Si(100)表面における Bi ナノワイヤ形成過程の 走査トンネル顕微鏡観察*

大垣 真治^{*1}・武井 孝樹^{*1}・内藤 正路^{*1}
西垣 敏^{*1}・大石 信弘^{*2}・生地 文也^{*3}

(受理2002年11月25日, 掲載決定2003年 5月10日)

An STM Observation of Bi-nanowire Growth on the Si(100) Surface*

Shinji OHGAKI^{*1}, Motoki TAKEI^{*1}, Masamichi NAITOH^{*1},
Satoshi NISHIGAKI^{*1}, Nobuhiro OISHI^{*2} and Fumiya SHOJI^{*3}

^{*1}Department of Electrical Engineering, Kyushu Institute of Technology
1-1, Sensui, Tobata, Kitakyushu, 804-8550

^{*2}Kumamoto National College of Technology, Nishigoshi, Kikuchi, Kumamoto, 861-1102

^{*3}Faculty of Engineering, Kyushu Kyoritsu University,
1-8, Jiyugaoka, Yahatanishi, Kitakyushu, 807-8585

(Received November 25, 2002, Accepted May 10, 2003)

Bi atoms deposited on the Si(100) surface at temperatures higher than 400°C, form one-dimensional wires consisting of two chains of Bi dimers in the topmost layer. The dynamic process of Bi-nanowire formation has been investigated by scanning tunneling microscopy (STM) by performing *in-situ* observations at elevated temperatures. From the consecutive STM images taken after Bi deposition on the surface, we found that Bi-nanowires are formed by expelling atoms that compose an upper terrace at the front of Bi-nanowire growth. When Bi-nanowires are formed toward a lower terrace approaching its step edge, peninsulas are newly formed near the wires.

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を用いて半導体表面の原子操作を行い, 半導体デバイスをナノスケールで制御しようという試みがなされている. 橋詰らは Si(100)表面において Ga 原子による一次元ナノワイヤ構造を形成することに成功した¹⁾. このナノワイヤの作成方法は, STM 探針を用いて水素終端 Si(100)表面から

水素原子を取り除き, そこに Ga 原子を吸着させるというものである. しかし, この様な方法で原子スケールの構造を広範囲に作成するにはかなりの時間を必要とするなど, 大きな問題点が存在する. 短時間でナノ構造を形成するためには, これらの人工的な方法に加え, ナノ構造の自己組織的な形成プロセスを組み合わせることが必要となってくると考えられる.

我々はこれまでの研究により, 400°C~500°Cに加熱された Si(100)表面に Bi 原子を蒸着すると, Bi 原子による一次元的なナノ構造 (Bi ナノワイヤ) が自己組織的に形成されることを発見した²⁾. そしてこの Bi ナノワイヤ構造について STM を用いて構造解析を行い, その安定性や構造モデルについて提案してきた^{3,4)}. しかし Bi ナノワイヤの形成メカニズムについては未だ明らか

* 平成14年10月17日 第43回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 九州工業大学工学部電気工学科 (〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)

^{*2} 熊本電波工業高等専門学校電子工学科 (〒861-1102 熊本県菊池郡西合志町須屋字東久保2659-2)

^{*3} 九州共立大学工学部電気工学科 (〒807-8585 北九州市八幡西区自由が丘1-8)

ではない。そこで我々は Bi/Si(100) 表面の高温 STM 観察を連続的にを行い、Bi ナノワイヤの形成過程とそのメカニズムの解明を試みた。

2. 実験条件

本実験は全て 2.0×10^{-8} Pa 以下に保たれた超高真空 STM 装置（日本電子・JSTM-4500XT）を用いて行われた。この装置では、試料を加熱した状態で STM 観察を行うことが可能である。試料の加熱は直流電源を用いた通電加熱により行われた。また Bi 蒸着中に STM 観察が同時にできるように、STM 観察を行うチャンパー内に Bi 蒸着源が組み込まれている。探針は、タングステン製のワイヤ（直径 0.3 mm、純度 99.95%）を水酸化ナトリウム水溶液中で電解研磨することにより作成され、超高真空中に導入された後、十分な焼きだしが行われた。

本実験では Si(100) ウェハ（Sb ドープ、抵抗率 $\sim 0.05 \Omega\text{cm}$ ）を $1 \times 7 \times 0.38 \text{ mm}^3$ の大きさに切断した試料を使用した。この試料は超高真空中において 900°C で 12 時間の加熱によってガス出しされ、さらに約 1200°C で数秒間の熱処理を行い、清浄表面が得られたことを STM によって確認した。

