

報告番号

※ 甲

- 第 3243 号

主 論 文 の 要 旨

Atomic structures and composition of monolayer single
論文題目 and binary noble metal adsorbates on the Si(111) surface
(Si(111)表面上の一元及び二元貴金属単原子吸着層の原子構造と組成)

氏 名 柚 原 淳 司

論 文 内 容 の 要 旨

シリコン表面上に加熱しながら金属層を吸着させるか、あるいは室温にて金属層を吸着させたシリコン表面を加熱すると、シリコン表面と金属との相互作用の結果として種々の表面超周期構造が形成される。一方、Si(111)表面上の単原子貴金属吸着層が形成する超周期構造は、これまで多くの手法を用いて調べられてきた。表面超周期構造は吸着金属被覆率とともに変化し、構造相転移を生じることから、超周期構造の観測及び解析が行なわれてきた。しかしながらこれらの構造の原子配列については、いまだはっきりしていないものが多い。その理由は、表面構造が異なった温度における加熱により作成されたにもかかわらず、水晶振動子で間接的にモニターした蒸着量に基づきモデル化しているためである。

ところで二元金属吸着系の場合は、Siと金属との相互作用に加えて新たに異種吸着原子間による相互作用が起こる。その結果、吸着原子は一元金属吸着系とは異なった超周期構造を形成し、新たな構造相転移、熱的安定性、電気的性質を持つことが予想される。さらに、二元貴金属/Si(111)表面において二元貴金属の表面構造、組成がバルクの性質と類似性があるかないか興味をもたれる。しかしながら、現在までのほとんどの研究は一元金属吸着系に限られていて、二元金属吸着系の研究はきわめて少なく、どの様な超周期構造が出現するかも知られていないのが現状である。

本研究では、まず室温で1~2MLのAu膜を蒸着した清浄Si(111)表面を種々の温度で焼鈍し、Auの表面被覆率とAu/Si(111)の構造の関係を定量性の優れたRBS(ラザフォード後方散乱法)を中心にしてLEED(低速電子回折)、AES(オージェ電子分光法)を用いて明らかにすることを目的とした。また、Si(111)表面上における(Au,Cu)系、(Au,Ag)系、(Ag,Cu)系の二次元二元単原子吸着層を種々の温度で焼鈍し、これらの系における表面構造と二元貴金属の組成比との関係を明らかにすることも目的とした。

第I章では、本研究の目的、意義、および概要について述べた。

第II章では、実験装置の特徴について述べた。具体的には、試料、超高真空装置、低速電子線回折、オージェ電子分光法、イオン銃、バンデグラフ型加速器を用いたラザフォード後方散乱法などについて詳述した。

第III章では、Au/Si(111)系に関する実験結果を述べ、考察した。

第III章1節では、2ML程度のAu原子を室温にてSi(111)表面に蒸着し低温（250°C以下）高温（400°C以上）の等温焼鈍を交互に行ない、Auの被覆率と表面構造をLEED-AES-RBS法により調べた結果を述べ考察した。1ML程度のAu原子が表面において $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造を形成し、残りのAu原子はSi結晶中へ溶解することを示した。また、Si結晶中へ溶解したほんのわずかのAu原子のみが 6×6 構造に関与していることを示した。さらに、 6×6 構造と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ +サテライト構造が整合・不整合温度相転移することを示した。また、Auの被覆率が0.75ML程度のときには、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}+5\times 1$ 構造の温度相転移が観察された。

第III章2節では、1ML程度のAu原子を室温にてSi(111)表面に蒸着し、500～575°Cの温度範囲において等温焼鈍し、Auの被覆率及び表面構造をLEED-AES-RBS法により調べた結果を述べ考察した。表面構造とそのAu被覆率の関係から、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造及び 5×1 構造の飽和被覆率をそれぞれ1.0ML及び0.6MLと決定した。さらに、実験で得られた減衰曲線に0次反応モデル式をフィッティングすることにより、各レート定数を求め、その温度依存性から $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造および 5×1 -Au構造を形成しているAu原子の溶解の活性化エネルギーをそれぞれ2.7eV及び2.9eVと決定した。

