

STM による表面欠陥の観察

細木 茂行・保坂 純男・高田 啓二・長谷川 剛・野村 節生

(株)日立製作所中央研究所 〒185 国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1989 年 3 月 20 日 受理)

Observation of Surface Defects Using a Scanning Tunneling Microscope (STM)

Shigeyuki HOSOKI, Sumio HOSAKA, Keiji TAKATA,
Tsuayoshi HASEGAWA and Setsuo NOMURA

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.
1-280, Higashi-Koigakubo, Kokubunji, Tokyo 185

(Received March 20, 1989)

The origin and principle of scanning tunneling microscopy is reviewed. A prototype STM with a three dimensional stage which is able to select sample area and to approach the sample automatically is described, and typical images obtained by the STM are shown. Surface topograph of cleaved MoS_2 (0001) shows neat arrangement of sulfur atoms with 0.316 nm lattice constant. Some defects due to vacancies and a dislocation are also distinguished. It is considered that the imaging principle of STM depends on the probe tip and the atomic arrangement of samples. Also 7×7 reconstructed structure of $\text{Si}(111)$ is shown.

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; 以下 STM) については、すでに相当の論文や解説があり、特に“表面科学”に携わる本誌の読者にとっては余計な前置きは不要に思われるが、一方で、それほど確立した分野ともなっていないので、筆者なりの解説を試みる。

STM は 1982 年に Binnig および Rohrer によって発表された新しい表面観察装置である¹⁾。金属や半導体の試料表面に対して鋭く尖らせた探針を $\sim 1 \text{ nm}$ という微小間隔に保ち、試料と探針の間に印加する僅かなバイアス電圧 ($\leq$ 数 V) によって流れるトンネル電流を検出することがその基本原理である。さらに探針を試料表面上で走査することにより、原子オーダーの分解能で試料表面の形状に直当するトポグラフが得られる。

よく知られているように 1983 年に Binnig らによって発表された論文では、Si 清浄表面に現れるいわゆる 7×7 再配列構造を観察し、深さの情報を伴った表面形状を原子のスケールで明らかにした²⁾。1985 年の後

半には、ベル研究所等の他研究機関からの発表がではじめており、Binnig らの 1983 年の発表の直後に STM の研究に着手したことが推測される。その後発表されたベル研、IBM ワトソン研などの論文では、単に表面原子配列の観察に止まらず表面構造とその結合状態の解析におよんでおり、これらの論文を見る限り、すでに STM が完成された装置のように思われる^{3,4)}。しかし、STM 像の再現性、探針の状態と像解釈の問題、そして何よりも常に STM 像が安定に得られるような信頼性の高い STM 装置の開発、といった解決すべき問題も多い。また観察の対象とする試料の種類や、どのようなことが出来るかについても明確ではない。以下、表面欠陥の観察を例として述べる。

2. STM の原理と装置

Young らは、1972 年の論文に探針と試料が微小な間隔を保つとき、探針-試料間にかかる電圧に対して流れる電流を一定になるように圧電素子を制御することによって、探針の軌跡として表面トポグラフが得られることを示し、Topografiner の名称をつけた⁵⁾。この論文で

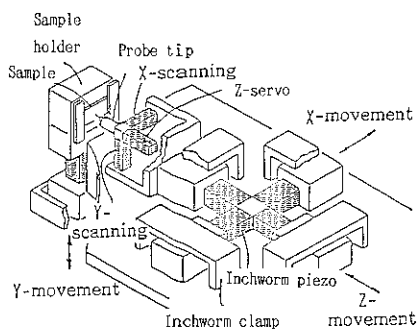


Fig. 1 Schematic diagram of a 3-dimensional STM using a new inchworm. $4.1 \text{ nm} \times 4.1 \text{ nm}$.

