

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

Si(110)、Ge(110)表面の1次元ナノテンプレート
に関する微視的研究

横山 有太

（物質創成先端科学専攻）

要旨



本論文は、基板全体にわたる 1 次元ナノ構造を有する Si(110)- 16×2 および Ge(110)- 16×2 単一ドメイン表面の作製と、この表面構造をテンプレートとした自己組織化による低次元ナノ構造創製について検討したものである。

Si(110)表面では、通電方向および表面温度を制御した直流電流(dc)通電加熱により、表面原子のエレクトロマイグレーション(EM)を起こすことで、基板全体にわたる 16×2 単一ドメイン構造作製に成功した。また、比抵抗の異なる Si(110)基板を使用することで、単一ドメイン構造作製における EM の駆動力について検討した。その結果、EM による表面再構成構造作製には、電流密度よりも電界強度が主な駆動力となることを明らかにした。

Ge(110)表面では、高温での Ar^+ スパッタ・アニールによる表面清浄化後、約 700 K で長時間 dc 通電加熱することで、基板全体にわたる 16×2 単一ドメイン構造作製に初めて成功した。Ge(110)表面での 16×2 単一ドメイン構造作製の温度条件範囲は Si(110)表面に比べて非常に狭く、さらにスパッタ・アニールによる表面清浄化が必要であった。これは Ge 基板自体の清浄性、平坦性が Si 基板に比べて劣るためであると考えられる。

Si(110)- 16×2 表面へ C_{60} 分子を少量蒸着した場合、表面温度により吸着位置に有意な差が生じることを明らかにした。これは、表面凹凸構造に由来するポテンシャル障壁の影響により、吸着分子の表面拡散が阻害されるためであると考えられる。また、高温の Si(110)- 16×2 表面へ C_{60} 分子を蒸着した場合、 C_{60} 分子は化学結合を介し step edge の特定サイトに吸着することが明らかとなった。一方、Ge(110)- 16×2 表面へ C_{60} 分子を少量蒸着した場合、室温においてほぼすべての分子が step edge に吸着し、ナノワイヤー構造を形成することを明らかにした。この C_{60} 分子の吸着形態の相違から、Si(110)- 16×2 表面と Ge(110)- 16×2 表面では表面電子状態が異なることが示唆される。Ge(110)- 16×2 表面は Si(110)- 16×2 表面に比べて吸着種の表面拡散が容易であるため、Ge(110)- 16×2 表面をテンプレートとした様々な原子・分子によるナノワイヤー構造創製が可能であると考えられる。

また、Si(110)- 16×2 表面へ Ge および Bi 原子を蒸着した場合、表面を高温に加熱することで直径 10 nm 程度のナノドットが形成された。これらのナノドットは Si(110)表面に直接形成されていると考えられ、従来のウェットエッチングをともなった SK(Stranski-Krastanov)成長によるナノドットとは電子状態が異なる可能性があり、量子ドットレーザー等への応用が期待される。

本研究により、 16×2 単一ドメイン表面において分子が直線的に配列したナノワイヤー構造を作製することに初めて成功した。これは、 16×2 単一ドメイン表面が自己組織化によるナノ構造創製のテンプレート表面として有効であることを示すものである。

目次



要旨

第 1 章 序論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-1-1 低次元化とナノテクノロジー.....	1
1-1-2 トップダウンによる微細加工の限界と自己組織化.....	3
1-1-3 自己組織化のテンプレート表面の重要性.....	6
1-2 16×2 再構成表面.....	8
1-2-1 清浄 Si(110)表面の研究.....	8
1-2-2 清浄 Ge(110)表面の研究.....	13
1-3 研究目的.....	14
第 2 章 走査トンネル顕微鏡.....	15
2-1 STM の歴史的背景.....	15
2-2 STM の原理.....	16
2-2-1 定電流モード (CC mode).....	17
2-2-2 定高モード (CH mode).....	18
2-2-3 走査トンネル分光モード (STS mode).....	19
2-3 STM の理論的背景.....	19
2-3-1 1 次元障壁のトンネル現象.....	19
2-3-2 3 次元トンネル現象の Simmons 理論.....	21
2-3-3 摂動論によるトンネル現象の取り扱い.....	23
2-3-4 Tersoff-Hamman 理論.....	25
2-4 STM 装置.....	28
2-4-1 JEOL SPM 4500A の詳細.....	28
2-4-2 チューブスキャナ (ピエゾ素子) の校正.....	33
2-4-3 ユニソク製 STM 装置の詳細.....	36

第3章 1次元ナノテンプレート表面の作製.....	42
3-1 はじめに	42
3-2 Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製とエレクトロマイグレーション	42
3-3 比抵抗の異なる Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製	45
3-3-1 高比抵抗 Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製	46
3-3-2 低比抵抗 Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製	47
3-3-3 比抵抗による EM の違い	49
3-4 Ge(110)表面の清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製	51
3-4-1 dc 通電加熱による清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製	51
3-4-2 ウェットエッチングによる清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製	54
3-4-3 Ar^+ スパッタリングによる清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製	56
3-5 結論	59
3-5-1 Si(110)- 16×2 単一ドメイン表面の作製	59
3-5-2 Ge(110)- 16×2 単一ドメイン表面の作製	60
第4章 16×2 表面での低次元ナノ構造創製	61
4-1 はじめに	61
4-2 Si(110)- 16×2 表面への C_{60} 分子蒸着	62
4-2-1 室温 Si(110)- 16×2 表面への C_{60} 分子蒸着	62
4-2-2 高温 Si(110)- 16×2 表面への C_{60} 分子蒸着	66
4-2-3 水素終端 Si(110)表面への C_{60} 分子蒸着	71
4-3 Si(110)- 16×2 表面への CuPc 分子蒸着	72
4-3-1 室温 Si(110)- 16×2 表面への CuPc 分子蒸着	72
4-3-2 高温 Si(110)- 16×2 表面への CuPc 分子蒸着	74
4-4 Ge(110)- 16×2 表面への C_{60} 分子蒸着	76
4-4-1 室温 Ge(110)- 16×2 表面への C_{60} 分子蒸着	76
4-4-2 高温加熱後の C_{60} 吸着形態	80
4-5 結論	81
4-5-1 Si(110)- 16×2 表面での有機分子吸着形態	81
4-5-2 Ge(110)- 16×2 表面での C_{60} 分子吸着形態	82

第 5 章 Si(110)-16 × 2 表面への Ge、Bi 原子蒸着	83
5-1 はじめに	83
5-2 Si(110)-16 × 2 表面への Ge 原子蒸着	84
5-2-1 蒸着量による吸着形態の変化	84
5-2-2 表面温度による吸着形態の変化	85
5-2-3 高温表面でのナノドット形成	86
5-3 Si(110)-16 × 2 表面への Bi 原子蒸着	87
5-4 結論	90
第 6 章 総括	91
6-1 1 次元ナノテンプレート表面の作製	91
6-1-1 Si(110)-16 × 2 単ドメイン表面の作製	91
6-1-2 Ge(110)-16 × 2 単ドメイン表面の作製	91
6-2 16 × 2 単ドメイン表面をテンプレートとした低次元ナノ構造創製	92
6-2-1 Si(110)-16 × 2 単ドメイン表面への有機分子蒸着によるナノ構造創製の検討	92
6-2-2 Ge(110)-16 × 2 単ドメイン表面への C ₆₀ 分子蒸着によるナノ構造創製の検討	92
6-3 Si(110)-16 × 2 単ドメイン表面への Ge、Bi 蒸着によるナノ構造創製の検討	93
6-4 今後の展望	93
参考文献	94
研究業績	99
謝辞	102

第1章 序論



本章ではまず、ナノテクノロジーにおける低次元構造および自己組織化による構造形成の重要性について述べる。その後、本研究の研究対象であり、特異な 1 次元ナノ構造を有する Si(110) および Ge(110)表面の概要について述べる。最後に本研究の目的、意義について述べる。

1-1 研究背景

1-1-1 低次元化とナノテクノロジー

我々が日常生活で目にしたり、取り扱ったりするものの大きさは、大きいもので数十～数百メートル、小さいもので数センチメートル～数ミリメートル程度である。このようないわゆる“巨視的”なスケールでは、物質を“バルク”として取り扱うことができる。バルクでは3次元の並進対称性を仮定できる、すなわち x、y、z 方向へ無限に続く構造を仮定できる。固体物理学のように物質をバルクとして取り扱う学問は、この3次元的な並進対称性を前提に発展してきた。

では、バルクをどんどん薄く、小さくしていくとどうなるか？つまり、3次元の並進対称性を2次元、1次元、0次元と下げていくとどうなるか？

結論から言うと、バルクを微小化（低次元化）することで電子（正孔）のエネルギー準位の量子化が生じる。たとえば、バルクの厚さが 100 nm 以下になると、電子は粒子としての性質から波としての性質を示し始め、ポテンシャル井戸の大きさに合った波長をもつ電子のみが存在するようになる。すなわち、特定のエネルギーを持った電子のみが存在することになる。この現象はエネルギー準位の量子化と呼ばれ、3次元のバルクでは起こらない、ナノスケール特有の現象である。このような量子化が起こる構造を“量子構造”と呼ぶ。これは、Esaki らによって提唱された半導体超格子（薄い半導体膜を周期的に積み上げた構造）の考えを発展させたものであるといえる [1,2]。低次元化による量子構造の形状および状態密度をバルクと合わせて図 1-1 に示す [3-6]。

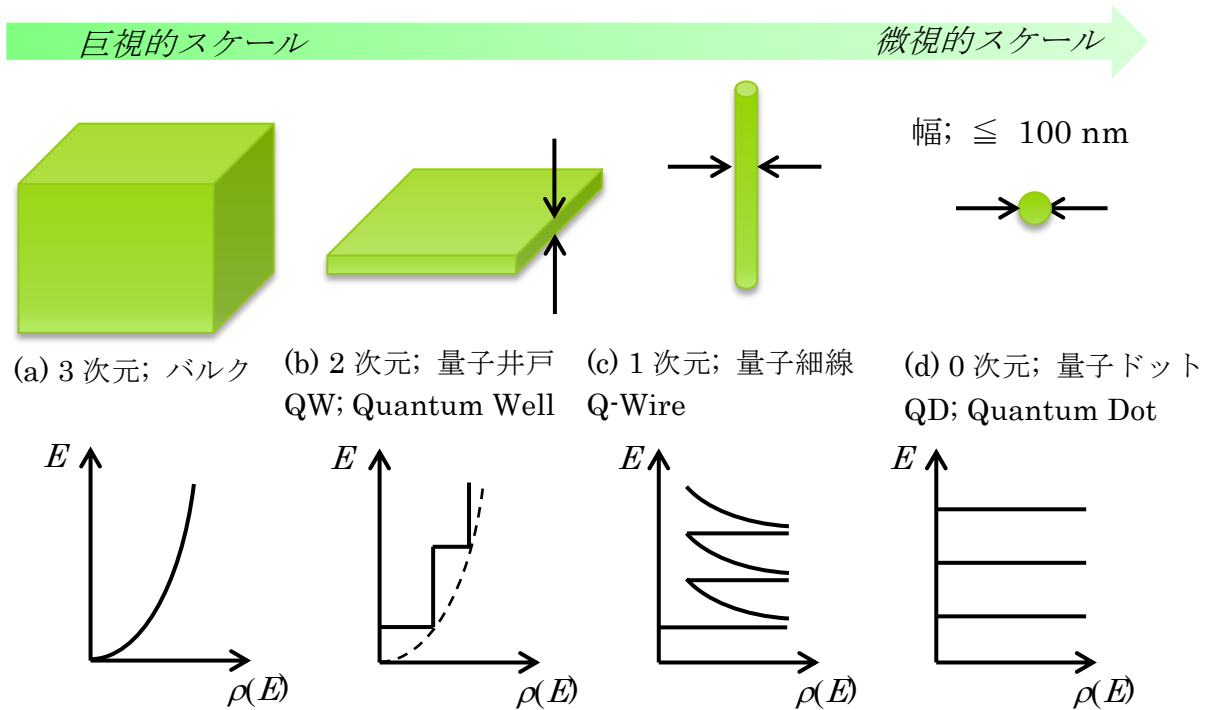


図 1-1 微細化による量子構造形成とその状態密度

図 1-1 (b)のように、バルクを薄くしていき、厚さ方向に閉じ込めを行った構造を量子井戸構造(QW; quantum-well)と呼ぶ。この場合、電子や正孔の動きは2次元に限定され、状態密度($\rho(E)$)とエネルギー(E)の関係は図のように階段状になる。さらに閉じ込め方向を増やしていくと、自由度が1次元の量子細線構造(Q-Wire; quantum wire)、0次元の量子ドット(QD; quantum dot)が形成される。

このように、バルクを低次元化していくことでエネルギーが量子化し、新たな量子準位を作製することが可能となる。たとえば、単一の QD は人工原子とみなすことができ、単電子トランジスタへの応用が期待される [7]。さらに、QD を近接して配置し、量子準位を結合させたものは人工分子とみなすことができる [8]。適切な量子構造を適切な位置に配置することができれば、電子状態を自由自在に設計することも可能である。

図 1-2 に、量子構造を応用したデバイスの例を示す。Asada らの計算によると、半導体レーザーの活性層をバルク、QW、Q-Wire、QD と低次元化するにつれ、同量の注入キャリアに対して大きな最大利得が得られる、つまり閾値電流が下がることが報告されている [3,6]。また、温度特性もバルクに比べて改善されるため、より安定性の高いレーザーが得られる。このような理由から、量子構造を半導体レーザーへ応用する試みが広く行われており、1975 年には van der Ziel らが QW 構造を用いた半導体レーザーの作製に初めて成功している [9]。また、Q-Wire 構造を利用したものや [10]、QD 構造を利用したものも作製されている [11,12]。半導体レーザーの他にも、Q-Wire を半導体デバイスなどの配線として利用することや、分子エレクトロニクス回路の土台として利用すること、QD を用いることで単電子 (原子) デバイスを作製することなどが検討されている

る [13,14]。これらは、デバイスの微小化・省エネルギー化の促進や、ナノマシン、量子コンピュータなどを実現する可能性を秘めている。

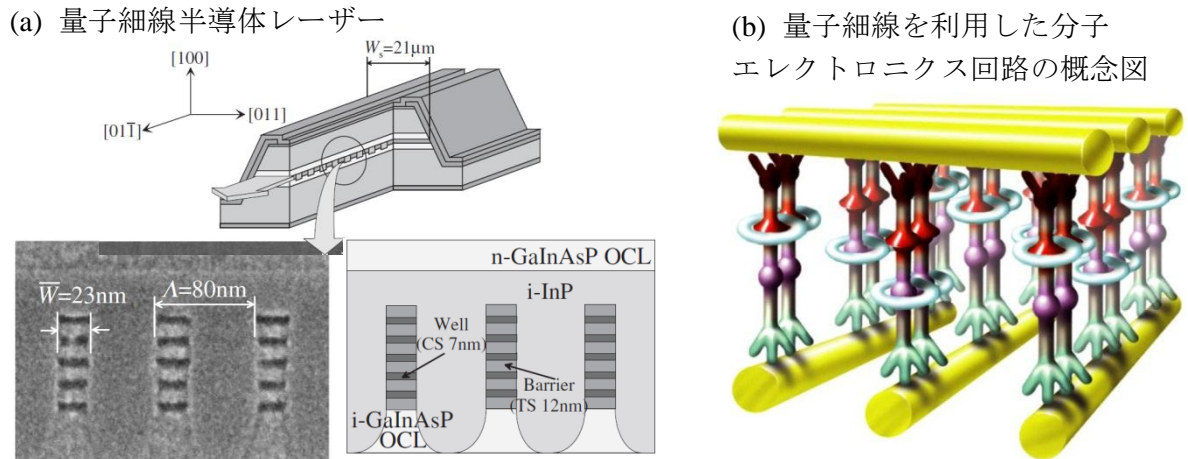


図 1-2 量子構造を利用したデバイスの例 [10,13]

また、低次元化することにより、その次元特有の物性が出現することがある。たとえば、1次元系では電子 - 格子相互作用が強くなる結果、金属的なバンドを持つ物質が絶縁体的なバンドを持つ基底状態に転移する、パイエルズ転移(Peierls transition)と呼ばれる現象が起こる [15,16]。

このように、物質の低次元化は相転移のような物性科学的に興味深い現象を起こすことから、学術的に重要な研究対象である。また、応用の面においても、電子状態を自在に制御したナノデバイスを作製できる可能性があり、今後のさらなるナノテクノロジーの発展への寄与が期待できる。しかし、低次元ナノ構造によるデバイス作製には、越えなければならない大きな壁が存在する。

1-1-2 トップダウンによる微細加工の限界と自己組織化

MOSFET(metal-oxide-semiconductor field effect transistor)に代表される現在の半導体デバイスは、フォトリソグラフィなどのいわゆる“トップダウン”による加工技術を用い、微細化・高性能化・低消費電力化が成し遂げられてきた。例えば、最近のパソコンの CPU に用いられているトランジスタではゲート長が 32 nm まで微細化されており、1つの CPU 上に約 10 億個ものトランジスタが詰め込まれている。しかし、トップダウン方式によるこれ以上の微細化は、技術的・物理的・経済的に非常に難しくなりつつあるため、更なる高性能化・低消費電力化のためには新しい作製技術が求められている。

トップダウンに代わる微細加工技術として、“ボトムアップ”による構造形成がある。トップダウンがバルクを削ることでナノ構造を作製するのに対し、ボトムアップでは原子・分子を組み

上げていくことで構造形成を行う。そのため、トップダウン方式に比べてより微細な構造を作製することができる。ナノ構造形成におけるボトムアップ方式の有効性は古くから指摘されていたが [17]、当時は実際に原子・分子を操る技術が存在しなかった。その後真空技術や制御技術が発展し、単原子層レベルで制御した薄膜作製が行える分子線エピタキシー(MBE; molecular beam epitaxy)や、原子分解能での表面計測が可能な走査プローブ顕微鏡(SPM; scanning probe microscopy)が発明されて以降、原子・分子を直接操作することができるようになり、ボトムアップ的手法によるナノ構造創製の試みが盛んに行われるようになった。

“ナノテクノロジー” が 21 世紀のキーテクノロジーとなることは疑いようがない (ナノテクノロジーという言葉は明確な定義がないため様々な解釈があるが、ここではサイズが 100 nm 未満の加工技術、製品、素材を取り扱うものを“ナノテクノロジー”と呼ぶ [18])。ナノテクノロジーの応用はエレクトロニクス分野だけにとどまらず、バイオ、医療分野から環境分野まで多岐にわたる。経済産業省の「ナノテク関連市場規模動向調査 (平成 17 年度版)」によると、2005 年のナノテクノロジー分野の市場規模は 2 兆 8000 億円ほどであり、未だ産業分野として本格化するまでには至っていないが、2030 年には 26 兆円規模まで拡大すると予測されている [18]。これは現在の通信業界 (携帯電話、テレビなど) の規模とほぼ同じである。

しかし、ナノテクノロジー分野がそこまで発展するためには、“現在のナノテクノロジーでは大量生産ができない” という致命的な欠点を克服する必要がある。SPM の登場以降、原子・分子を直接操作することができるようになったものの、有用な機能をもったナノ構造を作製するためには非常に長い時間を要するため、現実的なデバイス作製はほぼ不可能である。そのため、性能のそろったデバイスの大量生産が可能な新たな技術の確立が不可欠である

この要求に答え得る手法として、“自己組織化(self-assembly)”がある。自己組織化とは、外部からの直接的な操作なしに自発的にパターンのある構造を作り出し、組織化していく現象である。例えば雪の結晶の成長、動物の様々な模様、自己組織化単分子膜(SAM; self-assembled monolayer)などや、生物が DNA をもとに自ら組織を作り出す現象も自己組織化といえる。自己組織化を上手く利用すれば、条件を整えるだけで原子・分子サイズの構造を自発的に組み上げることができるため、コストをかけずに大量生産が可能であると考えられる。ただし、自己組織化によるナノ構造創製の研究は未だ黎明期であるため、理論・技術とも発展途上であり、実用化には至っていない。表 1-1 にフォトリソグラフィ、走査プローブ顕微鏡および自己組織化を用いたナノ構造形成の特徴についてまとめた。

表 1-1 各種微細加工技術によるナノ構造形成の特徴

	サイズ	大量生産	特徴
フォトリソグラフィ	△	◎	<ul style="list-style-type: none"> ・ 技術が確立されている ・ 原子レベルでの加工は困難？
走査プローブ顕微鏡	◎	×	<ul style="list-style-type: none"> ・ 単原子の操作が可能 ・ 大量生産はほぼ不可能
自己組織化	○	○	<ul style="list-style-type: none"> ・ 原子レベルでの大量生産が可能 ・ 理論・技術とも発展途上

自己組織化によるナノ構造創製には、表面での原子・分子の薄膜形成プロセスを有効に利用する方法が考えられる。一般に、固体表面上に蒸着された原子・分子の薄膜形成プロセスには図 1-3 のような 3 つのモードがあることが知られている [19]。これらの成長モードの違いは主に、基板表面の原子と薄膜原子間の化学結合力(D_{sm})と、薄膜原子間同士の化学結合力(D_{mm})の大小関係による。図 1-3 (a)のように $D_{sm} > D_{mm}$ の場合、基板と吸着原子間の相互作用が強いため、基板上に平坦な薄膜が 1 層ずつ形成される FM(Frank-van der Merve)モードになる。この成長モードではひずみや欠陥の少ない均質な薄膜が作製できるため、従来の半導体デバイス開発において重要視されてきた。一方、図 1-3 (b)のように $D_{mm} > D_{sm}$ の場合、まずアイランド状の核形成が起こり、それが徐々に成長し、最終的にお互いが結合して薄膜が形成される VW(Volmer-Weber)モードになる。さらに、図 1-3 (c)のように $D_{sm} \gg D_{mm}$ で、基板と薄膜構成原子の格子定数のミスマッチが大きい場合、SK(Stranski-Krastanov)モードとなる。この成長モードではエネルギー的に安定化するため、まず表面に数原子層の薄膜(WL; wetting layer)が形成される。しかし、基板と薄膜の格子定数のミスマッチにより生じるひずみは膜厚が増加するにつれて大きくなるため、WL がある厚さ（臨界膜厚）以上になると、ひずみを緩和するために 3 次元的なアイランド（ドット）形成が起こる。SK モードの場合、臨界膜厚以上に層状成長が起こることはなく、蒸着量が増加すると、3 次元アイランドの密度や大きさが増加する。

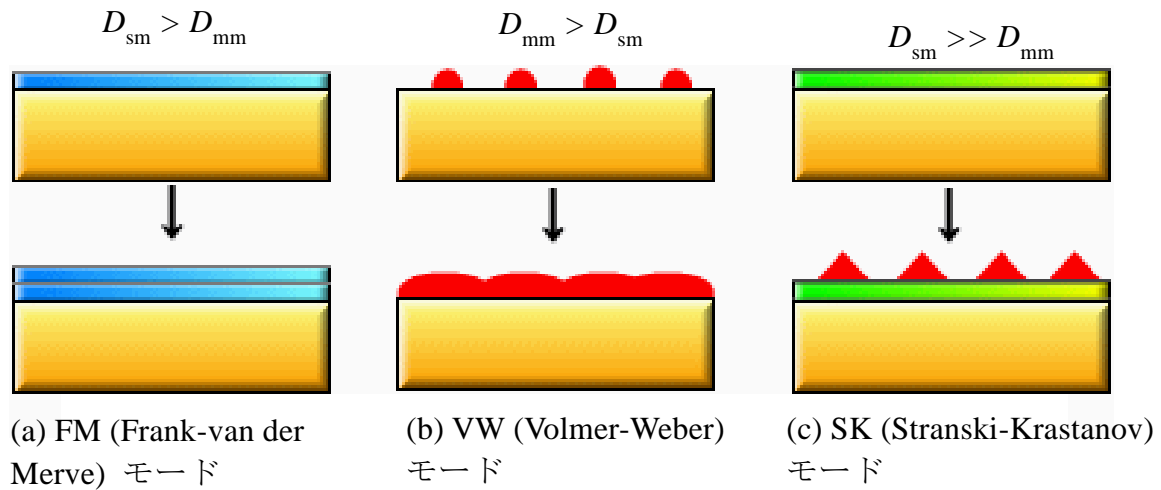


図 1-3 一般的な薄膜成長モード

半導体上での薄膜形成プロセスにおいては、SK 成長モードは平坦な薄膜が作製できないために回避すべきものであるが、自己組織化によるナノ構造創製ではむしろ積極的に利用される。例えば、図 1-4 のように Si 基板上に Ge 原子を蒸着した場合、蒸着量や表面温度などの条件によってドーム型やハット（小屋）型の様々な形状のナノドットが形成される [20,21]。しかし、このような単純な自己組織化によるナノ構造創製では、ナノ構造のサイズや形成位置、密度などを制御することが困難である。

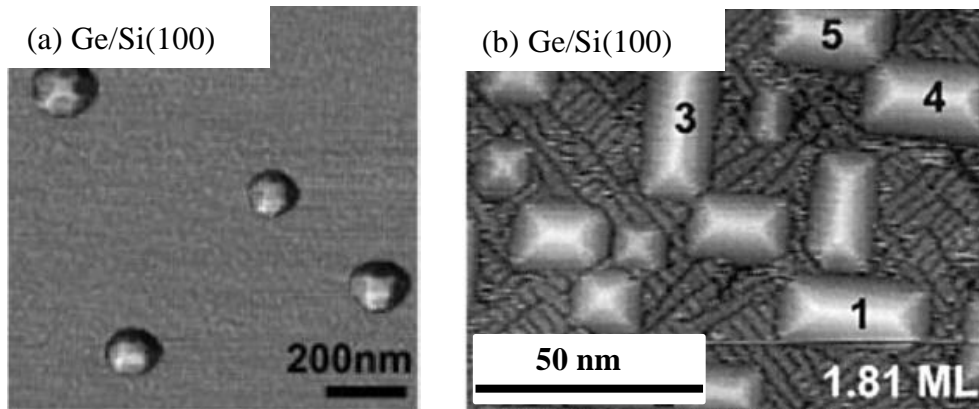


図 1-4 Si 半導体表面上での自己組織化によるナノ構造形成 [20,21]

1-1-3 自己組織化のテンプレート表面の重要性

低次元ナノ構造を実際のデバイスへ応用するためには、形成位置を制御し、サイズのばらつきが少ない構造を作製することが求められる。そこで、良く制御されたナノ構造を作製するために表面を原子・分子で修飾する方法や、フォトリソグラフィーや電子線リソグラフィーを用いてパ

ターニングする方法などが用いられる。図 1-5 に、このような方法で作製されたナノ構造を示す [20,22]。これらの手法では、パターニングの方法を最適化することでナノ構造の形状やサイズ、形成位置を制御する。図 1-5 (a)では、Si(110)表面へ Au を蒸着した後に Ge を蒸着することでロッド状の構造が形成されている。また、図 1-5 (b)では、GaAs 表面を電子線によりパターニングし、その部分に InAs のナノドットを作製している。しかし、電子線や光などによるパターニングでは、パターニングサイズが比較的大きい（数十～数百 nm）ものしか作製できておらず、数 nm 程度のより微細なナノ構造を精度良く作製することは困難である。

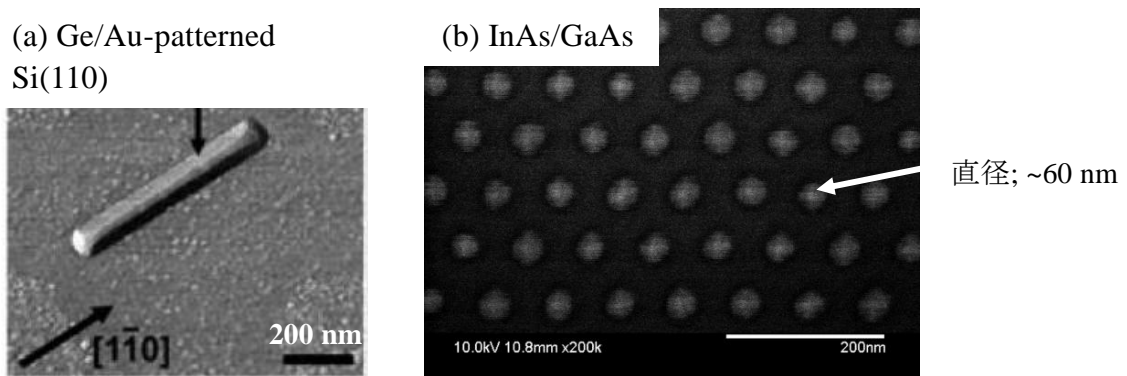


図 1-5 (a) Au 原子で修飾した Si(110)表面での Ge ナノロッド形成 (b) 電子線によりパターニングした GaAs 上での InAs ドット形成 [20,22]

良く制御されたナノ構造を作製するもう一つの手法として、“表面再構成構造”をテンプレート表面として利用する方法がある。表面はバルクの周期的な原子配列が突然途切れた部分であり、電子状態や幾何構造がバルクとは異なる。また、より安定な構造をとるために表面再構成が起こるため、特異な構造、物性を示す。特に Si や Ge などの半導体表面ではダングリングボンドを減らしてエネルギー的に安定化するため、さまざまな再構成表面構造を有することが知られている。図 1-6 に、Si 低指数表面での再構成構造の代表的な例を示す。再構成構造は原子レベルで非常に特徴的な構造、電子状態を有するため、ある部分のみに原子・分子が吸着する（選択吸着）ことが起こる。これは、再構成表面をテンプレートとすることで、ナノ構造の形成位置が制御できることを示唆している。実際、Si(111)- 7×7 再構成構造では場所によって吸着種の反応性が異なるため、この違いを利用して Si や Ge ナノドットを特定の位置に吸着させた構造が報告されている [23,24]。

本研究では、Si(110)表面や Ge(110)表面での安定再構成構造として知られている“ 16×2 ”構造と呼ばれる再構成構造に注目した。この再構成構造は、図 1-6 (c)に示すように非常に特徴的な構造を有する。詳細は後述するが、この構造は規則的なストライプ構造が非常に広範囲にわたって続く 1 次元的な構造をしている。ストライプの間隔はおよそ 5 nm、高さはおよそ 0.2 nm であ

り、このストライプに沿って原子・分子を自己組織化的に並べることができれば、数 nm 程度の幅を持つナノワイヤー状の構造を形成することができると考えられる。

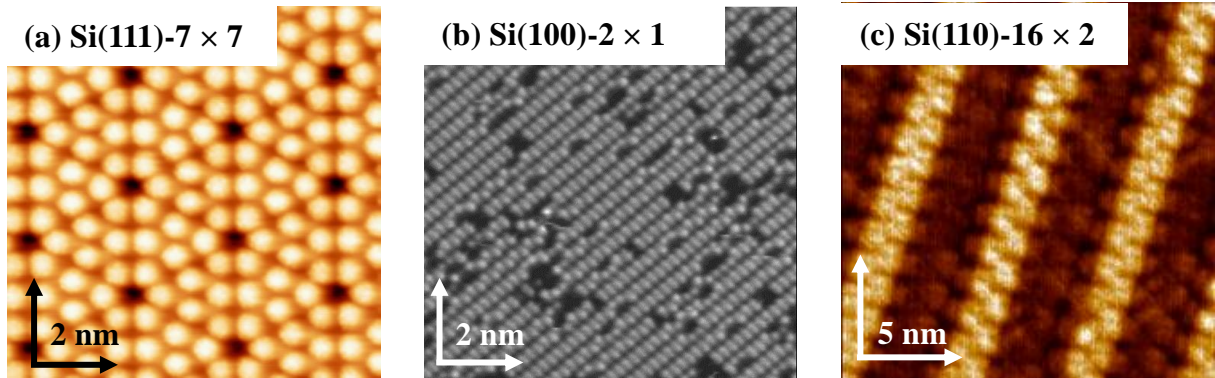


図 1-6 Si 低指数面での様々な表面再構成構造

1-2 16×2 再構成表面

前述のように、表面再構成構造をテンプレートとすることで、低次元ナノ構造を自己組織化により作製することが可能であると考えられる。特に、Si(110)および Ge(110)表面の安定再構成構造である 16×2 構造は、非常に規則的な 1 次元ナノ構造を有し、テンプレート表面として大きな期待が寄せられている。この節では、Si(110)および Ge(110)表面に関するこれまでの研究の概要について述べる。

1-2-1 清浄 Si(110)表面の研究

Si(110)表面は、現在の Si 半導体デバイスに用いられている(100)面よりもホール移動度が高いため [25]、p 型トランジスタの動作速度向上が期待でき、CMOS(Complementary MOS)への応用が研究されている [26,27]。また、(110)面にひずみを導入することによりバンド構造が変化し、移動度が向上することも報告されている [28]。さらに、低次元ナノ構造創製のテンプレート表面としての応用が期待される 16×2 再構成構造を有することから、半導体デバイス開発において Si(110)表面の担う役割は今後大きくなると考えられる。

しかし、Si(110)表面に関する研究は Si(111)や Si(100)表面などの他の低指数面に比べて少なく、未だ理解が進んでいない。後述するが、現在でも Si(110)-16×2 構造の精確な原子配置および電子状態は定まっておらず、議論が続いている。これは Si(111)面の安定再構成構造である 7×7 構造 (DAS 構造) や、Si(100)面の 2×1 構造 (ダイマー構造) が詳細に解明されているのとは対照的

である。これは、良く定義された 16×2 構造を作製することが非常に困難であることが一因である。

Si(110)表面に関する研究は、1965 年に Jona によって始められた [29]。Jona は低速電子線回折 (LEED; low-energy electron diffraction) を用いて清浄 Si(110)表面を計測し、室温では “initial”、 5×1 、 7×1 、 9×1 、 2×1 、 4×5 、“X” という 7 つの超構造が形成されることを発見した。また、Olshanetsky と Shklyaev は LEED を用い、清浄表面作製時の温度により、 $(17\ 15\ 1)\text{-}2 \times 1$ (facetted structure)、 5×1 、 7×1 、 9×1 、 2×1 、 4×5 の 6 つの超構造が形成されると報告している [30]。Si(110)- 16×2 構造が安定構造であることは 1980 年、Yamamoto らによって初めて報告された [31]。彼らはその後、反射高エネルギー電子線回折 (RHEED; reflection high-energy electron diffraction) を用い、約 1500 K で短時間加熱することで 16×2 構造が形成されることを報告した [32]。図 1-7 に、彼らの報告した 16×2 構造の RHEED 像を示す。また、1033 K 程度でのアニールにより 16×2 構造は 1×1 構造と可逆的に変化すること、それまで報告されていた 5×1 、 7×1 、 9×1 、 2×1 、 4×5 といった構造は、少量の Ni が不純物として存在する場合に形成されることを報告している [32]。同様の報告は Ichinokawa らによってもなされている [33]。

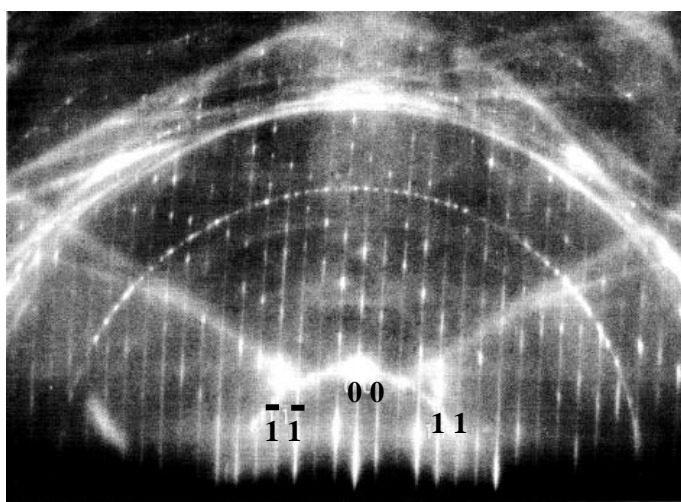
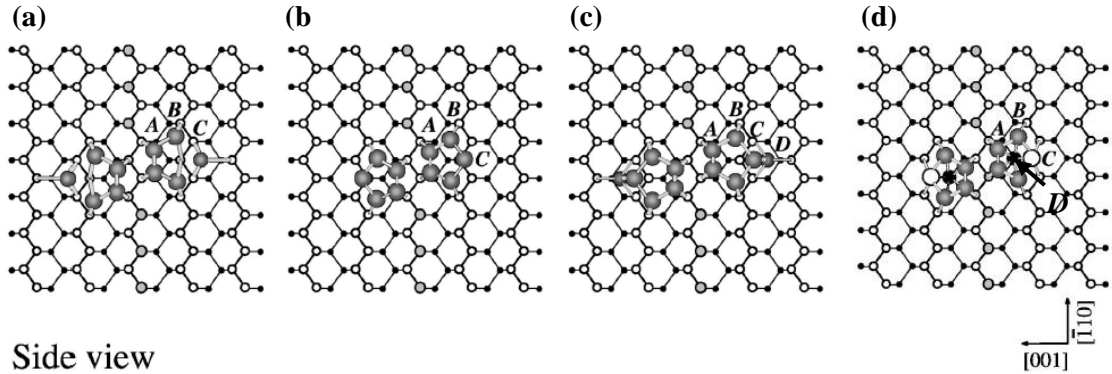


図 1-7 Si(110)- 16×2 構造の RHEED 像 (入射方位; $\langle 112 \rangle$ 、加速電圧; 9 kV) [32]

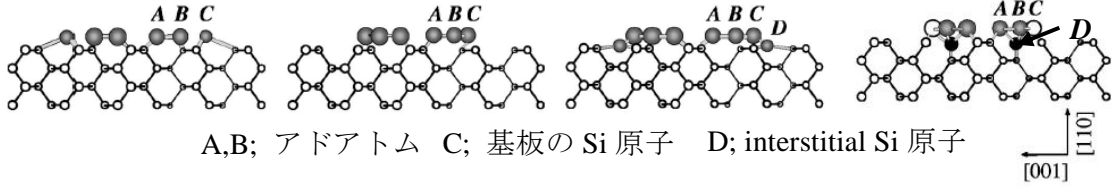
初期の Si(110)- 16×2 表面の研究は主に LEED や RHEED によって行われていたが、1982 年に走査トンネル顕微鏡 (STM; scanning tunneling microscopy) が発明されたことで、原子分解能で構造を計測できるようになった。1988 年、van Loenen らは STM を用いて初めて 16×2 表面を測定し、その構造が Ampo らによる LEED 解析によって報告されていた [34]、単原子ステップの凹凸構造が続く表面であることを明らかにした [35]。その後 STM を用いた研究が盛んに行われ、 16×2 表面を構成する Si アドアトム (STM で測定すると、5 つの Si 原子のペアに見えるため、PPs; pair of pentagons と呼ばれる) の構造モデルとして、さまざまなモデルが提唱されてきた [36,37]。特に、An らは高分解能 STM を使用し、PPs のモデルとして図 1-8 のようなモデルを提唱した [38]。こ

の中でも、8つのアドアトムと2つの基板原子で構成されるATI(adatom-tetramer-interstitial)モデル(図1-8(d))が最も安定な構造であると報告した。

Top view



Side view



A,B; アドアトム C; 基板の Si 原子 D; interstitial Si 原子

(a) Tetramer-Adatom
モデル

(b) Pentamer

モデル
モデル

(c) Pentamer-Adatom
モデル

(d) Adatom-Tetramer
Interstitial モデル

図1-8 PPsの構造モデル [38]

図1-9に、Si(110)- 16×2 構造のSTM像およびATIモデルを示す。 16×2 構造は、幅約2 nm程度のテラス構造が約0.2 nmの高さで上下に並んだ凹凸構造をしており、テラス間の間隔は約5 nmである。STM像においてコントラストの明るい部分が高くなっているテラス(upper terrace)、暗い部分が一段低いテラス(lower terrace)である。それぞれのテラス部分はPPsにより構成されている。PPsを拡大すると、実際にSi原子が5角形状に並んでいることが確認できる。 16×2 構造のユニットセルは、図のように凹凸構造を跨いだ形になっている。図1-10にSi(110)- 16×2 構造のユニットセルの詳細を示す。図のようにSi(110)面の実空間の基本単位ベクトルを \mathbf{a} 、 \mathbf{b} とすると、 16×2 構造の単位ベクトルは $\mathbf{a}_s = 11\mathbf{a} + 5\mathbf{b}$ および $\mathbf{b}_s = -2\mathbf{a} + 2\mathbf{b}$ とあらわされる [32]。

