

Relaxation in artificial atomic structure  
and anisotropic migration on Si surface  
(シリコン表面上における人工原子構造の緩和と異方的原子拡散)

東京大学大学院 工学系研究科  
超伝導工学専攻 北沢研究室 一杉太郎

平成 11 年 2 月 17 日

## はじめに

固体物理の分野で原子スケールの物理が非常に大きな関心を集めている。その背景として、半導体技術の急速な進歩により、ナノメートルスケールの非常に微細なデバイスの開発が試みられるようになったことがあげられる。さらに、低次元系において量子ホール効果やラッティンジャー液体等の現象が脚光を浴び、原子スケール構造中でのこれら物理現象の振る舞いも関心が持たれている。また、走査トンネル顕微鏡 (STM) 技術の発展により原子を表面で自在に操ることが可能となり、作製した原子構造の物性を評価することが可能になってきたことも背景としてあげられる。本研究では微細な構造領域の表面物性を理解することを目的として、STM を用い、水素終端 Si(100)2 × 1 表面上に作製した原子スケール構造の物性評価と、Ga 原子の吸着ポテンシャルエネルギーの空間分布測定に関する実験を行った。さらに、大型計算機を用いた第一原理計算による物性研究グループの協力を得て、作製した原子構造の物性を理解し、これから作るべき構造の設計および物性の予測を行ないつつ研究を進めた。

本研究は大きく分けて以下の二つの研究から成り立っている。

### 1. ダングリングボンド構造の電子状態と構造緩和

一原子幅の原子細線は電気伝導するのか、という大きな疑問に対して実験的な挑戦が非常に盛んである。そのような実験に関連して、STM を用いて水素終端 Si(100)2 × 1 表面上にダングリングボンド (DB) からなる原子スケール構造を作製し、そのトンネルスペクトルおよび電子状態密度の空間分布を測定した。そして第一原理計算の結果と比較して、実際に原子スケール構造を作るとどのような構造安定化を起こすのか、また、それに伴い電子状態はどのような変化を起こすのか議論する。

### 2. 吸着ポテンシャルエネルギーの空間分布観察

固体表面における原子の吸着・表面拡散・脱離などについての研究が、薄膜成長や触媒作用のメカニズムに関連して幅広く行われている。基板表面での原子の動きは表面と原子間の吸着ポテンシャルエネルギー面 (PES) に支配されており、その知見を実験的に得ることが非常に重要である。しかし吸着 PES のナノメートルスケールでの空間分布測定はいまだ皆無といってよい。本研究では水素終端 Si(100)2 × 1 表面上の Ga 原子像が吸着

PES を反映することを示し、その空間分布を議論する。

すべての実験は超高真空 STM を用い、室温および低温 (30 K ~ 200 K) で測定を行った。As ドープした Si(100)(7 ~ 18 mΩ·cm) を試料基板とし、探針はタングステンを電解研磨して自作した。水素終端 Si(100)2 × 1 表面に観察時より大きなトンネル電流とバイアス電圧を印加しながら STM 探針を移動させることにより、水素原子を引き抜いて DB 構造を作製した。

## ダングリングボンド構造の電子状態と構造緩和

水素終端 Si(100)2 × 1 表面には、paired DB(Si ダイマーから二つの水素が抜けたもの) と unpaired DB(Si ダイマーから水素が一つ抜けたもの) の 2 種類の DB が存在する (図 1(a))。それら DB をダイマー列に沿って並べた、長さ数 nm から十数 nm の 3 種類の構造:(A) paired DB のみ、(B) unpaired DB のみ、そして (C) それら両者がランダムに混在した構造を作製し、STM/STS 観察を行なった [1]。無限の長さの DB 構造を仮定して得られた第一原理計算 [2] と比較した結果を表に示す。

	実験 (STM/STS 観察)	第一原理計算 (密度汎関数法)
(A) paired DB のみ	清浄 Si(100)2 × 1 表面と同様の非対称ダイマーが観察される。エネルギーギャップ $E_g=0.5$ eV。	非対称ダイマーと半導体的なバンド構造 ( $E_g=0.5$ eV) が予測される。
(B) unpaired DB のみ	構造緩和と電荷再分布が起きたため、DB が一つおきに観察される。図 1(b) に STM 像を示す。	パイエルス歪みが起きて構造緩和。その緩和の仕方は実験と非常によく一致している。 $E_g=0.025$ eV。
(C) 両者がランダムに混在した構造	フェルミ準位に有限な状態密度が存在する。	計算なし。