は、探針-試料の間隔に対応して、 $\sim 3 \text{ nm}$ 以上離れているときの電界放射領域 (FE, または Fowler-Nordheim 領域), $\sim 1 \text{ nm}$ 以内にあるときのトンネル領域 (Metal-Vacuum-Metal, MVM 領域), そして $1 \sim 3 \text{ nm}$ の中間領域 (Transition 領域) の区別を電圧-電流の実測値特性から定義した。すなわち, Young は原理的にはほとんど STM を作っていた。Binnig らの発想の出発点はトンネル現象そのものにあったが, 装置的原理は共通であるものの, 実験としてトンネル領域に限った点が異なっていたように思われる。

筆者らは, STM 装置であっても試料の観察位置を選択する必要があると考えて試料表面を 2 次元 (X, Y) に移動できるようにした。これに, 試料-探針間の接近のための移動機構 (Z) を加えて 3 次元にわたってそれぞれ $\sim 10 \text{ mm}$ の範囲で移動可能である。また移動機構そのものは, いわゆる機械的なものではなく圧電素子を利用した新しい方式のものである⁶⁾。Fig. 1 にその構造略図を示す。X-Z の 2 次元部と Y の 1 次元部からなる。この 3D-STM に試料-探針間の自動接近制御を組合せた結果, 探針を試料に衝突させることがないため, STM 像取得の再現性および信頼性が高くなった。

3. STM 観察の現状

すでに知られているように, 現在までに STM を用いて観察されている試料は, 金 (Au), 白金 (Pt) などの金属^{7,8)}, シリコン (Si), ヒ化ガリウム (GaAs) などの半導体⁹⁾, およびグラファイトなどの層状物質である。その他に, LB 膜など有機物の観察例もあるが¹⁰⁾, STM の原理からいって, 像解釈の点で上記無機物とは異質である。世界中でどのような試料が STM の観察対象となり, どの程度成功しているかは不明であるが, 金属よりは半導体の方が電子状態の差から当然見えやすい。また半導体表面には種々の興味深い構造, 現象があるた

め, 半導体と STM のあいだには今後とも密接な“試料と評価手段”の関係が続くと思われる。

3.1 STM 像-結晶の表面構造観察

試料表面で探針を走査するとき, トンネル電流が一定になるように探針 (Z) 軸の圧電素子にフィードバックする電圧を表示したものが STM 像であり, SEM と同様の輝度変調像と 1 次元のプロファイルを重ねていく鳥瞰図表示とがある。

STM 像は基本的にはトポグラフであり, 探針がトンネル電流として感ずることのできる変位の大きさが現れている。STM の探針が感ずる“表面”は通常表面の第 1 層であるが, その構造によっては第 2 層あるいは第 3 層まで第 1 層の“隙間”から見える場合もある。どの程度の下層が見えるかは, 試料自身の構造と探針の形状や構造との相関およびバイアス電圧値によっている。重要なことは, STM 像として観察されたものが真の表面構造を反映しているか否かであり, 単に規則性のある表面原子配列のみで表面構造を観察していると考えたと判断を誤る場合もある。それは STM が特に有用であることの理由である深さ (高さ) 分解能の高いことを正確に情報として得ているかどうかにある。2 次元の単純な周期性や内部構造は電子顕微鏡などの他の手段によって良く知られているわけであり, STM の波形信号 (corrugation) によって初めて詳細な表面構造を知ることが出来る。以下には, 筆者らが観察した二硫化モリブデン (MoS_2) の例について示す。

MoS_2 は半導体性質をもつ層状物質であり, (0001) で劈開される。劈開した試料は試料台に固定した後, 直ちに排気しできるだけ良い真空雰囲気下で観察する。 MoS_2 表面を清浄化する適切な手段は今のところないので, 表面をできるだけ汚染しないうちに観察する必要がある。

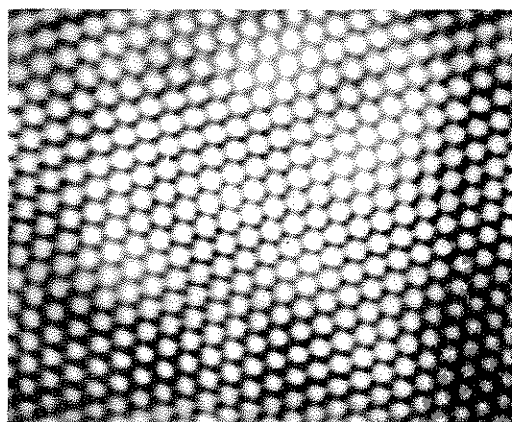


Fig. 2 Surface atomic arrangement of MoS_2 (lattice constant is 0.316 nm).

