

日本物理学会誌

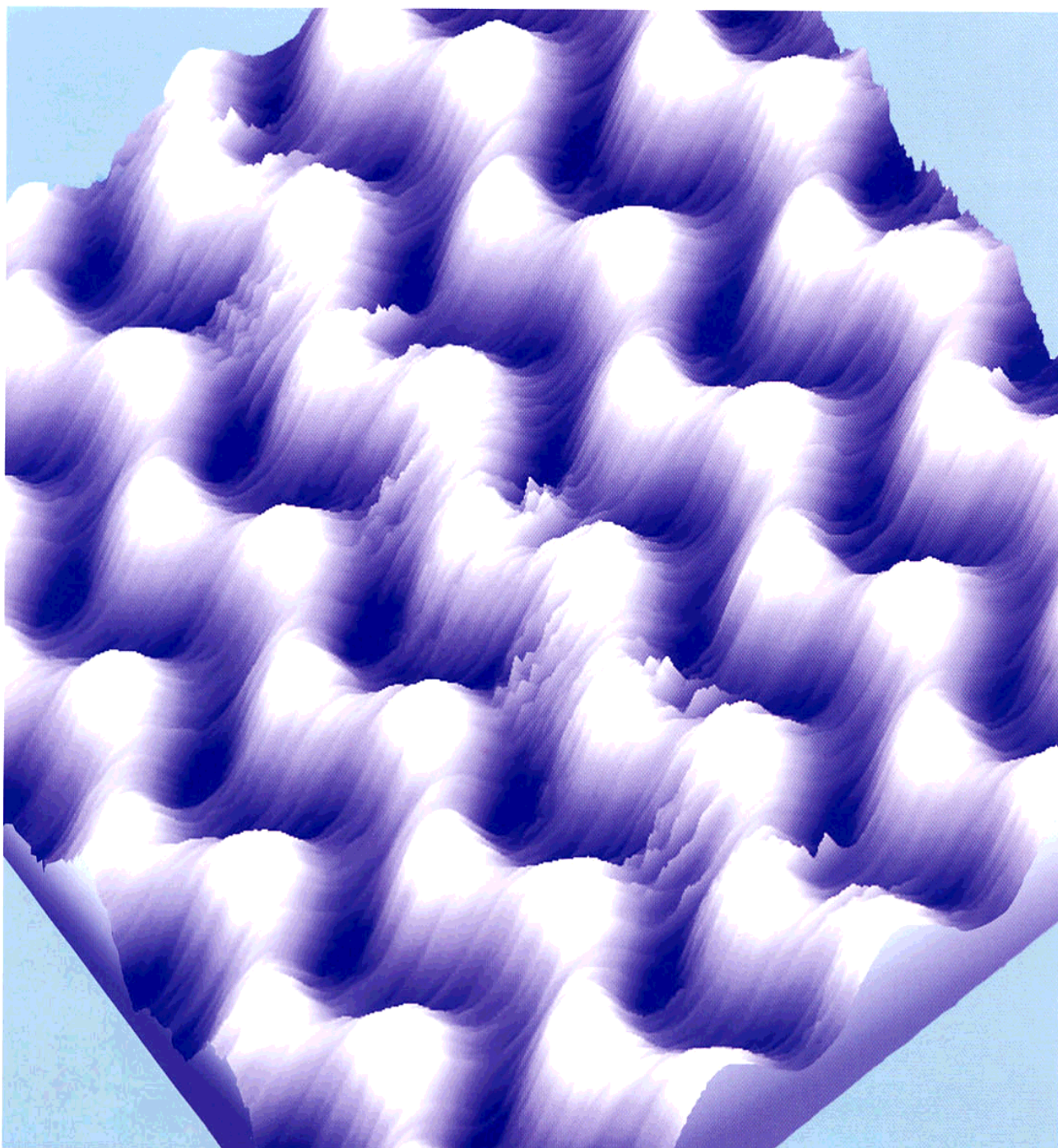
- フローイング・プラズマ
- SPM で覗く Si(100) 表面構造相転移の
不思議な世界
- シリカガラスのボソン・ピークとその物理

BUTSURI

昭和30年6月13日 第3種郵便物認可
平成15年7月5日発行 毎月5日発行
第58巻 第7号 ISSN 0029-0181

2003 VOL. 58 No.

7



SPM で覗く Si(100) 表面構造相転移の不思議な世界 —最安定相を探し求めた先に現れたのは—

重川 秀実 <筑波大学物理工学系・21世紀 COE 305-8573 つくば市天王台 1-1-1 e-mail: hidemi@ims.tsukuba.ac.jp>
 吉田 昭二 <筑波大学物理工学系・21世紀 COE 305-8573 つくば市天王台 1-1-1 e-mail: yoshida@ims.tsukuba.ac.jp>
 武内 修 <筑波大学物理工学系・21世紀 COE 305-8573 つくば市天王台 1-1-1 e-mail: osamu@big.or.jp>
 大井川 治宏 <筑波大学物理工学系・21世紀 COE 305-8573 つくば市天王台 1-1-1 e-mail: oigawa@ims.tsukuba.ac.jp>

Si(100) 表面では Si 原子が 2 量体 (ダイマー) を形成しており、室温では非対称ダイマーと呼ばれる二つの傾いた配位の間で激しくフリップフロップ運動するため (2×1) 構造として観察されるが、温度が下がると 200 K 辺りで運動が凍結し $c(4 \times 2)$ の周期を持つ秩序構造に 2 次の相転移を起こすことが知られている。しかし最近、更に温度を下げると、40 K 辺りの低温で再度、 $c(4 \times 2)$ 構造から、無秩序な (2×1) 構造、対称な (2×1) 構造、 $p(2 \times 2)$ と呼ばれる構造等に相転移を起こすという実験結果が報告され、議論を呼んでいる。そこで、本稿ではこうした現象を統一的に見直すことを目的として、走査プローブ顕微鏡 (SPM) による、10 K ~ 室温における Si(100) 表面構造相転移の観察結果の詳細について紹介する。

1. 古くて新しい表面 シリコン

固体表面の科学は、かつては固体物理に特定の境界条件を付したものであると受け止められることもあったが、今日では、ナノスケールでの制御・評価技術の進歩に伴い、

今後の新しい科学・技術を展開する場として欠かすことのできない大切な役割を担う対象であることが広く認識されている。なかでも、Si(100) 表面は、(111) 表面の 7×7 構造¹⁾とともに、今もなお多くの研究者の興味を集める、古

くて新しい、表面科学における代表的な表面の一つである。

二つの表面の相転移の様子を眺めて見ると、まず、(111)表面は900°C 辺りで1次相転移を起こし、高温相である1×1構造から過剰な原子を吐き出しながら、バルク構造の7倍の周期を持つ美しい原子の模様(7×7表面再構成構造)を形成して安定化する。^{2,3)} その際、位相の異なる領域が接する境界には高温相である1×1構造が冷却されて残り、そこに、7×7構造の形成で余分になった原子が掃き集められた構造を持つ。^{4,5)} 広いテラスで位相の異なる7×7構造の領域が多く形成されると境界同士も連なってくるが、境界領域では7×7の領域に比べて原子密度が高いことが確認されており、その様子は、丁度、物質を削製しながら冷却された宇宙の網目構造を思わせる。表面電気伝導や、低次元系としての興味深い現象⁶⁾ の他、ユニットセル内に異なる電子状態の原子を有するため、様々な化学反応を解析する反応場としても幅広く研究の対象となってきた。⁷⁻⁹⁾

