

## II. 5 ハロゲンおよび金属が吸着した Si (001) 2×1 表面の電子状態シミュレーションと STM/STS (Scanning Tunneling Microscopy/Scanning Tunneling Spectroscopy) による実証

### 1. 研究の目的と背景

本研究の目的は、Elastic Emission Machining (EEM)、Plasma Chemical Vaporization Machining (CVM) 等で加工した超精密加工表面の上の反応ガスや金属汚染物などの吸着状態を、原子・電子レベルで評価することである。本章では、第 I 章で述べた第一原理分子動力学に基づく固体表面電子状態シミュレーション用高速プログラムによる表面電子状態計算および走査トンネル顕微鏡法/分光法 (Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy; STM/STS) による表面観察実験とを解析手段として、プラズマ CVM の加工特性の解明ならびに加工表面の極微量分析法の開発について述べる。

近年、半導体・金属表面の原子構造を観察するための強力な分析手法となっている STM/STS の観察が数多くなされている。STM とは 1nm 程度の間隔に近づけた探針と試料との間に数 V の電圧をかけたときに生じるトンネル電流量が、探針と試料間との距離の変化に対して指数関数的に変化することを利用した顕微鏡である。すなわち、このトンネル電流の量を一定に保ちながら探針を試料表面上で走査すると、探針の上下の変動から試料表面の形状が原子サイズの分解能で観察できる測定法である。また、STS とは探針を特定の位置に固定し、探針と試料間にかかる電圧を変化させ、電流-電圧特性を測定した結果を、電圧に対する微分値を求めることによって、エネルギーを関数とした試料表面の局所的状態密度を計測する測定法である。しかしながら、STM および STS の測定結果は試料表面の電子状態に依存しているため、STM 像から表面の原子構造や吸着状態を解釈するには注意が必要であり、また STS による局所状態密度からだけでは、表面の電子状態の意味を正確に解釈することが困難な場合がある。そこで、その STM/STS の計測結果を理論的に予測・解釈するために、量子力学の第一原理に基づく分子動力学シミュレーションによる計算が有用である。つまり、STM/STS の実験結果と第一原理分子動力学シミュレーションの計算結果とを合わせて比較することにより、試料の表面状態をより深く理解することができる。

超精密加工法であるプラズマ CVM (第 III 章に詳述) において、反応ガスにフッ素系ガスおよび塩素系ガスを用いて室温でシリコンウエハを加工した場合、フッ素系ガスでは加工されたが、塩素系ガスでは加工が進行しなかった。このように同じハロゲン系ガスであるが、加工特性に相違が見られるのは、ハロゲンガスが表面のシリコン原子に吸着した場合にそのバックボンドの結合状態に違いがあるためと考えられる。このような表面反応の違いを解明するためには、原子・電子レベルで解析する手段が必要となる。

そこで、表面状態を原子レベルで観察可能な STM/STS によって、このような材料表面の反応状況を分析する方法がある。これまでの報告例として、ハロゲンを吸着させたときの Si(001)2×1 表面について、Boland によるサブモノレイヤーの塩素吸着について STM 観察 [1] があるが、STS による測定に関してはなく、またフッ素に関しての報告例はない。また、観察が不可能な反応プロセスには量子力学の第一原理に基づく分子動力学シミュレーションによる方法が有用である。計算機シミュレーションにより、表面への反応種の吸着過程や吸着時の電子状態を解析し、STM/STS の実験結果と合わせることで表面の

反応素過程を原子・電子レベルで解明し、プラズマ CVM の加工機構について明らかにすることができると考えている。さらに、材料表面の新たな加工法や加工プロセスの制御法を予測・提案し、効率的に材料表面の加工を行うことを可能にすると考えている。

また、次世代の超高集積化半導体デバイスの製造を実現するためには、原子オーダーで平坦で、なおかつ欠陥、汚染物の無いシリコン表面を作製することが不可欠である。特に、シリコンウエハ表面上の金属汚染物は酸化膜の絶縁耐圧や漏れ電流等の電気特性の劣化原因となるため、その低減が重要である。そのためにはウエハ製造工程を経たシリコン表面を原子オーダーで評価する計測技術を確認することが不可欠となる。今日の半導体の製造プロセスにおいて、シリコンウエハ上の金属汚染物を検出するための代表的な手法としては、原子吸光法(Atomic Absorption Spectrometry; AAS)[2]や全反射蛍光 X 線法(Total Reflection X-Ray Fluorescence)[3]が挙げられる。前者の方法では、単一元素あたりの検出限界が  $10^7 \sim 10^8$  個/cm<sup>2</sup> という、高い検出感度をもっているが、破壊検査であるという欠点をもつ。また、後者の手法では、非破壊検査でなおかつ  $10^8 \sim 10^9$  個/cm<sup>2</sup> という高い検出感度をもつという利点があるが、軽元素の分析が困難であったり、入射 X 線の照射される領域からの平均的な情報しか得られないなどの欠点も存在する。

そこで、STM および STS[4]によって、シリコンウエハ表面上のあらゆる金属元素を原子一個のレベルで検出する極微量元素分析法を提案する。これまでに、超高真空中で作製した Si(001)2×1 表面上に各種金属元素を吸着させた時の STM 計測結果や、STM/STS を用いて Si(001)2×1 表面上の欠陥や吸着物の電子状態について論じた報告例は数多く存在するが、元素分析を目的とするものは見当たらない[5]~[7]。本研究手法は、金属がシリコン表面に吸着する際には、金属の種類や表面との結合方法によって吸着金属原子まわりの電子状態、すなわち局所状態密度(Local Density of States; LDOS) が変化することが予想されことから、STM/STS で金属原子が吸着している位置の LDOS を測定し、第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションによる LDOS の計算結果との比較から、吸着金属元素の同定を行なうというものである。この方法は STM/STS が原子レベルの空間分解能をもつことから、原理的には吸着金属原子一個の元素分析が可能な究極の感度をもつ極微量元素分析法となり得る。

本報告では、STM/STS による反応素過程の解明として、STM を用いて Si(001)2×1 清浄表面ならびにハロゲン(フッ素、塩素)が吸着したときのシリコン表面の原子構造を測定し、量子力学の第一原理に基づく計算機シミュレーションによる STM 像の計算結果とを比較することによって、試料表面の幾何学的構造や吸着状態について検討する。また、STM/STS による極微量元素分析法の初期段階として、金属原子(Al,Cu)を吸着させた Si(001)2×1 表面の STM/STS 計測を行い、本分析法の可能性を検討する。

## 2. 研究実施項目

- (1) Si(001)表面と F,Cl との反応素過程の計算機シミュレーション
- (2) 金属吸着 Si(001)表面の局所状態密度のシミュレーション
- (3) STM/STS による F,Cl 吸着 Si(001)2×1 表面の観察
- (4) STM/STS による金属吸着 Si(001)2×1 表面の観察

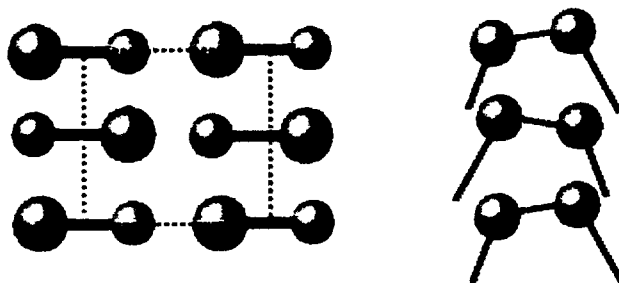
(日本電子株式会社)

## 3. Si(001)表面と F,Cl との反応素過程の計算機シミュレーション

### 3.1 F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>の Si(001)表面への解離吸着のシミュレーション

#### 3.1.1 Si(001)清浄表面のシミュレーション

超高真空中で Si(001)清浄表面は、室温において熱的ゆらぎによりそのシリコンダイマーは個々の原子が交互に上下振動(フリップフロップ運動)し、対称ダイマーのように観測される[8]。しかし、低温になるとシリコンダイマーのフリップフロップ運動が凍結し、バックリングした状態で保持される。その結果、シリコンダイマーは前後にジグザグに並び、Si(001)p(2×2)構造あるいは Si(001)c(4×2)構造の安定構造をとる[9]~[11]。これまでの計算機シミュレーションの報告から両者の構造の安定性はエネルギー的にほぼ同じである[12]。そこで今回、Si(001)清浄表面の計算モデルに Si(001)p(2×2)非対称ダイマー構造(図Ⅱ.5.1)を採用した。Si(001)p(2×2)構造は、Si(001)の最表面のシリコンダイマーが隣同士でダイマーを組み、シリコンダイマーの片側の原子が上側に、もう片方の原子が下側に位置するような配置をとり、このダイマーが前後で原子の上下関係が入れ替わることによりジグザグ構造をとる。



図Ⅱ.5.1 Si(001)p(2×2)非対称ダイマー構造の模式図  
(左側：Top view,右側：Side view)

本計算で用いた Si(001)p(2×2)構造のスーパーセルを図Ⅱ.5.2 に示す。青丸がシリコン原子、赤丸が水素原子である。平面波基底を用いる場合の基本単位となるスーパーセルの大きさは、x,y 方向にシリコンの格子定数  $a_0=5.428 \text{ \AA}$  の 2 倍、z 軸方向に 4 倍である。原子配置はスーパーセル内に 5 層のシリコン原子層(40 個)を設定し、その最表面は 4 つのダイマーで構成されている。また真空層の部分は 11 原子層とっており、シリコン原子の最下層は水素により終端化している。このモデルに対して、平面波展開法による第一原理分子動力学シミュレーションを用いて表面原子の幾何学的位置と電子状態を計算した。

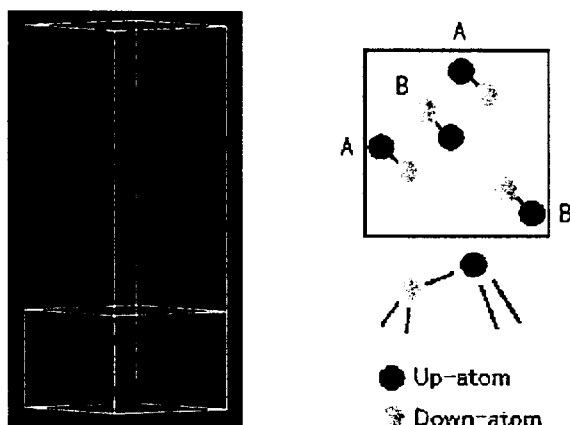


図 II.5.2 計算に用いた Si(001)p(2×2)構造のスーパーセル

第一原理分子動力学シミュレーションにより最適化された Si(001)p(2×2)表面の幾何学的構造の結果について述べる。このモデルでのシリコンダイマーの幾何学構造は図 II.5.2 にあるように交互のダイマーについて 2 通り(A および B)が得られた。図 II.5.3 にそれらのシリコンダイマーの幾何学構造を示す。A のシリコンダイマーの原子間結合距離は 2.43 Å で、バックリング角は水平面から 18.2° であり、B のシリコンダイマーの原子間結合距離は 2.41 Å で、バックリング角は水平面から 17.6° であった。また、SR 光を使った Si(001)2×1 表面構造解析の研究報告から、シリコンダイマーの原子間結合距離は 2.37 ± 0.06 Å で、バックリング角は水平面から 20 ± 3° である[13]。これより、本計算結果を用いて STM 像の計算を行った。

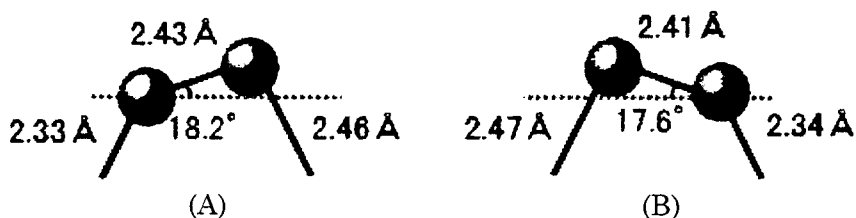


図 II.5.3 Si(001) p(2×2)表面の幾何学的構造

### 3.1.2 F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> の Si (001) 表面への解離吸着シミュレーション

本計算で用いた計算モデルは、Si(001)p(2×2)表面に Cl<sub>2</sub> あるいは F<sub>2</sub> を作用させて行った。Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> の初期位置は、それぞれ図 II.5.4(a), 図 II.5.6(a) (青丸：シリコン原子, 橙丸：Cl 原子, 黄丸：F 原子, 赤丸：水素原子, 白色：電子密度分布)に示すようにシリコンダイマーの上側の原子から 2.5 Å の上の所に Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> 分子の片方の原子を配置し、Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> 分子に鉛直方向と水平方向にそれぞれ 10° の傾きをもたせて配置した。この位置から分子動力学により 1 ステップ 2fsec の間隔で、Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> 分子をシリコンダイマーに作用させた。なお、このときの Cl, F の被覆率は 0.25 となる。

まず、Cl<sub>2</sub> 分子の Si(001)表面への解離吸着シミュレーションの結果を示す。図 II.5.4(a) の状態から Cl<sub>2</sub> 分子がシリコン表面に徐々に近づいていき、図 II.5.4(b)に示すようにシリコンダイマーに近い方の Cl 原子とシリコンダイマーとが結合し始め、また Cl<sub>2</sub> 分子の Cl 原子間の結合が弱まっているのがわかる。さらに計算を進めていくと、図 II.5.4(c)にある

ように  $\text{Cl}_2$  分子がほぼ完全に解離する。それからさらに進めると、解離したもう一つの原子もシリコンダイマーの下側のシリコンダイマーと結合する(図 II.5.4(d))。このように第一原理分子動力学シミュレーションから  $\text{Cl}_2$  分子が  $\text{Si}(001)p(2 \times 2)$  表面のシリコンダイマー上に解離吸着することがわかる。

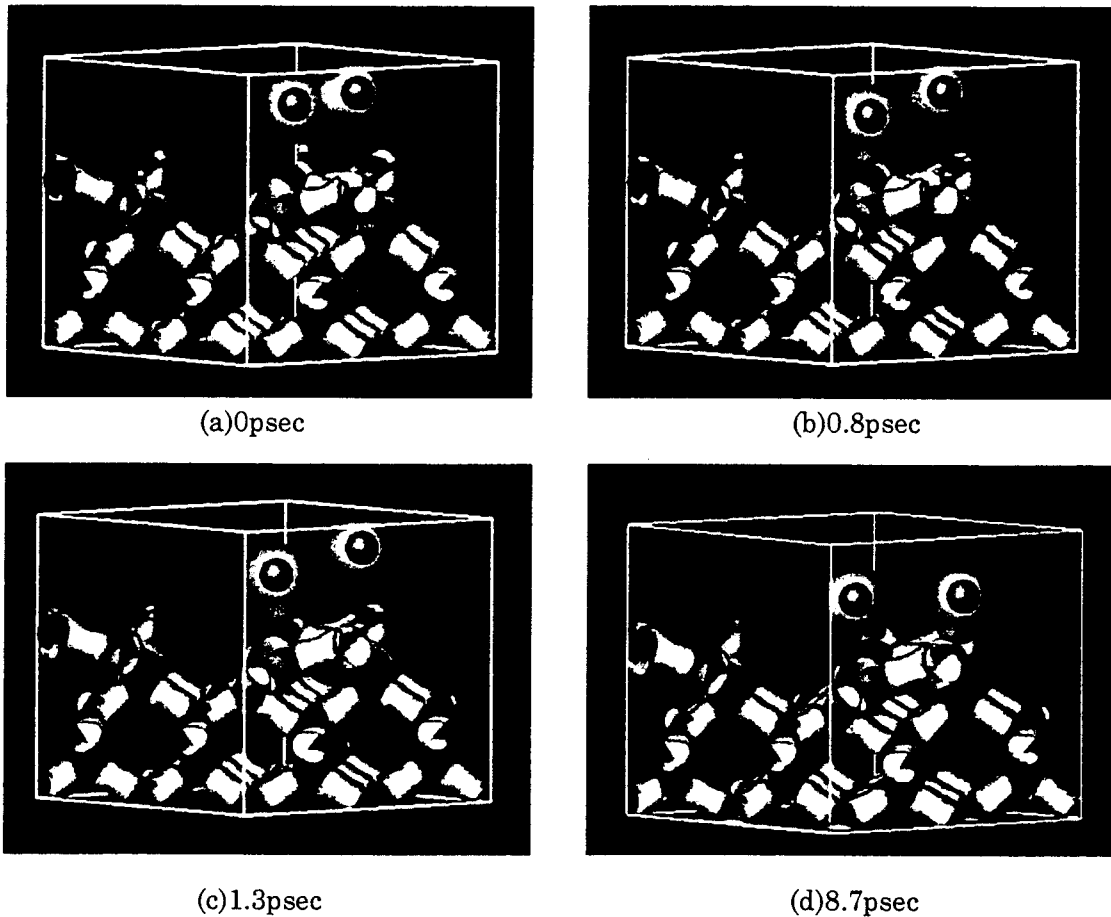


図 II.5.4  $\text{Si}(001)2 \times 1$  表面への  $\text{Cl}_2$  分子の解離吸着シミュレーション結果  
(青丸：シリコン原子，橙丸：Cl 原子，白色：電子密度分布)

