走査型トンネル顕微鏡 (STM) による 高温／低温観察

岩槻 正志・北村 真一・佐藤 智重・天草 貴昭

日本電子(株) ㊟196 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(1993年1月21日受理)

A High-Temperature and Low-Temperature UHV-STM

Masashi IWATSUKI, Shin-ichi KITAMURA, Tomoshige SATO
and Takaaki AMAKUSA

JEOL Ltd.

3-1-2 Musashino Akishima, Tokyo 196

(Received January 21, 1993)

種々の材料を温度変化のなかで原子的なスケールで観察することは、単に表面状態の結晶の成長初期過程や相変態過程をミクロスコピックに調べることのみならず、安定した特性の材料を得るために重要である。高温下での観察は、表面欠陥の生成メカニズムや異種原子の吸着過程の解明、低温下での観察では超電導現象の解明など表面物性を研究するためにも関心がもたれている。ここでは、高温下や低温下で原子レベル観察が可能になった超高真空走査型トンネル顕微鏡 (UHV-STM) の概要説明を行い、その高温での応用例として Si(111) 面での 1×1 から 7×7 再配列構造への相転移の観察、高温での種々の表面挙動、STM 法を用いた超微細加工法、異種原子の吸着や成長過程、また低温観察では Si(100) 面でのダイマー列が低温でバックリングを起こす例について報告する。

1. ま え が き

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) が開発され、表面での原子・分子レベルでの像観察や物性の評価が可能になってきた。また最近の装置技術の向上により、高温や低温下で STM 観察を行える可能性がでてきた。高温下での STM 観察は、相転移が起きる温度近傍での表面結晶化のメカニズムの解明や、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法や CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などで作成する薄膜成長過程の観察、また極低温観察では低温状態での相変態の過程や超電導現象の測定など、原子レベルでの局所情報を得る手段として多くの研究者から期待されている。

本稿では、超高真空走査型トンネル顕微鏡 (UHV-STM) 用に開発された高温観察法と低温観察法の装置的な解説と、高温加熱や低温冷却の実験結果をその具体的な例を踏まえて解説することとする。また Si 表面での

高温表面加工例について、その実験結果を示しながら紹介する。

2. UHV-STM の装置構成

STM 法の原理については多くの解説^{1,2)}があるので割愛し、ここでは、われわれが使用している超高真空 STM (UHV-STM: JSTM-4500 VT型)^{3,4)}をベースに、高温／低温観察を可能にした装置構成を中心に述べる。原子分解能を達成するためには、種々の要素技術をクリアーしなければならないが、ここでは基本的なステージと振動の問題を述べる。

高温／低温での高分解能 STM 像観察するときに解決しなければならない問題点としては、1) 温度変化による試料、試料ステージや探針のドリフト、2) 加熱のための電流導入ラインや冷却のための熱伝導体からの振動の伝搬、3) 試料からの輻射熱によるピエゾ圧電素子のダメージなどが考えられる。

図1 ドリフトフリーステージの概念図
試料が $\pm 1\text{mm}$ 移動でき、試料中心部の熱が等方に
拡散する構造になっている。点線のようにステージ
中心から膨張する

特に温度変化時の安定観察に重要な STM ステージ部は、図1の模式図に示される構造にしている。これは、STM のように原子スケールでの観察が要求される装置のステージには、1) 観察位置のナノメートル制御、2) 観察領域を広げるためのステージの面内移動機構の必要性などによる。またこの構造は、ステージでの熱拡散が試料中心から破線に示すような同心円状に起こるため、試料加熱時の STM 像観察が安定して行える。ステージの構造が複雑になると、系の固有振動数を劣化させるが、スプリングを適切に配置することで補正している。この結果、試料のドリフト量は、常温安定観察時で 0.01nm/s 以下が、また試料を 800°C 以上に加熱観察中でも同程度のドリフト量が達成される。熱的な影響については、発熱体を小さくすることで解決している。通電加熱用の Si 試料は、幅 $1\text{mm} \times$ 長さ $7\text{mm} \times$ 厚さ約 0.3mm の短冊状にカットしたものである。発熱量は 900°C でも 4W 程度に抑えてある。試料からの発熱量を小さくするとともに、試料の加熱電流を 1200°C でも 3A 以下に抑えることが可能であり、細い電流導入ワイヤーでも試料を処理するための高温が得られる。またこのことにより外部振動の伝搬を抑えることも可能である。また通電により加熱できない金属材料は、ホルダー内に組込まれたヒーターによる傍熱によって行っている。

