

Si表面超構造の安定性と相転移に
関する研究

1997年3月

三宅 晃 司

①

目次

第1章

第2章

第3章

第4章

第5章

第6章

第7章

第8章

第9章

第10章

第11章

第12章

第13章

第14章

第15章

第16章

第17章

第18章

第19章

第20章

Si表面超構造の安定性と相転移に関する研究

1997年3月

三宅晃司

目次

第1章	序論	1
第2章	Si(111)-7×7 DAS構造の安定性	2
2-1	はじめに	2
2-2	背景・目的	3
2-2-1	Si(111)-7×7清浄表面の原子・電子構造	
2-2-2	Si(111)-DAS構造の形成過程の解析	
2-2-3	Si(111)表面上のステップ構造	
2-2-4	Si(111)表面上への異種物質の吸着	
2-2-5	目的	
2-3	実験方法	13
2-3-1	急冷したSi(111)表面の観察	
2-3-2	HBO ₂ 照射による7×7構造の崩壊過程の観察	
2-4	結果及び考察	14
2-4-1	下層まで含めたDAS構造の解析	
2-4-1-1	電荷移動を利用した構造解析モデルの考案	
2-4-1-2	7×7相境界における構造解析モデルの検証	
2-4-2	急冷したSi(111)表面の解析	
2-4-2-1	急冷したSi(111)表面におけるDAS構造の形成過程の解析	
2-4-2-2	下層まで含めたDAS構造の形成過程及び安定性の解析	
2-4-2-3	下層まで含めた構造解析モデルのステップ構造解析への応用	
2-4-3	HBO ₂ 照射による7×7崩壊過程の解析	
2-5	まとめ	35
第2章	参考文献	36
第3章	Si(100)表面ダイマー構造の安定性と相変化	38
3-1	はじめに	38
3-2	背景・目的	39
3-2-1	Si(100)清浄表面の原子・電子構造	
3-2-2	Si(100)表面構造の安定性	
3-2-3	目的	
3-3	実験方法	44
3-3-1	6KにおけるSTM観察	
3-3-2	80KにおけるSTM観察	
3-4	結果及び考察	45
3-4-1	6KにおけるSi(100)表面構造	

3-4-2	80KにおけるSi(100)表面構造	
3-5	まとめ	60
第3章	参考文献	61
第4章	結論	62
	謝辞	63
	研究業績	64
	付録	70

第1章 序論

最近では、ナノスケールでの微細な構造を制御することにより、新たな物性や機能を発現させる試みが盛んにうたわれているが、これらの要請にこたえるためには、原子レベルで表面・界面の特性を明らかにすることが、重要で緊急の課題となる。固体表面は、特異な境界条件下にあるため、多くの場合、固体内部と同じ構造では高いエネルギー状態にある。そのため、様々な表面再構成を起して安定化することが知られている。近年、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) のめざましい発展によって、これまでの回折を利用した手法等とは異なり、実空間で原子レベルでの構造解析が可能となり、固体表面における相構造のより詳細な解析が進められている。半導体の中でも代表的な物質であるシリコン (Si) においては、異種物質を吸着させた表面についても様々な研究がなされ、吸着物質により形成される新たな再構成構造の原子レベルでの解析等、非常に詳細な研究が進められている。しかし、基本となる、清浄表面における再構成構造の安定性、及び形成過程に関しては、未だ多くの疑問が残されたままになっているといっても過言ではない。

そこで本研究では、Si表面の中でも代表的な(111)、(001)の両表面に注目し、それぞれの表面の安定相とされてきた 7×7 構造及び $c(4 \times 2)$ 構造について、走査トンネル電子顕微鏡 (STM) を用い、動的な過程を含めて解析することにより、両構造の安定性についての詳細な検討を試みた。

本章に続いて、第2章では、Si(111)- 7×7 構造の生成及び安定化の機構を明らかにする目的で、高温相をクエンチにより凍結する方法により形成過程を、また、異種物質を吸着させることにより 7×7 構造の崩壊過程を、それぞれSTMにより原子レベルで解析する。これらの結果をもとにDAS構造の形成過程を説明するモデルを提案する。第3章では、Si(100)表面において、6K~80Kでの低温領域での観察を試み、Si(100)表面構造の安定性について検討を行う。そして、第4章で全体をまとめ結論とする。

第2章 Si(111)-7 × 7 DAS 構造の安定性 [1-4]

2-1 はじめに

本章では、Si(111)表面の再配列構造である7×7 DAS構造の安定性について、その形成過程及び崩壊過程を詳細に検討することにより議論する。

そこで、本節に続いて2-2節では、研究の背景としてSi(111)-7×7構造の原子構造及び電子構造について説明する。さらに、これまでの7×7構造の形成過程の解析結果を示し、その問題点に触れる。続く2-3節では、本研究で用いた実験装置及び実験方法について説明する。2-4節では、実験結果を示し、その解析及び検討をする。最後に2-5節でまとめとする。



2-2 背景・目的

2-2-1 Si(111)-7×7 清浄表面の原子・電子構造

本節では、研究の背景としてSi(111)清浄表面の特徴的な再配列構造である7×7DAS構造について説明する。さらに、この7×7DAS表面における電子状態について、これまで明らかにされている結果について述べる。

Si(111)表面では、固体内部の構造の7倍の周期を持つ、7×7という非常に大きなユニットを有する再構成表面が得られることが知られている。これまでの様々な研究から7×7構造のモデルとしては、Takayanagiらが提案したDAS (Dimer-Adatom-Stacking fault) モデルが広く受け入れられている [5]。図2.1は、DASをそれぞれ上から見た図(a)、及び横から見た図(b)である。再配列構造はダイマー層 (dimer layer)、積層欠陥層 (stacking fault layer)、及び吸着原子層 (adatom layer) から構成されている。7×7構造の単位格子を構成する2つの三角形の副単位胞のうち、図2.1(a)中の左半分には積層欠陥が入っており、これをFaulted half unit (FH) と呼び、一方、積層欠陥を含まない右側の副単位胞をUnfaulted half unit (UH) と呼ぶ。これらの副単位胞の境界には、各々3つのダイマーが形成されていて (図中淡灰色の原子)、さらに7×7ユニットのコーナーには原子空孔 (コーナーホール) が形成されている。図2.1(a)に示す最も大きな丸が最表面に存在するアドアトムである。このアドアトムの内、コーナーホールのまわりにあるものをコーナーアドアトム (白丸)、それ以外のものをセンターアドアトム (黒丸) と呼ぶ。またその下の層のSi原子で、アドアトムによってダングリグボンドを終端されていないSi原子をレストアトムと呼ぶ (濃灰色)。

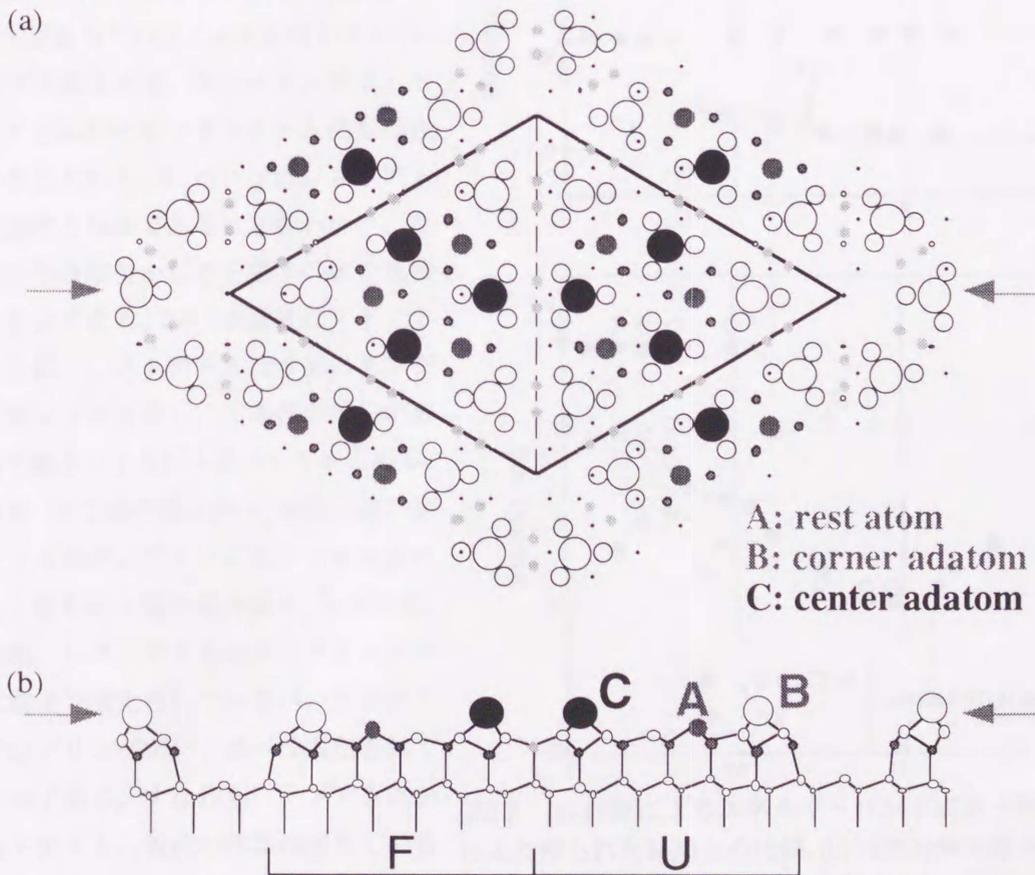


図 2.1 Si(111)-7×7 DAS モデル [5]

また、これまでSi(111)7×7構造は、その電子構造についても理論・実験の両面から盛んに研究が行われてきている。図2.2(a)は光電子分光により得られた実験結果と理論計算により得られた結果とを比較した図である [6]。図中、黒丸が光電子分光の結果で、実線で描かれているものが理論計算の結果である。ここで、理論計算(実線)は理想表面である1×1構造をT₄サイトを占めたSiアダトムで終端し、√3×√3構造を形成している場合についての結果である。ここで、Σ₁、Σ₃バンドは理論計算の結果で、またS₁、S₂、S₃バンドは光電子分光により得られた結果である。理論計算から、Σ₁、Σ₃バンドはアダトムのp軌道と基板の理想表面のダングリングバンド軌道との間の相互作用に由来する表面準位である。Σ₁バンドは基板のダングリングバンドとアダトムのp_z軌道がカップルしたもので、フェルミ準位をギャップの中央付近にピンニングする。また、Σ₃バンドは基板のダングリングバンドとアダトムのp_x、p_y軌道とがカップルしたもので、フェルミ準位の1.5Vから2.0V下側に存在している。

実験結果との比較からS₁とΣ₁、S₃とΣ₃が非常によく一致しているのがわかる。これらのS₁及びS₃バンドは、Si(111)表面にAlを吸着したSi(111)√3×√3-Al表面でも同様に観察されており(図2.2(b))、従ってS₁及びS₃はアダトムに起因するバンドであることがわかる。一方、S₂バンドは、Si(111)-7×7表面では観察されているが、Si(111)√3×√3-Al表面では存在していない。また、S₂バンドは、Si

の√3×√3構造に対する計算では説明ができないことから、S₂バンドが存在するということは、7×7表面には、Si(111)√3×√3-Al表面では存在しないようなダングリングバンドがあるということを示唆している。DASモデルによると、ダングリングバンドはアダトムの他にレストアトムにも存在していることから、S₂バンドはレストアトムに起因するものであることがわかる。このことから各準位をしめる電子の数を見積もることができる。7×7表面にはアダトムに12個、レストアトムに6個のダングリングバンドが存在し、18個の電子が表面準位であるS₁及びS₂バンドを占める。このうち、12個の電子がS₂中の6個のレストアトムのダングリングバンドを完全に満たし、残りの6個の電子はS₁を占める。その結果、レストアトムのダングリングバンドは電子で満たされているが、アダトムのダングリングバンドは一部満たされているのみである。すなわち、アダトムからレストアトムへ電荷の移動が起きていることがわかる。

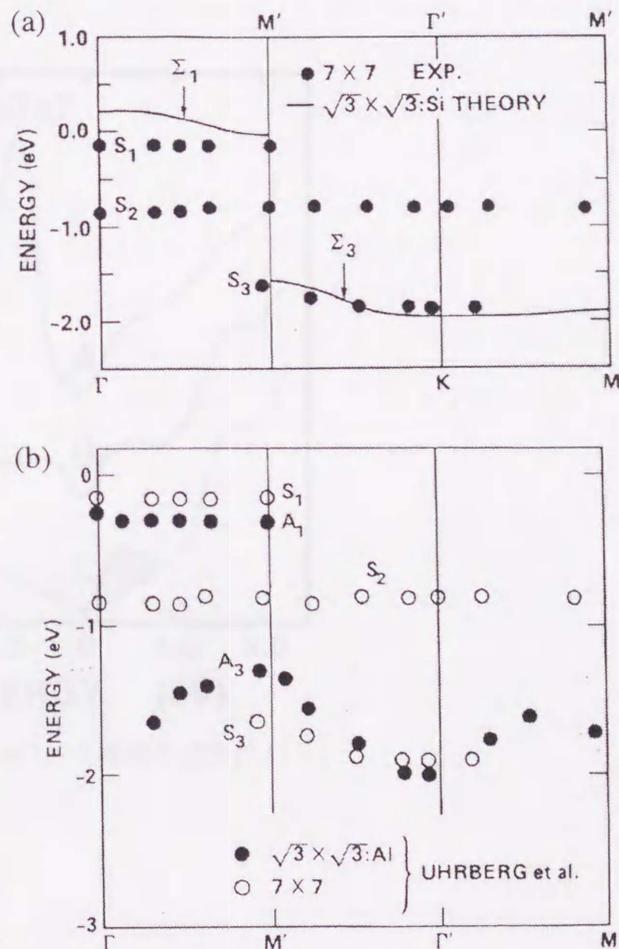


図2.2 (a) 計算によるエネルギーバンド構造と光電子分光により得られた結果との比較、(b) 角度分解光電子分光により得られたSi(111)-7×7表面及びSi(111)√3×√3-Al表面におけるエネルギーバンド構造 [6]

一方、STSによる解析[7,8]から、アドアトム、レストアトムそれぞれの電子状態を詳細に調べた結果を図2.3に示す。図中の曲線A、B、Cはそれぞれ、レストアトム、コーナーアドアトム、センターアドアトム上で得られたSTSスペクトルで、図の縦軸は局所電子状態密度に対応する。まず、Aのレストアトムのスペクトルを見ると、-0.8V近傍に強いピークが存在しているのがわかる。これは、レストアトムのダングリングボンドに対応する電子状態であり、その強度からこの状態はほとんど完全に満たされていることがわかり、理論の結果と良い対応を示している。一方、曲線B、Cのそれぞれのアドアトムに対応するスペクトルは、よく似ていて、-0.4V、+0.5Vにダングリングボンド状態、-2.0V、+1.5VにSi-Siのバックボンド状態がある。アドアトムのダングリングボンドに対応するピークが小さいことから、アドアトムのダングリングボンドの占有率は低くなっていることがわかる。レストアトムのダングリングボンド状態がほとんど占有されており、アドアトムの方が空に近いことから、先程述べたアドアトムからレストアトムへの電荷移動が起こっていることがわかる。またそれぞれのアドアトムに対応するスペクトルを詳細に見ていくと、Cのセンターアドアトムのダングリングボンド状態の占有率は、Bに比べて小さく、電荷の移動量は2つのレストアトムを隣にもつセンターアドアトムの方が、1つしか持たないコーナーアドアトムより大きいことを示している。その結果、占有状態（サンプルバイアスが負）のSTM像では、センターアドアトムよりもコーナーアドアトムの方が明るく観察される。

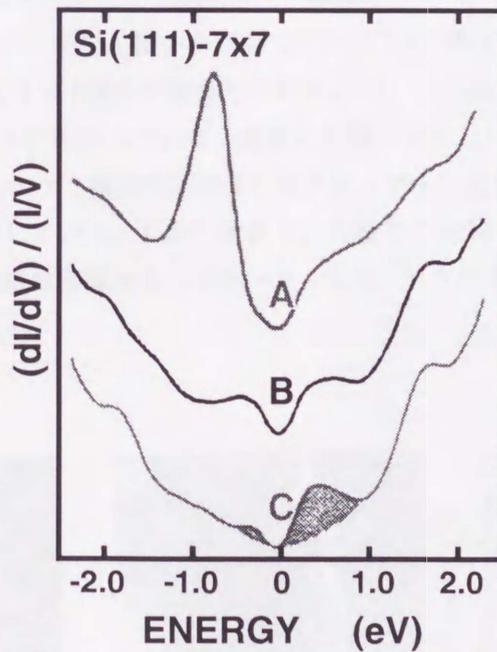


図 2.3 Si(111)-7 × 7 構造の STS [7,8]

2-2-2 Si(111)-DAS 構造の形成過程の解析

本節では、Si(111)-7×7構造の形成過程について、今まで得られている結果をまとめる。主に高温STMを用いた実験結果について述べ、未だ明らかにされていない問題点を示す。

Si(111)表面は、約870°Cを境に高温側では高温1×1構造、低温では7×7構造が可逆的に出現することが知られている。これまでDAS構造の形成過程について、反射電子顕微鏡(REM: Reflection Electron Microscopy)による実験から、Osakabeらは、基板温度約830°Cで7×7構造のドメインはステップから発生し、1×1構造と共存してテラス上に広がっていくことを示した[9]。また、急冷したSi(111)表面においては、TeliepsとBauerは、低速電子線顕微鏡(LEEM: Low Energy Electron Microscopy)[10]による実験から、核形成はステップ端だけではなくテラス上でも起こり、7×7構造のドメインは三角形状をしていることなどが明らかにされた。しかしながら、これらの観察ではサブミクロン程度の空間分解能しかないため、相転移の初期の形成過程の原子レベルでの解析はできない。

その一方で、最近では走査型トンネル顕微鏡(STM)によるDAS構造の形成過程の解析も行われてきており、主に温度可変STMによる高温での観察[11-14]、急冷した表面の観察[15-22]等が行われている。まず温度可変STMを用いた実験では、1×1 ⇌ 7×7 転移点(約870°C)付近での表面構造の変化を観察している。図2.4は転移点付近で得られたSi(111)表面のSTM像である((a)864°C、(b)857°C、(c)854°C)[11]。図中、黒い三角形はステップの位置を示しており、ステップは左から右へいくにしたがい高くなっている。(a)では、ステップ端の上側から広がっている7×7構造のドメインが次のステップ端まで届いておらず、7×7構造と1×1構造が混在している。(b)、(c)と温度が下がるに従って、テラス上の7×7構造のドメインは徐々に広がっていき、最後には隣のステップまで届いている。このことは、REM、LEEMでの結果と同様、7×7構造のドメインはステップから発生し、1×1構造と共存してテラス上に広がっていくことを示している。しかしながら、高温でのSTM観察では、熱ドリフト等が問題となり原子レベルでの構造解析は困難なものであった。また、テラス上での7×7構造の形成過程等についても明らかにされていない。

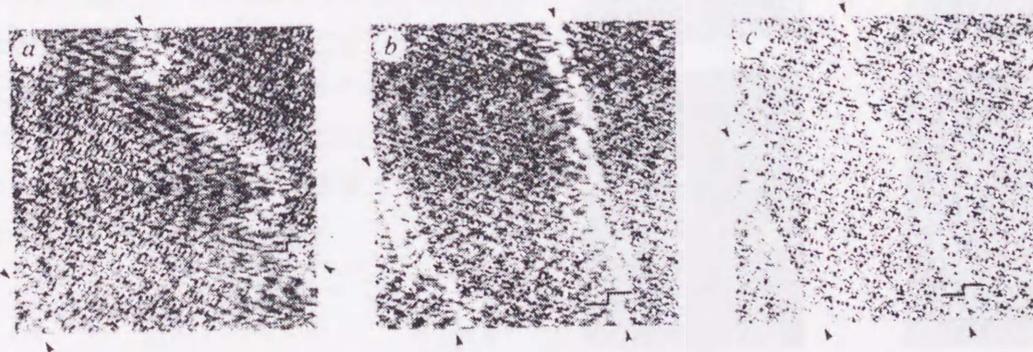


図2.4 転移点近傍でのSi(111)表面のSTM像 (a) 864°C、(b) 857°C、(c) 854°C [11]

急冷した Si(111) 表面では、 7×7 構造に加え、高温 1×1 相やその他の準安定な種々の構造が観察されている [15-18]。図 2.5 は、急冷した Si(111) 表面における STM 像の例である [16]。 7×7 構造に加え、 9×9 、 2×2 、 $c(4 \times 2)$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が存在しているのがわかる。これらの高温相は、 7×7 構造の形成過程の初期段階を示すものと考えられるため、急冷した Si(111) 表面を原子スケールで詳細に調べることが重要である。

また最近、Ohdomari らは、急冷した Si(111) 表面を転移点 (870°C) よりも低い温度 ($450^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$) で観察し、DAS 構造の形成過程の解析を精力的に行っている [19-22]。図 2.6 は、基板温度 490°C で連続的に得られた STM 像である [19]。その結果、DAS 構造の生成及び消滅の際には、積層欠陥を含むハーフユニット (SF ハーフユニット) を単位として起こり、これらの SF ハーフユニットは DAS 構造のドメインの境界に存在しているコーナーホールを共有して生成されていることを示している。コーナーホールが DAS ユニット中の積層欠陥構造の形成に関係しているため、彼らは、コーナーホールが 7×7 構造の安定性に重要な役割を果たしているとしている。

しかしながら、SF ハーフユニットの形成過程の詳細及び安定性についてははまだ明らかにされていない。加えて、 7×7 構造は表面数層を含む再配列構造を持つため、下層まで含めた構造解析が重要であるが、上記のいずれの場合においても、表面のアトムの配列構造を STM により観察しているだけで、下層の構造まで含めた解析はなされていない。

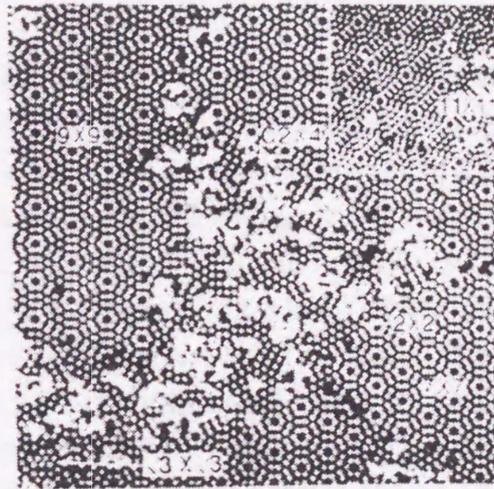


図 2.5 急冷した Si(111) 表面の STM 像 [16]

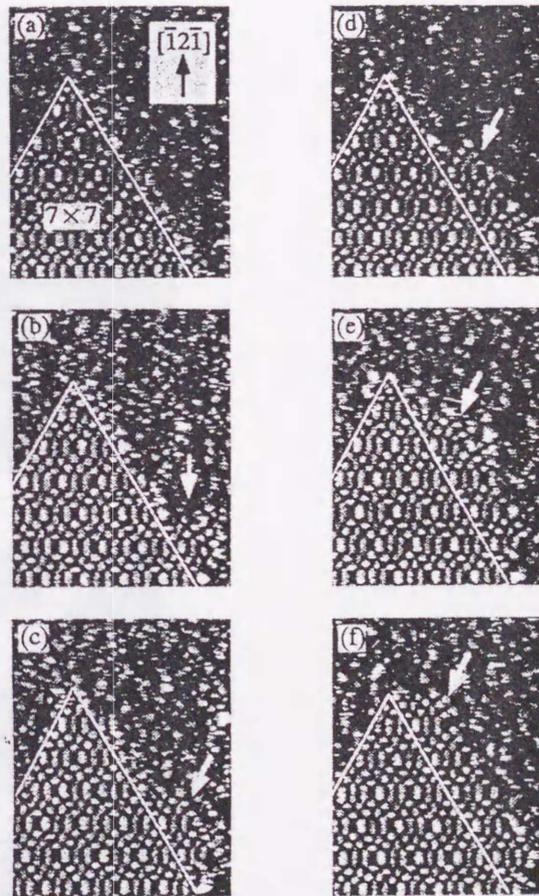


図 2.6 490°C 付近における 7×7 DAS 構造の成長過程 [19]

2-2-3 Si(111)表面上のステップ構造

前節で述べたように、Si(111)-7×7構造はステップ端から形成されテラス上に成長していく。そのため、ステップの詳細な構造を調べることは、7×7構造の形成過程を知る上でも重要であると考えられる。これまで、ステップ構造の原子レベルでの解析は数えるほどしかなく、詳細に検討されているとはいいがたい。Tanakaらは、微傾斜基板を用いて、その傾斜している方向の違いによってステップの巨視的な形状が変化することを示した[23]。図2.7は、傾斜している方向がそれぞれ(a) $[\bar{1}10]$ 方向、及び(b) $[11\bar{2}]$ 方向の基板を用いた場合に得られたSTM像である[23]。図から明らかなように、 $[\bar{1}10]$ 方向にオフしている場合には、ステップの形状はジグザグになっているが、 $[11\bar{2}]$ 方向の場合では、直線状の形状になっている。 $[\bar{1}10]$ 方向に傾斜した基板ではまた、隣り合うステップとの距離が短い場所で7×7構造のフェイズバウンダリーが観察されている。このことからステップの形状は、 $[\bar{1}10]$ 方向に傾斜した基板の場合には、フェイズバウンダリーによる表面エネルギーの変化によって決定されることを示した。しかしながら、個々のステップの原子レベルでの解析はなされていない。

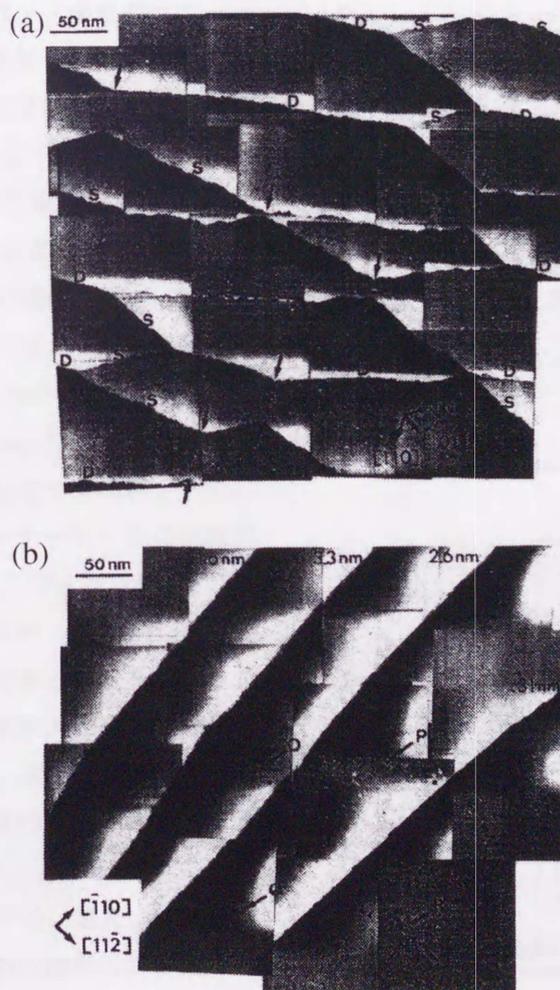


図2.7 (a) $[\bar{1}10]$ 方向に 0.4° 傾いた、(b) $[11\bar{2}]$ 方向に 0.5° 傾いた基板を用いた場合の広範囲のSTM像[23]

一方Beckerらは、原子レベルでのステップ構造の解析を行っている[24]。彼らの報告によると、レーザーアニール後通電加熱により清浄表面を形成したサンプルにおいては、ステップの上下のテラスは 7×7 のユニットセルで終端され、ステップ端でうまく整合する構造がSTMにより観察されている。また、このようなステップ端でうまく整合する構造以外の構造は観察されなかったと言っている。しかしながら、最近Wangらは、試料の裏面から電子を照射してサンプルを加熱させた時には、様々なタイプのステップが現れることを示した[25]。彼らは、ステップ端が 7×7 ユニットの境界と平行になるような構造に注目して、ステップの解析を行っている。この様な場合、ステップの上側から下側への方向について可能なものは、 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 及び $\langle \bar{1}12 \rangle$ の2方向になる。まず、 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に下がっている場合には、上側のステップ端が積層欠陥を含むハーフユニット (FH) で終端されることから、このステップをFaulted stepと呼ぶ。同様に $\langle \bar{1}12 \rangle$ 方向に下がっている場合には、上側のステップ端が積層欠陥を含まないハーフユニット (UH) で終端されることから、このステップをUnfaulted stepと呼ぶことにした。 7×7 構造は、基板の7倍の周期を持つことから、上側のテラスと下側のテラスのそれぞれの 7×7 構造の相対的な位置関係は異なってくる。結果として、Faulted step及びUnfaulted stepそれぞれについて異なったステップ構造が現れることになる。上側のテラスのステップ端を 7×7 構造のユニットセルで終端し、これを基準に下側のテラスの構造をステップと垂直方向にずらしていくと、下側の 7×7 構造のコーナーホールの位置として、7つの等価でない構造が可能になる。Faulted stepについては、これらの位置を $(3n_0+4)/21$ と表す。ここで、 n_0 は0から6の間の整数で、単位長さはFH及びUHのハーフユニットの三角形の高さである。ここで、これらのステップを n_0F と呼ぶ。ここでFはfaulted stepであることを意味する。同様にUnfaulted stepについては、下側のテラスの 7×7 構造のコーナーホールの位置は $(3n_0+2)/21$ と表される。ここで n_0 は0から6の間の整数である。これらのステップを n_0U と表す。ここでUはUnfaulted stepであることを意味している。従って、14の可能なステップ構造が存在していることがわかる。図2.8は(a) n_0F 、(b) n_0U のステップ構造を模式的に描いたものである。彼らの結果によると、これらの全てのステップ構造が観察されている。また、Beckerらとの違いについては、試料の加熱方法の違いによるものであると述べているが、詳細についてはより多くの実験が必要である。