また、シリコンダイマーの下側のシリコンダイマーは徐々に上昇し、最終的に  $\text{Cl}_2$  が解離吸着したシリコンダイマーは水平になって安定しているのがわかる。このとき、シリコンダイマーおよび  $\text{Cl}_2$  分子の各原子の位置関係を明確にするために、時間経過に対する各原子の  $z$  座標の変化のグラフを図 II.5.5 に示す。横軸が経過時間(psec)で、縦軸は各原子の  $z$  座標(Å)である。白抜きはシリコン原子で、黒抜きは Cl 原子であり、丸と三角は相互作用し合う原子を示す。 $\text{Cl}_2$  は徐々にシリコンダイマーに近づいていき、下側の Cl 原子が先に結合し、もう片方の Cl 原子もシリコン原子と結合して、シリコンダイマーは水平になっていくのがわかる。

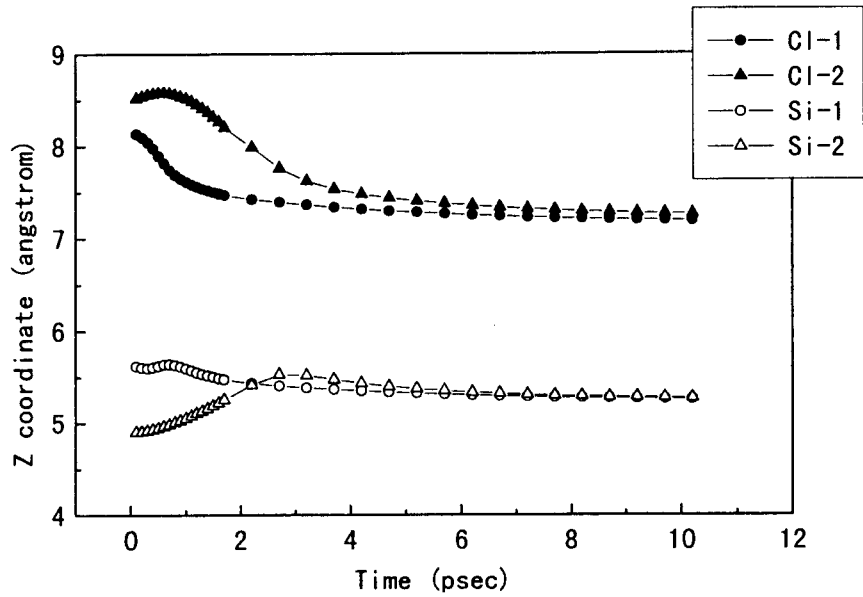
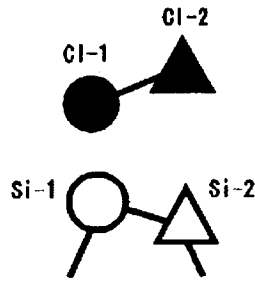


図 II.5.5 時間経過に対する各原子(Cl,Si)の z 座標の変化

次に、図 II.5.6 に  $F_2$  分子の  $Si(001)p(2 \times 2)$  表面への計算機シミュレーションの結果を示す。また、時間経過に対する各原子の z 座標の変化のグラフを図 II.5.7 に示す。 $Cl_2$  分子のときと同様に  $Si(001)$  表面のシリコンダイマー上で解離吸着することがわかる。しかしながら、 $F_2$  分子のときは図 II.5.6(c) および図 II.5.7 に示すように、 $Cl$  分子のときと比較して、 $F_2$  分子の下側の原子が結合した後、もう片方の  $F$  原子が下側のシリコン原子を上側のシリコン原子よりも引き上げて、結合するのがわかる。結合後、上昇したシリコン原子は下降していき、シリコンダイマーは水平になっていくことがわかる。

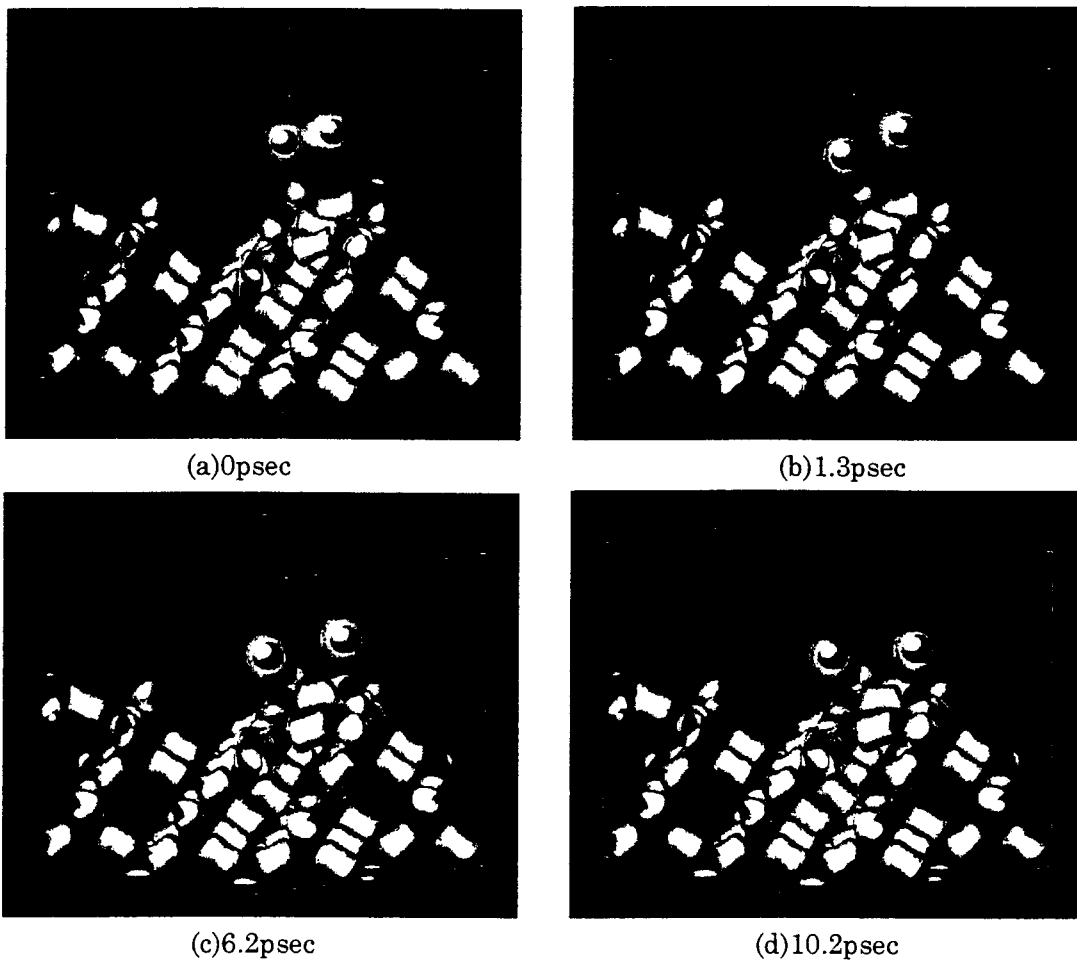


図 II.5.6 Si(001)表面の F<sub>2</sub> 分子の解離吸着シミュレーション結果  
 (青丸：シリコン原子，黄丸：F 原子，白色：電子密度分布)

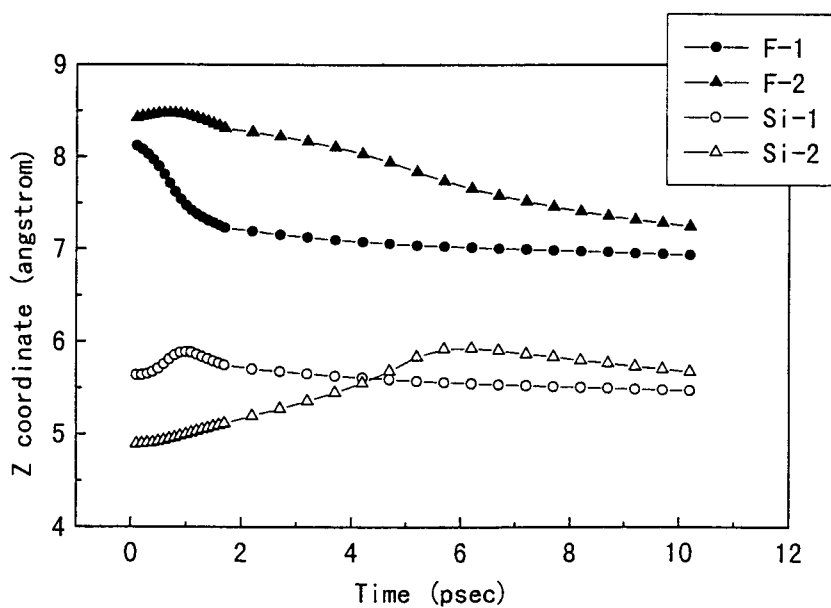
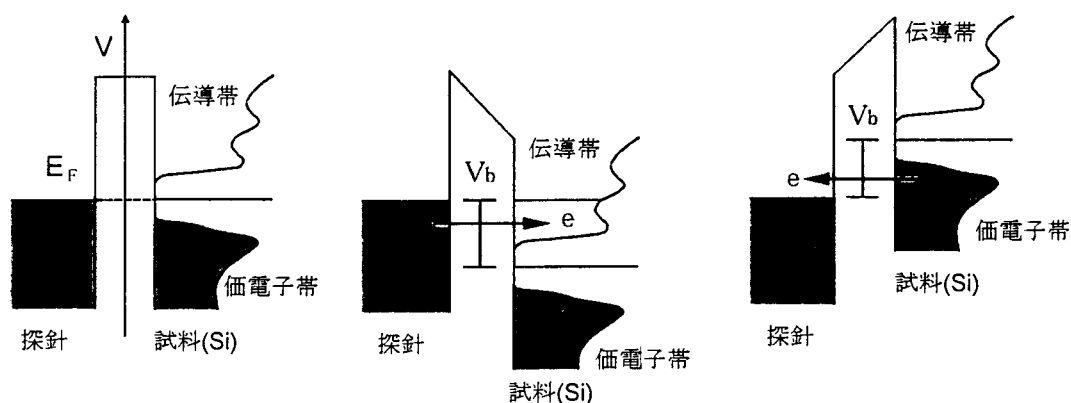


図 II.5.7 時間経過に対する各原子(F, Si)の z 座標の変化

### 3.2 F, Cl 吸着 Si (001) 表面の STM 像の計算機シミュレーション

#### 3.2.1 STM 像のシミュレーションの計算方法

これまでに二つの電極間に流れるトンネル電流は、模式的に図 II.5.8 に示すように考えられている。STM の系を想定すると、片側の電極をシリコン(観察試料)、もう一方の電極を金属(STM 探針)としておく。縦方向は電子に対するエネルギー準位で、それぞれの電極の局所状態密度を記している。また、横方向は電極間の距離を表し、2 電極間の距離はトンネル領域としておく。シリコン電極表面の局所状態密度は下側の領域が価電子帯で、バンドギャップを挟んで上側の領域が伝導帯である。金属電極表面の局所状態密度は一定であると仮定する。



(a) 試料バイアス電圧が零 (b) 試料バイアス電圧が正 (c) 試料バイアス電圧が負

図 II.5.8 トンネル電流の形成原理

今、両極間を電氣的に結線すると電子が移動し、フェルミレベル( $E_F$ )で熱力学的に安定する(図 II.5.8(a))。この状態から、シリコンの電圧を正にすると、図 II.5.8(b)にあるように金属電極側からシリコン電極側へ電子がトンネルし、シリコン電極表面の局所状態密度の  $E_F$  から印加した電圧までを積分したものに比例した量の電流が流れる。逆に、シリコンの電圧を負にすると、図 II.5.8(c)にあるようにシリコン電極側から金属電極側へ電子がトンネルし、シリコン電極表面の局所状態密度の  $E_F$  から印加した電圧までを積分したものに比例した量の電流が流れる。すなわち、探針-試料間に流れるトンネル電流は表面の局所状態密度に依存し、STM によって得られる像はトンネル電流が一定になるように探針を制御するので、その像は表面の局所状態密度の等状態密度面を反映したものとなる。

しかしながら、厳密に考えると試料表面の局所状態密度は表面からの高さによりその等状態密度面の形状が異なり、また実験結果から探針-試料間の距離は  $10 \text{ \AA}$ であることを考慮に入れると、 $10 \text{ \AA}$ の位置での試料表面の局所状態密度の等状態密度面は実際の STM 像を反映したものであるとは言い難い。そこで、本研究では STM におけるトンネル電流に対して、以下のようなモデルを考え、それを基に STM 像の計算機シミュレーションを行った。

STM 探針と観察試料との間に流れるトンネル電流  $I(x,y)$ は、図 II.5.9 に示すように STM 探針の先端原子と観察試料との間のそれぞれの局所状態密度(赤線の部分)が寄与していると考えられる。



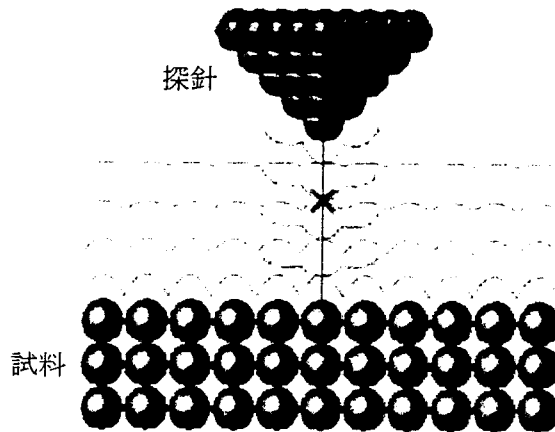


図 II.5.9 STMにおけるトンネル電流形成のモデル

今、観察試料にバイアス電圧  $V$  を印加したとき、図 II.5.9 の×印の点  $z$  を考える。このとき試料と探針の電子のエネルギーが等しくなる準位での局所状態密度は、試料および探針それぞれ

$$\rho_s(x, y, z, E_F - eV + \epsilon) \quad (1)$$

$$\rho_t(z, E_F + \epsilon) \quad (2)$$

と表される。ここで、表面の局所状態密度  $\rho(x, y, z, E)$  はエネルギー  $E$  をもった電子が点  $(x, y, z)$  に存在する確率を表している。なお、トンネル電流形成に関わる探針の局所状態密度は先端原子の中心位置のみを考慮する。電子は試料側から探針側へ、あるいは探針側から試料側へ移動するので、その移動する量はあるエネルギー準位で、

$$\rho_s(x, y, z, E_F - eV + \epsilon) \cdot \rho_t(z, E_F + \epsilon) \quad (3)$$

に比例したもので表せる。これが×印の点で、フェルミレベルから  $eV$  まで状態密度を積分した分が移動するので、

$$\int_0^{eV} \rho_s(x, y, z, E_F - eV + \epsilon) \cdot \rho_t(z, E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (4)$$

となる。さらに、この×印の点が試料表面 ( $z=0$ ) から探針先端 ( $z=d$ ) までであるので、その間の距離  $d$  を  $z$  方向に積分すると、

$$I(x, y) \propto \int_0^d \int_0^{eV} \rho_s(x, y, z, E_F - eV + \epsilon) \cdot \rho_t(z, E_F + \epsilon) d\epsilon dz \quad (5)$$