超高真空チャンバーは、活性な試料の表面や低温冷却時に清浄な表面状態を長時間保持するために重要である。装置は試料導入室、試料処理分析室と STM 像観察室の3室構成独立排気構造にしている。この結果、試料・探針を試料処理分析室から STM 像観察室に搬送するときに、像観察室の真空度が劣化するのが防止されている。像観察室の到達圧力として、 $1.8 \times 10^{-9}\text{Pa}$ が達成されている。この超高真空中では、表面酸化や吸着など

が最小に抑えられ、Si(111) 清浄表面の 7×7 再配列構造を1週間以上安定観察できる。

原子・分子レベルの分解能を有する STM にとって、防振対策は重要な要素技術のひとつである。振動の要因としては、機械的振動と音響的振動があげられる。音響振動の伝搬は真空によりかなりの程度抑えることができる。機械振動を抑えるためには、床振動など外部振動が入ってくることを抑える方法と、STM のループ固有振動数を上げることも重要である。

STM の心臓部の圧電走査素子には、積層シェアーモード型を採用している。このモードでの素子の変位は、分極方向に垂直に電圧印加したとき、分極方向と平行にせん断変形するモードである。圧電走査素子および試料までのループは、高速走査を可能にするため堅く・小さく・軽く作られており、固有振動数の向上が図られている。この構造は、変位量が圧電素子の大きさに依存しないため、小型化できる特徴がある。

また外部振動を切るために、STM ステージを取付けている真空チャンバーを、空気ばね防振台の定盤に直接装着している。この構造により STM ステージ部のロッキングによる変位量が最小になり、STM 部への振動の伝搬を効果的に抑えることができる。

3. 応 用

3.1 高温高分解能像

Si(111) 面での表面構造の研究は、反射高速電子線回折 (RHEED) 法⁵⁾、低速電子線回折 (LEED) 法、透過電子線回折 (TED) 法⁶⁾などで試みられており、反射電子顕微鏡 (REM) 法⁷⁾では、 7×7 再配列構造がステップエッジから成長することが報告されている。しかし、これらの方法では装置の分解能の限界から 1×1 構造と 7×7 構造をドメインの変化として観察できるだけであった。そのため原子レベルでの実空間観察可能な STM 法の登場は、大きな期待がもたれている。

高温直接原子レベル像観察の例として Feenstra ら⁸⁾や Cahill ら⁹⁾の Si 表面の観察があるが、アクティブなドリフト補正を行ってもその観察温度は $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度であった。そのため、この温度以上で起きる相転移、結晶化の初期過程、表面原子のひずみの緩和や転移の移動などを、直接観察するためには十分な温度とはいえなかった。

通常観察試料は、特級のアセトンに入れ、 $10 \sim 15$ 分間超音波洗浄脱脂後、 $2 \times 10^{-8}\text{Pa}$ よりよい真空の試料処理分析室内に導入して、通電により $450 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で一晩脱ガス処理行う。そして観察直前に 1250°C 前後で表面清浄化のためのフラッシングを行い、相転移温度付

図 2 860°C 前後の Si(111) 表面像

Si(111) 7×7 再配列構造がステップから成長し始めているのが観察される。バイアス電圧：約+2 V (試料)，トンネル電流：30 pA，走査速度：16 s/フレーム

近まで温度を下げてから STM 観察を行った¹⁰⁾。通電電流は 900°C で約 0.8 A，そのときの真空度は 2×10^{-8} Pa より良好であった。探針は電解研磨で製作した 0.3 mmφ タングステンで，先端の平均曲率半径は 20 nm 前後である。

