Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の原子揺らぎと STM 像

中村 美道^{*, **}・渡邊 聡^{***}^{*}独立行政法人 物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1^{**}東京大学生産技術研究所計算科学技術連携研究センター ☎ 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1^{***}東京大学大学院マテリアル工学専攻 ☎ 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(2005 年 1 月 27 日受理)

Fluctuation of the Atomic Structure of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface and the Corresponding STM Images

Yoshimichi NAKAMURA^{*, **} and Satoshi WATANABE^{***}^{*}Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047^{**}Collaborative Research Center of Frontier Simulation Software for Industrial Science, Institute of Industrial Science,
University of Tokyo, 4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505^{***}Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received January 27, 2005)

Recently, a major revision has been made in the interpretation of the STM images of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface from the viewpoint of the surface fluctuation. So far, little attention has been paid to the possibility of the surface fluctuation because the STM images of this surface reveal clear arrangement of bright spots. The studies introduced in this article provide not only a unified understanding of the observed STM images of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface, but also an important warning to our common tendency to relate STM images revealing clear arrangement of bright spots with a stable structure.

1. はじめに

典型的な金属吸着半導体表面として古くから注目を集める Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は、今なお物性探索の盛んな舞台である。この系は応用への期待が高いことに加え、表面科学の分野に一般的な知見をもたらすことが多い。

例えば、STM 像と表面原子配列を正しく関連づけることは、表面科学の重要課題の 1 つである。Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は、無秩序な原子配列からの秩序化によって特徴づけられることが最近明らかになり^{1, 2)}、STM 像解釈も表面原子揺らぎの観点で根本から見直された^{2, 3)}。STM は表面原子配列に深く関わる局所状態密度を見る手段であると同時に、その時空揺らぎを見ることが可能な手段でもある。逆に言えば、時空揺らぎを見て

しまうからこそ、そのことに十分配慮した STM 像解釈が必要ということになる。この観点は従来、Si や Ge(001) 表面系で意識されれば十分と思われてきた。これらの再構成表面は非対称ダイマー⁴⁾で特徴づけられ、それが頻繁に上下運動を繰り返すという特殊事情を持つ。したがって一般的には、明瞭な輝点が規則配列する STM 像は、安定構造との関連づけに重点が置かれる傾向にある。Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面も例外ではなかった^{5, 6)}。それだけに、この表面の STM 像解釈がどのように見直されたかを知ることの意義は大きい。本稿でこのことを紹介する。

2. 表面構造モデルと STM 像

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の理解に不可欠な 2 つのモデルを Fig. 1 に示す。(a) は Honeycomb-chained triangle (HCT) モデル⁷⁾と呼ばれ、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞に 3 つの吸着 Ag 原子を持つ。隣接単位胞の Ag 原子同士を結んで

E-mail: NAKAMURA.Yoshimichi@nims.go.jp

Fig. 1. Schematic illustration of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface models. Gray lines denote the boundaries of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cells. (a) Honeycomb-chained triangle (HCT) model. (b) Inequivalent triangle (IET) model. Only Ag atom positions are shown in (b).

きる正三角形は同じ大きさになる。このモデルを基礎にした empty-state の STM 像シミュレーションは、室温の実験像を一応再現する^{8,9)}。像の各輝点は Ag 正三角形の重心位置に対応し、結果的に蜂の巣模様の輝点配列を得る。

HCT モデル提唱の約 10 年後、Fig. 1 (b) の Inequivalent triangle (IET) モデル⁹⁾が、HCT モデルより単位胞当たり約 0.1 eV 安定であることが示された。HCT モデルの Ag 原子位置を、各单位胞内で一様に微小回転変位すると、IET モデルの Ag 原子位置が得られる。対称性は下がり、上記の Ag 正三角形は大小 2 種類になる。STM 像の各輝点は小さい Ag 正三角形の重心位置に対応し、結果的に六角格子模様の輝点配列を得る。この特徴の像は、実際の低温 STM 観察で確認された^{9,10)}。

3. 秩序-無秩序相転移：室温 STM 像の解釈見直し

STM 像の温度変化を、上記 2 つのモデルを念頭に検討する。基底状態である IET モデルは、単位胞内 Ag 原子の回転変位の向きに応じて、2 種類の等価な構造が可能である。逆位相の関係の両者は、HCT モデルを経由し、互いにアクセス可能な状況にある。個々の Ag 原子がこの状況に置かれていることを考えると、室温 STM 像の蜂の巣模様輝点配列は、表面原子の時空揺らぎに由来するのではないかと。STM 像の温度変化は、無秩序配列からの秩序化を意味しているのではないかと。これら確かめる目的で、我々は第一原理計算結果に立脚したモンテカルロシミュレーション (MCS) を行った²⁾。

用いた模型と手法を手短かに説明する。各 Ag 原子の位置を、HCT モデルの位置 R_{lm} からの相対変位 u_{lm} で表す。 l は単位胞の指標、 m は単位胞内 Ag 原子の指標で

Fig. 2. $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ periodic structure used for the parameter fitting of the adiabatic potential for Ag atoms. Open and closed circles denote Ag atom position of HCT and IET model, respectively. The sign of the closed circle is used to tell the two phases of IET model.

