

表面再構成と格子ガス模型

阪大理 金森順次郎

§ 1 序論

表面に吸着した粒子系の秩序・無秩序相転移等の現象の研究に2次元格子ガス模型が適用される場合があるのは自明であろう。ここではその可能性が余り自明でない純粹結晶の表面の再構成の問題を論じたい。ここで再構成とはある結晶面を切り出して表面を作ったとき、原子配列が結晶内部のときと異なる表面特有の原子面が構成されることをいう。このような再構成は一般に温度によって相転移するが、この内でSi, Ge等の(111)面の再構成を格子ガス模型ないしはその拡張で議論できる例として取り上げたい。この場合再構成の起こらない前の原子面は3角格子である。Siでは約1100K以下で¹⁾3角格子の単位セルが二つの基本ベクトルの方向でそれぞれ7倍になった大きな単位セルをもつ再構成((7x7)構造と呼ばれる。)が最も安定な表面構造である。Geでは約510K以下でc(2x8)構造(以下ではcを省略)となる。またGe表面にSn原子を吸着させた系では、Snの量にしたがって(2x8)から(1x1)を経て(7x7), (5x5)が実現するので、これらの状態には深い相関が有るはずである。元来ポピュラーな半導体結晶の表面の問題でありまた(7x7)は非常に特徴のある長周期の再構成であるので、これらの状態は長年表面科学の大きな話題であった。

SIの(7x7)状態の原子配列についての実験と理論の最近の発展のきっかけはBinnig達²⁾のSTM (Scanning Tunneling Microscopy)の実験による表面の凹凸の(7x7)配置の決定であった。彼らはこの結果から3角格子上にadatomが配列する構造を提案した。しかし表面での原子配列については東工大の高柳氏達によって提唱されたDAS (Dimer-Adatom-Stacking fault)構造がSTMや透過電子線回折その他の多くの実験事実を説明出来るので最近有力となってきている。³⁾ この構造はDiamond格子を構成する3角格子面をA, B, Cおよびa, b, c (大文字の組および小文字の組がそれぞれ面心立方の副格子を作る)とすると、(7x7)のunit cellの境界部分を除いた右(または左)半分では・・・(結晶内部)・・・AaBbCcAaB+adatoms, 左(右)半分では・・・AaBbCcAaC+adatomsのような積み重ねになっていて、adatomsと呼ばれる最上層の原子はタイプaの3角格子上に分布している。その下の第2層では半分だけstacking fault (上記の例では左半分のタイプCの部分)を起しているのが特徴で、タイプBとタイプCの境界が3方向に走って3角networkを作っている(図1参照)。第3層では第2層での境界のところの原子が2個ずつdimerを作るように変位するほかに境界線が交わる場所(wall vertexと呼ぶ)で一つ原子が抜けている。

これまで提唱された多くの模型は第2層のstacking faultを考えないでadatomおよびその周辺の局所的な原子配列の変化だけに注目してきた。そのような局所的な

再構成であれば、その原子団を一つの粒子と考え、3角格子上の単純な格子ガス模型が適用できる。筆者は最初この模型で(7x7)状態が基底状態となるための条件を不等式の方法を用いて解析し、⁴⁾(7x7)と上記(2x8)、(5x5)が同じ相互作用の下で出現する基底状態であることを結論したが、その結果には後で述べるように2、3の問題点がある。そこでこの単純な格子ガス模型を拡張して stacking fault等を取り入れて考察した結果、これらの問題点について DAS 構造は合理的な説明を与えることを見いだした。したがって我々の議論は格子ガス模型の立場から DAS 構造を支持するものである。このような結論に至るまでの理論的考察および前記(2x8)状態等の構造と有限温度での相転移等についての理論的予測の概略を報告する。

§ 2 3角格子上の格子ガス模型

adatomsだけに目をつけた単純な3角格子ガス模型での色々な粒子配置を図2に示した。今粒子が互いに第3近接格子点の位置にある(2x2)状態で、隣接粒子を結ぶ一つの線上で粒子の位置を3角格子の格子間隔の単位で一つだけずらすと、この線上の粒子はこれに平行な隣の線上の粒子と第2近接の位置に来る。(2x2)状態を基準にとり、このような第2近接粒子対の並ぶ場所を discommensuration wall と呼ぶことにする。(7x7)と(2x8)はそれぞれ discommensuration wall(以下 wall と呼ぶ)が前者では三つの方向に走って networkを作り後者では一方向に平行に走る状態であると表現することができる。(5x5)も(7x7)と類似の構造である。これらの状態が基底状態になるためには、1) wall を作るエネルギーがマイナスの符号をもつこと、2) 二つの wall の間の距離は3角格子の格子単位で最低4、すなわち最近接の位置はとれない、という二つの条件を満たすことが必要である。後者の条件は(2x4)の状態を除外するために必要である。また二つの粒子が第一近接の位置をとらないことは解析の前提条件になっている。この理由は以下の通りである。粒子は adatom であって、それぞれの adatom はその直下の三つの原子と結合しそれらの dangling bond を解消している。最近接の位置では二つの adatom が共通の一つの原子と結合することになってエネルギー的に実現不可能としてよい。(nxn) 状態のエネルギーは

