

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Si(001)表面の相転移と量子現象の研究
Title(English)	
著者(和文)	横山崇
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3321号, 授与年月日:1999年6月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:高柳 邦夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3321号, Conferred date:1999/6/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Si (001) 表面の
相転移と量子現象の研究

横山 崇

目次

1. 序章

- 1. 1 緒
- 1. 1 表面ナノ構造と量子状態
 - 1. 2. 1 研究手法の発展
 - 1. 2. 2 金属表面了子の量子波干渉
- 1. 3 本研究の目的

2. Si (001) の再配列構造と了子状態

- 2. 1 Si (001) ダイマー構造
- 2. 2 Si (001) 表面の相転移
- 2. 3 欠陥とステップでのダイマー構造
- 2. 4 Si (001) 表面の了子構造
- 2. 5 Si (001) 表面の金属吸着構造

3. 緋♥ 真空・低温走査型トンネル顕微鏡装置

- 3. 1 走査型トンネル顕微鏡の原理
- 3. 2 緋♥ 真空・低温走査型トンネル顕微鏡の構成
- 3. 3 表面構造観察と了子状態測定法

4. Si (001) 表面の相転移とステップ効果

- 4. 1 緒
- 4. 2 Si (001) 表面構造と了子状態の温度変化
 - 4. 2. 1 STM観察
 - 4. 2. 2 トンネル分光
- 4. 3 Si (001) 表面の相転移とステップ効果
- 4. 4 まとめ

5. Si (001) 表面相転移へのダイマー欠損欠陥の影響

- 5. 1 緒
- 5. 2 STM観察
- 5. 3 A型欠陥による格子歪みとバックリング
- 5. 4 まとめ

6. π^* 表面状態の了子定在波

- 6. 1 緒
- 6. 2 ポテンシャル障壁の形成と定在波観察
- 6. 3 一次元モデルによる定在波の析
- 6. 4 まとめ

7. Si (001) 表面のナノ構造と量子状態

- 7. 1 緒
- 7. 2 表面量子井戸のSTM観察
- 7. 3 表面量子井戸の了子状態測定
- 7. 4 一次元モデルによるSTM像の析
- 7. 5 まとめ

8. 総括

1. 序章

1. 1 緒

十一年、半導体デバイスの微細化に伴い、ナノサイエンス・テクノロジーが重要視されている。デバイスのサイズが了子の平均自由行程(10nm~20nm)よりも小さくなると、了子の波動的な性ぜが現われる。1970年に江崎らは、分子線エピタキシャル成踏法で半導体の組成を周期的に変化させることによって、一次元的な周期ポテンシャル構造を作る“縷格子”という概念を提案し、デバイスのサイズをマイクロスケールからメソスコピックスケールへと進展させた[1]。縷格子は縷薄膜ヘテロ接合からなる量子井戸構造に発展し、さらに次元性を下げた量子細線、量子ドット等の作成も可能になっており、それらの了子輸送現象や光学的特性が焦点となっている[2]。

また、メソスコピックスケールのデバイスにおいては、極低温、強磁場中でAharonov-Bohm効果[3]や量子ホール効果[4]などの了子波の量子伝導現象が観察されている。これらは1980年頃から急速に研究が進んだ研究分野であり、メソスコピックスケールにおいて、了子波の量子波干渉や了子間相互作用等の量子効果が顕著になることを示している。

最十のさらなるダウンサイズによって、サイズ制御はメソスコピックスケールからナノスケールへと進みつつあり、新たな≡題が生じてきている。それはナノスケールになると、原子レベルで20.こる量子波干渉や量子波散乱現象が物性に影「をおよぼすということである[2]。

この種の先端科学の研究を推進する上で、低温・走査型トンネル顕微鏡(STM)の役割が大きい。Biningら[5]によって開発されたSTMは、固体表面の原子構造や了子状態を原子レベルで研究するための手法であった。STMを低温化することによって、Eiglerらは量子波干渉現象を直接観察することに成功した。金属表面の原子レベルで20.きる了子波の散乱現象や干渉現象を、あたかも水面に石を投じた時に出る波面のようなSTM像に示したのである[6]。

ナノスケールの物ぜ系において、原子構造、了子構造、そして量子波干渉を明らかにすることは、将来のナノデバイスやナノマシンなどのような機能性や運動性を持つナノ物ぜを作り出し、我々の社会を豊かにするための基礎として重要である。特に、現在の半導体デバイスの中心であるSiについて、この問題を取り上げて研究することは、多くの一致した考えである。

従来、Si表面についてなされた基礎研究は、膨大な数にのぼる。表面構造、表面

了子状態,あるいは金属・Si界面了子状態など,実に多分野にわたる研究成果が積み上げられている[7]. 最近では, Si表面のステップを利用した量子細線[8], 水素終端表面に形成した原子ワイヤ[9]などのナノ構造についての実験が盛んに行なわれている. しかしながら, Si表面上にナノ構造を形成し, その量子波散乱や干渉を探索した研究は無い.

このような背景のもと, 表面ナノ構造についての研究手法の歴史的発展を次節で概観し, 低温STMの持つ利点について説明する. そして, 1. 3節では本研究の目的を述べる.

1. 2 表面ナノ構造と量子状態

1. 2. 1 研究手法の発展

表面特有の原子構造や了子状態についての研究は、SiやGeなどの半導体を中心に1950年代から行なわれている[7]。表面のナノ構造評価の必要性から、その研究手法はマクロスコピックな測定から微小領域測定へと変化した。表1-1に、それらの測定法の歴史的変化を示す。

表面構造 \triangleright 析については、回折法、イオン散乱法、顕微 \dagger 法の3つに大きく分医される[7]。特に、低速了子線回折(LEED)や \heartsuit 速了子線回折(RHEED)などの回折法は、 \heartsuit 真空装置との結合が容易であることから、半導体清浄表面や吸着構造の研究において、多くの成果をもたらしている。しかしながら、回折法の場合、対象となる構造が周期的に広がっていることが必要であり、表面ナノ構造のような局所構造 \triangleright 析には適応できない。

イオン散乱法は、回折法よりも直接的に原子配列を知ることができるが、やはり局所構造 \triangleright 析には応用できない。

表面ナノ構造の原子レベルでの構造 \triangleright 析の必要性から、1980年代より顕微 \dagger 法が急速に発展した。特に、1982年に開発された走査型トンネル顕微 \dagger (STM)は、原子分 \triangleright 能での表面構造観察を可能にし、局所構造 \triangleright 析の道を開いた。また、表面だけでなくバルク内僚の構造 \triangleright 析も可能である透過了子顕微 \dagger (TEM)もまた、表面ナノ構造の原子構造 \triangleright 析の有力なツールである。

表面の了子状態は、占有状態の了子構造を測定する光了子分光法(XPS, UPS)、空状態の了子構造を測定する逆光了子分光法(IPES)が主に用いられてきた[10]。それらは表面了子状態のエネルギー分散関係(バンド構造)を得ることが出来る反面、局所構造の分光は難しい。

了子エネルギー損失分光法(EELS)は、占有状態と空状態の了子状態、また表面フォノンの情報を与える[7]。了子顕微 \dagger との組み合わせによって、ある程度の空間分 \triangleright 能(数nm)を持つことが可能になるが、原子分 \triangleright 能には至っていない。

構造 \triangleright 析法の場合と同様に、STMは表面ナノ構造の了子状態 \triangleright 析に有効な手法である。走査型トンネル分光法(STS)は、探針直下の了子状態を測定することが可能なため、STMと同等な空間分 \triangleright 能を有する。探針や【料の仕事関数(4~5 2eV)以下であれば、占有状態と空状態の両方を同時に測定することができ、STM像との同時測定によって了子状態の空間マッピングも可能となる[10]。さらに最 \dashv では、STSを用いた表面フォノンの研究も始まっている[11]。

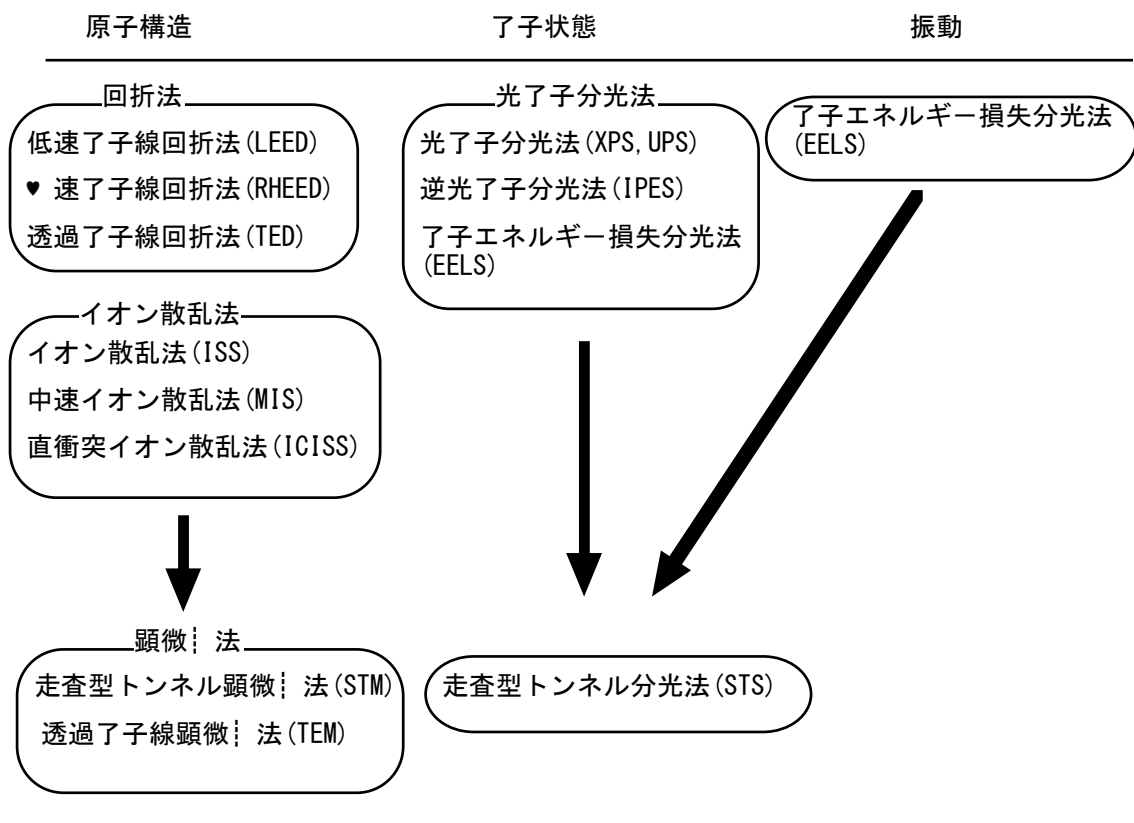


表1-1 表面研究手法の変化

表1-1に示すように、顕微鏡法と了子分光法を同時に行なうことが出来るSTMは、表面ナノ構造を研究する上で欠くことの出来ない手法である。

1. 2. 2 金属表面了子の量子波干渉

前節で触れたように，低温STMによる量子波散乱や量子波干渉の研究が始まっている．Eiglerのグループは，Cu(111)表面に2次元了子ガスの表面状態があること，鉄原子が表面了子波のポテンシャル障壁として働くことに着目し，表面了子波の量子波干渉をSTM像に示した(図1-1)[6]．STM探針を用いた原子マニピュレーション技術によって，鉄原子は円形に配列されており，その中に量子波干渉による了子定在波が観察される．また，STSによって得られた了子状態は，理論的に予測されたエネルギー固有値と一致している[6]．

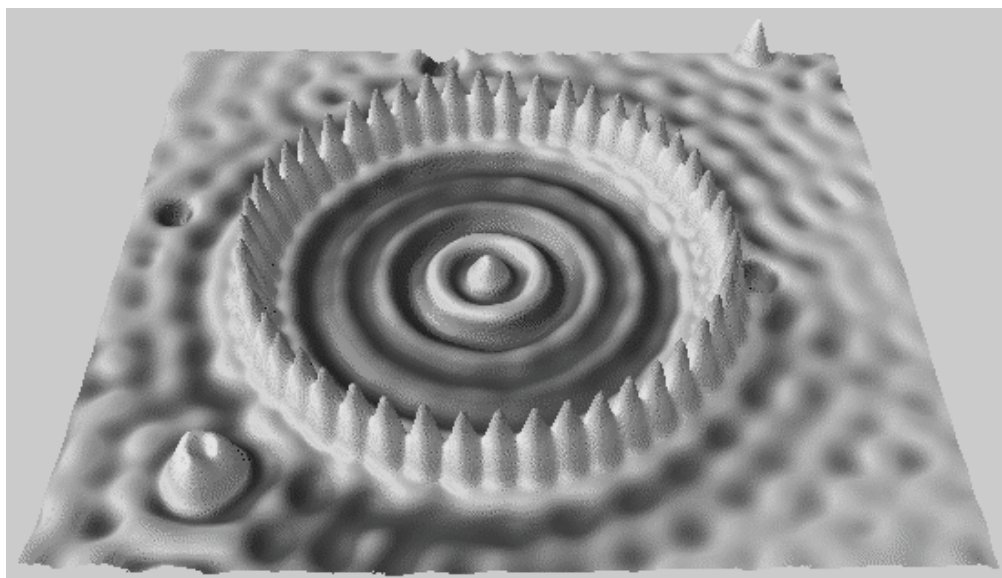


図1-1 Cu(111)表面に形成した量子柵のSTM像[6]

吸着原子以外にも，欠陥や原子ステップも表面了子波のポテンシャル障壁として働くことが知られており[12]，Eiglerらの研究をきっかけに，STMを用いた量子波の研究が進みつつある[13-15]．しかしながら，これまで報告されているのは全て金属表面についてのみであり，デバイスに重要な半導体表面での量子波の研究は行なわれていなかった．

1. 3 本研究の目的

Si (001)表面は、半導体デバイスの基板として用いられている。デバイスの密度集積化をギガバイトからテラビットのレベルに向上させるとき、Si表面の平坦性、均一性を原子レベルで制御することが要求される。また、ナノサイズの量子効果デバイスを実現させて行くには、了子の波動的な振舞いについて明らかにして行く必要がある。

本研究では、金属表面の了子波の観察に成功しており、量子構造の研究に最も適していると考えられる低温STM装置を導入することによって、まずSi (001)表面の相転移現象と欠陥やステップによる影 Γ を明らかにし、さらにSi (001)表面に形成したナノ構造における表面了子波の散乱現象や干渉現象をSTM観察することによって、その量子状態を明らかにすることを目的とする。

以下、本論文では、Si (001)表面のバックルダイマー構造とその了子状態について次章において詳述したのち、第3章でSTMの原理と本研究で用いた Γ 真空・低温走査型トンネル顕微鏡装置について述べる。第4章では、低温STM/STSを用いたSi (001)表面の観察結果が、バックルダイマー構造で矛盾なく説明できること、ステップが相転移の進行を妨げることについて述べる。第5章では、ダイマー欠損欠陥の格子歪みが、相転移温度(約2002K)付近で $c(4 \times 2)$ 構造の相境界を生じるようなバックリングを誘起することを述べる。第6章では、表面了子波の量子波干渉による定在波のSTM観察、 π^* 表面状態の分散関係について述べる。第7章では、Si (001)表面上に一次元量子ナノサイズ構造をつくり、その固有状態や固有値を明らかにしたことを述べる。最後の章で、以上の結果の総括を行う。

参考文献

- [1] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 261 (1970).
- [2] 例え、 Nanostructures and Quantum Effects, edited by H. Sakaki and H. Noge (Springer-Verlag, 1993).
- [3] Y. Aharonov and D. Bohm, Phys. Rev. 115, 2485 (1959).
- [4] M. A. Paalanen, D. C. Tsui, A. C. Gossard, Phys. Rev. B 25, 2556 (1982).
- [5] G. Bining, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
- [6] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Science 262, 2218 (1993).
- [7] 例え、 小間, 八木, 塚田, 野編: 「表面物性工学ハンドブック」 (丸善, 1997)
- [8] H. Sunamura et al., Appl. Phys. Lett. 65, 2184 (1996).
- [9] T. Hashizume et al., Jpn. J. Appl. Phys. 35, L1085 (1996).
- [10] 小間編: 「表面・界面の電子状態」 (丸善, 1997)
- [11] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, Science 280, 2173 (1998).
- [12] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Nature 363, 252 (1993).
- [13] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. 71, 2107 (1993)
- [14] Ph. Avouris and I. W. Lyo, Science 264, 294 (1994).
- [15] J. Li, W. Schneider, and R. Berndt, Phys. Rev. B 56, 2765 (1997).

2. Si (001) 表面の再配列構造と了子状態

2. 1 Si (001) ダイマー構造

Si (001) 表面を真空中で加熱して清浄にすると、室温で 2×1 構造を示すことが、SchlierとFarnsworthの低速了子線回折(LEED)を用いた実験によって1959年に初めて報告された[1]. バルクのSiを(001)面で切断した 1×1 表面は、図2-1(a)のように、各表面原子に2個ずつのダングリングボンドを持つ。この状態は不安定であり、 $\langle 110 \rangle$ 方向の格子周期が2倍となった 2×1 構造が安定構造として生じる。この 2×1 構造について、ダイマーモデル[2]、チェーンモデル[3]、空格子モデル[4]等の幾つかの構造モデルが提案されたが、Hamersらによる走査型トンネル顕微鏡(STM)による観察によってダイマーモデルが正しいことが示されている[5].

ダイマーモデルでは、隣接する二つずつの原子が σ 結合の対(ダイマー)を作る(図2-1(b)). つまり、Si(001)表面はダイマー構造を形成することによってダングリングボンドが半分に減少し、安定化する。

図2-1(b)に示すダイマー構造は、AppelbaumとHamannによって理論的に予測されたもので、対称ダイマー構造と呼ばれる[2]. 1979年にChadiは、図2-1(b)に示すような対称ダイマー構造よりも、図2-1(c)に示すようにダイマー結合が傾いている(バックリングして)偲対称ダイマー構造の方が安定であることを理論的に示唆した[6]. Chadiの計算によると、対称ダイマーの了子状態は金属的になり、偲対称ダイマーでは偲金属的になる。実験的に0.4eV程度の表面エネルギーギャップが観察されるのは[7]、偲対称ダイマーを形成している為と考えられていた。

しかしながら、Hamersらによって室温で得られたSTM像(図2-2)は、欠陥やステップ1層以外のほとんどのダイマーが対称に見えていた[5]. このことから、Batraは理論計算に基づいて、対称ダイマー構造のエネルギーの方が偲対称ダイマーのそれよりも低いと主張した[8]. さらに、ArtachoとYndurainは、ダイマー内のスピンの相関まで考慮に入れると、対称ダイマー構造でも0.7eV程度のエネルギーギャップを持つことを理論的に示した[9].

こういったダイマーが対称か偲対称かという議論は、1987年のTabataらによる低温LEED観察[10, 11], 1992年のWolkowによる低温でのSTM観察(図2-3)[12]によって終結した。Si(001)- 2×1 表面を200K以下に冷却することによって、バックリングしたダイマーからなる $c(4 \times 2)$ 構造に相転移したのである。120Kで得られたSTM像(図2-3)では、多くのダイマーがバックリングしている[12]. また、局所的な 2×2 構造が現われているものの、ほとんどのバックリングしたダイマーは $c(4 \times 2)$ 構造を示して

いる。表2-1に示すように、最上の理論計算においても、 $c(4 \times 2)$ 構造が最安定構造である[13]。これらのことから、偱対称ダイマー構造が、Si(001)表面の安定構造であると理 Δ されている。

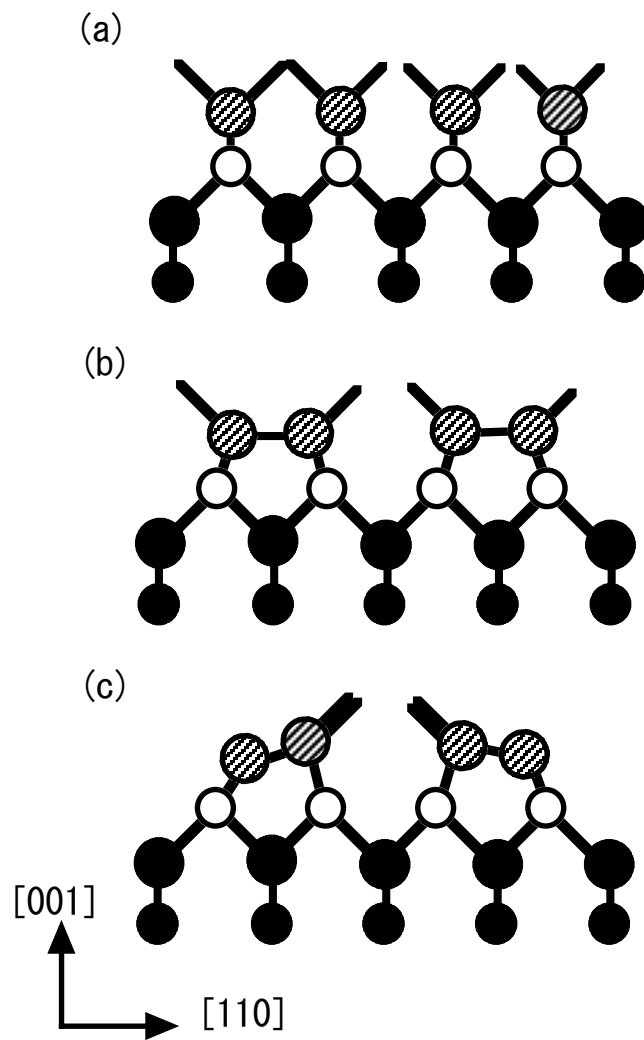


図2-1 Si(001)表面ダイマー構造の断面

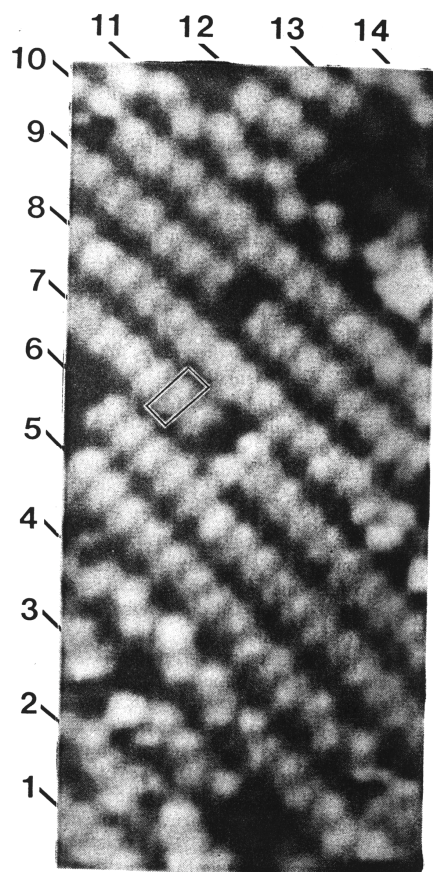


図2-2 Si (001) 表面の室温でのSTM像 [5]

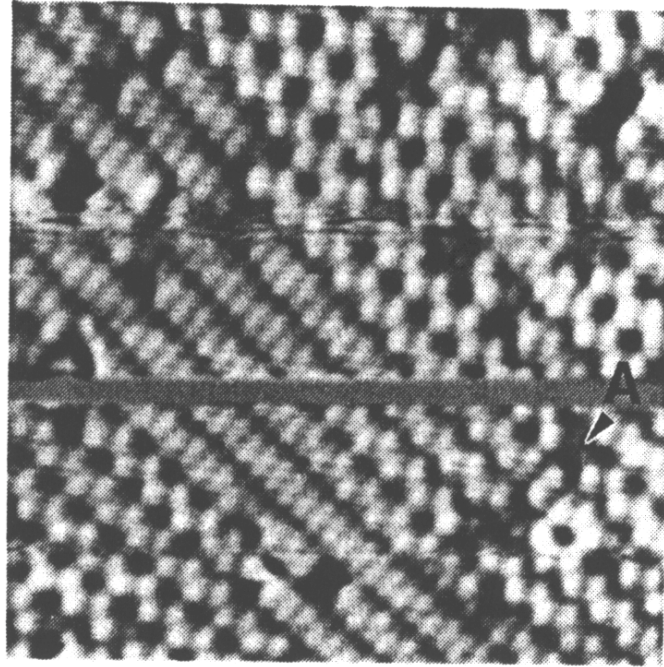


図2-3 Si (001) 表面の120Kでの
STM像[12]

	ダイマー当たりの全エネルギー (meV)
2x1 (対称ダイマー)	260.5
2x1 (偭対称ダイマー)	90.6
4x1	117.6
p (2x2)	1.2
c (4x2)	0

表2-1 c (4x2) 構造を基準とした種々の構造の全エネルギー [13]

現在でのSi (001) 表面のダイマー構造は、以下のように理解されている。

- (1) 低温では、ダイマーはc (4x2) にバックリングしている。
- (2) 室温では、偭対称ダイマーのフリップ・フロップ運動が活性化されている。その結果、c (4x2) 構造の秩序は僚分的に失われ、2x1構造を示す。つまり、室温のSTM観察では、フリップ・フロップ運動の時間平均の結果として対称ダイマー像が現われる。
- (3) 室温であっても、欠陥やステップ端の十傍では、偭対称な格子歪みによってバックリングが局所的に誘起される。

バックリングしたダイマーは、図 2-4 に示すように、ダイマー列方向にバックリングの向きを交互に変えて配列する。これは、矢印に示すような第 2 層原子の変位を伴うことによって、バックリングが安定化するためと考えられている [14]。一つのダイマー列に沿う配列を α とし、これと半位相ずれた配列を β とすると、c (4x2) 構造ではバックリングしたダイマー列が ($\alpha \beta \alpha \beta$) と配列する (図 2-4 (a))。ダイマー列が ($\alpha \alpha \alpha \alpha$) と配列すると p (2x2) 構造となる (図 2-4 (b))。c (4x2) 構造と p (2x2) 構造では、第 2 層原子の変位がダイマー列間で異なる。c (4x2) 構造は p (2x2)

構造よりも1.2meVだけエネルギーが低いとわれている[13, 14]. それらのエネルギー差はわずかなので, 低温においても局所的に $p(2 \times 2)$ 構造が観察されることがある[12].

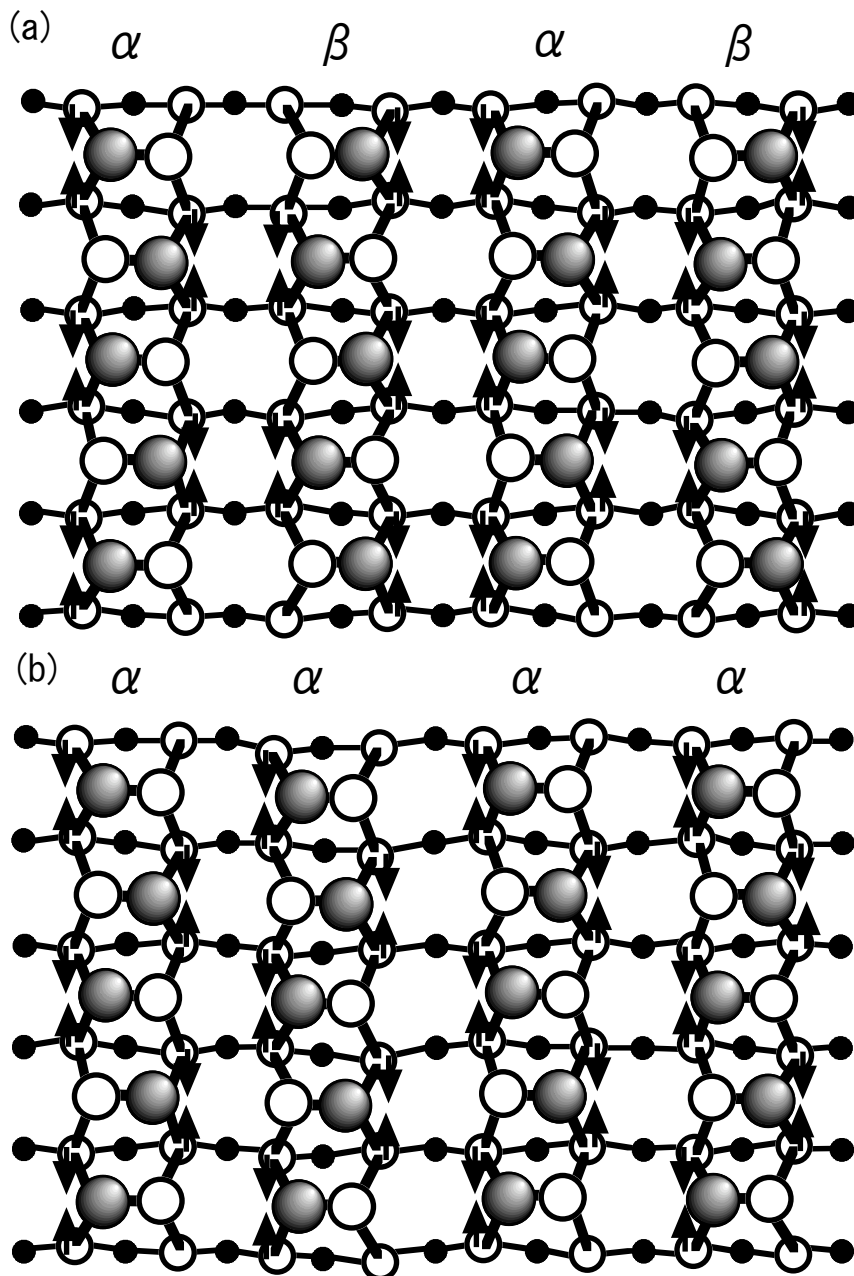


図2-4 (a) $2c(4 \times 2)$ 構造と (b) $2p(2 \times 2)$ 構造の原子モデル

2. 2 Si (001) 表面の相転移

Si (001) 表面は、低温(200K以下)では $c(4 \times 2)$ 構造を示すが、室温では 2×1 構造を示す[10-12]. 前節で示したように、室温の 2×1 構造はバックリングの熱振動によると理 Δ されている. 室温でも各ダイマーは偲対称な配置をとるが、熱励 20 によって振動(フリップ・フロップ運動)する. フリップ・フロップ運動の結果、時間平均で見ると対称配置に見えるので、室温では 2×1 構造を示すと考えられている[12].

