

解 説 (3)

FI-STM (電界イオン-走査トンネル顕微鏡)

桜井 利夫*・長谷川 幸雄

東京大学物性研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

* 東北大学金属材料研究所 〒980 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(1989年12月15日 受理)

FI-STM (Field Ion-Scanning Tunneling Microscopy)

Toshio SAKURAI* and Yukio HASEGAWA

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

* Institute for Materials Research, Tohoku University
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980

(Received December 15, 1989)

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、表面の原子構造、電子状態を実空間で観察することのできる極めてユニークな表面分析手法である。しかし、その有用性が広く認識されるにしたがって、走査に用いられる探針 (tip) そのものの形状が十分に評価されていないことが問題点としてクローズアップされてきた。こうした STM の現状を考慮して、我々のグループでは、STM 中に探針評価及び調整用の FIM (電界イオン顕微鏡) を備えた装置 FI-STM の開発を試み、このほど完成させた。本稿では、STM における探針の問題点について述べたのち、最近、我々のグループで得られた研究結果 [Si(001)2×1-Li, K, Si(111)7×7-Li, Si(111)7×7-H] について報告する。

1. はじめに

ここ数年来、半導体表面の基礎研究は急速に進展しており、これまで議論の争点であった諸問題が、次々解明されつつある。また、研究も現象論的な把握だけでなく、その原因を探る研究もされるようになり、またそうした議論に耐えうるだけの信頼性の高いデータも増えている。こうした背景には、さまざまな要因が考えられるが、走査トンネル顕微鏡 (STM)¹⁾ の発明が非常に大きなブレイクスルーとなったことは間違いないであろう。

STM の最大の特徴は、表面の原子像が実空間で観察できることにあり、原子配列と電子状態を同時に明らかにできる点にある。他の表面分析手法でも、原子レベルの構造を決定できるというものの、得られる情報は、本質的に、あるエリア (～μm) 内での情報を平均化したものであり、広い領域で一様な相からなる仮想的かつ単純な表面の分析には適応できるが、そうでない場合には、ほとんど無力と言わざるを得ない。また、モデルを仮定

した上での複雑な計算を必要とすることも多く、こうした場合には、その一意性、信頼性が問題となる。

例えば、Si(001)2×1 構造の場合、STM による研究前にも、すでにダイマー構造²⁾であることは間違いないとされていたが、実際の STM 像³⁾では、これに加え、ダイマー欠陥⁴⁾、ステップ、バックリング構造⁵⁾が観察され、この表面が複雑な様相を呈することが明らかとなった。このような表面の場合、平均的にダイマーモデルだけを仮定して表面の性質を議論することは危険であり、STM のような実空間による微細観察が不可欠となる。個々には、こうした欠陥、ステップ、バックリングの存在も予想されていたものの、実際に STM で示されたような像を想像していた人は、おそらくいなかったであろう。

このように、STM は表面物理の分野では、他に類を見ない優れた手法であり、多くの研究成果を上げてきている。しかし、その本質的な部分であるトンネル現象自身についてはまだ不明な点も多い。STM の場合、像解

積には、試料表面と探針 (tip) との間のトンネル現象を考える必要がある。しかし、実際には探針の評価が十分に行われておらず、推定に基づく議論に終始している。また、探針の影響と見られる現象も報告されているものの、理論的な考察に耐えうるものは少ない。さらに、こうした厳密な議論でなくとも、単純に考えて、原子レベルの STM 像を得るためには原子レベルのサイズでの突起を持つ探針が必要であるが、こうした探針は必ずしも制御された方法で作製されているわけではなく、経験的な方法に依って、しかも偶然性に頼っているのが現状である。(STM 開発者の Binnig も当初、原子レベルの探針が出来るとは考えておらず、したがって原子レベルの像が得られることは期待していなかったようである⁶⁾。)

