6 K における Si(100)ダイマー間相互作用と 位相欠陥のダイナミックス

重川秀実・三宅晃司・石田真彦・畠 賢治

小沢 聡・大井川治宏・吉崎亮造*

筑波大学物質工学系,先端学際領域研究センター ® 305 茨城県つくば市天王台 1-1-1 *筑波大学物理工学系,低温センター,先端学際領域研究センター ® 305 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(1997年4月9日受付;1997年7月8日掲載決定)

Interaction between Si(100) Surface Dimers and Dynamics of Phase Defects Formed on Dimer Rows at 6 K Studied by Scanning Tunneling Microscopy

Hidemi SHIGEKAWA, Koji MIYAKE, Masahiko ISHIDA, Kenji HATA,

Satoshi Ozawa, Haruhiro OIGAWA and Ryozo YOSHIZAKI

Institute of Materials Science, Center for Tsukuba Advanced Research Alliance (TARA), University of Tsukuba, Tsukuba 305 *Institute of Physics Engineering, Cryogenics Center, Center for Tsukuba Advanced Research Alliance (TARA) University of Tsukuba, Tsukuba 305

(Received April 9, 1997; Accepted July 8, 1997)

Dynamics of the defect, phase defect 'type-P' formed on Si(100) surface dimer rows, was studied at 6 K by scanning tunneling microscopy. Pair creation and annihilation of the type-P defects were observed clearly. It was observed that step edges and dimer vacancy defects work as sources and absorbers of the type-p defects. Interaction between the phase defects existing on the adjacent dimer rows was very weak at 6 K compared to that observed at ~ 100 K. This resulted in the comparable structural change between $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ arrangements; dynamics of the type-P defects looked almost equivalent in $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ arrangements at 6 K. With consideration of the interaction between dimers, the observed characteristic properties were considered to be related to the temperature dependence of the dimer interactions, in addition to the phenomena of the ordinary order-disorder phase transition between $c(4 \times 2) + p(2 \times 2)$ and unique $c(4 \times 2)$ structures.

1. はじめに

Si(100) 表面では,隣り合う二つの原子のダングリン グボンドが結合して,2量体(ダイマー)を形成するが, それだけではまだ不十分で,更にダイマーが傾いて(バ ックリングを起こして)エネルギーを下げることにより 安定化するとされている¹⁰。再構成を起こす前の理想表 面から対称なダイマー構造の形成により約2eV,また, 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0.2eV エネルギーが低下する。このとき, 同じダイマー列内ではダイマーが交互にバックリングの 向きを変える方が安定であることから^{1,2)},隣り合うダ イマー列間でのダイマー相互間のバックリングの方向の 関係によりc(4×2)およびp(2×2)の二つの表面再構 成構造が存在する(Fig.1)。常温における走査トンネル 電子顕微鏡(STM)測定ではダイマーは対象な構造と して観察されているが,常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がSTM 観察の時間スケールに比べて早いため,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。一方,低温ではバックリングの振動が凍結され, 二つの相のうちいずれかが一面を覆う静かな海になるも

Home page: http://www.ims.tsukuba.ac.jp/lab/shigekawa/ index.html

のとされてきた。実験的には,電子線回折(LEED)に よる~200 K での2×1 から c(4×2)への相転移の観察²¹, および,STM による~100 K での広い範囲にわたる c(4 ×2)構造の観察^{3~51}等により,一般には,c(4×2)再構 成が Si(100)表面の基底状態であるとされている。理 論計算の結果でも,c(4×2)構造が最安定相とされてい るが,二つの構造間のエネルギーの差異は1 meV のオ ーダーと非常に小さい¹¹。いずれにせよ,低温では単一 の秩序相が表面を覆うと考えられている。

しかし,最近,これまでの予想に反して,更に温度を 下げた6K辺りの低温において,表面超構造が上記c(4 ×2)およびp(2×2)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⁰。6Kにおける表面での構 造変化は,ダイマー列内に存在する孤立したバックリン グの位相欠陥(P欠陥)の位置的な揺らぎにより引き起 こされる。同様の位相欠陥の存在は~80Kでも観察さ れたが,80Kではダイマー列間の相互作用が強く,隣 り合うダイマー列上の位相欠陥が対を作るなどしてc(4 ×2)の構造が保たれることが明らかにされたⁿ。

