか特定する事が出来ない。このため、 $\sqrt{3}\text{rod}$ の重なっていない、 3×3 の回折点で更に測定する事を行った。その結果を Fig. 4.11(b) に示す。(b) は 3×3 の回折点: $(0 \ 2/3)$ によるロックンクカーブデータを示しており、(a) に示すカーブと比較するとブロードで強度の弱いピークが観測されている。これは、Ag 表面、Ag 超薄膜内、および Ag/Si(111) 界面のいずれかもしくは全体に構造的な 3×3 周期が存在している事を示している。

尚、それぞれのロッドで観測されたピークの半値幅 (FWHM) については、 $(2/3 \ 2/3)\text{rod}$ では 0.02° が得られ、 $(0 \ 2/3)\text{rod}$ では 0.11° が得られた。従って、 $3 \times 3\text{rod}$ で観測された FWHM は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{rod}$ の 5.5 倍に相当する。これは、成長した Ag 超薄膜表面には STM 観察から dislocation が散在している事に起因するものと思われる。

以上より、Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面において in-plane のロックンクカーブの測定を行った結果、Ag/Si(111)1 界面及び Ag 超薄膜の内部では $\sqrt{3}$ の周期性が、Ag/Si(111) 界面、Ag 超薄膜内及び Ag 表面では 3×3 の周期性が現れている事が明らかとなった。しかしながら、STM で観察された 3×3 周期構造がどのようなメカニズムで観察されたのかについては、実際に界面ではどのような構造になっているのかについて原子レベルで調べる必要がある。そこで、本研究では Ag/Si(111) 界面の CTR 散乱による測定を行った。

・ Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面における、CTR 散乱の測定結果とその構造解析

以下では、X 線回折による Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の測定結果について触れる。測定したロッドは Fig. 4.3 に示した様に、Si(111)1 $\times$ 1: (0 1), (1 1), (0 2), (0 $\bar{1}$), (0 $\bar{2}$), ($\bar{2}$ 2), (2 $\bar{2}$)、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$: (1/3 1/3), (2/3 2/3), (1/3 4/3), (4/3 1/3)、Si(111)3 $\times$ 3: (0 5/3)、Ag(111)1 $\times$ 1: (0 4/3) の計 13 本である。以下に生データによる全てのロッドの CTR 散乱の profile を示す。

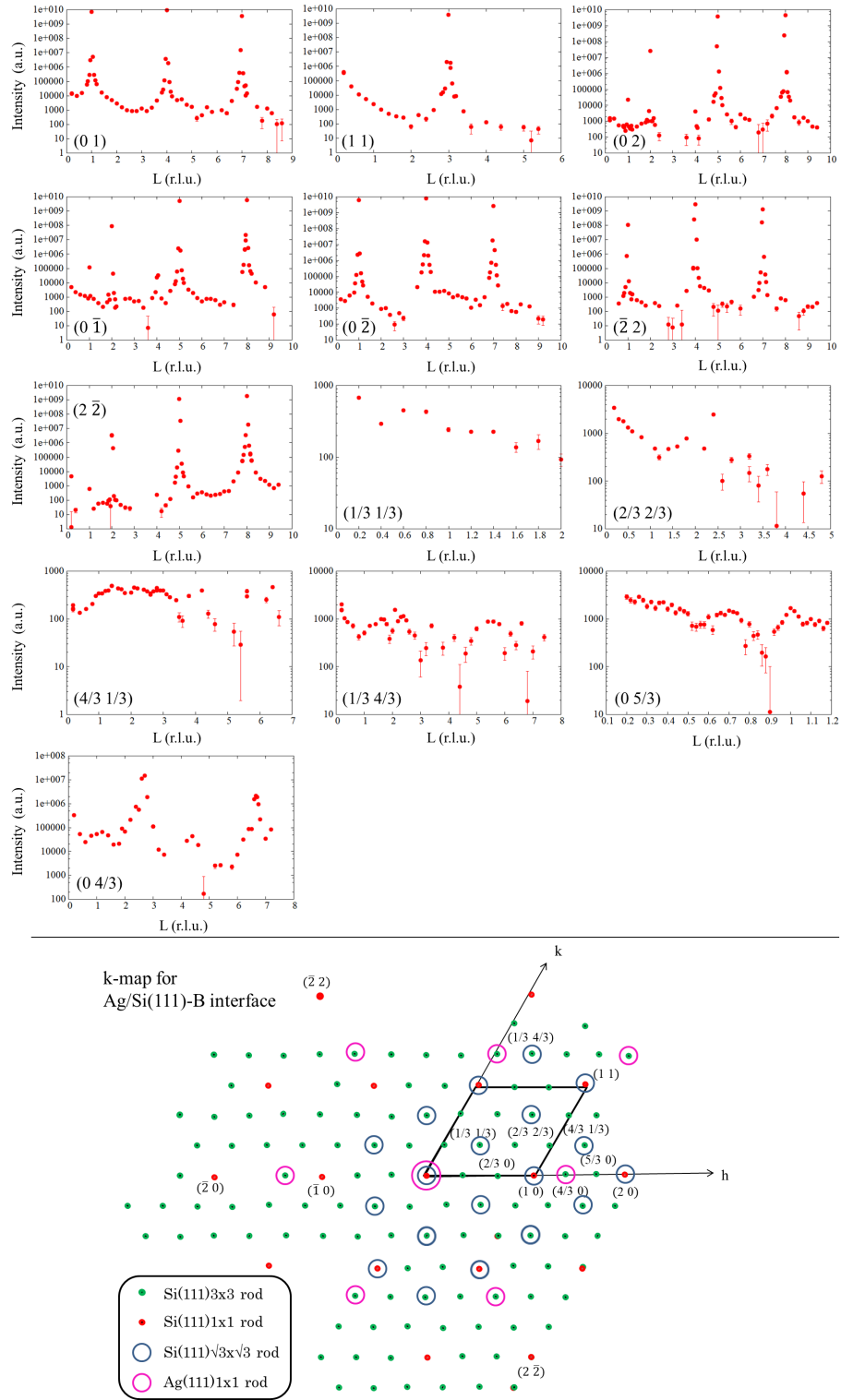


Fig. 4.12: Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面で測定した CTR 散乱の生データによる profile.

Fig. 4.12 は Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面で測定した、生データによる CTR 散乱の profile を示している。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ rod に対応する面内のミラー指数は (1/3 1/3)、(2/3 2/3)、(4/3 1/3)、(1/3 4/3) が該当する。一方、 3×3 rod においては (0 5/3) が該当し、Ag(111)1 $\times$ 1rod については (0 4/3) が該当する。

解析に用いる rod の選定

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の fit 計算時と同様、解析に使用する rod の選定を行った。今回の計算では、(0 1)、(1/3 4/3)、(4/3 1/3) を使用することにした。その他の rod については、以下に解析に用いなかった根拠を述べる。

(0 $\bar{1}$)rod

(0 $\bar{1}$)rod のロッキングカーブデータには、ピークが観測されていないデータが散見された。一方でピークが観測されたデータについては、メインピークに加えて複数のピークが観測された。以下にその典型的なロッキングカーブを示す。

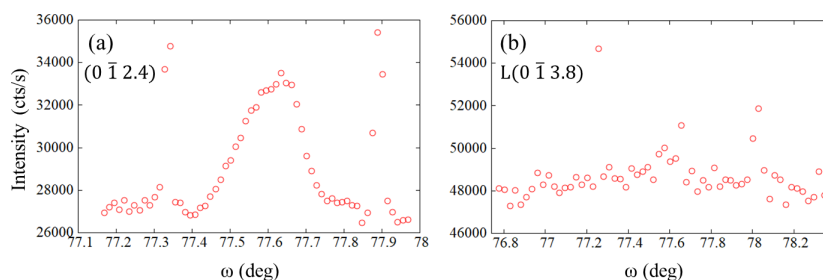


Fig. 4.13: (a): (0 $\bar{1}$ 2.4)、及び (0 $\bar{1}$ 3.8) で測定したロッキングカーブの生データ。

Fig. 4.13(a) は (0 $\bar{1}$ 2.4)、(b) は (0 $\bar{1}$ 3.8) で測定したロッキングカーブデータを示している。(a) を見てみると、 $\omega=77.6$ にピークが観測されているが、その両端に強度の同程度のピークが観測されている。一方、(b) では $\omega=77.6$ に現れていたピークが観測されていない事が分かる。このように、(b) に示す様な形状を持つロッキングカーブが散見されたため、解析には使用しない事にした。

(1 1)rod

(1 1)rod については、CTR 散乱のプロファイルにおいて $l=1.2$ までの範囲ではシングルピークが観測された。しかしながら、それ以降のデータはピークではなく dip が観測された。以下にその典型的なデータを示す。

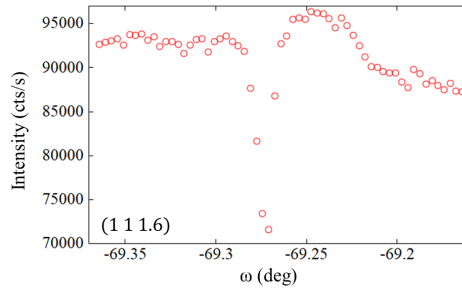


Fig. 4.14: (1 1 1.6) で測定したロッキングカーブの生データ.

Fig. 4.14 は (1 1 1.6) で測定したロッキングカーブデータを示している。図から、ピークではなく dip が観測されている事が分かる。このピーク割れは、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で観測されたものと同様、作成した Ag 超薄膜のローカルな結晶性の乱れに起因するものと思われる。Si(111) 表面の構造解析と同様な考えに基づいて、解析から外すことにした。

(0 2), (0 $\bar{2}$), ($\bar{2}$ 2), (2 $\bar{2}$)rod

(0 2), (0 $\bar{2}$), ($\bar{2}$ 2), (2 $\bar{2}$)rod で測定したロッキンカーブデータにおいては、 $l=2.0$ 以降からいずれの rod においても共通してピークが観測されなくなった。これより、これらの rod は解析から外すことにした。以下に各 rod について、ピークが観測されていない、典型的なデータを示す。

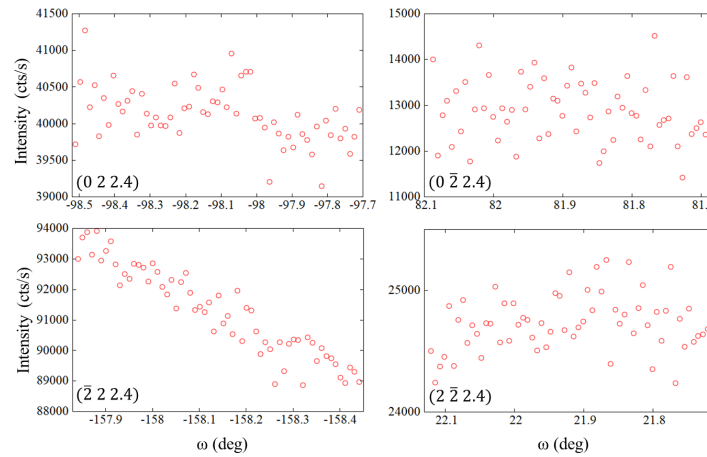


Fig. 4.15: (0 2), (0 $\bar{2}$), ($\bar{2}$ 2), (2 $\bar{2}$)rod で測定したロッキンカーブデータ.

