

解 説 (4)

STM/STS を用いた半導体表面の研究

吉 村 雅 満・河 津 璋・重 川 秀 実*

東京大学工学部物理工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

*筑波大学物質工学系 〒305 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(1989年8月7日 受理)

STM/STS Study of Semiconductor Surfaces

Masamichi YOSHIMURA, Akira KAWAZU and Hidemi SHIGEKAWA*

Department of Applied Physics, The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

* Institute of Materials Science, University of Tsukuba

Tennodai 1-1-1, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received August 7, 1989)

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) の出現により, 固体表面の原子構造を実空間で, しかも原子レベルの分解能を持って観察できるようになった。STM 観察中に, 探針を適当な場所に固定してトンネル分光を行えば, 原子レベルの空間分解能を持つスペクトロスコピー (Scanning Tunneling Spectroscopy: STS) が可能となる。本解説では, STM/STS を用いた半導体表面に関する研究——DAS (Dimer-Adatom-Stacking fault) ファミリーの表面原子構造と電子状態, Si(111)7×7 表面のNH₃ に対する反応性, 金属/GaAs(110)界面の電子状態——について述べる。

1. はじめに

半導体表面の物性の原子的なレベルでの研究は, 例えば基礎的には表面の電子的性質を個々の原子の位置や結合状態に対応づけて理解することを可能にし, 応用的にはショットキーバリアの性質を理解し, 制御することを可能にするなど極めて重要な意義をもつ。光電子分光やエネルギー損失分光等を用いて数多くの研究がなされてきたが, それらは全て 10¹³ 個程度の原子を平均した信号を扱うものであるため, 測定された電子状態を表面の個々の原子に直接結び付けるには困難を伴う。1982年に登場した走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) は固体表面の電子状態を原子的な分解能で3次元的に観察することを可能とした¹⁾。STMは探針と試料間のトンネル効果を利用しており, トンネル電流は両者の電子状態密度を反映する²⁾。そこで, STMを用いて固体表面の観察を行う途中で, 適当な場所に探針を固定して試料と探針の間の電圧を変化させることにより, 原子的な空間分解能を持つスペクトロスコピー (Scanning Tunneling Spectroscopy: STS) が可

能となる。また, 適当な印加電圧で STM 像を取れば, 試料表面の特定の準位に対応する空間分布を描くことができる。従って, STM/STS は固体表面の原子構造と電子状態を直接結び付ける可能性を持つ。また応用として, 例えば STM/STS を用いて吸着原子の位置と, その吸着原子周囲の構造変化及び電子状態を調べることにより, 固体表面の化学反応が原子的な段階で明らかにされる。

本解説では, STM/STS を用いた半導体表面及び界面の研究を Si(111)7×7, GaAs(110)等の例を中心に述べる。

2. Si(111)7×7, 9×9, Sn/Ge(111)7×7, Ge/Si(111)5×5 表面の原子構造と電子状態

Si(111)7×7 構造は長年にわたり表面研究者の中心的課題の一つであったが, 1982年 Binnig らによる STM 観察¹⁾ 及びそれに続く 1985 年の高柳らの電子回折強度の解析から³⁾, 現在では DAS (Dimer-Adatom-Stacking fault) モデルが最有力候補とされている⁴⁾。Fig. 1 は DAS 構造をそれぞれ上からみた図(a), と横からみた

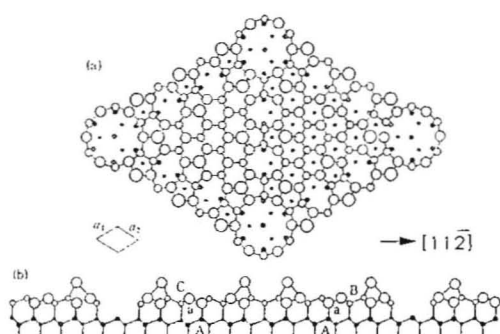


Fig. 1 Schematic of the DAS (dimer-adatom-stacking fault) model for Si(111)7×7 proposed by Takayanagi et al. (a) top view, (b) side view⁴⁾.

図(b)である。再配列層はダイマー層 (dimer layer), 積層欠陥層 (stacking fault layer), 及びアドアトム層 (adatoms) から構成されている。7×7の単位格子を構成する2つの3角形状の副単位胞 (左半分は積層欠陥が入っている側を Faulted Site (以下 FS で示す), 右側の積層欠陥の入っていない側を Unfaulted Site (以下 UFS で示す) と呼ぶ) の辺に沿って各々3つのダイマーが形成されていて, さらにコーナーに原子空孔 (コーナーホール) が作られている。

アドアトムに関しては, Binnig 等による STM 観察¹⁾, 及び Tromp らによる STM 像の解析⁵⁾等により, かなり早い時期にその電子状態はほぼ明らかにされていた。しかし, 第2層 (積層欠陥層) の42個の原子に関しては, 42個の内表面に露出している6個のレストアトムが観察されただけで, 残りの原子の位置はアドアトムの位置から推察されていたに過ぎなかった。最近, IBM の Villarrubia らによる Cl 吸着の実験で, 飽和吸着後 470°C でアニールするとアドアトムが取り除かれ, レストアトム層が直接観察されることが示された⁶⁾。Fig. 2 が彼らによって得られたレストアトムの STM 像である。所々に見える大きな明るい像は残されたアドアトムである。図中に引かれた直線で示される領域 i と領域 ii の位相のずれは積層欠陥によるものである。領域 ii が領域 i の上方に 100 Å 程度高くなっていることから, 彼らは領域 i が Faulted Site (FS), 領域 ii が Unfaulted Site (UFS) としている。また, FS は UFS より 0.2 Å 高くなって観察されている。Villarrubia らはこれを, 電子状態による差ではなく, 緩和に伴う幾何学的構造の変化が実際に生じているとしている。しかし, 原子の配列に関して最も信頼のおけるデータを与えると考えられる, Si(111)7×7 に対する Tong らの LEED による解析結