我々のグループでは、以前より電界イオン顕微鏡 (FIM)⁷⁾ を用いた研究を行っており、探針先端の原子配列を観察してきたことから、こうした STM の問題点をふまえ、STM 中に探針評価用の FIM を備えた新装置 FI-STM の開発を 1986 年にスタートさせ、1988 年秋にこれを完成させた⁸⁾。FI-STM を用いると、FIM により探針の形状の評価を行った上で STM を行うことが出来るため、他のグループに比べ極めて高頻度で信頼性の高い原子像が得られており、この新装置は、種々の表面研究に耐えうる“真の意味での顕微鏡”としての STM の完成との評価が定着しつつある。

本稿では、以下、STM における探針の問題点、FIM について述べた後、装置の概略、およびこの装置で得られた研究結果のいくつかについて述べていきたい。

2. STM における探針の問題点

STM において探針の役割がまだ十分明らかにされていないと述べたが、探針の形状とその役割を解明しようとする試みはこれまでも幾つか報告されている。最初に STM における探針の影響を理論的側面から考慮した研究は、 Tersoff & Hamann⁹⁾ によって行われている。彼らは、探針を球形と仮定してトンネル電流を計算し、像の横方向の分解能が、探針先端半径と探針-試料間距離の和の $1/2$ 乗 $\sqrt{R+d}$ に比例することを導いている。

探針の STM への影響は、その形状だけでなく、電子状態についても考慮されなければならない。トンネル現象は、試料準位と探針準位間の遷移過程であるから、トンネル電流は試料と探針の電子状態、及び遷移マトリックスに比例すると考えられる。従って、探針の電子状態は、本来 STM 像の試料電圧依存性や I-V 曲線に反映されるはずである。しかしながら、探針の電子状態による影響は STM には通常現れない¹⁰⁾。例えばタングステンの探針を用いて Si 表面を観察しても、その I-V 曲線

にはタングステンの電子状態による寄与は見られない。タングステンの探針の準位は、電界放射分光¹¹⁾、電界イオン分光¹²⁾ により、フェルミ準位から、 -0.35 eV、 $+2.0$ eV にピークを持つことが知られており、このことから、I-V 曲線では、 $+0.35$ V、 -2.0 V でトンネル電流が増加するはずであるが、実際には、こうした現象は生じておらず、Si の表面準位に相当する電圧 [$(111) 7 \times 7$ 構造では、 -0.2 V、 -0.8 V、 -1.7 V、 $+0.5$ V] でのみ増加している¹⁰⁾。この現象に関してはまだ十分な解釈はなされていない。

探針の電子状態が STM 像に与える影響を報告した例はいくつかあるが、これらは探針先端上の吸着物によると推測されていることが多い。Tromp¹³⁾ らが、異なった探針を用いて Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag 表面の STM 像をとった際、STM 像の試料電圧依存性が異なることを報告し、彼らはこれを探針先端に電気陰性度の高い原子が吸着したためであると解釈している。

また、STM 像が二重にダブって見えている現象も多くのグループによって報告されている。中には、 $100 \text{ \AA}$ 以上離れてダブっている例¹⁴⁾や、試料電圧の極性によって、ダブリが見えたり見えなかったりする例¹⁵⁾も知られており、後者は化学的に異なる 2 つの突起があり、それぞれの突起のトンネル電流に対する寄与が印加電圧の極性によって異なることから生ずると推定されている。

このように、STM における探針の問題についてはいろいろ議論はなされているが、そのことを実験的に直接調べているのは、Kuk ら¹⁶⁾による研究だけである。彼らは、我々と同様に、STM に FIM を組み込んだ装置を用いて、探針先端のクラスター半径を変えながら Si、Au 等の再構成面の起伏の振幅を測定し、 Tersoff & Hamann⁹⁾ の結果と一致することを示した。彼らの研究から、半導体再構成面の原子像を得るためには、先端のクラスター半径が $10 \text{ \AA}$ 以下、さらに起伏の小さい金属の再配列していない面では、数 $\text{\AA}$ 以下 (原子 1 個) でなければならないことが結論される。

