

博士論文

Au/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°
表面構造に関する研究

Study on the Au/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° surface structures

早稲田大学大学院理工学研究科
物質材料理工学専門分野 数理材料設計学研究

門 平 卓 也

目次

第1章 序論	5
1.1 はじめに	5
1.2 Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° 表面	8
1.2.1 $\sqrt{3}$ 表面の分類	8
1.2.2 $\sqrt{3}$ 表面における構造変化	11
1.2.3 $\sqrt{3}$ 面の構造解析	12
1.3 論文の目的と構成	14
1.3.1 これまでの構造解析における問題点	14
1.3.2 本論文の目的	17
1.3.3 本論文の構成と概要	17
第2章 Au/Si(111)-$\alpha, \beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30° 表面構造の評価	
～第一原理計算によるアプローチ～	19
2.1 はじめに	19
2.2 方法	21
2.2.1 計算条件	21
2.2.2 スラブモデル	22
2.2.3 吸着面の原子配列	22
2.2.4 形成エネルギー	26
2.3 結果と考察	28
2.3.1 安定性の比較	28
2.3.2 エネルギーバンド構造	32
2.3.3 STM 像シミュレーション	34
2.3.4 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$ 構造変化に対する考察	37
2.4 まとめ	40

第 3 章	Au/Si(111)-$\gamma(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 表面構造の評価	
	～Au 原子の振る舞いを中心に～	49
3.1	背景	49
3.2	実験	50
3.3	結果と考察	50
3.3.1	RHEED による観察	50
3.3.2	AES による観察	51
3.3.3	STM による観察	55
3.3.4	1ML 吸着後における Au の行方	55
3.3.5	$\gamma\sqrt{3}$ 表面構造の類推	59
3.4	まとめ	63
第 4 章	総括	65
付 録 A	手法	69
A.1	第一原理全エネルギー計算	69
A.1.1	密度汎関数法	69
A.1.2	第一原理擬ポテンシャル法	72
A.2	反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED)	77
A.2.1	はじめに	77
A.2.2	RHEED の幾何学	78
A.2.3	RHEED の特徴	80
A.3	オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy; AES)	81
A.3.1	はじめに	81
A.3.2	オージェ電子の原理と特徴	81
A.4	走査トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy; STM)	82
A.4.1	はじめに	82
A.4.2	表面電子状態観察法としての STM	83

第1章 序論

1.1 はじめに

物質とは、原子の凝集体である。どのような種類の原子が寄り集まり、どのように相互作用するのかが、物質がもつ様々な性質を決めている。もし原子を自在に凝集させることができるならば、そのやり方次第では新しい有用な物質を生み出せるはずである。このため、望み通りに原子を操り、それらの凝集を制御することの実現に向けて、様々な努力がなされてきた。

有機金属気相堆積法や分子線エピタキシー (1) などの技術は、その努力が結実した例といえる。これらの技術は、目標物質を構成する材料となる原子や分子をガスもしくはビーム状で供給し、それらを堆積させるものである。堆積の精度は、いまや原子層を一つずつ積み上げることも可能なレベルに達している。半導体をはじめ金属や誘電体などの単結晶薄膜は、こうした堆積技術により作製されている。特に化合物半導体の分野では、最高品質の薄膜を再現性よく作製する技術として電子デバイスや光デバイスの製作に広く用いられている (2)。

これらの技術とは別に、近年では単原子を操作することも試みられている。図 1.1 は、Eigler らが極低温の (4K) の Ni(110) 表面に Xe 原子を並べて描いた IBM の文字である。一つの輝点が Xe 原子一個に対応している (3)。これらの原子は、走査トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscope; STM) (4) の探針を用いて、一つずつ操られたものである。

この結果は、人類が一つ一つの原子を操作する技術を獲得したことを示すものであり、人々に大きなインパクトを与えた。Eigler らの実験以来、STM だけでなく原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) (5) などの走査型プローブ顕微鏡 (6) を利用して、ナノメートルオーダーの構造を原子から組上げる試みが近年増加している (7)。現在、主要先進国ではこうした分野の研究に多くの国家予算を投じてお

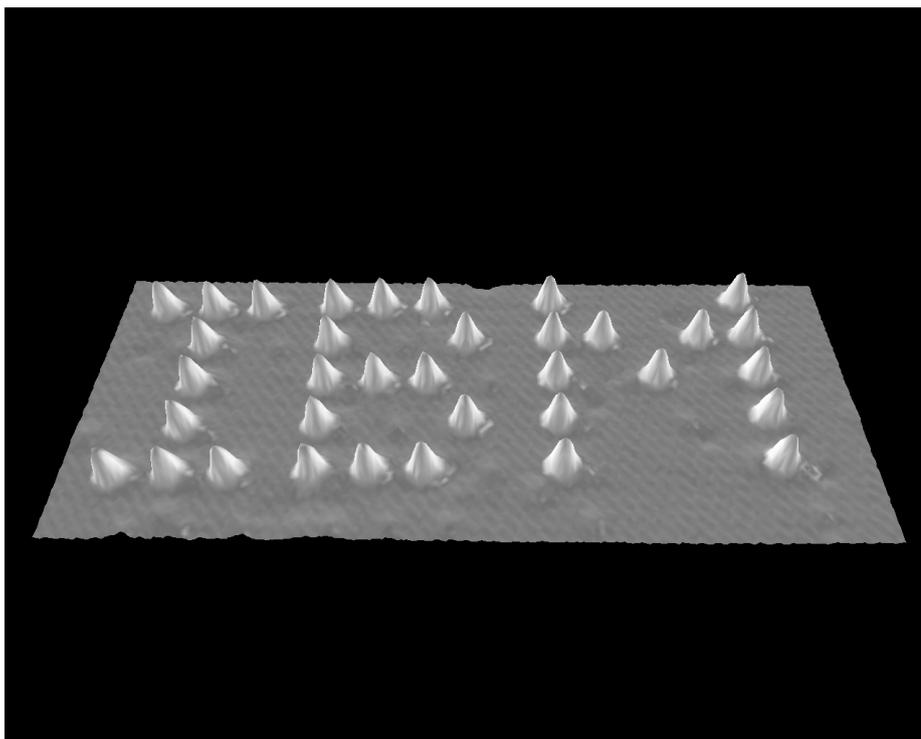


図 1.1: 単原子操作により得た IBM の文字が描かれた表面の高分解能 STM 像、一つの輝点が Xe 原子 1 個に対応する (IBM のウェブページより引用)

り、極微の世界の研究が、材料やデバイス、さらには産業機器・医療機材の分野などで社会に大きな恩恵をもたらすことが確実視されている (8)。

これまで示してきたような原子の動きを制御する技術においては、操作技術自体に高い精度が求められるのはもちろんのこと、操作が行われる舞台の様態についても原子レベルで熟知していなければならない。最も基本となる知見は原子の並び方であるが、これを知るの簡単ではない。なぜなら、以下に示すように、表面原子はバルクと異なる表面独特の配列を持つからである。

最表面の原子は、バルク内部と異なり真空側に結合すべき相手を持たない。結合の形成は原子配列を安定化する主要因の一つであるから、結合すべき相手を失った原子はエネルギー的に不安定となる。この不安定な状態を解消するため、表面原子はバルクから類推される位置とは別の場所で安定化する。このような現象は、バルク位置からの外れ方の違いによって表面緩和や表面再構成と呼ばれ、ほとんどの表面で起こる。このため、表面の原子配列を知ること自体が、表面科学における主要な研究課題の一つとなっている (9)。

さらに最近では、バルクと異なる原子配列に起因して現れる表面独自の性質を応用することに力が注がれている。注目される研究の一つが、いわゆる表面電気伝導に関するものである (10; 11)。表面電気伝導とは最表面の数原子層のみを介して行われる 2 次元電気伝導のことであり、その伝導特性は、表面原子配列に依存することが既に明らかにされている。このように、表面電気伝導を応用する観点からも、表面原子配列を明らかにすることは重要な課題となっている。

表面電気伝導は、Hasegawa らのグループにより精力的に研究されている。彼らが重点的に研究しているのは、Si 基板上に種々の金属原子を 1 Mono Layer (ML; 本研究では、Si1 原子層を形成するのに必要な原子数と 1ML と定義する) 程度吸着させた系である (11; 12; 13; 14; 15; 16; 17)。このような系における金属原子層は、究極的に薄い金属膜と考えられる。事実、これらの金属吸着面の表面電気伝導度は、清浄な Si 表面と比較して軒並み高いという特徴をもつ。このような特性が観測された系として代表的なものが、Ag/Si(111) 系である (18)。本研究で取り上げる Au/Si(111) 系も、これらの表面と同様の金属吸着した Si 表面であり、古くから研究が続いている系の一つである (19; 20; 21; 22; 23; 24)。

1.2 Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° 表面

図 1.2 は、Nagao らが作成した、Au/Si(111) 系の相図である (25)。この図から、基板温度と Au の蒸着量に依存して、様々な超周期を持つ表面相が出現することが分かる。これらの超周期のうち、1ML までの低被覆の Au 吸着においてよく観察されるのが、($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (以下、 $\sqrt{3}$ と記述する) である。

この超周期は、基板の 1×1 周期に対して長さがそれぞれ $\sqrt{3}$ 倍で、かつ 30° 回転した基本ベクトルを持つ。単位胞が小さく、解析が他の周期構造に比べて容易であることから、 $\sqrt{3}$ 表面は Au/Si(111) 系でこれまで最も多く研究されてきた。

1.2.1 $\sqrt{3}$ 表面の分類

Au/Si(111) 系の調査が始まった当初は、 $\sqrt{3}$ 表面は一つの相として分類されていた。しかし、研究が進むにつれ、 $\sqrt{3}$ 表面は α 、 β 、 γ の 3 種類に分類されるようになった (25; 26; 27; 28; 29)。以下に 3 種類の表面の特徴をまとめる。

$\alpha\sqrt{3}$ 表面

$\alpha\sqrt{3}$ 表面は、清浄な Si(111)-(7 \times 7) に、室温で 0.5ML \sim 0.96ML の Au を吸着させると現れる。Au の吸着量が 0.5ML \sim 0.76ML までは 5×2 周期と $\sqrt{3}$ 周期が共存し、0.76ML 以上で $\sqrt{3}$ 周期が単独で存在する表面となる。Au 吸着量 0.76ML で調整された表面の STM 像を図 1.3(a) に示す。ジグザグ状かつランダムな輝線が現れているのが分かる。輝線によって隔てられた領域には $\sqrt{3}$ 周期のパターンが観察され、これらの領域は整合領域と呼ばれる。輝線を介して並んだ 2 つの整合領域では $\sqrt{3}$ 周期の位相が互いに異なっている。つまり輝線はドメイン境界である。この境界は、これまでの研究でドメインウォール (DW) と呼ばれてきた。なぜなら、STM 像のコントラストを“単純に”表面の高低差とみなした場合、あたかもドメイン境界部が表面垂直方向に突き出た構造を持つように見えるためである。しかし、実際に STM で観察しているのは試料表面の電子密度であり、その像コントラストは、表面の高低差のみを反映して生ずるわけではない (付録 A.4 を参照のこと)。このため、実際に DW 部が壁のような構造を持つかどうかは自明でないことに注意が必要である。本研究ではこのことを認識しつつも、過去の研究との整合性を優先し、整合領域間に現れる境界部に対して従来通り DW という呼称を用いることにする。

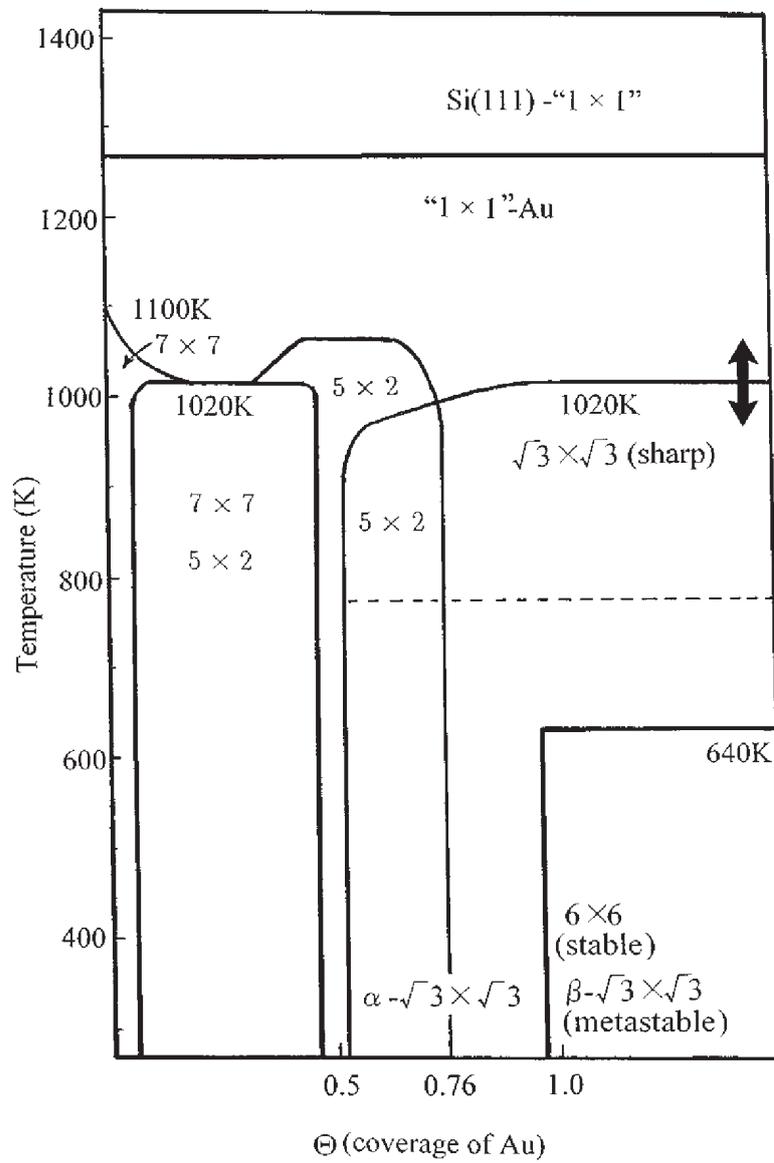


図 1.2: Au/Si(111) 系の相図 (25)

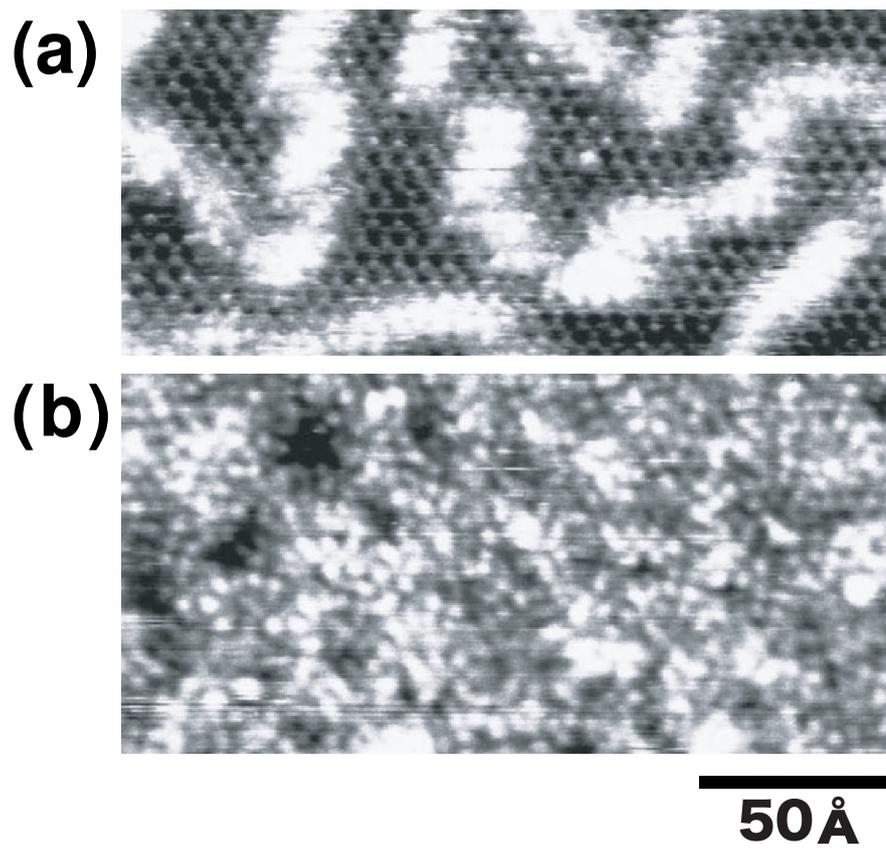


图 1.3: 高分解能 STM 像 (25): (a) $\alpha\sqrt{3}$ 表面 (b) $\beta\sqrt{3}$ 表面

$\beta\sqrt{3}$ 表面

室温で 0.96ML の Au を吸着させたときに現れる表面が $\beta\sqrt{3}$ である。この表面からは、シャープな $1/3$ スポットの周りにリングが現れた低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction; LEED) パターンが得られる。このため、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面と $\beta\sqrt{3}$ 表面は、それぞれ sharp $\sqrt{3}$ 、diffuse $\sqrt{3}$ と呼ばれることもある。 $\beta\sqrt{3}$ 表面の STM 像を図 1.3(b) に示す。 $\sqrt{3}$ 周期の存在を回折パターンが示しているにも関わらず、STM 像は無秩序に見える。

$\gamma\sqrt{3}$ 表面

$\gamma\sqrt{3}$ 表面は、室温で 0.79ML~1.0ML の Au を吸着させ、基板温度を 600°C まで上昇させて得られる。室温での吸着量に関わらず、 $1/3$ スポットのみからなる LEED パターンが観察される。この表面を研究した例は少なく、高温における正確な吸着量は不明である。STM で観察すると、 $\alpha\sqrt{3}$ や $\beta\sqrt{3}$ で見られた DW が存在しないのが特徴である。

1.2.2 $\sqrt{3}$ 表面における構造変化

Nagao らは、基板温度と Au 吸着量の変化に伴い表面がどのように変化するのかを、LEED と STM を用いて調べた (25)。彼らが明らかにしたことを以下にまとめる。

1. 吸着量 0.76ML 以上では、吸着量の増大に伴い DW の密度が連続的に増加する。DW 密度の増加は、 $\beta\sqrt{3}$ が現れる Au 吸着量 0.96ML の時点で飽和する。つまり、 $\beta\sqrt{3}$ は、 $\alpha\sqrt{3}$ の DW 密度が飽和した表面である。
2. Au が 0.79ML 吸着した表面に対し、基板温度を室温から上昇させると、ジグザグ状だった DW が丸みを帯びるように STM で観察される。基板温度が 600°C に達すると、DW は消失し $\gamma\sqrt{3}$ 表面が出現する。この表面を室温に戻すと、再びジグザグ状の DW を伴った $\alpha\sqrt{3}$ 表面が現れる。
3. Au が 1.0ML 吸着した表面に対し、2 の場合と同じように基板温度を室温から上昇させると、DW が 600°C で消失し、 $\gamma\sqrt{3}$ が現れる。逆に、600°C から室温

に戻した時には、冷却スピードに依存して異なる種類の表面に変化する。急冷した場合には、 $\beta\sqrt{3}$ が現れる。一方、徐々に冷却した場合には、 $\beta\sqrt{3}$ ではなく 6×6 が出現する。

以上のように、Au 吸着量や基板温度の変化に伴って $\sqrt{3}$ 表面では DW 密度が連続的に変化し、 $\sqrt{3}$ 表面間の構造変化が観察される。

1.2.3 $\sqrt{3}$ 面の構造解析

一方、 $\sqrt{3}$ 面の構造解析は、前節で述べた分類が定着する以前から行われてきた。まず、1969 年に Bishop と Riviere が $\sqrt{3}$ 単位胞内に 1 個の Au 原子が吸着したモデルを提唱した (30)。以後、Triplet Overlayer モデル (19)、Modified Triplet Coplanar モデル (31)、Missing Top Layer Tilted Trimer (以下、MTLTT) モデル (32) など、単位胞あたり 3 個の Au 原子が吸着したタイプのモデル (以後、トライマー型と称する) や、単位胞あたり 2 個の Au 原子が吸着したタイプ (以後、ハニカム型と称する) の Honeycomb モデル (33) などが 1991 年までに提唱されている。

その後、Ding らにより、 $\sqrt{3}$ 表面の原子配列が第一原理計算を用いて解析された (34)。彼らの提唱した構造モデルは Conjugate Honeycomb Chained Trimer (以下、CHCT) と名付けられ、 $\sqrt{3}$ 表面の安定構造として最も広く受け入れられている (35; 36; 37; 38; 39; 40; 41; 42)。以下では、CHCT 構造の詳細について述べる。

CHCT 構造モデル

Au/Si(111) 系- $\sqrt{3}$ 表面の研究以前に、Ding らは Ag/Si(111) 系の $\sqrt{3}$ 表面の安定構造を調べた。その結果、図 1.4 に示すような構造モデルが提唱された (43)。このモデルはトライマー型構造の一つであり、Honeycomb Chained Trimer (HCT) と呼ばれている。最表面は、Missing Top Layer (MTL) と呼ばれる余剰な Si 層と Ag 原子層が、Si(111) 理想表面上に乗った原子配列となっている。MTL は 2 層ごとに積層している Si(111) 面の最表面 1 層がはぎ取られて現れたように見えるため、そのように呼ばれる。MTL の Si 原子は、理想表面の on-top サイトから表面平行方向にサブオングストローム程度ずれた位置にあるが、基板が有する 3 回対称性と鏡面对称

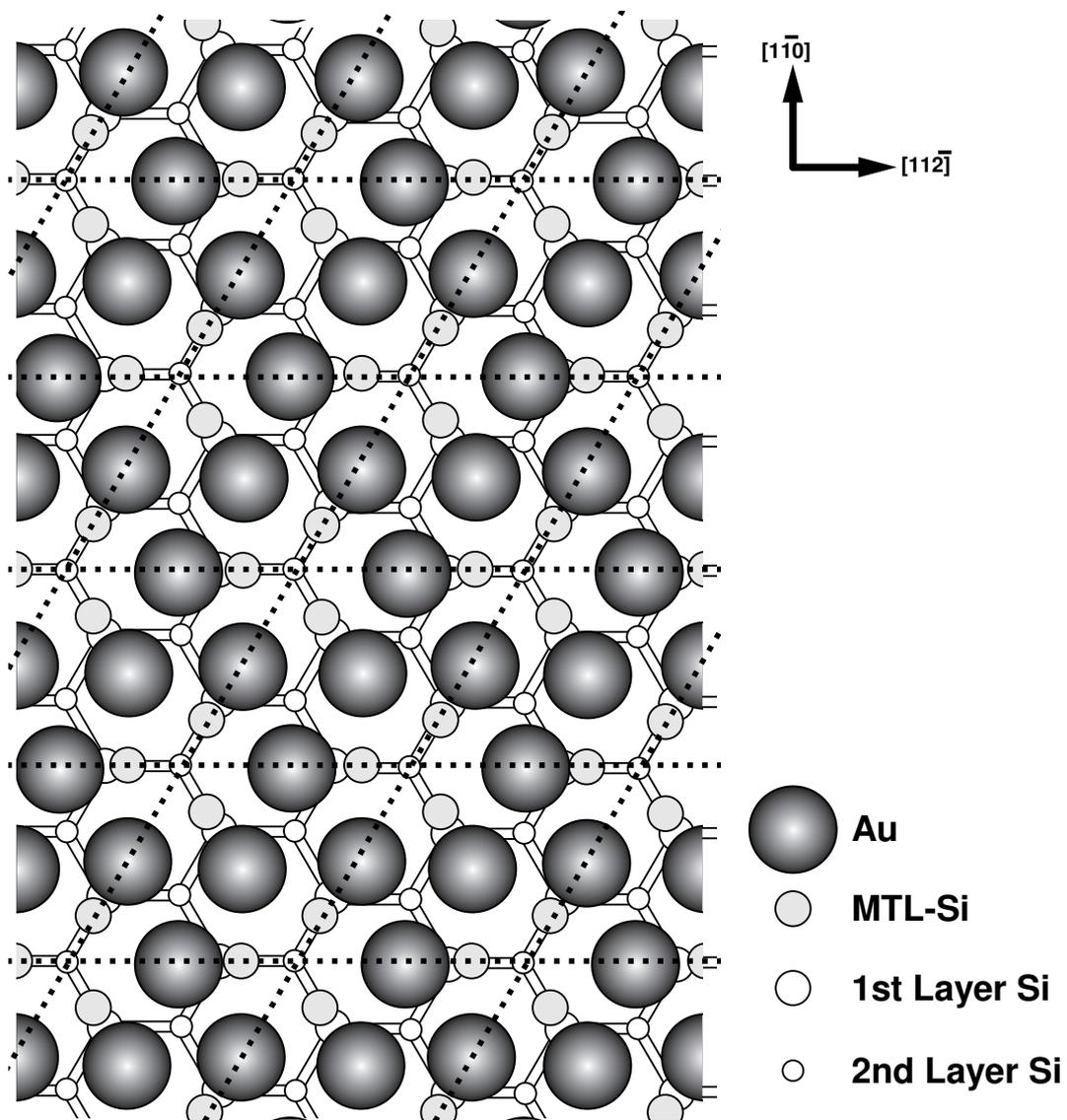


図 1.4: Honeycomb Chained Trimer (HCT) モデルの模式図：点線で囲まれた菱形の領域は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞に対応する。モデルは C_{3v} 対称性を有し、点線の交点上に対称中心が存在する。

性を失わないように配列する。一方、Ag原子は理想表面における T_4 サイトを中心に凝集してトライマーを形成し、MTL-Si原子と同様、基板が有する対称性を失わないように配列する。