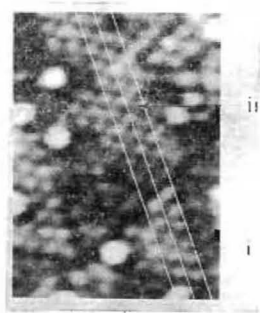


Fig. 2 STM image of Si(111)7×7 taken after saturation Cl exposure and annealing. (scan area 98×57 Å²)⁶⁾.

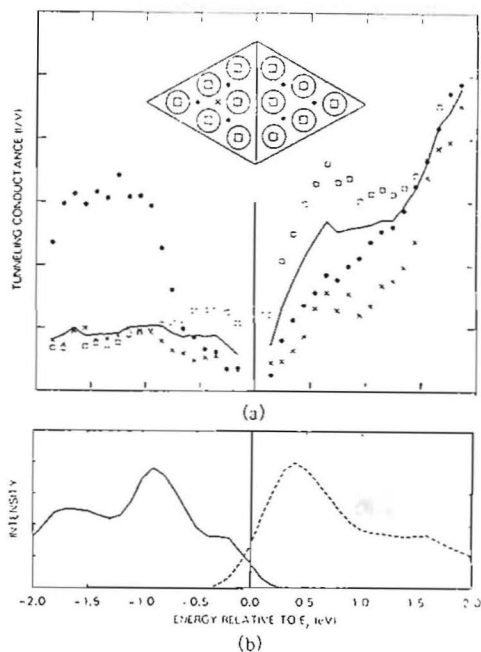


Fig. 3 (a) I/V - V spectra of Si(111)7×7 averaged over one unit cell (solid line) and of specified locations in the unit cell. The positions where each spectrum was measured are shown in the figure (□×●). (b) Spectra obtained by UPS (solid line) and IPS (dashed line)⁵⁾.

果では, UFS と FS での Si のアドアトムの高さの差は 0.05 Å しかないことが示されている⁷⁾。ここでの STM の結果は, 表面に Cl を吸着させた場合であり, 両者はまったく同一ではないが, これほどの差が生ずるとは考えにくく, したがって Cl の場合, 原子位置ではなく, やはり電子状態の差を見ている可能性もあるものと考えられる。

Fig. 3 (a) は Hamers らにより求められた Si(111)7×7 表面上の異なる点における印加電圧 V と伝導度 σ

の関係であり、単位格子内の平均値と挿図中の対応する印の点でのスペクトルを示している⁸⁾。Fig. 3 (b)に光電子分光 (UPS) と逆光電子分光 (IPS) による Himpselfらの結果も合わせて示してある^{9,10)}。STM の空間分解能は $3\text{\AA}$ 程度であるが、このように場所による電子構造の違いが観測されており、その由来についても議論されている。

トンネル電流は伝導度に依存するから、特定の印加電圧を選んで STM 像を取れば、Fig. 4 (a), (b), (c)に示すように電子準位の異なる原子を区別して、それらの原子的構造を観察できる。試料への印加電圧が -0.15 V から -0.65 V の場合には、12 個のアドアトム上の dangling bond からの電流が支配的で、対応する像が得られる (Fig. 4 (a))。このとき FS からの電流量の方が UFS からの電流量よりも多いため、単位格子の片側半分が明るく見える。中でも特に、コーナーホールに近い 3 つのアドアトムが明るく見える。DAS モデルでは第 2 層のレストアトム上にも dangling bond が存在する。印加電圧を -1.0 V から -0.6 V にするとそれらの dangling bond の準位に対応する像が観察される (Fig. 4 (b))。Fig. 4 (c) では (印加電圧 -2.0 V から -1.6 V) アドアトムからレストアトムへの backbond が観察されている。この像により、UPS で観測されている -1.75 eV の電子準位は dangling bond によるものではなく、Si-Si backbond によるものであることが示される。

7×7 構造は Si(111) 表面のほか、Sn/Ge(111)、Ge/Si(111) 等においても観察されることが知られている^{11,12)}。両方の場合ともその表面構造の出現には格子の不整合による歪が大きな役割を果たしている。原子構造

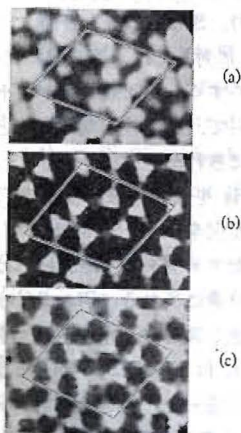


Fig. 4 Voltage dependent images of Si(111) 7×7 , (a) Adatom state at -0.35 V , (b) dangling-bond state at -0.8 V , (c) backbond state at -1.7 V ⁵⁾.

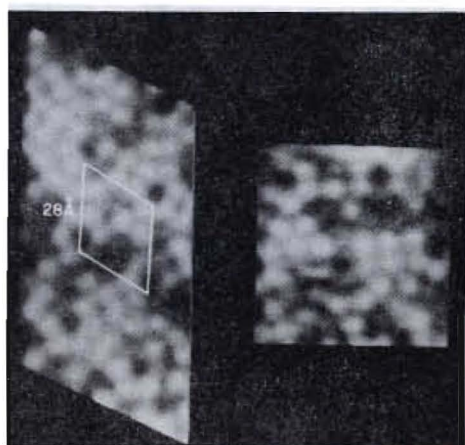


Fig. 5 STM image of Sn/Ge(111) 7×7 surface (bias voltage 1.0 V , tunneling current 50 pA)¹³⁾.