3. FIM の STM への応用

先に述べた Kuk らの研究¹⁶⁾も、STM の探針を FIM により評価、制御して実験を行っている。探針の評価手法としては、FIM が最適、そしておそらく唯一の手法であろう。

FIM の特徴はまず、探針の原子構造を評価、制御できる点である。図 1 に代表的な例として、W(111) 面の FIM 像を示す⁸⁾。個々の輝点は W の原子像であり、探針先端の原子が一つ一つはっきりと識別されている。またこの図は電界蒸発により原子を蒸発させながら連続して

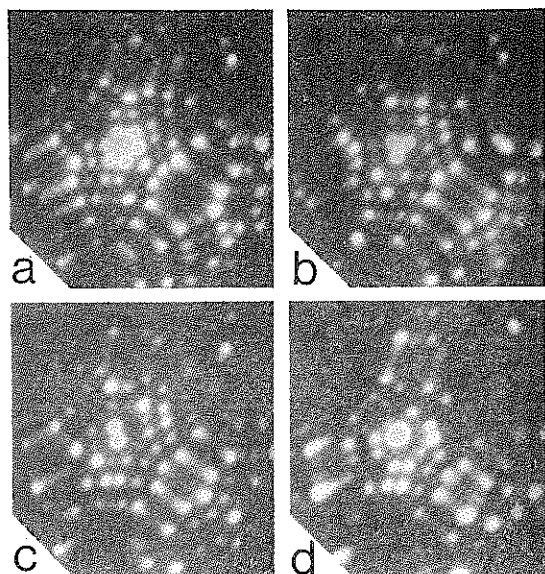


図1 W(111)面のFIM像⁸⁾。先端面の原子数が(a)~(d)でそれぞれ7個, 3個, 2個, 1個となっている。

撮影した像であるが、電界蒸発は、飛び出した原子（局部的に電界が強い原子）から起きるので、順序よく原子を脱離させることができ、図1のように、探針先端の原子数を制御することも可能となる。もちろん、同様の方法で探針上の酸化物、吸着不純物も脱離させ、探針の清浄表面を得ることができる。

さらに、探針の評価、制御だけでなく、改良、設計への応用も考えられる。例えば、探針上に積極的に他原子を吸着させることによって、STMにおける探針の影響を調べたり、また、その特質を生かして高分解能な探針を作ることも可能であろう。また、合金からなる探針を用いることによって、異なる原子種による探針を用いてSTM像をとり、より多くの情報を導き出すなど、さまざまなアイデアが考えられる。

4. 装置の概略⁸⁾

図2は、我々のグループで開発したFI-STM本体部の概略図である。探針を試料に近づける方法はいわゆるDemuth型¹⁷⁾と呼ばれる方法である。探針のFIM像は、試料を探針から離れた状態で（図2(a)）、FIMユニットを探針上にセットし観察する。通常FIMでは、探針に正の高電圧（数kV）を印加して、探針表面での高電界（数V/Å）を実現するのであるが、この装置ではピエゾ素子等へのリークを避けるために探針には高電圧を加えていない。そのかわりに、対向電極を探針近くに置いて、それに負の高電圧を印加する事によって高電界

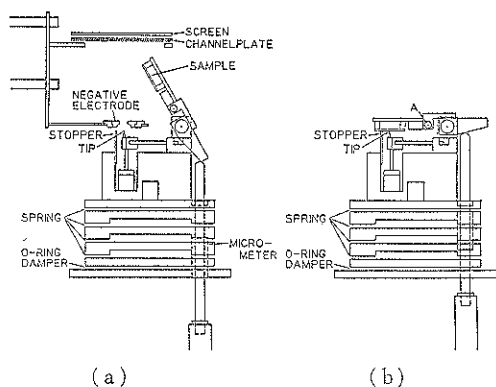


図2 FI-STM本体部の概略図⁸⁾。試料の上下は、チャンパー外から回転導入端子を通じてマイクロメーターヘッドを回転させ、試料を取り付けたレバーを上下することによって行う。(a)は試料を探針から離れた状態で、この状態から、マイクロメーターヘッドを回転させ試料を探針に近づけていくと、試料は探針近くのストッパーに接触する(b)。さらに押し上げるとレバーはA点を回転軸として折れ曲がり、より高い精度で探針を試料に徐々に近づけることができる。