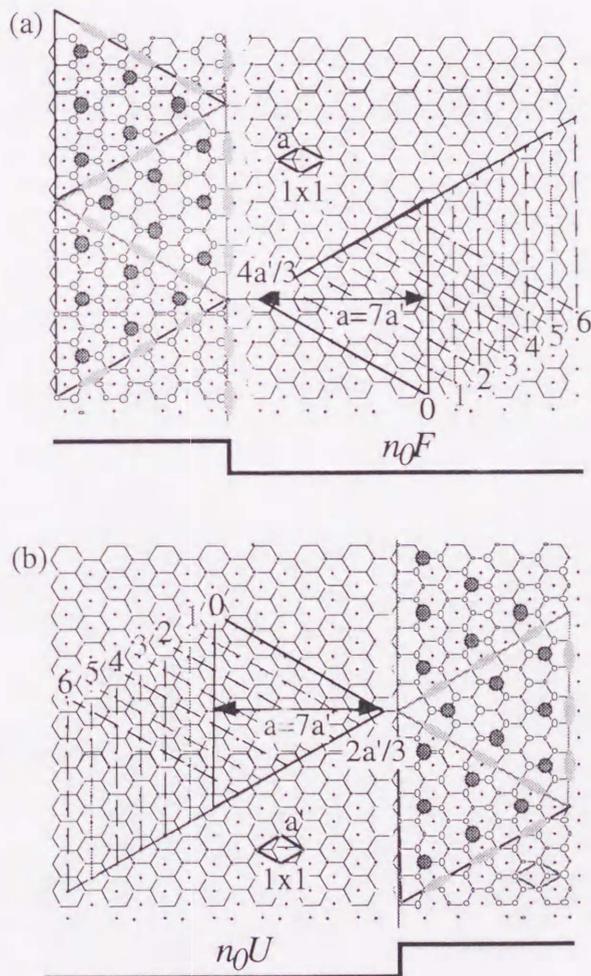


図2.8 (a) n_0F 、(b) n_0U のステップ構造の模式図

先にも述べたように、 7×7 構造は表面数層を含む再配列構造を持つため、下層まで含めた構造解析が重要であるが、上記のいずれの場合においても、表面のアドアトムの配列構造をSTMにより観察しているだけで、下層の構造まで含めた解析はなされていない。また、ステップの詳細な構造を調べることは、 7×7 構造の形成過程を知る上でも重要であると考えられ、従ってステップの構造についても下層まで含めた構造解析が必要である。

Element	STM	Crystallographic data	Reference
Li	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[27]
K	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[28]
Cs	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[29]
M	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[30]
Sa	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[31]
Pb	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[32]
Ag	ST, STM	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[33]
Ge	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[34]
Cl	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[35]
Al	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[36]
Ni	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[37]
Si	ST	hexagonal, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R- $\sqrt{3}$	[38]

2-2-4 Si(111)表面上への異種物質の吸着

7×7構造の安定性について解析するためには、DAS構造の形成過程に加えて、その崩壊過程についても詳細に検討することが必要である。崩壊過程を観察するための一つの方法として、DAS構造上に原子や分子を吸着させ、その反応を利用して構造の変化を解析することが考えられる。これまで、Siは代表的な半導体であるため、その清浄表面の構造だけでなく、その表面に様々な物質を吸着させた場合についても詳細に検討されている。その結果、Si(111)表面に存在する積層欠陥層、アドアトム及びレストアトムの電子状態の違いから、吸着させる物質の種類によって吸着の初期において選択性があることが、理論計算[26]、実験[7,8,27-36]の両面から示されている。表2.1は、原子あるいは分子をSi(111)-7×7表面に吸着させた場合、初期においてどのサイトに選択的に反応するかを示した例である[7,8,27-36]。これらの結果は全てSTMにより得られたもので、ほとんどすべての原子あるいは分子は積層欠陥を含む副単位胞 (FH: Faulted Half unit) と反応しているのがわかる。

先程述べたように、DAS構造は表面数層を含む再配列構造を持つため、その安定性を検討するためには下層まで含めた構造解析が重要である。しかしながら、吸着の初期においてFHに選択的に反応してしまうと、積層欠陥を含んだ構造を選択的に壊してしまう。そのため、これまで報告されている原子・分子では下層まで含めたDAS構造の安定性を解析するのは困難であると考えられる。従って、下層まで含めたDAS構造の安定性を解析するためには、吸着の初期において積層欠陥構造を壊さずに反応する物質を用いることが必要となる。

表2.1 吸着初期における原子及び分子の吸着サイトの選択性 [7,8,27-36]

atoms/molecules	Tsub	preferential site	reference
Li	RT	Cluster (trimer): 95% Faulted	[27]
K	RT	single; 60%, trimer; 95% Faulted , Center adatom	[28]
Cs	RT	single; 70%, trimer; 95% Faulted , Center adatom	[28]
In	RT	Faulted	[29]
Sn	RT	Faulted , Center adatom	[30]
Pb	RT	Cluster: Faulted	[31]
Ag	RT, 240°C	Faulted	[32]
O ₂	RT	Faulted , Corner adatom	[33]
Cl	RT	Center adatom	[34]
AlCl ₃	RT	Center adatom	[35]
NH ₃	RT	Rest atom > Center adatom > Corner adatom	[7,8]
SiH ₄	RT	Corner hole; SiH ₃ , Corner adatom; H	[36]

2-2-5 目的

以上述べてきたように、これまでは、完成された 7×7 構造の静的な状態での原子・電子構造の詳細な解析がなされているが、その構造の安定性、形成過程の詳細については、未だ明らかにされていない。これは、同構造が表面数層を含む複雑な構造を持つため、また、これまでのSTMによる解析が、表面第一層を対象としたものであったことによる。

以上のことをふまえ、本研究では以下の点について検討を行う。

- (1) DAS構造の下層まで含めた解析を可能にするため、アドアトムからレストアトムへの電荷の移動を利用した構造解析モデルを提案し、実際のSTM像との比較から、上記モデルの有用性を検討する。
- (2) 急冷したSi(111)表面及び異種物質の吸着した表面をSTMで観察し、上記モデルを利用してDAS構造の形成過程及び安定性について下層まで含めて検討を行う。また、上記モデルのステップ構造の解析への応用も試みる。

2-3 実験方法

2-3-1 急冷した Si(111)表面の観察

本実験で用いた装置は JEOL 社製の超高真空 STM (JSTM4500XT) である。本装置は試料導入室、試料処理室、及び STM 観察室の 3 室で構成されており、それぞれの間は電磁弁で区切られている。排気系は、試料処理室及び STM 観察室にイオンポンプとチタンサブリメーションポンプが一緒になったコンビネーションポンプを使用し、到達真空度は 1×10^{-8} Pa である。一方、試料導入室はターボ分子ポンプ及びロータリーポンプにより排気される。

試料は、n-Si(111)基板 ($\rho = 1 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。試料の加熱は、基板に直流電流を流すことにより、通電加熱で行われる。基板をアセトンで有機洗浄した後、真空槽に導入し、ガス出しのため試料処理室にて一晩のプリベークを行う。その後サンプルを STM 観察室に移動し、表面の清浄化を行った。サンプルを 1250°C で数秒間保持し、温度を下げる、この作業を数回繰り返す、 7×7 構造を形成した。処理中の真空度は 10^{-8} Pa 台を保持するように行った。その後、サンプルを室温までゆっくり降温し、正常な 7×7 構造が形成されていることを STM によって確認した。その後、再び 1200°C まで昇温し、電源のスイッチを切るによりサンプルの急冷を行った。STM 観察は全て室温で行った。探針は電解研磨したタンゲステン (W) の針金を用いた。

2-3-2 HBO₂ 照射による 7×7 構造の崩壊過程の観察

用いた装置はユニソク社製の超高真空 STM (USM-600 シリーズ) である。装置の構成は JEOL のものとはほぼ同様である。到達真空度は 1×10^{-8} Pa 以下である。また、本装置の試料処理室には HBO₂ 蒸着用のセル及び質量分析器が取り付けられている。HBO₂ 蒸着用のセルは我々の手作りであり、BN のるつぼのまわりに W ワイヤを巻き付けたものを用いた。W ワイヤに電流を流し、輻射熱でセルを加熱した。セルの下部には熱電対が取り付けられていて、セルの温度をモニターしている。また、この蒸着源はターボ分子ポンプで差動排気されており、STM 本体の真空をやぶることなく原料の交換が可能になっている。

試料は、n-Si(111)基板 ($\rho = 0.375 \sim 0.625 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。試料の加熱は、基板に直流電流を流すことにより、通電加熱で行われる。急冷の実験と同様、ガス出しのため試料処理室にて一晩のプリベークを行い、フラッシングにより 7×7 構造を形成した後、サンプルを室温までゆっくり降温し、正常な 7×7 構造が形成されていることを STM によって確認した。その後、基板温度を 650°C 及び 750°C に保ち HBO₂ の蒸着を行った。照射中は HBO₂ セルの温度を約 800°C で一定にした。また、HBO₂ の照射時間を 3 分から 60 分の間で変化させ、B の吸着量は HBO₂ の照射時間により制御した。HBO₂ 照射中の真空度は 2×10^{-6} Pa 以下に保った。STM 観察は全て室温で行い、探針は電解研磨したタンゲステン (W) の針金を用いた。

2-4 結果及び考察

2-4-1 下層まで含めた DAS 構造の解析

2-4-1-1 電荷移動を利用した構造解析モデルの考案

2-2-1節で述べたように、Si(111)- 7×7 構造においては最表面のアドアトムのだングリングボンドの電荷は、下層のレストアトムへ移動しており、また、センターアドアトムの電荷の移動量はコーナードアトムのそれよりも多いことが明らかになっている[7,8]。これはコーナードアトムのまわりには1つのレストアトムしかないが、センターアドアトムのまわりには2つのレストアトムが存在しているためである。すなわち、アドアトムのまわりに存在しているレストアトムの数によって、アドアトムの電荷密度が決定されていることになる。このことを利用すると、表面に存在しているアドアトムの電子状態を調べることで、その下に存在しているレストアトムの構造までも明らかにできると考えられる。

それでは、次に下層のレストアトムの数が通常の DAS 構造とは異なる場合があるのかどうか検討を行う。図 2.9 は、 7×7 構造を模式的に書いたもので、(a) は通常の DAS モデルに対応し、(b) は DAS 構造に対して積層欠陥を含まない構造をとっている。DAS モデルによると、積層欠陥層のハーフユニット (FH: faulted half unit) と通常の積層のハーフユニット (UH: unfaulted half unit) との間にはダイマーが形成されている (図 2.9(a))。一方、図 2.9(b) に示すように積層欠陥が含まれない場合を仮定すると、ハーフユニットの境界にはダイマーは形成されない。その結果、この境界に沿った領域にはレストアトムの数が増加し、このハーフユニット中のアドアトムは、そのまわりにそれぞれ3つのレストアトムを持つことになる。通常の 7×7 DAS 構造では、コーナードアトム及びセンターアドアトムのまわりにはそれぞれ1つ及び2つのレストアトムが存在している。先にも述べたように、アドアトムの電荷密度はそのまわりに存在しているレストアトムの数によって決定される。すなわち、アドアトムのまわりにあるレストアトムの数が多いほどアドアトムの電子密度は低くなる。従って、図 2.9(b) のような構造をとった場合には、アドアトムの電子密度は通常の 7×7 構造のそれよりも低くなっていると考えられる。しかしながら、このような構造を形成した場合には、表面に存在するだングリングボンドの数が DAS 構造に比べ多くなってしまい、このような構造は不安定であると考えられ、実際には形成されないと思われる。しかしながら、何かの要因で 7×7 構造が壊れた場合には、 7×7 構造に隣接して積層欠陥を含まない構造が現れる可能性があると考えられる。

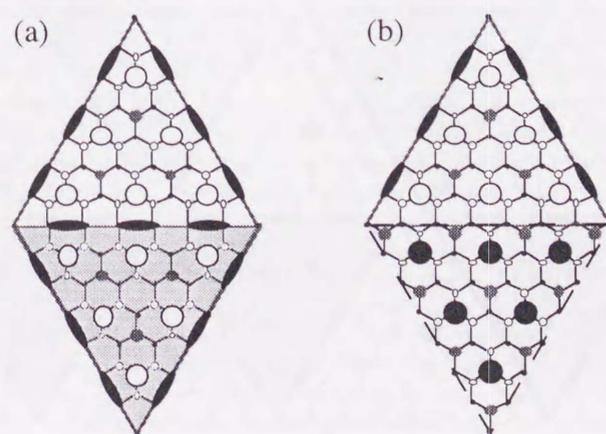


図 2.9 積層欠陥を (a) 含んだ、(b) 含まない 7×7 構造の模式図

そこで、例えば位相の異なる2つの 7×7 構造のドメインが隣接している場合を考えてみると、その境界には位相のずれ、すなわち相境界（ドメインバウンダリー）が存在することになる。図2.10は2つの位相の異なる 7×7 ドメインの境界を模式的に描いたモデルである。ここでは便宜的に下向きのハーフユニットに積層欠陥を含んでいるとしている（灰色の三角形）。ほぼ中央左上から右下に向かってドメインバウンダリーが存在している。まず、右側のドメインとの境界を見ると（実線）、 7×7 構造のハーフユニットのうち境界と接しているハーフユニットは積層欠陥を含んでいる側である。また、相境界には積層欠陥がないと考えられるため、この境界にはダイマーが形成されていることになる。従って、この境界に沿った領域では新たなレストアトムの増加はない。一方、左側のドメインとの境界（点線）では、接しているハーフユニットは積層欠陥を含んでいない。また、相境界も積層欠陥を含んでおらず、境界に沿った領域にはダイマーは形成されないと考えられ、その結果として、境界に沿った領域に新たなレストアトム（図2.10中の濃灰色の丸）が形成されることになる。さらに、境界に沿って存在する 7×7 構造のアドアトムに注目すると、センターアドアトムはコーナーアドアトムに比べ通常の 7×7 構造においても電荷の移動量が多いのであるが、この境界に沿って新たにレストアトムが形成されたことによって、より多くの電荷移動が起こると予想される。従って、このような相境界においては、積層欠陥を含まない構造が隣接している構造を実現していることになる。

そこで、上記の電荷の移動を利用した構造解析モデルを利用すると、STMを用いて占有状態を観察した場合には、相境界に沿ったセンターアドアトム（図2.10中の黒丸）は電子密度が低いいため、暗く観察されると予想できる。一方、非占有状態ではアドアトムの配列構造が解析できることから、Si(111)表面のアドアトムのSTM像のバイアス依存性を解析することにより、最表面のアドアトムの配列構造に加えレストアトムを含む下層の構造が解析可能になると考えられる。従って、これまでのSTMによる解析が表面第一層を対象としたものであったのに対し、このモデルを利用することにより、STMでは観察されない下層におけるダイマー構造ならびにレストアトムの有無を解析することが可能になる。

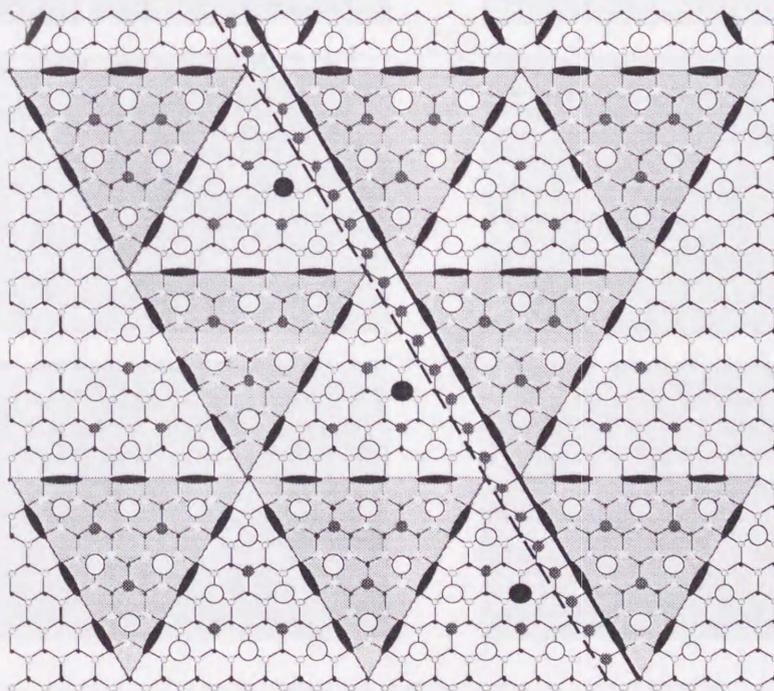


図 2.10 Si(111)- 7×7 相境界のモデル図

2-4-1-2 7×7相境界における構造解析モデルの検証

ここでは、前節で提案した電荷移動を利用した構造解析モデルの有用性を検討するために、実際にSTMを用いてSi(111)-7×7構造の相境界(DB: domain boundary)の解析を行った。まずはじめに、相境界のバイアス依存性について検討を行う。図2.11は、ドメインバウンダリーのSTM像のバイアス電圧依存性である。(a)–(f)はそれぞれサンプルバイアス(V_s)が-0.5V、-1.0V、-1.5V、-2.0V、1.0V、2.0Vで得られた像である。まず V_s が正、すなわち非占有状態のSTM像では、観察されている原子の明るさはサンプルバイアスに依存せず全て等しくなっている。一方、 V_s が負すなわち占有状態では、サンプルバイアスが-0.5Vの場合、境界中のアドアトムは暗くなり、 V_s が-1.0、-1.5、-2.0Vと増加するにつれアドアトムが徐々に明るく観察されるようになる。相境界では、先程述べたように新たなレストアトムの増加が考えられるため、境界中のアドアトムのダングリングボンドでは、電子密度が他の通常の7×7のそれに比べて低くなっているため、占有状態では暗く観察されている。また、占有状態におけるSTM像のバイアス依存性は、7×7表面におけるレストアトムの電子準位を考慮することにより説明できる。レストアトムのダングリングボンドに対応する準位はフェルミレベルの下側約0.8Vに存在している。従って、この準位よりもフェルミ準位に近い準位(0~0.8V)に存在している電子はレストアトムへ移動していることがわかる。よって、-0.8Vよりも低い電圧である-0.5Vでは、境界中のアドアトムは暗く観察

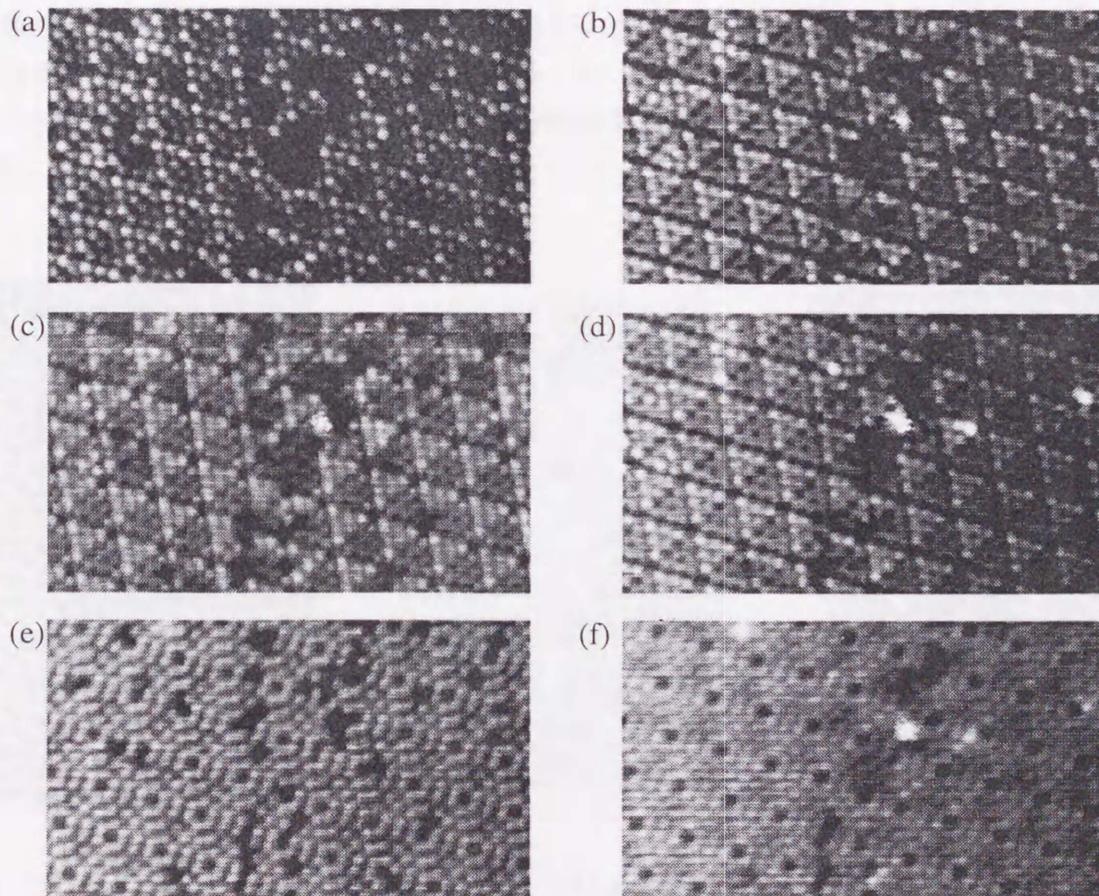


図 2.11 Si(111)-7×7相境界のSTM像のサンプルバイアス依存性
(a) -0.5V, (b) -1.0V, (c) -1.5V, (d) -2.0V, (e) 1.0V, (f) 2.0V ((a)-(f) 全て $I_t=0.3\text{nA}$)

されるが、サンプルバイアスが-1.0Vから-2.0Vと増加するにしたがって境界中のアドアトムの明るさが増してくる。以上の結果から、我々が提案した電荷の移動を利用した解析モデルを用いると、相境界のSTM像のバイアス依存性をよく説明できることが明らかになった。続いて、実際に相境界構造の解析に適用することを試みる。

図2.12(a)は非占有状態 ($V_s=2.0\text{V}, I_t=0.3\text{nA}$) のSi(111)- 7×7 表面のSTM像である。図中A-AにDBが存在する。図2.12(b)は、このSTM像をもとに境界領域の下地が積層欠陥を持たないとして構成した境界近傍の構造モデルの例である。ここで、 7×7 構造のうちどちらのハーフユニットに積層欠陥が含まれるかが重要であるが、これは後に示す被占有状態のSTM像からわかり、この場合は上側のハーフユニットに積層欠陥が含まれることになる。まずモデル図を詳細に検討していくと、B-Bで示した左側の境界では、積層欠陥層(F)と通常の積層(U)とが接しているため、境界にはダイマーが形成されたまま残されており、下層のダングリングボンドの数も少ない。従ってこの境界に沿って存在しているアドアトムからの電荷の移動はそれ程多く無いと考えられる。しかし、C-Cに沿った右側の境界では、U同士が接していることからダイマーが壊れ、新たなレストアトムの形成がみられる。特に境界に接している通常の 7×7 構造のU側を見ると、新たなレストアトムの形成による電荷の移動量の増大により、C-Cに沿ったセンターアドアトムがより暗くなることが示唆される(モデル中に矢印で示す)。一方、図中Eの広がった境界部分においても、アドアトム周辺のダングリングボンドの数が増加し、電荷の移動量も増すものと期待される。図2.12(c)は、(a)と同じ場所の占有状態 ($V_s=-2.0\text{V}, I_t=0.3\text{nA}$) のSTM像である。先ほどのモデルとSTM像とを比較すると、まず矢印に示したアドアトムは、占有状態のSTM像においても暗くなっていることがわかる。また、広がった境界部分でも、アドアトムが暗くなっている。従って、以上のモデル図からの解析の結果は、STM像におけるアドアトムの明暗の様子を非常によく説明している。

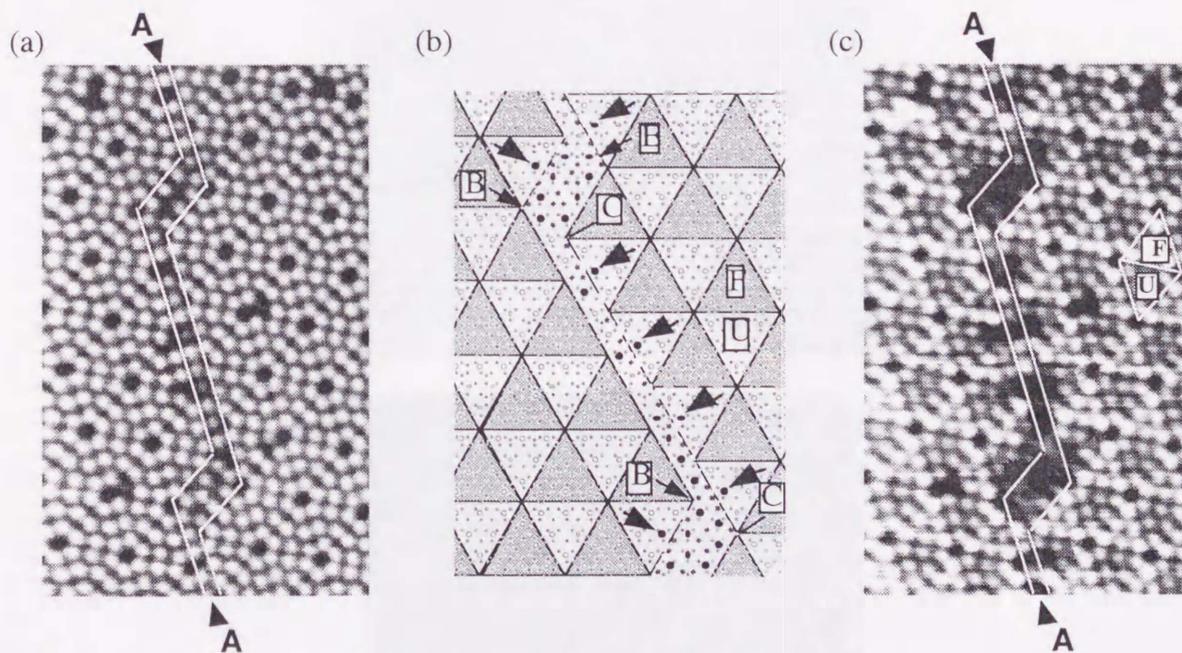


図 2.12 (a) Si(111)- 7×7 相境界の非占有状態のSTM像 ($V_s=2.0\text{V}, I_t=0.3\text{nA}$)
 (b) (a)を元にした構造モデル、(c) (a)と同じ場所の占有状態のSTM像 ($V_s=-2.0\text{V}, I_t=0.3\text{nA}$)

さらに、DAS構造を考慮すると、より位相のずれが少ないドメインバウンダリーの形成が可能になる。図2.13(a)は、境界に 7×7 のハーフユニットに代わり、同様のDAS構造をもつ 5×5 のハーフユニットを導入した場合の模式図である。この場合、境界ではダイマーは残っており、また 5×5 中のアドアトムの周りにはレストアトムが1つのため、 7×7 におけるコーナーアドアトムと同様の電荷移動があると考えられる。一方、境界に沿った 7×7 のハーフユニットを見ると、 5×5 という小さいユニットが入ることによって、 7×7 中のアドアトムがなくなり、レストアトムが増加し、このコーナーホールに近接している領域は、電荷の移動量が増大しSTM像では暗く観察されることが考えられる。実際STM像を見ると(図2.13(b); $V_s = -2.0V$, $I_t = 0.3nA$)、 5×5 のハーフユニットは、 7×7 のコーナーアドアトムと同様の明るさで観察されており、またコーナーホールの近傍は暗くなっていることがわかる。

以上の結果から、本研究で提案した構造解析モデルは、DAS構造において、最表面の原子の配列構造だけでなく、下層まで含めた構造解析に有効であることが明らかになった。

また、図2.14に高温フェイズの 1×1 構造についてのバイアス電圧依存性を示す。非占有状態の像(図2.14(a))では、 1×1 構造中のアドアトムは 7×7 構造のアドアトムと同様の明るさで観察されているが、占有状態の像(図2.14(b)及び(c))では、約 $-0.8V$ までは暗くなっている。従って高温 1×1 構造についても、ドメインバウンダリーと同様の電荷移動の様子が観察された。従って上記の電荷移動を利用した構造解析モデルが、高温 1×1 構造の解析にも適用できることが明らかになった。

そこで、次に急冷した表面に対してこのモデルを適用することにより、DAS構造の安定性の解析を試みた。

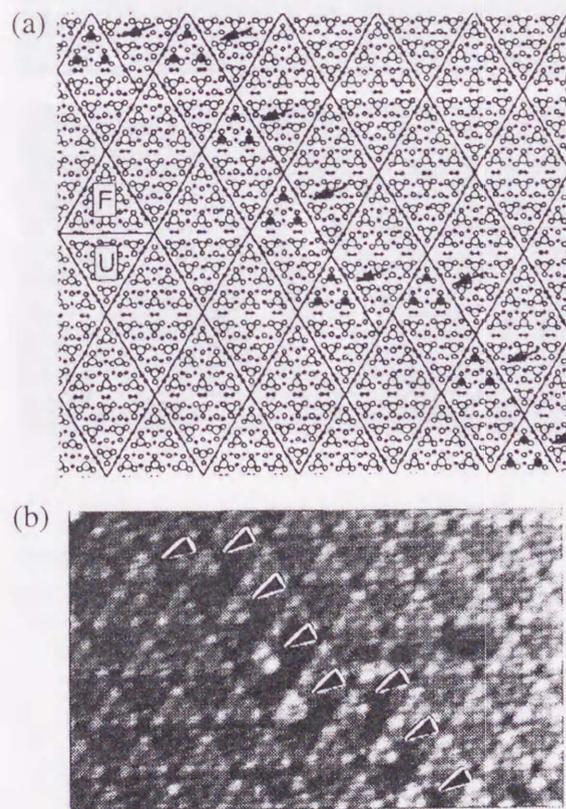


図 2.13 (a) 5×5 構造のハーフユニットを導入した場合の相境界のモデル図
(b) STM 像 ($V_s = -2.0V$, $I_t = 0.3nA$)