この $c(4 \times 2)$ 構造から 2×1 構造への相転移は、1983年にIhmらによって理論的に予測され[15], 1987年にTabataらによって低速了子線回折(LEED)によって実験的に確認された[10, 11]. 図2-5は、Tabataらによって得られたLEEDスポットの積分強度の温度変化である[10]. $(1, 21/2)$ や $(1, 21)$ 反射のスポット強度はデバイ・ワーラー因子による強度変化を示すだけなのに対して、 $(3/2, 23/4)$ 反射のスポット強度は温度の減少とともに急激に増加する. この変化には、温度の上昇・下降での履歴現象は見られず、2次の相転移の特徴を示している. 転移の温度幅が広いが、相転移温度は約200Kと見積もられている[10, 11].

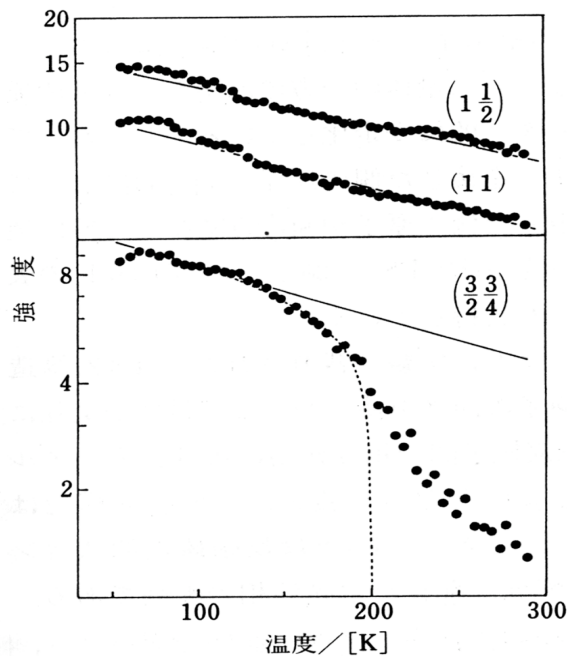


図2-5 Si (001) 表面のLEEDスポット強度の温度依存性[10]

さらに、LEEDスポット強度のI-V曲線を2x1表面とc(4x2)表面で比べても、温度因子による一様な強度変化を除いて相違は観察されなかった(図2-6)[10]。よって、両者の局所構造に変化はないと結論づけられている。つまり、2x1表面もc(4x2)表面もバックリングしたダイマーで構成され、2x1構造はダイマーのフリップ・フロップ運動によって構成されているという考え方が妥当である。【料温度が相転移温度以下になるとバックリングが固定化され、バックリングしたダイマーは反強磁性的に配列し、c(4x2)構造を示す。

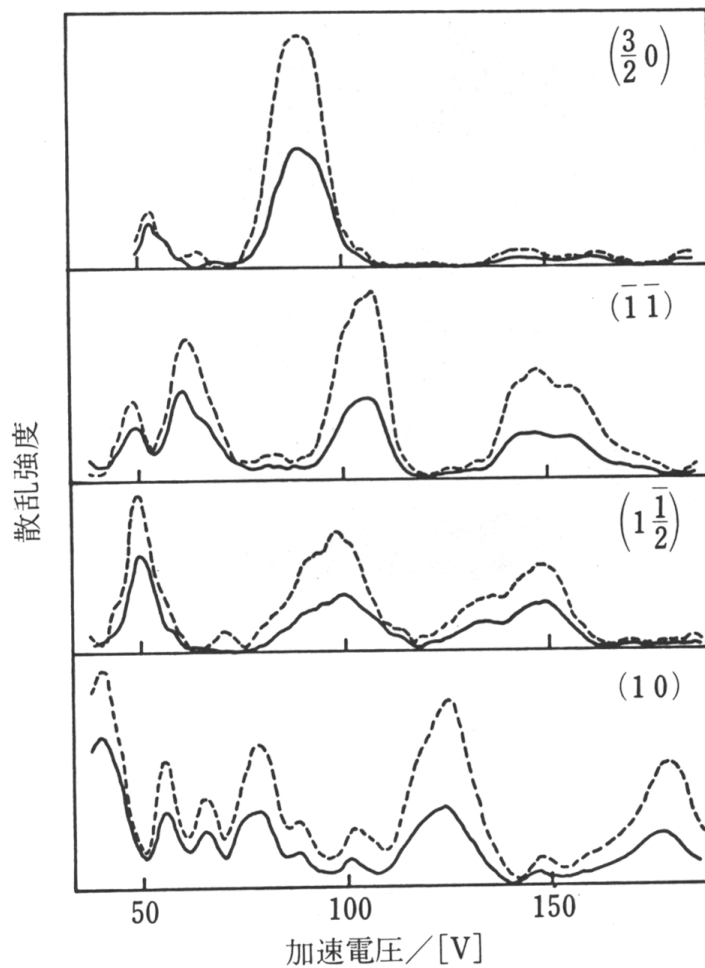


図2-6 Si(001)表面のLEEDスポットのI-V曲線[10]

Wolkowによって得られたSi(001)表面の低温STM像(図2-3)は、多くの領域で $c(4 \times 2)$ 構造を示している[12]。しかしながら、バックリングしていないダイマーも多く残っているのが分かる。これは、表面欠陥が多い(欠陥密度:約8%)ためと考えられており[12,16]、表面欠陥が構造変化に大きな影響を与えることを示唆している。実際に、欠陥密度を1%程度まで減少させた場合、広い範囲で $c(4 \times 2)$ 構造を取ることがBadtらによって確認されている[16]。

室温でバックリングを誘起する欠陥が、低温ではバックリングを妨げる。このメカニズムの詳細に関しては、ごく最近まで不明であった(次節および4章参照)。

2. 3 欠陥とステップでのダイマー構造

通常のSi(001)表面は、5から10%の密度の欠陥を持つ[17]。KohlerとHamersは、図2-7に示すSTM像から、表面欠陥をA、B、Cの3種類に分類した[17]。その構造モデルを図2-8に示す。

A型欠陥は、ダイマー1個が欠損している欠陥である。ダイマーが欠損し、その第2層原子が接続することによって、表面のダングリングボンドを2個減少することが出来る。つまり、格子歪みは増すが、了子的エネルギーは減少すると考えられる。この欠陥構造の存在は、Pandeyによって理論的に予測されていた[18]。B型欠陥は、ダイマー2個がダイマー列方向に欠損している欠陥である。C型欠陥は、ダイマー原子2個がダイマー列方向に欠損している欠陥である。この欠陥は、ダイマー列に対して偲対称な構造を取るため、室温でもダイマーのバックリングを誘起することが知られている[17]。さらに、このC型欠陥の了気特性は金属的であることが、トンネル分光実験から分かっている[17]。

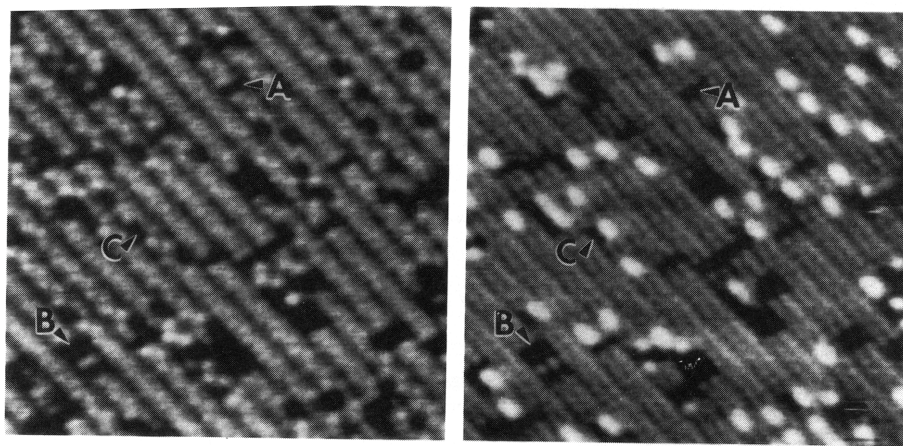


図2-7 Si(001)表面欠陥のSTM像[17]

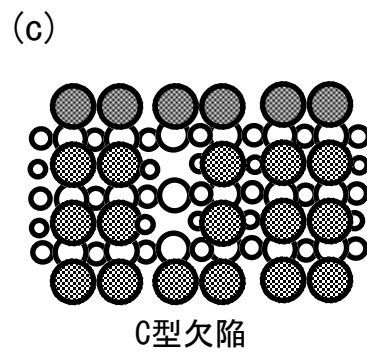
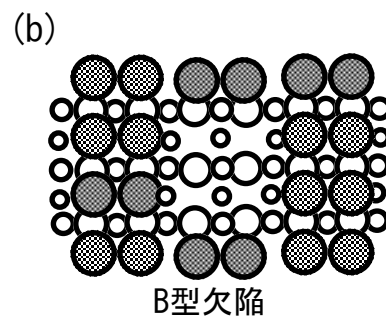
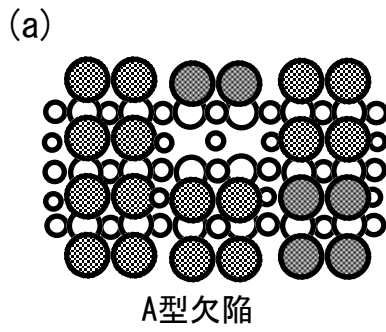


図2-8 3種型の欠陥構造[17]

C型欠陥は室温でバックリングを誘起するが、低温では $c(4 \times 2)$ 秩序化を妨げることがTochiharaらのSTM観察によって報告されている[19]。図2-9 (a)のように、室温ではC型欠陥周囲でダイマー列方向のバックリングが観察される。そのバックリングは、C型欠陥の左右で半位相ずれている(図2-9 (b))。一方、 $c(4 \times 2)$ 構造を示す低温では、C型欠陥の右側のダイマーは対称に見える(図2-9 (c))。このことからTochiharaらは、C型欠陥左右におこるバックリングの位相シフトがC型欠陥左方のバックリングを抑制していると結論づけている(図2-9 (c))。つまり、低温ではC型欠陥によるバックリングと $c(4 \times 2)$ 秩序化の干渉によって、C型欠陥の左方のダイマーは対称に見えている。したがって、Tochiharaらは、低温であっても欠陥密度の低い表面では $c(4 \times 2)$ 領域が少ない理由の一つとして、C型欠陥によるバックリングの抑制を挙げている[19]。

一方、A型およびB型欠陥は、室温や144KのSTM像から、バックリングへの影響は少ないと考えられていた[17, 19]。

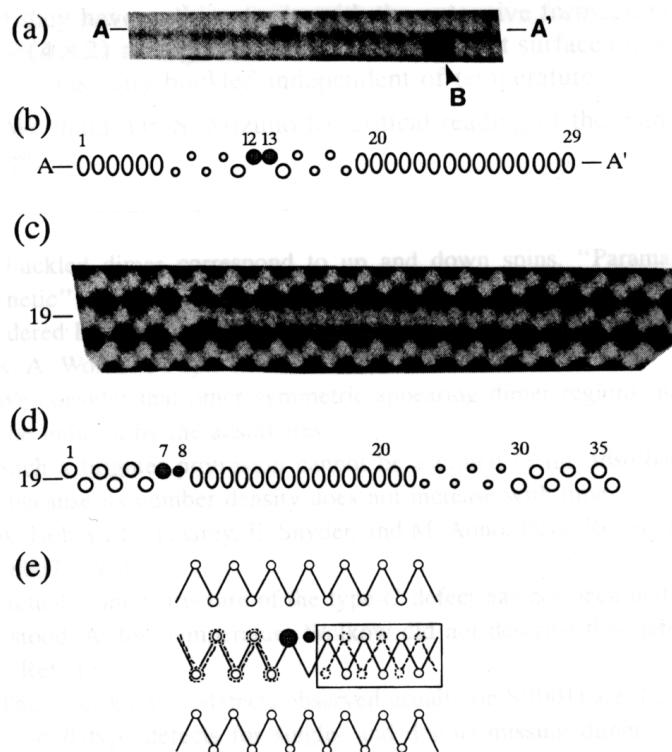


図2-92 C型欠陥周辺のバックリングの秩序化[19]

- (a) 室温でのSTM像, (b) そのモデル
- (c) 144KでのSTM像, (c) そのモデル
- (d) 2 C型欠陥でのバックリングの干渉

Si(001)表面には単原子層 \heartsuit と2原子層 \heartsuit のステップが現われる。2x1構造を持つために、ステップでの原子配置にはそれぞれのステップ \heartsuit で各2種あり、Chadiによって各ステップのエネルギーの大小が理論的に予測されている[20]。図2-10は、それらのステップの構造モデルである。ダイマー列は、単原子層ステップの上下で90度回転する。SAステップでは上方テラスのダイマー列がステップに対して平行に走り、SBステップでは垂直に走る。また、2原子層ステップの上下では、ダイマー列の方向は変わらない。DAステップでは上方テラスのダイマー列がステップに対して平行に走り、DBステップでは垂直に走る。ステップ端で原子がリボンしたボンドの組み方は、理論 \blacksquare 算によって得られたエネルギーの低いものである。これらの構造モデルは、STM像を矛盾なく説明している[5]。

ステップのエネルギーは表面格子定数の踏さ当たり、0.01eV(SA)、0.15eV(SB)、0.54eV(DA)、0.05eV(DB)と見積もられている[20]。ダングリングボンドの数が最も少なく、原子変位も少ないSAステップが低いエネルギーを持つ。DBステップのエネルギーも低いため、単原子層ステップの密度が \heartsuit になると、匱り合うSAとSBステップが合体してDBステップを形成することが示唆される。ステップでの平均間隔は表面の傾斜 μ に依存するので、(001)面から $\langle 110 \rangle$ 方向に2度以上傾いた面では、DBステップからなるシングルドメイン表面が観察されている[21]。また、最もエネルギーの \heartsuit いDAステップは、実験的には観察されていない。

SAステップ上端のダイマー列では、ダイマーがステップに垂直であるため、列に対して俛対称な構造を示し、ダイマーのバックリングが室温でも観察されている[5]。また、ステップキンク下のダイマー列でも、バックリングが観察されている[22]。

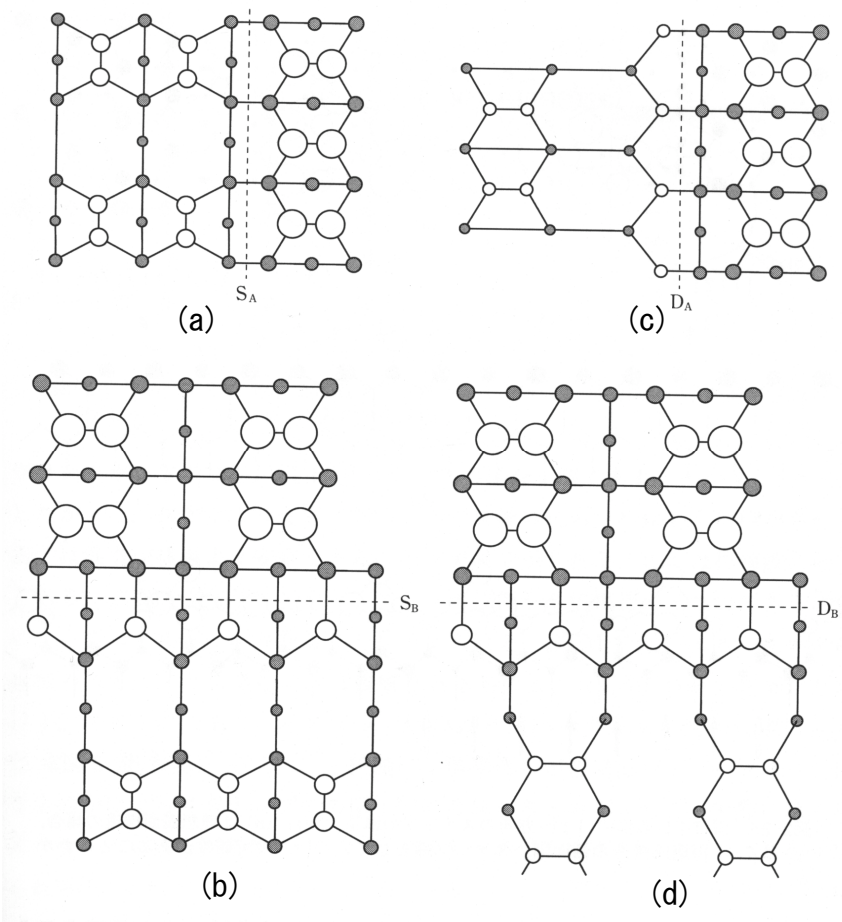


図2-10 ステップの構造モデル[20]

(a) 2SAステップ, (b) 2SBステップ,
(c) 2DAステップ, (d) 2DBステップ

2. 4 Si (001) 表面の了子構造

図 2-1 に示すようなダイマー構造を取った場合、 σ 結合の結合状態はバルクの価了子帯の深いところに位置し、反結合状態は伝導体の高いエネルギーのところに位置する。このようなダイマー構造を形成しても、表面の原子当たり一個のダングリングボンドが残っており、それらが π 結合を作る。ダイマー間の相互作用によって、この結合はバンドとなって π 結合バンドと π^* 反結合バンドとなる。 π 結合はあまり強くないので、 π 結合バンドも π^* 反結合バンドもバルクのバンドギャップ内に現われることになる。また、対称ダイマー構造では π 結合バンドと π^* 反結合バンドはフェルミレベルを横切り金属的な了子構造になるのに対して、偲対称ダイマー構造では半導体的になる [6]。

Si (001)-2x1 や -c(4x2) 表面のバンド構造は、理論計算によって詳しく調べられている [6, 23-25]。ここで注意しなくてはいけないのは、表面構造が室温で 2x1 構造を、低温で c(4x2) 構造を示すことである。2x1 単位胞当たりのダングリングボンドの数は 2 つなのに対して、c(4x2) 単位胞では 4 つとなる。 π 結合と π^* 反結合の表面バンドはダングリングボンドによって形成するので、2x1 構造ではそれぞれ一つずつの π 結合と π^* 反結合バンドを示す。偲対称ダイマーを考えた 2x1 構造のバンド構造は、図 2-1 1 のようになる [6]。ダイマー列 ($\Gamma - J'$) 方向に分散を示すのに対して、列に垂直 ($\Gamma - J$) 方向にはほとんど分散がないのが特徴である。

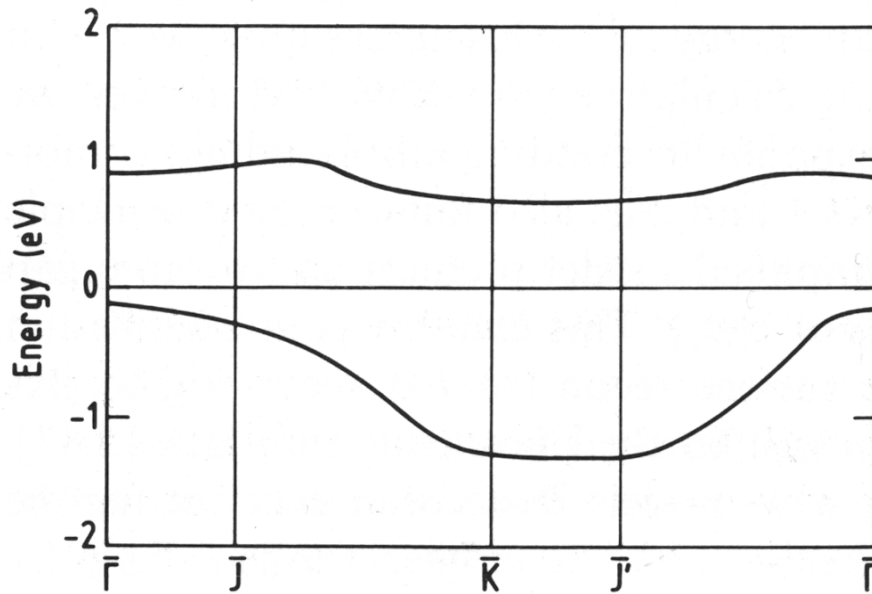


図2-11 偑対称ダイマーからなる2x1表面のバンド構造[6]

c(4x2)単位胞でのダングリングボンドの数は4つとなり， π 結合と π^* 反結合バンドはそれぞれ2つずつとなる．2x1構造がc(4x2)構造に変化することによって，表面ブリルアンゾーンは図2-1 2のように減少する．図2-1 1で示した2x1構造の π 結合と π^* 反結合のバンドは，ブリルアンゾーンの減少によるバンドの折り畳みの結果として，それぞれブランチを作る．したがって，c(4x2)構造の π 結合と π^* 反結合バンドは，それぞれ2つずつに増加する．第一原理[■]算によるc(4x2)構造のバンド構造を，図2-1 3 (a)や(b)に示す[24, 25]．

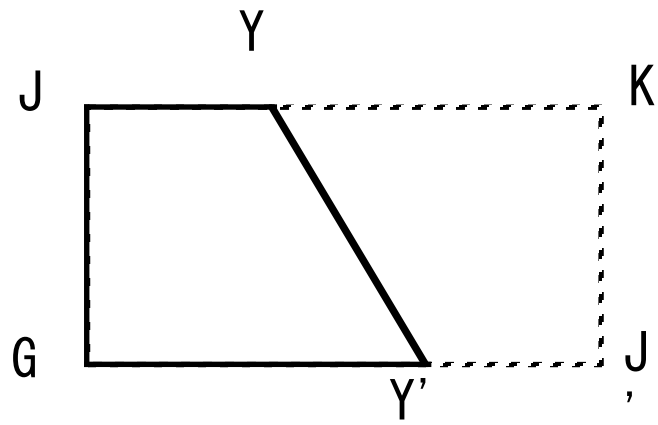


図2-12 2x1構造のブリルアンゾーン(斜線)
とc(4x2)構造のブリルアンゾーン(実線)

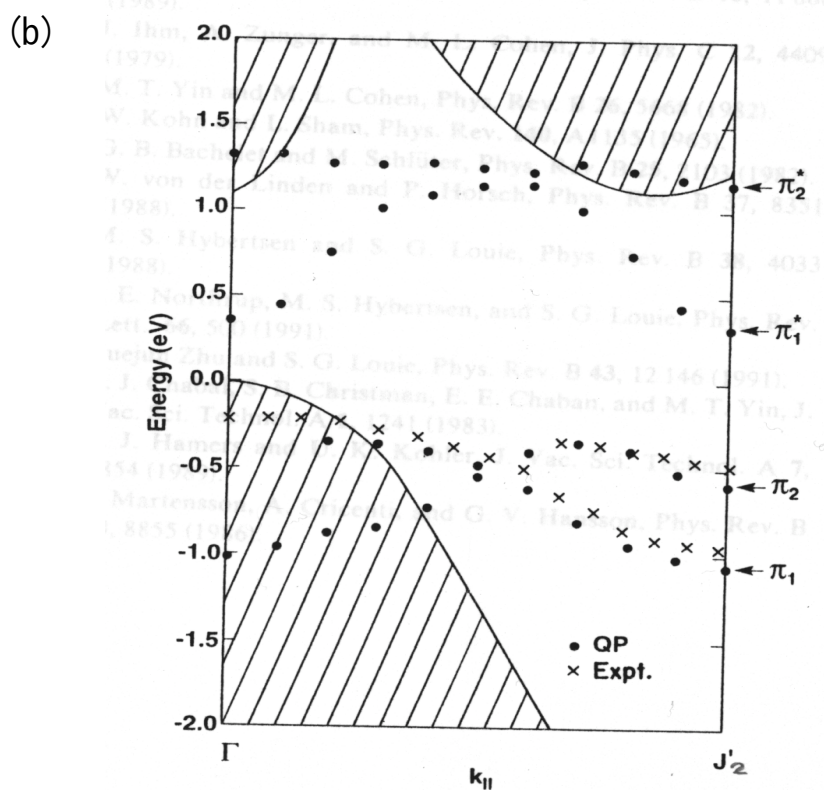
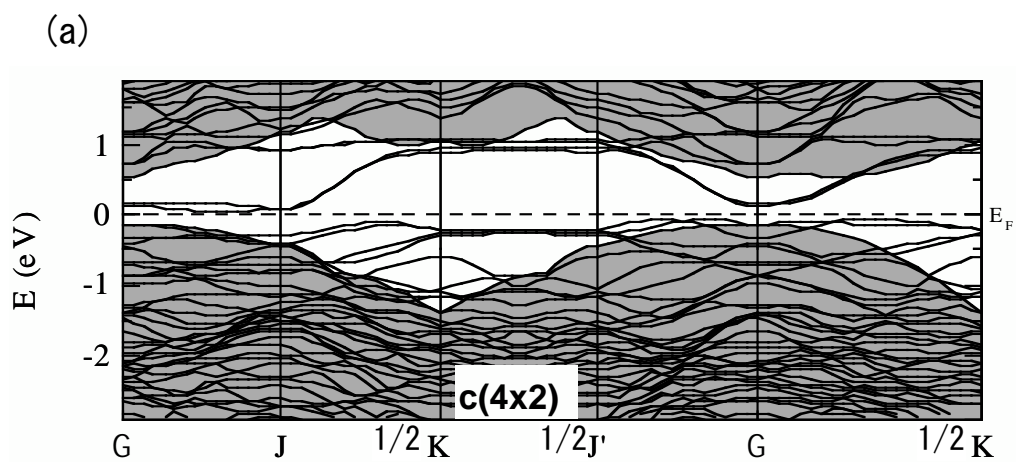


FIG 図2-13 c(4x2) 構造のバンド構造

(a) 2Ramstadらによる結果[25]

(b) 2Northrupによる結果[24]

Si(001)表面のバンド構造は、 π 度分 π 型の子分光法(UPS) [26, 27]や逆光子分光法(IPES) [28]によって、実験的に得られている。

図2-14は、Johanssonらによって得られたSi(001)-2x1表面のIPES結果である [28]。この結果は、空状態(π^* 反結合)のバンド構造を示す。実線は、2x1構造についての計算結果(π^* 反結合バンド)である [29]。2x1構造であるにもかかわらず、IPESは2つの π^* 表面バンドを示している。これらのバンドは、ダイマー列に垂直方向(Γ -J方向)にはほとんど分散がない。

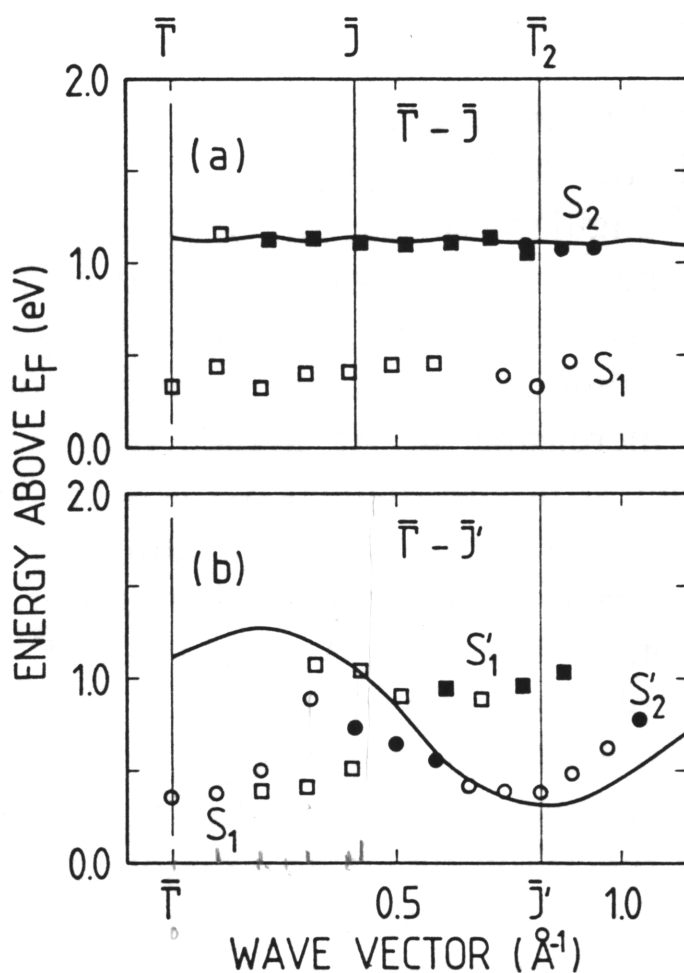


図2-14 逆光子分光による
Si(001)-2x1表面のバンド構造 [28]

図2-15は、Entaらによって得られたSi(001)-2x1とc(4x2)表面のUPS結果である[26]. この結果は、占有状態(π 結合)のバンド構造を示す. π^* 反結合バンド同様に、2x1表面で2つの π 表面バンドを持っている(実線). さらに、c(4x2)構造のバンド構造は、2x1構造のバンド構造とほとんど変化がなく、Tsukadaらによるc(4x2)表面の計算結果と良い一致を示している[31].

これらのIPESやUPSの結果は、2x1表面においてもc(4x2)周期を示す領域が、局所的または瞬間的にあるため、c(4x2)構造に対応したバンドが観察されていると理 \times されている[26]. 室温でSi(001)表面は、バックリングしたダイマーのフリップ・フロップ運動によって2x1構造を示す. このフリップ・フロップ運動は、ダイマー毎に全くランダムに20.こっているのではなく、ダイマー列方向に強い相関を持っていることが了子線回折の結果[9]から知られている. このバックリングの相関関係が、局所的または瞬間的なc(4x2)周期を誘20.していると考えられている[265-28]. このため、2x1構造を示していても、c(4x2)構造に20.因するバンド構造が得られると \times 積されている[26-28].