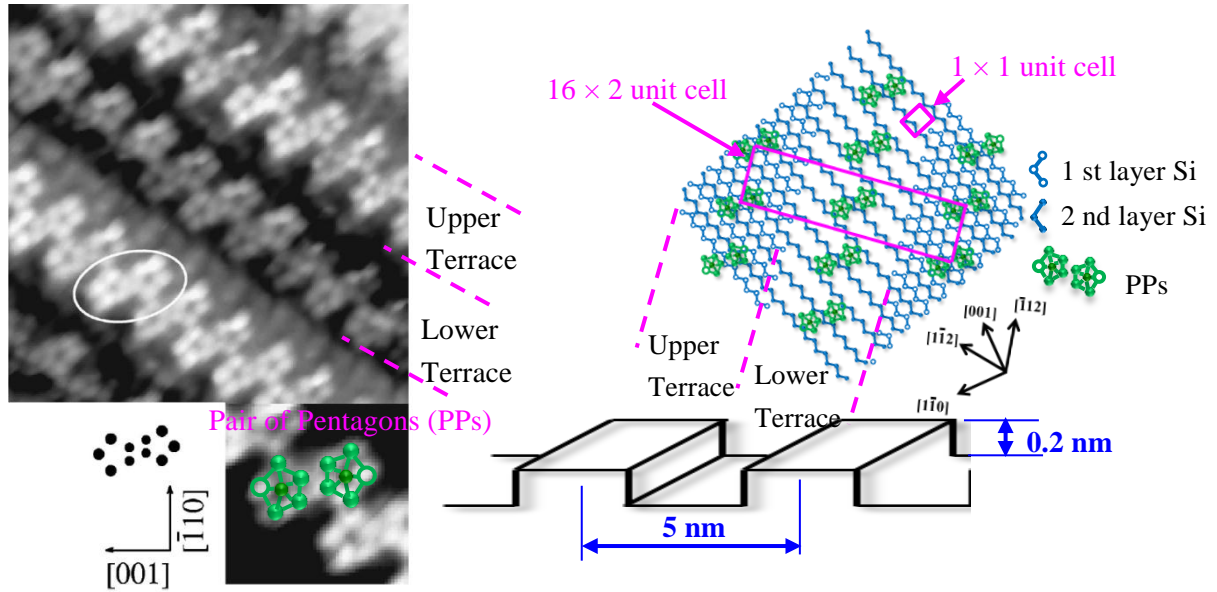


図 1-9 Si(110)- 16×2 構造の STM 像および ATI モデル [38]

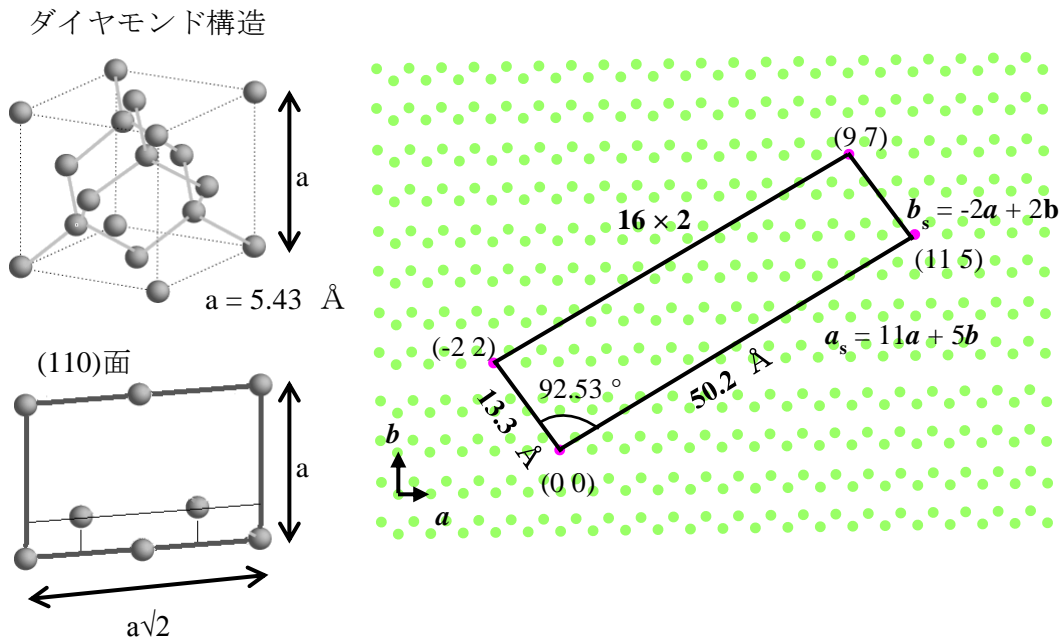


図 1-10 Si(110)- 16×2 構造のユニットセル

ATI モデルの妥当性は、Kim らによる高分解能光電子分光(high-resolution PES; photoelectron spectroscopy)による計測によって裏付けられた [39]。彼らの測定した、いくつかの方位に沿ったバンド分散を図 1-11 に示す。彼らは、バルクに由来する電子状態(B_1 、 B_2)の他にも表面の構造に由来する電子状態(S_1 、 S_2)が存在することを報告している。この S_1 、 S_2 に対応する構造として、Si のテトラマー構造やアダトムなどが考えられている。

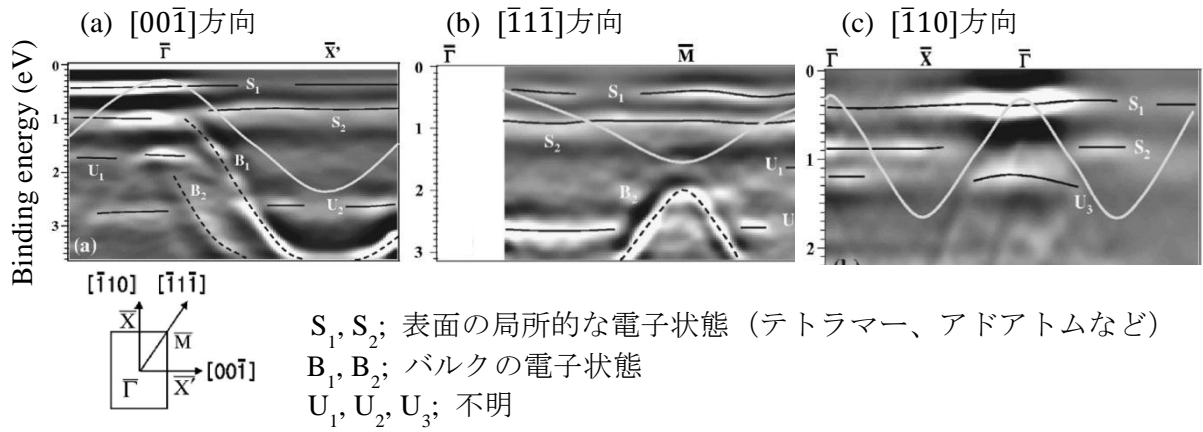
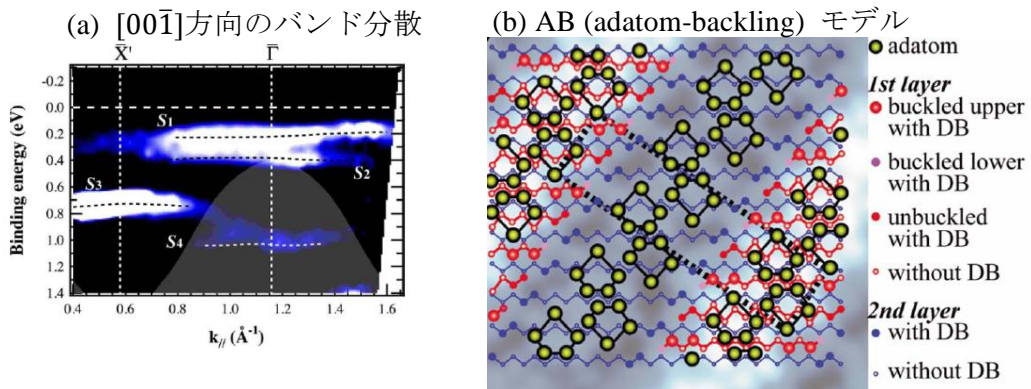


図 1-11 PES による 16×2 構造の電子状態計測 [39]

最近になって、Sakamoto らは高分解能角度分解光電子分光 (high-resolution ARPES; angle-resolved photoelectron spectroscopy) および STM/STS を用いた計測により、新たな構造モデルとして AB モデル (adatom-backling model) を提唱した [40]。彼らの報告したバンド分散および AB モデルを図 1-12 に示す。彼らは Kim らの報告した電子状態の他にも新たな状態を発見し、それらが表面のどの構造に対応するかを明らかにした。その結果、 16×2 表面の電子状態はほとんどが step edge 付近の構造に由来するものであることを報告している。

このように 16×2 表面の原子配置および電子状態については未だ議論が続いており、今後より詳細な計測や理論計算による解明が待たれている。



S_1 : アドアトムのダングリングボンド(DBs)
 S_2 : 上側のテラスの buckled Si の DBs
 S_3 : 下側のテラスの buckled Si と、1st layer の unbuckled Si の DBs
 S_4 : 2nd layer Si の DBs

図 1-12 ARPES による 16×2 構造の電子状態計測および AB モデル [40]

1-2-2 清浄 Ge(110)表面の研究

GeはSiと同様14族に属する半導体元素であり、その応用は多岐にわたる。特にバンドギャップが0.7 eV程度とSi (1.1 eV)よりも狭いため、光検出器などに用いられている。しかし、Ge表面に関する研究はSi表面に較べて少なく、特にGe(110)表面に関してはほとんど研究されていない。そのため、Ge(110)表面がSi(110)と同じ 16×2 再構成構造を有することが明らかになったのは21世紀に入ってからである。

Ge(110)表面に関する研究は1977年、Olshanetskyらにより始められた [41]。彼らはLEEDを用い、清浄化したGe(110)表面を653 K以下もしくは700 K以上で加熱することで $c(8 \times 10)$ と呼ばれる構造が形成されることを報告した。また、その中間温度領域では $\{17 \ 15 \ 1\}$ と呼ばれる、(110)面から $[\bar{1}\bar{1}1]$ もしくは $[\bar{1}11]$ 方向へ 4.4° 、 -4.4° 傾いたファセット面が形成されると報告している。この報告以降、Ge(110)の653 K以下での最安定構造は $c(8 \times 10)$ 構造であると考えられていたが、2001年、IchikawaらによるRHEED計測により、表面温度623 Kで非常に長時間（丸2日）加熱することで $c(8 \times 10)$ 構造が 16×2 構造に変化することが見いだされた [42]。図1-13にGe(110)- 16×2 構造のRHEED像および $c(8 \times 10)$ 構造と 16×2 構造のSTM像を示す。彼らはその後、STM計測や理論計算により、この構造がSi(110)- 16×2 構造と同様に表面原子のPPsが単原子高さのストライプ構造を形成していることを報告している [43,44]。

しかし、その後もGe(110)表面に関する研究はあまり行われておらず、Si(110)- 16×2 のような単一ドメイン化は未だ実現されていない。Ge(110)- 16×2 単一ドメイン表面を作製することができれば、Si(110)表面との構造や物性の違いなどを比較することができ、 16×2 構造をテンプレートとしたナノ構造創製における新たな知見が得られると考えられる。

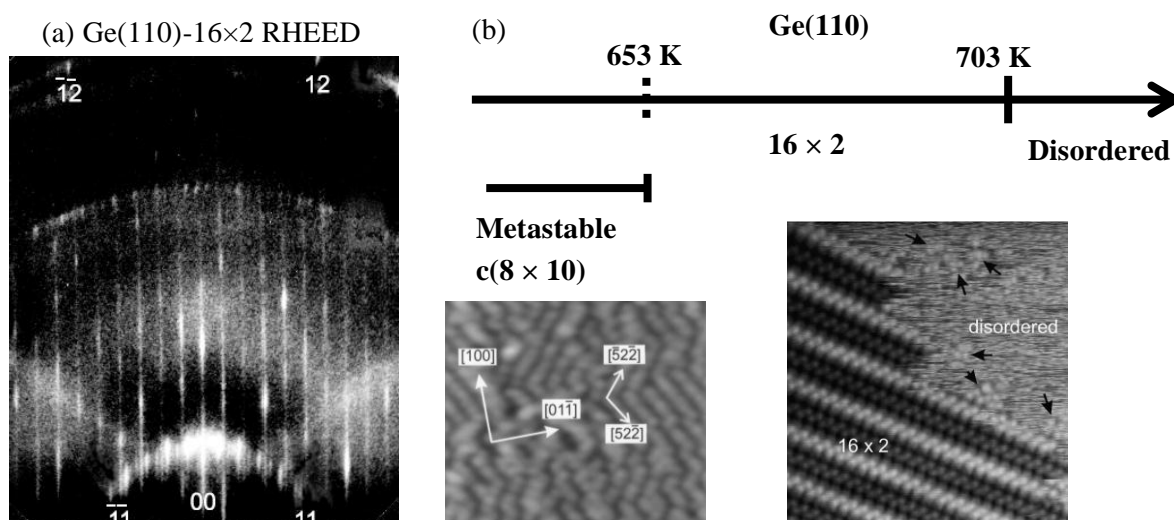


図 1-13 Ge(110)- 16×2 構造の RHEED 像と加熱温度による再構成構造の相転移 [43]

1-3 研究目的

以上で述べたように、今後のナノテクノロジーの発展には、低次元ナノ構造を自在に作製・配置することで、電子状態を制御したデバイス作製が必要である。良く制御された低次元ナノ構造の作製法として、テンプレート表面を利用した自己組織化による構造形成が有効であると考えられる。我々はこのテンプレート表面として、規則的な1次元構造を有する Si(110)および Ge(110)表面の 16×2 再構成構造に着目した。しかし、これらの表面構造に関する研究はほとんど行われておらず、 16×2 構造をテンプレートとした低次元ナノ構造は未だ達成されていない。そこで本研究では、

1. Si(110)および Ge(110)- 16×2 単一ドメインの作製方法を確立する (第3章)

2. 各種原子・分子を蒸着することで、 16×2 単一ドメイン構造をテンプレートとした自己組織化による低次元ナノ構造創製の可能性を検討する (第4章、第5章)

ことを目的とした。以上の目的を達成することが出来れば、低次元ナノ構造創製における 16×2 構造のテンプレート表面としての有用性を明らかにすることができ、ひいては新規ナノ構造半導体デバイスの作製に繋がると考えられる。

第2章 走査トンネル顕微鏡



本章では、走査トンネル顕微鏡(STM; scanning tunneling microscopy)の歴史的背景および原理について述べる。その後、本研究で使用した STM 装置の構成や特性について述べる。

2-1 STM の歴史的背景

STM は電子のトンネル現象を利用した表面計測手法であり、1982 年に Binnig と Rohrer によって開発された [45]。真空中でのトンネル電流自体は 1971 年に Young らにより計測されており [46]、Binnig らはこのトンネル効果と圧電素子による金属探針の走査技術を組み合わせることで、 $\text{CaIrSn}_4(110)$ 表面の単原子ステップの測定に成功した [45]。図 2-1 (a)に彼らの計測結果を示す。単原子(mono)ステップの他に、2 原子(double)および 3 原子(triple)のステップも計測されており、表面形状の垂直（高さ）方向について原子分解能で計測できていることがわかる。しかし、当初は原子分解能の観測結果に懐疑的な意見が多かった。これらの意見を覆し、STM の有用性を決定的にしたのが、1983 年、Binnig らによる $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ 再構成表面の計測である [47]。この再構成表面構造はあまりに複雑であるため、様々なモデルが提案されていたが、どれが正しい構造であるかの検証はなされていなかった。Binnig らは STM を用いてこの再構成表面構造を計測し、Takayanagi らが電子線回折のデータから導出した dimmer-adatom-stacking fault 構造(いわゆる DAS 構造) [48]に一致する結果を得た (図 2-1 (b))。STM の誕生により、その後さまざまな物理量を原子分解能で計測する走査プローブ顕微鏡(SPM; scanning probe microscopy)が開発され、今日の表面科学分野の発展に大いに貢献している。なお、Binnig と Rohrer は STM 装置開発の功績により、1986 年にノーベル物理学賞を受賞している。

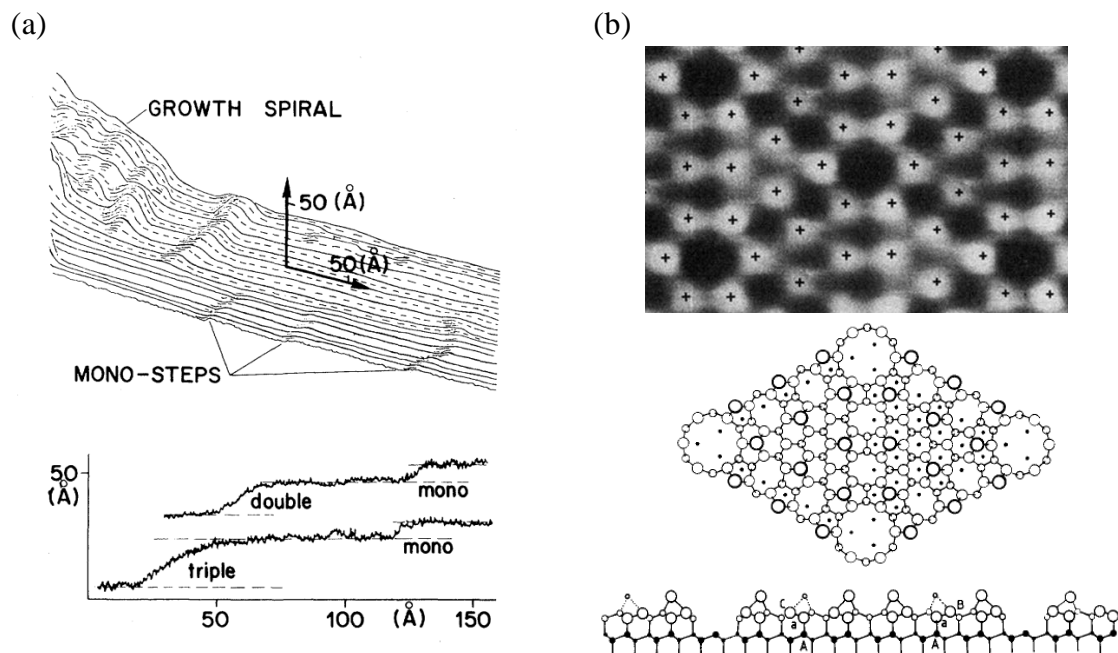


図 2-1 (a) CaIrSn₄(110)表面の STM 計測結果 (b) Si(111)-7×7 構造の STM 像および DAS モデル [45,47,48]

2-2 STM の原理

STM は、先鋭な金属探針を導体試料表面数Åまで近づけ、両者にバイアス電圧を印加することで生じるトンネル電流をプローブとする表面計測手法である [45]。探針先端は原子レベルで先鋭であり、トンネル電流は半径数Å程度の微小領域で発生する [49]。そのため、トンネル電流をプローブすることで、表面の局所的な情報を原子レベルで取得することができる。さらに、トンネル電流をプローブしながら表面を走査することで、表面局所情報の面内分布を計測することができる。

図 2-2 に、Binnig らの用いた STM の模式図を示す。STM ヘッドの構成は単純であり、金属探針と探針の 3 次元位置制御のためのピエゾ素子からなっている。STM 計測は、探針の制御方法により定電流モード(CC; constant current)および定高モード(CH; constant height)の 2 つの測定モードに大別できる。さらに、STM ではトンネル電流をプローブとして表面の局所的な分光計測が可能である。これを走査トンネル分光(STS; scanning tunneling spectroscopy)と呼ぶ。以下でそれぞれのモードについて説明する。なお、本論文ではこれ以降、図 2-2 にならい x、y 方向を面内方向、z 方向を表面垂直方向とする。

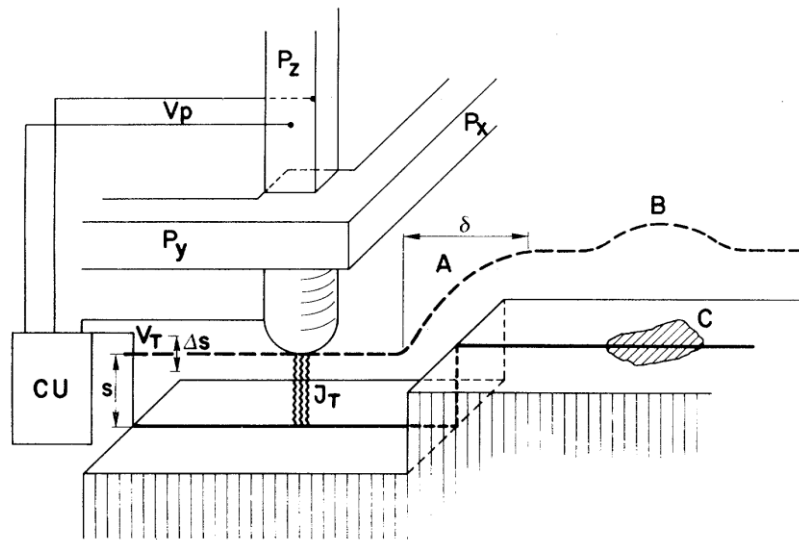


図 2-2 Binnig らの STM 模式図 [45]

2-2-1 定電流モード (CC mode)

CC モードは、トンネル電流値が一定となるように探針高さを制御しながら表面を走査した時の探針の変位を画像化する測定モードである。後述するように、トンネル電流は主に探針 - 試料間距離に依存するため、トンネル電流を一定に保つことで探針は表面形状を追従する。従って、CC モードで得られる画像は一次近似において表面形状と同一であるとみなせる。

図 2-3 に、一般的な CC モードのブロック図を示す。探針高さの制御は PID フィードバック制御により行う。まず、計測されたトンネル電流はプリアンプで増幅され、ログアンプにより距離に対して線形な信号に変換される。その後ディファレンシャルアンプにより設定値からのずれ分が増幅され、それを修正するためのフィードバック電圧がピエゾに印加され、探針高さが制御される。CC モードでは、このフィードバック電圧が記録され、画像化される。ピエゾ素子の電圧に対する変化量が既知であれば、表面形状の定量的な情報が得られる。CC モードは STM 計測において一般的に使用される計測モードである。

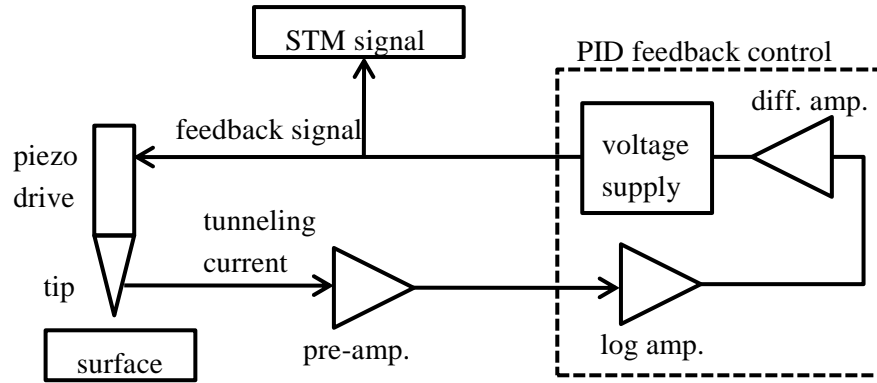


図 2-3 定電流モードのブロック図

2-2-2 定高モード (CH mode)

CH モードは、探針の z 方向の制御は行わず、高さを一定に保持したままで表面を走査した時のトンネル電流分布を画像化する測定モードである。CH モードでも基本的に表面形状が得られる。トンネル電流は表面形状に非常に敏感であるため、一般的に CH モードのほうが CC モードよりも空間分解能が高い。しかし、トンネル電流と探針 - 試料間距離の相関関係を見積もることは通常困難であるため、CH モードでの表面高さ方向の定量的な計測は困難である。図 2-4 に CC モードと CH モードの模式図を示す。

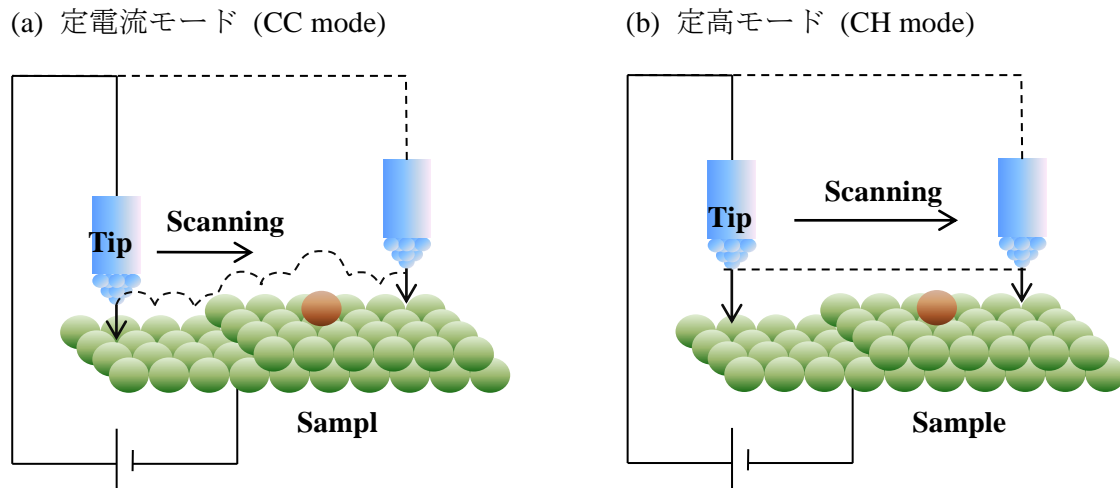


図 2-4 CC モードと CH モードの模式図

2-2-3 走査トンネル分光モード (STS mode)

CC モードと CH モードは、主に表面形状の評価に用いられる手法である。これに加え、STM ではトンネル電流をプローブとした表面の局所的な分光計測が可能である。STS モードでは主にトンネル電流のバイアス電圧依存性が計測され、表面の局所電子状態密度(LDOS; local density of states)のエネルギー分光などの情報を得ることができる。さらに、このような局所分光計測を行いながら表面を走査することで、表面分光情報の2次元マッピングを行うことも可能である。

2-3 STM の理論的背景

前節で述べたように、STM 装置およびSTMの計測原理は比較的単純であるといえる。しかし、その理論的背景は単純ではなく“STM では何を計測しているのか”という問について、これまでに様々な議論がなされてきた。ここでは、以下の2-3-1~2-3-4節においてトンネル現象の基本から、現在広く認められている STM の基礎的な理論の概要を述べる。そのなかで、トンネル電流の性質が明らかとなり、“STM で計測しているもの”が何であることを示す。

2-3-1 1次元障壁のトンネル現象

まず、図2-5に示すような1次元矩形障壁の電子のトンネル現象を、時間に依存しないシュレディンガー方程式により検討する。

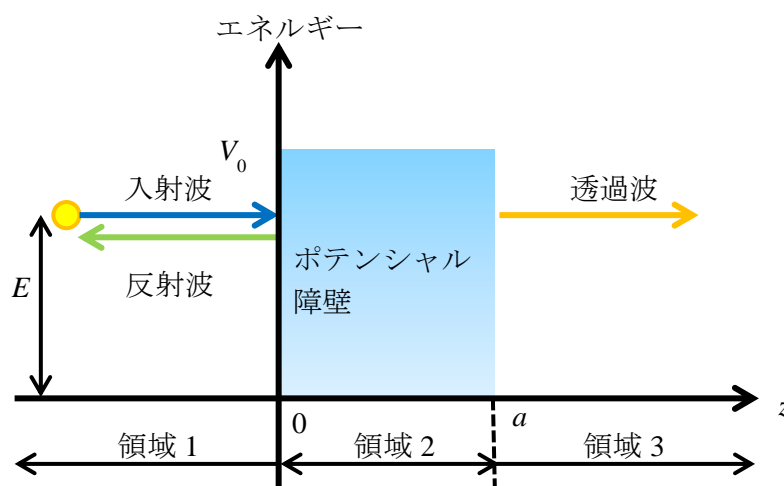


図 2-5 1次元矩形障壁のトンネル現象

エネルギー V_0 、幅 a のポテンシャル障壁に対し、エネルギー $E(E < V_0)$ の電子が領域1から入射する場合の、各領域における波動関数の定常状態を考える。一般に、定常状態でのシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dz^2} + V(z) = E\Psi \quad \cdots(2-1)$$

で表される。各領域での定常状態の波動関数を Ψ_i ($i = 1 \sim 3$)とすると、それぞれの領域におけるシュレディンガー方程式は

$$\text{領域 1; } \frac{d^2\Psi_1}{dz^2} + k^2\Psi_1 = 0 \quad \cdots(2-2)$$

$$\text{領域 2; } \frac{d^2\Psi_2}{dz^2} - K^2\Psi_2 = 0 \quad \cdots(2-3)$$

$$\text{領域 3; } \frac{d^2\Psi_3}{dz^2} + k^2\Psi_3 = 0 \quad \cdots(2-4)$$

となる。それぞれの領域における解は

$$\text{領域 1; } \Psi_1 = A_1 e^{ikz} + A_2 e^{-ikz} \quad \cdots(2-5)$$

$$\text{領域 2; } \Psi_2 = A_4 e^{Kz} + A_5 e^{-Kz} \quad \cdots(2-6)$$

$$\text{領域 3; } \Psi_3 = A_3 e^{ikz} \quad \cdots(2-7)$$

となる。ただし、

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad K^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \quad \cdots(2-8)$$

であり、 $A_1 \sim A_5$ は任意の定数である。障壁の外では電子の波数（運動量）は実数であり、振動解を得るが、障壁内部での運動量は虚数となり、減衰解を得る。このとき、障壁に入射する電子と透過した電子の波動関数の振幅の比を電子の透過率、すなわちトンネル確率 T と考えることができる。この場合 T は

$$T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \quad \cdots(2-9)$$

である。(2-9)式は、“波動関数は空間のいたるところで滑らかな連続関数である”という条件、すなわち

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0), \frac{d\Psi_1(0)}{dz} = \frac{d\Psi_2(0)}{dz}, \Psi_2(a) = \Psi_3(a), \frac{d\Psi_2(a)}{dz} = \frac{d\Psi_3(a)}{dz}$$

から求めることができ、最終的に

$$T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \left[1 + \left(\frac{(K^2 + k^2)}{4K^2 k^2} \right) \sinh^2 Ka \right]^{-1} = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 Ka}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1} \quad \dots\dots(2-10)$$

となる。ただし、 $\sinh Ka = \frac{e^{Ka} - e^{-Ka}}{2}$ である。

障壁中の波動関数の減衰係数(K)が十分に大きい場合、(2-10)式は以下のように近似できる。

$$T \cong \frac{16K^2 k^2}{(K^2 + k^2)^2} e^{-2Ka} \quad \dots\dots(2-11)$$

また、 K は電子の実効的なポテンシャルバリアハイト Φ ($= V_0 - E$)を用いて

$$K = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \quad \dots\dots(2-12)$$

である。(2-11)式と(2-12)式から、真空トンネル現象 (STM におけるトンネル電流にも当てはまる) に特徴的な性質、すなわち

1. トンネル確率の指数関数的なトンネル障壁幅依存性
2. 減衰係数のポテンシャルバリアハイトの平方根への依存性

が明らかとなる。

2-3-2 3次元トンネル現象の Simmons 理論

次に、3次元の場合のトンネル現象について検討する。Simmons らは、図 2-6 に示すような金属 - 絶縁体 - 金属トンネル接合のトンネル電流を、3次元の電子の運動を考慮した半古典的な取り扱いにより定式化を行った [50]。以下でこの Simmons 理論について簡単に説明する。

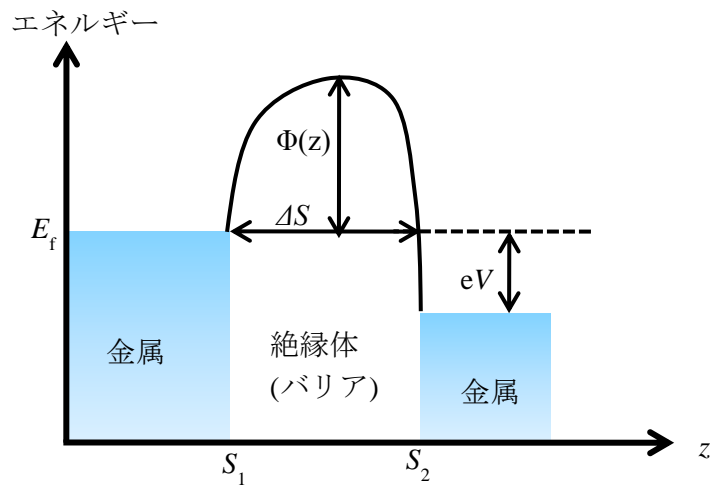


図 2-6 金属 - 絶縁体 - 金属間のポテンシャル模式図

まず、図 2-6 のような 1 次元のバリア形状を考える。フェルミレベルから測ったバリア高さを $\Phi(z)$ 、バリア幅を ΔS とし、両金属（電極）間にはバイアス電圧 V がかけられ、 eV のエネルギー差が生じているとする。今、左から右へトンネルする電子数を N_1 、右から左へトンネルする電子数を N_2 とし、正味のトンネル電子数 $\Delta N = N_1 - N_2$ について考える。 N_1 は、電子の z 方向の速度を v_z とすると、

$$N_1 = \int_0^{v_{\max}} v_z \cdot n(v_z) \cdot D(E_z) dv_z = \frac{1}{m} \int_0^{E_{\max}} n(v_z) \cdot D(E_z) dE_z \quad \cdots(2-13)$$

と表される。ここで $n(v_z)dv_z$ は、単位体積中で速度の z 成分が v_z から $v_z + dv_z$ である電子の数、 $D(E_z)$ は、 z 方向の運動エネルギーが E_z である電子が左から右（1→2）へトンネルする確率である。従って(2-13)式は z 方向への電子の流量を表している。ここで $n(v_z)$ は次のように書くことができる。

$$n(v_z) = \frac{m^2}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty f(E) dE_{\parallel} \quad \cdots(2-14)$$

ただし、 E_{\parallel} は電子の表面接線方向の速度成分のエネルギーであり、

$$E_{\parallel} = \frac{1}{2} m v_{\parallel}^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2) \quad \cdots(2-15)$$

である。従って N_1 は

$$N_1 = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E) dE_{\parallel} \quad \cdots(2-16)$$

となる。同様に、右側の金属から左側の金属へトンネルする電子数 N_2 は

$$N_2 = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \int_0^\infty f(E + eV) dE_{\parallel} \quad \cdots(2-17)$$

となる。従って正味の電子数 ΔN は

$$\Delta N = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_{\max}} D(E_z) dE_z \left(\int_0^\infty (f(E) - f(E + eV)) dE_{\parallel} \right) \quad \cdots(2-18)$$

である。

ここで、トンネル確率 $D(E_z)$ は

$$D(E_z) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2m(E_F + \Phi(z) - E_z)} dz \right\} \quad \cdots(2-19)$$

と表すことができる。(2-19)式および平均バリアハイト

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{\Delta S} \int_{s_1}^{s_2} \Phi(z) dz \quad \cdots(2-20)$$

を用いて(2-18)式を変形すると、トンネル電流密度 $J = e \cdot \Delta N$ は

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar(\Delta S)^2} \left\{ \bar{\Phi} \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m\bar{\Phi}}}{\hbar}\Delta S\right) - (\bar{\Phi} + eV) \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m(\bar{\Phi} - eV)}}{\hbar}\Delta S\right) \right\} \quad \dots\dots(2-21)$$

と表すことができる。

この式においてバイアス電圧 V が小さい、つまりバイアスポテンシャル eV が平均バリアハイト $\bar{\Phi}$ に比べて十分小さい場合、 $\bar{\Phi}$ を Φ_0 (ゼロバイアス時の平均バリアハイト) と等しいとすると、

$$J = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \frac{\sqrt{2m\Phi_0}}{\Delta S} V \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m\Phi_0}}{\hbar^2}\Delta S\right) \quad \dots\dots(2-22)$$

となる。この式から、

1. 低バイアスの極限においては、トンネル電流はバイアス電圧に比例するオーミックな振舞いをする。
2. トンネル電流はトンネルギャップの指数関数に依存する。
3. トンネル電流は平均バリアハイトの平方根の指数関数に依存する。

ことが明らかとなる。これらは、通常の STM 計測に適用できるものである。

2-3-3 摂動論によるトンネル現象の取り扱い

時間依存の摂動論を用いることで、STM のトンネル電流に表面の電子状態の効果を組み込むことが出来る。この節では、Bardeen による手法 [51] について簡単に説明する。この理論は、電子状態計測としての STM 計測の基礎を与えるものであり、次節で説明する、現在最も広く受け入れられている STM の理論 (Tersoff-Hamman 理論) に繋がるものである。

ここでは、図 2-7 (a) に示すような Z_a から Z_b に広がるバリアのトンネルを考える。バリアの形状は特に考慮しないが、3 次元の一般的なバリアのトンネル現象を扱うものとする。また、 $Z < Z_a$ および $Z > Z_b$ の領域は金属電極 a、b であるとする。

今、 Ψ_0 と Ψ_{mn} の 2 つの多粒子系の波動関数を導入する。系は最初 Ψ_0 の状態にあり、a の m 準位にある電子が b の n 準位にトンネルした結果、 Ψ_{mn} の状態に遷移するとする。このように、電子のトンネルを摂動とみなし、時間依存の摂動論 (フェルミの黄金則) により取り扱っていく。

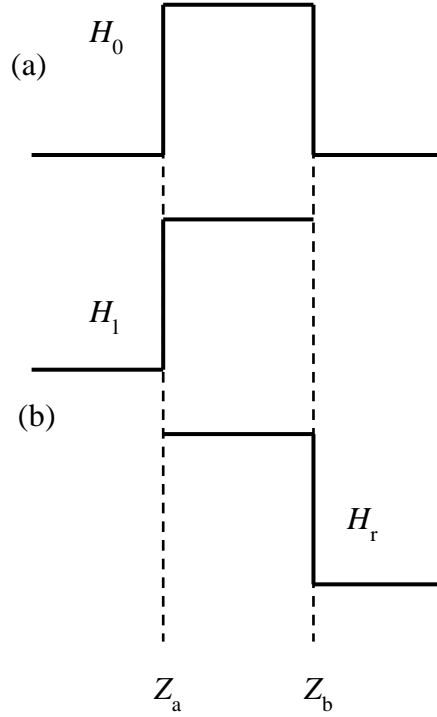


図 2-7 ハミルトニアン概念図

ここで、 Ψ_0 は $Z < Z_a$ ではシュレディンガー方程式の良い解であるが、 $Z > Z_a$ では減衰するため、良い解ではないとする。同様に Ψ_{mn} は $Z > Z_b$ ではよい解であるが、 $Z < Z_b$ ではよい解ではない。この考え方は、図 2-7 (b)に示すように系を左系、右系に分け、左系のハミルトニアン H_l の解が Ψ_0 、右系のハミルトニアン H_r の解が Ψ_{mn} であるという見方と同様である。すなわち、

$$H_l \Psi_0 = E_0 \Psi_0, H_r \Psi_{mn} = E_{mn} \Psi_{mn} \quad \cdots \cdots (2-23)$$

ここで各系の固有エネルギーを E_0 、 E_{mn} とした。

ここで、 $m \rightarrow n$ 状態へのトンネル確率は Ψ_0 から Ψ_{mn} への遷移行列要素 M_{mn} によって決定されるとする。フェルミの黄金則によれば遷移行列要素は

$$M_{mn} = \langle \Psi_{mn} | H_T | \Psi_0 \rangle \quad \cdots \cdots (2-24)$$

と表される。ここで H_T は 1 つの電極から他の電極へ電子がトンネルする際のハミルトニアンである。波動関数はエルミートであるので、Bardeen [51]にならって順序を入れ替えると

$$M_{mn} = \langle \Psi_0 | H_T | \Psi_{mn} \rangle = \int \Psi_0^* H_T \Psi_{mn} dr \quad \cdots \cdots (2-25)$$

となる。今、全系の時間依存のハミルトニアンは

$$H = H_l + H_r + H_T = H_0 + H_T \quad \cdots \cdots (2-26)$$

である。従って

$$H_T \Psi_{mn} = (H - H_0) \Psi_{mn} = (H - E_{mn}) \Psi_{mn} \quad \cdots \cdots (2-27)$$

であるので、(2-25)式は

$$M_{mn} = \int \Psi_0^* (H - E_{mn}) \Psi_{mn} dr \quad \cdots \cdots (2-28)$$

となる。この空間積分は、始状態の波動関数が定義されていない Z_a の右側では0になるものと考えられる。(2-28)式をより扱いやすい形にするため、 Z_b の左側で0になる積分

$$\int \Psi_{mn} (H - E_0) \Psi_0^* dr \quad \cdots \cdots (2-29)$$

を(2-28)式から引いて、 $E_0 \sim E_{mn}$ であるとする、

$$\begin{aligned} M_{mn} &= \int \Psi_0^* (H - E_{mn}) \Psi_{mn} dr - \int \Psi_{mn} (H - E_0) \Psi_0^* dr \\ &= \int (\Psi_0^* H \Psi_{mn} - \Psi_{mn} H \Psi_0^*) dr \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \int (\Psi_0^* \nabla^2 \Psi_{mn} - \Psi_{mn} \nabla^2 \Psi_0^*) dr \quad \cdots \cdots (2-30) \end{aligned}$$