本論文では、6Kにおいて観察された c(4×2) および p(2×2) 二つの相の間の揺らぎの機構をより明らかにす る目的で、6Kにおける位相欠陥/P欠陥のダイナミッ クスについてより詳細な観察と検討を行った。

2. 実験および結果

Fig. 2 に 6 K で得られた Si (100) 表面の STM 像の例 を示す。試料は P ドープ,抵抗~0.01 オーム,探針に は W を用いている。列の構造がジグザグになって見え るのは、ダイマー列にそって交互に異なる向きにバック リングしたダイマーの上側に飛び出た原子が観察されて いるためである。共存する c(4×2) と p(2×2) の両構 造の領域をそれぞれ緑,青色で塗り分け,拡大した像を 併せて示してある。Fig. 2 に見られるように p(2×2) 構 造を持つ領域の割合は多く,もし青色の領域を中心に STM で観察されると p(2×2) 構造が最安定な構造と結 論される可能性もある。後で示すように,これら領域が 時間と共に揺らぐ様子が観察された。

以前の結果で明らかにされたように、両相構造の境界 には位相欠陥が存在し、相構造の変化に関与している。

Fig. 3に (a) c(4×2) またはp(2×2) 領域内, およ び (b) c(4×2), p(2×2) 領域の相境界, それぞれに存 在する P 型欠陥をイジングスピンモデルを用いて示し てある。また, (c) にはダイマー間の相互作用のカップ リング定数を示してある。第一原理, およびシミュレー ションによって求めた V, G, H, D それぞれの値の絶 対値は, 51.9, 40, 6.6, 3.6 meV である⁸⁰。 P 欠陥は図 中ロで囲んであるように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、C欠陥°と同様にその両 側でダイマーのバックリングの位相をずらす。したがっ て、P欠陥が存在するとその片側で、隣り合うダイマー 列との間の構造がc(4×2) およびp(2×2) の間で変化 することになる。しかも、C欠陥とは異なりP欠陥はダ イマー列内を移動することが可能で、これにより二つの 相間での構造変化が生じる。P欠陥を構成する二つのダ イマーのどちらかが逆側にバックリングすることにより 構造が隣にダイマー一つ分移るが、この繰り返しにより P欠陥の移動が生じる。

Fig.3のモデルに従うと、c(4×2) およびp(2×2) 領 域のダイマーのエネルギーはそれぞれ-2V+2D-4H, -2V-2D+4Hとなり, わずかではあるが, 2D と4Hのエネルギー差がc(4×2), p(2×2) 構造の安定 性を決めることになる。もし、c(4×2) 構造が最安定相 であるなら、Fig.3 (a) では、P 欠陥は p(2×2) 側に動 いてc(4×2)構造を形成する方向に変化するはずであ る。実際, ~80 K の STM 観察では P 欠陥のダイナミッ クスはp(2×2)構造を持つ領域をできるだけ減らす方 向を持つことが確認されている"。一方,6Kでは~100 Kと比べてP欠陥の移動がかなり自由に生じ、Fig.2に 見られるように p(2×2) 領域が c(4×2) 領域とほぼ同 等の割合で現れるとされている。P欠陥の移動は、孤立 した位相欠陥の移動を意味し、一種のフェイゾン的な振 る舞いを示す。欠陥を形成する二つのダイマーのエネル ギーは Fig. 3 (a), (b) の両構造で等しく, -2V+Gで ある。先に述べたように、P 欠陥が移動すると、移動し た領域でP欠陥の存在するダイマー列とその両側のダ イマー列の間で位相が反転して構造の変化が現れること になる。したがって、ダイマー列間の位相の時間変化を 調べることによりP欠陥の移動の様子を追うことがで きる。

P 欠陥は位相欠陥であり,(1) C 欠陥の片側に C 欠陥 と対をなして存在すると考えられるものの他に,(2) 孤 立した状態で欠陥やステップから導入されたり,また, (3) ペアーで生成することにより表面に導入されると考 えられ,これら過程の一部が観察されている^{6,7}。ここ では,その詳細を解析した。

表面での実際の構造変化の様子を見るために同一場所 で1分の間隔で取られた連続像を Fig.4 に示す。(a),(b) はそれぞれ、上記(1),(2)の過程に対応する像である。 Fig.4 (a)の中央部に明るく見えるのが C 欠陥で, P 欠 陥を赤色で示してある。二つの P 欠陥が時間と共に右 手から左手に進み、下側の P 欠陥は C 欠陥に捕らえら れ、隣り合う三つのダイマーが同じ側にバックリングす