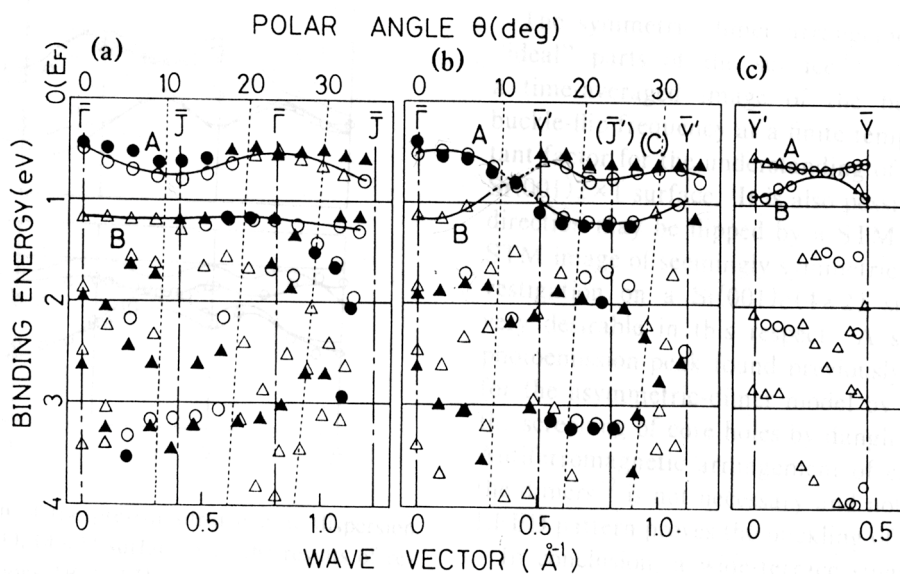


図2-15 光了分光によるバンド構[26]
 Si(001)-2x1表面(solid symbols)
 Si(001)-c(4x2)表面(open symbols)

【料バイアス了圧を変えてSTM/STS観察することによって、局所状態密度(LDOS)の空間分布を知ることが出来る。Hamersらは、Si(001)-2x1表面の【料バイアス依存性を調べた[30]。図2-16は、それぞれ【料バイアス了圧が負($V_s=-2V$)、正($V_s=1.2V$)で観察したSi(001)-2x1表面のSTM像(室温)である[30]。

2x1表面のSTM像では、フリップ・フロップ運動の時間平均の結果として、ダイマーは対称に見える。またSTMは、【料バイアス了圧が正の時に【料表面の空準位(Empty2states)、負のときに充満準位(Filled2states)の空間分布を観察することになる。2x1表面(図2-16)での両者の違いを見てみると、Filled2statesではダイマーの中心が、Empty2statesではダイマー原子がく見えている。これは、ダイマーの π 結合準位(Filled2states)と π^* 反結合準位(Empty2states)を観察しているためと理されていている[29]。

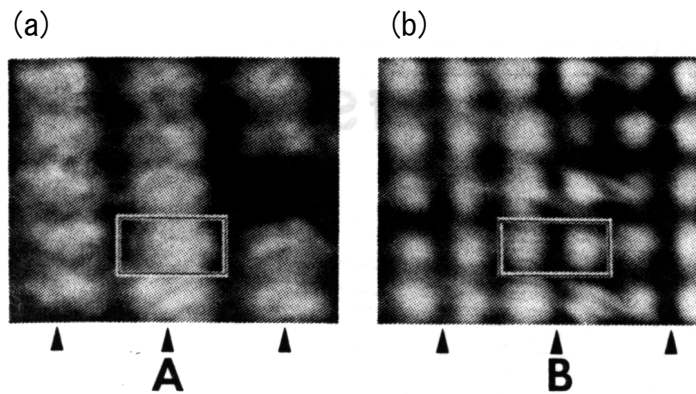


図2-16 Si(001)-2x1表面のSTM像[30]

(a) 2充満準位 ($V_s=-2V$), 2(b) 2空準位 ($V_s=1.2V$)

Si(001)-c(4x2)表面に対するSTM像のバイアス了圧依存性の報告はないが、理論[■]算によるSTM像が報告されている[31]。図2-17(a)と(b)は、Kageshimaらが[■]算したc(4x2)構造のFilled-stateとEmpty-stateに対応するSTM像である[31]。偑対称ダイマー構造では、真空側に突き出したダイマー原子のバックボンドの頂 κ は π くなり、そのダングリングボンドのS軌道成分が増し軌道エネルギーが減少する。一方、バルク側のダイマー原子のバックボンドは鈍 κ となり、S軌道成分が減り軌道エネルギーは増大する。このため、バルク側のダイマー原子の了子は真空側のダイマー原子に移動して表面エネルギーが低下する(図2-1(c)参照)。この了子の移動によって、Filled-state像では真空側のダイマー原子が強調され、Empty-state像ではバルク側のダイマー原子が強調されることになる。また、図2-17を見ると、Filled-state像では真空側だけが見えてバルク側のダイマー原子がほとんど観察されないのに対して、Empty-state像ではバルク側だけでなく真空側のダイマー原子も観察されることが分かる。

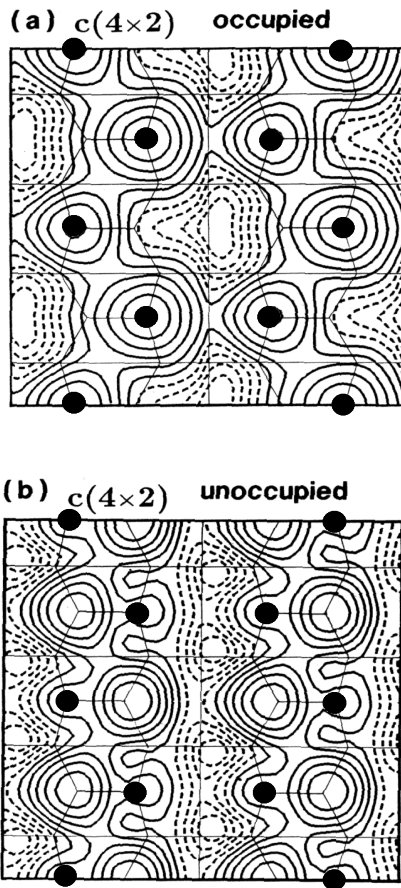


図2-17 Si(001)- $c(4 \times 2)$ 表面の
■算によるSTM像[31]

- (a) 2filled2state ($V_s = -0.5V$)
- (b) 2empty2state ($V_s = 0.5V$)

Si(001)表面の電子状態は、STMを用いたトンネル分光(STS)によっても調べられている。図2-18(a)と(b)は、Si(001)-2x1表面で得られた代表的な2つのスペクトルである[30,32]。スペクトルの違いが多少あるものの、両者ともフェルミレベル付近に0.5~0.7eV程度のエネルギーギャップを持ち、ギャップを挟んでFilled-stateに一つ、Empty-stateに二つのピークを持っている。

それらのピークの起源を、KageshimaらはSTSの理論計算を行なうことによって明らかにした[31]。図2-19は、理論計算によって得たSi(001)-c(4x2)表面(図2-17)のスペクトルである。図2-18の実験結果と同様に、フェルミレベル付近にエネルギーギャップを持ち、Filled-stateに一つとEmpty-stateに二つのピークがある。バンド構造との比較によって、Filled-stateのピークは π 結合表面バンドの上端に対応し、Empty-stateのピークは π^* 反結合バンドの下端と上端に対応すると解釈されている。つまり、STSによって得たピークは、 π と π^* 表面電子状態に対応している。さらに、2x1表面で得られたスペクトルがc(4x2)表面での計算値と良い一致を示すことは、IPESやUPSの結論と同様に、バックリングのc(4x2)相関が室温でも残っていると理解されている[31]。

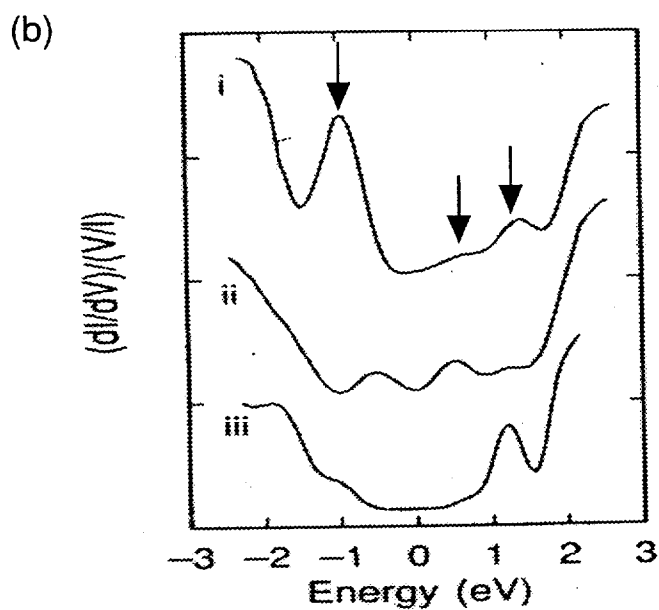
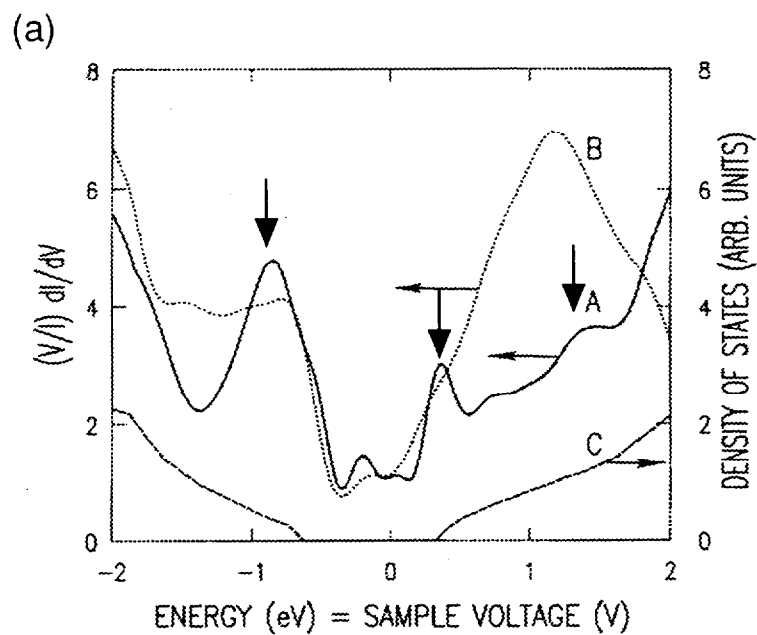


図2-18 Si(001)-2x1表面でのSTSスペクトル

(a) Hamersらによる結果[30]
 [A: 2x1表面, B: NH₃吸着表面, C: バルクでのDOS]

(b) Bolandらによる結果[32]
 [i: 2x1表面, ii, iii: 水素終端表面]

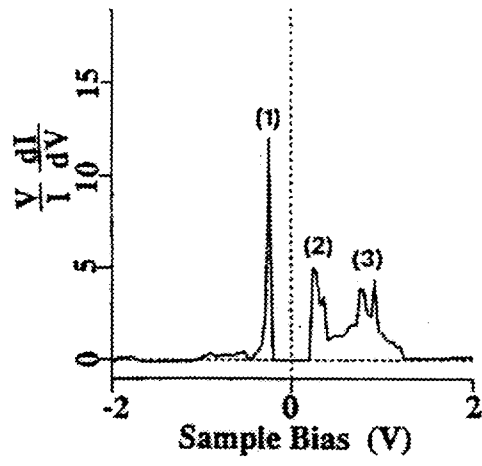


図2-19 Si(001)-c(4x2)表面でのSTSスペクトル(理論計算)[31]

2. 5 Si(001)表面の金属吸着構造

Si(001)表面上に金属を蒸着することによって、様々な構造が現われることが知られている[33]. これらの構造は、金属の種類、基板温度、そして蒸着量によって大きく変化する。

Si(001)表面上にIII族元素(Al, Ga, In)を蒸着した場合の相図を表2-2に示す[33]. 基板温度が室温から150°C程度で、蒸着量が0.5原子層程度の時は、Al, Ga, In共に2x2構造を示す. この2x2表面ではSiのダングリングボンドが全て終端されていることから、吸着金属がダイマーを形成していること、下地のSiダイマーが残っていることが予測されていた[33,34]. また、STMの実験によって、Alの蒸着量が0.5原子層以下では、Siダイマー列に対して垂直に一次元の鎖状に配列することが報告されている[32,33]. それらの結果から、Alダイマーの方向に関して2種類のモデル(図2-20)が提案されたが、STM実験だけからは特定することが出来なかった。

その後の理論計算[35,36]と光電子分光[35,36]の結果より、現在では、Alダイマーは下地のSiダイマーと平行になっている(平行ダイマー)構造(図2-20(b))が正しいと理解されている。また、GaやInの場合もAlと同様に一次元鎖を形成し、平行ダイマー構造を取ると考えられている[37].

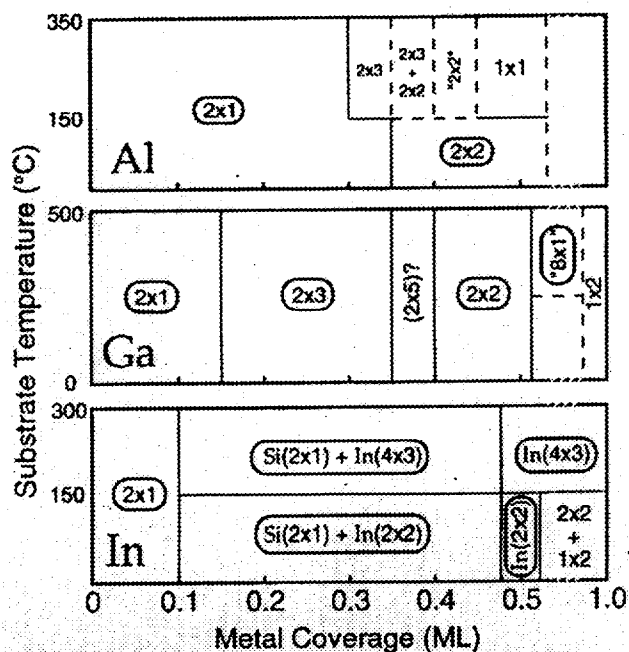


表2-2 Si(001)金属吸着表面の相図[33]

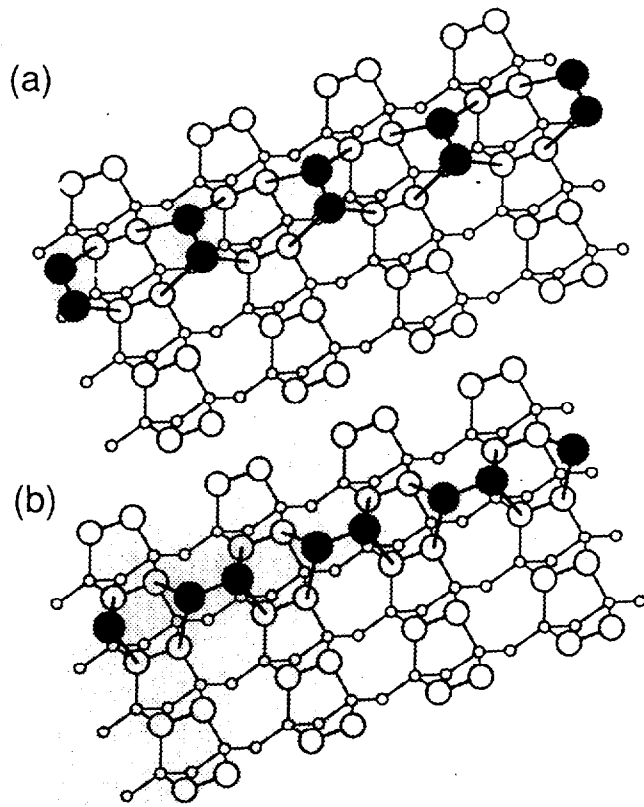


図2-20 Si(001)-Al表面の構造モデル
(黒丸がAl)[37]

参考文献

- [1] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* 30, 917(1959).
- [2] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Surf. Sci.* 74, 21(1978).
- [3] R. Seiwatz, *Surf. Sci.* 2, 473(1964).
- [4] J. C. Phillips, *Surf. Sci.* 40,459(1973).
- [5] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1303(1985); R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Phys. Rev.* B34, 5343(1986).
- [6] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 43, 43(1979).
- [7] F. J. Himpsel and T. Fauster, *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 815(1984).
- [8] I. P. Batra, *Phys. Rev.* B41, 5048(1997).
- [9] E. Artacho and F. Yndurain, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2491(1989).
- [10] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata, *Surf. Sci. Lett.* 179, 63(1987).
- [11] M. Kubota and Y. Murata, *Phys. Rev.* B49, 4810(1994).
- [12] R. A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2636(1992).
- [13] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura, and M. Nakayama, *Phys. Rev.* B49, 14774(1994).
- [14] M. Needles, M. C. Payne, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* 58,1765(1987).
- [15] J. Ihm et al., *Phys. Rev. Lett.* 51, 1872(1983).
- [16] D. Badt, H. Wengelink, and H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Technol.* B12, 2015(1994).
- [17] R. J. Hamers and U. Kohler, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 2854(1989).
- [18] K. C. Pandey, in *Proceeding of the 17th International Conference on Physics of Semiconductors*, edited by D. J. Chadi and W. A. Harrison(Springer, New York, 1985), p.55.
- [19] H. Tochihara et al., *Phys. Rev.* B53, 7863(1996).
- [20] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1691(1987).
- [21] P. E. Wierenga, J. A. Kubby, J. E. Griffith, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2167(1987).
- [22] H. Tochihara, T. Sato, T. Sueyoshi, T. Amakusa, M. Iwatsuki, *Phys. Rev.* B53, 7863(1996).
- [23] Z. Zhu, N. Shima, and M. Tsukada, *Phys. Rev.* B40, 11868(1989).
- [24] J. E. Northrup, *Phys. Rev.* B47, 10032(1993).
- [25] A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly, *Phys. Rev.* B51, 14504(1995).
- [26] Y. Enta, S. Suzuki, and S. Kono, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 2704(1990).
- [27] L. S. O. Johannson et al., *Phys. Rev.* B42, 1305(1990).

- [28] L. S. O. Johansson and B. Reihl, Surf. Sci. 269/270, 810(1992).
- [29] J. Pollman et al., Appl. Phys. A41, 21(1986).
- [30] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso, Phys. Rev. Lett. 59, 2071(1987).
- [31] H. Kageshima and M. Tsukada, Phys. Rev. B46, 6928(1992).
- [32] J. J. Boland, Phys. Rev. Lett. 67, 1539(1991).
- [33] J. Nogami, A. A. Baski, and C. F. Quate, Phys. Rev. B44, 1415(1991).
- [34] H. Itoh, J. Itoh, A. Schmid, and T. Ichikawa, Phys. Rev. B48, 14663(1993).
- [35] G. Brocks, P. J. Kelly, and R. Car, Phys. Rev. Lett. 70, 2786(1993); J. Vac. Sci. Technol. B12, 2705(1994).
- [36] J. E. Northrup et al., Phys. Rev. B44, 13799(1991).
- [37] H. W. Yeom et al., Surf. Sci. Lett. 321, 177(1994).
- [38] J. Nogami, Atomic and Molecular Wires, edited by C. Joachim and S. Roth (Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1997), p.11.

3. 超高真空・低温走査型トンネル顕微鏡装置

3. 1 走査型トンネル顕微鏡の原理

走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscope; STM)は、固体表面の原子レベルでの観察を目的とした顕微鏡であり、1982年にBinningらによって開発された[1]。この顕微鏡の最大の特徴は金属の探針を用いることであり、探針と表面の間に流れるトンネル電流を一定にするように探針-試料間距離をピエゾ素子でフィードバック制御する。図3-1に示すように、このトンネル電流を一定にして、探針を走査することによって表面の原子構造に対応したSTM像を得ることが出来る。

STMの他に、最近では、探針-試料表面間の原子間力、摩擦力、磁気力などの様々な相互作用を利用した顕微鏡が開発されている。これらは、走査型プローブ顕微鏡(Scanning probe microscope; SPM)と呼ばれている。

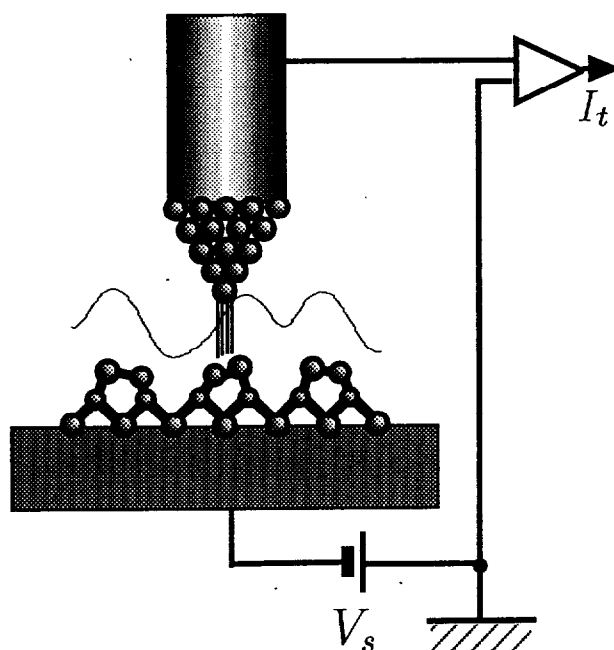


図3-1 STMの模式図

STM像は、トンネル電流が一定になるように探針-試料間距離をフィードバック制御しながら探針をX-Y走査することによって得られる（定電流モード）。Bardeenによって、この探針と試料表面の間を流れるトンネル電流 I_t は、

【式 3-1】

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu - eV)] |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu)$$

と表されている[2]。ここで、

【式 3-2】

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu^* \vec{\nabla} \psi_\mu)$$

である。

トンネル電流は探針と試料間にかかるバイアス電圧 V に依存するが、理論的には V が十分小さい(10mV程度)時と、数ボルトの大きさの時とで別の取り扱いがされている。

(i) V が十分小さい場合(10mV程度)、式3-1で得られるトンネル電流は、

【式 3-3】

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F)$$

と近似できる。

Tersoff-Hamann[3]は、図 3-2 のように曲率半径 r の探針を考え、その波動関数を s 波だけで記述することによって、トンネル電流を

【式 3-4】

$$I_t = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \\ \times \sum_{\nu} |\psi(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$$

と表現した。つまり，このトンネル電流は，探針の尖端の位置 \vec{r}_0 における試料のフェルミエネルギー近傍の局状態密度(Local density of states; LDOS)に比例することになる。

この式に従うと，探針-試料間の距離が0.1nm離れるとトンネル電流が一桁変化し，Rが0.1nmの探針を用いると0.5nmの空間分解能が得られることになる。

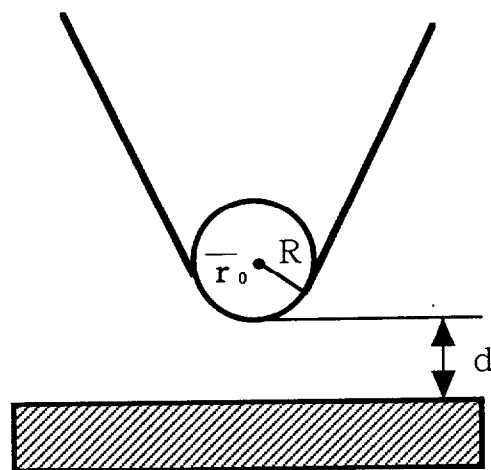


図3-2 Tersoff-HamannによるSTMのモデル[3]

STMのもう一つの特徴は、トンネル電流の電流-電圧特性を計測することによって、試料表面の局所状態密度(LDOS)を知ることが出来ることである。

簡単に探針-試料間の一次元トンネルを考えると、トンネル電流 I_t は、

【式 3-5】

$$I_t = \int_0^{eV_s} \rho_s(r, E) \rho_t(r, \pm eV \mp E) T(E, eV, r) dE$$

と表される。ここで、 ρ_t と ρ_s は、それぞれ探針と試料の電子密度、 T は探針-試料間のトンネル確率を示す。バイアス電圧が十分小さい時のトンネル電流の微分値 dI/dV は、

【式 3-6】

$$\frac{dI}{dV} = \rho_s(r, eV) \rho_t(r, 0) T(eV, eV, r)$$

となり、探針の電子状態 ρ_t のエネルギー依存性が小さいとすると、 dI/dV が探針の位置 \mathbf{r} における試料表面の電子状態密度 ρ_s に比例していることを示している。

3次元拡張している Tersoff-Hamann 理論[3]でも、

【式 3-7】

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(\bar{\mathbf{r}}, eV)$$

を与えており、探針の中心位置 $\bar{\mathbf{r}}$ における試料表面の局所状態密度に比例していることを示している。

(ii) バイアス電圧Vが数ボルトの場合、 dI/dV は、

【式 3-8】

$$\frac{dI}{dV} = \rho_s(r, eV)\rho_t(r, 0)T(eV, eV, r) + \int_0^{eV_s} \rho_s(r, E)\rho_t(r, \pm eV \mp E) \frac{dT(E, eV, r)}{dV} dE$$

と表される。一次元のWKB近似を考えた場合、このトンネル確率 T は

【式 3-9】

$$T(E, eV_s, z) = \exp\left\{-2z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\bar{\phi} + \frac{eV_s}{2} - E\right)}\right\},$$

で得られ、バイアス電圧依存性を持つ。つまり、バイアス電圧Vの増加に伴って、トンネル確率 T の dI/dV への影響が無視できなくなる。

しかし、 dI/dV を I/V で規格化することによって、この影響を軽減することが Feenstraらによって提案されている[4,5]。つまり、

【式 3-10】

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho_s(eV)\rho_t(0) + \int_0^{eV_s} \frac{\rho_s(E)\rho_t(\pm E \mp eV)}{eT(eV, eV)} \frac{dT(E, eV)}{dV} dE}{1/eV \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(\pm E \mp eV) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE}$$

となるので、 $T(R, eV, E)/T(R, eV, eV)$ の形でバイアス電圧依存性の影響がキャンセルされ、

【式 3-11】

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho_s(eV)\rho_t(0) + A(V)}{B(V)}$$

のように表され、 $A(V)$ や $B(V)$ は V 依存性が少ないバックグラウンドとなる。したがって、表面の電子状態を反映したスペクトルが得られる。

Langは、CaとNa間のトンネルの場合を例にとり、 $(dI/dV)/(I/V)$ が試料表面の電子状態密度 ρ_s に良く合うことを理論的に示している[6].

この分光法は、走査型トンネル分光法(Scanning tunneling spectroscopy; STS)と呼ばれ、(1)充満帯と空準位を同時に測定できる点、(2)STMの原子分解能で表面の電子状態測定ができる点が、通常の分光法と比べて優れている。

3. 2 超高真空・低温走査型トンネル顕微鏡の構成

表面研究を行なう上で、清浄表面を保つための超高真空システムは欠くことが出来ない。さらに、低温での観察を行うことによって、格子振動やエネルギーの拡がりを抑えることができ、表面の量子現象を直接観察することが可能となる。このような観点から、我々は超高真空・低温走査型トンネル顕微鏡装置を導入した。

図3-3は、我々が用いたユニソク製 超高真空・低温走査型トンネル顕微鏡装置の全体像である。右から、試料交換室、試料処理室、観測室の3室構成になっており、それぞれ超高真空に保たれている。これらは空気バネ式の徐振台(固有振動率：2 Hz 以下)の上に乗っており、外部振動を減衰させている。

超高真空チャンバーは、複合電解研磨による内面処理を行い、さらに真空炉において450℃、24時間のベーキングを行なうことによって、脱ガス特性を改善している。室温時でも到達真空度は 1×10^{-9} Pa 以下を保っており、通常のB-A type イオンゲージ(Varian UHV-24p)の測定感度以下である(測定場所：試料処理室)。

試料交換室は、主に試料やSTM探針を大気から超高真空へ導入することを目的としている。一度に最大で探針8個と試料4個をパーキングすることが可能であり、STM探針先端の清浄化を目的とした電子ビーム源も備えている。

試料処理室は、主に試料表面の清浄化や蒸着を行うことを目的としている。試料加熱のための通電加熱機構、クヌードセンサーやタングステンフィラメント蒸着源を備えている。試料温度は、ビューポートを通して赤外線放射温度計(300~1400℃)で測定する。

観測室は、STM/STSを目的としており、5Kから室温の温度範囲での観察が可能である。冷却機構は、液体ヘリウム槽(内槽)と液体窒素槽(外槽)の二槽構造になっており、室温からの熱放射の影響を軽減している。STMヘッド部分はコンパクトに設計されており、さらに液体ヘリウム槽と直接コンタクトしているので、試料や探針の温度を均一に保つことができる。試料温度は、STMヘッド部分に接続した熱電対によって測定する。また、超高真空中での探針や試料の交換が可能である。試料位置は、xy方向それぞれ約2 mmの機械的粗動を行うことが可能であり、目的となる測定位置を調整することが出来る。

STMヘッド部分の心臓部は、STM探針を3次元的に走査させるためのチューブ型ピエゾである。室温では $1\mu\text{m}$ 以上のSTM走査が可能だが、低温(10 K)ではピエゾの温度特性によって250 nm程度まで減少する。

これらの超高真空装置に加えて、STM制御とデータ処理を行なうことを目的としたパーソナルコンピュータとSTMコントローラがある。STM/STS観察条件は全てこのコンピュータで制御し、STMコントローラを通して測定する。STM画像は、1ピクセル当たり16ビットデータとして記録され(512 x 512ピクセル)、NTSCビデオコンバータを通してモニタ画面に映し出される。

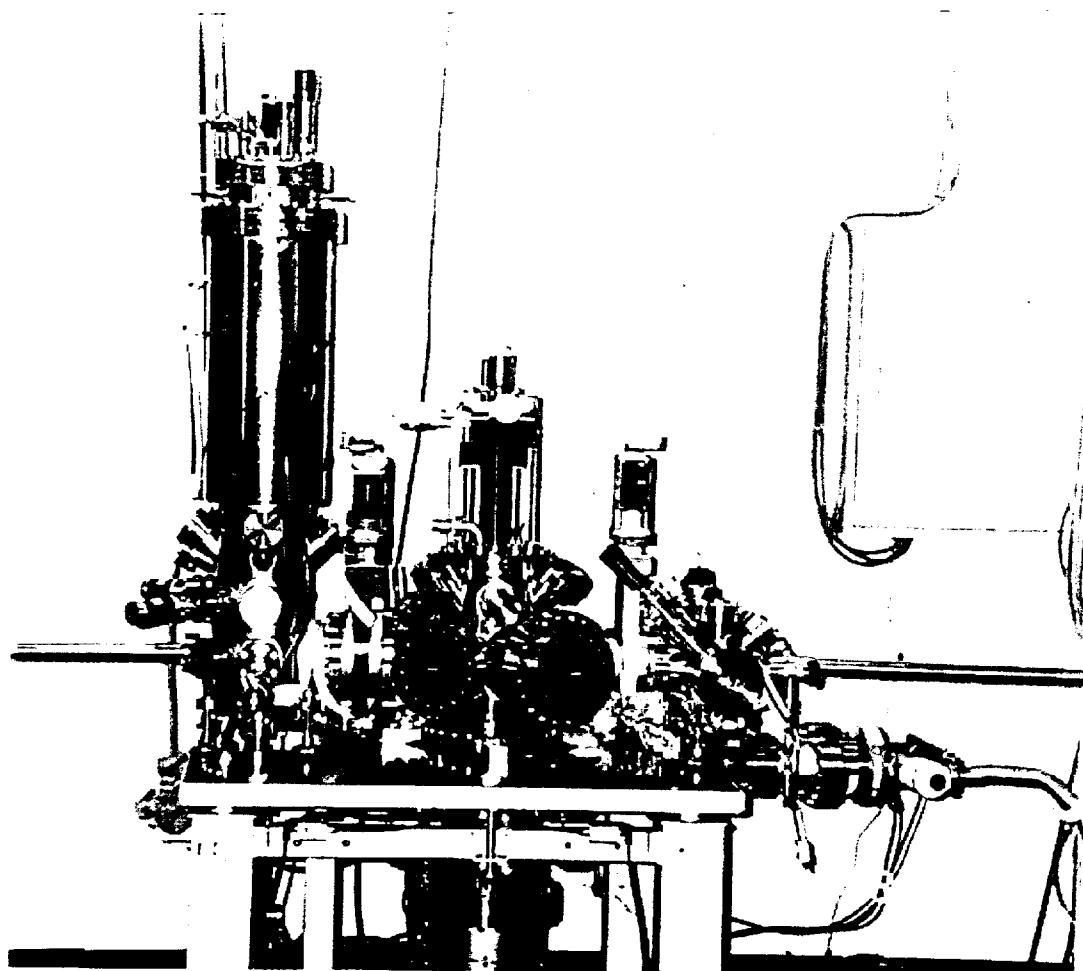


図3-3 超高真空・低温走査型トンネル顕微鏡

3. 3 表面構造と電子状態測定法

ここでは、Si清浄表面や探針の作成方法、実際の低温STM/STS観察方法について述べる。

Si清浄表面は、通電による1200℃までの瞬時加熱によって得た。加熱時には試料や試料ホルダから不純ガスが放出されるので、表面が酸化膜に覆われている700℃以下で十分なガス出しを行った。特に、Si(001)表面は熱処理時の真空度によって欠陥密度が変わるので(5章参照)、出来るだけ良い真空度(5×10^{-9} Pa以下程度)を保ちながら表面清浄処理を行なった。十分なガス出しの後、1200℃までの瞬時加熱を数回行い、最後に1200℃まで加熱した後、ガス放出を避けるために、すぐに900℃程度まで下げ、そこからゆっくり(3℃/s程度)室温まで徐冷した。