$$E(n \times n) = E(2 \times 2) - 3Nw/n + Nv/n^2 \quad (1)$$

と表すことができる。ここで N は格子点の総数、 w は wall のエネルギー、 v は wall が交わる vertex のエネルギーである。同様に wall が m 格子間隔で平行に走る(2x2m)状態のエネルギーは

$$E(2 \times 2m) = E(2 \times 2) - Nw/m \quad (2)$$

で表される。 w が正であれば、(2)式の最小値は明らかに m の最小値で与えられる。(1)式の最小値(n が整数でなくてもよい)が(2)式の値より低いと(nxn)状態の出現の余地がなくなるので、簡単な計算から

$$3m/2 > n_0 \quad (3)$$

をうる。ここで n_0 は(1)式の最小値を与える n である。この関係式で $m=2$ とすれ

ば $n_0 < 3$ となり可能な n (奇数の整数だけ) は 3 しかない。上でのべたように $m=4$ として $n=3, 5, 7$ が許されるようになる。これで (2×8) の出現と (7×7) , (5×5) の出現の相関の一端が示されたが、(3)式が成立するとしてこれらのどの状態が実現するかは $n_0 (=2v/3w)$ できる。ここで仮定している単純な格子ガス模型では w は粒子間の相互作用と粒子の化学ポテンシャルで決まるので、状況の変化でこれらの間の転移が期待でき、Ge-Sn 系、Si-Ge 系等での転移が説明できる可能性が生まれる。ところが (7×7) が最低エネルギーとなるのは (2×8) と (5×5) が (7×7) と同じエネルギーをもつときだけであることが簡単な計算でわかるので、その存在領域を広げる為に、たとえば vertex 間の反発的相互作用等が必要となる。もう一つの問題点は (2×4) すなわち $m=2$ を除外することで、そのために一直線上で互いに第 2 近接の位置にある 3 粒子間の 3 体力を反発的としなければならないが、山口氏⁵⁾ の計算によればこの 3 体力はむしろ逆符号である。

§ 3 DAS 構造の必然性

DAS 構造の特徴は wall に stacking fault が伴っていることである。dimer 層での原子配置はそれに付随したものと考えることができる。ただしこれは dimer 形成や vertex で一つ dimer 層の原子が無くなることがエネルギー的に非常に重要であることを否定するものではなくそれらの寄与を wall と vertex のエネルギーに繰り込むことが可能であることを意味している。stacking fault 層の二つの 3 角格子を一つにまとめると蜂の巣格子であって、その上の格子ガスの基底状態は、以前に筆者が論じている。⁶⁾ 結果の特徴は粒子濃度あるいは化学ポテンシャルの変化によって基底状態の無限シリーズが現れることである。 (7×7) での原子配列はそのときの解析でえられた H 系列と呼ばれる無限シリーズに属する状態である。 (2×8) 状態でも stacking fault があるとすると同じく無限シリーズの T 系列に属する状態が考えられる。

蜂の巣格子でこれらの基底状態が出現するための条件は、第一に粒子対が最近接の位置にこないこと、第二に wall のエネルギーがマイナスの符号をもつことおよび vertex のエネルギーが正の符号をもつことである。以前の解析ではこのような形で出現条件を与えなかったが、結果を上記のように表現することができる。T 系列の状態と H 系列の状態のいずれが基底状態になるかはエネルギーの比較だけできまり粒子濃度等に依存する。このことを念頭に置いて DAS 構造について次のような簡単な議論でその起源を考察した。エネルギーを結晶内部の原子の状態をゼロとする基準から測ることにし、dimer 層の原子で wall の位置にあるものは w_d のエネルギー、stacking fault 層の原子で adatom と結合しないで dangling bond をもっているものは w_s のエネルギー、adatom およびそれと結合している stacking fault 層の三つの原子からなる原子団は全体で ε_a のエネルギー、wall vertex の場所の原子団は ε_v のエネルギーをもつとする。これらはみな正の値をもつと考えられる。 $(n \times n)$ 状態についてこれらの原子(団)の数を計算しエネルギーを (1) 式のように表すと、 w