一方、(100)表面は、後で述べるようにSi原子2量体(ダイマー)構造を形成し、その配列・秩序に対して2次の相転移を起こし、高温の無秩序相から低温の秩序相へと変化して安定化する(実は後で述べるように、この構造変化は更に低温で不思議な振舞を引き起こすが、その現象を統一的に見直すことが本稿の主題である)。ダイマー形成により表面に列状の構造が現れるため、低次元系として興味深い性質を示すとともに、分子の吸着形態から異性体を識別したり、¹⁰⁾ 表面のSi=Si結合と分子のC=C結合の間の組換えを利用してDNAその他の分子吸着による表面機能制御が試みられる等、¹¹⁻¹³⁾ ナノスケールで機能を持つ素子開発を念頭に様々な研究が展開されている。

こうしたなか、解析技術の進歩と相まって、既に十分理解されたと思われてきた固体表面で、これまで表には現れず隠されてきた現象が新たに顔をのぞかせ始めている。本稿で紹介する、低温におけるSi(100)表面の構造相転移もその一つで、低温仕様の走査トンネル顕微鏡(STM)が開発されることにより初めて明らかになってきた。

分子をナノスケールの表面構造と組み合わせ、新しい機能素子を開発する試みを実現するためには、これまで蓄積されてきた半導体技術を併せて利用することが必要不可欠で、先にも述べたように、表面の科学は更に重要な役割を担うことが期待される。従って、こうした表面の特性を改めて統一的に見直すことは、新しく見出される現象を理解することに加え、今後展開するであろう新しい技術を支える上でも、これまで以上に大切な課題になるものと考えられる。

2. Si(100) 表面構造相転移の不思議なところ

バルク状のSiを(100)面で切った理想的な切断面では、各々の最表面原子は二つの未結合手(ダングリングボンド)を持つことになり、不安定である。そこで、隣り合う二つの原子が σ 結合してダイマーを形成することで、原子当たりのダングリングボンドを一つに減らす構造を取る(図1(a))。加えて、ダイマーが傾く(バックリングを起こす)ことで、更にエネルギー的に好ましい構造となる(図1(b))。このとき、ダイマーを形成する二つの原子の間で、電子が移動し、電子を渡した側は sp^2 的になって平面構造をとるよう下側に沈み、電子を受け取った側は sp^3 的になって表面から突き出すことになる。理想表面に比べ、ダイマーあたり、対称なダイマー構造の形成により約2 eV、バックリングを起こして非対称な構造を形成することにより更に約0.2 eVエネルギーが低下する。¹⁴⁾ 一つのダイマー列内ではダイマーが交互にバックリングの向きを変える構造が安定であることから、列に沿って2倍の周期が生じるが、隣り合うダイマー列間でこの2倍周期の位相が逆になる場合と一致する場合があり、前者では $c(4\times 2)$ 、後者では $p(2\times 2)$ と呼ばれる二つの異なる表面再構成が可能となる(図1(c), (d))。

室温におけるSTM測定では、ダイマーが対称な(2×1)構造として観察されているが、室温でもダイマーはバックリングしており、バックリングの向きを変える振動(リップフロップ運動)がSTM観察の時間スケールに比べて速いため、STM像では振動が平均化されて対称な構造に観察されると考えられている。実際、表面準位の分散関係

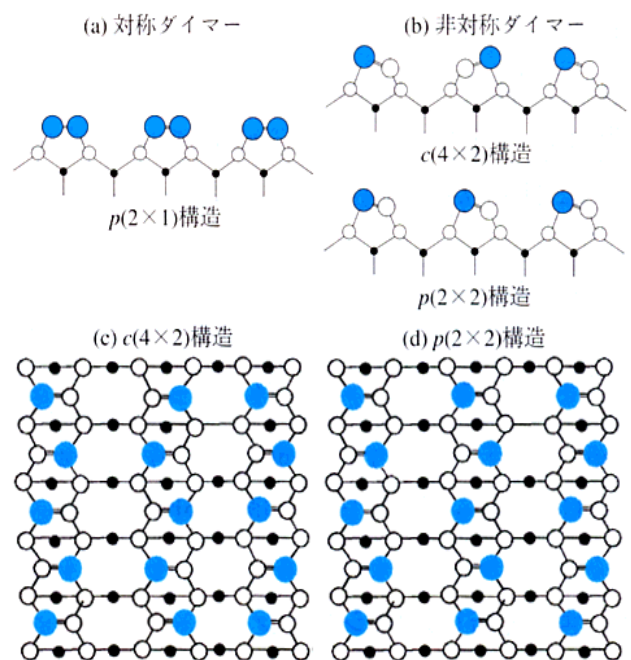


図1 Si(100)表面構造: (a), (b)はそれぞれ対称ダイマー、非対称ダイマーの断面図で、●は最表面のSi原子。(c), (d)は $c(4\times 2)$, $p(2\times 2)$ 構造を上から見た模式図で、大きな●はダイマーの上側の原子。

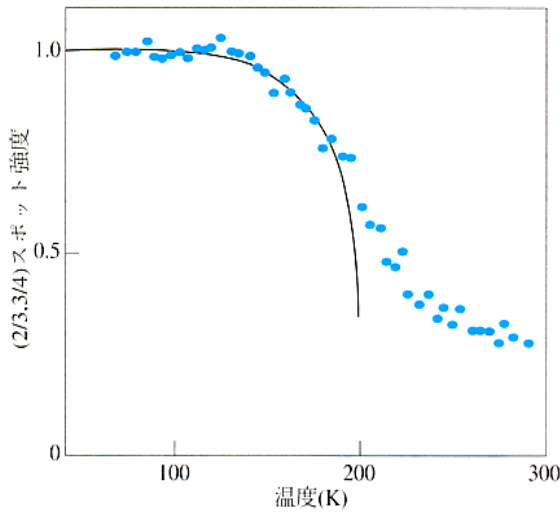


図2 低速電子線回折 (LEED) 強度の温度変化. 曲線は理論計算の結果.