図 2 は，Si(111) 面から off angle が $\pm 1^\circ$ 以内の試料を 860°C で観察したものである。テラス上で disorder していた表面が，7×7 再配列構造に相転移した瞬間の像であり，1×1 と 7×7 構造が混在している。しかし厳密には 1×1 構造は観察できず，テラス上では Si 原子は下地の 1×1 構造上で熱的に励起されて格子振動しているか，高速に揺動していると推察され，ノイズ状の像として観察される。これは分解能の限界から REM 法や RHEED 法では観察不可能であり，STM の有効性を示すものである。ステップエッジでは，矢印の幅で示されるように結晶構造が単位胞のオーダで増減を繰返しており，結晶の成長もステップエッジから始まっていることが明瞭に示されている。結晶化は [112] 方向にステップからテラス奥の方向に向かって進んでいく。

この現象に対し，DAS モデル¹¹⁾と Qian ら¹²⁾の計算結果に基づいた説明が試みられている。Si(111) 再配列表面は，DAS モデルから faulted と unfaulted の三角形から構成されるが，成長はステップエッジから始まり，エネルギー的に安定な Unfaulted サイトで結晶化が起き，テラス上の 7×7 再配列構造も Unfaulted サイトの三角形で囲まれることが説明されている¹³⁾。また 840～860°C の温度範囲でも，ステップはまだ動いており，

図 3 Si(100) 面での高温観察 (600°C)

バイアス電圧：+2.0 V (試料)，トンネル電流：0.2 nA，観察領域：83×83 nm

数単位胞で [112] 方向に，成長・減衰を繰返している。

高温観察の結果によると，7×7 再配列構造で表面全体が覆われるのは 854°C 近傍である。しかし温度を 700°C 程度まで降下させても，ステップの位置では，上のテラスの 7×7 再配列構造と下のテラス面で成長してきた 7×7 再配列構造に結晶配列のミスフィットがあると，その部分のステップでは，7×7 の単位胞で揺動が起きている。

また，Si(111) 面に対する off angle が大きくなると相転移温度が低下することも確認されている。

Si(100) 面の高温観察では，表面の 2×1 または 1×2 のダイマー構造が観察できるのは 950°C 近傍までであり，これ以上の温度では，表面から原子の離散のため原子像観察が困難になってくる。ダイマー列の観察は可能だが，ステップは激しく動いており大きく乱れて観察される。図 3 は，600°C で観察した表面像である。ステップには，ダイマー列に平行なステップ (SA) と垂直なステップ (SB) があるが，SB ステップが SA ステップに比べより不安定であることが直接観察できている。

3.2 高温下での表面加工

高温状態での試料表面の加工は，表面の原子が熱的に励起されているため，室温状態¹⁴⁾に比べると比較的小さなエネルギーで操作が行える。

図 4 は，Si(100) 面を 600°C に加熱し，バイアス電圧を 0.3 V，トンネル電流 10 nA，印加時間 9 s に保持したときに起きた表面破壊である。この図は，加工後同一温度，同一探針で観察したものであり，ピラミッドの斜面は 2 段ずつの SB ステップ側で安定化しているのが観

察される。650°C で加工を行った場合、斜面の角度約 7.7°, テラス幅約 2 nm で安定した 2 段ステップを示し、それ以下の角度では、シングルステップへと移行して

図 4 600°C の Si(100) 面に形成されたピラミッド
バイアス電圧 0.3 V, 印加時間 9 s にしたときに形成されたもので、直角方向のステップが 2 段ずつ S_B ステップで安定しているのが観察される。ピラミッドの底面のサイズは $92 \times 80 \text{ nm}^2$, 高さは 4.9 nm であり、斜面の角度 7.7°, ステップ幅 2 nm である