のように、トンネル電流を近似的に表すことができる。

ただし、このモデルに関する注意点としては以下のようなことが挙げられる。

- 1) トンネル確率のバイアス依存性を考慮していない
- 2) STM 探針と観察試料との間の相互作用を含めていない
- 3) 電界の効果を含めていない

このモデルを基にして、STM 像のシミュレーションを行うにあたり、今回の報告では探針の局所状態密度をエネルギーに対して一定とし、また距離に対して探針先端から指数

関数的に減少すると仮定する。すなわち、トンネル電流  $I(x,y)$  は次のような式になる。

$$I(x,y) \propto \int \int_V \rho_s(x,y,z, E_F - eV + \epsilon) \cdot \exp(\alpha z) d\epsilon dz \quad (6)$$

上記に示したトンネル電流のモデルに従い、3.1 で計算した結果から、STM 像のバイアス電圧による見え方の変化と局所状態密度についてのシミュレーションを行う。なおフェルミレベルは価電子帯の最高準位と伝導帯の最低準位との中間の所とする。また、探針の位置は試料表面から 5~6 Å の位置とする。

### 3.2.2 Si(001)<sub>p</sub>(2×2) 清浄表面の STM 像の計算機シミュレーション

図 II.5.10 に Si(001)<sub>p</sub>(2×2) 構造の STM 像のシミュレーション結果を示す。まず、価電子帯側の結果であるが、図 II.5.10(a) は試料バイアス電圧  $V_s = -1.0V$ 、(b) は  $V_s = -2.0V$  のときにあたる。どちらの場合もシリコンダイマーの上側に位置しているシリコンダイマーのみが確認でき、もう片方の原子は確認できない。次に伝導帯側について、図 II.5.10(c) は  $V_s = +0.6V$ 、(d) は  $V_s = +1.2V$ 、(e) は  $V_s = +2.0V$  のときの計算結果である。まず +0.6V のときシリコンダイマーの両方の原子が確認でき、片方が大きく(すなわち明るい)、もう片方が小さい(薄暗い)。また、価電子帯側と比較すると明るく見えるほうが反転しているのがわかる。つまり、+0.6V 付近ではシリコンダイマーの上側の原子よりも下側の原子の方が明るく見える。続いて、+1.2V のときではシリコンダイマーの両原子が対称的に見えてくる。さらに、+2.0V になると +0.6V のときと明るく見えている原子が反転している。すなわち、伝導帯側では電圧が上がるにつれ、シリコンダイマーの上側の原子の電荷密度が大きくなっていくことを意味している。

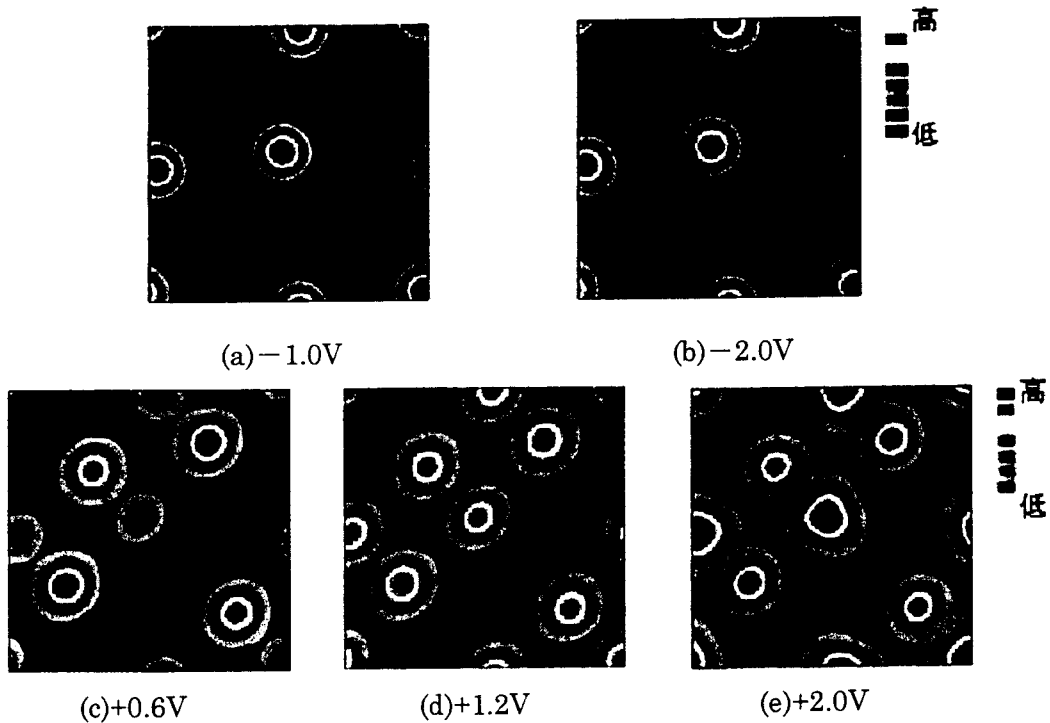


図 II.5.10 Si(001)<sub>p</sub>(2×2) 構造の STM 像のシミュレーション結果

これより価電子帯側では明るい方の原子が、幾何学的にダイマーの上側の原子であり、そのように観察されることが予測される。また伝導帯側では試料電圧の低いとき(+0.6V ~+1.1V 付近)、幾何学的に下側の原子の方が明るくなり、価電子帯側での見え方と異なることがわかる。試料バイアス電圧が+1.2V~+1.5V 付近ではダイマーの両原子が対称的に観察され、さらに試料電圧を上げると(+1.5V 以上)明暗が反転するのがわかる。このように、第一原理分子動力学シミュレーションから表面原子の幾何学的構造と電子構造との関係が明らかになり、STM 像の解釈には注意を要することを示している。

### 3.2.3 F, Cl 吸着 Si(001) 表面の STM 像の計算機シミュレーション

図 II.5.11 に Cl 吸着 Si(001)表面(被服率 1)の STM 像のシミュレーション結果を示す。これは価電子帯側( $V_s = -2.5V$ )のときの結果である。この結果から、Cl が吸着することによって Si(001)表面のシリコンダイマーは個々の原子に分離して STM 観察されると考えられる。また、F 吸着についても同様の結果である。



図 II.5.11 Cl 吸着 Si(001)表面(被服率 1)の STM 像のシミュレーション結果  
(価電子帯側 :  $V_s = -2.5V$ )

以上、第一原理分子動力学シミュレーションから STM 像のシミュレーションを行い、表面の幾何学的構造と電子構造との関係が明らかになり、本手法で STM 像を予測することが有効であると考えられる。

#### 4. 金属吸着 Si (001) 表面の局所状態密度のシミュレーション

本研究の目的は、第一原理分子動力学法に基づいた計算により、Si(001)表面、及びその表面に金属原子が吸着したときの局所状態密度をあらかじめ求めておいて、後程 STM/STS 測定で得られた局所状態密度と比較することにより、Si(001)表面における吸着元素の同定を行うものである。

第一原理計算では、計算対象となる物質の原子の種類、属性のみを計算の入力とし、それ以外はなんら経験的なパラメータを含むことなく、設定された原子系における電子の量子力学的状態を求めることができる。しかし、結晶は膨大な数の原子の集まりであり、各原子が数個から数十個の電子を持つような系であるから、これを完全に扱うことはもともと不可能である。ここでは、局所密度近似、平面波基底、擬ポテンシャル、スーパーセル法などの計算手法を用いて、量子力学的計算を行い局所状態密度を求めた。以下に、局所状態密度 (Local Density of States; LDOS) の導出手順について説明しておく。

まず、結晶中の電子状態を決定する一電子シュレディンガー方程式(Kohn-Sham 方程式)(1)(2)を導き出す。

$$H\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

この Kohn-Sham 方程式である(1),(2)式を解くことによって、真の固有関数と電子状態を得ることができる。また、ハミルトニアン  $H$  は結晶中の様々なポテンシャル、エネルギーから成り立っており、作成には対象となる結晶の電荷密度  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}^{(\alpha)}(\mathbf{r})|^2$  が必要であるため、適当な初期電荷密度を作成して計算の入力とする。

次に、(7)式を解いて固有関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  を求め、それを用いて新たな電荷密度  $\rho(\mathbf{r})$  を構成し、その電荷密度を再度入力としてハミルトニアンを求め、(7)式を解く。この操作を、入力する  $\rho(\mathbf{r})$  と出力された  $\rho(\mathbf{r})$  とが十分な精度で一致するまで繰り返す。このようなセルフコンシステントな計算によって、真の固有値  $\varepsilon_i$ 、固有関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  と電荷密度  $\rho(\mathbf{r})$  を求めることができる。

なお、電荷密度を導出するためには第一ブリルアンゾーン内のすべての  $\mathbf{k}$  point における波動関数について、電子の存在確率を積分する必要があるが、この積分は非常に困難であるため、special  $\mathbf{k}$  point 法[14]によって精度良く近似する。すなわち、本研究で扱う Si(001)構造の場合、スーパーセルのサイズを  $L_x, L_y, L_z$  とすると、

$$\mathbf{k} = 2\pi \left( \frac{1}{4L_x}, \frac{1}{4L_y}, \frac{1}{4L_z} \right) \quad (9)$$

の波数ベクトルだけについて計算を行えば、全ての波数ベクトルについて計算した結果に対して精度良く近似することができる。

以上に示した方法により、固有値  $\varepsilon_i$  と、平面波によって展開した固有関数  $\Psi_i(\mathbf{r})$  を得ることができる。得られた結果から空間各点での LDOS は以下の式で求められる。

$$\rho(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (10)$$

(10)式では、 $\delta$  関数を用いているので、LDOS は線で表現されることになる。そこで、各エネルギー準位にガウス型の分布で幅を持たせて(11)式のように表記することにする。

$$\rho(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \exp\{-a(\varepsilon - \varepsilon_i)^2\} \quad (11)$$

ここで、 $a$  はガウス分布の幅を決めるパラメータである。また本計算では、先程述べた special  $\mathbf{k}$  point 法を用いて電荷密度を求め、その電荷密度を用いて第一ブリルアン領域内の 100 の  $\mathbf{k}$  ベクトルについて、(7),(8)式を解きそれぞれの固有値  $\varepsilon_{\mathbf{k}i}$  と固有ベクトル  $\Psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$  を求めている。そこで、各  $\mathbf{k}$  ベクトルについて和をとって(11)式は、

$$\rho(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_i |\Psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})|^2 \exp\{-a(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}i})^2\} \quad (12)$$

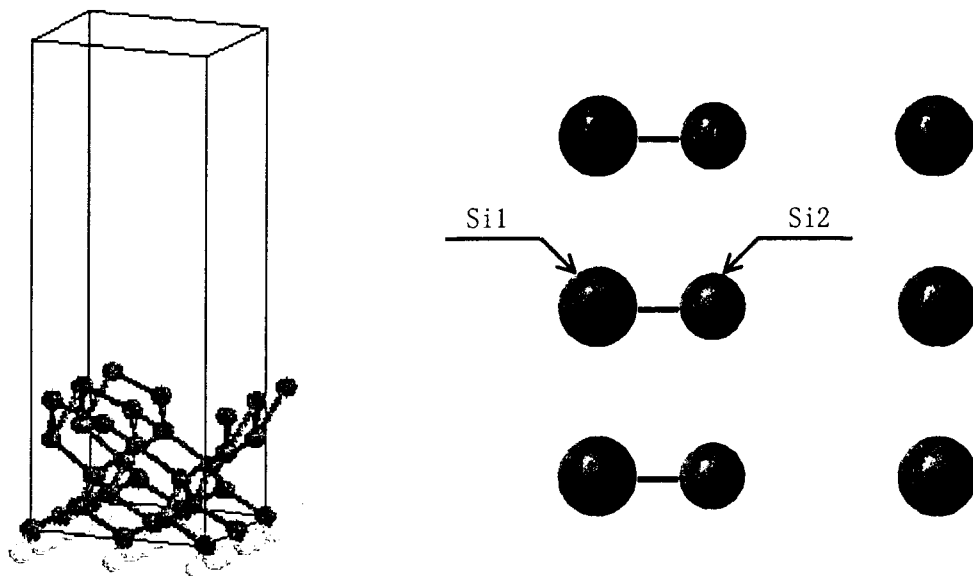
となる。これにより、空間各点での LDOS  $\rho(\varepsilon, \mathbf{r})$  を計算することが可能である。

以上に示した方法を用いて、Si(001)表面、及びその表面に金属原子が吸着したときの LDOS を求める。

#### 4.1 Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション

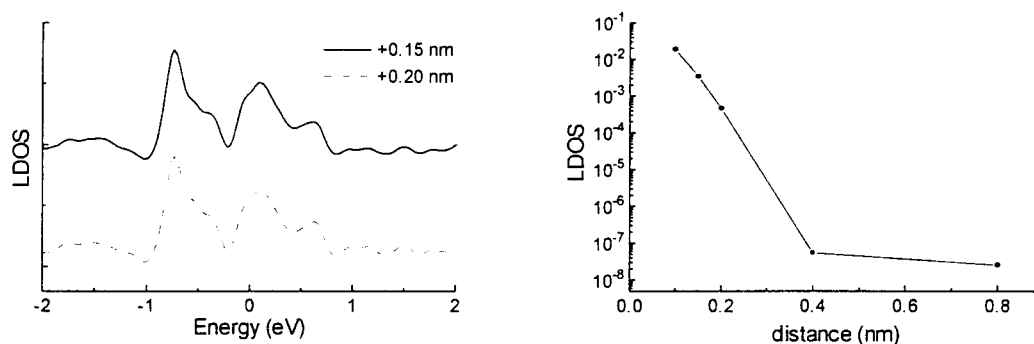
今回の計算に用いたシリコンのモデルは、Si(001)表面のシリコン原子数が 9 個で、これを 5 層積み重ねたシリコン層を持っている。真空層として、シリコン層の 3 倍の厚みを取りシリコン層と合わせてスーパーセルとした。なお、シリコン最下層のシリコン原子は 1 個につき 2 本の手が余っているため水素原子で終端化した。表面第一層のシリコンダイマーは非対称であるとし、そこから第三原子層までを分子動力学によって動かして構造緩和を行った。また、固有関数を記述する平面波の基底数は  $x, y, z$  それぞれ 32,32,64 であり、カットオフエネルギーに直すと 41.4Ry に相当する。以上のことは、後で述べる Al、Cu が Si(001)表面に吸着した場合も同様である。

以下図 II.5.12 に、そのときのスーパーセルと Si(001)2×1 の表面モデルを示す。



図Ⅱ.5.12 平面波を用いた量子力学的計算に用いるスーパーセル  
および Si(001)2×1 表面モデル

まず、LDOS の試料表面からの距離依存性を調べる。一般に LDOS は試料表面からの距離が大きくなるにつれて、指数関数的に減少すると言われている。そこで、試料表面からの距離を変えて各距離に対する LDOS を計算した。その結果を図Ⅱ.5.13に示す。左の図は、試料表面から 0.15nm, 0.2nm のときの LDOS である。通常、試料表面から遠ざかると LDOS の絶対値は急激に減衰するが、ここでは 0.2nm の距離の各エネルギーでの LDOS の値を増幅して、両者の LDOS の形状が比較しやすいように表示している。右の図は、あるエネルギーレベルにおいて、試料表面からの距離に対する LDOS の値をプロットしたものである。



図Ⅱ.5.13 LDOS の試料表面からの距離依存性

左図を見ると、試料表面からの距離が 0.15nm と 0.2nm では、LDOS の形状はほとんど同じである。また、右図を見ると、縦軸が log スケールである事に注意すると、試料表面からの距離が 0.8nm のときを除いて、LDOS の値がほぼ指数関数的に減少していることがわかる。本計算は、スーパーセル法を用いているため、シリコン層の最下層のシリコンを終端化するために用いた水素原子がスーパーセルの天井に存在する。そのため、試料表面からの距離が 0.8nm のときは、LDOS を計算したその点が水素原子の LDOS の影響を受けていると考えられる。

次に、Si(001)2×1 表面上の非対称ダイマーの中心(上図の Si1-Si2 の中心)と、ダイマーとダイマーの間における LDOS の計算結果を図 II.5.14、図 II.5.15 に示す。ここで、フェルミレベルの位置が明らかでないため、HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)と LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)の間をフェルミレベルとした。以下、Al と Cu が表面に吸着した場合も同様である。また、ダイマーを構成する 2 原子は常温で、垂直方向にお互い逆向きに高速振動しているため、STM/STS で測定されるダイマーの電子状態は、上側のシリコン原子と下側のシリコン原子の電子状態を平均したものが得られると考えられるので、ダイマーの中心の LDOS として、Si1 と Si2 における LDOS を平均したものをを用いた。

