

表面X線回折によるSi (111)-7 × 7表面に形成されるZn₃を構成単位とするハネカム構造新物質層の構造決定

山田 正理^{b)}、中村 将志^{c)}、謝 兆雄^{a)}、田中 虔一^{a)}、
伊藤 正時^{c)}、坂田 修身^{d)}、小森 文夫^{b)}
a) 埼玉工業大学・先端科学研究所, b) 東京大学・物性研究所,
c) 慶応義塾大学・理工学部, d) 高輝度光科学研究センター

背景

ナノサイズのような小さな物質系は従来の吸着のようなマクロな概念では理解できない。その一つの例はSi (111)-7 × 7表面に生成するZn₃を構成単位とするハネカム構造新物質層の形成である。超高真空中で加熱すると安定なSi(111)-7 × 7清浄表面が得られるが、この表面は図1のモデルに見るようにの単位胞は積層欠陥を持つfaulted halfと積層欠陥のないunfaulted halfからなり、切断された結合(ダングリングボンド)を持つSi原子を19個含んでいる。それらはSi- adatom (12個), Si- rest atom (6個) およびCorner hole中のhole adatom (1個) と呼ばれ、rest atomとhole adatom上のダングリング・ボンドは電子対で満たされているが12個のadatom上のダングリングボンドは殆ど空である。STMで見えるのはCenter AdatomとCorner Adatomの12個だけである。このようなSi (111)-7 × 7表面に金属を吸着させると殆どの金属は電子密度の高いfaulted halfに選択的に吸着することが知られている。しかし、Znはシリサイドを作ることなくfaulted halfとunfaulted halfで等しくZn₃を形成すること

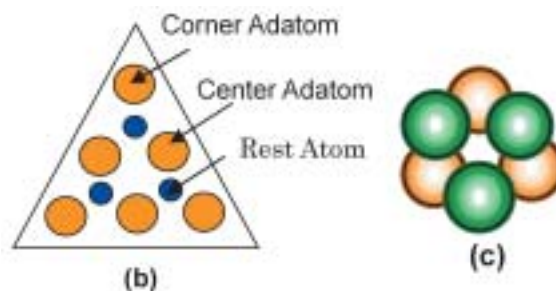


図1 (a) Si (111)-7 × 7表面のDASモデル, (b) half unit cell中のAdatomとRest Atom, (c) Zn₃の積層モデル

から、Zn₃の安定化にはダングリングボンドが関与していると推論される(1)。

図2(a)はZn₃がhalf unit cellに一個づつ入ってハネカム構造になる様子を示している。さらにZnを蒸着させると2層、3層とハネカム構造の相成長が起き、図2(b)に見るような全く新規な物質層が形成される。STM像から一層目のドットの上に2層目、3層目のドットがあることからハネカム層の積層は図1(c)に示すようなZn₃を単位とする最密

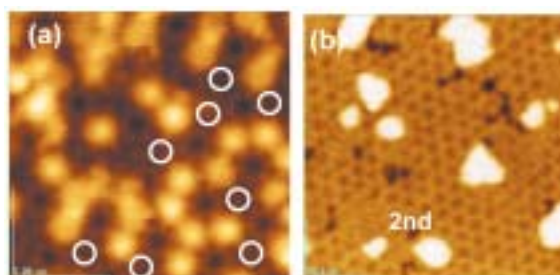
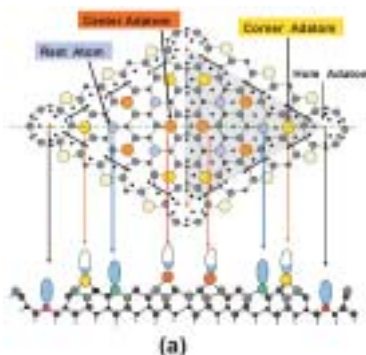