を得る。ここで $H = -\frac{2m}{\hbar^2} \nabla^2 + U$ とした。

ここでグリーンの定理

$$\int_V (\vec{u} \nabla^2 \vec{v} - \vec{v} \nabla^2 \vec{u}) dV = \oint (\vec{u} \nabla \vec{v} - \vec{v} \nabla \vec{u}) dS \quad \cdots \cdots (2-31)$$

より、体積分を面積分に変換すると、トンネルギャップ中の任意の閉曲面 S に対し、

$$M_{mn} = -\frac{2m}{\hbar^2} \int (\Psi_0^* \nabla \Psi_{mn} - \Psi_{mn} \nabla \Psi_0^*) dS \quad \cdots \cdots (2-32)$$

が得られる。これは閉曲面を通過する電流密度と考えることができる。これにより、表面と探針の波動関数がそれぞれ与えられれば、遷移行列要素が計算可能となる。

このような取り扱いは、トンネル電流が摂動とみなせる場合、すなわちトンネルによって波動関数に大きな変化がない場合に適用できる。これはトンネル障壁が十分大きい場合であり、通常の STM の環境はこの条件を満たしている。

2-3-4 Tersoff-Hamman 理論

この節では、現在最も一般的に受け入れられている Tersoff と Hamman による STM の理論 [52] について説明する。この理論は、探針の波動関数を球面波とした時のトンネル電流を、上記の 2-3-1 節から 2-3-3 節の議論に基づいて具体的に計算したものである。

いま、図 2-8 に示すように印加バイアス V により eV のエネルギー差が生じているトンネル接合を考える。この時流れるトンネル電流は(2-32)式で表される遷移行列要素を用いて、

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) \{1 - f(E_\nu + eV)\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad \cdots(2-33)$$

と書くことができる。ここでは電極 μ の μ 状態（エネルギー E_μ ）の電子が電極 ν の ν 状態（エネルギー E_ν ）へ遷移するとし、その遷移行列要素を $M_{\mu\nu}$ とする。この時の電子のトンネルは弾性トンネルのみとする。すなわち、電子のトンネルは、 E_μ に電子が存在し（確率 $f(E_\mu)$ ）、 E_ν に電子がない場合（確率 $1-f(E_\nu)$ ）に $|M_{\mu\nu}|^2$ の確率で起こる。このトンネルをすべてのエネルギーが等しい $\mu\nu$ について足し合わせたのがトンネル電流であるというのが(2-33)式の表すところである。

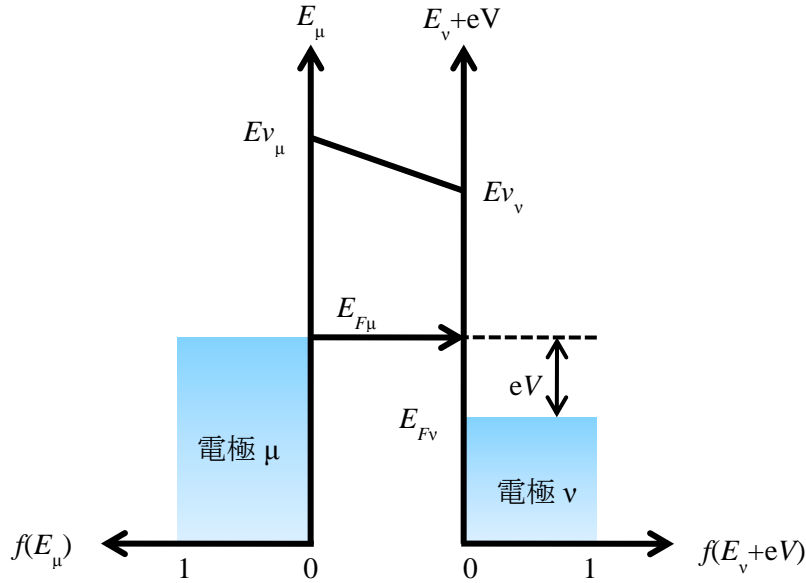


図 2-8 真空トンネル接合のエネルギーダイアグラム

遷移行列要素は、前節で述べた Bardeen の手法により

$$M_{\mu\nu} = -\frac{2m}{\hbar^2} \int (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) dS \quad \cdots(2-34)$$

と表される。電極 μ と ν は STM ではそれぞれ探針、表面とする。探針は図 2-9 に示すように曲率半径 R の球形であるとし、その波動関数 Ψ_μ は球面波

$$\Psi_\mu = \Omega_t^{-\frac{1}{2}} c_t \kappa \text{Re}^{i\kappa R} \frac{e^{-\kappa|r-r_0|}}{(\kappa|r-r_0|)} \quad \cdots(2-35)$$

で表す。一方、表面の波動関数 Ψ_ν は平面波の線形結合で

$$\Psi_\nu = \Omega_s^{-\frac{1}{2}} \sum_G a_G \exp \left\{ \left(k^2 + |k_G|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \cdot z \right\} \exp(i k_G \cdot x) \quad \cdots(2-36)$$

と表す。ここで $\Omega_{t,s}$ はそれぞれ探針および表面の体積であり、規格化因子である。また κ は減衰係数であり、 $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$ である。表面の波動関数は表面接線方向に k_G の波数を持ち、 z 方向へは $(k^2 + |k_G|^2)^{\frac{1}{2}}$ の減衰係数で減衰する。

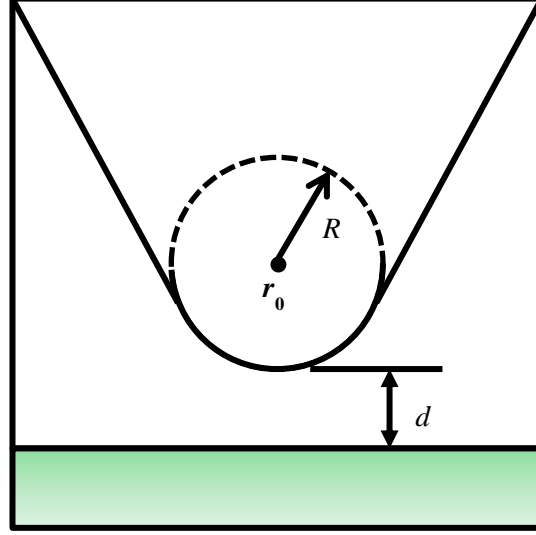


図 2-9 Tersoff-Hamman 理論における探針のモデル

(2-35)式および(2-36)式であらわされる波動関数を(2-34)式に代入して実際に遷移行列要素を計算することで、(2-33)式であらわされるトンネル電流を得ることができる。最終的にトンネル電流は

$$I = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 V \Phi^2 D_t(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \times \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad \cdots \cdots (2-37)$$

となる [52]。ここで $D_t(E_F)$ は探針の状態密度である。この式で重要なのは最後の項であり、これは探針中心位置での表面電子のフェルミ準位状態密度 $\rho(r_0, E_F)$ をあらわしている。つまり、トンネル電流は表面の局所状態密度(LDOS)に比例する。また、2-3-2 節で確認されたトンネル電流のオーミックなバイアス電圧依存性がここでも確認できる。さらに、表面の LDOS は波動関数の絶対値の 2 乗に比例する。LDOS は探針 - 試料間距離の指数関数に比例して減衰していき、その減衰係数は 2κ である。従って、STM のトンネル電流は指数関数的な距離依存性、バリアハイトの平方根への指数関数的な依存性を示す。

2-4 STM 装置

本研究では、独立行政法人日本原子力研究開発機構の有する超高真空 STM 装置（日本電子、JEOL SPM 4500A）および筑波大学の超高真空 STM 装置（ユニソク、model USC system 40）を用いて実験を行った。ここでは、それぞれの装置の詳細について述べる。

2-4-1 JEOL SPM 4500A の詳細

まず、JEOL SPM 4500A についての詳細を述べる。図 2-10 に、本装置の全体図を示す。装置は導入室、処理室、観測室の3つの真空チャンバーで構成されており、それぞれ独立に真空排気されている。各チャンバー間の試料や探針の移動は MGL(Magnetic Loader)機構で行う。装置全体は空圧による防震装置(Micro-g, Kurashiki Kako)の上に設置されており、床面からの振動が伝わらないようになっている。以下にそれぞれのチャンバーの構成について述べる。

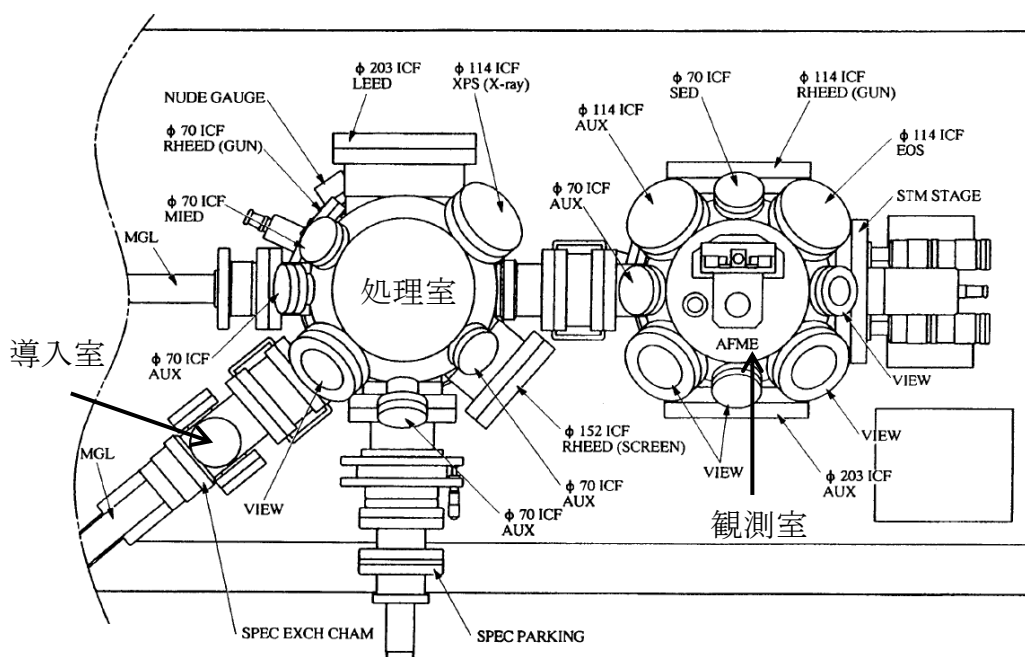


図 2-10 STM 装置(JSPM 4500A)の概略図

A. 導入室

主に試料や探針の出し入れに使用するチャンバーであり、ロータリーポンプ(RP)(100 l/min)とターボ分子ポンプ(TMP)(240 l/sec)によって真空排気される。到達真空度は $\sim 10^{-6}$ Pa 程度である。また、ICF70 のフランジが3か所あり、蒸着源などを取り付けることができる。

B. 処理室

このチャンバーには試料や探針のパーキング機構、試料清浄化のための加熱機構、表面修飾のための各種蒸着源や水素クラッキングセル、ガス導入のためのバリアブルリークバルブなどが取り付けられている。また、表面の巨視的構造を計測するための LEED 装置も取り付けられている。真空排気はイオンポンプ(IP)(300 l/sec)とチタンサブリーションポンプ(TSP)(1600 l/sec)で行われ、到達真空度は 2×10^{-8} Pa 程度である。以下でそれぞれの機構およびアタッチメントについて述べる。

(1) 試料パーキング機構および加熱機構

パーキング機構は、図 2-11 (a)に示すように MGL3 の先端に付いており、試料ホルダーを 3 個、探針ホルダーを 1 個装着することができる。ターンテーブル部は各つまみやねじにより、前後、左右、上下移動および回転動作が可能である。また、MGL3 を回転させることでパーキング全体を傾斜させることもできる。パーキングには加熱機構が備わっており、図 2-11 (b)に示す 1-3 のポートにおいて試料の通電加熱が可能である。また、3 番のポートのみ傍熱加熱が可能である。最大通電可能電流は 5 A である。

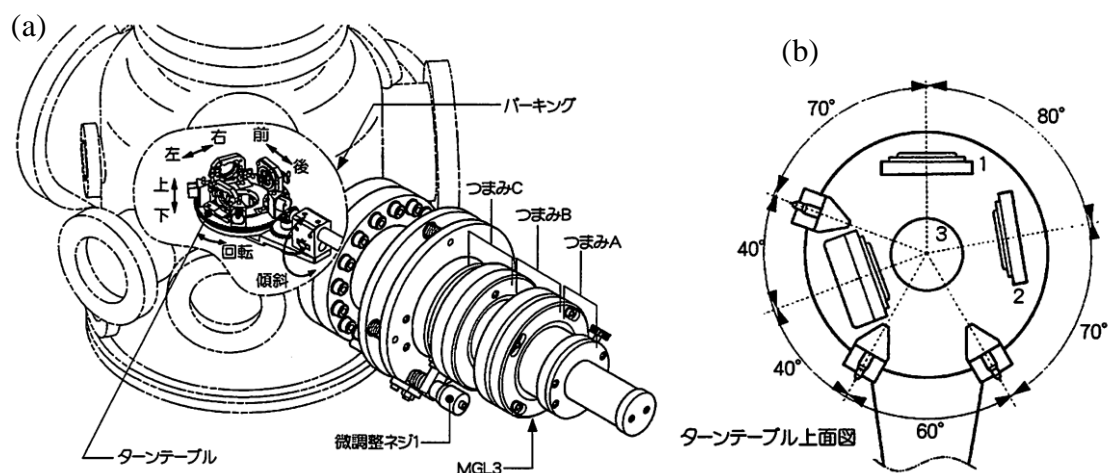


図 2-11 試料パーキングの概略図

(2) 試料ホルダーおよび探針ホルダー

図 2-12 に試料ホルダーおよび探針ホルダーの概略図を示す。試料ホルダーは親ホルダーと子ホルダーに分かれており、子ホルダーに試料を取り付ける。試料のサイズは 1mm (幅) × 7 mm (長さ) × 0.3 mm (厚さ) が標準であり、Mo のねじと押さえ板 (電極となる) で上下を固定す

る。親ホルダーには固定および通電用のつめが付いており、子ホルダーを装着することで試料加熱が行える。試料の加熱や各チャンバー間の移動時には子ホルダーを親ホルダーに装着し、STM計測時には子ホルダーのみをステージに取り付ける。同様に、探針ホルダーも親ホルダーと子ホルダーに分かれており、親ホルダーには2つの子ホルダーが装着可能である。探針は子ホルダーに板ばねで装着する。探針の材質は主に W であり、電解研磨により先端を先鋭化したものを用いる。また、機械研磨された Pt-Ir 探針も使用できる。取り付け可能な探針直径は 0.3 mm である。

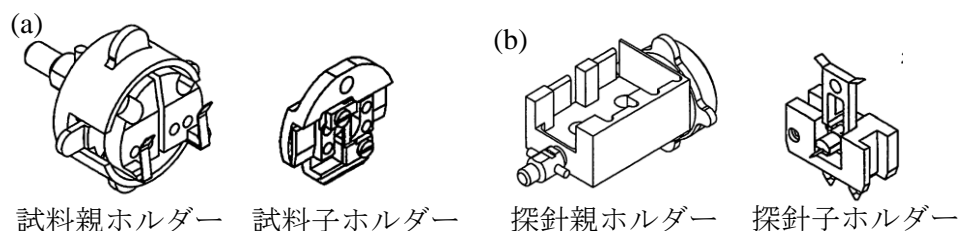
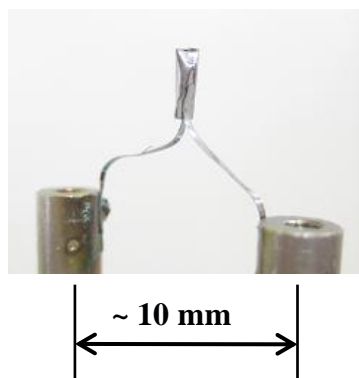


図 2-12 試料ホルダーおよび探針ホルダーの概略図

(3) 各種蒸着源および膜厚計

本研究では、 C_{60} 、CuPc、coronene、pentacene といった有機分子や、Bi、Ge といった金属や半導体の真空蒸着を行うため、2 種類の蒸着源を使用した。まず、有機分子や Bi といった融点（昇華点）の低い材料の蒸着は、図 2-13 (a) のような Ta 製のるつぼを通電加熱することで行った。一方、融点の高い Ge の蒸着は図 2-13 (b) のような電子衝撃(EB)加熱による蒸着源(e-flux E-beam evaporator, アドキャップバキュームテクノロジー)を使用した。蒸着量は試料とほぼ同位置に設置した膜厚計(Q - Pod)により計測した。

(a) 通電加熱蒸着源



(b) 電子衝突加熱蒸着源

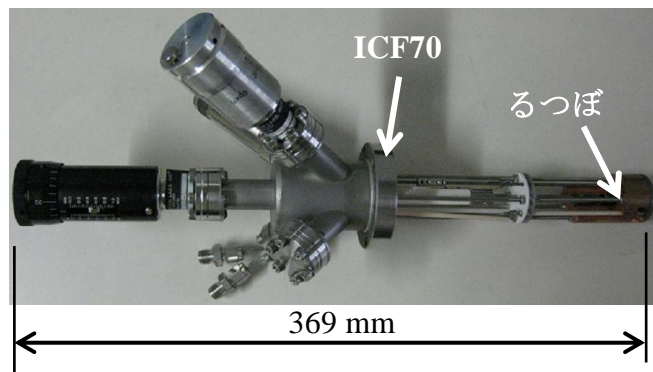


図 2-13 蒸着源の概略図

C. 観測室

STM ステージユニットがあり、処理室で表面清浄化および修飾を行った試料の STM 計測を行うチャンバーである。真空排気は IP(300 l/sec)と TSP(1600 l/sec)で行われ、到達真空度は 2×10^{-8} Pa 以下である。STM ステージユニットは、図 2-14 に示すように試料ステージ、粗動機構部、輸送機構部およびトンネル電流検出プリアンプからなっている。以下でそれぞれについて述べる。

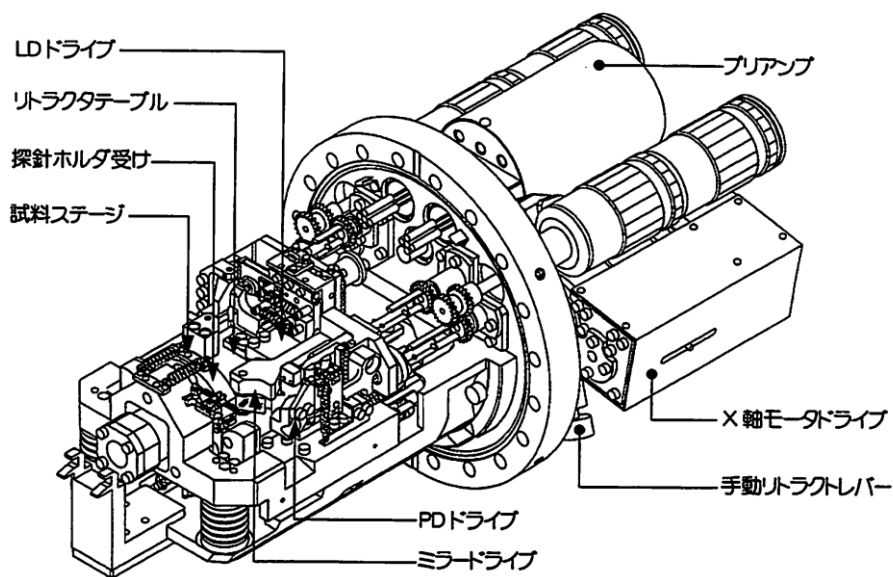


図 2-14 STM ステージの概略図

(1) 試料ステージ

試料ステージにはチューブスキャナが取り付けられており、その先端に試料ホルダーを取り付ける。チューブスキャナには図 2-15 のようにピエゾ素子が貼り付けられており、X、Y 電極には三角波の電圧が印加され、相対的に探針が試料表面を走査する構造になっている（本 STM 装置では試料を走査する）。Z 電極にはトンネル電流を一定に保つための電圧がフィードバックされ、探針 - 試料間の距離が制御される。各電極の最大印加電圧は ± 150 V であり、最大移動量は X、Y が $10 \mu\text{m}$ 、Z が $2.7 \mu\text{m}$ である。また、試料ステージには試料にバイアス電圧を印加する端子および通電加熱用端子が取り付けられている。通電加熱端子を外部電源につなぐことで、3 A までの通電が可能である。この加熱機構は Si 基板の清浄化や、試料に探針を近づけた状態での傍熱加熱による探針清浄化に用いられる。

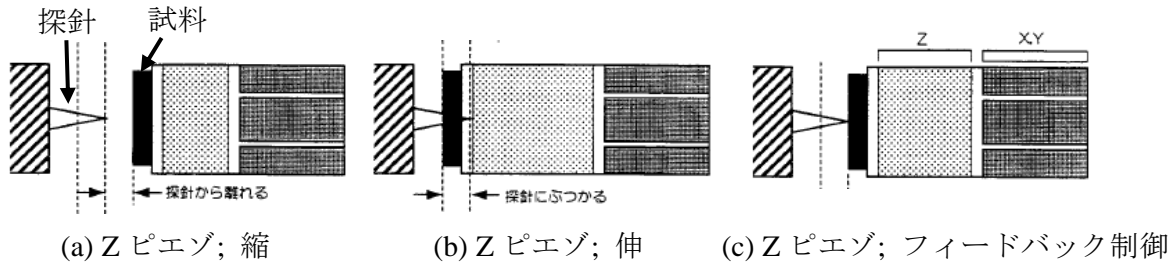


図 2-15 チューブスキャナおよびピエゾ素子の概略図

(2) 粗動機構

ステージの粗動はモータ駆動により行い、計測ソフト(Win SPM)上での制御が可能である。X、Y 軸モータドライブは、試料ステージをセンター位置から $\pm 1 \text{ mm}$ 移動することができる。なお、実際の移動方向はスキャン方向に対してそれぞれ 45° 傾いている。リトラクタテーブルには探針を装着する。手動リトラクトレバーはリトラクタテーブルを大きく動かす場合に使用し、移動距離 (Z 方向のみ) は 8 mm である。探針の取り外しや計測終了時には一番引いた状態にしておき、STM 測定時には一番押し込んだ状態にする。また、Z 軸モータドライブと計測ソフトを用いた粗動も行え、移動距離は 3 mm である。

(3) 試料輸送機構

試料の移動は、図 2-16 のようなチャッキングの付いた移動機構を用いる。試料子ホルダー上部には穴が開いており、そこへチャッキング部の突起を差し込むことで引き上げることができる。チャッキング部の開閉は電磁石によって行われる。コイルの過熱を防ぐため、使用しないときは常に閉じておく。チャッキング部は移動機構により上下、前後に動かすことができる。ホルダー装着時はチャッキング部の目盛よりも押し込まないよう注意する必要がある。特に試料ステージへ取り付ける際は、スキャナを破損しないよう十分注意する必要がある。

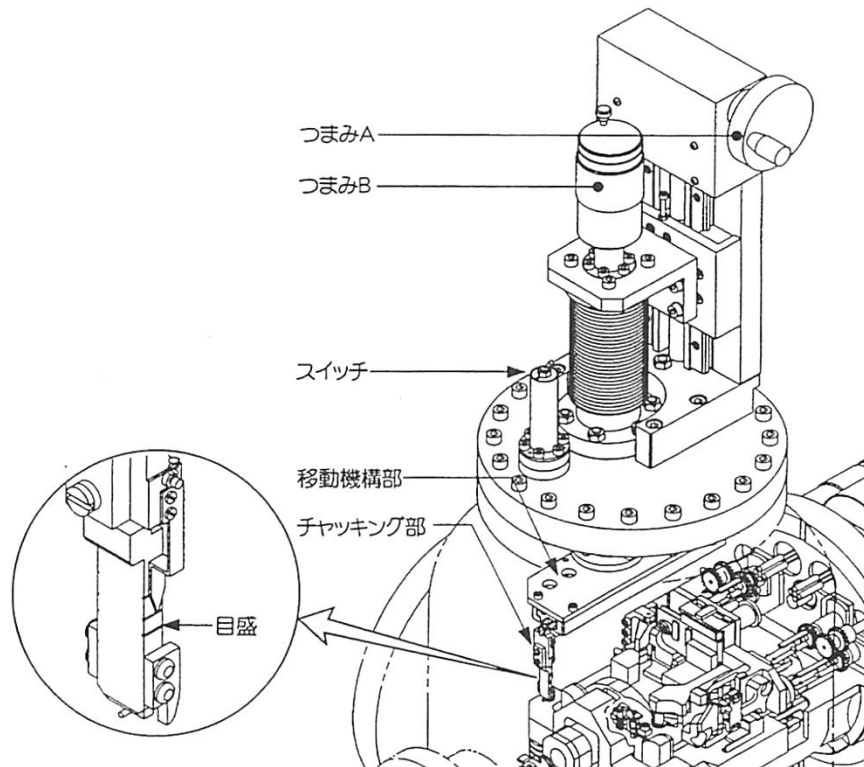


図 2-16 移動機構の概略図

(4) プリアンプ

プリアンプ部には、トンネル電流を検出する I-V 変換アンプ(変換率 1 V/nA または 0.01 V/nA)があり、出力された信号は SPM コントロールユニットへ直接入力される。なお、プリアンプは電氣的に非常に敏感であるため、高電圧をかけない、ケーブル等へ傷をつけない、チャージアップを防ぐなどの対策が必要である。

2-4-2 チューブスキャナ (ピエゾ素子) の校正

前述のように、チューブスキャナはピエゾ素子で駆動するため、正確な STM 測定を行うためにはピエゾ素子の電圧特性を校正する必要がある。本研究では、校正のための標準表面として Si(111)表面を使用した。この表面は 7×7 構造と呼ばれる複雑な再構成構造を有するが、ユニットセルの大きさが特定されているため、サイズの校正に有効である。また、Si(111)- 7×7 構造は作製が容易であるとともに、STM 像を取得しやすい表面であるため、STM 装置の特性評価に頻繁に用いられる。

A. Si(111)-7×7 再構成表面の構造とその清浄化

Si(111)-7×7 再構成構造のユニットセルを図 2-17 に示す。バルクを切り出した(111)表面ではユニットセルあたり 49 個のダングリングボンドが存在するが、7×7 再構成により 19 個へと減少する。その内訳は、adatom に 12 個、rest atom に 6 個、corner hole に 1 個である。ユニットセルは積層欠陥(stacking fault)を持つ faulted half(FH)と持たない unfaulted half(UH)からなる。

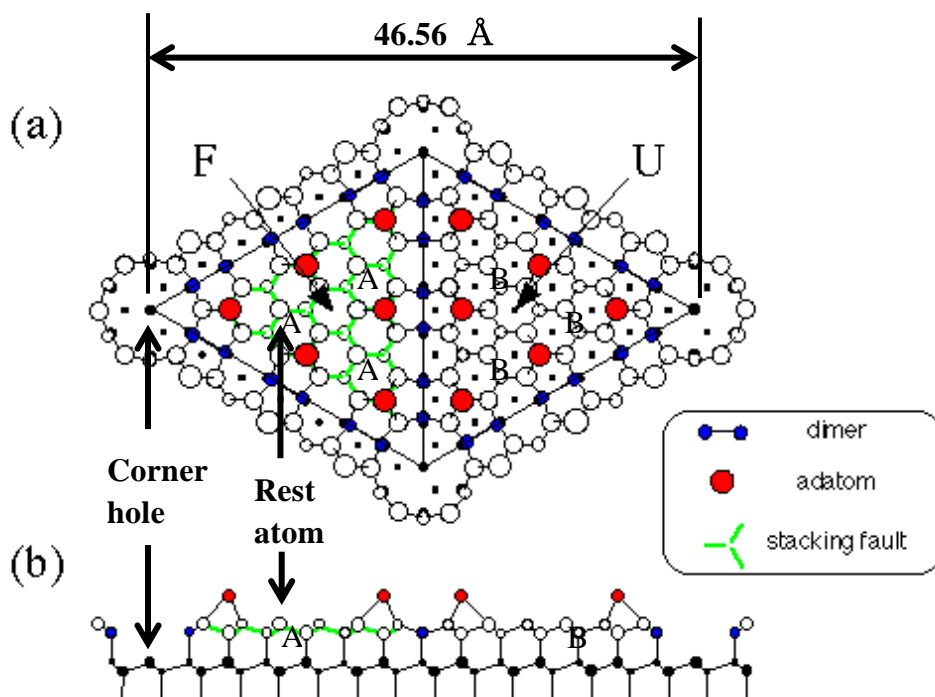


図 2-17 Si(111)-7×7 構造の DAS モデル

校正には、比抵抗 $0.01 \Omega \text{ cm}$ (n 型)、サイズ $1 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 0.35 \text{ mm}$ の短冊状にカットした Si(111)基板 (JEOL の標準サンプル) を使用した。清浄化および 7×7 構造作製は、前処理としてアセトン、メタノール、超純水でそれぞれ 10 分ずつ超音波洗浄を行った後、超高真空中へ導入し、約 423 K で 1 晩 degas を行った。その後 1500 K で 30 秒程度のフラッシュ加熱を、ガス放出が $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 以下になるまで行う。十分な degas を行った後、1500 K で数秒保持し、まず 1173 K 程度まで急冷する。その後 -1 K/秒程度の速度で 1023 K まで徐冷し、最後に室温まで急冷する。

B. Si(111)-7×7 再構成表面の LEED, STM 計測およびスキャナ校正

前述の方法で作製した Si(111)-7×7 表面の LEED 像を図 2-18 (a)に示す。7×7 構造を反映したシャープなスポットが確認できる。また、サンプルバイアスの極性を変えて計測した STM 像を図 2-18 (b),(c)示す。どちらのサンプルバイアスにおいても 12 個の adatom が観察できる。これは

adatom のダングリングボンドがフェルミ準位付近に存在するためである [53]。また、サンプルバイアスが負バイアスにおいて、FH と UH でコントラストに差が出るということが知られているが [54]、図 2-18 (b)においてもその違いが計測されている。

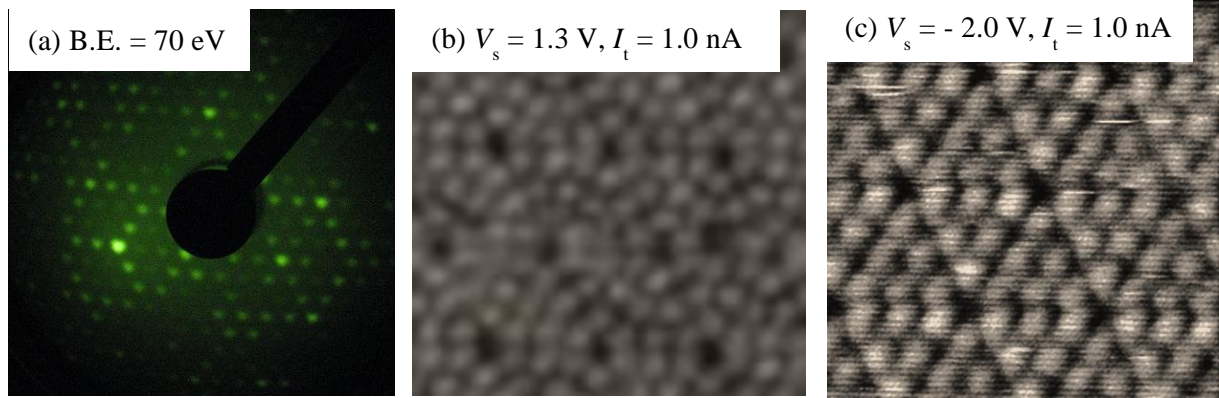


図 2-18 Si(111)-7×7 構造の LEED および STM 像

この STM 計測において、ユニットセルの長軸方向の corner hole 間の距離はおよそ 83.1 Å であった。実際の距離は 46.56 Å であり、この STM 像は実際のサイズよりもおよそ 1.8 倍大きく見積もられていることになる。ピエゾスキャナでは、例えば X スキャナを d_x [μm] 移動させるのに必要な電圧は

$$V_{Xofs} = \frac{-M1_{Xofs} + \sqrt{M1_{Xofs}^2 + 4 \times M2_{Xofs} \times d_x}}{2 \times M2_{Xofs}} [V] \quad \dots\dots(2-38)$$

但し、 $M2_{Xofs} \neq 0$

で与えられる。本装置では $M2_{Xofs}$ が 0 であるためより簡単になり、

$$V_{Xofs} = \frac{d_x}{M1_{Xofs}} [V] \quad \dots\dots(2-39)$$

となる。この式より、それぞれの方向に対して $M1_{ofs}$ を測定結果に合うように調整することで、正確なサイズの STM 計測が行える。以降の STM 像はこのようにして校正を行ったピエゾ素子を用いて計測を行っている。

2-4-3 ユニソク製 STM 装置の詳細

本節では、本研究で使用したもう一つの STM 装置であるユニソク製 STM 装置(model USC system 40)についての詳細を述べる。

A. 装置構成

図 2-19 に、本装置の全体図を示す。装置は準備室、処理室、観測室の 3 つの真空チャンバーで構成されており、それぞれ独立に真空排気されている。各チャンバー間の試料や探針の輸送には後述するトランスファーロードを用いる。本装置は窒素ガスを用いた除振台の上に設置されており、周囲の振動が伝わらないようになっている。以下にそれぞれのチャンバーの構成について述べる。

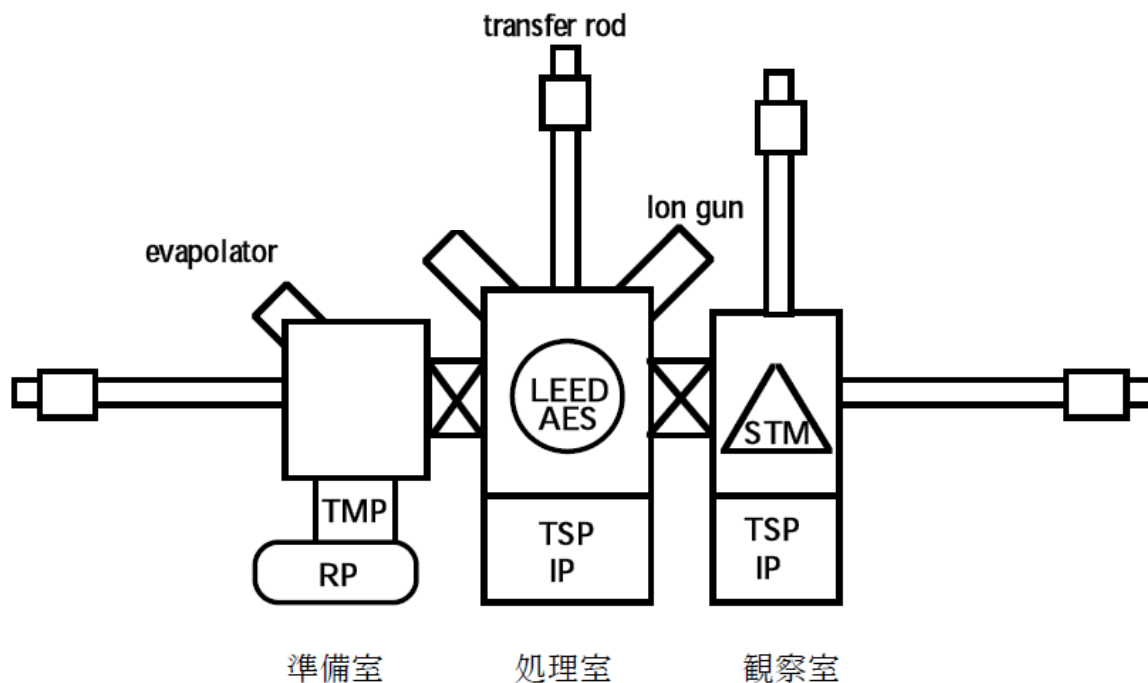


図 2-19 ユニソク STM 装置の概略図

(1) 準備室

準備室は試料や探針の出し入れを行うロードロックチャンバーであり、RP と TMP により真空排気される。到達圧力は $\sim 4 \times 10^{-8}$ Pa 程度である。準備室には各種蒸着源やガス導入のためのリークバルブが取り付けられており、表面修飾処理を行うことができる。

(2) 処理室

処理室は IP と TSP により真空排気され、到達圧力は $\sim 7 \times 10^{-9}$ Pa 程度である。処理室では試料の清浄化を行うための通電加熱機構およびイオンガンが取り付けられている。また、試料の巨視的構造や組成を計測するための LEED 装置およびオージェ電子分光装置(AES; auger electron spectroscopy)を有する。

(3) 観測室

観測室は IP と TSP により真空排気され、到達圧力は 7×10^{-9} Pa 以下である。観測室は STM 装置のみを有する。本 STM 装置には探針を 4 本、試料を 2 個ストックすることができる。

(4) 輸送機構

試料や探針の輸送はトランスファーロッドにより行う。図 2-20 にトランスファーロッド先端の概略図を示す。ロッド先端にはフレキシブルカップラーを介し、図のような切れ込みのある部品が取り付けられている。この溝をホルダー背面の突起に差し込むことでホルダーをつかむことができる。

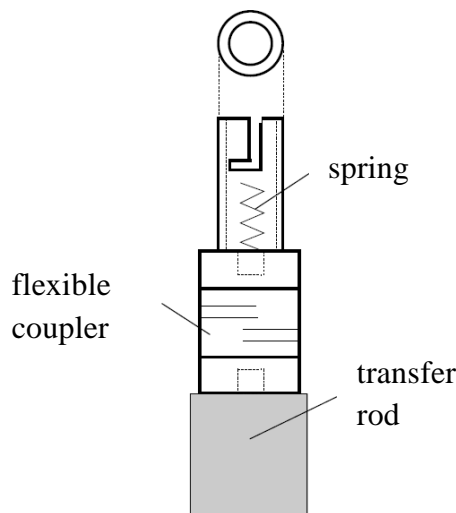


図 2-20 トランスファーロッド先端の概略図

B. 試料ホルダーおよび探針ホルダー

(1) 試料ホルダー

本装置の試料ホルダーは図 2-21 のように 2 つのタイプがある。図 2-21 (a) は汎用タイプのホルダーであり、3 つの電極のうち 2 つはフィラメントに接続され、1 つは試料と同電位になっている。これにより、フィラメントによる傍熱加熱だけでなく、試料とフィラメント間に高電圧を印加することで EB 加熱が可能である。一方、図 2-21 (b) は Si や Ge などの半導体用のホルダーである。これは半導体試料の両端を電極で挟み、通電による抵抗加熱を行うホルダーである。本研究では試料として Si(110) および Ge(110) 基板を使用したため、(b) のホルダーを用いた。

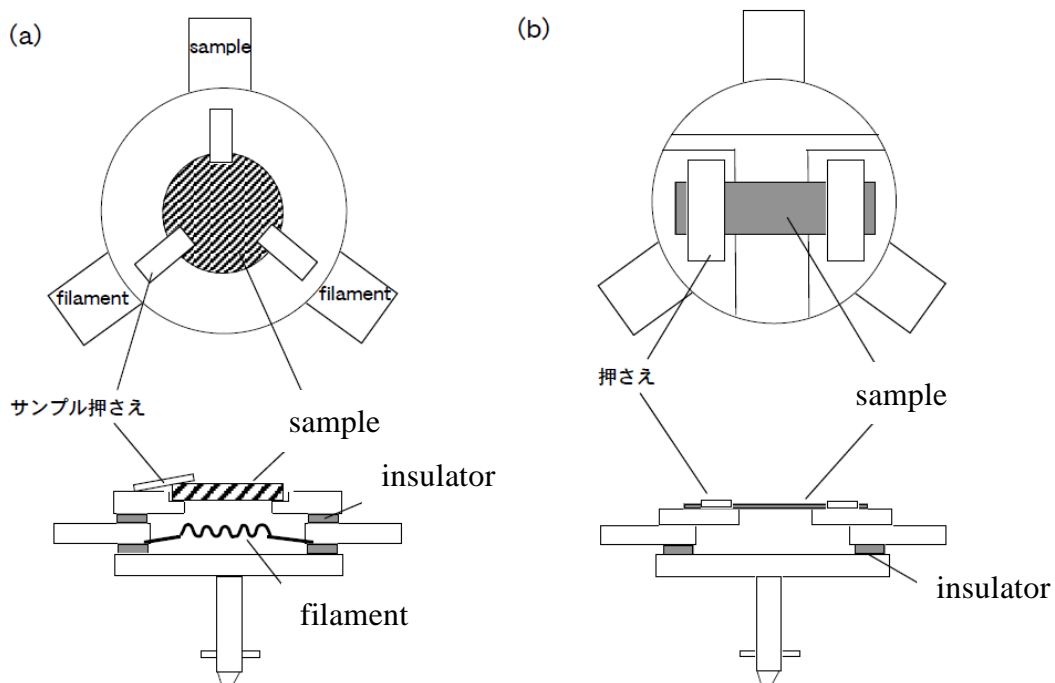


図 2-21 試料ホルダーの概略図

試料の清浄化および STM 計測において、試料ホルダーへの試料の固定方法は大きな影響を及ぼす（例えば通電加熱時の接触抵抗や、STM 計測時のノイズなど）。そのため、ホルダーの取り付けはできるだけ強固にする必要がある。本装置では試料押さえとして、硬く、高温にも耐えられ、真空中でのガス放出の少ない Mo 製の板を用いている。