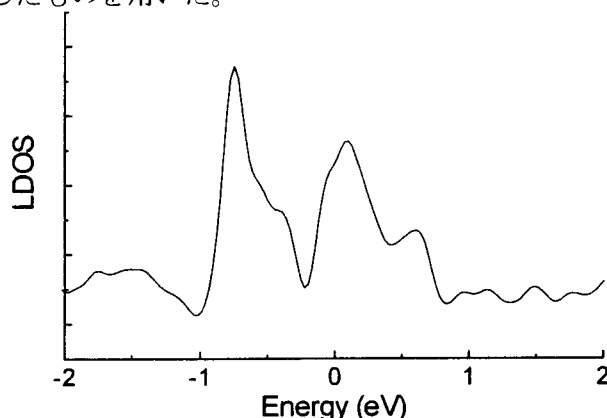


図 II.5.14 Si(001)2×1 の LDOS の計算結果 (ダイマーの中心)

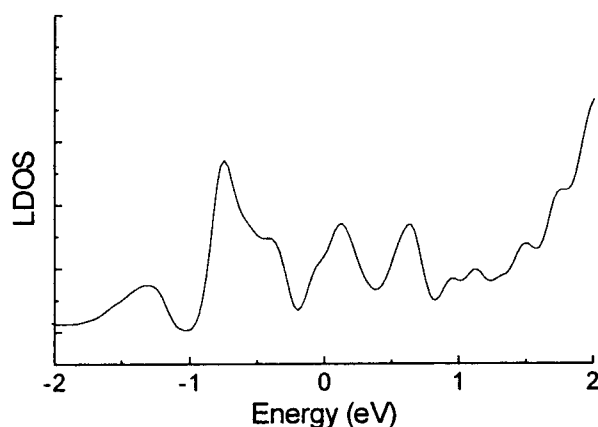


図 II.5.15 Si(001)2×1 の LDOS の計算結果 (ダイマー列間の中心)

他の章で詳しく述べるが、STM 測定において Si(001)2×1 面は、サンプルバイアスが負もしくは 1.2V までのときは、ダイマーを構成している二つのシリコン原子が一つの明るいかたまりとして観測されるが、サンプルバイアスが 1.2V をこえると、ダイマーを構成しているシリコン原子のうち一つのシリコン原子と、その隣のダイマーの一つのシリコン原子が一つの明るいかたまりとして観測される。図 II.5.14、図 II.5.15 を見ると、価電子帯及び伝導帯の底の方では、ダイマーの中心の LDOS の方が大きな値を持っているのに対して、1.0eV 以上では、ダイマー-ダイマー間の中心の LDOS の方が大きな値を持っている。流れるトンネル電流は、LDOS をエネルギーで積分したものに比例するので、これらのことから Si(001)2×1 面の STM 像を説明することができる。

次節では、本表面に Al が吸着したモデルでの LDOS を考える。

#### 4.2 Al 吸着時の Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション

Si(001)2×1 表面に Al が吸着した表面の構造は他者により解析が行われていて[15]、それに基づき Al の吸着位置を図 II.5.16 のように定め、Si(001)2×1 面のときと同様の計算手順で表面の構造緩和を行った。

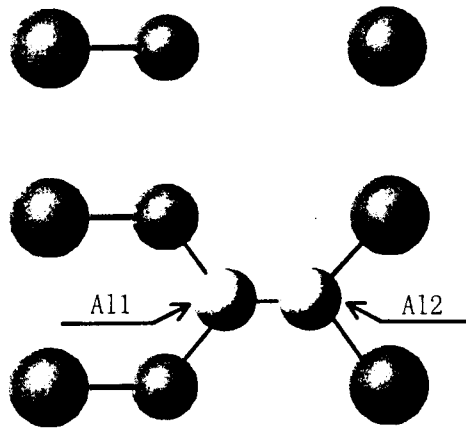


図 II.5.16 Al 吸着 Si(001)2×1 表面のモデル

次に、このモデルを用いたときの、Al ダイマーを構成する二つの Al 原子上(上図の Al1 と Al2)と Al ダイマー上(Al1 と Al2 の中間)、における LDOS の計算を行った。以下、Al1、Al2、Al ダイマー上における LDOS をそれぞれ図 II.5.17、図 II.5.18、図 II.5.19 に示す。



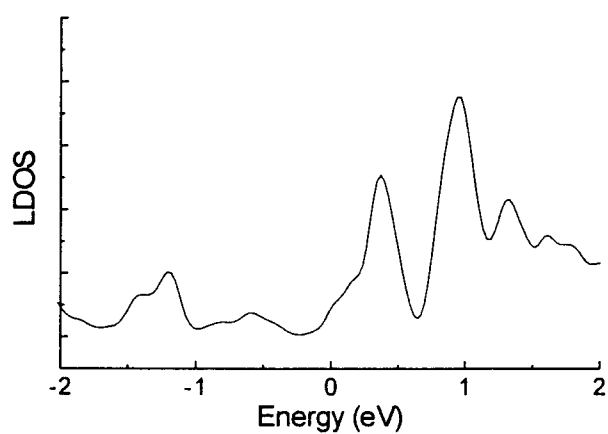


図 II.5.17 Al 吸着 Si(001)2×1 表面上の Al の LDOS の計算結果(Al1 上)

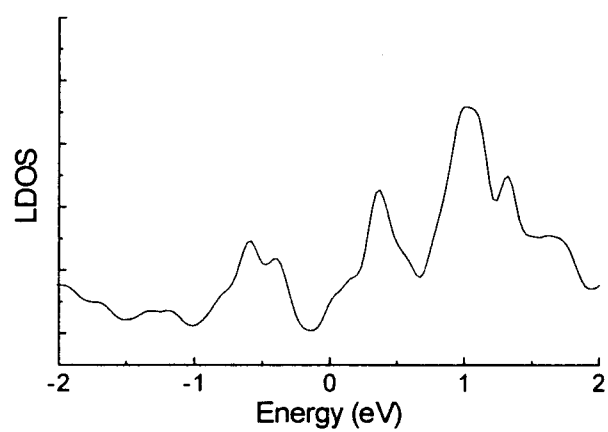


図 II.5.18 Al 吸着 Si(001)2×1 表面上の Al の LDOS の計算結果(Al2 上)

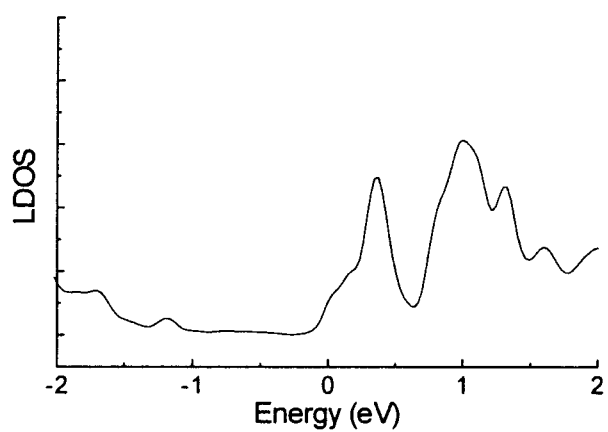


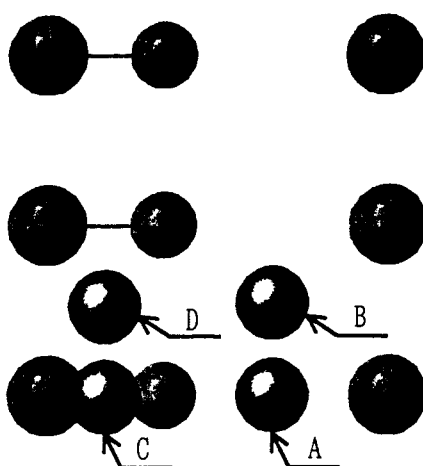
図 II.5.19 Al 吸着 Si(001)2×1 表面の Al ダイマー上の LDOS の計算結果  
(Al1 と Al2 の中間)

図II.5.17、図II.5.18を見ると、吸着 Al 原子上の LDOS は、2つの Al 原子について価電子帯の方で少し違いはあるものの、伝導帯の 0.4, 1.0eV あたりに同じようなピークが見られるなど、非常によく似ている。二つの LDOS とも、0.4eV あたりのピークは Al の  $3P_z$  軌道によるもの、1.0eV あたりのピークは Al の  $3s$  軌道と  $3P_z$  軌道によるものである。また、図II.5.19 を見ると同じ位置でピークが見られ、図II.5.17、図II.5.18 の結果と非常に似ていることがわかる。

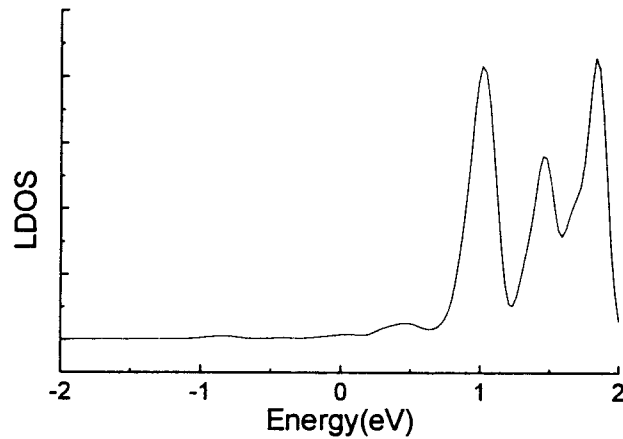
次節では、Cu が吸着したモデルでの LDOS を考える。

#### 4.3 Cu 吸着時の Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーション

引き続き、Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の LDOS の計算を行った。Cu の場合は、Al の場合と違って、Si(001)面への吸着構造が明らかにされていないために、モデルの最表面の、吸着可能性のある計 4ヶ所の各サイトそれぞれに Cu を吸着させて、その中で系の全エネルギーが最小になる位置を Cu の吸着位置であると仮定して LDOS の計算を行うことを試みた。その結果、図II.5.20 における 4つの吸着位置 A~D の中で、D が全エネルギーが最小であるため、この位置を Cu の吸着位置であるとする。Cu が吸着する位置の高さは、擬ポテンシャルのコア半径をもとに選んだ。ところが、Cu の場合は展開する電子が  $(3d)^{10}(4s)^1$  の計 11 個と多いうえに、遷移金属であるため、d 軌道の擬ポテンシャルが、Si, Al, H 原子のものに比べると非常に深くなっているため、計算がなかなか収束しないという欠点がある。ここでは、分子動力学によって動かす第三原子層までの全ての原子に加わる力が、 $4.12 \times 10^{-10} \text{N}$  以下になることを収束条件として計算を行った。以下図II.5.21 に、吸着 Cu 原子上の LDOS の計算結果を示す。



図II.5.20 Cu の Si(001)2×1 表面への吸着位置



図Ⅱ.5.21 吸着位置 D での Cu の LDOS

上の結果を見ると、+0.9、1.3、1.7(eV)あたりにピークが見られる。またこの表面上で、シリコンの非対称ダイマーを構成するシリコン原子上とダイマーの中心において、同じく LDOS を求めたところ、吸着 Cu 原子に近い位置ほど同じようなピークが見られた。

しかし、実際は Cu の Si(001)表面上への吸着構造が明らかになっておらず、実験による LDOS と比較を行うには、さらに吸着のメカニズムを解明して計算を行う必要があると考えられる。

Ⅱ.5.6 項で後述するように、現在 STM/STS を用いた金属吸着時の Si(001)2×1 表面の観察も試みている。この実験を行う前に、異種の金属原子が Si(001)2×1 表面と結合した時に異なった局所状態密度をとることをシミュレーションによって明らかにしたので、本手法を用いた極微量元素分析法の可能性が示せたと考えている。

## 5. STM/STS による F, Cl 吸着 Si (001) 表面の観察

### 5.1 STM/STS 実験方法

#### 5.1.1 超高真空 STM/STS 装置

実験に用いた STM 装置は日本電子(株)製の JSTM-4500XT である。この STM 装置は  $10^{-8}$ Pa の超高真空での測定可能である。最初に、この装置の性能について述べる。この STM 装置は、 $2 \times 2 \text{nm}^2$  から、 $300 \times 300 \text{nm}^2$  の範囲で計測を行うことができ、装置の横分解能は  $0.14 \text{nm}$ 、縦分解能は  $0.01 \text{nm}$  である。本装置の外観図を図 II.5.22 に示す。

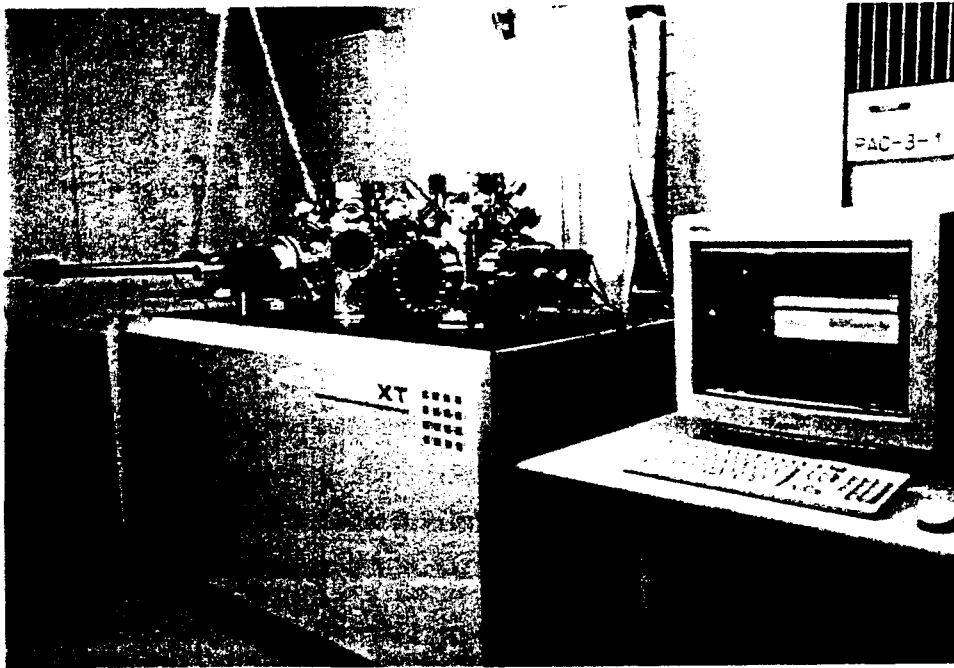


図 II.5.22 STM 装置の外観図

次に、STM 装置の構成について述べる。STM 本体は STM 制御部、像観察室、試料処理室、試料交換室、搬送機構、防振系などから構成されている。図 II.5.23 中の番号は、以下に述べる番号と対応している。

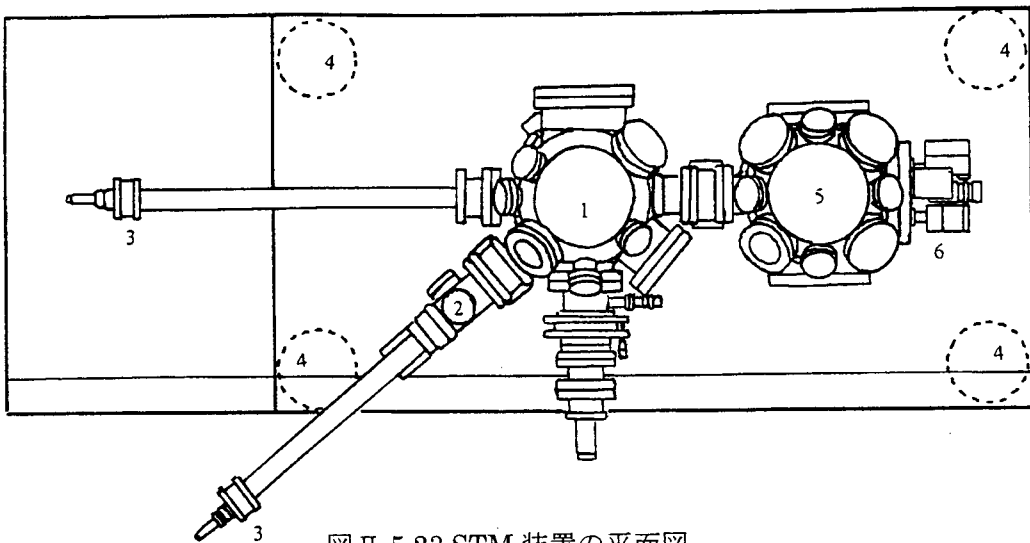


図 II.5.23 STM 装置の平面図

- (1) 試料処理室には、試料ホルダー、探針ホルダーのパーキング機構(試料、探針を各々三つずつパーキングしておくことができる)が組み込まれている。さらに、試料処理室では、試料に対する種々の前処理を行う。
- (2) 試料交換室は、大気圧から試料処理室へ試料及び探針を送り込む際に、予備排気を行うためのチャンバーである。予備排気はロータリーポンプ、ターボポンプにより行われる。ここで  $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$  以下に圧力を下げてから試料及び探針を試料処理室へ導入する。
- (3) 搬送機構は磁石を利用して試料や探針を像観察室、試料処理室内部に送り込み、所定の位置で着脱するための機構である。
- (4) 防震機構は、図 II.5.23 に示すように STM 除震台の四隅に取り付けられている。各防震台にジンバルピストンを設置して x, y 方向の振動を抑えた結果、STM 装置の固有振動数は約 1.0Hz になっている。
- (5) 像観察室の内部には STM 制御部が組み込まれており、実際に STM/STS の測定を行うための場所である。
- (6) STM 制御部は実際に計測を行うための装置で、この装置に探針及び試料をセットすることにより STM/STS の計測を行う。