表 3 種類の DB 構造についての実験結果と計算結果の比較

以上の考察から、次の結論が導き出された。

1. unpaired DB または paired DB のみが連なった構造のように、長さが数 nm 程度であっても、周期的な原子構造と見なせるものについては構造緩和が起き、それに伴い電荷が再分布してエネルギーギャップを持つようになる。
2. フェルミ準位に有限な状態密度を持つ構造にするためには、単原子幅と二原子幅の原子構造をランダムに混ぜるのがよい。

比較的長い構造 (数 nm から十 nm 程度) では緩和が起きることがわかり、無限大の長さを持った DB 構造の第一原理計算と良い一致を示した。それでは数個の unpaired DB が並んだ構造はどのような緩和を示すのであろうか。100 K 付近でダイマー列に平行に unpaired DB が並んだ構造の STM 観察を行うと、DB の高さに差が出ることを見いだした [3]。2,3,4,5 個の DB で構成した列の断面図を図 2(a) に示す。断面図は  $V_s = -2.0$  V (占有状態)、 $I_t = 20$  pA で測定した。

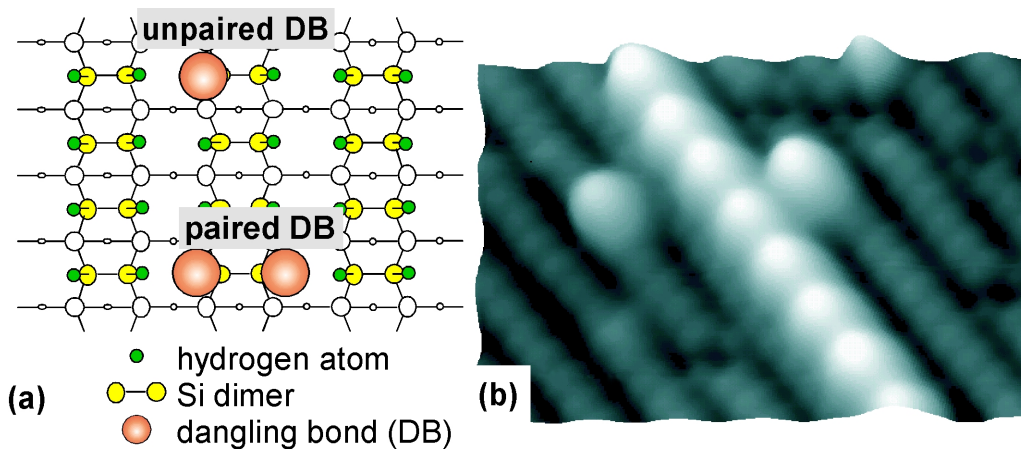


図 1: (a) 水素終端 Si(100)2 × 1 表面の模式図。(b)unpaired DB のみからなる構造の STM 像。(7 nm × 4 nm, サンプルバイアス  $V_s = -2.0$  V, トンネル電流  $I_t = 20$  pA, 100 K)

DB が 2 つの場合は高さの差はないが、3 つの場合は両端の DB に比べ中心の DB が低く観察される (図 2(b))。DB が 4 つの場合には両端の DB は同じ高さだが、中心の 2 つの DB が低く観察されている。DB が 5 つの場合は両端のピークと中央にもう一つピークが存在する。このような原子数個分の構造中で起きる緩和は、長さの効果や両端の効果が効いてくることが予想され、周期的に DB が並んでいるとみなした計算結果では説明できない。Li、川添ら [4] による 3 つの DB が並んだ場合に関する第一原理計算は実験を非常によく再現し、第二層の Si 原子が重要な働きをすることが明らかになった。第二層の原子は図 2(c) に示すように交互に左右に変位してペアを作る傾向があり、それに伴い第一層 Si 原子が突き出すか、または沈む。このとき、突き出した原子の電子エネルギー準位が低くなり、沈んだ原子の電子が突き出した原子に移動することがわかった。

