

シリコン基板上的ナノワイヤ形成プロセスの制御と物性解明

吉 村 雅 満

Fabrication and Structural Study of Nanowires on Si(110) Surfaces

Masamichi YOSHIMURA

Pd/Si(110) and Au/Si(110) systems are in detail studied by scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED). After sub-monolayer deposition of Pd on Si(110) at room temperature, Pd clusters are formed and cover the up-and-down terrace structure of the Si(110) surface. After annealing to 870–1070 K, the up-and-down terrace structure disappears and a new structure with two equivalent domains is formed. From LEED observation, the structure is found to be a $(4,2) \times (-1,3)$ superstructure. On the basis of high-resolution STM images, a possible structural model of the $(4,2) \times (-1,3)$ reconstruction is proposed. The interaction of hydrogen with the reconstructed surface is also investigated. Molecular hydrogen dissociates at Pd sites and diffuses into Si sites. For Au/Si(110) surfaces, formation and evolution of nanowires have been studied on an atomic scale. The real space image of $(4,0) \times (-1,3)$ structure, that is formed at 0.45 ML, has firstly been observed in the present study.

1. はじめに

カーボンナノチューブに代表されるナノサイズの幅をもつ1次元構造—「ナノワイヤ」は、次世代デバイスの配線材料、高密度メモリ、及び量子デバイスとして期待されている。特に、電子が一次元に閉じ込められていることから生じる電子状態の量子化や、一次元物性特有のパイエルス不安定性など、その基礎物理は極めて魅力的である。本研究では、シリコン上に直接金属ナノワイヤを作成し、その構造や電子状態をトンネル顕微鏡を用いて調べることを目的とする。

本研究の特長は、シリコン基板として Si(110)表面を用いることである。この表面は Si(111), Si(001)基板と比較してより低次元原子構造を有しており、ナノワイヤ構築には最適の基板である。しかし、基板の原子構造はきわめて複雑であり、ほとんど研究されなかった。我々は数年前に Si(110)表面の高分解能観察に成功し、これを基にして原子配列モデルを提案した¹⁾。

本稿では、Si(110)基板に Pd および Au からなるナノワイヤを構築した結果について報告する。前者では Pd 吸着による新たな構造を見出し、トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) 及び低速電子回折法 (LEED) により原子構造のモデルを提案した²⁾。また後者では、1 ML 以下の吸着量で Au のナノワイヤが形成されることを見出した。ナノワイヤ間の距離は吸着量に伴い減少することからナノワ

イヤの密度が制御できることを示した。またナノワイヤ間の相互作用についても原子レベルで観察した。

2. Pd ナノワイヤ

パラジウムは水素分子を解離する触媒として知られ、水素検知用センサーとして応用されている。また、今後の水素エネルギー社会において、水素吸蔵材としてもパラジウムは必要な物質である。しかし、一般的にパラジウムは高価であり、その使用量を減らす必要がある。最近、パラジウムをワイヤ状にすることで、より高感度なセンサーとして期待できることが報告されている³⁾。本研究ではさらなるワイヤの高密度化を達成するために Si(110)基板上での Pd ナノワイヤ構築を試みた。

2.1 実験方法

実験はすべて超高真空チャンバー（到達圧力： 2.0×10^{-8} Pa）で行なった。Si(110)清浄表面を得るために、1200 °C での瞬間加熱後、600 °C で5分間の加熱を行なった。Pd の蒸着は、抵抗加熱法により行ない、蒸着レートは 0.03 ML/min である。STM 探針としてタングステンを用い、KOH 溶液にて電解研磨を行なった。

2.2 Pd/Si(110)再構成表面

Fig. 1(a)に Si(110)-“ 16×2 ”清浄表面の STM 像を示す。この表面は、一原子層分の凹凸構造を有する。この表面に、1 ML 以下の Pd を蒸着し、600 ~ 800 °C で加熱すると、凹凸構造が崩れ、 $[-332]$ と $[3-32]$ の2つの方

2007年04月02日 受理

* 豊田工業大学大学院工学研究科

位をもつ新たな周期構造が形成される (Fig. 1 (b)). LEED 観察を行なった結果、 $(4, 2) \times (-1, 3)$ の周期をもつ構造であることを明らかにした。ここで理想表面の単位格子である $a = [001]$, $b = 1/2[-110]$ を基本ベクトルとして用いている。

Fig. 1(c)は、Fig. 1(b)中の四角で囲まれた部分の高分解 STM 像である。この表面は -2 Vから 2 Vのフェルミレベル近傍では、バイアスの極性変化に対して STM 像のコントラストの反転が起こる。これは電荷移動によるものと考えられ、図中で示すように、占有状態で明るい列は Pd、暗い列は Si で主に形成されていることが明らかになった。