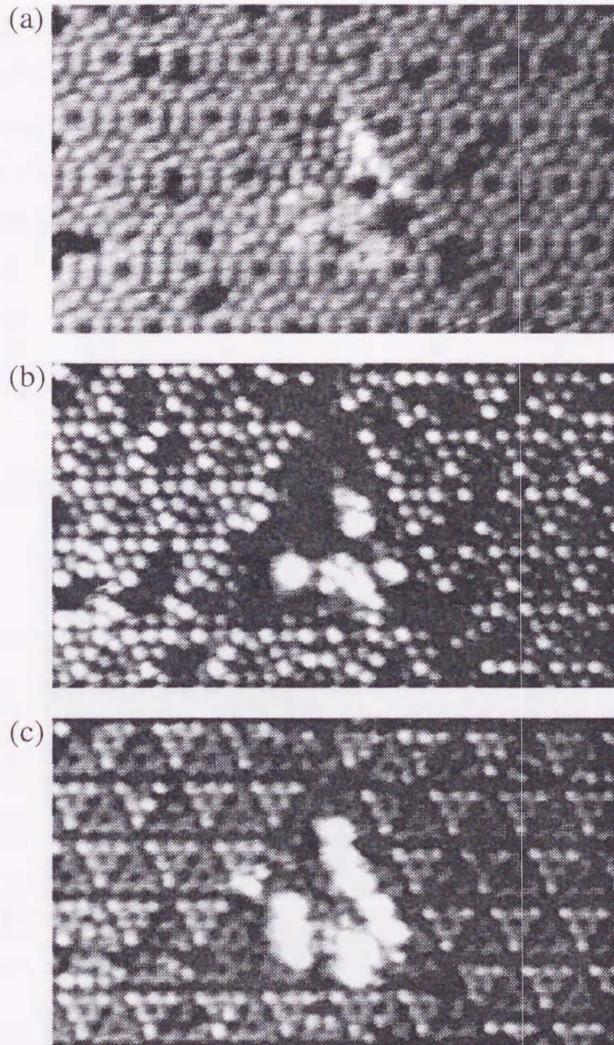


図 2.14 disordered 1×1 構造の STM 像のサンプルバイアス依存性
(a) 1.0V, (b) -0.5V, (c) -1.0V ((a)-(c) 全て $I_t=0.3\text{nA}$)

2-4-2 急冷した Si(111)表面の解析

2-4-2-1 急冷した Si(111)表面における DAS 構造の形成過程の解析

2-2-2節で述べたように、急冷した表面において観察される高温相は、 7×7 構造の形成過程の初期段階を示すものと考えられるため、急冷した Si(111)表面を原子スケールで詳細に調べることが重要である。しかし、これまでは急冷した Si(111)表面に対して、DAS 構造の形成過程という観点から詳しい解析がなされた例はほとんどない。そこで、われわれはまず、急冷した Si(111)表面について、DAS 構造の形成過程と安定性という観点から詳細な解析を行う。図 2.15(a)は急冷した Si(111)表面の STM 像の例である ($V_s=2.0\text{V}$, $I_t=0.3\text{nA}$)。 7×7 構造に加え高温相の 1×1 構造が急冷により凍結されたとと思われる disorder 構造が観察されている。最初に 7×7 構造と disorder 構造との境界に注目してみる。図 2.15(b)は 7×7 構造と disorder 構造との境界の部分 (図 2.15(a)中の四角)を拡大したものである。図中に境界を白色の実線で示してある。STM 像から、 7×7 構造と disorder 構造との境界には、図中にドットで示すように完全なコーナーホールが形成されているのがわかる。このことから、 7×7 構造の形成過程においては、コーナーホールが重要な役割を果たしていることが示唆される。

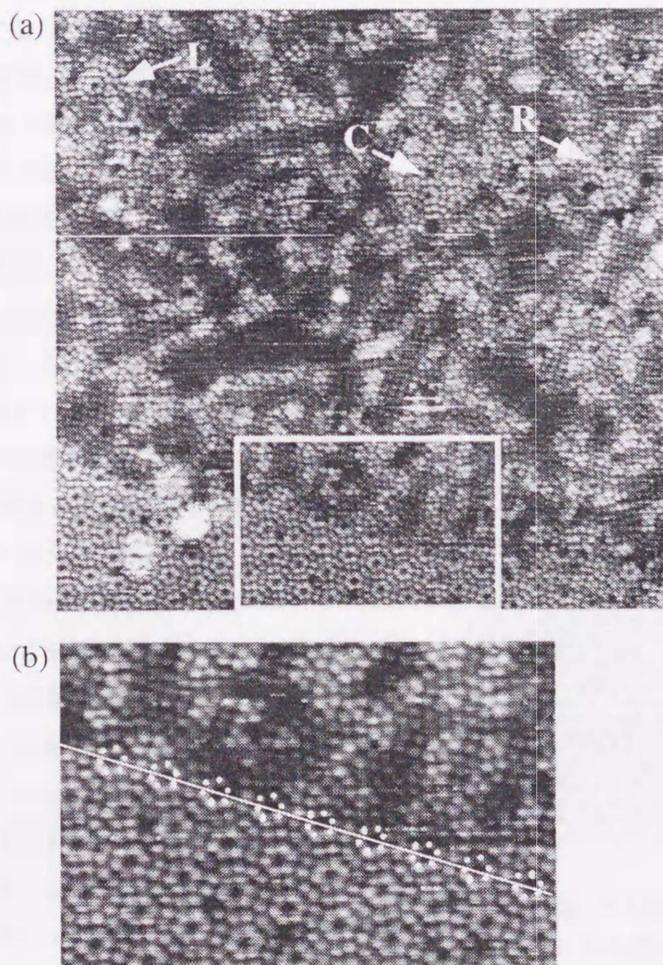


図 2.15 (a) 急冷した Si(111)表面の STM 像 ($V_s=2.0\text{V}$, $I_t=0.3\text{nA}$)
 (b) (a)中の四角で囲んだ部分の拡大図

さらにDAS構造の形成過程をより詳細に解析するために、次に disorder構造を詳細に調べてみる。図2.15(a)中に矢印で示したように、disorder構造中には、いくつかのDAS構造のフラグメントが存在している。図2.16(a)は図2.15(a)中に示したCの矢印の部分の拡大図である。また、この構造を模式的に描いたのが図2.16(b)と(c)である。両モデルのうち、図2.16(b)は積層欠陥を含まない、図2.15(c)では積層欠陥を含んだ構造である。両モデルともSTM像により得られたアダトムの配列をよく再現している。しかし2-3-1で述べたように、積層欠陥を含まない構造を仮定した場合、表面に存在するダングリングボンドの数が通常のDAS構造に比べ多くなってしまい、このような構造は不安定で実際には存在し得ないと考えられる。従って、図2.16(a)のSTM像を説明するためには、図2.16(b)に示した構造よりも積層欠陥を含んだ図2.16(c)の構造の方がより適切であることがわかる。さらに、図2.16(c)中に矢印で示してあるように、このDASフラグメントの積層欠陥を含むハーフユニット(FH)とdisorder構造の境界には、DAS構造のハーフユニットとしては不完全な構造が形成されている。もし、不完全なFHが急冷によってDAS構造の形成途中で凍結された構造であるとする、積層欠陥はコーナーホールからSi-Siの結合が順番にくみ代わりながら形成されていくことになる。この様な考えに基づくと、コーナーホールの形成が7×7構造の形成の引き金となると考えられる。

もし、コーナーホールの形成が7×7構造の形成の引き金となっているならば、一つのコーナーホールを共有して形成されているDAS構造のフラグメントが存在していると予想される。図2.17はその例を示したものである。図2.17(a)及び(b)はそれぞれ、図2.15(a)中に示したLの矢印の部分の拡大図及びその模式図である。先の議論で述べたように、モデル図は積層欠陥を含んだものになっている。STM像及びモデル図から、DAS構造はコーナーホールから成長しているのがわかる。さらに、モデル図の中に矢印で示したFHとdisorder構造との境界の構造が、図2.16及び図2.17ともに類似していることがわかる。また、図2.16(a)ではDASフラグメントは全て7×7構造で構成されていたが、図2.17に示したSTM像では7×7以外の構造である5×5構造がコーナーホールを共有して形成されている。さらに、図2.15(a)中にRで示したフラグメントでは、9×9構

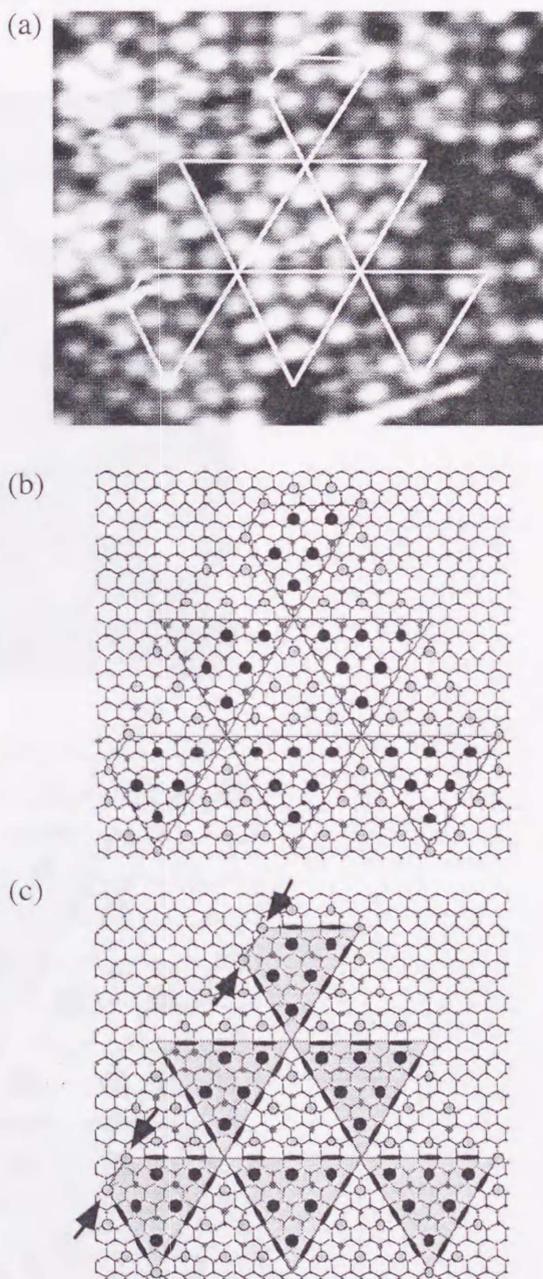


図2.16 (a) 高温1×1構造中に存在するDAS構造のフラグメントの拡大図(図2.15(a)中のCの矢印)

(b), (c) 図2.15(a)に示した構造のモデル図 ((b) 積層欠陥を含まない、(c) 積層欠陥を含む)

造も7×7構造とともに1つのコーナーホールを共有して形成されている。以上の結果は、コーナーホールの形成が引き金となり、Si-Siの結合が順番にくみ代わりながら成長していくという7×7構造の成長モデルは、7×7構造だけでなく、すべてのDAS構造の成長モデルとして適用できることを示している。

7×7構造は表面数層を含む再配列構造を持つため、下層まで含めた構造解析が重要であるが、これまでは、アトムの配列構造をもとに急冷した表面の解析を行ってきた。そのため積層欠陥の有無等の下層の構造は、表面のダングリングボンドの数等から仮定したに過ぎない。そこで、次に2-3節で提案した構造解析モデルを用いて、DAS構造の形成過程を下層まで含めて詳細に解析する。

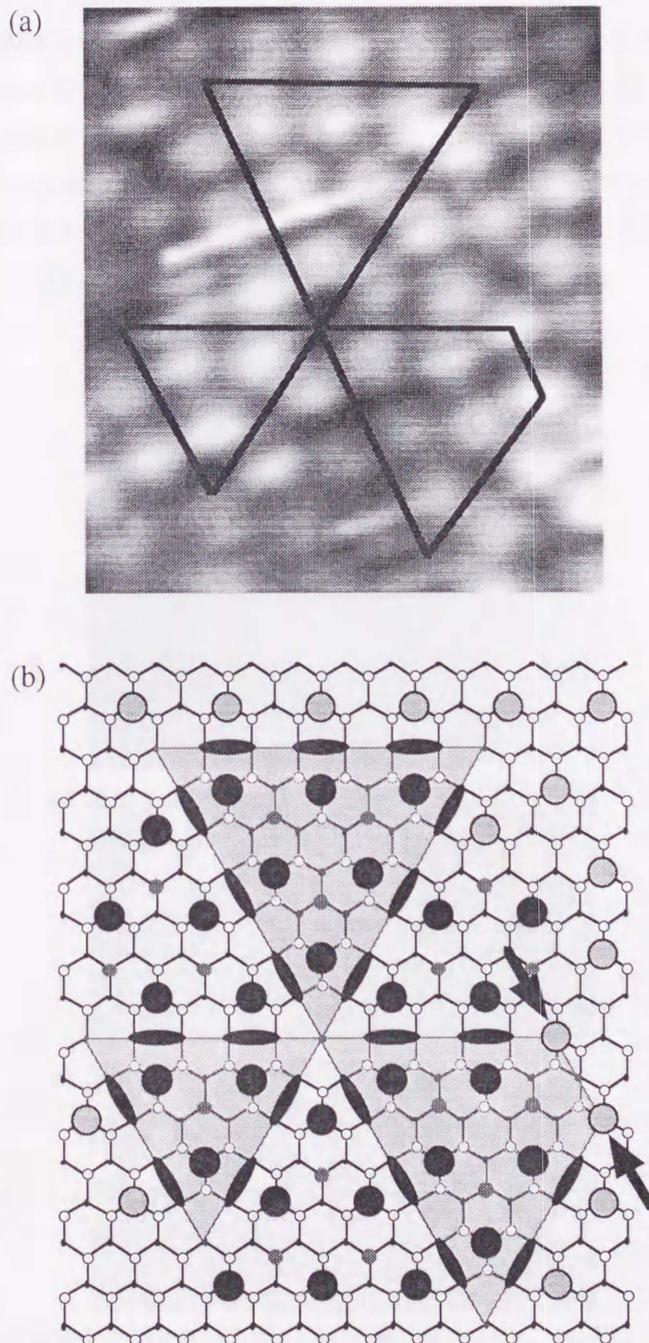


図 2.17 (a) 図 2.15(a) 中に示した L の矢印の部分の拡大図及び (b) その模式図

2-4-2-2 下層まで含めた DAS 構造の形成過程及び安定性の解析

図 2.18(a) は、クエンチした Si(111) 表面の STM 像である ($V_s = -2.0\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)。図 2.15 と同様、 7×7 構造に加え高温相における disorder 構造が観察されている。まず、この 7×7 構造と disorder 構造との境界に注目してみる。境界領域の拡大図を図 2.18(b) 及び (c) に示す。ここで、(b) は非占有状態 ($V_s = 0.5\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)、(c) は占有状態 ($V_s = -0.5\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$) の STM 像である。まず、図 2.18(b) に示す非占有状態の STM 像をみると、2-4-2-1 節の STM 像と同様、境界にはコーナーホールが存在しているのがわかる。もし、この境界及びコーナーホールにダイマーが存在しているのなら、我々の構造解析モデルに基づくと、占有状態の STM 像においても境界に沿って存在しているアドアトム及びコーナーホールを形成しているアドアトムは明るく観察されるはずである。実際に、占有状態の像を見ると、図 2.18(c) に示すようにそれぞれのアドアトムが占有状態の STM 像においても明るく観察されていることがわかる。従って、境界領域には積層欠陥を含んだ、すなわち完成されたコーナーホールが存在していることがわかる。よって、コーナーホールが DAS 構造の形成過程において重要な役割を果たしていることが理解できる。このことをより詳細に解析するために、次に disorder 構造の中を詳細に調べてみる。

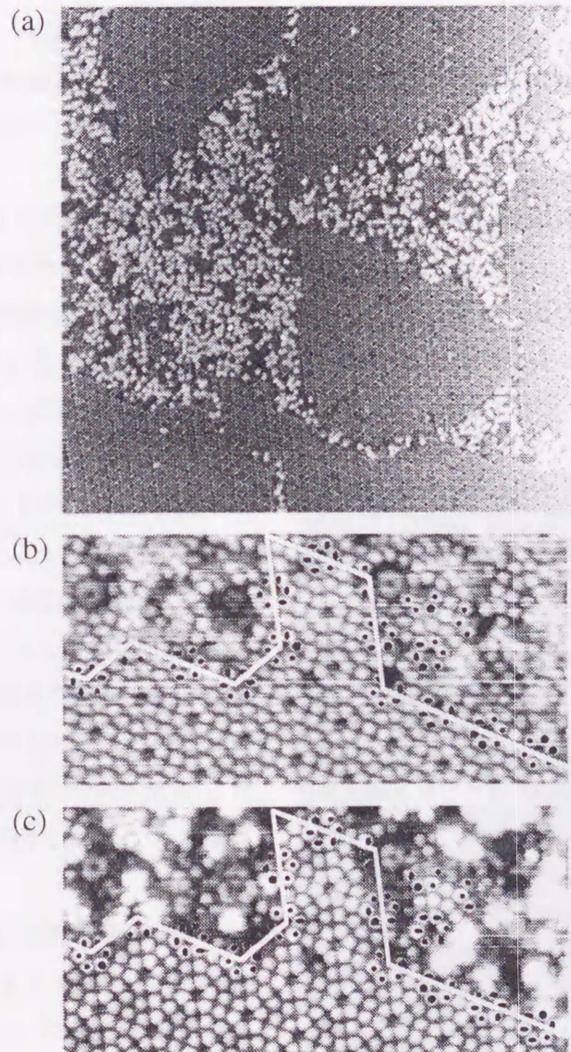


図 2.18 (a) 急冷した Si(111) 表面の STM 像 ($V_s = -2.0\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)
 (b), (c) 7×7 構造と disorder 構造との境界の拡大図：
 (b) は非占有状態 ($V_s = 0.5\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)、(c) は占有状態 ($V_s = -0.5\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)

図2.19はDAS構造とdisorder構造とが混在する領域の非占有状態のSTM像である ($V_s=2.0V, I_t=0.3nA$)。7×7構造の他に、5×5、9×9、11×11といった様々なDAS構造が存在している。まず、それぞれのDAS構造のサンプルバイアス依存性について考察する。図2.20(a)–(d)は5×5、7×7、9×9、11×11それぞれのDAS構造の模式図である。7×7構造については2-2節で述べた通り、最表面に存在しているアドアトムは、センターアドアトムとコーナーアドアトムの2種類に分けられる。センターアドアトム、コーナーアドアトムそれぞれのまわりにはレストアトムが2個及び1個存在している。一方、7×7よりも小さなユニットの5×5構造では、それぞれのアドアトムのまわりには1個のレストアトムしか存在していない。すなわち、5×5のユニット中のアドアトムは7×7構造でのコーナーアドアトムに対応している。また7×7構造よりも大きなユニットである9×9、11×11構造では、ハーフユニットの境界に沿って存在しているアドアトム (7×7構造でのセンターアドアトム及びコーナーアドアトム) に加え、そのハーフユニットの内側に9×9では1個、11×11では3個のアドアトムが存在している (図中黒丸)。これらのアドアトムのまわりにはレストアトムが3個存在している。従って、アドアトムからレストアトムへの電荷の移動を考慮した構造解析モデルを利用すると、5×5構造中のアドアトムは占有状態のSTM像においても明るく観察され、また、9×9、11×11構造のアドアトムのうち、それぞれのハーフユニットの内側に存在している1個及び3個のアドアトムは、占有状態のSTM像では暗くなることが予想される。さらに、各々のDAS構造とdisorder構造との境界にダイマーが形成されているとすると、境界に沿ったアドアトムが占有状態のSTM像においても明るく観察されるはずである。

図2.21は、各々のDAS構造の非占有状態 (左側; $V_s=2.0V, I_t=0.3nA$) 及び占有状態 (右側; $V_s=-0.5V, I_t=0.3nA$) のSTM像である (図2.21(a), (b); 5×5, (c), (d); 7×7, (e), (f); 9×9, (g), (h); 11×11)。図2.21(b)から、構造解析モデルから予想されたように、5×5構造のアドアトムは占有状態においても明るく観察されている。また、図2.21(f)及び(h)から、9×9、11×11構造のアドアトムのうち、それぞれのハーフユニットの内側に存在している1個及び3個のアドアトムは、占有状態のSTM像では暗くなっていることがわかる。さらに各々のDAS構造とdisorder構造との境界に注目すると、境界に沿ったアドアトムが、占有状態のSTM像においても明るく観察されていることから、これらの境界にはダイマーが存在していることがわかる。以上の結果からも、我々が提案したアドアトムからレストアトムへの電荷の移動を利用した構造解析モデルが急冷したSi(111)表面の解析にも有用であることが示された。

図2.22は、図2.19中に矢印で示した部分を拡大したもので、(a)は非占有状態 ($V_s=2.0V, I_t=0.3nA$)、(b)は占有状態 ($V_s=-0.5V, I_t=0.3nA$) のSTM像である。非占有状態のSTM像 (図2.22(a)) から、7×7、9×9、11×11構造のハーフユニットがコーナーホールを

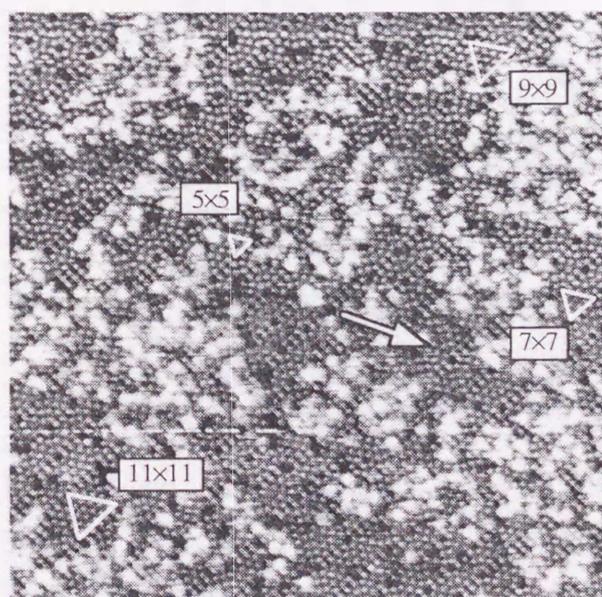


図2.19 DAS構造とdisorder構造とが混在する領域のSTM像 ($V_s=2.0V, I_t=0.3nA$)

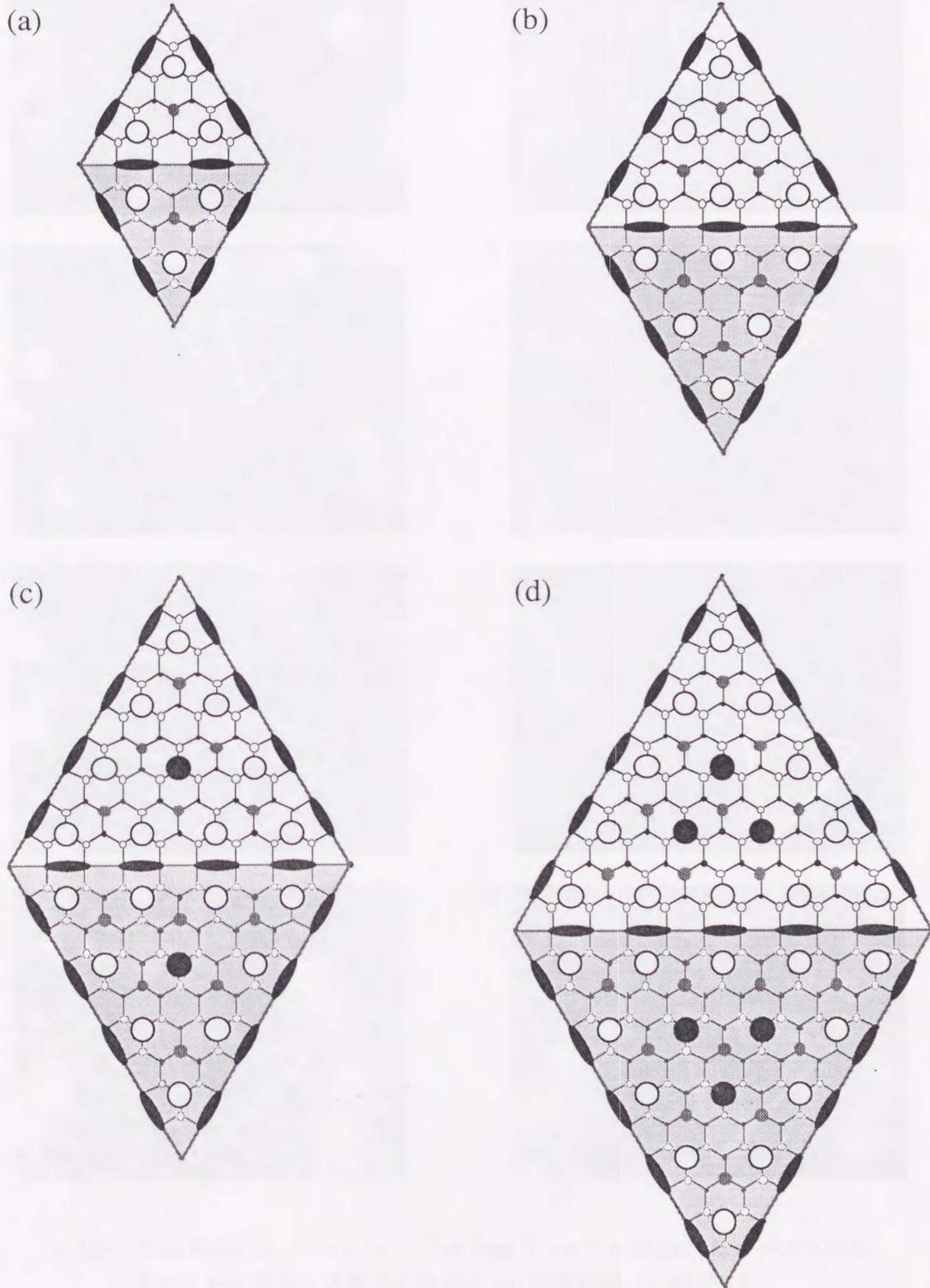


図 2.20 (a) 5×5 、(b) 7×7 、(c) 9×9 、(d) 11×11 構造の模式図

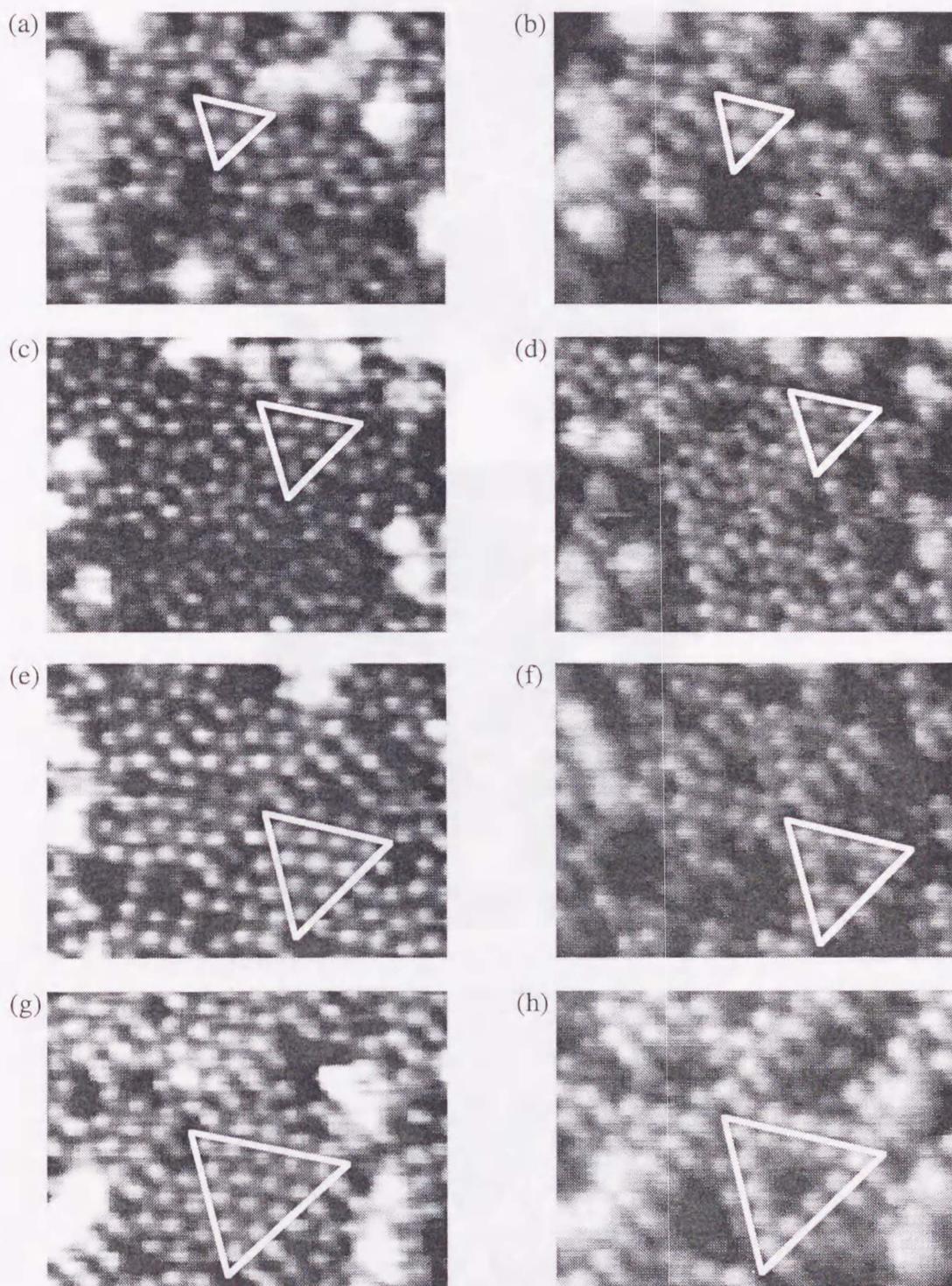


図 2.21 DAS 構造のサンプルバイアス依存性 (トンネル電流(I_t) はすべて 0.3nA)
 5×5 ((a) 非占有状態 ($V_s=2.0V$), (b) 占有状態 ($V_s=0.5V$))
 7×7 ((c) 非占有状態 ($V_s=2.0V$), (d) 占有状態 ($V_s=0.5V$))
 9×9 ((e) 非占有状態 ($V_s=2.0V$), (f) 占有状態 ($V_s=0.5V$))
 11×11 ((g) 非占有状態 ($V_s=2.0V$), (h) 占有状態 ($V_s=0.5V$))