STM探針は、直径0.3~0.5 mmのタンゲステンワイヤを電解研磨して作成した。1~2規定のNaOH溶液を電解溶液として用い、エッチングした探針は、純水で電解溶液を流し、エタノールで水を蒸発させた。その後すぐに試料導入室に導入し、一晚程度の真空排気を行なった後、電子ビーム加熱により探針先端を清浄化した。そして、観察室に真空移動し、STMにセットした。

STM/STS観察のためには原子レベルで探針位置を制御する必要があるので、温度ドリフトは最小限にしておくといけない。低温STM観察の場合、温度変化を極力抑えるために、十分な予備冷却を行なった。また、外槽の液体窒素のバブリング時の振動を避けるために、ロータリーポンプを用いて過冷却することによって固化させた。

低温STM観察時の試料温度は、内槽の冷媒の種類によって変えることが出来る。我々のシステムでは、液体ヘリウムを用いた場合の試料温度は約5-7Kであり、固化した液体窒素を用いた場合は約63-65Kであった。さらに必要に応じて、内槽の冷媒の種類を変え、様々な試料温度での実験を行った。本研究では、Si(001)表面の相転移温度である200K近傍での測定を実現するために、冷媒として固化したエタノール(融点：160K)やアセトン(融点：180K)などを用いた[7]。この時、熱ドリフトを避けるために、試料温度を十分一定に保ってから測定を行った。特に、探針と試料の間に温度差がある場合、探針が離れていってしまったり、試料に近づいてきてしまったりといったz方向のドリフトが顕著になるので、温度の安定に気を付けた。

STM像は測定範囲によらず、512ピクセル x 512ピクセルの画像データであり、取得するデータの測定範囲によって分解能が変わる。また、一つのデータの取得時間は、1ピクセル当たりのデータ積算回数が律速となる。積算回数を多くする(測定時間を長くする)とS/N比は良くなるが、熱ドリフトの影響が無視できなくなる。一方、少なくすると、フィードバックが追いつかなくなる。測定範囲にもよるが、我々のシステムでは1ピクセル当たり10~20回積算し、測定時間は1画像当たり1~3分程度で実験を行った(定電流モード)。

STS測定は、探針の位置を固定し、zフィードバック制御を切ってから、試料電圧を±3Vスイープして電流変化を測定した。この時、探針と試料間のコンデンサ容量による誘導電流が顕著になる場合があるので、電圧を上下させて両者のデータを取得した。図3-4に、STS測定時のタイミングチャートを示す。本研究では、電圧を512分割し、それぞれの電圧での電流値を測定しているため、理想エネルギー分解能(6V/512)は11 meVである。

S/N比を向上させる手段として、同じ場所での何回かの電流-電圧データを平均化することを必要に応じて行なった。この時、熱ドリフトによって測定場所が変化しないように、必ずSTM像との比較を行いながら測定した。また、ショットノイズを除くために、エネルギー分解能を下げない中間値(メジアン)処理を行なった。

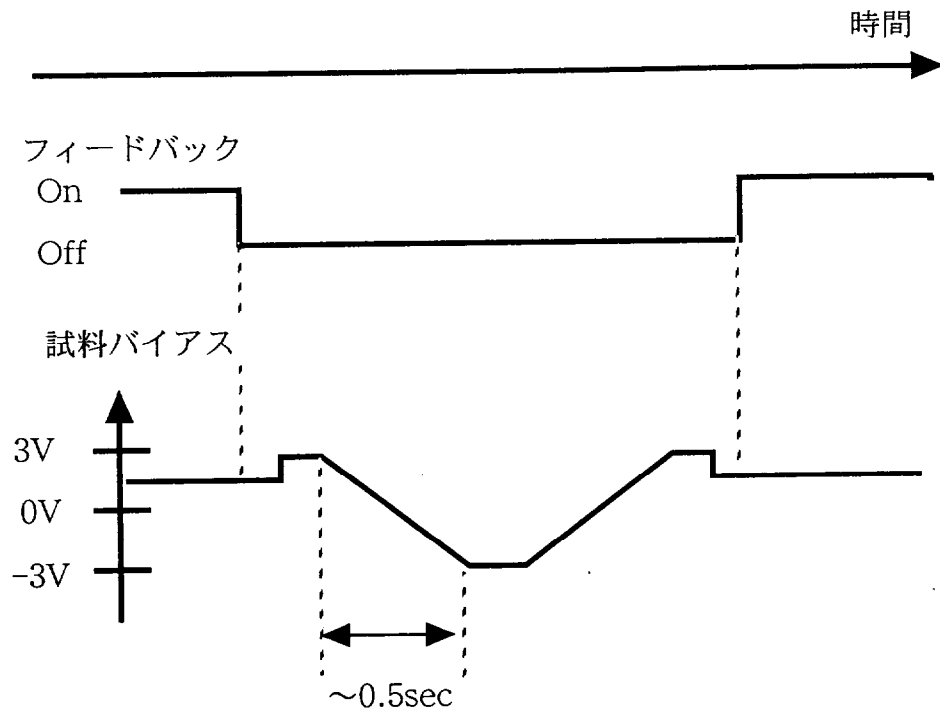


図3-4 STS測定のタイミングチャート

電流－電圧データから数値的に $(dI/dV)/(I/V)$ を計算することによって、トンネルスペクトルを得た。図 3-5 (a)に 63 K のSi(001)表面上で、 $V_s = -1.5$ V, $I_t = 100$ pA の状態で探針を固定して取得した電流－電圧曲線を示す。この曲線は、Si(001)-c(4x2)表面上の 5ヶ所でのスペクトルの平均である。それぞれの電圧に対して $dV = 0.1$ V の領域内で最小二乗法で直線近似し、その傾きから (dI/dV) を得た。図 3-5 (b)の上方に示すのは (dI/dV) の電圧依存性である。そして、 (dI/dV) を (I/V) で規格化することによって、表面の状態密度に対応するトンネルスペクトルを計算した(図 3-5 の下方)。

STS測定を行なう場合、6 V 程度の範囲でバイアス電圧を急激に変化させるため、探針や試料表面の形状が変わることがある。STS測定前後の表面の変化をSTMで観察したり、トンネルスペクトルの再現性を十分確認することによって、信頼性を高めた。

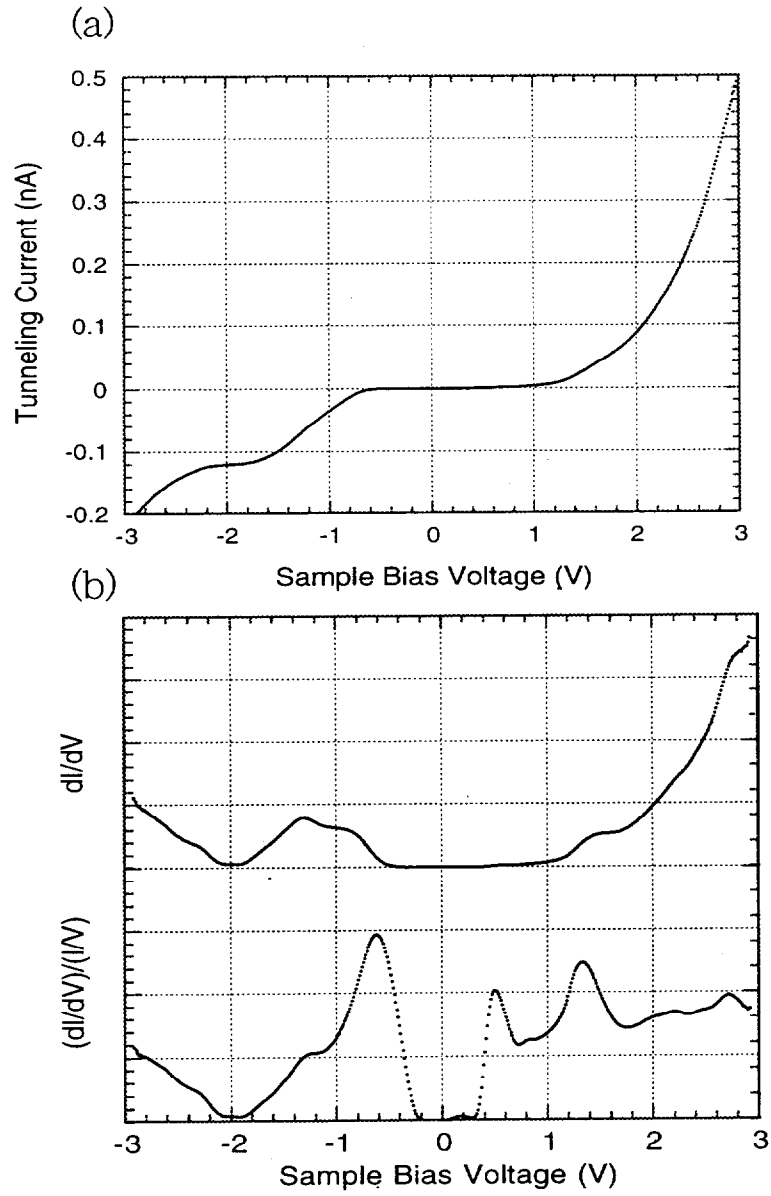


図3-5. Si(001)表面におけるSTS測定

参考文献

- [1] G. Bining, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50, 120(1983).
- [2] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6, 57(1961).
- [3] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998(1983); *Phys. Rev.* B31, 805(1985).
- [4] R. M. Feenstra, *Surf. Sci.* 299/300, 965(1994).
- [5] R. J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40, 531(1989).
- [6] N. D. Lang, *Phys. Rev.* B34, 5947(1986).
- [7] T. Yokoyama and K. Takayanagi, *Phys. Rev.* B57, R4226(1998).

4. Si(001)表面の相転移とステップ効果

4. 1 緒言

本研究では、Si(001)表面について、STM/STS観察を室温から5Kまでの範囲で行ない、表面の再構成構造と電子状態の温度変化を調べた。これらの観察から、Si(001)表面がバクセルダイマー構造から成ることを確認し、2x1構造からc(4x2)構造への秩序化が2種類のテラス(AテラスとBテラス)で違うことが見いだされた。

4. 2 Si(001)表面の構造と電子状態の温度変化

4. 2. 1 STM観察

STMを用いたSi(001)表面の研究は膨大な数になるものの、低温での詳細な研究はほとんどない。2x1構造とc(4x2)構造の違いを調べることは、Si(001)表面の相転移現象を研究する上で重要である。本研究では、それぞれ室温、63K、5.3KにおけるSi(001)表面のSTM観察を詳細を行い、変化を調べた。

図4-1(a), (b)は、それぞれ試料バイアス電圧が負($V_s = -1.2V$)、正($V_s = 1.0V$)で室温観察したSi(001)-2x1表面のSTM像であり、ダイマーは対称に見えている。また、試料バイアス電圧の極性依存性を見ると、Hamersらの結果(図2-16)[1,2]と同様に、試料バイアス電圧が負(Filled state)のときにダイマーの中心が、正(Empty state)のときにはそれぞれのダイマー原子が高く見える。

一方、63Kで得たSTM像(図4-2)では、バクリングしたダイマーの配向が反強磁性的で、c(4x2)構造を形成している[3-5]。2章で詳述したように、バクリングによってダイマー原子は真空側とバルク側にそれぞれ変位しているが(図2-1(c))、後者から前者へダンゲリングボンドが移動すると言われている[6]。c(4x2)表面のFilled statesのSTM像では、真空側のダイマー原子が高く見えているのに対して、Empty statesのSTM像ではバルク側のダイマー原子が高く見える。Filled state像では、ダンゲリングボンド準位が詰まった真空側のダイマー原子のところで探針が遠ざかり、空になったバルク側のダイマー原子のところで近づく。Empty state像では逆に、真空側のダイマー原子のところで探針が近づき、バルク側のダイマー原子のところで遠ざかる。このようなバイアス電圧によるSTM像の違いは、図2-17に示したKageshimaらの理論計算によるSTM像の結果と良く一致した[6]。

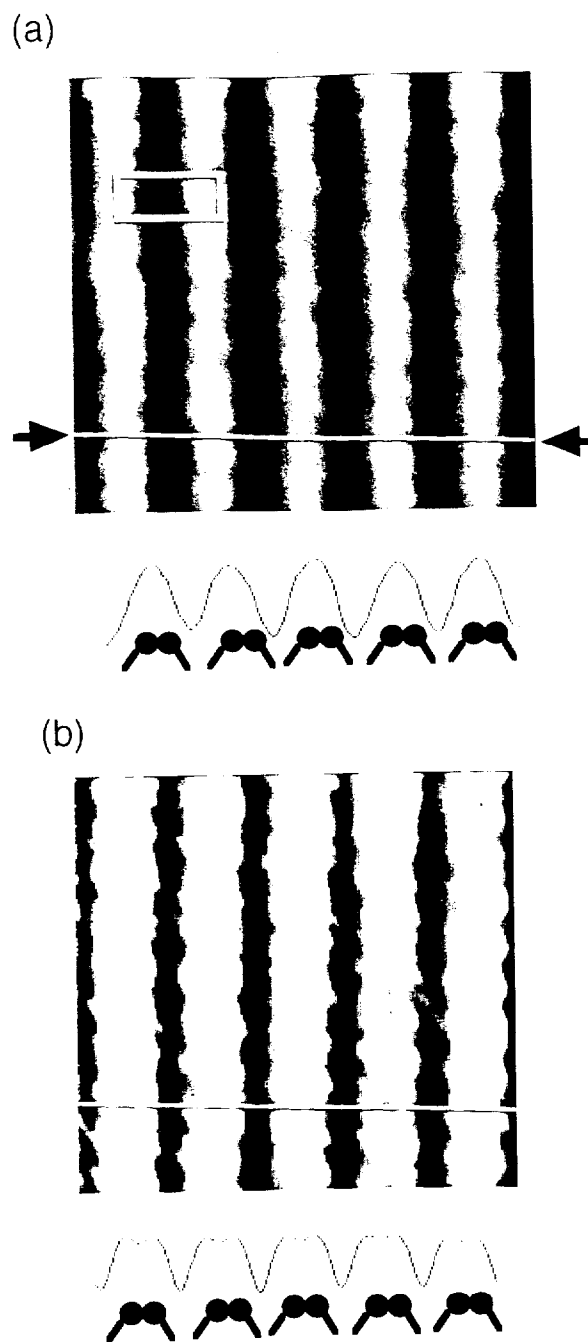


図4-1 Si(001)-2x1表面のSTM像
(3.9nm \times 3.9nm)

- (a) filled state($V_s=-1.2V$)
- (b) empty state($V_s=1.0V$)

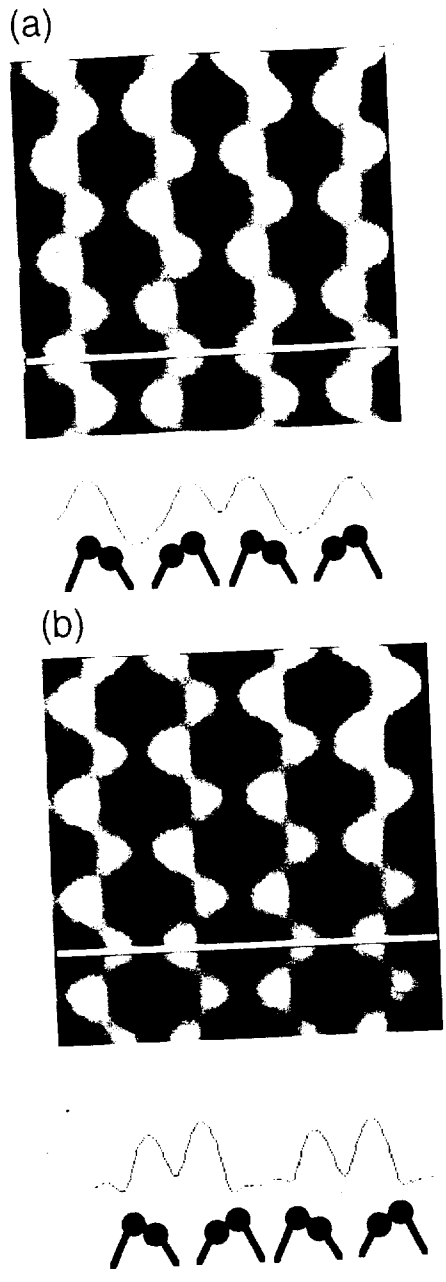


図4-2 Si(001)-c(4x2)表面のSTM像
(3.1nm x 3.1nm)

(a) filled state ($V_s = -1.2V$)
(b) empty state ($V_s = 1.0V$)

63KのSTM像はc(4x2)構造を示したが、5.2Kでは室温で得られたものと同様な2x1構造を示した。図4-3にそのSTM像を示す。SAステップ上端のダイマー列でバックリングが観察されるが、ほとんどのダイマーは対称に見える。この結果は、トンネル電流(5pA~100pA)やバイアス電圧(-2V~+2V)に依存しない。また、同様な構造を示すGe(001)表面は、5Kでもダイマーはバックリングし、c(4x2)構造を示した。

5.2Kで2x1構造が観察された理由として、次の3つが考えられる。

- (1) Si(001)表面は対称ダイマー構造が最安定構造であり、63K以下でバックルダイマー構造から対称ダイマー構造に相転移した。
- (2) 5.2Kでは探針-ダイマー相互作用が顕著になり、探針の影響によってダイマーのフリップ・フロップ運動し、対称ダイマー像を作っている。
- (3) 5.2Kではバックリングが不安定化し、室温と同様にバックルダイマーがフリップ・フロップ運動する。

対称ダイマーに変化すれば、電子構造も変化するはずである(2.4節参照)。STS観察の結果はc(4x2)表面で得たスペクトルと変化していないため(次節参照)、(1)の可能性はないと考えられる。また、トンネル電流やバイアス電圧にも依存しないことから、(2)の可能性も少ないと考えられる。したがって、(3)の可能性が強いと思われる。さらに、Ge(001)表面は5Kでc(4x2)構造を示すことから、バルクの影響が考えられる。特に、バルクのSiは低温(20-100K)で膨張係数が負であることが知られており、この影響が表面構造に反映されている可能性がある。このメカニズムの詳細については現在検討中である。

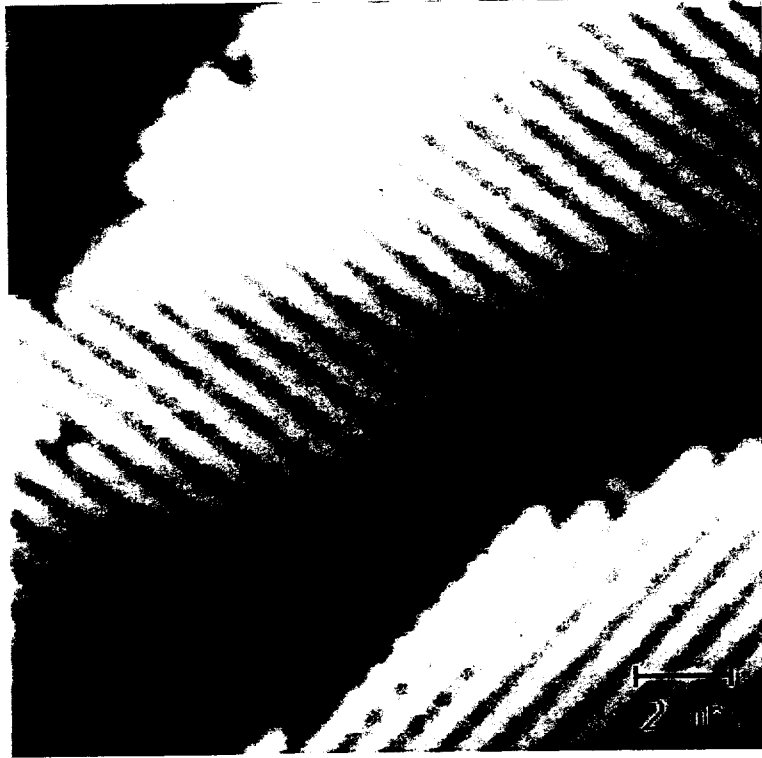


図4-3 5.2KでのSi(001)表面のSTM像
(16nm \times 16nm, $V_s=-1.5V$)

4. 2. 2 トンネル分光

STS($(dI/dV)/(I/V)$)を行うことによって、Si(001)-2x1表面での局所電子密度(LDOS)のエネルギー依存性は既に調べられている[7,8]. しかしながら、c(4x2)表面での詳しい研究はない. 本研究では、Si(001)-2x1表面とc(4x2)表面で得られたSTSの比較を行った.

図4-4 (a), (b)は、それぞれ室温における2x1表面、78Kにおけるc(4x2)表面でのSTSである. 試料バイアス電圧が-0.7V, +0.3V, +1.0V付近に、計3つのピークがある. Hamersら[9]やBoland[10]によって得られたピーク(図2-18)と比較すると、それらのエネルギー位置は0.1から0.2Vの誤差内で一致している. また、5.2Kにおいても同様なスペクトルを示した.

2x1構造でもc(4x2)構造のスペクトルを比較すると、それぞれ3つのピークを持ち、ピーク位置もほとんど変化していない. 2章で示したように、室温でのダイマーはc(4x2)構造の相関を持ちながらフリップ・フロップ運動しており、2x1構造においてもc(4x2)構造のバンド構造を示すと解釈されている(図2-19)[11]. これらの3つのピークは、c(4x2)表面の π 結合バンドの上端、 π^* 反結合バンドの上下端にそれぞれ対応していると考えられており[6], 本研究でもそれを支持する結果となった.

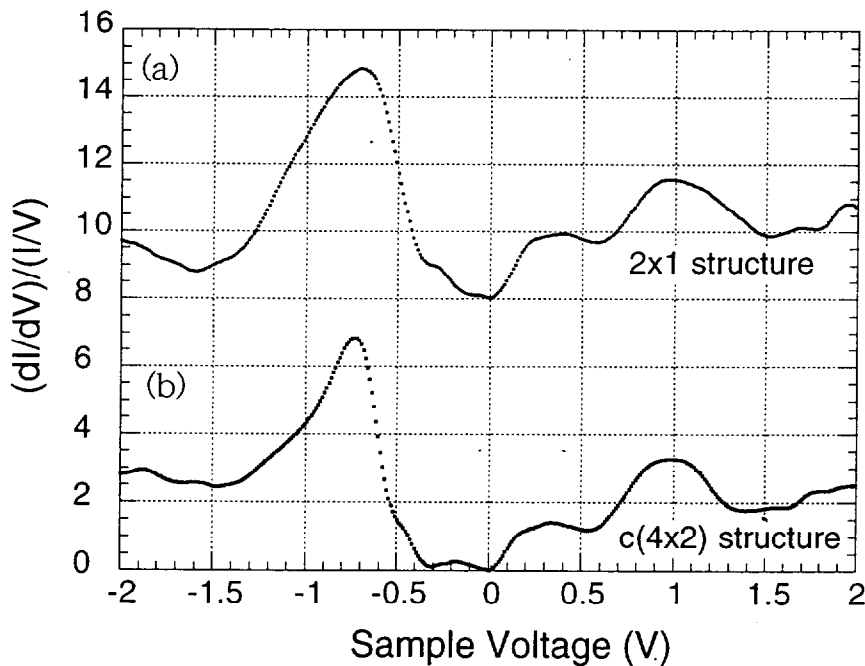


図4-4 Si(001)表面でのSTSスペクトル

Si(001)表面は半導体的性質を示すため、そのドーパントの種類や量によって、バルクのフェルミレベルの位置が変化する。FeenstraはSi(111)-2x1表面のSTSを行なうことによって、バルクのフェルミレベルと表面準位(STSピーク位置)の関係について報告している[7]。図4-4に示すように、高ドーピングp型のSi(111)-2x1表面で得られた表面準位による2つのSTSピーク位置は、高ドーピングn型で得られた位置に対して、相対的に0.2eV程度高エネルギー側にシフトしている。

Si(001)表面でも85Kでの光起電力の実験から、表面でのフェルミレベルの位置がp型(40-60Ωcm)とn型(60-100Ωcm)で0.2-0.3eV程度変化することが報告されている[12,13]。図4-5に示すように、フェルミレベル近傍の表面準位がなくエネルギーギャップがある場合、表面でのフェルミレベルはピン止めされずにギャップ間に存在する。そして、その位置はバルクのフェルミレベルによって変化すると考えられている[7,12,13]。

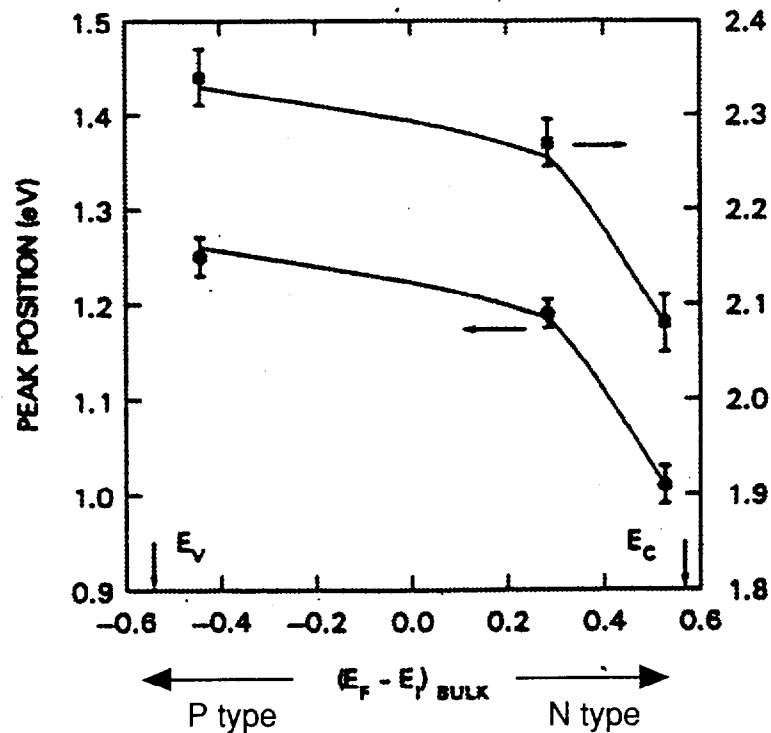


図4-4 バルクのフェルミレベルに対するSi(111)-2x1表面でのSTSピーク位置[7]

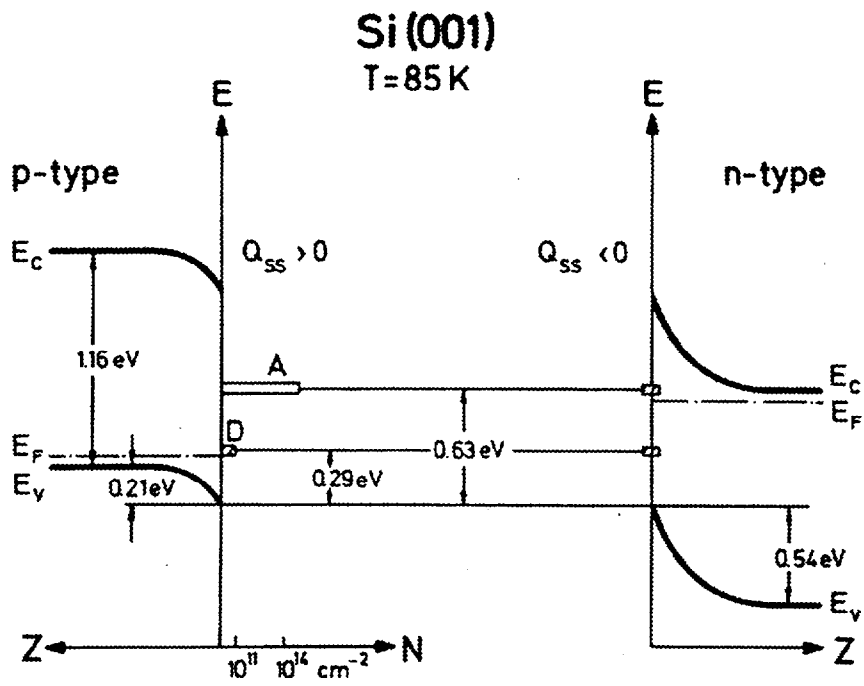


図4-5 p型とn型のSi(001)表面のエネルギー・ダイアグラム[13]

Aは表面準位，Dは欠陥準位を示す

p型とn型Si(001)-c(4x2)表面での表面準位の変化を得るために、63KにおいてSTS観察を行った。図4-6は、p型(Bドーパ、 $0.01\text{-}0.02\ \Omega\text{cm}$)とn型(Sbドーパ、 $0.05\text{-}0.09\ \Omega\text{cm}$)のSi(001)表面で得たSTSである。両者とも3つのピークが観察され、それらのピーク位置(n型で $-0.75, +0.3, +1.0\text{V}$ 、p型で $-0.6, +0.5, +1.3\text{V}$)は、相対的に $0.2\text{-}0.3\text{eV}$ 程度シフトした。このシフトは、85Kで得られた光起電力実験(図4-5)から得られた値とほぼ一致している[12,13]。しかしながら、表面でのフェルミレベルは欠陥準位によってピンニングされる場合もあり、ドーパントだけから表面準位のシフトを定量化することは難しい。本研究では、欠陥密度が0.5%以下の表面で得られたスペクトルを示しており、この影響は少ないと考えられる。

