短距離秩序散乱理論を用いた Si(111)- ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag 3d 準位の角度分解 XPS の研究*

細谷 守男**・藤川 高志**

(受付1989年11月30日, 掲載決定1990年1月6日)

The Study of Si (111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) Ag Surface Structure by Means of
Ag 3d Angle-Resolved XPS: Application of Short-Range-Order Theory

Morio HOSOYA** and Takashi FUJIKAWA**

(Faculty of Engineering, Yokohama National University, Hodogaya, Yokohama 240)

(Received November 30, 1989, Accepted January 6, 1990)

1. 序

近年, 表面原子の深い内殻準位からの角度分解 X 線光電子スペクトル (ARXPS) が表面構造の解析手段として有効であることが, いくつかの研究で報告されている^{1,10)}. 本研究では我々が開発した短距離秩序散乱理論²⁻⁴⁾を用いて, 近年盛んに議論されている Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag 表面 (以下 $\sqrt{3}$ 表面) の局所構造を, この系で得られた Ag 3d ARXPS から解析した. 今までにこの表面に対して測定された総ての実験事実を矛盾なく説明できるモデルは提唱されていない. しかしこの系の表面の局所構造を考える上で重要な3つの事実が, 他の研究から得られている. (1)この表面で得られる LEED パターンは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性を示す^{1,15)}. (2)STM の画像はハニカム状に分布している表面最上層のポテンシャルの存在を示す^{6,8,13,14)}. このことから, 最上層に存在する原子, または原子団がハニカム状に位置していると考えられる. (3)SEXAFS から, 最近接 Si-Ag 原子間距離が $2.48 \pm 0.05 \text{ \AA}$ と求められた⁵⁾. 以上の3点に対して, $\sqrt{3}$ 表面で議論すべき重要な点は次の2点である. (1)Ag 原子の被覆率. Hanbücken らはマイクロ・プローブ・オージェ電子スペクトルから局所的な Ag の被覆率を約 2/3 ML と報告している¹¹⁾. これに対して河野らは同様の解析手段で約 1 ML と報告している¹⁰⁾. また,

Copel らも ISS から被覆率を約 1 ML と報告している⁷⁾. このように $\sqrt{3}$ 表面の被覆率は 2/3 ML, 1 ML のどちらか判っていない. (2)第 1Si 層に対する Ag 層の位置. Table 1 から判るように, Ag 層が第 1Si 層の上に存在しているのか, それとも第 1Si 層の下に埋まっているのか判っていない. 本研究では以上の点を考慮して河野らによって測定された Ag 3d 準位の ARXPS を解析し, $\sqrt{3}$ 表面の局所構造を検討した.

2. 計算方法

X 線の吸収によって内殻から放出された光電子は, 光電子波として伝播していく. 光電子波は伝播の途中で周辺の原子に散乱され様々な散乱過程を持つ波束として検出器に到達する. この時, 散乱過程の異なる光電子波に位相差が生じ, 干渉を起こす. 観測する方向を変えると散乱過程が異なるので干渉の起き方も異なってくる. 従って, 小さな立体角を持った検出器で測定すると角度に依存した強度を持つスペクトル, つまり ARXPS が検出される. 以上の性質を利用して, 実測スペクトルとあるモデルを仮定して計算したスペクトルを比較することにより, 表面の局所構造を原子のスケールで決定することが可能となる.

従来の XPS の解析には励起の起こる中心原子から s 波の光電子波が放出されるという近似をよく用いるが^{1,10)}, ここではそれを次のように改良している²⁻⁴⁾. 一つは, 双極子選択則に従ってエミッターから放出され

* 平成元年10月26日 第30回真空に関する連合講演会で講演 (26P-9)

** 横浜国立大学工学部 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156)

Table 1 Models for the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag surface

Model	1st layer	2nd layer	Ref.
Embedded Ag Honeycomb Model	Si(1ML)	Ag(2/3ML)	5
Ag Honeycomb Model ^{a)}	Ag(2/3ML)	Si(1ML)	
Embedded Ag trimer Model	Si(2/3ML)	Ag(1ML)	6
Ag Trimer Model ^{b)}	Ag(1ML)	Si(2/3ML)	
SAV (Silicon Adatom-Vacancy) Model	Si(2/3ML)	Ag(1ML)	7
Honeycomb-Si HCT Model	Si(2/3ML)	Ag(1ML)	7, 8
HCT (Honeycombly Chained Triangle) Model	Ag(1ML)	Si(1ML)	8, 9
Q-H (Quasi-Honeycomb) Model	Ag(2/3ML)	Ag(1/3ML)	10

- a) The Ag honeycomb model is obtained by exchanging the 1st Si layer and the Ag layer of the embedded Ag honeycomb model.
b) The Ag trimer model is obtained by exchanging the 1st Si layer and the Ag layer of the embedded Ag trimer model.

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental geometry. The experiment is carried out by rotating the sample about the normal axis to the sample surface. The incident angle of the x-ray and the takeoff angle of the photoelectron θ_t are fixed through a experiment. The photoelectron intensity is, hence, a function of only azimuthal angel ϕ ¹⁾. The incident x-rays, the detected photoelectron beams and the rotation axis are in the same plan shown by the broken line.