を作り出している。またFIMユニットを下げれば、試料加熱や吸着等の試料処理を行うことができる。

装置全体は、空気ばねによる除振台上に載っており、さらにSTM本体部は、30cm程のばねでつり下げられ、さらに除振のために、Oリングをはさんだ5段スタック上に載せられている。また渦電流によるダンパーを用いて、共振による振動を抑えている。

真空系は、ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプからなっており、STM実験中は振動のためターボ分子ポンプは止めている。通常実験中の真空度は、 4×10^{-11} Torrである。

5. 実験結果

この章では、これまで述べてきたFI-STMによって得られた実験結果について報告する¹⁸⁾。

5.1 Si(001)2×1-Li, K¹⁹⁾

半導体表面上のアルカリ吸着系の研究は、仕事関数の減少する系として、以前より研究が進められてきた。特にArugaら²⁰⁾がSi(001)上にKが1列に並び、一次元伝導系が形成されることを報告して以来、注目を集めている。しかしその吸着サイトについては論争となっており、当初、Levine²¹⁾によって提唱されたpedestalサイトがしばらく信じられていたが、最近になりこのモデルに対する反論²²⁾がいくつか提出されている。こうした現状をふまえ、我々はSTMによる同系の研究を行った。

実験結果は図3にまとめられている。Li, Kいずれの像でも、アルカリ原子は、白い輝点として観察される

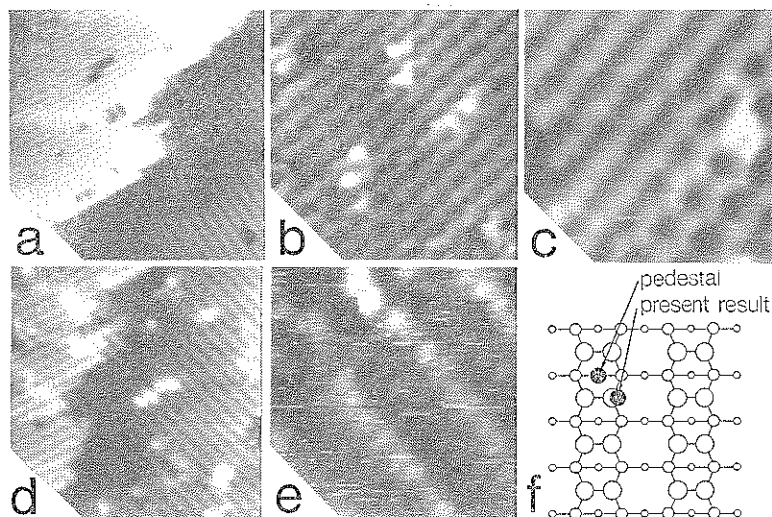


図 3 Si(001)2×1-Li, K の実験結果¹⁹⁾。(a) Si(001)2×1 清浄表面の STM 像。ダイマーが並んだ列が線状に見えている。(b), (c) それぞれ Li と K を約 1% 吸着させたときの STM 像。白い輝点が Li および K 吸着原子である。(d), (e) それぞれ Li と K を約 5% 吸着させたときの STM 像。(f) ダイマーモデルの模式図。Levine の提唱した pedestal サイトと今回の実験で明らかにされた吸着サイトが示されている。