HCT構造は、Ag/Si(111)- $\sqrt{3}$ 系に対して提唱されたものであり、Au/Si(111)系とは無関係である。しかし、AuとAgは、バルク状態でほぼ同じ格子定数を持つ点や反応しにくい点などで、性質が類似した金属である。このためDingらは、Au/Si(111)系の $\sqrt{3}$ 表面の安定構造は、Ag/Si(111)系と同じようなトライマー型になると考えた。そして、単位胞内に3個のAu原子を含む種々のモデルについて表面エネルギーを比較し、最もエネルギー的に安定な構造を求めた。その結果得られたのが、図1.5に示すCHCT構造である。この構造は、HCT構造の金属原子のトライマーとMTL-Siの位置関係が入れ替わったような原子配列を持つ。このため、HCTの共役(Conjugate)構造という名前がつけられている。

CHCT構造とMTLTT構造の競合

CHCT構造は、LEED(35)やX線回折(X-ray Diffraction; XRD)による解析(37)でも支持されている。その一方、透過電子回折(Transmission Electron Diffraction; TED)(44)を用いた実験をはじめ、CHCT以前に提唱されていたMTLTT構造を支持する結果も得られている(45)。MTLTTは、CHCTと同様にMTLを伴うトライマー型であり、同じような原子配列を持つ。両モデルで異なるのは対称性である。CHCTが3回対称性と鏡面对称性を有する C_{3v} 対称をもつものに対し、MTLTTの対称性は、CHCT構造からトライマーが回転して鏡面对称性が失われ C_3 対称である。トライマーが回転しているか否かの議論は、Dingの研究以降の構造解析における主な焦点であり、いまだに決着はついていない。しかし、問題となっているのは回転の有無のみであり、「Au/Si(111)- $\sqrt{3}$ 表面の安定構造はトライマー型である」との結論へ収斂しつつあるように見える。

1.3 論文の目的と構成

1.3.1 これまでの構造解析における問題点

構造解析を行う際には、解析対象となる表面が満たしていなければならない条件がある。それは、「解析対象は、1：一様な表面であり、2：一意に規定されるもの

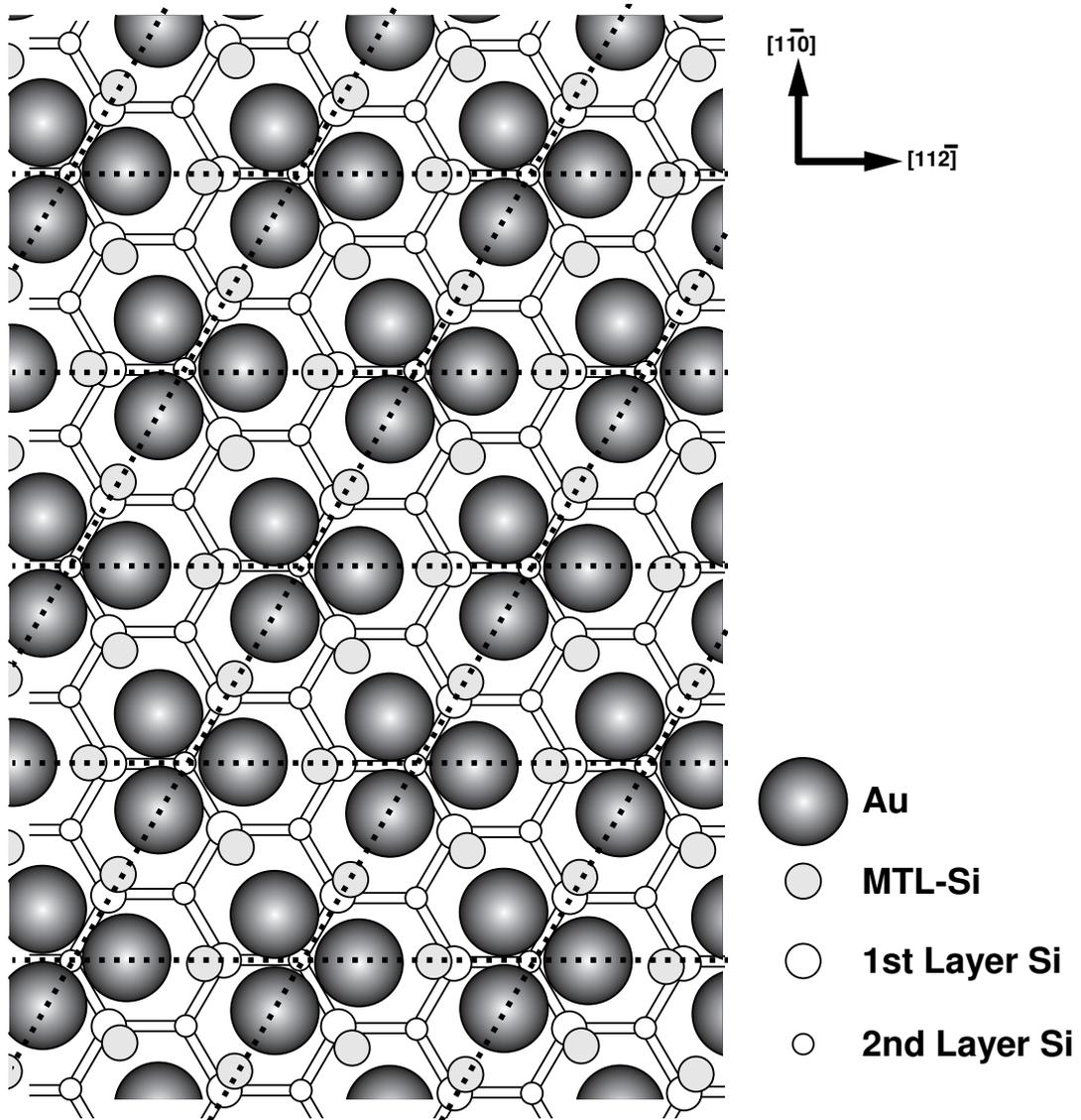


図 1.5: Conjugate Honeycomb Chained Trimer (CHCT) モデルの模式図：点線で囲まれた菱形の領域は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞に対応する。モデルは C_{3v} 対称性を有し、点線の交点上に対称中心が存在する。

である」ということである。ところが、これから詳しく述べるように $\sqrt{3}$ 表面はこれらの条件を満たしていない。

$\sqrt{3}$ 表面の非一様性

主たる表面構造解析手法である回折法では、ドメインのサイズが大きいほど高い精度で解析できる。このため、広くて一様なドメインが現れるように試料を調整することが、解析に際して必須の条件となる。ところが、 $\alpha\sqrt{3}$ および $\beta\sqrt{3}$ 表面は DW によって整合領域が小さく分断され、非常に小さなドメインしか現れない。つまり、「1：解析対象が一様な表面であること」は、これらの表面においては満たされない。 $\gamma\sqrt{3}$ 表面は DW を伴わないため、表面の一様性は満たしている。しかし、この表面がこれまで 3 次元的な構造解析の対象とされたことはない。

$\sqrt{3}$ 表面の非一意性

通常、原子配列は複数の手法を用いて得られる知見を総合して明らかにされる場合がほとんどである。複数の研究結果を総合するには、同じ表面を解析したことが保証されていなければならない。このため、上述した「解析対象が一意に規定されること」は、構造解析で満たされなければならない必須の条件となる。

本系では、 $\sqrt{3}$ は 3 種類に分類されており、この分類にしたがって表面を解析すれば上記の条件は満たされるように思える。しかしながら、ほとんどの構造解析はこの分類が定着する前に行われている。つまり、解析対象が曖昧なまま安定な構造モデルが議論されてきたのである。

そのうえ、3 種類の $\sqrt{3}$ 表面という分類自体も曖昧である。例として、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面に目を向けてみよう。既に述べた通り、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面は室温で 0.76ML~0.96ML の Au 原子を吸着して現れる表面と定義され、この吸着量の範囲内で DW の密度は変化する。この定義によれば、さまざまな DW 密度を持った $\alpha\sqrt{3}$ 表面が存在することになってしまう。これでは解析する $\alpha\sqrt{3}$ 表面を一意に規定しようにも不可能である。

1.3.2 本論文の目的

前節で述べたように、従来の方法による構造解析で必須となる条件は $\sqrt{3}$ 表面で満たされない。このため、「Au/Si(111)- $\sqrt{3}$ 表面の安定構造はトライマー型である」との結論に関しても、どんな $\sqrt{3}$ 面に対しての解析なのか、確かな解析精度といえるのか、などの疑問が付きない。従来の解析結果は、これらの疑問点を明らかにした上で再検討されるべきである。

そこで本論文では、 $\sqrt{3}$ 表面が連続的に変化することを十分に考慮しつつ、この表面の原子配列を明らかにすることを目的とする。ここで言う $\sqrt{3}$ 表面とは、特定の Au 蒸着量、基板温度で現れる表面ではなく、 $\sqrt{3}$ 周期を呈する全てを指す。つまり、本研究で明らかにしたいのは、 $\sqrt{3}$ 周期が現れるあらゆる基板温度、Au 吸着量における原子配列の全てである。

従来の方法では、基板温度・吸着量が定められた表面に対してのみ解析が行われてきた。これに対して、本研究では、表面の変化そのものを原子レベルで記述することを狙う。これにより、この表面が現れるあらゆる基板温度、Au 吸着量における構造が記述でき、ひいては $\sqrt{3}$ 表面の構造を明らかにできる。

これまで見てきたように、 $\sqrt{3}$ 表面の変化とは DW 密度の変化のことである。したがって、本研究の目的は「DW の密度変化を説明できるモデルの提唱」と言い換えられる。この目的のもとで行われた研究は、注目した連続的な変化の種類によって大きく 2 つの内容に分けられる。以下に、本論文の章立てとあわせて内容の概略を述べる。

1.3.3 本論文の構成と概要

本論文は、第 1 章：序論、第 2 章：第一原理計算による Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面構造の決定、第 3 章：Au/Si(111)- $\gamma(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面調整条件の決定、第 4 章：総括、の全 4 章からなる。

第 2 章では、 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$ 構造変化を説明できるモデルを提唱した。

この変化は、Au 吸着にともなう DW 密度の増加のことである。これを記述するために、本研究では以下にしめす 2 段階の手順を踏んだ。

1. $\alpha\sqrt{3}$ の整合領域と DW の構造をそれぞれ明らかにする。
2. 1 で得た構造に基づいて、 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$ 構造変化について考察を行う。

以上の手順に基づき、まず、第一原理計算を用いて整合領域に対して妥当な構造モデルを調査した。形成エネルギー、エネルギーバンド、STM 像などを評価した結果、ハニカム型がトライマー型構造よりも妥当であることを明らかにした。

次に、この検証結果をもとにして過去の構造解析結果を再検討し、DW 部の構造がトライマー型構造である可能性が高いこと結論した。つまり、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面では、ハニカム型とトライマー型の構造が共存することになる。この考えは本研究で初めて提唱されたものである。

ハニカム型とトライマー型構造の共存モデルにより、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面の構造だけでなく、 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$ 表面間の構造変化を原子レベルで説明できた。

第 3 章では、 $\beta\sqrt{3} \rightarrow \gamma\sqrt{3}$ 構造変化に言及した。

この構造変化について考察を行うには、 $\beta\sqrt{3}$ 表面と $\gamma\sqrt{3}$ 表面をそれぞれ規定する必要がある。このうち $\beta\sqrt{3}$ に関しては、本論文第 2 章に記述した結果から、トライマー型構造をもつ DW 領域の密度が飽和した表面と規定できる。一方、 $\gamma\sqrt{3}$ に関しては、過去の研究例が少なく、Au 吸着量さえも分かっていない。そこで、高温において吸着される Au 原子の振る舞いを、複数の実験的手法を用いて調べた。その結果、600 °C で Si 基板に蒸着される Au 原子は、1ML まで確率 1 で表面に吸着することを明らかにした。さらに、1ML 吸着した時点で $\sqrt{3}$ 表面は完成し、さらに Au 原子を蒸着させても完成した表面構造は変化を受けないことがわかった。また、STM 観察により、完成した表面が $\gamma\sqrt{3}$ 表面であることを確認した。これらのことは本研究で初めて明らかにされた。

さらに $\beta\sqrt{3} \Leftrightarrow \gamma\sqrt{3}$ の変化について考察した。この変化を説明できるモデルがいくつか提唱されるが、一つにしぼることはできなかった。しかし、いずれのモデルを考えた場合にも、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の構造を説明するには、動的な効果を含める必要があることが推察された。以上が第 3 章の概要である。

第 4 章では、第 2 章および第 3 章で得られた結果を総括した。

第2章 Au/Si(111)- $\alpha, \beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面構造の 評価 ～第一原理計算によるアプ ローチ～

2.1 はじめに

本章で注目するのは、 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$ 構造変化である。この変化は、室温における Au 原子吸着に伴う DW 密度の増加のことであり、これを説明できる構造モデルを構築することが本章における最終的な目的である。

序論で述べたとおり、DW 密度は Au 吸着量 0.76ML から増加を開始し、0.96ML で飽和する (25)。これより、吸着される Au 原子は DW 密度の増加に使われていることがわかる。したがって、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面を DW 部と整合領域部に細分し、それぞれの構造を明らかにできれば、 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$ 構造変化を説明することが可能である。そこで、まず整合領域部に着目し、その原子配列を明らかにすることを考える。

図 2.1 は、Nagao らが STM を用いて Au 吸着に伴う DW 密度の増加を追跡した結果である (25)。一連の像から分かるように、DW は整合領域部を浸食するようにその密度を増加させる。つまり、吸着される Au 原子は、整合領域部の Au 原子となんらかの反応をして DW を生成していることになる。したがって、整合領域部の Au 吸着量は、DW 部のそれよりも低くなければならない。また、0.96ML で DW 密度が飽和するから、整合領域部の Au 吸着量は 0.96ML 以下となるはずである。

一方、これまでの解析で妥当とされているトライマー型構造は 1.0ML の Au 吸着量を持つ。したがって、整合領域部の安定構造がトライマー型であると考えた場合には、上記の観察結果を説明できないことになる。

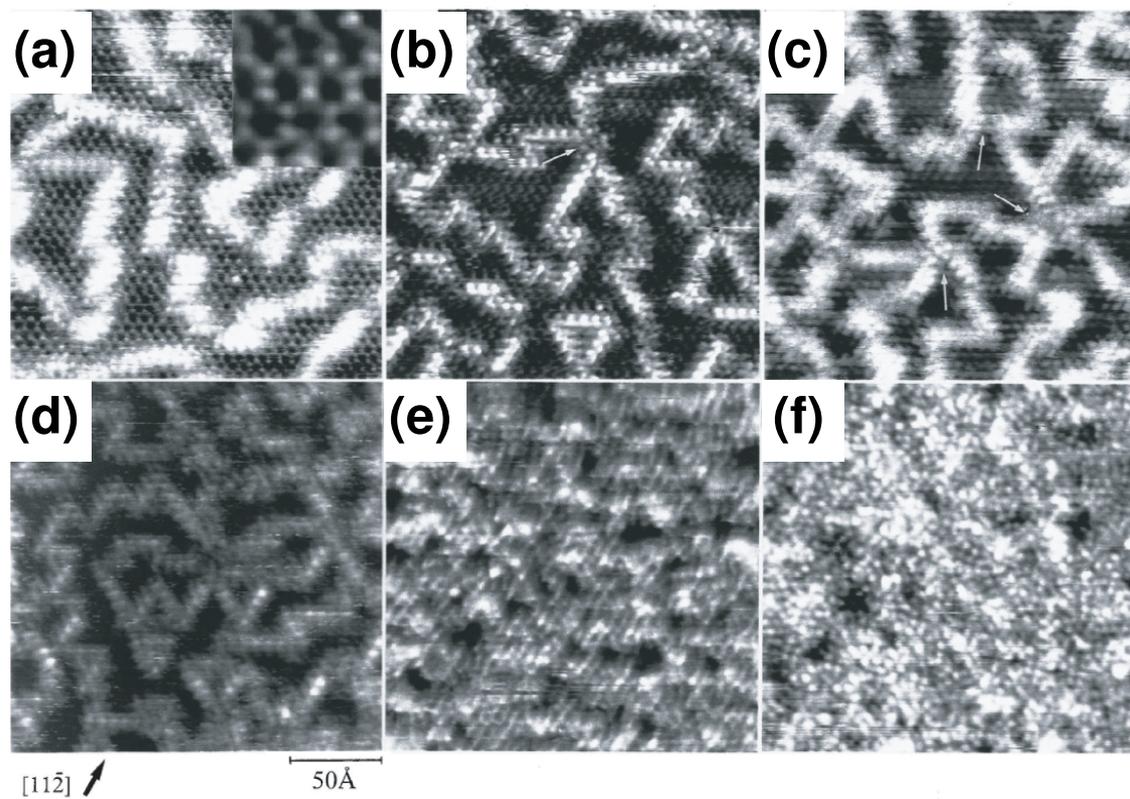


図 2.1: STM で観察された Au 原子の吸着に伴う $\sqrt{3}$ 表面の変化 : (a)0.76ML、(b)0.78ML、(c)0.80ML、(d)0.83ML、(e)0.90ML、(f)0.96ML 文献 (25) より引用

整合領域の構造として $\theta_{Au} < 1.0\text{ML}$ を満たすモデルであれば、吸着量の変化を矛盾なく説明できる。そのようなモデルは過去に提唱されてきた (33) が、Ding による CHCT 構造の提唱 (34) 以降、構造モデルの候補から消えてしまっていた。しかし、これまでの解析は整合領域と DW が共存する表面に対してのものであり、得られている結果は見直さねばならないことは序論ですでに述べた。さらに、Ding らは、Ag と Au の性質が類似しているという理由のみで Au 吸着量が 1ML のモデルのみを解析対象としており (34)、このことから Au 吸着量が 1ML 未満のモデルの妥当性を検証するのは意義深い。

そこで本章では、 $\sqrt{3}$ 表面の整合領域の原子配列として 1ML 以下の構造モデルに注目し、安定構造としての妥当性を密度汎関数理論 (46) に基づく第一原理計算を用いて検証する。さらに、得られた結果をもとに、過去の構造解析結果を再分析し、DW 部の構造にも言及する。

2.2 方法

2.2.1 計算条件

全ての計算は、東京大学の Tsukada らにより開発された Tokyo Ab initio Program Package (TAPP) (47) を用いて行われた。これは、密度汎関数理論 (46) に基づく第一原理擬ポテンシャル法計算パッケージである (計算理論の詳細は、付録 A.1 を参照のこと)。波動関数、電子密度は、ともに平面波で展開される。本研究では、波動関数の展開のカットオフエネルギーを 16.0 [Ry] に設定した。また、交換相関相互作用として Perdew、Burke、Ernzerhof らの提案した表式による GGA 近似 (48) を用いた。

用いた擬ポテンシャルのタイプは原子ごとに異なる。まず、Au の擬ポテンシャルは、相対論補正を施した Vanderbilt 型 (49) を適用した。一方、Si および H に対しては Trourier-Martins 型 (50) を用いた。

計算に際して、プログラムは、インテル Xeon プロセッサー 2.4MHz を 2 個搭載した PC ワークステーション上で実行された。このワークステーションのオペレーティングシステムには RedHat7.3 を用いた。プログラムのコンパイルは、インテル社のフォートランコンパイラ ifc を用いて行った。

2.2.2 スラブモデル

表面の安定原子配列を解析するにあたり、本研究ではスーパーセル法を用いた。スーパーセル法とは次のようなものである：図 2.2 に示すように、計算対象となる平行六面体内に真空部と基板部を設定する。この平行六面体内の電子状態を 3 次元の周期境界条件のもとで計算する。この条件により、基板部の表面垂直方向には真空部と基板部が交互に現れるため、表面の安定構造や電子状態の計算が可能となる。このように、スーパーセル法では周期系を用いるため、厳密な意味では表面を正確に計算しているとは言えない。しかし、隣接する基板間の相互作用をなるべく小さくするように計算することで、妥当な結果を得ることができる。

相互作用を小さくするために、本研究では 2 点に留意した。一つ目は、真空部の厚さを十分にとることである。本研究では真空部の厚みを 19.2 Å に設定した。真空部の厚みを変えた計算を行い、この設定で妥当な計算が出来ていることを確認した。もう一つは、最下層のダングリングボンドの影響をなくすことである。本研究では、最下層に H 原子を配置して、ダングリングボンドを終端した。これはスーパーセル法を用いた表面の計算で一般的に行われている方法であり、最下層のダングリングボンドと表面準位との共鳴を避けることができる。

基板部には表側と裏側に合計 2 つの表面があるが、そのうち一方を Au 吸着面とする。Au 吸着面は、基板部分の最上層の上部に Au 原子および余剰 Si 原子を配置することによりモデル化された。吸着面の原子配列についての詳細は次節で述べる。なお、最下 2 層の Si 原子はバルクと同じ環境にあるとみなし、バルク位置に固定した。

2.2.3 吸着面の原子配列

この節では、Au 吸着面の原子配列について詳しく述べる。

本研究で注目するのは、Au の吸着量が 1ML 以下の構造である。原子数に換算した場合、この吸着量は、 $\sqrt{3}$ 単位胞あたり 3 個以下に相当する。以下では、単位胞内に含まれる Au 原子の個数ごとに、吸着面の原子配列について説明する。

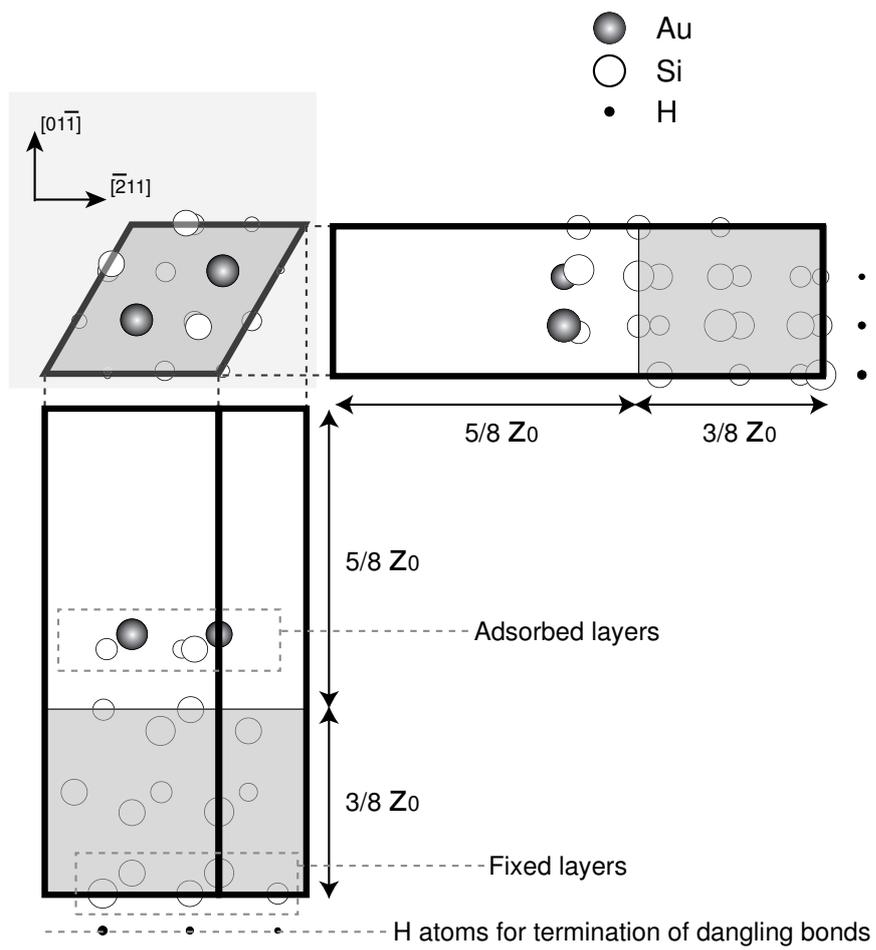


図 2.2: 計算に用いたモデルの模式図

単位胞内に 3 個の Au 原子が含まれるモデル

既に述べたように、3 個の Au 原子が含まれるモデルのうち、CHCT 構造がエネルギー的に安定であることを Ding らが確かめている (34)。本研究ではこの結果をふまえ、1ML の構造モデルとして CHCT のみを考慮した。

単位胞内に 2 個の Au 原子が含まれるモデル

単位胞内に 2 個の原子が含まれるモデルは、過去に Huang と Williams によって提唱されたものであり (51)、Au 原子はハニカム格子状に配列する。そのような配列を可能にする Au 原子の吸着位置として、本研究では基板 Si の T_4 サイトもしくは H_3 サイトの 2 種類を考えた。これらの位置から表面平行方向にずれた場合、Au 原子の配列が 3 回対称を保つことができない。したがって、Au 原子はこれらのサイト上に必ずあるのが本モデルの特徴である。

Au 原子の吸着サイトの他に、最表面に存在する Si 原子の個数や並び方もモデルを分類する要素となる。これに関しては現在のところ確たる情報はほとんどない。そこで本研究では、Ding らの研究を参考に、MTL を考慮したモデルと考慮しないモデルの 2 種類を設定した。

以上、2/3ML のモデルとして、本研究では Au の吸着位置と MTL の有無をパラメータとする (a)~(d) を設定した。Au の吸着サイトは、(a)(c) では T_4 サイト、(b)(d) では H_3 サイトとなっている。また、(a)(b) は MTL 有りのモデル、(c)(d) は MTL 無しモデルとなっている。これらのモデルの最表面原子配列の模式図を、図 2.3 にまとめた。

単位胞内に 1 個の Au 原子が含まれるモデル

1 個の原子が吸着したモデルは一般的にアドアトム型構造と呼ばれ、本研究でもこれにならう。 $\sqrt{3}$ 表面に対してアドアトム型構造モデルを支持する結果は、ごく初期に 1 例 (19) あるのみで、その後このモデルは支持を得ていない。したがって、このモデルが安定構造である可能性は低いと考えられる。しかし、本研究では低被覆モデルの妥当性を検証することが目的であるため、比較検討の材料としてこのモデ

