空孔を伴う Si(111)-7×7 再構成表面の STM/STS 測定

山内 貴志* 高原 良博 成田 舒孝

九州工業大学大学院工学研究科機能システム創成工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 10 (2004), pp. 904-907

© 2004 The Japan Institute of Metals

STM/STS Measurements of Adatom Vacancies on Si(111)-7×7 Reconstruction Surface

Takashi Yamauchi*, Yoshihiro Takahara and Nobutaka Narita

Department of Applied Science for Integrated System Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

Local electronic structure around adatom vacancies on Si(111)-7×7 surface has been investigated using STM (scanning tunneling microscopy) and STS (scanning tunneling spectroscopy). The nearest neighbor adatom to a vacancy appears bright in the STM observations, while the brightness of the other neighbor adatoms are almost unchanged. The nearest neighbor adatom slightly approaches to the vacancy, while the other neighbor adatoms do not change their location. These results suggest that the electronic states between the vacancy and its nearest neighbor adatom are changed. In the STS spectra for each type of adatom vacancies, a new state appears at about 0.5 eV below the Fermi level. The new state also appears in the STS spectra for the nearest neighbor adatom of the vacancies. Thus, it is clear that the state about 0.5 eV below Fermi level is associated with the localized vacancy level.

(Received July 26, 2004; Accepted August 26, 2004)

Keywords: 7×7 reconstructed surface, scanning tunneling microscopy, scanning tunneling spectroscopy, adatom vacancy, local electronic structure

1. 緒 言

半導体中の欠陥は、電気的特性やデバイスとしての性能に持続的に強く影響を与えることが知られている。マイクロエレクトロニクスデバイスの大きさは小さくなり続け、そのため表面/体積比が増加するので、半導体表面上の欠陥がバルク内部の欠陥と同様に半導体特性に強い影響を与えるという認識が増えている。近年の SPM (scanning probe microscopy) 装置の開発によって原子分解能を有する表面分析が可能になり、理論と実験双方において表面に関する様々な研究^{1,2)}がなされている。

Si(111)-7×7 再構成表面は興味深い構造の一つである。他の半導体の再構成表面と比較して、アドアトムが存在が 7×7 再構成表面における特徴である。最近、アドアトム原子が他の表面原子よりも結合が弱く、STM (scanning tunneling microscopy) による電界蒸発で取り除くことができることが報告されている^{3,4)}。このアドアトムの結合の弱さから、アドアトムが Si(111) 表面の動的現象において重要な役割をしていると推測される。従って、Si(111)-7×7 表面のアドアトム空孔の構造や特性を知ることは、この表面の動的現象を理解する上で大変重要である。現在、Si(111)-7×7 再構成表面に関する実験的、理論的研究が多数報告されている⁵⁻⁹⁾。しかしながら、空孔の周りの原子に対する、局所的

な電子構造に関しては、あまり報告されていない。

そこで本研究では、UHV (ultrahigh vacuum)-STM を用いて Si(111)-7×7 再構成表面の空孔欠陥の STM 観察を行うとともに、空孔欠陥や空孔欠陥周りの各アドアトムにおける局所状態密度を STS (scanning tunneling spectroscopy) スペクトルから測定することにより、空孔欠陥の存在が電子構造に与える影響を調べることを目的とした。

2. 実 験 方 法

熱処理、STM 測定は基本圧力 $<1 \times 10^{-8}$ Pa の超高真空室を持つ Omicron 社製 UHV-STM で行った。STM の走査探針は、タングステンワイヤーから 1N-NaOH 溶液を用いた電気化学エッチング法により作製した。探針には測定に先立って、脱ガスのための熱処理を施した。Si 試料 (13.0 mm × 3.0 mm × 0.5 mm) は、リンをドーブした n-Si(111) ウェハー (0.375-0.625 Ω cm) から切り出したものを用いた。それらの試料は、清浄表面を得るために直流通電加熱によって 1450 K で瞬間加熱を行った。続いて Si(111) 表面上で 7×7 再構成をさせるために、試料温度を 1100 K に下げた後、室温までゆっくりと冷却した。全ての熱処理は UHV 室において行った。これらの熱処理で自然生成したアドアトム空孔を STM/STS により調査した。

STM 測定は室温で、-1.2 から +1.2 V 間の探針バイアス、0.3 から 0.4 nA 間のトンネル電流の条件下、一定高さモードにおいて行った。STS 測定は、STM 測定によって観察さ

* 九州工業大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology)

れた 7×7 構造上の空孔欠陥位置, および空孔欠陥の周りの各アダム位置で行い, 状態密度の変化を調べた.