次に、排気系の概要図を図 II.5.24 に示す。

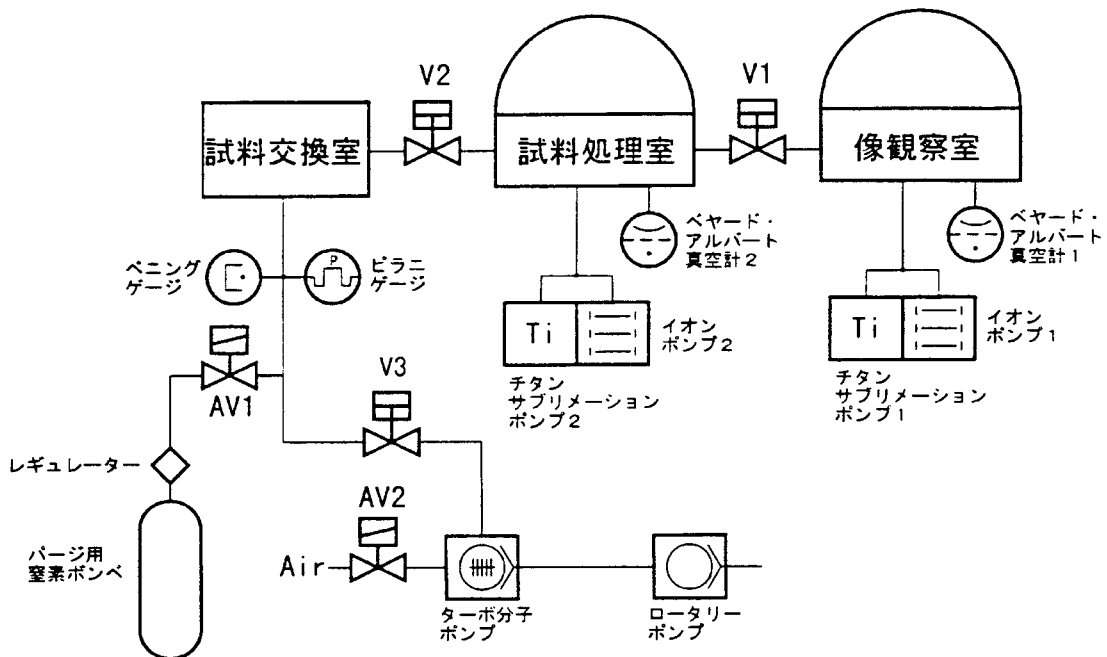


図 II.5.24 STM 装置の排気系

各ポンプの排気速度は、ロータリーポンプは  $100 \text{ l/min}$ 、ターボポンプは  $240 \text{ l/sec}$  であり、試料処理室及び像観察室にあるイオンポンプは  $200 \text{ l/sec}$ 、チタンサブリメーション

ンポンプは 1600 ℓ/sec である。最終的に  $10^{-8}$ Pa オーダーまで圧力を下げることができる。実験では、 $2 \times 10^{-8}$ Pa 以下になるまで排気した。イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプはそれぞれ像観察室、試料交換室の下に設置されている。

### 5.1.2 ハロゲンガス吸着チャンバー

本実験では Si(100)表面にハロゲンガス(フッ素、塩素)を作用させるが、このとき超高真空 STM チャンバーにハロゲンガスを直接導入すると、STM チャンバーを汚染する恐れがある。そこで本研究を行うにあたり STM チャンバーに別途、Si(001)表面にハロゲンガスを作用させたためのハロゲンガス吸着チャンバーを取り付けることが必要となる。このハロゲンガス吸着チャンバーは、以下のポイントを考慮して装置を設計製作した。

- (1)ハロゲンガス吸着チャンバー内を超高真空に出来ること(ターボ分子ポンプおよびイオンポンプの選定)
- (2)STM チャンバー内から試料を取り出すためのトランスファーロードが装備されており、その先端部に試料をつかむチャックを有すること
- (3)ハロゲンガスを微量導入できること(バリアブルリークバルブの選定)。
- (4)ハロゲンガスの充填容器(サンプルシリンダー)を有すること

上記(1)~(5)について、以下にその詳細を述べる。

#### (1)超高真空( $10^{-10}$ Torr 台)ハロゲンガス吸着チャンバーの製作について

ハロゲンガス吸着チャンバー内を  $10^{-10}$ Torr 台の超高真空にする理由は、できるだけ不純物のない環境でハロゲンガスを試料に作用させること、および試料の出し入れを行う際に STM チャンバーの真空度を落とさないようにするためである。それには到達圧力が  $10^{-10}$ Torr 台を達成できる性能をもつターボ分子ポンプ並びにイオンポンプとハロゲンガス吸着チャンバーの内面処理が重要である。

#### (a)ターボ分子ポンプの選定

STM 装置に取り付けるため、出来るだけ小型化を図ること。また軸受部分にグリースなどオイルを使用していると、揮発してハロゲンガス吸着チャンバー内を汚染する可能性があるため、オイルフリーであること。

#### (b)イオンポンプの選定

STM 測定時にはターボ分子ポンプを停止させるため、その間ハロゲンガス吸着チャンバー内を超高真空に維持するための振動のないポンプの必要である。

#### (c)ハロゲンガス吸着チャンバーの内面処理

ハロゲンガス吸着チャンバー(6 方管およびトランスファーロード)の内面を電解研磨し平滑にすることにより、ハロゲンガス吸着チャンバーの壁面に吸着しているガスを放出しやすくし、超高真空の達成を容易にさせる。

#### (2)トランスファーロードについて

超高真空を保持しながら、STM チャンバーから試料ハロゲンガス吸着チャンバーへと試料を移動させるために、現在 STM 装置に装備されているトランスファーロードと同等の直線移動性および回転運動性をもつトランスファーロードであること。

#### (3)バリアブルリークバルブについて

ハロゲンガスを微量( $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Torr 程度)導入するため、バリアブルリークバルブを使用する。ハロゲンガスのような腐食性ガスを導入するとき、シール部分が腐食され正しいガス導入が出来なくなる可能性があるため、シール部分には耐食性のある材質を用いているものを使用する。

#### (4) サンプルシリンダーについて

バリアブルリークバルブに取り付けるため、その容量が 10cc 程度であること。また、腐食性のハロゲンガスを充填するため、容器の内面は電解研磨を施していること。

これらのことをふまえて、ハロゲンガス吸着チャンバーの組立を行った。図 II.5.25 にハロゲンガス吸着チャンバーの組立図を示す。6 方管を中心部として、トランスファーロード、ターボ分子ポンプ(70 l/sec)、イオンポンプ(60 l/sec)、バリアブルリークバルブ(サンプルシリンダーを取り付ける)及び真空計を取り付けた。このようにセットしたハロゲンガス吸着チャンバーをゲートバルブを隔てて、STM チャンバーに取り付けた。

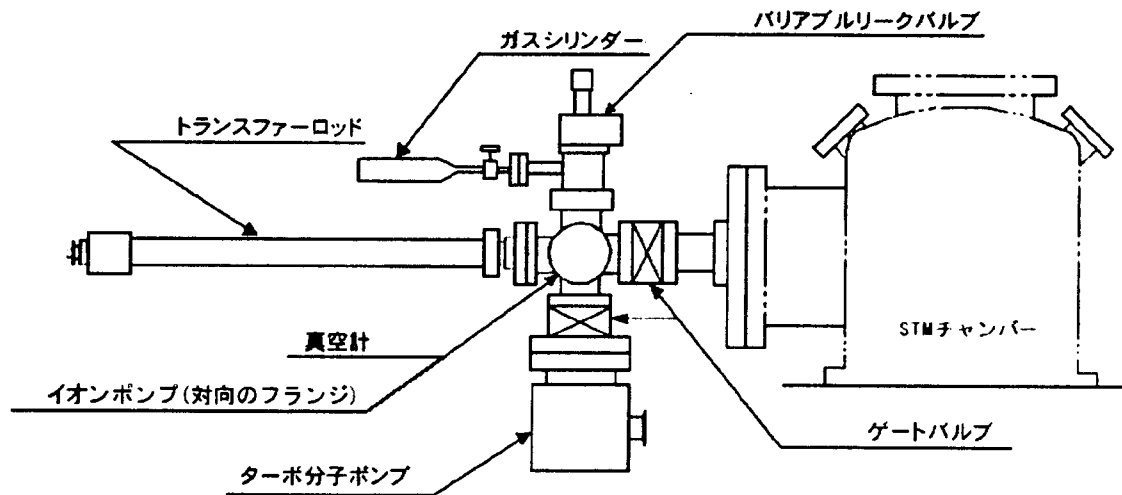


図 II.5.25 ハロゲンガス吸着チャンバーの組立図

#### 5.1.3 F, Cl 吸着 Si(001) 表面の作製

超高真空にしているハロゲン吸着チャンバーと STM チャンバーとの間のゲートバルブを開け、STM チャンバー内にある Si(001)2×1 清浄表面の試料をトランスファーロードで取り、ハロゲンガス吸着チャンバー内に移送して、ゲートバルブを閉じる。その後、バリアブルリークバルブを開け、サンプルシリンダーに充填しているハロゲンガス(2.5%Cl<sub>2</sub>-Ar, 1%F<sub>2</sub>-Ne)をハロゲンガス吸着チャンバー内に導入し、Si(001)2×1 表面にハロゲンガスを作用させて試料を作製する。このとき、バリアブルリークバルブによりハロゲンガスの導入圧力( $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Torr 程度)および導入時間を変えることにより、試料に作用させるハロゲンガスの吸着量を変えることができる。そして、ハロゲンガスチャンバーが超高真空に戻った後、ゲートバルブを開け、試料を STM チャンバーに戻して、ゲートバルブを閉じる。このようにして作製した試料を STM/STS 観察する。

## 5.2 Si(001)2×1 清浄表面の STM 観察

図 II.5.26 に Si(001)2×1 清浄表面の室温での STM 像を示す。図 II.5.26(a)は価電子帯側の STM 像で、(b)は伝導帯側での STM 像である。テラス上において価電子帯側では 2 個のシリコン原子からなるダイマーが  $\pi$  結合により 1 つの蕨型に観察され、それが並んでダイマー列を形成している。また、伝導帯側ではダイマーが  $\pi^*$  結合のため個々の原子に分離して観察される[8]。

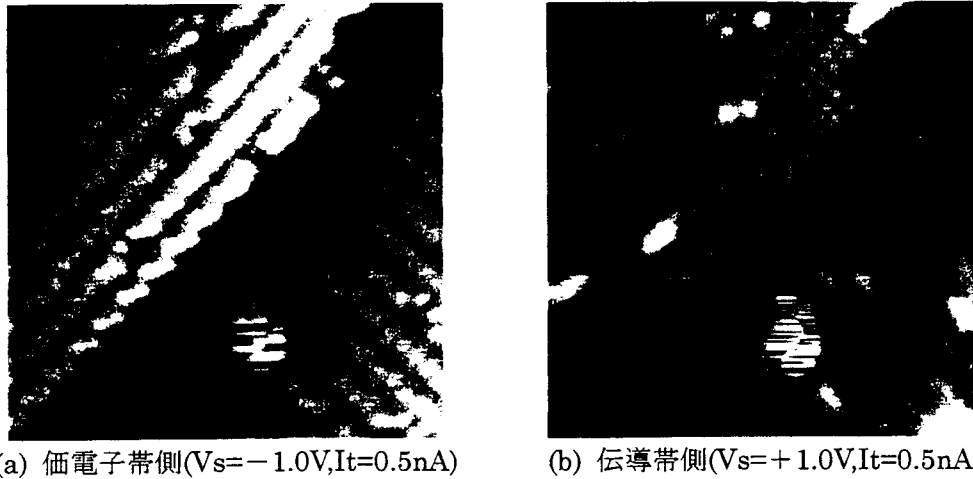


図 II.5.26 Si(001)2×1 清浄表面の室温での STM 像

このようにダイマーが対称的に見えるのは、室温において Si(001)2×1 清浄表面のダイマーの原子は熱的ゆらぎのために交互に上下振動するフリップフロップ運動をしているためである。一方、 $S_A$  ステップにおいては価電子帯側、伝導帯側共にジグザグ構造が観察される。これは室温においても  $S_A$  ステップのダイマーのフリップフロップ運動が小さいため、ほぼバックリングした構造をとっているためと考えられる。今、この  $S_A$  ステップに注目して、その試料バイアス電圧を変化させたときの STM 像の変化を観察する。

図 II.5.27 に試料バイアス電圧を変化させたときの  $S_A$  ステップの STM 像を示す。分かり易くするために、同じ場所でのシリコンダイマーに丸印を付けている。まず、価電子帯側のバイアス電圧での STM 観察結果であるが、図 II.5.27(a)は  $V_s = -1.0V$ 、(b)は  $V_s = -2.0V$  のときの STM 像である。どちらの場合もジグザグに観察され、シリコンダイマーの片方の原子は明るく観察されるが、もう片方の原子は観察されていないのが特徴である。次いで伝導帯側のバイアス電圧での STM 観察結果であるが、図 II.5.27(c)は  $V_s = +0.6V$ 、(d)は  $V_s = +1.2V$ 、(e)は  $V_s = +2.0V$  での STM 像である。 $V_s = +0.6V$  のとき、 $S_A$  ステップはジグザグに観察されている。すなわち、シリコンダイマーの片側は明るく、もう片方はそれより暗く原子が観察されている。ここで、価電子帯側の STM 像と比較すると、ジグザグ構造が反転しているのがわかる。続いて、試料バイアス電圧を  $V_s = +1.2V$  に上げるとジグザグ構造が対称的に見えてくる。さらに、試料バイアス電圧を  $V_s = +2.0V$  まで上げると再びジグザグ構造となるが、そのジグザグは  $V_s = +0.6V$  のときと比較して反転している。