第III章3節では、イオン衝撃脱離実験により求めた反跳注入断面積に理論式をフィッティングすることにより、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造におけるAu原子のイオン散乱によるポテンシャル障壁を2.7eVと評価した。

第III章4節では、低温加熱によるSi結晶中でのAu原子の拡散の深さ分布を測定した結果を述べ評価した。2～3MLのAu原子を室温にてSi(111)表面に蒸着し、430～490°Cの温度範囲において等温焼鈍し、Si結晶内におけるAuの濃度分布をRBS法により測定し、これにガウス分布をフィッティングさせて、拡散定数と加熱時間の積の値を加熱時間の関数として求めた。これらの直線の傾きから、拡散定数を求めその温度依存性からAu原子のSi結晶内における拡散の活性化エネルギーを1.3eVと決定した。

第IV章では、Si(111)表面上の二元貴金属吸着系に関する実験結果を述べ、考察した。

第IV章1節は、(Au,Cu)/Si(111)系に関するものである。1ML程度のCu原子を室温にてSi(111)- 5×1 -Au表面上に蒸着し、170°Cで加熱することにより形成された $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,Cu)構造の組成及び構造の加熱による変化をLEED-AES-RBS法により調べた。その結果、AuとCuが3 : 1～4 : 1の組成比をもった合金相を形成していることを示した。さらに、原子配列モデルを提案し、Si(111)表面上に二次元合金相Au₄Cuが形成

されることを示唆した。

第IV章2節は、(Au,Ag)/Si(111)系に関するものである。1ML程度Ag原子を室温にて種々の構造のSi(111)-Au表面上に蒸着し、200～430°Cの温度範囲で低温等時焼鈍し、表面原子構造とそれぞれの表面組成の加熱による変化を測定した。Ag/Si(111)-5x1-Au表面は200°C以下の加熱により $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Au,Ag)構造を示した。また、Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au表面は、200°C以下の加熱により $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -(Au,Ag)構造を示し、さらに等時焼鈍しAgの被覆率が0.6ML以下になると $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ -(Au,Ag)構造に変化した。どちらの場合においても、Au原子の被覆率は変化せず、Agのみが減少することがRBS法とAES法により確認された。これらの結果から、Si(111)表面上のAu-Ag吸着層は合金化し、母体と同様に二次元の固溶体を形成していると結論した。

第IV章3節は、(Ag,Cu)/Si(111)系に関するものである。1ML程度のCu及びAg原子を室温にてSi(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面及びSi(111)-quasi5x5-Cu表面にそれぞれ蒸着し、表面原子構造とそれぞれの表面組成の加熱による変化を測定した。Cu/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面は、200°C15分間の加熱により $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を示した。そのときAESで測定したAgの表面被覆率は変化せず、Cuの表面被覆率は、0MLに減少した。これは、CuがSi(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面上において熱的に不安定であることを示している。Ag/Si(111)-quasi5x5-Cu表面は、200°C15分間の加熱により $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ +quasi5x5構造を示した。そのときAESによりAgの表面被覆率 θ_{Ag} は変化せず、Cuの表面被覆率は、 $(1 - \theta_{Ag})$ MLまで減少した。これは、AgとCuがSi(111)表面上ではそれぞれ分離し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag構造とquasi5x5-Cu構造を形成することを示している。さらに、どちらの場合においても400°C以上で加熱するとAgの表面被覆率は減少し、それにとまってCuが再び表面へ偏析した。これらの結果は、AgとCuはSi(111)表面上において $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag構造とquasi5x5-Cu構造の二層分離層を形成していることを示している。