Fig. 4.15 は 4 本の各 rod で測定したロッキングカーブデータを示している。図からロッキングカーブにピークが観測されていない事が分かる。このようなデータが $l=2.0$ 以降から広範囲にかけて取得されたため、これらの rod による profile は解析から外すことにした。

(2/3 2/3), (0 5/3)rod

(2/3 2/3), (0 5/3)rod のロッキングカーブデータには、いずれも single peak が観測されていた。しかしながら、観測されているピークの位置が、 l (ミラー指数)の変化に伴って徐々にシフトしていた。以下にその結果を示す。

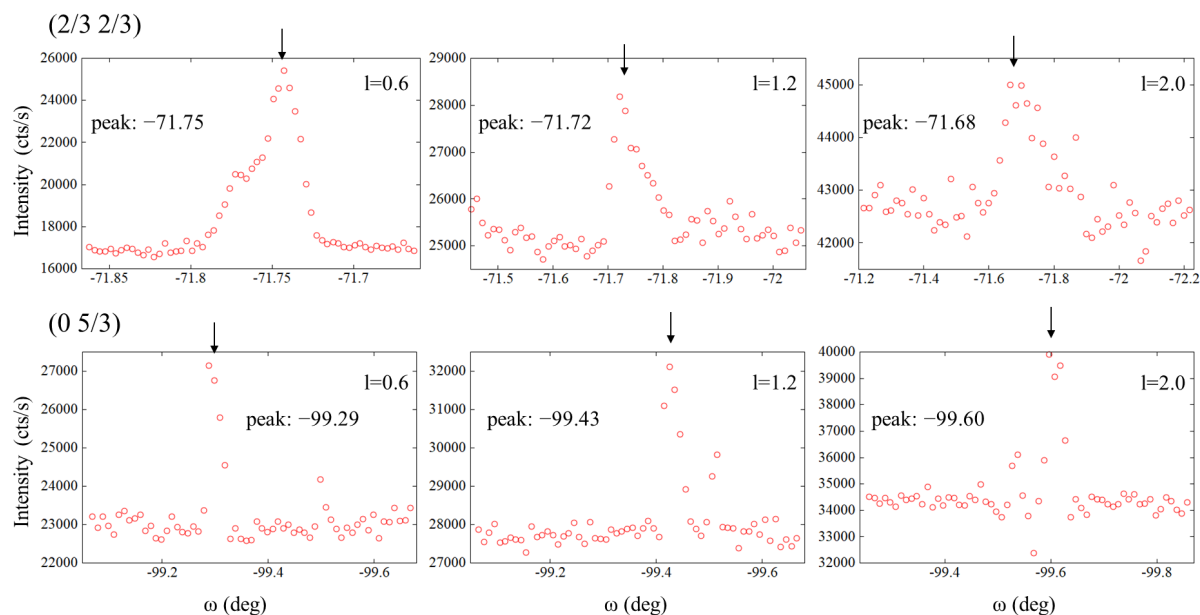


Fig. 4.16: (2/3 2/3), (0 5/3)rod のロッキングカーブデータ.

Fig. 4.16 は (2/3 2/3)、(0 5/3) rod のロッキングカーブデータを示している。図中の矢印はピークの箇所に付してある。ここで、(0 5/3)rod についてはピークが2つ観測されているため、それらの中央値に矢印を付してある。各ロッドによるロッキングカーブデータのピーク位置を見てみると、 $l=0.6, 1.2, 2.0$ と変化するにつれてその位置がシフトしている事が分かる。解析に用いたロッドによるデータでは、このピーク位置が徐々にシフトする事は見られなかった。このため、(2/3 2/3)、(0 5/3)rod によるデータは解析から外すことにした。

(0 4/3)rod

(0 4/3)rod については、観測されたカーブのピーク位置はシフトせず、形状はシングルピークになっていた。しかしながら、 $l=3.0$ 以降ではピークが観測されなかったため、解析に用いるにはデータの数不足しているものと考えられる。また、本研究では Ag/Si(111) 界面の構造を調べる事を目的としているため、Ag(111) film の構造に関する情報を与える (0 4/3)rod については、解析に用いる必要性は無いと思われる。これより、L(4/3 0)rod によるデータは解析から外すことにした。

生データの background 処理

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で測定した CTR の profile と同様、今回の計算で使用する (0 1)、(4/3 1/3)、(1/3 4/3)rod による profile に対して、生のロッキングカーブの background 処理を行った。尚、処理の方法は Si 基板表面によるものと全く同じであるが、(0 1)rod の一部のロッキングカーブデータに double peak が観測されたため、main peak のみを抽出し、積分強度を再評価する事を行った。

以下に (0 1 0.4) による、background 処理済みのロッキングカーブデータを示す。

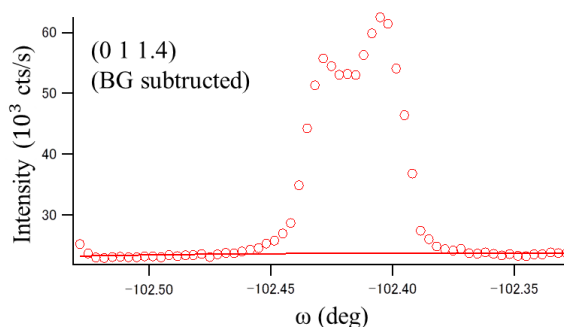


Fig. 4.17: (0 1 0.4) によるロッキングカーブデータ (background 処理済み).

Fig. 4.17 は (0 1 0.4) で測定した、ロッキングカーブデータを示している。尚、background 処理を行い、Lorentzian fit をかけたもの示している。plot を見てみると 2 つのピークが重なったような形状をしていることが分かる。これより、各々のピーク、及び全体の plot に対して Voigt 関数で fit することを行った。以下にその結果を示す。

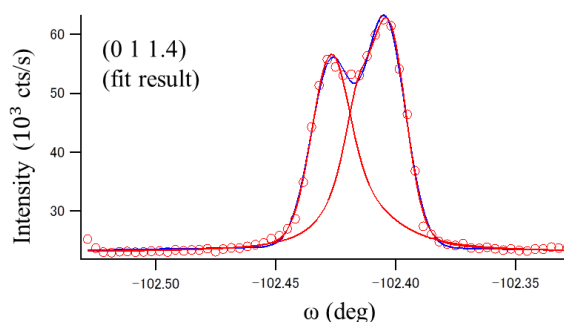


Fig. 4.18: (0 1 0.4) によるロッキングカーブデータに対して Voigt 関数で fit した結果.

Fig. 4.18 は background 処理したロッキングカーブデータに対して、各々のピークに対して Voigt 関数で fit した結果を示している。赤い実線は個々のピークに対して処理した fit カーブ、青い実線は全体の plot に対して処理した fit カーブを示している。尚、Voigt 関数は簡単のため、Lorentzian と Gaussian の和による表式 (疑 Voigt 関数) を採用した。具体的には下式となる。

$$V(x) = w_0 + \frac{w_1}{((x - w_2)^2 + w_3)} + w_4 \cdot \exp \left\{ -\frac{(x - w_5)^2}{w_6} \right\} \quad (4.4)$$

上式は疑 Voigt 関数による表式を表しており、第一項は Lorentzian、第二項は Gaussian をそれぞれ表している。fitting に用いた parameter は $w_0 \sim w_6$ である。

上述した生データの background 処理、及び一部の profile に対して行った Voigt 関数の fitting を行い、得られた CTR 散乱の profile を以下に示す。

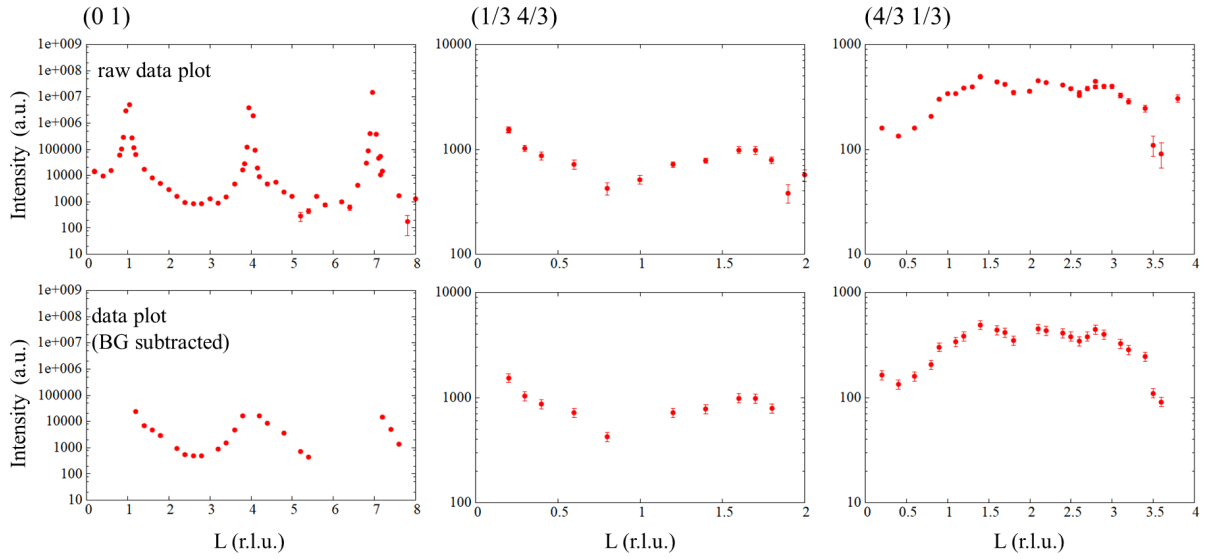


Fig. 4.19: (上段):生データで plot した場合の CTR 散乱の profile.(下段):background 処理後による CTR 散乱の profile.