(2) 探針ホルダー

探針は、図 2-22 のような探針ホルダーに取り付け、左右からねじで固定する。探針の固定も試料の固定と同様、強固に固定することが重要である。探針には直径 0.3~0.5 nm 程度の W ワイヤを電解研磨したものや、Pt-Ir の機械研磨探針が使用可能である。

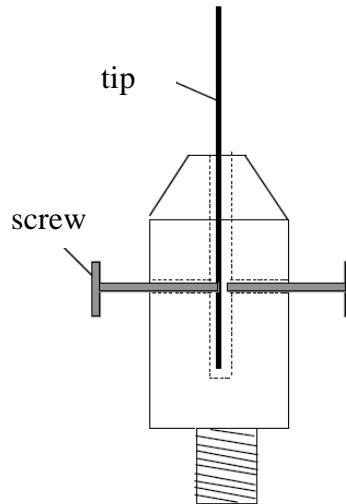


図 2-22 探針ホルダーの概略図

C. STM ヘッド

(1) STM ヘッド

本装置の STM ヘッドは図 2-23 に示すように、試料ホルダーのマウント、探針ホルダーを取り付けたチューブスキャナおよびスキャナの粗動機構からなる。本装置では試料を固定し、探針をチューブスキャナにより走査することで STM 計測を行う。探針の粗動はコンピュータ制御による回転導入器により行う。STM 計測時の探針の走査はチューブスキャナの電極に電圧を印加することで行う。トンネル電流は探針側から検出し、チャンバー外のプリアンプへ出力される。サンプルバイアスは試料ホルダーマウントの電極により試料に印加される。STM ヘッドは低周波の振動を軽減するため、小さく、硬く作られている。また、STM ヘッドは高周波の振動を軽減するため、バイトンの O リングを介してチャンバーに取り付けられている。

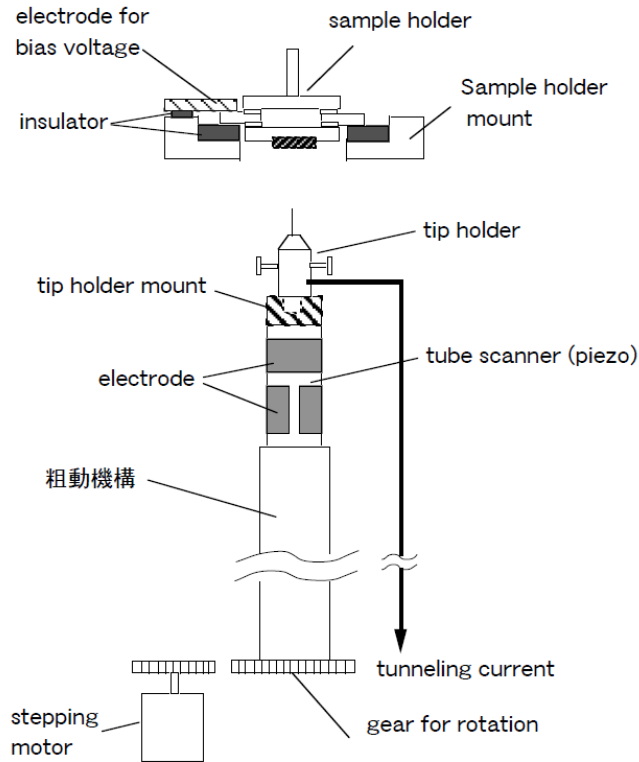


図 2-23 STM ヘッドの概略図

(2) チューブスキャナ

チューブスキャナは図 2-24 に示すように、円筒形のピエゾ素子の内面および外面に 6 つの電極が取り付けられたものである。X、Y 方向の走査は外面の 4 つの電極にそれぞれ逆極性の電圧 $\pm V_x$ ($\pm V_y$) を印加することで行う。X、Y 方向の制御はコンピュータを介して行う。一方、Z 方向の走査は外面の電極 (Z_{fb}) と内面の電極 (Z_c) により行う。 Z_{fb} 電極にはフィードバック回路からの電圧 V_{fb} が印加され、 Z_c にはコンピュータからの電圧 V_c が印加される。したがって、Z 方向の制御はコンピュータとフィードバック回路の両方で制御できる。

本ピエゾ素子についても、Si(111)-7×7 表面を用いて校正済みである。その結果、各方向での電圧応答係数は、

$$\begin{aligned} \text{X、Y 方向;} & \quad 6 \text{ \AA}/V_{x,y} \\ \text{Z 方向;} & \quad 24 \text{ \AA}/V_{fb} \\ & \quad 13 \text{ \AA}/V_c \end{aligned}$$

であった。

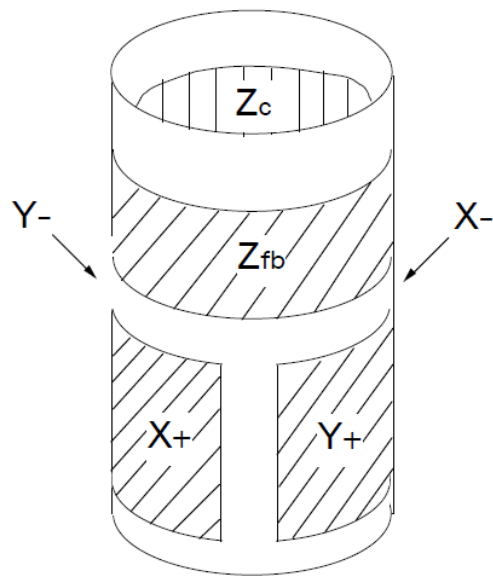


図 2-24 チューブスキャナの概略図

また、本装置の制御ソフト（ユニソク、SPM コントロールプログラム ver.1.09k4）では、フィードバック電圧（表面形状の高さに相当）は 20 V を 100 % としたときのパーセンテージで表される。この値を高さとして表示するためには次式を用いる。

$$Height[nm] = \frac{(x - 50) \times 20}{100} [V] \cdot k_z [nm/V] \quad \cdots \cdots (2-40)$$

ここで k_z はピエゾ素子の電圧応答係数である。

第3章 1次元ナノテンプレート表面の作製



本章では、低次元ナノ構造創製のテンプレート表面としての応用が期待される Si(110)および Ge(110)- 16×2 単ドメイン表面の作製方法について述べる。また、Si(110)表面での 16×2 単ドメイン化におけるエレクトロマイグレーション(EM; electromigration)の駆動力についても検討する。

3-1 はじめに

第1章で述べたように、Si および Ge(110)表面は“ 16×2 ”という特異な1次元長周期再構成構造を有するため、自己組織化による低次元ナノ構造創製のテンプレート表面としての応用が期待されている。しかし、 16×2 構造は $[1\bar{1}2]$ と $[\bar{1}12]$ の2つの方位に沿って形成され得るため、通常は2つの方位のドメインが混在したダブルドメイン構造となる。さらに、ドメインの間には 16×2 構造以外の再構成構造や、 16×2 構造の構成要素であるペンタゴンペア(PPs)が不規則に配置された disorder 状の領域が存在する。 16×2 構造をテンプレート表面として利用するためには、表面全体で1次元構造の方向をそろえる、すなわち単ドメイン化が重要となる。近年、電流方向を制御した通電加熱により、Si(110)- 16×2 構造の単ドメイン化が報告されているが [55,56]、単ドメイン化の機構については未だ不明な部分も多い。また、Ge(110)- 16×2 構造の単ドメイン化についてはこれまでに全く行われていない。そこで本研究ではまず、Si(110)および Ge(110)- 16×2 単ドメイン構造の作製法を確立することを目的とした。以下で、それぞれの基板での 16×2 単ドメイン構造作製について述べる。

3-2 Si(110)基板での 16×2 単ドメイン構造作製とエレクトロマイグレーション

Si(110)- 16×2 構造の単ドメイン化については、近年 Yamada らによって報告されている [55,56]。彼らは短冊状の Si(110)基板の両端を電極ではさみ、直流電流(dc)を直接流す抵抗加熱により表面清浄化および単ドメイン化を行った。この時、印加電流の方向、加熱温度、加熱時間が単ドメイン化の主なパラメータとなる。 16×2 構造が形成される方向に沿って通電し、1500 K 程度でのフラッシュ加熱の後に約 923 K で 30 分程度アニールすることで、基板全体にわたる単

ードメイン Si(110)- 16×2 構造が作製されている。この方法により作製された表面の STM 像を図 3-1 に示す。 $[1\bar{1}2]$ 方向に沿って通電加熱することで、 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 以上にわたって通電方向に沿った単一ドメイン構造が形成されていることがわかる。

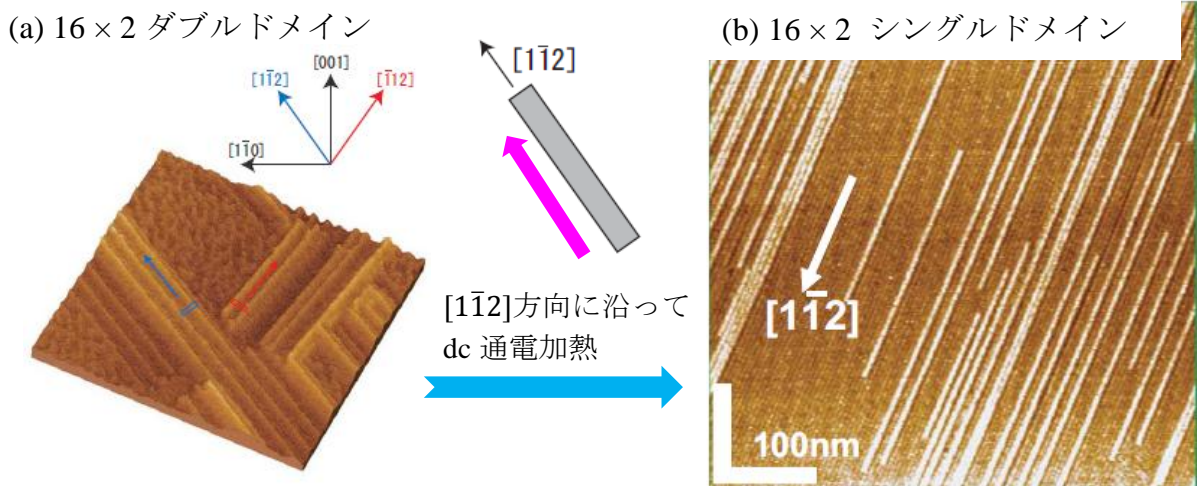


図 3-1 通電方向を制御した dc 通電加熱による Si(110)- 16×2 構造の単一ドメイン化 [55]

Yamada らは単一ドメイン構造が形成された要因として、通電加熱による EM の効果を挙げている。一般に、EM は大きな電流を流した時に金属が断線する現象であり、ヒューズやフィラメント、LSI などの半導体素子の配線が断線する原因となるものである。このようなバルクの EM 機構については従来、図 3-2 (a)に示すような電子風(electric wind force)モデルで説明されてきた [57,58]。このモデルでは原子に衝突する電子の数、すなわち電流密度が EM の駆動力となるため、大電流を流すほど EM が進行する。しかし近年では、数個～数十個程度の原子で構成されるような非常に細い接合部分（ナノ接合）では、電流密度よりもむしろ印加電圧が重要であるということが報告されている [59]。図 3-2 (b)は Au 細線のナノ接合部分に電圧を印加した時に、接合部から脱離する Au 原子のヒストグラムを示したものである [59]。グラフの縦軸は脱離した Au 原子の個数、横軸は Au 原子が脱離した時の印加電圧である。このヒストグラムは、0.4 V の電圧を印加した場合に最も Au 原子が脱離しやすいことを示しており、ナノ接合部での EM の進行には臨界電圧が存在することを示している。

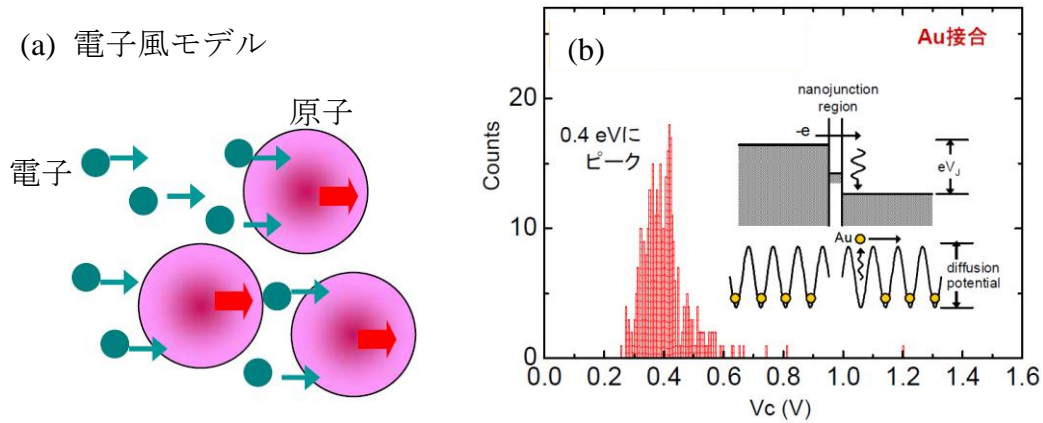


図 3-2 (a) 従来の電子風モデルによる EM 機構の概念図 (b) Au ナノ接合部に電圧を印加した場合の Au 原子の脱離個数のヒストグラム [59]

一方、半導体表面における EM は、表面原子を動かす効果的な手法として知られており、傾斜表面のステップバンチングや、表面原子および吸着原子による表面再構成構造形成などで用いられている [57,58,60-68]。例えば、Si(111)表面へ吸着した In や Tl 原子は電圧を印加することで表面を拡散し、規則的な構造を形成する [60,63,67]。また、傾斜 Si(111)表面の EM では、図 3-3 のように kink-up 方向に沿って通電加熱を行うと、非常に直線的なステップが作製できることが知られている [66]。さらに、EM は dc 通電加熱の場合に効果的に起こり、交流電流(ac)による通電加熱では起こりにくいことが報告されている [65]。これは、ac 通電加熱では表面原子の拡散が効率的に起こらないためである。しかし、半導体表面原子の EM 機構は、印加電流、電圧、表面温度、印加方向など多くのパラメータがあり、どれが支配的な影響を及ぼすかについては明らかにされていない。

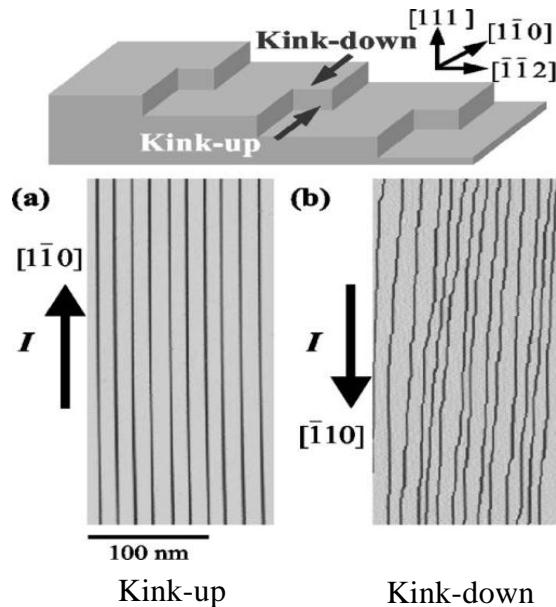


図 3-3 dc 通電方向による Si(111)表面のステップ構造の変化 [66]

以上のように、EM は表面構造作製において重要な手法であるにも関わらず、その機構については十分な研究がなされていない。そこで本研究では、Si(110)- 16×2 単一ドメイン構造作製に与える EM の影響およびその駆動力を明らかにすることを目指し、比抵抗の異なる Si(110)基板を用い、dc 通電加熱による 16×2 単一ドメイン構造作製を行った。

3-3 比抵抗の異なる Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製

本研究では、高比抵抗($0.5 \sim 1.5 \Omega \text{ cm}$ 、サイズ; $1 \times 7 \times 0.3 \text{ mm}^3$)および低比抵抗($0.01 \sim 0.02 \Omega \text{ cm}$ 、サイズ; $1 \times 7 \times 0.38 \text{ mm}^3$)の2つの Si(110)基板を用いた。各基板は p 型であり、片面を鏡面研磨したウエハを長軸方向が $[\bar{1}12]$ になるように短冊状にカットしている。この基板を図 3-4 (a)のようにホルダーに取り付け、上下の電極に外部から dc 電流を通電することで加熱を行った。半導体基板の通電加熱には応答速度の速い安定電源が必要であり、本研究では高砂製作所の定電圧/定電流直流電源(GP-060-5)を使用した。また、表面温度の計測には放射温度計(Impac, IS140)を用いた。なお、放射率は 0.65 とした。

Si は半導体であるため温度により導電率が変化する。温度が室温から 423 K 程度までは一定で、その値は不純物濃度で決まるが (出払い領域)、さらに温度を上げると導電率は急激に増加する (真性領域)。この領域では不純物濃度の違いはほとんど関係なくなる。図 3-4 (b)に各基板の電力 - 温度特性を示す。どちらの基板も 873 K 以上では真性領域に入るため、同様の電力特性を示すことがわかる。しかし、高比抵抗 Si(110)基板では、通電開始時や 873 K 以下の加熱では、温度が安定するまでに電流、電圧、抵抗が短時間で著しく変化するため、低温での正確な温度制御が困難であった。有機分子の蒸着や水素終端実験等、表面温度に敏感な実験を行うためには、安定した通電加熱の行えるより抵抗の小さい基板が必要となる。しかし、これまでに単一ドメイン化が行われた基板は主に高比抵抗基板であった。そこで本研究では、高比抵抗基板に加えて低比抵抗基板での単一ドメイン化手法を検討した。以下で、比抵抗の異なる Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造形成について述べる。

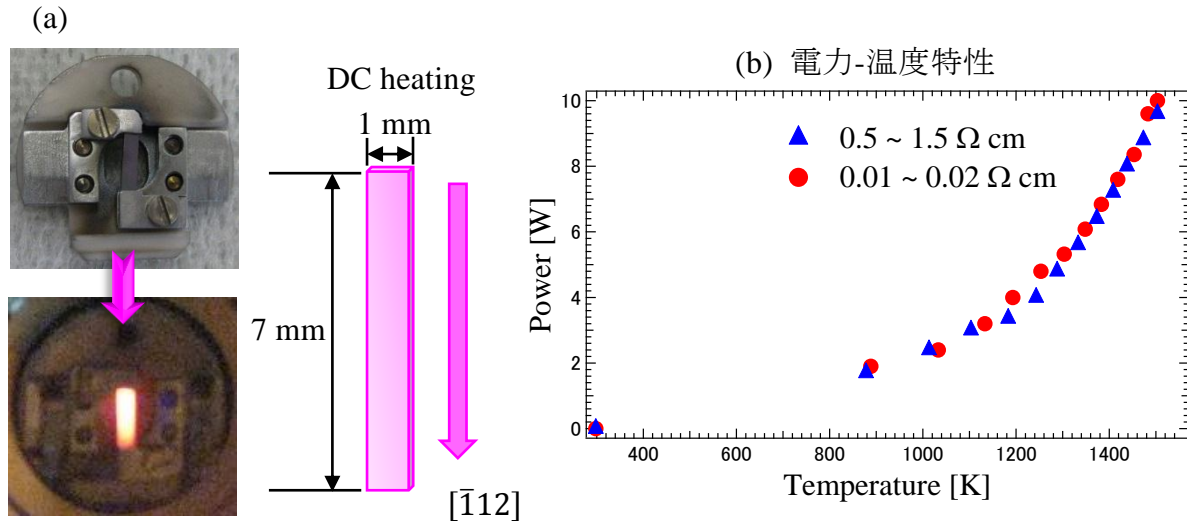


図 3-4 (a) 基板通電加熱の様子および基板サイズ (b) 各 Si(110)基板の電力 - 温度特性

3-3-1 高比抵抗 Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製

高比抵抗 Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製は、Yamada らの過去の報告 [55,56]を参考に行った。前処理として、基板の脱脂のためアセトン・メタノール・超純水で各 10 分間超音波洗浄を行う。その後真空中へ導入し、1 晩ベーキングを行う。基板の清浄化は 1500 K 程度でのフラッシュ加熱により行い、1500 K 加熱時の真空度が 10^{-8} Pa 台を保持できるまで十分 degas を行う。 16×2 単一ドメイン構造の作製は、図 3-5 (a)のように、十分清浄化を行った後、一旦 1500 K 程度まで加熱し、その後 873 K で 20 分保持する段階加熱により行った。このとき通電方向と 16×2 構造の方向が一致していると、EM により表面の Si 原子が通電方向にそろい、 16×2 単一ドメイン表面が得られる。

以上の手順により作製した表面の STM 像および LEED 像を図 3-5 (b)に示す。STM 像から、 16×2 構造のストライプが $[\bar{1}12]$ 方向のみに $1 \mu\text{m}$ 以上にわたって続いていることがわかる。また、LEED 像においても単一ドメインの 16×2 構造に対応するスポットのみが確認でき、表面全体にわたる 16×2 単一ドメイン化が達成できたといえる。図 3-6 に、 16×2 単一ドメイン構造の LEED 像の拡大図および逆格子モデルを示す。ここで a^* と b^* は Si(110)- 1×1 構造の逆格子の基本並進ベクトルである。図 3-6 (b)のように、 1×1 構造の逆格子に比べて $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向では $1/16$ 、 $[\bar{1}12]$ 方向では $1/2$ になっていることがわかる。つまり、実空間では原子配置の周期がそれぞれ 16 倍、2 倍となることから、この超構造は 16×2 構造と呼ばれる [32]。

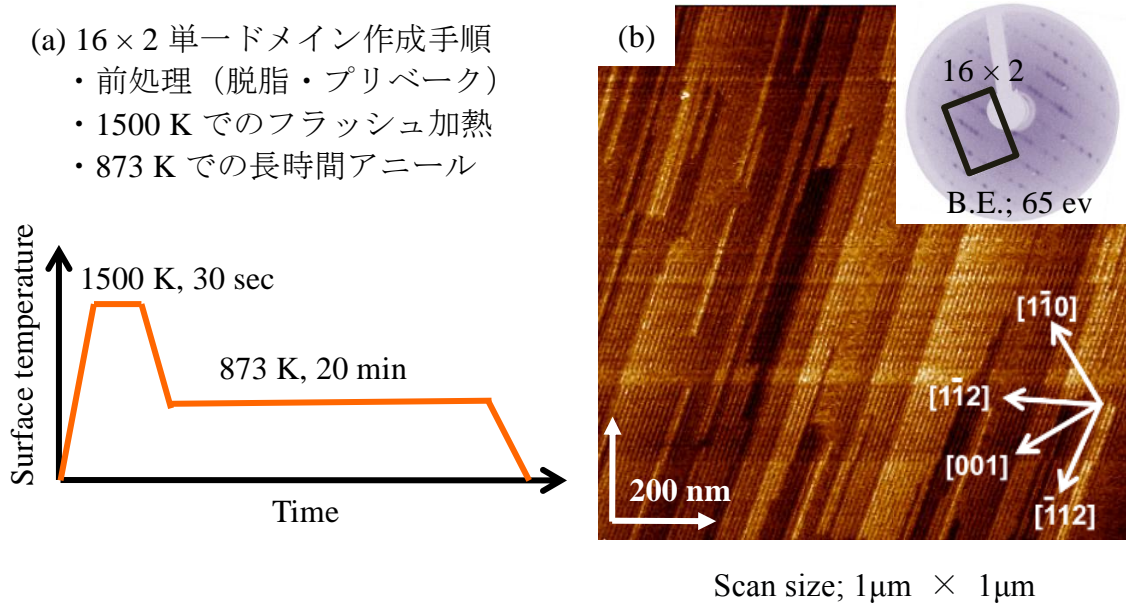


図 3-5 高比抵抗基板での 16×2 単一ドメイン構造作製手順および STM、LEED 像

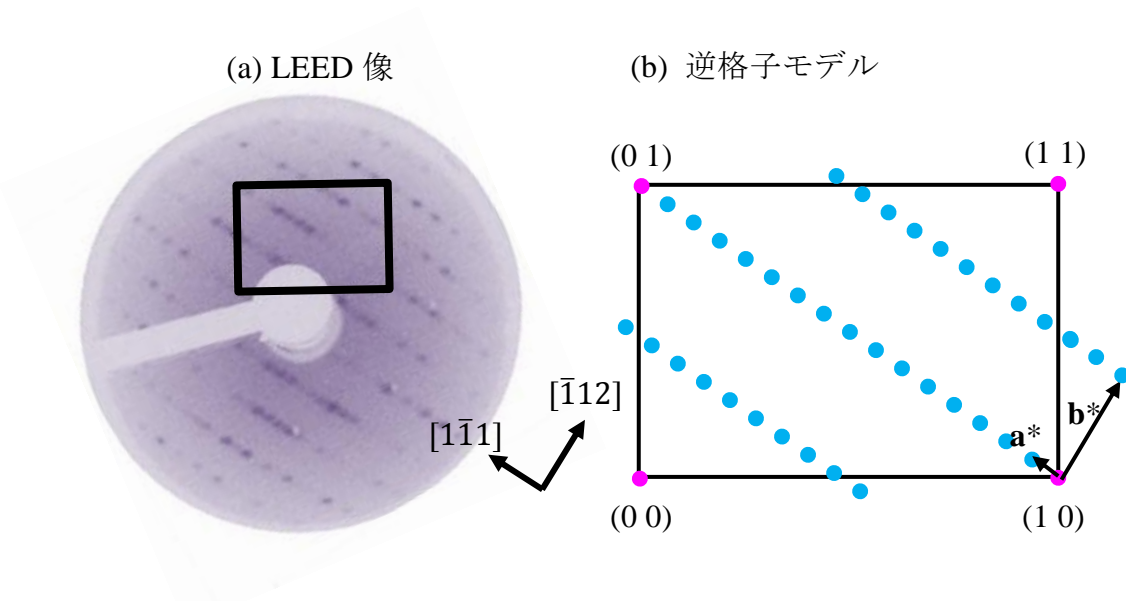


図 3-6 16×2 単一ドメイン構造の LEED 像および逆格子モデル

3-3-2 低比抵抗 Si(110)基板での 16×2 単一ドメイン構造作製

次に、低比抵抗基板の 16×2 単一ドメイン構造作製について述べる。低比抵抗基板の清浄化および 16×2 単一ドメイン構造の作製はまず、高比抵抗基板と同様の条件で行った。そのときの STM 像を図 3-7 (a)に示す。高比抵抗基板の場合に単一ドメイン化が達成された加熱時間(20 min)では、 16×2 構造は step edge で一部形成されるのみで、disorder 状の構造が支配的であった。こ

のとき表面には不純物などは確認できず、また、一部ではあるが 16×2 構造が形成されていることから、表面全体にわたる単一ドメイン化が起こらなかったのは、873 K での加熱時間が足りないためであると考えた。そこで 873 K 加熱時間を延長した場合の STM 像を図 3-7 (b)-(f)に示す。加熱時間を 1 時間、2 時間と延ばしていくと、step edge から 16×2 構造形成が起こり、エッジが徐々に直線的になっていく。また、disorder 状のテラス部分が徐々に規則的になっていく。4 時間通電加熱すると、step edge からテラス内部に向かって 16×2 構造形成が進行していく様子が得られた。また、わずかながら通電方向とは異なる方位に沿って伸びる 16×2 構造も観測された。さらに加熱時間を伸ばし、8 時間加熱した場合、テラス内部においても 16×2 構造が形成された。100 nm × 100 nm² 程度の微小領域についてはほぼ単一ドメイン化されているが、より広範囲でみると、一部に通電方向とは異なる方位に沿って伸びるドメインが存在する。最終的に 14 時間加熱すると、図 3-7 (f)のように、通電方向のみに沿った 16×2 構造が形成された。この表面の LEED 像を図 3-7 (f)に挿入した。高比抵抗基板で得られた LEED 像と同様に、単一ドメインの 16×2 構造に対応するスポットのみがあらわれている。サンプルの場所を変えても同様の LEED 像が得られたことから、低比抵抗 Si(110)基板においても、14 時間通電加熱を行うことで表面全体にわたる単一ドメイン化が達成されたといえる。

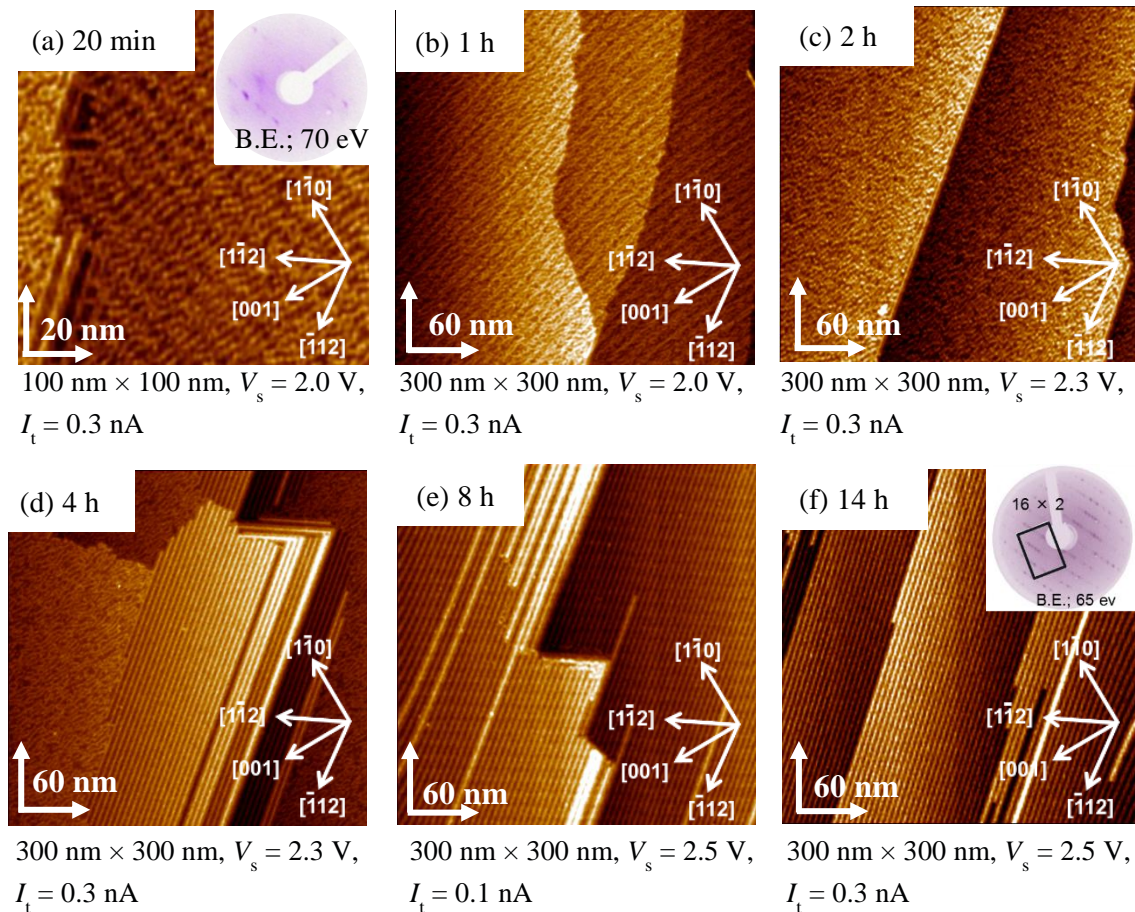


図 3-7 873 K 熱処理時間を延長させて得られた低比抵抗 Si(110)基板の STM 像

図 3-8 に、作製した 16×2 構造の拡大図($15 \times 15 \text{ nm}^2$)を示す。サンプルバイアス(V_s)の極性によって見え方が異なり、正バイアス (図 3-8 (a)) では PPs を構成する 1 つ 1 つの Si 原子が確認できる。一方、負バイアス (図 3-8 (b)) では Si 原子の形状までは確認できなかったが、ストライプ構造のテラス部分に PPs が並んでいる様子が確認できる。また、負バイアスでは図中の矢印部分のように step edge 部分で突起物が計測された。ARPES や STS を用いた最近の研究によると、これは実際の Si 原子ではなく、step edge の構造に由来するいくつかの表面電子状態が計測されているものである [39,40]。図 3-8 (c)に、Si(110)- 16×2 単ドメイン構造のトンネル電流 - サンプルバイアス特性 (I-V 特性) を示す。およそ 1.3 eV のバンドギャップが確認でき、半導体的な性質を持つことがわかる。しかし、実際の STM 計測ではトンネル電流が流れないはずの 0.3 V 程度の低バイアス領域でも画像を取得することができた。これは、 16×2 構造は禁制帯内に局所的な電子状態を持ち、弱いながらも金属的な性質を持つことを示唆している。

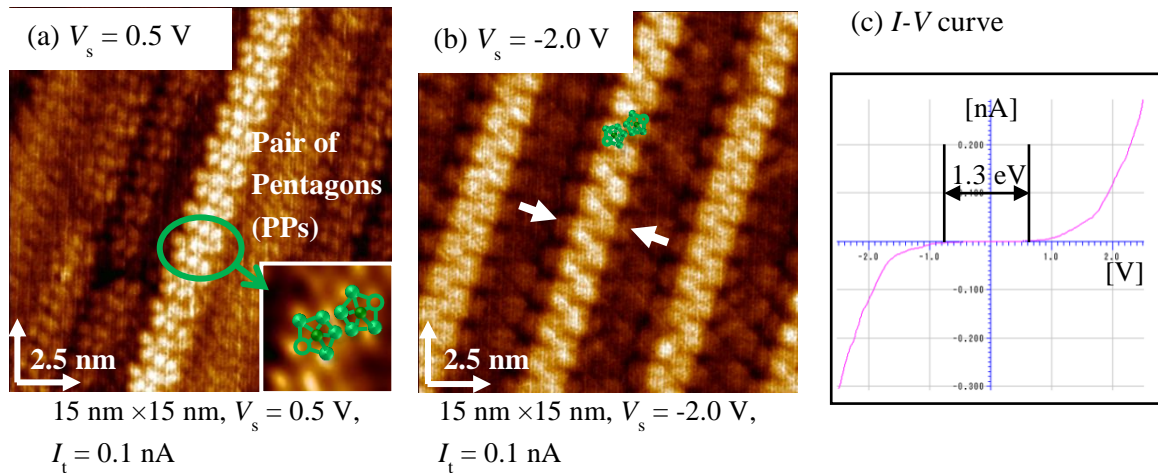


図 3-8 (a), (b) バイアスの極性による STM 像の見え方の違い (c) トンネル電流 - サンプルバイアス(I-V)特性

3-3-3 比抵抗による EM の違い

以上のように、 16×2 単ドメイン構造作製に要する加熱時間は基板の比抵抗により大きく異なることが明らかとなった。これは、2 つの基板では EM の効率が異なることを示している。ここでは、この原因について考察するとともに、dc 通電加熱による EM の駆動力についての見解を述べる。

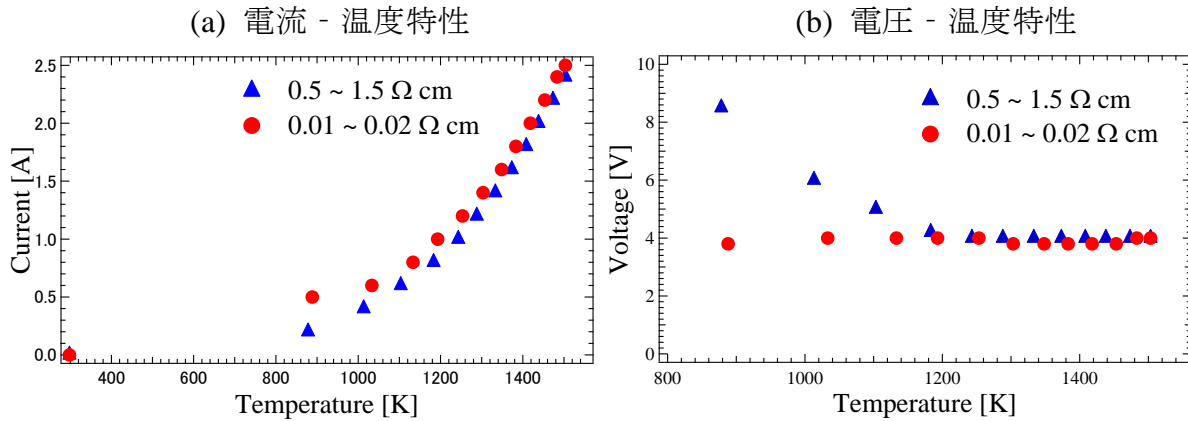


図 3-9 各基板の電流 - 温度特性および電圧 - 温度特性

図 3-9 に各基板での電流 - 温度特性および電圧 - 温度特性を示す。図 3-4 に示した電力 - 温度特性はほぼ同じであったが、電流および電圧 - 温度特性は、1200 K 以下の温度範囲において変化が見られた。低比抵抗基板は、高比抵抗基板に比べて低温加熱時の印加電流は大きい、印加電圧は小さくなっている。これは、低比抵抗基板では小さな電圧でも電流が流れるが、電流が流れやすいため抵抗加熱が起こりにくく、高比抵抗基板と同じ温度まで加熱するためにはより多くの電流を流す必要があるためである。一方、1200 K 以上の高温領域では、2 つの基板の特性はほとんど同じである。これは、高温ではどちらの基板でもキャリアが熱的に十分励起しているため、比抵抗による違いが消失するためである。

ここで、 16×2 構造作製時の加熱温度である 873 K 付近での印加電流および電圧値に着目すると、高比抵抗基板では 0.2 A、8.5 V であるのに対し、低比抵抗基板では 0.5 A、3.8 V であった。これを電流密度および電界強度で表すと、高比抵抗基板では 67 A/cm^2 、 1.2 kV/m 、低比抵抗基板では 132 A/cm^2 、 0.5 kV/m となる。これらの値を、 16×2 単一ドメイン形成に要した時間と合わせて表 3-1 にまとめた。

このように、低比抵抗基板では高比抵抗基板に比べて電流密度が大きいにもかかわらず、 16×2 単一ドメイン化に要する時間が大幅に長くなった。このことから、我々は印加電圧が 16×2 単一ドメイン化における EM の主な駆動力になっていると考えている [69]。今後は、電流を一定とした場合の電圧の変化および電圧を一定とした場合の電流の変化を系統的に調査することで、より詳細な EM 機構の解明が期待される。

表 3-1 各基板の比抵抗、電流密度、電界強度および単一ドメイン化に要したアニール時間

	Low resistivity Si(110)	High resistivity Si(110)
Resistivity [$\Omega \text{ cm}$]	0.01 ~ 0.02	0.5 ~ 1.5
Current density [A/cm^2]	132	67
Electric field [kV/m]	0.5	1.2
Required annealing time [min]	840	20

3-4 Ge(110)表面の清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製

本節では、Ge(110)基板の清浄化および 16×2 単一ドメイン化について述べる。Ge(110)基板は、比抵抗 $0.29 \sim 0.47 \Omega \text{ cm}$ 、n 型 (Sb ドープ)の基板を $1 \times 7 \times 0.5 \text{ mm}^3$ および $4 \times 12 \times 0.5 \text{ mm}^3$ にカットしたものを使用した。サイズの異なる基板を使用したのは、後述するように、スパッタリングを行うために別のホルダーに取り付けたためである。Ge(110)基板の加熱は、Si(110)基板と同様、基板の長軸方向 ($[\bar{1}12]$ 方向) に沿った dc 通電加熱により行った。それぞれのホルダーに取り付けた Ge(110)基板の写真および寸法を図 3-10 に示す。本研究では、Ge(110)基板の清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製を以下の 3 つの方法により行った。

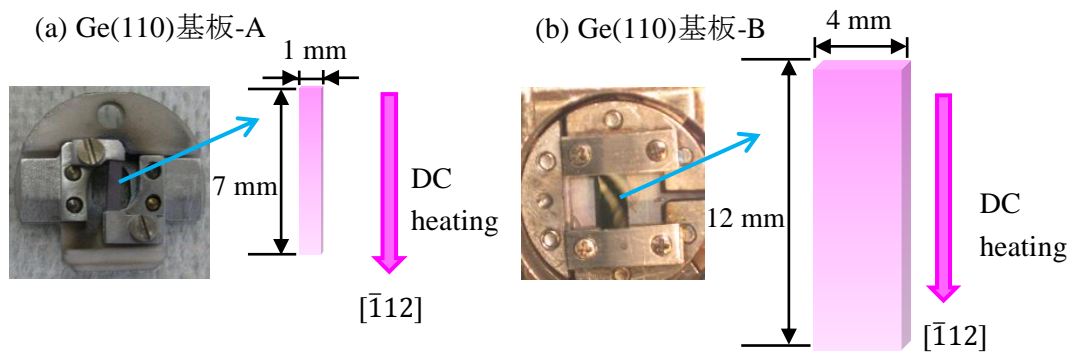


図 3-10 異なるサイズの Ge(110)基板をホルダーに取り付けた写真および基板の外寸図

3-4-1 dc 通電加熱による清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製

本研究ではまず、Si(110)基板と同様、dc 通電加熱による清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製を試みた。図 3-11 に、673 K 以下の温度で十分 degas を行った表面を高温加熱した後の STM 像を示す。図 3-11 (a),(b)のように、873 K 以下の温度で加熱した表面の STM 計測では画像がぼや