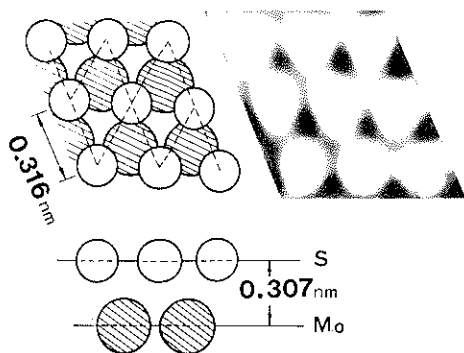


Fig. 3 Structure model of MoS_2 and a corresponding STM image.

ある。加熱清浄化することも可能であるが表面構造に影響を与えるかもしれない。Fig. 2 は MoS_2 の表面原子配列をしめす。STM 像の取得条件は、バイアス電圧として試料側-1.0 V (探針 0 V)、トンネル電流値 3 nA、そして走査条件は、1 画面 20 秒である。表示条件としては、白-黒の階調を 0.1 nm 程度にしたとき写真のような STM 像を得る。最表面原子は S と解釈され、格子定数 0.316 nm の三角格子が配列の基本である。Fig. 3 はもう少し倍率を高く観察したもので、白-黒階調は 0.35 nm 程度で表示されている (バイアス電圧: 試料側-0.5 V)。挿絵として示したように、0.307 nm 下にある第 2 層の Mo 原子の配列も明瞭に観察できる。Fig. 2 で興味深い点は、配列の様子があたかも原子模型のように見える点である。これは Fig. 3 の拡大像を見ても分かるように、むしろ STM 像としては当然見えるべきものが見えているにすぎない。すなわち、STM は表面の原子の配置および原子間結合を電子密度として観察していることによっている。

3.2 STM 像におよぼす探針の影響と STM 像の吟味

上記 3.1 節の例のように、結晶表面の何ら欠陥の存在しない領域を観察して原子配列が見えることは、当然のことのようであるが、表面構造を正しく観察しようとするならば単なる周期性だけではなく波形信号に対応して原子 1 個 1 個が存在する位置で見えなければならない。Fig. 4 は、探針の先端原子と試料の最表面原子配列を 1 次元で簡単に示したものである。探針先端が試料原子と同等の大きさならば (a) のように波形信号は試料の原子位置に一致するが、探針先端が試料原子より明らかに大きい場合 (b) のように波形信号は実際の原子配置と全く逆の位置で極大をとる。しかも、(b) のような状態は実際に STM 観察に際してあり得ることである。これらの状況は試料の 2 次元表面でも当然存在しており、特に ~ 0.01 nm という高い分解能をもつ波形の強度

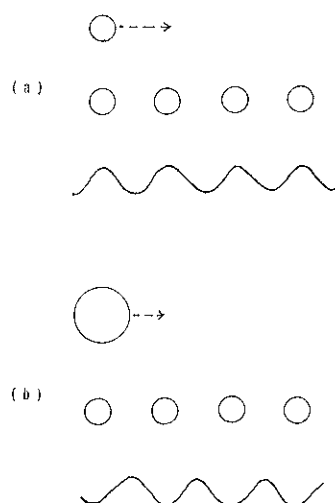


Fig. 4 Dependence of a tip radius on the STM image. (a) small enough diameter of a probe tip to the lattice constant; (b) larger diameter than the lattice constant.

を議論するためには (b) ではない観察をしなければならない。実際のグラファイト観察において種々の STM 像が得られることは、しばしば経験することである。筆者らは、グラファイト原子配列に対する探針先端の STM 像に及ぼす影響をシミュレーションによって調べた¹¹⁾。詳細については省略するが、シミュレーションの条件は次のようなものである。①グラファイトは六角格子であるが、表面層とその下層の間の結合は、1 個おきであるため、となりあう原子の間には電子状態に差がある。②先端原子を任意の大きさと仮定する。③一種の剛体球モデルで結像を仮定する。

Fig. 5 は左側にシミュレーションの結果を示す。それぞれのシミュレーション像の左上部が先端原子の大きさを示し、その下にグラファイトの配列を示す。 a_0 は仮定した先端の半径を表す。また同図右側は実際の観察で得た STM 像で左側の像に類似したものを示す。このように試料の構造が微細であるとき STM 像の結像に及ぼす探針の影響は明らかである。先端の形状が非対称である場合にも、同様のシミュレーションによって実験結果と類似した像を得られる。