ある ($m=1, 2, 3$)。HCT モデルの各 Ag 原子 (“HCT 原子” と呼ぶ) を $u_{lm}=0$, IET モデルの各 Ag 原子 (“IET 原子” と呼ぶ) を位相に応じて $u_{lm}=\pm 1$ と表す。第一原理計算によると、HCT から IET モデルへの Ag 原子回転角は 6° 、高さの差は僅か $0.01 \text{ \AA}$ である^{8,9)}。したがって、 u_{lm} の向きは事実上 R_{lm} を通る回転の接線方向と考えてよく、MCS でもそのように扱う。

Ag 原子の熱平衡配置を、表面の有効断熱ポテンシャルで記述する。これは、形式的には Ag 原子座標だけの関数であるが、下地の Si 層の影響も考慮されている^{1,2)}。すなわち、与えられた Ag 原子配置に対し、全 Si 原子の自由度に関する最適化を済ませた有効ポテンシャルを想定する。Ag 原子の各種配置を与え、上記想定に沿うよう第一原理計算でエネルギーを求め、ポテンシャル係数を決定する。実際に用いた Ag 原子配置とエネルギー結果を Fig. 2 に示す。 $u_{lm}=\pm 1$ (白抜き±記号) 又は 0 (白丸) として、互いに独立な 7 つの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期構造である。エネルギー原点の (e) は HCT モデル、最低エネルギーの (a) は IET モデルである。(a) の他に、(b) や (c) も比較的安定である。これらは、HCT 原子を部分的に含むことに注意する。以上 7 つの構造のエネルギーは、3 体ポテンシャル関数で良くフィットできる²⁾。

MCS に用いた系は、 $[211]$ 方向に 50 個続く単位胞が、 $[121]$ 方向に 50 列並ぶ、7,500 個の Ag 原子系である。変位 u_{lm} は、 -2 から $+2$ の間を 12 等分して与える。これ以上の詳細分割は、結果に本質的な影響を与えない。 u_{lm} の更新には、メトロポリスアルゴリズムを用いる。全 Ag 原子の u_{lm} を更新後、新しいスナップショットを得る。各方向に周期境界条件を課す。

長距離秩序パラメータを、スナップショット平均 $\langle u_{lm} \rangle$

Fig. 3. (a) Long-range order parameter. (b)–(d) Occupation probability of the displacement u at 500 K, 300 K, and 150 K.

で定義する。その温度変化を Fig. 3 (a) に示す。高温側ではほぼゼロの $\langle u_{lm} \rangle$ は、 $T_c=260$ K 付近から急増し、絶対値が 1 に近づく。五分五分の確率で正負いずれかの符号が決まる。Fig. 3 (a) は (–) 位相の IET 単一分域に転移した例である。図に示していないが、自由エネルギーの 2 階微分に相当する比熱が T_c でトビを持ち、2 次相転移であることがわかる²⁾。

Fig. 3 (b)–(d) は、各温度における変位 u の占有確率である。 T_c 上側の温度領域では $\langle u_{lm} \rangle$ がほぼ 0 でも、(b) や (d) のように占有確率は有限変位にまで幅広く分布する。 T_c に近づくと $u=\pm 1$ にピークが認められるものの、分布は全体的になだらかで、 $u=0$ 付近も有意な大きさの分布を持つ [Fig. 3 (d)]。 T_c を越え温度が下がると、 $u=-1$ に鋭いピークを生じ、 $u=0$ 付近の分布は事実上消滅する。以上の変化は、 T_c 前後で IET 原子の総数が保存されないことを意味し、Si や Ge (001) 表面の秩序–無秩序相転移の様子と決定的に異なる。両表面の対称ダイマーと非対称ダイマーが、Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の HCT 原子と IET 原子に各々対応する。Si や Ge (001) 表面では、非対称ダイマーの総数が T_c 前後でほぼ保存され^{11, 12)}、無秩序相は事実上、非対称ダイマーのみを含む。対称ダイマーを含む局所構造はエネルギーが非常に高く、ほぼ現れない。一方、Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の無秩序相は IET 原子に加え、HCT 原子も実質的に含む。HCT 原子を部分的に含んでも、比較的安定な局所構造が可能だからである。Fig. 2 で見たように、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期構造に限定しても、(b) や (c) のような

