



PLD法によって付着させたSi(111)-清浄表面上の金原子のSTM観察

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2021-10-18 キーワード (Ja): キーワード (En): STM, PLD, Si(111)-7×7, Adsorption, Au/Si, Au thin film 作成者: 高田, 大河, 田中, 芳樹, 永崎, 誠人, 亀山, 晃弘, 甲藤, 正人, 横谷, 篤至, Takata, Taiga, Tanaka, Yoshiki, Nagasaki, Makoto メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/00010265

PLD 法によって付着させた Si(111)-清浄表面上の金原子の STM 観察

高田 大河^{a)}・田中 芳樹^{a)}・永崎 誠人^{b)}・亀山 晃弘^{c)}・甲藤 正人^{d)}・横谷 篤至^{e)}

STM Observation of Au Particles Adsorbed on Si(111)- Clean Surface by PLD Method

Taiga TAKATA, Yoshiki TANAKA, Makoto NAGASAKI,
Akihiro KAMEYAMA, Masahito KATTO, Atsushi YOKOTANI

Abstract

To obtain important information for fabricating atomic-scale Au thin films that are used for biosensors, we have examined the flushing temperature for forming the Si(111) clean surface and observed the morphology of Au particles adsorbed by Pulsed Laser Deposition method on a Si(111)-7×7 surface by STM, which is supposed to be the initial stage of Au atomistic thin film formation. As the result of this study, it was found that flushing temperature must be controlled within 5°C and we can fix the flushing requirement by STM images. Besides, we have estimated that Au particles are adsorbed on the position which is about 0.21 ± 0.03 nm away from the center of Si adatom.

Keywords: STM, PLD, Si(111)-7×7, Adsorption, Au/Si, Au thin film

1. はじめに

近年、半導体デバイス、光ディスク、バイオセンサーといった電子部品では金属薄膜が利用されている。特に表面プラズモン共鳴分光法を応用したバイオセンサーには、数 10 nm 前後の Au 薄膜が使用されているが、1~2 nm の凹凸ですら、測定のばらつきにつながってしまうという問題点がある。これゆえ、原子スケールで平坦な Au 薄膜が必要となり¹⁾²⁾、このような薄膜を作製する技術が求められている。また、超薄膜作製には、薄膜の原子と基板原子の直接の結合を理解することが重要となる。

我々は、原子スケールで平坦な Au 超薄膜作製に役立つ情報として、その成膜の初期過程、成長プロセスなどを理解するため Si(111)清浄表面を用い、パルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition : PLD)

法、超高真空走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM) を組み合わせることで研究を行ってきた^{3)~6)}。STM を用いて原子レベルで観察するためには、基板となる Si(111)清浄表面も原子スケールで平坦で、なおかつ構造がよく分かった状態しておかなければならない。また、実験においては、Si(111)清浄表面は高温フラッシング法によって得られるが、高温フラッシング法による Si(111)清浄表面形成の温度範囲は狭く、使用する装置やサンプル形状などによって最適温度が変わるため、例えば夏と冬では温度条件を変えるなど、オペレーターの経験や技量に頼る部分が多く、装置ごとの最適条件を見つけるための条件出しを経験的に行わなければならない。

そこで、本研究では、STM による Au 粒子の観察に必要な、Si(111)清浄表面の形成条件を見出すこと、また、Au 粒子による膜状クラスターの構造解析を行い、Au 超薄膜の作製に向けた有益な情報を得ることを目的とし、実験を行った。

a)工学専攻エネルギー系コース(C) 大学院生

b)電子物理工学科 学部生

c)電子物理工学科 助教

d)産学・地域連携センター 准教授

e)電子物理工学科 教授

2. 実験装置

図 1. に本実験で用いた STM 装置 (USM-802、ユニソク) の構成図を示す。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。チャンバー内の真空度は、各種真空ポンプを用い、約 10^{-10} Torr (10^{-8} Pa) 以下に保った。基板には Si(111)を用い、Si(111)基板の清浄表面化のために測定準備室では、サンプルホルダーに通電加熱用端子を取り付けた。

3. 実験方法

3.1 Si(111)清浄表面の形成条件の検討

本実験では、高温フラッシング法により、Si(111)清浄表面を得ているが、清浄表面化のための温度範囲が狭く、サンプル形状などにより最適温度が変わったりしてしまうため、清浄表面を安定に形成するための条件を見出す必要がある。そこで、フラッシング温度を、1040~1090 °C まで 5 °C 間隔で変化させ、フラッシング後の基板表面を STM で観察し、フラッシング温度による、表面形態の比較を行った。