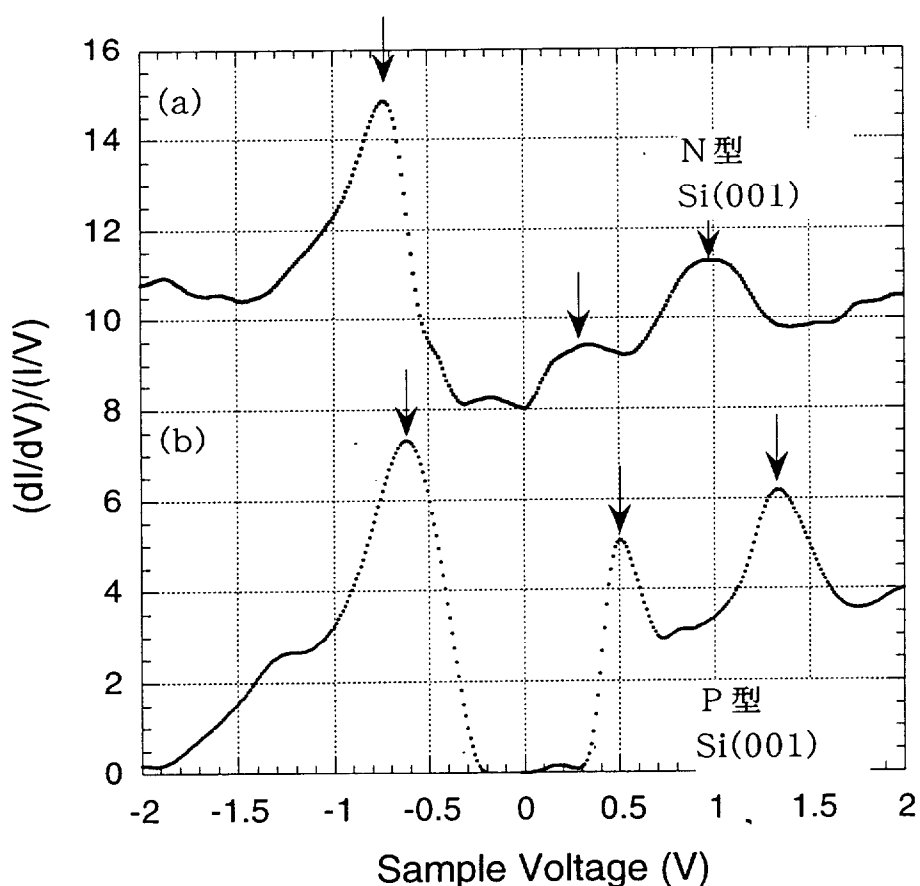


図4-6 Si(001)表面でのSTSスペクトル

4.3 Si(001)表面の相転移とステップ効果

前節の低温STM/STSによる研究によって、Si(001)表面がバックルダイマー構造からなること、冷却によって 2×1 構造から $c(4 \times 2)$ 構造に相転移することを示した。本研究では、相転移温度(約200K)付近を中心に相転移の振舞いについて調べた。

Si(001)表面では、各単原子層ステップ毎にダイマー列の方向が 90° 変化し、SAとSBと呼ばれる2種類のステップの存在が知られている(2章参照)[14]。通常では、図4-7のようにキックを形成することによって、1つのステップにSA、SBステップが混在している。しかし、表面を $\langle 110 \rangle$ 方向に微傾斜させることによって、2種類のステップが交互に現われる。図4-8は、 $\langle 110 \rangle$ 方向に0.5度傾斜させた表面のSTM像である。このように2種類のステップを分離することによって、ダイマー列がステップに平行に走るAテラス、垂直に走るBテラスに分けられる(平均テラス幅：約15nm)。この2種類のテラスでの秩序化の進行の違いに着目し、低温STM観察を行った[15]。

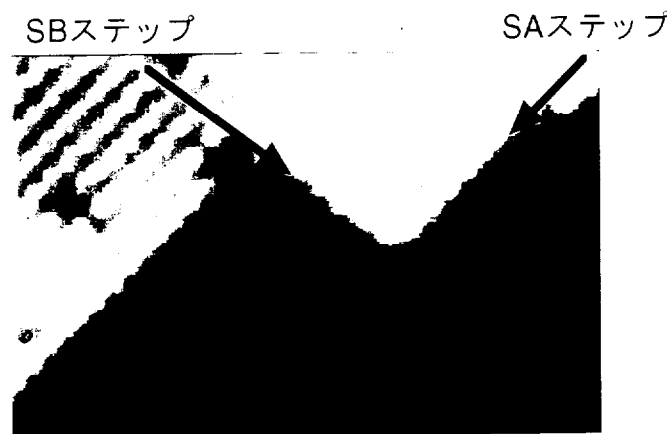


図4-7 SAステップとSBステップの混在したステップ

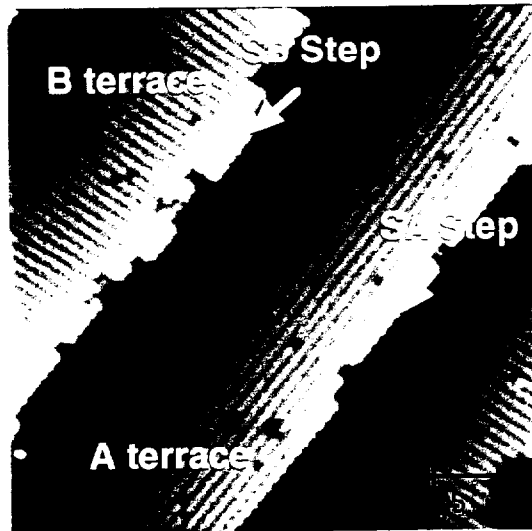


図4-8 <110>方向に微傾斜したSi(001)表面

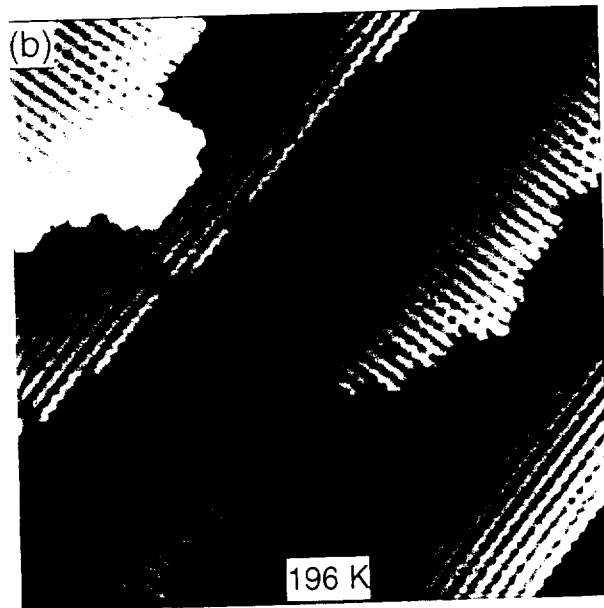
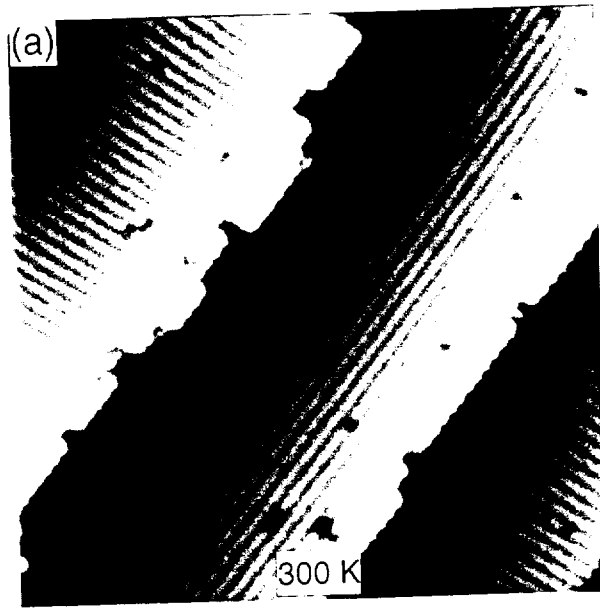
図4-9(a), (b), (c), (d)は、それぞれ300K, 196K, 177K, 65Kでの代表的なSTM像($V_s = -1.5V$, $I_t = 100pA$)である。

室温(300K)ではほとんどのダイマーが対称に見え、SAステップ上端やステップキンク周囲でバックリングが観察された。C型欠陥もバックリングを誘起することが知られているが[16,17]、我々の試料では、C型欠陥はほとんど観察されない(次章参照)。

室温で観察されたSAステップやステップキンク近傍のバックリング領域は196Kで急増し、 $c(4 \times 2)$ 秩序構造のドメインを形成した。また、この温度領域では、A型欠陥もバックリングを誘起した(次章参照)。

177Kでは、Aテラスのほぼ全域で $c(4 \times 2)$ 構造を示したが、Bテラスでは 2×1 構造が多く残り、バックリングはキンクやA型欠陥周辺に限られていた。図4-10(a)は拡大図である。Aテラスでは $c(4 \times 2)$ 秩序化がほぼ完了しているのに対して、Bテラスでは秩序化が進行していない。

65Kまで冷却すると、Bテラスでも $c(4 \times 2)$ ドメインが増加した。しかし、図4-10(b)に示すように、BテラスのSAステップ下方5nm程度の範囲で、依然として 2×1 構造が観察された。



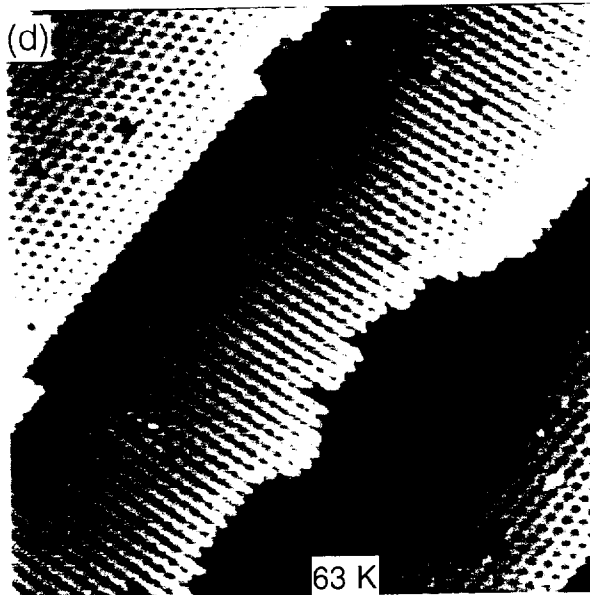
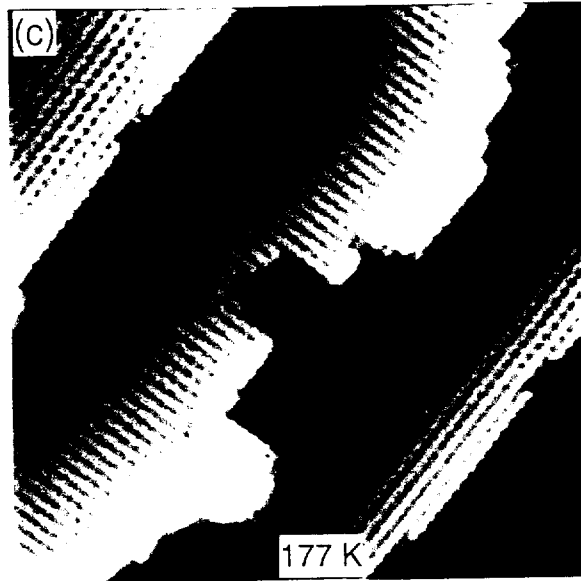


図4-9 Si(001)表面の秩序化の様子

画像サイズ : 30nm x 30nm

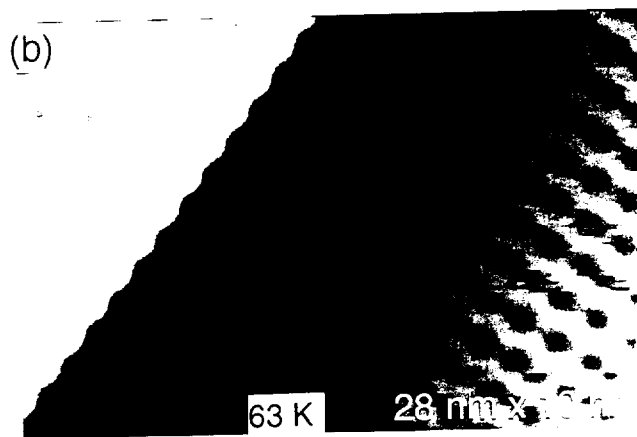
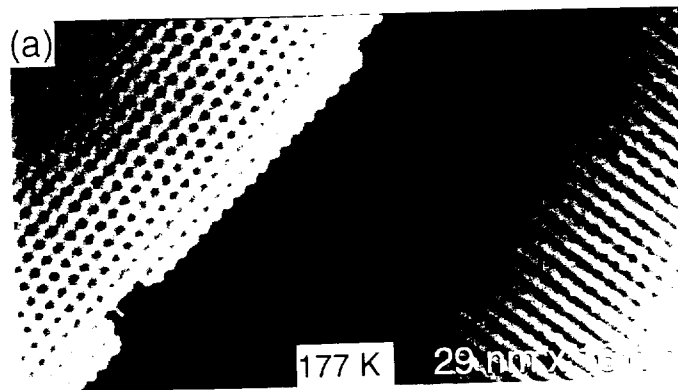


図4-10 SAステップ周辺の秩序化

これらの結果は、AテラスとBテラスで秩序化の進行が違うことを示す。STM像をフーリエ変換し、秩序化の進行を定量化することによって、両テラスでの違いを調べた[15]。図4-11は、STM像(図4-9)のフーリエ変換図である。室温では 2×1 構造に起因する回折スポットのみが観察されるが、196Kでは $c(4 \times 2)$ 構造に起因する弱いスポットも観察された。そして、温度の減少とともに $c(4 \times 2)$ 構造のスポット強度は大きくなった。LEEDでの解析と同様に[18-20]、このスポット強度の温度変化を調べることによって、秩序化の進行を調べた。また、図4-12に示すように、AテラスとBテラスからの 2×1 , $c(4 \times 2)$ 構造に対応するスポット位置は、それぞれ違う場所に現われる。それぞれのスポット強度の温度変化を調べることによって、テラス間の秩序化の違いを調べた[15]。

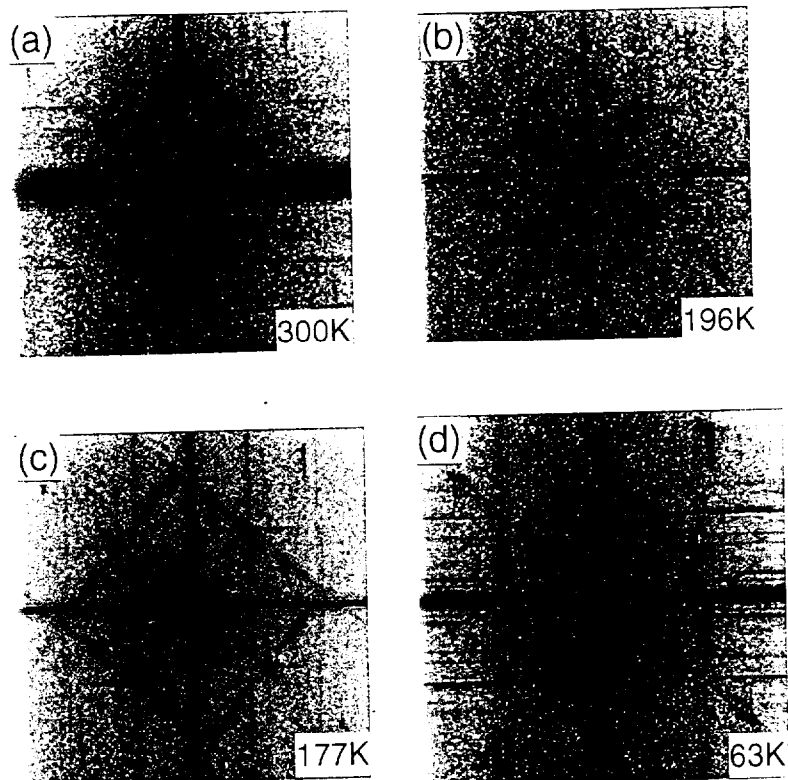


図4-11 STM像(図4-18)のフーリエ変換図

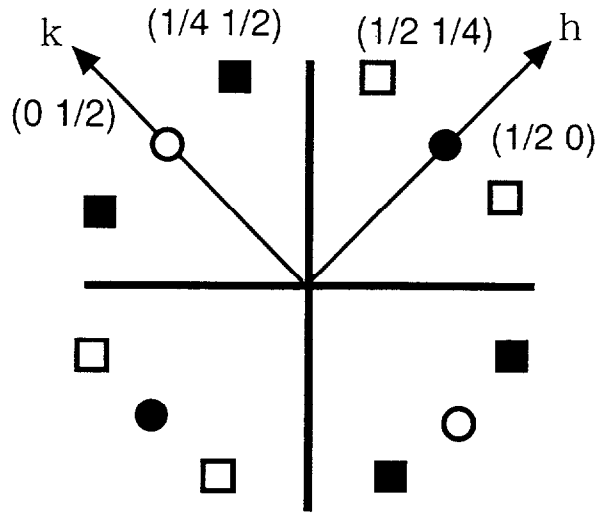


図4-12 フーリエ変換図(図4-8)の
スポット位置の対応

- ■ Aテラスからのスポット
- □ Bテラスからのスポット

フーリエ変換図のスポット強度は、次のように求めることができる[20].

それぞれのダイマーが、 2×1 単位胞の (n,m) サイトで f_{nm} の散乱能をもつとすると、 $(h/4, k/2)$ 反射に対応するフーリエ強度は、

【式 4-1】

$$I(h/4, k/2) = \left[\sum_{n,m} f_{nm} \exp\{\pi i(hn + km)\} \right]^2.$$

で与えられる。2つのバックリング方向を考え、それらのダイマーの散乱能が f_+ , f_- とすると、対称に見える場合のダイマーの散乱能は、 $f_0 = (f_+ + f_-)/2$ となる。したがって、完全な $c(4 \times 2)$ 構造を示したときの $(1/2, 0)$ 反射に対応するフーリエ強度は、

【式 4-2】

$$I_0(1/2, 0) = 4f_0^2,$$

(1/4, 1/2)反射に対応するフーリエ強度は,

【式 4-3】

$$I_0(1/4, 1/2) = 4(f_+ - f_-)^2.$$

となる. また, 一部分しかc(4x2)構造を示していない場合でもI(1/2, 0)は変化しないが, I(1/4, 1/2)は,

【式 4-4】

$$I(1/4, 1/2) = \left[\sum_{n,m} \delta(f_{nm}) \exp\{\pi i(n+m)\} \right]^2,$$

となる. ここで, $\delta(f_{nm})$ は, ダイマーがバックリングしている時は $(f_+ - f_-)/2$ または $(-f_+ + f_-)/2$ であり, 対称に見えるときはゼロである. したがって, (1/2, 0)反射と(1/4, 1/2)反射に対応するフーリエ強度比 $I(1/4, 1/2)/I(1/2, 0)$ は, c(4x2)構造の比率を示すことになる. 完全にc(4x2)構造を示した場合の強度比で規格化することによって, この強度比を秩序パラメータと定義した. STM像には2x1構造とc(4x2)構造の遷移領域があり, STM像から正確な両者の比率を求めるのは難しいが, フーリエ変換図から求めたものとほぼ一致するのを確認している.

図4-13は, A, B両テラスの秩序パラメータの温度変化をプロットしたものである. 臨界領域の表面構造は, 空間的にまた時間的にゆらいているので, 一つのデータ点を得るために, 30x30~60x60 nm²のSTM像を, 5から6枚用いた.

このグラフより, 約200Kを変曲点として, Aテラスの秩序パラメータが1に近づいていることが分かる. これは, 相転移温度が約200Kであることを示す. しかし, Bテラスでの秩序パラメータも温度の減少と共に増加するが, Aテラスに比べて緩やかで, しかも200Kよりも100K以上低い65Kでも秩序パラメータは0.7程度にしか残っていない. SAステップ下に残った2x1領域が(図4-9), 秩序パラメータを0.7まで減少させていると考えられる.

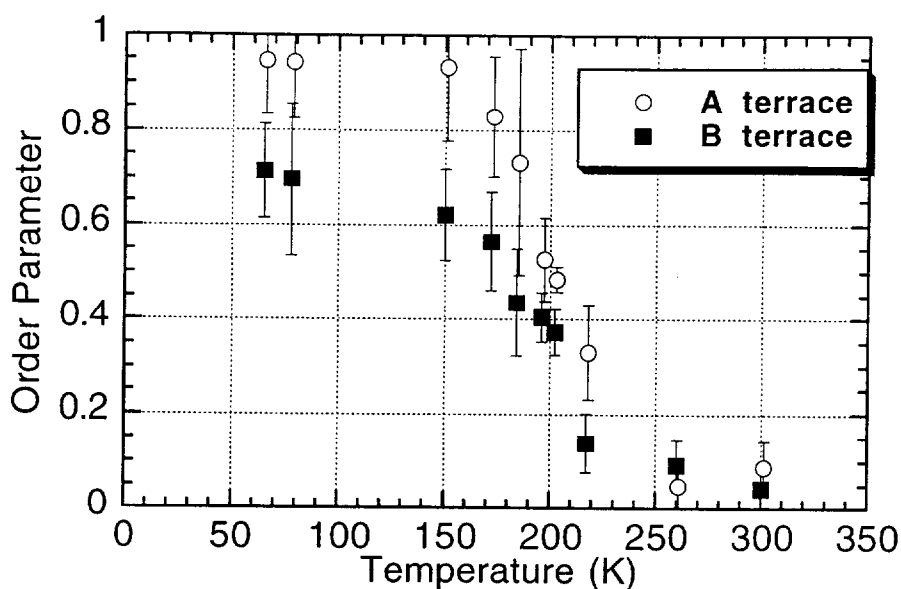


図4-13 秩序パラメータの温度変化

LEED観察による $(3/2, 3/4)$ のスポット強度変化を調べた結果[18,19]を比較してみると(図2-5のデバイワラー因子を除いたもの), 約200Kを変曲点として増加し, 図4-13と相対的に同様な変化を示す. しかし, LEED観察では強度変化しか測定できないため, 秩序パラメータが1(完全に秩序化)の状態が分からない. したがって, 秩序度を正確に評価することは出来ない. 本研究の場合, STM像より完全に秩序化していることを確認できるため, より有効と考えられる.

これまでのSTMを用いた表面相転移の研究は, 局所的な構造変化に主点が置かれており, 定量的な解析はなされていなかった[3-5]. 本研究では, フーリエ変換を行うことによって, STM像から統計量である秩序パラメータを得ることを示した.

図4-10(b)のように、Bテラスで残る 2×1 領域はSAステップ下部で観察されることから、SAステップが秩序化に影響を及ぼしていると考えられる。一方、室温において、SAステップの上端ダイマー列でバックリングが観察される(図4-14)。このようなSAステップが及ぼすバックリングへの影響は、第2層原子の格子歪みを考えることによって理解することが出来る。

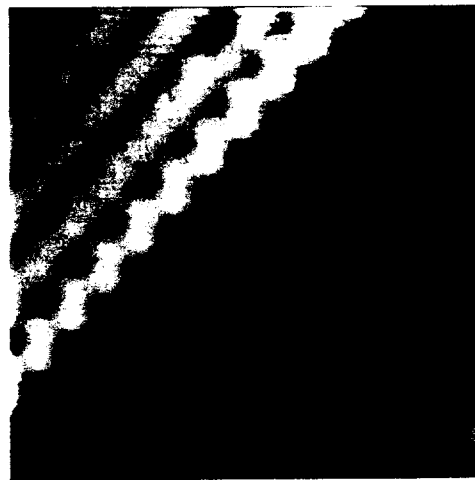


図4-14 室温におけるSAステップでのバックリング

図2-4に示したように、ダイマーのバックリングは第2層原子の変位を伴って安定化している[21]。図4-15のようにSAステップでは、上下テラスの第2層原子同士が接続している。

表面原子がダイマーを形成しているため、SAステップ下端の第2層原子(灰色で示す)は、矢印で示すような歪みが加わっている。この下方テラスの歪みによって、ステップ上端の第2層原子(斜線で示す)は互いに引き合い、ステップ側のダイマー原子を真空側に持ち上げると考えられる。図4-14のように、室温でSAステップ上端のダイマー列がバックリングしているのは、このためと考えられている[2]。

一方、ステップ下端の第2層原子は、ダイマー列に対して対称にステップと接続する。この結果、バックリングを安定化させるための第2層原子の変位が抑制され、SAステップ下端ダイマーのバックリングが妨げられると考えられる。このため

に、65Kにおいても、SAステップ下端のダイマーのバックリングは安定化せずにフリップ・フロップ運動し、その影響が数nmにも及んでいると結論づけることができる(図4-10).

最近、10nm程度の狭いBテラスでは、ステップ端の影響によって秩序化の進行が大きく妨げられるというモンテカルロシミュレーション計算結果が報告されている[22]. この計算では、ステップの影響を簡単なモデルで置き換えているが、適正なモデルを用いることによって、SAステップの影響とBテラスの秩序化の関係をより深く理解できると考えられる.

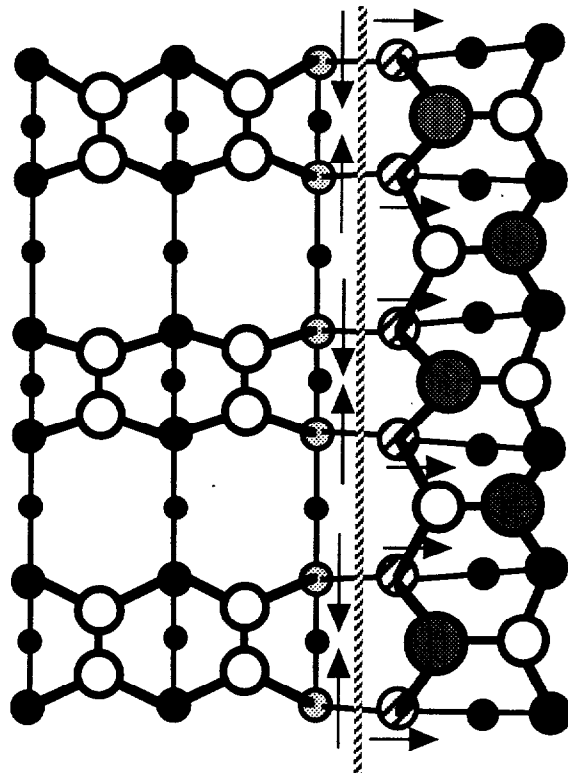


図4-15 SAステップの構造モデル
矢印は、第2層原子の格子歪みを示す.

4. 3 まとめ

本研究では、室温から5.2Kまでの温度範囲で低温STM/STS観察を行ない、Si(001)表面の表面構造や電子状態の変化を調べた。

室温でのSTM像は2x1構造を示し、そのバイアス電圧依存性はHamersらの結果[2]と一致した。63Kではバックルダイマーから成るc(4x2)構造を示し、KageshimaらのSTMシュミレーション結果[6]と一致した。しかしながら、5.2Kまで冷却すると、STM像は室温と同様な2x1構造を示した。一方、STSでは、フェルミレベル近傍に3つのピークを示し、p型とn型試料間で0.2-0.3eVのエネルギーシフトが観察されたが、温度による変化はほぼ無かった。

これらの結果は、「(1) 2x1構造はバックルダイマーで構成している；(2) ダイマーはc(4x2)相関を持ちながらフリップ・フロップ運動している；(3) フリップ・フロップ運動の時間平均として、対称タイマー像が得られる」というこれまでの解釈と矛盾が無い。

5.2KでのSTM像が2x1構造を示す理由は分かっていないが、STSが変化しないこと、トンネル電流やバイアス電圧に依存しないことなどから、5.2KのSi(001)表面では、ダイマーのバックリングが不安定化してフリップ・フロップ運動している考えられる。何が原因なのか、何故5.2Kまで冷却しなければ影響が観察されないのか等を明らかにすることは、今後の課題である。

2x1構造からc(4x2)構造への相転移は大変興味深い現象であるが、相転移温度(200K)近傍でSTM観察することは技術的に難しく、その温度領域の詳細な実験はほとんど行なわれていなかった。その温度領域をSTMで詳しく調べることによって、Aテラス、Bテラスでの相転移の進行の違いを観察した。STM像をフーリエ変換することによって秩序パラメータを定義し、Bテラスの秩序パラメータは63Kにおいても0.7にしかならないことを明らかにした。その原因は、SAステップの格子歪みの影響であると結論づけた。

参考文献

- [1] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1303(1985); R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Phys. Rev.* B34, 5343(1986).
- [2] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2071(1987).
- [3] R. A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2636(1992).
- [4] D. Badt, H. Wengelink, and H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Technol.* B12, 2015(1994).
- [5] H. Tochihara et al., *Phys. Rev.* B53, 7863(1996).
- [6] H. Kageshima and M. Tsukada, *Phys. Rev.* B46, 6928(1992).
- [7] R. M. Feenstra, *Surf. Sci.* 181, 295(1987).
- [8] R. J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40, 531(1989).
- [9] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2071(1987).
- [10] J. J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 67, 1539(1991).
- [11] Y. Enta, S. Suzuki, and S. Kono, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 2704(1990).
- [12] W. Monch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, 2nd ed.(Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [13] W. Monch, P. Koke, and S. Krueger, *J. Vac. Sci. Technol.* 19, 313(1981).
- [14] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1691(1987).
- [15] T. Yokoyama and K. Takayanagi, *Phys. Rev.* B57, R4226(1998).
- [16] H. Tochihara et al., *Phys. Rev.* B53, 7863(1996).
- [17] R. J. Hamers and U. Kohler, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 2854(1989).
- [18] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata, *Surf. Sci. Lett.* 179, 63(1987).
- [19] M. Kubota and Y. Murata, *Phys. Rev.* B49, 4810(1994).
- [20] J. M. Cowley, *Diffraction Physics* (American Elsevier, New York, 1975).
- [21] 例えば, M. Needls, M. C. Panye, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1765(1987).
- [22] Y. Nakamura, H. Kawai, and M. Nakayama, *Surf. Sci.* 416, 167(1998).