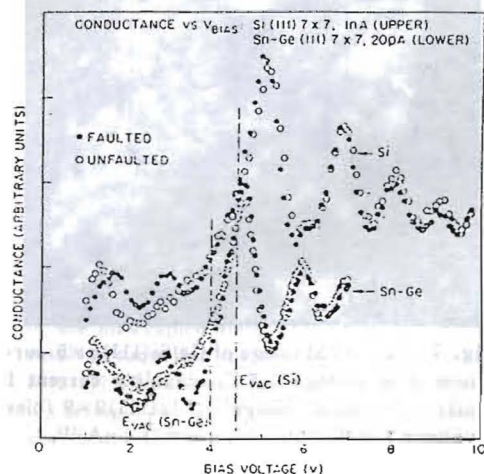


Fig. 6 $dI/dV-V$ spectra of Si(111) 7×7 and Sn/Ge(111) 7×7 ¹³⁾.

とそれに対応する電子状態の関係は非常に興味ある問題であり、この観点からもこれらの異なる系における 7×7 構造の電子状態を Si(111) 7×7 の電子状態と比較することは重要である。Fig. 5 に、Becker らによって得られた Sn/Ge に関する結果を示す^{13,14)}。Sn/Ge(111) 7×7 は $0.25\text{--}0.4$ 層の Sn を 200°C に保持された清浄な Ge(111) 面に蒸着し、続いて 600°C で加熱して形成したものである。また Fig. 6 は FS と UFS で得られた、印加電圧 V と微分伝導度 dI/dV の関係である。真空準位以下の dI/dV の振動は、試料の空準位の電子状態密度の変動を表している。真空準位以上のエネルギー値での dI/dV の振動は、真空ギャップ内での電子波の干渉によるものである¹⁵⁾。Si(111) 7×7 、Sn/Si(111) 7×7 ともに UFS で $\sim 1.4\text{ V}$ に、また FS では $\sim 1.6\text{ V}$ と 2.8 V にピークを持つ。従って、IV 族原子においては、電

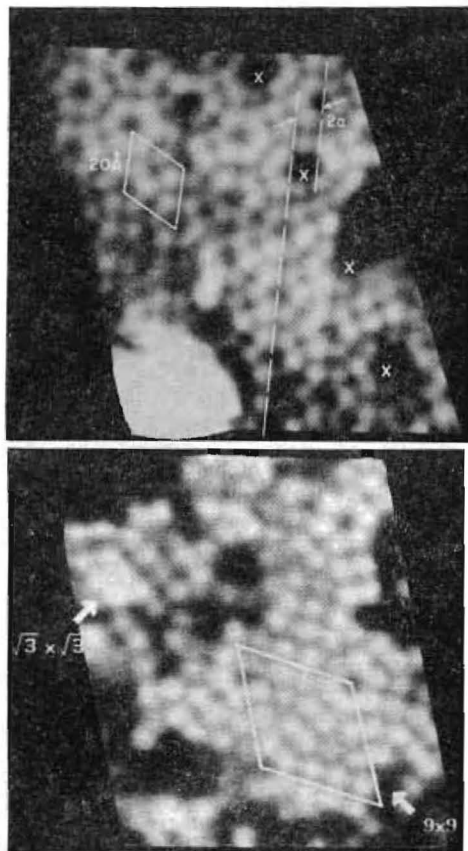


Fig. 7 (a) STM image of Ge/Si(111) 5×5 surface (bias voltage 1.5 V, tunneling current 1 nA). (b) STM image of Si(111) 9×9 (bias voltage 1.0 V, tunneling current 1 nA)¹³⁾.

子状態密度は原子の種類よりも原子構造の方により依存するといえる。

DAS モデルによれば 7×7 構造は容易に $(2n+1) \times (2n+1)$ 構造に一般化される。実際、3×3, 5×5, 7×7 構造の安定性が計算されている^{16,17)}。Becker らによる Ge/Si(111) 5×5 及びレーザーアニールにより形成された Si(111) 9×9 の STM 像及び電子状態密度の観察結果を Fig. 7, Fig. 8 に示す¹³⁾。真空準位以下で UFS に 1 つ、FS に 2 つのピークを持つ。従って基本的には両者も Si(111) 7×7 と同様の構造を持つことが示唆されているが、ピーク位置の違いなどは、例えばダイマーと積層欠陥の比等、細かい構造の違いに対応していると思われる。