及びバンドギャップが存在する角度分解光電子分光の結果等は、非対称ダイマーから期待される電子構造によりよく説明される。¹⁵⁻¹⁸⁾

温度を下げていくと、磁性体の秩序・無秩序転移と同様に、バックリングの振動が凍結され、先に述べた $c(4 \times 2)$ 、 $p(2 \times 2)$ の二つの相のうちより安定な方が表面を覆うことが期待される。実験的には、まず、低速電子線回折 (LEED) により 200 K 辺りで 2×1 構造から $c(4 \times 2)$ 構造への相転移が観察され、^{19, 20)} 低温での $1/4$ 次スポット強度の変化は、オンサーガーの式と良い一致を示すことが確認された (図2)。強度変化は、温度の上昇・下降で履歴を持たず、2次相転移の特徴をよく示している。続いて、120 K 付近での STM による実験で $c(4 \times 2)$ 構造が表面を覆うことが確認された。^{21, 22)} また、同表面は、ダイマーの電荷移動による電気双極子をスピンになぞらえ、スピン $1/2$ を持つ2次元イジング・スピン系で記述される。ダイマー列間の配列の関係は、 $c(4 \times 2)$ 構造では反強磁性、 $p(2 \times 2)$ 構造では強磁性と対応づけられ、理論計算で得られるダイマー間相互作用を用いて、200 K 辺りで見られる2次相転移の他、フリップフロップによる対称ダイマーの起源なども説明がなされた。^{20, 23, 24)}

こうして、 $c(4 \times 2)$ 構造が Si(001) 表面の基底状態であると広く受け入れられるに至ったが、更に温度を下げた 6 K 程度の低温において、再び $p(2 \times 2)$ 構造が現れ、表面超構造が $c(4 \times 2)$ 、 $p(2 \times 2)$ の二つの相の間で大きく揺らぐ様子が STM により観察された。²⁵⁾ 更に、その後の実験で、異常なフリップフロップ運動の観察や、基底状態が対称ダイマーである可能性、また、こうした特性がドーパントに依存することが報告されるなど、²⁶⁻²⁹⁾ 低温における異常な振舞が明らかになってきた。非接触原子間力顕微鏡では、 $c(4 \times 2)$ 及び $p(2 \times 2)$ 構造が混在した非対称ダイマー構造が観察されている。³⁰⁾ 理論計算の結果では、 $c(4 \times 2)$ 、 $p(2$

$\times 2)$ の二つの構造間のエネルギー差は 1 meV のオーダーと非常に小さく、¹⁴⁾ どちらの構造が最安定かを理論計算により結論づけるのは困難である。両構造の微妙なエネルギー差が、実際に本稿で述べる現象を引き起こす理由の一つになっているものと考えられるが、こうした状況が混迷にいつそう拍車をかける原因にもなっている。

本稿では、以上述べてきた Si(100) 表面の構造変化に関する問題を統一的に見直すことを目的として、10 K から室温における Si(100) 表面構造相転移の STM 観察結果の詳細について紹介する。

3. 200 K で見られる表面相構造の変化

室温では、フリップフロップ運動により対称なダイマー構造が観察されることを述べたが、200 K 辺りで観察すると、図3(a)に見られるように、まず、欠陥の周辺のフリップフロップ運動が凍結され、非対称ダイマー構造が観察され始める。^{22, 31)} これは、LEED の結果とも一致する。図3(b)に二つの欠陥により固定された図3(a)の I の領域

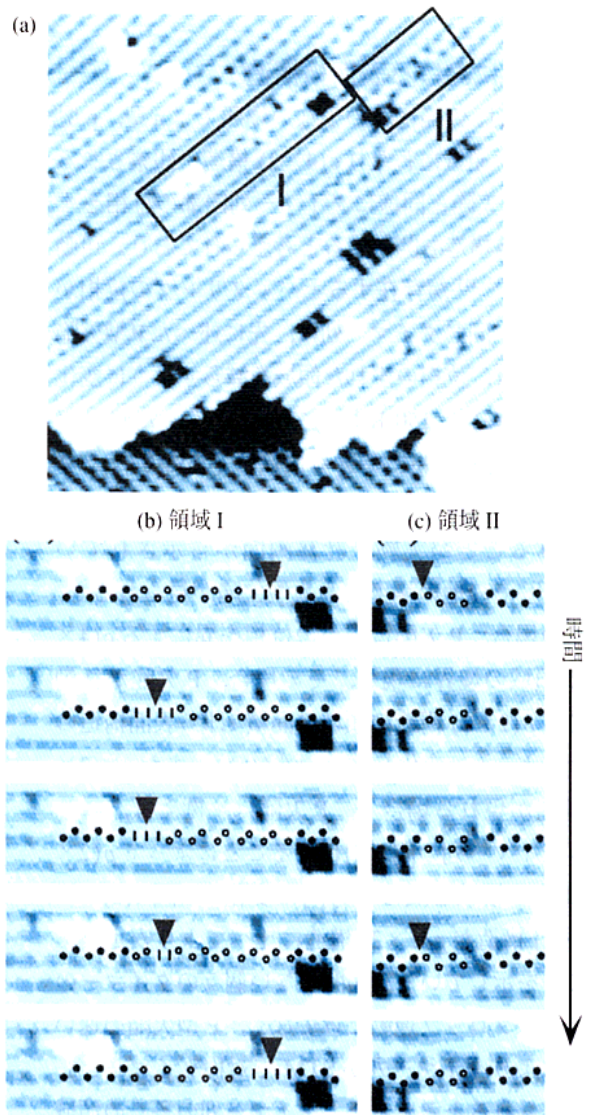


図3 200 K における Si(100) 表面の STM 像.

の拡大図を示す。図の▽印の所は対称ダイマーに見えるが、その場所が移動している。そして、その両側でバックリングの位相がずれている。一方、図3(c)は図3(a)中のIIの領域の拡大図で、A型欠陥³²⁾と呼ばれるダイマー欠損型の欠陥の片側で、可動な位相欠陥であるP型欠陥(図中▽印)が導入されたり吸収されたりする様子が見られる。P欠陥は二つの隣り合うダイマーが同じ側にバックルした構造を持ち、ダイマー列に沿って、両側のバックリングの位相をずらす。また、二つのダイマーのうち片側のダイマーが反転することで、ダイマー一つ分移動することが可能な欠陥である。図3(c)を見ると、確かにP型欠陥の導入によりその両側でバックリングの位相がずれる様子がよく分かる。従って、図3(b)で見られる対称ダイマーの領域も、そこにP型欠陥が存在し素早く移動しているために対称に観測されると理解される。これは、図3(a)の他の領域で一部見られる対称ダイマーや、室温での対称ダイマーが、こうしたダイマーのバックリングの変化により見かけ上対称ダイマーとして観測されることを示唆している。この温度ではドーパントに対する依存性は見られていない。

4. 80 K における表面相構造

80 K では、欠陥密度の少ない場所ではn型、p型試料によらず広い領域にわたり $c(4 \times 2)$ 構造が観察される。C型欠陥(P型欠陥と同様にダイマー列内部の位相をずらす但不純物吸着構造も関係すると考えられており、可動ではない)³²⁻³⁴⁾が存在するとバックリングの位相がずれるが、同じダイマー列に、先に述べたP型欠陥が導入され、位相のずれた領域を減らすように変化する(図4(a))。150 K 辺りでは、こうしたC型欠陥とP型欠陥の間のできる領域は不安定で、フリップフロップにより室温の対称ダイマーに近い構造が現れることが実験、計算両面から示されている。^{22, 23)} その他の場所でもP型欠陥が見られるが、多くの場合、P欠陥は二つの位相を異にする $c(4 \times 2)$ の領域の境界に現れ、その場合、P欠陥が移動しても $p(2 \times 2)$ 構造の領域の面積(即ち表面構造のエネルギー)は変化しない(図4(b))。また、 $p(2 \times 2)$ 構造が現れる場合も、P欠陥は、例えば、隣り合うダイマー列の間で対になることによって $p(2 \times 2)$ 構造の領域を減らす方向に変化し(図4(c))、³⁶⁾ $c(4 \times 2)$ 構造が $p(2 \times 2)$ 構造に比べてより安定であることを示している。相関のない個々のダイマーのフリップフロップ運動だけでなく、P型欠陥の速い移動によりダイマー列がSTMで対称ダイマーとして観測されると考えると、ダイマー列の多くの領域は $c(4 \times 2)$ の構造を保ち、先にも述べたように、ダ