5. Si(001)表面相転移へのダイマー欠陥の影響

5. 1 緒言

本研究では、1%以下の低欠陥密度表面を実現し、ダイマー欠陥のバックリングへの影響を調べた。相転移温度(約200 K)を中心に低温STM観察することによって、ダイマー欠陥の相転移への影響を調べた。これらの結果から、ダイマー欠陥(A型欠陥)は相転移温度(約200 K)近傍でのみバックリングを誘起し、それは第2層原子の格子歪みによるものであることが明らかになった。

5. 2 STM観察

Si(001)表面では、図2-7や図2-8に示すようなsingle-dimer vacancy (A型欠陥), double-dimer vacancy (B型欠陥), double-atom vacancy (C型欠陥)の3種類の欠陥構造が知られている[1]。通常の清浄化処理ではこれらの欠陥が5~10%の密度で存在することが知られているが(図5-1(a))[1], 清浄化処理中の真空度に注意して表面処理を行うことによって、1%以下に減少させることができた(図5-1(b))。この低欠陥表面ではA型欠陥が多く観察され、他の欠陥はほとんど観察されない。処理中の真空度に依存することから、A型欠陥以外(特にC型欠陥)は、不純ガス吸着が原因であると考えられる。

1985年にPandeyは、ダイマー欠陥した方が電子的エネルギーを減少させられるため、A型欠陥が安定であることを理論的に示した[2]。ダイマーが欠陥し、その第2層原子が結合することによって、ダイマー上のダングリングボンドをなくすことができる。つまり、A型欠陥の1個導入は、ダングリングボンドを2個減らせることになるので、電子的に安定化するのである。しかし、A型欠陥の密度が増すと周辺の歪みエネルギーが増すから、その密度は有限であると考えられている[2]。したがって、Si(001)表面にとってA型欠陥は完全に取り去ることの出来ない欠陥であり、Si(001)表面の相転移現象を理解するためには、A型欠陥の影響を調べることが重要だと考えられる。

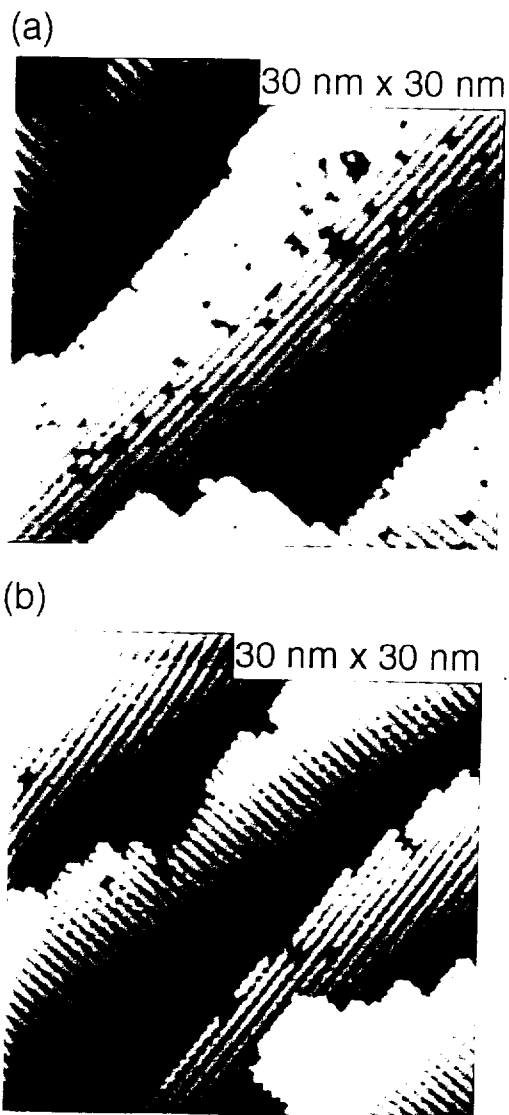


図5-1 表面処理による欠陥密度の変化

- (a) 通常，観察されるSi(001)表面：欠陥密度5～10%，
(b) 今回得た低欠陥表面：欠陥密度0.5%以下

これまでの室温[1]や低温(144K以下)[3]のSTM観察により，非対称な構造を持つC型欠陥がバックリングに影響を及ぼすことは知られていた(2.3節参照)．しかしながら，A型欠陥周辺のダイマー構造には変化が見られていないので，A型欠陥はバックリングの秩序化にほとんど影響しないと考えられていた[1,3]．このA型欠陥がバックリングにどのような影響を与えるかについて，相転移温度(約200 K)を中心にSTM観察を行った[4]．

図5-2(a), (b), (c), (d)は，それぞれ室温，196K，178K，78KでのA型欠陥周囲のSTM像である．これまでの報告と同様に[1,3]，室温でのA型欠陥周囲のダイマーは見かけ上対称であり，2x1構造を示す．78Kまで冷却すると，A型欠陥周囲も含め，バックリングしたダイマーは反強磁性的に配列し，c(4x2)秩序構造を示した．

ところが相転移温度に近い196Kでは，図5-2(b)に見られるような特徴的なダイマーのバックリングが，A型欠陥周囲で起こっているのを観察した．その特徴は，

- 1) A型欠陥の両隣の列でバックリングが起こる，
- 2) そのバックリングの配列は，A型欠陥のある列に対して線対称である，
- 3) A型欠陥の列はバックリングしていない，

である．

ここで興味深いのは，図5-2(b)に見られるようなダイマーのバックリングが，欠陥に対しての左右の列間でc(4x2)構造の相境界を生じることである．c(4x2)構造の場合，バックリングしたダイマー列は，($\alpha \beta \alpha \beta$)と配列するが，相転移温度近傍のA型欠陥周囲では($\alpha S \beta$)の配列となっている．さらに温度を下げると，バックリングはA型欠陥を中心に左右に拡がり，図5-3(d)のように($\beta \alpha S \beta \alpha$)配列となる．さらに秩序化が進むと，この配列では，($\beta \alpha \beta \beta \alpha$)または($\beta \alpha \alpha \beta \alpha$)となり，($\beta \beta$)や($\alpha \alpha$)のような相境界を形成する．つまり，A型欠陥は，相転移温度近傍でダイマーのバックリングを誘起するが，同時にc(4x2)構造の相境界の原因となる．

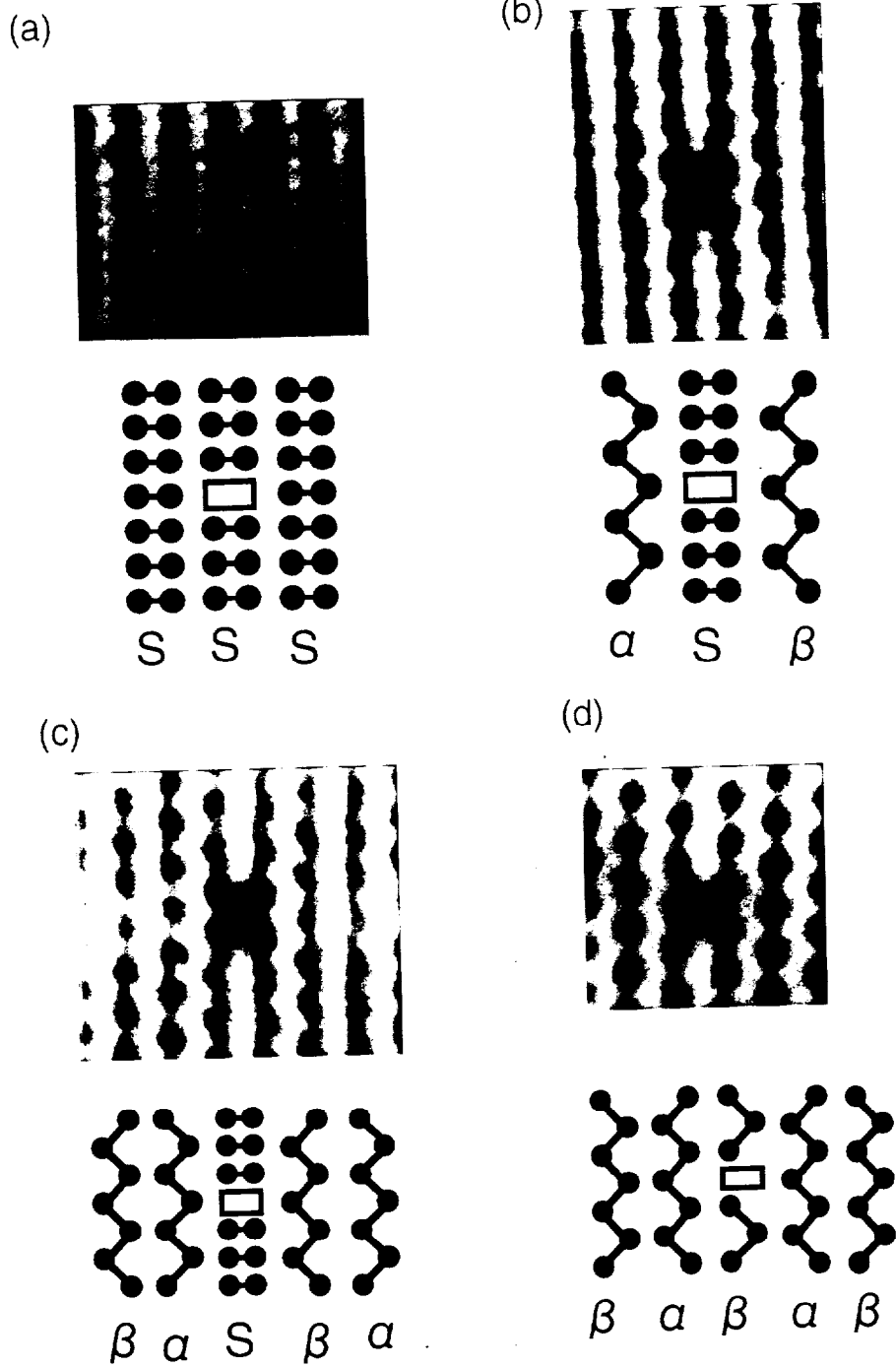


図5-2 A型欠陥周囲の構造変化

STM像とそのモデル : (a) 室温, (b) 196 K, (c) 178 K,
(d) 78 K

ジグザグ構造を示すようなダイマー列方向のバックリングの相関は、列に垂直方向に比べて10倍程度強いと報告されている[5]。したがって、相転移温度(200K)付近でA型欠陥によって誘起された両隣のダイマーのバックリングは、ダイマー列方向に優先的に広がり(図5-2(b))、そして温度の下降と共に列に垂直方向にも広がって行くと考えられる(図5-2(c))。

A型欠陥は表面上に分布しており、相転移温度付近で、それぞれの欠陥がバックリングを誘起する。そのため、個々のA型欠陥から誘起されたバックリングは、それぞれ干渉しあうと考えられる。特に、同じ列内に2つのA型欠陥があった場合、その相対位置関係によってバックリングの様子が強く変化することを観察した。図5-3(a)、(b)は、172KでのSTM像である。A型欠陥間に17個のダイマーがある場合の図5-3(a)では、A型欠陥によるバックリングがはっきり分かるのに対して、20個のダイマーがある場合の図5-3(b)では対称ダイマーに見える。それぞれのA型欠陥からのバックリングの位相を考えると、A型欠陥間にダイマーが奇数個あった場合(図5-3(c))、それぞれのバックリングは同位相でお互いに強調しあう。一方、偶数個だと(図5-3(d))、逆位相となって打ち消しあう。相関距離が長くなる相転移温度近傍では、この干渉の効果が著しいと考えられる。

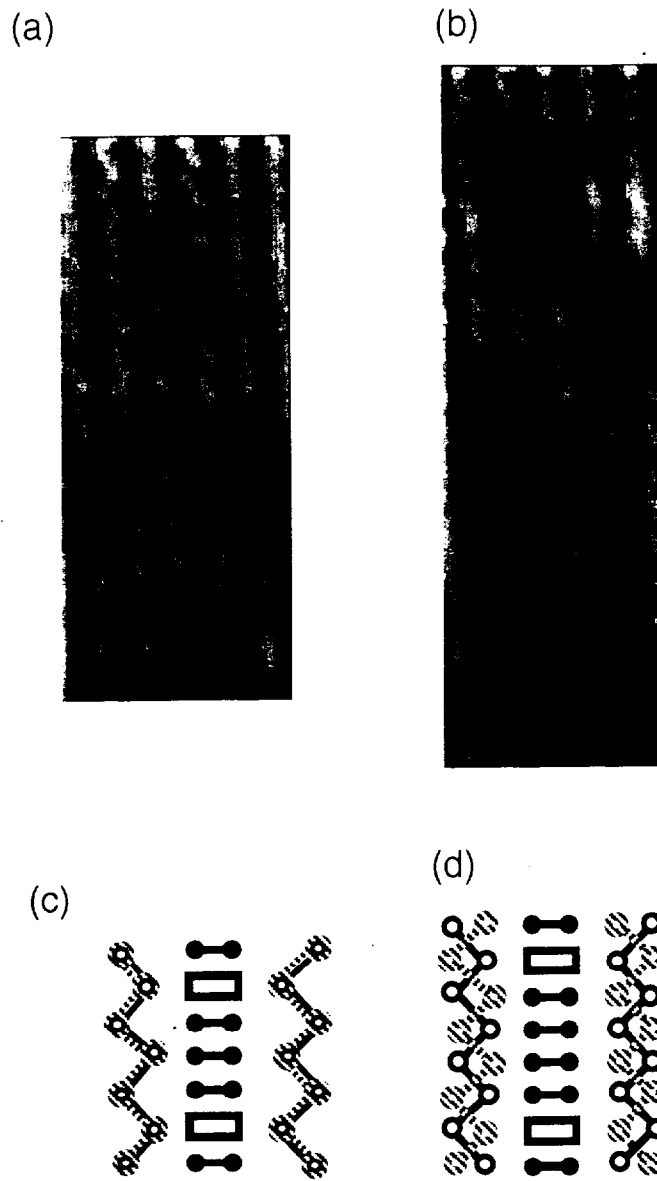


図5-3 2個のA型欠陥からのバックリングの干渉
 A型欠陥間に17個(a)と20個(d)のダイマーがあった時のSTM像.
 A型欠陥間に奇数個(c)と偶数個(d)があった時のモデル

同様なバックリングの干渉効果は、A型欠陥同士が違う列にある場合も観察された。図5-4は、172KでのSTM像である。図の上方(A1)と下方(A2)にA型欠陥があり、それぞれの欠陥の左右から $c(4 \times 2)$ ドメインが広がっている。A2の左側から広がった $c(4 \times 2)$ ドメインは、A1の左側からのドメインと位相がそろって接続しているが、A1の右側からのドメインとは位相境界を形成し、ダイマーは対称に見える。つまり、A1が右側のダイマーに与えているバックリングの影響と、周囲から迫る位相の違う $c(4 \times 2)$ 秩序化が競合関係にあるため、ダイマーはフリップ・フロップ運動していると考えられる。更に温度が下がれば、単一の $c(4 \times 2)$ ドメインになると考えられる。

個々のA型欠陥によって誘起されたバックリング($c(4 \times 2)$ ドメイン)は、互いに干渉し合う。位相が揃ったドメインが優勢的に広がり、劣性ドメインを浸食することによって、単一ドメインを形成して行くと考えられる。

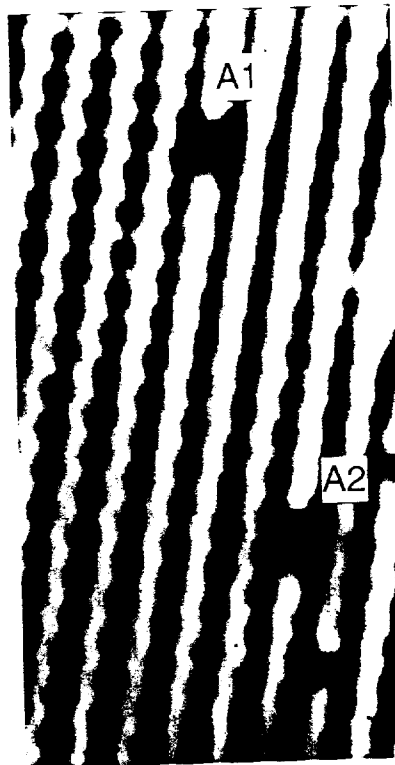


図5-4 違う列のA型欠陥からのバックリングの干渉

これらのSTM結果より、広いテラスでA型欠陥が点在している表面でのバックリングの秩序化を考えた場合、

・ $T \gg T_c$

A型欠陥近傍も含め、ダイマー全体がフリップ・フロップ運動し、 2×1 無秩序構造をとる

・ $T \sim T_c$

A型欠陥の格子歪みによって両隣のダイマーがバックリングし、それが列向に広がる。また、列内でのバックリングの干渉が起こる。

・ $T < T_c$

A型欠陥からのバックリングは、列に垂直方向にも広がり、 $c(4 \times 2)$ ドメインを形成する。A型欠陥の左右のドメインは、 $c(4 \times 2)$ 構造の位相境界となる。また、それぞれのA型欠陥による $c(4 \times 2)$ ドメイン同士も干渉しあう。

・ $T \ll T_c$

ドメイン同士の干渉によって、優性となったドメインが成長し、劣性となったドメインの位相を変えて単一ドメインを形成する。つまり、相転移温度より十分低い温度領域では、A型欠陥による格子歪みの影響は見られなくなる。

というように秩序化が進行すると考えられる。

本研究では、A型欠陥はバックリングを誘起する一方で、それ自体が相境界を生み、相転移の進行を妨げる作用があることが分かった。つまり、A型欠陥の密度が増加することによって、 $c(4 \times 2)$ 秩序構造の位相境界密度も増加することを示す。実際に、図5-5(a)のようにA型欠陥密度が小さい時には、78Kで $c(4 \times 2)$ 単一ドメインを形成するが、欠陥密度が大きくなると78Kでも図5-5(b)のように秩序領域が少なくなった。

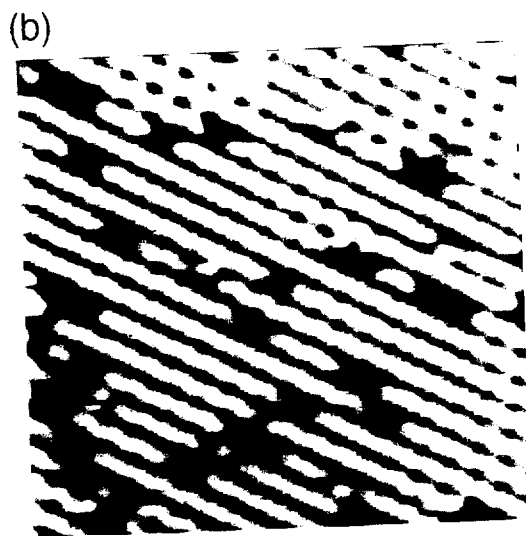
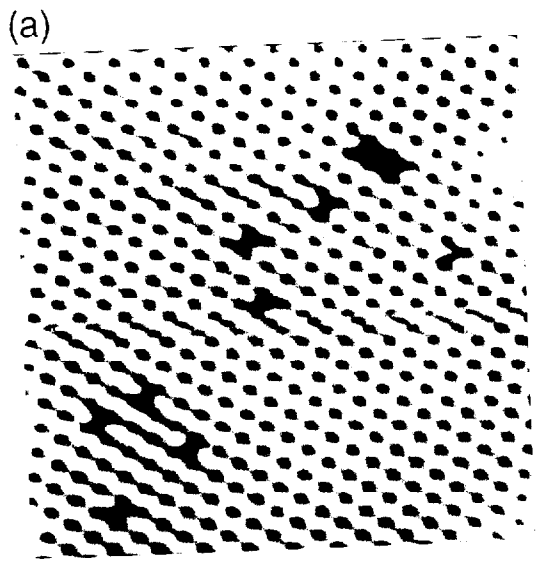


図5-5 78Kにおける欠陥密度による秩序化の違い
(a) 低欠陥表面(欠陥密度:0.5%), (b) 高欠陥表面(欠陥密度:5%)

5.3 A型欠陥による格子歪みとバックリング

このA型欠陥がダイマーのバックリングを誘起する原因は、A型欠陥の原子構造より理解できる。図5-6は、A型欠陥の構造モデルである[1,2]。2章で示したように、ダイマーのバックリングは第2層原子の変位を伴って安定化するが[6]、A型欠陥ではダイマーが欠損して第2層原子が結合しているために、図5-6の矢印に示すような第2層原子の変位を生じる[2]。その変位は、第3層原子(小黑丸)を通して欠陥両隣の第2層原子の変位をも誘起し、結果的に欠陥側のダイマー原子を押し上げると考えられる。室温や78Kでその様なバックリングが観察されないのは、その歪みの影響が小さいためと考えられる。しかし、ダイマー列間の相関が強くなる相転移温度近傍では、その影響が明瞭に観察されると結論づけることができる。

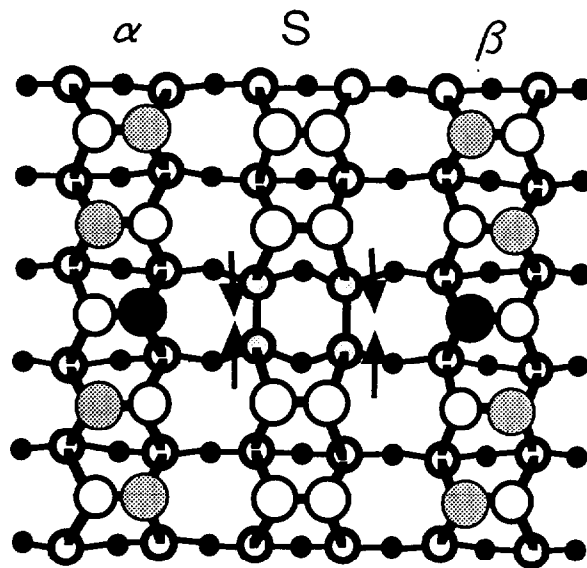


図5-6 A型欠陥の構造モデル

モデル図の中心にA型欠陥があり、矢印のような歪みが加わることによってバックリングを誘起する。

非対称ダイマーの傾き方の二つの自由度をイジングスピンの二つの自由度に置き換えることによって(図5-7(a)), 2x1構造からc(4x2)構造への相転移を2次元イジングスピンモデルとして扱う解析方法が報告されている[5,7-9]. このモデルをモンテカルロ・シミュレーションすることによって, 系の熱力学的性質を示すだけでなく, STM像も再現することができる. さらに, 欠陥によるスピン間相互作用を導入することにより, 欠陥の相転移への影響についても調べられている[7,8].

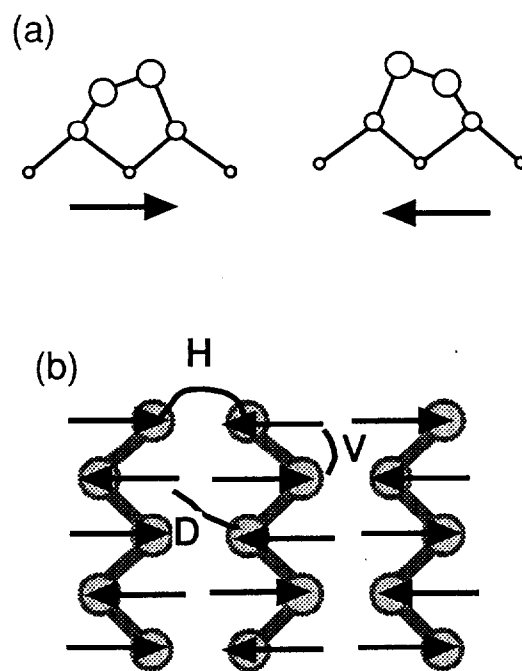


図5-7 各スピンの相互作用

図5-7(b)に示すように, 最近接スピン間の相互作用エネルギーはV, H, Dと表され, そのハミルトニアンは次の式で与えられる.

【式5-1】

$$\mathcal{H} = V \sum_{i,j} \sigma_{i,j} \sigma_{i,j+1} + H \sum_{i,j} \sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j} + D \sum_{i,j} \sigma_{i,j} (\sigma_{i+1,j+1} + \sigma_{i+1,j-1})$$

Inoueらの報告によると，第一原理計算の結果から $V=51.9$ meV, $H=-6.6$ meV, $D=-3.6$ meVとなり，このパラメタを用いたモンテカルロ・シミュレーションによる相転移温度は約320 K($= 27.6$ meV)を示している[5]．この相転移温度は，実験値(約200 K)に比べると少し高い．

欠陥の影響は，欠陥による新たなスピン間相互作用で表される．例えばNakamuraらは，2つの隣接スピンを一方向に固定することで，C型欠陥をモデル化した[7]．このモデルでモンテカルロ・シミュレーションを行ない，C型欠陥の相転移への影響を明らかにしている．さらに，モンテカルロ・シミュレーションのスピン平均からSTM像を求め，室温や低温における実験結果を良く再現することを示した．

A型欠陥の場合，前節で述べた実験結果から，第二近接の列間に格子歪みを介した相互作用が働いていると考えられる．したがって，欠陥の両隣のダイマーをスピンに見立てたとき，図5-8に示すようなスピン間相互作用Aを導入することによって，A型欠陥の影響をモデル化できる．

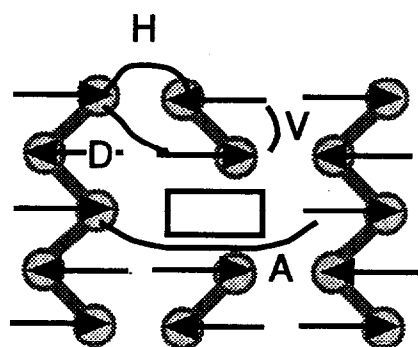


図5-8 A型欠陥でのスピン相互作用モデル

相転移温度付近で得られたSTM像(図5-2(b))より，欠陥によるスピン間相互作用は反強磁性的($A>0$)であると考えられる．さらに，室温($\gg T_c$)や低温($\ll T_c$)では欠陥の影響は見られず，相転移温度近傍でのみ見られるので，相互作用エネルギーAは kT_c (~ 27.6 meV)程度であると見積もることができる．つまり，A型欠陥の第2層原子の歪みは，その両隣のダイマー間に kT_c 程度の反強磁性的相互作用エネルギーを誘起していると考えられる．このモデルを用いたOkamotoとYokoyamaらのモンテカル

ロ・シュミレーションで、 $A=20\text{ meV}$ とした場合に図5-2や図5-3に示すようなA型欠陥周囲のSTM像を良く再現することを報告している[8]。さらに最近の第一原理計算によって、A型欠陥周辺では図5-6に示すようなバックリング配列が最安定構造であり、 $A=21.9\text{ meV}$ であることが求められている。

5. 4 まとめ

相転移温度(約200 K)を中心としたSTM観察から、A型欠陥によるわずかな格子歪みがバックリングに影響を及ぼすことが明らかになった。通常の表面では5~10%の欠陥が存在し、個々の欠陥がバックリングの秩序化にどのような影響を与えるかを調べるのは不可能であった。今回の研究では、それを1%以下にすることによって欠陥の影響を明らかにした。

4. 2で述べたSAステップの場合と同様に、第2層原子の歪みが、欠陥の両隣のダイマーのバックリングに影響を及ぼすことが明らかになった。A型欠陥によるバックリングは相転移温度近傍でしか観察されないことから、それらのダイマー間の相互作用エネルギーは、 kT_c 程度であると見積もった。

参考文献

- [1] R. J. Hamers and U. Kohler, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 2854(1989).
- [2] K. C. Pandey, in *Proceeding of the 17th International Conference on Physics of Semiconductors*, edited by D. J. Chadi and W. A. Harrison(Springer, New York, 1985), p.55.
- [3] H. Tochiara et al., *Phys. Rev.* B53, 7863(1996).
- [4] T. Yokoyama and K. Takayanagi, *Phys. Rev.* B56, 10483(1997).
- [5] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura, and M. Nakayama, *Phys. Rev.* B49, 14774(1994).
- [6] M. Needls, M. C. Panye, and J. D. Joannopoulous, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1765(1987).
- [7] Y. Nakamura, H. Kawai, and M. Nakayama, *Phys. Rev.* B52, 8231(1995); *Phys. Rev.* B55, 10549(1997).
- [8] M. Okamoto, T. Yokoyama, and K. Takayangi, *Surf. Sci.* 402/404, 851(1998).
- [9] A. Saxena, E. T. Gawlinski, and J. D. Gunton, *Surf. Sci.* 160, 618(1985).

6. π^* 表面状態の電子定在波

6. 1 緒言

近年, STMによって表面電子の様々な量子現象が明らかになってきている. 特に, IBMの2つのグループによって観察された貴金属表面での表面電子定在波は[1-5], とても興味深い. 貴金属表面は, バルクのバンドギャップ内に2次元電子ガスの表面状態(ショックレー状態)を形成することが知られている[6]. この表面電子ガスがステップ, 不純物, 吸着物等に反射・干渉することによって, 表面定在波を形成する. STMを用いることによって, この定在波の空間的な電子密度振動が直接観察されている[1-5]. さらにSTMのバイアス電圧の制御によって, 表面電子状態のエネルギー分散を求められている[1,3,7].

本研究では, Si(001)-c(4x2)表面の π^* 表面状態に着目した. π^* 表面状態はバルクのバンドギャップ内にあり, ダイマー列方向に一次元的なエネルギー分散を持っていることが第一原理計算より示唆されている[8,9]. また, 2x1構造をとる場合の π^* 表面状態のバンド構造は逆光電子分光(IPES)を用いて得られているが[10], c(4x2)構造についてはまだ調べられていない. Si(001)-c(4x2)表面において, π^* 表面状態の電子散乱による定在波を低温STM観察することによって, そのエネルギー分散を求めた[11].

6. 2 ポテンシャル障壁の形成と定在波観察

Si(001)表面の電子状態はダイマーのダングリングボンドを起原とする. したがって, このダングリングボンドを部分的に終端できれば, 表面状態内にある電子波を反射するようなポテンシャル障壁を形成すると予想できる.