図2 ハネカム第一層の生成過程(○の所にZn₃がくると完成)と第二層が完成した表面

充填構造の柱がhalf unit cell単位で形成されていると推測され(1)、この原子の位置を決め精密構造を確定することを目的としている。



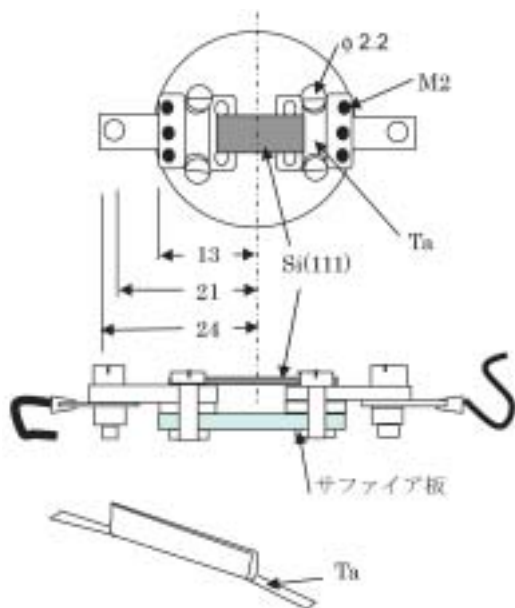


図3 通電加熱用試料ホルダーとTa製Znドーサー

実験

電子衝撃で加熱による試料のSi (111)- 7 x 7 表面の調整とZnの蒸着条件を確認するための予備実験を12月24日～28日に行い、電子衝撃では1250Kまでの加熱が難しいことが分り、新たに図のような通電加熱用の試料ホルダーを設計し作成した。シリコン試料は、5 mm × 20mm × 0.6mm で、両側の電極を除いた、約15mm が通電により加熱される領域となる。

Znの蒸着はTa製のドーサーに高純度Zn線を封入したものを通電加熱し行った。

通電加熱による清浄なSi (111)- 7 × 7 表面の生成を低速電子線回折(LEED)で確認し、室温でZnの蒸着を行った。蒸着量をモニターするオージェ分析設備がないので、四重極質量分析器でZnの検出を確認しながら蒸着量を変えた3種類の試料について測定を行った。試料(1); (7 × 7) LEED像のスポットに強度変化が殆ど現れない表面、試料(2); LEEDスポットに強度変化が少し現れた表面、試料(3); (7 × 7) LEEDが殆ど見えなくなった表面である。これらの試料について1スポット10分間の測定を148点行った。

試料(1)の回折強度はRobinson等の清浄

なSi(111)- 7 × 7とほとんど同じになり、Znの吸着量が少なすぎた。また試料(3)では回折ピークがえられずZn蒸着量が多すぎたものと推論した。結局、試料(2)についてのみ解析を行うことになるが、SHELXL97のソフトを使って面積補正をしない計算を行って見たところ弱い回折ピークがrest atomの近くとhole centerに残るので、多分Znによるものと推測し、面積補正をした計算をしているところである。

図4に見るようにSTM原子像のスポット位置はバイアス電圧で変わる。従ってZn原子位置の予測は難しいが- 2.0Vではcenter

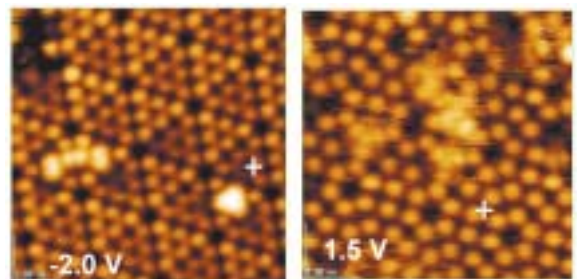


図4 Zn₃のSTM原子像とモデルとして予想される2つの原子位置(+)。

adatom上に明るい点があるが1.5Vのempty state像ではrest atom上に明るい点がある。資料(2)がハネカム構造表面になっているかは疑わしいがRest atomの近いところに現れた弱いピークは図4でのempty stateで見た像の位置になるようである。いずれにしても面積強度を入れた計算を行っているところである。

我々が期待するハネカム構造表面が生成するためにはZn原子が容易に表面で拡散できることが不可欠である。そのためには表面は清浄であることおよび室温より低温でないことが重要である。LEEDだけではこの確認は困難であり、また、繰り返し実験では試料温度が確実に室温に戻っているかが重要である。これらの点について改良する必要がある。

参考文献

- 1) Z.-X. Xie, K. Iwase, T. Egawa and K. Tanaka, Phys. Rev. B., **66** (2002) 121