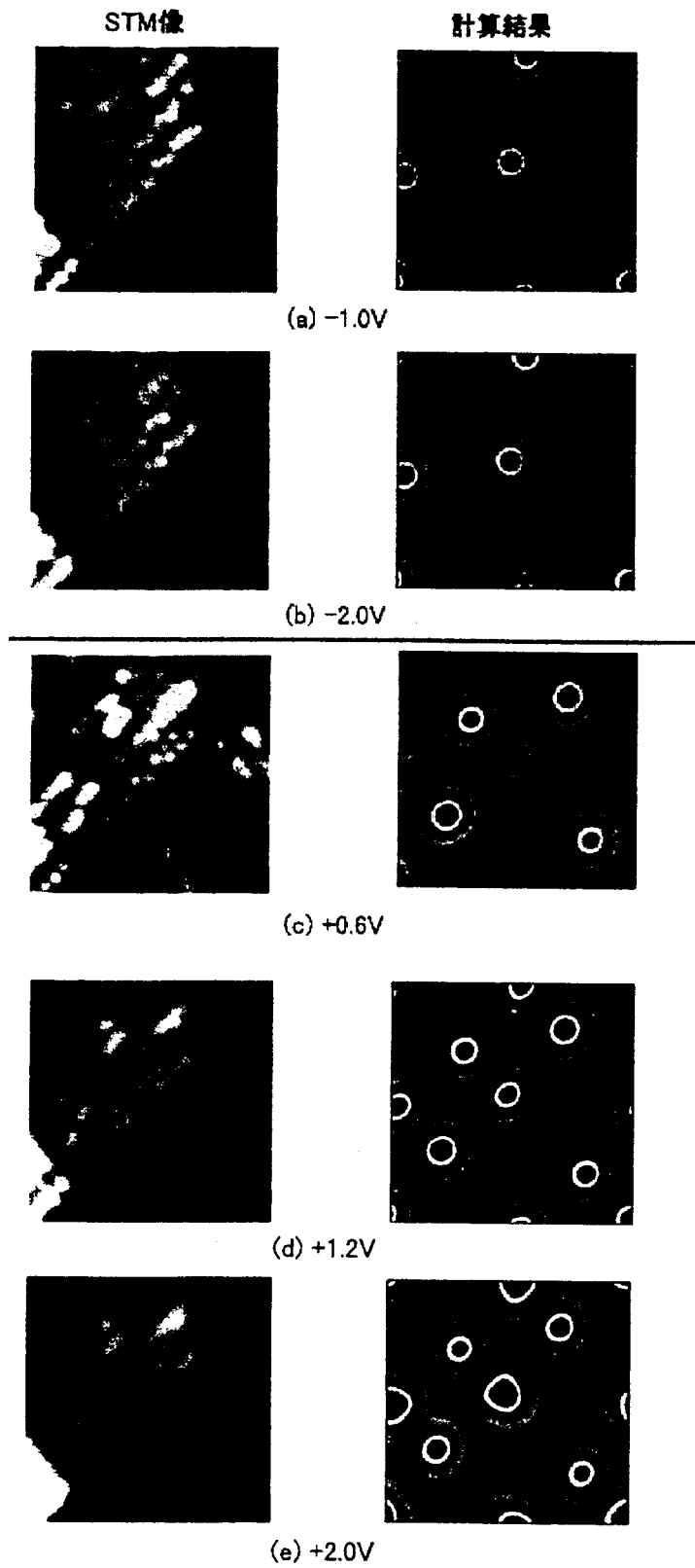


図 II.5.27 Si(001)2×1 清浄表面の S<sub>A</sub> ステップの STM 像  
およびその計算機シミュレーション結果

以上まとめると Si(001)2×1 清浄表面の  $S_A$  ステップにおいて室温では、価電子帯側では試料バイアス電圧を変化させても STM 像の見え方には大きな変化はないことがわかった。一方、伝導帯側では試料バイアス電圧を変化させると STM 像も変化していき、また価電子帯側と伝導帯側では STM 像の見え方が異なることもわかった。すなわち、STM 像は表面の電子構造を反映したものであり、STM 像から表面原子の幾何学的構造を正確に知ることはできないことを示している。そこで、量子力学の第一原理に基づく計算機シミュレーションから STM 像のシミュレーションを行い、表面原子の幾何学的構造と電子構造との関係を検討する。

Ⅱ.5.3 項で示したように、Si(001)p(2×2)表面について第一原理分子動力学シミュレーションにより計算し、それから STM 像のシミュレーションを行った結果と比較する(図Ⅱ.5.27)。まず価電子帯側での結果であるが、 $V_s = -1.0V$ 、 $-2.0V$  のときの STM 像とシミュレーション結果とを比較すると、どちらのバイアス電圧のときもシリコンダイマーの片方のシリコン原子のみが確認でき、もう片方の原子は確認できないという点が一致している。すなわち、価電子帯側では STM 像で明るく見えていた原子は、シリコンダイマーの上側の原子のダングリングボンドであると考えられる。つまり、価電子帯側では下側のシリコン原子に比べ上側のシリコン原子の方に電荷密度分布が強く偏っていると言える。次に伝導帯側について、 $V_s = +0.6V$ 、 $+1.2V$ 、 $+2.0V$  のときについて STM 像とシミュレーション結果とを比較する。 $V_s = +0.6V$  のときシリコンダイマーの両方の原子が確認できる点、片方が大きく(すなわち明るい)、もう片方が小さい(薄暗い)点が一致している。また、価電子帯側と比較すると、ダイマー原子の明暗の見え方が反転しており、このことはシミュレーション結果とも一致している。このことから、伝導帯側  $V_s = +0.6V$  の STM 像で明るく見えているのは、シリコンダイマーの下側に位置しているシリコン原子のダングリングボンドであると考えられる。つまり、 $V_s = +0.6V$  付近では下側のシリコン原子の方に電荷密度分布が偏っていると言える。続いて、 $V_s = +1.2V$  のときではシリコンダイマーの両原子が対称的に見えてくる。さらに、 $V_s = +2.0V$  になると  $V_s = +0.6V$  のときと明るく見えている原子が反転している。すなわち、伝導帯側では電圧が上がるにつれて、上側のシリコン原子に電荷密度分布が大きくなっていくことがわかる。このように、量子力学の第一原理に基づく計算機シミュレーションにより、実際の STM 観察の実験結果に対して、その解釈を補うことができる。

### 5.3 F, Cl 吸着 Si(001)表面の STM 観察

図Ⅱ.5.28 に  $Cl_2$  を解離吸着させた Si(001)表面のテラス上での STM 像を示す。これは価電子帯  $V_s = -2.5V$  での STM 像である。なお、価電子帯側で試料バイアス電圧が 0 から  $-2.0V$  の間では、電流を十分に検知するために探針が試料に近づきすぎて、探針が試料表面と作用するので STM 像の観察は困難であった。図Ⅱ.5.28 において明るい部分は Cl が吸着していないところで、暗い部分は Cl が吸着しているところと考えられる。Si(001)2×1 清浄表面ではダイマーが一体となって観察されていたが、Cl が吸着した Si(001)表面ではダイマーが個々の原子に分離して観察されるのがわかる。これはシリコンダイマーの  $\pi$  結合が、Cl がダングリングボンドに吸着することによりその  $\pi$  結合が弱くなったためと考えられる。

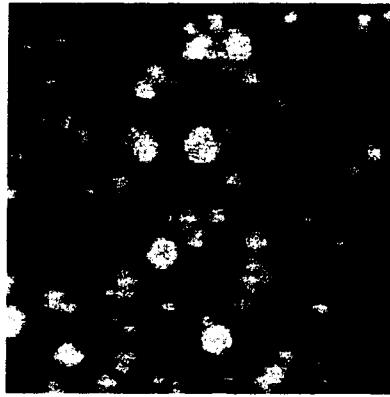


図 II.5.28  $\text{Cl}_2$  を解離吸着させた  $\text{Si}(001)$  表面の STM 像  
( $V_s = -2.5\text{V}$ ,  $I_t = 0.5\text{nA}$ ,  $7.5 \times 7.5\text{nm}^2$ )

次に  $\text{Cl}_2$  を解離吸着させた  $\text{Si}(001)$  表面の  $S_A$  ステップの STM 像を図 II.5.29 に示す。この STM 像は価電子帯側 ( $V_s = -2.5\text{V}$ ) のときのものである。清浄表面では II.5.26 にあったように、 $S_A$  ステップはジグザグであり、またシリコンダイマーの片方の原子だけが観察され、もう片方は原子として観察されなかった。それと比較して図 II.5.29 を見ると、シリコンダイマーは両方のシリコン原子が確認でき、対称的にかつ Cl 原子が分離して観察される。すなわち、 $S_A$  ステップにおけるシリコンダイマーに  $\text{Cl}_2$  が解離吸着することにより、バックリングしていたダイマーが水平になって、ダイマー原子が対称的に見えていると考えられる。

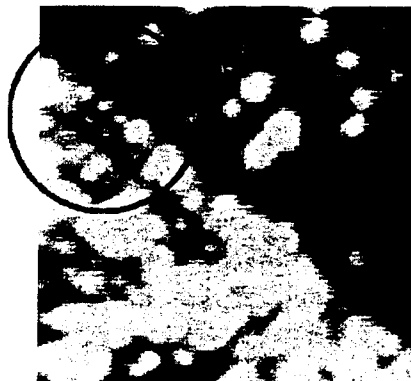
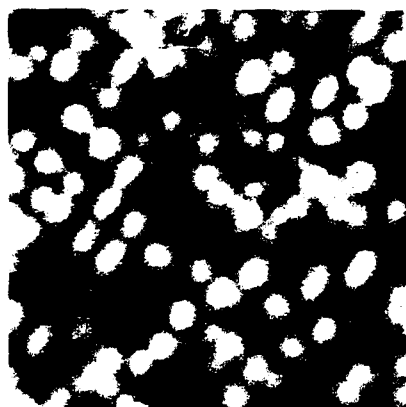


図 II.5.29  $\text{Cl}_2$  を解離吸着させた  $\text{Si}(001)$  表面の  $S_A$  ステップの STM 像  
( $V_s = -2.5\text{V}$ ,  $I_t = 0.5\text{nA}$ ,  $7 \times 7\text{nm}^2$ )

このことは II.5.3 項で示した計算結果と比較してみると、シリコンダイマーが個々に分離して見えること、さらに Cl が吸着することによりバックリングしていたダイマーが水平になることを示していると考えられる。

同様にして  $\text{F}_2$  を解離吸着させた  $\text{Si}(001)$  表面のテラス上および  $S_A$  ステップでの STM 像を図 II.5.30 に示す。この像は価電子帯  $V_s = -2.5\text{V}$  での STM 像である。 $\text{Cl}_2$  のときと同様に、シリコンダイマーが暗くまた個々の原子に分離して観察されている部分は F が吸着しているところと考えられ、また  $S_A$  ステップでも同様に、ジグザグに観察されていたシリコンダイマーは F が吸着することにより対称的に観察されている。



(a)テラス上



(b) $S_A$  ステップ

図 II.5.30  $F_2$  を解離吸着させたときの Si(001) 表面の STM 像  
( $V_s = -2.5V, I_t = 0.5nA, 7.5 \times 7.5nm^2$ )

以上のことから、 $Cl_2$  および  $F_2$  分子は Si(001)  $2 \times 1$  清浄表面のシリコンダイマー原子に解離吸着し、価電子帯側では  $Cl_2, F_2$  が吸着することによりシリコンダイマーは個々の原子に分離して STM 観察されることがわかった。さらに、 $S_A$  ステップのジグザグ構造をとるダイマー列が、 $F_2, Cl_2$  の解離吸着によりシリコンダイマーが水平になり、対称的に STM 観察されることもわかった。これより、STM 観察と第一原理分子動力学シミュレーションを合わせて比較することにより、STM 観察結果の解釈を明確にすることができた。

## 6. STM/STSによる金属吸着 Si (001) 2×1 表面の観察

### 6.1 STM/STSの原理と特徴

#### 6.1.1 STM/STSの原理

本研究では STM/STS で金属原子が吸着している位置の局所状態密度(Local Density of States; LDOS)を測定し、第一原理分子動力学に基づく、LDOS の計算結果との比較から、吸着金属元素の同定を行う。ここでは、その手法についてさらに詳しく説明を行う。

他者の報告によると、チップ先端の電子状態を s 波と仮定するとトンネル電流  $I$  は、チップ位置  $r_T$  での試料側の状態密度  $N(r_T, E)$  とチップー試料間に加えるバイアス電圧  $V$  を用いて、

$$I \propto \int_0^{eV} N(r_T, E) dE \quad (13)$$

と近似できる[16]。さらに、チップ位置での試料側の局所状態密度  $N(r_T, E)$  が、その試料表面上での固有の局所状態密度である  $N(E)$  とチップー試料間距離  $D$  を用いて、

$$N(r_T, E) = N(E)e^{-2\kappa D} \quad (14)$$

と近似できるとすれば(13)は

$$I \propto \int_0^{eV} N(E)e^{-2\kappa D} dE \quad (15)$$

と表すことができる。ただし  $e^{-2\kappa D}$  は透過係数と呼ばれ、これ以後  $T(E, D, eV)$  と表すことにする。まず、

$$I = c \int_0^{eV} N(E)T(E, D, eV) dE \quad (c: \text{定数}) \quad (16)$$

とにおいて、(16)式を  $V$  で微分すると、

$$\begin{aligned}
\frac{dI}{dV} &= c \frac{d}{dV} \int_0^V N(E)T(E, D, eV) dE \\
&= ce \frac{d}{dx} \left[ \int_0^V N(E)T(E, D, x) dE \right] \quad (eV = x \text{とする}) \\
&= ce \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, x)}{dx} dE + ce \left[ \frac{d}{dy} \int_0^V N(E)T(E, D, x) dE \right]_{y=x} \\
&= ce \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, x)}{dx} dE + ce \left[ \frac{d}{dy} [F(E)]_0^y \right]_{y=x} \quad \left( \int N(E)T(E, D, x) = F(E) \text{とする} \right) \\
&= ce \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, x)}{dx} dE + ce \left[ \frac{d}{dy} F(y) - \frac{d}{dy} F(0) \right]_{y=x} \\
&= ce \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, x)}{dx} dE + ce \left[ \frac{d}{dy} \int N(y)T(y, x) dy \right]_{y=x} \\
&= ce \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, x)}{dx} dE + ce [N(y)T(y, x) dy]_{y=x} \\
&= ce \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, x)}{dx} dE + ce N(x)T(x, x) \\
&= ce \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, eV)}{d(eV)} dE + ce N(eV)T(eV, eV)
\end{aligned}$$

となる。すなわち、

$$\frac{dI}{dV} = c \left( ceN(eV)T(eV, eV) + e \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, eV)}{d(eV)} dE \right)$$

となる。さらに、この式の両辺を  $\frac{I}{V} = \frac{c}{V} \int_0^V N(E)T(E, D, eV) dE$  で割ると、

$$\begin{aligned}
\frac{dI/dV}{I/V} &= \frac{c \left[ eN(eV)T(eV, D, eV) + e \int_0^V N(E) \frac{dT(E, D, eV)}{d(eV)} dE \right]}{\frac{c}{V} \int_0^V N(E)T(E, D, eV) dE} \\
&= \frac{N(eV) + \int_0^V \frac{N(E)}{T(eV, D, eV)} \frac{d}{d(eV)} T(E, D, eV) dE}{\frac{1}{eV} \int_0^V N(E) \frac{T(E, D, eV)}{T(eV, D, eV)} dE} \quad (17)
\end{aligned}$$

となる。この時、 $T(E, D, eV)$  そのものは  $D$  に対して非常に敏感であるが、それを  $T(eV, D, eV)$

で割り算することにより、 $D$  の変化による測定値（微分コンダクタンス）のばらつきを無視できる程度に抑えることができる。よって、チップ-試料間の電流-電圧特性( $I$ - $V$  特性)を測定し  $dI/dV/I/V$  を演算することにより試料表面の局所状態密度を得ることが可能となる[4]。

### 6.1.2 STM/STS の計測方法

ところで、STM で得られる表面凹凸像は、各サイトでのトンネル電流の相対値を反映しているため、チップ-試料間に加える電圧の大きさやその極性などの測定条件によって変化する。トンネル電流の原因となる電子は、チップ-試料間に加える電圧に規定された限られたエネルギー範囲の電子のみである。このような特徴を生かしてチップ-試料間に加える電圧を変化させて、電流-電圧特性を測定すると、エネルギーを関数とした局所的な状態密度のスペクトルを得ることができる。これが、走査型トンネル分光法(STS; Scanning Tunneling Spectroscopy)である。STS にも、各走査線を正負 2 極性で 2 度走査する、両極性トンネル電子映像法(DPTI; Dual Polarity Tunneling Imaging)と、各画素でフィードバック信号を一時ホールドしてチップの  $Z$  方向の動きを止め、この間にチップ-試料間のバイアス電圧を掃引して電流-電圧特性を測定・記録した後、再び STM 動作に戻る一連の動作を走査範囲のすべての画素で繰り返す、電流映像型トンネル電子分光法(CITS; Current Imaging Tunneling Spectroscopy)とがある。DPTI 法では電流方向により状態密度を反映した STM 像が得られ、CITS 法では STM 像と同時に各画素での局所状態密度を知ることができる。本研究の目的は、前述したようにシリコンウエハ表面の局所状態密度の測定結果と計算結果とを比較し、シリコンウエハ表面の吸着原子を同定することであるので、CITS 法を採用した。