イマー列に沿っては室温近辺でも反強磁性的な構造を取るとする光電子分光や、LEEDの結果とも一致することになる。¹⁵⁻²⁰⁾

続いて、マニピュレーションの方法を用いて、 $c(4 \times 2)$ 構造の安定性を直接示した結果を紹介する。³⁷⁾ 図5(a)の矢

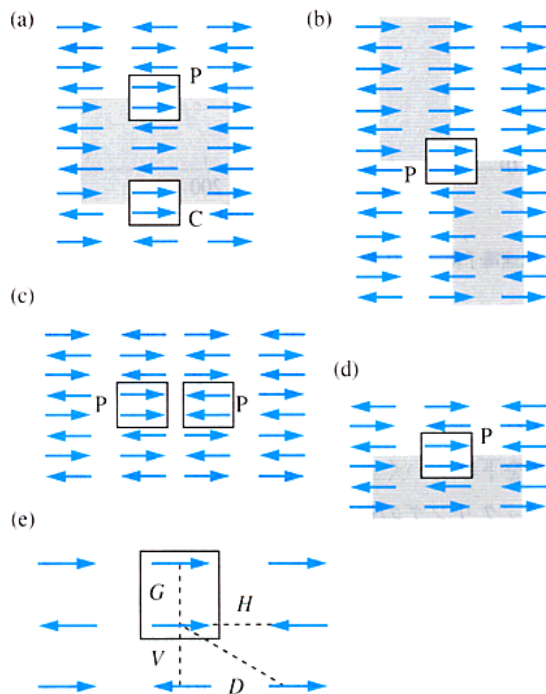


図4 P欠陥と表面構造■は $p(2 \times 2)$ 構造の領域。

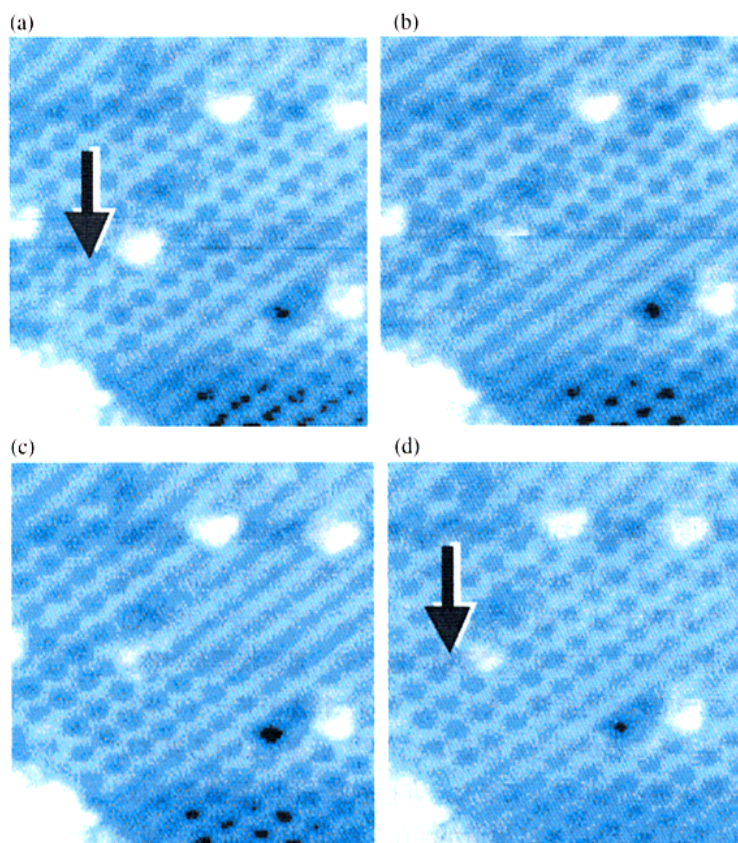


図5 C型欠陥の破壊による表面構造の変化。

印の場所ではC型欠陥が存在することにより、ステップ端との間で $p(2 \times 2)$ 構造が形成されている。STMを用いると、こうした原子欠陥を取り除くことにより、欠陥の影響を直接調べることが可能になる。³⁸⁾ STM像を観察する途中、STM探針がC型欠陥の上に来たところで、パルス電圧を加えることによりC型欠陥を破壊すると(図5(b))、破壊に続く走査の間、STM像では、摂動を受けたダイマーのフリップフロップによる対称な構造が観察される(図5(b)の下半分及び図5(c)の上半分)、その後、落ち着いた状態で、 $p(2 \times 2)$ となっていた場所に $c(4 \times 2)$ 構造が現れているのが確認される(図5(d))。これは、C型欠陥により無理やり形成されていた $p(2 \times 2)$ 構造が、欠陥を取り除くことにより、安定な $c(4 \times 2)$ 構造へと移行したものである。

また、80 Kでは、探針に加えるバイアス、トンネル電流を幅広い範囲で変化させても、ダイマーへの影響は小さく、ダイマー間相互作用が強いことも確認される。³⁹⁾ 一方、64 Kでは、フリップフロップへの影響が見られるという報告がなされている。⁴⁰⁾ 通常は、温度が下がるほど秩序構造は安定すると期待されるが、温度が下がるにつれ構造が不安定になるという相互作用の異常な振舞がこの辺りの温度で現れ始めることを示唆している。

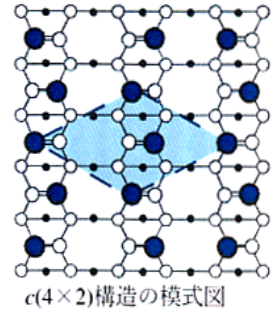
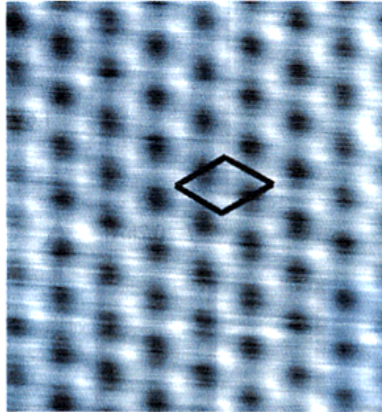
5. 10 Kにおける表面相構造

図6に10 Kにおけるp型(Bドーパ)、n型(Pドーパ)試料のSTM像を示す。²⁸⁾ 前者では80 Kと同様に $c(4 \times 2)$ 構造が観察されているが、後者では非常にきれいな $p(2 \times 2)$ 構造が観察されている。表1は、用いた試料のドーパントの種類と得られた構造の関係をまとめたもので、p型(Bドーパしかないが)では $c(4 \times 2)$ 構造が見られるが、P, As, Sb等のn型ドーパントの場合、全ての試料で $p(2 \times 2)$ 構造が観察されている。また、Bドーパの場合も、ドーパ量によって少し異なる結果が得られている。これは、ドーパントの種類、量により、低温における表面構造が明らかに異なる振舞を見せることを示している。そこで、p型、n型両試料で見られた $c(4 \times 2)$ 、 $p(2 \times 2)$ 構造の安定性について少し検討してみよう。