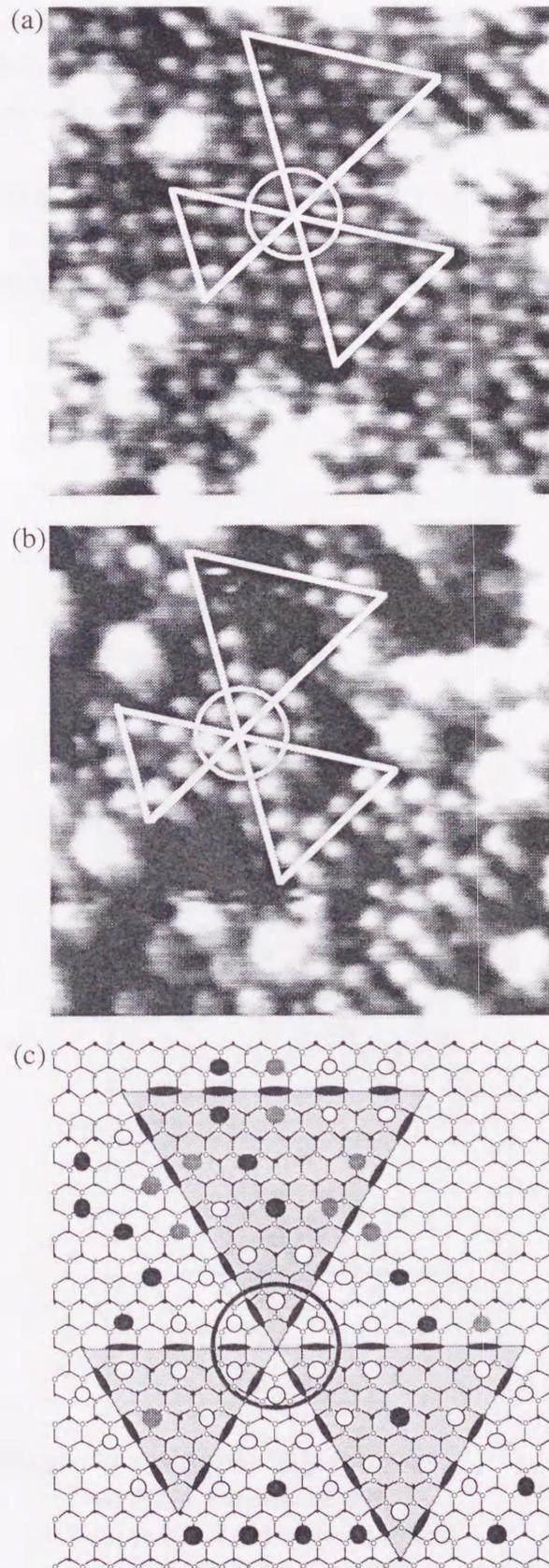


図 2.22 図 2.19 中に矢印で示した部分の拡大図
 (a) 非占有状態 ($V_s=2.0\text{V}$, $I_f=0.3\text{nA}$)、(b) 占有状態 ($V_s=-0.5\text{V}$, $I_f=0.3\text{nA}$)、(c) 模式図

共有して存在しているのがわかる。さらにそれぞれのハーフユニットの境界に沿って存在しているアドアトムは、占有状態のSTM像（図2.22(b)）においても明るく観察されている。従って我々の提唱した構造解析モデルから、これらのDAS構造のハーフユニットの境界にはダイマーが存在し、これらのハーフユニットは積層欠陥を含んだものであることがわかる。以上の結果をもとに構造を模式的に示したのが図2.22(c)である。

以上の結果から、DAS構造の形成過程について考察する。図2.23(a)－(d)は形成過程を模式的に描いたものである。コーナーホールの形成が 7×7 構造の形成の引き金となると考えられることから、まず最初に高温相の中に、積層欠陥を含む完全なコーナーホールが形成される（図2.23(a)→(b)）。次にコー

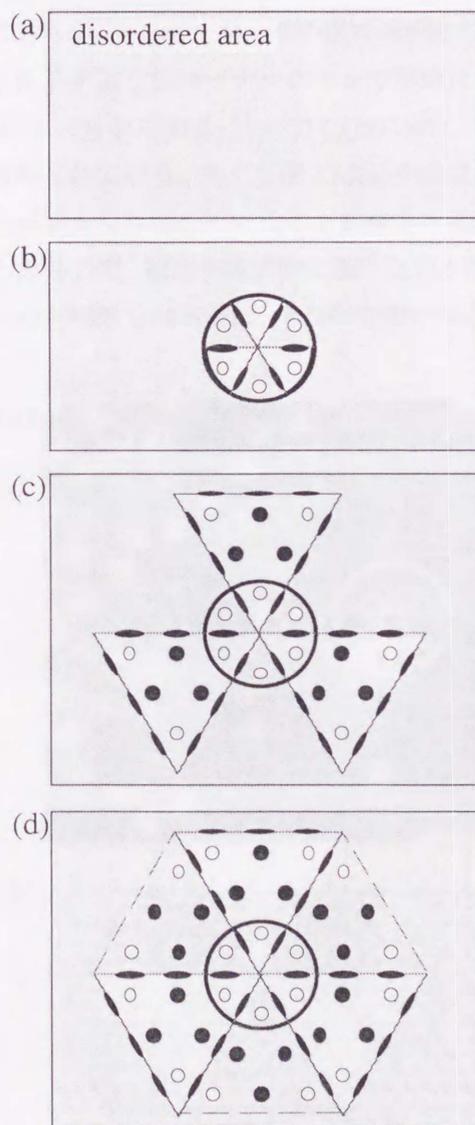


図2.23 DAS構造の形成過程のモデル図
 (a) 高温 1×1 disorder 構造
 (b) 完全なコーナーホールの形成
 (c) 積層欠陥を含むDAS構造のハーフユニットのコーナーホールからの成長
 (d) DAS構造の完成

ナーホールからDAS構造のうち、積層欠陥を含むハーフユニット (FH) が形成されていく (図2.23(c))。最後に次のコーナーホール及びFHが形成され、DAS構造が完成する (図2.23(d))。この様な過程に基づく、未完成のFHも急冷したSi(111)表面上で存在しうるはずであるが、実際、我々はこの様な構造をSTMによって観察している。図2.24(a)は、未完成のFHのSTM像である ($V_s = -2.0\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)。また、その構造の模式図を図2.24(b)に示す。

以上の結果からコーナーホールが非常に重要であることが明らかにされてきたが、最後にどの様にしてこの様な安定なコーナーホールの形成が起こるかについて考察する。これまでコーナーホールの形成過程として、Ohdomariは酸素原子がSi-Siのボンド間に入り構造を安定化させ、コーナーホールの形成が行われるというモデルを提案している [37]。しかしながら、コーナーホールに酸素原子が存在しているか否かは未だ明らかにされておらず、コーナーホールの形成過程については未だ不明な点が多いと言える。そこで、今回我々は以下に示すようなコーナーホールの形成についての考察を行った。

図2.25(a)はクエンチした表面のSTM像である ($V_s = 2.0\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)。図2.15、2.18(a)及び2.19と同様、 7×7 構造及びdisorder構造が観察されている。加えて図2.25(a)中には、○で示すようにdisorder構造中にコーナーホールのような構造が数多く存在しているのが観察された。図2.25(b)はそのコーナーホールと類似した構造の一つを拡大したもので、構造を模式的に描いたのが図2.25(c)である。これらの図から明らかなように、コーナーホールと類似した構造は、3つの位相の異なる $c(2 \times 8)$ 構造の境界に多く存

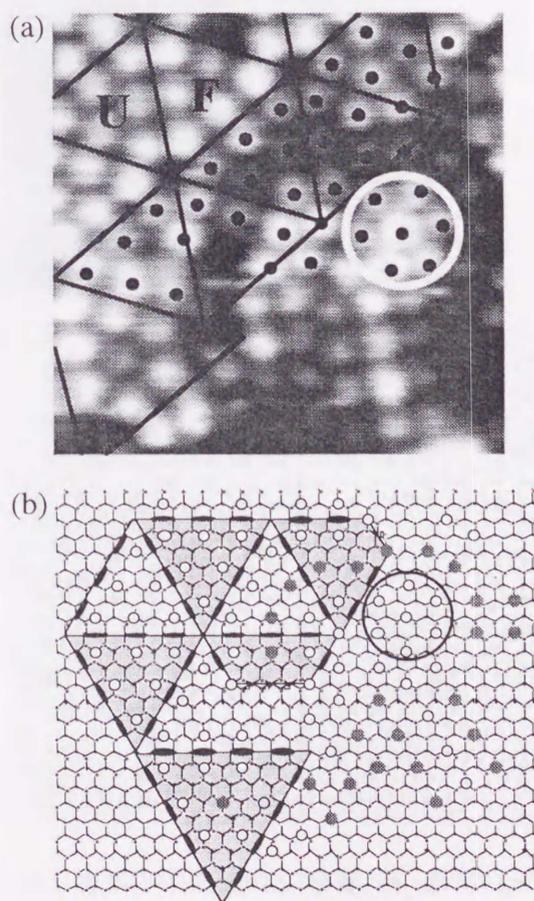


図2.24 (a) 未完成のFHユニットの占有状態のSTM像 ($V_s = -2.0\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)、(b) 模式図

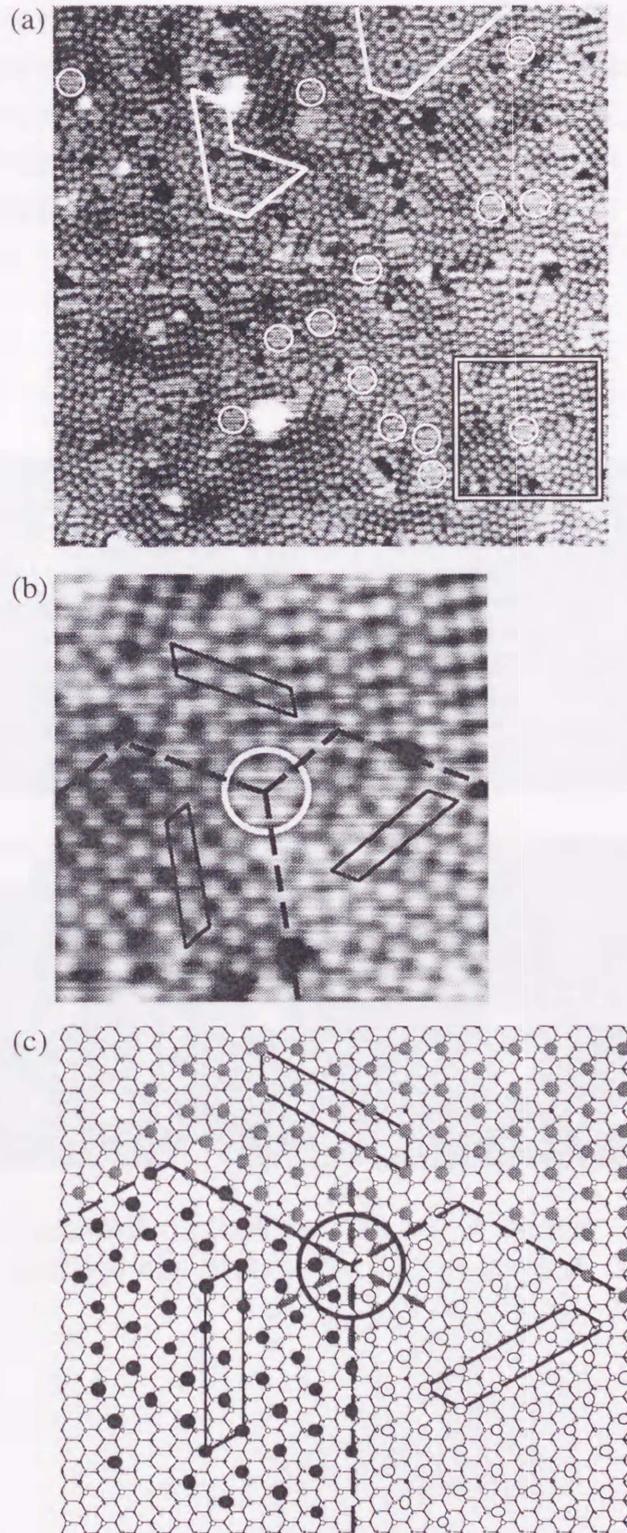


図 2.25 (a) 急冷した Si(111)表面の STM 像 ($V_s=2.0\text{V}$, $I_t=0.3\text{nA}$)
 (b) disorder 構造中に存在する コーナーホールと類似した構造の拡大図
 (c) (b)の模式図

在している。以上の結果から、コーナーホールの形成過程について考察すると、コーナーホールの形成は3つの位相の異なる $c(2 \times 8)$ 構造の境界領域で起こり、DAS構造は $c(2 \times 8)$ 構造中に形成されていく可能性がある。また、下層まで含めた解析を行うためには、これらの構造のSTM像のサンプルバイアス依存性をとることが必要である。このコーナーホールと類似した構造の非占有状態におけるSTM像は、図2.24(a)中に丸で示したように 7×7 構造とdisorder構造との境界領域、すなわち 7×7 構造のドメインに隣接した領域では観察されている。しかしながら、disorder構造中に孤立して存在している構造については、disorder構造における電子密度が低いため、負のサンプルバイアスでのSTM観察が困難であった(図2.26(a), (b))。

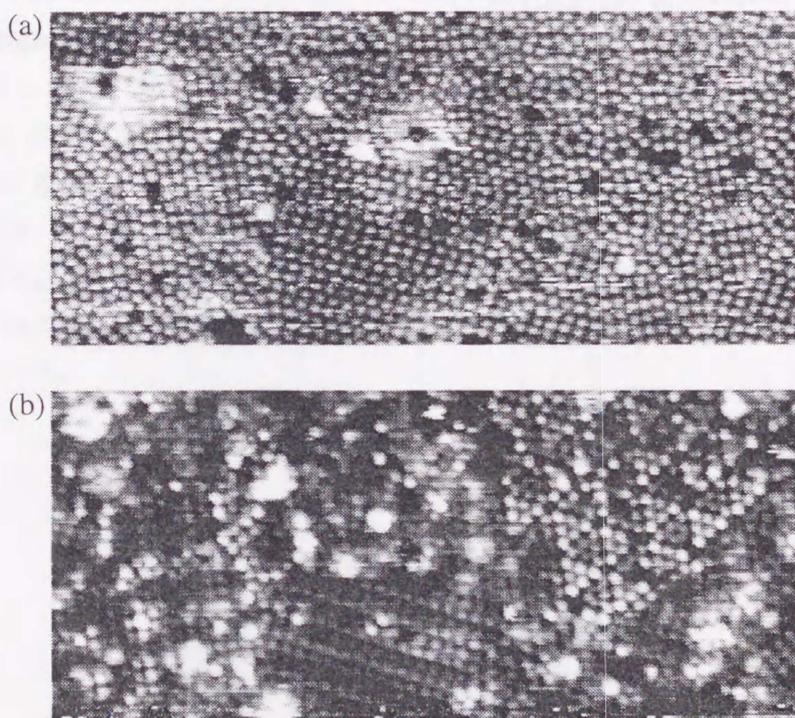


図 2.26 disorder 構造の STM 像のサンプルバイアス依存性
(a) 非占有状態 ($V_s=2.0\text{V}$, $I_t=0.3\text{nA}$)、(b) 占有状態 ($V_s=-2.0\text{V}$, $I_t=0.3\text{nA}$)

2-4-2-3 下層まで含めた構造解析モデルのステップへの応用

最後に、我々が提案した下層まで含めた構造解析モデルの、Si(111)表面上のステップへの適用を試みる。2-2-3節で述べたように、ステップの詳細な構造を調べることは 7×7 構造の形成過程を知る上でも重要であると考えられる。図2.27はSi(111)表面におけるステップの非占有状態のSTM像である ($V_s = -2.0\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)。ステップの上側及び下側のテラスの 7×7 ユニットをそれぞれ、黒色の点線及び白色の実線で描いている。上側のテラスと下側のテラスの 7×7 のユニットが、ステップで一致していないのがわかる。先に述べたように、通電加熱の場合には、Beckerらの報告によると、ステップの上下で 7×7 のユニットがうまく整合する構造のみがSTMにより観察されている[24]。また、Wangらは試料の裏面から電子を照射してサンプルを加熱させた時には、様々なタイプのステップが現れることを示している[25]。しかしながら、今回の我々の実験ではサンプルは通電加熱を行っているにもかかわらず、Wangらが示したステップのモデルの5U[25]に対応する構造が観察された。このことは、サンプルの加熱方法がステップの構造に影響を与えているというWangらの結果とは一致しない。ステップの下段における構造については、エレクトロマイグレーションの効果等を含めたより詳細な実験が必要であり将来の課題とする。一方、図2.27はサンプルバイアスが負において得られたSTM像であるが、この場合でもアドアトムが明るく観察されていることから、我々が提案した下層まで含めた構造解析モデルを適用すると、ステップに沿った上側のテラスにおいてもFHが完全に形成されていることがわかる。一方、UHは完全には形成されていない。このことから、FHはステップ端においても安定で、 7×7 構造の形成においては、FHの形成が重要であることがわかり、このことは我々の提案した 7×7 構造の形成モデルとも一致している。

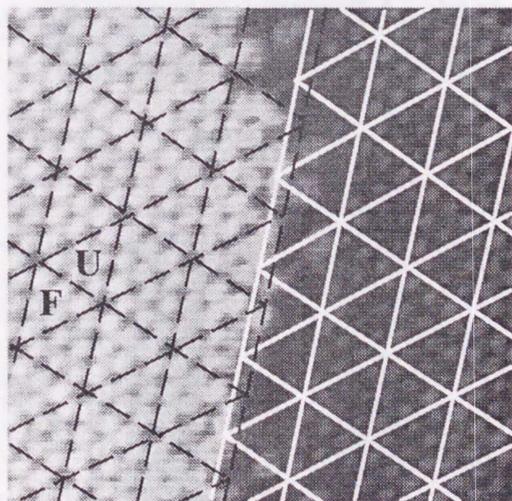


図2.27 Si(111)表面のステップのSTM像 ($V_s = -2.0\text{V}$, $I_t = 0.3\text{nA}$)

2-4-3 HBO₂ 照射による7×7崩壊過程の解析

上記結果を基に、DAS 構造の安定性におけるコーナーホールの役割をさらに明らかにする目的で、Si(111)-7×7 表面にB原子を吸着させることによって、7×7 構造の崩壊過程の解析を行った。Bを用いた理由は、以下に述べるように、今回、新しく見いだしたBの特性を利用するためである。

2-2-4で述べたように、Si(111) 表面への金属吸着について、これまで報告されているほとんどすべての原子あるいは分子は積層吸着の初期において欠陥を含むハーフユニット (FH: Faulted Half unit) と選択的に反応しているのがわかる。しかしながら、吸着の初期においてFHに選択的に反応してしまうと、積層欠陥を含んだ構造を選択的に壊してしまうため、これまで報告されている原子・分子では下層まで含めたDAS 構造の安定性を解析するのは困難であると考えられる。従って、下層まで含めたDAS 構造の安定性を解析するためには、吸着の初期において積層欠陥構造を壊さずに反応する物質を用いることが必要となる。図2.28(a)は、HBO₂を用いたB吸着の初期 (HBO₂照射時間: 3分) におけるSTM像 ($V_s = -1.0V, I_t = 1.0nA$) である。照射時間が3分の場合では、表面は7×7 構造で覆われているが、一部反応が起こりSTM像で暗く観察されているアドアトムが存在している。これらの反応したアドアト

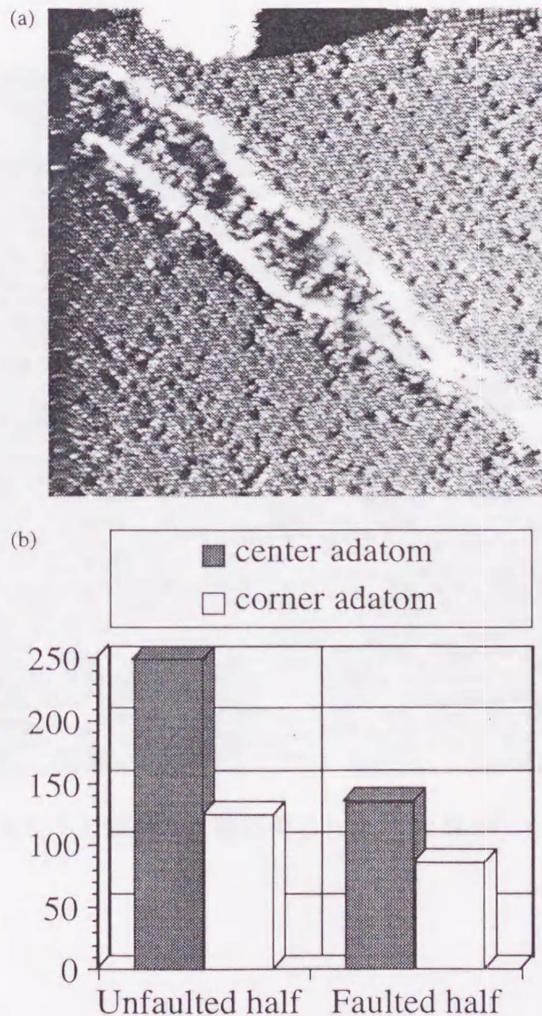


図2.28 (a) B吸着初期 (HBO₂照射時間: 3分) におけるSTM像 ($V_s = -1.0V, I_t = 1.0nA$)
 (b) 反応したアドアトムの数を、FHとUH、及びセンターアドアトムとコーナーアドアトムにわけてカウント

ムの数、FHとUH、及びセンターアダトムとコーナーアダトムにわけてカウントしたものを図2.28(b)の棒グラフに示す。HBO₂照射の場合には、反応の初期において積層欠陥を含まないハーフユニット(UH)のセンターアダトムに選択的に吸着しているのがわかる。これは先に述べたFHに選択的に吸着する傾向を持つ、他の原子吸着とは異なる特性である。従ってB吸着を用いると、崩壊が進んでもFHへの影響が少なく、7×7構造の積層欠陥層の安定性をその崩壊過程を観察することにより解析することが可能となる。

そこで、さらにHBO₂の照射を続け7×7構造の崩壊過程を解析する。図2.29はHBO₂照射時間が5分の場合のSTM像($V_s=1.0V, I_t=1.0nA$)である。ここでは、HBO₂照射により形成されたdisorder構造と7×7構造との境界を示している。境界に沿った領域にはコーナーホールが残っているのがわかる(図中ドットで示す)。同結果は、コーナーホールが7×7構造の他の部分よりも安定であることを示しており、7×7構造の安定性に関してコーナーホールが重要な役割を果たしていることが、7×7構造の崩壊過程の観察においても確認された。

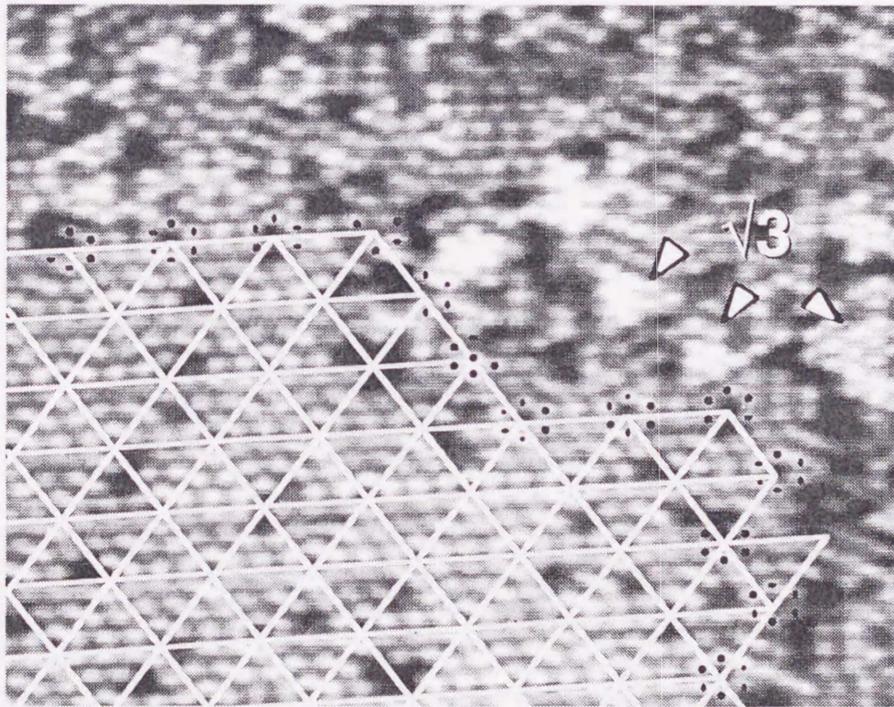


図2.29 HBO₂を5分照射した後に得られたSTM像($V_s=1.0V, I_t=1.0nA$)

2-5 まとめ

Si(111) 7×7構造の形成過程及び安定性について解析を行った。まず、アドアトムからレストアトムへの電荷移動を利用した、下層まで含めた構造解析が可能なモデルを提案した。このモデルをSi(111)-7×7相境界構造の解析に適用し、当モデルの有用性を示した。次に上記構造解析モデルを利用し、急冷した表面におけるDAS構造の安定性等の検討を行った。その結果、7×7構造の形成過程においてコーナーホールが重要な役割を果たしていることが明らかになった。同結果は、HBO₂照射を利用して7×7構造の崩壊過程を解析した結果においても確認された。以上の結果を基に7×7構造の形成過程のモデルを提案した。

110) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

111) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

112) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

113) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

114) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

115) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

116) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

117) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

118) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

119) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

120) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

121) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

122) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

123) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

124) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

125) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

126) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

127) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

128) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

129) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

130) M. Hara, and H. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1055 (1990).

第2章 参考文献

- [1] K. Miyake, H. Shigekawa, and R. Yoshizaki, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3468 (1995).
- [2] K. Miyake, M. Ishida, M. Uchikawa, K. Hata, H. Shigekawa, Y. Nannichi, and R. Yoshizaki, *Surf. Sci.* **357-358**, 464 (1996).
- [3] K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, and H. Shigekawa, *Phys. Rev. B*, in press.
- [4] K. Miyake, M. Ishida, S. Ozawa, K. Hata, and H. Shigekawa, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [5] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 1502 (1985).
- [6] J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 154 (1986).
- [7] R. Wolkow, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1049 (1988).
- [8] Ph. Avouris, and R. Wolkow, *Phys. Rev. B* **39**, 5091 (1989).
- [9] N. Osakabe, K. Yagi, and G. Honjo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L309 (1980).
- [10] W. Telieps, and E. Bauer, *Surf. Sci.* **162**, 163 (1985).
- [11] S. Kitamura, R. Sato, and M. Iwatsuki, *Nature* **351**, 215 (1991).
- [12] K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki, and T. Fukuda, *Ultramicroscopy* **42-44**, 851 (1992).
- [13] H. Tokumoto, and M. Iwatsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1368 (1993).
- [14] M. Suzuki, H. Hibino, Y. Homma, T. Fukuda, T. Sato, M. Iwatsuki, K. Miki, and H. Tokumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3427 (1993).
- [15] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, G. S. Higashi, and B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1020 (1986).
- [16] Y. -N. Yang, and E. D. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1862 (1994).
- [17] T. Hoshino, K. Kokubun, K. Kumamoto, T. Ishimaru, and I. Ohdomari, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3346 (1995).
- [18] M. Hoshino, Y. Shigeta, K. Ogawa, and Y. Homma, *Surf. Sci.* **365**, 29 (1996).
- [19] K. Kumamoto, T. Hoshino, K. Kokubun, T. Ishimaru, and I. Ohdomari, *Phys. Rev. B* **53**, 12907 (1996).
- [20] K. Kumamoto, T. Hoshino, K. Kokubun, T. Ishimaru, and I. Ohdomari, *Phys. Rev. B* **52**, 10784 (1995).
- [21] T. Hoshino, K. Kokubun, H. Fujiwara, K. Kumamoto, T. Ishimaru, and I. Ohdomari, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2372 (1995).
- [22] T. Hoshino, K. Kokubun, K. Kumamoto, T. Ishimaru, and I. Ohdomari, *Phys. Rev. B* **51**, 14594 (1995).
- [23] H. Tanaka, M. Udagawa, M. Itoh, T. Uchiyama, Y. Watanabe, T. Yokotsuka, and I. Sumita, *Ultramicroscopy* **42-44**, 864 (1992).
- [24] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, E. G. McRae, and B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2028 (1985).
- [25] Y. Wang, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **53**, 6915 (1996).
- [26] K. D. Brommer, M. Galván, A. D. Pino Jr., and J. D. Joannopoulos, *Surf. Sci.* **314**, 57 (1994).
- [27] Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Hashizume, T. Sakurai, H. Tochihara, M. Kubota, and Y. Murata, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 238 (1990).
- [28] T. Hashizume, K. Motai, Y. Hasegawa, I. Sumita, H. Tanaka, S. Amano, D. Hyodo, and T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 745 (1991).
- [29] X. F. Lin, H. A. Mai, I. Chizhov, and R. F. Willis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 995 (1996).

- [30] X. F. Lin, I. Chizhov, H. A. Mai, and R. F. Willis, *Surf. Sci.* **366**, 51 (1996).
- [31] E. Ganz, F. Xiong, T. -S. Hwang, and J. Golovchenko, *Phys. Rev. B* **43**, 7316 (1991).
- [32] A. Shibata, Y. Kimura, and K. Takayanagi, *Surf. Sci.* **303**, 161 (1994).
- [33] Ph. Avouris, I. -W. Lyo, and F. Bozso, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 424 (1991).
- [34] C. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4017 (1994).
- [35] K. Uesugi, T. Takiguchi, M. Izawa, M. Yoshimura, and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 6200 (1993).
- [36] U. Memmert, A. Berkó, and R. J. Behm, *Surf. Sci.* **325**, L441 (1995).
- [37] I. Ohdomari, *Surf. Sci.* **271**, 170 (1992).