3.2 清浄表面上の Au 粒子の観察

Si(111)清浄表面を得た基板に、PLD 法により、ターゲット (Au) を吸着させたサンプル表面の STM 画像から吸着粒子の観察を行い、粒子の吸着位置や構造の解析を行った。今回、観察と解析を行ったサンプルは、レーザー光に Nd:YAG レーザー (Tempest, New Wave Research) の第二高調波 (波長: 532 nm)、パルスパワーをターゲットのアブレーション閾値直上の 0.20 mJ / Pulse、ショット数を 10 shots、基板-ターゲット間距離を 20 mm とし、作製したものであった。

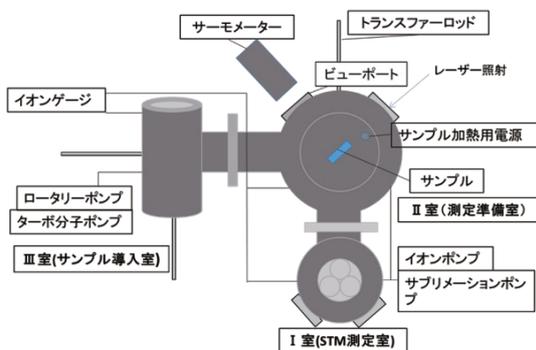


図 1. STM 装置構成図

4. 実験結果・考察

4.1 Si(111)清浄表面の形成条件の検討

図 2. に今回撮影したフラッシング後の STM 画像で比較したものを示す。今回得られた画像では、大きく 3 つに分類でき、最適温度に近く、広く清浄表面ができたもの、これより高すぎる温度で大きな粒状に見えたもの、逆に低すぎる温度で全体的に不鮮明に見えたものに分類できた。本研究では、これ等をそれぞれ、○▲■と表すことにした。また、得られた画像の中には、これ等の中間的なものも見られたのでそれは、△□で表すことにした。

ここで、フラッシング温度に着目すると、フラッシング温度 1050 °C で得られていた清浄表面が、別のシリーズでは、不鮮明の画像が撮れてしまうことから、これらの一連の傾向があったにもかかわらず、一か月程度の時期やサンプル交換などにおける変化 (シリーズ) によって、最適温度におけるサーモメーターの指示値がシリーズによって変わってしまっており、最適なフラッシング温度の特定が難しいことが分かった。

また、これとは別に室温に関しての相関性も調べたが相関性は見られなかった。これは、1000 °C 近いものを 1 °C という高分解能で、1 秒という短い時間で測定した値であったため、絶対値の精度を上げることが難しいことに原因があると考えられる。

そこで、清浄表面が観察される温度の真の値は同じであると仮定して、一つのシリーズでは温度の相対値は信頼できるとして、フラッシング温度からどれだけずれてもよいかを調べた。それを図 3 に示す。図 3. では、過去から蓄積してあるデータをまとめたもので、2013~2020 年のデータをまとめたものである。また、ここで使った記号は図 2 で用いた温度が高すぎた場合、低すぎた場合を示したものである。

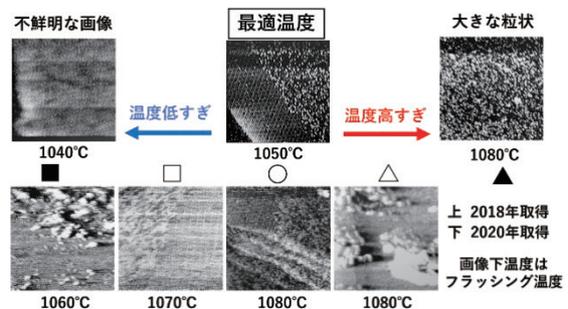


図 2. STM 画像の比較

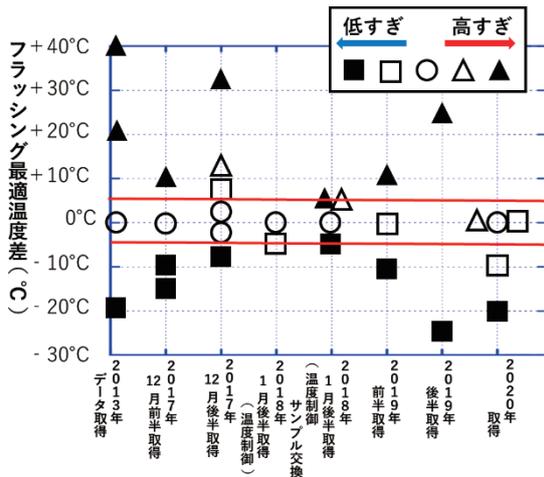


図 3. フラッシング温度まとめ

今回、どの一つのシリーズでも相対的な温度(▲、△、○、□、■の位置関係)は概ね信頼できることが分かった。また、赤い範囲で示す部分で概ね白い記号が入っており、確実に清浄表面を得るためには、±5°C以内の範囲で温度制御する必要があることが分かった。