構造が可能であり、しかも配置の自由度は高い。実際の MCS は遥かに大きい系で実行されており、熱平衡スナップショットには、HCT 原子を含む局所構造が数多く確認できる。Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の X 線¹³⁾や電子回折実験¹⁴⁾で、転移温度を境に積分強度が不連続に折れ曲がり、回折強度分布が異なることが示されている。これは、 T_c 前後で IET 原子の数が保存されないことを意味しており、上記 MCS 結果と定性的には矛盾しない。

Fig. 4 (a) は、スナップショットサンプルを用いて、STM 像を計算した結果である。第一原理計算結果に立脚し、empty-state 像を近似的に求めた²⁾。図は 300 K の結果例であるが、蜂の巣模様の輝点配列は見られない。ところが、多数のスナップショットで統計平均をとると、明瞭な蜂の巣模様が現れる [Fig. 4 (b)]。このように、室温の実験 STM 像の特徴は、無秩序状態にある表面原子の揺らぎで説明できる。

4. IET 分域境界付近の低温 STM 像

T_c を越え温度が下がると、系は IET 単一分域に転移し、STM 像は六角格子模様の輝点配列を示す。ところが、実際に 60 K で観測された STM 像には、蜂の巣模様の輝点配列領域も広く見られる^{9, 10)}。それは、位相の異なる IET 分域の境界位置に現れ、直線状に伸びる。観測温度と上記特徴を考慮すると、“IET 分域境界に HCT 構造が形成される”と結論して当然かも知れない⁹⁾。しかしそれでは、低温における蜂の巣模様の輝点配列像は、室温のそれとは由来が異なることになる。さらに、

(a) Snapshot example

(b) Statistical average

Fig. 4. Calculated STM images at 300 K.

同じ温度で境界の幅が異なる場合があること、境界位置の移動が見られることを、どう説明したら良いであろうか？ 我々は、前節と同じモデルを用い、統一的解釈を試みた³⁾。観測事実に基づき、 $[211]$ 方向に IET 分域境界を持つよう系の Ag 原子を配置する。この初期状態から出発し、 T_c 以下の低温で原子配置を調べ、STM 像を計算した。

Fig. 5 (a) は、分域境界付近のスナップショットサンプルで計算した STM 像結果である。IET 分域に特徴的な六角格子模様の輝点配列が見え、その位相は各図の左上と右下で異なる。境界付近を黄色の点線で示した。位相変化はシャープであり、蜂の巣模様の輝点配列は見られない。境界位置や形も揺らぎ、スナップショットの STM 像を見る限り、実験像の特徴は再現されない。ところが、統計平均後の STM 像には、蜂の巣模様の輝点配列が直線的に伸びる様子を明確に確認できる [Fig. 5 (b)]。

Fig. 5 (b) は、10 万枚の連続スナップショットで平

均した例である。そのまま状態更新を続け、ずっと後の連続する別な 10 万枚のスナップショットによる統計平均を試みた。この操作は、一定時間を置き、再び STM 観察を行うことに相当する。そうすると、蜂の巣模様領域の位置や幅が、Fig. 5 (b) と異なって得られる³⁾。これは、分域境界がブラウン運動に似た不規則な運動を行い、熱的に揺らいでいることに由来する結果である。

分域境界の揺らぎの素過程は、一方の分域に属する IET 原子が、HCT 原子を経由し、もう一方の分域へと属性を変えることである。この際の活性エネルギーを ΔE_B として、遷移速度 ν を $\nu = f \exp(-\Delta E_B/k_B T)$ から求める (k_B : ボルツマン定数, T : 温度)。 $f \sim 10^{12} [\text{sec}^{-1}]$, $\Delta E_B \approx 20 \text{ meV}$ と見積もることができ、例えば 100 K で $\nu \sim 10^{11} [\text{sec}^{-1}]$ を得る。一方、通常の STM 観察では、1 ピクセル当たり $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s}$ 程度の時間幅でトンネル電流を検出しており、揺らぎの時間尺度よりも遥かに大きい。したがって、低温でも表面原子の熱揺らぎの平均結果が STM 像に映し出されるという解釈は、定量的にも矛盾しない。