まず、p型試料(Bのみであるが)では、80 Kと同様に $c(4 \times 2)$ 構造が観察されており、一見、当たり前の結果と考えられる。しかし、実際は、200 K辺りにおける無秩序(2×1)構造から秩序 $c(4 \times 2)$ 構造への2次相転移が確認されて以来、 $c(4 \times 2)$ 構造が最安定相であると思われてはいたものの、当初、低温において観察されたのは $p(2 \times 2)$ 構造や対称ダイマーで、実は、STMにより $c(4 \times 2)$ 構造が確認されたのはつい最近になってからである。²⁸⁾

いずれにしても、STMでは、測定バイアスにより観察

(a) p型試料のSTM像



(b) n型試料のSTM像

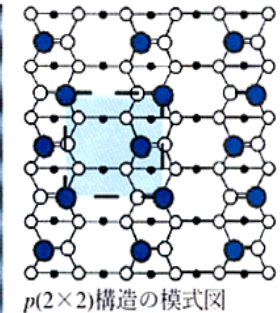
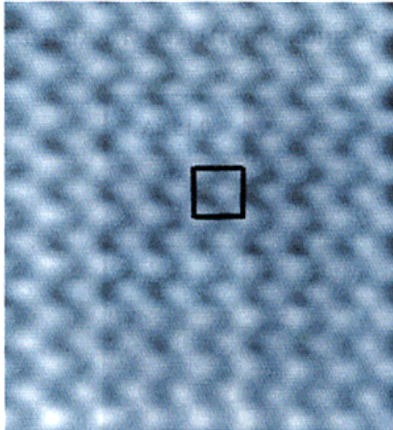


図6 10 KにおけるSi(100)表面のSTM像。(a) p型($V = +1.6$ V, $I_t = 0.05$ nA), (b) n型($V = +0.7$ V, $I_t = 0.3$ nA)。

表1 用いた試料の種類と観察された相構造(10 K)。

No.	型	抵抗(Ωcm)	ドーパント	表面相
1	n	0.002	As	$p(2 \times 2)$
2	n	0.004	As	$p(2 \times 2)$
3	n	0.012	P	$p(2 \times 2)$
4	n	0.014	Sb	$p(2 \times 2)$
5	p	0.001-0.01	B	...
6	p	0.017	B	...
7	p	2	B	$c(4 \times 2)$
8	p	4	B	$c(4 \times 2)$

にかかる電子状態が異なるため像が変化するという点や、測定の影響で表面構造が変化してしまうことが危惧される。^{41, 42)} そこで、広い範囲にわたってバイアス依存性、電流依存性を調べた結果が図7及び図8に示してある。まず、図7で見られるように、+2 V近辺では、 $c(4 \times 2)$ 構造が観察されている。しかし、バイアスを変化させた+1.6 V、及び+2.5 Vでは対称ダイマーが観察されている。更に、図に見られるように、+1.6 Vではダイマー列が存在する位置で対称ダイマーが観察されているが、+2.5 Vではダイマー列間の領域に構造が観察されており、この場合、見かけ上の対称ダイマーは異なる電子状態を反映するものであることが示唆される。⁴³⁾ 続いて、図8は、+1.6 Vの対称ダイマーの原因を探るために電流を変化させ、探針・試料間の距離を変化させた結果で、0.15 nAでは $c(4 \times 2)$ 構

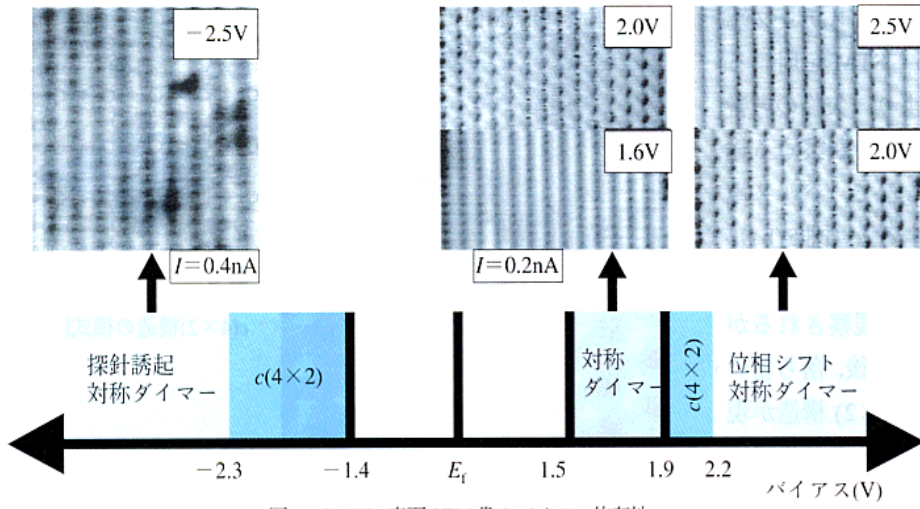


図7 Si(100) 表面STM像のバイアス依存性.

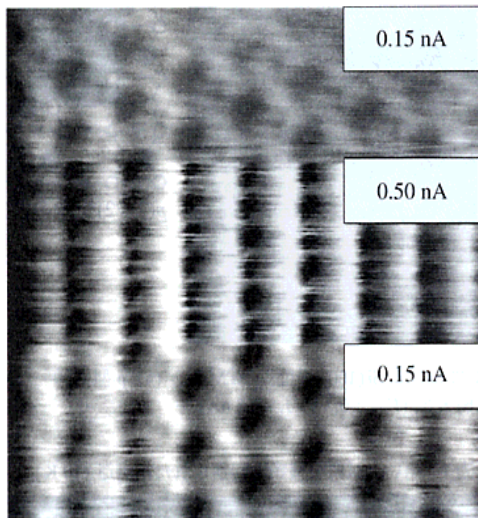


図8 Si(100) 表面STM像 ($V_b = +1.9$ V) の電流依存性.