が、その輝点の下地に対する位置を調べると、ダイマーを構成する原子上 (on-top site) であることがわかる (図 3(b), (c))。これは、従来には考慮されていなかったサイトであり、今回の実験で初めて明らかにされたものである。この位置にはダイマーのダングリングボンドが延びており、したがって、アルカリ原子はこのダングリングボンドと結合していると考えられる。しかも輝点周辺のダイマーはジグザグ状に見えていることから、アルカリ原子は吸着により下地のダイマーのバックリングを安定化させていることがわかる。この吸着サイトは、同じく 1s 電子を 1 つ持つ原子状水素の吸着サイト²³⁾と同じであり、しかもバックリングによってダイマー間に電荷移動が生じていることから⁵⁾、アルカリ原子吸着の場合、水素の吸着に比べ、若干イオン結合的な結合を作っていると考えられる。

また吸着量が多くなると、アルカリ原子はダイマー列に対して垂直に並ぶ傾向が見られた (図 3(d), (e))。Si(001)2×1 上の吸着系ではこれまでに $\text{Ga}^{24)}$ 、 $\text{Ag}^{25)}$ 等が同様のふるまいを示しており、下地固有の性質と思われる。このような吸着子間の異方性のある相互作用は、下地の歪によるものと考えられるが、現在なお考察中である。

5.2 Si(111)7×7-Li²⁶⁾

Li を、Si(111)7×7 上に吸着させて、STM で調べてみたところ、吸着初期においてクラスターを形成し、し

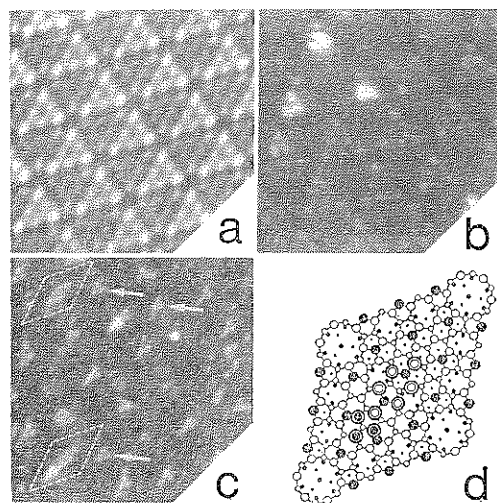


図 4 Si(111)7×7-Li の実験結果²⁶⁾。(a) Si(111)7×7 清浄表面の STM 像。試料電圧が負の場合、積層欠陥面は非積層欠陥面に比べ明るくコントラストされる。(b) Li を約 1% 吸着させたときの STM 像。(c) 約 5% 吸着させたときの STM 像。3 量体 (矢印)、6 量体 (上の菱形内)、9 量体 (下の菱形内) がみられる。(d) 6 量体、9 量体の吸着サイト。

かも、Li 原子 3 個を単位として、3 量体、6 量体、9 量体と成長する過程が観察された。

図 4(b) は、Li 被覆率 1% での STM 像である。Li

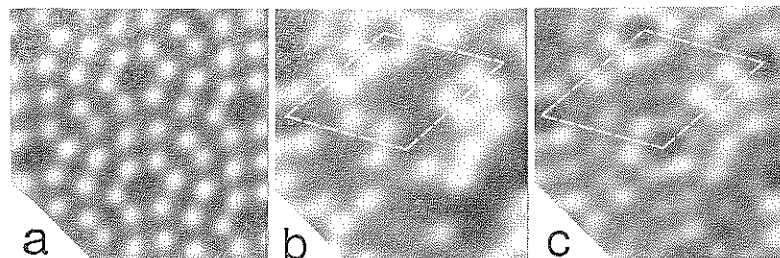


図5 Si(111)7×7-Hの実験結果³⁰⁾。(a)Si(111)7×7 清浄表面のSTM像。試料電圧が正で、非占有単位を見た像である。(b),(c)原子状水素を吸着させた後のSTM像。同じ領域のSTM像で試料電圧は異なっており、(b)が1.2 V、(c)が2.2 Vである。