3. Si(111) 7×7 表面への NH₃ 吸着

Si(111) 面 7×7 構造の単位格子内には、最上層のアド原子上に 12, 第 2 層のレスト原子上に 6, コーナ

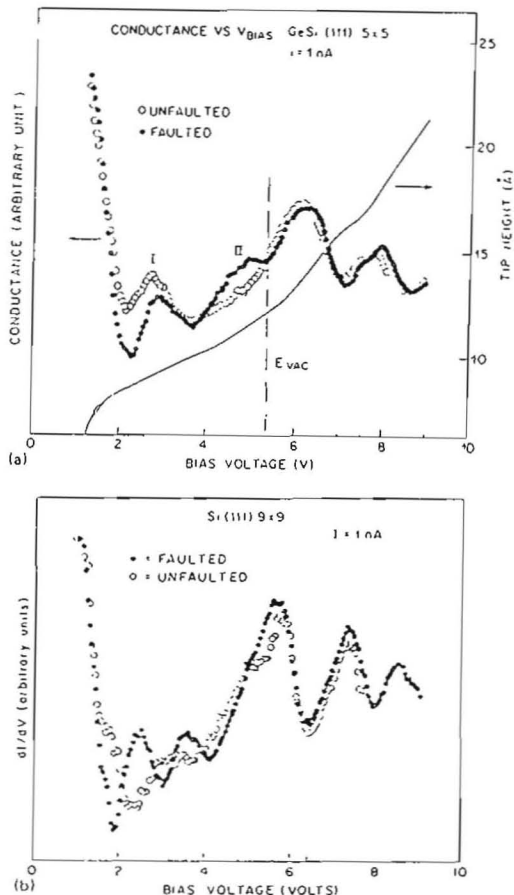


Fig. 8 $dI/dV-V$ spectra of (a) Ge/Si(111) 5×5 and (b) Si(111) 9×9. Tunneling from the tip into empty state on the samples¹³⁾.

ーホールに 1, 計 19 個の dangling bond が存在する。Avouris らにより、Si(111) 7×7 表面上に NH₃ を吸着させた時、NH₃ に対しては、第 2 層にあるレスト原子が最も反応しやすく、また同じアド原子でもその幾何学的位置によって、反応性が異なることが STM/STS を用いて明らかにされた^{18,19)}。

Fig. 9 に NH₃ を吸着させた後の STM 像とそれを 3 次元的に表した図を示す。STM 像に現れる変化から、a, c が反応したアド原子、それ以外は反応していないアド原子の位置に当たる。Fig. 9(b)において a と c では像の大きさが異なる。光電子分光やエネルギー損失分光では、NH₃ は Si-H, Si-NH₂ として吸着するとされており^{20,21)}、従って、大きい方が Si-NH₂, 小さい方が Si-H に対応すると思われる。

次に、Si 表面と NH₃ の反応性について述べる。NH₃ 吸着前に得られた STM 像と、STM 像の中の 3 つの異なる点 A, B, C に当たる場所で得られた STS の結果を

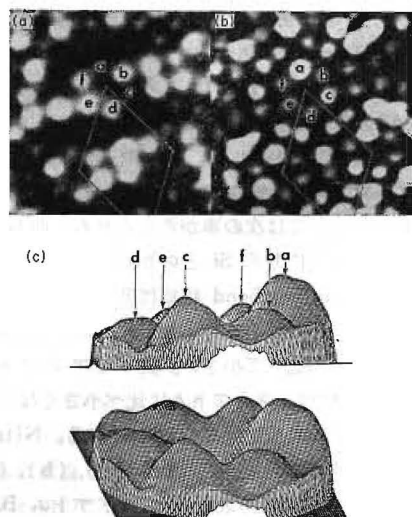


Fig. 9 STM image of NH_3 -exposed $\text{Si}(111)7 \times 7$ surface. Sample voltages are (a) -2 V and (b) -3 V. Reacted adatoms are bright in (a) while dark in (b). (c) Three-dimensional topograph showing the labeled sites in (b)¹⁹⁾.

Fig. 10 に示す。Fig. 10(a)は DAS モデルを上から見た図である。Aは第2層のレストアトム、B及びCはアドアトムでその幾何学的位置により、コーナーホールに近いコーナーアドアトム(B)とそれ以外のセンターアドアトム(C)に分類される。Fig. 10(b)が STM 像、Fig. 10(c)が STS の結果である。曲線 A, B, C が Fig. 10(a)のそれぞれの点で取ったスペクトルに対応する。Fig. 10(c)の縦軸は局所電子状態密度に対応している。清浄表面での STS の A の曲線に見られる -0.8 V での非常に強いピークは、レストアトムの dangling bond に対応する電子状態であり、その強度より、この状態 ($3s, 3p$) はほとんど完全に満たされている。曲線 B, C はよく似ていて、 -0.4 V, $+0.5$ V に dangling bond 状態、 -2 V, $+1.5$ V に Si-Si の back bond 状態がある。レストアトムの dangling bond 状態がほとんど占有されており、アドアトムの方が空に近いことは、アドアトムからレストアトムに電荷移動が起きていることを意味する。C のセンターアドアトムの dangling bond 状態の占有率は、B に比べて小さく、電荷移動は2つのレストアトムを隣にもつセンターアドアトムの方が、1つしか持たないコーナーアドアトムより大きいことを示している。

実際に NH_3 を 2 L ($1\text{ L} = 10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{sec}$) 程度反応させた後の表面の STS の結果を STM 像とともに Fig. 11 に示す。STM 像では、ほぼ 50% のアドアトムが観

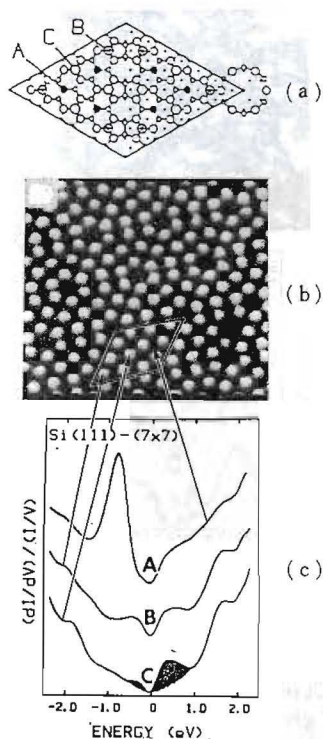


Fig. 10 (a) Schematic of DAS model. A, B and C indicate rest atom, corner adatom and center adatom, respectively. (b) Topograph of the unoccupied states (top) and (c) atom-resolved tunneling spectra (below) of the clean $\text{Si}(111)7 \times 7$ surface. Each of curve A, B and C corresponds to the spectrum over rest-atom site, corner-adatom site and center adatom site, respectively^{18), 19)}.