3. 結果と考察

Fig. 1 に Si(111)-7×7 の DAS 再構成構造を示す¹⁰⁾. 7×7 構造の単位胞はその構造上, 一般に積層欠陥の入っている半単位胞の F 半単位胞と積層欠陥の入っていない UF 半単位胞に分けることができる. 7×7 再構成表面の最表面にある Si アダムは, 単位胞の端に位置するコーナーアダム(C: corner-adatom), とコーナーアダムに挟まれるように位置するセンターアダム(E: edge-adatom)に分けることができる. 従って, 最表面原子であるアダムは, 4 つのタイプに分類することができる.

Fig. 2(a)-(d)に, 空孔欠陥を伴う Si(111)-7×7 表面の測定した STM 像を示す. これらの像は探針バイアス 1.2 V の条件で測定したものである. Fig. 2(a), (b)は積層欠陥側のコーナーアダム(F-C), センターアダム(F-E)がそ

れぞれ空孔欠陥になっている表面である. Fig. 2(c), (d)は積層欠陥のない側のコーナーアダム(UF-C), センターアダム(UF-E)がそれぞれ空孔欠陥になっている表面で

Fig. 1 Top view of Si(111)-7×7 reconstruction. The four nonequivalent types of adatoms are labeled (a) faulted corner (F-C), (b) faulted center (F-E), (c) unfaulted center (UF-E), and (d) unfaulted corner (UF-C).

Fig. 2 STM images of various adatom vacancies (denoted by V) on the Si(111)-7×7 reconstruction obtained under the condition of occupied states with tunneling current 0.4 nA and tip bias of 1.2 V at room temperature. The upper panels show the image of F-C adatom vacancy (a) and F-E adatom vacancy (b) while the lower panels show the image of UF-E adatom vacancy (c) and UF-C adatom vacancy (d).

ある.

Fig. 2(a)より, F-C アドアトムが空孔欠陥になっているとき, 最隣接アドアトムである UF-C アドアトムは, 空孔欠陥に隣接していない UF-C アドアトムに比べ明るくなっている. また, 次に近い位置にある F-E アドアトムは, 空孔欠陥に隣接していない F-E アドアトムに比べわずかに暗くなっている. しかし, 空孔欠陥に近い位置の UF-E アドアトムは, ほとんどその明るさに変化はみられない. Fig. 2(b)では, F-E アドアトム空孔に最隣接する UF-E アドアトムは空孔欠陥に隣接していない UF-E アドアトムに比べて, 明らかに明るい. しかし, 空孔欠陥に近い位置の F-C アドアトムや F-E アドアトムはあまり変化がみられない. 同様の関係が積層欠陥の入っていない UF 側 (Fig. 2(c), (d))においても観察される. 以上のことから, この明度の違いつまり電子構造の違いは, 積層欠陥の有無にかかわらず起きていることがわかる. そのため, この電子構造の変化は, 積層欠陥の導入される原子層より上のアドアトム間の相関により生じていると考えられる.