000





(a)

Fig. 3

隣を過ぎた後, c(4×2) とp(2×2) の境界のダイマー 列上を進みステップに抜ける。同P欠陥を含むダイマ ー列は,最初,上隣のダイマー列とp(2×2),下隣とc(4 ×2) 構造を形成しているが、P 欠陥が通過することに

Fig. 5

Fig. 4

る C' 欠陥¹⁰になっている。隣の列の P 欠陥はその後も 左手に進み、ステップに吸収される。ステップ端でのバ ックリング構造の変化を〇で示してあり,その変化から, P 欠陥が吸収された様子がわかる。同 P 欠陥は C 欠陥の

より、これら上下の構造が逆転したのが見てとれる。

c欠陥の片側ではFig.3(a)のP欠陥の場合と同様に p(2×2) 構造が形成されるが、~100 K では完全な p(2 ×2) 構造のドメインは不安定でバックリングの振動を 頻繁に起こして対象ダイマーになると考えられてい る^{5,8}。しかし、ここではC'欠陥を形成し、完全なp(2 ×2) 構造を持つダイマー列が安定に存在していること から、6Kでは、ダイマー列間の相互作用がかなり弱く なっていることを示唆している。一方, Fig.4 (a) に見 られる c(4×2) と p(2×2) の二つの相境界の構造は~100 Kでも見られている^{3,4)}。イジングスピンを用いたモデ ルによると相境界にあたるダイマー列のエネルギーは-2Vでc(4×2)とp(2×2)の領域に存在するダイマー が持つエネルギーの中間に位置する。したがって、~100 Kでは,完全なp(2×2) 配列は不安定であるが,相境 界の構造としては十分安定に存在できる温度領域となっ ていることになる。いずれにせよ、~100 K では列間相 互作用がかなり強く、c(4×2) とp(2×2) 構造の配列 の差が表面構造の安定性に大きく関わっている"。P型 欠陥が移動すると、c(4×2)、p(2×2)構造の間の面積 が変化することになるが (Fig.3 (a)), 二つの相の境界 ではP欠陥が移動しても全体としては両相の面積が変 化せず (Fig. 3(b)), P 欠陥の移動が容易で, 列間相互作 用の大きい~100 K では、P 欠陥のダイナミックスにお いて相境界が重要な役割を果たすことが考えられる"。

Fig.3 (a) で P 欠陥を形成する二つのダイマーの内, c(4×2),および p(2×2) 領域側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となる。一方、Fig.3 (b)の境界に存 在する P 欠陥を形成する二つのダイマーのエネルギー は、それぞれ、 $H_B = -V + G$ と等しい。 $H_c < H_B < H_P$ で あり、実験からは、P 欠陥は Fig.3 (a)のc(4×2) 側と p(2×2)側のどちら側にも同様に移動する。したがって、 H_c と H_P の差は各ダイマーがバックリングを反転させる 確立にはほとんど効かないことになる。一方、ダイマー が反転する際に越えねばならない障壁の高さに関しては 今のところ明らかではないが、周囲の構造に依存するは ずである。Fig.3からわかるように、P 欠陥の周辺でダ イマー列間の構造はかなり異なり,先に述べたように, 障壁の大きさに差異が存在することが期待される。6K で Fig.3 (a), (b) 両構造における P 欠陥のダイナミッ クスに差が出た場合、上記エネルギーに関する議論から 列間相互作用の差を用いた80Kと同様の議論は難しい。 しかし、逆に、列間相互作用が小さいことを考慮すれば、 上で述べた障壁の高さに対する情報を得られる可能性が あることになる。位相の欠陥を含む場合の構造はこれま で取り扱われてはおらず,詳細を明らかにするためには, より定量的な解析を可能にするデータの蓄積と、位相欠 陥を含む場合の構造や障壁の高さに対する理論計算が必 要である。また、各パラメータの温度依存性を考える と、~100Kにおける現象を対象として求めたGの値 についても改めて検討が必要なのかもしれない。また, 将来的には長距離に及ぶ相互作用を考慮する必要もあろ う。