察される。したがって、この段階では約半分のアドアトムが反応せずに残っている。STS のデータは、STM 走査中 $1\text{ \AA}$ おきに走査を停止して、走査範囲全体にわたって取り込んだものから、それぞれの原子位置について整理したものである。

レストアトムの位置では走査範囲全体にわたりほぼ同一のスペクトルが得られている。またセンターアドアトムとコーナーアドアトムでは STM 像に変化が見られた場所とそうでない場所でスペクトルに差がみられている。STM 像に変化が見られた場所でのスペクトルを、図中 B のコーナーアドアトムのスペクトルに重ねて点線で示してある。

NH_3 との反応により生じる単位はフェルミ準位からかなり離れたところにあるため、反応が起けると図中の dangling bond の単位が消失することになる。従って、レストアトムでは、 -0.8 V の dangling bond 状態が

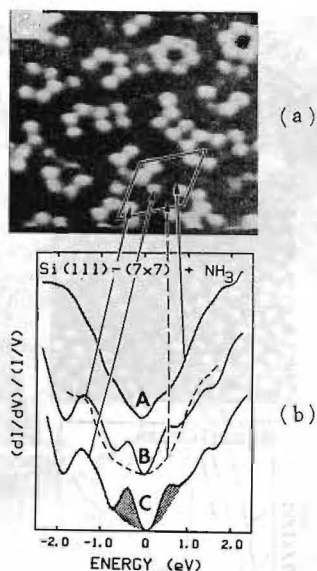


Fig. 11 (a) Topograph of the unoccupied states and (b) atom-resolved tunneling spectra (below) of an NH_3 -exposed $\text{Si}(111)7 \times 7$ surface. Curve A, B (dashed line), B (solid line) and C give the spectra over a reacted rest-atom site, areacted corner adatom, an unreacted corner adatom and an unreacted center adatom respectively¹⁹⁾.

消えていることから、ほぼ 100% NH_3 との反応が生じている。また、アドアトムでは STM 像に変化が生じた場所で NH_3 との反応が起きていることになる。

レストアトムの位置で反応が起こると、過剰になった電荷が取り除かれる必要がある。実際、センターアドアトムのスペクトル C と、コーナードアトムの内 STM 像に変化が見られない場所のスペクトル B (実線) を Fig. 10(c) の反応前のスペクトルと比べると、 -0.4 V の占有状態密度は大きくなり、逆に $+0.5 \text{ V}$ の非占有状態密度は減少してレストアトムからアドアトムへの電荷の移動を示している。

また、曲線 B, C で -1.8 V ピーク (back bond に

対応) が -1.5 V にシフトしている。これはレストアトムの dangling bond に対応する状態密度が Si-X ($\text{X} = \text{H}$ or NH_2) となることで減少し、そのためアドアトムの back bond 状態が影響を受けて結合エネルギーが小さくなることに対応している。

アドアトムよりもレストアトムの方が NH_3 との反応性に富む理由としては次の事が考えられる。即ち、アドアトムとその真下にある Si との相互作用は大きく、アドアトムの dangling bond 状態は非局在化し、清浄表面でも反応後においてもアドアトムの電子密度はレストアトムのそれに比べて小さい。従ってアドアトムの NH_3 との反応性はレストアトムに比べ小さくなる。

次にアドアトムの反応性について述べる。 NH_3 の吸着に伴う STM 像の変化を Fig. 12(a), (b), (c) に示す。Fig. 12(a) の清浄表面ではアドアトム B, C がはっきりと見える (試料への印加電圧は $+0.8 \text{ V}$)。 NH_3 を 1 L 吸着させた後の像 (b) ではコーナードアトムは見る事ができるが、センターアドアトムの位置は暗くなっている。印加電圧を 3.0 V にすると、B, C 両アドアトムが観察されるが、これは反応後の両アドアトムの存在を、反応後も変化しない準位から見ていることに対応している。従って、 NH_3 はコーナードアトム B とはほとんど反応せず、センターアドアトムと反応するため同位置の電子状態が変化したことが示唆される。即ち、これらの結果は、センターアドアトムの方がコーナードアトムより反応性が高いことを示している。

Fig. 11 のスペクトルに示すように、レストアトムが反応すると電荷の逆移動により両アドアトムの電子状態は等しくなる。従って、 NH_3 との反応性は等しくなるはずである。この点について Avouris らは次のように推察している。

センターアドアトム及びコーナードアトムはそれぞれ隣に 2 個及び 1 個のレストアトムを持つ。 NH_3 は H あるいは NH_2 の形でどちらかがまずレストアトムの dangling bond と結び付き、続いて残りの生成物が他の dangling bond と結び付く。従って、隣にレストアトム

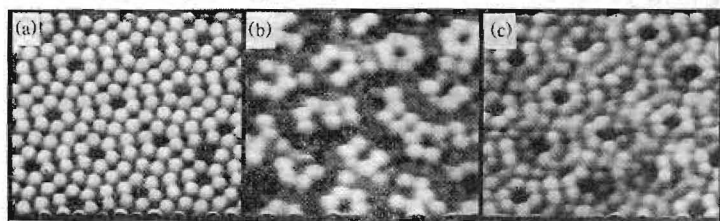


Fig. 12 Topographic image of $\text{Si}(111)7 \times 7$ (a) clean $\text{Si}(111)7 \times 7$ surface (bias voltage 0.8 V), (b) partially reacted surface (bias voltage 0.8 V), (c) partially reacted surface (bias voltage 3.0 V)¹⁸⁾.