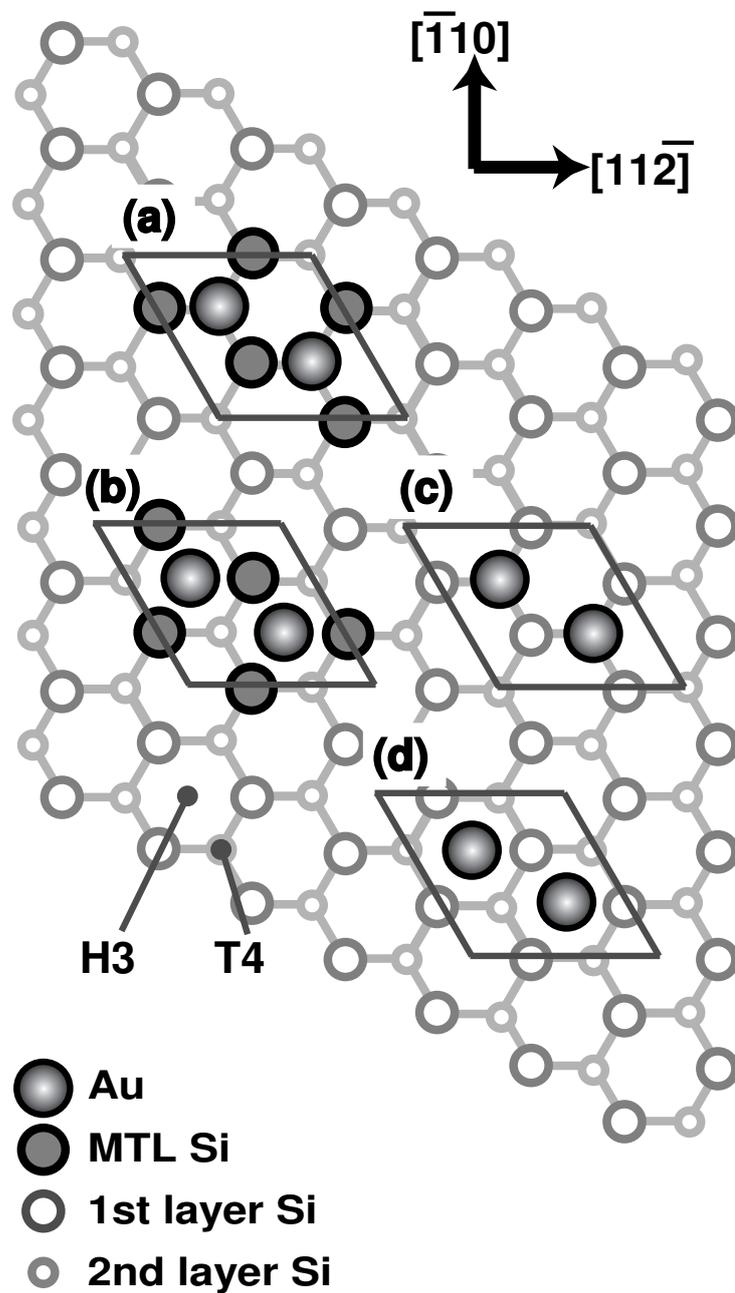


図 2.3: ハニカム型モデルの模式図：Missing Top Layer (MTL) の有無と、Au 原子の吸着位置によって、(a)~(d) の 4 種類のモデルを設定した。(a)(b) は MTL を有するモデル、(c)(d) は持たないモデルである。また、(a)(c) は Au の吸着位置が T_4 サイト、(b)(d) は H_3 サイトである。

ルについても計算を行った。単位胞内に2個のAu原子が吸着したモデルを参考にし、アダトム構造に関してもAu吸着サイトとMTLの有無をパラメータとして4種類のモデルを設定した。Au吸着サイトは、(e)(g)はH₃、(f)(h)はT₄である。また、(e)(f)はMTLを有し、(g)(h)はそれを持たない。モデル(e)~(h)の最表面原子配列の模式図を、図2.4に示す。

2.2.4 形成エネルギー

通常、異なるモデルの安定性は全エネルギーの大小で評価する。ただし、全エネルギー値は示量性変数であり、その値はモデルに含まれる原子数に応じて変化することに注意が必要である。つまり、全エネルギーを用いた評価は、構成原子の種類と数が完全に一致するモデル間で有効である。

本研究で考慮するCHCTおよび(a)~(h)の計9種類のモデルは、Au原子数の違いや、MTL-Siの有無から、モデルに含まれる総原子数がそれぞれ異なる。このため、全エネルギーを用いて安定性を評価することはできない。そこで、次式で定義される $\sqrt{3}$ 単位胞あたりの形成エネルギーを用いて、安定性を評価した。

$$E_{\text{form}}^X = E_{\text{Total}}^X - \left(N_{\text{Si}} \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} + N_{\text{Au}} \left(\mu_{\text{Au}}^{\text{bulk}} + \delta \mu_{\text{Au}} \right) \right), \quad (2.1)$$

ここで E_{Total}^X 、 N_i 、 μ_i^{bulk} 、 $\delta \mu_{\text{Au}}$ はそれぞれ、スラブ X の全エネルギー、スラブを構成する原子種 i (Au or Si)の個数、原子種 i の化学ポテンシャル、化学ポテンシャルのバルク状態からのずれを表している。化学ポテンシャルは1原子あたりの全エネルギー量で定義する。これより、モデルに含まれる全ての原子がバルク状態にあるときの全エネルギーが、形成エネルギーの原点となる。スラブモデルでは、とくに表面近傍の原子はバルクとは異なる状態となるため、 E_{form}^X は有限値をとる。 E_{form}^X が小さいモデルほど形成されやすいことを意味する。

E_{form}^X は、スラブ両面の寄与を含んでいることに注意しなければならない。ただし、水素終端された側の原子配列は、全てのモデルで共通である。言い換えれば、 E_{form}^X に含まれるこの面からの寄与はすべて等しい。このため、上記形成エネルギーの差をとれば、水素終端面の寄与は相殺され、Au吸着面の形成エネルギー差を算出できる。

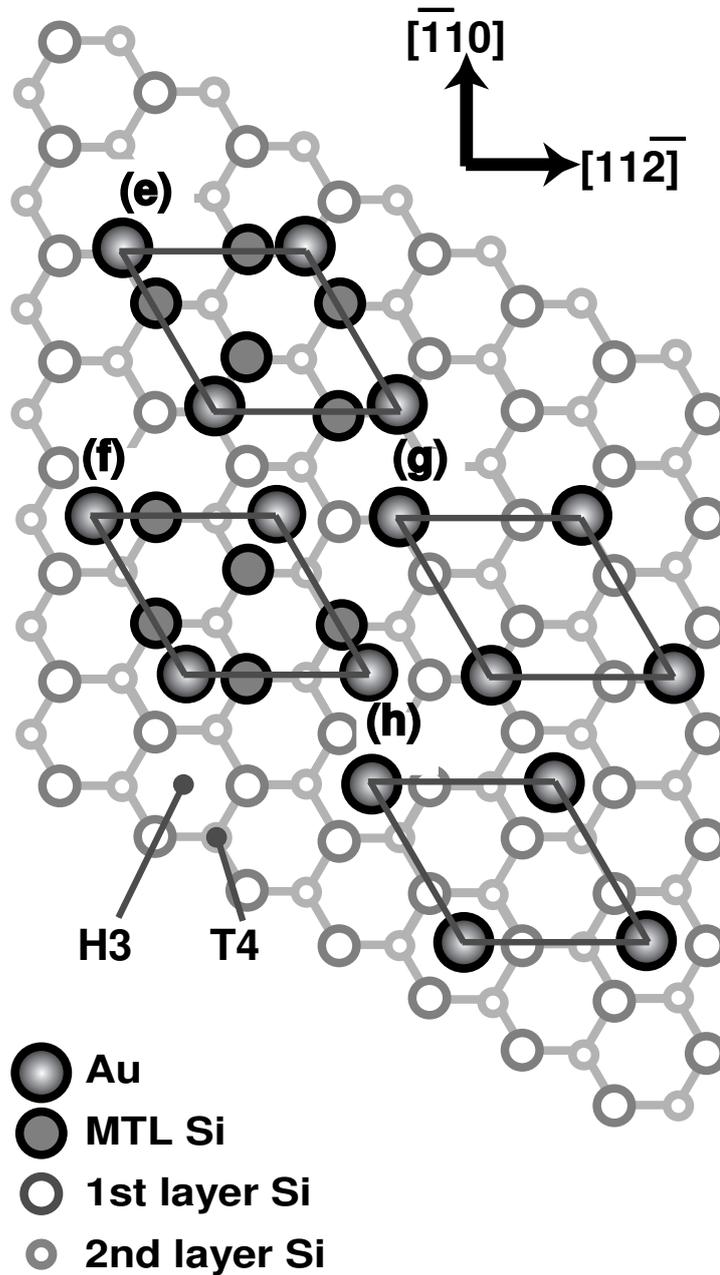


図 2.4: アドアトム型モデルの模式図：Missing Top Layer (MTL) の有無と、Au 原子の吸着位置によって、(a)~(d) の 4 種類のモデルを設定した。(a)(b) は MTL を有するモデル、(c)(d) は持たないモデルである。また、(a)(c) は Au の吸着位置が T_4 サイト、(b)(d) は H_3 サイトである。

実際に観察される吸着面では、Au 原子同士で凝集せずに Si 表面に吸着する。これは、吸着面における化学ポテンシャルがバルクのそれよりも低い値を持つことを意味する。しかし、どれほど低い値を持つのかについては、不明である。このため、吸着面の形成エネルギー評価に際しては、負の値をもつパラメータ $\delta\mu$ を導入し、さまざまな $\delta\mu$ に対して E_{form}^X を評価することが一般的に行われる (52; 53; 54; 55; 56; 57; 58; 59)。

Au の吸着量が増えてくると、Au 原子同士が反応する機会が増え、最終的には Au 原子同士で凝集せざるを得なくなる。これは、吸着量が増えれば増えるほど化学ポテンシャルの値がバルク状態に近づくことを意味する。このように、定性的ではあるが、吸着量と化学ポテンシャルの値は対応させることができる。式 2.1 の定義では、 $\delta\mu$ の値が小さい方が吸着量の低い状態に対応する。

2.3 結果と考察

この節では、前節で構築したモデルに対して、形成エネルギー、エネルギーバンド構造、STM 像シミュレーションを評価した結果について述べる。

2.3.1 安定性の比較

この節では、9 種類のモデル間の形成エネルギーを比較した結果について述べる。9 種類のモデルを全て比較することはできないわけではないが、結果を解析するのが煩雑になってしまう。このため、以下の手順にしたがって比較を行った。

1. モデルに含まれる Au 原子数ごとに最も安定な構造を検討する。これにより、Au 原子数の異なる 3 種類の安定構造が選出されることになる。
2. 選出された 3 つのモデル間で形成エネルギーを比較して、安定な構造について考察を行う。

まず、上記手順の 1 にしたがって 3 種類のモデルを選出した経緯を述べる。

1MLの構造モデル

モデル設定の節で述べたように、1MLのAuが吸着したモデルの中で実際に本研究で計算したのは、Dingらによって提唱されたCHCT構造のみである。そのため、1MLの最安定構造を選出する必要はない。しかし、この構造が我々の計算でどの程度再現されるものなのか確かめておく必要はある。そこで、まず最初に、本研究で構造最適化されたCHCT構造とDingらが得たそれ(34)の比較を行った。

比較したのは、表面におけるAu-Au間、Si-Si間およびAu-Si間の最近接距離（それぞれ $d(\text{Au-Au})$ 、 $d(\text{Si-Si})$ 、 $d(\text{Au-Si})$ と記述する）と、吸着Au層とMTL-Si層との層間距離 $z(\text{Au-Si})$ の4つの構造パラメータである。この4種類のみで比較を行った理由は、DingらがCHCT構造を提唱した際に、これらの4種類のパラメータしか示していないためである。比較した結果を表2.1に示す。4つのパラメータは $d(\text{Au-Si})$ に0.01 Åの違いが認められるのみで、残りは1/100 Åの精度で一致している。このように、我々の計算はDingらの結果を大変良く再現した。

安定構造モデル ($\Theta_{\text{Au}} = 2/3\text{ML}$)

表2.2に、2/3MLのモデルについて計算された形成エネルギー差を示す。数値はモデル(b)に対する差であり、(a)~(d)のモデルで、それぞれ値は+0.06eV、0eV、+1.62eV、+1.46eVとなっている。つまり、この型の中で最も安定なモデルは、Au原子が H_3 サイトに吸着しMTLを伴う構造をもつ(b)である。以降、このモデルを2/3MLの安定構造として取り扱う。

数値に注目すると、モデル(b)は、同じくMTLを持ちながらAu吸着サイトが異なる(a)と形成エネルギーが0.06eVしか変わらない。MTLを持たないモデル(c)と(d)についても、吸着サイトの違いは0.16eVと小さい。この程度の差では、室温以上では H_3 と T_4 のどちらにもAuが吸着することができる。

一方、MTLを伴うモデル(a)(b)と伴わないモデル(c)(d)の形成エネルギー差は、最も小さい値を示すモデル(a)とモデル(d)の間でも1.40eVある。そして、MTLを持つモデルは持たないそれらよりも明らかに安定である。以上から、もし2/3MLのモデルが安定構造となる場合でも、1MLのモデルと同様にMTLを伴う構造が現れる可能性が高い。

安定構造モデル ($\Theta_{Au} = 1/3ML$)

表 2.3 に、1/3ML のモデルについて計算されたモデル (e) に対する形成エネルギー差を示す。数値はモデル (e)~(h) でそれぞれ、0eV、0.01eV、0.78eV、0.78eV となった。これより、最も安定なモデルは Au 原子が T_4 サイトに吸着し、MTL-Si 層を伴った (e) であることがわかる。以降、このモデルを 1/3ML の安定モデルとして取り扱う。

吸着サイトが異なるモデル間の形成エネルギー差は、(e) と (f) で 0.01eV と非常に小さく、(g) と (h) にいたっては差がない。これより、MTL の有無に関わらず、 H_3 と T_4 の違いは形成エネルギー差にほとんど影響しないことがわかる。これは、2/3ML で見られたものと同様の結果である。

また、MTL を伴うモデル (e)(f) と伴わないそれ (g)(h) の違いは 0.78eV 程度であり、やはり 2/3ML の場合と同様の結果となっている。しかし、その数値は 2/3ML で見られたものと比べて約半分程度となっている。この結果から、次のように考えることができる：MTL を伴うことにより、伴わない場合と比べて、(1)MTL と基板、(2)MTL-Si 同士、(3)MTL-Si と Au、に新たな相互作用が生ずることになる。このうち (1) や (2) の相互作用が、MTL を伴うモデルの主要な安定化要因であるならば、Au 原子数に関わらず、同程度のエネルギー利得となるはずである。しかし、1/3ML モデルと 2/3ML モデルで、その利得の大きさはそれぞれ 0.78eV、1.40eV と異なっている。したがって (3) の相互作用が、MTL を伴うモデルの主要な安定化要因であると考えられる。同様の結論が、1ML のモデルに対して Murayama らにより導かれている (60; 61; 62)。

吸着量の異なるモデルの比較

以上で Au 吸着量の異なる 3 種類のモデルが選出されたことになる。そこで、この節の最初で述べたとおり、これらのモデルについて形成エネルギーを比較する。以下では、1ML、2/3ML、1/3ML の吸着量における安定構造 CHCT、モデル (b)、モデル (e) を、それぞれ、トライマー型構造、ハニカム型構造、アドアトム型構造と呼ぶことにする。

図 2.5 は、Au の化学ポテンシャルに対する形成エネルギーの変化を示したものである。グラフ横軸の上限値は、バルク状態の化学ポテンシャルに対応する。一方、下

表 2.1: 最適化された CHCT 構造のパラメータ (単位 Å) 下段は Ding らによって行われた過去の計算結果 (34) を引用したもの

	$d(\text{Au-Au})$	$d(\text{Si-Si})$	$d(\text{Au-Si})$	$z(\text{Au-Si})$
CHCT	2.83	3.50	2.44	0.56
CHCT (34)	2.83	3.50	2.45	0.56

表 2.2: ハニカム型モデルの形成エネルギーの比較

Model	ΔE_{form} [eV]
(a)	0.06
(b)	0.00
(c)	1.62
(d)	1.46

表 2.3: アドアトム型モデルの形成エネルギーの比較

Model	ΔE_{form} [eV]
(e)	0.00
(f)	0.01
(g)	0.78
(h)	0.78

限値は金の蒸発熱に対応している。この図から、Auの化学ポテンシャルの値に依存して、エネルギー的に安定な構造が変化することが分かる。化学ポテンシャルの値が小さくなるにしたがい、トライマー型 → ハニカム型 → アドアトム型と移り変わる。これより、ハニカム型構造は、アドアトム型、トライマー型と並んで、この系における安定構造の一つと結論される。

ここで、計算手法の節で述べたように、図 2.5 の横軸は定性的に吸着量と見なすことができる。したがって、この図から、ハニカム型構造はトライマー型よりも低被覆で安定なことが分かる。

2.3.2 エネルギーバンド構造

形成エネルギーの評価により、トライマー型構造のみならず、ハニカム型構造も安定構造の候補となることが分かった。本節では、トライマー型とハニカム型の両構造のどちらが、実験エネルギーバンド構造をより良く再現するか検証する。

$\alpha\sqrt{3}$ に対する角度分解光電子分光 (Angle resolved photoemission spectroscopy; AREPS) 実験は、これまで何度か行われている (63; 64)。その中で現在最も新しい解析は、Zhang らのグループが行ったものである (65)。彼らは 0.9ML の Au を吸着させた表面に対して、図 2.6 に示すエネルギーバンドを得た。この図から、 $\bar{\Gamma M}$ ライン間に 4 つの表面バンドが存在するのがわかる。これらは、エネルギー準位の高いものから、順に S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 と命名されている。以下にこれらのバンドの特徴を概説する。

S_1 バンドは、 $\bar{\Gamma}$ 点をエネルギー下限にもつ金属的バンドである。フェルミレベルと交差する分枝が 2 本あり、自由電子的な分散を持つのが特徴である。同様のバンドは、Ag/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面でも観察され、2次元金属としての特性を発現する要因として知られている (11)。 S_1 の次に高いエネルギーをもち、 $\bar{\Gamma}$ 点において縮退しているのが、 S_2 と S_3 の 2 本である。 S_2 は S_1 と同様に、自身のエネルギー下限を $\bar{\Gamma}$ 点にもち、 $\bar{\Gamma M}$ に沿った分散は自由電子的である。一方、 S_3 の $\bar{\Gamma M}$ に沿った分散は、 $\bar{\Gamma M}$ の中程で最低値をとり、 S_2 とは対照的で複雑な振る舞いを示す。 S_4 は、 $\sqrt{3}$ 周期の 2次元ブリルアンゾーンに射影されたバルクバンドの上端付近に沿うように現れる。

ここでは、ハニカム型構造とトライマー型構造のエネルギーバンドを計算し、 $S_1 \sim S_4$ の表面バンドの特徴をどちらがよりよく再現するか注目する。実験結果と比較するにあたり、表面に局在した状態を計算結果から抽出する必要がある。本研究では、表面状態を、最表面のAu原子の位置を中心とする半径 r_c の球内におけるノルムが一定値 N_c 以上の状態と定義した。 r_c は最近接Au-Au原子間距離の半分として定義した。 N_c については、トライマー型とハニカム型でそれぞれ、0.05および0.075とした。これらの設定値は以下に示すように算出される。本研究では、スラブモデルに基板6層+表面層の計7層を設定している。したがって、1層あたりの平均ノルムはおよそ0.14になる。そこで、局在と判断するしきい値を平均ノルムよりも少し高い0.15に設定する。これを、Au1個あたりに換算したものが N_c の設定値である。

ハニカム型構造のエネルギーバンド

ハニカム型構造から計算されたエネルギーバンドを図2.7に示す。エネルギーの値は、Fermiレベルを原点としてプロットされている。図中の黒丸によるプロットは、抽出された表面状態を表している。

表面状態の中でまず注目されるのが、 S_1 バンドの振るまいである。 $\bar{\Gamma}$ 点におけるエネルギーの計算値は、実験での測定結果に比べて低い。しかし、分散は大きく、Fermiレベルとの交差する本数も2本で、実験結果を定性的に再現している。

S_2 と S_3 は、 $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{K} 点で縮退している。 $\bar{\Gamma}$ 点での縮退は、実験でも観察されている。また、縮退のエネルギー値も実験と計算でよく一致している。

S_2 に関しては、 $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{M} 点にかけて、実験結果とよく一致している。対照的に、 S_3 に関しては、いったん極小値をとる振る舞いが計算では再現されていない。

トライマー型構造のエネルギーバンド

トライマー型構造から計算されたエネルギーバンドを図2.8に示す。エネルギーの値は、Fermiレベルを原点としてプロットした。また、抽出された表面準位を黒丸で表している。

S_1 バンドの分散が大きいのは、ハニカム型構造の場合と同様である。さらに、 Γ 点におけるエネルギーの値が、実験値とほぼ同じである。この値の一致は、ハニカム型では再現できなかったものである。一方、Fermi 準位との交差本数は 1 本である点で実験と異なる。これらのことから、 S_1 は定量的に再現されているものの完全に一致するとは言い難い。

S_2 と S_3 の縮退は、よく再現されている。ただし、縮退エネルギーは実験値を再現していない。さらに、 S_2 の振る舞いも実験とは異なる。 S_3 が $\overline{\Gamma M}$ 先の中程で極小値をとる振る舞いは、よく再現されている。

ハニカム型とトライマー型のどちらが妥当か？

これまで、トライマー型構造のエネルギーバンドについては計算例があるが、1ML 未満の Au 吸着量をもつモデルに対しての計算例はなかった。今回、初めてハニカム型のエネルギーバンドが計算された結果、実験結果の再現度はハニカム型とトライマー型で一長一短となり、どちらも完全には一致しないことが明らかとなった。これは、エネルギーバンドの再現性に限っては、トライマー型構造の優位性がないことを示した結果といえる。

なぜ、ハニカム型モデルはおろか、これまで多くの構造解析で支持されてきたトライマー型モデルさえも、実験結果をうまく再現できないのであろうか？実験結果は、整合領域と非整合領域の共存した非一様な領域から得たものである。一方、理論計算では、考慮している単位構造が 2 次元的に敷き詰められた一様な表面に対してエネルギーバンドが計算される。したがって、理論計算と実験で結果が合わないのは当然の結果と言える。言い換えれば、 $\sqrt{3}$ 表面の非一様性を考えることなく、この表面の電子状態を議論することは困難なのである。

2.3.3 STM 像シミュレーション

前節で比較検討されたエネルギーバンドは、表面全体に渡って平均化された情報である。このような平均情報から、整合領域のみの原子配列を評価するのは難しい。これに対して、STM により得られる情報は原子レベルで局所的であるため、像から整合領域の情報のみを選択して検討できる。そこで本節では、STM 像シミュレー

ションを行い、実験で得られている整合領域の像と比較する。この比較により、整合領域の原子配列により確実にアプローチすることが期待できる。なお、STM 像シミュレーションは、 Tersoff と Hamman の理論 (66) に基づき行った。方法論の詳細については付録 A.4 を参照されたい。

実験で得られた整合領域の STM 像

図 2.9(a)~(g) は、これまでになされた主要な STM 実験で得られた様々な高分解能像を、印加バイアス順に並べたものである。図中の白線で記された四角形は、 $\sqrt{3}$ 単位胞に対応する。

STM による $\alpha\sqrt{3}$ 表面の観察で、初めて整合領域と DW の混在を原子分解能で捕えたのは Nogami らである (図 2.9(a)(f)) (67)。整合領域で $\sqrt{3}$ 単位胞あたり 1 つの輝点が存在する Hexagonal パターン (以下、A パターンと呼ぶ) が現れている。印加バイアスの極性を変えると、DW の幅や高さが異なって見える。このことから、Nogami らは、DW 部の輝線部が、表面の凹凸ではなく電子状態を反映したものであることを指摘している。

Nogami らの実験の後、Ding らが STM 像シミュレーションを行っている (34)。最安定な CHCT 構造は、A パターンを再現できることを示した。正・負のいずれのバイアス極性においても Au のトライマー部が三角形の輝点となる。これに対して、Takami らは、A パターンを観察しながらも、輝点の形状は Ding らが指摘したような三角形ではないことを指摘した (図 2.9(c)(d)) (68)。

1999 年に Nagao らが示した整合領域の STM 像は、それまで観察されてきたパターンとは全く異なる (25)。単位胞中に 2 つの輝点が存在する Honeycomb パターン (以下、B パターンと呼ぶ) が出現している。B パターンは特定の条件で現れるものではなく、同じ観察条件で A パターンが観察されることもあるという。このため、A パターンは B パターンがつぶれて現れる低分解能像であると彼らは解釈している (69)。

Nagao の観察以降、いくつかの研究グループが、B パターンの存在を確認している (70; 71)。その中の一つである Eguchi らの観察 (71) では、以下の結果を得ている。

1. B パターンは非占有状態でのみ観察される。

2. 印加バイアスの小さい場合の占有状態像のコントラストは、極性のみを反転して得られる非占有状態像のそれを逆転したように見える。
3. 占有状態像は非占有状態像に比べて原子分解能の像が得にくい。

3の結果に関しては、過去に Nagao らも同様の指摘をしている (25)。このように B パターンの特徴は次第に解明されてはいる。しかし、このパターンが現れる起源については、依然不明のままである。

STM 像シミュレーションの結果

本研究では、B パターンを再現することを狙いとして、トライマー型構造とハニカム型構造の両者に対して、STM 像シミュレーションを行った。結果を図 2.10 に示す。ローマ数字の I および II は、それぞれハニカム型構造、トライマー型構造を用いて計算されたシミュレーション STM 像群である。両群について、それぞれ、サンプルバイアス値の大きい順に (a)~(h) とされている。以後、例えばハニカム型構造から得たサンプルバイアス値 +2.0 V の像を、図 2.10 I(a) のように称する。