一方、非経験的な量子力学的計算を行なうことによって、表面の電子状態をシミュレーションすることが可能となってきた。今の場合、チップ位置  $r_T$  を決めれば、その位置での局所状態密度  $N(r_T, E)$  を理論計算により求めることができる。そして、実験で得られる  $N(E)$  とシミュレーションで得られる  $N(r_T, E)$  との間に式(2)の関係が成り立っていると考えれば、表面上のあるサイトで実験により得た  $dI/dV/I/V$  と、同じサイト上の一点での  $N(r_T, E)$  のシミュレーション結果は、スペクトルの形状が原理的には同じになるはずである。つまり、実験で得られる局所状態密度とシミュレーションで得られる局所状態密度の両者を比較することで、シリコンウエハ表面上の吸着金属原子を一個のオーダーで検出できる、極微量元素分析法を確立できると考えている。

本研究の最終目的は、実用シリコンウエハ表面上での極微量元素分析を行なうことである。しかし最初の段階として、電子状態のシミュレーション結果の精度を確認するために、より単純な系から実験を始める方が望ましいと考え、超高真空中で作製した Si(001)2×1 面上に金属原子を吸着させて、STM/STS 計測を行なう。

### 6.2 STM/STS による Si(001)2×1 表面の観察

前節に述べた超高真空 STM/STS 装置では、通電加熱により試料を 1200°C 以上にまで加熱を行なうことができる。試料はボロンをドーブした p 型 Si(001)面を、チップには W 線を用いた。測定の前に試料表面の水分や有機物を除去するために、12 時間程度 500°C で予備加熱した。続いて、酸化膜を除去し再構成表面をつくるために、1200°C に試料を

瞬間加熱（フラッシング）することを数回繰り返した。これにより、Si(001)2×1 表面を作製することが可能となった。また、本装置は像観察室に取り付け可能なシャッター機能付きの蒸着装置を持つ。このタングステンフィラメント内に Al、Cu という金属をいれて加熱を行なうことによって、それらを試料表面に蒸着させることができる。

Si(001)2×1 表面の STM 観察結果を図 II.5.31, 図 II.5.32 に示す。図 II.5.31 はサンプルバイアスが負のため、試料の価電子帯の情報を反映した像となっているのに対して、図 II.5.32 ではサンプルバイアスが正のため、伝導帯の情報を反映した像になっている。



図 II.5.31 Si(001)2×1 表面の STM 計測結果(1)  
(サンプルバイアス : -2V、スキャン範囲 : 15×15nm<sup>2</sup>)

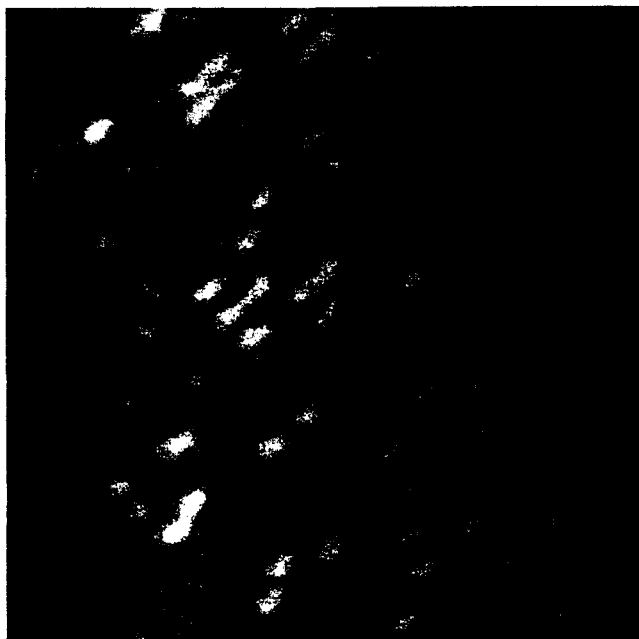


図 II.5.32 Si(001)2×1 表面の STM 計測結果(2)  
(サンプルバイアス : +1.2V、スキャン範囲 : 15×15nm<sup>2</sup>)



ここで、Si(001)2×1 清浄表面をつくったとき、最表面のシリコン原子はそれぞれ二本のダングリングボンドを持つ。そして、近接している二つのシリコン原子はお互いのダングリングボンドを共有して、ダイマー構造をつくるのが分かっている。さらに、そのダイマー構造が規則正しく表面に並ぶことで、2×1 構造をつくることになる。ここで、図 II.5.31 のようにサンプルバイアスが負の値での STM 像を観察する場合には、それぞれのダイマー構造が一つのかたまりとして明るく観察される。

また表面には、規則正しい配列を乱すような原子空孔等の欠陥があり、Si(001)2×1 の平坦なテラス面の場合には、次の三種類の代表的な欠陥が存在することが知られている。すなわち、ダイマー列中で一つのダイマーが欠損している A 欠陥(図 II.5.33 (a))、ダイマー列中の連続する二つのダイマーが欠損している B 欠陥(図 II.5.33 (b))、連続する二つのダイマーにおいて同一側の原子が共に欠損している C 欠陥(図 II.5.33(c))である。

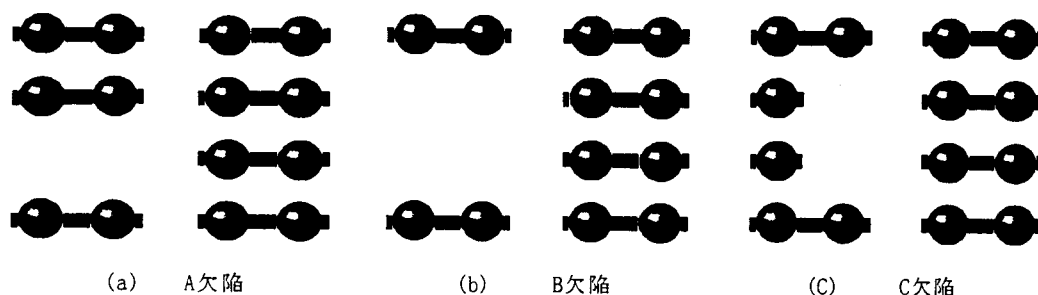


図 II.5.33 Si(001)2×1 表面の欠陥

さらに、それぞれのダイマーを構成する二原子は常温で垂直方向に、お互い逆向きに高速振動を行っていてフリップフロップ動作と呼ばれている。ここで、その高速振動に対して十分に遅くチップを走査させている STM では、その振動が平均化されて対称なダイマーであるように観察される。しかし同時に、ダイマー列中に C 欠陥などが存在すると、その近傍のダイマーは二個のシリコン原子が対称に高速振動することによって保っていた均衡を失い、時間的に平均すると非対称なダイマー構造をとる。これは、STM 像において欠陥近傍のダイマーが非対称に観察されることを意味する。以上に述べた事柄が、図 II.5.31、図 II.5.32 の STM 像においてはすべて観察されていることが分かる。

次に、図 II.5.31 での直交するダイマー列上で得られた I-V 特性から  $dI/dV/I/V$  と数値的に求めた結果を図 II.5.34 に示す。図 II.5.34 では、他者により報告されている結果と同様に[16]、 $-0.90\text{eV}$  と  $0.50\text{eV}$  付近に大きなピークが観察されている。これは、ダイマーを構成している 2 個のシリコン原子が持つ、それぞれのダングリングボンドが  $\pi$  結合した結果、生じたものである。

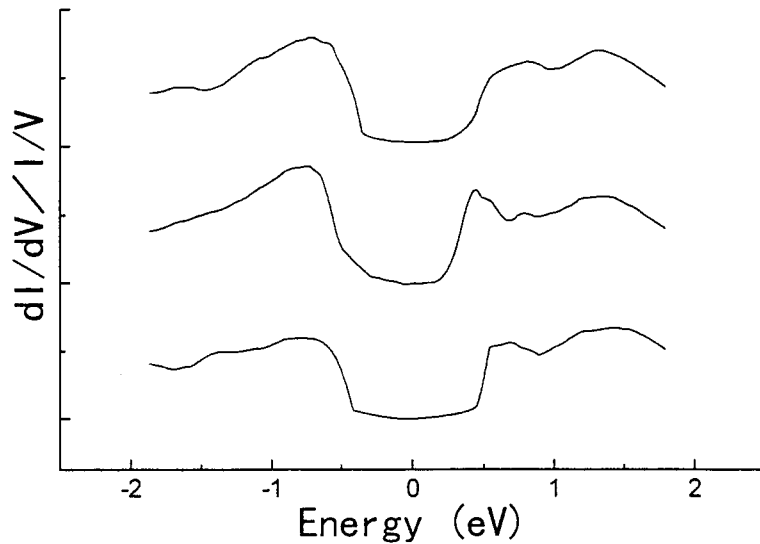


図 II.5.34 Si(001)2×1 表面の STS 計測結果

### 6.3 STM/STS による Al 吸着 Si(001)2×1 表面の観察

先述した Si(001)2×1 表面上に Al を吸着させた時の STM 観察結果を図 II.5.35 に示す。他者による報告例[17]と同様に、吸着した Al が、ダイマー列とは直交して並んでいることがわかる。図中で、特に明るい輝点では、Al 原子が 2 個集まってダイマーの形で吸着し、それ以外の輝点では、Al 原子 1 個が吸着しているところと考えている。ここで、図 II.5.35 の中心付近で見られる、Si(001)2×1 表面上への Al 原子の吸着している様子をモデルで表したものを図 II.5.36 に示す。

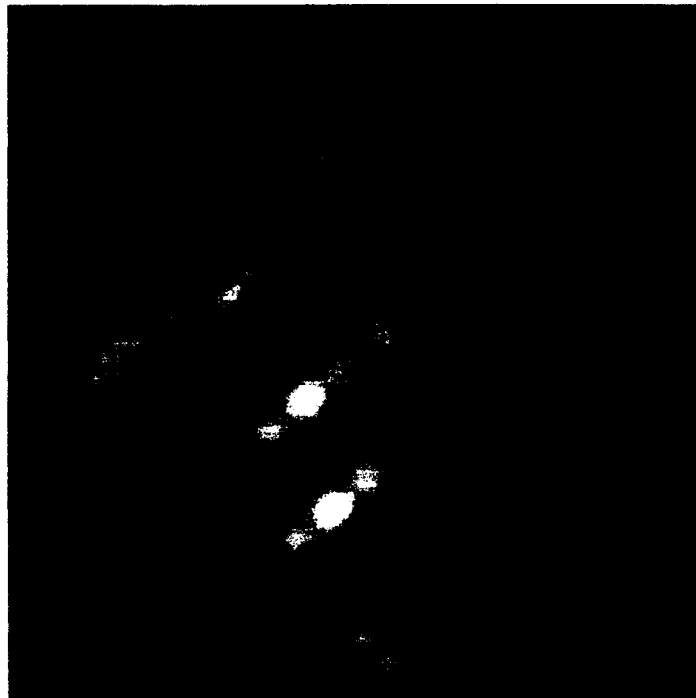


図 II.5.35 Al 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 計測結果(1)  
(サンプルバイアス : 2.0V、スキャン範囲 : 10×10nm<sup>2</sup>)

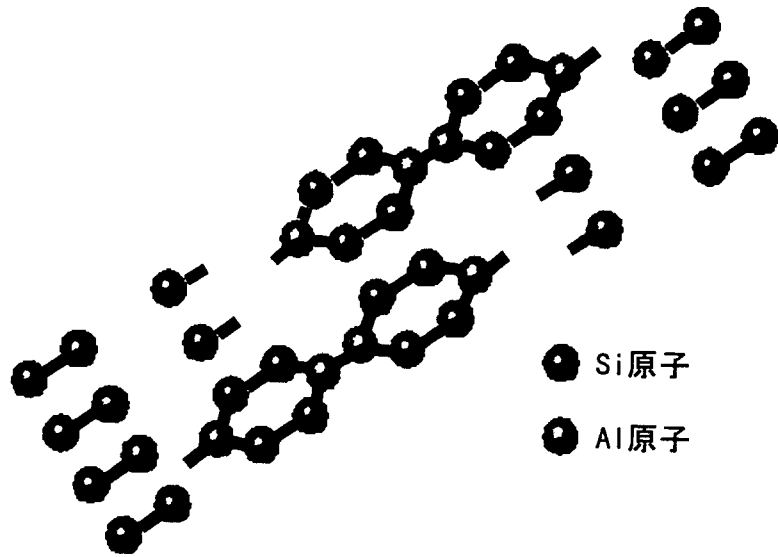


図 II.5.36 図 II.5.35 の中心付近における原子配列の予想図

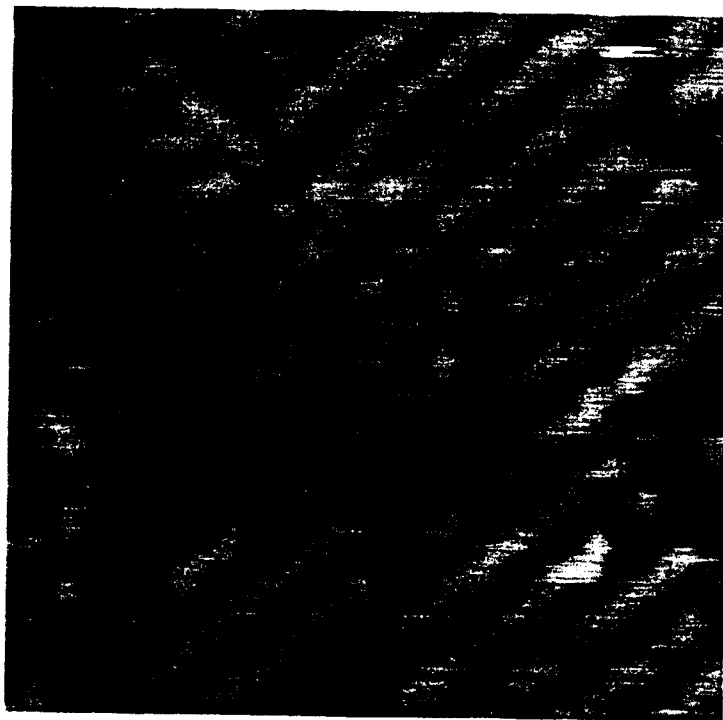
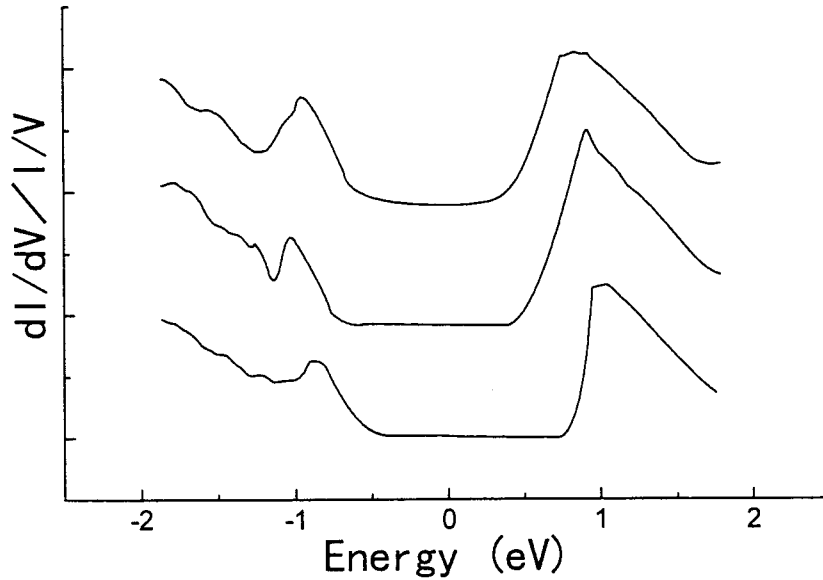


図 II.5.37 Al 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 計測結果(2)  
(サンプルバイアス：-2.0V、スキャン範囲：9×9nm<sup>2</sup>)

一方、図 II.5.37 にサンプルバイアスを-2V とした時に得られた、Al 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 計測結果を示す。この図の中心付近には、下地のシリコンダイマー列とは直交した列状の構造があることが確認でき、これが Al の吸着サイトであると考えている。しかし、下地のシリコンダイマー列とのコントラストが、図 II.5.35 とは大きく異なって

いる。これは、Al ダイマーがシリコンダイマー列に吸着した時に生じる電子状態に起因するものであると考えている。そこで図Ⅱ.5.35において、Al ダイマーに相当する明るい輝点上で、I-V 特性を測定し、それを LDOS の形で数値的に求めた結果を図Ⅱ.5.38 に示す。これを見ると、シリコンダイマー上での LDOS (図Ⅱ.5.34)では見られなかった、非常に大きなピークが 1.0eV 付近に観察されている。また、価電子帯の電子構造もシリコンダイマー上での結果とは異なっていることが明らかである。