Bi の蒸着は、タンタル製のろつばに Bi を入れて通電加熱することによって行われた。Bi の純度は 99.98% で、Bi 蒸着レートは約 1 ML/分であった。

温度測定はパイロメータ（レック・KTL-ZERO）によって行った。校正は基板裏面に熱電対（アルメルクロメル、 $\phi 0.10 \text{ mm}$ ）を接触させて行ったので、実際の温度より低く校正されている。測定ごとの統計誤差 30°C 程度に加えて、基板表裏の熱温度差は 50°C 以上ある可能性がある。

3. 結果と考察

3.1 Bi ナノワイヤの形成及び構造

Fig. 1 に Si(100) 表面を 500°C に保った状態で Bi を蒸着したときに形成された Bi ナノワイヤの STM 像を示す。この観察は表面を室温にクエンチした状態で行われた。この STM 像から Bi ナノワイヤの延びている方向はテラスの Si ダイマー列に対して垂直であり、また Bi ナノワイヤは 2 本の平行に延びたラインによって構成されていることがわかる。これまでの研究により、このラインは Bi ダイマーが鎖状に連なって形成されており、その Bi ダイマー鎖が平行に隣り合って Bi ナノワイヤを形成していることがわかっている^{2,5)}。また、Bi ナノワイヤは Si(100) 表面の Si ダイマー 4 列分の間隔に形成されている⁴⁾。下村らは X 線光電子回折 (XPD) の実験

Fig. 1 STM image taken at room temperature after Bi deposition at 0.05 ML on the Si(100) surface at 500°C followed by annealing at 480°C for 180 s. The image was taken at sample bias $V_s = -2.2 \text{ V}$, tunneling current $I_T = 0.3 \text{ nA}$. Image size S is $14 \times 14 \text{ nm}^2$.

から、ナノワイヤを形成している Bi ダイマーの向きは周りのテラスの Si ダイマーの向きと平行であり、2 本の Bi ダイマー鎖の間隔は約 $6.3 \text{ \AA}$ であると報告している⁶⁾。Fig. 1 の Bi ナノワイヤ内、及びその両サイドのテラス領域（ナノワイヤから距離約 $2 \sim 3 \text{ nm}$ の範囲）には原子欠損がほとんど無く、これは以前我々が報告した内容と一致している³⁾。また J. H. G. Owen 等によっても同様の報告がなされており、彼らはこの Bi ナノワイヤ両サイドの安定な領域を defect exclusion zone (DEZ) として定義している⁷⁾。

3.2 Bi ナノワイヤの STM 高温観察

Fig. 2 に、 400°C で Si(100) 表面に Bi を 0.05 ML 蒸着した後に連続的に観察された STM 像を示す。この STM 観察は基板温度を 400°C に保った状態で行われた。基板を直接通電加熱するために使用した直流電源による電気的ノイズが STM 像中に強く現れている。Fig. 2(a) では、ダイマー列欠陥が多く存在したテラスに Bi ナノワイヤ（明るく映し出された直線状の構造）が数本形成されていることが確認できる。さらに基板温度を 400°C に保った状態で、Fig. 2(a) から 100 秒後と 120 秒後に同じ領域を観察した STM 像を Fig. 2(b) と 2(c) に示す。Fig. 2(b) では、Fig. 2(a) と比べて新たに 2 本の Bi ナノワイヤが形成されている。この新たに形成された Bi ナノワイヤを Fig. 2(b) 中に白矢印で示す。このうち左側に形成された Bi ナノワイヤは周辺の新ナノワイヤよ

Fig. 2 (a) STM image after Bi deposition at 0.05 ML at 330°C. (b) and (c) were observed 100 s later and 120 s later than (a), respectively. All these images were taken at $V_s = 1.7$ V, $I_T = 0.3$ nA, $T = 400$ °C, and $S = 40 \times 50$ nm².