第3章 Si(100)表面ダイマー構造の安定性と相転移^[1,2]

3-1 はじめに

本章では、Si(100)表面の極低温（6K及び80K）におけるSTM観察から、 $c(4 \times 2)$ 構造の安定性、ダイマー間の相互作用等を明らかにすることを試みる。

本節に続いて3-2節では、研究の背景としてSi(100)表面の原子・電子構造について説明する。さらに、これまでのSi(100)表面における実験結果を示し、表面構造の安定性について述べ、問題点を明らかにする。続く3-3節では、本研究で用いた実験装置及び実験方法について説明する。3-4節では実験結果を示し、その解析及び検討を行う。最後に3-5節でまとめとする。

3-2 背景・目的

3-2-1 Si(100)清浄表面の原子・電子構造

図3.1(a)はSi(100)理想表面の模式図である。最表面に存在している原子は、それぞれ2個のダングリングボンドを持って、エネルギー的にも不安定である。実際のSi(100)表面では、これらの原子のうち隣り合ったSi原子が対(ダイマー)を形成し、表面のダングリングボンドを半分に減らし構造を安定化させる。図3.1(b)は、Si(100)-2×1再配列表面の模式図である。さらにChadiによる理論計算の結果から、これらのダイマーは対称性を壊して傾く(バックリング)ことにより安定化することを示した[3]。すなわち、ダイマーが表面に対して傾くため、真空側に突き出した原子の方はバックボンドの頂角がより鋭くなるのに対して、バルク側に押しつけられた方の原子のバックボンドはより鈍角をなす。このため、真空側に突き出した原子のダングリングボンドのエネルギーはバルク側に押しつけられた原子のそれより低くなり、電子が後者から前者へ移動する。こうしてダイマーの電子エネルギーが減少することにより構造が安定化する。また、バックリングしたダイマーは、ダイマー列に沿った方向では交互に傾きを変えた配列をとる方が安定である。この様に配列したダイマー列間の並びの違いによって図3.2に示すように(a)c(4×2)及び(b)p(2×2)の二つの表面再構成が存在し得る。この2つの構造のエネルギー差は理論計算から、一つのダイマーあたり約3meV程度であり、c(4×2)構造の方がわずかに安定であることが明らかにされている[4]。しかしながら、c(4×2)構造とp(2×2)構造とのエネルギー差は微少であることから、どちらが安定な構造であるのかは、現在でも議論的となっている。

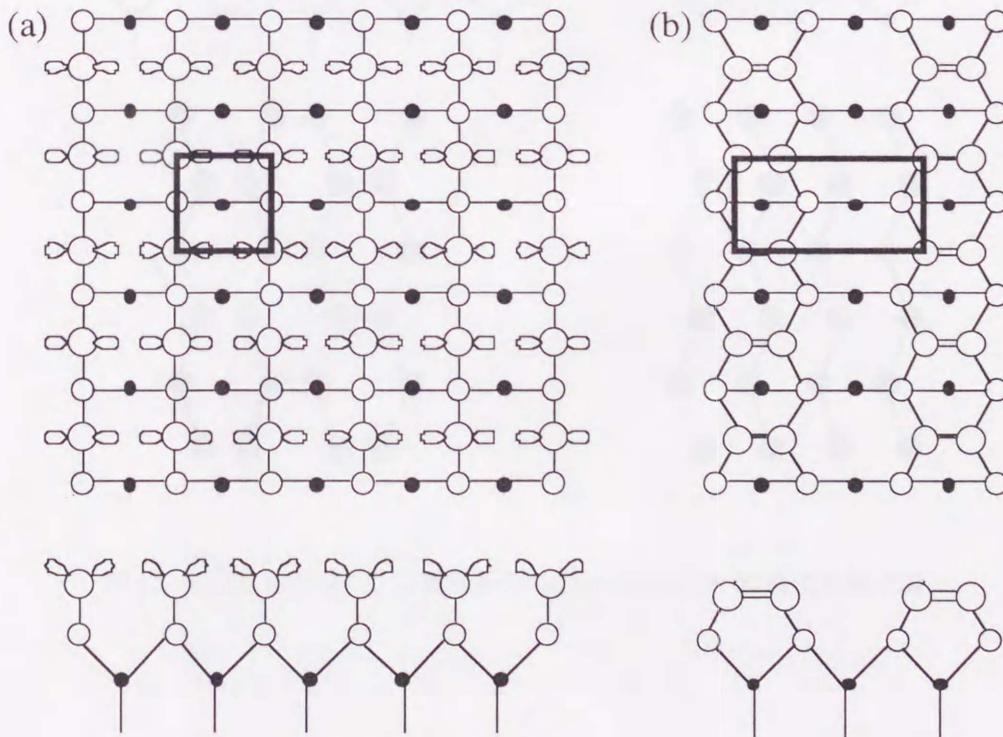


図3.1 (a) Si(100)理想表面の構造及び(b) Si(100)-2×1再配列構造の模式図

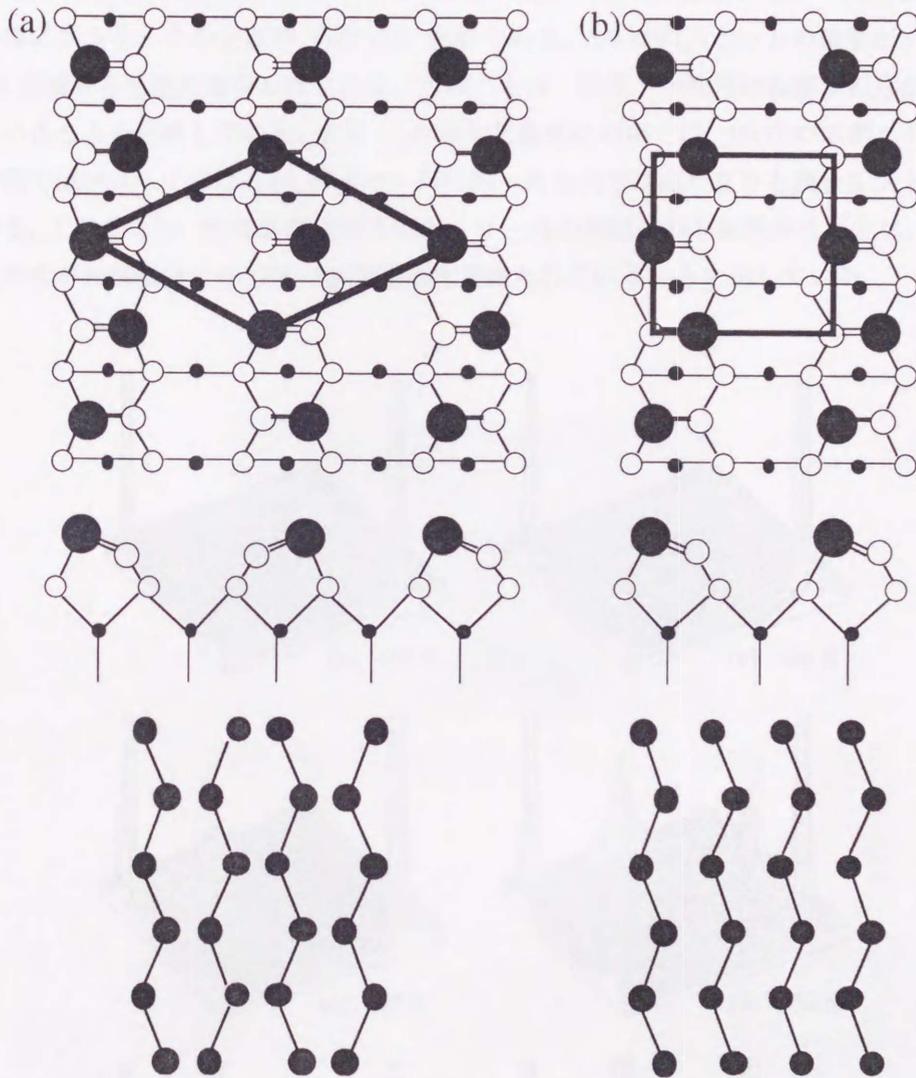


図 3.2 (a) Si(100)- $c(4 \times 2)$ 構造及び (b) Si(100)- $p(2 \times 2)$ 構造の模式図

3-2-2 Si(100)表面構造の安定性

ここでは、これまで実験により得られたSi(100)表面構造の温度による変化について簡単に述べる。電子線回折では、転移温度約200Kにおいて 2×1 から $c(4 \times 2)$ への相転移が観察観察されている [5]。図3.3はSi(100)表面の低速電子線回折 (LEED) パターンの温度変化の鳥瞰図である [5]。(a)-(f)はそれぞれ図中に示している温度で得られたLEEDパターンである。(a)の鋭いピークが $(1\ 1/2)$ 、 $(1/2\ 1)$ の反射、(d)以降のストリーク上に現れるピークが $1/4$ 次の反射、左下に見えるのが $(1\ 1)$ 反射のすそである。また上部のストリークの交点が $(1/2\ 1/2)$ 反射である。 $1/4$ 次のスポットの強度が、温度の上昇とともに200K近傍から急激に減少しはじめる。このことは、秩序-無秩序相転移が転移温度 $T_c \sim 200$ Kで起こっていることを示唆している。また T_c を超えた温度においては、 $1/4$ 次のスポットがダイマー列に垂直な方向ではブロードになるが、ダイマー列に沿った方向でははっきりと残ってストリーク状に観察されている。このことは、転移温度近傍ではダイマー列の列間にはのみ無秩序性が生じ、列に沿った方向では、秩序性が転移温度よりも高い温度領域まで保たれていることを示している。

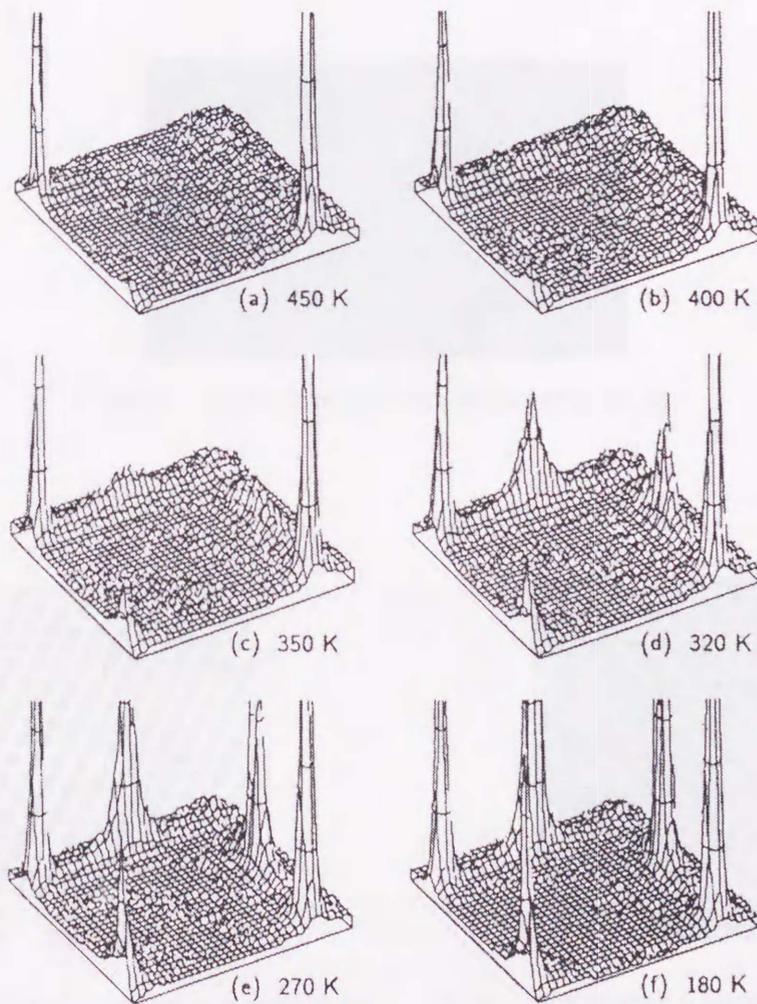


図3.3 Si(100)表面のLEEDパターンの温度変化の鳥瞰図 [5]

また、最近ではSTMを用いてSi(100)表面の直接観察が可能になり、その構造について室温 [6]、140K [7]及び120K [8]において解析が行われている。まず室温において得られたSTM像を図3.4に示す[6]。図から明らかなように、室温においては対称ダイマーが観察されており、表面は 2×1 構造を形成している(図中ユニットを四角で示す)。一方120~140Kの低温では、広い範囲にわたり $c(4 \times 2)$ 構造が観察されている[7,8]。図3.5は144Kで得られたSi(100)表面のSTM像である[7]。ここでは、表面に存在している欠陥の密度が約1%と非常に少ない。この場合、表面のほとんどのダイマーがバックリングし $c(4 \times 2)$ 構造を形成している。しかし、隣り合うダイマーが同方向にバックルしたC型欠陥[9]の片側には、未だ対称ダイマーが観察されている。図3.6は120Kで観察されたSi(100)表面のSTM像である[8]。120Kでは、欠陥の密度が若干多くなっているが、表面の多くの部分は $c(4 \times 2)$ 構造を形成している。加えて、位相の異なる $c(4 \times 2)$ 構造間の境界では $p(2 \times 2)$ 構造が観察されている。また、対称ダイマーも20%観察されている。室温では対称に観察されているダイマーが低温ではバックルして観察されていることから、室温ではダイマーのフリップフロップ運動が盛んに行われており、STM像は、その時間的な平均を反映してダイマーが対称に観察されていると考えられる。

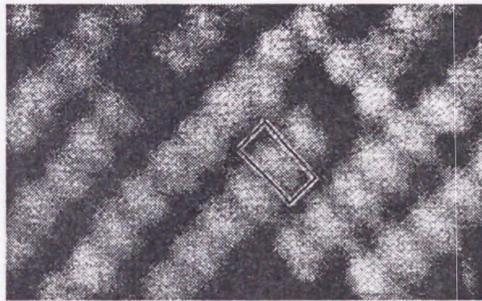


図3.4 室温におけるSi(100)表面のSTM像 [6]

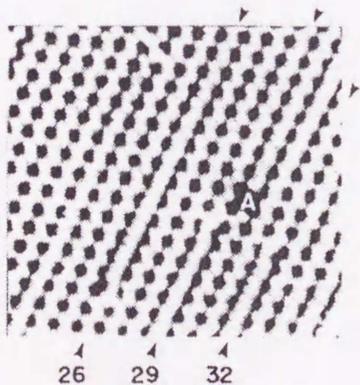


図3.5 140KにおけるSi(100)表面のSTM像 [7]

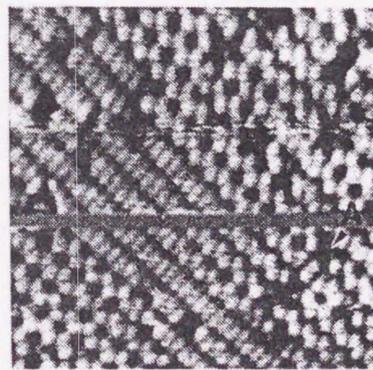


図3.6 120KにおけるSi(100)表面のSTM像 [8]

3-2-3 目的

3-2-2節で述べた電子線回折による200Kでの 2×1 から $c(4 \times 2)$ への相転移の観察、さらにSTMによる120~140K前後での広い範囲にわたる $c(4 \times 2)$ 構造の観察などにより、これまでは $c(4 \times 2)$ 再構成がSi(001)表面の基底状態であるとされてきた。しかし3-2-1節で述べたようにこれまでの理論的研究の結果から、二つの構造の形成エネルギーの相違は非常に小さい(数meV)ことが知られている。実際、これまでのSTM観察の結果では120K-140Kという低温においても、なおダイマーの振動すなわち対称ダイマーが観察されており、 $c(4 \times 2)$ 相と $p(2 \times 2)$ 相とのエネルギー差が微妙であることを考慮すると、これらの相の安定性を明らかにするためには、より低温での解析が必要不可欠である。そこで本研究では、Si(100)表面の極低温(6K及び80K)におけるSTM観察から、 $c(4 \times 2)$ 構造の安定性、ダイマー間の相互作用等を明らかにする目的で実験を行った。

3-3 実験方法

3-3-1 6KにおけるSTM観察

本実験で用いた装置はユニソク社製の超高真空STM (USM-600シリーズ) である。装置の構成は HBO_2 照射実験で用いたものと同様である。この装置では、STM観察室に液体窒素・液体ヘリウム用のデュワーが組み込まれている。このデュワーは試料ホルダーを抑える部分と直接つながっているため、サンプルの温度を約6Kまで下げることが可能となっている。また、到達真空度は $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 以下であり、液体ヘリウム温度でのSTM測定中の真空度は約 $5 \times 10^{-9} \text{Pa}$ である。

試料は、n-Si(100)基板 (Pドーピング; $\rho \sim 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。試料の加熱は、基板に直流電流を流すことにより、通電加熱で行われる。ガス出しのため試料処理室にて一晩のプリベークを行い、フラッシングにより清浄表面を得た。探針は電解研磨したタンゲステン (W) の針金を用いた。

3-3-2 80KにおけるSTM観察

用いた装置はJEOL社製の超高真空STM (JSTM4500XT) である。装置の構成はSi(111)の急冷実験で用いたものと同様である。この装置にも、STM観察室に液体窒素・液体ヘリウム用のデュワーが組み込まれており、液体窒素によりサンプルを冷却して実験を行った。

試料は、p-Si(100)基板 (Bドーピング; $\rho \sim 0.05 \Omega \cdot \text{cm}$) を用いた。サンプルの処理方法は先に述べたものと同様である。探針は電解研磨したタンゲステン (W) の針金を用いた。

3-4 結果及び考察

3-4-1 6KにおけるSi(100)表面構造

まず、6KでのSi(100)表面の構造について述べる。図3.7は6Kにおいて得られたSi(100)表面のSTM像である ($V_s=1.5V$, $I_t=1.5nA$)。6Kでは、先に述べたダイマーのフリップフロップ運動が安定化され、表面のほとんどのダイマーはバックリングしていることがわかる。さらに、最安定構造とされる $c(4 \times 2)$ 構造に加えて、これまでほとんど観察されていない $p(2 \times 2)$ 構造が大幅に増加し、 $c(4 \times 2)$ 構造と同程度の表面面積を占有している。図3.7中で、青は $p(2 \times 2)$ 構造、緑は $c(4 \times 2)$ 構造の領域を示している。

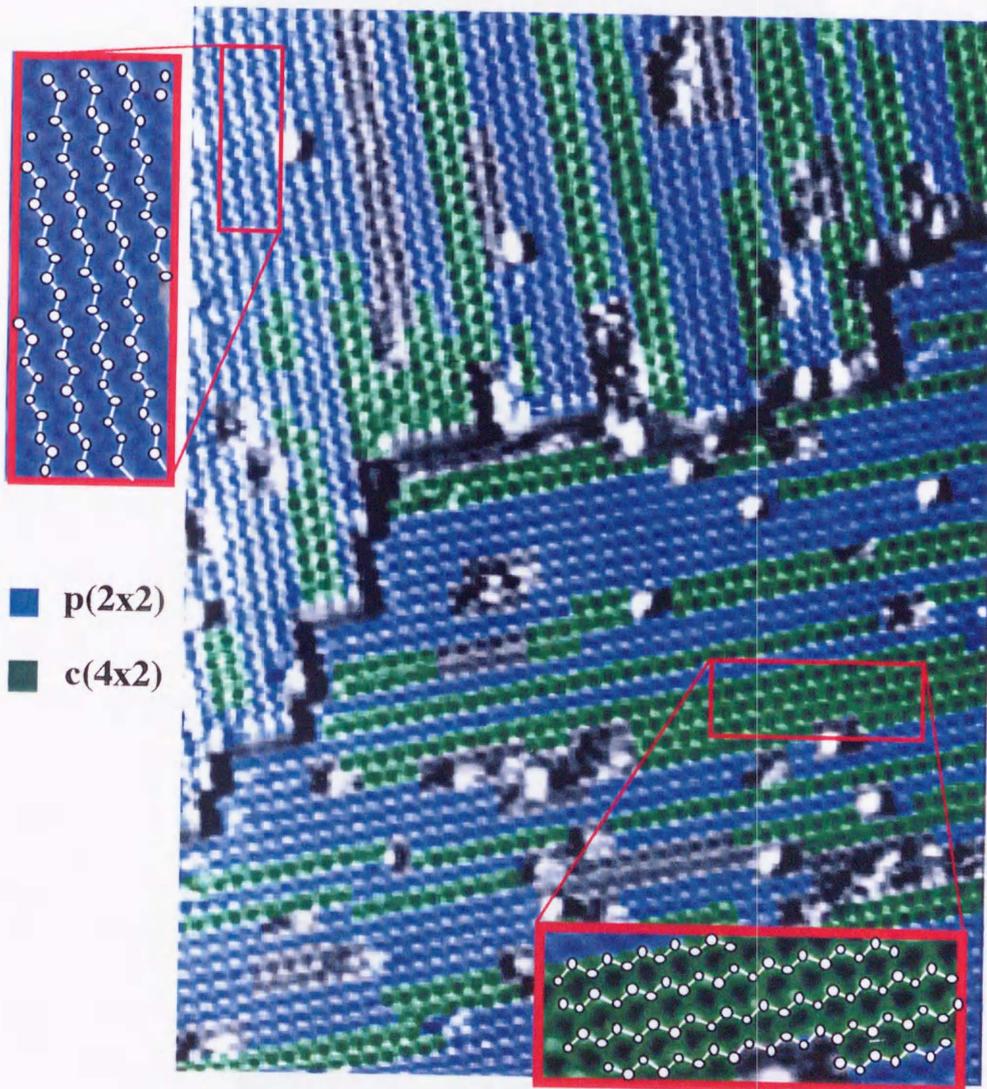


図3.7 6KにおけるSi(100)表面のSTM像 ($V_s=1.5V$, $I_t=1.5nA$)

図3.8は、6Kにおいて連続でスキャンを行って得られたSTM像 ($V_s=1.5V, I_t=1.5nA$) を示す。それぞれの像は約2分間隔で得られたものである ((a)→(b)→(c))。これらの像から、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造との相境界が頻繁に変動して、両構造間でのゆらぎが生じることが明らかになった。さらに、両構造間でのゆらぎを詳細に検討するため境界部分に注目して解析を行う。図3.9は、相境界領域を拡大したもので、連続的に得られたSTM像 ((a)→(b)) である。 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の相境界には二つの隣接するダイマーが同方向にバックルしている構造が存在しているのがわかる。我々は今後この構造を位相欠陥 (phase defect ; P型欠陥) と呼ぶことにする。P型欠陥は、負のサンプルバイアスのSTM

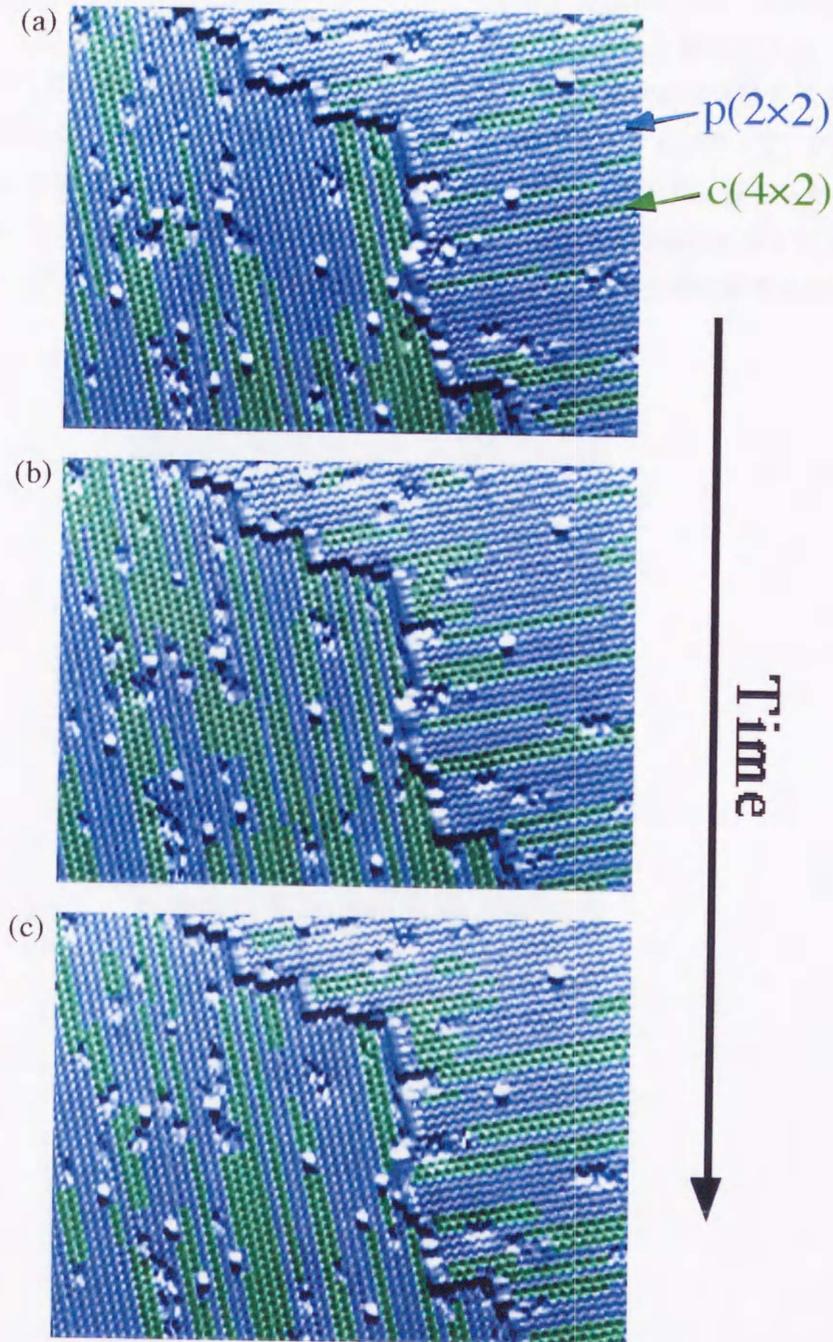


図3.8 6Kにおいて連続的に得られたSi(100)表面のSTM像 ($V_s=1.5V, I_t=1.5nA$)
それぞれのSTM像は約2分間隔で得られたものである ((a)→(b)→(c))

像で、ダイマー列内の隣り合うダイマーが同方向にバックルしたC型欠陥[9]と類似した構造を持ち、その両側でダイマーのバックリングの位相をずらす。しかし、正のサンプルバイアスにおいて、C型欠陥は強い明るさを持つものに対して、P型欠陥の明るさは余り変化せず、また、一定の場所に留まらずにダイマー列に沿って動きまわるといったC型欠陥との相違点を持つ。このP型欠陥がダイマー列に沿って動くことにより、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造との間でのゆらぎが起こっていることが、図3.9に示す2つのSTM像からわかる。

従って、P型欠陥の動きが、 $c(4 \times 2)$ 構造- $p(2 \times 2)$ 構造間のゆらぎを説明するのに重要であることが明らかになった。そこで、次にこのP型欠陥の動きについて検討する。図3.10は、P型欠陥を模式的に描いたものである。ここで、灰色及びびドットで示した丸はそれぞれ $c(4 \times 2)$ 構造及び $p(2 \times 2)$ 構造を形成している原子を示している。また、P型欠陥を黒丸で示している。P型欠陥が移動すると(図3.10(a)→(b))、P型欠陥が通過した後のダイマー列のバックリングの位相が反転する。従って、P型欠陥が通過した領域では、 $c(4 \times 2)$ 構造から $p(2 \times 2)$ 構造へ構造が変化している。さらに、反転したダイマー列に隣り合う領域で $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造のゆらぎが生じる。従って、連続的に得られたSTM像から、前後の像でダイマーのバックリングの位相を比較することにより、P型欠陥の動きを解析することができる。

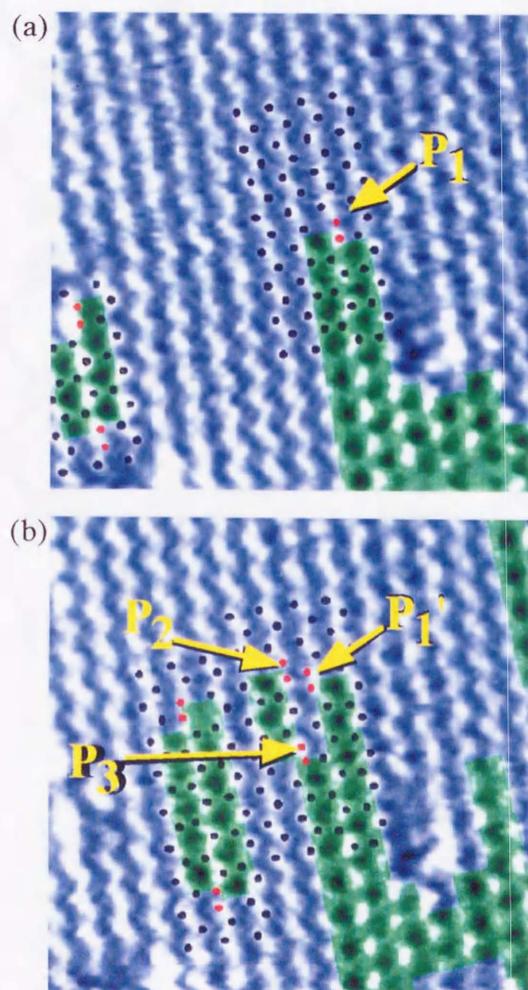


図3.9 6Kにおいて連続的に得られたSi(100)表面のSTM像 ($V_s=1.5V, I_t=1.5nA$) で相境界領域を拡大したもの、それぞれのSTM像は約2分間隔で得られたものである ((a)→(b))