ハニカム型構造の非占有状態像 (2.10 I(a)~I(d)) において、B パターンが再現されている。このとき、輝点の位置は Au 原子の直上である。トライマー型構造に対する非占有状態像 (2.10 II(a)~II(d)) では、どのバイアスにおいても B パターンは現れない。このことから、非占有状態で現れる B パターンを再現できる点で、ハニカム型構造のほうがトライマー型よりも妥当なモデルであることが分かる。

占有状態像のうち、サンプルバイアス値の小さい図 2.10 I(d) をみると、MTL-Si 原子の直上が輝点位置となり、非占有状態のコントラストと逆転していることがわかる。このことは Eguchi らの結果 2 と一致し、ハニカム型構造の妥当性をいっそう高める結果と言える。

また、ハニカム型構造を用いた場合、どのバイアスでも A パターンは出現していない。この理由は、すでに述べたように、実験で得られている A パターンが低分解能な像であるためと考えている。

2.3.4 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$ 構造変化に対する考察

過去の構造解析の再評価

これまで行っていた解析から、とくに整合領域の吸着量および STM 像を上手く解釈できる点で、ハニカム形構造はトライマー型構造より優れていることが明らかとなった。しかし、これまで行われた構造解析で支持されてきたのは、トライマー型構造である。この事実はどのように解釈すべきなのだろうか。

そこで、過去に行われた構造解析をもう一度振り返ってみる。序論でも述べたように、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面は吸着量に依存して連続的に変化する。したがって、この表面を解析対象とする場合、Au の吸着量ごとに別々の表面を解析していると考えなければならぬ。

過去の構造解析を振り返ると、吸着量を明らかにして解析を行う場合、ほとんどのグループが約 1ML の Au 蒸着量で測定を行っている。この数値は次のように解釈できる：主たる構造解析手法である回折法では、ドメインの広さは回折パターンの鮮明さと密接に関係している。したがって、これらの手法を用いる場合には、解析結果の精度を高めるために、できるだけ広いドメインが現れるように試料を作製するのが一般的である。室温で現れる $\sqrt{3}$ 表面では、もっともシャープな回折パターンを持つのは Au 吸着量が 0.96ML で現れる β タイプである。このため、ほとんどの解析では約 1ML の吸着量を持つ表面が解析されていると考えられる。

以上から、これまでの構造解析のほとんどは、 $\beta\sqrt{3}$ に対してなされたものであると考えられる。一方、本研究では、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面の整合領域を研究対象としている。したがって、これまで行われた解析結果と本研究で得られた結果は全く別のものであり、比較の必要はないといえる。

Plass らの解析

一方、Plass らは、Au 吸着量が約 0.7ML とする $\alpha\sqrt{3}$ 表面を対象に TED 解析を行いながらも、トライマー構造を支持している (72; 73)。彼らの主張は、本研究の結果と明らかに矛盾してしまうことになる。

しかし、TED 解析で正確な吸着量を見積もることは難しいため、彼らの結論にはまだ議論の余地があるものと考えられる。実際、彼等は 2 通りの方法で吸着量の見

積もりを試みているが、 $\pm 0.3\text{ML}$ 程度の誤差があるとしている。この場合、 $\beta\sqrt{3}$ 表面に近いものを解析している可能性もある。

その上、吸着量見積もりに対する誤差の大きさは、試料の調整精度に反映される。彼らは3種類の回折パターンを解析に用いたが、3種類全てを再現するように構造パラメータを最適化するよりも、個別に1種類ずつ行ったほうがより良い一致度を得ている。このことから、3種類の回折パターンは、異なる性状の表面、すなわち異なる Au 吸着量の表面から得られているのは明白である。つまり、彼らの解析では解析対象となる表面の一意性が保たれていない。

ここで注目したいのは、MTLTT 構造はトライマーが回転出来る分、CHCT 構造に比べて構造パラメータの数が多いということである。構造解析では、実測回折強度を最もよく再現するようにそれらのパラメータが最適化される。パラメータ数が多いということは、回折強度のフィッティングの自由度が高いことを意味する。実際、Plass らの解析では、3種の回折パターン全てに対して同じ MTLTT 構造と解析されているものの、トライマーの回転角および Au の温度因子はそれぞれ異なる値を示している。以上から、MTLTT は非一意な表面の構造を一意に解釈できてしまう可能性が高いと推察される。

さらに、彼らの解析では、過去の研究にならいハニカム型のモデルを解析対象としていない。ハニカム型構造は、本当に安定構造の候補となり得ないのだろうか？この疑問に答えるべく、彼等の提示した MTLTT 構造から Plass らの実験反射強度を再現し、トライマー型・ハニカム型両構造から得られる反射強度との一致度を見た。図 2.11 はその結果である。計算モデルは第一原理計算で得られたものをそのまま用い、Plass らの反射強度に合うような最適化は行っていない。このときの信頼度因子の値は、トライマー型とハニカム型でそれぞれ 75 % と 45 % となり、ハニカム型構造の方が実験反射強度をうまく再現できるのである。もちろん、これらの数値は正しいモデルと判断するには大きすぎるものである。しかし、トライマー型、ハニカム型のどちらの構造を基本にした場合でも、フィッティング次第で安定モデルへ到達する可能性を秘めていることは間違いない。

混在モデルの提唱

前節で見てきたように、Plass らの結論にはまだ議論の余地があると考えられる。しかし彼らの解析も含めて、過去の構造解析を振り返ると、 $\beta\sqrt{3}$ 付近ではトライマー

型構造が現れている可能性が高い。ここで、 $\beta\sqrt{3}$ 表面とは、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面の DW が飽和した状態に対応するものであった。したがって、DW 部ではトライマー型構造をとるのではないかとの考えが導かれる。ここから $\alpha\sqrt{3}$ 表面の構造を推測すると、整合領域部にハニカム型構造、非整合領域部にトライマー型構造が共存して現れることになる。以下では、この考えに基づいて、Au 吸着に伴う表面性状の変化について考察を行う。

まず、 $\alpha\sqrt{3}$ が単相で現れる Au の吸着量は、整合領域の 0.67ML、DW 部では 1ML となる。したがって、これらが混在した場合には、DW 部が多いほど Au の平均吸着量が大きいことが成り立つ。これは、過去の実験で観察された「Au 吸着量が増えるほど DW 密度が増大・飽和する」事実とよく一致する。

次に、混在する場合の Au 吸着量について考察する。

DW 密度が最小の状態として考えられるのが、表面にまったく DW が存在しない場合である。しかし、実際の $\alpha\sqrt{3}$ 表面は、必ず DW を伴って現れることが明らかにされている。このため、 $\alpha\sqrt{3}$ が現れる実際の吸着量下限値は、DW が全く存在しない場合の 0.67ML よりも大きいことになる。観測された下限値は 0.76ML であり、上記と矛盾しない。

次に、DW 密度が最大の状態について考察する。そのような状態としてまず考えられるのが、表面が DW で完全に埋め尽くされた場合である。このとき、表面全体の Au 吸着量は、トライマー構造のそれに等しい 1ML となるはずである。しかし、DW 飽和時の実測吸着量は 0.96ML であり、1ML よりも少ない。これは次のように説明できる：Nagao らは、 $\beta\sqrt{3}$ 表面では、 $\alpha\sqrt{3}$ の整合領域が最小化してパッチ状に並ぶと結論している。この結論と「整合領域：ハニカム型、DW：トライマー型」を合わせて考えると、 $\beta\sqrt{3}$ 表面はトライマー型構造で埋め尽くされてはいないことになる。したがって、実際の吸着量も 1ML より少ない 0.96ML となるのである。

また、Nogami らは、Au 吸着量とともに増大する DW 密度について、定量的な解析を行っている。STM 像から計測した DW 密度の変化は、整合領域の Au 被覆量 θ_c を $2/3$ ML と考えると説明できると結論している (67)。これは、トライマー型構造とハニカム型構造が $\alpha\sqrt{3}$ 表面で混在するとの考えと定量的に一致する。

以上のように、整合領域の構造がハニカム型、DW の構造がトライマー型構造とする考えは、過去の構造解析結果を矛盾なく解釈できるだけでなく、 $\alpha\sqrt{3} \rightarrow \beta\sqrt{3}$

構造変化における Au 吸着量を定量的に説明できる。したがって、この考えは非常に妥当性が高いと考えられる。

最後に、トライマー型構造とハニカム型構造が混在するとの仮説に基づいて、今回計算されたエネルギーバンドについて考察をする。すでに、2.3.2 節で計算結果が部分的に実験結果を再現することを見てきた。このことを分かりやすく表示したのが、図 2.12 である。この図には、トライマー型とハニカム型の ΓM のエネルギーバンドを実験結果とあわせて表示している。ハニカム型構造の場合に実験と一致していなかった箇所は、トライマー型のバンドにおいてむしろ再現性が良く、逆に、トライマー型で再現性の悪い箇所はハニカム型構造では良く再現されていることがわかる。

先に述べたように、整合領域の間に非整合領域が DW として出現する形で、両領域は共存する。両領域が隣接する部分では、互いに本来の原子配列を擾乱することになる。これにより整合領域のみから得られるエネルギーバンドも擾乱され、部分的に理論計算と一致する形を持つのではないかと推測される。

DW 密度は Au 吸着量とともに増大する。したがって、もし上記の推測が正しいならば、擾乱の度合いは Au 吸着量が増すほど大きくなるはずである。このことから、Au 吸着量に依存したエネルギーバンドの変化を見ることは興味深い今後の課題である。

2.4 まとめ

本章では、Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面の構造および電子状態を第一原理計算を用いて調べた。計算の対象となる表面は、整合領域と非整合領域が混在する特徴をもつ表面であるにも関わらず、これまでそのことを念頭において解析した例は非常に少ない。本研究では整合領域の構造に絞って解析を進め、以下の結果を得た。

1. エネルギー的に最安定なハニカム型構造は、基板 H_3 サイトに Au 原子が 2 個吸着し、かつ Missing Top Layer を伴うものであった。
2. 形成エネルギーの評価より、この最安定ハニカム型構造は熱力学的に安定な構造の一つであることが示された。

3. エネルギーバンド図を ARPES 実験結果と比較したところ、ハニカム型構造とトライマー型構造のどちらも、実験で得られるバンドを部分的に再現し、その再現性の優劣はつけられなかった。これは、エネルギーバンドの再現性という観点では、これまで最も有力なモデルと考えられてきたトライマー型構造の優位性がないことを示すものである。
4. STM シミュレーション像を実験で得られた像と比較したところ、高分解能像に現れる Honeycomb パターンを再現できた。このパターンは、CHCT 構造を用いた場合、いかなるバイアス値においても再現されない。
5. 以上の結果から、Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面の整合領域の構造として、ハニカム型構造が妥当と結論した。この結果に基づき、過去の構造解析結果を精査した結果、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面ではトライマー型構造とハニカム型構造が共存する可能性が高いと推察される。

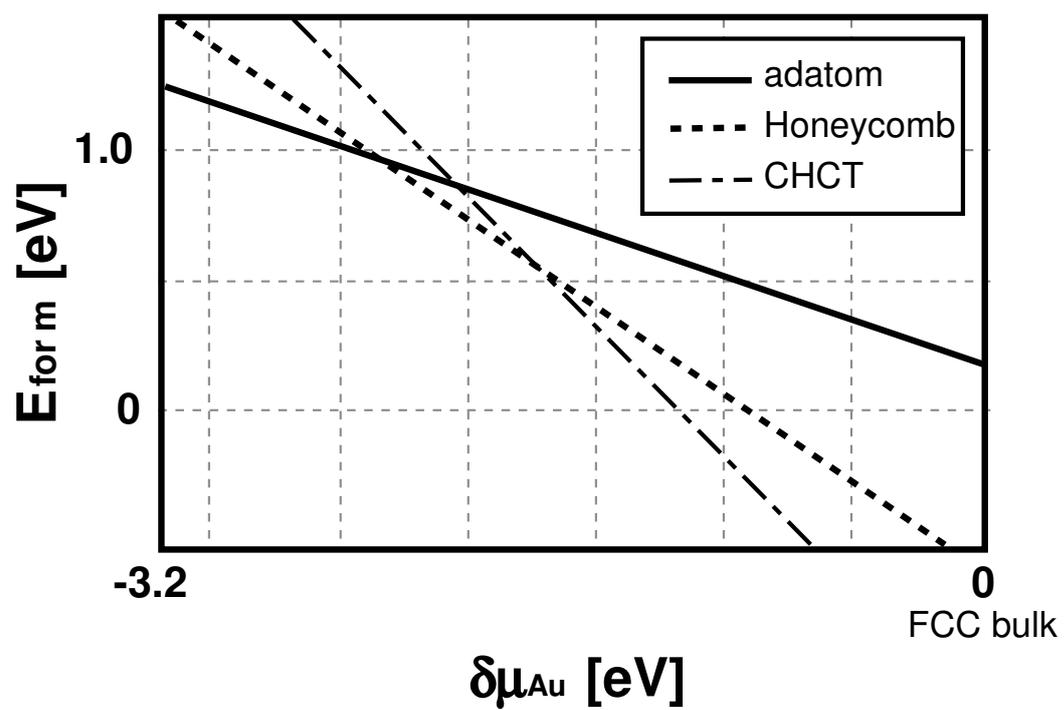


図 2.5: $\delta\mu$ に対する形成エネルギーの相対値 :