けており、表面形状がうまく取得できなかった。これは表面に酸化膜が残っているためであると考えられる (STM は表面と探針間に流れるトンネル電流を計測するため、酸化膜のような絶縁物を計測することができない)。一方、973 K 以上に加熱すると画像が鮮明になり、表面構造を計測することができるようになった。しかし、高温で加熱するだけでは 16×2 構造は形成されず、PPs がジグザグ状に並んだ $c(8 \times 10)$ と呼ばれる構造が形成されるのみであった。また、表面には不純物が残存していることも確認できる。さらに温度を上げ、1193 K まで加熱すると、図 3-11 (f) のように基板の中央付近が溶融した。Ge の融点はおおよそ 1200 K であるため、Si のように高温で加熱することはできないことがわかる。

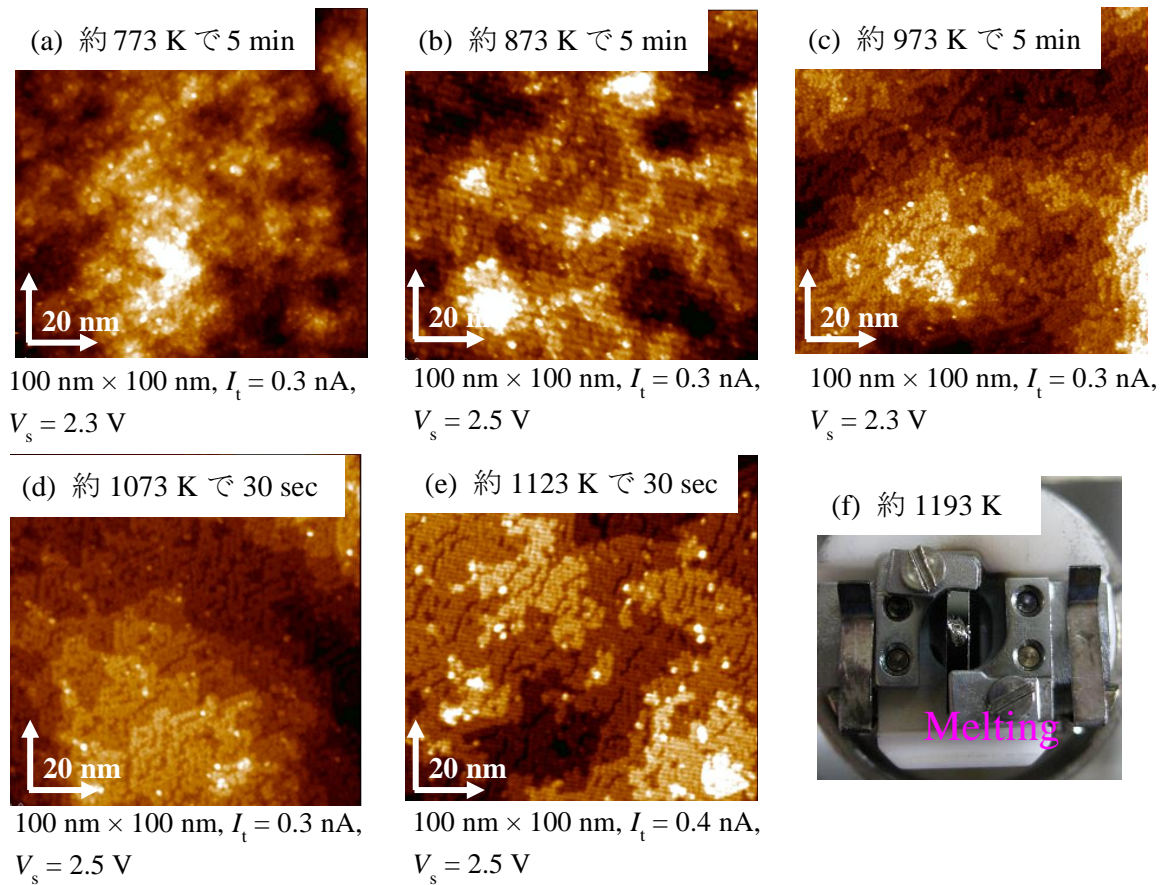


図 3-11 加熱温度による Ge(110)表面形状の変化

そこで、酸化膜が除去できる 1073 K でフラッシングを行い、その後 623 K で長時間の通電加熱を行った。その時の STM 像を図 3-12 に示す。加熱時間を延ばすことで、主に step edge 付近にストライプ状の構造が形成されるが、大部分は $c(8 \times 10)$ 構造や disorder 状の構造であり、これ以上加熱時間を延ばしても 16×2 構造は形成されない。また、部分的に不純物が存在していることから、1073 K フラッシングでは清浄化が不十分であると考えられる。

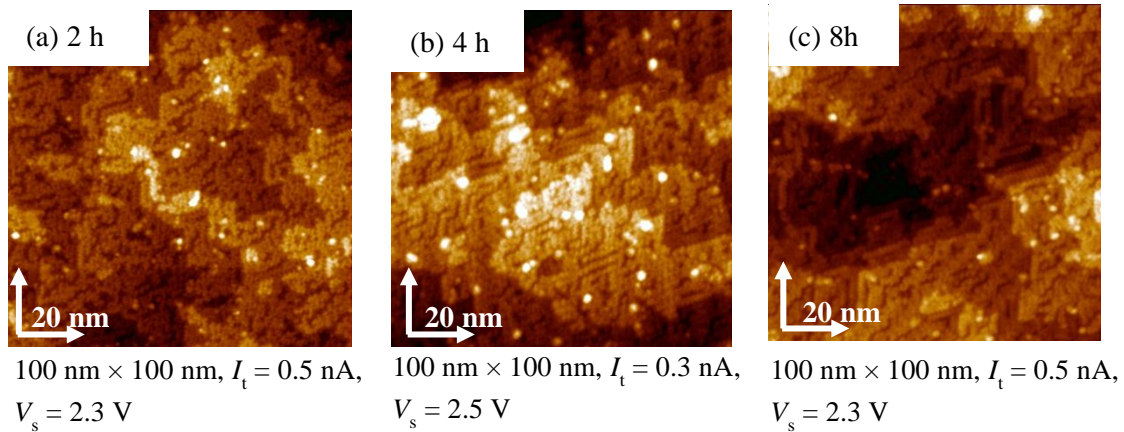


図 3-12 1073 K でのフラッシング後、623 K で加熱した場合の加熱時間による表面形状の変化

また、623 K で長時間加熱後の表面を広範囲で計測すると、図 3-13 (a)のように表面全体に幅数十 nm、深さ数 nm の溝が存在することが確認できる。これはもともと基板に付いていた傷である可能性もあるが、幅や深さがナノメートルスケールであることから、単純な研磨傷であるとは考えにくい。このようなナノスケールの溝が形成された原因として、Ge 表面自然酸化膜の脱離による影響が考えられる。図 3-13 (b)に示すように、Ge 表面酸化膜(GeO_2)は、873 K 程度の加熱でまず GeO が GeO_2 層から脱離する。1023 K 程度まで加熱することで GeO_2 も脱離するが、これらの脱離過程において基板の Ge も同時に脱離する [70]。そのため、基板表面に厚さの異なる酸化膜が存在する場合、脱離後の表面には凹凸が生じることになる。同様の現象は Si 表面でも起こるが [71]、3-2 節で述べたように、Si 表面の場合高温加熱のみで平坦な表面が得られた。これは、Si と Ge の清浄性、平坦性が異なるためであると考えられる。一般に、Si 基板では高純度化および洗浄技術が確立されているため、基板購入時の時点で表面の清浄性、平坦性は高いといえる。一方、Ge は Si ほど清浄化されていないため、本研究で使用した Ge 基板はもともと酸化膜に斑があったり、不純物が多く残留したりすることが考えられる。その結果、Ge 基板では図 3-13 のような溝が形成されたと考えられる。この溝が表面全体に存在するため、EM による 16×2 構造形成が阻害されていると考えられる。

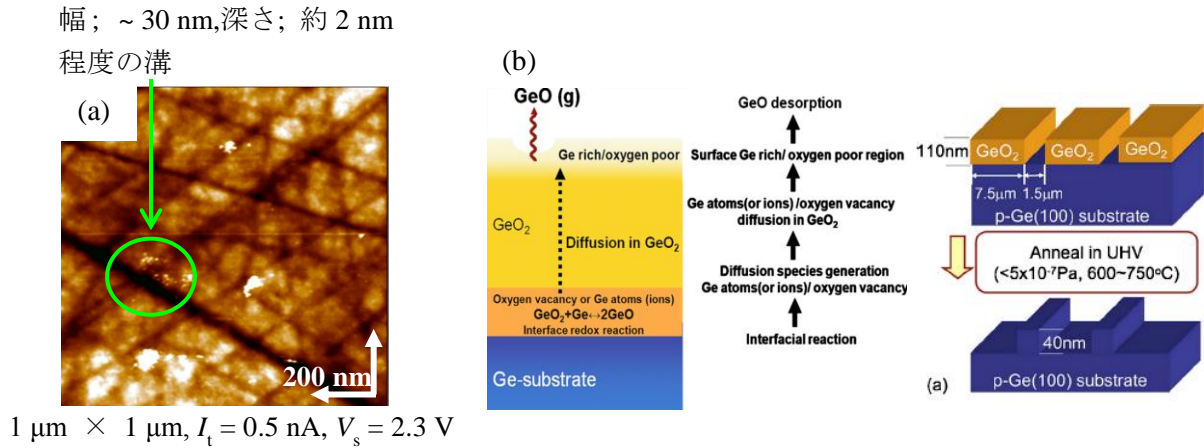


図 3-13 (a) dc 通電加熱による表面酸化膜除去後の広範囲 STM 像 (b) Ge 表面からの酸化膜脱離過程 [70]

3-4-2 ウェットエッチングによる清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製

図 3-13 (a)のような表面凹凸をなくするため、次にウェットエッチングによる表面清浄化を試みた。ウェットエッチングには様々な手法があるが、ここでは Prabhakarana らによる Ge(100)表面のエッチング方法を参考にした [72]。本研究で用いたウェットエッチング手順を表 3-2 に示す。この手法は、HF によるエッチングと H_2O_2 による酸化膜形成を行うものであり、自然酸化膜に比べて斑の少ない、より平坦な酸化膜形成が期待できる。

図 3-14 にウェットエッチング後に超高真空中で 1073 K フラッシングを行った表面と、1073 K フラッシングのみの Ge(110)表面の STM 像を示す。ウェットエッチングを行うことで、表面の平坦性は全体的に増加した。しかし、部分的には 5 層程度の段差が存在しており、完全に平坦な表面は得られなかった。また、エッチング後に 1073 K で加熱を行った場合でも、表面には依然として不純物が存在している。

表 3-2 ウェットエッチングによるクリーニング手順

前処理（自然酸化膜除去）
1. アセトン・メタノール・イオン交換水で各 5 分超音波洗浄
2. HF (1 %)溶液に数十秒浸す
3. 超純水で洗浄
酸化膜作製・エッチング
1. H_2O_2 (30 %)溶液に 30 秒ほど浸す（酸化膜作製）
2. 超純水で洗浄
3. HF(1 %)溶液に 480 秒浸す（エッチング）
4. 1～3 を 3 回繰り返す
酸化膜作製
1. H_2O_2 (30 %)溶液に 30 秒ほど浸す（酸化膜作製）

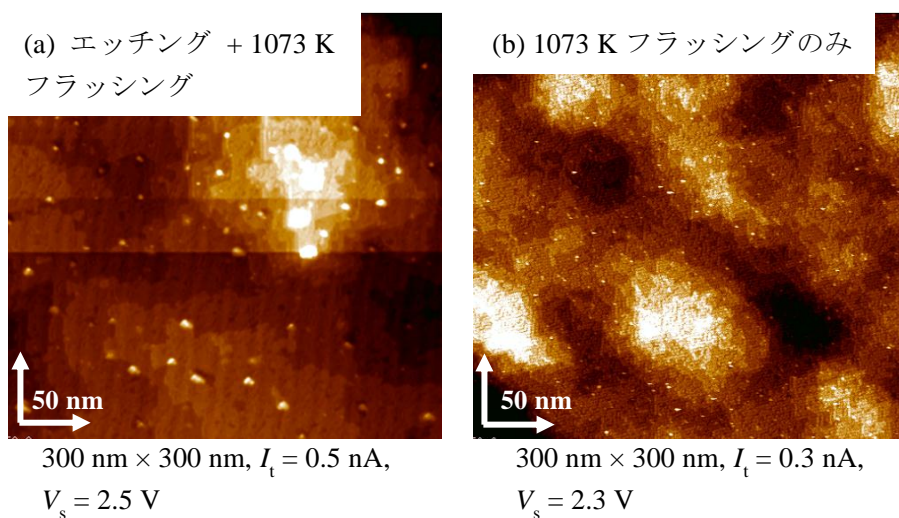


図 3-14 (a) ウェットエッチング後に 1073 K でフラッシュ加熱を行った表面の STM 像 (b) 1073 K フラッシュ加熱のみの STM 像

この表面を 1073 K でフラッシング後、573 K で長時間加熱した場合の STM 像を図 3-15 に示す。通電加熱のみの場合に比べて規則性のある表面構造が形成されているが、14 時間加熱した場合でも大部分の表面構造は $c(8 \times 10)$ 構造であり、 16×2 構造はほとんど形成されていない。 $c(8 \times 10)$ 構造は PPs がジグザグに並んでいる構造であることから、 16×2 構造を構成するユニットである PPs は形成されているといえる。しかし、これまでの作製条件では、PPs を直線的に並べるまでには至っていない。これは表面の清浄性、平坦性が悪いこととともに、フラッシュ加熱条件やその後のアニール条件が最適でない可能性が考えられる。

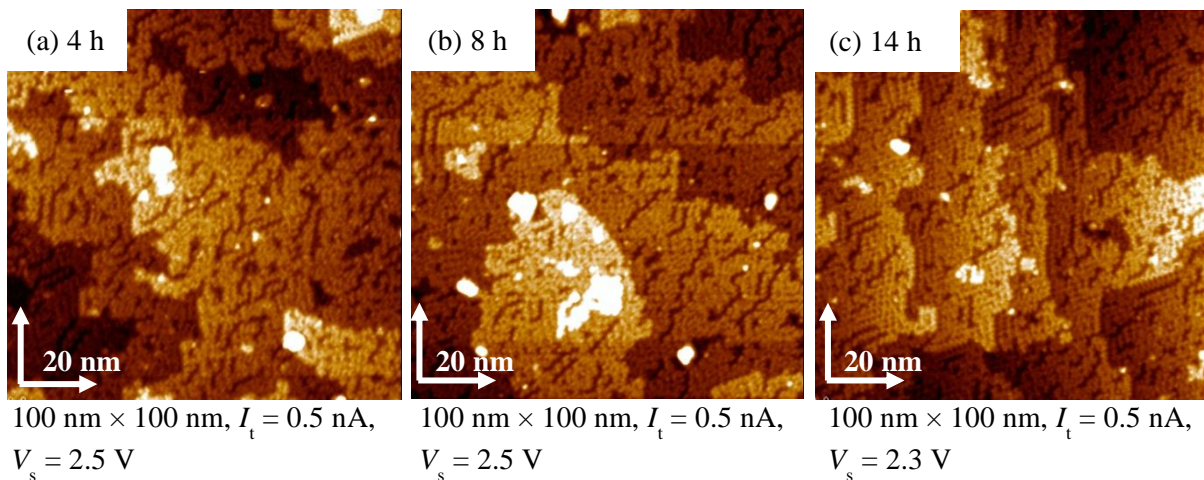


図 3-15 ウェットエッチング後の表面を長時間加熱した場合の STM 像

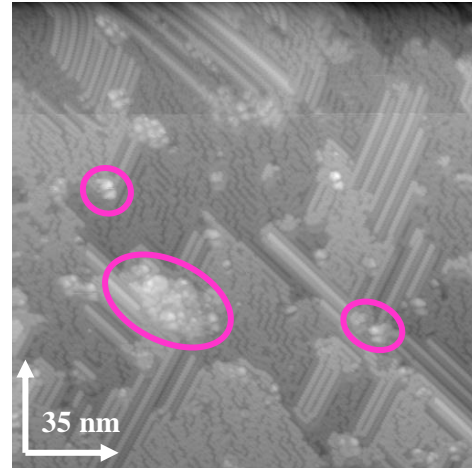
3-4-3 Ar^+ スパッタリングによる清浄化および 16×2 単一ドメイン構造作製

そこで次に、より清浄な表面を作製するため、 Ar^+ スパッタ・アニールによる清浄化を行った。なお、 Ar^+ スパッタによる清浄化および STM 計測は筑波大学の STM 装置を用いて行っており、Ge 基板は図 3-10 (b)を使用している。スパッタによるクリーニングには、Ar イオンの流量、エネルギー、スパッタ時間、スパッタ中の表面温度およびその後のアニール温度、時間など、多くのパラメータが存在する。本研究では、この中でも特にスパッタ時間およびスパッタ後のアニール温度、時間を様々に変化させ、 16×2 単一ドメイン構造作製の条件を検討した。

まず、図 3-16 に、表のような条件で Ar^+ スパッタ・アニールを行った表面の STM 像を示す。dc 通電加熱およびウェットエッチングにより清浄化を行った表面に比べ、表面の平坦性が増しているとともに、 16×2 構造がテラス部分においても形成されていることがわかる。しかし、表面の大部分は $c(8 \times 10)$ 構造であり、不純物も残存している。これらの不純物が存在する部分では、 16×2 構造形成が妨げられていることが観測できる（図中の丸囲み部分）。

Ar ⁺ スパッタ条件(1)	
真空度	1×10^{-6} Torr
Beam energy	2 kV
表面温度	1073 K
時間 (回数)	30 分 \times 2

スパッタ後のアニール条件(1)	
高温アニール条件	1173 K, 10 分
16 \times 2作製条件	673 K, 10 時間



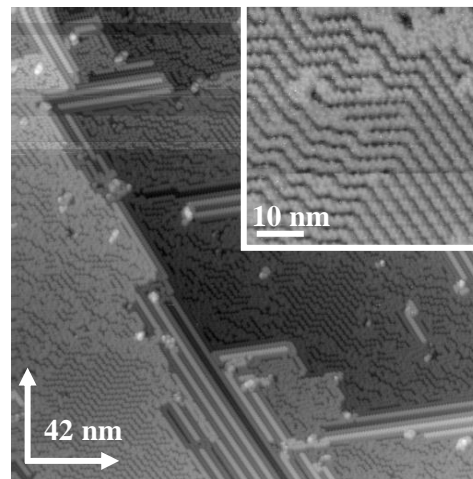
175 nm \times 175 nm, $I_t = 0.5$ nA, $V_s = -2.5$ V

図 3-16 1073 K での Ar⁺スパッタを計 1 時間行った後、673 K で 10 時間加熱後の STM 像

図 3-17 は、スパッタを計 2 時間行った後、673 K で 2 時間加熱した表面である。スパッタ 1 時間の場合（図 3-16）に比べて不純物が少なくなっていることがわかる。一方、step edge では 16 \times 2 構造が形成されているが、テラス部分では c(8 \times 10)構造がほとんどであった。これは、673 K は 16 \times 2 構造形成の起こる最適温度ではない、もしくは 16 \times 2 単一ドメイン形成に要する時間が足りなかったためであると考えられる。

Ar ⁺ スパッタ条件(2)	
真空度	1×10^{-6} Torr
Beam energy	2 kV
表面温度	1083 K
時間 (回数)	30 分 \times 4

スパッタ後のアニール条件(2)	
高温アニール条件	1173 K, 10 分
16 \times 2作製条件	673 K, 2 時間



210 nm \times 210 nm, $I_t = 0.5$ nA, $V_s = -2.5$ V

図 3-17 1073 K での Ar⁺スパッタを計 2 時間行った後、673 K で 2 時間加熱後の STM 像

加熱温度や加熱時間を様々に変化させた実験から、加熱温度が 673 K 以下の場合、または加熱時間が短い場合、c(8 \times 10)構造がメインとなる傾向があることがわかった。これらの結果を踏まえ、スパッタを計 2 時間行い、その後 700 K で 10 時間加熱を行ったところ、表面全体にわたる

16×2 単ドメイン構造作製に初めて成功した。その結果を図 3-18 に示す。STM 像から、およそ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の範囲において c(8×10) や disordered 構造、ダブルドメインなどの存在しない単ドメイン 16×2 構造が形成されていることが確認できる。また、LEED 像においても Si(110)-16×2 単ドメインと同様のスポットがあらわれており、基板全体にわたって単ドメイン化が達成できているといえる。図 3-18 (b) は 16×2 構造の拡大図であり、PPs を構成する Ge 原子が確認できる。図 3-19 は、16×2 構造の STM 像および直線部分のラインプロファイルである。隣り合うストライプ構造の間隔はおよそ 4.9 nm、高さは 0.2 nm であり、Si(110)-16×2 構造とほぼ同じである。Si(110)-16×2 構造との細かい相違点を明らかにするには今後詳細な研究が必要であるが、Ge(110)-16×2 構造も Si と同様の構造を持つと考えられる。

Ar ⁺ スパッタ条件(3)	
真空度	1×10^{-6} Torr
Beam energy	2 kV
表面温度	1083 K
時間 (回数)	30 分×4

スパッタ後のアニール条件(3)	
高温アニール条件	1173 K, 10 分
16×2 作製条件	700 K, 10 時間

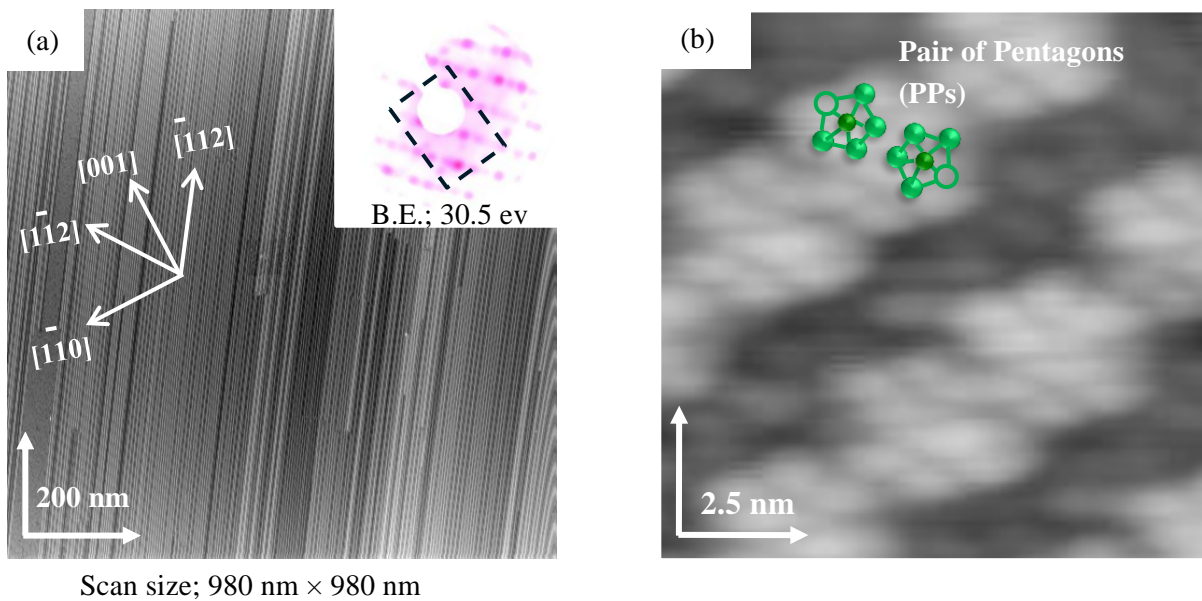


図 3-18 Ge(110)-16×2 単ドメイン表面の作製方法および STM、LEED 像

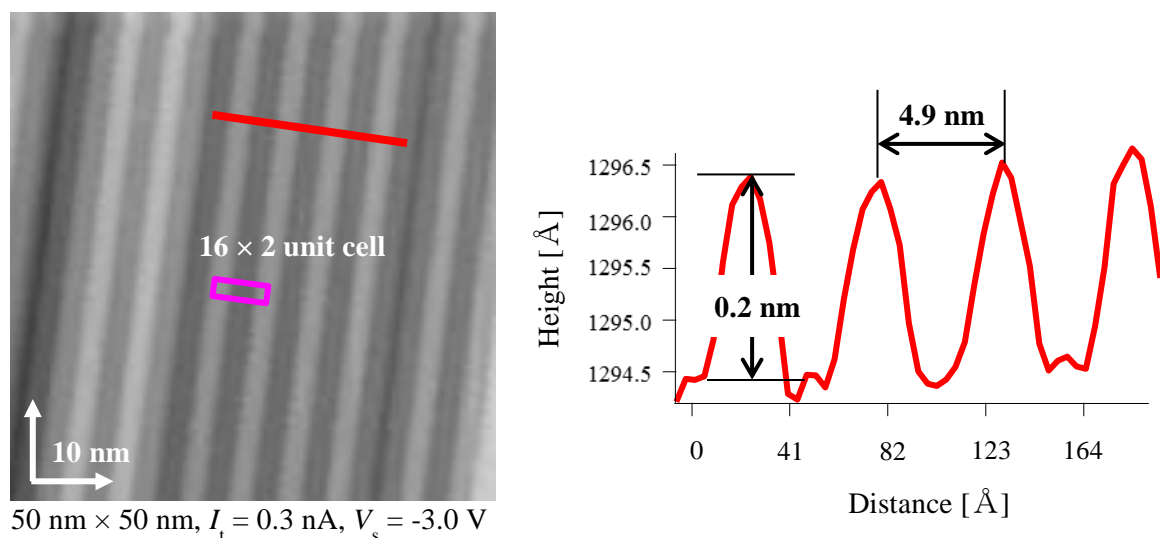


図 3-19 Ge(110)-16×2 単ドメイン表面の STM 像、ラインプロファイル

このように、Ge(110)-16×2 単ドメイン構造作製の条件範囲は Si(110)表面に比べて狭く、わずかな温度の違いや、表面不純物の残存により、c(8×10)構造や disorder 状の構造が形成されることがわかった。これは Si と Ge の結合の強さや表面拡散の起こり易さなどの物性の違いを示す結果であるといえる。Ge(110)-16×2 単ドメイン化が困難であったもう一つの原因として、基板の質の違いが考えられる。一般に、Si のほうが Ge よりも高純度の単結晶が得られるとともに、基板の洗浄方法も確立されているため、市販の Si ウエハは Ge ウエハに比べてももとの清浄性、平坦性が高いといえる。そのため、Si 基板では加熱のみで清浄表面が得られたのに対し、Ge 基板では Ar⁺スパッタを行わなければ清浄表面が得られなかった。しかし、Ge 表面を十分に洗浄、エッチングし、表面の不純物やダメージ層を除去できれば、加熱のみでの清浄化が可能であると考えられるため、今後新たなウェットエッチング方法による Ge(110)表面の清浄化が求められる。

3-5 結論

本章では、低次元ナノ構造創製のテンプレート表面としての応用が期待できる Si(110)および Ge(110)-16×2 構造の単ドメイン構造作製手法の確立を行った。それぞれの表面についての結果を以下に簡単にまとめる。

3-5-1 Si(110)-16×2 単ドメイン表面の作製

- ・ 1500 K でのフラッシュ加熱後、873 K でアニールすることで、基板全体にわたる 16×2 単ドメイン構造作製に成功した。

- ・比抵抗の異なる基板を用いて 16×2 単ドメイン構造作製を行った結果、低比抵抗基板では高比抵抗基板に比べて単ドメイン化に非常に長時間を要することが明らかとなった。低比抵抗基板では 873 K 加熱時の電流密度は高比抵抗基板に比べて大きい、電界強度が小さい。このことから、EM による 16×2 単ドメイン化には、電界強度がより大きく影響することを明らかにした。

3-5-2 Ge(110)- 16×2 単ドメイン表面の作製

- ・融点付近（約 1083 K）まで表面を加熱しながら Ar^+ スパッタ・アニールを行った後、700 K で 10 時間通電加熱することで、基板全体にわたる 16×2 単ドメイン構造作製に初めて成功した。

- ・Ge(110)- 16×2 単ドメイン構造は Si(110)- 16×2 単ドメイン構造とほぼ同じであり、隣り合ったストライプの間隔は約 4.9 nm、高さは約 0.2 nm であった。

- ・Ge(110)- 16×2 単ドメイン構造作製の条件は Si(110)に較べて非常に厳しく、高温加熱のみの場合や、ウェットエッチングによるクリーニングでは表面に不純物が残留してしまい、 16×2 構造形成が妨げられる。また、スパッタにより表面を清浄化しても、その後の加熱温度や時間が適当でないと、 $c(8 \times 10)$ 構造や disorder 状の構造が形成されることが明らかとなった。

第4章 16 × 2 表面での低次元ナノ構造創製



本章では、Si(110)およびGe(110)-16 × 2 単ドメイン再構成表面をテンプレートとした、有機分子の自己組織化による低次元ナノ構造創製の可能性について検討する。

4-1 はじめに

Si および Ge(110)-16 × 2 再構成表面はその特異な 1 次元凹凸構造から、ナノドットやナノワイヤーなどの低次元ナノ構造創製のテンプレート表面としての利用が期待される。Si(110)表面においては、これまで主に金属原子を蒸着することでシリサイドナノワイヤー構造の作製が行われてきた [73-78]。しかし、これらのナノワイヤー構造は 16 × 2 構造をテンプレートとして利用できず、(110)面の異方性を利用して作製されたものであった。そのため、ワイヤーの幅も数十 nm と 16 × 2 構造の幅に比べて大きく、形成位置の制御も困難である。16 × 2 構造をテンプレートとしたナノ構造形成については、最近、16 × 2 構造の step edge の反応性を利用することで、水分子をエッジに沿って吸着させた構造が報告されているが [79]、C₆₀ などの有機半導体分子によるナノ構造創製は未だ達成されていない。

一方、Ge(110)-16 × 2 構造は Si(110)-16 × 2 構造とは異なる反応性を有すると考えられ、各表面での自己組織化によるナノ構造形成過程を比較することで、16 × 2 構造をテンプレートとした低次元ナノ構造創製の新たな知見が得られると考えられる。しかし、Ge(110)-16 × 2 構造の単ドメイン構造形成はこれまで実現されていなかったため、この表面構造をテンプレートとしたナノ構造形成は行われていない。本研究において、我々は、Ge(110)-16 × 2 単ドメイン構造作製に初めて成功しており、この表面でのナノ構造創製についての研究を行えるようになった。自己組織化による低次元ナノ構造創製は、今後の分子エレクトロニクスキーテクノロジーとなるものであり、良く制御されたナノ構造創製手法の早期開発が待たれている。そこで本研究では、各種有機分子を様々な条件下で Si および Ge(110)-16 × 2 単ドメイン表面に蒸着し、この表面をテンプレートとした有機分子の自己組織化によるナノ構造創製の可能性について検討した。

本研究では、有機分子としてフラーレン(C₆₀)および銅フタロシアニン(CuPc)を用いた。C₆₀ は n 型、CuPc は p 型の代表的な有機半導体材料であり、今後の有機半導体デバイスの発展において重要な分子である。これらの有機分子の構造を図 4-1 に示す。C₆₀ は 60 個の炭素原子がサッカーボール状に結合した直径 1 nm ほどの球状の分子である。一方、CuPc はフタロシアニン分子の中

心に銅原子が結合した錯体であり、1 辺の長さがおよそ 1.4 nm の正方形をした平面構造分子である。これらの分子のサイズは 16 × 2 構造の凹凸の幅に適合する大きさであるため、規則的に配列することが期待される。

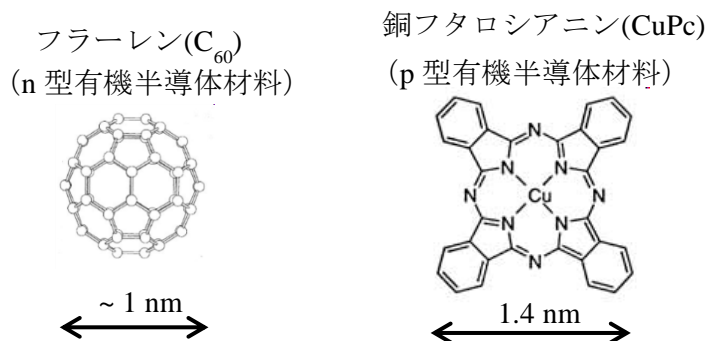


図 4-1 C_{60} と CuPc の形状

4-2 Si(110)-16 × 2 表面への C_{60} 分子蒸着

この節では、Si(110)-16 × 2 単ドメイン表面への C_{60} 分子蒸着によるナノ構造創製について検討する [80]。

4-2-1 室温 Si(110)-16 × 2 表面への C_{60} 分子蒸着

本研究ではまず、室温の Si(110)-16 × 2 表面へ C_{60} 分子を蒸着した場合の吸着形態を STM により計測した。図 4-2 に、 C_{60} 被覆率による吸着形態の変化を示す。低被覆率の場合 (図 4-2 (a))、 C_{60} 分子の形状に対応した直径 2 nm 程度の球状の吸着物が確認できる。ここで、STM の特性として、孤立した C_{60} 分子は実際の大きさよりも見かけ上大きく計測されている。これは、孤立分子のようにアスペクト比の大きい突起を走査する場合、探針先端のトンネル電流の流れる位置が 1 か所に定まらず、探針先端の周辺部で移動するためである [81]。

蒸着量を増加していくと表面全体に C_{60} 分子が吸着していき、1 ML 以上の被覆率では分子が規則的に配置していない disorder 状の C_{60} 薄膜が形成された (図 4-2 (c))。この薄膜は平坦ではなく、下地の 16 × 2 構造の凹凸を反映した構造をしている。同様の特徴は、coronene や pentacene といった有機分子を同程度蒸着した場合でもみられた。これらの薄膜は基板構造を反映した異方性を持つことが予想され、凹凸に沿った方向と横切る方向では対称性が異なることにより電子状態に差が生じている可能性がある。

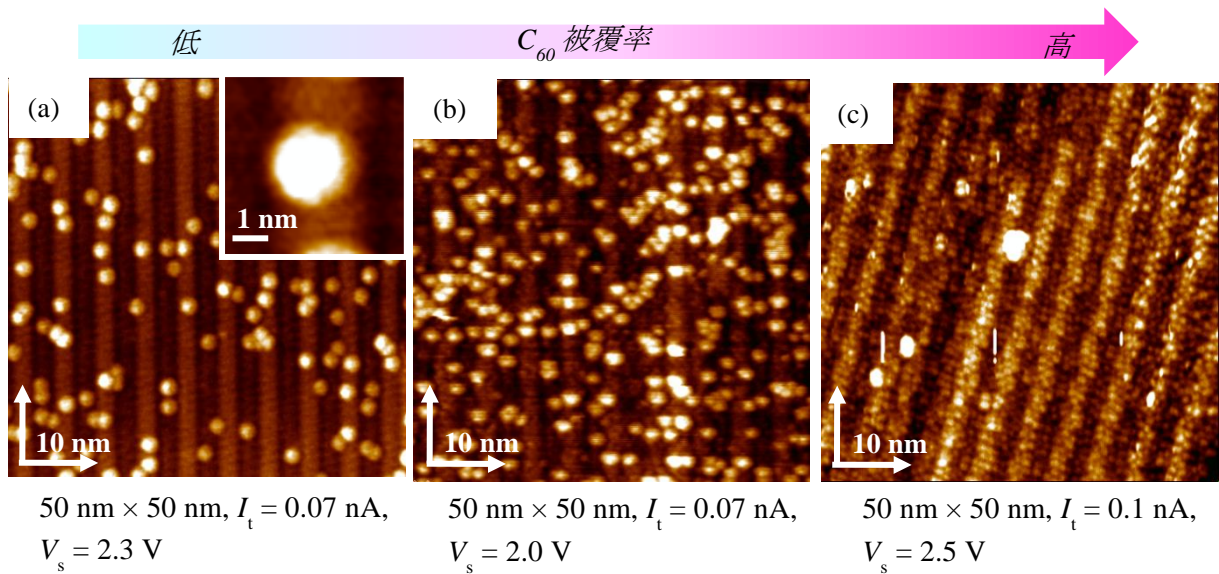


図 4-2 室温の $Si(110)-16 \times 2$ 表面へ C_{60} 分子を蒸着した場合の C_{60} 被覆率による吸着形態の変化

一方、図 4-3 (a)に示すように、低被覆率領域において C_{60} 分子は図中に示した A~C の 3 つのサイトのいずれかに吸着しており、吸着位置に選択性がみられた。ここで、A サイト; 凹凸構造の上側のテラス (upper terrace)、B サイト; 凹凸構造の下側のテラス (lower terrace)、C サイト; step edge とする。本研究ではこれ以降、 16×2 表面上での原子・分子の吸着サイトとしてこれらの表記を用いる。図 4-3 (b)に、これらのサイトに吸着した C_{60} 分子の 3 次元 STM 像を示す。

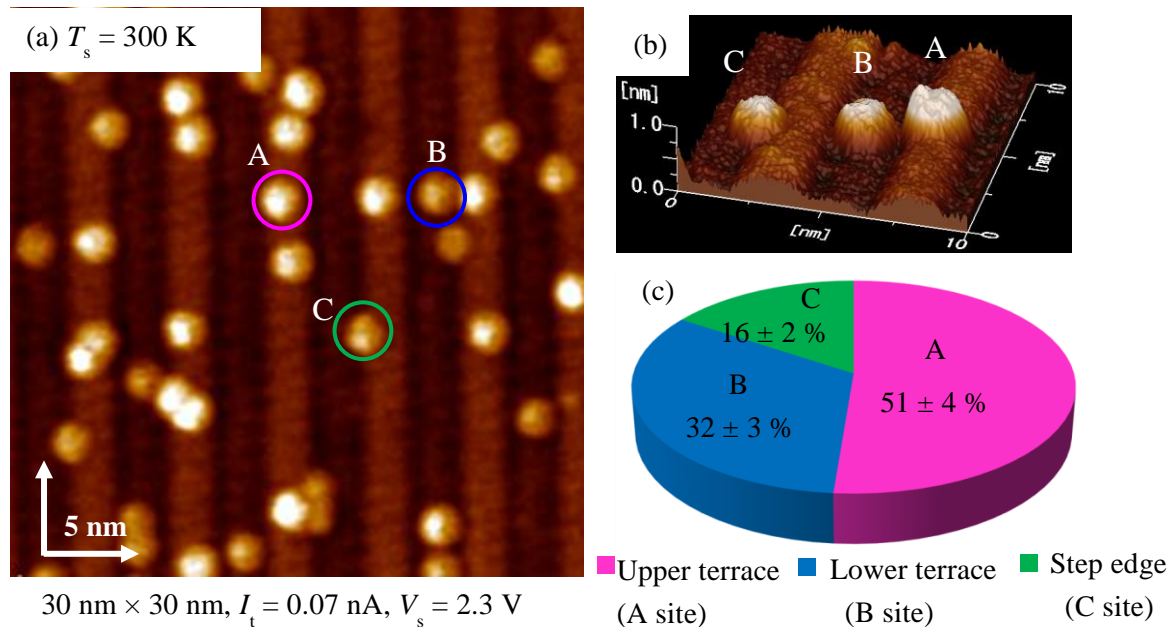


図 4-3 (a) 室温で少量の C_{60} を蒸着した場合の STM 像と C_{60} の吸着位置 (b) 各サイトへ吸着した C_{60} の 3 次元 STM 像 (c) 1 列あたりの各吸着サイトへの吸着割合

図 4-3(a)において、A サイトへ吸着している C_{60} 分子が多く観測された。いくつかの異なる位置で取得した STM 像において、それぞれのサイトに吸着している分子の個数を数え、1 列あたりの割合で表したグラフを図 4-3 (c)に示す。この結果から明らかなように、室温の Si(110)-16 × 2 表面への C_{60} 初期吸着過程では、約半数の C_{60} 分子が A サイトに吸着していることがわかる。この結果について、

- ① A サイトが C_{60} 分子の安定吸着サイトである。
- ② 室温程度の表面温度では、 C_{60} 分子は本来の安定吸着サイトまで拡散できず、見かけ上 A サイトが安定吸着サイトになっている。