Fig. 4 (b) では、中央部にダイマーが一つ欠損した A 欠陥が存在するが、その右手で両隣のダイマー列の関係 が $p(2 \times 2) \rightarrow c(4 \times 2) \rightarrow p(2 \times 2)$ と変化しており、P 欠 陥が A 欠陥から導入されたか、または吸収されたこと を示している。これは先にあげた (2) の過程であるが、 P の通過により $c(4 \times 2) \Rightarrow p(2 \times 2)$ の変化が見られる ことから、ここでも、 $c(4 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ 両構造のエネ ルギー差が小さくなっていることが示されている。

続いて、Fig.5に対生成、対消滅の過程を示す。Fig.2 と同じく、c(4×2)、p(2×2) 両領域をそれぞれ緑、青 色で示してあるがそれぞれの領域が時間とともに変化し ているのがわかる。中央部では緑のc(4×2) 領域が現 れるが、像の左側では逆に消滅している。両構造のドメ インの境界には赤色の点で示すようにP欠陥が存在し、 これら孤立したP欠陥の移動、生成・消滅と相の変化 が対応することが確認できる。Fig.5(a)の中央部にあ るP1が、2ダイマーユニット分移動してFig.5(b)の P1'になるとともに隣のダイマー列にP2、P3の対が

Fig. 1 Schematics of the Si(100) -c(4 \times 2) and -p(2 \times 2) structures.

Fig. 2 STM image of Si(100) surface observed at 6 K ($V_s = 1.5 \text{ V}$, $I_s = 1.5 \text{ nA}$). Areas with $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ arrangements are colored by green and blue, respectively. Magnifications of the two areas are shown together.

Fig. 3 Schematics of the P defects, a phase defect formed on a dimer row, indicated by the Ising spin model; (a) in a $c(4 \times 2)/p(2 \times 2)$ region, (b) on a dimer row at the boundary between $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ arrangements, and (c) coupling constants between Ising spins.

Fig. 4 STM images of the dynamics of P defects obtained in a continuous scans ($V_s = 1.5 \text{ V}$, $I_s = 1.5 \text{ nA}$). Each area in the images shows the change during about one minute. P defects are indicated by red dots.

Fig. 5 STM images of the dynamics of P defects obtained in a continuous scans ($V_s = 1.5 \text{ V}$, $I_s = 1.5 \text{ nA}$). Each area in the images shows the change during about one minute. P defects are indicated by red dots. Pair creation and annihilation of the P defects are shown.



Fig. 6 Schematic of a potential model for a Si(100) surface dimer in $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ arrangements.

生じている。P1の移動だけであればP1'の両側で位相 がp(2×2)からc(4×2)に変化するはずであるが、こ こでは隣の列にP2,P3が現れているため、P1'の左 側では相はc(4×2)のままになっている。また、Fig.5 (a)の左側にある二つのP欠陥がFig.5 (b)では消滅 し、それとともにc(4×2)構造の領域もp(2×2)構造 に変化している。先のペアーの生成の所で、P1の移動 に伴ってP2,P3が生成された可能性もあるが、~100 K辺りの様子に比べると多くの例でP欠陥はかなり自 由に動き回っており、Fig.4の結果と併せてダイマー列 間の相互作用はかなり弱いといえる。

LEED で観察された 200 K 近辺からの相転移,即ち熱 的に励起されバックリングの位相が乱れて c(4×2) と p (2×2)が共存する構造から、バックリングの振動が凍 結した単一の c(4×2) 構造への変化は、~100 K 近辺で の STM による観察結果とも良く一致する。実際,80 K では列間相互作用が強く,たとえ P 欠陥が導入されて も c(4×2) 構造を保つことが確認されている"。したが って、6Kでの揺らぎは、~100Kで一度消えたp(2×2) 構造が、更に温度を下げることにより~6Kで再び現れ ることを意味しており、通常の(秩序・無秩序)相転移 の機構だけでは説明が付かない。一つの可能性として は、~100 Kから6 K辺りの低温に向けてダイマー間相 互作用に強い温度依存性が存在することが考えられる (Fig. 6)。近接相互作用のみを考慮する Fig. 3 (c) のイ ジングスピンのモデルでは、両相の安定性は先に述べた ように2H-4Dという項の正負により決まっており、最 近接相互作用のみを考慮する場合には、H/Dの変化が 現象を支配する可能性が強い。実際,6Kにおいても, 構造の変化は全く無秩序なバックリングの変化によるの ではなく, P欠陥の導入を通して生じていることを考え ると、ダイマー列内に沿ったダイマー間の相互作用の関 係は低温でも保たれていることが示唆される。いずれに せよ,これまでに得られている理論計算の値は絶対0度 のものであり、実は今回測定の行われた6Kの状態に近 い。第一原理の計算によれば、両相のエネルギー差が1 meVのオーダーであれば、両相の安定性を断定するこ とはかなり困難で、得られている微妙なエネルギー差の 関係が実際に6Kで観察された結果に対応している可能 性もある。その場合,理論計算の結果は~100K近辺で の強い列間相互作用を再現する機構とは異なる可能性も あり,Si(100)表面の超構造を相互作用の温度依存性ま で含めてもう一度検討し直す必要があるものと思われ る。