Fig. 4.19 は background 処理を行った後の CTR 散乱のプロファイル (下段)、及び比較として処理を行う前の生データによるプロファイル (上段) を並べたものを示している。尚、background 処理を行ったプロファイルに対しては、生のロッキングカーブデータの形状を見てピークが明瞭に観測されなかったもの、また Bragg 点付近の plot は省くことを行った。分数次のプロファイルに対しては、生データを見ても background があまり含まれていなかったため、縦軸の積分強度の値はほとんど変化しなかった。

CTR 散乱による profile の計算結果・構造解析

本小節では、Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面で測定した CTR 散乱のプロファイルを、SISReX を用いて fitting 計算した結果、および計算から得られた構造について述べる。In-plane のロッキングカーブ測定による結果から、Si 基板側の界面に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性が現れており、同様に 3×3 の周期性が Ag/Si(111) 界面、Ag 超薄膜内部、或いは Ag 表面に現れている事が明らかとなった。実際に Ag/Si(111) 界面では真に 3×3 の periodic な変調が形成されているかどうかを調べるためには、CTR 散乱の profile を測定し、最小二乗法による fitting 計算を行う必要がある。そこで、本研究では (0 1)、(4/3 1/3)、(1/3 4/3)rod に対して SISReX による fitting 計算を行った。

計算に用いた初期座標値は、界面で Si(111)3×3 lattice と Ag(111)4×4 lattice が commensurate している model を採用した。実際、各々の長さは

$$\begin{aligned}\text{Si(111)}3 \times 3: 3.84 \times 3 &= 11.52 \text{ \AA} \\ \text{Ag(111)}4 \times 4: 2.89 \times 4 &= 11.56 \text{ \AA}\end{aligned}\tag{4.5}$$

と求まるので、確かに Si(111)3×3 と Ag(111)4×4 が 3:4 の比率で一致する事が分かる (ずれは 0.4 %程度)。

尚、Si(111)3×3 lattice の構造 parameter は、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面について本研究の fitting 計算で得られた値を使用している。本研究で得られた表面の構造 parameter は、欠陥を 10 %含んでいてもこれまでの先行研究の結果に一致していたため、欠陥の構造 parameter を入れずに、B サイトのみの parameter を採用した。これは SISReX における散乱強度 I_j の式:(2.66) において、 $f = 0$ (シングルドメイン) となる場合に相当する。

一方、Ag 側の初期座標値については、Ag 超薄膜表面の STM 観察から、バルクの Ag(111)4×4 lattice を採用した。これは Fig. 4.4 に示したように表面上に転位が散在しており、格子緩和が生じていると考えたためである。また、実際に観測された RHEED パターンから、Ag(111) 超薄膜表面の周期性はバルク格子に近かったため、計算ではバルク格子を採用した。

採用した初期構造について、そもそも界面で Ag と Si が入れ替わっている可能性も挙げられる。これについては、序論で触れたように Si と Ag は合金化が起こらないこと [86]、そして Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面はダングリングボンドが無いため、化学的に不活性であることが挙げられる。従って、成長した Ag 超薄膜は、下地の Si(111) 表面にに対して drastic な変位を与えることは無いものと思われる。従って、今回の計算では界面で Ag と Si が置換するモデルは考慮しない事にした。

また、Ag 膜厚については、STM で 3×3 構造が観察された時の Ag 膜厚は 17 ML であったが、SPring-8 で作成した Ag 膜厚は下図に示す X 線反射率のプロファイルから、23 ML と算出された。この 3×3 構造は、室温成長時の Ag 超薄膜表面の STM 観察から 30 ML までの膜厚まで観察されたため、今回作成した試料表面においても 3×3 構造が形成されているものと考えられる。従って、計算ではこの層数に相当する parameter を採用した。以下に、測定した反射率のプロファイルを示す。

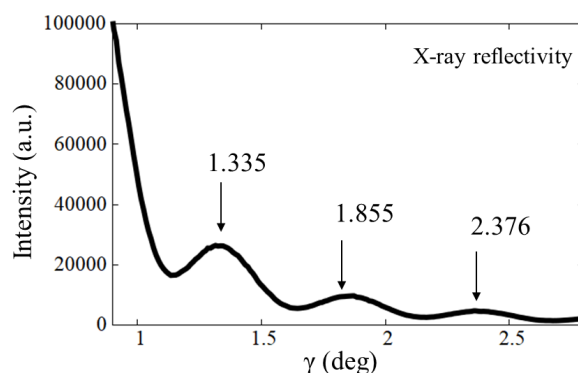


Fig. 4.20: Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面上に成長した Ag 超薄膜の X 線反射率プロファイル。

Fig. 4.20 は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面上に成長した、Ag 超薄膜の X 線反射率プロファイルを示しており、 γ は検出角を示している。プロファイルのピーク間隔から膜厚を推定することが出来る。各々のピーク

位置は 1.335、1.855、2.376 であった。これより、以下の Bragg の式を用いれば、膜厚 t_1 及び t_2 は

$$t_1 = \frac{0.49592}{2(\sin \frac{1.855}{2} - \sin \frac{1.335}{2})} = 54.6 \text{ \AA}$$
(4.6)

$$t_2 = \frac{0.49592}{2(\sin \frac{2.376}{2} - \sin \frac{1.855}{2})} = 54.5 \text{ \AA}$$

と求まる。これより、膜厚の平均値は $54.6 \pm 0.1 \text{ nm}$ となる。Ag(111)1×1 理想格子による層間距離が 2.36 Å であることから、Ag film の層数は

$$54.6 \pm 0.1 \div 2.36 \simeq 23 \text{ ML}$$
(4.7)

となる。よって、成長した Ag 超薄膜の層数は 23 ML と推定される。界面の構造モデルについては、Ag 超薄膜表面の RHEED パターン解析から、基板表面の unit cell に沿った方向に Ag lattice が align しているモデルのみを考慮した。従って、Ag lattice が基板表面の unit cell に対して回転しているものについては考慮していない。以下に、想定される Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の 3 通りの model 図を示す。

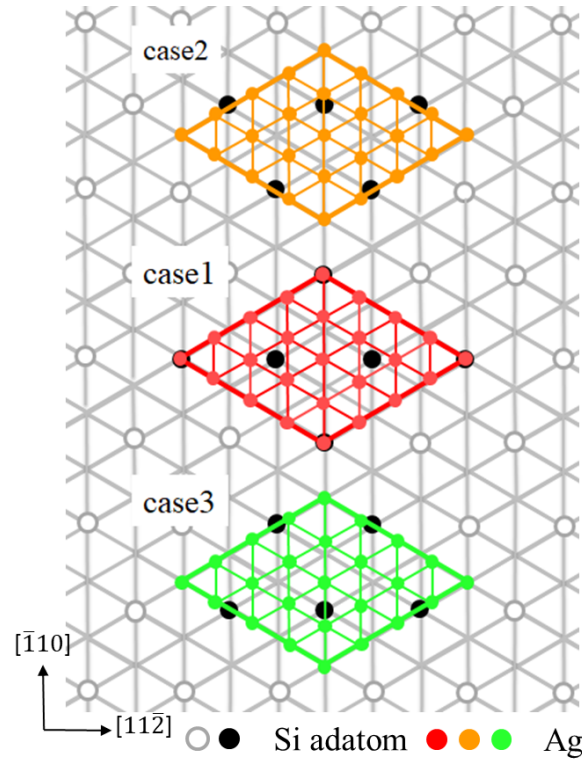


Fig. 4.21: Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の fit 計算で採用した、想定される界面の構造モデル. Si(111)3×3 lattice と Ag(111)4×4 lattice が格子整合する場合を考慮している. グレーの open circle は Si 原子、黒の filled circle は Si adatom を表す. Ag(111)4×4 lattice は各モデル毎に色分けしてある.

Fig. 4.21 は Ag/Si(111)-B 界面の fit 計算に採用した、界面の構造モデルを示している。図中の白の open circle は Si 原子、黒の filled circle は Si adatom、各 model 毎に色分けしてある格子は Ag(111)4×4 lattice

を表している。case1~case3 いずれのモデルにおいても、界面で Ag と Si が 4:3 で commensurate している。Fig. 4.21 において、case1 のモデルは Si(111)3×3 unit cell の各頂点に Ag atom が位置しているモデルである。case2, case3 のモデルは互いに mirror 対称な関係にあるが p3 で等価ではない。また、case1 のモデルではユニットセルのコーナーで Si adatom の真上に最下層の Ag atom が位置しているが、case2,3 のモデルでは Ag atom と Si adatom が重なっているサイトはどこにもないため、互いに非等価な構造である。

上に述べた case1~case3 のモデル以外では、例えば case1 における Ag(111)4×4 lattice の頂点を Si(111)1×1 の half unit cell の重心にずらすと、fit 計算で入力しているワイコフ記号を用いて unit cell に含まれている全ての Ag 原子を指定することが出来なくなる。このため、計算では Ag atom と Si adatom が採用しているユニットセル内のどこか一点で重なるようなモデルを構築しなければならないことになる。同時に、Ag/Si(111) 界面で Si adatom が抜けている場合による初期構造も考慮して計算した。これは、Hong ら [13] による Ag/Si(111)7×7 界面の XRD 測定では、下地の Si adatom と sub layer の Si 原子との相互作用が弱いと、Ag 薄膜を成長させることで Si adatom が脱離すると主張しているためである。Si adatom の無い場合の model においても、case1,2,3 は B atom の位置する 3rd layer の層まで含めれば互いに非等価であることから、同様に case1,2,3 の 3 つの model を計算に採用した。参考として、case1,2,3 による初期構造モデルを面内図に plot し、グラフ化したものを示す。