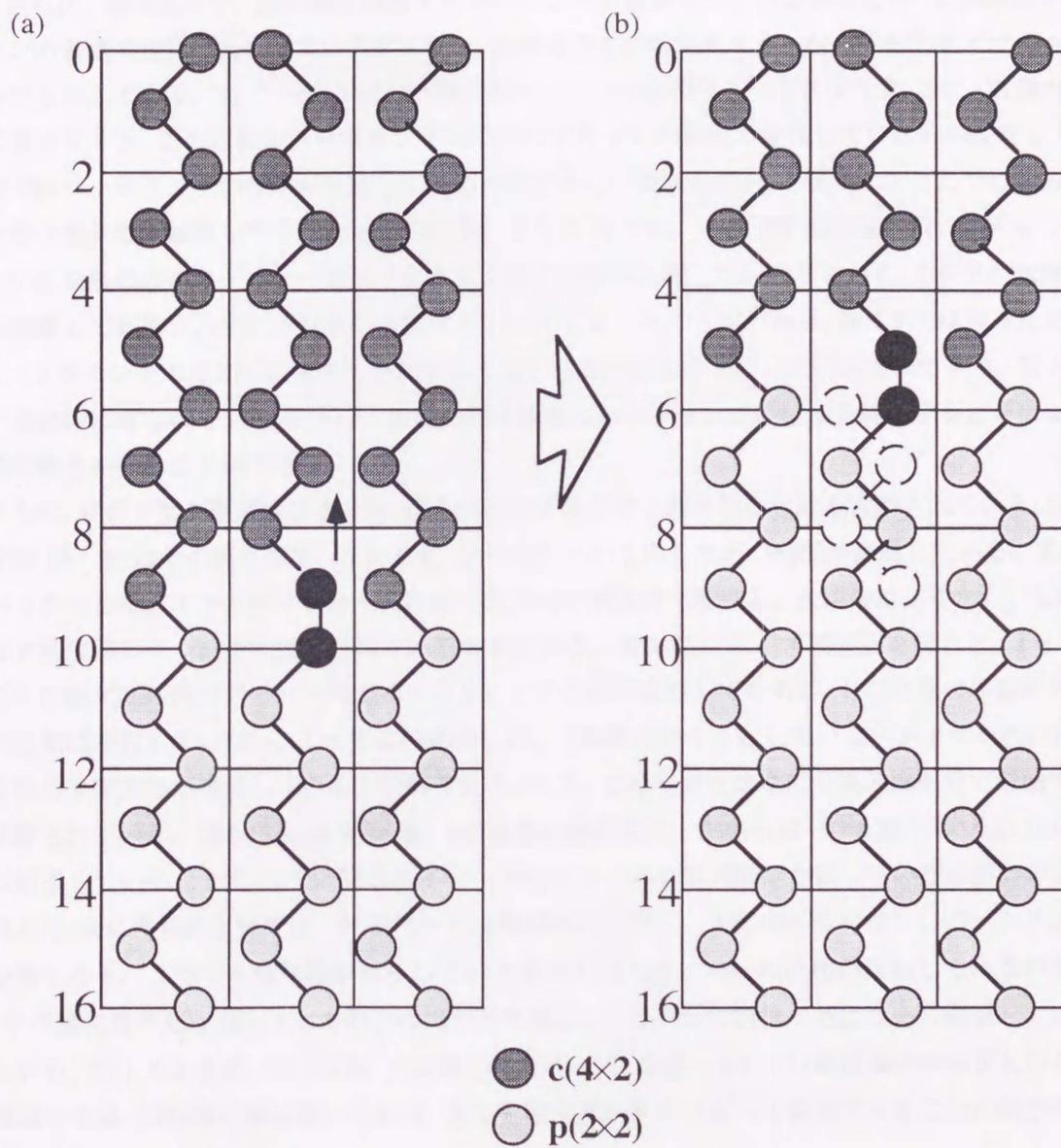


図 3.10 P 型欠陥の模式図

続いてこれらP型欠陥の動きを、実際のSTM像をもとに詳細に追っていく。図3.11は、1つのP型欠陥の動きに注目し、その動きを連続的に観察したものである。図3.11(a)のSTM像は、連続スキャンで約1分間隔で得られたものであり、上から下(I→V)へいくにしたがい時間が経過している。また、それぞれのSTM像をもとにした模式図を図3.11(b)に示す。ここでは、各々のバックルしたダイマーのうち、STM像で明るく観察されている原子を丸で描いている。また、図中の黒丸はP型欠陥を示している。さらに、模式図中で、黒の棒は対称ダイマーのように観察されている部分を示し、濃灰色の丸はスキャンの前後で位相が反転しているダイマー、淡灰色の丸は対称ダイマーから非対称ダイマーへ変化したものを示している。まずI→IIでは、P型欠陥が右方向に移動している。またIIIでは、右側のP型欠陥に注目すると、この左側のバックリングの位相はスキャンの前後で変化していないのに対し(白丸)、右側ではバックリングの位相が反転しているのがわかる(濃灰色の丸)。従って、ここでは右方向から新たなP型欠陥が移動してきたことがわかる。さらにIVでは、右側のP型欠陥が前のスキャンで存在していた場所の右側のダイマー列のバックリングの位相が反転していることから、このP型欠陥は右方向に移動して観察されている領域から抜けていってしまったことがわかる。続くVでは残ったP型欠陥も、バックリングの位相の反転をもとに考えると、右方向に抜けていったのが理解できる。以上のように、連続的に得られたSTM像から、前後の像を比較しバックリングの位相を解析することによりP型欠陥の動きを知ることができる。

さらに、別のP型欠陥に注目すると、図3.12に示すようにP型欠陥の生成も観察されている。図3.12(a)はSTM像、(b)はその模式図で、左から右(I→III)へいくにしたがい時間が経過している。まず、Iではバックルしたダイマーがダイマー列に沿った方向に規則的に配列し、欠陥等は全くない。しかし、IIではP型欠陥が2つ新たに観察されているのがわかる。図3.12(b)に示す模式図を見ると、I→IIでは、上下のP型欠陥の間のダイマー列のバックリングの位相が反転しているが、P型欠陥の外側のダイマー列の位相は変化していない。よってこの場合には、欠陥等が全く存在していないダイマー列内に、新たに2組のP型欠陥が生成していると理解できる。一方、この現象とは逆にP型欠陥が対で消滅する場合も観察されている。図3.13(a)はSTM像、(b)はその模式図で、左から右(I→II)へいくにしたがい時間が経過している。まず、Iでは同じダイマー列内に2つのP型欠陥が存在しているのがわかる(図中の黒丸)。次に得られた像では、ダイマー列は規則的に配列し、欠陥等が全くない。バックリングの位相を考えると、2つのP型欠陥が存在していた場所の間のダイマーの位相が反転しているのがわかる(図中の濃灰色の丸)。従って、この2つのP型欠陥は、スキャンの前後で対になって消滅していることがわかる。以上のように、6Kにおいて観察された $c(4 \times 2)$ 構造-p (2×2) 構造間のゆらぎ及びそれぞれの領域の生成、消滅等の興味深い現象は、全てP型欠陥の動きによって説明できることが明らかになった。

最後に、STM観察の際の探針の影響、すなわちP型欠陥の動きを探針が励起しているかどうかについて考察する。ここで、探針がP型欠陥を動かしていると仮定すると、探針の走査方向に対して、P型欠陥の動きに異方性があると考えられる。しかし実際に観察されたSTM像からは、この様なP型欠陥の動きの異方性は観察されていない。従って、この現象においては探針の影響はない、あるいはあるとしても非常に少ないと言える。また、6Kでは、ダイマー列内でのバックリングの位相の変化は、隣り合う二つのダイマー列の位相とは無関係に生じることから、ダイマー列間の相互作用は弱いことが示唆されるが、実際、両相間での変化の様子はほぼ等価であった。

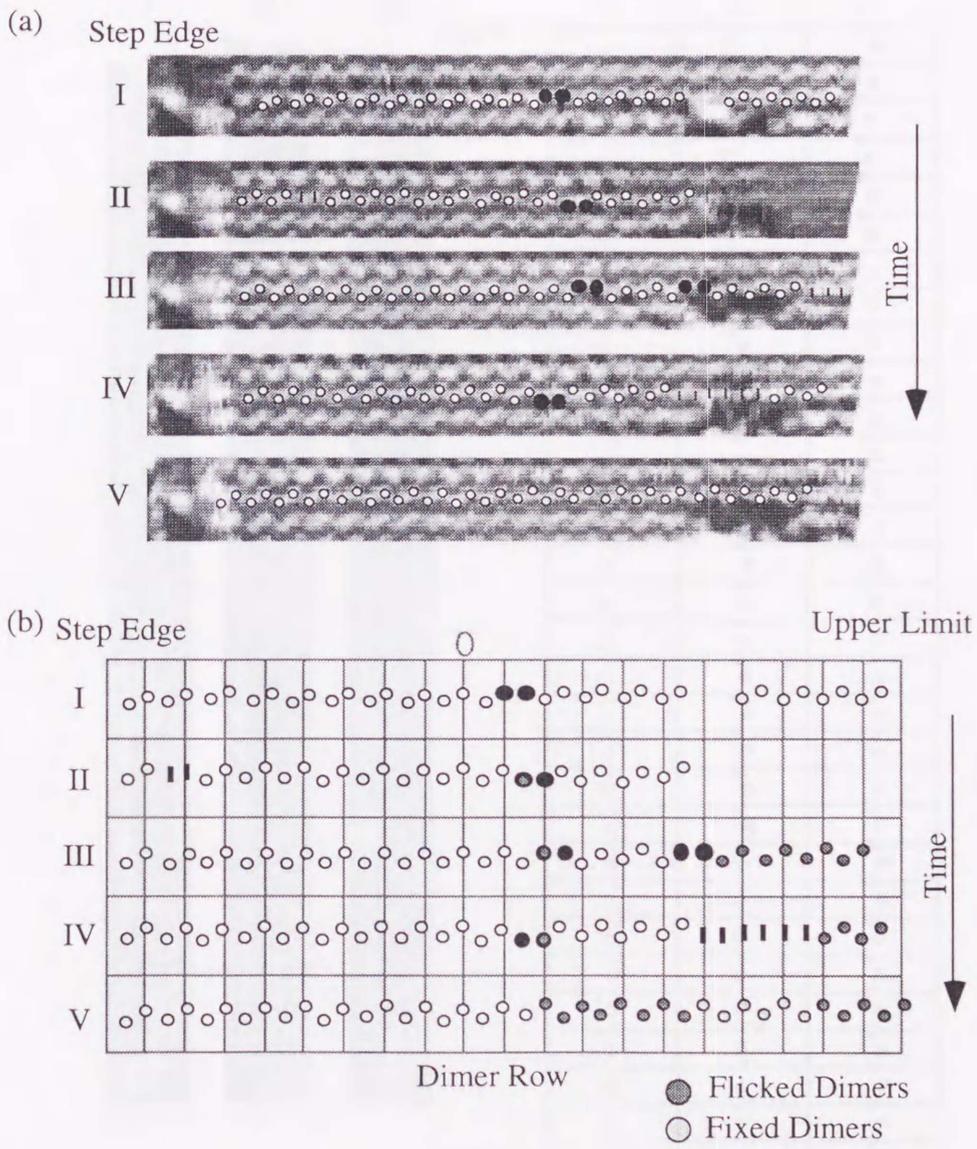


図 3.11 P型欠陥の動き : (a) STM 像 ($V_s=1.5\text{V}$, $I_t=1.5\text{nA}$)、(b) 模式図

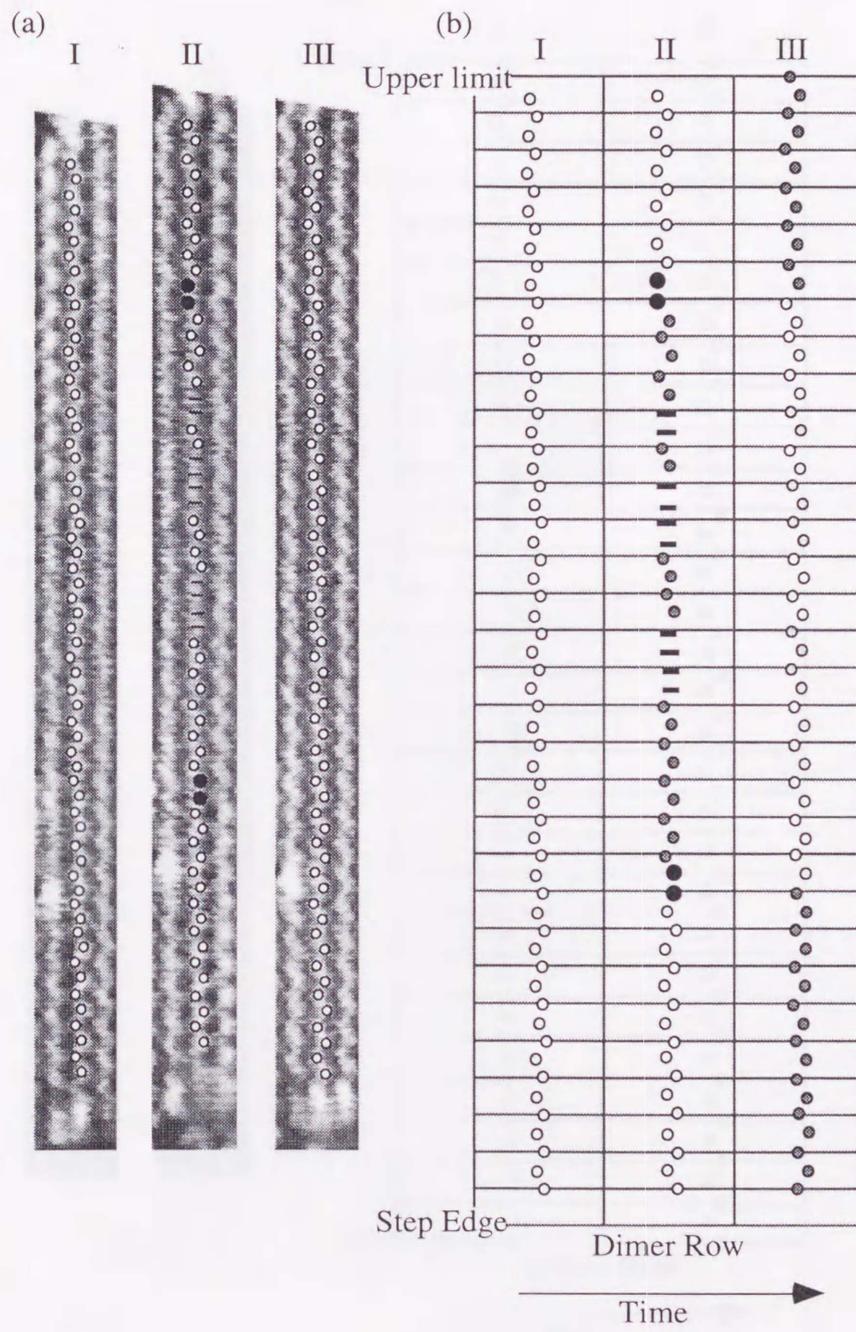


図 3.12 P 型欠陥の生成 : (a) STM 像 ($V_s=1.5V, I_t=1.5nA$)、(b) 模式図

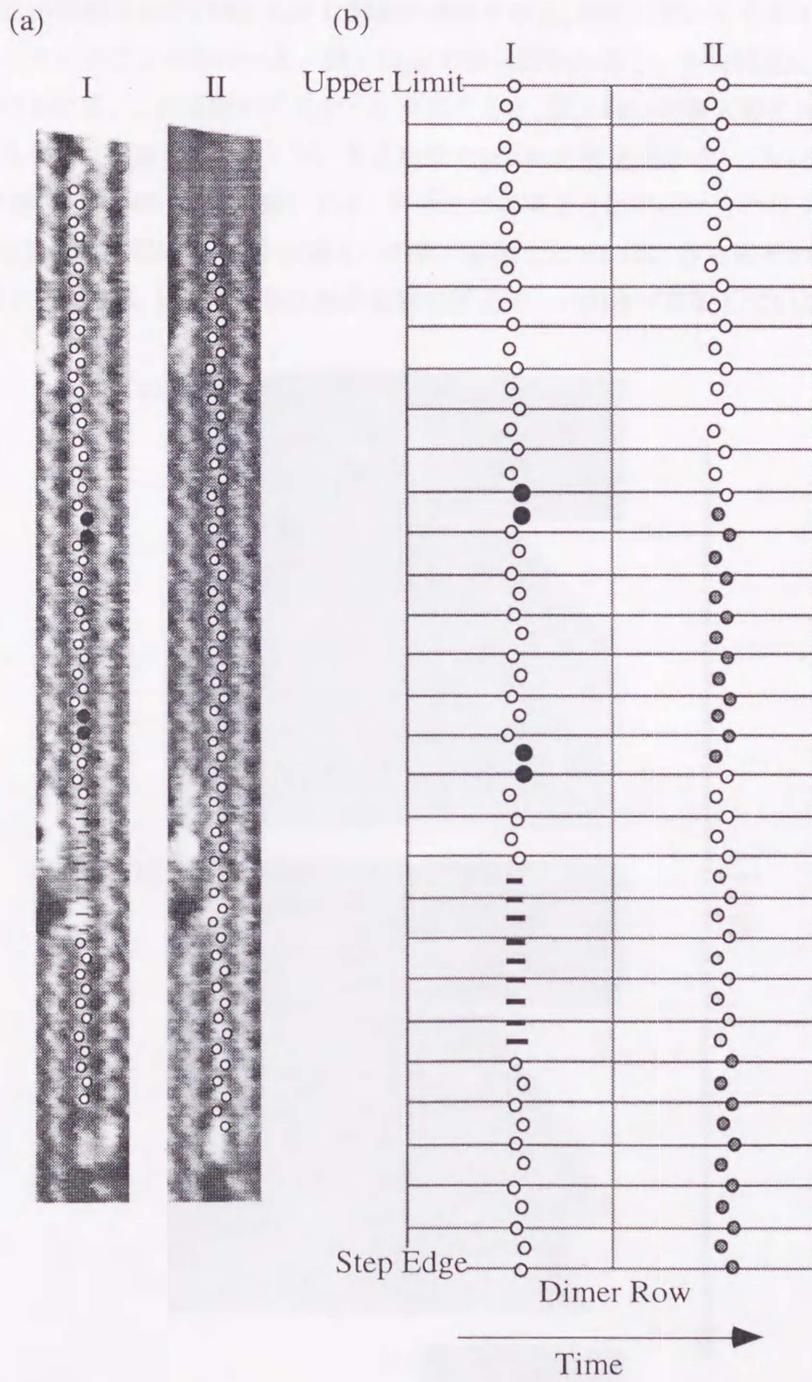


図 3.13 P型欠陥の消滅 : (a) STM像 ($V_s=1.5V, I_t=1.5nA$)、(b) 模式図

3-4-2 80KにおけるSi(100)表面構造

続いて6Kと120-140Kとの間の温度である80Kで観察を行った。図3.14は80Kにおいて得られたSi(100)表面のSTM像 ($V_s = -2.0V, I_t = 0.2nA$) である。80Kでは、ほぼ全面に渡って $c(4 \times 2)$ 構造が存在し、また位相の異なる $c(4 \times 2)$ 構造の境界には対称ダイマーが形成されており、120-140Kにおけるこれまでの結果とほぼ同様の構造が観察された[7,8]。しかし詳細に検討すると、80Kにおいてもダイマーのバックリングの変化が起こっていることがわかった。図3.14(a)の挿入図をみると、中央付近に1D+1D欠陥[10]が存在しているのがわかる。この両側のダイマーに注目すると、図3.14(a)の挿入図に矢印で示しているC型欠陥に類似した欠陥(緑色のドット)が、その右側で $p(2 \times 2)$ 構造を形成しているのがわかる。続いて得られたSTM像(図3.14(b)の挿入図)では、図中Lで示すようにダイマーのバックルの向きが反転し、結果として $p(2 \times 2)$ 構造から $c(4 \times 2)$ 構造への変化が起こっている。さらにその次のSTM像(図3.14(c))では、矢印Rで示すように1D+1D欠陥の右側のダイマーの向きが反転している。これらの変化

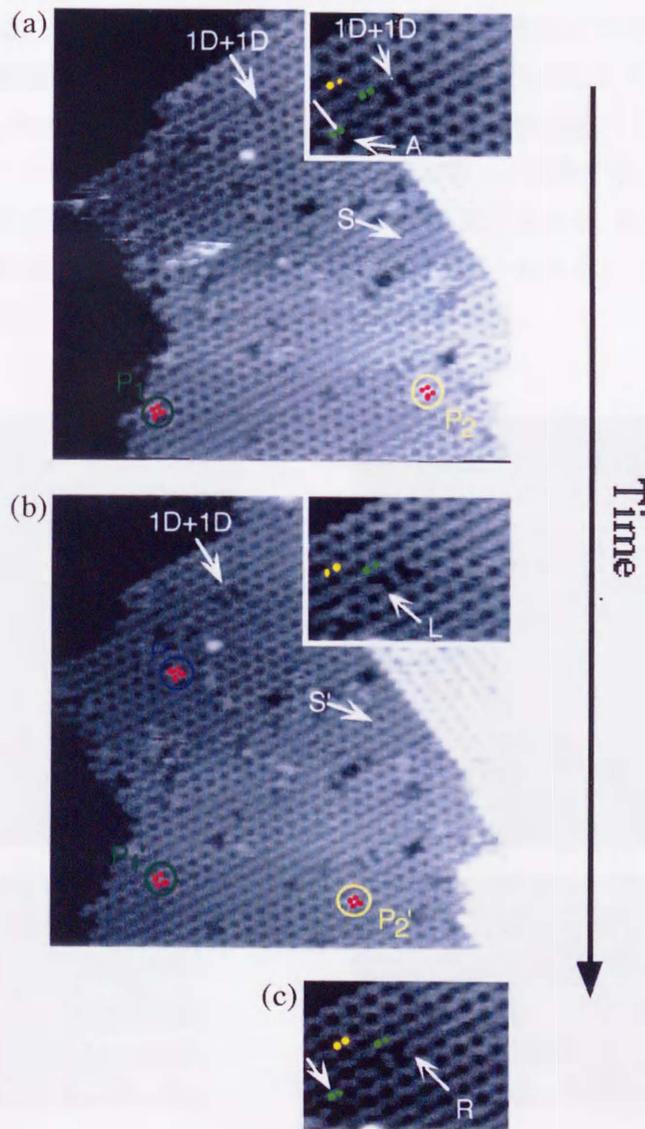


図3.14 80KにおけるSi(100)表面の連続STM像 ($V_s = -2.0V, I_t = 0.2nA$) ((a)→(b)→(c))

の間に、先程のC型欠陥に類似した欠陥（緑色のドット）は、右側へ1ダイマーユニット移動しているのがわかる（図3.14(c)の矢印）。従って、今回観察されたC型欠陥に類似した欠陥（緑色のドット）は2つの位相の異なる領域により形成されたダイマー列内での位相境界、すなわち6Kで見出されたP型欠陥と同一のものである。よって、実際は80Kにおいても、先に述べた6Kで見出されたP型欠陥が多数存在し、表面でのダイマー構造のゆらぎを誘起していることが明らかになった（図3.14(a)→(b)→(c)）。

そこで、次により詳細にP型欠陥の動きを解析することを試みる。図3.15は、テラスの部分を拡大したSTM像である。(a)の像を得た後、約1分間隔で(b)の像を観察した。図中ドットで示しているものは同じダイマー列内で隣接したダイマーが同方向にバックルしているもの（P型及びC型欠陥）で、緑色及び黄色はそれぞれ単独で存在しているものうち、スキンの前後で動いているもの及び動いていないものを示している。また、赤及び紫はそれぞれ、隣り合うダイマー列に存在しているP型及びC型欠陥がペアを組んでいるものでスキンの前後で動いているもの及び動いていないものを示している。図から、80Kにおいては、6Kの場合とは異なりP型欠陥のペアが多く観察されていることがわかる。図3.15(c)は、図3.15(a)の P_1 及び P_2 の部分拡大したもので、図3.15(b)において同様の場所を拡大しているのが図3.15(d)である。まず図3.15(c)では、隣り合うダイマー列にそれぞれ1つずつのP型欠陥（ P_1 及び P_2 ）が孤立して存在している。続いて得られた像では図3.15(d)に示すように、隣り合う2つのP型欠陥がペア（ P_p ）を形成しているのがわかる。これらのP型欠陥のペアは安定で、図3.14(a)に丸で示すようにこのペアを1つの単位としてダイマー列に沿って移動する。しかしながら、P型欠陥のペアが他のP型欠陥と出会った場合には、それらは構造を変化させる。その例を図3.15(a)及び(b)中に青色の矢印で示す。図3.15(a)中の2つのP型欠陥のペアが互いに反応し、結果として1つのP型欠陥のペアと2つの孤立したP型欠陥を形成している（図3.15(b)）。

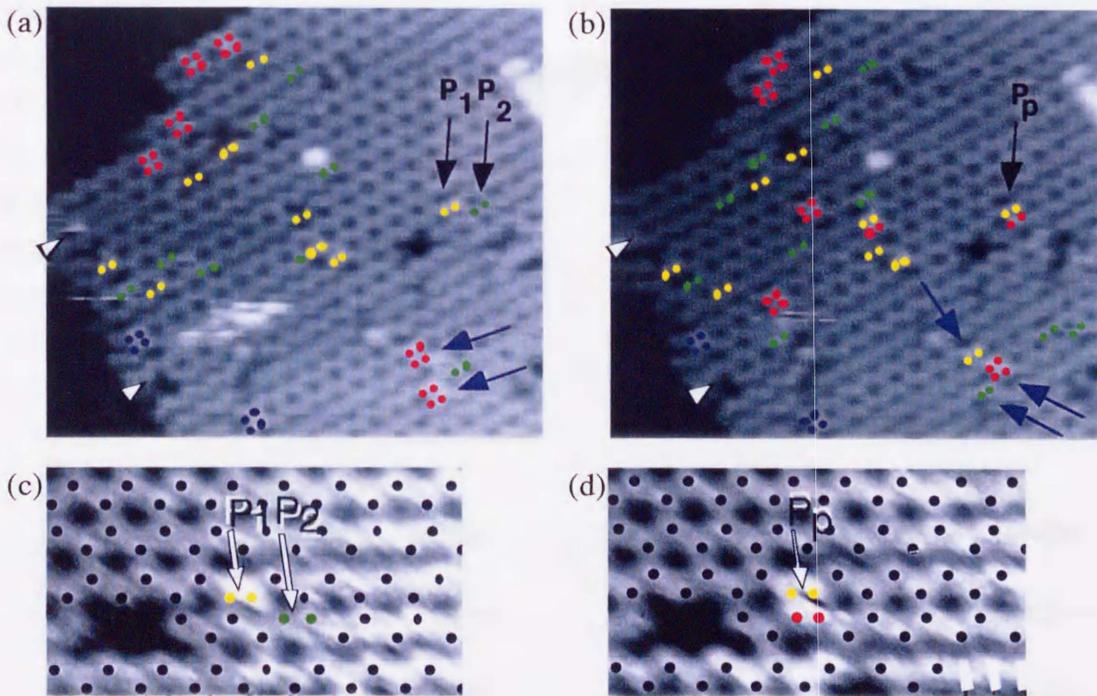


図3.15 テラスの部分を拡大した連続STM像 ((a)→(b))

80Kでは、原子レベルではダイマーの動的な変化が起こっているにも関わらず、表面には $c(4 \times 2)$ 構造が形成されており、完全な $p(2 \times 2)$ 構造の領域はほとんど形成されていないことがわかる。また図3.14に示すように、以前により高温で観察されたものと同様[6-8]、対称ダイマーの領域が観察されている。しかし80Kにおいては、これらの対称ダイマーの領域は $c(4 \times 2)$ 構造を形成するようにゆらいでいる(図3.14(a)中の $S \rightarrow$ 図3.14(b)中の S')。さらに、このようなゆらぎにおいても、広い範囲にわたっての $p(2 \times 2)$ ドメインは全く形成されていない。以上の結果から、80Kにおいては6Kでの結果とは異なり、 $p(2 \times 2)$ 構造が非常に不安定であることが示唆される。

そこで我々は、このP型欠陥の動き、そして $c(4 \times 2)$ 構造の安定性についてイジングスピンモデルを用いることにより考察を行うことを試みる。図3.16はイジングスピンを用いて非対称ダイマーの配列を模式的に描いたものである。通常、バククルしたダイマーの傾きの角度は θ_0 及び $-\theta_0$ の2値のみをとると仮定する。従って、熱的なダイマーのフリップフロップ運動は、先に述べた2つの角度を行き来することで表される。またそれぞれのスピン間の結合定数の絶対値は、すでにInoueらにより求められていて、それぞれ $V=51.9\text{meV}$ 、 $H=6.6\text{meV}$ 、 $D=3.6\text{meV}$ である[11]。P型欠陥が存在するとき、図3.16に示すように平行なスピンをもつ構造が形成される。この場合、結合定数 V は修正されて、Nakayamaらによって決定された G となる[12]。モンテカルロシミュレーションの結果から、 G の値は約 40meV である[12]。

図3.17(a)及び(b)は、 $c(4 \times 2)$ 構造及び $p(2 \times 2)$ 構造をイジングスピンを用いて模式的に描いたものである。 $c(4 \times 2)$ 構造及び $p(2 \times 2)$ 構造中のダイマーに注目すると、ある1つのダイマーとそのダイマーのまわりの8つのダイマーとの間の相互作用のエネルギー(E_{in})は、それぞれ $(-2V+2H-4D)$ 及び $(-2V-2H+4D)$ となる。 $4D$ の値は $2H$ よりも大きいため、 $c(4 \times 2)$ 構造中のダイマーは $p(2 \times 2)$ 構造中のそれよりも安定であることがわかる。