は $w = (w_s - 3w_d) / 3$ となり、wall による dangling bond の数の減少が負の wall energy $-w$ を作る原動力であり、また dimer を作ることで w_d を小さくすることがこれを助けるとみることができる。議論の詳細を省略するが vertex energy は $w > 0$ であれば正になることも結論される。もちろん n が実現するかをきめるには定量的な計算が必要である。次ぎに wall が平行に走る $(2 \times 2m)$ 構造については、蜂の巣格子では wall が単純に平行に走ることが不可能で、二つの平行な wall の間には必ず一つのジグザグの wall が入らなければならない (図 3 参照)。これから m は 4 が最小値であることが第一の結論である。したがって前節で述べた 3 体力についての矛盾はこの構造の場合には解消する。またこの wall は adatom の配置を考慮すると $(n \times n)$ の DAS 構造の wall とは異なるものであって、dimer 形成によるエネルギーの下がり小さく、そのために平行な wall とジグザグ wall の両者をあわせた全体のエネルギー変化を表す (2) 式の w が (1) 式の w より小さくなることも可能である。(2) 式の w を w' とすると (3) 式は左辺に $(w / w') (> 1)$ を乗じたものになるのでそのような場合は n_0 のとりうる値の範囲が広がり、 (7×7) 状態が (5×5) 、 (2×8) に比べてエネルギーが低くなることが可能になる。

§ 4 Floating phase と Disordered Phase

(2×8) 構造はスピンの定義を適当にとるといわゆる up up down down 構造とみることができ、また 2 次元 ANNNI モデルとの対応から中間温度で floating phase の出現を予測することができる。詳細は文献 4 を参照されたい。実験的にもそれらしい兆候はある。⁷⁾

以下では高温で観測されている (1×1) 状態について論じたい。この状態では adatom は無秩序に分布していると考えられるが、しかし二つの adatom が最近接の位置に来ることは無いとしてよい。3 角格子上で粒子濃度が $1/4$ のとき $((2 \times 2), (2 \times 8))$ のときはこの濃度であり、 $(n \times n)$ では $1/4 - 1/4n^2$ で $1/4$ に近い)、粒子分布が N のオーダーのエントロピーをもつためには、互いに第二近接の関係にある三つの格子点を作る正 3 角形の頂点を三つの粒子が占める確率がゼロでないことが必要なことを不等式を用いて証明することができる。前節の議論では省略したが、いままで議論してきた秩序状態を実現するためには、この正 3 角形には反発的な (エネルギーを高めるような) 3 体力が働くことと仮定しなければならない。この 3 体力の符号は山口氏⁵⁾ による計算の結果とも一致している (前に論じた 3 体力は一直線上の 3 粒子に関するもので別である)。秩序状態ではこのような正 3 角形配置がゼロであるが、温度が十分高いとエントロピーを稼ぐために正 3 角形配置が増加する。DAS 構造の stacking fault を伴う wall がこの正 3 角形を通過することができないことは、原子配置から結論される。したがって adatom 系のエントロピーを稼ぐためには wall の密度が減少しなければならない。さらに adatom が無秩序に配置されると dimer 形成によるエネルギー減少が難しくなりこれが wall の密度減少を加速する。結局 (1×1) 状態では

stacking fault の頻度が小さいと結論してよい。さらに adatom はもしその直下の原子面がタイプ B であれば、タイプ a の 3 角格子だけでなくタイプ c の格子の上にも分布することが予想されるので、実際上は蜂の巣格子上に分布しているであろう。最近岩崎、長谷川、秋月、中村等⁸⁾によってなされた電子線の散漫散乱の実験結果はこれらの予測を支持してしているようである。

もし stacking fault がないままで温度を下げたときには、準安定状態として adatom だけが秩序配列された状態が出現する可能性がある。(2x2)状態が transient な状態として出現することがあるという報告がなされているが、これが stacking fault を伴わないことが示されるとこのような解釈の証明になるであろう。

§ 5 まとめ

筆者の議論は最初は単純な 3 角格子上の格子ガス模型を用いて、最も簡単な場合には第 4 近接格子点間の対相互作用と一直線上および正 3 角形上の第 2 近接格子点間の 3 体力をとり入れた不等式による解析を行い、問題の諸状態の少なくとも adatom の配置は同じ相互作用の下で実現の可能性をもつことを示した。DAS 構造を考慮にいと、以前の蜂の巣格子の解析がある程度適用されるが、格子ガス模型に完全に帰着させることはできない。とくに前節までの議論であまり詳しく説明できなかった dimer 層と adatom 層の原子配置の相関は単純な粒子間相互作用では表せない。しかし格子ガスでの考察は色々な段階で有用であることも示された。

この研究は多くの人達との討論に負うところが大きい。とくに高柳邦夫、岩崎裕、村田好正、斯波弘行、利根川孝の諸氏に種々のご教示をいただいたので厚く感謝の意を表したい。またこの研究の研究費は一部は文部省科学研究費補助金(一般研究 C)によるものであることを述べて感謝の意を表したい。