造が確認されるが、0.5 nA では対称ダイマーとなっている。この領域では、図に見られるように白い筋を引いたような構造が見られ、測定中にダイマーがフリップフロップをしていることが確認される。探針・試料間距離が広がる測定条件で、 $c(4 \times 2)$ 構造がより多く確認されることから、対称ダイマーとして観察される領域も、本来は $c(4 \times 2)$ 構造であるが測定によりフリップフロップが誘起されていると思われる。80 K では探針の影響は少ないことを4章で述べたが、それより低温で探針の影響が現れる事実は、低温では同じ $c(4 \times 2)$ 構造でもダイマー構造が不安定になっていることを示唆している。これは、先に述べた異常なフリップフロップ運動が観察され対称ダイマーが見られるとした結果²⁶⁾とも矛盾しない。

バイアス・電流を変化させたとき、 $c(4 \times 2)$ 構造が現れる条件をまとめた結果を図9に示す。図から分かるように、非常に限られた領域でしか非対称な $c(4 \times 2)$ 構造は観察されない。こうした現象は $c(4 \times 2)$ 構造が観察されにくかった理由の一つと考えられる。

一方、*n* 型試料では表面欠陥近傍を除き安定して $p(2 \times 2)$

2) 構造が観測され、広い範囲でバイアス、電流を変化させても、*p* 型試料のように測定の影響でフリップフロップが起こる現象は見られない。しかし、欠陥が存在する領域では、例えば、*C* 欠陥が存在すると位相のずれから *P* 欠陥が導入され、隣のダイマー列との間には $c(4 \times 2)$ 構造も観察される。このとき、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の間では *P* 欠陥の移動による揺らぎが観察されるが、*P* 欠陥の運動は探針による影響を受けることを示す結果も得られており、

80 K で見られる $c(4 \times 2)$ 構造に比べると、非対称ダイマーの構造自体は不安定になっていると考えられる。

6. 10~50 K での構造変化

4章及び5章で見たように、*n* 型試料では80 K で $c(4 \times 2)$ 構造が、また、10 K では $p(2 \times 2)$ 構造が観察される。これは、200 K 辺りで無秩序な (2×1) 構造から秩序相である $c(4 \times 2)$ 構造に2次の相転移が起こることが確認されていることを考えると、非常に不思議な現象である。そこで、秩序 $c(4 \times 2) \rightarrow$ 秩序 $p(2 \times 2)$ 変化の詳細を見るために、*n* 型 (*P* ドープ) に対して低温での構造変化を直接観察することを試みた結果が図10である。⁴⁴⁾ 図10(a)-(c) は29 K、43 K、50 K におけるSTM像で、50 K では $c(4 \times 2)$ 、29 K では $p(2 \times 2)$ 構造がそれぞれ多くの領域を占めているが、43 K では両者が入り交じるとともに、構造がきちんと確

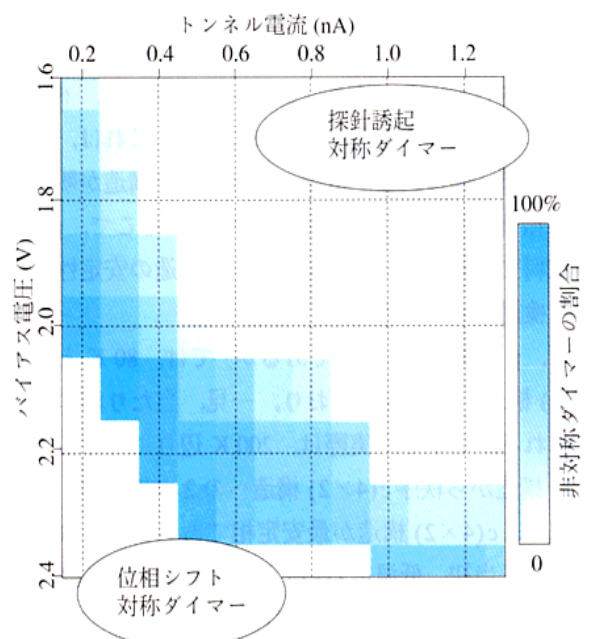


図9 Si(100) 表面における非対称ダイマーの割合のバイアス電圧及びトンネル電流依存性.

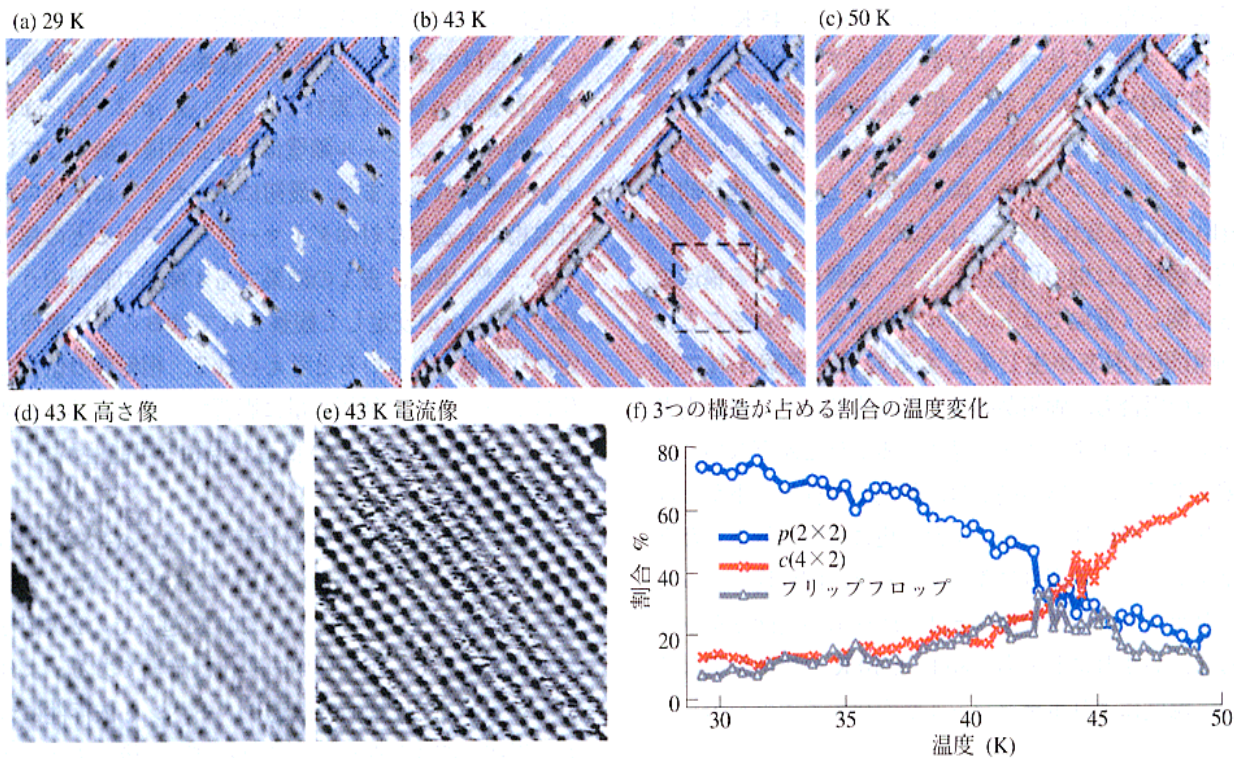


図10 n型Si(100)試料表面相構造の温度変化。

認められない乱れた領域が現れるのが分かる。図10(d), (e)に図10(b)の点線で囲んだ領域の高さ像と電流像の拡大図を示してある。電流像からは、乱れた領域がちらちらとした像であることが確認され、高温で見られるダイマー構造のフリップフロップ運動と同様の現象であることがよく分かる。