の数の多いセンターアダトムの dangling bond と反応する確率が高くなる。Avouris 等によると、C と B の周囲のレストアトムの比は 2 : 1 であるが、実験における実際に反応したアダトムの C と B の比は 4 : 1 であり、周囲のレストアトムの比よりも大きい。その差を説明するため、Avouris らは反応に伴う歪エネルギーを考えている。DAS モデルによると、コーナアダトムにおける反応は 2 つのダイマー結合を歪ませ、センターアダトムにおける反応は 1 つのダイマー結合を歪ませる。すなわちエネルギー的にセンターアダトムでの反応が起こりやすいと考えている。しかし、上述のようにレストアトムの比が 2 であるから、反応性が必ずしも 4 倍になってはいけなくともないと考えられるので、この議論は推論し過ぎのように見える。しかし、いずれにしても両者の反応性の差は両者の周辺の原子構造の差に強く依存することは確かであろう。

Si 表面への NH_3 吸着については、この他に (001) 面についても報告されている^{22,23)}。

4. GaAs(110) 表面への金属吸着と表面準位

GaAs は高速デバイス用材料として期待されている。しかし、素子の微細化をはかり、より広い応用を実現するには、表面単位によるフェルミ準位のピンニングや界面構造の劣化等への対策が必要で、そのためにはその表面の原子レベルでの理解が必要である。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (100), InAs (110), GaP (110) 等では²⁴⁻²⁶⁾、ほぼ理想的なショットキー的振舞いを示す結果が得られているが、GaAs 表面に金属を蒸着させショットキー接合をつくると、接合面での障壁の高さは金属の種類によらずほぼ一定になる。へき開面ではバンドギャップ内に表面単位は存在しないことから、金属を蒸着すると表面に高密度 (10^{13} cm^{-2} 程度) の欠陥単位が導入されることが考えられる。現在までに、Spicer らの統一欠陥モデルを初めとするいくつかのモデルが提案されているが〔文献 24) 及び文献 24) 中の参考文献を参照〕、詳細はまだ明らかではない。最近、イオウ処理を施した試料による接合や MBE 成長させた接合面では、フェルミ準位のピンニングが生ぜず、金属とのショットキー接合によりバンドの湾曲が起こることが報告されている²⁷⁻³⁰⁾。以下では電子状態についてのみ示すので、GaAs の表面の原子構造に関する STM/STS の研究に関しては文献を参照された³¹⁻³³⁾。

Fig. 13~15 に Feenstra らによる Au/GaAs(110) に関する、STM/STS の観察結果を示す³⁴⁾。Au の蒸着速度は $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA/sec}$ であり、GaAs 試料は Zn をドープした 2 種類である ($1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, および $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$)。

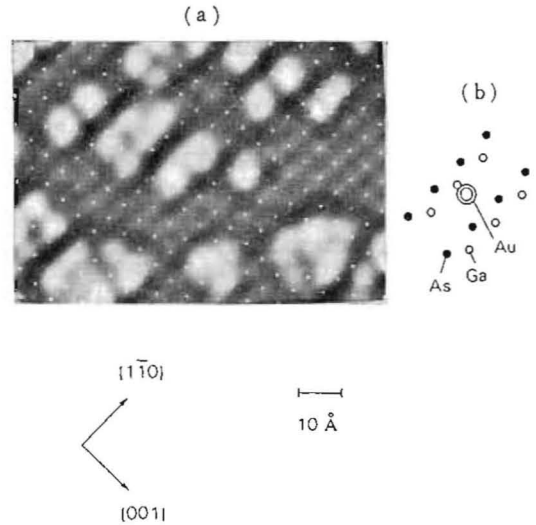


Fig. 13 (a) $90 \times 60 \text{ \AA}^2$ images of 0.25 ML Au/GaAs(110) surface, acquired with a sample voltage of -2.5 V . (b) Top view of the atomic positions ($2.2 \times$ expanded lateral scale)³⁴⁾.

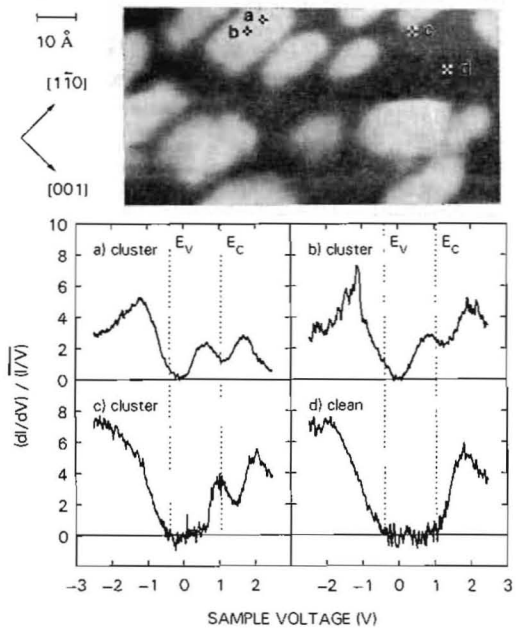


Fig. 14 Normalized STS spectra of Au/GaAs(110), measured on and off the Au clusters. The $100 \times 60 \text{ \AA}^2$ image (bias voltage -2.5 V) is shown in the top of the figure. Checkered markers give the locations at which the spectra were acquired³⁴⁾.