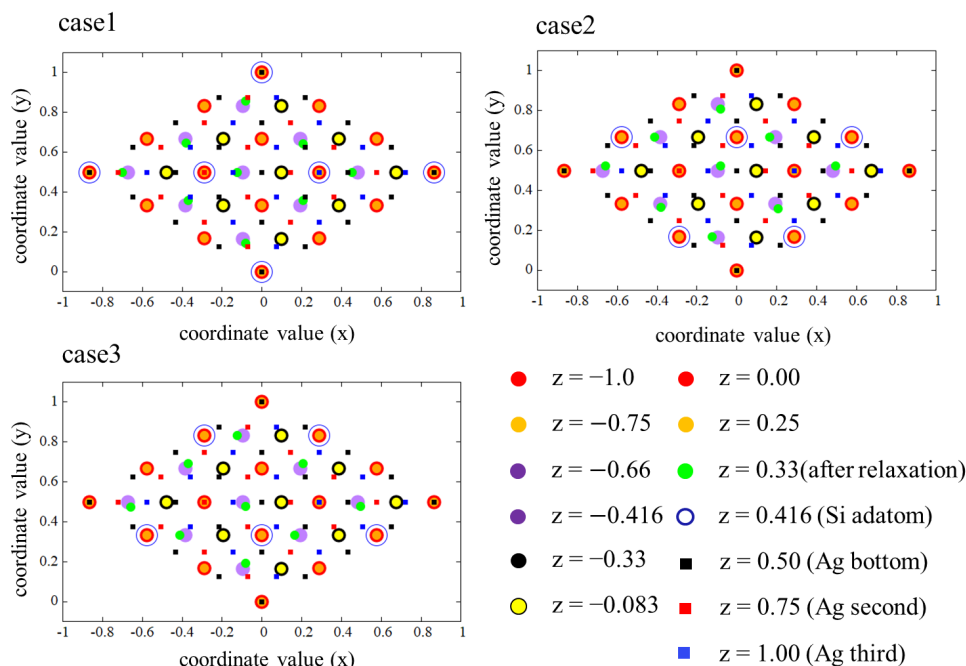


Fig. 4.22: fit 計算で採用した case1-3 の初期座標値を入力してグラフィカル表示したもの. 横軸は x 座標値、縦軸は y 座標値を表す. バルク層は Si(111)3×3 理想格子、表面層は bare な Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面の fit 計算で得られた座標値を Si(111)3×3 格子に置き換えたもの、及び Ag(111)1×1 理想格子による座標値を入力している。

上図は case1,2,3 のそれぞれの場合の初期構造モデルを各層毎に plot した平面図を示している。バルク層は $z < 0$ の layer に該当し、Si(111)1×1 理想格子による座標値を入力している。一方、表面層は $z > 0$ の

layer に該当し、 $z=0.416$ までの層には前節で述べた $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面の fit 計算で得られた座標値を入力している。一方、 $z=0.50$, $z=0.75$, $z=1.00$ の層には ideal な $\text{Ag}(111)1 \times 1$ 格子による座標値を入力している。

上図に示した model について、Si adatom がある場合、無い場合の各々の計算結果を以下に示す。

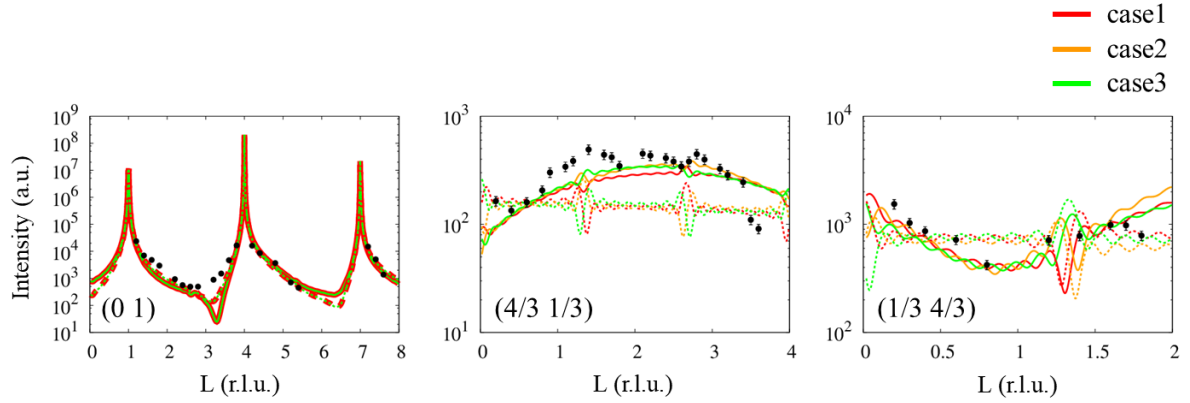


Fig. 4.23: 初期構造モデルによる計算結果. 黒丸は exp. data, 赤、オレンジ、緑色の実線はそれぞれ case1,2,3 による計算カーブを表す. 点線は Si adatom が無い場合の case1,2,3 による計算カーブを表す。

Fig. 4.23 は初期構造モデルによる計算結果を示している。横軸はミラー指数 L 、縦軸は X 線の散乱強度を示している。図中の黒丸は実験プロットを、赤、オレンジ、緑の実線はそれぞれ case1,2,3 による計算カーブを示している。(0 1)rod のカーブのプロファイルを見ると case1,2,3 いずれのモデルにおいても完全になっっていることが分かる。これは下地の Si による構造だけで見ればどのモデルも互いに等価 (profile は同じ) であり、バルクの $\text{Ag}(111)1 \times 1$ lattice を乗せても case1 と case2,3 が互いに非等価であるにも関わらず profile に差が現れないことを意味している。これは、測定した (0 1)rod は $\text{Si}(111)1 \times 1$ rod に相当するため、 $\text{Ag}(111)1 \times 1$ lattice を乗せても profile に影響を与えないためと考えられる。以下、このことを実際に散乱強度の式を用いて説明する。

以下に示す (2.35) 式:

$$g_s(\mathbf{s}) = F(\mathbf{s}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=-\infty}^0 \exp(-2\pi i(h_1 n_1 + h_2 n_2 + h_3 n_3)) \quad (4.8)$$

において、面内成分のラウエ関数を $G(h_1, h_2)$ とすると、CTR 散乱の強度 I_{CTR} は

$$I_{CTR} = |F(\mathbf{s})|^2 G(h_1, h_2) \cdot \frac{1}{4 \sin^2(\pi h_3)} \quad (4.9)$$

と表せる。ここで、(2.37) を用いた。 $G(h_1, h_2)$ は、散乱ベクトル $\mathbf{s}$ の指数 h_1 および h_2 が結晶の逆格子ベクトル $\mathbf{H}$ に一致するときにおいてのみ有限な値を持つとすれば、以下の δ 関数:

$$G(h_1, h_2) = \delta(h_1 - H_1) \delta(h_2 - H_2) \quad (4.10)$$

で表すことが出来る。これより、(4.9) は

$$I_{CTR} = |F(\mathbf{s})|^2 \delta(h_1 - H_1) \delta(h_2 - H_2) \cdot \frac{1}{4 \sin^2(\pi h_3)} \quad (4.11)$$

となる。上式から、 I_{CTR} は回折条件を与える δ 関数 (ラウエ関数) と $\sin^{-2}(h_3)$ に比例する減衰関数による項を含んでいる。 h_1, h_2 がそれぞれ H_1, H_2 に等しくならない場合は、 δ 関数の性質より強度が 0 になる事が分かる。

今回の場合、トータルの散乱強度 $I_{\text{Ag/Si}}$ を Si 表面からの強度 I_{Si} と Ag 超薄膜からの強度 I_{Ag} との和で表すことが出来るが、 I_{Ag} の場合では層数が少ないことに留意すると、(4.11) の $\sin$ からの寄与は無くなる。従って

$$\begin{aligned} I_{\text{Ag/Si}} &= I_{\text{Si}} + I_{\text{Ag}} \\ &= |F(\mathbf{s})^{\text{Si}}|^2 \delta(h_1^{\text{Si}} - H_1) \delta(h_2^{\text{Si}} - H_2) \cdot \frac{1}{4 \sin^2(\pi h_3^{\text{Si}})} \\ &\quad + |F(\mathbf{s})^{\text{Ag}}|^2 \delta(h_1^{\text{Ag}} - H_1) \delta(h_2^{\text{Ag}} - H_2) \end{aligned} \quad (4.12)$$

で表せる。例として $(H_1, H_2) = (0, 1)$ をとる場合を考える (Si(0 1) ロッド)。この場合、回折が生じるためには $h_1^{\text{Si}} = 0, h_2^{\text{Si}} = 1$ とならなければならない。しかしながら、Fig. 4.12 を参照すれば $(H_1, H_2) = (0, 1)$ に Ag のロッドは存在しないため、Ag からの干渉は生じない。これより、(4.12) の I_{Ag} による項は 0 となり、結果として (0 1) ロッドは Ag の構造により profile が変化しないことになる。

上述したような傾向は、点線で示す Si adatom layer の無い model で計算した結果についても見られた。しかしながら、得られた計算結果を Si adatom を残した場合の計算結果と比較すると、分数次 rod の profile、特に $(4/3, 1/3)$ rod では実験 plot に整合していない事が分かる。具体的には Si adatom を残した場合のモデルによる計算カーブの形状は上に凸の曲線になっており、この形状は実験 plot による profile と類似している。一方で、Si adatom が無い場合のモデルで計算した結果は直線状に伸びるような形をしており、実験 profile による形状と相違している。これは、Si adatom が抜ける事で Si(111) 最表面の構造の周期性が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ではなく 1×1 に変化することで $\sqrt{3}$ rod では強度分布を持たない事に起因すると考えられる。実際、計算から得られた R 因子の値は、"Si adatom あり" のモデルでは 0.43 (case 1, 2, 3 の平均値) が得られ、"Si adatom なし" のモデルでは 0.57 が得られた。これは、Si adatom layer の残っている model の方が構造として優位であることを示唆している。従って、Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面では Si adatom layer が残った状態で $\sqrt{3}$ の周期性が保持されている事が考えられる。

以下に Si adatom がある場合の case1,2,3 のモデルに対してそれぞれ fit 計算を行った結果を示す。

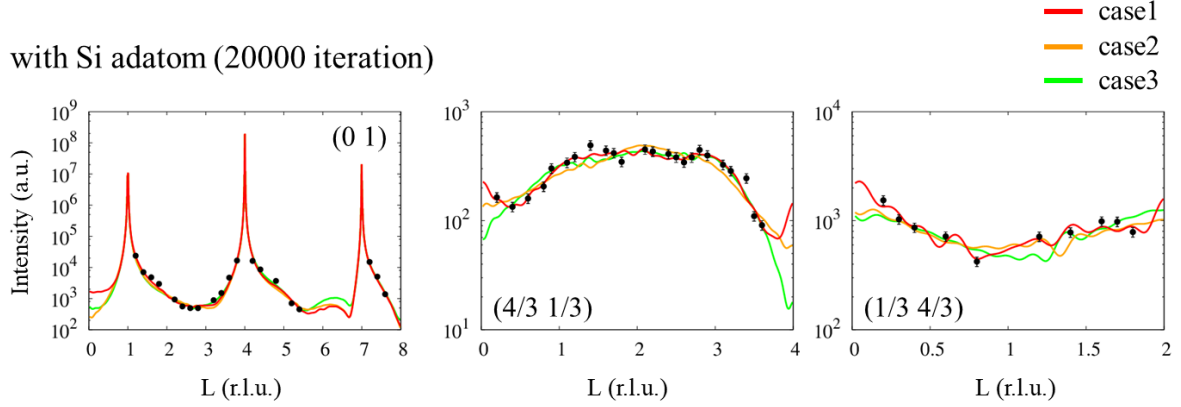


Fig. 4.24: case1,2,3 による fit 計算結果.