る光電子波の対称性を正しく考慮している点である。たとえば、3d 軌道から励起された光電子波は、双極子選択則により、p 及び f 対称性を持つ。もう一つは、入射 X 線の偏光、非偏光の状態を考慮している点である。実験装置が同じ幾何配置をしても、入射 X 線の状態によってスペクトルの構造は違ってくる。従って、入射 X 線の状態を考慮することも実測スペクトルを正確に再現する上で重要である。本研究では測定条件に従い非偏光の状態で計算を行った。

Fig. 1 に河野らによって行われた ARXPS の測定に対する実験の幾何配置を示す¹⁾。そこでは、X 線の入射角と光電子の検出角 (θ_t) を固定し、試料表面に垂直な軸

Fig. 2 Diffraction patterns of the Ag 3d ARXPS from the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag surface. This figure shows the anisotropy of the diffraction patterns. The solid lines shows the experimental diffraction patterns, both dashed (Q-H model) and the broken (HCT model) lines show the theoretical ones. In this figure the scale of the experimental data are extended by three times relative to those of theoretical ones.

を回転軸として試料を回転させることで、方位角 (ϕ) に依存したスペクトルが測定されている。以上の条件を考慮し、原子間の光電子波の伝播を平面波で近似した 1 回散乱クラスターモデルでスペクトルの計算を行い、更に 2 回散乱の効果も検討した。

計算されたスペクトルは異方性、

$$\delta I = \frac{I(\phi) - I_{\min}}{I_{\max}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

として処理され、同様に処理された実験スペクトルと比較された。

Fig. 3 Schematic representation of the HCT model for the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag surface used in this work, where (a) [(b)] shows the top [side] view. The open and the shaded circles the Ag and the Si atoms, respectively. The $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell is shown by the rhombus with dashed line. The three nearest Ag atoms compose a Ag trimer. The center points of the Ag trimers from honeycomb framework.

3. 結果及び考察

最初に Ag 層の上に第 1Si 層が存在する EMBEDDED Ag HONEYCOMB モデル⁵⁾, EMBEDDED Ag TRIMER モデル⁶⁾, SAV (SILICON ADATOM-VACANCY) モデル⁷⁾, HONEYCOMB-Si HCT モデル^{7,8)} の 4 つのモデルについて計算を行った。その結果、これらのモデルから得られたスペクトルは以下のような挙動を示すために、不適當であることが判った。θ_i が小さい場合のスペクトルではピーク位置が一致しないか、たとえピーク位置が一致してもピークの相対的な異方性が大きく異なった。θ_i が大きくなると、ピーク位置が、一致しないばかりでなく、Fig. 2 の実線で示された実測スペクトルで見られる θ_i の増加に伴った異方性の減少を再現せず、異方性の大きな構造が現れた。これは Si 原子がエミッターである Ag 原子より上に存在するために、θ_i が大きな場合でも Si 原子の前方散乱が強く影響している為だと考えられる。以上の結果から我々の計算では Si 原子が Ag 原子の上に存在するモデルは否定される。Copel らは ISS で、方位角を固定し、散乱角 (本研究の

Fig. 4 Schematic representation of the Quasi-Honeycomb model for the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag surface used in this work, where (a) [(b)] shows the top [side] view. The Ag atoms from two layers (see (b)). The shaded and the open circles represent Ag atoms in the 1st and the 2nd layer, respectively. The $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell is shown by the rhombus with dashed line. The structure is determined uniquely with the structural parameters α , β and the distance between two layer. This model does not have 3-fold symmetry.

θ_i に相当する) に依存した Ag 後方散乱スペクトルを観測し、散乱角が大きい場合に構造の乏しいスペクトルを観測したと報告している⁷⁾。彼らは ISS の結果から Ag 原子の上に Si 原子が存在するモデル (HONEYCOMB-Si HCT モデル, SAV モデル) を提唱しているが、大きな散乱角で構造の乏しい ISS スペクトルは Si 原子が Ag 原子の上に存在しないことを示しているとも考えられる。

以上を考慮して、次に我々は Ag 原子が Si 原子の上に存在しているモデルを検討した。まず、Ag HONEYCOMB モデル, Ag TRIMER モデルを計算したが、これらのモデルは実測スペクトルをうまく再現しなかった。これらに対して、HCT モデル^{8,9)}, Q-H (QUASI-HONEYCOMB) モデル¹⁰⁾ は他のモデルに比べてよい一致を示した (Fig. 2)。HCT モデル (Fig. 2, 破線) では、θ_i が 13.5° から 16° の 3 つの計算スペクトルで実測スペクトルに見られないピークがあるが、他は実測スペクトルを再現している。また θ_i の増大に伴うピークの構造の減少を再現している。Fig. 3 に示された構造を持つこのモデルでは、最上層に存在する 1 つの Ag 原子が、