図10(f)は、温度変化に伴う上記三つの構造の占める割合の変化をまとめたもので、 $c(4 \times 2)$ 、 $p(2 \times 2)$ 、対称ダイマーの領域をそれぞれ赤、青、白に色分けしてある。先に述べたように、10 K、80 Kではそれぞれ $p(2 \times 2)$ 、 $c(4 \times 2)$ がほぼ一面を覆うが、図から分かるように、30-50 K 辺りにおいて、他方の相が現れ構造が変化していく様子が見てとれる。特徴的なことは、構造変化が連続的であることと、両相が混ざり合う45 K付近でフリップフロップするダイマーの割合が増加していることで、前者は、相互作用が連続的に変化していること示唆しており、後者は、相転移温度で非対称ダイマーの構造が不安定になっていることを直接示している。

7. 低温で何故もう一度？

n型試料において、80 Kと10 Kで構造が異なるということは、ダイマー間の相互作用、即ち $c(4 \times 2)$ 、 $p(2 \times 2)$ 構造を形成する非対称ダイマーに対するポテンシャルの構造が温度依存性を持つことを示唆している。

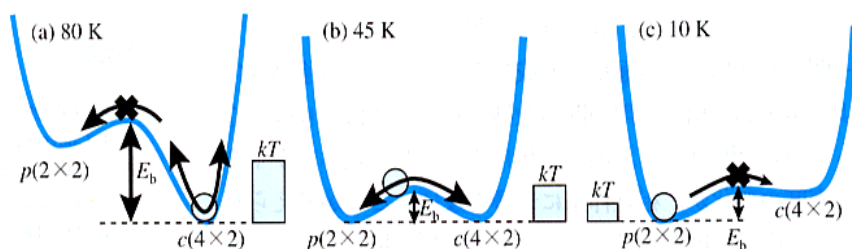


図11 ダイマー構造に対する障壁の温度変化。

まず、高温側では、 $c(4 \times 2)$ 構造が安定であることから、ポテンシャルの深さは $c(4 \times 2)$ 構造の方が $p(2 \times 2)$ 構造に比べて深いことになる。また、ダイマーは、室温ではフリップフロップを起こし対称ダイマー像として観察されるが200 K 辺りから安定化し始める。従って、フリップフロップが熱的に励起されるとすると、障壁の高さは200 Kにおける熱エネルギーの値が一つの目安になる。他方、10 Kでは $p(2 \times 2)$ が全面を覆い、 $c(4 \times 2)$ 構造、対称ダイマーの構造はほとんど見られない。従って、 $p(2 \times 2)$ 構造の方が、 $c(4 \times 2)$ に比べてポテンシャルが深く、 $p(2 \times 2)$ から $c(4 \times 2)$ への障壁と、 $c(4 \times 2)$ から $p(2 \times 2)$ への障壁は、それぞれ熱エネルギーに比べて前者は高く、後者は十分に低いことになる。これらの結果を考慮して、80 K、10 Kにおけるポテンシャル障壁のモデルを示したのが、図11(a), (c)の模式図である。続いて、相転移近傍の45 K 辺りでは両者が混在するため、 $c(4 \times 2)$ 、 $p(2 \times 2)$ 構造のポテンシャルの深さは、図11(b)に示すように同程度であると考えられる。更に、フリップフロップが熱的な過程で励起される

とすると、障壁の高さはどちら側から見ても 45 K に対応する熱エネルギーに比べて十分低くなっている必要がある。また、図 10(f) で見たように、相変化は連続的に生じている。従って、相変化が熱的に励起される過程によると考えると、ポテンシャルの深さ、障壁の高さともに、連続的に (a)→(b)→(c) と変化することになる。

熱的な過程とは別の可能性として、低温における構造の揺らぎに関し、低温ではトンネル効果が著しくなることにより両相間の混在が生じるとする機構が提案されている。⁴⁵⁾ この場合も、両相が同等に存在するためには、両者のポテンシャルエネルギーの深さの差がほとんどないことが必要であるが、障壁の高さは、熱的な過程ほど下がらなくても起こる可能性がある。また、更に温度が低下したとき両ポテンシャルの深さに差ができると、同機構によっても、よりポテンシャルの深い $p(2 \times 2)$ 構造が全面を覆うことになる。いずれにしても、80 K と 10 K の構造が異なる事実は、温度によりポテンシャルが変化することを示している。

図 4(d) に $c(4 \times 2)$ または $p(2 \times 2)$ 領域内に存在する P 型欠陥 (従って、 $c(4 \times 2)$ と $p(2 \times 2)$ 領域の相境界に存在) をイジングスピンモデルによって示してある。⁴⁶⁾ ダイマー間の相互作用のカップリング定数 $V(-51.9 \text{ meV})$, $G(40 \text{ meV})$, $H(6.6 \text{ meV})$, $D(-3.6 \text{ meV})$ の値 (図 4(e)) は、第一原理及びシミュレーションによって求められる。^{20, 22-24)} 最近接相互作用のみを考慮する場合には、 $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ 構造中のダイマーのエネルギー差は $2H - 4D$ という項の正負によって決まる。従って、障壁の深さの温度変化は H/D の変化が寄与すると考えられる。一方、図 4(d) で P 型欠陥を形成する二つのダイマーのうち、 $c(4 \times 2)$ 及び $p(2 \times 2)$ 領域にあるダイマーのエネルギーは、それぞれ、 $H_c = -V + G + 2D - 4H$, $H_p = -V + G - 2D + 4H$ となり、両相の安定性は同様に $2H - 4D$ という項の正負によって決まることになる。実験から、40 K 辺りでは、P 欠陥は $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ のどちら側にも同様に移動することが分かっている。これは、構造が揺らぐ所では H_c と H_p の差はダイマーがバックリングを反転させる確率にほとんど影響しないことを示しており、また、ポテンシャルの深さがほとんど同じであることにもよく対応している。

こうしたポテンシャルの変化はどのような機構により導入されるのであろうか。詳細はまだ明らかでないが、ダイマー間相互作用は、表面構造形成による歪みと電荷移動等による電子的な相互作用の間の微妙なバランスにより成り立っている。⁴⁷⁾ 従って、温度変化により生じる歪みとキャリア密度の変化が、相互作用に影響を及ぼすことが考えられる。実際、温度変化はドーパントの種類と量に依存しており、ダイマー間相互作用の考察からも、微妙なバランスの

変化により誘起されることが示唆される。

p 型試料では $c(4 \times 2)$ 構造が観察されるが、低温では探針の影響がより強く表れることから、 $p(2 \times 2)$ と $c(4 \times 2)$ との間のポテンシャル障壁は n 型と同様に減少していることが示唆される。また、最初に述べたように、他の報告で、低温相が不安定な対称ダイマーになっているとの報告もあるが、^{26, 40)} 実際、表 1 の結果でも 4 種類の試料のうち二つは、 $c(4 \times 2)$ が安定して観察されてはならず、構造が不安定になりかかっていると考えられる。相転移の低温での変化はドーパントの種類や量に影響することから、 p 型試料でも、より低温で $p(2 \times 2)$ 構造が現れる可能性があり、確認が必要である。

