

# Si(111)7×7 表面へ吸着した原子状金属粒子の STM 観察

木原 亮太<sup>a)</sup>・中吉 高平<sup>b)</sup>・横谷 篤至<sup>c)</sup>

## STM Observation of the Atomic Metal Particles Adsorbed on Si(111)7×7 Surface

Ryota KIHARA, Kohei NAKAYOSHI, Atsushi YOKOTANI

### Abstract

Recently, it has become very important to obtain knowledge about interactions between substrates and deposited materials in an atomic scale. In this study, we focused on the interaction between Si substrates and Mn particles, which is thought to be important for the fabrication of diluted magnetic semiconductors in which the ferromagnetic atoms are dispersed in the crystalline semiconductor lattice. A sample were prepared by depositing the Mn particles onto a cleaned Si(111) substrate by the PLD method and the observation was performed with a scanning tunneling microscope (STM). First, we have observed size and shape of the adsorbed particles at room temperature. Next, we observed the change of the STM image at elevated temperature up to 200°C. In this paper, we have discussed about the structure of clustered Mn particles on Si(111) substrate by comparing the result with Au particles.

**Keywords:** STM, PLD, Diluted magnetic semiconductor, Adsorption, Mn, Au

### 1. はじめに

日本の半導体産業は 1980 年代には品質の高さと価格の安さが評価され、1990 年代までは、世界で大きなシェアを占めていたが、2008 年のリーマン・ショック以降、韓国企業には価格競争で押され、米国企業には高付加価値製品で突き放されている。最近の太陽電池の高効率化においても、日本もトップ争いをしているものの特に革新的なブレイクスルーにつながっておらず、太陽電池のブームもそう長くは続かないと予想されている。今後の日本の半導体産業が生き残る為には、後発の国々に簡単に追いつくことのできない今まで以上に高度な技術が必要とされている。これからも電子機器に必要な DRAM や LSI の更なる小型化、高集積化は進むと予想されており、微細化技術は、まだまだ我が国の重要な開発項目である。そのような状況下で、これまでにない新しい半導体素子の開発が重要となっており、たとえば、原子スケールの製造技術を駆使して母材となる半導体結晶格子中に磁性原子を分散させた希薄磁性半導体に注目されている。希薄磁性半導体は、半導体としての光学的・電気的な性質とともに、磁気的な性質も備えている新タイプの半導体である。現在、バンドギャップが広いほど強磁性転移温度(キュリー温度)が高いと予想<sup>2)</sup>されているため、1.4 eV のバンドギャップを持つ GaAs をベースに Mn をドーブした(Ga,Mn)As が主に研究されてい

る。しかし、実際に作製された膜ではキュリー温度が予想を約 100°C も下回っていた<sup>3)</sup>。結局のところまだまだ、希薄磁性半導体の構造転移のメカニズムはよくわからないことが多い。最近では、バンドギャップが広くないが、GaAs より一般的に半導体に用いられる Si を利用して Mn がどのように半導体格子の中に組み込まれていくのかを調べようとする動きもある。本研究もその一つであり Si と Mn の相互作用に着目した。材料供給の方法として Pulsed Laser Deposition (PLD)法を選んだ。この方法は原子レベルでの材料供給が可能といった特徴や基板温度を自由に選べる、ターゲット雰囲気を自由に選べるなどの特徴を持ち、比較的簡便な方法である。本研究では、Mn を用い、Si 清浄表面上への吸着及び Si 表面での挙動について原子スケールで理解する目的で走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)を用いて観察した。