という 2 つの可能性が考えられる。

まず①についてであるが、この可能性は低いと考えられる。①は、upper terrace 構造が lower terrace や step edge よりも C_{60} 分子との反応性が高いことを示すが、upper terrace と lower terrace は基本的に同じ構造であるため、A サイトのみに優先的に吸着することは説明できない。そのため、A サイトへの優先吸着は②のような理由による見かけ上のものであると考えられる。

ただし、室温蒸着において A サイトへより多くの C_{60} 分子が吸着しているのは事実であり、テラス構造上にも C_{60} 分子の準安定吸着サイトが存在すると考えられる。図 4-4 (a)は、Setvín らが報告した清浄な Si(110)-16 × 2 表面の STM 像および ARPES から得られた電子状態に対応するサイトである [79]。図中で X-X と記したラインはテラスの中心であり、Y-Y と記したライン上には U3 と呼ばれるサイトが存在する。一方、図 4-4 (b)に、upper terrace へ吸着した C_{60} 分子の拡大図を示す。この図に U3 サイトの位置を重ねると、 C_{60} 分子の吸着位置はほぼ U3 サイトの位置と一致する。図 4-4 (b)の STM 像の解像度が悪いので定量的な議論は難しいが、 C_{60} 分子はこの U3 サイトに吸着していると考えられる。このサイトでは水分子が選択的に吸着することが報告されているが [79]、本研究ではよりサイズの大きい C_{60} 分子も同様に選択吸着することが明らかとなった。このことは、U3 サイトへの選択吸着は一般的なことであり、この選択性を利用することで原子・分子を配列できる可能性を示している。

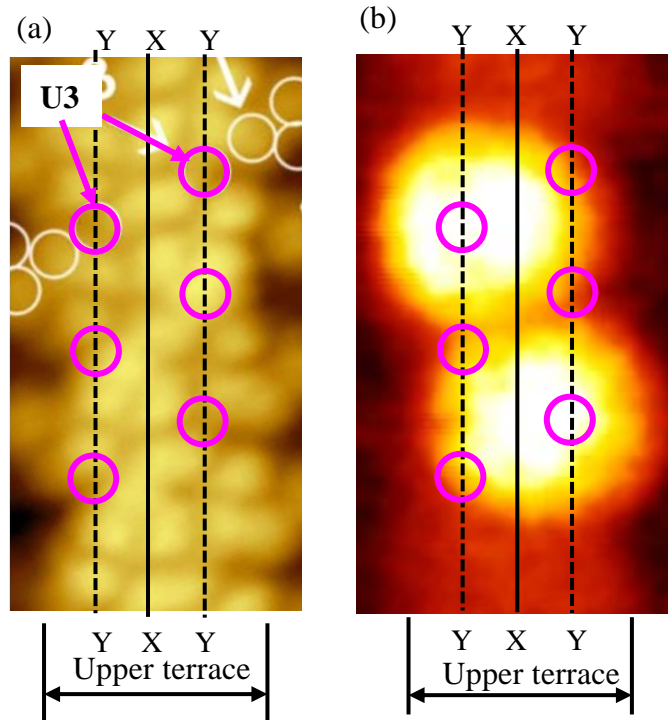


図 4-4 (a) 清浄 Si(110)- 16×2 構造の電子状態(U3 サイト)の位置 [79] (b) upper terrace へ吸着した C₆₀ 分子の拡大図および U3 サイトの位置

次に、②の可能性について考察する。吸着種の表面拡散が阻害される要因の1つとして、吸着種が表面を拡散するとき乗り越える表面ポテンシャル障壁の影響が考えられる。一般に、step edge などの凹凸が大きい部分では、テラス部分に比べて高いポテンシャル障壁が存在する (Schwoebel barrier) [82-84]。そのため、吸着種がステップを越えて上側（下側）のテラスから下側（上側）のテラスへ移るためには、このポテンシャル障壁を乗り越えるだけのエネルギーが必要となる。 16×2 構造は単原子高さのステップ・テラス構造が等間隔で続く凹凸表面であるため、upper terrace へ飛来した C₆₀ 分子は両端のポテンシャル障壁の存在により、室温ではこの障壁を乗り越えて lower terrace へ移ることはできないと考えられる。ただし、テラス上ではある程度拡散することができ、図 4-4 のようなテラス上での安定吸着サイト (A サイト) まで移動し、そこへ吸着すると考えられる。一方、lower terrace へ飛来した C₆₀ 分子も lower terrace から upper terrace へとステップを乗り越えて拡散することはできない。ただし、lower terrace へ飛来した C₆₀ 分子の一部は step edge まで lower terrace 上を拡散し、そこへ吸着すると考えられる。そのため、lower terrace へ飛来した C₆₀ 分子は最終的に B サイトと C サイトのどちらかのサイトに吸着することになる。図 4-3 (c) において、A サイトへ吸着する C₆₀ の割合と、B + C サイトへ吸着する C₆₀ の割合がほぼ同じであるのは、このような理由によるものと考えられる。また、B サイトと C サイトへの吸着の割合も異なっており、B サイトへ吸着する C₆₀ のほうが多い。これより、C サイトへ

の吸着には活性化障壁が存在することが考えられる。このことは、高温表面での C_{60} 分子吸着において改めて議論する。

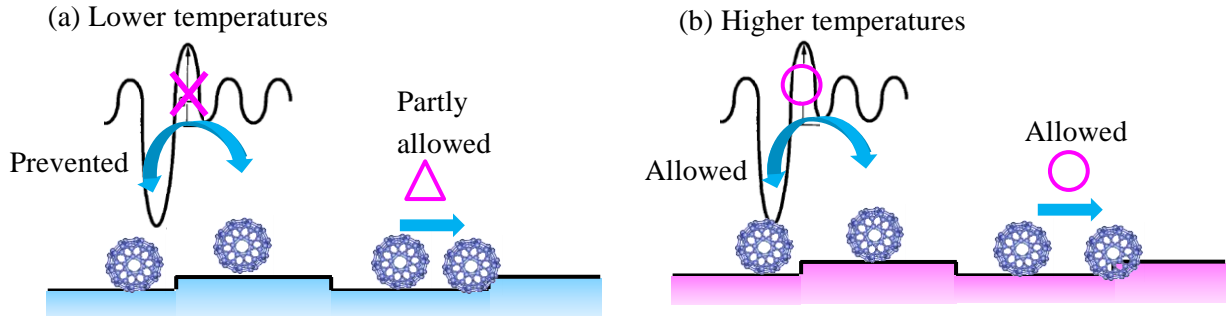


図 4-5 step edge でのポテンシャル障壁による拡散の影響 (a) 低温表面 (b) 高温表面

4-2-2 高温 Si(110)-16 × 2 表面への C_{60} 分子蒸着

Si(110)-16 × 2 表面での C_{60} 分子の安定吸着サイトを特定するためには、吸着分子が表面を自由に拡散できるようにする必要がある。もしポテンシャル障壁により吸着 C_{60} 分子の拡散が妨げられているならば、図 4-5 (b)のように表面を加熱することで、 C_{60} 分子にポテンシャル障壁を乗り越えるだけのエネルギーを与えることができると考えられる。そこで次に、表面を 423 K、573 K および 873 K に加熱しながら C_{60} 分子を少量蒸着した場合の STM 計測を行った。なお、STM 計測は室温で行っている。

図 4-6 に、各表面温度で蒸着した場合の STM 像を示す。室温蒸着の場合とは異なり、 C_{60} 分子は C サイトに多く吸着しており、表面温度が高いほど C サイトへの吸着割合が増加しているように見える。また、図 4-6 (b)では step edge の一部でいくつかの C_{60} 分子が並んで吸着しており、ナノワイヤー状の構造が形成されはじめていることが確認できる。さらに、C サイトに吸着している C_{60} 分子の見かけの大きさは、テラス部分に吸着しているものに比べて若干小さく見える。以下で、これらの計測結果について考察する。

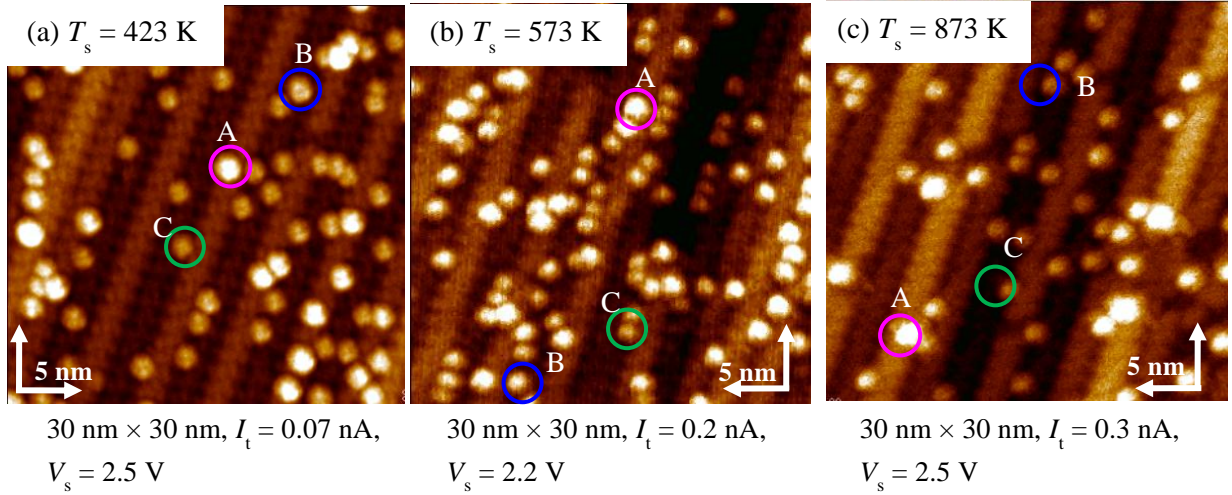


図 4-6 表面温度による C_{60} 分子吸着形態の変化

A. 吸着位置の表面温度依存性

まず、 C_{60} 分子吸着位置の表面温度依存性について考察する。図 4-7 に、表面温度による各吸着サイトへの 1 列あたりの C_{60} 吸着割合の変化を示す。このグラフから明らかなように、表面温度が高くなるほど A、B サイトへ吸着する割合が減少し、C サイトへ吸着する割合が増加することがわかる。これは、表面を加熱することで C_{60} 分子がポテンシャル障壁を乗り越え、表面拡散が可能になったことを示している。また、573 K 以上の高温領域では、A サイトと B サイトの吸着割合がほぼ同じになる。これは upper terrace と lower terrace の反応性がほぼ同じであることを表している。このことから、室温蒸着時の A サイトと B サイトへの吸着割合の差は、lower terrace へ飛来した C_{60} 分子の一部が step edge へ吸着するための活性化障壁を乗り越え、C サイトへ吸着するためであることがわかる。一方、C サイトへの吸着割合は高温表面ほど増加している。これは、表面を加熱することで、step edge での吸着に際しての活性化障壁を乗り越えることが出来る C_{60} 分子が増加するためである。ただし、873 K まで表面を加熱した場合でも C サイトへの吸着割合は 8 割ほどにとどまり、A、B サイトへもそれぞれ 1 割程度の C_{60} が吸着したままである。このことから、テラス部分の Si 原子と C_{60} の結合力は比較的強い、すなわち準安定吸着サイトの存在が示唆される。一方、Ge(110)表面での C_{60} 蒸着では、Si(110)表面とは非常に異なる結果が得られた。これについては 4-4 節で詳細に述べる。

表面温度が十分に高い場合、 C_{60} 分子はポテンシャル障壁を容易に乗り越えることが出来るため、熱平衡状態が実現される。その場合、各吸着サイトへの吸着の量（吸着サイトの占有率）は、ボルツマン因子 $\exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right)$ に比例する。ここで E は吸着状態のエネルギー、 k_b はボルツマン定数、 T は表面温度である。高温表面において C サイト吸着の割合が高いということは、C サイトに吸

着した場合の吸着エネルギーが大きい、つまり、表面と強く結合していることを示す。このことは、 C_{60} 分子の安定吸着サイトが C サイトであることを明確に示している。

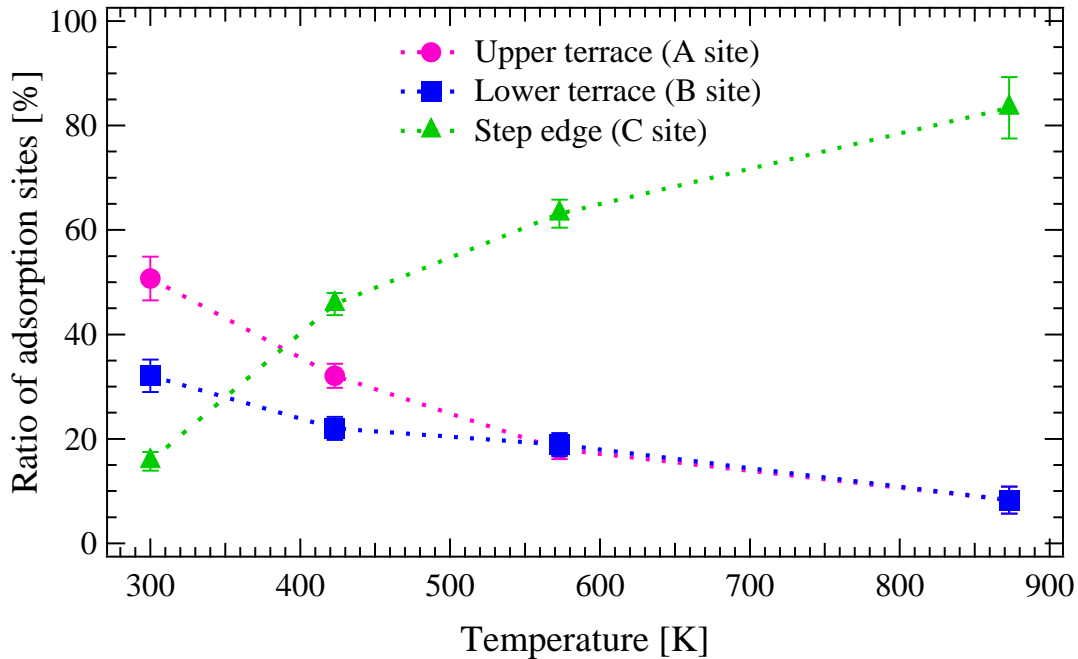


図 4-7 C_{60} 吸着位置の表面温度依存性

B. C_{60} ナノワイヤー状構造の形成

図 4-6 (b)の step edge では、2 つの C_{60} 分子が並んだ dimer 構造、3 つ並んだ trimer 構造が確認でき、 C_{60} 分子によるナノワイヤー状の構造形成が起こりかけていることがわかる。図 4-8 (a)に、trimer 構造の拡大図を示す。 C_{60} 分子間の距離はおよそ 1.5 nm であり、この距離はほかの dimer や trimer でもほぼ同じであった。一方、図 4-8 (b)に示すように、Cu や Pt などの面心立方構造を持つ金属の(111)表面上では、 C_{60} は基板の 1 × 1 構造に対して 4 倍周期の構造を形成する。この場合の C_{60} 分子間距離はおよそ 1 nm である [85]。この距離が、 C_{60} 分子が分子間相互作用により最も近接して結晶構造を形成した場合の分子間距離である。また、面心立方構造をとる C_{60} 分子結晶の場合、格子定数は約 1.4 nm、最近接分子間距離は約 1.0 nm である。Si(110)-16 × 2 表面上で直線状に並んだ場合の C_{60} 分子間距離はこれらよりも大きいことから、Si(110)-16 × 2 表面の step edge の Si 原子と C_{60} 分子の相互作用が、 C_{60} 分子間の相互作用よりも強いことを示唆している。言い換えると、step edge には C_{60} 分子と強く結合する吸着サイトが規則的に並んでいることを表している。図 4-8 (c)は負バイアスで取得した STM 像、すなわち表面の占有準位に対応する STM 像である。エッジ部分には step edge を構成する Si 原子の電子状態を反映した突起状の構造が形成されており (図中の丸囲い部分)、 C_{60} 分子はこの間に吸着しているように見える。この吸着サイトは Setvín

らが報告したL0サイトに相当すると考えられる [79,86]。このサイトは step edge に沿って約 1.4 nm で等間隔に並んでおり、図 4-8 (a) の C_{60} trimer 構造の分子間距離とほぼ一致する。このことから、 C_{60} 分子は step edge ではこのサイトに安定吸着するものと考えられる。

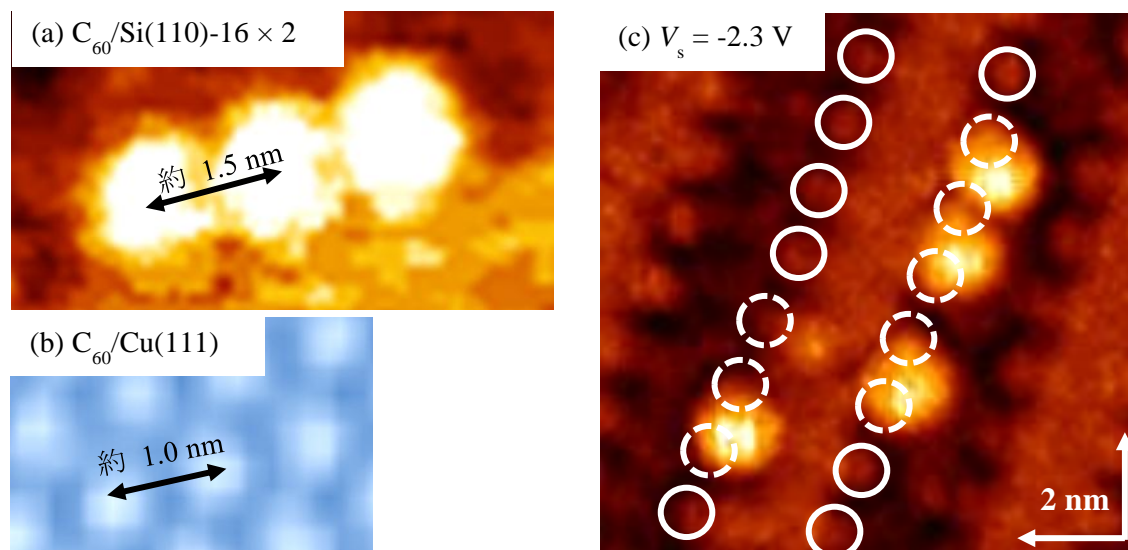


図 4-8 (a) Si(110)-16 × 2 表面の step edge に並んだ C_{60} 分子の分子間距離 (b) Cu(111) 表面上 C_{60} 薄膜の分子間距離 (c) 負バイアスで計測した、Si(110)-16 × 2 表面の step edge に吸着した C_{60} 分子の STM 像

この安定吸着サイトに C_{60} 分子を上手く吸着させることができれば、step edge に沿ったナノワイヤー構造が形成できる可能性がある。そこで、表面を 573 K に保持しながら C_{60} 蒸着量を増加させる実験を行った。その結果を図 4-9 に示す。蒸着量を増やすと、主に step edge で C_{60} 分子が直線的に配列し、図 4-9 (a) では trimer や tetramer が形成された。しかし、およそ 0.7 ML 程度蒸着した場合 (図 4-9 (b)) では、step edge で 10 分子以上の長さにならないうちに C_{60} 分子が配列したものの、その他の位置にも C_{60} 分子が吸着しており、1 次元ナノワイヤーだけの構造は得られなかった。これは、Si(110) 表面では step edge 以外の部分にも比較的 C_{60} との結合力の強い吸着サイトが存在し、完全な選択吸着が起こらないためであると考えられる。

ここで、有機分子ワイヤーをナノ配線等の導電性ワイヤーとして利用するためには、隣り合った分子同士を化学的に結合させ (重合化)、導電性を持たせる必要がある。 C_{60} は紫外線や電子線を照射することで重合化し、金属的な性質をもつようになるが [87]、図 4-6 では C_{60} 分子の形状が保たれていることから、重合はしていないと考えられる。一方、Cu 表面に形成した C_{60} ワイヤーでは、 C_{60} 分子の構造を維持したままでもお互いの電子状態がつながり、SAMOs (superatom molecular orbitals) と呼ばれる電子状態が形成されるという報告もある [88]。そのため、Si(110) 上

C₆₀ ナノワイヤーでも SAMOs が形成される可能性があり、重合を起こさなくても導電性ナノワイヤーが形成される可能性がある。

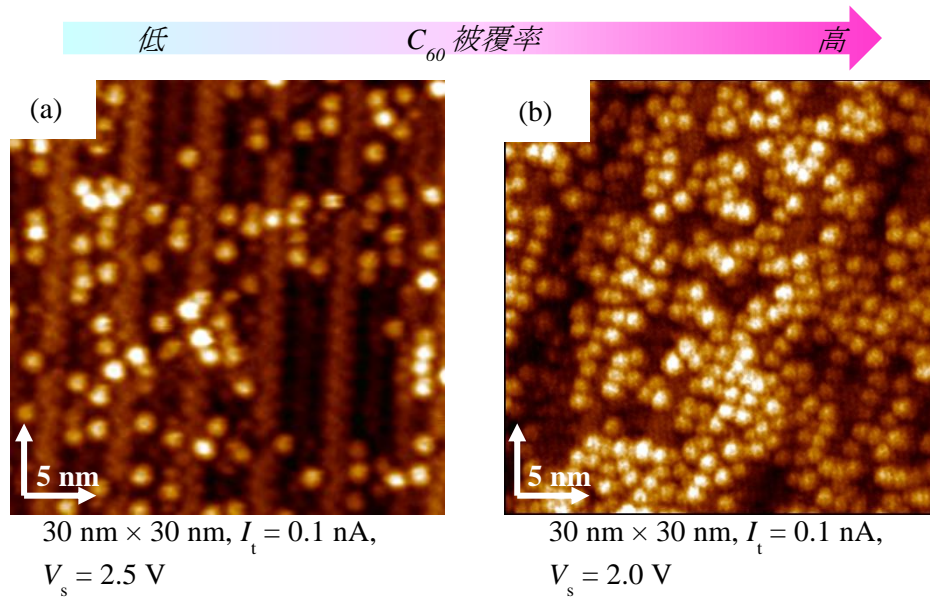


図 4-9 表面温度 573 K で C₆₀ 蒸着量を増加した場合の STM 像

C. 吸着位置による C₆₀ 分子の見かけの大きさの変化

図 4-6 (c)を見ると、C サイトに吸着している C₆₀ の“見かけの”大きさは、A サイトに吸着しているものに比べて小さいように見える (STM 像は表面局所状態密度を計測していることに注意が必要である)。図 4-10 に、図 4-6 (c)を拡大した STM 像および A サイトと C サイトに吸着した C₆₀ のラインプロファイルを示す。ラインプロファイルから明らかなように、C サイトへ吸着している C₆₀ では見かけの直径、高さとも、A サイトへ吸着している C₆₀ に比べて小さく見えていることがわかる。このことは、A サイトと C サイトに吸着している C₆₀ 分子は電子状態が異なる、すなわち表面との結合状態が異なることを示唆している。

Yao らによる Si(100)表面上での C₆₀ 吸着の STM 計測によると、加熱することで基板から C₆₀ 分子への電荷移動が起こり、物理吸着から化学吸着に変化する。その結果、C₆₀ 分子の見かけの大きさが小さくなることが報告されている [89]。このように、C₆₀ 分子は基板から電荷を受け取って非常に強く吸着するため、フェルミ準位近傍の状態密度が高く、反応性の高い場所は安定吸着サイトになりやすいといえる。前述のように、16 × 2 構造の step edge では Si 原子の構造に由来する電子状態があり、反応性が高いことが知られている [79]。そのため、step edge では Si 原子から C₆₀ への電荷移動が生じ、C₆₀ 分子が化学吸着した結果、テラス部分に比べて見かけの大きさが減少したと考えられる。

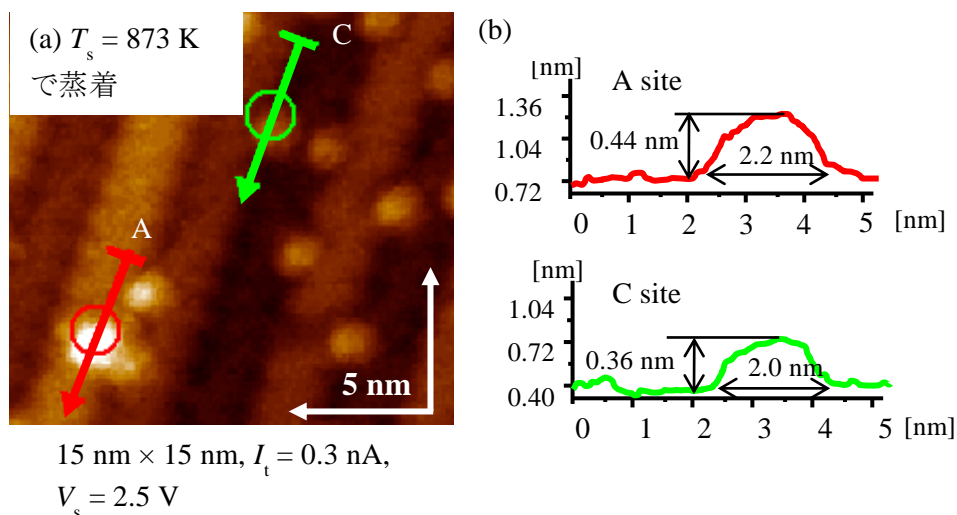


図 4-10 (a) $T_s = 873$ K で蒸着した場合の拡大図 (b) A サイトおよび C サイトに吸着した C_{60} 分子のラインプロファイル

4-2-3 水素終端 Si(110)表面への C_{60} 分子蒸着

これまで述べてきたような Si(110)-16 × 2 表面の step edge での高い反応性は、step edge を構成する Si 原子のダングリングボンドによるものであると考えられる。そこで次に、このダングリングボンドを終端した場合の C_{60} の吸着形態について検討した。終端化は、表面の構造や電子状態を変化させる表面修飾の一種であり、テンプレート表面の利用と合わせて用いることで、より制御されたナノ構造創製が期待できる。

本研究では、水素原子による終端化を試みた。水素原子は、約 2100 K まで加熱した W フィラメントに高純度の水素ガスを流すことで、熱的に水素分子の解離を起こす水素クラック手法により作製した。なお、この時の解離効率は数%である [90]。図 4-11 (a)に、約 120 L ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr s}$)の水素ガスを曝露した場合の STM 像を示す。表面のストライプ構造は保たれているが、原子レベルでは表面形状が乱れており、LEED 像では主に 1×1 構造のスポットが表れた。この構造はこれまでに報告されているものと一致する [34]。

図 4-11 (b)および(c)に、この水素終端 Si(110)表面へ図 4-2 (c)と同程度の C_{60} 分子を蒸着した場合の STM 像を示す。清浄 Si(110)表面での吸着形態とは大きく異なり、数十 nm 程度のうろこ状のアイランドで表面が覆われた。このアイランドを拡大すると、 C_{60} 分子が規則的に配列し、 C_{60} 分子の室温での固体構造である面心立方構造のような結晶構造を形成していることが確認できる。これは、表面を水素原子で終端したことにより、表面の Si 原子と C_{60} 分子の相互作用が弱まり、 C_{60} 分子同士で凝集したためであると考えられる。

このように、水素原子で終端することで表面と吸着種間の相互作用を弱めることが出来たが、相互作用が弱くなりすぎ、step edge に沿っての選択吸着が起こらなくなった。今後は、より適し

た終端種を選択や、部分的な終端を行うことで、吸着種を選択吸着が起こるような条件を調査する必要がある。

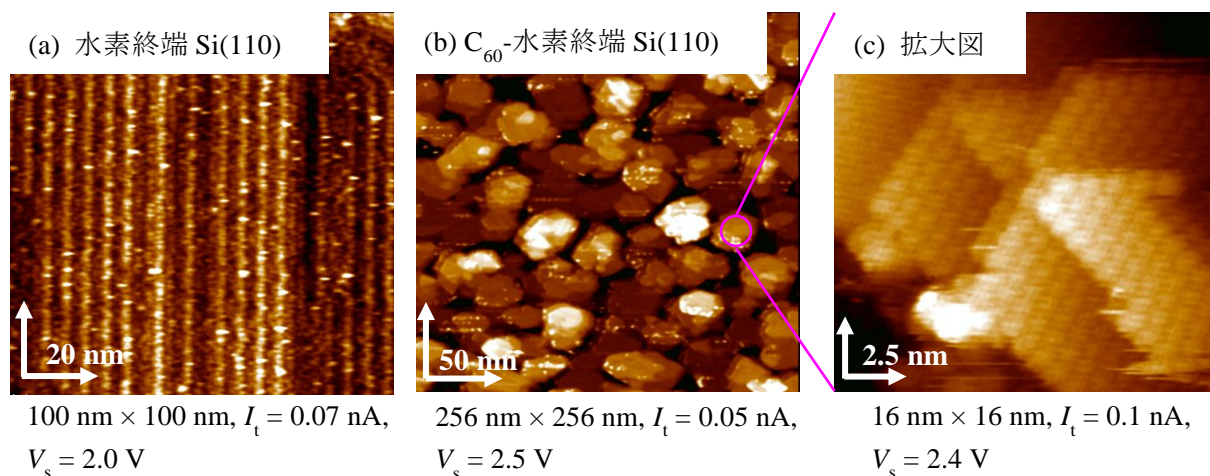


図 4-11 (a) 水素終端後の Si(110)表面の STM 像 (b) 水素終端 Si(110)表面へ C₆₀ 分子を大量蒸着した場合の STM 像 (c) 拡大像

4-3 Si(110)-16 × 2 表面への CuPc 分子蒸着

次に、C₆₀ 分子とは異なる構造、物性を持つ有機分子である CuPc 分子を Si(110)-16 × 2 表面へ蒸着した場合の吸着形態について述べる。

4-3-1 室温 Si(110)-16 × 2 表面への CuPc 分子蒸着

図 4-12 に、室温表面へ CuPc 分子を蒸着した場合の、蒸着量による吸着形態の変化を示す。図 4-12 (a)の拡大図に示すように、低被覆率領域では CuPc 分子の正形状の構造に対応する吸着物が確認できる。CuPc は基板や蒸着量によっては斜めに立って吸着することも知られているが [91]、Si(110)-16 × 2 表面での低被覆率領域では、基板表面に水平に吸着しているといえる。CuPc の蒸着量を増やしていくと、A サイトへの吸着が多くみられるが (図 4-12 (b))、1 ML 程度まで蒸着すると、C₆₀ や他の有機分子同様基板の凹凸を保持した薄膜が形成された (図 4-12 (c))。図 4-12 (d) に、低被覆率領域での CuPc 吸着位置の割合を示す。CuPc の A サイトへの吸着割合は約 64 % であり、C₆₀ の場合 (約 51 %) に比べて A サイトへの吸着がより顕著であった。4-2 節で述べたように、室温の C₆₀ 蒸着において、ポテンシャル障壁による表面拡散の阻害と、一部の C₆₀ の B → C サイトへの拡散・吸着により、A サイトへの吸着と B + C サイトへの吸着割合はほぼ同じであっ

た。しかし、CuPc ではより A サイトへの吸着が優先的に起こっていることから、CuPc と C₆₀ の物性の違いによる影響が存在すると考えられる。

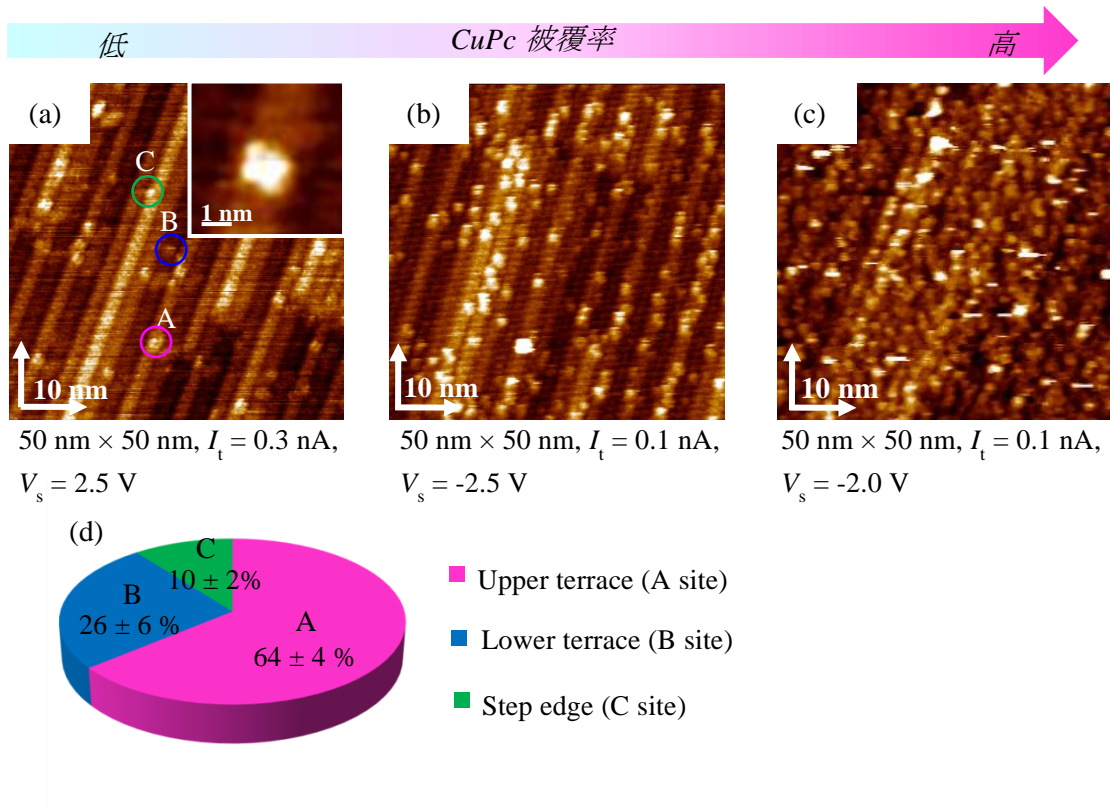


図 4-12 (a) ~ (c) 室温で CuPc 分子を蒸着した場合の、蒸着量による吸着形態の変化 (d) 低被覆率領域での各吸着サイトへの吸着割合

この原因の一つとして、電化密度の平滑化(Smoluchowski-smoothing effect)が考えられる [92]。平滑化は凹凸の大きい金属表面上で起こる現象であり、図 4-13 (a)のように表面原子の波動関数が実際の凹凸構造よりも滑らかになる結果、図のような電荷分布の偏りが生じる。この現象は大きな凹凸構造を持つ表面だけでなく、step edge でも生じる。図 4-13 (b)は、16 × 2 表面での平滑化の機構を表す模式図であり、ステップの上側では局所的に正に帯電していると考えられる。CuPc はドナー材料（電子を放出しやすい）であるため、正に帯電している部分へ吸着しやすいといえる。この局所的な電子状態が CuPc の A サイトへの吸着確率を高めたと考えられる。しかし、このような平滑化は本来金属表面で起きる現象である。弱いながらも金属的な性質を持つとはいえ、Si 表面に適用できるかについては詳細な実験および理論的検討が必要である。

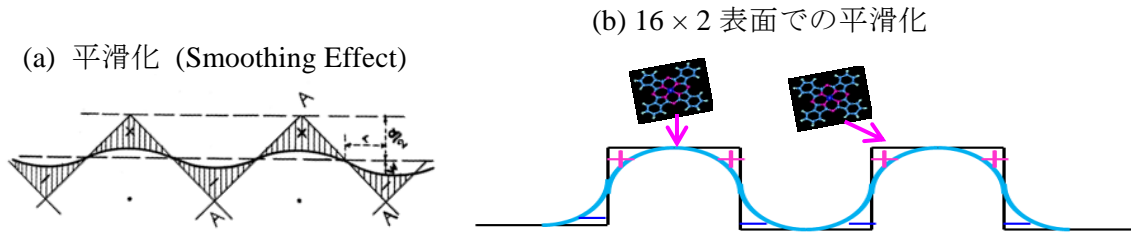


図 4-13 (a) 凹凸の大きな金属表面での平滑化の模式図 (b) 16×2 表面での平滑化の模式図

4-3-2 高温 Si(110)- 16×2 表面への CuPc 分子蒸着

次に、表面を加熱しながら CuPc 分子を少量蒸着した場合の吸着形態の変化について述べる。図 4-14 に、表面温度を 473 K、573 K および 773 K に保持しながら CuPc 分子を少量 (0.1 ML 程度) 蒸着した場合の STM 像を示す。また、図 4-15 に CuPc 分子吸着位置の表面温度依存性を示す。C₆₀ 分子とは異なり表面温度による吸着サイトの大きな変化は見られず、表面を加熱しても各サイトへの吸着割合はほとんど一定であった。これは、CuPc 分子は表面、特に upper terrace の Si 原子との相互作用が強く、あまり拡散が起こらないことを示唆している。しかし、STM 像からわかるように、高温表面では CuPc 分子および基板の構造が壊れかかっており、吸着位置や個数を特定するのが困難である。特に 773 K では、PPs や step edge の構造が大きく壊れており、ストライプ構造が乱れている。また、CuPc 分子の形状も四角形ではなくなっている。前述のように 16×2 構造は不純物に敏感であり、Ni 原子や Cu 原子などが存在すると 16×2 構造が壊れることが知られている [32,33]。高温表面では CuPc 分子が分解し、Cu 原子が表面に吸着したため、構造が壊れたと考えられる。

以上のように、CuPc 分子はテラス部分の Si 原子との相互作用が強く、表面拡散が起こりにいため、step edge に沿った配列構造は形成されなかった。Si(110)- 16×2 構造の step edge に沿ったナノワイヤー状の構造を作製するためには、吸着分子のサイズや形状だけでなく、表面との相互作用の強さも考慮した分子選択が必要である。

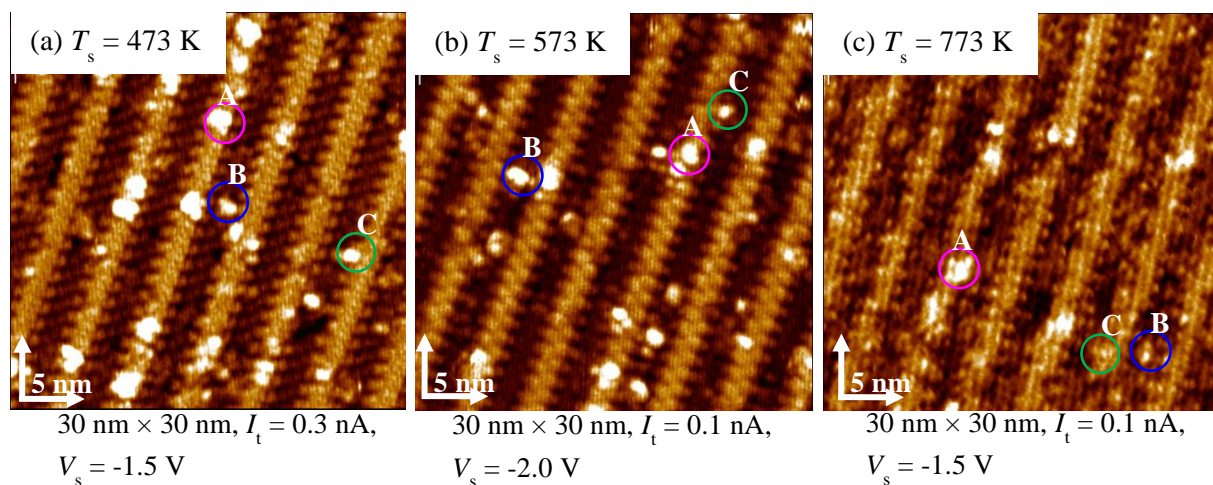


図 4-14 表面温度による CuPc 分子吸着形態の変化

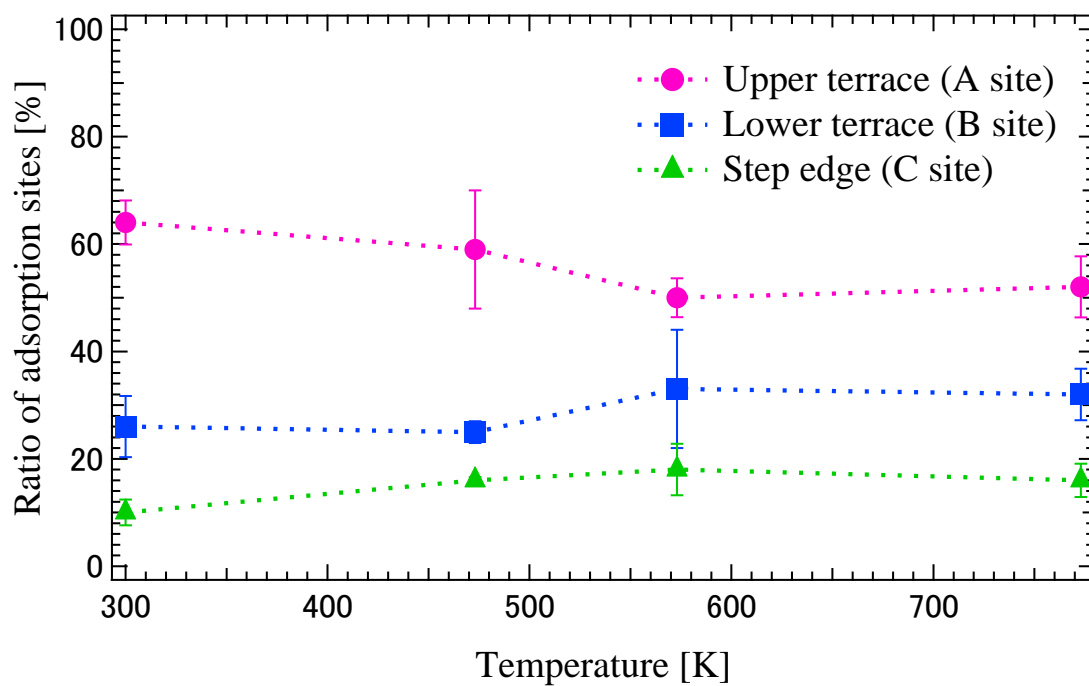


図 4-15 CuPc 分子吸着位置の表面温度依存性

4-4 Ge(110)-16 × 2 表面への C₆₀ 分子蒸着

次に、Ge(110)-16 × 2 単ドメイン表面への C₆₀ 分子蒸着によるナノ構造創製について検討する。第3章で述べたように、Ge(110)-16 × 2 表面は Si(110)-16 × 2 表面と同様の構造を有するが、Si と Ge の物性の違いから、それぞれの表面上での有機分子吸着形態には違いが生じると考えられる。Si 表面と Ge 表面での C₆₀ 分子吸着の相違点を比較することで、各表面の構造や電子状態に関する新たな知見が得られると考えられる。