偶数個の DB からなる構造の場合、計算で示唆される二つの最安定構造が時間的にフリップしていることがわかった。2 個の DB からなる構造の場合、フリップする時のバリアは 48 meV 程度と見積もられた。しかし 4 個の DB からなる構造では、フリッピングバリアは 450 meV 程度であり、100 K 付近ではバリアを越えることができず、計算で示唆される最安定構造をとることが期待される。しかし、実験ではフリッピングを起こしている結果が得られた。偶数個の場合は一つの第 2 層原子がペアを作ることができない (4 つの場合を図 2(d) に示す) が、ペアの組み替えが起きることにより、ペアを作らない原子が実効的に移動してバリアが下がると予測される。したがって偶数個の場合、ソリトンのような働きをする原子を通じて、二つの最安定構造がフリップを起こしていると結論した。これらの DB 構造は擬分子と見なすことができ、その緩和はヤーンテラー変形と解釈することができる。

## 吸着ポテンシャルエネルギーの空間分布観察

低温において水素終端 Si(100)2x1 表面に Ga 原子を吸着して STM 観察した結果、Ga 原子が一次的に拡散していると考えられる棒状の構造 (図 3(a)) を見いだした (今後 Ga bar

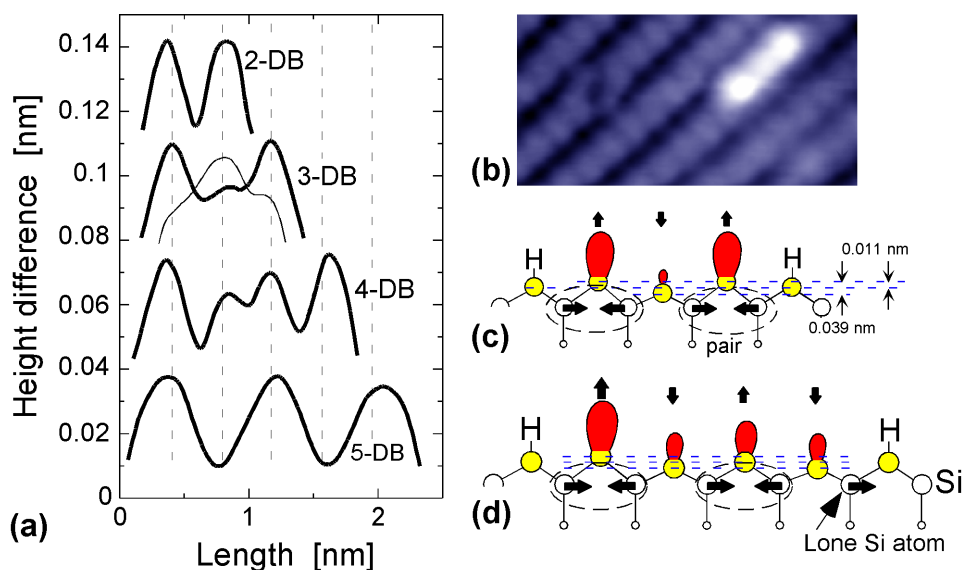


図 2: (a)DB 構造の断面図。太線は占有状態、細線は非占有状態をあらわす。(b)3 つの DB から構成された構造の STM 像。(4 nm × 2 nm,  $V_s = -2.0$  V,  $I_t = 20$  pA, 100 K) (c)3 つの DB から構成された構造の最安定構造。(d)4 つの DB から構成された構造の最安定構造の一つ。楕円は DB をあらわし、矢印が原子の変位方向をあらわす。

と呼ぶ) [5]。この Ga bar は 100 K 付近 (現在のまでのところ、77 K から 110 K) の狭い温度領域でのみ観察され、39 K、200 K、室温では観測されない。

第一原理計算より得られた、水素終端表面上の Ga 原子に対する吸着 PES[6] を図 3(b) に示す。二つのシリコンダイマー列間が最もエネルギーが低くなっており、STM 像で Ga bar が存在する位置と一致している。この PES に基づいて、Ga 原子が隣の安定位置に飛び移る確率を求めたところ、ダイマー列を横切る方向に飛び移る確率は非常に小さく、100 K では一次元方向にのみ移動することも確かめられた。以上のことから Ga bar は一次元的に運動している Ga 原子を STM 観察した結果と結論づけられる。両端のダイハイドライドが井戸型ポテンシャルの壁となっていることが STM 像からわかり、実際に第一原理計算でもダイハイドライドが 600 meV の壁となっていることがわかった。