Si (110) 基板格子と $(4, 2) \times (-1, 3)$ 再構成表面で得られたドット位置との詳細な比較を行なった結果、単位胞内に Pd と Si アドアトムがそれぞれ 2 つ含まれる原子配列モデルを提案した (Fig. 1(d))。

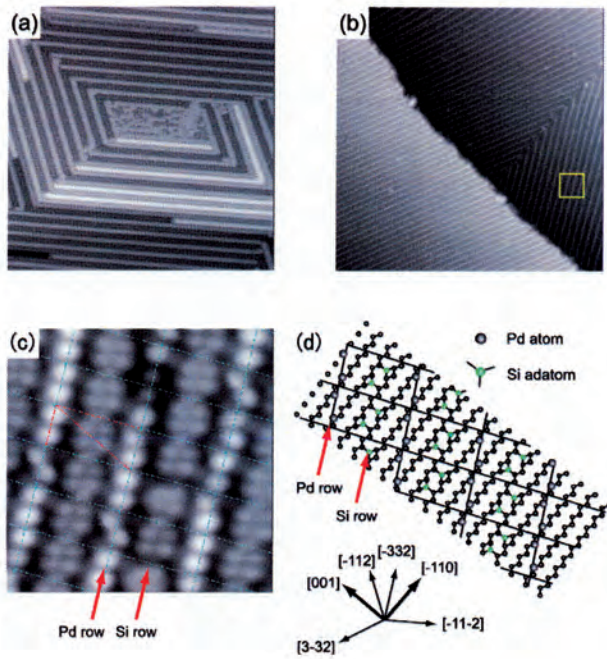


Fig.1. (a) STM image of Si(110)-"16 × 2" surface. ($V_s = -2.00$ V, $I_t = 0.2$ nA, 115×115 nm²) (b) STM image of Pd/Si(110)- $(4,2) \times (-1,3)$ surface. ($V_s = -2.00$ V, $I_t = 0.2$ nA, 115×115 nm²) (c) High-resolution STM image of Fig.1(b). ($V_s = -1.20$ V, $I_t = 0.6$ nA, 10×10 nm²) (d) A possible structural model of the $(4,2) \times (-1,3)$ surface.

2.3 Pd/Si (110)- $(4, 2) \times (-1, 3)$ 表面と水素との相互作用

Fig. 2(a)に、 $(4, 2) \times (-1, 3)$ 構造の STM 像を示す。この表面に、 200 L の分子状水素を暴露すると、Fig. 2(b)に示すように、Pd 列の輝点は部分的に消え、Si 列中ではより強い輝点が観察される。挿絵の走査トンネル分光法

(STS)の結果から、フェルミレベル近傍の状態密度が減少することを見出した。このことから、分子状水素が $(4, 2) \times (-1, 3)$ 再構成表面上の Pd の存在によって解離し、表面構造が変化したと考える。また、統計的な解析より、解離した水素は Si 列に優先的に吸着していることを見出した。Si 基板は、通常分子状水素を暴露してもほとんど反応しないが、Pd/Si(110)- $(4, 2) \times (-1, 3)$ 再構成表面上では Pd の存在により分子状水素と反応することを見出した。

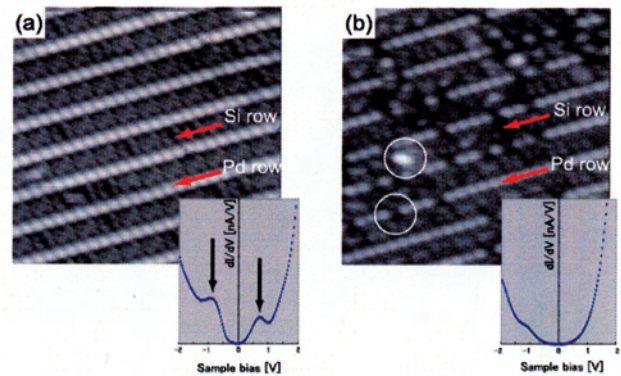


Fig.2. (a) STM image of Pd/Si(110) surface. ($V_s = -1.25$ V, $I_t = 0.2$ nA, 20×20 nm²) (b) STM image of the Pd/Si(110) surface after dosing of H₂. ($V_s = -2.00$ V, $I_t = 0.2$ nA, 20×20 nm²)

3. Au ナノワイヤ

Au/Si 系では (111) 面の他に、(111) の微斜面である (557)⁴⁾, (775), (335), (553)⁵⁾ 表面では原子ワイヤ (chain 構造) が自己組織的に作製されることが報告されており、この系は一次元結晶として物理的特性に興味を持たれている。Si (110) 表面では Yamamoto らによって既に逆空間での構造解析がなされ、 2×5 構造に関しては既に走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察により、原子ワイヤが確認されている⁶⁾。