### 2. 実験装置と方法

本実験では、3 体のステンレス製超高真空チャンバーに、STM を装備した分析装置を使用した。図 1 に実験装置の概略図を示す。チャンバー内の真空度は約  $10^{-8}$  Pa 以下に保った。基板には Si(111)を用い、Si(111)の清浄化には高温フラッシング法を用いた。その後、PLD 法によって Si 基板表面に粒子を吸着させることによりサンプルを作製した。PLD 法ではレーザー光源に Nd:YAG レーザー(波長: 532 nm)を用い、ターゲットと基板間の距離 20 mm、レーザー強度を 0.1 mJ/pulse、1~8 shots でサンプルを作製した。

a)電気電子工学専攻大学院生

b)電気電子工学科学部生

c)電子物理工学科教授

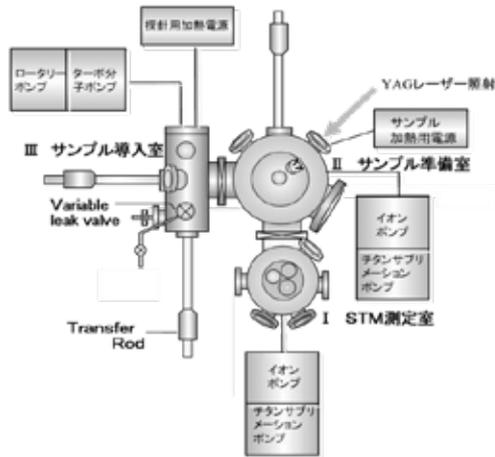


図1 実験装置概略図.

ターゲットには Mn、その後、室温において、各粒子の吸着サイト、形状を調べ、さらに、サンプルに直接通電することで 200℃まで段階的に加熱し、表面がどのように変化していくか観察した。比較の為に同様の実験を Au、C60 を用いて行った。

### 3. 実験結果および考察

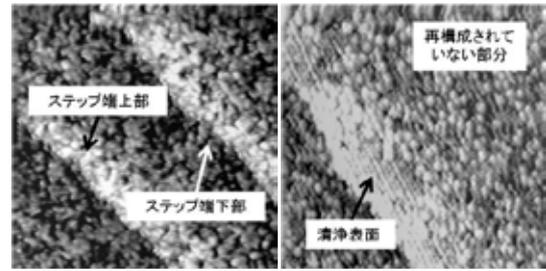
#### 3.1 Si (111) 清浄表面の準備

##### 3.1.1 温度の影響

Mn 吸着実験に先立って Si(111) 清浄表面が安定に得られる条件を探した。まず、フラッシングの温度の最適値を検討した。オフアングル  $0.67^\circ$  の Si(111) を用いて高温フラッシングした結果を図 2(a) から (d) に示す。1080℃、1100℃で行った (b)、(c) の場合のみステップ端上部に  $7 \times 7$  格子が確認できた。温度が低いと再構成されない。また、温度が高すぎても  $7 \times 7$  格子は観察されなかった。高温フラッシング法では、昇温により原子を再配列させるので、温度が低すぎれば当然そのような再配置は起こらない。しかし、高くしすぎて融点に近づけすぎると、液体のような固体としての性質が弱まり、乱雑な構造をとりやすくなるので再配列させにくくなる。従って固体として配列する性質が色濃く残り、なおかつ原子が動く最適温度で行う必要がある。本研究の実験環境では、1080℃のフラッシング温度が最適であることが分かった。以降の実験はすべて 1080℃で行った。上述のように清浄表面はステップ端近傍にしか形成されていないことから、再構成はステップ端近傍から形成され始め、ステップ端下部では清浄表面が形成されにくいと考えられる。

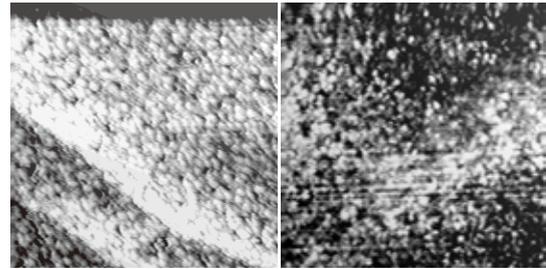
##### 3.1.2 オフアングルの検討

次にオフアングルの許容性についての検討を行った。オフアングル  $0.14^\circ$  と  $0.04^\circ$  のサンプルを用いて同様の実験を行い、それぞれのオフアングルでの 1 枚の画像視野に対する清浄表面の面積比をまとめた。その結果を表 1 に示す。オフアングルの小さい、つまりテラス部の広いサンプ



(a) 1040℃

(b) 1080℃



(c) 1100℃

(d) 1140℃

測定範囲(40 nm×40 nm)

図2 フラッシング温度毎の Si 表面(オフアングル  $0.67^\circ$  ) .