Si(001)表面上にAlを配列することによって, ダングリングボンドを局所的に終端し, ポテンシャル障壁を形成した. 図6-1(a)は, Si(001)表面(p-type)上に室温で約0.05単原子層のAlを蒸着した後, 63Kに冷却した表面のSTM像である. 63Kでは, ほとんどのSiダイマーがバックリングし, c(4x2)秩序構造を形成している. 室温で蒸着したAlは, 下地のSiダイマー列に対して一次元配列した(図6-1(b)). 室温でのSTM実験[12,13]や理論計算[14,15]によって, この一次元列はAlダイマーが鎖状に配列し, 下地のSiダイマーを壊すことなく結合することが知られている(2.5節参照). 図6-1(c)に示す通り, その構造は, SiダイマーとAlダイマーの方向が平行なので,

パラレルダイマー構造と言われている[12-15].

このAlダイマー上でトンネル分光を行なうと、図6-2のようなスペクトルが得られた(基板はP型Si(001)). AlはIII族であり、図6-1(c)のような構造を取ると、ダングリングボンドは余らない。したがって、Alダイマー上で得たSTSは半導体的性質を示し、 $V_s = -0.7V$, $1.15V$ にピークが見られた。パラレルダイマー構造を考えた理論計算結果[14,15]によると、空準位にAlダイマーの π 結合準位、占有準位にSiとAlの間のバックボンドによる表面準位が予想されている。STSによって得たピークは、これらの準位に対応していると考えられる。したがって、STSからも、パラレルダイマー構造を支持する結果を得たと考えられる。

このパラレルダイマーがSi(001)表面上に一次元的に配列し、Siダイマー列に対して垂直方向にAl一次元ダイマー鎖を形成する。Alダイマー鎖は直下のSiダングリングボンドを終端するので、Si表面電子に対してポテンシャル障壁となることを期待できる。

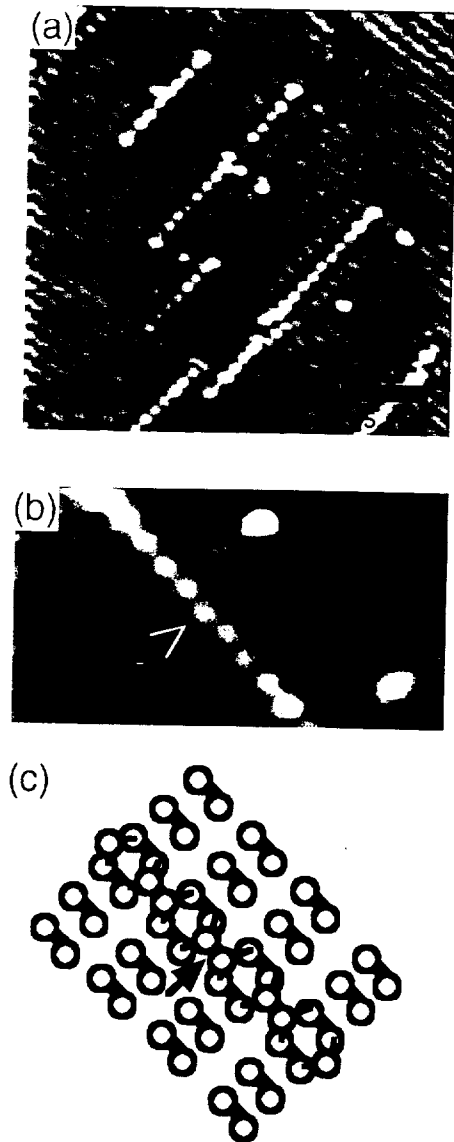


図6-1 63KでのSi(001)-Al表面
(a),(b) STM像($V_s=1.2V$), (c) 構造モデル

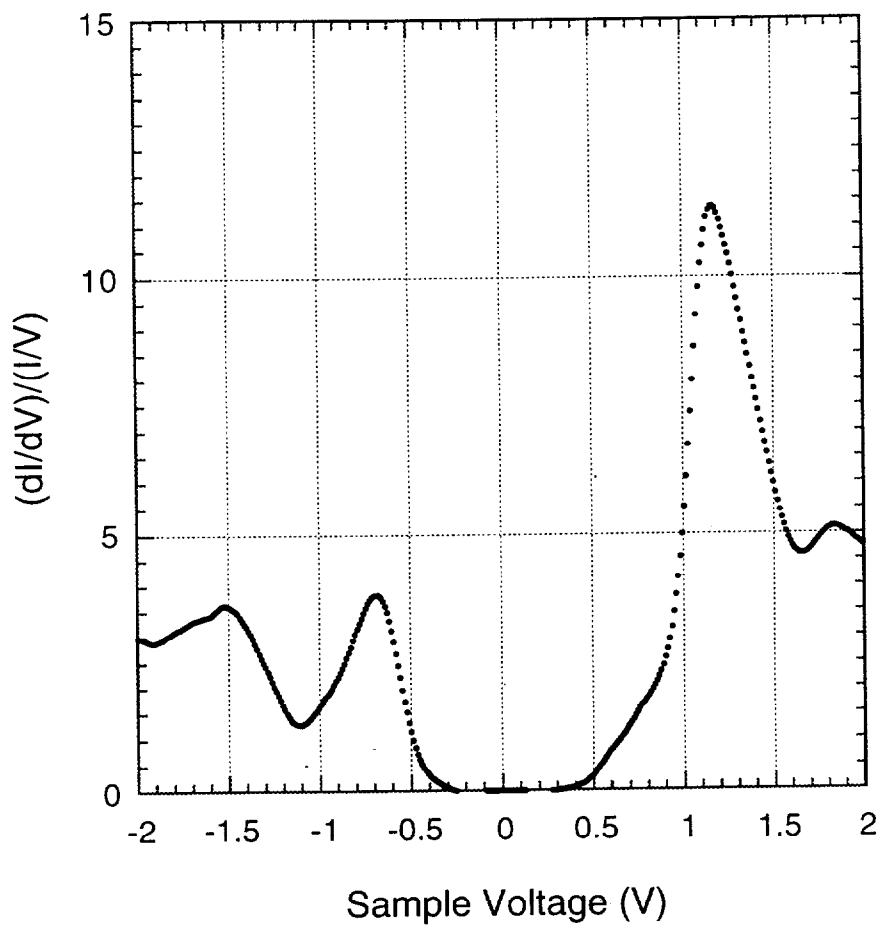


図6-2 AlダイヤモンドのSTS

図6-3は、63KにおけるSi(001)-Al表面のSTM像($V_s=1.2V$)を3次元化したものである。図の中心付近に一次元Alダイマー鎖があり、その中の個々の突起物はAlダイマーに相当する。

Si表面上で、Alダイマー鎖からSiダイマー列に沿って波が立っているのが分かる。この波は、周期が約1.8nmで、Alダイマー鎖から離れるにつれて振幅が弱くなっている。また、Alダイマー鎖の無い場所(図の下方)では、波は見られない。同様な波を0.9Vから1.3Vの試料バイアス電圧で観察した。

この波は、表面電子波が量子波干渉することによって形成した定在波だと考えられる。表面状態にある電子は、バルクバンドのギャップ中にあるため表面に沿ってのみ進行する。その表面電子が、Alダイマー鎖によって反射・干渉し、電子定在波を形成したのである。図6-4は、それぞれのバイアス電圧で得られた定在波の断面を示す。バイアス電圧が上がるにつれて、波長が短くなっているのが分かる。

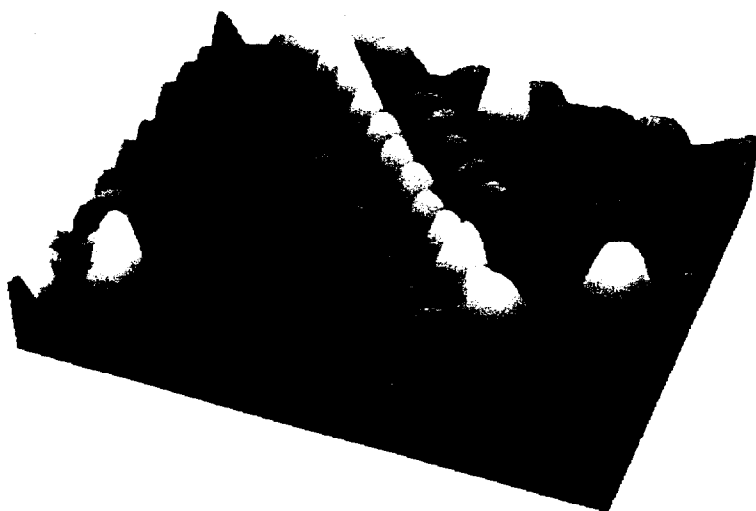


図6-3 Alダイマー鎖から広がる定在波

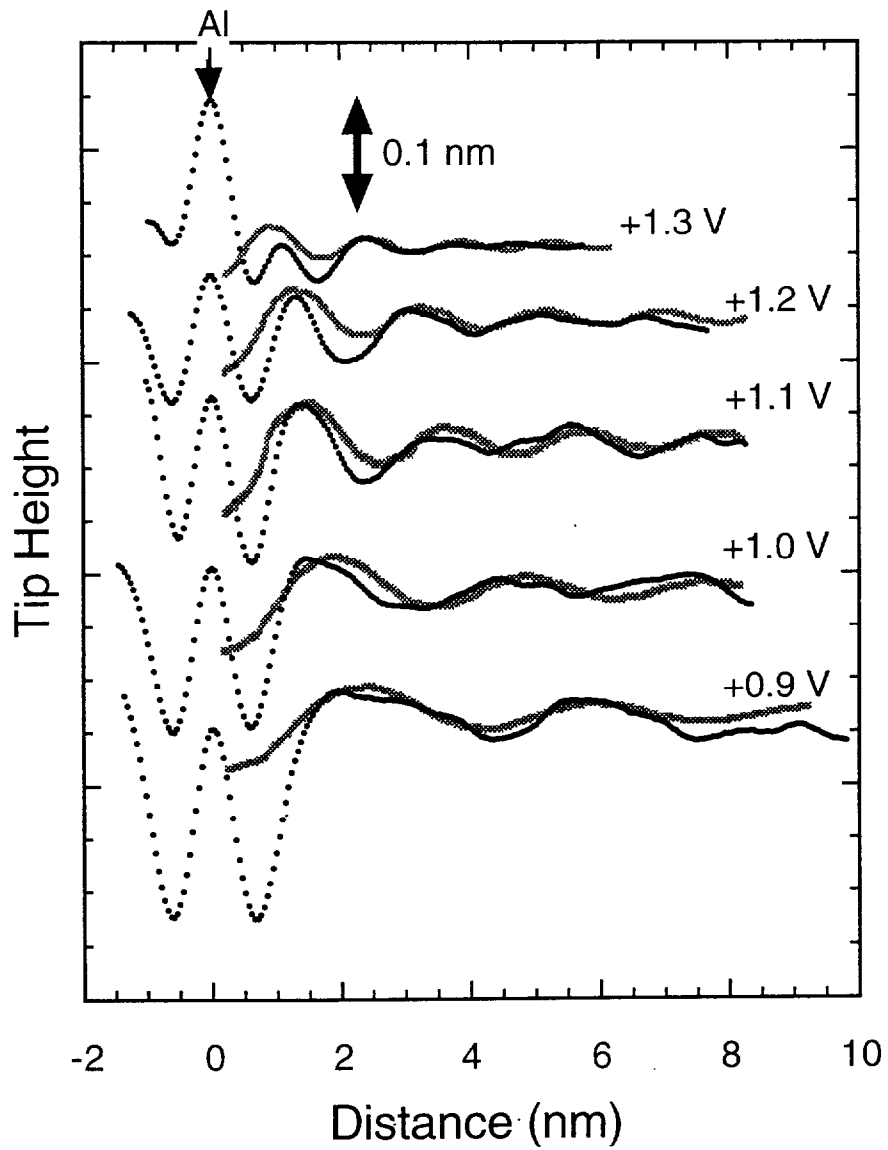


図6-4 定在波の試料バイアス依存性

6. 3 一次元モデルによる定在波の解析

2章で示したように、Si(001)表面はダングリングボンドによって、バルクのバンドギャップ内に π 結合と π^* 反結合表面状態を形成する。前節で得た定在波は、試料バイアス電圧が正なので、伝導体に対応する π^* 表面状態に起因すると考えられる。

図6-4は、Rmstadらの第一原理計算によるSi(001)-c(4x2)表面のバンド構造である[9]。ダイマー列方向(Γ -J'), 列に垂直方向(Γ -J)をそれぞれ, x, y方向とすると, π^* 表面状態のバンド構造はy方向のエネルギー分散はほとんどない。つまり, π^* 表面状態にある電子は, y方向には流れず, x方向に一次元的な振舞いを示すと考えられる。

本来, ダイマー列間の相関があるためc(4x2)構造を形成するのだが, p(2x2)構造とのエネルギー差は, ダイマー当たりほんの数meVしかないことが理論的に示されている[9]。つまり, ダイマー列間の相関がとても弱いために, 一次元的な表面状態を形成すると考えられる。

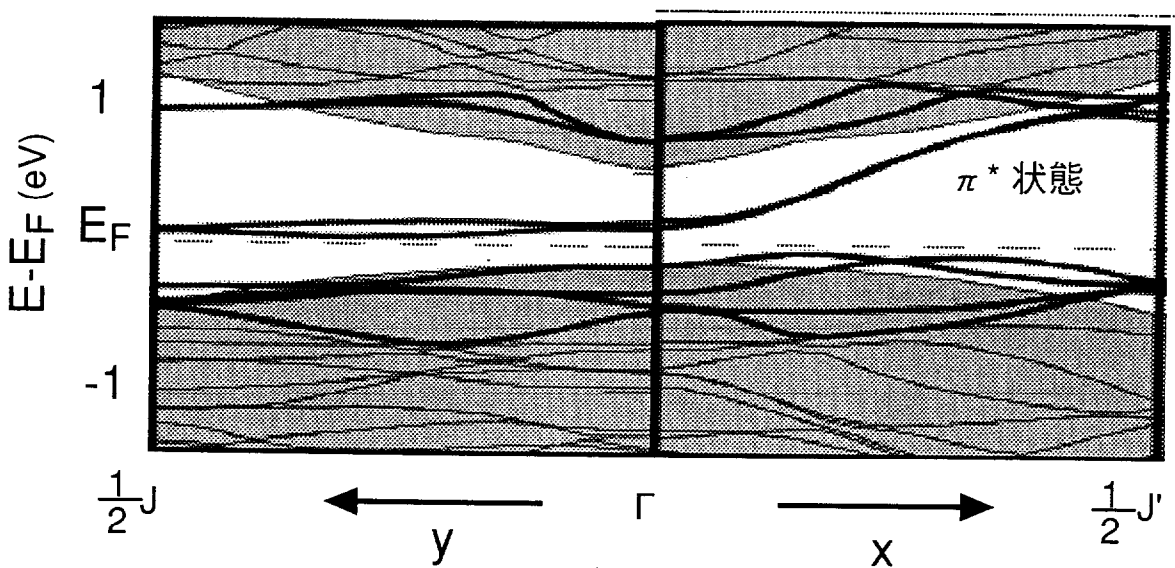


図6-5 Si(001)-c(4x2)表面のバンド構造[9]

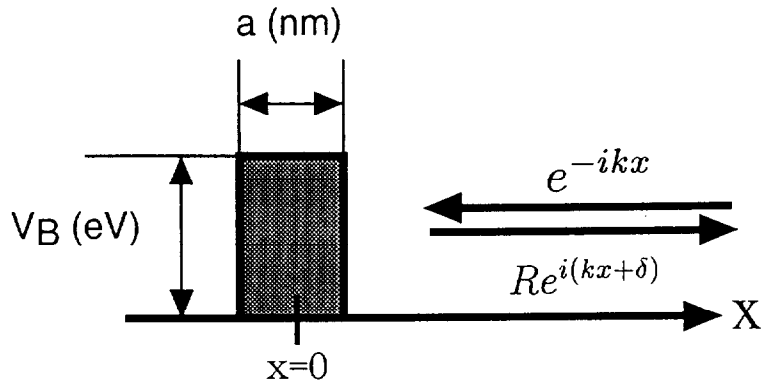


図6-6 一次元ポテンシャルモデル

π^* 表面状態にある電子波はダイマール方向のみに流れると考えられるので、図6-2や図6-3で得られた電子定在波を、一次元モデルを用いて解析した。

STM探針から π^* 表面状態にトンネルした電子は表面上をダイマール(x)方向に流れ、Alダイマール鎖によって反射される。簡単に、Alダイマール鎖を、ポテンシャル高さ V_B (eV)、幅 a (nm)の箱型ポテンシャルと考える。図6-6のように、 $x=0$ にポテンシャルの中心があるとすると、表面電子波は、 $x=a/2$ で反射され、入射波と反射波が量子波干渉することによって定在波を形成する。この定在波の波動関数は、

【式 6-1】

$$\psi(k, x) = e^{-ikx} + Re^{i(kx+\delta)},$$

で表され、その局所電子状態密度(LDOS)は、

【式 6-2】

$$|\psi(k, x)|^2 = 1 + R^2 + 2R \cos(2kx + \delta),$$

となる。ここで、 k は表面電子の波数、 R は反射係数、 δ は散乱による位相のずれである。

STM探針の状態密度がエネルギーに依らず一定とすると、試料バイアス電圧 V_s の場合のトンネル電流は、

【式 6-3】

$$I_t \propto \int_0^{eV_s} T(E, eV_s, z) |\psi(k, x)|^2 dE$$

$$= \int_0^{eV_s} T(E, eV_s, z) \{1 + R^2 + 2R \cos(2kx + \delta)\} dE,$$

で与えられる。ここで、 $T(E, eV_s, z)$ はトンネル確率、 z はSTM探針と試料表面の間の距離である。STM像(定電流モード)から得られた定在波(図 6-4)は、式6-3の I_t を一定にして x 方向の z 振動を観察したことになる。

一方、表面電子の波数(k)は、分散関係に従ってエネルギーの関数として変化する。貴金属表面における電子定在波の解析[7]では、図 6-4 で得られた定在波(z の変化)の周期(λ_z)と $E=eV_s$ でのLDOSの波長とほぼ一致した。つまり、 $E=eV_s$ でのLDOSの波数 $k(eV_s)=\pi/\lambda_z$ と表現できると考えられる。

この仮定にしたがって、エネルギー(試料バイアス電圧)と波数 $k=\pi/\lambda_z$ の関係を図 6-7 にプロットした。このエネルギー分散は、理論計算[8,9,15]より得られた $c(4 \times 2)$ 構造の π^* 表面バンドとよく一致した。図 6-7 では、実験値にRamstadらによる計算結果[9]を重ねている。ただし、この理論計算によるバンドは、実験値と合わせるために0.65eVだけ上方にシフトさせている。シフトしなければならない理由は、1) 計算方法(LDA)がバンドギャップを過小評価すること、2) 実験と理論ではフェルミレベルが一致していないこと、である。

このエネルギー分散関係の実験と理論との一致によって、STMで観察した定在波は、 π^* 表面状態にある電子波の散乱・干渉によるものだと言える。また、定在波から得た分散関係は、室温の 2×1 構造で得られた S_1 バンド(図 2-14)[10]と同様なカーブを描いている。このことは、室温でも $c(4 \times 2)$ 周期が局所的に存在していることを示唆している(2章参照)。

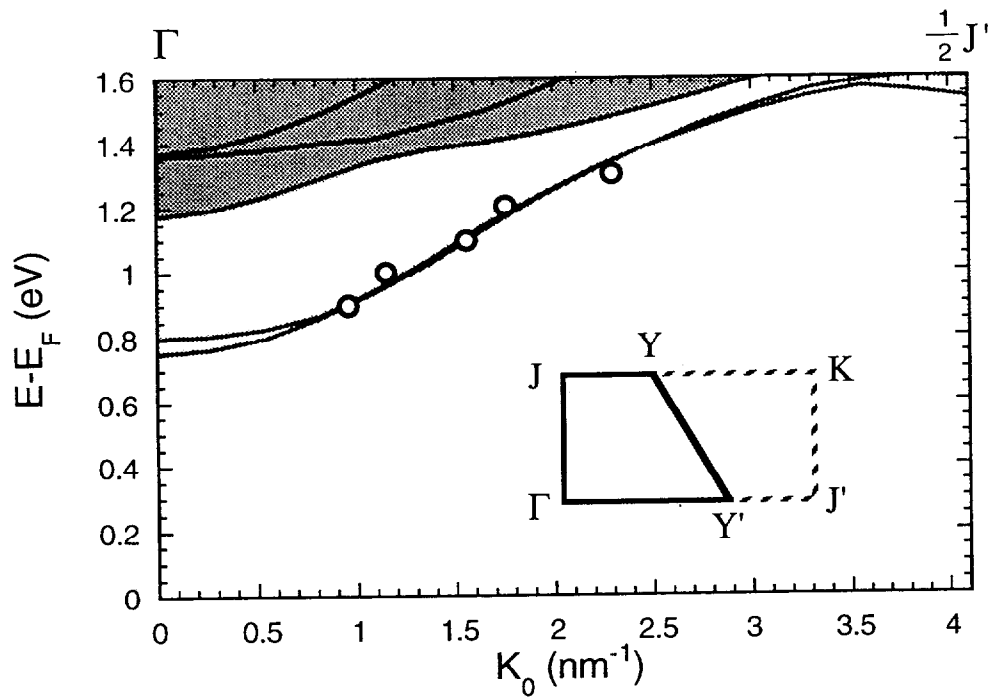


図6-7 定在波から得た π^* 表面状態の分散関係

STM像から得た定在波の波長より、 π^* 表面状態の分散関係を得ることが出来た。しかし、定在波の位相や波形は、式6-2から得られるLDOSのものとは違うはずである。つまり、ポテンシャル障壁の V_B や a を求める(位相シフトのエネルギー依存性を求める)ためには、実験的に得ているSTMの z 振動を計算する必要がある。式6-3を用いて様々な x でのトンネル電流が一定になるような z を求めることによって、 z 振動を求めることが出来る。式6-3でトンネル確率 $T(E, eV, z)$ は未知関数であるが、WKB近似より次のようにおいた[16,17]；

【式 6-4】

$$T(E, eV_s, z) = \exp\left\{-2z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\bar{\phi} + \frac{eV_s}{2} - E\right)}\right\},$$

ここで、 $\bar{\phi}$ は探針と表面の平均仕事関数である。

また、式6-1の位相のずれ δ は、図6-6の箱型ポテンシャルを考えてシュレディンガー方程式を解くことによって、

【式 6-4】

$$\tan \delta = \frac{-2k\sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}(V_B - E)}}{k^2 - \frac{2m^*}{\hbar^2}(V_B - E)},$$

となる。ここで、 m^* は π^* 表面状態での有効電子質量である。そして、トンネル電流が一定になるような z を、それぞれの x で、 V_B と a の関数として計算した。

この時、 π^* 表面電子の k と E の関係は、図6-7のような分散関係で与えられる。ここで、解析的な計算を行うために解くのために、分散関係を

【式 6-5】

$$E(k) = \beta_0 - 2\beta_1 \cos(k2d),$$

のような一次元強結合モデルで近似した。 d はダイマー間距離(0.384nm)である。実験値(図6-6)との最小2乗法フィッティングによって、 $\beta_0 = 1.25$ eV, $\beta_1 = 0.21$ eVを得た。この近似した分散曲線は、実験値はもちろん、第一原理による π^* 表面状態の分散関係[8,9,15]も良く再現した。

また、 π^* 表面状態にある電子の有効質量 m^* は、

【式 6-6】

$$m^* = \frac{\hbar^2}{(d^2E/dk^2)},$$

より、 Γ 点付近で $m^* = 0.3m_e$ (m_e は自由電子の有効質量)であることが分かった。

これらの式を用いて z 振動を計算した結果、 $V_B = \infty$ そして $a = 0.43\text{nm}$ の時、定在波(z 振動)のバイアス電圧依存性をよく再現した(図 6-4 の灰色の曲線)。つまり、Alダイマー鎖は位相シフトが無いくらい大きな障壁となっているということである。これらの値はトンネル確率にエネルギー依存性がない場合($T(E, eV, z) = \text{一定}$)でも結果は変化しなかったので、 T の関数形にはあまり依存しないと考えられる。

ポテンシャル障壁が無限大になる原因は、Alダイマーが直下のSiダングリングボンドを完全に終端しているためと考えられる。 π^* 表面状態はバルクのバンドギャップ内にあり、STM探針からトンネルした電子波は、ダイマー列に沿って一次元的に流れる。Alダイマー鎖直下では π^* 表面状態がないため、電子波は完全反射され、進行波と反射波の量子干渉によって定在波が形成するのである。

6. 4 まとめ

Alダイマーを一次元配列させることによって、 π^* 表面状態にある電子波のポテンシャル障壁とした。量子波干渉によって電子波は定在波を形成し、その分散関係を求めた。 π^* 表面状態は一次元的性質を持つため、この定在波は一次元モデルを用いて解析した。

定在波の波長のエネルギー依存性から、 π^* 表面状態の分散関係を得ることができ、 Γ 点付近の有効電子質量は $0.3m_e$ (m_e は自由電子の有効質量)であることが分かった。また、Alダイマー鎖は幅 0.43nm のポテンシャル障壁として振舞うことが明らかになった。

Alダイマー鎖がポテンシャル障壁として働くのは、それがダングリングボンドと結合しているためと結論づけられる。ステップや欠陥付近でも同様に定在波を形成すると予想できるが、定在波が観察されたのはSAステップ下のみであった。しかも、その振幅は、Alによるものの $1/5$ 程度しかなかった。このことは、吸着物、欠陥、ステップでの局所的な結合の状態が、障壁高さやバルク状態への遷移確率を決定づけていると考えられる。逆に言うと、さまざまな原子を吸着させ、その障壁高さを調べることによって、吸着物とSi表面の界面での結合状態を調べられると考えられる。

π^* 表面電子が定在波を形成するのに対して、 π 表面電子による定在波は観察されなかった。理論計算によると、 π 結合表面バンドはバルク状態と重なり合っている。これによって表面電子のバルク状態への散乱を許容してしまい、定在波は形成しないと考えられる。

参考文献

- [1] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* 363, 524(1993); *Science* 262, 218(1993).
- [2] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* 369, 464(1994).
- [3] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1071(1993).
- [4] Ph. Avouris, I. -W. Lyo, R. E. Walkup, and Y. Hasegawa, *J. Vac. Sci. Technol.* B12, 1447(1994).
- [5] Ph. Avouris and I. -W. Lyo, *Science* 264, 942(1994).
- [6] M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer, Berlin, 1995).
- [7] J. Li, W. Schneider, and R. Berndt, *Phys. Rev.* B56, 7656(1997).
- [8] Z. Zhu, N. Shima, and M. Tsukada, *Phys. Rev.* B40, 11868(1989).
- [9] A. Ramstad, G. Brocks, and P. J. Kelly, *Phys. Rev.* B51, 14504(1995).
- [10] L. S. O. Johansson and B. Reihl, *Surf. Sci.* 269/270, 810(1992).
- [11] T. Yokoyama, M. Okamoto, K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* 81, 3423(1998).
- [12] J. Nogami, A. A. Baski, and C. F. Quate, *Phys. Rev.* B44, 1415(1991).
- [13] H. Itoh, J. Itoh, A. Schmid, and T. Ichikawa, *Phys. Rev.* B48, 14663(1993).
- [14] G. Brocks, P. J. Kelly, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* 70, 2786(1993); *J. Vac. Sci. Technol.* B12, 2705(1994).
- [15] J. E. Northrup et al., *Phys. Rev.* B44, 13799(1991).
- [16] R. M. Feenstra, *Surf. Sci.* 299/300, 965(1994).
- [17] R. J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40, 531(1989).

7. Si(001)表面のナノ構造と量子状態

7. 1 緒言

半導体ヘテロ構造をベースとした量子井戸，量子細線，量子ドットなどの量子構造は，その技術的応用性から広く研究されている[1]．この様なバルクの特性を利用した量子構造以外に，貴金属表面において，量子柵，テラス，2次元アイランド等のナノ構造に表面電子を閉じ込める研究が報告されている[2-5]．特に興味深いのは，それらのナノ構造の量子状態をSTMやSTSによって実空間観察することが可能なことである．このようなSTMを用いた量子ナノサイズ構造の研究は，電子を閉じ込めた時の量子効果を実空間で探るといふ量子力学的な面白さだけでなく，新しい表面デバイスの可能性を秘めている．

6章では，Alダイマー鎖がポテンシャル障壁として働き， π^* 表面電子の定在波を誘起することを述べた．本研究では，Alダイマー鎖よって π^* 表面電子をナノ領域に閉じ込めるような量子井戸構造のSTM/STS観察について述べる[6]．

7. 2 表面量子井戸のSTM観察

前章で述べたように，Alダイマー鎖は，Si(001)表面の π^* 表面電子に対して $a = 0.43\text{nm}$ の無限大ポテンシャルとして働く． π^* 表面状態はダイマー列方向に一次元的なバンドを形成するので， π^* 表面電子を数nm程度離れている二つのAlダイマー鎖の間に閉じ込めることが可能と予想できる．つまり，Si(001)表面上に一次元量子井戸構造が実現できると考えられる．

6. 3節で示したようにAlダイマー鎖を箱形ポテンシャル($V_B = \infty$ ， $a = 0.43\text{nm}$)で表し，2つのAlダイマー鎖の距離を $L(\text{nm})$ とすると，図7-1のような一次元量子箱モデルが成立する．ポテンシャル障壁高さは有効的に無限大なので，井戸内で量子化した π^* 表面電子の波数 k_n は，

【式 7-1】

$$k_n = n \frac{\pi}{L - a}.$$

となる．それに対応するエネルギー固有値は， π^* 表面状態の分散関係(式6-5)より，

【式 7-2】

$$E_n(k) = \beta_0 - 2\beta_1 \cos(k_n 2d),$$

と表現できる. 6. 3節より, $a=0.43 \text{ nm}$, $\beta_0=1.23 \text{ eV}$, $\beta_1=0.21 \text{ eV}$ である.