3.1 実験方法

試料はシリコンウェハから 1.2 mm × 13 mm のサイズに切り出したものを用いた。真空槽に導入後、試料の加熱を通电加熱により行い、約 600 °C で 10 時間以上脱ガスを行った。清浄表面である "16 × 2" 再構成構造は、2. 1 と同様に、約 1200 °C でフラッシングし、その後約 600 °C で 10 分間アニーリングを行うことにより得た。金は通电加熱法により基板を 600 °C に保持しながら蒸着した。蒸着レートは 0.058 ML/min である。その後約 600 °C で 5 分間アニールを行った。STM 探針は $\phi 0.3$ mm のタングステンワイヤを電解研磨して作製した。STM 観察は超高真空下 (2.0×10^{-8} Pa 以下)、室温で行った。

3.2 Au/Si (110)表面 (0.2-0.3 ML)

Fig. 3に0.2 ~ 0.3 MLの金を蒸着した表面のSTM像を示す。この被覆量の間で chain 状の構造が形成される。chain 構造成長初期過程では、非常に多くのステップが形成され、凹凸の多い表面となる (Fig. 3(a))。より拡大した画像によりこのステップは $[-110]$ 方向に2倍周期の構造を持つことがわかった。また所々 chain 状の構造が伸びており、各 chain 構造内には輝点列が2列存在している。さらに蒸着量を増やすと、この chain 構造の密度が増え (Fig. 3 (b)), $[001]$ 方向の間隔が、最初の10倍以上の間隔から、徐々に5倍に揃い、最終的には 2×5 構造が形成した (Fig. 3 (c))。 2×5 構造の高分解STM像を Fig. 4に示す。この構造では広いテラスが形成し、矢印に示すように chain 構造上で輝点の位置が所々入れ替わっている様子が観察された。この 2×5 ユニット内には最表面 Si 原子が20個存在するが、蒸着量から金原子は6個存在することが分かる。chain 構造は2列存在するので、このユニットを形成している輝点1つが金原子3つに対応している。よって、この輝点はトライマー (三量体) であると仮定し、Fig. 5に示す構造モデルを提案した。このモデルでは chain 構造内で金のトライマー列が2列存在しており、片方のトライマー列が僅かに高く存在している。この高さの差は電子構造の高さの差であり、Si (001)でのバックリングダイマーに似た効果で説明できると考えられる。

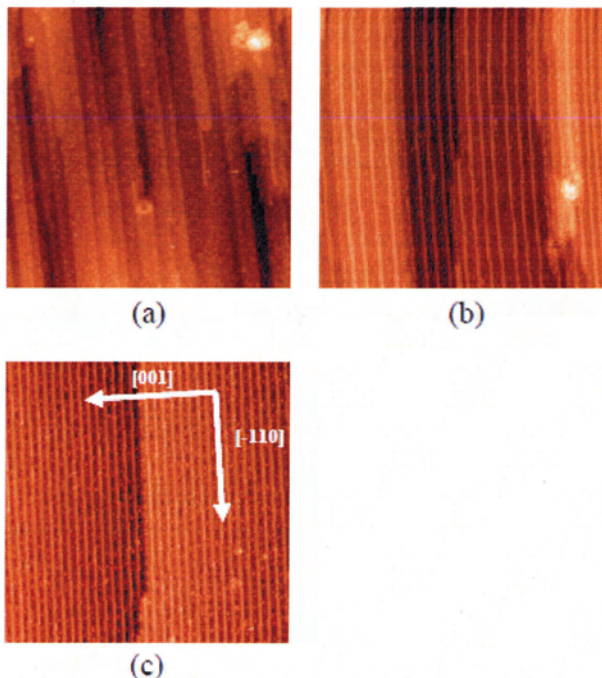


Fig.3. STM images of formation processes of the Au nanowires: (a) 0.2 ML (b) 0.25 ML (c) 0.3 ML, $V_s = 2.0$ V, $I = 0.10$ nA, 100×100 nm²