図Ⅱ.5.38 Al 吸着 Si(001)2×1 表面の STS 計測結果

#### 6.4 STM/STS による Cu 吸着 Si (001)2×1 表面の観察

次に、Si(001)2×1 表面上に Cu を吸着させた時の STM 像を図Ⅱ.5.39 に示す。



図Ⅱ.5.39 Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 計測結果  
(サンプルバイアス：-1.8V、スキャン範囲：7×7nm<sup>2</sup>)

図中の輝点が、Cu 原子が吸着しているサイトであると考えられるが、吸着構造や下地のシリコンダイマー列とのコントラストが、Al が吸着した場合とは明らかに異なっている。したがって、Cu が吸着している輝点上での LDOS も、Al が吸着した場合の LDOS (図 II.5.39)とは異なることが期待できる。そこで、図 II.5.40 に、Si(001)2×1 表面上に吸着している Cu 上で計測した STS 結果を示す。

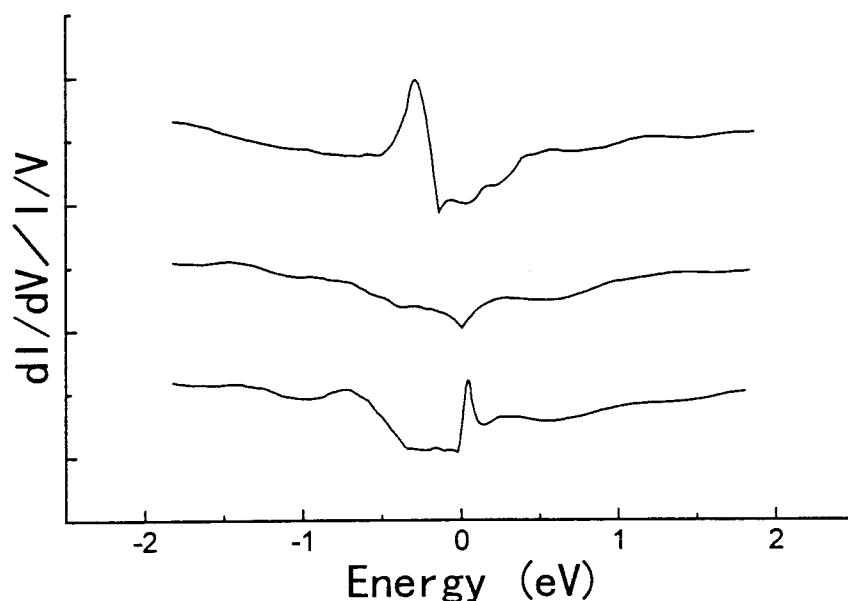


図 II.5.40 Cu 吸着 Si(001)2×1 表面の STM 計測結果

この結果は、清浄な Si(001)2×1 表面上 (図 II.5.34) および、その上に Al 原子が吸着したとき (図 II.5.39) の STS 計測結果とは明らかに異なっている。具体的には、局所状態密度の形状が全体的に平坦で、下地のシリコン表面では観察されたバンドギャップに相当する領域が小さくなると同時に、大きなピークが観察されないという特徴がある。これは、Al 原子の場合には Si(001)2×1 表面上でダイマーを単位として吸着し、三本のダングリングボンドがいずれも下地のシリコン原子が隣り合う Al 原子と結合するために、エネルギー的に安定でシリコンと同様に半導体的な状態になっているのに対して、Cu 原子の場合にはシリコン表面に吸着しても、下地のシリコン原子との結合に寄与していないダングリングボンドが存在するために、金属的な性格をもっている為であると想像している。ここで、Cu 吸着時の STS 計測結果 (図 II.5.40) は、清浄な Si(001)2×1 表面上や、Al 吸着時の STS 計測結果と比べて、多少ばらつきが見られるが、これは局所状態密度測定時のチップの電子状態の違いと同時に、シリコン表面への Cu 原子の結合の仕方が一種類ではなく、複雑であるためと考えている。

## 6.5 実験結果との比較に基づく極微量元素分析法の可能性

II.5.4 項で平面波基底を用いて Si(001)表面、及びその表面に金属原子が吸着したときの電子状態のシミュレーションを行ったが、本節では、超高真空中における STM/STS によって測定した LDOS の結果との比較を行い、極微量元素分析の可能性について述べる。なお、Cu が吸着した際の Si(001)2×1 表面の局所状態密度のシミュレーションの結果については、まだ不明確な点があるため、Si(001)2×1 表面と Al 吸着時の Si(001)2×1 表面の LDOS だけについて、比較を行った。

まず、Si(001)2×1 表面について述べる。Si(001)2×1 表面において、非対称ダイマーは高速で振動を行うために、STM/STS 測定を行った際には通常対称ダイマーとして観察される。したがって、シリコンダイマー上での STS 測定の結果は、非対称ダイマーにおいて上側と下側のシリコンの LDOS を平均化したような情報を含んでいると考えられる。そこで、シミュレーションの結果として、非対称ダイマーを形成する 2 個のシリコン原子の LDOS の結果を平均化したもの(図 II.5.14 に示す LDOS)を用いた。その結果と実験で得られた LDOS の比較を図 II.5.41 に示す。左図が計算結果、右図が実験結果である。

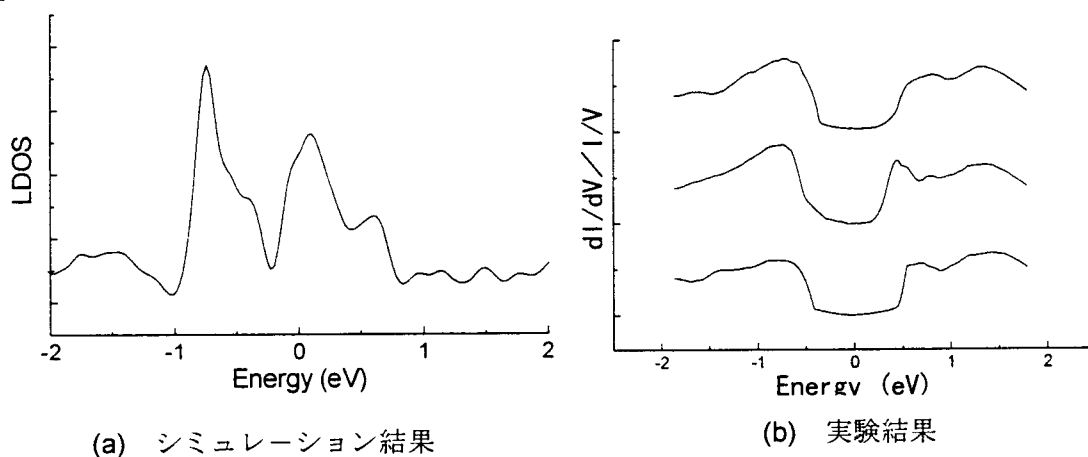
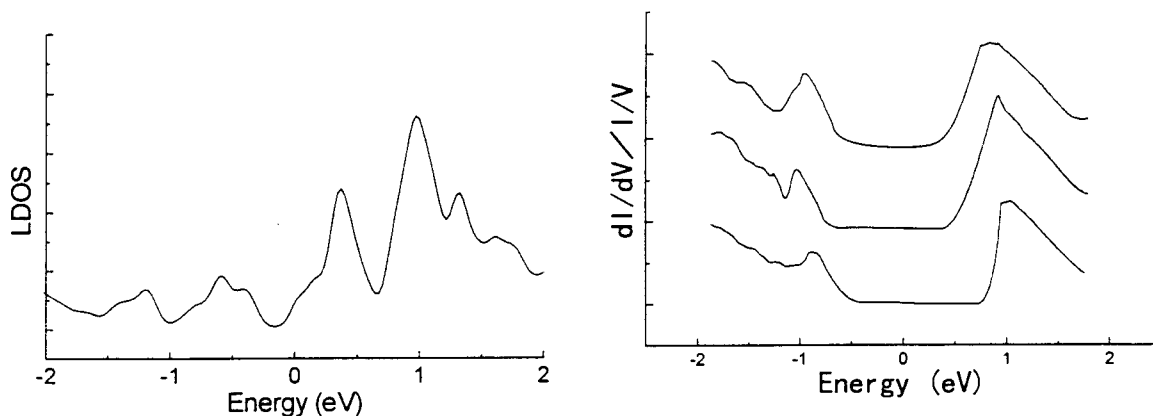


図 II.5.41 Si(001)2×1 表面上での LDOS の計算と実験の比較

続いて、図 II.5.42 にこの表面上に Al 原子を吸着させたときの、LDOS の計算結果と実験結果を示す。ただし、計算結果として図 II.5.17 と図 II.5.18 の平均を選んだ。左図が計算結果、右図が実験結果である。



(a) シミュレーション結果

(b) 実験結果

図Ⅱ.5.42 Al 吸着 Si(001)表面上での LDOS の計算と実験の比較

図Ⅱ.5.41 の結果を見ると、それほど一致しているようには見えない。また、Al を吸着させたときの図Ⅱ.5.42 の結果を見ると、実験でみられた+1.0eV あたりでの LDOS の大きな値が、計算結果でも表れていることがわかる[18]。

以上の事柄から、以下のような考察を行うことができる。

まず、実験で得られる LDOS については、前節までに述べたように、得られる LDOS の形にばらつきが見られるという問題点がある。これには、測定方法（ハードウェア、ソフトウェア両方において）が不完全であるという可能性の他に、チップ先端の電子状態の変化が I-V 特性に敏感に現われているということが考えられる。さらに、I-V 特性から LDOS を導出するための  $dI/dV/I/V$  の関係式に、チップの状態密度が一定であるという仮定がなされていることも、大きな問題である。しかし、一方で、Al 吸着時の STS 測定では、伝導帯での特徴的な構造が常に測定されている。これらの結果は、本方法による極微量元素分析の可能性を示している。今後は、実験で得られているデータの再現性についてさらに詳しく調べ、また Cu 吸着時の STS 測定を行い、吸着金属の違いによる LDOS の変化を明らかにする必要がある。

計算の方については、次に挙げるような問題点が存在する。まず、本方法で採用している、局所密度近似(LDA)においては、実験で得られるバンドギャップから伝導帯あたりの計算が厳密には行われぬという欠点がある。この領域を正しく計算するためには、交換相関項を、電荷密度分布の勾配も考慮に入れる GGA(Generalized Gradient Approximation)などの別の手段で近似計算することが必要となる。また、実験においては、チップの波動関数が試料側の波動関数と重なる領域にまで近づいた場合には、試料側の電子状態は、試料が単独で存在している場合とは異なったものになっていると予想できる。しかし、現在の計算手法においては、スーパーセル法を用いているため XYZ 方向に並進対称性があるモデルを取り扱うことが必要となる。そのため、チップを含んだ系に対して計算を行うことができない。さらに、計算結果と実験結果と比較する際に、ダイマーが高速振動しているという理由から、二つの原子の LDOS の平均を用いた。しかし、実

際はもっと複雑な系になっていると考えられ、単純に平均しただけでは不十分であると思われる。今後は、実験と比較すべき計算結果として、どのようなものを選べば良いか見直す必要がある。計算に関しては、以上の事柄について、一つずつ解決していく必要がある。

上に挙げたような欠点を克服し、実験・計算それぞれの精度を高めていくことによって、本研究の目的である、原子オーダーでの極微量元素分析法が確立できるものと考えられる。

## 7. まとめ

- (1) 第一原理分子動力学シミュレーションにより、 $F_2, Cl_2$  分子は  $Si(001)$ 非対称ダイマー表面のシリコンダイマー上で解離吸着することがわかった。また、 $F_2, Cl_2$  分子が解離吸着したシリコンダイマーは水平になることがわかった。
- (2) 第一原理分子動力学シミュレーションの計算結果から  $Si(001)p(2 \times 2)$ 表面のバイアス電圧依存性の STM 像のシミュレーションを行い、バイアス電圧に対する STM 像の変化を示すとともに、試料表面の幾何学構造と電子構造との関係を明らかにした。
- (3)  $Si(001)2 \times 1$  表面に Al や Cu が吸着した時の局所状態密度をシミュレーションして、それぞれの場合に異なった特徴を持つことを明らかにした。これより、計算結果と STM/STS の実験結果とを比較することによる極微量元素分析法の可能性を示した。
- (4)  $Si(001)2 \times 1$  表面の  $S_A$  ステップでのバイアス電圧を変化させたときの STM 像観察を行った。価電子帯側ではシリコンダイマーの片側の原子だけが確認でき、ダイマー列はジグザグに観察されることを明らかにした。一方、伝導帯側では試料バイアス電圧の低いところでは、そのジグザグ構造が価電子帯側のときと反転し、試料バイアス電圧を上げるにつれジグザグ構造が反転して観察されることを明らかにした。
- (5) 計算結果と比較すると、STM 像で価電子帯側で明るく見えていた原子はシリコンダイマーの上側の原子であり、伝導帯側でバイアス電圧が低いときに明るく見えていた原子は下側の原子で、バイアス電圧を上げるにつれ上側の原子が明るく見えてくることわかった。
- (6)  $Cl_2$  あるいは  $F_2$  を解離吸着させた  $Si(001)2 \times 1$  表面の価電子帯側での STM 像観察を行った。価電子帯側ではシリコンダイマーは個々の原子に分離して観察されることがわかった。また、 $S_A$  ステップではバックリングしていたダイマーが水平になり対称的に観察されることがわかった。
- (7)  $Si(001)2 \times 1$  表面での STM/STS 計測結果において、価電子帯と伝導帯に現れるピークが、シリコンダイマー中のダングリングボンドが  $\pi$  結合したときの結合性軌道と反結合性軌道に相当するものであることを示した。
- (8) Al 吸着  $Si(001)2 \times 1$  表面での STM/STS 計測結果を示した。STS 計測結果において、伝導帯中にシリコンダイマー上では見られなかった大きなピークが現れることを示した。
- (9) Cu 吸着  $Si(001)2 \times 1$  表面での STM/STS 計測結果を示した。STS 計測結果において、



清浄な Si(001)2×1 表面や、Al 吸着時とは異なり平坦で金属的な局所状態密度が得られることを示した。

(10)計算結果と実験結果とを比較することで、極微量元素分析法の可能性を考察した。

#### 参考文献

- [1] J.J.Boland : Science, **262**(1993)1703.
- [2] L.H. Hall, J.A. Sees, and B.L. Schmidt: Surf. Interface Anal. **24**, 511 (1996).
- [3] L.A. Files, T. Orent, M. Hammerbacher, J. Arch, and J. Butterbaugh: Proceedings of the Symposium on Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices, **322** (1994).
- [4] R.M. Feenstra, J.A. Strociro, and A.P. Fein: Surf. Sci. **181**, 295 (1987).
- [5] R.J. Hamers, R.M. Tromp, and J.E. Demuth: Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- [6] J.J. Boland: Phys. Rev. Lett. **67**, 1539 (1991).
- [7] Ph. Avouris, and I.W. Lyo: Surf. Sci. **242**, 1 (1991).
- [8] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso: Phys. Rev. Lett. **59**, 2071 (1987).
- [9] R. A. Wolkow : Phys. Rev. Lett., **68**(1992) 2636.
- [10] H. Tochihara, T. Amakusa and M. Iwatsuki : Phys. Rev., B50(1994) 12262.
- [11]A.R. Smith, F.K. Men, K.-J. Chao and C.K. Shin : J. Vac. Sci. Technol., B14(1996)914.
- [12] A. Ramstad ,G. Brocks and P.J. Kelly : Phys. Rev., B51(1995) 14504.
- [13] M. Takahashi ,S. Nakatani, Y. Ito, T. Takahashi, X.W. Zhang and M.Ando: Surf.Sci. **338**(1995)L846.
- [14] D. J. Chadi and M. L. Cohen; Phys. Rev., B8(1973) 5747.
- [15] G. Brocks, P. J. Kelly and R. Car; J. Vac. Sci. Technol., B12[4],(1994) 2705.
- [16] J. Tersoff, and D. Hamann: Phys. Rev. B31, 806 (1985).
- [17] J. Nogami, A.A. Baski, C.F. Quate: Phys. Rev. B44, 1415 (1991).
- [18] K. Endo, K. Arima, T. Kataoka, K. Hirose, Y. Oshikane, H. Inoue, H.Kuramochi, T. Sato, and Y. Mori: Appl. Phys. A **66**, S145(1998).