5. 表面欠陥の影響：多段階秩序-無秩序表面転移

次に、 $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面の構造秩序化に与える表面欠陥の影響と、STM 像の変化について考える。ここでは、少数個の欠陥ネットワークが引き起こす顕著な局所構造変化の例を紹介する¹⁵⁾。用いたモデル欠陥を Fig. 6 に示す。(±) IET 分域の最隣接 Ag 原子 3 つをまとめて固定し、1 つの欠陥ユニットとして扱う。各々、Defect (+), Defect (−) と呼ぶ。この欠陥は実際の表面では未だ特定されていないが、AFM 探針を欠陥ユニットの重心に近付け、構造をより安定化できることが第一原理計算で示されている¹⁶⁾。MCS では、大きさ無限大の局所外場を想定し、欠陥を完全に固定する。この欠陥を少数個、系に導入する。系全体の長距離秩序パラメータの温度変化は、Fig. 3 (a) とほぼ同じである（ただし、低温での IET 分域の符号は逆）。

平均スナップショットの温度変化を Fig. 7 に示す。変位に応じて原子を色分けした。系の左中央付近に 3 つの Defect (+), 右中央付近に 3 つの Defect (−) を配置した。空間尺度の目安として図中に描いた正方形は、一辺 $60.4 \text{ \AA}$ で、内部に 284 個の Ag 原子を含む。系は 300 K で無秩序相にあり、激しく揺らぐ。結果的に平均変位はほぼゼロで、全体的に色の薄い平均スナップショットを得る [Fig. 7 (a)]。欠陥の影響で揺らぎが実質的に抑えられる領域は、欠陥のごく近傍の濃い色の箇所のみである。温度が下がると、自分と同じ位相を誘起する“phase

Fig. 5. Calculated STM images near the IET domain boundary at 100 K. Yellow dotted line in (a) is drawn at the boundary.

Fig. 6. A set of three Ag atoms of the smaller triangle of $(\pm)$ IET model is fixed and treated as model defect.

Fig. 7. Temperature variation of the averaged snapshot of the system. Each atom is colored in accordance with the averaged displacement value $\langle u_{lm} \rangle$.

Fig. 8. Snapshot samples of the square area shown in Fig. 7 (c). Each defect unit is enclosed by the yellow circle.

fixer”としての欠陥の影響が広がる。265 K では, Defect (+) 同士, Defect (-) 同士の影響が繋がり, 系の左右にほぼ同じ大きさの(±) IET 分域が形成される [Fig. 7 (b)]。

しかしその後, 系は二領域に分割されることなく, 242 K では単一の (+) IET 分域形成へ向け転移する [Fig. 7 (c)]。Defect (+) 周辺は宿主領域の位相と整合するが, Defect (-) 周辺は先ほどまで存在した (-) IET 分域が消滅し, 白色領域が回復する。この領域のスナップショットサンプルを Fig. 8 に示す。(±) IET 分域の一方が支配的な場合もある [Fig. 8 (a), (b)], 両者がほぼ互角な場合もある [Fig. 8 (c)]。また, 白色～薄い色の原子も各スナップショットに結構見え, HCT 原子も有意な割合を占めている。欠陥は先ほどの phase fixer から “phase mixer” へと役目を変え, 周囲の位相を掻き乱し, 局所領域を無秩序にする。さらに温度が下がると, phase mixer の効果が大幅に抑えられ, 系は (+) IET 原子でほぼ占められる [Fig. 7 (d)]。

以上の変化を Fig. 9 (a), (b) にまとめる。宿主領域の振舞いは欠陥のない系とほぼ同じだが, Defect (-) 周辺の領域は温度低下とともに, 無秩序→秩序→無秩序→秩序の回帰構造変化を示す。これを multistage order-disorder surface (MODS) 転移と名付ける¹⁵⁾。Fig. 7 の正方形領域の STM 像を, Fig. 9 (c)–(f) に示す。温度低下とともに, (f) 蜂の巣→(e) 六角格子→(d) 蜂の巣→(c) 六角格子模様の明確な回帰変化が認められる。MODS 転移は STM 像の顕著な変化の連続として検出できることを示している。

MODS 転移を最も特徴づけるのは, 温度低下による “秩序→無秩序” の局所転移である。このとき, ホスト領域は逆に “無秩序→秩序” へと転移することに注意する。興味深いことに, 同様の局所転移が, 現実の表面欠陥を考慮した Si(001) 表面シミュレーションでも示されている^{17, 18)}。表面欠陥のネットワーク的な影響の現れである MODS 転移は, 時空揺らぎのある表面系に一般的な現象と考えられる。大域的な回帰構造変化は, 欠陥による揺らぎのピン留め単独の効果ではなく, ホスト領域の構造秩序化と深く関わり起こることを強調しておく。