文献

1. 井野正三、日本物理学会誌 37 (1982) 82
2. G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber and E.Weibel, Phys.Rev.Lett. 50(1983)120
3. K.Takayanagi, J.Microscopy 136(1984)287; K.Takayanagi, Y.Tanishiro, M.Takahashi and S.Takahashi, J.Vac.Soc.Technol. A3(1985)1502
4. J.Kanamori and M.Okamoto, J.Phys.Soc.Jpn. 54(1986)4636 およびそれに引用された文献
5. T.Yamaguchi, Phys.Rev. 31(1985)5297
6. J.Kanamori, J.Phys.Soc.Jpn. (1984)250
7. 有賀哲也、村田好正、金森順次郎、日本物理学会 1985 年秋の分科会講演
8. 岩崎裕、長谷川繁彦、秋月誠、中村勝吾、金森順次郎、日本物理学会 1986 年春の年会講演

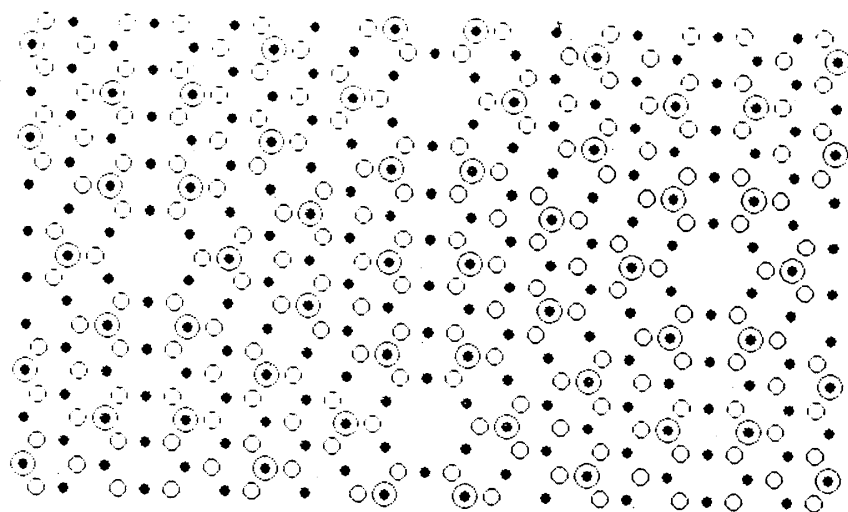


図 1

DAS STRUCTURE
OF (7×7)

○: adatoms, ○: atoms on the stacking fault layer, ●: those on the dimer layer
(dimer formation is not shown).

図 2 3 角格子上的諸状態 a. ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) b. (2×2) c. (2×8) d. (2×4) e. (7×7) f. (5×5)

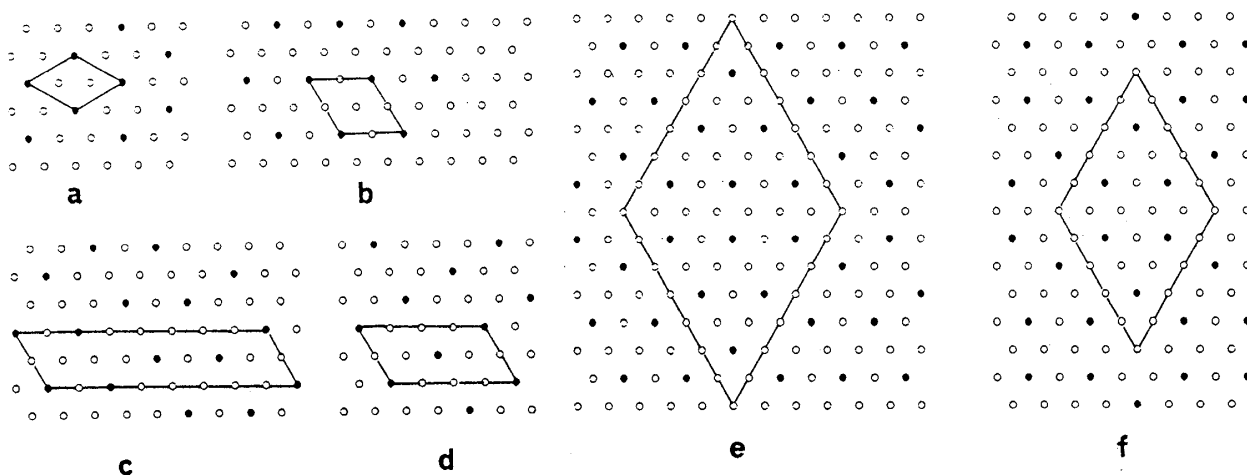


図 3 (2×2m) 状態の DAS 構造 左 (2×8) 右 (2×12)