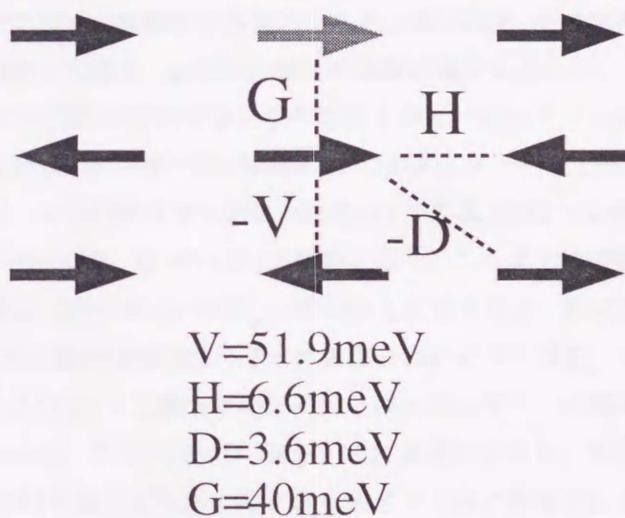


図3.16 イジングスピンにより表された非対称ダイマーの配列の模式図

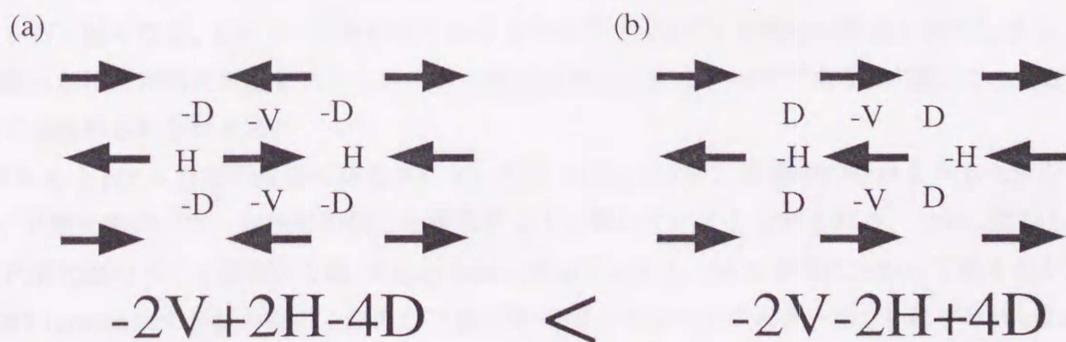


図3.17 イジングスピンにより表された(a) $c(4 \times 2)$ 構造及び(b) $p(2 \times 2)$ 構造の模式図

次に、P型欠陥が存在する場合について考察する。図3.18はP型欠陥を含んだダイマー配列構造の模式図で、(a)はP型欠陥が単独で存在している場合、(b)は隣り合うダイマー列間に存在するP型欠陥同士が互いにペアーを組んでいる場合、(c)は隣り合うダイマー列間に独立して存在するP型欠陥、(d)は隣り合うダイマー列間に存在するP型欠陥がペアーを組んでいるが、P型欠陥の4つのダイマーが全て同方向にバックルしている場合、(e)は $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の境界に存在するP型欠陥を示している。それぞれの場合で、P型欠陥は四角で囲んである。P型欠陥中のダイマーは同方向にバックリングしているため、P型欠陥の相互作用のエネルギー E_{int} は $-2V+G$ となる。すなわち観察されたP型欠陥のゆらぎは、孤立した高いエネルギーの位相欠陥領域のゆらぎに対応している。また、P型欠陥はフェイズシフターとして働くため、 $c(4 \times 2)$ 構造中にP型欠陥が存在すると、位相のずれだ領域が欠陥の片側に導入されることになる。従って、P型欠陥が存在することにより、結果として $p(2 \times 2)$ 構造の領域が形成される。この $p(2 \times 2)$ 構造の領域は、図3.18中で四角で囲まれたドットで示している。

先に述べたように $p(2 \times 2)$ 構造は $c(4 \times 2)$ 構造よりもエネルギーが高いため、P型欠陥は図3.18(a)に示すように $p(2 \times 2)$ 構造の領域の面積を減らすように動くと考えられる。P型欠陥の特性を考慮すると、図3.18(a)に示すP型欠陥の上側と下側のダイマーは、両隣のダイマー列との配列からそれぞれ $c(4 \times 2)$ 構造及び $p(2 \times 2)$ 構造を形成し、それぞれの相互作用のエネルギー E_{int} は、 $-V+G+2H-4D$ 及び $-V+G-2H+4D$ になる。従って、P型欠陥中の $p(2 \times 2)$ 構造を形成している下側のダイマーは、 $c(4 \times 2)$ 構造を形成している上側のダイマーよりも不安定でフリップフロップ運動をする傾向があると思われる。その結果として、P型欠陥が $p(2 \times 2)$ 構造の領域の方へ向かって動き、 $p(2 \times 2)$ 構造の面積が減少する。

一方図3.18(b)に示すように、隣り合うダイマー列間に存在するP型欠陥同士が互いにペアーを組んでいる場合には、完全な $p(2 \times 2)$ 構造すなわち1つのダイマー列が両隣の2つのダイマー列とともに $p(2 \times 2)$ 構造を形成しているダイマー列が消えて、4つのダイマー列にわたり $c(4 \times 2)$ 及び $p(2 \times 2)$ 構造の境界が形成されるようになる。P型欠陥のペアーの E_{int} は $-4V+2G+2H-2D$ となり、これは2つの隣り合うダイマー列に個々にP型欠陥が存在する場合(図3.18(c))の $E_{int}=-4V+2G$ と比較すると、 $2H-2D$ だけ大きな値になっている。しかしながらこのような構造を形成すると、境界部分のダイマーは $E_{int}=-2V$ のエネルギーを持つ。このエネルギーと $c(4 \times 2)$ 及び $p(2 \times 2)$ 構造中のダイマーのエネルギーとの関係は、 $-2V+2H-4D$ (in $c(4 \times 2)$ 構造) $< -2V$ (at boundary) $< -2V-2H-4D$ (in $p(2 \times 2)$ 構造) となり、長距離的な相互作用を考慮すると、完全な $p(2 \times 2)$ の領域を減らすために隣り合うダイマー列に存在する2つのP型欠陥同士がペアーを組むようになるというのも妥当である(図3.18(c)→3.18(b))。

また、図3.18(d)に示すように異なったタイプのP型欠陥ペアー、すなわち2つのP型欠陥が同方向にバックルするペアーが存在する可能性がある。この場合相互作用のエネルギー E_{int} は、 $-4V+2G-2H+2D$ となり若干低くなる。しかし、図から明らかなように完全な $p(2 \times 2)$ 構造が形成されてしまう。従って、長距離的な相互作用を考慮するとこのような構造は形成されないはずである。実際、この構造は80Kにおいては観察されなかった。

$c(4 \times 2)$ と $p(2 \times 2)$ との境界にあるダイマーの E_{int} は、 $c(4 \times 2)$ 構造中のそれよりも大きな値であるため、P型欠陥のペアーは境界の部分の領域を減らすように動いていくと予想される。しかしながら、いくつかのP型欠陥のペアーは逆の方向、すなわち図3.18(b)で示すところの上方に向かって動くのが観察された。図3.18(b)に示すP型欠陥の上側及び下側のダイマーのもつエネルギーは、それぞれ $-V+G+2H-2D$ 及び $-V+G+2D$ となる。これらの値の差は非常に小さいが、いまだ下側のダイマーの方が上側のダイマー

と比較してエネルギー的に不安定である。従って今回観察された動きから、完全な $p(2 \times 2)$ 構造を形成するダイマー列 (図 3.18(a)) は非常に不安定であるが、一方位相の異なる $c(4 \times 2)$ 構造の境界に現れた $p(2 \times 2)$ 構造 (図 3.18(b)) は 80K においては安定であることが示唆される。この結果は以前に報告された C 型欠陥により導入された $p(2 \times 2)$ 構造のドメインは非常に不安定で、その結果対称ダイマーとして STM で観察されていること、及び位相の異なる $c(4 \times 2)$ 構造の境界に存在している $p(2 \times 2)$ 構造は安定に観察されていることと非常によく一致している [7,8]。

また図 3.18(e) に示すように、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の境界に存在する P 型欠陥が境界のダイマー列に沿って移動したとしても、 $p(2 \times 2)$ 構造の全面積は移動の前後で変化しない。加えて、図 3.18(e) に示す P 型欠陥の上下のダイマーの相互作用のエネルギーはともに $-V+G$ となる。従って、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の境界に存在する P 型欠陥はどちらの方向にも同じ確率で動くことができる。例えばステップ端などから P 型欠陥が導入されると、それは表面上を動き、図 3.18(e) に示すような境界を形成する。これは、P 型欠陥の形成メカニズムに対応するものと思われる。

図 3.19(a) 及び (b) は、図 3.15(a) 及び (b) 中に Δ で示した領域を拡大したものであり、この構造を模式的に描いたものが図 3.19(c) 及び (d) である。また模式図中で、 $p(2 \times 2)$ 構造の領域をグレーに塗りつぶしてあり、それぞれのドットの色は先に説明した通りである。 $p(2 \times 2)$ 構造のドメインが、P 型欠陥のゆらぎとともにその位置を変化させているのがわかる。しかしながら、 $p(2 \times 2)$ 構造の総面積はあまり変化していないように思われる。そこで、より詳細にこの P 型欠陥の動きを解析することを試みる。C 型欠陥によって片側のダイマーが凍結されると、図 3.18(a) と類似した形で完全な $p(2 \times 2)$ 構造の領域が形成される。この場合、完全な $p(2 \times 2)$ の領域の面積を減らすために、P 型欠陥が隣接したダイマー列に導入されと考えられる。そこで図 3.19(c) 及び (d) に示した模式図を比較してみると、C 型欠陥に隣接して存在していた P 型欠陥 (図 3.19(b) 中に C' で示す) が、約 1 分のスキャンの間に 8 ダイマーユニット分、左に移動しているのがわかる。同時に図で 1 つ上側のダイマー列内で P 型欠陥が 2 つ生成されており、そのうちの 1 つ (図中左側の P 型欠陥) が、先に C 型欠陥から移動した P 型欠陥とペアーを組んでいる。以上の観察された過程は、C 型欠陥の左側で位相のずれた境界の形成を妨げる方向に動いていることがわかる。

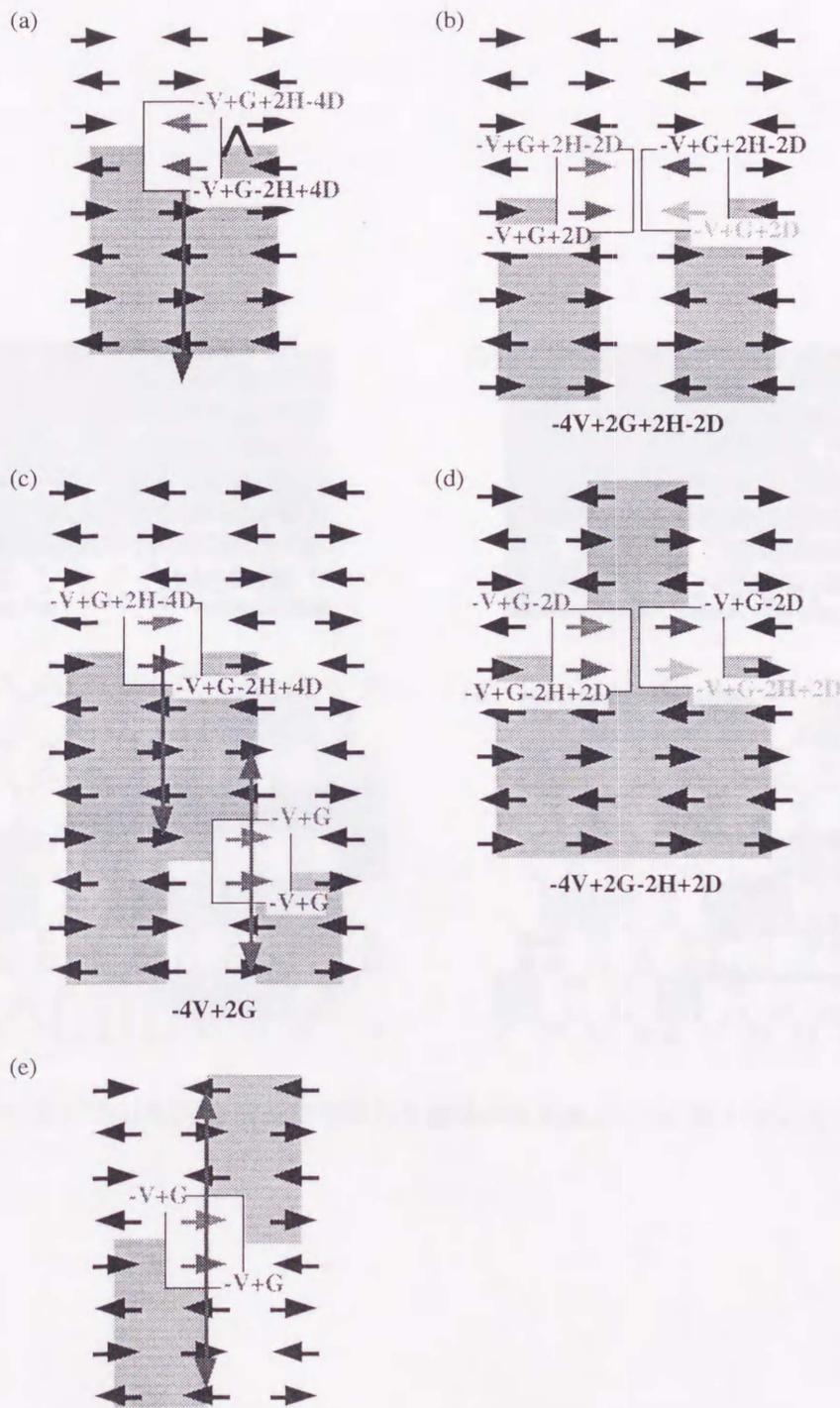


図 3.18 P 型欠陥を含んだダイマー配列構造の模式図

- (a) 単独で存在している P 型欠陥
- (b) 隣り合うダイマー列間に存在する P 型欠陥同士が互いにペアーを組んでいる場合
- (c) 隣り合うダイマー列間に独立して存在する P 型欠陥
- (d) は隣り合うダイマー列間に存在する P 型欠陥がペアーを組んでいるが、P 型欠陥の 4 つのダイマーが全て同方向にバックルしている場合
- (e) は c(4×2) 構造と p(2×2) 構造の境界に存在する P 型欠陥

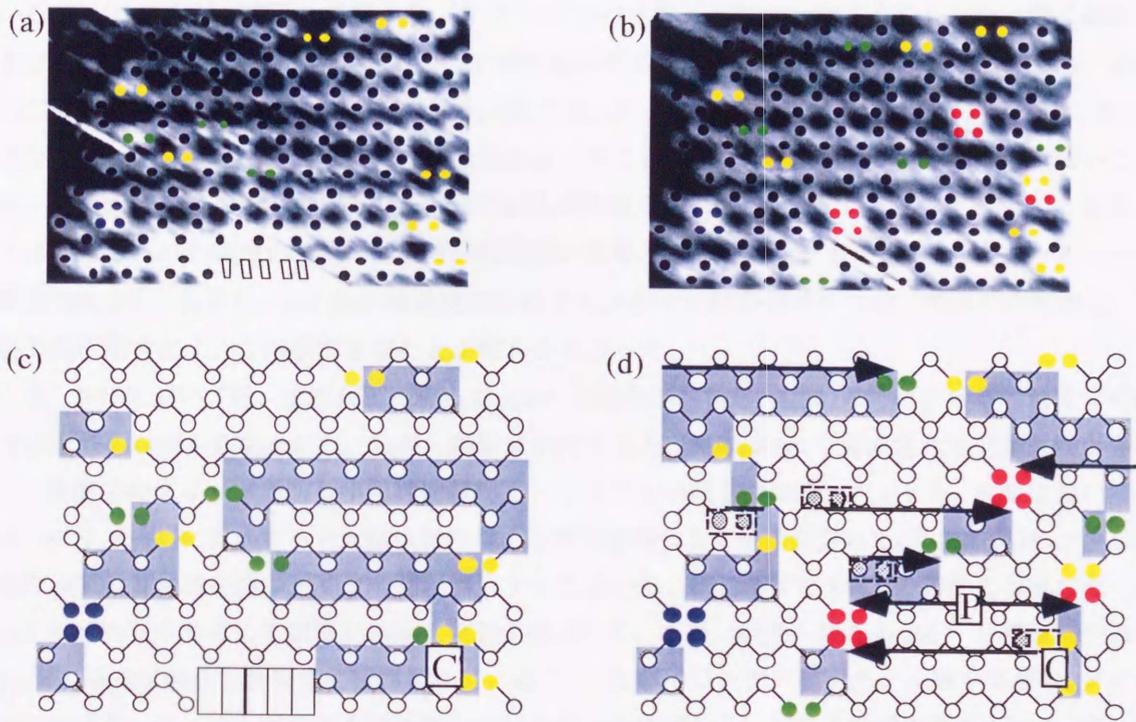


図 3.19 (a), (b) 図 3.15(a)及び(b) で△で指定した領域の拡大図、(c), (d) 図 3.19(a)及び(b)の模式図

3-5 まとめ

$c(4 \times 2)$ 構造の安定性、ダイマー間の相互作用等を明らかにするために、6K及び80KにおいてSi(100)表面のSTM観察を行った。その結果、6Kではダイマーのフリップフロップ運動が安定化して観察された。しかし、あわせて最安定構造とされる $c(4 \times 2)$ 構造中に $p(2 \times 2)$ 構造が誘起され、両者の相境界が頻繁に変動して、両構造間でのゆらぎが生じることが明らかになった。また、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の相境界には二つの隣接するダイマーが同方向にバックルしている位相欠陥 (P (phase defect) 欠陥) が存在することを見いだした。P型欠陥は、構造的にはこれまで報告されているC型欠陥と類似しているが、(1)孤立して表面を移動する、(2)サンプルバイアスが正でも明るくならない (電子構造がc型とは異なる) などの特徴を有する。このP型欠陥がダイマー列に沿って移動することにより、観察された二つの構造間での相変化が誘起される。6Kでは、ダイマー列内でのバックリングの位相の変化は、隣り合う二つのダイマー列の位相とは無関係に生じることから、ダイマー列間の相互作用は弱いことが示唆されるが、実際、両相間での変化の様子はほぼ等価であった。他に、P欠陥の生成消滅による、 $c(4 \times 2)$ 及び $p(2 \times 2)$ の領域の生成、消滅等の興味深い現象が確認された。さらに、これらの6Kにおいて観察された $c(4 \times 2)$ 構造- $p(2 \times 2)$ 構造間のゆらぎ及びそれぞれの領域の生成、消滅等の現象は、全てP型欠陥の動きによって説明できることが明らかになった。

一方、80Kにおいては、ほぼ全面に渡って $c(4 \times 2)$ 構造が存在し、120-140Kにおけるこれまでの結果とほぼ同様の構造が観察された。しかし詳細に検討すると、実際は6Kで見出されたP型欠陥が多数存在し、表面でのダイマー構造のゆらぎを誘起していることが明らかになった。また、80Kにおいては隣り合うダイマー列に存在するP欠陥は対をつくる傾向を持つことが確認された。P欠陥が対をつくると、完全な $p(2 \times 2)$ 構造を持つダイマー列が消失することから、同温度では6Kでの結果とは異なり、完全な $p(2 \times 2)$ 構造が非常に不安定であることが示唆される。また、位相の異なる $c(4 \times 2)$ 構造間の境界には $p(2 \times 2)$ 構造が形成され安定に観察されていること、及びイジングスピンモデル等を考慮し、ダイマー構造の安定性、ダイマー間の相互作用等の検討を行った結果から、相境界領域に形成される $p(2 \times 2)$ 構造は80Kでは比較的安定であることがわかった。実際の連続的に得られたSTM像においても完全な $p(2 \times 2)$ 構造の面積を減らし、 $c(4 \times 2)$ 構造の相境界を形成する方向に絶えず変化しており、これが、同表面が $c(4 \times 2)$ 構造を示す要因となっていることが確認された。

第3章参考文献

- [1] H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, H. Oigawa, Y. Nannichi, R. Yoshizaki, A. Kawazu, T. Abe, T. Ozawa, and T. Nagamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1081 (1996).
- [2] H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- [3] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979).
- [4] A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **51**, 14504 (1995).
- [5] M. Kubota, and Y. Murata, *Phys. Rev. B* **49**, 4810 (1994).
- [6] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Phys. Rev. B* **34**, 5343 (1986).
- [7] H. Tochiyama, T. Amakusa, and M. Iwatsuki, *Phys. Rev. B* **50**, 12262 (1994).
- [8] R. A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2636 (1992).
- [9] R. J. Hamers, and U. K. Köhler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2854 (1989).
- [10] J. Wang, T. A. Atlas, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **47**, 10497 (1993).
- [11] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura, and M. Nakayama, *Phys. Rev. B* **49**, 14774 (1994).
- [12] Y. Nakayama, H. Kawai, and M. Nakayama, *Phys. Rev. B* **52**, 8231 (1995).

第4章 結論

以上本研究では、Si表面での安定相とされている、(111)- 7×7 、(100)- $c(4 \times 2)$ 構造の詳細な検討を行い、多くの新しい知見を得た。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

I. Si(111)表面

アドアトムからレストアトムへの電荷移動が起こっていること、その大きさがセンターアドアトムとコーナーアドアトムで異なることを利用して、下層まで含めた構造解析モデルを提案した。このモデルをSi(111)- 7×7 相境界構造の解析に適用し、当モデルの有用性を示した。次に上記構造解析モデルを利用し、急冷した表面におけるDAS構造の安定性等の検討を行った。その結果、 7×7 構造の形成過程においてコーナーホールが重要な役割を果たしていることが明らかになった。この結論は、 HBO_2 照射を利用して 7×7 構造の崩壊過程を解析した結果においても確認された。以上の結果を基に 7×7 構造の形成過程のモデルを提案した。

II. Si(100)表面

i) 6K

これまでは、単一の相による静かな海になるものと考えられてきた極低温(6K)において、実際は $p(2 \times 2)$ 構造と $c(4 \times 2)$ 構造という二つの相間での揺らぎが生じることを見出した。さらにこの揺らぎを詳細に解析すると、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の相境界には二つの隣接するダイマーが同方向にバックルしている位相欠陥(P (phase defect) 欠陥)が存在し、このP欠陥がダイマー列に沿って移動することにより、観察された二つの構造間での揺らぎが励起されることが明らかになった。また6Kでは、ダイマー列内でのバックリングの位相の変化は、隣り合う二つのダイマー列の位相とは無関係に生じることから、ダイマー列間の相互作用は弱いことが示唆されるが、実際、両相間での変化の様子はほぼ等価であった。他に、P欠陥の生成消滅による、 $c(4 \times 2)$ 及び $p(2 \times 2)$ の領域の生成、消滅等の興味深い現象が確認された。また、ダイマー列間での相互作用が温度依存性を持つことが明らかになった。

ii) 80K

ほぼ全面にわたって $c(4 \times 2)$ 構造が存在するという、120-140Kでこれまでに得られている結果とほぼ同様の構造が観察された。しかし詳細に検討すると、実際は6Kで見出されたP欠陥が多数存在し、表面でのダイマー構造の揺らぎを誘起していることが明らかになった。また、80Kにおいては隣り合うダイマー列に存在するP欠陥は対をつくる傾向を持つことが確認された。P欠陥が対をつくと、完全な $p(2 \times 2)$ 構造を持つダイマー列が消失することから、同温度では6Kでの結果とは異なり、完全な $p(2 \times 2)$ 構造が非常に不安定であることが示唆される。また、位相の異なる $c(4 \times 2)$ 構造間の境界には $p(2 \times 2)$ 構造が形成され安定に観察されていること、及びイジングスピンモデルを用いて、ダイマー構造の安定性、ダイマー間の相互作用等の検討を行った結果から、相境界領域に形成される $p(2 \times 2)$ 構造は80Kでは比較的安定であることがわかった。実際の連続的に得られたSTM像においても完全な $p(2 \times 2)$ 構造の面積は減少し、 $c(4 \times 2)$ 構造の相境界を形成する方向に絶えず変化しており、これが、同表面が $c(4 \times 2)$ 構造を示す要因となっていることが確認された。

謝辞

本論文をまとめるに当たり、多くの方々のご指導、ご助言そしてご協力を承りましたことを心より感謝いたします。

指導教官である重川秀実助教授には、本研究を遂行するに当たり、研究の方向付け、まとめ方について熱心にご指導頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

畠賢治助手には、実験の進め方からデータの解析方法まで、非常に多くの有益なご助言を頂きました。心より感謝いたします。

南日康夫教授には、ゼミ等を通じ適切なご助言をいただきました。心より感謝いたします。

吉崎亮造教授には、低温の実験を進めるに当たり、便宜を図って頂きましたことを深く感謝いたします。

長村俊彦氏、小澤太健展氏（(株)ユニソク）の両氏には、 HBO_2 照射の実験を進めるに当たり、多くのご協力、ご助言を頂きました。心より感謝いたします。

熊谷義直氏（現、(株)日本T.I.）、平山博之氏（東京工業大学）の両氏には、Bについての実験結果の解析の際に、多くの有益なご助言を頂きましたことを感謝いたします。

その他、重川・畠研究室の皆様には、研究のみに限らず様々な面でお世話になりました。深く感謝いたします。

研究業績

発表論文

原著論文 (査読付き)

- 1) H. Shigekawa, H. Oigawa, **K. Miyake**, Y. Aiso, Y. Nannichi, Y. Saito, T. Hashizume, and T. Sakurai;
“Surface Structures of GaAs Passivated by Chalcogen Atoms”
Applied Surface Science, **75**, 169-174 (1994).
- 2) H. Shigekawa, H. Oigawa, **K. Miyake**, Y. Aiso, Y. Nannichi, T. Hashizume, and T. Sakurai;
“Selenium-Treated GaAs(001)-2 × 3 Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Applied Physics Letters, **65**, 607-609 (1994).
- 3) **K. Miyake**, Y. Aiso, M. Komiyama, A. Harada, M. Kamachi, and H. Shigekawa;
“Lattice Matching of α -Cyclodextrin Commensurate with Molybdenum Disulfide Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Japanese Journal of Applied Physics, **33**, 3720-3722 (1994).
- 4) **K. Miyake**, Y. Aiso, M. Komiyama, and H. Shigekawa;
“Superstructures of Graphite Intercalation Compound Formed by Sodium-Hydroxide Solution Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Scanning Microscopy, **8**, 459-462 (1994).
- 5) H. Shigekawa, **K. Miyake**, H. Oigawa, Y. Nannichi, T. Mori, and Y. Saito;
“Molecular Structures of a Crystal Phase Coexisting with κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Physical Review B **50**, 15427-15430 (1994).
- 6) H. Shigekawa, H. Oigawa, **K. Miyake**, Y. Aiso, Y. Nannichi, T. Hashizume, and T. Sakurai;
“Dimer Model for Comprehensive Interpretation of Selenium-Passivated GaAs(001) Surface Structures”
Proceedings of the 1st International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Japan, November, 1993 (Elsevier Science, Amsterdam, 1994) pp. 303-304.
- 7) H. Shigekawa, H. Oigawa, **K. Miyake**, Y. Aiso, Y. Nannichi, T. Hashizume, and T. Sakurai;
“Surface Structures of GaAs(001) with Selenium Adsorbate Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Proceedings of the 1st International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Japan, November, 1993 (Elsevier Science, Amsterdam, 1994) pp. 573-574.
- 8) H. Shigekawa, **K. Miyake**, A. Miyauchi, M. Ishida, H. Oigawa, Y. Nannichi, R. Yoshizaki, and T. Mori;
“Surface Superstructures of Quasi-one-dimensional Organic Conductor β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Crystal Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Physical Review B **52**, 16361-16364 (1995).

- 9) **K. Miyake**, H. Shigekawa, and R. Yoshizaki;
“Electronic Structure of Si(111)- 7×7 Phase Boundary Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Applied Physics Letters, **66**, 3468-3470 (1995).
- 10) **K. Miyake**, M. Ishida, M. Uchikawa, K. Hata, H. Shigekawa, Y. Nannichi, and R. Yoshizaki;
“Quenched Si(111)-DAS (dimer-atom-stacking fault) Structures Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Surface Science, **357-358**, 464-467 (1996).
- 11) M. Uchikawa, M. Ishida, **K. Miyake**, K. Hata, R. Yoshizaki, and H. Shigekawa;
“Defect-induced Si(100) Dimer Buckling Structures Studied by Scanning Tunneling Microscopy”
Surface Science, **357-358**, 468-471 (1996).
- 12) H. Shigekawa, **K. Miyake**, M. Ishida, K. Hata, H. Oigawa, Y. Nannichi, R. Yoshizaki, A. Kawazu, T. Abe, T. Ozawa, and T. Nagamura;
“Phase Transition Between $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ Structures of the Si(100) Surface at 6K Caused by the Fluctuation of Phase Defects on Dimer Rows due to Dimer Flip-Flop Motion”
Japanese Journal of Applied Physics, **35**, L1081-L1084 (1996).
- 13) **K. Miyake**, H. Shigekawa, R. Yoshizaki, T. Abe, T. Ozawa, and T. Nagamura;
“STM Study of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-B Surface Structure Formed by HBO₂ Irradiation”
Applied Surface Science, **107**, 63-67 (1996).
- 14) 重川秀実・大井川治宏・三宅晃司・相磯良明・南日康夫・橋詰富博・桜井利夫
“STMによるSe処理を施したGaAs(001)表面超構造の研究”
表鋪科学 **15**, 305-310 (1994).
- 15) 重川秀実・三宅晃司・相磯良明・森健彦・斎藤芳男;
“STMによる(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂結晶の分子・電子構造の研究”
表面科学 **15**, 530-534 (1994).
- 16) 三宅晃司・相磯良明・小宮山真・重川秀実;
“NaOH処理を施した層状物質における表面超構造のSTM”
表面科学 **15**, 541-544 (1994).
- 17) 三宅晃司・相磯良明・小宮山真・原田明・蒲池幹治・重川秀実;
“ α -シクロデキストリン/MoS₂の格子整合モデルと包接錯体構造の解析”
表面科学 **15**, 610-614 (1994).

国際会議 Proceedings

- 18) H. Shigekawa, **K. Miyake**, Y. Aiso, H. Oigawa, T. Mori, and A. Kobayashi;
 "Molecular and Electronic Properties of β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Studied by Scanning Tunneling
 Microscopy"
 Synthetic Metals, **70**, 935-936 (1995).
- 19) **K. Miyake**, and H. Shigekawa;
 "Surface Structures of Layered Compounds Treated with Alkali-Metal Hydroxide Solutions Studied by
 Scanning Tunneling Microscopy"
 Synthetic Metals, **71**, 1753-1754 (1995).
- 20) H. Shigekawa, **K. Miyake**, Y. Aiso, A. Harada, and M. Komiyama;
 "Direct Observation of Cyclodextrin Inclusion Complexes by Scanning Tunneling Microscopy"
 Proceedings of 7th International Cyclodextrins Symposium (1994) 162-165.