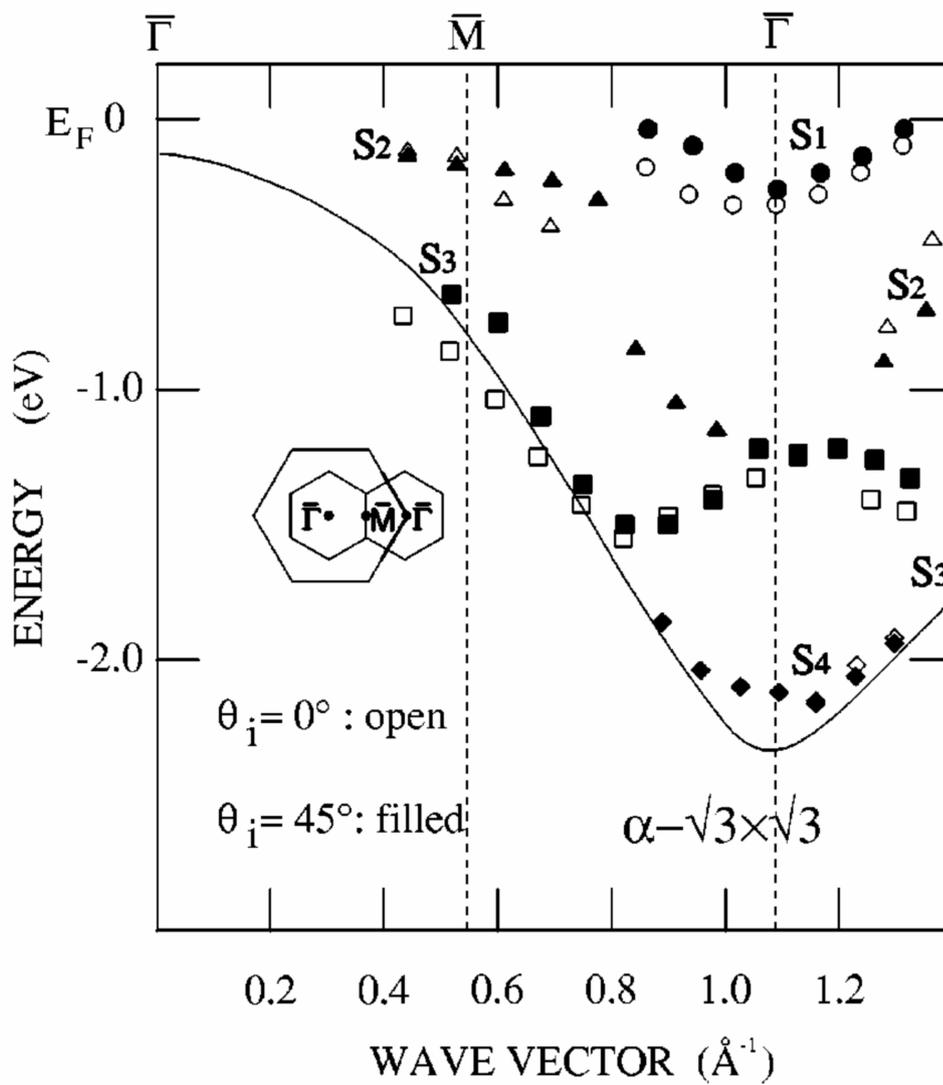


図 2.6: 角度分解光電子分光実験で得られたエネルギーバンド図

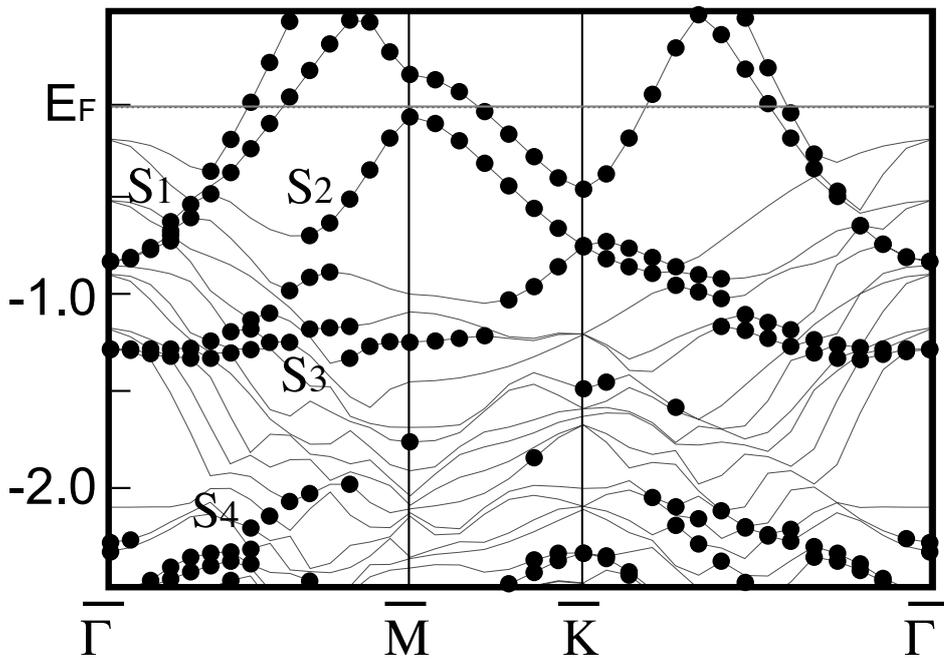


図 2.7: ハニカム型モデルのエネルギーバンド図

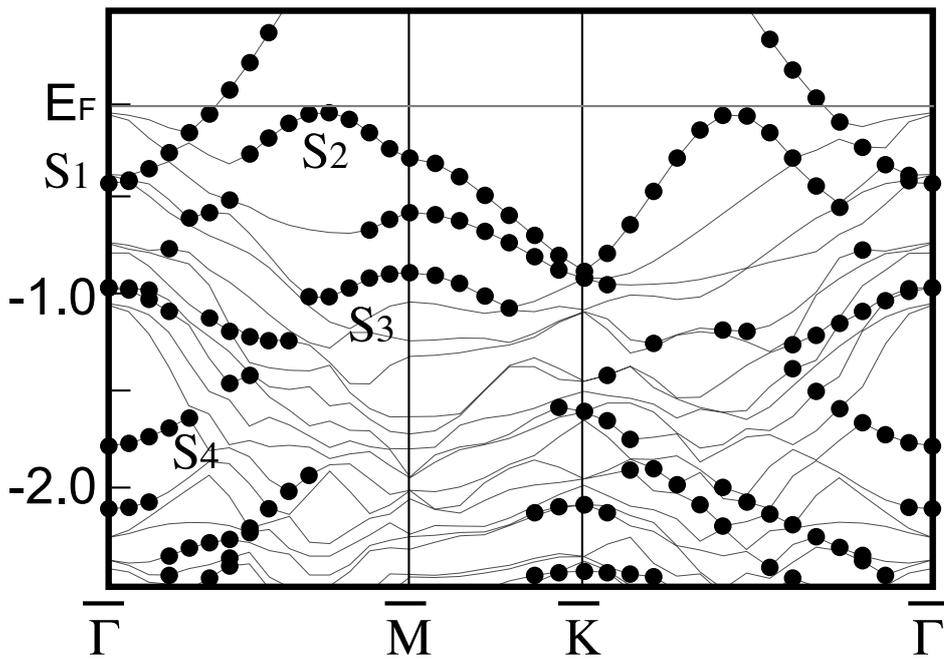


図 2.8: トライマー型構造のエネルギーバンド図

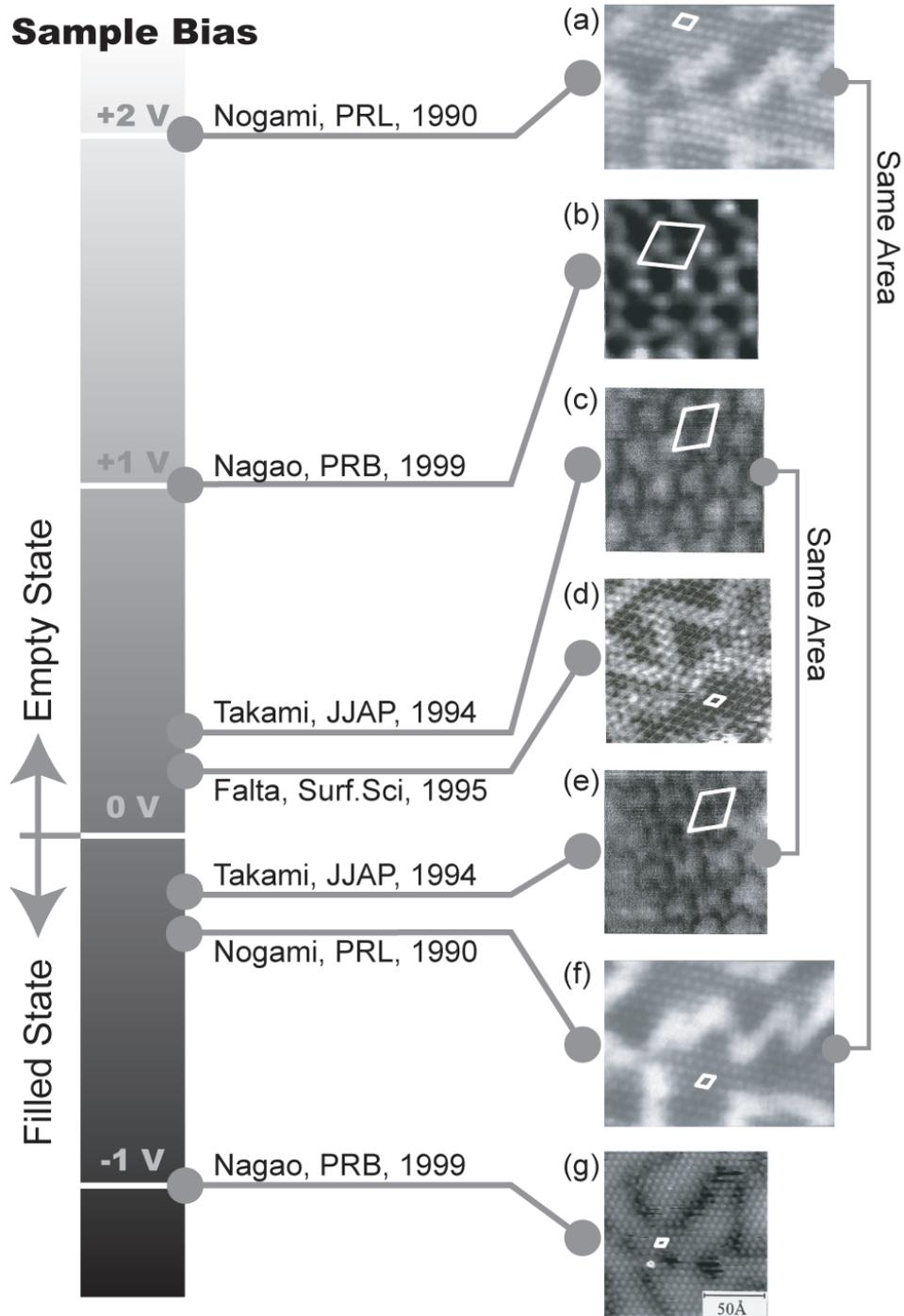


図 2.9: 過去の実験で得られている整合領域に対する高分解能 STM 像

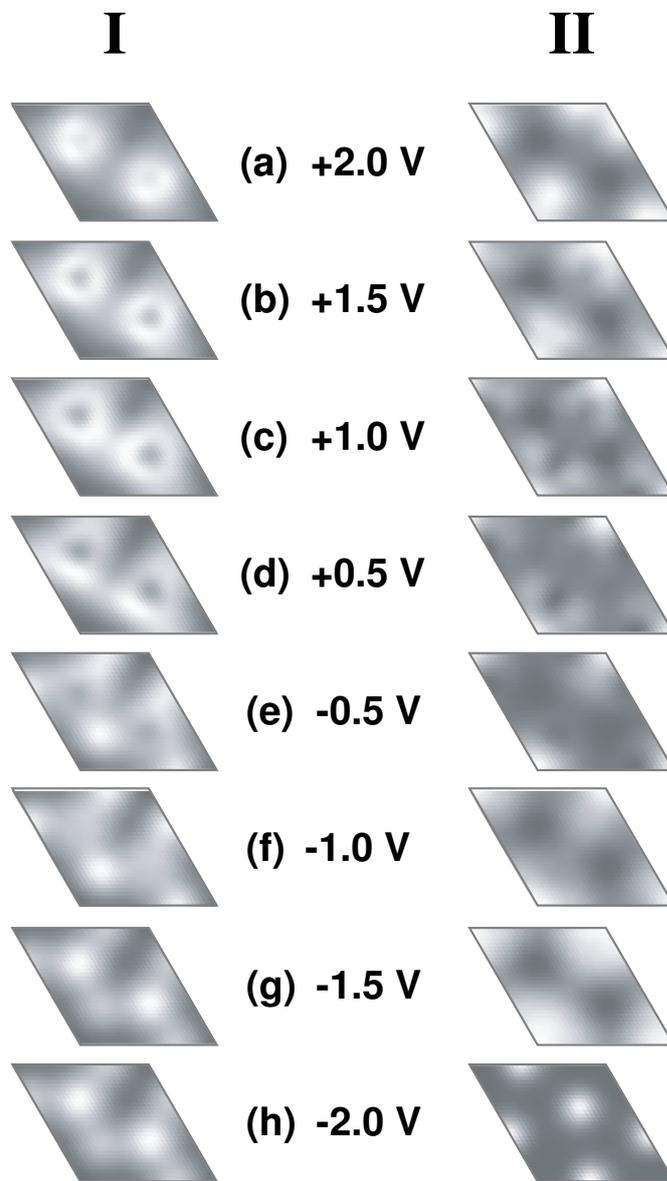


図 2.10: STM 像シミュレーションの結果

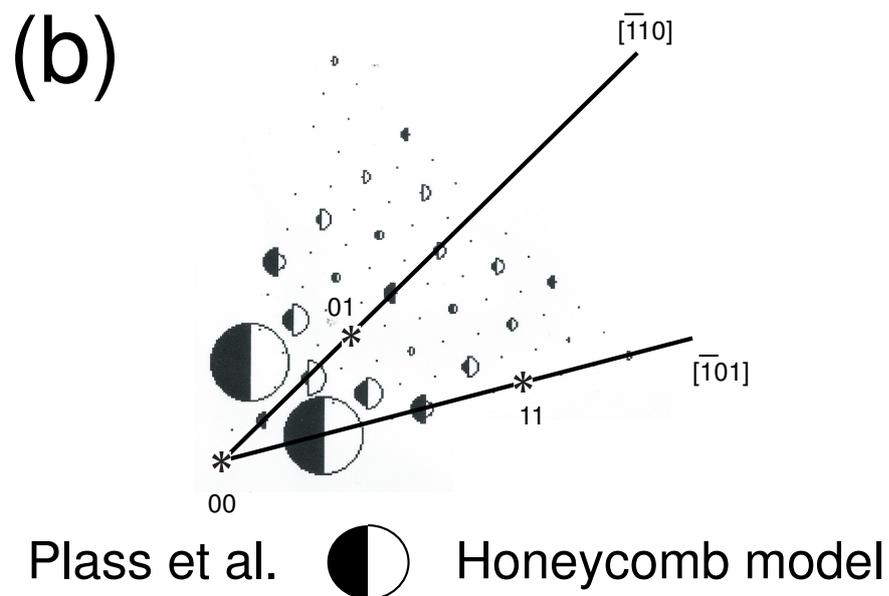
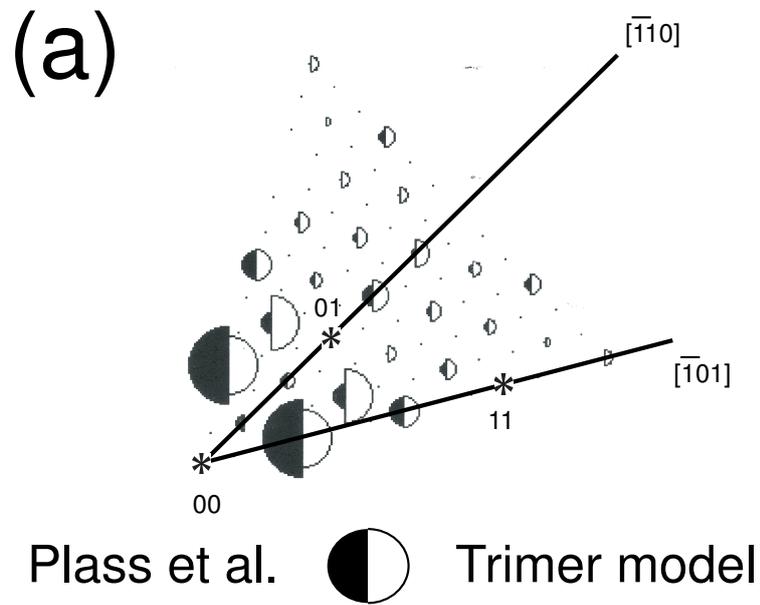


図 2.11: TED 散乱強度の比較。(a)Plass らが得た実測強度とトライマー型モデルの比較 (b)Plass らが得た実測強度とハニカム型モデルの比較

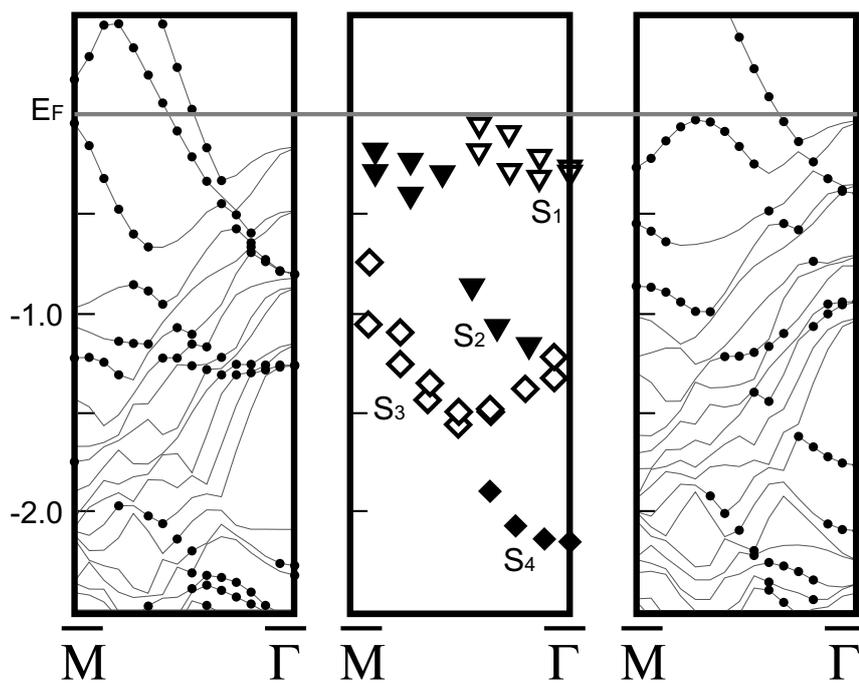


図 2.12: エネルギーバンド図の比較：左から順にハニカム型、実験、トライマー型に対するバンドを表す。

第3章 Au/Si(111)- $\gamma(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 表面構造の評価 ～Au原子の振る舞いを中心に ～

3.1 背景

序論で述べたように、 $\sqrt{3}$ 構造は、基板温度とAuの蒸着量により、同じ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期を持ちながら表面性状の異なる3種類の表面に分類できる(25)。その中の一つ、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面は、他の2相が室温で現れるのに対して、 $370^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ で現れる高温相である(29)。興味深いことに、このタイプの表面には室温において見られるようなDWが存在しない。

DWは $\sqrt{3}$ 整合相の擾乱成分となり回折法による構造解析に必然的に不確定性を生じさせる。したがってDWが存在しない $\gamma\sqrt{3}$ 表面は、三つの $\sqrt{3}$ 表面の中でも最も構造解析に適するといえる。しかしながら、現時点でその構造を解析した例はほとんどなく、確たる構造モデルも提唱されていない。これは、ひとえに構造解析に適した $\gamma\sqrt{3}$ 表面の調整条件が知られていないことによっている。

さらに、これまで明らかにされてきたように、室温において、Au/Si(111)系はAu吸着量の変化に伴いその表面性状が漸次変化する。このような変化は高温においても見られるものなのか、それとも、高温での変化は室温のそれとは全く異なるものなのか、などの疑問をはじめとして、高温における表面性状の変化そのものが、注目される研究対象である。

そこで、この章では、Au蒸着に伴う $\gamma\sqrt{3}$ 表面の形成過程を、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy; AES)、反射高速電子回折法(Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED)、および走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling

Microscopy; STM) を用いて評価することを目的とする。特に、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の形成過程における蒸着 Au 原子のふるまいに着目し、well-defined な $\gamma\sqrt{3}$ 表面の調整条件を決定する。

3.2 実験

試料には P ドープの n 型 Si(111) ウェハを用いた。この試料を 12 mm×5 mm に切り出し、アセトンおよびエチルアルコールで脱脂した後、硝酸 (HNO₃) 温浴中で約 20 分間洗浄した。そのウェハを超高真空中 (到達真空度 < 2.4×10^{-8} Pa) に導入し、基板温度約 650 °C で数時間脱ガスを行った。その後、1200 °C のフラッシュ加熱を数回施し、表面の酸化物を除去した。最後に、フラッシュ加熱後クエンチした際に形成される表面上のドメイン境界を除去するため、試料を 830 °C、1~2 分間のアニールを行った。

以上のようにして得られた (7 × 7) 表面を 600 °C に保持し、その上に Au を蒸着した。基板温度は、Nagao らの試料調整法を参考にして決定した (25)。Au の蒸着速度は 3.9×10^{14} atoms/(cm² · min) = 0.5ML/min、蒸着中の真空度は、 9.3×10^{-8} Pa 以下であった。蒸着量の見積もりは水晶振動子膜厚計を用いて行った。

なお、手法に関する概略は、付録 A.2、A.3 および A.4 を参照されたい。

3.3 結果と考察

3.3.1 RHEED による観察

図 3.1 に、Au 蒸着に伴う RHEED パターンの変化を示す。図 3.1(a) は、Au 蒸着前の Si(111)-(7 × 7) 基板表面から得た RHEED パターンである。1/7 次の超格子反射がきわめてシャープに現れていることから、広い範囲にわたって平坦かつ清浄な表面が得られていることがわかる。この表面に Au を 0.2ML 蒸着すると、1/7 次の超格子反射強度が減少し (図 3.1(b) 中の I)、Si(111)-(5 × 2)-Au (以下 (5 × 2) と略記) 構造に由来する超格子反射 (同図中 II) と共に、 $\sqrt{3}$ 構造の形成を示唆する 1/3 次の超格子反射 (同図中 III) もわずかに出現する。Au の蒸着量が増加するにつれ

1/3 次の超格子反射強度が増加し、それとともに (5 × 2) 反射強度は減少する (図 3.1(d))。Au の蒸着量が 0.8 ML に達すると 1/3 次の超格子反射のみが観察され、その反射強度は Au 1 ML で最も強くシャープになる (図 3.1(f))。その後さらに蒸着を続けたところ、少なくとも 10 ML まで RHEED パターンは $\sqrt{3}$ 周期の存在を示していた (図 3.1(g)、(h))。以上の RHEED パターンの変化は、過去に報告されている本吸着系の相図 (25) と基本的に矛盾しない。

次に Au の蒸着に伴い、基板表面上において $\sqrt{3}$ 構造の領域 (ドメイン) がどのように広がってゆくかを詳細に調べるため、Au 連続膜中の 1/3 次超格子反射強度の変化を測定した (図 3.2)。この測定は、1/3 次の反射がはっきりと確認できた時点 (Au 蒸着量 0.6 ML) から開始している。この図からわかるように、1/3 次超格子反射の強度は蒸着量に比例して増大し、1.0 ML で最大となる。さらに蒸着量を増しても、1.0ML の値でほぼ一定となる。この強度変化は、約 1 ML の Au 蒸着をもって、ある $\sqrt{3}$ 表面構造が完成していることを物語っている。また、この膜厚を超えて Au を蒸着した際に、この表面がもし別の種類の $\sqrt{3}$ 構造に変化するならば、1/3 次反射の強度に何らかの変化が現れると考えられるが、そのような変化は見られない。これは 1.0 ML を超えて蒸着された Au は表面超構造の形成には関与しないことを示唆している。

3.3.2 AES による観察

以上の $\sqrt{3}$ 構造形成過程を表面組成の観点から確認するために、Au 蒸着に伴う AES ピーク強度比 (Au-NVV/Si-LMM) の変化をモニターした。図 3.3 にその結果を示す。AES ピーク強度比は Au 蒸着に伴い増加し、1 ML で最大値に達した。それ以降は蒸着量を増やしても強度比は変化しなかった。この振る舞いは、 $\sqrt{3}$ 表面が約 1 ML の Au 蒸着により完成するとの RHEED の結果 (図 3.2) と整合する。

AES 強度の理論的見積もり

図 3.2 に示す結果から、Au 原子が蒸着源から飛来する量 (蒸着量) は評価できても、Au < 1 ML における Au の吸着確率が自明でないため、実際に基板に吸着する量 (吸着量) はわからない。そこで、AES 電子の脱出深さを考慮した AES ピーク

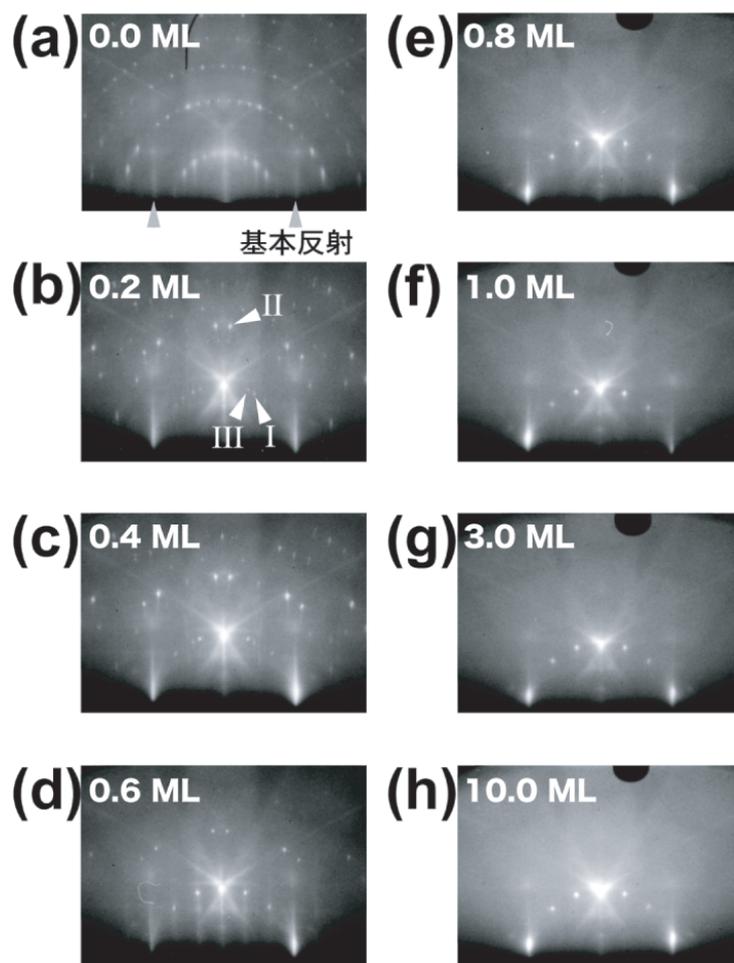


図 3.1: Si(111)-(7×7) 表面上への Au 蒸着に伴う RHEED パターンの変化。電子線は $\langle 211 \rangle$ 入射、基板温度 600 °C

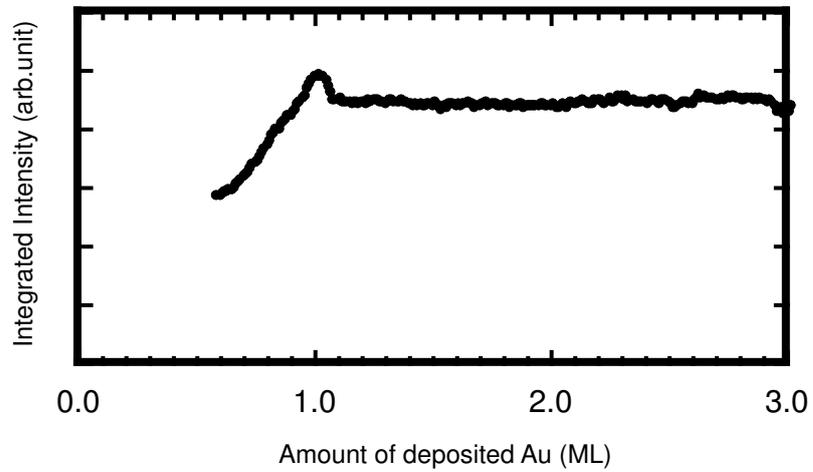


図 3.2: Si(111)-(7×7) 表面上への Au 蒸着に伴う 1/3 1/3 超格子反射の強度プロファイル、基板温度 600 °C

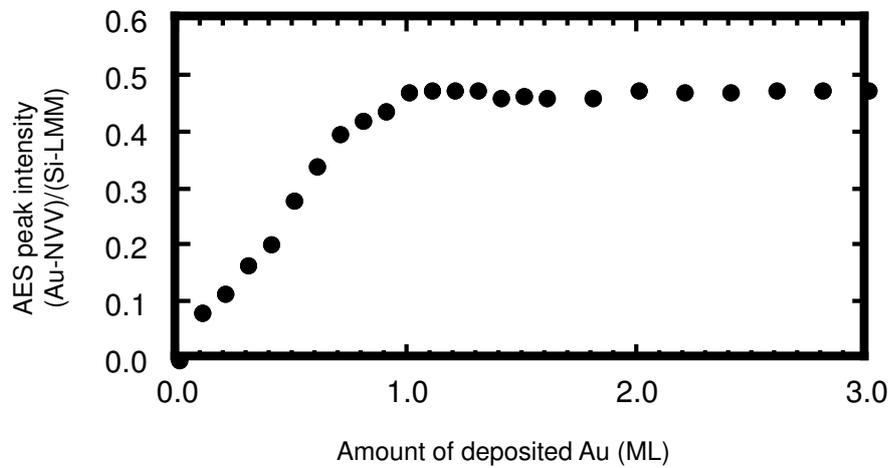


図 3.3: Si(111)-(7×7) 表面上への Au 蒸着に伴う AES ピーク強度比プロファイル、基板温度 600 °C

強度比の簡単なモデル計算を用いて、基板への吸着量を見積もった。深さ方向に対するオージェ電子の指数関数的な減少則を仮定すると、理論的な AES 強度は次式で与えられる (74)。

$$I_A = \sum I_{A,i} = \sum I_{A,i}^0 C_{A,i} \exp\left(-\frac{Z_i}{\lambda_A \cos\alpha}\right) \quad (3.1)$$

ここで $I_{A,i}^0$ は完全な A 元素 (Au もしくは Si) の単原子層 (ML) から得られる AES 強度、 $C_{A,i}$ は i 番目の層中の A 元素濃度、 Z_i は表面から i 層までの深さ (Å)、 λ_A は A 元素のオージェ電子の減衰長さ、 α はエネルギー分析器 (CMA) の取り込み角 (42°) である。オージェ電子の減衰長さは、Tanuma らの計算式 (75) によって与えられる非弾性平均自由行程の値を用いた。本研究では Au と Si の LVV 遷移 ($E_{Au}(LVV) = 69$ eV、 $E_{Si}(LVV) = 92$ eV) を選択したので、 $\lambda_{Au} = 6.40$ Å、 $\lambda_{Si} = 4.73$ Å である。

計算に際し、図 3.4 に示すような積層構造モデルを用いた。このモデルでは、バルクと同じ面間隔に設定した基板部分と、その上に乗る吸着層からなっている。吸着層には、Au 層を考慮するほかに、Si の MTL も考慮した。MTL の高さは、バルクと同じ面間隔を仮定した。Au 層の状態は吸着量 X ML ($X < 1$) と最上 Si 層からの距離 dx の 2 つのパラメータに依存するものと仮定した。このモデルに基づいて得られる AES 強度の理論値は、次式で与えられる。

$$\frac{I_{Si}}{I_{Si}^0} = \exp(-dxL) \left(1 + \exp\left(-\frac{3}{4}lL\right)\right) \frac{1}{1 - \exp(-lL)} \quad (3.2)$$

$$\frac{I_{Au}}{I_{Au}^0} = X \quad (3.3)$$

$$L = \frac{1}{\lambda \cos\alpha} \quad (3.4)$$

上記数値を用いると、

$$\frac{I_{Au}}{I_{Si}} \frac{I_{Si}^0}{I_{Au}^0} = \frac{X}{2.57} \exp(2.84dx) \quad (3.5)$$

となる。

この式に従って、Au の吸着量別に AES 強度比を見積もる。前章での計算結果において、1ML および 2/3ML の構造の両方で MTL を伴う構造が安定で、かつ z_{Au-Si}

がいずれも 0.6 \AA の値となることを参考にし、 $dx = 0.6$ の場合における AES 強度比を計算した。結果を表 3.1 に示す。

計算された強度比は、 $2/3\text{ML}$ の場合で 0.29、 1ML モデルの場合で 0.44 であることがわかる。一方、図 3.3 に示すように、AES 強度比が飽和したときの値はおよそ 0.5 である。したがって、 $2/3\text{ML}$ モデルよりも 1ML のモデルのほうが、AES 実測強度をよりよく再現している。この結果より、AES 強度比が飽和したときの Au 吸着量は 1ML であると考えられる。

ここで再び図 3.3 に注目すると、AES 強度比が飽和するときの Au 蒸着量は 1ML であり、AES 強度比から推測された吸着量と一致する。すなわち、蒸着量が 1 ML 以下の範囲では、飛来した Au 原子は確率 1 で基板に吸着すると結論される。

3.3.3 STM による観察

RHEED や AES の結果は、回折法を用いた μm オーダーの領域からの平均情報として得られるため、原子レベルでの表面性状、特に局所的なドメイン構造の様子や $\sqrt{3}$ 表面の平坦性、一様性についての直接的な情報は得られない。そこで、 $\sqrt{3}$ 表面がどのような広さの領域を持って形成しているかを原子レベルで評価するために、STM 観察を行った。図 3.5 は、基板温度 600°C において 1 ML の Au を蒸着した表面から得た STM 像である。この図から明らかのように、表面は、数百 nm オーダーの領域にわたって平坦であり DW も確認できない。さらに、平坦な領域をより詳細に観察した STM 像は $\sqrt{3}$ 周期に対応する輝点を呈している (図 3.5 囲み領域)。これらは、過去に観察された $\gamma\sqrt{3}$ 表面の STM 像の特徴 (29) と一致することから、本研究で得られた Au 1 ML 蒸着時の $\sqrt{3}$ 表面は $\gamma\sqrt{3}$ 構造を持つと結論できる。

3.3.4 1ML 吸着後における Au の行方

ここまでの議論で、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面は 1ML の Au で構成されていることが明らかとなった。それでは、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面完成後に蒸着された Au は $\gamma\sqrt{3}$ 表面上でどのようにふるまうのだろうか? 1 ML 以上 Au を供給し続けても、RHEED の $1/3$ 次反射の強度が一定値を示していること (図 3.2) と、Au/Si の AES ピーク強度比が増加しないこと (図 3.3) から、 $\gamma\sqrt{3}$ 完成後に蒸着される Au は、表面にしばらくの間滞在した後、