ポテンシャル井戸に閉じ込められて、一次元ランダムウォークをしている Ga 原子が各ホッピングサイトを訪れる回数はポテンシャル井戸の長さに逆比例する。また、STM で観察される Ga bar の高さは、探針直下に Ga 原子が訪れる回数を反映している。したがって、長い井戸に閉じ込められた Ga 原子ほど STM 探針直下を訪れる回数が少なくなり、低く観察されることが期待される。実際、実験では長い Ga bar ほど低く観察されている。さらに、STM 探針と Ga 原子の間の相互作用について詳細な検討を行った結果、本実験で観測される相互作用は吸着ポテンシャルエネルギーの議論に大きな影響を及ぼさないことがわかった。これらの結果から、STM は Ga の存在確率を直接観測でき、同一 Ga bar 内での高さの違いから、吸着エネルギーの差を定量的に導けることを示した。

実験では高さが徐々に減っていく Ga bar も観察されている。図 3(c) はその STM 像の断

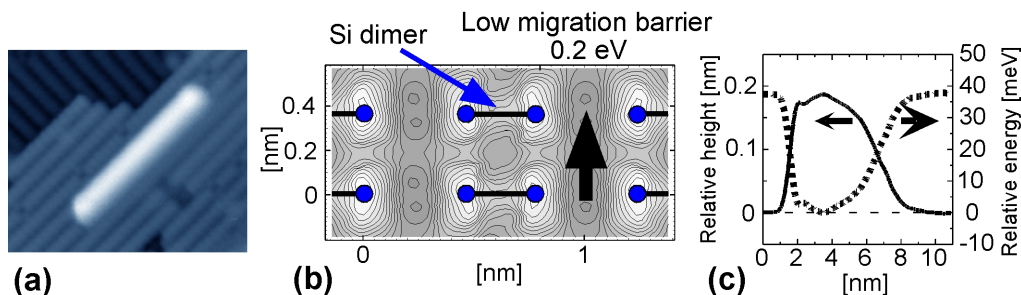


図 3: (a) Ga bar の STM 像。 ( $12 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$ ,  $V_s = -2.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 20 \text{ pA}$ ,  $100 \text{ K}$ ) (b) 吸着 PES の第一原理計算結果。等高線の間隔は  $0.1 \text{ eV}$ 。 (c) 高さが徐々に減る Ga bar の断面図と吸着エネルギー差。

面図と、断面の最高点をゼロ点とした時の各サイトの吸着エネルギー差を表している。この結果から数 nm オーダーで空間的にポテンシャルが変化していることがわかった。STM 像を詳細に検討し、さらに不純物のクーロン力が  $3 \text{ nm}$  から  $4 \text{ nm}$  に及ぶことを考慮し、この原因は表面のステップやシリコン欠陥ではなく、最表面以下の不純物にあると結論した。不純物の種類については現在考察中である。

## 結論

微細な領域の表面物性について議論した。将来原子レベルの細線を作ると、細線内で構造安定化が起きて半導体的になる事を初めて指摘し、ある程度のランダムネスが必要であると結論した。また、ダングリングボンド構造のフリッピングバリアの低下にはソリトニックな原子が重要な役割を担っていることを明らかにした。細線を作る際のプロセスにおいては表面の吸着ポテンシャルの理解が不可欠である。本研究から、最表面以下の不純物原子が表面の吸着ポテンシャルに影響を与えている可能性があることがわかった。これは薄膜成長過程の理解に関連して重要な知見に発展すると思われる。

## 謝辞

実験に協力していただいた橋詰富博氏、平家誠嗣氏 (日立基礎研)、松浦志のぶ氏 (東大工) にお礼を申し上げます。また第一原理計算および有益な議論をしていただいた、渡辺聡助教授 (東大工)、諏訪雄二氏、小野木敏之氏 (日立基礎研)、川添良幸教授、大野かおる助教授、Li 助手 (東北大金研) に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] T. Hitosugi, T. Hashizume, S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, T. Hasegawa, K. Kitazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L361 (1997).
- [2] S. Watanabe, Y. A. Ono, T. Hashizume, Y. Wada, Phys. Rev. B54, R17308 (1996).
- [3] Taro Hitosugi, S. Heike, T. Onogi, T. Hashizume, S. Watanabe, Z. -Q. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe, T. Hasegawa, and K. Kitazawa, submitted to Phys. Rev. Lett.
- [4] Li et al. in preparation.
- [5] T. Hitosugi, Y. Suwa, S. Matsuura, S. Heike, T. Hashizume, S. Watanabe, T. Hasegawa, K. Kitazawa, to be submitted to Phys. Rev. Lett.
- [6] Suwa et al. in preparation.