表 1 それぞれのオフアングルでの清浄表面の比率.

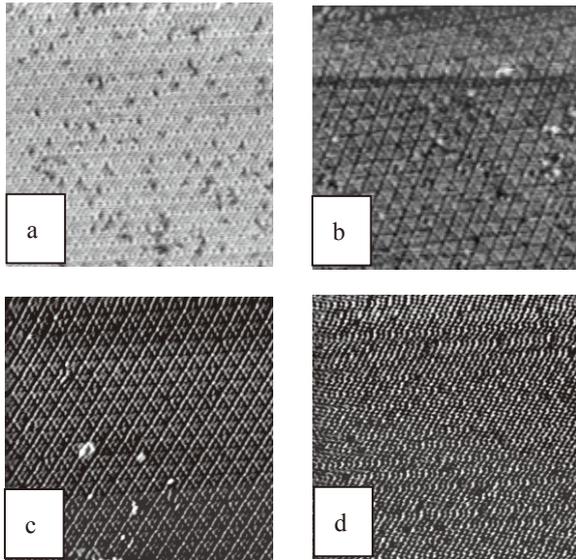
サンプル	$\pm 0.67^\circ$	$\pm 0.14^\circ$	$\pm 0.04^\circ$
清浄面の比率[%]	$1.3 \pm 0.6$	$56.3 \pm 10.2$	$84 \pm 2.6$

ル程、広い範囲で清浄表面が形成されることがわかった。1 枚の視野(250 nm×250 nm)から 40 nm×40 nm がすべて清浄表面の画像を 4~5 枚取得する場合は約 60% 前後の清浄表面が必要である。よって、以後の実験は必要な面積の清浄表面が形成されたオフアングル  $0.14^\circ$ 、 $0.04^\circ$  のサンプルを用いて実験を行った。1080℃~1085℃で 1~2 秒を 10 回、ラスト 1 回のみ 2~3 秒として行った清浄表面の画像を図 3(a) に示す。

##### 3.1.3 フラッシング時間の最適化

最適なフラッシング温度とオフアングルを見い出すことができ安定して図 3(a) のような広い清浄表面を形成できるようになった。しかし、図 3(a) をみると全体的には広く平坦な面となっているが、穴が開いたような欠陥が見られた。そこで、この部分は原子が十分動けずに埋められないで残ったと考え、フラッシング時の高温持続時間について検討をおこなった。フラッシングのラスト 1 回のみを調整し、最適な条件を見つけることにした。まず、ラストのフラッシング時間を 1~2 秒に短縮して行った。この時の画像を図 3(b) に示す。画像をみると、欠陥は少なくすることができたが、付着物のような粒子が見られるようになった。次に、この付着物は時間を短縮したために見られるようになったので、それを飛ばすために 2~3 秒の時間は必要であるが、それではまた欠陥ができてしまう。そこで次に、欠

陥の発生を抑えつつ、長時間高温状態を保てるようにラスト 1 回の温度を 1070°C~1075°C に下げて行った。この時の画像を図 3(c) に示す。画像をみると欠陥はなくなることができたが、まだ付着物が見られた。そこで、その状態のまま、付着物を減らすために時間を 3~4 秒に長くしてフラッシングを行った。この時の画像を図 3(d) に示す。画像を見ると欠陥もなく、付着物も無いことが分かった。これを現状でのベストなフラッシング条件として、以後の実験を行った。