Vacuum

(111) surface

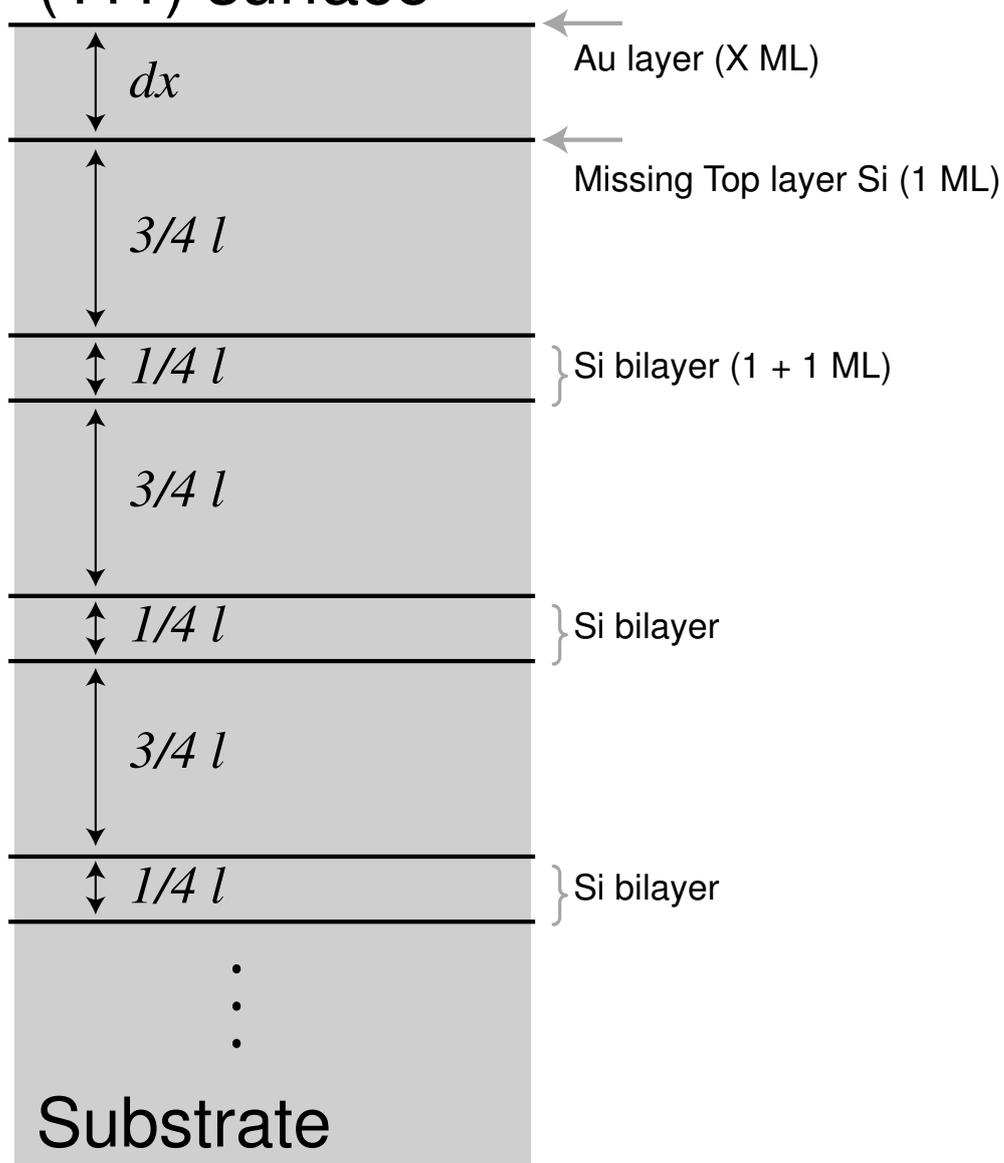
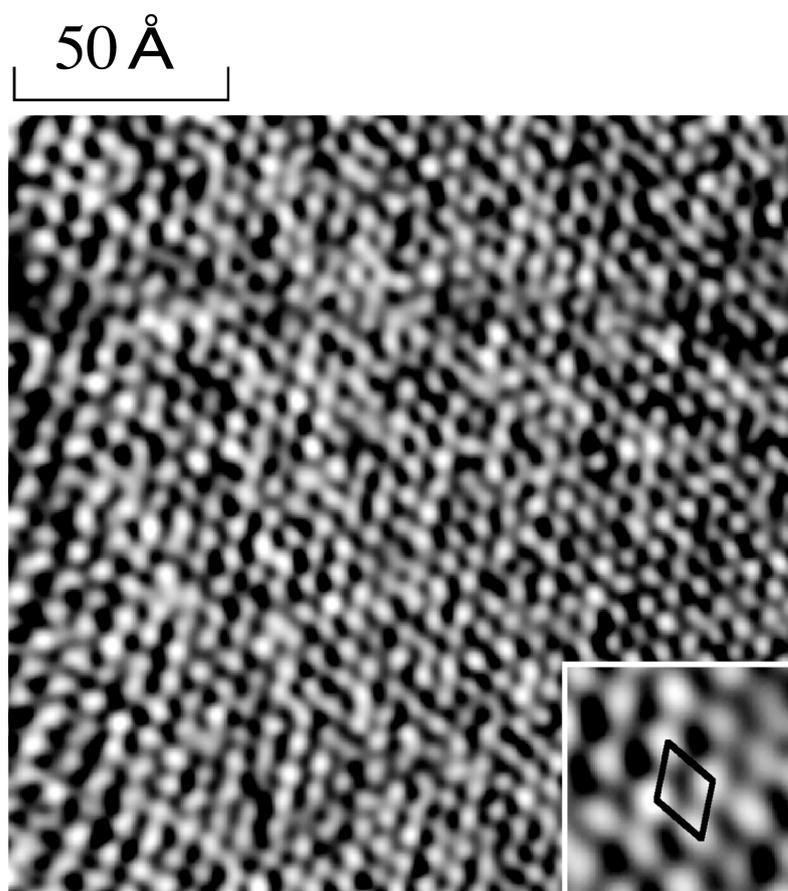


図 3.4: AES ピーク強度比の計算に用いた基板モデルの模式図

表 3.1: モデル計算による AES ピーク強度比

Model	Intensity ratio $\frac{I_{Au}}{I_{Si}} \frac{I_{Si}^0}{I_{Au}^0}$
2/3 ML	0.29
1 ML	0.44



$V_s = +0.45V, I_t = 5.0nA : T_s = 600^\circ C$
(Current Image)

$$\sqrt{3}\text{倍周期} = 6.65 \text{ \AA}$$

図 3.5: γ 表面の高分解能 STM 像

真空中へ脱離している可能性がまず考えられる。しかしながら、Au-NVV オージェ電子の平均自由行程が0.64nm ときわめて小さいことを考えると、Auが(1)基板中へすみやかに拡散する、もしくは(2)表面上でアイランドを形成する、と考えてもRHEED、AESの結果は説明できる。

ここで(1)に関して、Narusawaらの報告(76)に基づいて検討してみる。彼等は、本研究における基板温度(600°C)に近い550°Cに保持されたSi(111)表面へAuを蒸着し、蒸着量の増加に伴いSi基板中への拡散が進行する様子を調べた。その結果、蒸着量が1MLを超えた時点からAuが基板中へ拡散することを明らかにした。このことから、我々の実験結果の(1)による解釈が妥当なことが分かる。さらに、しきい値である1MLが、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の完成する蒸着量と一致することから、Auの振る舞いについて次のことが導かれる:Si(111)表面に蒸着されるAu原子は、まず $\gamma\sqrt{3}$ 構造の形成に使われ、その間は基板中へ拡散しない。対照的に、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の形成後に蒸着されるAu原子は、基板中へ拡散する。以下では、このような現象が起こる理由を考察する。まず、蒸着初期段階において基板中へ拡散しない理由は、蒸着されるAuにとって、最表面に存在するSiと結合することがエネルギー的に最も有利なためと考えられる。このような結合形成は、最表面に存在するSi原子(1ML)が全て反応するまで続き、その反応を終えた時点で $\gamma\sqrt{3}$ 表面が完成する。この後に蒸着されるAu原子は結合すべき相手(未反応の最表面Si)が存在しないため、基板内部への拡散を開始するのである。

一方、Nakajimaらの報告(29)によれば、800Kの基板上に2MLのAuを蒸着した表面の走査電子顕微鏡観察において、ステップ端に核形成したAuアイランドの存在が確認されている。この観察結果は、(1)と共に(2)の現象もこの表面上で同時に起きていることを示唆する。つまり、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面上に蒸着されたAuの一部はバルク中に拡散し、残りはアイランドの形成に使われると考えられる。

ここでもし、このアイランドがAu結晶であるとする、図3.1のRHEEDパターンの中にAu結晶の透過スポットが形成されるはずである。しかし、図3.1のRHEEDパターン中にはそのような透過スポットは観測されなかった。一方、Au-Si系状態図は、600°CではAuは液状で存在することを我々に教えてくれる(77)。そこで1MLを超えて蒸着されたAuは、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面上で液状のアイランドを形成すると考えると、Nakajimaらの報告と、我々のRHEEDの結果を矛盾なく説明できる。図3.1において、1ML以上でバックグラウンド強度が増加する実験事実も、この解釈を裏付けるものである。

3.3.5 $\gamma\sqrt{3}$ 表面構造の類推

すでに述べているように、この系の表面相は、基板温度と Au 吸着量に依存して、様々な形態をとることが知られている。逆に、これらのパラメータを連続的に変化させることで、異なる表面相間の構造変化を観察できる。 $\gamma\sqrt{3}$ 表面が関連する変化に関しても、Nagao らが詳細に研究している (25)。中でも、 $\beta\sqrt{3}$ および 6×6 表面との間に見られる変化に関する知見は多い。したがって、これらの変化の過程を詳しく考察することで、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の構造をある程度、類推できると考えられる。

Nagao らの考察

Nagao らによれば、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面は、基板温度を室温に冷却することで、 $\beta\sqrt{3}$ もしくは 6×6 表面に変化する (25)。どちらの表面に変化するかは冷却速度に依存しており、急冷した場合には $\beta\sqrt{3}$ が、ゆっくりと冷やした場合には 6×6 が現れる。基板温度を 600°C にすると、これらの表面は $\gamma\sqrt{3}$ に再び変化する。以上のように、 $\gamma\sqrt{3}$ と $\beta\sqrt{3}$ 、 $\gamma\sqrt{3}$ と 6×6 の間の変化は可逆的である。

Nagao らは、一連の変化を STM と LEED を組み合わせてこれらの変化を観察し、 $\beta\sqrt{3}$ と 6×6 の構造について以下に示すような興味深い考察を行っている：まず、彼らは $\beta\sqrt{3}$ の LEED パターンを、簡単なモデル計算で再現した。図 3.6 は、その結果の引用である。(a) は STM 像から類推された $\beta\sqrt{3}$ 表面の大域的なモデル図である。図中の黒丸 1 個が $\sqrt{3}$ の単位胞に対応する。この図から分かるように、このモデルは下地のメッシュに対して、黒丸の位置が異なる小領域がランダムに配列している。(a) を逆フーリエ変換すると、LEED パターンに対応する図が得られる (図 (b))。この図に見られる特徴的な模様は、(c) に示した実際の LEED パターンと大変良く一致している。以上の結果は、単位胞内の微細な構造に言及してはいないものの、 $\sqrt{3}$ 単位胞の配置の仕方に起因して、 $\beta\sqrt{3}$ の特徴的な LEED パターンが現れることを示している。

$\beta\sqrt{3}$ では、小さな整合領域が同じ形状を持つ必要はなく、配列もランダムである (図 3.7(a))。そこで、次に彼らは、 $\beta\sqrt{3}$ のモデルからランダム性を排したものを考えた (図 3.7(b))。この図からわかるように、この表面は 6×6 の周期を持つ。これは $\gamma\sqrt{3}$ を冷却して得られる表面のうち $\beta\sqrt{3}$ とは別のもの、すなわち 6×6 表面の周期そのものである。

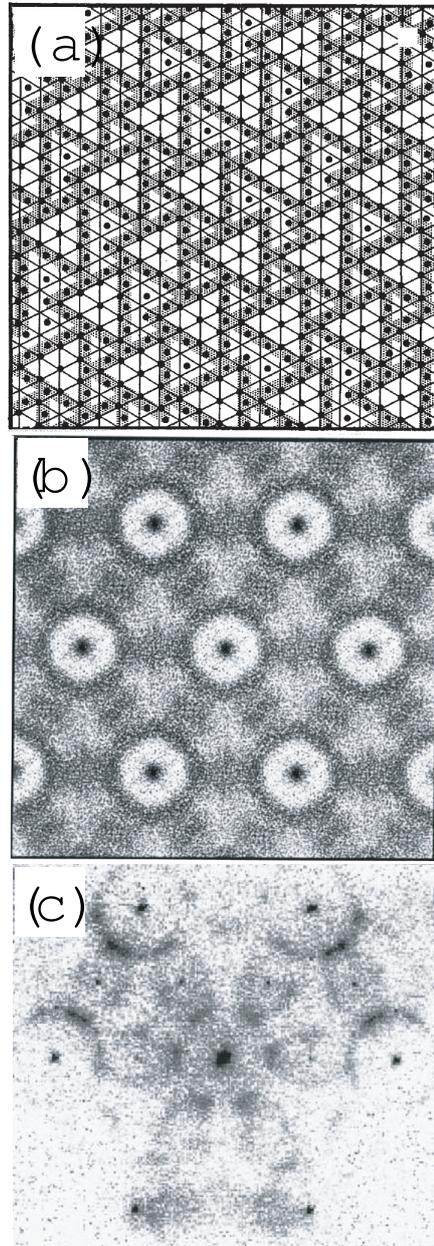


図 3.6: Nagao らが提唱した $\beta\sqrt{3}$ 表面のモデル:(a) 大域的なモデル (b)(a) をフーリエ変換したもの (c) $\beta\sqrt{3}$ 表面から得られた LEED パターン

すでに述べたように、 $\beta\sqrt{3}$ および 6×6 表面は $\gamma\sqrt{3}$ をそれぞれ急冷、徐冷することを得られる。このことから、 6×6 は、 $\beta\sqrt{3}$ に比べて熱的に安定な配置であり、また $\beta\sqrt{3}$ は安定配置になる前に原子配列が凍結された準安定な表面と解釈できる。図3.7(a)および(b)に見られるランダム性の有無は、この熱的安定性の違いとうまく対応し、彼らの解釈が妥当性の高いことを裏付けている。

$\gamma\sqrt{3}$ 表面構造の類推

以下では、前節で考察された 6×6 や $\beta\sqrt{3}$ 表面と可逆的に結びつく $\gamma\sqrt{3}$ が、どのような配列をとるのかを考えることにする。

$\gamma\sqrt{3}$ は 600°C という温度で現れるため、室温相である $\beta\sqrt{3}$ や 6×6 と比較して、エネルギーの高い状態である。また、 $\beta\sqrt{3}$ は 6×6 の準安定状態である。以上から、3つの表面相は、 6×6 、 $\beta\sqrt{3}$ 、 $\gamma\sqrt{3}$ の順に安定と考えられる。

ここで、 6×6 は、 $\beta\sqrt{3}$ からランダム性がなくなることで、結果的にDWが最も多く存在する表面となる。また、すでに何度も述べたように、 $\alpha\sqrt{3}$ からAu吸着量を増すとDW密度が増加する。これらの事実から、Au/Si(111)表面はDWをなるべく作るように単位構造を配列する傾向があることがわかる。この傾向を念頭において、前述した3つの表面相の安定性を考えると、 $\gamma\sqrt{3}$ ではDWを解消する方向で、 $\sqrt{3}$ 単位構造が配列することになる。これは、 $\gamma\sqrt{3}$ に全くDWが見られない事実と整合する。

DWが解消されるような原子配列はどのようなものがあるのか、以下で考察する。まず、RHEEDとAESを用いた実験で得た結論の一つは、「 $\gamma\sqrt{3}$ 表面のAu吸着量は1ML」ということだった。これより、DWが解消するような原子配列として考えられるのが、吸着量が1MLであるトライマー型構造が $\sqrt{3}$ 周期で規則正しく並んだものである。しかし、この原子配列は、高温相のモデルとしては考えにくい。なぜなら、熱力学的には、高温相の原子配列は、室温相に比べて規則性が低くなるはずだからである。上述したトライマーが規則正しくならんだモデルでは、 $\beta\sqrt{3}$ や 6×6 構造と比較して原子配列の乱れが少なくなってしまう。

もし、ハニカム型構造が $\sqrt{3}$ 周期で規則正しく並んだ場合は、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面のモデルとして妥当であろうか？この場合、吸着量が1MLと測定されたのに対して、ハニカム

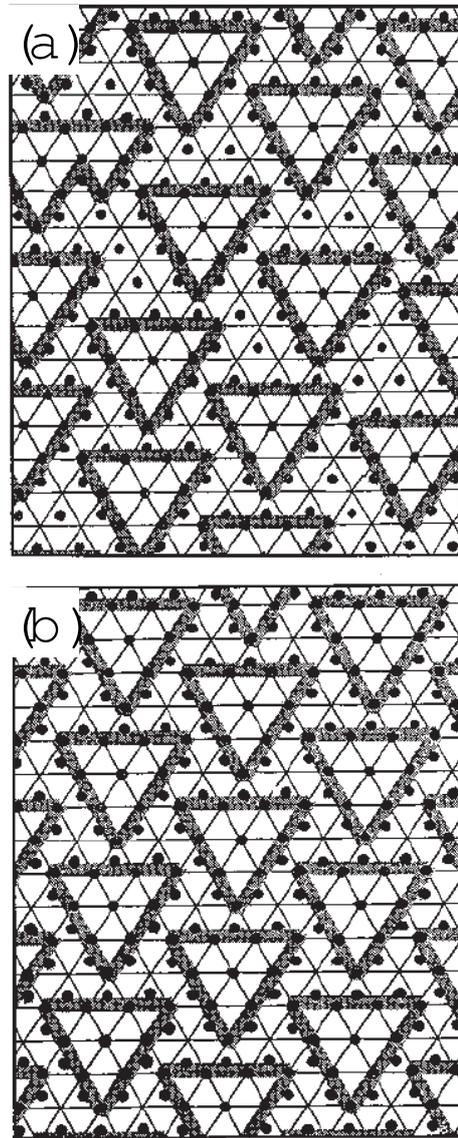


図 3.7: Nagao らが提唱した $\beta\sqrt{3}$ および 6×6 表面構造のモデル

型が規則正しく並んだだけでは吸着量が2/3MLにしかない。このため、1/3ML分のAuは、回折法で検知されないような存在状態となっている必要がある。

そのような存在状態の一つとして考えられるのが、1/3ML分のAu原子が、それぞれ1箇所にとどまることなく、互いに相互作用しながら動的に安定化している場合である。Nagaoらは、高温ではDWが2次元ガス化すると述べており(25)、このような状態が高温において存在する可能性は高い。

表面の原子が一箇所に留まらず動的に安定化するモデルは、上述したもの以外にも考えることができる。例えば、Ag/Si(111)系では、室温においてさえトライマーが絶え間なく振動し、表面のAu原子がダイナミックに変位しながら $\sqrt{3}$ 構造を形成していることが明らかにされている(78; 79)。Au/Si(111)系でも、このような動的なトライマー振動モデルで、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の原子配列を説明できる可能性もある。

以上のように、本研究からは、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の原子配列を一つに決めることはできない。しかし、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の構造を説明するには、動的な効果を含めなければならない可能性が高いことを、本研究の結果は示唆する。具体的な安定化の機構を明らかにすることは、今後の課題である。

3.4 まとめ

本章では、RHEED、AESおよびSTMを用いて、基板温度600°CにおけるSi(111)-(7×7)基板上へのAu蒸着に伴う $\sqrt{3}$ 表面の形成過程、および $\sqrt{3}$ 表面完成後にさらに蒸着されたAuの挙動について調べた。

この基板温度において形成される $\sqrt{3}$ 表面は、Au蒸着量1MLにおいて完成し、その構造は過去にその存在が確認されていた $\gamma\sqrt{3}$ 構造であった。さらに、この $\gamma\sqrt{3}$ 構造は吸着量1MLのAuを含むことがわかった。 $\gamma\sqrt{3}$ 表面完成後、さらに蒸着されるAu原子は、(1)バルク内部へ拡散し、さらに実験条件によっては(2)表面上で凝集して液滴状のアイランドを形成し、それらの表面上で新たな周期構造をつくることはない。

この研究により、Si(111)基板上に、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面が一様に存在する実験条件が得られ、さらに $\gamma\sqrt{3}$ 構造のAu組成が明らかとなった。このことは今後 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の構造解析を行う上で重要な知見となる。

さらに、既に得られている $\beta\sqrt{3} \Leftrightarrow \gamma\sqrt{3} \Leftrightarrow 6 \times 6$ 構造変化に対する知見も合わせて、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の原子配列を推測した。モデルを一意に決定することはできなかったが、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の構造は、動的に安定化している可能性が高いことが示唆された。

第4章 総括

本章では、第2章、第3章の内容に沿って、Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°表面の構造に関して総括を行う。

第2章では、 $\alpha\sqrt{3}$ 表面の構造として、ハニカム型構造の妥当性を第一原理計算を用いて検証した。2/3MLのAu吸着量を持つ種々のハニカム型構造の中で、AuがH₃サイトに吸着し、MTLと呼ばれる余剰Si層を伴うモデルが安定なことを明らかにした。このエネルギー的に安定なハニカム型構造は、トライマー型、アドアトム型の構造と比較しても、熱力学的に安定な構造であることを確かめた。とくに、Auの化学ポテンシャル値と吸着量の対応から、ハニカム型構造はトライマー型構造よりも低被覆量で安定であることが分かった。

さらに、エネルギーバンド構造やSTM像などの実験結果の再現性について、ハニカム型構造とこれまで支持されてきたトライマー型構造との比較を行った。

まず、エネルギーバンド構造に関しては、どちらの構造も実験結果を完全には再現出来なかった。これは、トライマー型構造のハニカム型構造に対する優位性がないことを主張するものである。なお、実験では整合領域とDWの共存する表面からエネルギーバンド構造を得ているのに対し、計算ではハニカム型もしくはトライマー型の構造だけからなる表面に対してバンド構造を得ている。このため、実験結果を完全には再現できないこと自体は問題ではない。

次に、STM像に関して述べる。実験では整合領域の高分解能像がhoneycombパターンを示すが、これを理論的に再現した研究はこれまでなかった。本研究では、ハニカム型構造モデルを用いて、非占有状態像でhoneycombパターンを再現することに初めて成功した。さらに、様々な印加バイアスについて検討した結果、過去に報告されているとおり、トライマー型構造ではhoneycombパターンを再現出来ないことも明らかにした。以上の結果は、ハニカム型構造の優位性を強く示すものである。以上から、本研究では整合領域はハニカム型構造をとると結論づけた。

さらに $\alpha\sqrt{3}$ 表面全体の構造について考察し、整合領域と DW 部の構造がそれぞれハニカム型、トライマー型とするモデルを提案した。そして、このモデルにより、STM で観察された Au 蒸着にともなう DW の増加現象を定量的に説明できることを示した。

第 3 章では、高温相の $\gamma\sqrt{3}$ 表面について、構造解析の前段階として試料の調整条件を確定すべく、Au 蒸着に伴う試料表面の変化を複数の実験手法を用いて追跡した。まず、RHEED と AES を用いて周期構造と組成の変化を調べたところ、 $\sqrt{3}$ 領域は、Au 蒸着量 0.2ML から形成されはじめ、1ML で最も広く存在すること、さらに蒸着しても 1ML で完成した表面が変化を受けないことが明らかとなった。同様の方法で作製した試料を高温 STM 観察すると、過去に観察されている $\gamma\sqrt{3}$ 表面と同じ特徴をもつことが分かった。以上の結果から、600 °C に基板温度を保ちながら Au を 1ML 以上蒸着すると、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面が完成し、その Au 吸着量が 1ML であることが結論づけられた。

さらに、Nagao らが行った $\beta\sqrt{3}$ および 6×6 表面のモデル構築を参考に、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面構造の推察を試みた。その結果、 $\gamma\sqrt{3}$ 表面の構造を説明するには、動的な効果を含めなければならない可能性が高いことを示した。

これまでの吸着表面の構造解析は、吸着量や基板温度が定められた一様な表面を対象としてきた。一方、本研究で取り上げた Au/Si(111)- $\sqrt{3}$ 表面は非一様で、しかも吸着量や基板温度に依存して連続的にその性状を変化させる。このため様々な実験結果を統一的に説明するのが非常に困難な実験対象であった。本研究では、DW の存在状態の変化によって、Au/Si(111)- $\sqrt{3}$ 表面の構造を説明できることを示し、実際にさまざまな実験結果を説明できるモデルを構築することに成功した。

今後の課題と展望

序論にも述べたように、表面電気伝導に注目した実験が Au/Si(111) 表面の室温相に対して行われている。DW と整合領域それぞれの構造を明らかにすることができれば、DW 密度と表面電気伝導特性の関係を原子レベルから理解できる契機となるであろう。これまで何度も述べてきたように、DW 密度は Au の吸着量に応じて連続的に変化する性質をもつ。したがって、もし DW 密度と表面電気伝導特性の関係が明らかになれば、上記の性質を利用した電気伝導特性制御への可能性が開かれる。

以上のことから今後の課題として、本研究で提唱されたトライマー型構造とハニカム型構造の混在モデルの検証は、まず行うべきものであると考える。本論でも述べたように、エネルギーバンド構造の DW 密度依存性を明らかにすることは、混在モデルの妥当性を判断するための重要な材料になると考えられる。

混在モデルに対しては、理論面からの更なるサポートも必要であろう。具体的には、混在モデルに基づいて DW 成長のシミュレーションを行い、それが実験結果（例えば STM 観察の結果など）を再現できるかどうかを検証することがあげられる。

上記の検証は、DW 成長メカニズムを明らかにすることにもつながる。成長メカニズムの理解は、DW 密度の制御を考えるときに不可欠な情報となるため、今後の課題のなかでもとくに重要である。原子レベルでの局所的な観測を可能にする STM は、その成長メカニズムを明らかにする上でこれまで重要な知見を与えてきた。しかし、整合領域に対する観察よりも分解能が落ちるために、DW 部の観察は整合領域ほど進んでいない。STM のみならず各種の走査プローブ型顕微鏡を駆使し、DW 部に対してより分解能の高い情報を得ることができれば、DW の成長メカニズムの理解は飛躍的に進むと考えられる。

高温相に関しては、既に述べてきた通りこれまでほとんど研究が進んでいなかった。本研究では構造解析を行うための予備的な知見を得ることには成功したもの、具体的な原子配列まで言及することはできていない。したがって、その原子配列を明らかにすることが当面の課題であろう。ハニカム型構造とトライマー型構造のいずれかを基本とするのか、それとも全く異なる配列をとるのかは興味深い課題である。また、本論では $\gamma\sqrt{3}$ 表面の Au 原子は 1 箇所にとどまらず、動的に安定化している可能性が高いことを述べた。そのような効果の有無を検証すること、さらにそれが存在する場合、具体的な機構を明らかにすることは基礎学問的な見地から興味深い課題である。

以上のように、表面科学の黎明期となる 1970 年代から長らく研究が続けられてきた $\sqrt{3}$ 表面であるが、30 年以上の時間が経過した現在でも克服すべき課題は多く、今後の更なる研究が望まれる。

付録A 手法

A.1 第一原理全エネルギー計算

本節では、本研究で用いた計算方法について述べる。なお本節では、式の記述に際して原子単位系 ($e^2 = \hbar = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$) を用いた。

A.1.1 密度汎関数法

密度汎関数理論

密度汎関数理論は、Heisenberg と Kohn により提唱された (46)。電子密度 $\rho(r)$ を規格直交化された 1 電子波動関数およびその占有数によって書くことができるとすれば、

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{A.1})$$

である。外部ポテンシャルを与えれば、系の基底状態が決まり $\rho(r)$ も決まる。

密度汎関数理論はこの逆、すなわち、ポテンシャルが電子密度 $\rho(r)$ の汎関数として一意に決まることを保証する。ポテンシャルが決まれば、基底状態のエネルギー E_{tot} もそれに応じて一意に定まる。つまり、密度汎関数理論は、 E_{tot} が $\rho(r)$ の汎関数として一意に定められることを保証する理論である。