第IV章4節は、一元及び二元貴金属吸着系におけるそれぞれの吸着貴金属の熱的安定性に関する結果である。試料は、1ML程度の貴金属を、Si(111)-7x7及び金属/Si(111)超周期表面へ室温にてそれぞれ蒸着することにより作成した。これらの試料を、100°Cから630°Cの範囲で等時焼鈍することにより、吸着原子の表面原子構造と被覆率を測定した。これらのデータから得られた吸着原子の被覆率が加熱後に1/2となるを温度を、熱的安定性の臨界温度として求めた。得られた臨界温度からAuはAg及びCuの存在の有無にかかわらず熱的安定性が同じであることを示した。次に、AgはAuの存在により熱的安定性が減少するが、Cuの影響はほとんど受けないことを示した。また、CuはAuやAgの存在により熱的に不安定となることを示し、CuはSi結晶中へ溶解し拡散することがわかった。

第V章は、本研究の結論である。第III章および第IV章の実験結果を通して得られた結論は次の通りである。

Au原子は加熱によりSi結晶中へ溶解することが明らかになった。Si結晶中へ溶解したほんのわずかのAu原子のみが 6×6 構造に参与していることが明らかになった。 6×6 -Au構造と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ +サテライト-Au構造が整合不整合温度相転移することを始めて示した。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}+5\times 1$ -Au構造が温度相転移すること始めてを示した。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造及び 5×1 -Au構造の飽和被覆率を、それぞれ1.0ML及び0.6MLと決定した。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造の等温焼鈍実験から得られた減衰曲線に0次反応モデルを仮定することにより、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造および 5×1 -Au構造を形成しているAuの溶解の活性化エネルギーを、それぞれ2.7eVおよび2.9eVと決定した。さらに、イオン反跳注入法により、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造におけるAu原子のイオン散乱によるポテンシャル障壁を2.7eVと評価した。また、Au原子のSi結晶内における拡散の活性化エネルギーを1.3eVと決定した。(Au,Cu)/Si(111)系では、AuとCuが3:1~4:1の組成比をもった合金相を形成していることを示した。さらに、原子配列モデルを提案し、Si(111)表面上に二次元合金相 Au_4Cu が形成されることを示唆した。(Au,Ag)/Si(111)系では、Si(111)表面上のAu-Ag吸着層は合金化し、母体と同様に二次元の固溶体を形成していると結論した。(Ag,Cu)/Si(111)系では、低温加熱によりCu原子はSi結晶中へ溶解するが、400°C以上の加熱によりAgの表面被覆率が減少すると、それにもなってCu原子が表面へ偏析した。また、(Ag,Cu)/Si(111)系では、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag構造とquasi 5×5 -Cu構造の二次元二層分離相を形成することを示した。これらの結果は、二次元二元貴金属がバルクの性質と類似性があることを示唆している。さらに、一元及び二元貴金属吸着系におけるそれぞれの吸着貴金属の熱的安定性を比較した。

残された問題点は、次の通りである。

- ・ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}+5\times 1$ -Au構造の温度相転移がどのようなメカニズムで起こっているのかよくわかっていない。
- ・ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au構造の等温焼鈍実験から得られる減衰曲線を解析するにあたって0次反応モデルを適用することが妥当であるかまだよくわかっていない。
- ・ $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,Cu)構造において二次元合金相 Au_4Cu が形成されることを示唆し原子配列モデルを提案したが、このモデルが妥当かどうかイオン散乱分光法などをもちいて確認する必要がある。
- ・Ag-Cu吸着系では、低温加熱によりCu原子はSi結晶中へ溶解するが、その後の加熱によりAgの表面被覆率が減少すると、それにもなってCu原子が表面へ偏析することを示したがどのようなメカニズムで起こっているのかよくわかっていない。
- ・Si(111)表面において二次元二元貴金属吸着系がバルクの性質を反映していることを示唆したが貴金属原子間の結合状態をx線および紫外線光電子分光法測定することにより確認する必要がある。