Fig. 4.24 は case1,2,3 によるモデルを出発点として fit 計算を行った結果を示している。iteration は構造パラメータが収束するように 20000 回とした。計算は、はじめに最下層、及び第二層目の Ag(111)4×4 lattice の表面垂直方向の座標値を緩和して計算した。Si 側の構造パラメータについては、ヤング率の大小関係を考慮すると Si では 188 GPa であるのに対し [87]、Ag は 80 GPa 程度である。従って、Si は Ag よりも剛性が 2 倍程度高いため、今回の計算では全てパラメータを fix して計算する事にした。計算から得られた R 因子の値は case1 では 0.29、case2 では 0.37、case3 では 0.38 であった。次に各層の面内の座標値を緩和して計算した。その結果、R 因子は case1 では 0.11、case2 では 0.23、case3 では 0.21 まで下がった。従って、得られた構造は面内方向にも緩和しているものと考えられる。また、各モデルによる計算から得られた R 因子の値を比較すると、case1 による R 因子が最も小さかったため、case1 によるモデルが構造として最適であると考えられる。第三層目以降の構造パラメータについては、同様に in/out-of-plane の座標値を緩和させて計算を行ったが、fit カーブの形状は殆ど変化していなかった。これより、Fig. 4.24 に示す fit カーブのプロファイルは最下層、及び第二層目の構造パラメータの緩和のみに影響されるものと考えられる。

同様に、Si adatom が界面に残っていない場合の fit 結果を以下に示す。

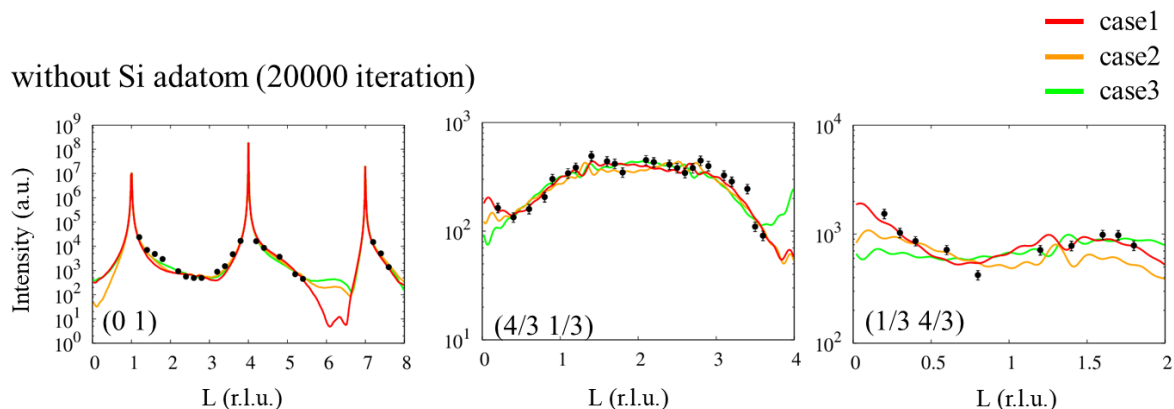


Fig. 4.25: case1,2,3 による fit 計算結果 (Si adatom が界面に残っていない場合).

Fig. 4.25 は Si adatom が界面に残っていない場合の fit 計算結果を示している。iteration は同様に 20000 回とした。計算のプロセスは adatom ありの場合と全く同様とした。case1 のモデルによる計算から得られた R factor は 0.22、case2 では 0.26、case3 では 0.26 が得られた。各 model から得られた R factor の値は、adatom ありの case1 による model の計算結果 ($R=0.11$) と比較して大きかった。従って、構造としては adatom ありの case1 による model が妥当であると考えられる。

実際に、case1,2,3(Si adatom あり・なし) の fit 計算で得られた R factor の値を plot し、グラフ化して比較することを行なった。以下にその結果を示す。

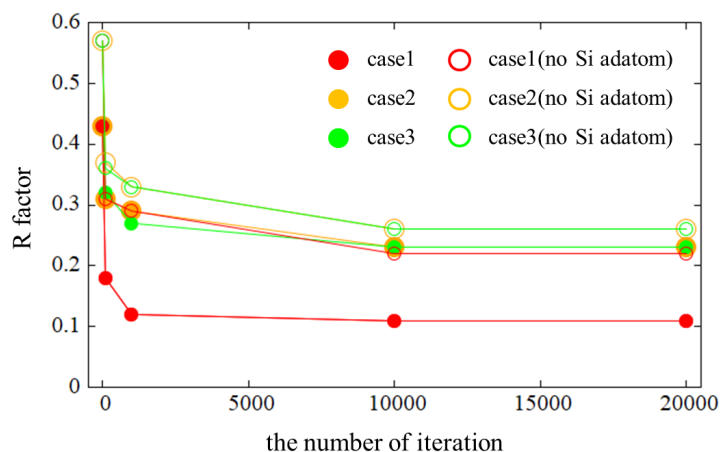


Fig. 4.26: 横軸:iteration の回数、縦軸:R factor の値として case1-3 の model(Si adatom あり・なし) に対して plot したグラフ。赤、黄、緑は case1,2,3 の model について Si adatom が界面に残っている場合に対する計算結果を plot したもの。オープンサークルは Si adatom が残っていない場合に対する計算結果を plot したもの。

Fig. 4.26 は Si adatom あり・なしの case1,2,3 の model について fit 計算を行い、得られた R factor の値を横軸を iteration の回数として plot したものを示している。横軸の plot の数値の値は左から 0, 100, 1000, 10000, 20000 としている。図から、赤丸で示す case1(Si adatom あり) の場合の R factor の値が他の model と比較して minimum であることが分かる。また、いずれのモデルにおいても fit 計算から得られた最下層の Ag, 及び第 2 層目の Ag(111) 格子による座標値は、iteration を 10000, 20000 回とした場合で収束していた。

参考として、以下に各々の model から得られた構造の座標値 (20000 iteration とした場合) を平面図に plot したものを Fig. 4.27 に示す。

with Si adatom (20000 iteration)

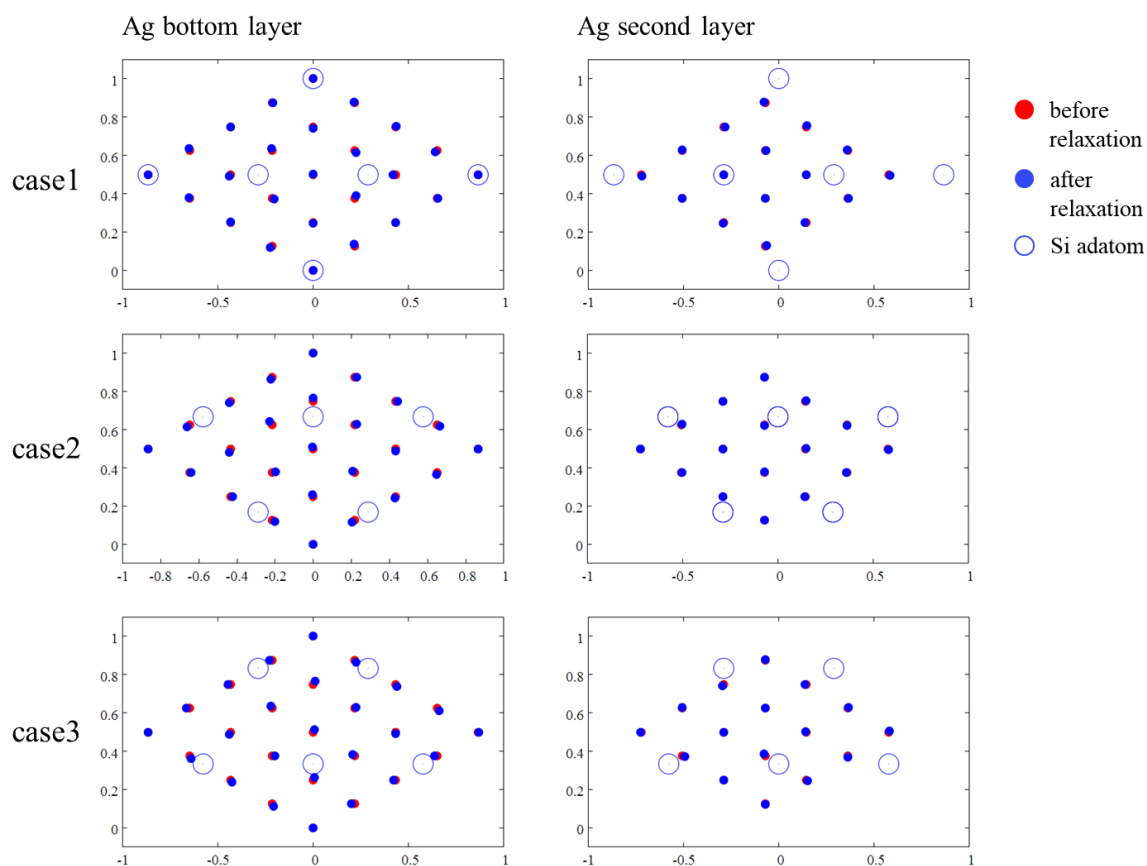


Fig. 4.27: case1-3 における Ag bottom layer 及び second layer について、fit 計算から得られた面内の座標値を plot したもの (Si adatom がある場合). 横軸は x 座標値, 縦軸は y 座標値を表す. 青丸は緩和後の値 (fit 計算から得られた値), 赤丸は緩和前の値 (理想格子による座標値).