現在印刷中の論文

- 21) **K. Miyake**, M. Ishida, K. Hata, and H. Shigekawa;
 "Role of Corner Holes in Si(111)- 7×7 Structural Formation Studied by HBO₂ Molecular Irradiation and
 Quenching"
 Physical Review B

現在投稿中の論文

- 22) **K. Miyake**, T. Ozawa, T. Nagamura, K. Hata, and H. Shigekawa;
 "Role of Boron Network in Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Structural Formation by HBO₂ Irradiation Studied by
 Scanning Tunneling Microscopy"
 Applied Physics Letters
- 23) **K. Miyake**, M. Ishida, S. Ozawa, K. Hata, and H. Shigekawa
 "Scanning Tunneling Microscopy of Nuclear Formation of Si(111)- 7×7 Structure as Determination from
 Charge Redistribution in Surface Layers"
 Physical Review B
- 23) H. Shigekawa, **K. Miyake**, M. Ishida, and K. Hata
 "Dynamics of Phase Defects on Dimer Rows of a Si(100) Surface at 80K Studied by Scanning Tunneling
 Microscopy"
 Japanese Journal of Applied Physics
- 24) H. Shigekawa, **K. Miyake**, M. Ishida, K. Hata, T. Sato, and M. Iwatsuki
 "Si(100) Surface Defects in Buckled Dimer Structures Induced at 80K Studied by Scanning Tunneling
 Microscopy"
 Applied Physics Letters

- 25) K. Hata, M. Uchikawa, **K. Miyake**, and H. Shigekawa
"Scanning Tunneling Microscopy and Tunneling Spectroscopy of Type C Defects of Si(001) at Low Temperature"
Physical Review B

学会発表

- 1) シクロデキストリン包接化合物のSTM
三宅 晃司・相磯 良明・重川 秀実・小宮山 真
第54回応用物理学学会学術講演会 (1993.9)
- 2) 分子ネックレスの構造及び形成過程の解析
三宅 晃司・相磯 良明・重川 秀実・小宮山 真・原田 明
応用物理学会薄膜・表面分科会特別研究会「走査型トンネル顕微鏡 (7)」 (1993.12)
- 3) α -シクロデキストリン/MoS₂の格子整合と包接錯体構造の解析
三宅 晃司・相磯 良明・重川 秀実・小宮山 真・原田 明
第41回応用物理学関係連合講演会 (1994.3)
- 4) Na/HOPG超構造のSTM
三宅 晃司・相磯 良明・重川 秀実・小宮山 真
第41回応用物理学関係連合講演会 (1994.3)
- 5) Surface Superstructures of Layer Compounds Treated with Alkali-Metal Hydroxides Studied by Scanning Tunneling Microscopy.
K. Miyake, Y. Aiso, H. Shigekawa, and M. Komiyama
Scanning Microscopy 1994 Meeting, Toronto, Canada. (1994.5)
- 6) Superstructures on Graphite Surfaces Treated with Alkali-Metal Hydroxides Studied by Scanning Tunneling Microscopy.
K. Miyake, Y. Aiso, H. Shigekawa, and M. Komiyama
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Seoul, Korea. (1994.7)
- 7) Si(111)-7×7表面欠陥のSTM
三宅 晃司・重川 秀実
第14回表面科学講演大会 (1994.12)
- 8) Electronic Structure of Si(111)-7×7 Phase Boundary Studied by Scanning Tunneling Microscopy.
K. Miyake, K. Horiuchi, M. Uchikawa, and H. Shigekawa
The 2nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa, Japan. (1994.12)
- 9) Surface Superstructures of Layer Compounds Treated with Alkali-Metal Hydroxide Solutions.
K. Miyake, H. Ikawa, M. Komiyama, and H. Shigekawa
The 2nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa, Japan. (1994.12)
- 10) Si(111)-7×7表面欠陥の原子/電子構造の解析
三宅 晃司・内川 実知宙・堀内 一敏・重川 秀実
第42回応用物理学関係連合講演会 (1995.3)
- 11) DASファミリーを含むSi(111)-7×7相境界領域の構造解析
三宅 晃司・内川 実知宙・堀内 一敏・重川 秀実
第42回応用物理学関係連合講演会 (1995.3)

- 12) HBO₂ 照射により作製した Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-B 表面の STM 観察
 三宅 晃司・重川 秀実・南日 康夫・吉崎 亮造
 第 5 6 回応用物理学学会学術講演会 (1995.8)

- 13) Superstructures of Graphite Intercalation Compounds Treated with Sodium-Hydroxide Solutions Studied by Scanning Tunneling Microscopy.
 K. Miyake, and H. Shigekawa
 9th International Conference of Solid Surface (ICSS-9), Yokohama, Japan. (1995.9)

- 14) STM Observation of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-B Surface Formed by HBO₂ irradiation.
 K. Miyake, and H. Shigekawa
 3rd International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACSI-3), North Carolina, USA. (1995.10)

- 15) Structural Analysis of Cyclodextrin Inclusion Complexes by Using Scanning Tunneling Microscopy
 K. Miyake, and H. Shigekawa
 42nd National Symposium of the American Vacuum Society, Minnesota, USA. (1995.10)

- 16) B 吸着 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面の STM 観察
 三宅 晃司・重川 秀実・吉崎 亮造・小澤 太健展・安部 武・長村 俊彦
 第 1 5 回表面科学講演大会 (1995.11)

- 17) Surface Superstructures of Layered Compounds.
 K. Miyake, M. Ishida, and H. Shigekawa
 The 3rd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa, Japan. (1995.12)

- 18) 80K における Si(001) 表面ダイマー構造のゆらぎ
 三宅 晃司・石田 真彦・畠 賢治・H. G. Read・重川 秀実
 第 4 3 回応用物理学関係連合講演会 (1996.3)

- 19) 低温 STM による Si(001) 表面欠陥構造の解析
 三宅 晃司・石田 真彦・畠 賢治・重川 秀実
 第 5 7 回応用物理学学会学術講演会 (1996.9)

- 20) STM Observation of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-B Surface Formed by HBO₂ irradiation.
 K. Miyake, K. Hata, R. Yoshizaki, and H. Shigekawa
 2nd International Symposium on Control of Semiconductor Interface, Karuizawa, Japan. (1996.10)

- 21) Structure of Boron Induced Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Structure Formed by HBO₂ Irradiation Studied by STM
 K. Miyake, K. Hata, T. Ozawa, T. Nagamura, and H. Shigekawa
 International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysts and Related Materials.
 (1996.11)

付録 HBO₂ 照射による Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -B 構造の解析^[1,2]

1. はじめに

付録では、さきに Si(111) 表面の研究の際に触れた HBO₂ 照射について、本編では詳しく触れていない 7×7 構造から $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造への変化についての研究結果についてまとめる。

最初に背景として、Si(111) 表面への金属吸着と、吸着による表面構造の変化について簡単に述べる。さらに、B による $\sqrt{3}$ 構造について詳しく説明する。その後、実際の実験結果について述べ、最後にまとめとする。



図1 Si(111)表面の原子構造

2. 背景・目的

2.1 金属/Si(111)表面相

Si(111)表面に金属が1原子層吸着すると、安定なSi-金属合金表面相が形成される。これらの表面構造は、金属の吸着量や吸着時のSiの基板温度に依存して変化するが、それらのほとんどは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を形成する。このようにして形成される $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は、その原子の種類による配置の違いからいくつかの構造に分類される。

一つは、Al、Ga、InのIII族原子により形成される $\sqrt{3}$ 構造である[3]。図1(a)に示すように、Al等のIII族の原子は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞当たり1個あり、表面第2層目にあるSi原子の真上の T_4 サイトに吸着している。Al、Ga、InのIII族元素は3価の金属であるため、表面に存在している未結合Siのうち3つSiのダングリングボンドと結合する。その結果、III族1原子によって表面のダングリングボンドが終端され、構造が安定化する。Bも同様にIII族の原子であるが、Bは表面第2層のSi原子と置換し、表面から潜ったサイト(S_5 ; 図1(b))を占める[4]。このBの特徴については後に詳しく述べる。もう一つはBiに代表されるV族の原子で、これらは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位胞当たり3個含まれており、milk-stoolという構造を作るとされている(図1(c))[5]。

続いて、以上のようにして形成される $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の形成過程について注目してみる。III族原子であるAlの場合、形成の初期においては 7×7 構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のドメインが表面上に同時に存在し、それらの間の境界はAlあるいはSi原子によって安定化される[6]。また、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造はステップ端の下側からテラス上に向かって成長していくことが明らかにされている。この様な $\sqrt{3}$ 構造の形成過程は、Alに限らず他のIII族原子[7]やBi[8]、Ag[9]等多くの原子について観察されている。従って金属吸着による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の形成過程では、金属が形成する $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のドメインが 7×7 構造中に形成され、そのドメインが吸着量の増加とともに成長していくことになる。しかしながら、Bによる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の場合には、以上のような詳しい形成過程についてはいまだ明らかにされていない。

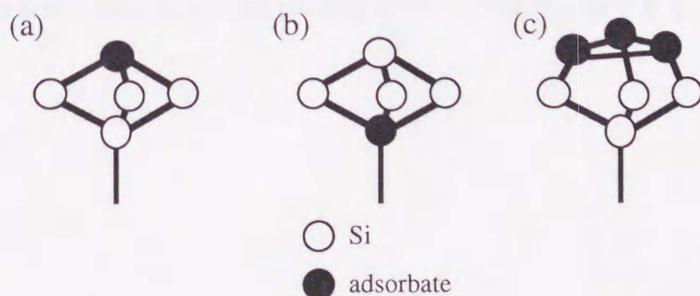


図1 (a) T_4 サイト、(b) S_5 サイト、(c) milk-stool 構造

2.2 B 吸着 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造

BはSi半導体における代表的なp型ドーパントである。Bは他のIII族原子と比較して表面偏析性が低いことから、原子層ドーピング (δ ドーピング) 構造の作製について期待され、盛んに研究がなされている。これは、Si基板表面にBを原子層レベルで吸着し、さらにその上にSiキャップ層を成長させることにより作製されるため、表面でのBの配列構造及びその電子状態を調べることは表面での物性のみならず、デバイスへの応用に関しても重要であるといえる。

単体のBは高融点のためB単体で蒸着させるのが困難であるために、これまで、Si(111)基板に対して、B高濃度基板を約1000°Cでアニールし、基板内部のBを表面に拡散させることにより、Bによる再構成構造の解析がなされてきた[10-17]。その結果、他のIII族と同様、Si(111)表面では $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を形成するが、その構造は異なり他のIII族原子が T_4 のadatomのサイトを占める構造であるのに対し、Bの場合は、 T_4 サイトではなく、Si adatomの真下の S_5 サイトを占める構造ことが知られている[4]。理論計算の結果も、B原子はSi adatomの真下の S_5 サイトに位置する構造が最も安定であるとなっている[4]。

一方、最近では $B_{10}H_{14}$ [4]、 B_2O_3 [18,19]、 HBO_2 [20-22]等のB化合物をSi(111)表面に吸着させることにより、Bによる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を形成する試みがなされている。 $B_{10}H_{14}$ [4]及び B_2O_3 [18,19]を用いた場合、これらの物質を低温(室温~500°C)で基板に蒸着後、基板温度700°C~1000°Cでアニールすることにより、表面に吸着しているこれらの分子を解離させBによる $\sqrt{3}$ 構造を形成させている。Caoらの光電子分光による解析によると、彼らはB源として B_2O_3 を用いているが、基板温度約700°Cでアニールすると、B原子はまず最表面の T_4 サイトを占め、基板の温度を約900°Cに上げると下層のSi原子と置換し、Bの最安定サイトである S_5 サイトを占める[18]。さらに基板温度を上昇させる(約1000°C)と、B原子は基板の内部に拡散し表面近傍には存在しなくなる。 HBO_2 を用いた場合では、基板温度700°C以上で照射すると基板表面で解離吸着し、Bの表面被覆率が1/3MLの時点で $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が形成されることが電子線回折により観察されている[20-22]。また、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ のパターンは、吸着量を1MLまで増加した場合でも観察される。この場合、基板温度が700°Cであることから、表面に存在しているBは、 T_4 のadatomサイトを占めているものと考えられるが、これらの詳しい構造については未だ明らかにされていない。また吸着量が1/3ML以上の場合の構造についても未だ不明である。

2.3 目的

先に述べたように、Bは他のIII族原子とは異なった性質を有することが知られている。しかしながら、その詳細な特性については未だ不明な点が多い。そこで本研究では、 HBO_2 照射による 7×7 構造から $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造への相転移を詳細に解析し、B以外の他の金属による $\sqrt{3}$ 構造への相転移との比較を行い、Bの特性を詳細に解析することを目的として実験を行った。

3. 結果及び考察

HBO₂照射について照射時間が短い場合については、第2章で詳しく述べた。ここでは、さらにHBO₂照射時間を長くして、7×7構造から $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造への変化の様子を解析する。HBO₂の照射を続けると、照射時間約13分で7×7構造が完全に消えてしまい、disorder構造が表面を覆うようになる。このdisorder構造中には $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造の小さなドメインが存在している。さらに、照射時間を15分になると、図2(a)に示すようにそれぞれの $\sqrt{3}$ 構造のドメインが成長していき、フェイズの異なる $\sqrt{3}$ 構造のドメインで表面が覆われる。図2(b)は、図2(a)の四角で囲んだ部分を拡大したもので、図2(c)は、その模式図である。模式図中の白丸および黒丸はそれぞれ、明るいおよび暗いアトムを示している。図

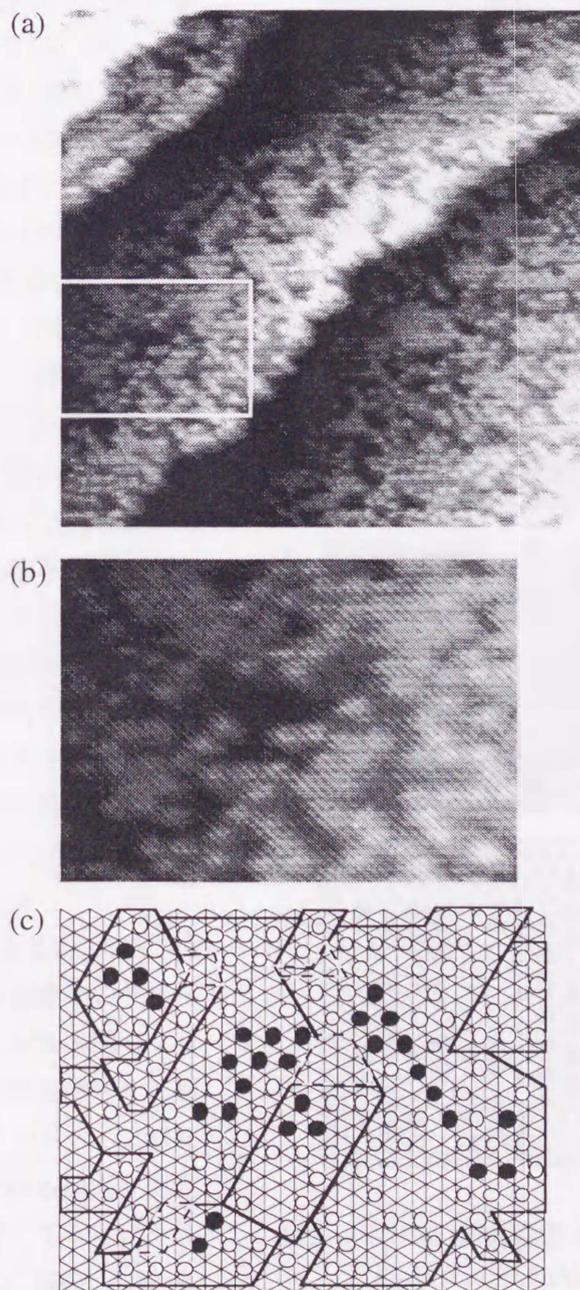


図3 (a) HBO₂照射時間15分の場合のSTM像 ($V_s=1.0V$, $I_t=1.0nA$)
 (b) (a)中の四角で囲んだ部分の拡大図、(c) (b)の模式図

から明らかのように、それぞれの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のドメインは、明るさの異なる2種類のアドアトムによって形成されている。Caoらの光電子分光による解析によると、彼らはB源として B_2O_3 を用いているが、B原子はまず最表面の T_4 サイトを占め、基板の温度を約 900°C に上げると下層のSi原子と置換し、Bの最安定サイトである S_5 サイトを占める[18]。さらに基板温度を上昇させる(約 1000°C)と、B原子は基板の内部に拡散し表面近傍には存在しなくなる。今回の我々の実験では HBO_2 照射時の基板温度は 750°C であるため、吸着したB原子は表面に存在しているものと考えられる。また、暗く観察されるアドアトムの割合が HBO_2 照射時間の増加とともに増えていることから(図3(a)→図4)、今回観察された明るいアドアトムと暗いアドアトムはそれぞれ、SiおよびBに対応していると考えられる。

さらに照射量を増やして、照射時間が20分になると、図3(a)に示すようにB原子がネットワークを組んで、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は一つの相に統一される。また、図中矢印で示す領域は、一部のアドアトムが $\sqrt{3}$ 構造とは異なる構造を形成している領域であるが、これらの領域はすべて明るいアドアトムのみによって形成されている。図3(b)は、図3(a)中の四角く囲んだ部分を拡大したもので、(c)はこの部分を模式的に描いたものである。ここで、白丸および黒丸はそれぞれ、明るいおよび暗いアドアトムを示している。また $\sqrt{3}$ 構造とは異なる構造を実線で囲んで区別している。図3で示すようにB原子のネットワークは三回対称の方向に一次元的なチェーンを形成している。さらに HBO_2 の照射時間を50分に延ばすと、図4に示すように、表面に存在しているSi原子がB原子によって置換され、ほぼ完全な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が形成される。

ここで観察されたBによる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の形成過程は、他のIII族原子のそれとは明らかに異なっている[6,7]。例えば、Al原子をSi(111)- 7×7 表面上に吸着させた場合[6]、 7×7 と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ のドメインが表面上に同時に存在し、それらの間の境界はAlあるいはSi原子によって安定化される。一方、Bによる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造では、B原子は吸着の初期から一次元的な配列を

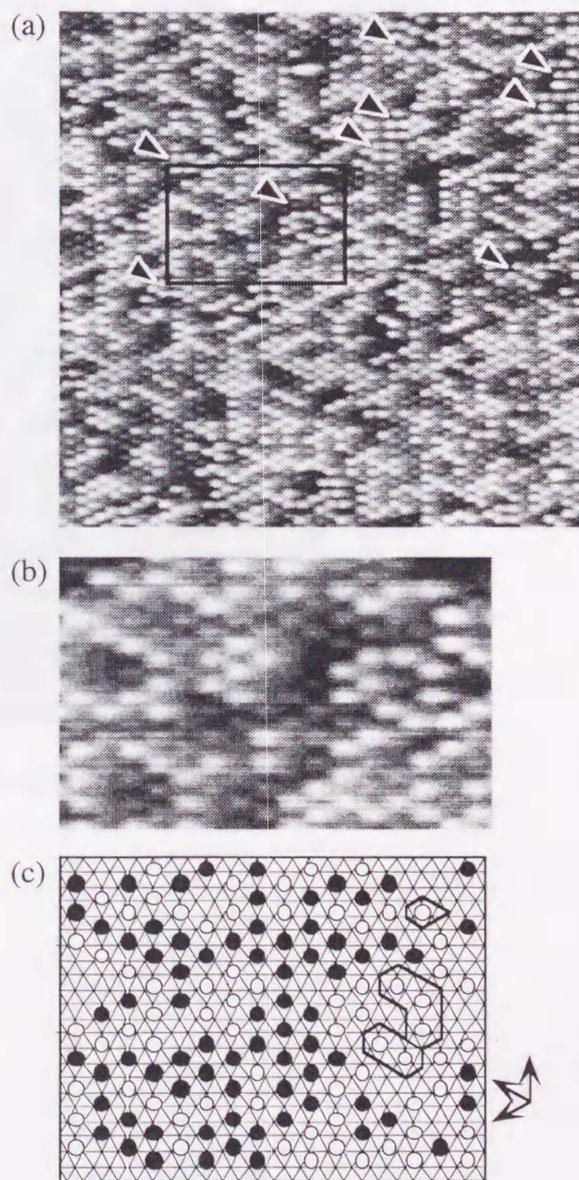


図3 (a) HBO_2 照射時間20分の場合のSTM像 ($V_s=1.0\text{V}$, $I_t=0.5\text{nA}$)
(b) (a)中の四角で囲んだ部分の拡大図
(c) (b)の模式図

保つように相互作用を及ぼし、SiとBの両方からなる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を形成する。また、B原子はネットワークを作り、さらにそれぞれの位相の異なるドメインは位相をそろえるようになる(図2→図4)。これらの結果は、Si-Si、Si-BあるいはB-Bのアドアトムの相互作用のバランスが、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の形成において重要な役割を果たしていることを示唆している。

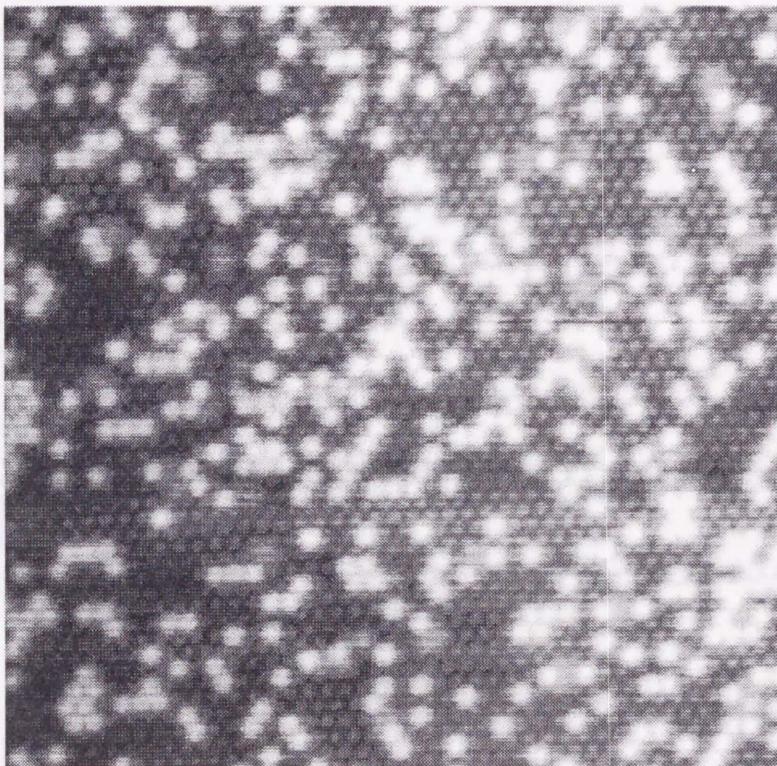


図4 HBO₂照射時間50分の場合のSTM像 ($V_s=1.5V, I_t=0.98nA$)

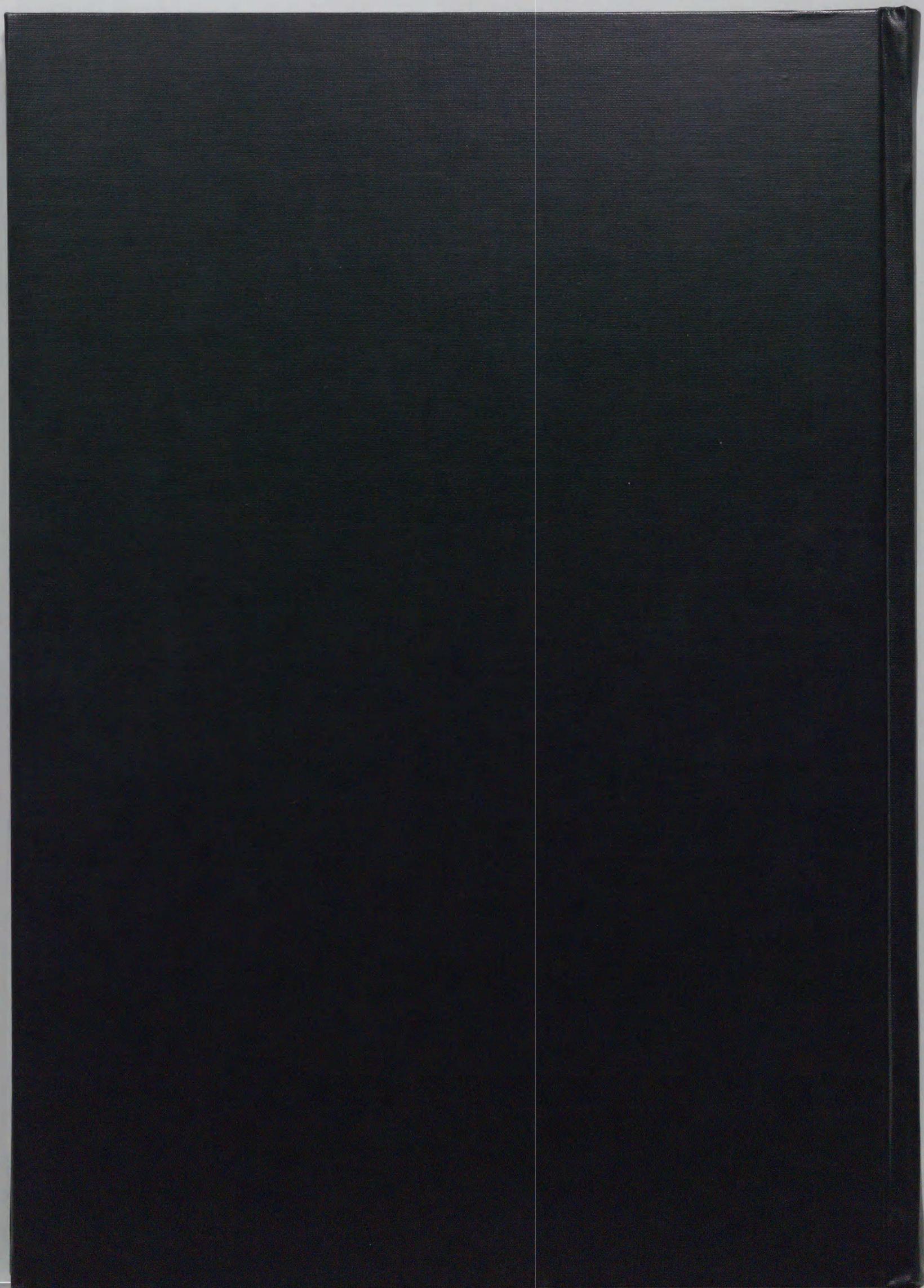
4. まとめ

HBO₂照射による、7×7構造から $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造への変化の様子を解析した。その結果 HBO₂照射の場合には、他の金属による $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造への相転移とは異なり、B原子は吸着の初期から一次元的な配列を保つように相互作用を及ぼし、SiとBの両方からなる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を形成することが明らかになった。また、B原子はネットワークを作り、さらにそれぞれの位相の異なる $\sqrt{3}$ 構造のドメインは位相をそろえるようになる。これらの結果から、Bによる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の形成においては、Si-Si、Si-BあるいはB-Bのアダトムの相互作用のバランスが重要な役割を果たしていることがわかる。

1144 C. Park, H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 1414 (1989).
 1145 H. J. Park, H. T. Yoon, S. H. Lee, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2424 (1989).
 1146 S. H. Lee, H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 1282 (1989).
 1147 H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2424 (1989).
 1148 H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2424 (1989).
 1149 H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2424 (1989).
 1150 H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2424 (1989).
 1151 H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2424 (1989).
 1152 H. J. Park, H. T. Yoon, and S. H. Lee, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2424 (1989).

付録 参考文献

- [1] K. Miyake, K. Hata, R. Yoshizaki, T. Abe, T. Ozawa, T. Nagamura, and H. Shigekawa, *Appl. Surf. Sci.* **107**, 63 (1996).
- [2] K. Miyake, T. Ozawa, T. Nagamura, K. Hata, and H. Shigekawa, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- [3] J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 683 (1984).
- [4] I. -W. Lyo, E. Kaxiras and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1261 (1989).
- [5] T. Takahashi, et al., *Surf. Sci.* **183**, L302 (1987).
- [6] K. Takaoka, M. Yoshimura, T. Yao, T. Sato, T. Sueyoshi, and M. Iwatsuki, *Phys. Rev. B* **48**, 5657 (1993).
- [7] K. Fujita, Y. Kusumi, and M. Ichikawa, *Appl. Surf. Sci.* **107**, 6 (1996).
- [8] C. Park, R. Z. Bakhtizin, T. Hashizume, and T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1416 (1993).
- [9] H. Ohnishi, I. Katayama, Y. Ohba, F. Shoji, and K. Oura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 2920 (1993).
- [10] R. L. Headrick, I. K. Robinson, E. Vlieg and L. C. Feldman, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1253 (1989).
- [11] T. M. Grehk, P. Martensson and J. M. Nichols, *Phys. Rev. B* **46**, 2357 (1992).
- [12] H. Huang, S. Y. Tong, J. Quinn and F. Joda, *Phys. Rev. B* **41**, 3276 (1990).
- [13] A. B. MacLean, L. J. Terminello and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **41**, 7694 (1990).
- [14] E. Kaxiras, K. C. Pandey, F. J. Himpsel and R. M. Tromp, *Phys. Rev. B* **41**, 1262 (1990).
- [15] P. Bedrossian, R. D. Meade, K. Mortensen, D. M. Chen, J. A. Golovchenko and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1257 (1989).
- [16] A.V. Zotov, M.A. Kulakov, S.V.Ryzhkov, A.A. Saranin, V.G. Lifshits, B. Bullemer, and I. Eisele, *Surf. Sci.* **345**, 313 (1996).
- [17] T.-C. Shen, C. Wang, J.W. Lyding, and J. R. Tucker, *Phys. Rev. B* **50**, 7453 (1994).
- [18] R. Cao, X. Yang and P. Pianetta, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 1817 (1993).
- [19] J. Nogami, S. Yoshikawa, J. C. Glueckstein and P. Pianetta, *Scanning Microscopy* **8**, 835 (1994).
- [20] T. L. Lin, R. W. Fathauer and P. J. Grunthaner, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 795 (1989).
- [21] H. Hirayama, T. Tatsumi and N. Aizaki, *Surf. Sci.* **193**, L47 (1988).
- [22] Y. Kumagai, K. Ishimoto, R. Mori and F. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1 (1994).



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