図 5 ピラミッドのステップ構造
シングルステップとダブルステップが観察される

行った。図 5 に、このときのピラミッドコーナーのステップの拡大写真とその原子モデルを示す。傾斜が増すごとにダブルステップに移行していくのが観察される。

このように高温下では、試料面から探針方向に四角錐状 (Si(100) 面) や六角形 (Si(111) 面) のピラミッドが形成されることが確認されている。

実験では、印加する電圧が $0 \sim \pm 0.5 \text{ V}$ 以下でピラミッドが、試料電圧が -6 V 以下でクレータが形成されていることがわかっている。ピラミッドの形成はフィールドエミッションチップ先端で起きる現象と同一と考えられ、励起状態の原子に探針から強電界を印加することにより、高温表面原子がリモルディングされるものと推察される。バイアス電圧が高い場合には、試料表面から原子が探針表面に蒸発してクレータが形成される。

3.3 金銀原子の高温 Si 面への蒸着

Si(111) 面に高温下で金原子を蒸着した例ではテラスやステップに 5×1 構造が成長しているのが観察されている。STM 像の観察領域への直接蒸着は探針の陰のために行えないが、高温で蒸着することで蒸着金原子の表面マイグレーションがおき、 5×1 構造が観察面に広がるのを観察することもできた。600°C 近傍での観察では、蒸着金原子のバルク層への拡散により $5 \times 1 \rightarrow 7 \times 7$ 再配列構造の相転移も観察された¹⁵⁾。

図 6 には、Si(111) 7×7 再配列面にできた Au/Si(111) 5×1 構造を示す。b, c に示されるようにテラスの上側にできる場合と、a のようにテラスから下がった面に結晶化する場合がある。結晶は、 $[110]$, $[101]$, $[0\bar{1}1]$ 方位のユニットに沿って、Si の単位胞の 35 倍で完成している。

600°C に加熱された Si(111) 7×7 再配列構造面上への

図 6 Si(111) 面に高温で蒸着された金原子の構造
Si(111) 7×7 構造と Au 5×1 構造が観察される。
観察温度: 600°C

蒸着銀原子の例では、図7(a), (b)に示すように、はじめに $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°構造で被覆されるが、高温により蒸着銀原子の蒸発により被覆量が減少して 3×1 構造に相転移する。相転移は、ステップ (S) や位相境界 (B) の位置より始まる。その後さらに被覆量の減少に伴い Si(111) 7×7 再配列構造に還元するのが認められた¹⁶⁾。この場合でも、矢印の位相境界 (B) が結晶化の

(a) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° $\Rightarrow$ 3×1 相転移
a: 0 秒, b: 34 秒, c: 68 秒 ($100 \times 10 \text{ nm}^2$),
d: 拡大像 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$)

(b) $3 \times 1 \Rightarrow$ Si(111) 7×7 相転移
a: 0 秒, b: 96 秒, c: 144 秒, d: 288 秒,
観察領域は $100 \times 100 \text{ nm}^2$

図7 Si(111) に高温で蒸着された銀原子の構造

起点になることが確認される。また結晶化の初期には、多くの位置でエネルギー的に不安定な 5×5 構造も観察される。

3.4 低温観察

試料を低温にする場合、以下の方法が考えられる。

1) 機械的な冷凍方式によるもの、2) 液溜方式により熱伝導を利用するもの、3) 冷媒をフローさせる方法、また、4) STM を冷媒の中に浸透させる方法¹⁷⁾ もある。これらの方法にはそれぞれ長短がある。1), 3) はその動作原理のため振動の問題はあるが、温度を容易に変化させられる。2), 4) の方法では振動はかなり抑えることができる

図8 UHV-STM に組み込まれた極低温システム
機械的な冷凍機が STM チャンバー上部に装着されている

図9 200 K で観察した Si(100) 面のダイマー列
ダイマー列がジグザグの $c(4 \times 2)$ 構造が示されている。
バイアス電圧: +0.2 V (試料), トンネル電流:
0.2 nA, 観察領域: $17 \times 19 \text{ nm}^2$