Fig.4.27 は Si adatom が界面で保持されている場合に対する、case1,2,3 における Ag bottom layer 及び second layer について、fit 計算から得られた面内の座標値を plot したもの (20000 iteration) を示している。図中の赤丸は緩和前の値を、青丸は緩和後の値をそれぞれ示している。グラフから、どの model においても面内で明らかに大きな変位量を伴って unit cell 内の原子が緩和していない事が分かる。

同様に、Si adatom が界面に残っていない場合の model に対する構造を平面図に plot したものを示す。

without Si adatom (20000 iteration)

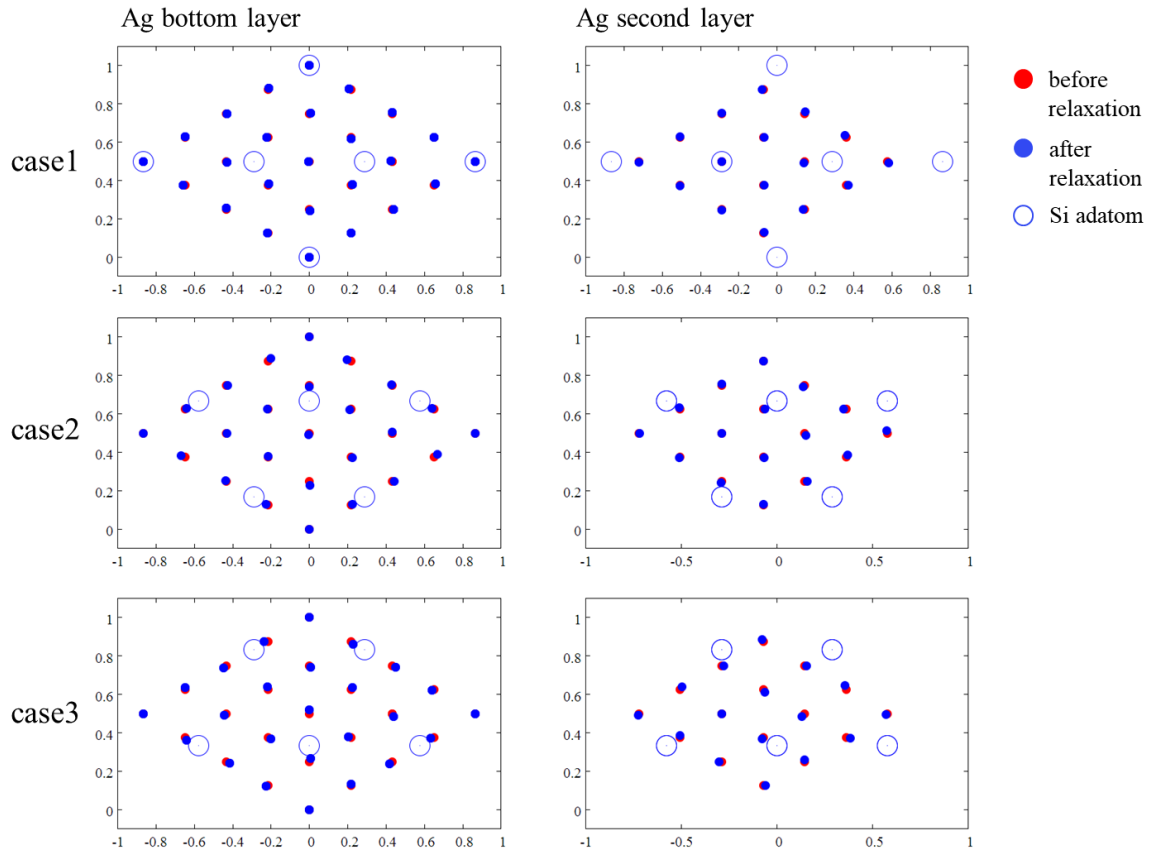


Fig. 4.28: case1-3 における Ag bottom layer 及び second layer について、fit 計算から得られた面内の座標値を plot したもの (Si adatom が無い場合). 横軸は x 座標値, 縦軸は y 座標値を表す. 青丸は緩和後の値 (fit 計算から得られた値), 赤丸は緩和前の値 (理想格子による座標値).

Fig. 4.28 は Si adatom が界面に残っていない場合の model 計算した結果を元にして plot した Ag bottom layer 及び second layer の平面図を示している。上図から、Si adatom が無い場合においても case1,2,3 で面内に明らかに大きな変位量を伴って各原子が緩和していない事が分かる。従って、今回の計算から得られた構造は unrealistic になっているものではないと言える。以下では R factor の値が minimum だった、case1 (Si adatom あり) の計算結果について触れる。

Ag(111) 超薄膜表面で STM 観察された topographic な 3×3 構造が、界面で形成された周期的な歪みに起因するものである場合は、その corrugation が Ag 膜内で界面から離れるにつれ徐々に小さくなることが考えられる。従って、界面で形成された corrugation の高さは、STM で観察された 3×3 の corrugation よりも大きくなっていることが考えられる。この点を明らかにするために、fit 計算から得られた垂直方向の緩和の向きや大きさを見た。その結果を以下に示す。

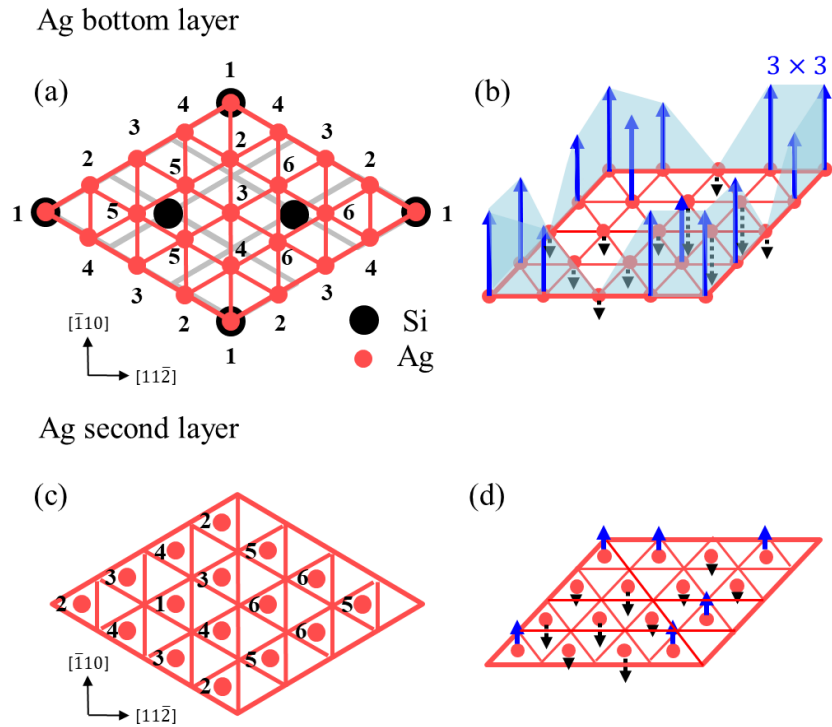


Fig. 4.29: case1 による fit 計算から得られた Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の構造 model.(a),(c): top view による model. 赤い実線は Ag(111)4 $\times$ 4 lattice、グレーの実線は Si(111)3 $\times$ 3 lattice をそれぞれ表す. 各原子に付してある番号は以降に示す Tab. 3 の数値に対応している.(b),(d): 斜め上から見た場合の model. 矢印は各 Ag 原子の変位の向きを表しており、青い矢印は真空側に変位している Ag 原子に対して付してある.

Fig. 4.29 は最下層、及び第二層目の Ag(111)4 $\times$ 4 lattice による各原子の変位の向きを表した模式図を示している。(a),(c) の模式図は case1 による top view の model 図を示しており、グレーの丸は Si 原子、赤い丸は Ag 原子を示している。最下層では、Si(111)3 $\times$ 3 lattice と Ag(111)4 $\times$ 4 lattice が 3:4 で整合しており、ユニットセルの各頂点の Si adatom 上に Ag 原子が重なっている。(b),(d) は 3D view による模式図を示しており、矢印は原子変位の向きを表している。図から、ユニットセルのコーナーに位置する Ag 原子が上向き (真空側) に変位し、中央部分は下向き (バルク側) に変位しており、Ag/Si(111) 界面では 3 $\times$ 3 の corrugation が生成されている事が分かる。

Ag/Si(111) 界面の corrugation 高さの値を評価するために、Fig. 4.29(a),(c) に示してある各原子 (1~6) の変位の大きさをまとめたものを以下、Tab. 3 に示す。

Tab. 3 は Ag bottom layer 及び Ag second layer における、Ag(111)4 $\times$ 4 lattice に含まれている各 Ag 原子の変位量をまとめたものを示している。左列の 1~6 は各原子に対して付したラベルを表しており、Fig. 4.29(a),(c) のナンバーにそれぞれ対応している。表面垂直方向の変位の大きさは右側の列に示しており、Ag bottom layer では 1,2,4 で示す原子が、Ag second layer では 2,5 で示す原子が+(真空側)に変位している事が分かる。+側に変位している原子の高さの平均値と、-側に変位している原子の高さの平均値との差から、corrugation の振幅は Ag bottom layer では 0.22 Å と求まった。また、Ag second layer の corrugation の振幅は、同様な計算から+0.08 Å と求まった。すなわち、界面から離れるに従い振幅の値が減少してい

Table. 3: 最小二乗法による fit 計算から得られた最下層の Ag(111)4×4 lattice による構造 parameter. Δr は面内の変位量、 Δz は面直方向の変位量をそれぞれ表す. ([Å] で表記)

Ag lowest layer			Ag second lowest layer		
Label	$\Delta r(\text{In-plane})[\text{\AA}]$	$\Delta z(\text{Out-of-plane})[\text{\AA}]$	Label	$\Delta r(\text{In-plane})[\text{\AA}]$	$\Delta z(\text{Out-of-plane})[\text{\AA}]$
1	0.00	+0.18±0.01	1	0.00	−0.05±0.01
2	0.11±0.01	+0.18±0.01	2	0.08±0.01	+0.05±0.01
3	0.02±0.01	−0.04±0.01	3	0.06±0.01	−0.05±0.01
4	0.03±0.01	+0.14±0.01	4	0.01±0.01	−0.02±0.01
5	0.08±0.01	−0.03±0.01	5	0.06±0.01	+0.04±0.01
6	0.13±0.01	−0.10±0.01	6	0.02±0.01	−0.03±0.01