最近、LEED による解析も進められ、 $c(4 \times 2)$ 構造に対応するスポット強度が 50 K 辺りから減衰し始めることが報告されている。^{44, 48)} 従って、200 K 辺りでの 2 次相転移の存在を考えると、相互作用の変化は確実である。より低温における $p(2 \times 2)$ 構造の確認やドーパント依存性についても、現在、確認が進められている。⁴⁹⁾ 今後、ナノスケールで機能構造を作製・制御することを考えると、相転移機構の解析の他にも、局所的な歪みや電子構造の変調に関する情報を得ることは非常に大切で、局所的な吸着エネルギー等の解析⁵⁰⁾ の他、特定ダイマーのフリップフロップの障壁を解析したり、³⁹⁾ P 欠陥を人為的に導入してダイナミックスを解析する手法^{37, 51)} 等は、重要な役割を演じるものと期待される。

8. まとめ

Si(100) 表面の構造相転移を概観した。200 K 辺りで 2 次相転移を起こし、ダイマーのフリップフロップによる無秩序な 2×1 構造から、フリップフロップが凍結した $c(4 \times 2)$ 秩序構造へと変化した表面は、45 K 付近で再び相転移を起こす。まず、 $c(4 \times 2)$ 構造をとるダイマー構造が不安定になることは全ての実験に共通して確認されており、また、こうした低温での振舞が、ドーパントの種類、量に依存することも確かそうである。相構造の温度変化を説明するためには、ダイマー構造のポテンシャルが温度依存性を持つ必要があることになる。詳細な機構を明らかにすることは今後の課題であるが、ドーパントによる相変化の制御という可能性も含めて今後の展開が期待される。

参考文献

- 1) K. Takayanagi, *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 1502.
- 2) J. Chevrier, *et al.*: Surf. Sci. Lett. 268 (1992) L261.
- 3) K. Miyake, *et al.*: Surf. Sci. 429 (1999) 260.
- 4) Y. Yang and E. Williams: Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 1862.
- 5) K. Miyake, *et al.*: Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3468.
- 6) 長谷川修司: 日本物理学会誌 54 (1999) 347.
- 7) 「走査プローブ顕微鏡 STM から SPM へ」西川治編 (丸善, 1998).

- 8) 「ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡, 表面分析技術選書」日本表面科学会編(丸善, 2002).
- 9) Y. Li, *et al.*: Phys. Rev. B **65** (2002) 113306.
- 10) G. Lopinski, D. Moffatt, D. Wayner and R. Wolkow: Nature **392** (1998) 909.
- 11) Z. Lin, T. Strother, W. Cai, X. Cao, L. Smith and R. Hamers: Langmuir **18** (2002) 788.
- 12) G. Lopinski, D. Wayner and R. Wolkow: Nature **406** (2000) 48.
- 13) T. Strother, R. Hamers and L. Smith: Nucl. Acids Res. **28** (2000) 3535.
- 14) R. Ramstad, *et al.*: Phys. Rev. B **51** (1995) 14504.
- 15) L. Johansson, R. Uhrberg, P. Martensson and G. Hansson: Phys. Rev. B **42** (1990) 1305.
- 16) J. Northrup: Phys. Rev. B **47** (1993) 10032.
- 17) Y. Yamashita, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L272.
- 18) E. Bullock, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2756.
- 19) T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata: Surf. Sci. **179** (1987) L63.
- 20) M. Kubota and Y. Murata: Phys. Rev. B **49** (1994) 4810.
- 21) R. A. Wolkow: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2636.
- 22) H. Tochiyama, *et al.*: Phys. Rev. B **50** (1994) 12262.
- 23) 中山正敏, 中村美道, 河合 伸: 日本物理学会誌 **55** (2000) 98.
- 24) J. Ihm, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **51**, (1983) 1872.
- 25) H. Shigekawa, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L1081.
- 26) T. Yokoyama and K. Takayanagi: Phys. Rev. B **61** (2000) 5078.
- 27) Y. Kondo, *et al.*: Surf. Sci. **453** (2000) L318.
- 28) K. Hata, S. Yoshida and H. Shigekawa: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 286104.
- 29) K. Sagisaka, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. Pt.2 **42** (2003) 126.
- 30) T. Uozumi, *et al.*: Appl. Surf. Sci. **188** (2002) 279.
- 31) H. Shigekawa, *et al.*: Phys. Rev. B **55** (1997) 15448.
- 32) Y. Saino, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 3833.
- 33) R. J. Hamers, *et al.*: Phys. Rev. B **34** (1986) 5343.
- 34) T. Miyazaki, T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 4131.
- 35) K. Hata, S. Ozawa and H. Shigekawa: Surf. Sci. **441** (1999) 140.
- 36) H. Shigekawa, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L294.
- 37) K. Hata, M. Ishida, K. Miyake and H. Shigekawa: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 40.
- 38) K. Hata, T. Kimura, O. Takeuchi and H. Shigekawa: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 3811.
- 39) K. Hata, Y. Saino and H. Shigekawa: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3084.
- 40) T. Mitsui and T. Takayanagi: Phys. Rev. B **62** (2000) R16251.
- 41) K. Cho and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1387.
- 42) K. Cho and J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. B **53** (1996) 4553.
- 43) K. Hata, S. Yasuda and H. Shigekawa: Phys. Rev. B **60** (1999) 8164.
- 44) S. Yoshida, *et al.*: 出版予定.
- 45) Y. Yoshimoto and M. Tsukada: Proc. Int. Conf. on Physics of Semiconductors, 2000.
- 46) 重川秀実, 他: 表面科学 **18** (1997) 780.
- 47) Y. Yoshimoto, *et al.*: Phys. Rev. B **61** (2000) 1965.
- 48) M. Matsumoto, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 106103.
- 49) O. Takeuchi, S. Yoshida and H. Shigekawa: 未出版.
- 50) T. Hitosugi, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4116.
- 51) S. Yoshida, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 5017.

著者紹介



重川秀実氏: 専門は主にプローブ顕微鏡を用いた極限計測・量子マニピュレーション。息抜きは映画とサウナに楽しいお酒。にっこり笑って、...!



吉田昭二氏: 専門はプローブ顕微鏡を用いた半導体物性研究。光変調トンネル分光法の開発と応用等。アルコールへの耐性は追従を許さず。



武内 修氏: 専門はプローブ顕微鏡を用いた表面物理。単一分子間相互作用の解析や、超短パルス光を組み込んだ時空両領域での極限計測技術の開発等。歌唱力は業界一。



大井川治宏氏: 専門は半導体表面界面の構造物性。特に、プローブ顕微鏡, 電子分光法等による表面構造・電子状態に関する研究に従事。太い指でも手先は器用。

(2003年3月13日原稿受付)

What Governs the Si(100) Low Temperature Phase ?

Hidemi Shigekawa, Shyoji Yoshida, Osamu Takeuchi and Haruhiro Oigawa

abstract: Despite the great importance of the Si(100) surface for industrial applications and future nano-science and technology, the ground state of the Si(100) surface is still one of the most controversial issues in surface science. It is well known that there exists a second order phase transition at ~ 200 K on this surface, namely, from disorder (2×1) to order $c(4 \times 2)$ structure. However, in recent intensive studies by scanning probe microscopy, $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)/c(4 \times 2)$, and symmetric dimer phases have been observed to exist below 40K. We overview this quite curious phenomenon, through the eyes of the microscopy with atomic resolution.