4-4-1 室温 Ge(110)-16 × 2 表面への C₆₀ 分子蒸着

本研究ではまず、室温の Ge(110)-16 × 2 表面へ C₆₀ 分子を蒸着し、Si(110)-16 × 2 表面の場合との比較を行った。図 4-16 に、C₆₀ 被覆率による吸着形態の変化を示す。低被覆率の場合、Si(110) 表面と同様 C₆₀ 分子の形に対応した直径 2 nm 程度の球状の吸着物が確認できる。一方、高被覆率では全体的な凹凸構造は保たれているものの、直径 5 nm 程度のグレイン状の構造で表面が覆われていることが確認できる。以下で、それぞれの蒸着量での吸着形態について述べる。

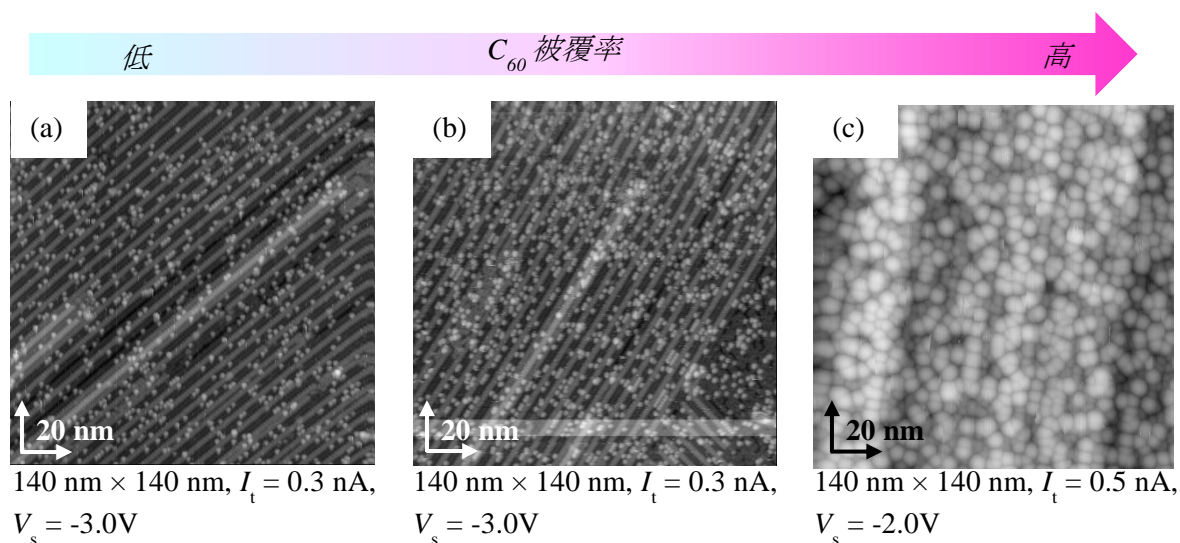


図 4-16 室温の Ge(110)-16 × 2 表面へ C₆₀ 分子を蒸着した場合の、被覆率による吸着形態の変化

A. 低被覆率時の C₆₀ 吸着形態

図 4-17 に、低被覆率時の STM 像の拡大図および各吸着サイトへの 1 列あたりの吸着割合を示す。まず STM 像を見ると、Si(110) 表面へ C₆₀ 分子を蒸着した場合とは大きく異なり、ほぼすべての C₆₀ 分子が C サイト(step edge)へ吸着していることがわかる。異なる位置で STM 計測を行った

場合でもほとんどの C_{60} 分子は C サイトに吸着しており、図 4-17 (b) に示すような吸着割合となった。Si(110) 表面の場合、C サイトに吸着する C_{60} 割合は室温で約 16 %、873 K まで表面を加熱しても約 83 % であったのに対し、Ge(110) 表面では室温において約 90 % もの C_{60} 分子が C サイトに吸着した。Si(110) と Ge(110) では C_{60} 蒸着量が厳密には同じではないため、定量的な議論を行うには注意を必要とするが、Ge(110)-16 × 2 表面は Si(110)-16 × 2 表面とは異なる電子状態を持つことが示唆される。

一方、図 4-17 (a) に挿入した C サイトでの C_{60} trimer 構造の吸着位置および分子間距離を見ると、 C_{60} は PPs によるジグザグ構造の間に吸着しており、分子間の距離はおよそ 1.4 nm 程度である。これは Si(110) の場合（図 4-8 (a)）とほぼ同じであることから、Ge(110)-16 × 2 表面における C_{60} 分子の安定吸着サイトが step edge に存在することが示唆される。

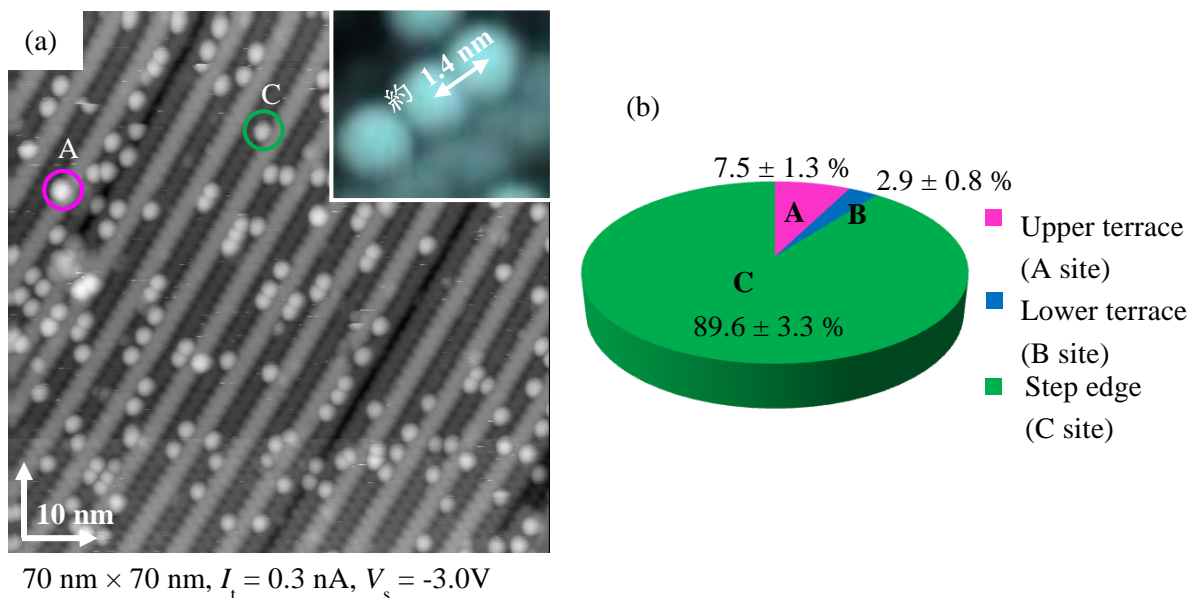


図 4-17 室温の Ge(110)-16 × 2 表面へ C_{60} 分子を少量蒸着した場合の (a) STM 像、(b) 各サイトへの 1 列あたりの吸着割合

以上のように、室温の Si(110) と Ge(110)-16 × 2 表面での C_{60} 分子の吸着初期形態は大きく異なり、Ge(110)-16 × 2 表面ではほとんどの C_{60} 分子が C サイトへ吸着した。しかし、C サイトでの C_{60} 分子吸着位置を詳しく見ると、どちらの表面でも同じような位置に吸着していることがわかった。この結果から、step edge には Si(110) および Ge(110)-16 × 2 表面での最安定吸着サイトが存在するが、Si(110)-16 × 2 表面には Ge(110)-16 × 2 表面には存在しない、テラス上の安定吸着サイトが存在することが推測される。実際、Si(110)-16 × 2 表面における C_{60} 分子の吸着では、873 K という高温においてもテラス部分に吸着する C_{60} 分子が存在したことから、テラス部分には準安定吸着サイトが存在すると考えられる。

また、Ge と Si では物性が若干異なるため、その影響により電子状態が異なることも考えられる。表 4-1 に Si と Ge の諸特性を示す [93]。この中で、電子を引き付ける相対的な強さである電気陰性度の値（ここでは Allred-Rochow の電気陰性度であらわす）を比べると、Ge のほうが Si よりも僅かに大きい。これは、Ge のほうが電子を引き付ける力が強いことを示す。しかし、吸着分子である C₆₀ もまた電子を引き付ける力が大きい分子であるため [85]、Ge 原子 - C₆₀ 分子間の実質的な相互作用は、Si 原子 - C₆₀ 分子間の相互作用よりも小さいと考えられる。また、Ge(110) 表面上の C₆₀ は室温でも表面を拡散し C サイトへ吸着したことから、Si(110) 表面に比べて拡散のポテンシャル障壁が小さいことが示唆される。

このように、C₆₀ 分子の吸着形態の違いから、Ge(110) 表面と Si(110) 表面では電子状態が異なることが強く示唆される。この結果は、Ge(110)-16 × 2 構造の電子状態および原子配置を決定する手がかりとなるものである。

表 4-1 Si と Ge の諸特性

	原子番号	格子定数	融点	原子半径	バンドギャップ	電子親和力	電気陰性度
Si	14	5.43 Å	1683 K	111 pm	1.12 eV	4.13 eV	1.74
Ge	32	5.66 Å	1210 K	122 pm	0.67 eV	5.0 eV	2.02

B. 低～中被覆率時の C₆₀ 吸着形態

室温 Ge(110)-16 × 2 表面への C₆₀ 少量蒸着の実験結果から、Ge(110) 表面では Si(110) 表面に比べて C サイトへの選択吸着が起り易いことが明らかとなった。そこで次に、C₆₀ 蒸着量を増加させることで、step edge での C₆₀ ナノワイヤー構造創製の可能性についての検討を行った。その結果を図 4-18 および表 4-2 に示す。

図 4-18 は、蒸着量を変化させた場合に step edge で形成された、C₆₀ 分子のナノワイヤー状の構造体（dimer, trimer, tetramer など）の個数を数えたものである。それぞれの構造体の STM 像を同時に示す。また、tetramer から hexamer では実際の個数を 5 倍して表示してある（実際の個数は表 4-2 を参照）。図からわかるように、蒸着量を増加するほど各構造体の個数が増えるとともに、より高次の（並んでいる C₆₀ 分子の個数が多い）構造体が形成されていく。Si(110) 表面では tetramer 構造までしか確認できなかったが、Ge(110) 表面では室温で hexamer 構造まで確認できた。これは、Ge(110) 表面がナノワイヤー構造作製のテンプレート表面として適していることを表している。より蒸着量を増加することで、ナノワイヤー構造の成長が期待されたが、後述のように、C₆₀ を 1 ML 以上蒸着すると C₆₀ 同士が凝集してしまい、step edge に沿ったワイヤー形成が起らなくなってしまう。今後は、1 ML 以下の被覆率において、蒸着レートや表面温度を変化させる、もしくは

C₆₀ よりも凝集力の小さい別分子 (CuPc や pentacene 等) を用いるなどし、より長いワイヤー構造を形成することが課題である。

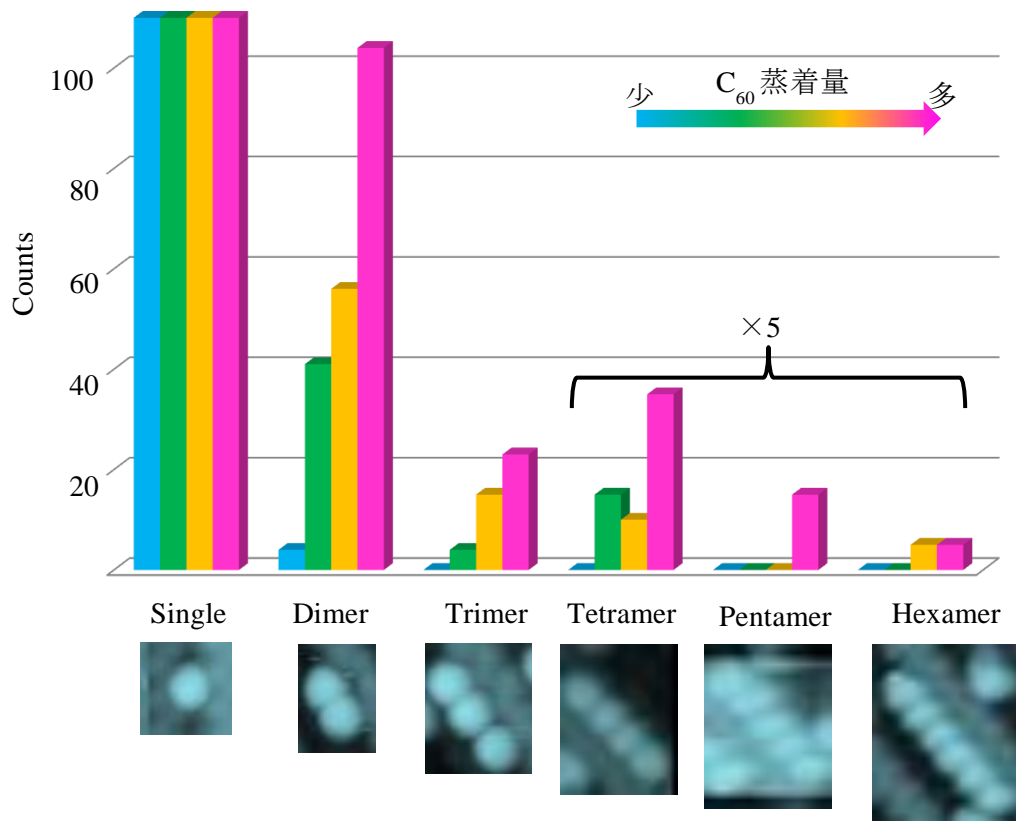


図 4-18 蒸着量を増加させた場合の各 C₆₀ 構造体の個数 (計測範囲; 140 nm × 140 nm)

表 4-2 各蒸着量における C₆₀ 構造体の個数 (計測範囲; 140 nm × 140 nm)

	-0.2 Hz	-0.4 Hz	-0.6 Hz	-0.8 Hz
Single	120	635	640	941
Dimer	4	41	56	104
Trimer	0	4	15	23
Tetramer	0	3	2	7
Pentamer	0	0	0	3
Hexamer	0	0	1	1

C. 高被覆率時の C₆₀ 吸着形態

一方、1 ML~数 ML 程度の高被覆率領域においても Si(110)表面とは大きく異なった形状が計測された。図 4-19 に、室温 Ge(110)表面での C₆₀ 高被覆率時の STM 像およびその拡大図と、室温 Si(110)表面での C₆₀ 高被覆率時の STM 像を示す。図 4-19 (a),(b)の STM 像において粒子状に見え

ているものは直径がおおよそ 5 nm 程度であることから、 C_{60} 単分子ではなく数個の C_{60} 分子が集まったものであると考えられる。これらを拡大してみても C_{60} 単分子の構造が確認できないことから、Ge(110)-16 × 2 表面上の C_{60} 多層膜では重合化が生じていると考えられる。一方、 C_{60} 高被覆率 Si(110)-16 × 2 表面では、 C_{60} 単分子サイズの粒状の構造で覆われており、Si(110)表面では C_{60} 単分子の形状を保ったまま吸着していることが確認できる (図 4-19 (c))。この違いは Ge- C_{60} 間および Si- C_{60} 間の結合力の違いによるもの、あるいは Ge(110)-16 × 2 表面が C_{60} 重合化の触媒として機能したものであると考えられるが、重合化の機構は現時点では不明である。今後電子状態計測を含めた詳細な実験、理論計算が求められる。

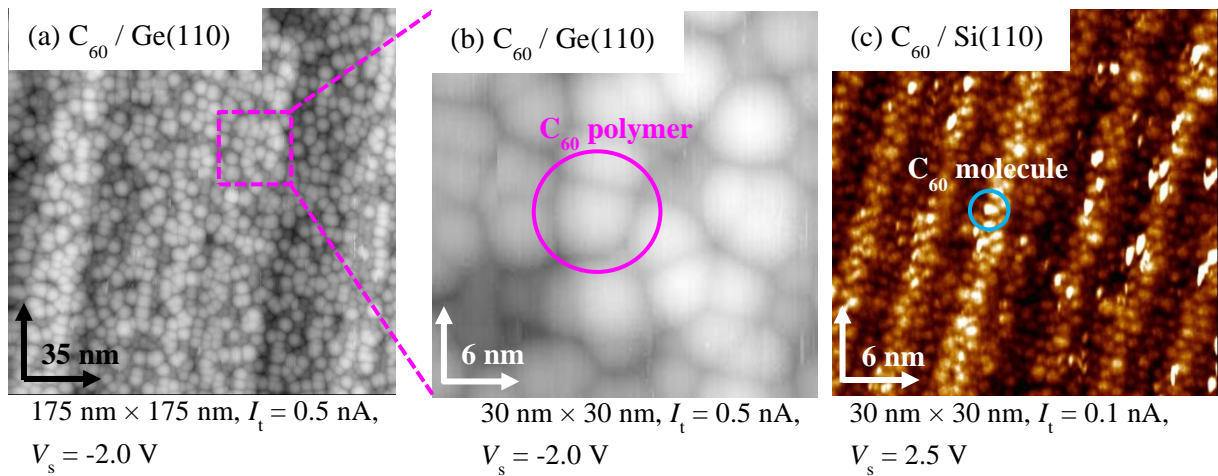


図 4-19 Ge(110)と Si(110)での C_{60} 高被覆率表面の形状の違い

4-4-2 高温加熱後の C_{60} 吸着形態

図 4-20 に、 C_{60} 高被覆率表面を約 673 K で 10 時間加熱した後の STM 像を示す。ほとんどの C_{60} 分子は表面から脱離しているが、一部は表面に残存しており、アイランドを形成している。これらのアイランドを拡大してみると、 C_{60} 単分子の形状が確認でき、面心立方のような構造で規則的に配列していることがわかる。また、基板の 16 × 2 構造が壊れており、表面は disorder 状や c(8 × 10)構造となっている。これは、Ge(110)-16 × 2 構造を形成できる温度条件範囲が非常に狭いためである。

一方、高被覆率時は重合化していた C_{60} 分子が高温加熱後に単分子に戻るとは考えにくい。重合化していた C_{60} 分子は 2 層目以降の C_{60} 分子であると考えられる。1 層目の C_{60} 分子は表面の Ge 原子との間で相互作用し step edge へ吸着するが、2 層目以降では C_{60} 同士で相互作用し、重合化していたと考えられる。高温加熱により 2 層目以降の C_{60} 分子が脱離し、また、16 × 2 構造が壊れたことで安定吸着サイトである step edge が消失した結果、1 層目の C_{60} 同士が凝集して図 4-20 のようなアイランドを形成していると考えられる。

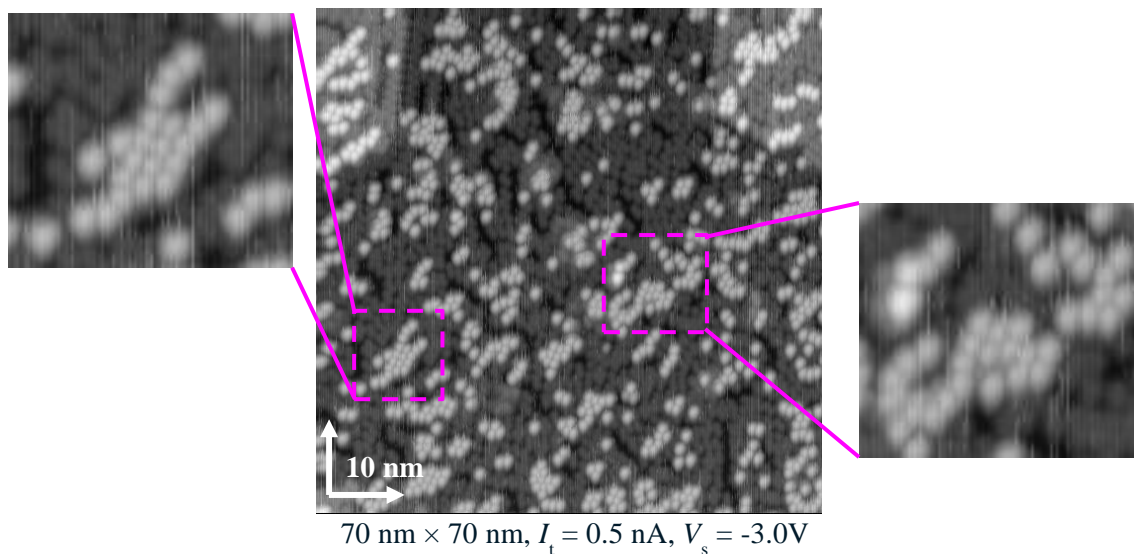


図 4-20 C₆₀ 高被覆率表面を 673 K で 10 時間加熱した後の STM 像

4-5 結論

本章では、Si(110)および Ge(110)-16 × 2 単ドメイン構造をテンプレートとした有機分子の自己組織化によるナノ構造創製の可能性について検討を行った。それぞれの結果について、以下に簡単にまとめる。

4-5-1 Si(110)-16 × 2 表面での有機分子吸着形態

- ・室温表面へ C₆₀ 分子を少量蒸着した場合、表面形状に由来するポテンシャル障壁の影響により吸着 C₆₀ 分子の拡散が阻害されるため、見かけ上 A サイトへ選択的に吸着する。

- ・1 ML 以上蒸着した場合、C₆₀ 分子は表面全体に吸着し、disorder 状の薄膜が形成された。このとき、表面のストライプ構造は保持されている。同様の特徴は、CuPc、coronene、pentacene といった他の有機分子を蒸着した場合にも計測された。

- ・表面を加熱しながら C₆₀ 分子を少量蒸着した場合、表面拡散が促進され、C サイトへ吸着する C₆₀ の割合が増加した。これは、step edge が安定吸着サイトであることを示すが、873 K まで加熱した場合でもテラス部分には依然 10 % ほど C₆₀ 分子が吸着しており、Si(110)-16 × 2 構造のテラス部分には準安定吸着サイトが存在することが示唆される。

- ・CuPc 分子を蒸着した場合、室温では C_{60} に比べて A サイトへ吸着する割合が大きい。また、この傾向は高温表面でもほとんど変化しない。これは C_{60} と CuPc 分子の性質の違いを反映していると考えられる。ただし、高温表面では CuPc 分子が分解するとともに、 16×2 構造が壊れてしまうため、高温加熱により拡散を促進することはできない。

4-5-2 Ge(110)- 16×2 表面での C_{60} 分子吸着形態

- ・室温の Ge(110)表面へ C_{60} 分子を少量蒸着した場合、ほとんどの C_{60} 分子が C サイトに吸着した。この結果は、Ge(110)- 16×2 表面と Si(110)- 16×2 表面では電子状態が異なることを示唆しているが、step edge における C_{60} 吸着位置はほぼ同じであった。今後、STM/STS や ARPES、理論計算などによる Ge(110)- 16×2 表面と Si(110)- 16×2 表面の構造および電子状態に関する詳細な研究が求められる。

- ・ C_{60} 蒸着量を増加すると、step edge でナノワイヤー状の構造形成が進行した。Si(110)表面ではナノワイヤー構造形成がほとんど起こらないことから、Ge(110)- 16×2 表面は自己組織化によるナノ構造創製のテンプレート表面として適しているといえる。

- ・ C_{60} を 1 ML 以上蒸着すると C_{60} 同士が重合化し、直径 5 nm 程度のグレインで表面が覆われた。 C_{60} の重合化は Si(110)- 16×2 表面では起こらなかったことから、やはり Ge(110)- 16×2 表面と Si(110)- 16×2 表面では電子状態が異なることが示唆される。

以上のように、Ge(110)- 16×2 表面の step edge 構造を利用することで、 C_{60} 分子のナノワイヤー状の構造形成に成功した。step edge の高い反応性は、 C_{60} 分子以外の原子・分子でも有効であると考えられるため、今後他の原子・分子を用いることで、より長いナノワイヤー構造が形成できる可能性がある。本研究は、Si(110)および Ge(110)- 16×2 単ドメイン表面をナノ構造創製のテンプレートとして利用し、有機分子ナノワイヤー構造の創製に成功した初めての研究であり、今後のナノ構造創製法の 1 つの指針となる重要な成果である [94]。

第5章 Si(110)-16 × 2 表面への Ge、Bi 原子蒸着



本章では、Si(110)-16 × 2 再構成表面をテンプレートとした、Ge および Bi 原子の自己組織化による低次元ナノ構造創製の可能性について検討する。

5-1 はじめに

Ge/Si の系は、Si や Ge の単体の結晶を用いる場合に比べて高い移動度、温度安定性などの優れた特徴を示すため、半導体デバイスにとって重要な系の一つである。Si 上に Ge を蒸着する場合、Si と Ge の結晶系は同じであるが、格子定数が約 4 % 異なるため、SK(Stranski-Krastanov)成長によりピラミッド型やドーム型などの多様なナノドット形成が起こることが知られている [20,21,95-99]。しかし、Si 表面上での Ge ナノドット形成に関する研究のほとんどは Si(100)や Si(111)表面で行われており、Si(110)表面を利用した研究は少ない [20,99]。また、SK 成長モードではウェットティングレイヤー(WL)上にナノドットが形成されるが、表面に直接ナノドットを形成することが出来れば、より強い量子閉じ込め効果が期待でき、ナノデバイス作製の自由度が広がると考えられる。このような直接的なナノドット形成や、よりサイズの小さいナノクラスター形成はこれまでにいくつか報告されている（ここでは、直径~2 nm 程度の粒子をナノクラスター、直径 10 nm 程度のものをナノドットと呼ぶ）。例えば約 523 K に加熱した微傾斜 Si(111)-7 × 7 表面へ Ge 原子を蒸着した場合、直径 2 nm 程度の Ge ナノクラスターが step edge に配列することが報告されている [24,100]。これは、7 × 7 構造ユニットセルのうち、積層欠陥のない部分(UH; unfaulted half)で優先的にクラスター化が起こるためである。また、極低温(~10 K)で Xe を Si(100)表面へ吸着させ、Xe 層をバッファ層とすることで Ge ナノドットを作製し、その後室温にすることで Xe 層を除去する方法で、WL を形成しないナノドット形成が報告されている [101]。しかし、Si(110)-16 × 2 表面上での直接的なナノドット形成は未だ行われていない。Si(110)-16 × 2 表面をテンプレートとし、1 次元的な凹凸構造に沿ってナノドットを配列することができれば、形成位置を制御したナノドット形成が行なえ、量子ドットレーザーなどへ応用することが可能であると考えられる。以上を実現するためにはまず、これまで明らかにされてこなかった 16 × 2 表面上での Ge ナノドット形成初期過程についての知見を得ることが重要である。

一方、BiはSi上Geエピタキシャル成長のサーファクタントとなる原子として知られている [102-105]。例えば、約740 Kに加熱したSi(111)-7 × 7表面にBiを蒸着すると $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造が形成

される。この温度ではBiはこれ以上吸着せず、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造を有するBi終端層が形成される。この表面にGeを蒸着すると、BiとGeが置き換わり、Bi層は常に最表面に浮き上がってくる。このような効果を持つ吸着種をサーファクタントと呼ぶ。この表面をSTMにより計測すると、Bi層の下がSi原子かGe原子かによってコントラストが変化することが報告されている [102,103]。これは実際の幾何的高さではなく、電子状態が異なることによる見かけ上のものである。この表面を加熱し、Si上のBiもしくはGe上のBiのみを脱離させることができれば、Bi終端表面と基板表面の反応性の違いを利用した、新たなテンプレート表面としての応用が期待できる。

5-2 Si(110)-16 × 2 表面への Ge 原子蒸着

ここでは、Si(110)-16 × 2 単ドメイン表面へ Ge を蒸着した場合の吸着形態の被覆率依存および表面温度依存について述べる。また、Si(110)表面への直接的なナノドット形成についても述べる。

5-2-1 蒸着量による吸着形態の変化

本研究ではまず、約 523 K に保った Si(110)-16 × 2 単ドメイン表面へ、徐々に Ge を蒸着した場合の表面形状の変化を STM により計測した。その結果を図 5-1 (a)-(c)に示す。まず、Ge をおよそ 1 ML 蒸着した場合 (図 5-1 (a))、基板のストライプ構造はほとんど変化していないが、いくつかの明るい点を確認できる。これらの粒子の直径は 1~2 nm 程度であることから、数個の Ge 原子が集まった Ge ナノクラスターであると考えられる。蒸着量を増加していくと表面全体が徐々にナノクラスターで覆われていくが、SK 成長による Si(110)表面での 3 次元 Ge ナノドット形成の臨界膜厚(3~3.5 ML)以上 Ge を蒸着しても、この条件下では Ge ナノドットは形成されず、およそ 10 ML 蒸着した場合でもストライプ構造が維持されている (図 5-1 (c))。これは、Si(110)-16 × 2 表面では 523 K 程度の表面温度では SK 成長に必要な Ge 原子の拡散が十分ではなく、ナノドット形成が起こらなかったためであると考えられる。

そこで Ge の表面拡散を促進するため、Ge を 10 ML 蒸着した表面を 約 873 K で 1 時間加熱した (図 5-1 (d))。その結果、(17 15 1)および(15 17 1)と呼ばれる傾斜面 [41]に囲まれた 1 辺の長さ約 10 nm、高さ 1~1.5 nm のピラミッド状のナノドットが形成された。このとき、表面には 16 × 2 ダブルドメイン構造が再形成されていることが確認できる。同様のナノドット構造は、室温で 4.5 ML 程度 Ge を蒸着した表面を 1003 K に加熱した場合にも形成されることが Gangopadhyay らによって報告されている [99]。彼らは、このピラミッド構造は SK 成長により形成されたものであり、基板表面には Ge の WL(3~3.5 ML)による 16 × 2 構造が形成されていると報告している。

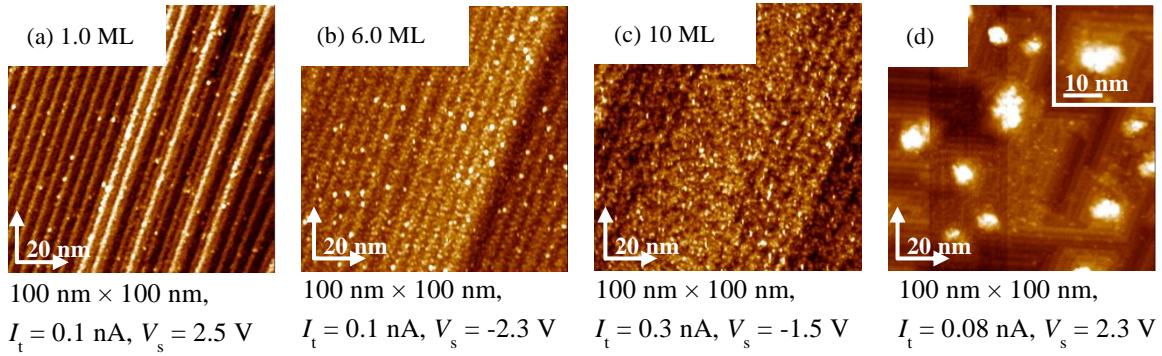


図 5-1 (a)~(c) 523 K に保持した Si(110)-16 × 2 表面へ Ge を蒸着した場合の蒸着量による表面形状の変化 (d) 10 ML 蒸着後、873 K で 1 時間加熱後の表面形状

5-2-2 表面温度による吸着形態の変化

次に、ナノクラスターおよびナノドットの形成初期過程を計測するため、少量の Ge 原子を蒸着する実験を行った。図 5-2 (a)に室温(300 K)で Ge を 0.1 ML 程度蒸着した場合の STM 像を示す。一部明るい点や欠陥が確認できるが、表面形状は清浄 Si(110)-16 × 2 構造とほぼ同じであり、Ge が吸着しているかどうかは確認できない。一方、この表面を徐々に加熱していくと、図 5-2 (b)-(d) のように直径 1~2 nm 程度のナノクラスターが表面に現れた。このクラスターは、加熱したことで Ge が表面を拡散できるようになり、互いに凝集して形成された Ge ナノクラスターであると考えられる。このナノクラスターの密度は表面温度が高いほど大きくなる。図 5-3 に、いくつかの場所で計測した STM 像中の Ge ナノクラスターの個数の表面温度依存を示す。同量の蒸着量にも関わらず、表面を加熱することによりナノクラスターの数が増加することから、Si(110)-16 × 2 構造では表面と Ge の相互作用が強く、低温では Ge が表面を拡散できないことを示唆している。そのため、図 5-1 においても、523 K では Ge が表面をあまり拡散できず、SK 成長が起こらなかったと考えられる。

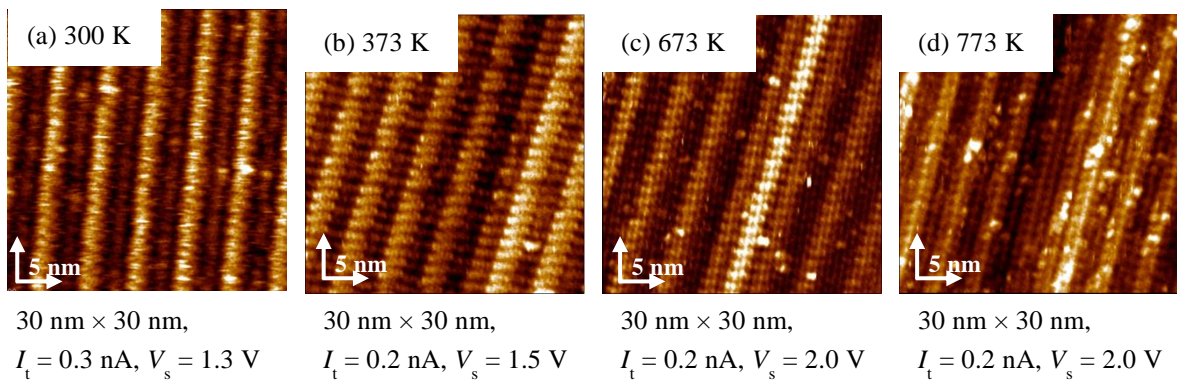


図 5-2 室温で Ge を 0.1 ML 蒸着後、徐々に加熱した場合の表面形状の変化

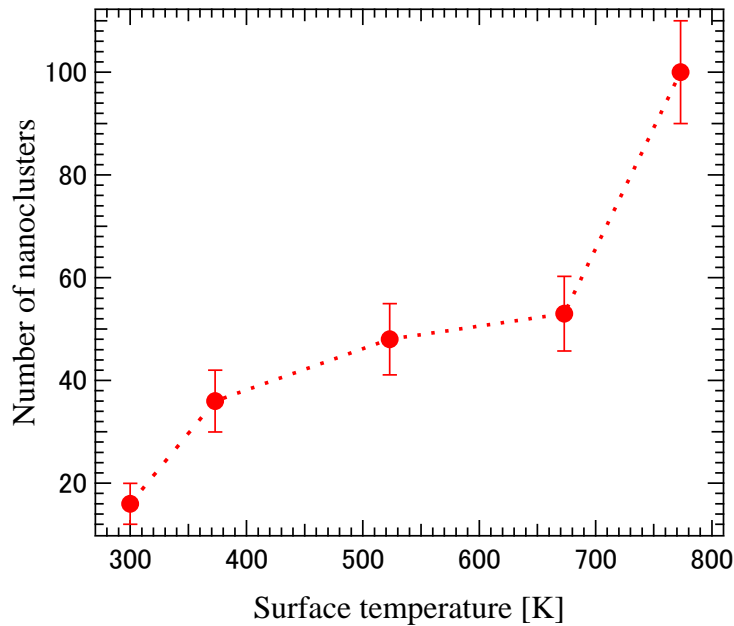


図 5-3 Ge ナノクラスター数の表面温度依存性

5-2-3 高温表面でのナノドット形成

次に、873 K に保った表面へ少量(~0.1 ML)の Ge を蒸着した後、そのまま 20 分加熱した場合の表面形状を図 5-4 に示す。蒸着量が少ない場合でも、直径約 10 nm、高さ約 1.5 nm の円錐状のナノドットが形成されていることが確認できる。このナノドットの拡大図を図 5-4 (a)右上に示す。また、3 次元表示を図 5-4 (b)に示す。この場合、表面には Ge ナノクラスターは確認できなかった。また、この蒸着量では表面全体に WL を形成するほどの分量はないため、基板は Si(110)表面であると考えられる。そのため、このナノドットは表面を拡散している Ge が集合し、Si(110)表面上に直接形成されたものであると考えられる。

ここで注目すべき点は、Si 表面が 16 × 2 ダブルドメイン構造となっている点と、ナノドットの形成位置である。Ge 蒸着前は単一ドメインであったため、この構造変化はナノドットが形成されたことによるものであると考えられる。ナノドットの形成位置を見ると、ほとんどがドメイン境界で形成されていることがわかる。Ge の格子定数は Si よりも約 4 % 大きいため、Ge が吸着した部分には歪が生じる。この歪を解消するため、Si 表面がダブルドメイン化したと考えられる。このように、非常に少量の Ge 蒸着により表面構造が変化することは驚くべきことである。今後、Ge 蒸着による表面ストレスの計測や、蒸着量による構造変化の *in-situ* STM 計測などにより、高温 Si(110)-16 × 2 表面でのナノドット形成過程の解明が期待される。

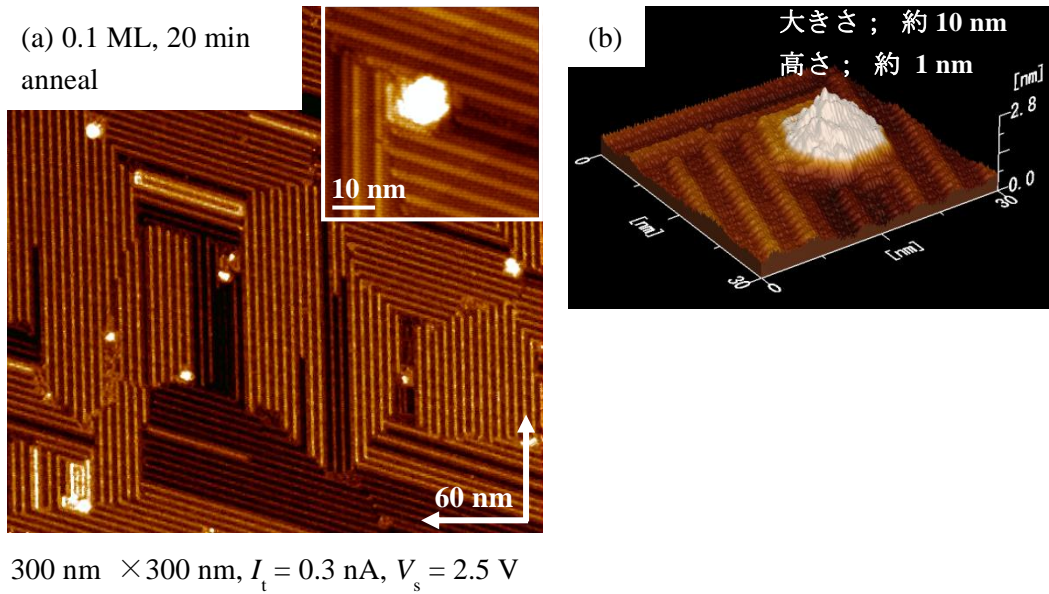


図 5-4 (a) 873 K に保持した Si(110)- 16×2 単一ドメイン表面へ Ge を約 0.1 ML 蒸着した後の表面形状 (b) ドメイン境界で形成されたナノドットの 3 次元形状