Kohn-Sham 方程式

$E_{tot}[\rho(r)]$ の正確な表式は未知である。ただし、次式に示すように、既に分かっている項をあらわに書くことはできる。

$$\begin{aligned}
E_{tot} &= 2 \sum_i^{occ} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V(r)\rho(r) dr \\
&+ E_{ion} \\
&+ E_{XC}[\rho(r)]
\end{aligned} \tag{A.2}$$

上式において、第1項は電子間相互作用がない場合の電子の運動エネルギー、第2項は電子間の静電的エネルギー、第3項は外場による電子の位置エネルギー、第4項は原子核間の静電的エネルギーを表している。

第5項は、フェルミ粒子としての電子の統計的性質に由来する寄与が集約されたものであり、交換相関エネルギーと呼ばれている。

規格直交条件のもとで ψ_i に関して $E_{tot}[\rho(r)]$ の変分を行うと、1電子波動関数に関する以下の微分方程式を得ることができる。

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff} \psi_i(r) = E \psi_i(r) \tag{A.3}$$

ここで、

$$V_{eff} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \psi_i^*} \tag{A.4}$$

$$\tag{A.5}$$

である。

この式は Kohn と Sham が最初に導いた (80) ことにちなんで Kohn-Sham 方程式と名付けられている。以上のようにして、相互作用している多電子系の全エネルギーの問題は、相互作用のない有効ポテンシャル中の1電子問題として書き換えられたことになる。上式中の第3項（交換相関エネルギー）については、次節で詳細を述べる。

GGA 近似

交換相関エネルギーの具体形として、様々なものがこれまで提案されている。もっとも簡便な方法は、このエネルギーが電子密度の局所的な関数として書けるとする局所密度近似である。この近似に基づく具体的な表式としてよく用いられているのが、Ceperley-Alder(81)、Perdew-Zunger(82)らによって提唱されたものである。多くの場合に局所密度近似は、凝集エネルギー、核間距離、振動状態など基底状態の性質について、大変良い結果を与えることが知られている。しかし、同時に次のような問題があることも明らかになっている。

1. 中性原子に対する ∞ でのポテンシャルを過小評価する。
2. 半導体・絶縁体のバンドギャップを過小評価する。
3. 鉄などをはじめとして、基底状態を再現できない物質がある。

このような問題に対して、局所密度近似を超える試みが多くなされている。その中の一つに、一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation; GGA) がある。これは、交換・相関エネルギーを密度勾配で展開する方法で、密度汎関数理論のごく初期の段階からその必要性が主張されていた。実際の系では、電子密度は、局所密度近似が述べるような一様で平坦なものではなく、場所の関数として激しく変動しているためである。

Perdew と Wang らは、交換ホールの条件式を実空間の表現に対して課し、さらに総和則を満たすように長距離のすその振動部分を切断し、一方相関エネルギーに対しては k 空間でそれと相補的な形を要請した (83)。

その後、相関エネルギーについても実空間で切断した式が提案された (84)。さらに、スピンを考慮するなどの改良も進んだ (48)。これらの表式を用いた計算結果は、非局所項の取り扱いを通じて電子密度分布の非一様性、特に原子核の周りの非球対称成分をより正確に記述し、分子や固体の原子間距離や磁性、凝集エネルギーなどについてより満足のいく結果を与える。このことから、一般に基底状態の物性に関して GGA は LDA よりも良い結果を与えることができると考えられている。

A.1.2 第一原理擬ポテンシャル法

密度汎関数理論により導かれた有効ポテンシャルをしばしば全電子ポテンシャルという。この場合、価電子か内殻電子であるかに区別はない。しかし内殻電子は原子間結合に大きな効果をもたないのでそれを特別に扱うことができる。その第一の方法は、「凍結された内殻電子」近似である。この方法で、内殻電子は塗りつぶされた電子密度として自由電子のそれに固定する。さらに積極的にポテンシャルを扱いやすい形のものに置き換えるのが擬ポテンシャル法である。伝導電子や価電子の波動関数も内殻領域では激しく振動するため、これを記述するのに多くの基底関数が必要になる。しかしながら、内殻領域での波動関数の振動は、内殻電子の波動関数との直交性に起因するもので、結合には関係がない。そこでポテンシャルとして内殻領域では浅く、外ではもともとの全電子ポテンシャルと同じ物をとることで、波動関数が内殻領域では節がなく外の方では正しくふるまうように設定し、少ない基底関数で波動関数を展開しようとする試みがある。これが擬ポテンシャル法のアイデアである。擬ポテンシャルの形はさまざまなものが提唱されている。このうち、第一原理により周りの環境にあまり依存しない擬ポテンシャルをつくる方法は、第一原理擬ポテンシャル法と呼ばれている。

Troullier-Martins 型ポテンシャル

第一原理擬ポテンシャル法のうち初期に提案されたものは、ノルム保存型と呼ばれる。ノルム保存型のポテンシャルを得る手続きは、おおまかに次のようになる(85; 86)。

1. 擬波動関数を、外核領域での正しい波動関数との一致、および内殻領域でのノルムの保存の条件を満たすように決定する。
2. 擬波動関数が孤立原子の固有エネルギーを正しく与えるように、ポテンシャルを決める。
3. 2のポテンシャルから、価電子によるクーロンポテンシャル、交換・相関ポテンシャルを引き去り、内核電子のみによる擬ポテンシャルを作成する。

この方法で作成された擬ポテンシャルは、内殻電子によるものであるから原子の結合状態には依存せず、いろいろな化合物を考える場合にも、化合物によらず同じ物であると考えることができる。上記のノルム保存型擬ポテンシャルは、

$$V^{ps} = V_{loc}(r) + \sum_l |Y_{lm}\rangle V_{NL}^l(r) \langle Y_{lm}| \quad (\text{A.6})$$

と記述される。右辺第1項 $V_{loc}(r)$ はイオンの中心からの距離 $r = |\mathbf{r}|$ によってのみ決まり角運動量に依存しない局所ポテンシャル、第2項は角運動量に依存する非局所ポテンシャルである。この種類の非局所ポテンシャルの行列要素は、平面波基底数 N に対して前者が $O(N^2)$ の演算とメモリーを必要とする。

一方、1982年に Kleinman と Bylander によって提案された擬ポテンシャルは、分離型と呼ばれ次のように記述される (87)。

$$V^{ps} = V_{loc}(r) + \sum_l \frac{|V_{NL}^l \psi_{lm}^{p\omega}\rangle \langle V_{NL}^l \psi_{lm}^{p\omega}|}{\langle \psi_{lm}^{p\omega} | V_{NL}^l | \psi_{lm}^{p\omega} \rangle} \quad (\text{A.7})$$

右辺第1項 $V_{loc}(r)$ は局所ポテンシャル、第2項は角運動量に依存する非局所ポテンシャルである。 $\psi_{lm}^{p\omega}(\mathbf{r})$ は角運動量成分 (l, m) を持った孤立原子の擬波動関数である。この形式の擬ポテンシャルが持つ特徴は、ポテンシャルの非局所項が、角運動量項と同様に動径方向の擬波動関数の項に分解された積分演算子となっていることである。これらの非局所項の行列要素を得るには、 $O(N)$ の計算コストを必要であり、さらに繰り返し計算による最小化の際に必要なメモリーも $O(N)$ となる。このため、式 A.6 は近似的に式 A.7 に書き換えることが多い。

さらに、内殻領域と外殻領域の境界において波動関数の連続性を高次の微分にまでついて要求したりすることで、より柔らかい擬ポテンシャルを作るための様々な変形が存在する。Troullier-Martin 型のポテンシャル (50) は、そのような柔らかいポテンシャルの一つであり、ノルム保存擬ポテンシャルの中でも使用頻度の高いポテンシャルとして知られている。このポテンシャルは次式で表される。

$$R_i^{PP}(r) = \begin{cases} R_i^{AE}(r), r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)], r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

ここで、 R_l^{AE} および R_l^{PP} はそれぞれ実波動関数および擬波動関数の動径成分を意味する。また、 $p(r)$ は r^2 の 6 次の多項式である。

$$p(r) = \sum_{n=0}^6 c_n r^{2n} \quad (\text{A.9})$$

係数 $\{c_n\}$ は次の条件により決定される。

1. コア半径 r_c 内でのノルムの保存
2. 擬波動関数および 1 次～4 次の微分の r_c での連続
3. 遮蔽された擬ポテンシャルの曲率 0 を原点にとる； $V_{src,l}''(0) = 0$

Vanderbilt 型ポテンシャル

ノルム保存擬ポテンシャルは、第 2 周期の元素や、遷移金属元素に対して決して浅いものとは言えない。これを克服するためにより柔らかい第一原理擬ポテンシャルの作り方が様々に提案されている。Vanderbilt により提案された方法 (49) は、このような超ソフト擬ポテンシャルの一つに数えられる。このタイプのポテンシャルが持つ特筆すべき特徴は 2 つある。一つは、小さなカットオフエネルギーで局在した軌道を表すことができること、もう一つは、任意のエネルギーを参照値とできるため単純な分離型擬ポテンシャルと比較してより良い transferability を持つことである。超ソフト擬ポテンシャルでは、基底となる平面波の数が通常のノルム保存型ポテンシャルに比べて 1/5 から 1/10 に減少し、さらに、第一列の原子を含んだ系をも計算することが出来る。しかし、ノルム保存しないタイプの擬ポテンシャルでは、全電子波動関数と擬波動関数のエネルギー対数微分の値の一致を保証するのに複雑な手続きが必要である。簡単に言えば、この手続きとは、電荷密度の計算で擬波動関数から取り除かれた電荷を補填することである。

以下では、Vanderbilt 型の超ソフト擬ポテンシャルの作成方法について簡単に述べる。

全電子波動関数 $|\psi_i\rangle$ に対し、シュレディンガー方程式を以下のように記述する。

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{AE} - \epsilon_i\right)|\psi_i\rangle = 0 \quad (\text{A.10})$$

ただし、 V_{AE} は全電子局所ポテンシャル (AE は all electron を意味する)、 ϵ_i は $|\psi_i\rangle$ に対する参照エネルギーである。

まず、 $|\phi_i\rangle$ 、および V_{loc} を、それぞれ擬波動関数および局所ポテンシャルとして選択する。これらはイオン殻の内側では任意に決めることができ、通常は収束性が良くなるようになるべく滑らかなものを選択するが、イオン殻の外側では全電子計算で得られる物理量と同じものでなければならない。

$$V_{loc}(r) = V_{AE}(r), r \geq R_c \quad (\text{A.11})$$

$$\phi_i(r) = \psi_i(r), r \geq R_c \quad (\text{A.12})$$

さらに、次の条件も課す。

$$\left.\frac{\partial\phi_i(r)}{\partial r}\right|_{R_c} = \left.\frac{\partial\psi_i(r)}{\partial r}\right|_{R_c} \quad (\text{A.13})$$

TAPP では、 $\phi_i(r)$ として、Troullier-Martins 型の擬波動関数をノルム保存の条件を外して適用している (88)。

ここで、新たな関数 χ_i を次式で定義する。

$$|\chi_i\rangle = (\epsilon_i + \frac{1}{2}\Delta - V_{loc})|\phi_i\rangle \quad (\text{A.14})$$

$|\chi_i\rangle$ であるが、 R_c 内でのみ有限値を持つ局在した関数とする。このようにすると、擬波動関数の満たすべき方程式は次のようになる。

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{loc} + V'_{NL}\right)|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle \quad (\text{A.15})$$

$$V'_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle\langle\chi_i|}{\langle\chi_i|\phi_i\rangle} \quad (\text{A.16})$$

ここで、 $\{|\phi_i\rangle\}$ と双対の関数集合、すなわち、

$$\langle\beta_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.17})$$

を満たす $\{|\beta_i\rangle\}$ を考える。これは次のように定義される。

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle, \quad (\text{A.18})$$

$$B_{ij} = \langle\phi_i|\chi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.19})$$

これを用いて V'_{NL} を書き換えると、次のようになる。

$$V'_{NL} = \sum_{ij} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle\beta_j| \quad (\text{A.20})$$

ノルム保存の条件をおこななかったために、電荷密度は内殻領域で、

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{A.21})$$

だけ不足している。また、求められた波動関数についても、ノルムが、

$$Q_{ij} = \int d\mathbf{r} Q_{ij}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.22})$$

だけ不足している。このことを考慮して重なり積分の演算子

$$S = 1 + \sum_{i,j} |\beta_i\rangle Q_{ij} \langle\beta_j| \quad (\text{A.23})$$

を定義すれば、以下のように一般化された規格化条件が満足される。

$$\langle\phi_i|S|\phi_j\rangle = \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (\text{A.24})$$

この部分を式 A.15 に含めるため、非局所ポテンシャル V'_{NL} を変形することにより、以下の方程式が得られる。

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{loc} + \sum_{ij} |\beta_i\rangle D_{ij} \langle \beta_j| \right) |\phi\rangle = \epsilon_k S |\phi_k\rangle, \quad (\text{A.25})$$

物理量 A (演算子 A) を計算するときには、擬波動関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ が真の波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ と異なることに注意する。擬波動関数から物理量を計算するには、演算子 A を次式、

$$\tilde{A} = A + \sum_{kl} |\beta_k\rangle \{ \langle \psi_k | A | \psi_l \rangle - \langle \phi_k | A | \phi_l \rangle \} \langle \beta_l| \quad (\text{A.26})$$

で変換した \tilde{A} を用いれば良い。 \tilde{A} は

$$\langle \psi_i | A | \psi_j \rangle = \langle \phi_i | \tilde{A} | \phi_j \rangle \quad (\text{A.27})$$

を満足している。

以上の手続きでは V_{loc} を任意に浅く選ぶことができる。その結果、 ϕ_i は内殻領域で小さな振幅を持つことになり、 $Q_{ij}(\mathbf{r})$ によって後から電荷を補ってやる必要がある。一方で ϵ_i は任意に複数選ぶことができ、擬波動関数に対する方程式 (式 A.25) に示すように分離型ポテンシャルになっていることなど、扱いやすい面を多く備えている。

A.2 反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED)

A.2.1 はじめに

平滑な結晶表面すれすれに高速の電子線を入射させた場合を考える。回折された電子線が観測される方向は、以下で説明するように、入射電子線のエバルト球を表面構造の逆格子に作図することによって知ることができる。表面の逆格子は、結晶表面に垂直な方向へのびたロッドが2次元的に並んだものであり、ロッドに沿った各場所の散乱強度は等しい。ただし、実際の表面構造は、表面から数原子層の深さまでおよんでいることがほとんどである。異なる深さで散乱された電子が干渉した結果、ロッドに沿った散乱強度は緩やかに変化する。

A.2.2 RHEEDの幾何学

図 A.1 は入射点 L と逆格子の原点 O を含む平面上でのエバルトの作図を表す。RHEED では、入射電子の波長が短いので、エバルト球の半径、 $1/\lambda$ は逆格子ロッドの間隔に比べて大変大きい。一例として 20keV の入射電子線を考えると、エバルト球の半径は Si(111) 表面の逆格子の 00 と 10 ロッドの間隔の約 38 倍となる。説明の都合上、図 A.1 ではエバルト球を実際のものよりもかなり小さく描いてある。入射方向 LO で結晶に入った高速の電子線が表面原子との弾性散乱によって回折波を励起する方向は、L 点からエバルト球と逆格子ロッドの交点 $P_0 \sim P_3$ へ引いたベクトルの方向である。試料位置を中心とする球面上の蛍光板を試料から 20~30cm 離れたところに置くと、図に示されたように位置 E にシャドーエッジが現れ、その上の部分に回折斑点 $S_0 \sim S_3$ が観察される。回折斑点 S_0 は、鏡で反射された光のように、視斜角 θ に等しい角度で表面から出て行く回折波である。それで、この回折斑点をとくに鏡面反射と呼ぶ。ロッド沿の散乱能を調べるためには、エバルト球を動かしてロッドとの交点をロッド沿に動かせば良い。これは視斜角や入射方位を変えることによってなされる。

図 A.1 の逆格子面上にないロッドは直線 LE に垂直な平面群を考えると、すべてこれらの平面上に位置させることができる。平面と球との切り口は円なので、多数のロッドがその平面上に位置した場合、ロッドとエバルト球の交点は一つの円周上になる。対称性の良い方向から電子線を入射すると各平面上にロッドが密に分布するので、この分布に対応して、蛍光板上に多数の回折斑点が狭い間隔で円周状に並ぶことになる。それぞれの並びは鏡面反射に近いものから順番に、0 次、1 次、2 次、……のラウエゾーンと呼ばれる。屈折効果は、視斜角、出射角の小さい波に対して大きいのでシャドーエッジに近い斑点に対しては位置の補正が必要となるが遠いものに対しては無視して差し支えない。

通常の RHEED 図形観察はガラス製の蛍光板の裏側、すなわち図 A.1 の N 位置から行われる。図 A.2 は観察される回折図形の概念図である。 $L_0 \sim L_3$ は 0 次、1 次、2 次、3 次のラウエゾーンを表す。回折図形内の回折斑点はロッドと一対一に対応する。図 A.1 でロッド $R_0 \sim R_3$ は等しい間隔で並んでいるが、それらの回折斑点 $S_0 \sim S_3$ は図 A.2 で異なった間隔で配列している。それらの間隔はシャドーエッジに近づくほど大きい。このように回折斑点の並びはロッドの配置、すなわち逆格子を歪んだ形で写している。この歪みは図 A.1 に示した RHEED の反射の幾何学からくる性質である。これを利用すると逆格子の微細な構造を高い分解能で調べることができる。

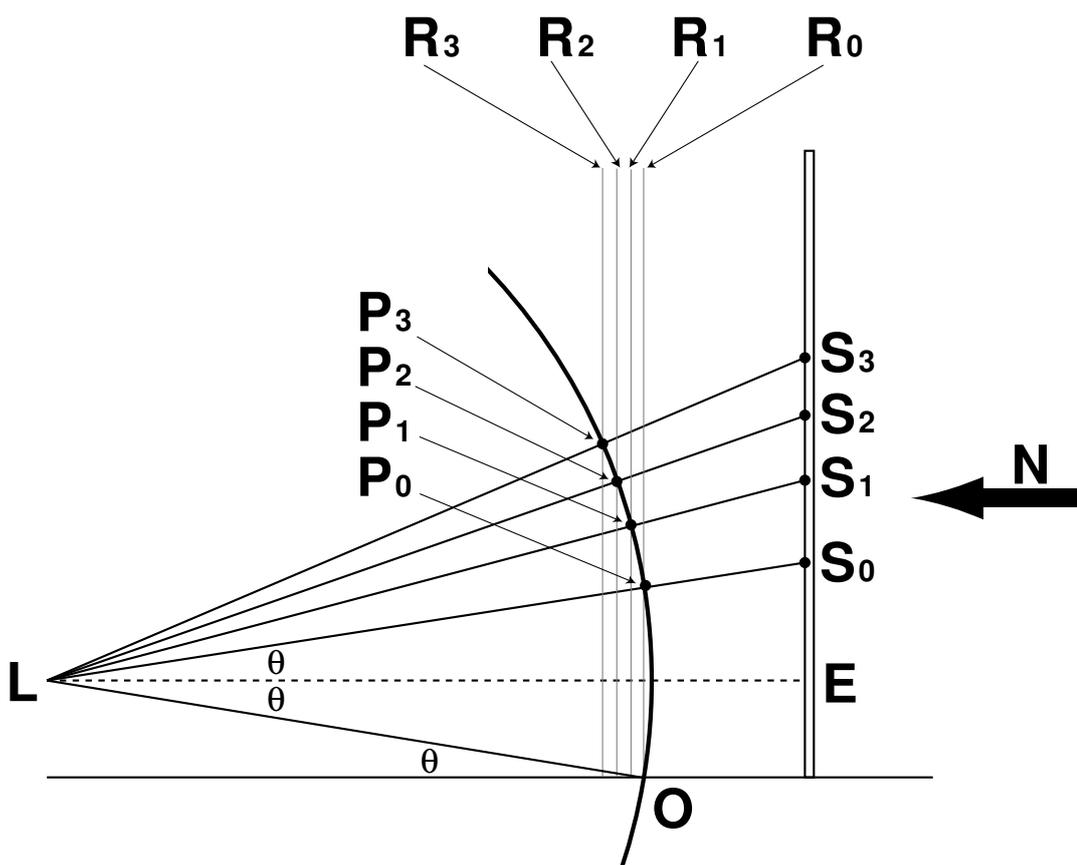


図 A.1: RHEED におけるエバルトの作図

A.2.3 RHEEDの特徴

単結晶表面の構造を調べるために最も一般的に使われている実験法が LEED と RHEED である。RHEED を表面の研究に適用した場合の主要な特性を、LEED と比較しながら以下にまとめる。

回折斑点がシャープで明るい

RHEED では高い加速電圧を用いるので平行性の良い細い、しかも電流密度の高い入射電子線を容易に作ることができる。このため、よく秩序化した表面超構造からの RHEED 図形の回折斑点は LEED のものに比べると遥かにシャープで明るい。このような入射電子線を使い、RHEED の反射の幾何学の特性を利用すると、逆格子の微細な構造を高い分解能で調べることができる。回折斑点が明るいために、バックグラウンドが高くなる高温状態の表面の構造観察が LEED よりも楽に行える。これは高温での表面相変態の研究にとって大きな利点である。

粗い表面の観察が可能である

凹凸のある表面での RHEED は透過型の回折図形をあたえ、表面が平滑になるにつれて観察される回折図形は反射型のものに変わる。他方、LEED では表面が平滑になって初めて回折図形が観察される。蒸着条件に依存して表面が凹凸になったり、平滑になったりする蒸着膜の成長中のその場観察において、この特性は非常に便利なものである。

他の測定や表面処理との同時操作が容易である

RHEED では、試料表面に対面した空間が大きくあいている。その空間を利用すると他の測定器を試料近くに置けるので、RHEED 観察を行いながら、試料の表面処理や物理量測定を容易に行える。RHEED を行うには入射および回折した電子線が通る狭い空間だけを確保すれば良いので、他の表面測定装置に RHEED を組み込むことはそれほど面倒なことではない。他方、LEED では試料表面のすぐ近くにかぶさるように 4 枚グリッド光学系が位置するので、他の器具を試料表面近くに置くためにはかなりの工夫が必要となる。

A.3 オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy; AES)

A.3.1 はじめに

AESとは、数keVの電子線を固体表面に照射し、その時放出されるオージェ電子を検出することにより固体表面の組成分析を行う方法である(89; 90; 91)。この手法は、他の組成分析手法に比べ、表面感度に優れていることがあげられる。以下では、オージェ電子の発生原理、表面敏感となる理由、そして、微分ピーク強度の測定原理について簡単に述べる。

A.3.2 オージェ電子の原理と特徴

数keVの電子で原子を衝撃したときに、原子の内殻準位(たとえばK殻)の電子がたたき出され、その準位に空孔ができたとする。この空孔を埋めるために、外殻準位(たとえばLII準位)の電子が空孔に落ちる。このとき、2つの準位間のエネルギー差に等しいエネルギーが放出されるが、それには2つの過程がある。一つは、このエネルギーを電磁波として放出する過程であり、この時放出される電磁波を特性X線と呼ぶ。もう一つは外殻の電子(たとえばLIII準位)にこのエネルギーが与えられ、原子外に放出される過程であり、このとき放出される電子をオージェ電子と呼ぶ。内殻に空孔ができたとき、脱励起する過程は上記2つの過程のどちらかであり、特性X線およびオージェ電子が放出される確率をそれぞれ ω_X 、 ω_A とすると、 $\omega_X + \omega_A = 1$ となる。特性X線を放出する場合には、選択則が存在するが、オージェ遷移の場合には選択則は現れない。

上記のオージェ電子の運動エネルギー E_{KLL} は、K、LII、LIII準位の結合エネルギーをそれぞれ E_K 、 E_{LII} 、 E_{LIII} 、仕事関数を ϕ とすると、近似的に、

$$E_{KLL} = E_K - E_{LII} - E_{LIII} - \phi \quad (\text{A.28})$$

で与えられる。 E_K 、 E_{LII} 、 E_{LIII} は各元素によって固有の値であるので、 E_{KLL} は励起電子線のエネルギーに依存しない値となる。したがって、オージェ電子の運動

エネルギーを測定することにより、放出源の元素を同定することができる。ただし、HとHeは、K殻以外に電子が存在しないために原理的にオージェ電子が発生せず、分析することができない。上記のオージェ遷移過程は、K殻、L殻の準位が寄与することから、KLL オージェ遷移と呼ぶ。オージェ遷移には、この他にLMM、MNN 遷移などがある。各元素からのオージェ電子の運動エネルギーを示した図 A.3(2) をみると、Li から U までのすべての元素のオージェ電子のそれが0~2400eV までのエネルギー範囲に含まれていることがわかる。このエネルギー範囲の電子の平均脱出深さは、高々20 Å 程度である。また、この範囲の運動エネルギーを持つオージェ電子を放出するオージェ遷移確率 ω_A は、図 A.4(92) に示すように、ほぼ全元素にわたって $\omega_A > 0.9$ である。これらのことから、AES は非常に表面敏感な組成分析法であるといえる。

オージェ電子のエネルギースペクトルには、二次電子による非常に大きなバックグラウンドが重畳している。このバックグラウンドを除去し、かつ、オージェピークだけを強調して取り出すために、通常、エネルギースペクトルを微分した、 dN/dE を測定する。この方法は、Harris らによって提案された方法であり (93)、ロックインアンプを用いて測定する。エネルギー掃引を行う電圧に微小振幅の交流による変調をくわえておき、電子強度を測定する検出器の出力の中から変調電圧の周波数に同期した成分だけをロックインアンプにより取り出すことにより dN/dE を得ることができる。この方法は、非常に低ノイズで測定できるという利点がある。 dN/dE を測定した場合、そのピーク間距離もってオージェ電子強度とする。N(E) 曲線におけるオージェピークのプロファイルが変わらない場合に、 dN/dE 曲線のピーク間距離がオージェ電子強度に比例することは Weber と Johnson(89) により確かめられている。