が、温度を可変するには難があったり、PZT 圧電走査素子を冷却した場合の変位感度劣化の問題点も残る。

今回の実験は、冷却の容易さから図8に示すように、冷媒としてヘリウムガスをを用いた機械的な冷凍方式を採用した。写真の撮影は、振動の問題を避けるため冷凍機の駆動を停止した状態で行っている。また、本方式では試料のみを冷却することが可能であり、到達温度として試料中心で 25.3 K が得られている。この温度への到達時間は 60 分程度である。図9は、200 K で撮影した Si (100) 表面像であるが多くの位置で $c(4 \times 2)$ 構造が観察される。Wolkow により 120 K まで冷却した Si(100) 面では、ダイマーがバックリングを起こし、 $c(4 \times 2)$ 構造になることが報告されておりこの温度でも良い一致が見られた¹⁸⁾。

また低温 STM 法と走査トンネル電子分光法を組合せることによる、表面での超電導現象の研究も行われているが、紙面の関係で他の機会に述べることにする。

4. む す び

UHV-STM による高温/低温観察法といくつかの応用例について説明した。高温観察では、試料表面での再配列生成過程を示すとともに、蒸着異種原子の相転移を動的に観察した例を示した。また、STM により試料を高温下で加工する方法は、室温に比較して小さなエネルギーで加工できるとともに、成長を下地の結晶面にエピタキシャルに行える。この方法により、極微ラインや極微ドットを作ることも可能である。

また低温観察では、きわめて低い温度でも原子像が観察できることが示された。低温装置については、さらに振動を低下させるべく、液溜方式も検討されている。

物質表面を原子レベルで制御・観察することは、デバイスがますますミニチュア化している現在、さらに重要になってきている。また、表面物性の研究でも大いに期待されている。

上述した多くの例のように、高温/低温での STM 像には、動的な現象が多く含まれているため、VTR に録画するなどして変化の過程を捕らえるのも解釈に有効な

手段である。また、絶縁物を観察するため期待されている原子間力顕微鏡などの新しい顕微法との組合せも今後大切になってくると考えられる。

しかし、これらの手法はまだ開発途上であり、今後の改良研究の進展が望まれるが、表面研究に大きく寄与していくものと確信する。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- 2) Y. Kuk and P. J. Silverman: Rev. Sci. Instrum. **60**, 165 (1989).
- 3) M. Iwatsuki, S. Kitamura and A. Mogami: Proc. XII ICEM Seattle 322 (1990).
- 4) M. Iwatsuki and S. Kitamura: JEOL NEWS 28 E **1**, 24 (1990).
- 5) S. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **16**, 891 (1977).
- 6) K. Takayanagi: Proc. XI Int. Congress Electron Microsc. J. Electron Microsc. Suppl. **35**, 133 (1986).
- 7) N. Osakabe, K. Yagi and G. Honjo: Jan. J. Appl. Phys. **19**, L309 (1980).
- 8) R. M. Feenstra and M. A. Lutz: J. Vac. Sci. & Technol. **B9**, 716 (1991).
- 9) D. Cahill and Ph. Avouris: STM' 91, Interlaken, 46 (1991).
- 10) S. Kitamura, T. Sato and M. Iwatsuki: Nature **351** (6323), 215 (1991).
- 11) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi: J. Vac. Sci. & Technol. **A3**, 1502 (1985).
- 12) G. Qian and D. J. Chadi: J. Vac. Sci. & Technol. **B4**, 1079 (1986).
- 13) K. Miki, Y. Morita, H. Tokumoto, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki and T. Fukuda: Ultramicroscopy **42-44**, 851 (1992).
- 14) 岩槻正志: 金属 5月号 **43** (1991).
- 15) M. Iwatsuki, S. Kitamura, T. Sato and T. Sueyoshi: Appl. Surf. Sci. **60/61**, 580 (1992).
- 16) 岩槻正志: セラミックス **27**, 1172 (1992).
- 17) R. Gaish, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, M. Tschudy and W. D. Schneider: Ultramicroscopy **42-44**, 1621 (1992).
- 18) R. A. Wolkow: Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).