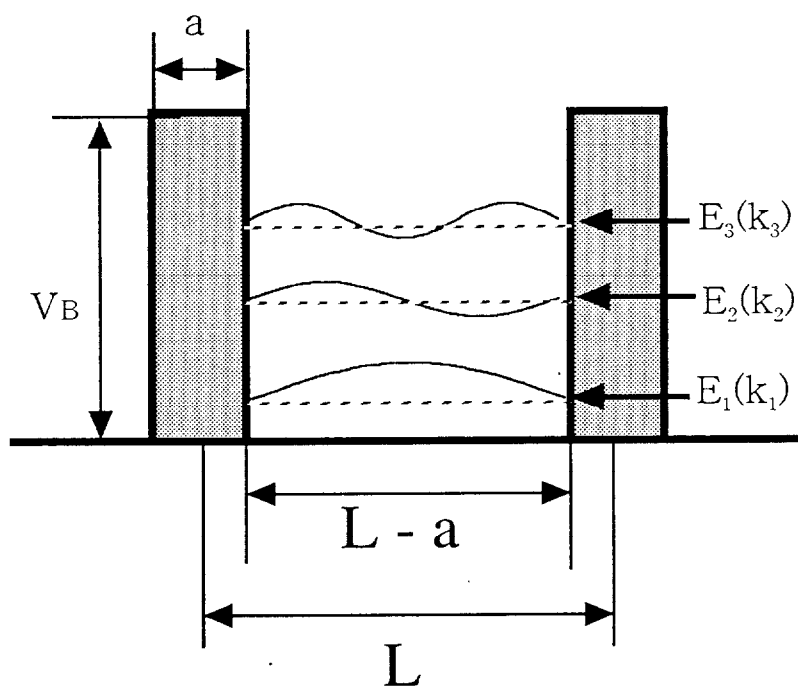


図7-1 一次元量子井戸モデル

図7-2のようにAlダイマー鎖間の距離(L)が7.7 nmの場合、それぞれのエネルギー固有値は、式6-2より $E_1 = 0.85$ eV, $E_2 = 0.92$ eV, $E_3 = 1.02$ eV, $E_4 = 1.15$ eVとなる。図6-3(a)-(c)は、これらのエネルギー固有値($n = 2, 3, 4$)付近のバイアス電圧でSTM観察したところ、Alダイマー鎖間に $V_s = 0.9$ Vで2つ、1.0 Vでは3つ、1.2 Vで4つのピークを持つ定在波が得られた。これらの定在波は、 $n = 2, 3, 4$ の固有状態に対応していると考えられる。つまり、2つのAlダイマー鎖間に π^* 表面電子が閉じ込められ、一次元量子井戸構造が実現しているのである。STMでは、それぞれの固有状態に対応した電子密度を実空間観察していることになる。

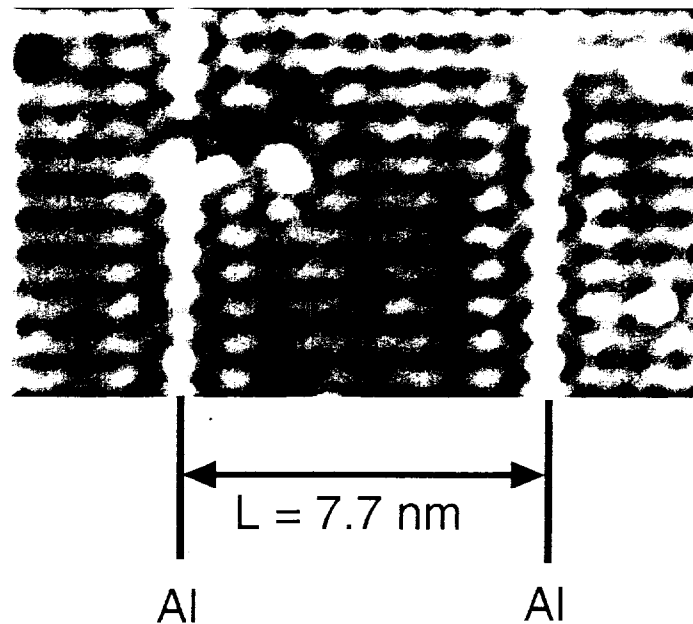


図7-2 Alダイマー鎖間の距離(L)が7.7nmの場合

(a)



(b)



(c)



図7-3 Alダイマー鎖間に形成した量子井戸
63 KでのSTM像($L = 7.7\text{nm}$) ;
 $V_s = (a) 0.9\text{ V}, (b) 1.0\text{ V}, (c) 1.2\text{ V}$

Si(001)表面上でAlダイマー鎖は、図7-4に示すようにランダムに配列する。したがって、同一の試料で様々な量子井戸サイズ(L)についてのSTM観察を行なうことが可能である。ここで、AlダイマーはSiダイマーの間にあるため(図6-1(c)), Lは必ずSiダイマー間距離($d = 0.384 \text{ nm}$)の整数倍をとる。図7-3と同様に、量子井戸の固有状態に対応する定在波を、試料バイアス電圧が0.85 Vから1.3 V, Lが1.54 nm から8.47 nmの範囲で観察することが出来た。

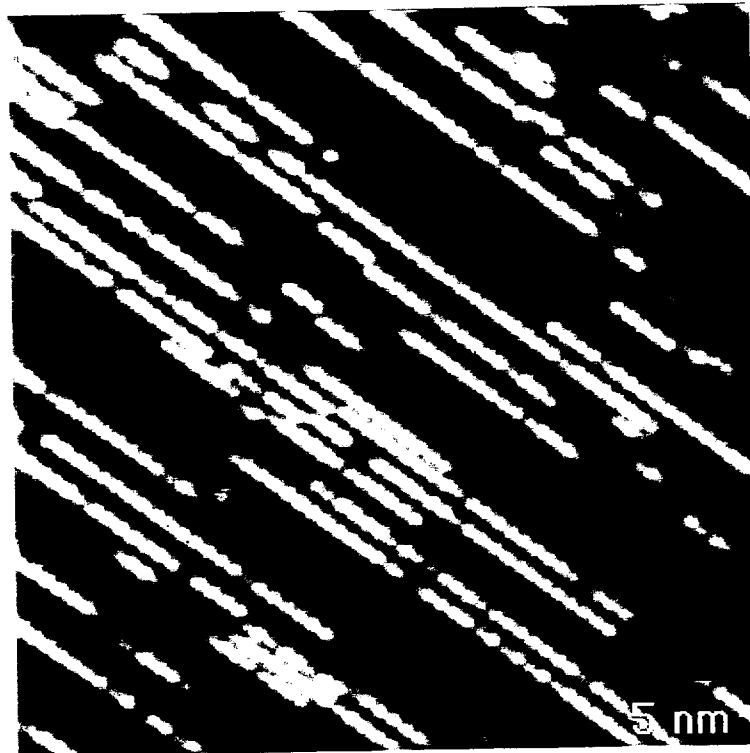


図7-4 Si(001)上のAlダイマー鎖
T=63 K, $V_s=2 \text{ V}$

7. 3 表面量子井戸の電子状態測定

一次元量子井戸構造が実現した場合、その中のエネルギー値は離散的な準位を示すはずである。そのようなエネルギー固有値を、 $STS((dI/dV)/(I/V))$ によって得た。

まず、Alダイマー鎖から十分離れた位置で、P型Si(001)-c(4x2)表面のスペクトルを測定した。図7-5(a)に示すこのスペクトルは、A($V_s = -0.51$ V)、B($V_s = +0.6$ V)、C($V_s = +1.27$ V)で示す3つの特徴的なピークを持つ。これらのピークは、Alを蒸着していない清浄表面でも観察されることから(図4-5)、Si(001)-c(4x2)表面の表面状態に起因したピークと考えられる。

次に、 $L = 6.16$ nmの量子井戸中でSTSを行った。図7-5(b)と(c)は、量子井戸の中心そして1 nm 中心からずれた位置で得たスペクトルである。 $V_s = 1.14$ Vと1.41 V(図7-5(b))、 $V_s = 1.04$ Vと1.33 V(図7-5(b))に清浄表面には見られない新しいピークが現れた。それらのピークは、量子井戸のエネルギー固有値 E_n に対応していると考えられる。

7. 2節で示したモデル計算から得た $L = 6.16$ nmの場合の、それぞれの固有状態の波動関数とエネルギー固有値を図7-6に示す。井戸中心では、 n が偶数の場合の波導関数は節を持つため、それらの状態は出てこない。一方、中心から1 nm程度ずれた場所では、 $n = 3, 5$ の波動関数の節となるため、やはりそれらの状態は出てこない。つまり、井戸中心で測定した図7-5(b)は n が奇数の場合のエネルギー固有値を示し、中心から1 nmずれた場所では n が偶数の場合のエネルギー固有値を示すはずである。

式7-2より、 $E_1 = 0.87$ eV、 $E_2 = 0.97$ V、 $E_3 = 1.12$ eV、 $E_4 = 1.3$ eV、 $E_5 = 1.42$ eVが得られ(図7-5中の矢印で示す)、実験値とほぼ一致した。これらの結果より、2つのAlダイマー鎖間で π^* 表面電子を閉じ込めた結果として、一次元量子井戸構造が実現し、そのエネルギー固有値をSTS観察したといえる。

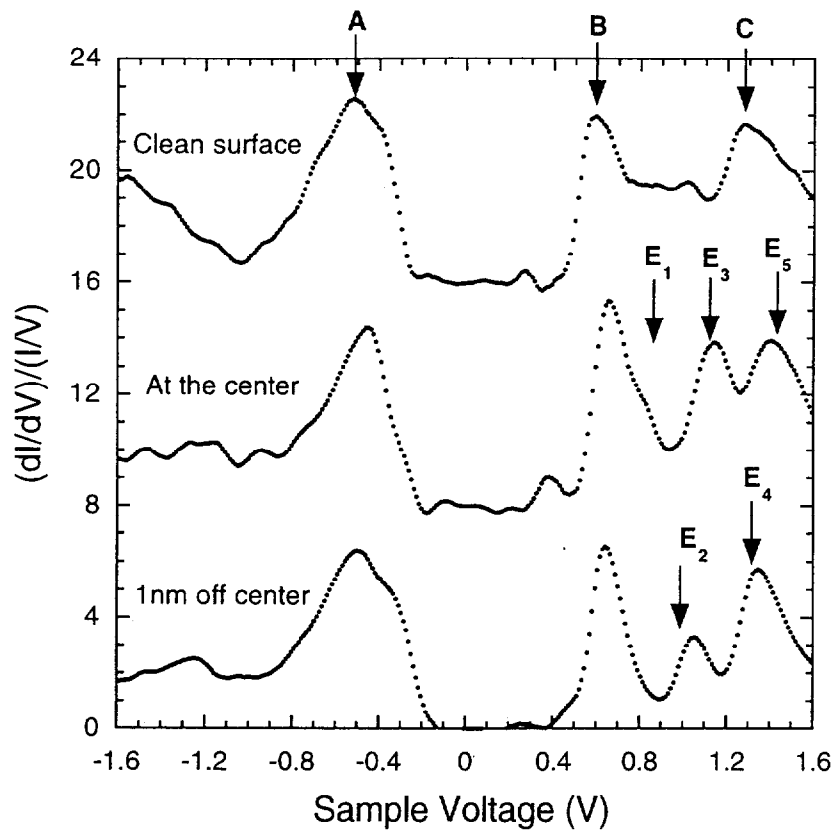


図7-5 Alダイマー鎖間($L = 6.16 \text{ nm}$)で得た STS

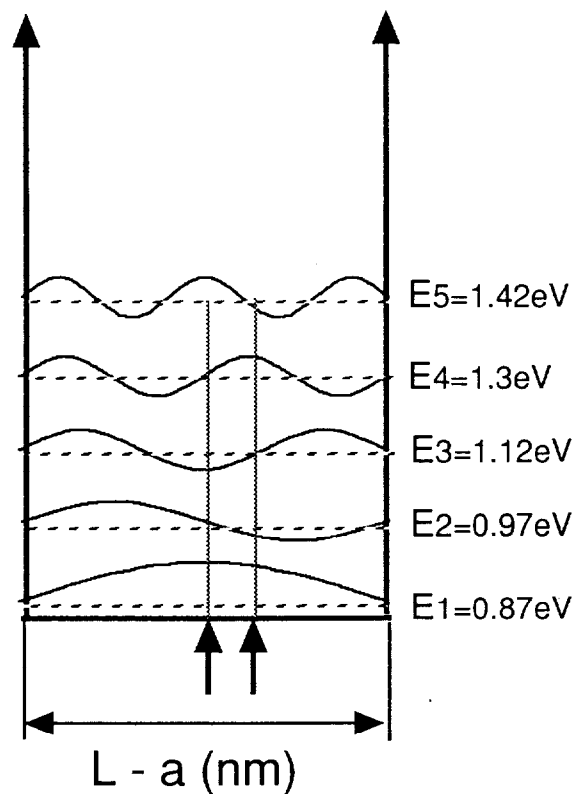


図7-6 一次元モデル($L = 6.16\text{nm}$)での波動関数とそのエネルギー準位

これらのエネルギー固有値は、量子井戸のサイズ(L)によって、式7-1を満たすように変化するはずである。Alダイマー鎖はSi(001)表面上でランダムに配列しており、様々なサイズの量子井戸を形成している(図7-4)。それぞれの量子井戸に対してトンネル分光を行なうことによって、エネルギー固有値 E_n が量子井戸のサイズ(L)によってどのような変化を示すのかを調べた。図7-7に L が1.93 nm から 6.93 nm の範囲の量子井戸から得たエネルギーピーク位置を示す。図中で点線は式7-2によって得られた計算結果を示す。実験値と計算値が良く一致した。

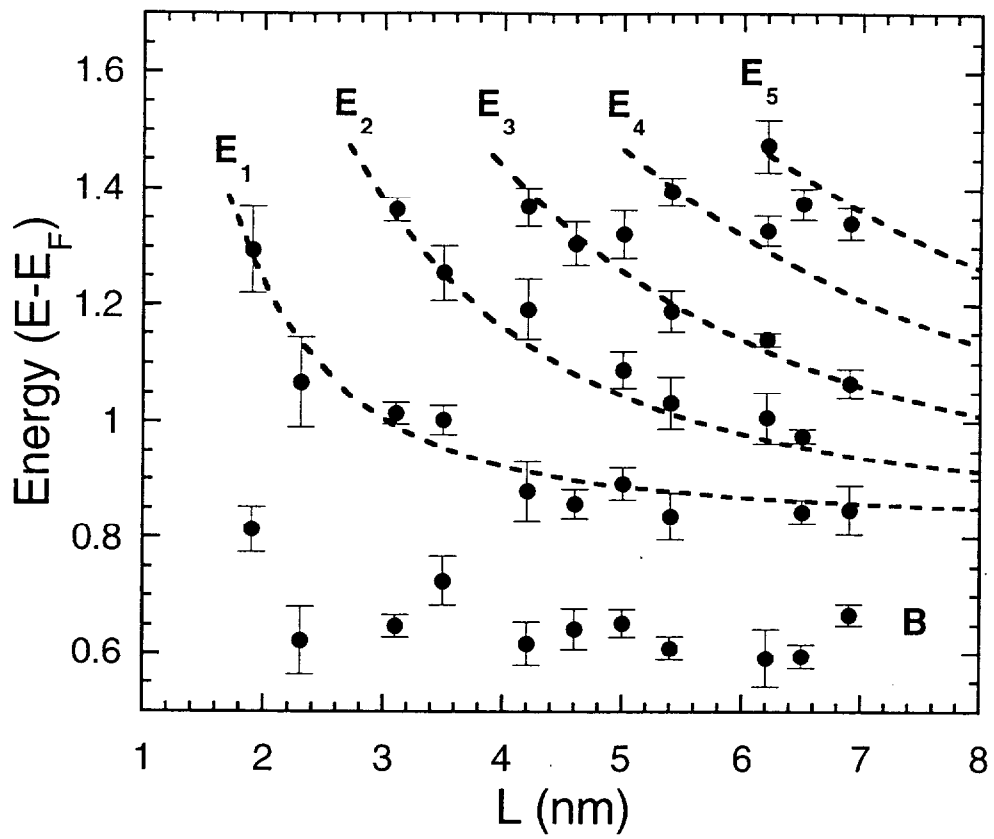


図7-7 エネルギー固有値の L 依存性

ここで a , β_0 , β_1 の値は 5 章で得た数値を用いたが、これらの値は式 7-1 と 7-2 を用いて図 7-7 の結果を最小二乗フィッティングすることからも、求めることが出来る。その結果、 $a = 0.45 \text{ nm}$, $\beta_0 = 1.23 \text{ eV}$, $\beta_1 = 0.21 \text{ eV}$ となり、6 章で得た値とほぼ一致した。このことは、 π^* 表面電子をナノスケールに閉じ込めてもその波動的特性が変化しないことを示す。

また、ポテンシャルの幅 a を 0.45 nm とすると、式 7-1 と図 7-7 の結果から k_n と E_n の関係を強結合近似(式 7-2)を用いずに得ることが出来る。図 7-5 (a) に示す分散関係は、図 6-7 と同様に π^* 表面バンドの理論曲線とよく一致する。図 7-8 (a) では、Northrup による $\pi(\pi_1, \pi_2)$ バンドと $\pi^*(\pi_1^*, \pi_2^*)$ バンドの計算結果[7]と実験結果を比較を示した。ここで、実験と計算でフェルミレベルを合わせるために、計算バンドは相対的に 0.4 eV だけ上方にシフトしている。

このバンド構造と Si(001)-c(4x2) 表面から得た STS(図 7-8 (b)) とを比べると、ピーク A は π バンドに、そしてピーク B とピーク C は π^* 表面バンドの下端と上端に対応していると理解できる。この理解は、理論計算によって得られた STS の解釈とも一致している(図 2-19)。

しかしながら、ピーク B は、量子井戸中で得たスペクトルでも残っている(図 7-5 および図 7-7)。本来、 Γ 点($k=0$) に対応するピーク B は量子井戸中では現われないはずである。何故、ピーク B が井戸中でも残っているのかは、現在のところ不明である。

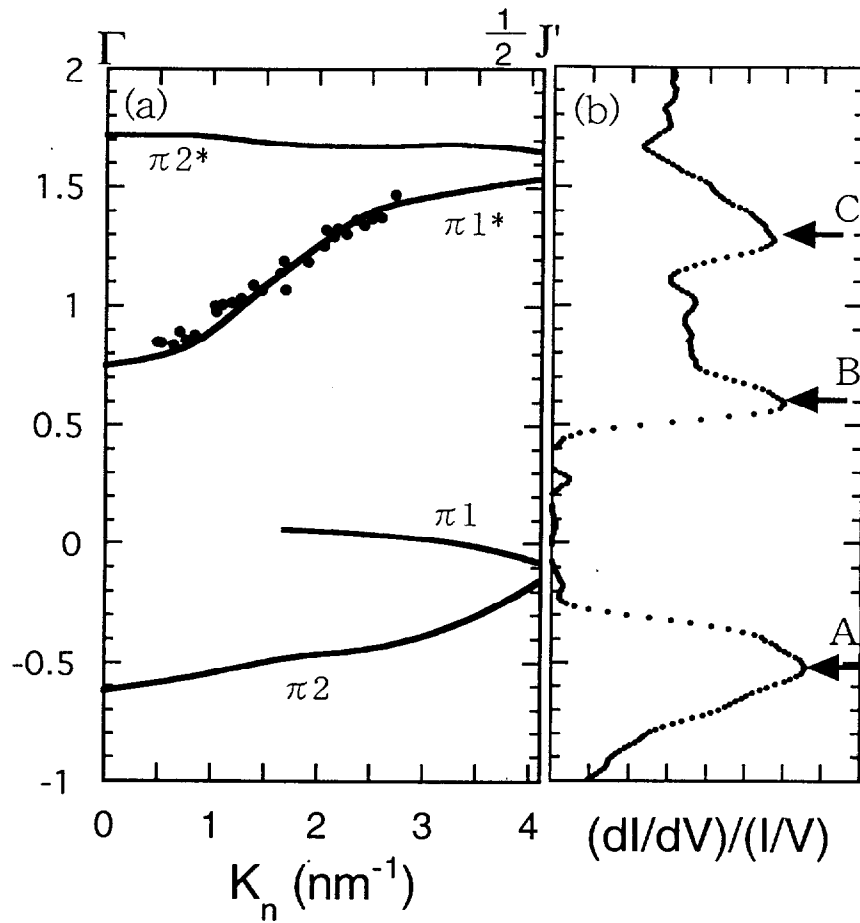


図7-8 表面バンドとSTS結果

- (a) 量子準位から得た π^* 表面準位の分散関係, 実線は理論結果[7]
 (b) $c(4 \times 2)$ で得た STS スペクトル

7. 4 一次元モデルによるSTM像の解析

7. 2節において、Alダイマー鎖間に形成した定在波は、バイアス電圧によって大きく変化することを示した(図7-3). 図7-9は、図7-3に示した定在波(L=7.7 nm)のプロファイルである. 式7-2より $E_2=0.92$ eV, $E_3=1.02$ eV, $E_4=1.15$ eVとなり、実験で得られた定在波と一致する($V_s=0.9$ Vで $n=2$, $V_s=1.0$ Vで $n=3$, $V_s=1.2$ Vで $n=4$).

しかしながら、定在波の形を良く見ると、 $V_s=1.0$ Vと1.1 Vは共に $n=3$ を示すが、 $V_s=1.1$ Vの時の中央のピークは $V_s=1.0$ Vの時のものより相対的に高く見える. つまり、同じ量子状態を観察しているにもかかわらず、定在波の形状が変化している. この原因は、エネルギー固有値 E_n がエネルギー幅(ΔE_n)を持っているためと考えられる. このエネルギー幅がローレンツ型で記述できるとすると、様々な量子井戸サイズでのSTS スペクトルの結果より、半値幅(ΔE_n)は

【式7-3】

$$\Delta E_n = 0.46E_n - 0.2 \quad (\text{eV})$$

のような関係があることが分かった.

E_n が式7-3で示すようなエネルギー幅を持っていると考え、6. 3節での計算のように定電流モードでの z の変化を計算すると、図7-9(実線)のようにSTM結果を良く再現した. このことより、 $V_s=1.0$ Vの時の定在波は、エネルギー幅のために $n=3$ の量子状態の一部が現われていると考えられる.

本来、量子井戸では離散的なエネルギー準位であり、理想的にはエネルギー幅を持たないはずである. しかしながら、実際のエネルギー固有値は、 $\Delta E=0.2\sim 0.3$ eV程度のエネルギー幅を持っていることが分かった. このようなエネルギー幅は、貴金属表面に形成した量子ナノ構造でも観察されている[2-5]. その原因として、表面電子のバリアを通したしみだし[2]、非弾性散乱[3]、バルク状態への散乱[8]などが原因で井戸中の電子の寿命を制限していると考えられている. 今回の場合も同様な原因が考えられるが、Alダイマー鎖は表面電子を完全反射させることから、しみだしや非弾性散乱は考えにくい. よって、バルク状態への散乱がエネルギー幅の有力な原因と考えられる. また、不確定性原理から井戸中の電子の寿命を見積もると、フェムト秒オーダーとなる.

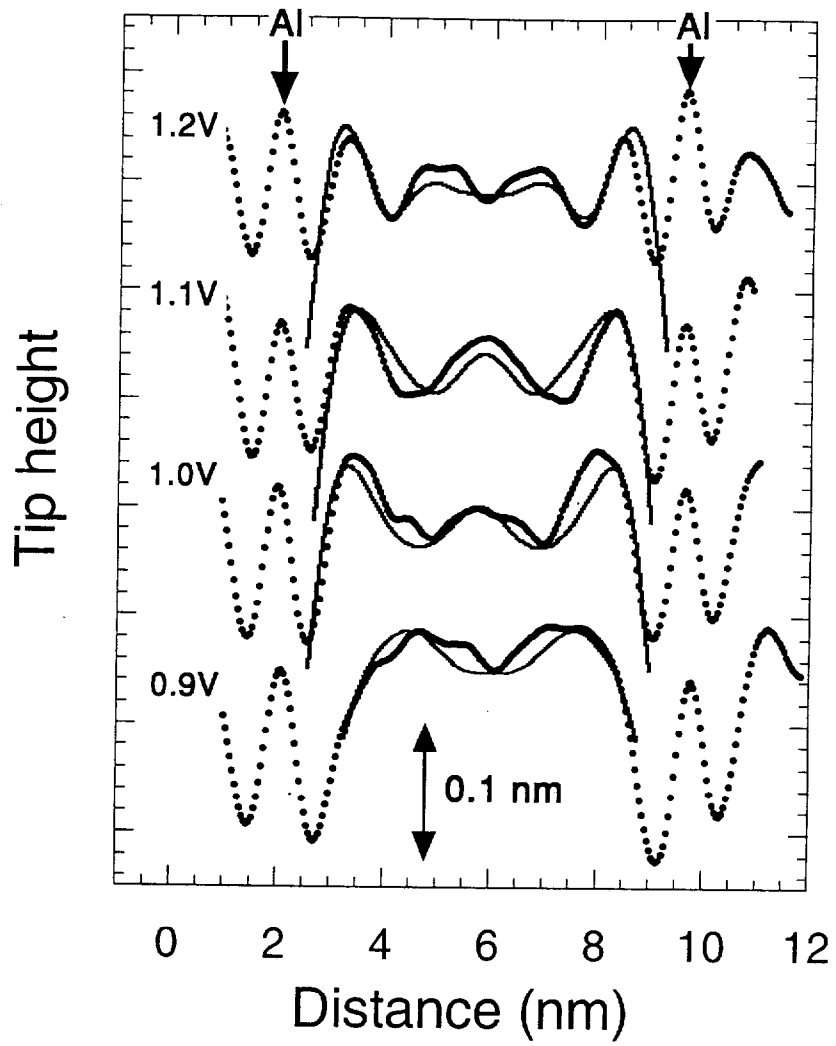


図7-9 $L=7.7\text{nm}$ (図7-3)の場合の
定在波の電圧依存性

7. 5 まとめ

Si(001)-c(4x2)表面の π^* 表面電子を2つのAlダイマー鎖によって閉じ込めるようなナノサイズ量子構造を実現した。このような表面量子ナノ構造は貴金属表面でも報告されているが、半導体デバイスに用いられているSi(001)表面で実現したことは、重要な意味を持つと考えられる。特に、 π^* 表面電子は、ダイマー列方向に一次元的なエネルギー分散を持つので、次元問題で解釈することが出来た。

量子井戸状態は π^* 表面電子の閉じ込め効果で十分説明出来たものの、二つの問題点が依然として残っている。

- 1) 井戸中で何故ピークBが残るか、
- 2) エネルギー固有値に何故ピーク幅があるのか、

である。それらの問題を解決するためには、詳細な理論解析が必要だと考えられる。

参考文献

- [1] 例えば, Nanostructures and Quantum Effects, edited by H. Sakaki and H. Noge (Springer-Verg, 1993).
- [2] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Science 262, 218(1993).
- [3] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Nature 369, 464(1994).
- [4] Ph. Avouris and I. -W. Lyo, Science 264, 942(1994).
- [5] J. Li, W. -D. Schneider , R. Berndt, and S. Crampin, Phys. Rev. Lett. 80, 3332(1998).
- [6] T. Yokoyama and K. Takayanagi, Phys. Rev. B59, 12232(1999).
- [7] J. E. Northrup, Phys. Rev. B47, 10032(1993).
- [8] S. Crampin, M. H. Boon, and J. E. Inglesfield, Phys. Rev. Lett. 73, 1015(1994).

8. 総括

本研究では、低温STM/STSによって、Si(001)表面の原子構造、了子状態、相転移、そしてナノ構造における表面了子の量子波干渉を明らかにした。

Si(001)表面の原子構造や了子状態については、室温、63K、5.2KでのSTM/STS観察によって、2x1構造とc(4x2)構造は共にバックルダイマーで構成していることや、2x1構造での2ダイマーはc(4x2)相関を持ちながらフリップ・フロップ運動しているという従来の考えを確認した。さらに、欠陥密度が1%以下の完全なSi(001)表面で2x1構造からc(4x2)構造への相転移を調べることによって、第2層の格子歪みがダイマーのバックリングに影響し、SAステップでの格子歪みがBテラスの秩序化を招らせることが明らかになった。

また、 π^* 表面了子は、Si(001)表面に一次元配列させたA1ダイマー鎖によって反射され、入射波との量子干渉によって定在波を形成することを見だし、そこから π^* 表面状態の分散関係、ポテンシャル障壁の高さや幅を明らかにした。さらに、数2 nm離れた2つのA1ダイマー鎖を作ることによって、半導体表面で初めて1次元量子箱を形成することができた。この量子箱をSTM観察することによって固有状態を、STS観察することによってエネルギー固有値を得ることができた。

以上のように、欠陥のほとんど無いSi(001)表面において、STM探針から偭占有 π^* 表面状態にトンネルした了子は、ダイマー列方向の一次元了子波として記述でき、量子箱に捕らえることによって固有状態を作れることが明らかになった。

従来、半導体微細構造における量子現象の研究はメソスコピック領域で行なわれており、しかも、その測定手法はマクロスコピックなものであった。本研究では、半導体表面に形成したナノ構造における了子波の可干渉性を初めて示すと共に、干渉波の量子力学的振舞いを原子レベルで明らかにした。貴金属表面において二次元了子波の原子レベルでの量子干渉現象は見いだされているが、一次元了子波の研究は始めてである。

量子効果デバイスは、次世代のエレクトロニクスとして最も有望視されている。そのようなデバイスを実現するためには、了子波の振幅や位相の制御が必要となると考えられているが、具体的な研究はそれほど進んでいない。本研究で明らかにした表面了子波の量子干渉現象は位相制御の可能性を示しており、将来、デバイス製作原理として利用される可能性もあると考えられる。

ば辞

本研究を行うに際し、終始親切な御指導、御働撻を賜りました東京工業大学²♥ 柳養夫²教授には、心から感ばの意を表し、御礼申し上げます。

また、本論文をまとめるに当たり、親切なご指導とご教示を賜りました東京工業大学²八木克道²教授、吉野淳二²教授、平山博之²助教授、中村和夫²助教授、踏寄川哲也²助教授に深く感ばを申し上げます。

本研究の内容は、松下技研株式会社在職中に、科学技術振興事業団 ♥ 柳粒子表面プロジェクトにて行なった研究であり、両研究機関の方々の御協力なくしては、なし得なかったものでありました。ここに、両研究機関の皆様方へ、感ば申し上げます。

♥ 柳粒子表面プロジェクトにおいて、岡本政養²研究員をはじめとする研究員や技術員の方々には熱心な御討論と実験遂行に御協力くださいました。心から御礼申し上げます。また、様々な形で御協力いただきました小島建治²技術参事、横尾昇²事務参事をはじめとするプロジェクト事務所の方々に深く感ばいたします。

松下技研株式会社において、緋♥ 真空技術やSTM操作技術を基礎から御指導して頂きました住田勲²主幹研究員、田中英行²研究員に心から感ばいたします。さらに、吉村進²専務取締役、中島真人²主幹研究員には格別の御支援を頂くと同時に、♥ 柳粒子表面プロジェクトで研究を行う機会を与えていただきました。ここに心から御礼申し上げます。また、プロジェクト在籍中、桑田純²主席技師、大木芳正²主席研究員には様々な形で御協力いただきました。ここに感ば申し上げます。

最後に、応援し支えてくれた家族、特に妻²綾子、踏女²由佳、次女²清香に感ばします。