は、3量体を形成して7×7単位格子内の積層欠陥面に吸着している。Li吸着量を増やすと(図5(c)、被覆率約10%)3量体も見られるが、新たに、6量体、9量体も積層欠陥面と非積層欠陥面とにまたがった位置に出現している。したがって、このことから、Liの吸着成長過程が次のような形で進行していることが推定される。

- 1) まず、3量体として、積層欠陥面内に吸着する。
- 2) 7×7単位格子の積層欠陥側がほぼ3量体で占有されると、非積層欠陥側にも吸着し、積層欠陥側の3量体と結合して6量体となる。(積層欠陥側に2つの3量体がある場合や、非積層欠陥側に単独で3量体が存在する場合はほとんど見られなかった。)
- 3) 6量体が形成されると、さらにその積層欠陥側に3量体が結合して9量体となる。

ここでは示していないが、3量体が、室温で積層欠陥面内を動き回っている様子が観察されており、その安定性も明示されている。

なぜLiがこのような挙動を示すのかはまだ明らかではないが、ここで1つ興味深い点は、これまでSi(111)7×7面上でのクラスター形成(7×7単位格子より小さいクラスター)が報告されている系では、いずれも積層欠陥面内で核生成しているという事実である(Pd²⁷⁾, Ag²⁸⁾)。積層欠陥面と非積層欠陥面とでは、原子配列においても、電子状態においても(積層欠陥面の方が非積層欠陥面に比べフェルミ面近傍での電子状態密度が大きい²⁹⁾)、若干の違いがあることから、吸着に対する反応性が異なるのであろうが、詳細については明確にされていない。

5.3 Si(111)7×7-H³⁰⁾

水素吸着系も、以前より実験理論両面から研究が行われている系である。原子状水素は、Siのダングリングバンドと結合する³¹⁾とされているが、Si-Hの結合が強いために、Hの被覆量が多くなるとSiどうしの結合が切

断されて、Hと結合しSiH₂, SiH₃が出来る³²⁾とされている。しかし、吸着初期において、こうしたSiH₂, SiH₃が形成されるかどうかについては議論が分かれていたが^{31,33)}、本研究により、こうした相はできず、SiHのみの存在が確認された。

図5はSi(111)7×7清浄表面(a)と原子状水素を導入後のSTM像である((b),(c))。(b)と(c)は同じ領域を試料電圧を変えて撮っている。水素と結合したアドアトムは、ダングリングバンドの準位がシフトするため、低い電圧(b)ではほとんど見えず、電圧を高くする(c)と見えはじめる³⁴⁾。しかし、水素と反応したアドアトムの位置は、もとの7×7構造の位置とは変化しておらず、したがってSiH₂, SiH₃の形成に必要なアドアトムと下地との結合の切断は生じていないことがわかる。

このことは、吸着初期においては、HはSiのダングリングバンドと結合してSiHを形成するのみで、SiH₂, SiH₃は形成されないことを示している。

6. むすび

本稿では特に述べなかったが、STMでは走査と同時に各点でI-V曲線をとることより、各点での電子状態に関する情報も得られる(STS, 走査トンネル分光)³⁵⁾。最近では、これを併用して電子状態密度の原子レベルでのマッピングを行い¹⁰⁾、UPS等のデータ、あるいは理論との対応から考察することが盛んに行われている。我々のグループでも、現在STSの開発が進んでおり、これによる情報も加えてさらに半導体表面の詳細な研究を計画している。

謝辞 本研究は、当研究室の橋詰富博(現在東北大)、神谷格(現在理研)両氏との研究で行われたものです。また、5.1節、5.2節のアルカリ吸着系の研究は東大物性研の柊原浩氏(現在北大)、窪田政一氏、村田好正教授との共同研究で行われたもので、ここに謝意を表