3.3 表面欠陥の観察

一般に表面構造は、結晶内部と比較するとき広い意味で欠陥が構成される割合合いが大きい。典型的な例として Si の場合がそれである。Si (111) の 7×7 再配列構造も下地たる 1×1 構造からみれば、DAS モデルで説明される様に対原子、吸着原子および積層欠陥層で表される欠陥層である¹²⁾。最初の観察が低速電子線回折による

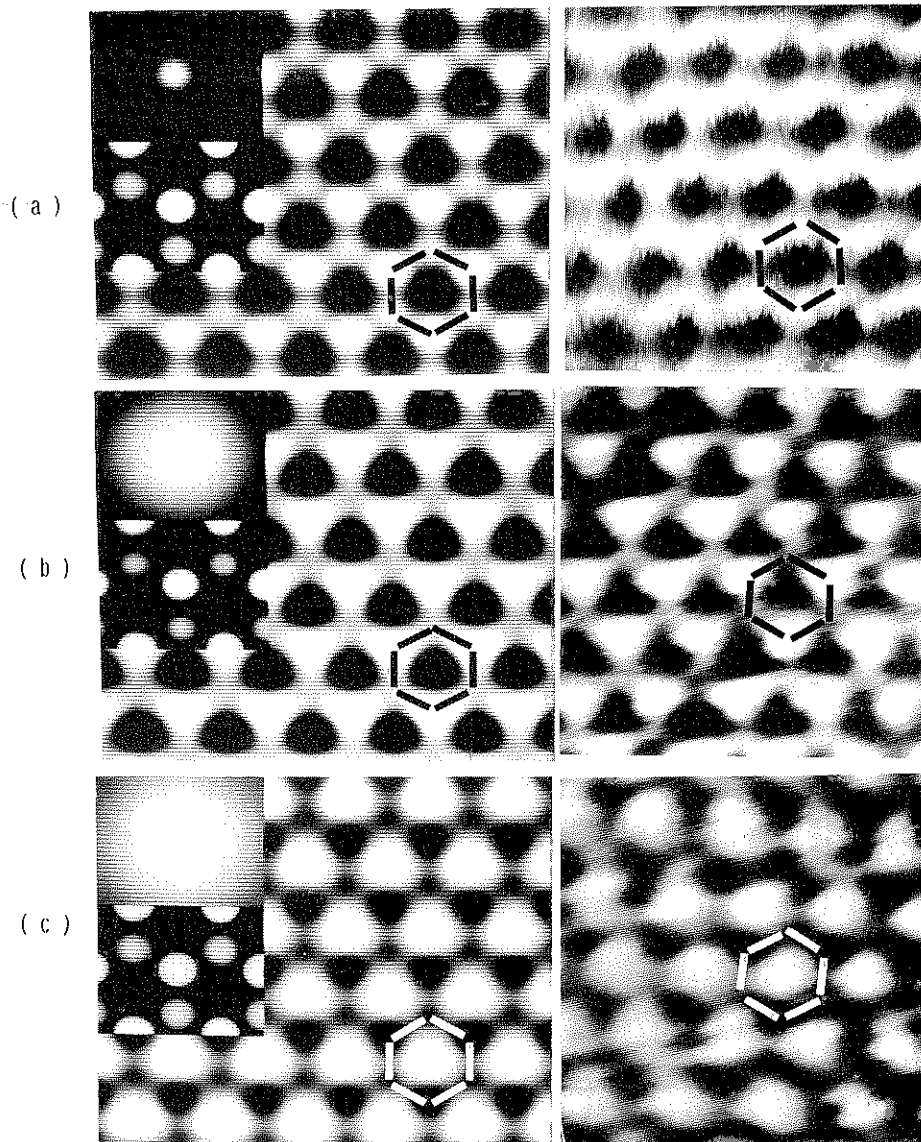


Fig. 5 Simulation images based on a kind of hard sphere model (left side) and similar empirical STM images (right side) of graphite. (a) a_0 (effective radius of a probe tip) = 0.06 nm; (b) $a_0 = 0.26$ nm; (c) $a_0 = 0.30$ nm