最近接する4つのAg原子と2つのトリマーを作り、各トリマーの中心がハニカムを作っていることが判る。この為、Ag原子は局所的に崩れたハニカム構造を持ち、このAg原子の分布はSTMの画像^{6,8,13,14})と矛盾しない。また、Ag層のすぐ下に存在するSi原子は、Ag原子に押されて互いに接近し、Siトリマーを作る。我々の解析で得られたAg-Siの最近接原子間距離は2.29~2.49 Åで、この値はSEXAFSの結果 (2.48 ± 0.04 Å)⁹)と矛盾しない。また、我々の解析ではAg層とSi層の間の層間距離は0.3 Åとなった。Ag-Agの最近接原子間距離は3.42~3.49 Åで、我々の値はSumitomoらのICISSの結果 (Ag-Agは3.5 Å)¹²)と一致する。更に、第1Si層のSi-Si最近接原子間距離は2.28~2.63 Å (バルクのSi-Si原子間距離は2.35 Å) となった。我々の結果はAg層とSi層の層距離を除いてVliegらがX線回折の結果から導いたモデル⁸)と良く似ている。

Q-H (QUASI-HONEYCOMB) モデル (Fig. 2, 点線) では、 $\theta_i = 14.8^\circ$ の計算スペクトルを除いて実測スペクトルを再現している。また、 θ_i の増加に伴う異方性の構造の減少も再現している。このモデルの構造はFig. 4に示してある。今回の解析ではSi原子の位置は決定できなかった。真上から見る (Fig. 4(a)) と3つのAg原子が作る2等辺三角形が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期性を持って存在している。Ag原子は垂直方向に歪んでおり、我々の解析では第1Ag層と第2Ag層の層間距離は0.3 Åであった。第1Ag層のAg原子は崩れたハニカム構造を取る。これはSTMの画像が歪んだハニカム構造を示していると言うDemuthらの報告¹⁶)と一致する。Fig. 4にある構造パラメータは、我々の解析では $\alpha = 4.6$ Å, $\beta = 3.0 \sim 3.2$ Åとなり河野らの結果¹⁰)とよく似ている。実測スペクトルが3回対称を持つことに反して、モデルは3回対称軸を持たない。従って、Fig. 4のようにAgが分布する領域の他に、その領域を左右に120°ずつ回転させて出来る2つの領域も同時に存在し、これら3つの領域がランダムで均等に分布していると考えられる。

本研究ではこれら2つのモデル (Q-Hモデル, HCTモデル) のうちどちらが現実に近いのかを結論付けることはできなかった。しかし、以上の結果から、 $\sqrt{3}$ 表面では1MLのAg原子が局所的に崩れたハニカム構造を持って表面最上層に存在していることが予想される。更に各モデルで2回散乱の効果を取り入れて計算を行ったが、スペクトルに大きな違いは見られなかった。また、計算スペクトルの異方性のスケールは、Fig. 2に示されている通り実験スペクトルの1/3倍に取らなけれ

ばならなかった。計算スペクトルの異方性のスケールが実測スペクトルのスケールよりも小さくなる傾向は他の研究でも見られる^{1,8})。これは弾性散乱に働く光学ポテンシャル¹⁷)、球面波の効果など、計算では考慮していない様々な効果が原因と考えられる。今後はこれらの効果を取り入れることによって、最終的な構造の決定を行う予定である。

5. ま と め

解析の結果から、HCTモデルとQ-Hモデルの2つのモデルが実測スペクトルを再現した。従って $\sqrt{3}$ 表面は1MLのAg原子が局所的に崩れたハニカム構造を持って最上層に存在していることが予想される。

謝辞

本研究では東北大学理学部の河野助教授に有益な助言を頂きましたことに、ここで深くお礼を申し上げます。

【文 献】

- 1) S. Kono, K. Higashiyama and T. Sagawa: Surf. Sci. **165** (1986) 21
- 2) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 1321
- 3) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 251
- 4) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 2747
- 5) J. Stöhr and R. Jaeger: Surf. Sci. **134** (1985) 813
- 6) E. J. van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp and R. J. Hamers: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 373
- 7) M. Copel and R. M. Tromp: Phys. Rev. B **39** (1989) 12688
- 8) E. Vlieg, A. W. van der Gon, J. F. van der Veen, J. E. MacDonald and C. Norris: Surf. Sci. **209** (1989) 100
- 9) T. Takahashi, S. Nakatani and N. Okamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L753
- 10) S. Kono, T. Abukawa and N. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L1278
- 11) M. Hanbücken, M. Futamoto and J. A. Venables: Surf. Sci. **147** (1982) 433
- 12) K. Sumitomo, K. Tanaka, Y. Izawa, I. Katayama, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa: Appl. Surf. Sci. in press
- 13) R. J. Wilson and S. Chiang: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 369
- 14) R. J. Wilson and S. Chiang: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2329
- 15) G. Le Lay: Surf. Sci. **132** (1983) 169
- 16) J. E. Demuth, E. J. Von Lenen, R. M. Tromp and J. Hamers: J. Vac. Sci. & Technol. **B6** (1988) 18
- 17) T. Fujikawa and L. Hedin: Phys. Rev. **B40** (1989) 11507