A.4 走査トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy; STM)

A.4.1 はじめに

STM とは、量子力学的なトンネル効果を利用した顕微鏡法である (94; 95; 6; 8)。STM では、鋭く尖らせた金属の探針を試料表面から数 nm 以下の距離に近づけ、試

料と探針の間にバイアス電圧を印加する。このときこれらの中に流れる電流をトンネル電流という。これが一定となるように試料と探針間の距離を制御しながら試料表面上で探針を走査すると（これを定電流モードという）像が得られる。この像は、試料-探針間の距離の変化を輝度信号に変換して画面上に表示することにより観察できる。この手法は、表面垂直方向の分解能が1 Å以下、表面平行方向のそれが数 Å程度という非常に高い空間分解能を持つため、表面の局所的な構造を評価する上で画期的な進歩をもたらした。しかしながら、STMでみることでできる像は表面の電子状態を表しているため、STM像から直接表面原子配列に関する知見が得られると考えるのは危険である。この節では、STMが観察しているものは何かという点を中心に概説する。

A.4.2 表面電子状態観察法としてのSTM

Bardeenは電子のトンネル効果に関して、電子が互いに相互作用を及ぼさないとした仮定の下でのトンネル電流の数学的な記述を与えた(96)。いま、探針と試料が対向しておかれており、それらの中に電圧 V が印加されているとする。フェルミ準位から $\pm eV$ 程度の範囲で状態密度 ρ が一定であるとすると、0Kでは、観測されるトンネル電流の大きさ J は、探針から試料に流れるトンネル電流と逆向きに流れるトンネル電流の差として次式のように書くことができる。

$$J = \frac{e}{h} \sum_{\mu} \sum_{\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \{f(E_{\mu})(1 - f(E_{\nu})) - f(E_{\nu})(1 - f(E_{\mu}))\} \delta(E_{\mu} - E_{\nu} + V) \quad (\text{A.29})$$

ここで、 E_{μ} 、 E_{ν} はそれぞれ探針の状態 μ および試料の状態 ν のエネルギー準位を、 V は探針-試料間のバイアス電圧を表す。 $M_{\mu\nu}$ は、単位時間あたりの状態 μ から状態 ν へのトンネル遷移確率であり、次式のように表される。

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \int ds (\Psi_{\mu}^* \nabla \Psi_{\nu} - \Psi_{\nu} \nabla \Psi_{\mu}^*) \quad (\text{A.30})$$

ここで Ψ_{μ} 、 Ψ_{ν} は、それぞれ状態 μ および状態 ν の波動関数を表す。いま、温度が0Kで印加するバイアスが非常に小さいとすると、フェルミ分布関数を E_F から eV まで積分することにより式A.29は次のように変形することができる。

$$J = \frac{e^2 V}{h} \sum_{\mu} \sum_{\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (\text{A.31})$$

Tersoff と Hamman は、この式から出発して探針が球対称の波動関数を持つと仮定することにより、 V がほとんど 0 のときトンネル電流はフェルミ準位における試料表面の局所状態密度 $\rho(r_t, E_F)$ に比例することを示した (66)。

$$J \propto \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(r_t)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \equiv \rho(r_t, E_F) \quad (\text{A.32})$$

ここで r_t は探針の位置を表す。しかしながら、実際にはバイアス電圧は 0 と見なせない場合が多い。その場合には、式 A.32 を拡張した次の式で J を表すことにより、実験結果をよく説明できることが示された。

$$J \propto \int_{E_F}^{E_F+V} \rho(r, E) dE \quad (\text{A.33})$$

この式をみてわかるように、 J はフェルミ準位からバイアス電圧までの範囲の局所状態密度の積分値に比例する。このことから、STM では、サンプルバイアスが正の場合には試料の非占有状態の局所状態密度を、サンプルバイアスが負の場合には占有状態のそれを観察していると解釈できる。つまり STM では試料の電子状態を観察しているため、像に現れる輝点が必ずしも原子の位置と対応しないことに注意する必要がある。

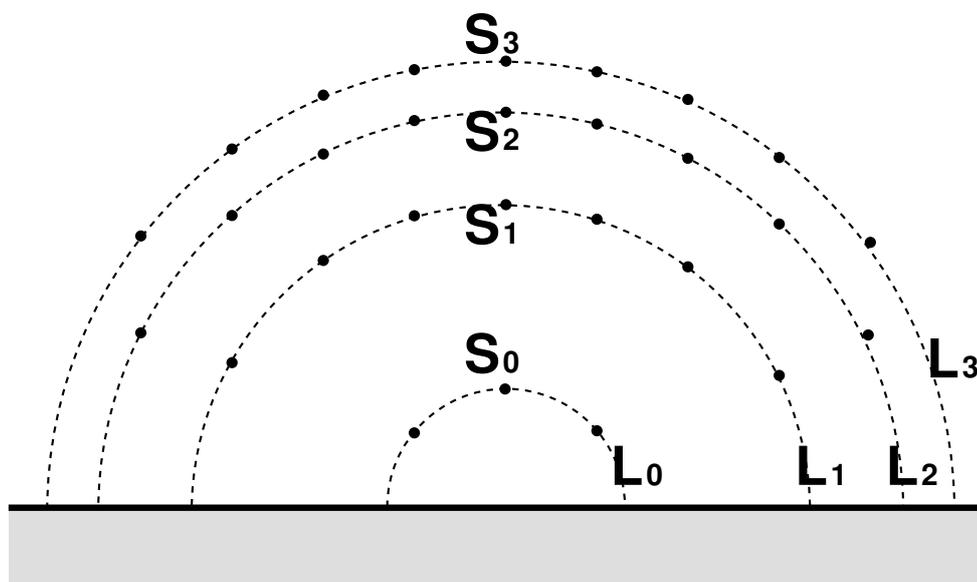


図 A.2: RHEED 図形の概念図

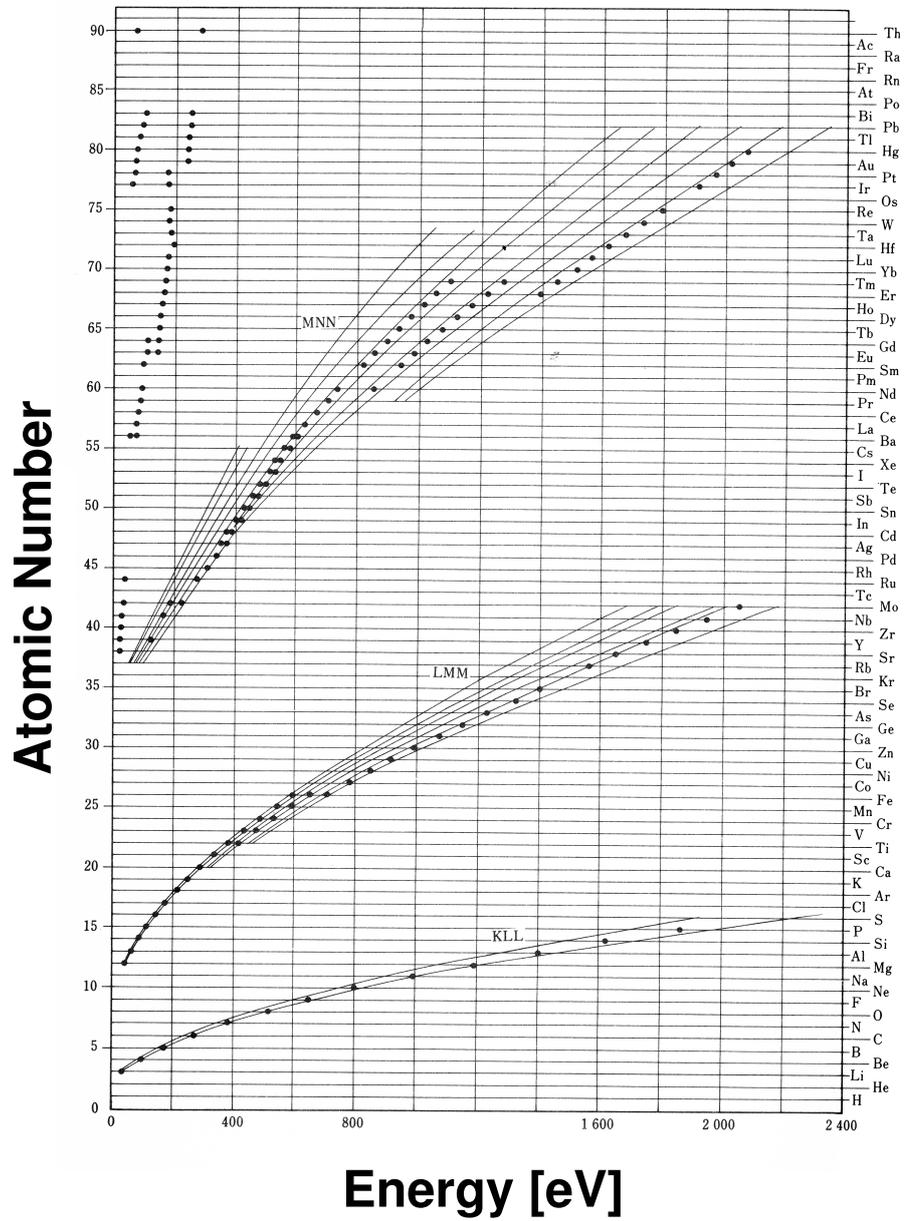


図 A.3: 各元素のオージェ電子エネルギー

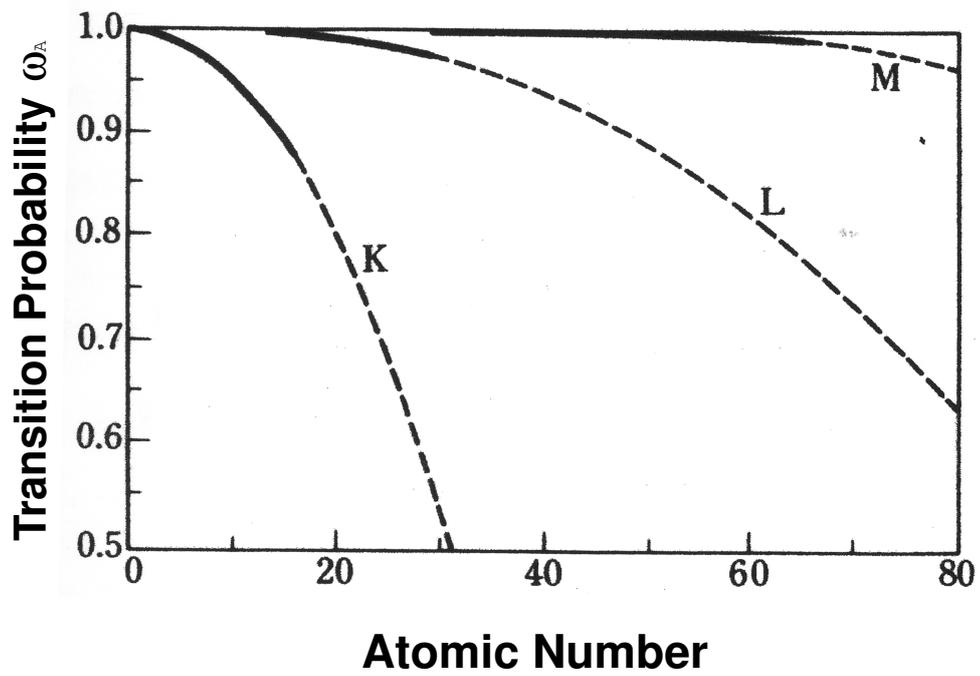


図 A.4: 各元素のオーজে遷移確率

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました齊藤良行教授に心から御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、貴重なご意見とご教示を頂きました物質開発工学科宇田応之教授、物質開発工学科北田韶彦教授に深く感謝申し上げます。

東京大学マテリアル工学科渡邊聡教授には、研究に対しての有益なる助言と激励をはじめとして、様々な形で私自身を終始見守って頂きました。深く感謝申し上げます。

電気通信大学助手の中村淳博士には、私がこの道に進むきっかけを与えて頂いただけでなく、この研究に関しても様々なアドバイスをして頂きました。深く感謝申し上げます。

研究を遂行する上で、有益なるご意見とご教示を頂きました、電気通信大学の名取晃子教授、東北大学の長尾忠昭助教授に心から御礼申し上げます。

本研究をとおして様々な議論をして頂き、有益な助言と激励を頂きました物質・材料研究機構の大竹晃浩博士、産業総合研究所の西澤正泰博士、東京大学の江口豊明博士に厚く御礼申し上げます。

Junior Research Associate 制度をとおして経済的なサポートを賜りました旧理化学研究所表面界面研究室主任研究員の青野正和教授に厚く御礼申し上げます。また、表面界面研究室の方々による最先端の研究に接する機会を得たことは私にとって大きな経験となりました。心より感謝申し上げます。

研究を進めるにあたり日頃から暖かい激励を頂きました韓国電気研究所招聘研究員の堀内繁雄博士、物質開発工学科の八木栄一客員教授、神奈川工科大学の山本一雄助教授、NTT 基礎研究所の尾見博雄博士に厚く御礼申し上げます。

研究生生活における楽しみ、そして苦しみをともに分かち合ってきた名古屋大学の趙星豹博士と東京大学の成瀬延康博士に深く感謝します。一人ではなかったから頑張れたと思います。

本研究を進める上で、様々な協力を頂いた岩瀬晋、西田慶仁、古田俊一、松井敦央、三浦義弘、山内克彦、松木文孝、畠田俊、長島飛鳥、湊龍一郎、吉田司、津村薫、萩本将人をはじめとする大坂研究室の諸氏、物質開発工学科の小笠原義仁氏、ドイツミュンヘン工科大学の合田義弘博士、フィンランドヘルシンキ工科大学の Hannes Raebiger 氏、東京大学の胡春平博士、さらに、多田朋史博士、宋応文博士、古家真之介、田中倫子、野田真史の各氏をはじめとする東京大学渡邊研究室の方々に、心から御礼申し上げます。

研究生生活を暖かく見守ってくれた家族、父・次郎、母・美紗、そして妻・薫里に感謝します。

最後に、妥協することなく真理を追求する真摯な姿勢を、身を以てご教示頂いた故大坂敏明教授に、深い感謝と哀悼の意をこめてこの論文を捧げます。

参考文献

- [1] M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, 2nd Edition, Vol. 7 of Ser. Mat. Sci., Springer, Berlin, 1984.
- [2] 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和 (Eds.), *表面物性工学ハンドブック*, 丸善, 1987.
- [3] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* 344 (1990) 524.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57.
- [5] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [6] 西川治, *走査型プローブ顕微鏡 -STMからSPMへ-*, 丸善, 1998.
- [7] R. Wisendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy — Method and Applications*, Cambridge University Press, 1994.
- [8] 森田清三, *走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測*, 丸善, 2000.
- [9] 八木克道他, *表面の構造解析*, 表面科学シリーズ 3, 丸善, 1998.
- [10] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Kanagawa, T. Tanikawa, I. Matsuda, *Surf. Rev. Lett.* 10 (2003) 963.
- [11] S. Hasegawa, F. Grey, *Surf. Sci.* 500 (2002) 84.
- [12] F. Shimokoshi, I. Matsuda, S. Hasegawa, S. Ino, *e-Journal of Surf. Sci. and Nanotech.* 2 (2004) 178.
- [13] T. Tanikawa, I. Matsuda, T. Kanagawa, S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2001) 016801.

- [14] C. Liu, I. Matsuda, H. Morikawa, H. Okino, T. Okuda, T. Kinoshita, S. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 4659.
- [15] H. Morikawa, I. Matsuda, S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 201308R.
- [16] X. Tong, C. S. Jiang, K. Horikoshi, S. Hasegawa, *Surf. Sci.* 449 (2000) 125.
- [17] S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N.Sato, T. Nagao, *Progress in Surf. Sci.* 60 (1999) 89.
- [18] S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, T. Nagao, F. Grey, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 3815.
- [19] G. LeLay, J. P. Faurie, *Surf. Sci.* 69 (1977) 295.
- [20] F. Salvan, H. Fuchs, A. Baratoff, G. Binnig, *Surf. Sci.* 162 (1985) 634.
- [21] P. Dumas, A. Humbert, G. Mathieu, P. Mathiez, C. Mouttet, R. Rolland, F. Salvan, F. Thibaudau, *J. Vac. Sci. Tech. A* 6 (1988) 517.
- [22] T. Hasegawa, K. Takata, S. Hosaka, S. Hosoki, *J. Vac. Sci. Tech. A* 8 (1990) 241.
- [23] J. Yuhara, K. Morita, *Appl. Surf. Sci.* 123-124 (1998) 56.
- [24] J. N. Crain, K. N. Altmann, C. Bromberger, F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 205302.
- [25] T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnür, M. Henzler, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10100.
- [26] S. Ino, *Reflection high energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces*, Plenum, New York, 1988.
- [27] G. LeLay, *Surf. Sci.* 132 (1983) 169.
- [28] M. Chester, T. Gustafsson, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9233.
- [29] Y. Nakajima, C. Voges, T. Nagao, S. Hasegawa, G. Klos, H. Pfnür, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8129.

- [30] H. E. Bishop, J. C. Riviere, *Brit. J. Appl. Phys.* 2 (1969) 1635.
- [31] K. Oura, M. Katayama, F. Shoji, T. Hanawa, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1486.
- [32] M. Chester, T. Gustafsson, *Surf. Sci.* 256 (1991) 135.
- [33] J. H. Huang, R. S. Williams, *Phys. Rev. B* 38 (1986) 4022.
- [34] Y. G. Ding, C. T. Chan, K. M. Ho, *Surf. Sci.* 275 (1992) L691.
- [35] J. Quinn, F. Jona, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 7288.
- [36] A. Shibata, Y. Kimura, K. Takayanagi, *Surf. Sci.* 273 (1992) L430.
- [37] Y. Kuwahara, S. Nakatani, M. Takahashi, M. Aono, T. Takahashi, *Surf. Sci.* 310 (1994) 226.
- [38] J. Falta, A. Hille, D. Novikov, G. Materlik, L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, *Surf. Sci.* 330 (1995) L673.
- [39] I. H. Hong, D. K. Liao, Y. C. Chou, C. M. Wei, S. Y. Tong, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 4762.
- [40] E. A. Khramtsova, A. Ichimiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L926.
- [41] E. A. Khramtsova, A. Ichimiya, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 10049.
- [42] H. M. Zhang, T. Balasubramanian, R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 035314.
- [43] Y. G. Ding, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1454.
- [44] E. Vlieg, A. W. D. V. D. Gon, J. F. V. D. Veen, J. E. MacDonald, C. Norris, *Surf. Sci.* 209 (1989) 100.
- [45] A. Saito, K. Izumi, T. Takahashi, S. Kikuta, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3541.
- [46] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [47] M. Tsukada *et al.*, computer program package TAPP, University of Tokyo, Tokyo, Japan 1983-2004.

- [48] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [49] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [50] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [51] J. H. Huang, R. S. Williams, Phys. Rev. B 38 (1988) 4022.
- [52] J. E. Northrup, Phys. Rev. B 44 (1991) 1349.
- [53] J. E. Northrup, Phys. Rev. B 44 (1991) 1419.
- [54] J. E. Northrup, J. Neugebauer, Phys. Rev. B 52 (1995) 17001.
- [55] J. E. Northrup, J. Neugebauer, Phys. Rev. B 53 (1996) 10477.
- [56] J. E. Northrup, R. D. Felice, J. Neugebauer, Phys. Rev. B 55 (1997) 13878.
- [57] J. E. Northrup, J. Neugebauer, Phys. Rev. B 60 (1999) 8473.
- [58] J. E. Northrup, S. Froyen, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2276.
- [59] J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup, C. G. V. de Walle, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3097.
- [60] M. Murayama, T. Nakayama, A. Natori, Appl. Surf. Sci. 159-160 (2000) 45.
- [61] M. Murayama, T. Nakayama, A. Natori, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 6976.
- [62] M. Murayama, T. Nakayama, A. Natori, Surf. Sci. 493 (2001) 626.
- [63] C. J. Karlsson, E. Landemark, L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B 42 (1990) 9546.
- [64] T. Okuda, H. Daimon, S. Suga, Y. Tezuka, S. Ino, Appl. Surf. Sci. 121-122 (1997) 89.
- [65] H. M. Zhang, T. Balasubramanian, R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B 66 (2002) 165402.
- [66] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 31 (1985) 805.

- [67] J. Nogami, A. A. Baski, C. F. Quate, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 1611.
- [68] T. Takami, D. Fukushi, T. Nakayama, M. Aono, *Jpn. J. Appl. Phys. part1* 33 (1994) 3688.
- [69] T. Nagao, private communication.
- [70] E. A. Khramtsova, H. Sakai, K. Hayashi, A. Ichimiya, *Surf. Sci.* 443-435 (1999) 405.
- [71] T. Eguchi, private communication.
- [72] R. Plass, L. D. Marks, *Surf. Sci.* 342 (1995) 233.
- [73] R. Plass, L. D. Marks, *Surf. Sci.* 357-358 (1996) 42.
- [74] 西澤正泰, 博士学位論文, 早稲田大学, 1999.
- [75] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Pen, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 165.
- [76] T. Narusawa, K. Kinoshita, W. M. Gibson, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 872.
- [77] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [78] Y. Nakamura, Y. Kondo, J. Nakamura, S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 156102.
- [79] Y. Nakamura, Y. Kondo, J. Nakamura, S. Watanabe, *Surf. Sci.* 493 (2001) 206.
- [80] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [81] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [82] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [83] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [84] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [85] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.

- [86] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [87] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1425.
- [88] 山内淳, 博士学位論文, 東京大学, 1993.
- [89] C. Argile, G. E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* 10 (1989) 277.
- [90] 清水隆一, 吉原一敏, ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 共立出版, 1989.
- [91] 三宅静夫, 電子回折・電子分光, Vol. 21 of 実験物理学講座, 共立出版, 1991.
- [92] 日本学術振興会 (Ed.), マイクロビームアナリシス, 朝倉書店, 1985.
- [93] L. A. Harris, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1419.
- [94] L. E. C. van de Leemput, H. van Kempen, *Rep. Prog. Phys.* 55 (1992) 1165.
- [95] J. A. Stroscio, W. J. Kaiser, *Scanning tunneling microscopy*, Vol. 27 of *Methods of experimental physics*, Academic Press, San Diego, 1993.
- [96] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 57.

研究業績

主要論文

1. “First-principles study of the atomic and electronic structures of the Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ surface”
e-Journal of Surf. Sci. and Nanotech., vol.2, 146, (2004)
Takuya Kadohira, Jun Nakamura, Satoshi Watanabe
2. “Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面形成過程の評価”
真空、vol. 46, 347, (2003)
門平卓也、西田慶仁、中川明久、松尾真吾、江口豊明、大坂敏明

関連論文

1. “InSb(111)B- (3×3) 表面の核形成と成長”
表面科学, 24, 105, (2003)
稲田健, 高橋龍仁, 成瀬延康, 門平卓也, 趙星彪, 大坂敏明
2. “Au/InSb(111)A 系における合金形成過程”
表面科学, 24, 111, (2003)
趙星彪, 原尚子, 成瀬延康, 門平卓也, 中村淳, 大坂敏明
3. “Structures and electronic states of the InSb(111)A,B-(2×2) surfaces
Surf. Sci., 514, 343, (2002)”
Toyoaki Eguchi, Taneaki Miura, Sung-Pyo Cho, Takuya Kadohira, Nobuyasu Naruse and Toshiaki Osaka

学会発表

1. “第一原理計算による Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面構造の研究”
物理学会第 59 回年次大会 (2004), 博多 日本
門平卓也、中村淳、渡邊聡
2. “Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面構造の理論研究”
第 23 回表面科学講演大会 (2003), 東京 日本
門平卓也、中村淳、渡邊聡
3. “First-principles study of the atomic and electronic structures of the Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ surface”
7th International Conference on Atomically Controlled Surface, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7)(2003), Nara Japan Takuya Kadohira, Jun Nakamura and Satoshi Watanabe
4. “Theoretical investigation of the honeycomb structure of the Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ surface using first-principles calculations”
International Workshop on Smart Interconnects (IWSI)(2003), Shizuoka Japan
Takuya Kadohira, Jun Nakamura and Satoshi Watanabe
5. “Au/Si(111)- $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 表面構造の理論研究”
表面低次元ナノ構造機能物質の創製と物性研究会 (2003), Tokyo Japan
門平卓也、中村淳、渡邊聡
6. “エピタキシャル粒子は何故ステップの上にいるのか? —Au/KCl(001) 系—”
日本物理学会 2002 年秋季大会 (2002), 名古屋 日本
門平卓也、大坂敏明
7. “Structural stability of the InSb(111)B-(3×3) surface”
International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-11)(2002), Marseille France
Takuya Kadohira, Taneaki Miura, Jun Nakamura, Akiko Natori, and Toshiaki Osaka

8. “Structures and electronic states of the InSb(111)A,B-(2×2) surfaces ”
Atomic-scale surface designing for functional low-dimensional materials(2001)
Toyoaki Eguchi, Sung-Pyo Cho, Takuya Kadohira, Nobuyasu Naruse and
Toshiaki Osaka
9. “第一原理擬ポテンシャル法による Si(111)- $\alpha(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn 表面の評価”
日本物理学会 1999 年秋季大会 (1999), 岩手 日本
門平卓也、三浦義弘、中村淳、青野正和、大坂敏明
10. “Structural stability of the Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Sn surface”
International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano-Device Fab-
rication (ISSS-3), (1999), Tokyo Japan
Takuya Kado-hira, Yoshi-hiro Miura, Jun Nakamura, Masakazu Aono, and
Toshiaki Osaka