Au が 1 ML 以下の実験には帯電を防ぐ目的で高濃度のものを、1 ML 以上の実験には低濃度のものを用いている ($1 \text{ ML} = 8.85 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$)。低被覆率では個々の

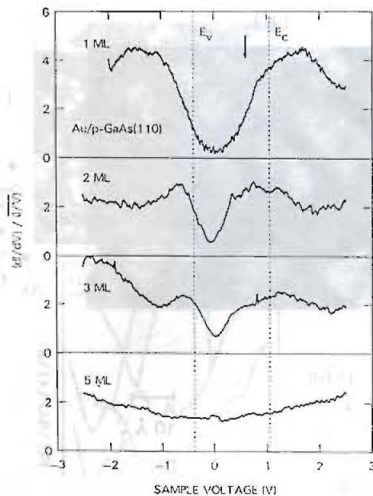


Fig. 15 STS spectra of Au/GaAs (Au coverages of 1, 2, 3 and 5 ML). The GaAs band-gap shown by the dotted lines corresponds to the band-gap in Fig. 14. The arrow in the figure shows the position of band-gap states seen in low coverage spectra³⁴⁾.

原子が独立して観察され、Au 原子は表面 Ga 原子から 1.4 Å の位置に吸着し、[110] 方向に単位格子 1 つおきに並ぶ (Fig. 13)。

Fig. 14 に 0.25 ML の Au を蒸着させたときの STM 像、及び STM 像中の a, b, c, d 点において得られた STS の結果を示す。走査範囲は、100 Å × 60 Å である。明るく見えるのはクラスター状に成長した Au 原子で、a, b は Au 上の点、c, d は露出した基板上の点である。Fig. 14 c), d) の STS では GaAs 清浄面の禁制帯 1.4 eV が観察されるが、Fig. 14 a), b) では禁制帯内において価電子帯の上端から 1 eV の所に幅 0.7 eV の準位がみられる。このことから、金属の蒸着によって、蒸着された場所に、何らかの準位が形成されることがわかる。Fig. 15 は 1-5 ML の蒸着量の増加にともなう禁制帯内の準位の変化を表したものである。この場合、太い探針を用い、また 10-15 個のデータを平均することにより表面準位を空間的に平均化して観察している。点線は Fig. 14 に示された禁制帯、また矢印は Fig. 14 に現れた禁制帯内の電子準位である。5 ML では完全に金属のスペクトルになっている。

Feenstra らは Au の吸着にともなう禁制帯内準位を、Ga の dangling bond に関連づけて、バルク内のドナー準位と類似の機構で形成される表面ドナー準位としている。STS に関しては、Sb/Ga(110)、Bi/Ga(110) 等と同様の結果が得られている^{35,36)}。

GaAs 表面への酸素吸着は、フェルミ準位のピンニング

の機構以外にも、吸着位置や吸着様式等興味深い問題であるが、紙面の都合で割愛する。文献を参照されたい³⁷⁻³⁹⁾。

5. 界面の電子状態

最後に STM/STS を利用して、固体界面の原子構造及び電子状態を観察する可能性について示す。いままで述べてきたように、STM 像は原子そのものではなく表面の電子状態の空間分布に対応する。従って、電子準位が存在しなければ、たとえ原子が存在しても STM でみれば透明となる。このことは STM 像を解析する際にいつも心に止めなくてはならぬ重要な問題の一つであるが、逆にこの点を利用して、例えば実際には存在する吸着原子層を通して基板と吸着層の界面の電子状態を観察できる可能性がある⁴⁰⁻⁴²⁾。

ここでは、上述の方法とは異なるが、やはり界面を観察する手段として Bell らが STM の応用として考察した BEEM (Ballistic-Electron-Emission Microscopy) について述べる。Fig. 16 は Au/GaAs の Au 側から IV 曲線をとったものである。Fig. 16 (b) に微分スペクトル (dI/dV - V) が示されている。0.89, 1.18, 1.36 eV の 3 つのしきい値が観察される。GaAs の Γ , L, X 点の差が、0.29 eV (Γ -L), 0.48 eV (Γ -X) である。従って、3 つのしきい値はそれぞれ GaAs の Γ , L, X 点への電子遷移と考えられる。以上は直接のトンネル遷移を用いたものではないが、吸着層が薄い場合、同様の方法で STM/STS をとれば界面の電子状態に関する 2 次元的な

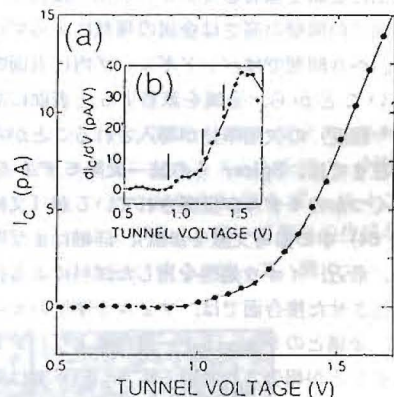


Fig. 16 (a) BEEM I_c - V spectrum (dots) for Au-GaAs hetero-junction recorded at $I=1$ nA. A spectrum with three thresholds was calculated and shown in figure by a solid curve. (b) Derivative dI_c/dV - V spectra for the data (dots) and the calculated spectrum (solid curve) shown in Fig. (a). Three threshold values are indicated by arrows⁴⁰⁾.