回折手段であったために長周期構造とは言え周期性が強調された。しかし、初めから原子スケールで観察できる STM では、 7×7 単位胞を囲む四つの原子空孔は明らかに欠陥と言える。Fig. 6 は、 7×7 構造の観察例を示す。同図矢印のところでは一部不揃いの（欠落している）部分がある。これが狭義の（あるいは厳密な意味で） 7×7 構造の欠陥である。同様のことが Si(100) の 2×1 再配列構造の場合にもいえる¹⁹⁾。

Fig. 7 は Fig. 2 と同じ MoS₂ 表面であるが欠陥が現れている領域である。Aの部分などで吸着原子が観察

され、Bなどでは空孔が観察される。現在のところ、これら欠陥の観察が直ちに何らかの解析に役立つかどうかは不明であるが、同様の手段が種々の試料に適用されることによって明らかとなる課題は多いだろう。

Fig. 8 も MoS₂ 表面である。この STM 像では矢印の方向を境界として上下の配列が乱れていることがわかる。この原因は、表面の矢印の配列を含む層方向に何らかの転位が存在し、それが表面で原子配列のずれとして現れていると推測できる。近い将来断面観察を併用して、転位の種類や原因に関して正確な事実が知れるだろ

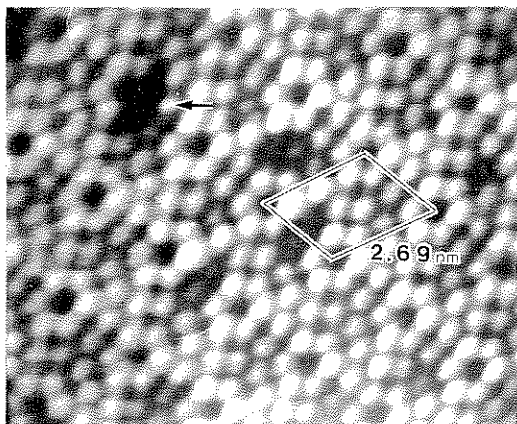


Fig. 6 7×7 reconstructed structure of Si (111).

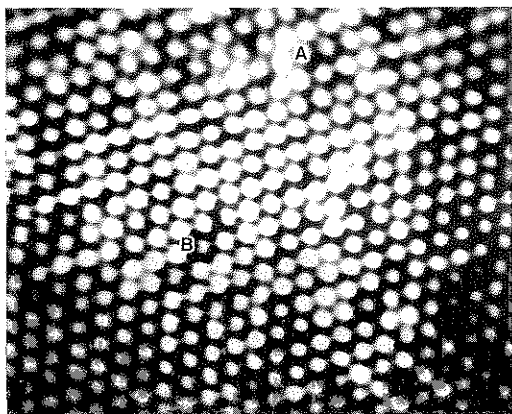


Fig. 7 MoS₂ image (4.1 nm×4.1 nm) with some defects. A shows adsorbed atoms. B shows a vacancy.

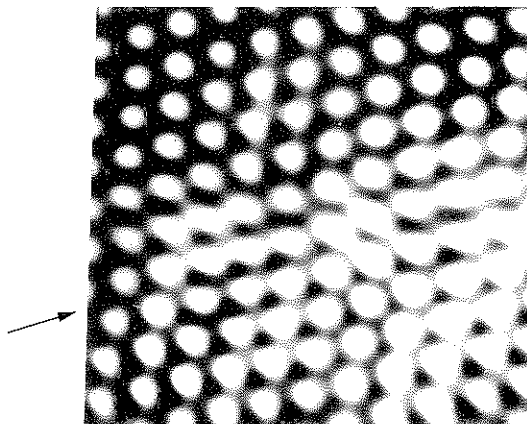


Fig. 8 MoS₂ image with a defect structure. Disorder of the arrangement is observed along the line shown by the arrow, which is due to some dislocation.