最初に述べたように、常温での対称ダイマーは、バッ クリングの早い振動が平均化されて現れた見かけ上の構 造と考えられている。しかし、光電子分光の結果は、ダ イマー列に沿って、反強磁性的な、互いにバックリング の向きが交互に逆転した構造を取るとして計算したバン ド構造に一致する¹¹¹。また、LEEDの結果も、ダイマー 列に沿った構造の秩序は常温近辺でもかなり保たれてい ることを示している²¹。一方、P欠陥の速い移動により ダイマー列が STM で対象ダイマーとして観察されると 考えると、ダイマー列の多くの領域は反強磁性的な構造 を保ち、ダイマー列に沿っては常温近辺でも反強磁性的 な構造を取るとする光電子分光¹¹¹や LEED²¹の結果とも 一致することになる。したがって、対称ダイマーの構造 もP欠陥のダイナミックスにより説明される可能性が 高い。現在、詳細を検討中である¹²。

3.まとめ

6Kにおけるダイマー構造の位相欠陥(P欠陥)のダ イナミックスをSTM観察の結果をもとに検討した。ま ず,孤立したP欠陥の生成・消滅等が明瞭に観察され た。対生成・消滅の他に,ステップ端やダイマー欠損に よる欠陥が,P欠陥の導入・吸収源になる様子も確認さ れた。ダイマー間相互作用の考察から,6K近辺の低温 領域でp(2×2)構造が再び現れる現象は,通常の秩序・ 無秩序転移だけでは説明がつかず,ダイマー列間の相互 作用に温度依存性を組み込む必要があることが示され た。今後,定量的な検討を行うためには,P欠陥のダイ ナミックスに関する,より詳細なデータの蓄積と,温度 依存性を含めた理論計算との比較が緊急の課題である。

本研究は筑波大学先端学際領域研究センター(TARA センター)重川プロジェクトにおいて行われたものであ る。また、低温での測定では、ユニソク株式会社の協力 を得た。

文 献

- A. Ramstad, G. Brocks and P.J. Kelly: Phys. Rev. B 51, 14505 (1995).
- 2) M. Kubota and Y. Murata: Phys. Rev. B 49, 4810 (1994).
- 3) R. Wolkow: Phys. Rev. Lett. 68, 2636 (1992).

- A. Smith, F. Men, K. Chao and C. Shih: J. Vac. Sci. Technol. B 14, 914 (1996).
- H. Tochihara, T. Amakusa and M. Iwatsuki: Phys. Rev. B 50, 12262 (1994).
- H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, H. Oigawa, Y. Nannichi, A. Kawazu, R.Yoshizaki, T. Abe, T. Ozawa and T. Nagamura: J. Jpn. Appl. Phys. 35, L 1081 (1996).
- H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, K. Hata: J. Jpn. Appl. Phys. 36, L 294 (1997).
- Y. Nakamura, H. Kawai and M. Nakayama: Phys. Rev. B 52, 8231 (1995).
- R.J. Hamers and U.K. Kohler: J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2854 (1989).
- M. Uchikawa, M. Ishida, K. Miyake, K. Hata, R. Yoshizaki and H. Shigekawa: Surf. Sci. 357/358, 468 (1996).
- 11) J.E. Northrup: Phys. Rev. B 47, 10032 (1993).
- 12) H. Shigekawa, K. Hata, K. Miyake, M. Ishida and S. Ozawa: Phys. Rev. B 55, 15448 (1997).