る。第3層より上層の振る舞いは求まっていないが、Ag 最表面では更に小さな振幅を持つ corrugation が形成されると期待され、STM で観察された 3×3 構造の振幅 (0.03 Å) と consistent であった。一方、tab. 3 中央部はバルクの位置から面内方向に緩和した大きさを示したものであり、最大で 0.17 Å 程度変位していた。Ag(111)1×1 lattice の unit cell の長さが 2.89 Å であることより、この長さの $\sim 1/10$ 程度しか変位していなかった。また、fit 計算から得られた構造の各原子間距離は、バルク格子による値 ($=2.89) \pm 0.20$ Å であった。これより、得られた構造に対して unrealistic な変位は生じていないものと考えられる。

更に、Si adatom layer と Ag bottom layer の層間距離を調べ、得られた構造の妥当性を検討した。Tab. 3 から、Fig. 3.18 の $z=0$ を基準にとった場合の Ag bottom layer の高さの平均値は、4.77 Å と求まった。一方、Si adatom layer の高さは Tab. 2 の Δz_1 の値から 4.13 Å と求まった。これより、層間距離は $4.77 - 4.13 = 0.64$ Å が得られた。Chen ら [17] による XRD 構造解析の結果を参照すると、Ag/Si(111)7×7 における Si adatom~Ag bottom layer の層間距離は 0.60 Å であったため、今回の計算で得られた層間距離に一致している事が分かる。

4.4 まとめ

本研究では Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面による、面内の X 線ロッキングカーブ測定、及び CTR 散乱の測定を行った。

面内のロッキングカーブ測定から、Si 基板側の界面では $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性が保持されている事が明らかとなった。一方、Ag 超薄膜側では 3×3 の周期性が形成されている事が明らかとなった。測定した CTR 散乱のプロファイルによる fitting 計算から、界面では最下層の Ag 原子が計算で着目しているユニットセルのコーナーにおける Si adatom の真上に位置するモデルが最適であることが分かった。更に、Si adatom の真上に位置する Ag 原子は面直上向きに変位し、3×3 の周期的な変調を形成している事が明らかとなった。この変調の振幅は、Ag 最下層では 0.22 Å、第二層目では 0.08 Å が得られた。Ag 最表面では、STM 観察から 0.03 Å が得られている。これは、Ag 膜の層数が増えるにつれて周期的な変調の振幅が徐々に小さくなっていることを示している。

5 総括

本研究では、Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面で STM 観察された topographic な 3×3 周期構造が、どのようなメカニズムで形成されたのかを調べるため、SPring-8, BL13XU にて表面・界面 X 線回折による実験を行った。

始めに Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の X 線構造解析を行った。これまでの先行研究では S_5 サイトに Si 原子が占有されている欠陥構造を考慮していない。これより、本研究では通常の構造 (S_5 サイトに B 原子が占有されている構造) に加えて欠陥構造を考慮して最小二乗法による fitting 計算を行った。計算から得られた構造は、実験・理論を含むこれまでの先行研究による結果と一致していた。しかしながら、一部の構造パラメータで実験 (LEED, XRD) による計算結果と相違していた。この違いは、先行研究の方では欠陥の寄与を考慮していなかったためと考えられる。

次に Ag 超薄膜を Si 表面上に成長させ、界面のロッキングカーブ測定及び CTR 散乱の測定を行った。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ rod における、面内のロッキングカーブ測定 (ω -scan) による測定結果から、Ag/Si(111) 界面、及び Ag 膜の内部には基板表面と同一な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期構造が保持されていることが明らかになった。更に、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ rod の重なっていない 3×3 rod で同様な測定を行った結果、 3×3 を周期に持つ構造が Ag/Si(111)-B 測定試料に形成されていることが明らかとなった。

Ag/Si(111)-B 界面構造が原子レベルでどのようなになっているのかを調べるため、CTR 散乱によるプロファイル測定し、fitting 計算を行った。計算の結果から、界面では Si adatom が残っており、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性を有していることが明らかとなった。また、界面における Ag 膜の垂直方向の変位 (corrugation の振幅) を調べたところ、界面第 1 層 (Ag bottom layer) では 0.22 Å、第 2 層 (Ag second layer) では 0.08 Å が得られた。Ag 膜表面で観察された 3×3 周期構造の corrugation 高さが ~ 0.03 Å であったことから、膜厚の増加に伴い徐々に振幅の値が小さくなりながら界面垂直方向に伝播していき、最終的に最表面で 3×3 の modulation が形成されたものと考えられる。

参考文献

- [1] D. R. Heslinga, H. H. Weitering, D. P. van der Werf, T. M. Klapwijk, T. Hibma, Phys. Rev. Lett. **64**, 1589 (1990)
- [2] H. Hirayama, T. Yamaguchi, H. Ikezawa, K. Tanaka, Phys. Rev. B **66**, 073301 (2002)
- [3] W. Long, Y. Li, R. Tung, Surf. Sci. **610**, 48 (2013)
- [4] W. Mönch, J. Vac. Sci. Technol., B **17**, 1867 (1999)
- [5] R. F. Schmitsdorf, T. U. Kampen, W. Mönch, Surf. Sci. **324**, 249 (1995)
- [6] D. A. Ricci, T. Miller, T. C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **93**, 136801 (2004)
- [7] R. T. Tung, Phys. Rev. Lett. **84**, 6078 (2000)
- [8] R. A. McKee, F. J. Walker, M. B. Nardelli, W. A. Shelton, G. M. Stocks, Science **300**, 1726 (2003)
- [9] K. Horn, Appl. Surf. Sci. **166**, 1 (2000)
- [10] L. J. Brillson, Surf. Sci. **299**, 909 (1994)
- [11] M. H. Hecht, Phys. Rev. B. **41**, 7918 (1990)
- [12] P. B. Howes, K. A. Edwards, D. J. Hughes, J. E. Macdonald, T. Hibma, T. Bootsma, M. A. James, Phys. Rev. B **51**, 17740 (1995)
- [13] H. Hong, R. D. Aburano, D.-S. Lin, Haydn Chen, T.-C. Chiang, P. Zschack, E. D. Specht, Phys. Rev. Lett. **68**, 507 (1992)
- [14] R. D. Aburano, Hawoong Hong, J.M. Roesler, D.-S. Lin, T.-C. Chiang, P. Zschack, Surf. Sci. **339**, L891 (1995)
- [15] R. D. Aburano, H. Hong, J. M. Roesler, K. Chung, D.-S. Lin, P. Zschack, H. Chen, T.-C. Chiang, Phys. Rev. B **52**, 1839 (1995)
- [16] Y. Chen, M. W. Gramlich, S. T. Hayden, P. F. Miceli, Phys. Rev. Lett. **114**, 035501 (2015)
- [17] Y. Chen, M. W. Gramlich, S. T. Hayden, P. F. Miceli, Phys. Rev. B **94**, 045437 (2016)
- [18] I. B. Altfeder, K. A. Matveev, D. M. Chen, Phys. Rev. Lett. **78**, 2815 (1997)
- [19] I. B. Altfeder, D. M. Chen, K. A. Matveev, Phys. Rev. Lett. **80**, 4895 (1998)
- [20] T. L. Chan, C. Z. Wang, M. Hupalo, M. C. Tringides, W. C. Lu, K. M. Ho, Surf. Sci. Lett. **600**, L179-L183 (2006)
- [21] M. Hupalo, V. Yeh, T. L. Chan, C. Z. Wang, K. M. Ho, M. C. Tringides, Phys. Rev. B **71**, 193408 (2005)

- [22] B. Ünal, A. Belianinov, P. A. Thiel, M. C. Tringides, Phys. Rev. B **81**, 085411 (2010)
- [23] Y. Yoshiike, H. Fukumoto, I. Kokubo, K. Nakatsuji, H. Hirayama, Appl. Phys. Lett. **104**, 191605 (2014)
- [24] S.C. Wu, H. Li, J. Sokolov, J. Quinn, Y.S. Li, F. Jona, J.Phys.Condens.Matter. **1**, 7471 (1989)
- [25] A. Arranz, J. F. Sánchez-Royo, J. Avila, V. Pérez-Dieste, P. Dumas, M. C. Asensio, Phys. Rev. B **65**, 195410 (2002)
- [26] I. K. Robinson, Phys. Rev. B **33**, 3830 (1986)
- [27] T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa, S. Kikuta, Surf. Sci. **191**, L825 (1987)
- [28] R. Feidenhans'l, Surf. Sci. Rep. **10**, 105 (1989)
- [29] I. K. Robinson, D. J. Tweet, Rep. Prog. Phys. **55**, 599 (1992)
- [30] G. Renaud, Surf. Sci. Rep. **32**, 1 (1998)
- [31] 田尻寛男, 高橋敏男, 放射光 **22**, 131 (2009)
- [32] I. K. Robinson, W. K. Waskiewicz, R. T. Tung, J. Bohr, Phys. Rev. Lett. **57**, 2714 (1986)
- [33] I. K. Robinson, R. T. Tung, R. Feidenhans'l, Phys. Rev. B **38**, 3632 (1988)
- [34] G. H. Stout, L. H. Jensen, X-ray Structure Determination (Macmillan, New York, 1968)
- [35] H. Kiessig, Ann. Phys.,**10**, 769 (1931)
- [36] S. R. Andrews, R. A. Cowley, J. Phys. C **18**, 6247 (1985)
- [37] S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. Lett. **59**, 304 (1987)
- [38] K. S. Liang, E.B. Sirota, K. L. D'Amico, G. J. Hughes, S. K. Sinha, Phys. Rev. Lett. **59**, 2447 (1987)
- [39] G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, P. M. Horn, A. Mak, R. J. Birgeneau, Phys. Rev. Lett. **59**, 2075 (1987)
- [40] P. -Z. Wong, A. J. Bragg, Phys. Rev. B **37**, 7751 (1988)
- [41] L. G. Parratt, Phys. Rev. **95**, 359 (1954)
- [42] B. Vidal, P. Vincent, Appl. Opt. **23**, 1794 (1984)
- [43] A. Segmuller, Thin Solid Films **18**, 287 (1973)
- [44] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988)
- [45] Y. Yoneda, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963)
- [46] L. Nevot, P. Croce, Rev. Phys. Appl. **15**, 761 (1980)