しかしながら、相対的に、画像の特徴を捉えながら、フラッシング温度を変えることで、闇雲にフラッシング温度を変えるより、比較的簡単に清浄表面が得られるのではないかと考えられる。

4.2 清浄表面上の Au 粒子の観察

図 4. に PLD 法によって Si(111)清浄表面に吸着させた Au 粒子の STM 画像を示す。清浄表面と比べて、明るく映っているのが Au 粒子であり、それは原子 21 個で構成されており、概ね、六角形の形をしている様子が分かった。今回、バイオセンサーなどに用いられる原子レベルの平坦な薄膜の形成

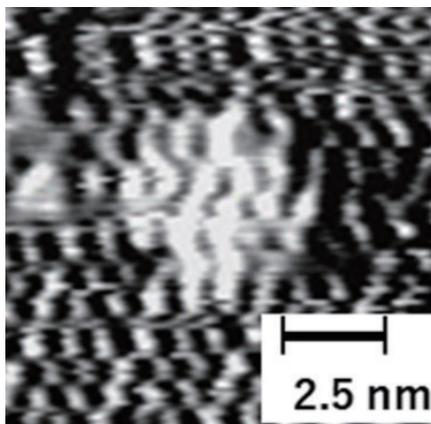


図 4. Au クラスターの STM 画像

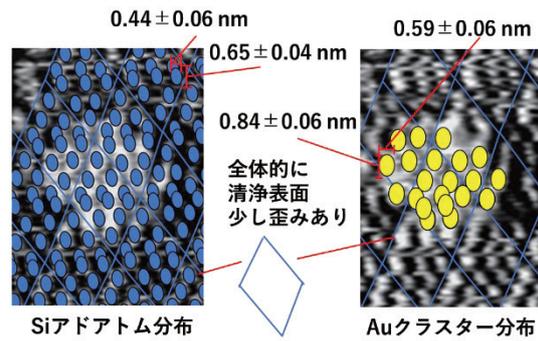


図 5. Si アドアトム、Au クラスター分布図

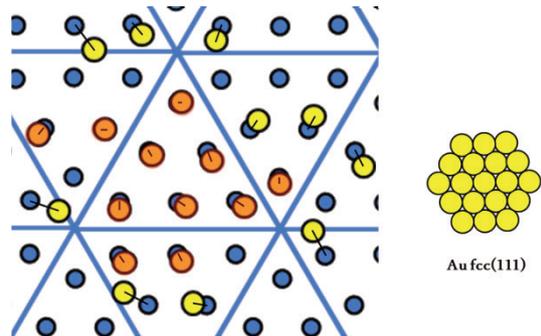


図 6. 補正後の Au 吸着位置と Au fcc(111)稠密面

初期段階はこのクラスターのようなものであると考え、このクラスターの構造について検討、解析を行った。図 5. に Si アドアトムと Au クラスターを構成する Au 粒子をそれぞれ模式的にトレースしたものを示す。

ここで Si(111)-7×7 のユニットセルは青色の線で描いており、Si アドアトムと Au 粒子はそれぞれ確認できた粒子の大きさの平均でプロットした。Si(111)-7×7 は多少歪んで撮影されているのに対し、Si アドアトムが縦 0.65±0.04 nm 横 0.44±0.06 nm 程度で Au 粒子が縦 0.84±0.06 nm 横 0.59±0.06 nm で観察されており、Si アドアトム、Au 粒子はともに、縦が横の 1.5 倍程度の楕円形で観察されていることが分かった。これは測定に用いた STM の探針の先が製造過程や、探針移動の際に少しだけぶつけてしまい、原子レベルで測定に影響が出ない程度に楕円形になってしまっていることから、STM 測定の際に縦に対して広い範囲でトンネル電流を検知してしまったのではないかと考えられる。

そこで、画像上でこれらの補正を行って、Si アドアトムと Au 粒子の位置関係をできるだけ正確に見積もった。その補正は、まず STM 画像上の Si(111)-7×7 のコーナーホールの場所を見積り、コ