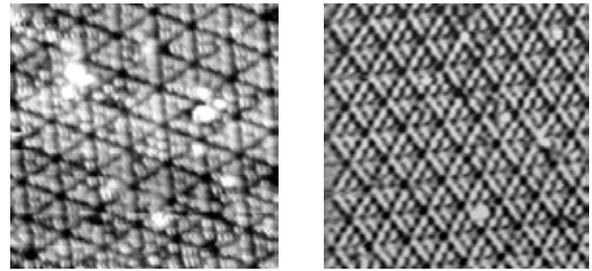


測定範囲(40 nm × 40 nm)

図 3 ラストのフラッシング条件毎の STM 画像。  
(a)1080°C~1085°C 2~3 秒,(b)1080°C~1085°C 1~2 秒,  
(c)1070°C~1075°C 2~3 秒,(d)1070°C~1075°C 3~4 秒。

### 3.2 粒子吸着サイト

Mn 粒子を吸着させた Si 表面の STM 画像を図 4(a)~(b) に示す。図 5 に Si(111)DAS モデルを示す。吸着した粒子を DAS モデルと比較しながら調べてみると 4 通りのサイトのみにしか吸着しないということがわかった。Half unit cell の中心付近の吸着サイトを Site A、センターアダトムの吸着サイトを Site B、コーナーアダトムの吸着サイトを Site C、センターアダトムとコーナーアダトムの中心付近の吸着サイトを Site D と呼ぶこととした。比較の為に図 4(a) に示されるような Au に対する STM 像を取得し、同様の分析を行い表 2 にまとめた。表 2 にそれぞれの吸着サイトごとの吸着確率を求めた結果を示す。表 2 をみると、どちらの粒子もアダトム上である Site B、Site C に多く吸着していることが分かる。これは、Mn 粒子、Au 粒子ともに未結合手を持っているので、同じく未結合手があるアダトム上と互いに未結合手を出し合って結合していると考えられる。



(a)Mn 粒子

(b)Au 粒子

測定範囲(20 nm × 20 nm)

図 4 粒子吸着表面。

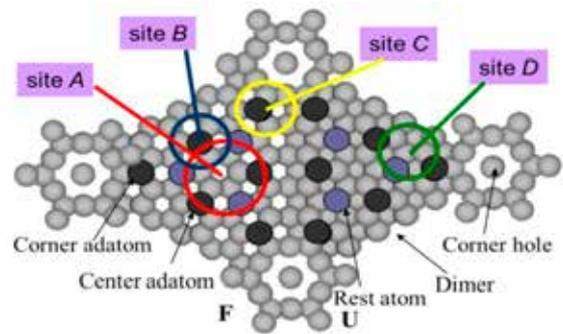


図 5 DAS モデル上における Mn 粒子吸着位置。

表 2 粒子の吸着確率。

	Site A[%]	Site B[%]	Site C[%]	Site D[%]
Mn	15 ± 10	36 ± 13	35 ± 15	14 ± 4.3
Au	9 ± 5.5	42 ± 6.6	32 ± 8.7	17 ± 8.3

### 3.3 吸着粒子の形状

前節で述べたように吸着サイトに変化はなかったため、次に粒子形状で比較した。Mn 粒子も Au 粒子も形状に着目すると、単原子だけでなく、楕円形のようなものから、サイズが明らかに大きいものなどいくつかのパターンがあることが分かった。そこで、その形状が基板の影響によるものなのか、粒子の性質によるものなのかを推察するために Mn の体心立方構造(bcc)と Au の面心立方構造(fcc)を考慮して、原子 1~5 個までの粒子からモデル図を作成した。表 3 にそのモデル図を示す。内塗りした円は原子間距離から求められている原子サイズである。STM では理論的に示されている原子サイズより 2~3 倍大きく観察されることが過去の研究<sup>4)</sup>から分かっており、そのサイズを点線で示した。複数の原子の場合、この点線が重なって実線で示したサイズで見えていると思われる。ここで、原子 1 個の場合は体心と面心で違いがないので fb①と呼ぶこととした。同様に原子 2 個の場合は fb②と呼ぶこととした。体心立方構造で原子 3 個の場合は b③と呼ぶこととした。面心立方構造で原子 3 個の場合と、4 個目が上に吸着した場合とサイズでは差がないので f③④と呼ぶこととした。同様に体心立方構造で原子 4 個の場合と 5 個とサイズ