- [47] D. K. G. de Boer, Phys. Rev. B **49**, 5817 (1994)
- [48] D. K. G. de Boer, Phys. Rev. B **51**, 5297 (1995)
- [49] D. K. G. de Boer, A. J. G. Leenaers, Physica B **221**, 18 (1996)
- [50] S. Nakatani, T. Takahashi, Surf. Sci. **311**, 433 (1994)
- [51] T. Takahashi, S. Nakatani, Surf. Sci. **326**, 347 (1995)
- [52] W. F. Egelhoff, Jr., I. Jacob, Phys. Rev. Lett. **62**, 921 (1989)
- [53] T. Hanada, S. Ino, H. Daimon, Surf. Sci. **313**, 143 (1994)
- [54] J. D. Fuhr, P. Muller, Phys. Rev. B **84**, 195429 (2011)
- [55] Y. Ma, S. Lordi, J. A. Eades, and S. Ino, Phys. Rev. B **49**, 17448 (1994)
- [56] H. Morikawa, I. Matsuda, S. Hasegawa, Phys. Rev. B **65**, 201308(R) (2002)
- [57] T. I. M. Bootsma, T. Hibma, Surf. Sci. **331**, 636 (1995)
- [58] A. Ichimiya, S. Mizuno, Surf. Sci. **191**, 1765 (1987)
- [59] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
- [60] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983)
- [61] O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, Surf. Rev. Lett. **10**, 543 (2003)
- [62] T. Shirasawa, et.al. "Surface X-ray Diffraction" Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier (2014)"
- [63] J. E. Northrup, Phys.Rev.Lett. **53**, 683 (1984)
- [64] J. M. Nicholls, P. Martensson, G.V. Hansson, Phys.Rev.B **32**, 1333 (1985)
- [65] S. Kono, Surf.Rev.Lett. **1**, 359 (1994)
- [66] P. Bedrossian, R.D. Meade, K. Mortensen, D.M. Chen, J.A. Golovchenko, D. Vanderbilt, Phys.Rev.Lett. **63**, 1257 (1989)
- [67] L. -W. Lyo, E. Kaxiras, Ph. Avouris, Phys.Rev.Lett. **63**, 1257 (1989)
- [68] E. Kaxiras, K.C. Pandey, F.J. Himpsel, adn R.M. Tromp, Phys.Rev.B **41**, 1262 (1990)
- [69] Y. Aoki, H. Hirayama, Surf. Sci, **605**, 1397 (2011)
- [70] D. Eom, C.-Y. Moon, J.-Y. Koo, Nano Lett. **15**, 398 (2015)
- [71] H. Q. Shi, M. W. Randy, P. V. Smith, Phys. Rev. B **66**, 085329 (2002)

- [72] P. Baumgärtel, J. J. Paggel, M. Hasselblatt, K. Horn, V. Fernandez, O. Schaff, J. H. Weaver, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, E. Rotenberg, J. Denlinger, Phys. Rev. B **59**, 13014 (1999)
- [73] H. Huang, S. Y. Yong, J. Quinn, F. Jona, Phys. Rev. B **41**, 3276 (1990)
- [74] L. -W. Lyo, E. Kaxiras, Ph. Avourris, Phys. Rev. Lett. **63**, 1261 (1989)
- [75] R. L. Headrick, I. K. Robinson, E. Vlieg, L. C. Feldman, Phys. Rev. Lett. **63**, 1253 (1989)
- [76] A.L. Wachs, T. Miller, T.-C. Chiang, Phys. Rev. B **33**, 8870 (1986)
- [77] T. Shirasawa, M. Ohyama, W. Voegeli, T. Takahashi, Phys. Rev. B **84**, 075411 (2011)
- [78] T. Nagao, S. Yaginuma, M. Saito, T. Kogure, J.T. Sadowski, T. Ohno, S. Hasegawa, T. Sakurai, Surf. Sci. **590**, L247 (2005)
- [79] M. Miyazaki, H. Hirayama, Surf. Sci. **602**, 276 (2008)
- [80] H. Hirayama, Surf. Sci. **603**, 1492 (2009)
- [81] L. Huang, S. J. Chey, J. H. Weaver, Surf.Sci. **416**, L1101 (1998)
- [82] M. Hupalo, M. C. Tringides, Phys. Rev. B **65**, 115406 (2002)
- [83] W. B. Su, S. H. Chang, W. B. Jian, C. S. Chang, L. J. Chen, Tien T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **86**, 5116 (2001)
- [84] Y. Gotoh, S. Ino, Thin Solid Films, **109**, 255 (1983)
- [85] Z. H. Zhang, S. Hasegawa, S. Ino, Phys. Rev. B **55**, 9983 (1997)
- [86] W. S. Yang, S. C. Wu, R. G. Zhao, Phys. Rev. B **33**, 919 (1986)
- [87] M. T. Kim, Thin Solid Films **283**, 12 (1996)

謝辞

本研究を進めるに当たり、RHEED パターン解析や SPring-8 での測定、更に X 線構造解析については指導教官の平山博之 教授から丁寧かつ熱心なご指導をいただきました。特に Ag/Si(111) 界面の初期構造モデルの探索については、密に discussion をし、内容を充実したものに仕上げる事が出来たと思います。その他、研究に対する姿勢や考え方をご教示頂きました。筆者の力不足で数々のご迷惑をおかけしてしまったと痛感していますが、その点についても全面的にフォローして下さったことに感謝しています。

また、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面、及び Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 界面の CTR 散乱の測定に関して実験的なセットアップをしてくださった SPring-8, BL13XU のビームライン主担当者である田尻寛男先生に心より感謝いたします。田尻先生には本論文の内容に関して、新たに開発された計算プログラムである”SISReX”を提供して下さいました。この計算プログラムにより、複数のドメインで計算する事が可能となり、計算の精度を飛躍的に高めることが出来ました。また、多忙の中無理してお時間を作ってくださりながらも discussion をして下さいました。本当にありがとうございました。

副指導教官の中辻寛 准教授には SPring-8 での試料作成・測定に全面的に協力していただいたこと、また本論文の内容に関して数々のアドバイスやご指摘をいただきました。本当に感謝しています。SPring-8 ではリング棟内を歩き回りながら各ビームラインの説明をしていただいたことも忘れません。

山崎詩郎 助教には SPring-8 で測定にご協力いただいたこと、また本論文の内容に関して親身にわかりやすくアドバイス等を頂きました。本当にありがとうございました。特に図面の作成や発表スライドの構成やレイアウト、まとめかたは非常に参考になりました。今後生かせる機会があれば全面的に教えていただいたことを反映できるよう取り組みたいと思います。

合田義弘 准教授には Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の X 線構造解析の初期モデルとして、実際に構造の DFT 計算結果をご提供頂きました。提供して下さいました計算結果は、本研究で得られた構造の妥当性を支持するものとなっておりました。ありがとうございました。

2018 年 2 月

吉池 雄作

発表リスト

原著論文

1. Y. Yoshiike, H. Fukumoto, I. Kokubo, Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama
”Regular ripples at the surfaces of heteroepitaxially grown Ag(111) ultra-thin films on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B substrates”
Appl. Phys. Lett. **104** 191605 (2014)

国際学会発表

1. ○Y. Yoshiike, H. Fukumoto, Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama
”Ripples structure of Ag(111) ultra-thin films on Si(111)7x7 substrates”
12th International Conference on Atomically Controlled Surface, Interfaces and Nanostructures (ACSIN12), Tsukuba, Japan, Nov. 4-8 (2013).
2. ○Y. Yoshiike, I. Kokubo, Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama
”Periodic ripples at the surfaces of Ag ultra-thin-films on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B substrates”
The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, Japan, Nov. 2-6 (2014).
3. Y. Yoshiike, I. Kokubo, Y. Aoki, K. Nakatsuji, ○H. Hirayama
”STM imaging of the buried interface structures at ultra-thin Ag films/Si(111) substrates”
AVS 61st international Symposium (AVS61), Baltimore, U.S.A., Nov. 9-14 (2014).

国内学会発表

1. ○吉池雄作, 福元博之, 青木悠樹, 中辻寛, 平山博之;
「Si(111)7×7 基板表面上 Ag 超薄膜表面のリップル構造」
日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013.09.25-28, 徳島)
2. ○吉池雄作, 小久保郁也, 青木悠樹, 中辻寛, 平山博之;
「Ag/Si(111) 界面構造が Ag 超薄膜表面に与える影響」
日本物理学会第 69 回年次大会 (2014.03.27-30, 神奈川)
3. ○吉池雄作, 小久保郁也, 青木悠樹, 中辻寛, 平山博之;
「Ag/Si(111) 界面構造が Ag 超薄膜表面に与える影響 (2)」
日本物理学会 2014 年秋季大会 (2014.09.07-10, 愛知)
4. 吉池雄作, 田尻寛男, 中辻寛, ○平山博之;
「埋もれた界面のイメージング:Ag 薄膜/Si(111) 界面と薄膜表面のリップル構造」
第 1 回「3D 活性サイト科学」公開ワークショップ (2014.11.21-22 大阪)

5. ○ 吉池雄作, 田尻寛男, 中辻寛, 平山博之;
「Ag/Si(111) 界面構造が Ag 超薄膜表面に与える影響 (3)」
日本物理学会第 70 回年次大会 (2015.03.21-24 東京)
6. ○ 吉池雄作, 小久保郁也, 中辻寛, 平山博之;
「Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面上に成長した Bi(110) 島表面に現れる再構成構造」
日本物理学会 2015 年秋季大会 (2015.09.16-19 大阪)
7. ○ 吉池雄作, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之;
「STM imaging of buried interface for Ag/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B substrates」
第 25 回日本 MRS 年次大会 (2015.12-08-10 神奈川)
8. ○ 吉池雄作, 田尻寛男, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之;
「Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面の X 線構造解析」
日本物理学会第 71 回年次大会 (2016.03.19-22 宮城)
9. ○ 吉池雄作, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之;
「Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板表面上の Ag 超薄膜における埋もれた界面構造の STM イメージング」
日本表面科学会 第 1 回関東支部講演大会 (2016.04.09 東京)