う。矢印の配列の近傍で原子位置を示す輝点の形状に非対称性が見られるが、STM が原子そのものを見ているのではなく電子密度を示すためである。Fig. 9 は、Fig. 8 と同じ部分を3次元表示したもので矢印も同じ乱れの箇所を示す。

4. む す び

STM が観察している像は常に試料の表面についてであり、特に欠陥の観察というまでもないことである。しかし STM 像は完全なトポグラフを表わすわけではないのでそれぞれの試料について電子状態に関する配慮も必

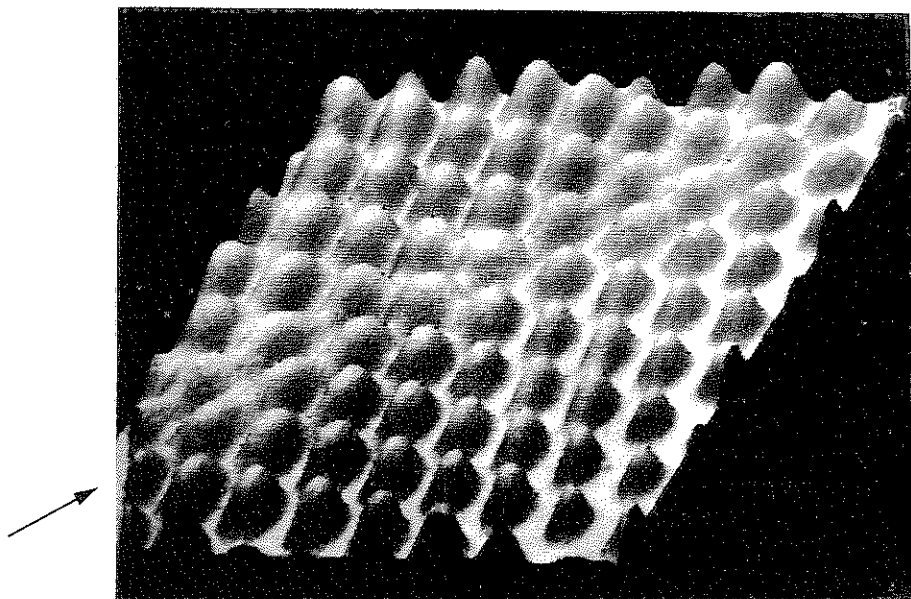


Fig. 9 A three dimensional image of the same area with Fig. 8. The arrow shows the same disorder line.

要である。電子状態を評価するためにトンネル分光法を併用する手法が 7×7 構造の解析で最初に用いられた。その後、GaAs の解析などでも有効に利用された¹⁴⁾。しかし、Si(111) の表面に形成された (Ag の) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造での解析例のようにトンネル分光法を併用したからといって必ずしも正確な結果を与えない場合もある¹⁵⁾。注意すべき点は、電子状態を解析する際、試料側だけでなく探針側についての考慮も必要なことである。

このトンネル分光法を表面欠陥の観察に応用することにより、近い将来、表面に分布する不純物元素の同定なども可能になると考えられる。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- 3) R. S. Becker, J. A. Golorchenko, D. R. Haman and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **55**, 2032 (1985).
- 4) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- 5) R. Young, J. Ward and F. Scire: Rev. Sci. Instr. **43**, 999 (1972).
- 6) K. Takata, S. Hosoki and S. Hosaka: Rev. Sci. Instr. (in press).
- 7) Y. Kuk and P. J. Silverman: Appl. Phys. Lett. **48**, 1597 (1986).
- 8) W. Hoesler, R. J. Behm and E. Ritter: IBM Res. Develop. **30**, 403 (1986).
- 9) R. M. Feenstra, W. A. Thompson and A. P. Fein: Phys. Rev. Lett. **56**, 608 (1986).
- 10) D. P. E. Smith, A. Bryant, C. F. Quate, J. P. Rabe, Ch. Gerber and J. D. Swalen: Proc. of the National Academy of Sciences (USA) **84**, 969 (1986).
- 11) S. Nomura, S. Hosoki and T. Hasegawa: Jpn. J. Appl. phys. (to be published).
- 12) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi: Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- 13) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Phys. Rev. **B 34**, 5343 (1986).
- 14) R. M. Feenstra and J. A. Stroscio: J. Vac. Sci. Technol. **B 5**, 923 (1987).
- 15) E. J. van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp and R. J. Hamers: Phys. Rev. Lett. **58**, 373 (1987).