では違いがないので b④⑤、面心立方構造で原子 4 個の場合と 5 個とのサイズでは差がないので f④⑤と呼ぶこととした。このモデル図と本研究で見られた粒子を比較して分類を行った。画像は Mn 粒子のものである。ただし、この分類では f③④と b④⑤は明らかに構造が違うものの、今回の測定では測定精度上判別できないため、同じサイズのものとして分類した。表 4 をみると Mn においては面心立方構造である f④⑤が少なく、Au においては体心立方構造である b③が少なくなることが分かった。このことから、複数原子からなる吸着粒子はもとの結晶構造を反映していると考えられる。したがって、今回サイズが似ていて画像から判別できなかった b④⑤と f③④のサイズの粒子についても、Mn の場合は b④⑤、Au の場合は f③④の構造をしている可能性が高いと思われる。

表 3 推定モデル図。

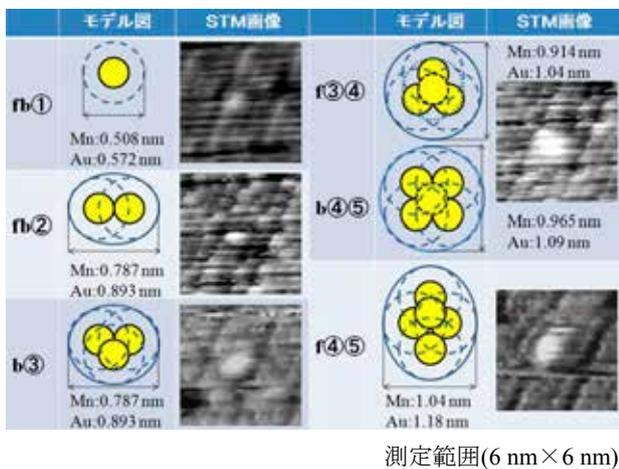


表 4 Mn 粒子と Au 粒子の観測頻度。

	Mn[%]	Au[%]
fb①	52±14	62±8.9
fb②	35±17	23±4.9
b③	4.0±4.2	3.0±2.1
b④⑤	6.0±4.6	6.0±3.3
f③④	6.0±4.6	6.0±3.3
f④⑤	3.0±0.7	6.0±3.1

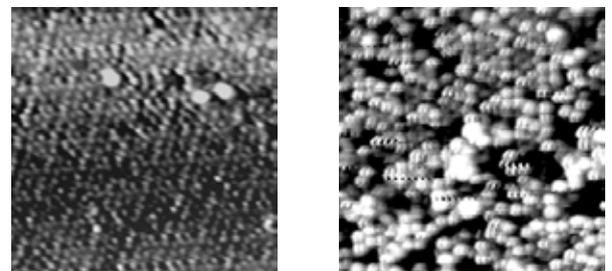
### 3.4 加熱による変化

文献 5) では Mn 粒子が欠陥を形成する過程は、まず加熱により、吸着位置を変えずに、格子振動で隣の Si 粒子に近づき、Si 粒子と未結合手を出し合い、化学結合し基板には欠陥が形成され、Mn 粒子はサイズが大きくなったのだと推察されている。すなわち、加熱により Mn 粒子のサイズが大きくなるのは、Mn の未結合手と Si 粒子の未結合手が化学的に結合してはぎとることでサイズを大きくす