以上のように、高温加熱しながら Ge を蒸着することで、ナノクラスターやナノドット構造が形成された。しかし、これらが本当に Ge 原子によるものであるかは現時点では確証がない。その理由として、Si 表面上に吸着した Ge 原子は Si 原子と区別がつかないため、下地の Si と Ge が入れ替わっている可能性があることや、下地の Si 原子と合金化した SiGe ナノドットが形成される可能性 [106]があるためである。Ge と Si の入れ替わりは比較的低温でも起こり、例えば、約 423 K の Si(111)- 7×7 構造へ Ge を蒸着した場合、一部の Ge が Si と置き換わることが報告されている [107]。今後、Bi でキャップすることにより生じる STM 像のコントラスト差を利用する方法や、STS などにより電子状態の違いを計測することで、これらのナノドットが Ge 原子によるものであるかどうかを確認する必要がある。

5-3 Si(110)- 16×2 表面への Bi 原子蒸着

次に、室温の Si(110)- 16×2 表面へ Bi を徐々に蒸着した場合の STM 像を図 5-5 に示す。Ge の場合と同様、蒸着量を増加すると表面全体が徐々にナノクラスターで覆われていくが、基板のストライプ構造は保持されている。室温の Si(111)- 7×7 表面に Bi を蒸着した場合、6 ML 程度で Bi の結晶薄膜が形成されることが報告されており [108]、やはり 16×2 表面では吸着原子の拡散が起こりにくいことが示唆される。

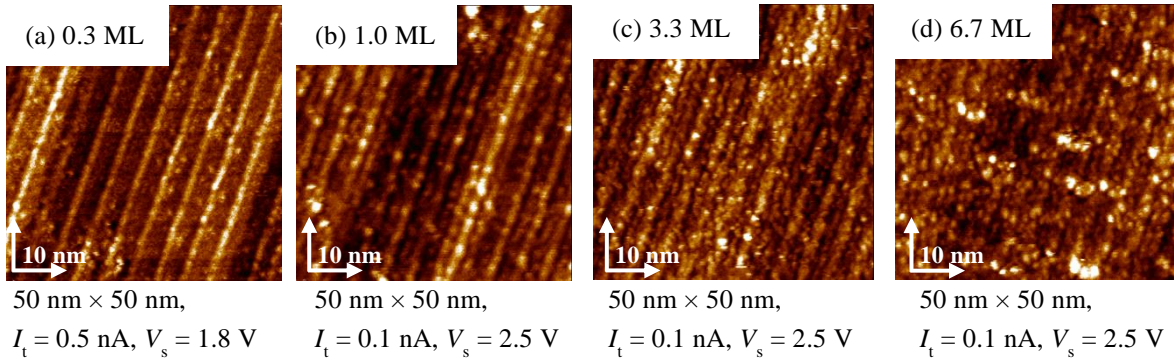


図 5-5 室温表面へ Bi を蒸着した場合の、蒸着量による表面形状の変化

次に、図 5-5 (d)の表面を高温（約 1073 K）で 20 分加熱した場合の STM 像を図 5-6 に示す。高温で加熱を行うとほとんどの Bi は表面から脱離し、16 × 2 構造も壊れてしまうが、部分的に長軸長約 10 nm、高さ 0.6~1 nm 程度の楕円形のナノドットが形成された。このナノドットの拡大図を図 5-6 (b)に、ラインプロファイルを図 5-6 (c)に示す。(b)、(c)からわかるように、このナノドットは 2 層になっており、それぞれの高さは Bi のバイレイヤー(BL)とほぼ同じであった。このことから、これは脱離せずに残った Bi によるナノドットであると考えられる。この Bi ナノドットの形状は Ge ナノドットとは異なり、表面が比較的平坦である。また、どのナノドットも同じような形状をしていることから、Bi が規則的に配列したナノドットが形成されていると考えられる。

最近、Bi バイレイヤーはトポロジカル絶縁体材料として注目を集めている [109]。トポロジカル絶縁体とは、バルクではギャップが存在する絶縁体であるのに、その構造の端（2 次元ならエッジ部分、3 次元なら表面）では金属的な性質を示す物質である。トポロジカル絶縁体の端の電子は、スピンの向きがそろっていたり、エネルギーを損失することなく動くことが出来たりという非常に特殊な性質を持つため、超低消費電力スピndeバイスや量子コンピュータなど、スピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。これまでに報告されている Bi 系のトポロジカル絶縁体は Bi₂Te₃ のバルクや、Bi バイレイヤーの薄膜であるが [109]、図 5-6 のような Bi バイレイヤーナノドットでもこのような状態が実現されていれば、さらなる応用が期待できる。

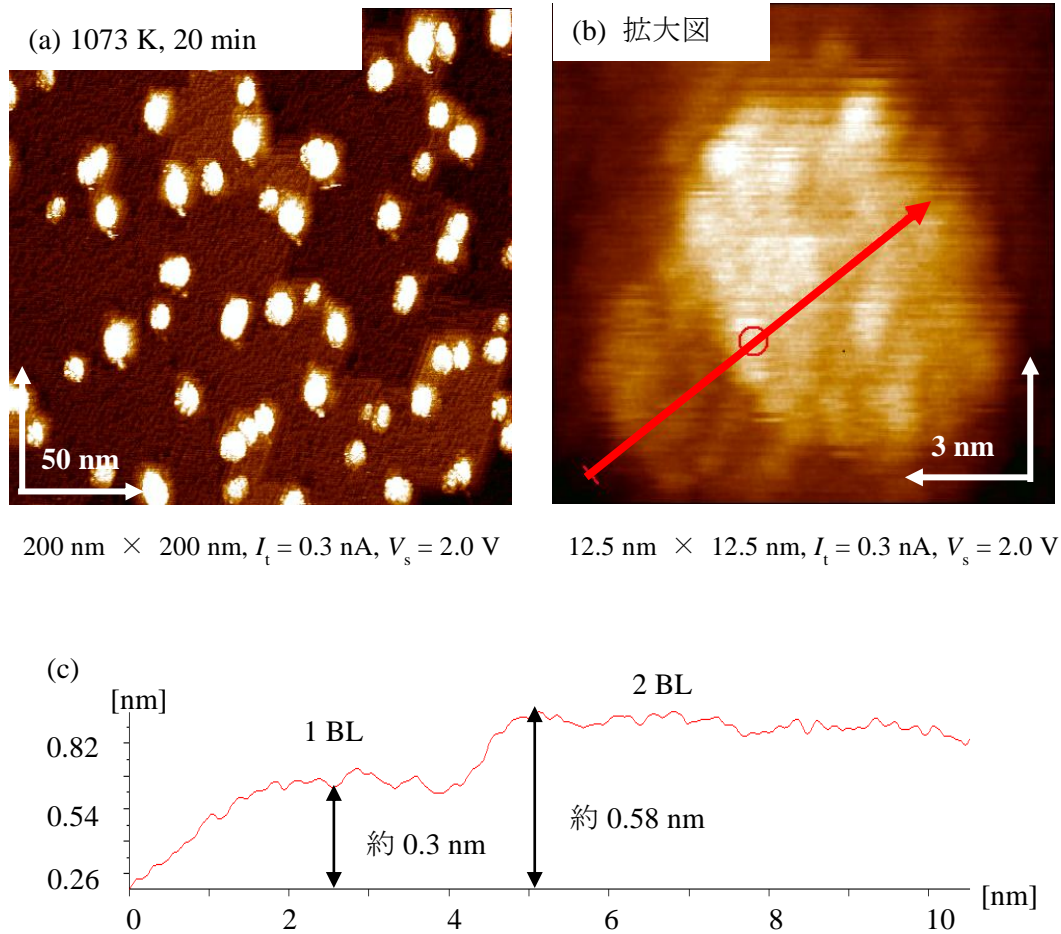


図 5-6 (a) Bi を約 6.7 ML 蒸着後、1073 K で 20 分加熱した場合の表面形状 (b) ナノドットの拡大図 (c) ラインプロファイル

以上のように、表面温度を制御しながら Ge および Bi を蒸着することで、直径 10~20 nm 程度のナノドット形成に成功した。従来のナノドット形成は主に、表面全体に WL が形成されたのちにドットが形成される SK 成長モードによるものである。本研究では、表面温度を制御することで Si(110)表面に直接ナノドットを形成することに成功した。これらのナノドットは、SK 成長によるナノドットとは電子状態が異なる可能性があり、今後半導体レーザー等への応用が期待される。しかし、ナノドットの形成や高温加熱にともない、16 × 2 単一ドメインが壊れてしまい、この表面構造をテンプレートとしたナノドット形成は行えなかった。今後は蒸着条件の見直しや、原子状水素でダングリングボンドを終端する等の表面修飾を行い、凹凸構造を保ったままのナノドット構造形成が求められる。

また、Ge と Bi を同時に蒸着した場合のナノ構造形成についても検討する必要がある。初めに述べたように、Si(111)上での Ge、Bi 蒸着において Bi はサーファクタントとして働き、常に最表面に浮きあがることで Ge ナノドットの形成を阻害する。Si(110)-16 × 2 表面のように凹凸のある

表面でサーファクタントがどのように働くかを調べることは、新たなナノ構造を創製する上で重要な課題である。

5-4 結論

本章では、Si(110)-16 × 2 表面へ Ge、Bi を蒸着した場合の表面形状の被覆率依存性および表面温度依存性を計測した。その結果を以下にまとめる。

- ・ 523 K に加熱した Si(110)-16 × 2 表面に Ge を徐々に蒸着した場合、表面は直径 2 nm 程度のナノクラスターで覆われていく。しかし、10 ML 程度蒸着しても 3 次元的なアイランド成長は起こらず、基板のストライプ構造は保持される。これは、Si(110)-16 × 2 表面と Ge の相互作用が強く、523 K では Ge が十分に表面を拡散できなかったためであると考えられる。

- ・ Ge を 10 ML 蒸着した表面をより高温（約 873 K）で加熱すると、1 辺の長さ 10~20 nm、高さ 1~1.5 nm 程度のピラミッド型のナノドットが形成された。これは、高温加熱により Ge の拡散が可能となり、SK 成長によりナノドットが形成されたためであると考えられる。

- ・ 873 K で非常に少量（0.1 ML 程度）の Ge を蒸着した場合、円錐状のナノドットが形成された。この蒸着量では表面に WL を形成するほどの分量はないため、Si(110)表面に直接ナノドットが形成されていると考えられる。また、この時表面には 16 × 2 ダブルドメイン構造が形成されており、ナノドットはそのドメイン境界に形成されている。これは、ナノドット形成により表面に歪が生じ、この歪を解消するために表面が再構成した可能性を示す。

- ・ 室温の Si(110)-16 × 2 表面へ Bi を蒸着した場合も、蒸着量が増加すると表面全体が徐々にナノクラスターで覆われていくが、約 7 ML 程度蒸着した場合でも基板のストライプ構造は保持されている。

- ・ 約 7 ML 程度 Bi を蒸着した表面を 1073 K で加熱すると、長軸長約 10 nm、高さ 0.6~1 nm 程度の楕円形のナノドットが形成された。これは BL および 2 BL の Bi ナノドットであると考えられる。

第6章 総括



本研究では、Si(110)および Ge(110)-16×2 再構成構造の単一ドメイン化を行い、この表面構造をテンプレートとした低次元ナノ構造創製の可能性について検討した。以下で、それぞれの総括と課題および今後の展望について述べる。

6-1 1次元ナノテンプレート表面の作製

6-1-1 Si(110)-16×2 単一ドメイン表面の作製

通電方向を制御した dc 通電加熱により表面原子のエレクトロマイグレーション(EM)を起こし、基板全体にわたる 16×2 単一ドメイン構造作製に成功した。

また、比抵抗の異なる Si(110)基板を使用することで、単一ドメイン化における EM の駆動力を検討した。その結果、16×2 単一ドメイン作製時の加熱温度(873 K)において、低比抵抗基板では高比抵抗基板に比べて高い電流密度を示すにもかかわらず、単一ドメイン表面を得るために非常に長時間を要した。一方、この時の電界強度は高比抵抗基板のほうが大きいことから、EM による単一ドメイン化には電流密度よりも印加電圧(電界)が主な駆動力となることが示唆される。

6-1-2 Ge(110)-16×2 単一ドメイン表面の作製

融点付近での高温 Ar⁺スパッタ・アニールと、700 K での長時間通電加熱により、基板全体にわたる 16×2 単一ドメイン化に初めて成功した。その構造は Si(110)-16×2 表面と同様、高さ約 0.2 nm の凹凸構造が約 5 nm の間隔で並んだストライプ構造であった。また、テラス部分を構成する Ge 原子のペンタゴンペアも確認できた。

Ge(110)表面での 16×2 単一ドメイン構造作製の条件は Si(110)表面に比べて非常に厳しく、アニール温度が異なったり、表面に凹凸や不純物が存在したりすると 16×2 や c(8×10)および disordered 構造の混じった表面となる。これは Ge 基板自体の清浄性が Si 基板に比べて悪いためであると考えられ、現時点ではスパッタによる清浄化が不可欠である。しかし、基板の洗浄やウェットエッチングによる前処理を十分行うことができれば、Si(110)のように通電加熱のみでも 16×2 単一ドメイン化が達成できると考えられる。

6-2 16×2 単ドメイン表面をテンプレートとした低次元ナノ構造創製

6-2-1 Si(110)-16×2 単ドメイン表面への有機分子蒸着によるナノ構造創製の検討

Si(110)-16×2 表面へ C₆₀ 分子を少量蒸着した場合、表面温度により吸着位置に有意な差が生じることを明らかにした。室温で蒸着した場合、表面構造に由来するポテンシャル障壁の影響により吸着分子の拡散が阻害される結果、約半数の C₆₀ 分子が upper terrace に吸着した。一方、高温表面では拡散が可能となり、安定吸着サイトである step edge への吸着割合が増加した。しかし、873 K という高温表面へ蒸着した場合でも、上下のテラス部分にはそれぞれ 1 割程度の C₆₀ 分子が吸着したままであった。これは、Si(110)-16×2 構造のテラス部分には、ある程度結合エネルギーの大きい C₆₀ 分子の吸着サイト（準安定吸着サイト）が存在するため、step edge での選択的な吸着が完全には実現できなかったと考えられる。

さらに、高温の Si(110)-16×2 表面へ C₆₀ 分子を蒸着した場合、step edge に吸着した C₆₀ は表面と化学的に結合することが明らかとなった。これらの C₆₀ 分子の吸着位置は、step edge の電子状態を反映した突起状の構造の間であることが明らかとなった。この結果は、step edge の構造や電子状態を決定する手掛かりとなるものである。

一方、CuPc 分子を蒸着した場合、室温では C₆₀ よりも上側のテラスへ吸着する割合が大きかった。また、高温表面へ蒸着した場合も上側のテラスへの吸着割合が高いままであった。これは C₆₀ と CuPc の特性の違い（ドナー材料かアクセプタ材料か）によるものであると考えられる。

6-2-2 Ge(110)-16×2 単ドメイン表面への C₆₀ 分子蒸着によるナノ構造創製の検討

Ge(110)-16×2 単ドメイン表面へ C₆₀ 分子を少量蒸着した場合、室温においてほぼすべての分子が step edge に吸着することが明らかとなった。この結果は、Ge(110)-16×2 表面は Si(110)-16×2 表面に比べて吸着種の表面拡散が容易であり、安定吸着サイトである step edge に沿って吸着種が並びやすいことを示している。

蒸着量を徐々に増加した場合、step edge で C₆₀ 分子が直線状に連なったナノワイヤー状の構造が形成された。このナノワイヤーを形成する C₆₀ 分子の個数は、蒸着量が増加するほど増えていった。この結果は、Ge(110)-16×2 単ドメイン表面が有機分子ナノワイヤー構造創製のテンプレート表面として有効であることを示唆している。

一方、数 ML 程度まで C₆₀ 分子を蒸着すると C₆₀ 同士が結合し、直径 5 nm 程度のグレイン（C₆₀ ポリマー）が形成された。これは、Ge(110)-16×2 表面が C₆₀ ポリマー化の触媒として機能している可能性を示す。

6-3 Si(110)- 16×2 単一ドメイン表面への Ge、Bi 蒸着によるナノ構造創製の検討

表面温度を制御しながら Ge 蒸着を行うことで、直径 10 nm 程度のナノドットが形成された。これらのナノドットは Si(110)表面に直接形成されていると考えられ、従来の WL をともなった SK 成長によるドットとは電子状態が異なる可能性がある。ただし、これらのナノドットが Ge 原子によるものかは、今後検証が必要である。

Bi を数 ML 蒸着後、高温で加熱することで単原子層もしくは2原子層の高さを持った平坦なドットが形成された。これは結晶化した Bi による構造であると考えられる。

6-4 今後の展望

本研究により、Si(110)および Ge(110)- 16×2 単一ドメイン表面の作製条件を確立することができた。 16×2 単一ドメイン表面はナノワイヤーやナノドットなどの低次元ナノ構造創製のテンプレートとして期待でき、本研究によって初めて、 C_{60} 分子が直線的に配列したナノワイヤー構造を作製することに成功した。自己組織化によるナノ構造創製は、ナノテクノロジーの発展を支える重要な技術である。今後、 16×2 単一ドメイン表面をテンプレートとし、さまざまな原子・分子を配列させることで、より有用な機能を持つ新奇ナノ構造創製が期待される。また、水素原子や Bi 原子などで表面を修飾することで、新たなテンプレート構造の創製が期待される。特に Bi 原子は Si 表面のサーファクタントとして働き、常に最表面に浮きあがることで Ge ナノドットの形成を阻害する作用がある。Si(110)- 16×2 表面のように凹凸のある表面でサーファクタントがどのように働くかを調べることは、今後新たなナノ構造を創製する上での重要な課題である。

参考文献



第 1 章

- [1] 江崎 玲於奈 監修, 榊 裕之 編著, *超格子ヘテロ構造デバイス* (工業調査会, 東京, 1988).
- [2] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev. **14**, 61 (1970).
- [3] 末松 安晴, 小林 功朗, *フォトニクス ; 光エレクトロニクスとその進展* (オーム社, 東京, 2007).
- [4] 田中 一宜 監修, 市川 昌和 編著, *アトムテクノロジーへの挑戦* (日経BP社, 東京, 2001).
- [5] Y. Arakawa and A. Yariv, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 1887 (1986).
- [6] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, IEEE J. Quantum Electron. **22**, 1915 (1986).
- [7] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda, R. J. van der Hage, and L. P. Kouwenhoven, Phys. Rev. Lett. **77**, 3613 (1996).
- [8] 電子情報通信学会, 知識ベース 知識の森, S2群 2編 ナノエレクトロニクス,
http://www.ieice-hbkb.org/portal/doc_516.html.
- [9] J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, and W. A. Nordland, Appl. Phys. Lett. **26**, 463 (1975).
- [10] H. Yagi, T. Sano, K. Ohira, D. Plumwongrot, T. Maruyama, A. Haque, S. Tamura, and S. Arai, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 3401 (2004).
- [11] Y. Arakawa and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **40**, 939 (1982).
- [12] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L95 (1985).
- [13] R. F. Service, Science **293**, 782 (2001).
- [14] Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa, J. K. Gimzewski, and M. Aono, J. Am. Chem. Soc. **133**, 8227 (2011).
- [15] 有賀 哲也, 八田 振一郎, 日本物理学会誌 **63**, 178 (2008).
- [16] 鹿児島 誠一 編著, *低次元導体—有機導体の多彩な物理と密度波—* (裳華房, 東京, 2000).
- [17] R. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*. Annual meeting of American Physical Society (1959)
<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [18] 経済産業省, 「ナノテク関連市場規模動向調査 (平成17年度版)」
<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g60703a01j.pdf>.
- [19] E. Bauer, Applications of Surf. Sci. **11–12**, 479 (1982).
- [20] J. T. Robinson, D. A. Walko, D. A. Arms, D. S. Tinberg, P. G. Evans, Y. Cao, J. A. Liddle, A. Rastelli, O. G. Schmidt, and O. D. Dubon, Phys. Rev. Lett. **98**, 106102 (2007).

- [21] M. Kästner and B. Voigtländer, Phys. Rev. Lett. **82**, 2745 (1999).
- [22] N. L. Dias, A. Garg, U. Reddy, J. D. Young, V. B. Verma, R. P. Mirin, and J. J. Coleman, Appl. Phys. Lett. **98**, 141112 (2011).
- [23] T. Sekiguchi, S. Yoshida, and K. M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **95**, 106101 (2005).
- [24] T. Sekiguchi, S. Yoshida, K. M. Itoh, J. Mysliveček, and B. Voigtländer, Appl. Phys. Lett. **90**, 013108 (2007).
- [25] T. Satô, Y. Takeishi, H. Hara, and Y. Okamoto, Phys. Rev. B **4**, 1950 (1971).
- [26] W. Cheng, A. Teramoto, M. Hirayama, S. Sugawa, and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 3110 (2006).
- [27] M. Masahara, Y. Liu, K. Endo, T. Matsukawa, K. Sakamoto, K. Ishii, S. O'uchi, E. Sugimata, H. Yamauchi, and E. Suzuki, Appl. Phys. Lett. **88**, 072103 (2006).
- [28] 齋藤 真澄, 沼田 敏典, 東芝レビュー **65**, 38 (2010).
- [29] F. Jona, IBM J. Res. Dev. **9**, 375 (1965).
- [30] B. Z. Olshanetsky and A. A. Shklyaev, Surf. Sci. **67**, 581 (1977).
- [31] Y. Yamamoto, T. Ichikawa, and S. Ino, Proc. Annual Meeting of the Physical Society of Japan, Fukui p.300 (1980) unpublished.
- [32] Y. Yamamoto, S. Ino, and T. Ichikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L331 (1986).
- [33] T. Ichinokawa, H. Ampo, S. Miura, and A. Tamura, Phys. Rev. B **31**, 5183 (1985).
- [34] H. Ampo, S. Miura, K. Kato, Y. Ohkawa, and A. Tamura, Phys. Rev. B **34**, 2329 (1986).
- [35] E. J. Loenen, D. Dijkkamp, and A. J. Hoeven, J. Microscopy **152**, 487 (1988).
- [36] A. I. Shkrebtii, C. M. Bertoni, R. Del Sole, and B. A. Nesterenko, Surf. Sci. **239**, 227 (1990).
- [37] Y. Yamamoto, Phys. Rev. B **50**, 8534 (1994).
- [38] T. An, M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda, Phys. Rev. B **61**, 3006 (2000).
- [39] N. D. Kim, Y. K. Kim, C.-Y. Park, H. W. Yeom, H. Koh, E. Rotenberg, and J. R. Ahn, Phys. Rev. B **75**, 125309 (2007).
- [40] K. Sakamoto, M. Setvin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2009).
- [41] B. Z. Olshanetsky, S. M. Repinsky, and A. A. Shklyaev, Surf. Sci. **64**, 224 (1977).
- [42] T. Ichikawa, H. Fuji, and A. Sugimoto, Proc. 25th Int. Conf. Phys. Semicond., Osaka 2000 p. 296 (2001).
- [43] 市川禎宏, 表面科学 **26**, 336 (2005).
- [44] I. Toshihiro, Surf. Sci. **544**, 58 (2003).

第 2 章

- [45] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [46] R. Young, J. Ward, and F. Scire, Phys. Rev. Lett. **27**, 922 (1971).
- [47] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- [48] K. Takayanagi, J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films **3**, 1502 (1985).
- [49] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **56**, 1164 (1986).
- [50] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).
- [51] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [52] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [53] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56**, 1972 (1986).
- [54] P. Avouris and R. Wolkow, Phys. Rev. B **39**, 5091 (1989).

第 3 章

- [55] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, and S.-ichi Shamoto, Phys. Rev. B **76**, 153309 (2007).
- [56] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, and S.-ichi Shamoto, Phys. Rev. B **77**, 153305 (2008).
- [57] Y.-N. Yang, E. S. Fu, and E. D. Williams, Surf. Sci. **356**, 101 (1996).
- [58] D. Kandel and E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. **76**, 1114 (1996).
- [59] S. Sakata, A. Umeno, K. Yoshida, and K. Hirakawa, Appl. Phys. Express **3**, 115201 (2010).
- [60] J. M. Zhou, S. Baba, and A. Kinbara, Thin Solid Films **98**, 109 (1982).
- [61] S. Stoyanov, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1 (1991).
- [62] H. Yasunaga and A. Natori, Surf. Sci. Rep. **15**, 205 (1992).
- [63] K. Anno, N. Nakamura, and S. Kono, Surf. Sci. **260**, 53 (1992).
- [64] H. Nishimura, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Surf. Sci. **442**, L1006 (1999).
- [65] M. Degawa, H. Minoda, Y. Tanishiro, and K. Yagi, Surf. Sci. **461**, L528 (2000).
- [66] S. Yoshida, T. Sekiguchi, and K. M. Itoh, Appl. Phys. Lett. **87**, 031903 (2005).
- [67] A. Visikovskiy, S. Mizuno, and H. Tochiara, Surf. Sci. **600**, 189 (2006).
- [68] A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, T. Fauster, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, and F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. **79**, 1608 (2001).
- [69] Y. Yokoyama, A. Sinsarp, H. Asaoka, and M. Sasaki, e-J. Surf. Sci. Nanotech. (submitted).
- [70] S. K. Wang, K. Kita, C. H. Lee, T. Tabata, T. Nishimura, K. Nagashio, and A. Toriumi, J. Appl. Phys. **108**, 054104 (2010).

- [71] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe, and T. Ogino, Appl. Phys. Lett. **76**, 2244 (2000).
 [72] K. Prabhakaran, T. Ogino, R. Hull, J. C. Bean, and L. J. Peticolas, Surf. Sci. **316**, L1031 (1994).

第 4 章

- [73] M. Jałochowski and E. Bauer, Surf. Sci. **480**, 109 (2001).
 [74] Z. He, M. Stevens, D. J. Smith, and P. A. Bennett, Appl. Phys. Lett. **83**, 5292 (2003).
 [75] J. L. McChesney, J. N. Crain, F. J. Himpsel, and R. Bennewitz, Phys. Rev. B **72**, 035446 (2005).
 [76] S. Liang, R. Islam, D. J. Smith, P. A. Bennett, J. R. O'Brien, and B. Taylor, Appl. Phys. Lett. **88**, 113111 (2006).
 [77] Y. Ohira, M. Yoshimura, and K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 1630 (2007).
 [78] A. Visikovskiy, M. Yoshimura, and K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 08JB11 (2009).
 [79] M. Setvín, V. Brázdová, K. Miki, and D. R. Bowler, Phys. Rev. B **82**, 125421 (2010).
 [80] Y. Yokoyama, Y. Yamada, H. Asaoka, and M. Sasaki, J. Phys.: Conf. Ser. (submitted).
 [81] 重川 秀実, 吉村 雅満, 河津 璋 編著, 走査プローブ顕微鏡 (共立出版, 東京, 2009).
 [82] G. Ehrlich and F. G. Hudda, J. Chem. Phys. **44**, 1039 (1966).
 [83] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).
 [84] K. Kyuno and G. Ehrlich, Surf. Sci. **394**, L179 (1997).
 [85] Y. Yamada, S. Yamada, T. Nakayama, M. Sasaki, and T. Tsuru, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08LB06 (2011).
 [86] M. Setvín, V. Brázdová, D. R. Bowler, K. Tomatsu, K. Nakatsuji, F. Komori, and K. Miki, Phys. Rev. B **84**, 115317 (2011).
 [87] S. Ueda, K. Ohno, Y. Noguchi, S. Ishii, and J. Onoe, J. Phys. Chem. B **110**, 22374 (2006).
 [88] M. Feng, J. Zhao, and H. Petek, Science **320**, 359 (2008).
 [89] X. Yao, T. G. Ruskell, R. K. Workman, D. Sarid, and D. Chen, Surf. Sci. **366**, L743 (1996).
 [90] A. Sutoh, Y. Okada, S. Ohta, and M. Kawabe, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1379 (1995).
 [91] J. Gardener, J. H. G. Owen, K. Miki, and S. Heutz, Surf. Sci. **602**, 843 (2008).
 [92] R. Smoluchowski, Phys. Rev. **60**, 661 (1941).
 [93] 小間 篤, 八木 克道, 塚田 捷, 青野 正和 編著, 表面物性工学ハンドブック (丸善, 東京, 1987).
 [94] Y. Yokoyama, A. Sinsarp, Y. Yamada, H. Asaoka and M. Sasaki, Appl. Phys. Express **5**, 025203 (2012).

第 5 章

- [95] G. Medeiros-Ribeiro, *Science* **279**, 353 (1998).
- [96] F. M. Ross, *Science* **286**, 1931 (1999).
- [97] H. Sunamura, N. Usami, Y. Shiraki, and S. Fukatsu, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3024 (1995).
- [98] J. T. Robinson, J. A. Liddle, A. Minor, V. Radmilovic, D. O. Yi, P. A. Greaney, K. N. Long, D. C. Chrzan, and O. D. Dubon, *Nano Lett.* **5**, 2070 (2005).
- [99] S. Gangopadhyay, M. Yoshimura, and K. Ueda, *Nanotechnology* **20**, 475401 (2009).
- [100] T. Sekiguchi, S. Yoshida, Y. Shiren, K. M. Itoh, J. Mysliveček, and B. Voigtländer, *J. Appl. Phys.* **101**, 081702 (2007).
- [101] K. Yoo, Z. Zhang, and J. F. Wendelken, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1232 (2003).
- [102] M. Kawamura, N. Paul, V. Cherepanov, and B. Voigtländer, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096102 (2003).
- [103] J. Mysliveček, F. Dvořák, A. Stróžeka, and B. Voigtländer, *Phys. Rev. B* **81**, 245427 (2010).
- [104] N. Paul, S. Filimonov, V. Cherepanov, M. Çakmak, and B. Voigtländer, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166104 (2007).
- [105] R. Zhachuk and J. Coutinho, *Phys. Rev. B* **84**, 193405 (2011).
- [106] U. Denker, M. Stoffel, and O. G. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 196102 (2003).
- [107] Y. L. Wang, H.-J. Gao, H. M. Guo, S. Wang, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 106101 (2005).
- [108] T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105501 (2004).
- [109] T. Hirahara, G. Bihlmayer, Y. Sakamoto, M. Yamada, H. Miyazaki, S.-ichi Kimura, S. Blügel, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166801 (2011).

研究業績



A. 発表論文

1. Y. Yokoyama, T. Hori, R. Okada, D. Harimoto, C. Sugawara, Y. Yamada, and M. Sasaki
“Associative desorption of adsorbed oxygen promoted by translational energy of incident O₂ molecules”
Surf. Sci. **603**, 2845 (2009).
2. Y. Yokoyama, A. Sinsarp, Y. Yamada, H. Asaoka, and M. Sasaki
“Ordering of C₆₀ on one-dimensional template of single-domain Ge(110)-16 × 2 and Si(110)-16 × 2 surfaces”
Appl. Phys. Express **5**, 025203 (2012).
3. Y. Yamada, C. Sugawara, Y. Satake, Y. Yokoyama, R. Okada, and M. Sasaki, T. Kondo, J. Oh, and J. Nakamura
“He/Ar-atom scattering from molecular monolayers: C₆₀/Pt(111) and grapheme/Pt(111)”
J. Phys.: Condens. Matter **22**, 304010 (2010).
4. Y. Yamada, Y. Satake, K. Watanabe, Y. Yokoyama, R. Okada, and M. Sasaki
“Hydrogen adsorption on electron-doped C₆₀ monolayer on Cu(111) studied by He atom scattering”
Phys. Rev. B **84**, 235425 (2011).
5. Y. Yokoyama, Y. Yamada, H. Asaoka, and M. Sasaki
“Preferential adsorption of C₆₀ molecules to step edges of the Si(110)-16 × 2 single domain surface”
J. Phys.: Conf. Ser. (submitted).
6. Y. Yokoyama, A. Sinsarp, H. Asaoka, and M. Sasaki
“Study on the one-dimensional nanotemplate structure of the Si(110) substrate”
e-J. Surf. Sci. Nanotech. (submitted).

B. 国際学会発表

1. ○Y. Yokoyama, R. Okada, T. Hori, C. Sugawara, and M. Sasaki
“Surface diffusion promoted by translational energy of incident molecules”
4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), (Matsue, Japan, 2008.10).
2. ○Y. Yokoyama, Y. Yamada, H. Asaoka, and M. Sasaki
“Organic monolayers on the Si(110)- 16×2 single domain surface”
18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM-18), (Izu-atagawa, Japan, 2010.12).
3. ○Y. Yokoyama, Y. Yamada, H. Asaoka, and M. Sasaki
“Preferential adsorption of C₆₀ molecules on the Si(110)- 16×2 single domain surface”
15th International Conference on Thin Films (ICTF-15), (Kyoto, Japan, 2011.11).
4. ○Y. Yokoyama, Y. Yamada, H. Asaoka, and M. Sasaki
“Ge deposition on Si(110)- 16×2 single domain surface at various surface temperature”
6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), (Tokyo, Japan, 2011.12).

C. 国内学会発表等

1. 岡田 隆太、○横山 有太、菅原 千尋、佐々木 正洋
“TEAS 法による Pt(111)表面上 O₂ 分子の反応解析(2)”
第 55 回応用物理学関係連合講演会 (2008 年 3 月、千葉、日本大学)
2. ○横山 有太、菅原 千尋、山田 洋一、佐々木 正洋
“ヘリウム原子線散乱を用いた Cu(111)上での C₆₀ 薄膜形成過程の計測”
第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 3 月、茨城、筑波大学)
3. ○菅原 千尋、横山 有太、山田 洋一、佐々木 正洋
“超音速分子線による Cu(111)表面での CH₄ 解離吸着”
第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 年 4 月、茨城、筑波大学)

[研究業績]

4. ○菅原 千尋、横山 有太、岡田 隆太、山田 洋一、佐々木 正洋
“金属表面上メタン解離吸着過程における欠陥の影響”
第 50 回真空に関する連合講演会 (2009 年 11 月、東京、学習院大学)
5. ○横山 有太、山田 洋一、佐々木 正洋
“終端された Si(110)-16×2 単一ドメイン表面上の有機分子薄膜作製”
第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2010 年 3 月、神奈川、東海大学)
6. ○佐竹 勇樹、菅原 千尋、横山 有太、岡田 隆太、山田 洋一、佐々木 正洋
“低エネルギー原子線散乱による有機薄膜の計測”
第 57 回応用物理学関係連合講演会 (2010 年 3 月、神奈川、東海大学)
7. ○横山 有太
“Si(110)-16×2 単一ドメイン表面に関する研究”
日本原子力研究開発機構、量子ビーム応用研究部門交流会 (2010 年 7 月、群馬)
8. ○横山 有太、山田 洋一、朝岡 秀人、佐々木 正洋
“Si(110)-16×2 単一ドメイン表面上の有機分子薄膜形成”
第 30 回表面科学学術講演会
第 51 回真空に関する連合講演会 (2010 年 11 月、大阪、大阪大学)
9. ○佐竹 勇樹、渡邊 研人、横山 有太、岡田 隆太、山田 洋一、佐々木 正洋
“希ガス原子線散乱による C₆₀ 薄膜成長初期過程の計測”
第 30 回表面科学学術講演会
第 51 回真空に関する連合講演会 (2010 年 11 月、大阪、大阪大学)

謝辞



本論文は、筆者が筑波大学大学院数理物質科学研究科に在籍中、独立行政法人日本原子力研究開発機構、量子ビーム応用研究部門、ナノ構造制御研究グループの特別研究生として行った Si(110)表面に関する研究と、筑波大学数理物質科学研究科佐々木・山田研究室で行った Ge(110)表面に関する研究をまとめたものである。本研究を遂行するにあたり、非常に多くの方のご指導、ご協力をいただきました。

筑波大学数理物質科学研究科佐々木正洋教授には、超音速分子線と STM 計測を行う研究環境と、非常に興味深い研究テーマを与えていただくとともに、実験結果を理論的に考察し、常に物事の本質について考えながら研究を行うことの重要性をご教授いただきました。また、論文作成や学会発表等の資料作成にあたり、懇切丁寧なご指導をいただきました。心から感謝いたします。

筑波大学数理物質科学研究科山田洋一助教には、実験装置の使用方法から論文作成まで懇切丁寧なご指導をいただきました。また、研究者としての在り方について非常に多くの事柄を学ばせていただきました。心から感謝いたします。

本論文を作成するにあたり、貴重なご指導をいただきました筑波大学数理物質科学研究科秋本克洋教授、筑波大学数理物質科学研究科末益崇教授に深く感謝いたします。

独立行政法人日本原子力研究開発機構、ナノ構造制御研究グループの社本真一グループリーダーには、特別研究生として受け入れていただき、多くの実験装置を使用できる環境を与えていただいたことを深く感謝いたします。同グループの朝岡秀人博士には、超高真空 STM 装置をはじめとする各種の真空装置を使用させていただくとともに、多くのご指導、ご教授をいただきました。本論文の大部分はこの STM 装置による研究です。また、ご多忙の中副査を務めていただきました。心から感謝いたします。同グループの山崎竜也氏には、装置の取り扱いについてご指導いただくとともに、多くのご助言、ご協力をいただきました。深く感謝いたします。

同グループの山口憲司サブグループリーダー、井川直樹博士、山本和典博士、樹神克明博士、田口富嗣博士、石角元志博士および量子ビーム応用研究部門研究推進室、山本博之研究推進室長代理には、本研究を遂行するにあたり有意義なご指摘やご協力をいただきました。深く感謝いたします。また、富岡美智子氏、野原瑛美氏には事務手続きで非常に多くのご協力をいただきました。深く感謝いたします。

様々な分野の専門家の皆様と一緒に過ごせたことは非常に貴重な経験となりました。この機会を与えていただいた佐々木教授、山田助教には重ねて感謝いたします。

マヒドール大学 Asawin Sinsarp 博士には、STM 研究をともに行っていただくとともに、多くのご助言、ご協力をいただきました。心から感謝いたします。

[謝辞]

独立行政法人物質・材料研究機構および筑波大学数理物質科学研究科三木一司教授には、本研究の遂行にあたり大変貴重なご助言、ご協力をいただきました。心から感謝いたします。

筑波大学数理物質科学研究科佐々木・山田研究室の先輩として、非常に多くのご指導、ご助言をいただきました岡田隆太氏（日本原子力研究開発機構）、堀剛氏（新光電気工業株式会社）、張本大起氏（中部電力株式会社）、才田守彦博士（イデアルスター株式会社）、久保井宗一氏（株式会社東芝）、板垣佑介氏（株式会社東芝）、足達功太郎氏（大日本印刷株式会社）、尾形悟史氏（ナレッジウェア株式会社）、志村匡史氏（セイコーエプソン株式会社）に深く感謝いたします。

菅原千尋君（日立電線株式会社）、佐竹勇樹君（数理物質科学研究科）、渡邊研人君（数理物質科学研究科）、七辺寛幸君（応用理工学類）には、私の拙い指導についてきていただき、多くのご助言、ご協力をいただきました。一緒に研究を行った時間は短いものでしたが、非常に楽しく研究を行うことができました。特に佐竹勇樹君には、研究室の取りまとめとして非常に多くのご苦勞をおかけしました。心から感謝いたします。

長島真也君（トヨタ自動車株式会社）、Amiza Binti Mahmud さん(MEDIPRO)とは、研究室の同期としてともに励ましあい、切磋琢磨して研究を行いました。おかげでとても有意義な研究生活を送ることができました。深く感謝いたします。

佐々木・山田研究室の今村元泰氏（産業技術総合研究所）、松井暁子氏（研究員）、樋口敏春氏（研究員）、加藤恵介君（スタンレー電気株式会社）、野村亮介君（NTT データ）、藤田瞬君（日産化学）、鶴見裕樹君（京セラミタ）、中山拓人君（数理物質科学研究科）、山田俊太郎君（数理物質科学研究科）、田中健君（数理物質科学研究科）、矢野雅大君（数理物質科学研究科）、山田啓吾君（数理物質科学研究科）、山口晃寛君（応用理工学類）、松野寛士君（応用理工学類）、遠藤俊宏君（応用理工学類）には、研究だけでなく、研究室生活の様々な面でご協力いただきました。深く感謝いたします。

また、大学入学以来の友人である高橋徹君（システム情報工学研究科）、本田総一郎君（中部電力株式会社）とは、お互いに切磋琢磨し、研究に励んできました。また、私生活においても大変お世話になりました。お二人のおかげで大変楽しい時間を過ごさせていただきました。心から感謝いたします。

最後に、すべての面において支えていただき、温かく見守っていただきました両親、弟、祖母に心から感謝いたします。

2012 年 2 月
横山 有太