り比較的短いことから、形成の初期段階であることが考えられる。この形成初期段階の Bi ナノワイヤの先端から [011] 方向 (図中の左下方向) のテラスには、ダイマー列欠陥が存在している。Fig. 2(c) からこの形成初期段階の Bi ナノワイヤは [011] 方向に延びたことがわかる。こ

のことからテラスのダイマー列欠陥の部分に Bi ナノワイヤの形成が行われたということがわかった。

表面に Bi 原子によるアイランドやクラスターが存在していないにもかかわらず、新たに Bi ナノワイヤが形成されていることから、ナノワイヤを形成している Bi 原子は表面最上層及びその下の数層から供給されていると考えることができる。このことは、このテラスあるいはテラスのダイマー列欠陥の部分に Si 原子と Bi 原子が混在していることを示唆している。しかし STM 観察のみでは断定することが困難であるため、今後は分光法などによる表面組成の解析が必要である。

Fig. 3 は、Fig. 2 で観察した領域とは別の領域で観察した STM 像である。Fig. 3(b) と 3(c) は、Fig. 3(a) からそれぞれ 440 秒後と 580 秒後に観察されたものである。Fig. 3(a) と 3(b) を比較すると、Fig. 3(b) において黒矢印で示されているように、Bi ナノワイヤはその周りに半島状の構造 (peninsula) を形成しながら成長していることがわかった。一方、図中の白矢印は Fig. 3(a) と 3(b) の同じ位置を示しているが、これよりこの peninsula の右下側のステップエッジは、peninsula の成長にともなって後退していることがわかる。また、Fig. 3(b) と 3(c) を比較すると、Fig. 3(b) 中に黒矢印で示された peninsula の左側にある入り江状の構造は、Fig. 3(c) では破線で示されているように、原子が集まり入り江が埋まった構造に変化している。

この結果より、Bi ナノワイヤと共に成長した peninsula を形づくる原子は、近隣のステップエッジから供給されたのではないかと考えられる。K. Miki 等は peninsula を作るために必要な Si 原子は周りのテラスやステップエッジから供給されることを指摘している⁵⁾。基板温度が高い状態では、ステップエッジの原子は相対的に結合エネルギーが低いいためその場から離れやすくなる。ステップエッジから離れた原子はテラス上を移動し、Bi ナノワイヤの成長フロントに到達するとその周りのサイトに捕らえられ、これらの原子が peninsula 構造を形成していくのではないかと考えられる。また、基板温度が高温であるため、ステップエッジでは室温のときよりも原子の脱離と吸着が頻繁に行われているが、Bi ナノワイヤに挟まれた領域では、原子の吸着のみが促進されて原子が集まりテラスが形成されている。このことからワイヤ周辺は相対的に安定なサイトであることが推測できる。

ま と め

Bi を吸着させた Si(100) 表面を連続的に高温 STM 観察することによって、Bi ナノワイヤの形成初期過程を

Fig. 3 (a) STM image of another region in the same experiment as Fig. 2. (b) and (c) were observed 440 s later and 580 s later than (a), respectively. All these images were taken at $V_S = 1.7$ V, $I_T = 0.3$ nA, $T = 400^\circ\text{C}$, and $S = 70 \times 60$ nm².

動的に観察することができた。Bi ナノワイヤが形成されているテラスには Si と Bi 原子が混在しており、Bi ナノワイヤを形成するための Bi 原子は、テラスの最上層あるいはその下の数層より供給されていることが考えられる。さらに Bi ナノワイヤ形成の周辺における構造変化として、Bi ナノワイヤが一つ下のテラスに向かって成長するときは、周辺のステップから原子が供給され peninsula を形成しながら成長することが明らかになった。さらに peninsula に挟まれた領域においても原子の吸着のみが促進されて新たにテラスが形成されていくことがわかった。

謝辞

本研究の一部は、吉田学術教育振興会の学術奨励金によりサポートされた。

〔文 献〕

- 1) T. Hashizume, S. Heike, M. I. Lutwyche, S. Watanabe, K. Nakajima, T. Nishi and Y. Wada: Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L1085.
- 2) M. Naitoh, H. Shimaya, S. Nishigaki, N. Oishi and F. Shoji: Surf. Sci., 377-379 (1997) 899.
- 3) M. Naitoh, H. Shimaya, S. Nishigaki, N. Oishi and F. Shoji: Appl. Surf. Sci., 142 (1999) 38.
- 4) M. Naitoh, M. Takei, S. Nishigaki, N. Oishi and F. Shoji: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 2793.
- 5) K. Miki, J. H. G. Owen, D. R. Bowler, G. A. D. Briggs and K. Sakamoto: Surf. Sci., 421 (1999) 397.
- 6) M. Shimomura, K. Miki, T. Abukawa and S. Kono: Surf. Sci. Lett., 447 (2000) L169.
- 7) J. H. G. Owen, K. Miki, H. Koh, H. W. Yeom and D. R. Bowler: Phys. Rev. Lett., 88 (2002) 226104.