るのだと考えられる。そこで本研究では比較の為に化学結合のしにくい Au 粒子が吸着した表面を加熱した。図 5(a) に Au 粒子が吸着した表面を 200°C まで加熱した画像を示す。表 5 に粒子毎の加熱した吸着表面 12 nm×12 nm で 3 枚の画像上での欠陥数を示す。Au 吸着表面の欠陥数を見ると変化は見られなかった。図 5(b) に文献 5) より引用した Mn 吸着表面を 200°C まで加熱した画像を示す。Mn の性質を整理すると、粒子は 0.7 nm を境に 2 群の分布に分かれており、温度が高くなると 0.5 nm から 0.6 nm の粒子が減り 0.8 nm から 0.9 nm が多く含まれるようになっており、加熱による吸着サイトと粒子数の大きな変化はないことがすでに分かっている<sup>9)</sup>。ここで、これらの画像を比較してみると、Au 粒子吸着表面を 200°C まで加熱しても欠陥は形成されていないのに対し、Mn 粒子吸着表面のみ Si 基板の欠陥が形成されている。さらに比較の為に未結合手を持たない分子状の C<sub>60</sub> 粒子を吸着させ、同様に加熱する実験を行った結果を文献 5) から引用した Mn の結果とともに表 5 にまとめた。表 5 を見ると Au と同様、欠陥は増えていないことが分かった。このことから、明らかに Mn が吸着した基板のみ、欠陥が増えていることが分かった。このことから、文献 5) において推察された Mn の加熱による欠陥の生成過程に関してある程度の妥当性を確認することができた。

表 5 Mn 及び Au、C<sub>60</sub> が吸着した表面の欠陥。

	RT	75°C	150°C	200°C
Mn	28	53	142	135
Au	34	35	41	43
C <sub>60</sub>	42	—	—	40



(a) Au 粒子吸着表面

(b) Mn 粒子吸着表面

(測定範囲: 20 nm×20 nm)

図 5 200°C まで加熱した STM 画像。

## 4. まとめ

本研究では、PLD 法により基板表面へ粒子を吸着させ、粒子の形状を STM を用いて観察した。また、加熱するこ

とによって吸着した粒子と基板がどう変化するかを STM を用いて原子スケールで観察した。以下に、その成果についてまとめる。

- 清浄表面のでき方では、Si(111)のオフアングルの違いにより、清浄表面の形成される範囲がことなり、オフアングルが小さい程、清浄表面の割合が大きくなる。
- フラッシングのラスト 1 回は通常より少し温度を下げ、高温時間を長くすることで表面の欠陥や付着物を減らせる。
- 室温での Mn 粒子と Au 粒子の吸着サイトは、4 通りのサイトのみ吸着し、アドアトム上のサイトに吸着しやすい。
- Si(111)表面上で複数原子からなる吸着粒子はそれぞれの結晶構造を反映している。
- 化学反応のしにくい Au や未結合手のない C<sub>60</sub> で 200°C まで加熱する実験を行ったが、基板表面に欠陥は生成されなかった。
- 約 200°C の加熱により Mn 粒子と Si 粒子が結合し、サイズを大きくする化学反応が開始され、それに伴って Si 基板表面に欠陥を形成するという推察の妥当性が確認できた。

## 参考文献

- 1) 国際半導体ロードマップ委員会: International Technology Roadmap for Semiconductor 2011 Edition, pp.92-104
- 2) Tomasz Dietl: “Spintronics And Ferromagnetism In Wide-Band-Gap Semiconductors”
- 3) K.KANDO, R.SHIODA, T.HAYASHI, M.TANAKA, A.TWARDOWSKI: “Crystallographic and Electronic Structures of III-V Based Diluted Magnetic Semiconductor Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As”,電子技術総合研究所彙報, Vol.63, pp.29-35, 1999.
- 4) Y.OKAZAKI, A.YOKOTANI: “Observation of the Initial Stage Thin Film Formation Process by PLD Method”,宮崎大学工学紀要, No.39,pp.173-178, 2010.
- 5) T.UNO, R.KIHARA, A.YOKOTANI: “Observation of the Initial Stage of Si-Mn Thin Film Formation Process By PLD Method”,宮崎大学工学部紀要, No.42, pp.35-39, 2013.