情報が得られる可能性がある。

6. ま と め

以上, STM/STS を用いた固体表面の原子構造と電子状態の研究を中心にみてきた。STM は原子的な分解能を持つ顕微鏡技術としては確立されたといえる。さらに原子的な空間分解能を持つ分光技術である STS のポテンシャルは高い。これからは, STS や他の手法をあわせて, STM 像をより深く理解することが必要である。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 2) J. Tersoff and D.R. Hamann: Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- 3) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: J. Vac. Sci. Technol. **A 3**, 367 (1985).
- 4) 高柳邦夫: 固体物理 **21**, 220 (1986).
- 5) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Phys. Rev. **B 34**, 1388 (1988).
- 6) J. S. Villarrubia and J. Boland: Phys. Rev. Lett. **63**, 306 (1989).
- 7) S. Y. Tong, H. Huang, C. M. Wei, W. E. Packard, F. K. Men, G. Glander and M. B. Webb: J. Vac. Sci. Technol. **A 6**, 615 (1988).
- 8) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Phys. Rev. **B 56**, 1972 (1986).
- 9) F. J. Himpsel and Th. Fauster: J. Vac. Sci. Technol. **A 2**, 815 (1984).
- 10) Th. Fauster and F. J. Himpsel: J. Vac. Sci. Technol. **A 1**, 1111 (1983).
- 11) T. Ichikawa and S. Ino: Solid State Commun. **27**, 483 (1978).
- 12) H. J. Gossman, J. C. Bean, L. C. Feldman, E. G. McRae and I. K. Robinson: Phys. Rev. Lett. **55**, 1106 (1985).
- 13) R. S. Becker, B. S. Swartzentruber and J. S. Vickers: J. Vac. Sci. Technol. **A 6**, 472 (1988).
- 14) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamman and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **55**, 2032 (1985).
- 15) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **55**, 987 (1985).
- 16) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, G. S. Higashi and B. S. Swartzentruber: Phys. Rev. Lett. **57**, 1020 (1986).
- 17) D. J. Chadi: Phys. Rev. **B 30**, 4470 (1984).
- 18) R. Wolkow and Ph. Avouris: Phys. Rev. Lett. **60**, 1049 (1988).
- 19) Ph. Avouris and R. Wolkow: Phys. Rev. **B 39**, 5091 (1989).
- 20) F. Bozso and Ph. Avouris: Phys. Rev. **B 38**, 3943 (1988).
- 21) S. Tanaka, M. Onchi and M. Nishijima: Surf. Sci. **191**, L 756 (1987).
- 22) R. J. Hamers, Ph. Avouris and F. Bozso: Phys. Rev. Lett. **59**, 2071 (1987).
- 23) Ph. Avouris, F. Bozso and R. J. Hamers: J. Vac. Sci. Technol. **B 5**, 1387 (1987).
- 24) L. J. Brillson, M. L. Slade, R. E. Viturro, M. K. Kelly, N. Tache, G. Margaritondo, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, G. D. Pettit and S. L. Wright: Appl. Phys. Lett. **48**, 1458 (1986).
- 25) L. J. Brillson, M. L. Slade, R. E. Viturro, M. K. Kelly, N. Tache, G. Margaritondo, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, G. D. Pettit and S. L. Wright: J. Vac. Sci. Technol. **B 4**, 919 (1986).
- 26) L. J. Brillson, R. E. Viturro, M. L. Slade, P. Chiaradia, D. Kilday, M. K. Kelly and G. Margaritondo: Appl. Phys. Lett. **50**, 1379 (1987).
- 27) L. J. Brillson, R. E. Viturro, C. Mailhot, J. L. Shaw, N. Tache, J. McKinley, G. Margaritondo, J. M. Woodall, P. D. Kirchner, G. D. Pettit and S. L. Wright: J. Vac. Sci. Technol. **B 6**, 1263 (1988).
- 28) 南日康夫: 応用物理 **9**, (1989).
- 29) J. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L 1331 (1988).
- 30) H. Hirayama, Y. Matsumoto, H. Oigawa and Y. Nannichi: Appl. Phys. Lett. **54**, 2565 (1989).
- 31) R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff and A. P. Fein: Phys. Rev. Lett. **58**, 1192 (1987).
- 32) M. D. Pashley, K. W. Haberern and J. V. Wokall: J. Vac. Sci. Technol. **B 6**, 1468 (1988).
- 33) R. Voller, R. Möller, R. Coenen, B. Koslowski and M. Rauscher: Surf. Sci. **217**, 289 (1989).
- 34) R. M. Feenstra: J. Vac. Sci. Technol. **B 7** (4), 925 (1989).
- 35) P. Martensson and R. M. Feenstra: Phys. Rev. **B 39**, 7744 (1989).
- 36) R. Ludeke, A. Taleb-Ibrahimi, R. M. Feenstra and A. B. McLean: J. Vac. Sci. Technol. **B** (submitted).
- 37) Joseph A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein: Phys. Rev. **B 36**, 7718 (1987).
- 38) Joseph A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein: Phys. Rev. **B 58**, 1668 (1987).
- 39) Joseph A. Stroscio and R. M. Feenstra: J. Vac. Sci. Technol. **B 6** (4), 1472 (1988).
- 40) L. D. Bell and W. J. Kaiser: Phys. Rev. Lett. **61**, 2368 (1988).
- 41) M. D. Diles and D. R. Hamman: Phys. Rev. **B 38**, 2021 (1988).
- 42) W. J. Kaiser and L. D. Bell: Phys. Rev. Lett. **60**, 1406 (1988).