そこで, F-C アドアトム空孔の周りについて考えてみる. STM の観察結果から, F-C アドアトム空孔と UF-C アドアトム間の距離, F-C アドアトム空孔と F-E アドアトム間の距離の比較を行った. その結果, F-C アドアトム空孔と UF-C アドアトム間の距離の方が約 0.1 nm ($1 \text{ \AA}$) 短いことがわかった. また, 空孔に最隣接するアドアトムが約 0.04 nm 空孔側に移動していることもわかった. 他の隣接するアドアトムでは, あまり位置の変化はみられなかった. 以前の論文¹¹⁾で我々は, アドアトムからレストアトムへ電荷が移動することにより, アドアトムが正, レストアトムが負のネットチャージを持つことを報告している. また, Dev と Seebauer の研究¹²⁾によると, アドアトム位置での空孔欠陥は, 負の電荷を持つ方が安定であるという結果が得られている. これらのことから, アドアトムが空孔欠陥になることで, アドアトム空孔が負の電荷を持ち, そして空孔欠陥に最隣接するアドアトムは正に帯電しているために, 空孔欠陥との間に相互作用が生じる. そのため STM で観察されたように, アドアトムは本来ある位置よりも空孔欠陥側に近づいたと考えられる. また, 空孔ができることにより, 最隣接アドアトムは空孔側に近づいているので, 空孔欠陥に隣接していないアドアトムに比べて, 空孔欠陥との間で電荷移動を伴う相互作用が大きくなると考えられる. そのため, 空孔欠陥に最隣接するアドアトムは, 空孔欠陥の関与する電子状態を形成すると推測される. その結果として, Fig. 2 にみられるように, 空孔に最隣接するアドアトムが明るい像を示したと考えられる.

一方で, 空孔欠陥に隣接するアドアトムの中で, F-C アドアトム空孔に対する F-E アドアトムのような, 同じ半単位胞内にある異種アドアトムでは, わずかに暗くなる傾向が見られる. これについて, 空孔欠陥の周りの構造を考えてみる. 先ほど述べたように, 空孔欠陥と同じ半単位胞内の異種アドアトムの距離は, 空孔欠陥に最隣接するアドアトムに比べて約 0.1 nm 長い. また, 空孔欠陥-アドアトム間は, 電荷の授受の関係があるレストアトムが存在するが, 空孔欠

陥-最隣接アドアトム間ではレストアトムは存在しないという構造的な違いがある. そして, レストアトムは負に帯電しており¹¹⁾, 空孔も負に帯電した方が安定である¹²⁾. 以上のことから, 同じ半単位胞内のアドアトムと空孔欠陥の間では, レストアトムを間に挟む構造になるために, 空孔欠陥-アドアトム間での直接的な相互作用が非常に小さくなると推測される. そのため, アドアトムがわずかに暗くなるような電子構造の変化を与えるには, アドアトムと空孔欠陥の間にあるレストアトムが間接的な仲介の役割を担うと考えられる. 我々は以前の論文¹¹⁾で, アドアトムからレストアトムへの電荷移動を伴う相互作用が起こっていることを明らかにした. しかし, アドアトムの一つが空孔欠陥になることにより, このような相互作用が変化すると考えられる. その結果, 空孔欠陥に隣接するレストアトムの電子構造が変化し, そのレストアトムと隣接するアドアトムとの間で形成される電子状態にも変化が生じると推測される. 従って, 空孔欠陥に隣接する同じ半単位胞内の異種アドアトムは, わずかに暗くなると考えられる.

Fig. 3 に各アドアトム上, そして各アドアトム空孔上で測定した STS スペクトルの結果を示す. Fig. 3(a)は F-C アドアトムと, F-C アドアトム空孔の STS スペクトルである. このスペクトルから, HOMO (highest occupied molecular

Fig. 3 STS spectra of the adatoms and the adatom vacancies in the energy range from -2.0 eV to 1.5 eV . STS spectra on adatom and on vacancy are plotted using solid and dashed lines, respectively.

orbital)位置でおおきな状態密度が観測される．また，この状態密度はアダム上で測定されたスペクトルの HOMO 位置よりも高エネルギー側に現れている．Fig. 3(b)は F-E アダムと F-E アダム空孔の STS スペクトルである．このスペクトルでも，HOMO 位置で大きな状態密度が現れている．また，空孔欠陥上での HOMO 位置の状態も，アダム上での HOMO 位置よりも高エネルギー側で現れている．Fig. 3(c), (d)はそれぞれ UF-E, UF-C アダム上と，各アダム空孔での STS スペクトルである．このスペクトルにおいても，同様に HOMO 位置での状態密度が大きく出ており，HOMO の位置がアダム上で測定した位置に比べて高エネルギー側の，約 -0.5 eV 付近に現れている．

以上のように，空孔欠陥上で測定した STS スペクトルでは，約 -0.5 eV 付近に空孔欠陥のないアダム上では測定されない状態密度が現れる．よって，この -0.5 eV 付近の準位は，空孔欠陥の関与したエネルギー準位であると考えられる．

Fig. 4 に各空孔欠陥に最隣接するアダム上で測定した STS スペクトルとスペクトル変化をとらえるために，空孔欠陥がないときの各アダムの STS スペクトルを示す．

Fig. 4 STS spectra of the adatoms and the adatom nearest the vacancy in the energy range from -2.0 eV to 1.5 eV. STS spectra on adatom far from vacancy and nearest of vacancy are plotted using solid and dashed lines, respectively.