6. お わ り に

一般に, 我々は STM 像に輝点が規則配列する様子から, 暗黙のうちに安定構造を想定する傾向がある。それゆえ, Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面のように, 時空揺らぎが見過ごされてきた系が他にもあるのではなからうか? STM 像解釈における表面時空揺らぎの考慮—これが本稿の主題であった。

表面揺らぎの直接的な検出方法として, Si や Ge(001) では, STM 探針を特定のダイマー上に固定し, トンネル電流の時間変化を測定する手法が成功を納めている^{19, 20)}。Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合, 本稿第4節で見積もったように, 低温でも揺らぎの時間尺度はかなり短く, STM 増幅回路の動特性のために, 現実的な検出は厳しいと思われる。

直接的かつ一般的な揺らぎ検出手法の確立が望まれる一方で, Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面には STM の他, X 線

Fig. 9. Illustration of the phase diagram of (a) the host and (b) the local region near the Defect (-) in the multistage order-disorder surface (MODS) transition. (c)–(f) Calculated STM images of the square area shown in Fig. 7.

や電子回折, 光電子分光回折など, 構造や相転移に関する数々の実験結果の蓄積があり, これらと比較可能な理論解析が進められている^{1, 21)}。実験結果の統一的解釈は, 残された大きな課題であり, 各観測手段に固有な空間・時間尺度を考慮した解析^{18, 22, 23)}の進展が今後期待される。

文 献

- 1) K. Kakitani, A. Yoshimori, H. Aizawa and M. Tsukada: Surf. Sci. **493**, 200 (2001).
- 2) Y. Nakamura, Y. Kondo, J. Nakamura and S. Watanabe: Surf. Sci. **493**, 206 (2001).
- 3) Y. Nakamura, Y. Kondo, J. Nakamura and S. Watanabe: Phys. Rev. Lett. **87**, 156102 (2001).
- 4) D.J. Chadi: Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- 5) R.J. Wilson and S. Chiang: Phys. Rev. Lett. **58**, 369 (1987).
- 6) E.J. van Loenen, J.E. Demuth, R.M. Tromp and R.J. Hamers: Phys. Rev. Lett. **58**, 373 (1987).
- 7) T. Takahashi, S. Nakatani, N. Okamoto, T. Ichikawa and S. Kikuta: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 753 (1988).
- 8) S. Watanabe, Y. Kondo, Y. Nakamura and J. Nakamura: Sci. Technol. Adv. Mater. **1**, 167 (2000).
- 9) H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato and S. Hasegawa: Surf. Sci. **429**, L 509 (1999).
- 10) S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C.L. Petersen, P. Bøggild, T.M. Hansen, T. Nagao and F. Grey: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3815 (2000).
- 11) T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata: Surf. Sci. **179**, L 63 (1987).
- 12) C.A. Lucas, C.S. Dower, D.F. McMorrow, G.C.L. Wong, F.J. Lamelas and P.H. Fuoss: Phys. Rev. B **47**, 10375 (1993).
- 13) H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani, A. Nojima and T. Takahashi: Phys. Rev. B **68**, 035330 (2003).
- 14) H. Nakahara, T. Suzuki and A. Ichimiya: Appl. Surf. Sci. **234**, 292 (2004).
- 15) Y. Nakamura, H. Koga and S. Watanabe: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 13 (2003).
- 16) N. Sasaki, S. Watanabe and M. Tsukada: Phys. Rev. Lett. **88**, 046106 (2002).
- 17) Y. Nakamura, H. Kawai and M. Nakayama: Phys. Rev. B **52**, 8231 (1995).
- 18) Y. Nakamura, H. Kawai and M. Nakayama: Phys. Rev. B **55**, 10549 (1997).
- 19) K. Hata, Y. Sainoo and H. Shigekawa: Phys. Rev. Lett. **86**, 3084 (2001).
- 20) T. Sato, M. Iwatsuki and T. Tochiyama: J. Electron. Microsc. **48**, 1 (1999).
- 21) 加地博子, 寺尾知洋, 垣谷公徳: 日本物理学会講演概要集 59, 第 1 号 (第 4 分冊), 891 (2004).
- 22) 中村美道, 河合 伸, 中山正敏: 固体物理 **31**, 971 (1996).
- 23) 中山正敏, 中村美道, 河合 伸: 日本物理学会誌 **55**, 98 (2000).