一ナーホール間を結んでひし形を作った。しかしこのひし形は、本来正三角形の二つでできているはずなので、図5.のSi(111)-7×7のユニットセルのひずみを、本来正三角形の二つをもとに補正を行った。また、STM画像上ではSiアドアトムとAu粒子が楕円形に見えるので、SiとAuの元々の原子の大きさに戻し、楕円の中心に位置するように補正を行った。その図を図6.に示す。

図6には補正後のAu吸着位置に金fcc(111)面の稠密面の原子の並び方を併せて示す。ここで、数あるAu吸着粒子の内、アドアトムからの吸着粒子のずれが中央値からずれていないものを橙色、ずれているものを黄色でプロットした。

今回、Auの吸着はfcc(111)面の稠密面の原子の並び方とは全く異なった構造をとっており、むしろSiのアドアトムの配置に従って並んでいるように観察できた。また、Au原子はSiアドアトムの真上に吸着するわけではなく、多少いろいろな方向にずれた位置に存在していることも分かった。そのずれ量を測定した結果、 0.15 ± 0.02 nmとなり、Siアドアトムの直上から 30° 程度ずれた位置に吸着していることが分かった。またその中でもAuクラスターの中央部はしっかりSiアドアトム上の上の、外側に位置するAu粒子がSiアドアトムからより大きくずれている傾向にあることが分かった。これはAu fcc(111)構造の原子間距離はSiアドアトムのピッチとまったく異なるため、最も外側のAu粒子はSiアドアトム上で安定せず、中央付近のAu粒子よりAu fcc(111)構造をとりたがるのではないかと考えられる。

また、Auクラスターの外側のAu粒子のほうが中心付近のAu粒子よりもSiアドアトムとのずれが大きかったことについて、外側に位置するAu粒子の中でもクラスターの中心にずれているものや外側にずれているものが存在し、規則性はないと考えられる。しかし、今回は1つのAuクラスターのみで解析を行ったため、より多くのクラスターの解析が必要である。

5. 結論

本研究では、STMによるAu粒子の観察に必要な、Si(111)清浄表面の形成条件を見出すこと、また、STM画像より、Au粒子の膜状クラスターの構造解析を行い、Au超薄膜の作製に向けた有益な情報を得ることを目的とし、実験を行った。

清浄表面の形成条件の検討の結果、 5°C 程度の非常に狭い温度でしか清浄表面が形成できないことが分かった。また、相対的にフラッシング温度を変えることで比較的簡単に清浄表面が得られることが分かった。

Auクラスターの構造解析を行った結果、Au吸着粒子はAuの構造は反映されず、Si(111)-7×7の並び方に反映したもので、アドアトム上に吸着する傾向があることが分かった。またそのSiアドアトム上に吸着したAu粒子は真上に吸着せず 0.15 ± 0.02 nm、 30° 程度ずれた位置に吸着していることが分かった。また中央付近のAu粒子はしっかりSiアドアトム上の上の、外側に位置するAu粒子は安定性が低くAu fcc(111)構造をとりたがるため、Siアドアトムより大きく外側にずれることが分かった。

今後の展望として、このようなデータが多く蓄積していけばAu薄膜成長の初期過程がよくわかりよい薄膜形成のための有用な情報になっていくと考えられる。

参考文献

- 1) 林智広: 金属薄膜標準物質の現状, ニーズ, 技術背景に関する報告, 産総研計量標準報告, 6(1) (2007) 61-68
- 2) 永島圭介: 表面プラズモンの基礎と応用, J. Plasma Fusion Res., 84(1) (2008) 10-18
- 3) 新原一希, 野中光太郎, 亀山晃弘, 甲藤正人, 横谷篤至: 超高真空走査型トンネル顕微鏡によるSi清浄表面上のAu吸着粒子の観察, 宮崎大学工学部紀要, 47 (2018) 95-98
- 4) A. Yokotani, A. Kameyama, K. Nakayoshi, Y. Matsunaga: Nanoscale thin film growth of Au on Si(111)-7 × 7 surface by pulsed laser deposition method, Opt. Mater., 65 (2017) 112-116
- 5) Y. Matsunaga, K. Nihara, S. Kamitaki, A. Yokotani: Basic Research for Fabrication of Ultrathin Films on Si(111)-7×7 Clean Surface, 宮崎大学工学部紀要, 46 (2017) 117-121
- 6) A. Yokotani, R. Kihara, K. Nakayoshi: STM observation of initial stage of growth of Si-Mn films on Si(111)7×7 surface, J. Ceram. Process. Res., 16(1) (2015) 107-110