Fig. 4(a)は UF-C 空孔の最隣接である F-C アダムと比較のための空孔がないときの F-C アダムの STS スペクトルである．スペクトルより，価電子帯上部の状態密度は，空孔に隣接するアダムの方が大きく現れている．また，空孔に隣接するアダムは，通常のアダムにおける HOMO 準位よりも高エネルギー側に HOMO 位置が現れている．このときの HOMO 位置は約 -0.5 eV 付近である．Fig. 4(b)-(d)は UF-E, F-E そして F-C アダムが空孔欠陥の時の最隣接である F-E, UF-E そして UF-C アダムと各アダムが空孔欠陥を伴わないときの STS スペクトルである．これらのスペクトルにおいても同様に，空孔に隣接するアダムの HOMO 位置は，空孔欠陥を伴わないアダム上で測定した HOMO 位置に比べて，高エネルギー側の約 -0.5 eV 付近に現れている．そのため， -0.5 eV 付近に現れた HOMO 準位は，アダム空孔が関与したエネルギー準位であると考えられる．

4. 結 言

今回我々は，STM/STS により Si(111)-7×7 表面上のアダム空孔と，その周りのアダムの状態密度分布を求め，空孔欠陥が電子構造に与える影響について以下の知見を得た．

(1) STM 像において，アダム空孔が存在するとき，空孔欠陥に最隣接するアダムは明るく観測された．しかし，それ以外のアダムでは，あまり大きな変化はみられなかった．このことは，アダム空孔と最隣接アダムとの間で電荷の移動を伴う電子構造の変化が起こったことを示している．

(2) アダム空孔位置，および空孔に最隣接したアダム位置で測定した STS スペクトルには，いずれの場合もフェルミ準位より下の約 -0.5 eV 付近に，新たな状態密度が観測された．この新たなエネルギー準位の形成は，アダム空孔の存在によるものと考えられる．

文 献

- 1) H. Kim and J. R. Chelikowsky: Phys. Rev. Lett. **77**(1994) 1063-1066.
- 2) Ph. Ebert, X. Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban and M. G. Lagally: Phys. Rev. Lett. **76**(1996) 2089-2092.
- 3) H. Uchida, D. Huang, F. Grey and M. Aono: Phys. Rev. Lett. **70**(1993) 2040-2043.
- 4) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho: Phys. Rev. Lett. **79**(1997) 4397-4400.
- 5) A. Ichimiya, H. Nakahara and Y. Tanaka: Thin Solid Films **281-282**(1996) 1-4.
- 6) K. Miyake, M. Ishida, M. Uchikawa, K. Hata, H. Shigekawa, Y. Nannichi and R. Yoshizaki: Surf. Sci. **357-358**(1996) 464-467.
- 7) T. Hoshino, K. Kumamoto, K. Kokubun, T. Ishimaru and I. Ohdomari: Phys. Rev. B **51**(1995) 14594-14597.
- 8) T. Hoshino, K. Kokubun, H. Fujiwara, K. Kumamoto, T. Ishimaru and I. Ohdomari: Phys. Rev. Lett. **75**(1995) 2372-2375.
- 9) G. X. Qian and D. J. Chadi: Phys. Rev. B **35**(1987) 1288-1293.
- 10) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: J. Vac. Technol. A **3**(1985) 1502-1506.
- 11) T. Yamauchi, Y. Takahara and N. Narita: Mater. Trans. **42**(2001) 1843-1845.
- 12) K. Dev and E. G. Seebauer: Surf. Sci. **538**(2003) L495-L499.