します。また、FI-STM の開発にあたっては、NEC 基礎研究所、松下技研から多大の援助をいただきました。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- 2) R. E. Schlier and H. E. Farnsworth: *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
- 3) R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1303 (1985).
- 4) K. C. Pandey: "Proc. 17th Intern. Conf. on the Phys. and Semicond", ed. by D. J. Chadi and W. A. Harrison (Springer-Verlag, 1985) p. 55.
- 5) D. J. Chadi: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979).
- 6) C. F. Quate: *Physics Today* **39**, 26 (1986).
- 7) E. W. Muller and T. T. Tsong: "Field Ion Microscopy" (Elsevier, New York and London, 1969).
- 8) T. Sakurai, T. Hashizume, I. Kamiya, Y. Hasegawa, T. Ide, M. Miyao, I. Sumita, A. Sakai and S. Hyodo: *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 1684 (1989).
T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Ide, I. Sumita, S. Hyodo, T. Sakurai, H. Tochiwara, M. Kubota and Y. Murata: *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 233 (1990).
- 9) J. Tersoff and D. R. Hamann: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- 10) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- 11) L. W. Swanson and L. C. Crouser: *Phys. Rev. Lett.* **16**, 389 (1966).
- 12) T. Utsumi and N. V. Smith: *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1294 (1974).
- 13) R. M. Tromp, E. J. van Loenen, J. E. Demuth and N. D. Lang: *Phys. Rev.* **B37**, 9042 (1988).
- 14) R. J. Hamers: unpublished.
- 15) S. I. Park, J. Nogami, H. A. Mizes and C. F. Quate: *Phys. Rev.* **B38**, 4268 (1988).
- 16) Y. Kuk and P. J. Silverman: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 165 (1989).
- 17) J. Demuth, R. J. Hamers, R. M. Tromp and M. E. Welland: *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 1320 (1986).
- 18) 橋詰富博, 桜井利夫: *応用物理* **58**, 1629 (1989).
T. Sakurai, T. Hashizume, I. Kamiya, Y. Hasegawa, N. Sano, H. W. Pickering and A. Sakai: *Progress in Surf. Sci.* (1990) in press.
- 19) Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Hashizume, T. Sakurai, H. Tochiwara, M. Kubota and Y. Murata: *Phys. Rev. B* in press.
- 19) Y. Hasegawa et al.: to be published.
- 20) T. Aruga, H. Tochiwara and Y. Murata: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 376 (1984).
- 21) D. Levine: *Surf. Sci.* **34**, 90 (1973).
- 22) T. Abukawa and S. Kono: *Phys. Rev.* **B37**, 9097 (1988).
- 23) R. J. Hamers, Ph. Avouris and F. Bozso: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2071 (1987).
- 24) J. Nogami, S. I. Park and C. F. Quate: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2086 (1988).
- 25) T. Hashizume, R. J. Hamers, J. E. Demuth, K. Markert and T. Sakurai: *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** (1990) in press.
- 26) Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Hashizume, T. Sakurai, H. Tochiwara, M. Kubota and Y. Murata: *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 238 (1990).
- 27) U. K. Koehler, J. E. Demuth and R. J. Hamers: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2499 (1988).
- 28) St. Tosch and H. Neddermeyer: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 349 (1988).
- 29) R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth: *Phys. Rev.* **B34**, 1388 (1986).
- 30) T. Sakurai, Y. Hasegawa, T. Hashizume, I. Kamiya, T. Ide, I. Sumita, H. W. Pickering and S. Hyodo: *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 259 (1990).
- 31) T. Sakurai and H. D. Hagstrum: *Phys. Rev.* **B12**, 5349 (1975).
- 32) K. C. Pandey, T. Sakurai and H. D. Hagstrum: *Phys. Rev.* **B35**, 1728 (1975).
- 33) H. Wagner, R. Butz, U. Backes and D. Bruchmann: *Solid State Commun.* **38**, 1155 (1981).
- 34) R. Wolkow and Ph. Avouris: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1049 (1988).
- 35) G. Binnig, K. H. Frank, H. Fucks, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan and A. R. Williams: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 991 (1985).