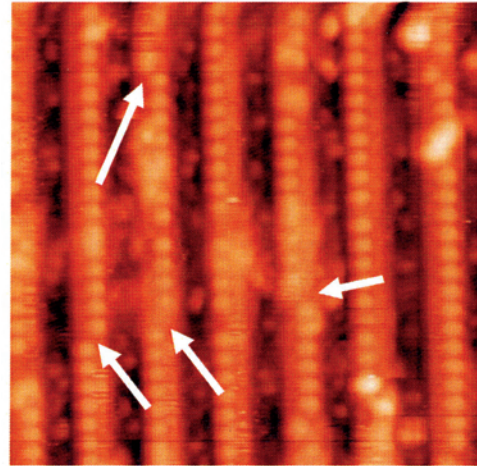


Fig.4. High-resolution STM image of 5×2 structure

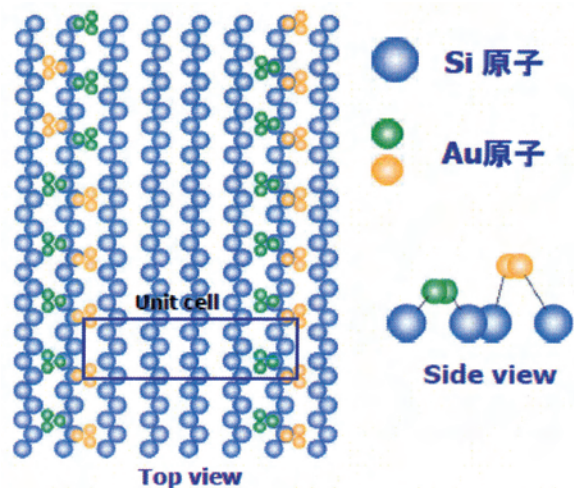
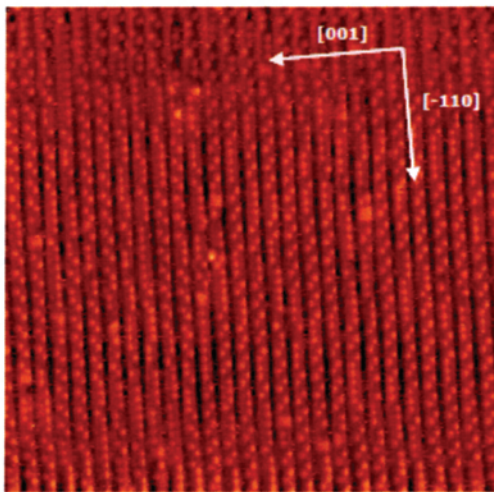
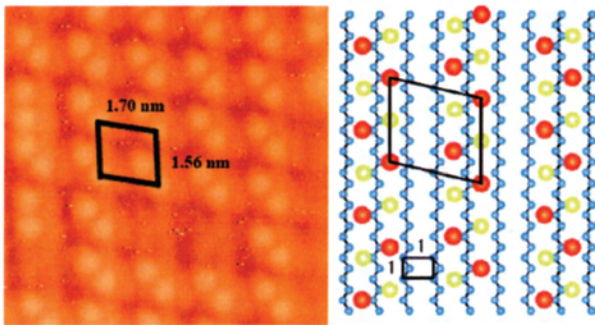
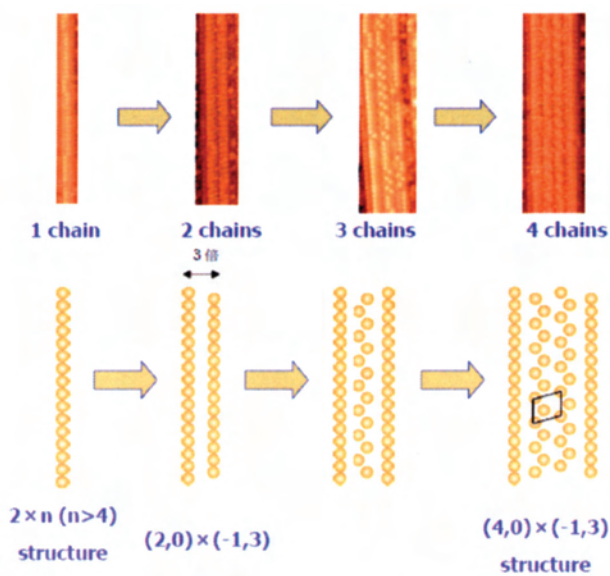


Fig.5. Structural model of 5×2 structure

3.3 Au/Si (110)表面 (0.3-0.45 ML)

2×5 構造から更に金を蒸着していくと、chain 構造同士の間隔が徐々に狭まっていく。0.45 MLになると、Fig. 6に示すように、 2×5 構造と同様に数百 nmのオーダーで平坦なテラスが形成される。このテラスでは chain 構造は輝点列がジグザグの構造に変化している。この構造が、Yamamoto らが報告した $(4, 0) \times (-1, 3)$ 構造である。⁶⁾

また Fig. 6 中央部にドメイン境界が観察される。これは基板である Si (110)の結晶対称性を反映したものとなっている。

Fig.6. STM image of $(4,0) \times (-1,3)$ structureFig.7. High-resolution STM image of $(4,0) \times (-1,3)$ and a possible structural modelFig.8. STM image of $(4,0) \times (-1,3)$ structure

極めて興味深いことは、これらのジグザグ列は、すでに述べた chain 構造内の二列の輝点列が交互に明るく観察された結果であることである (Fig. 7)。またこれらのジグザグ輝点は室温においてゆらいていることも観察された。このことからジグザグを構成する輝点は同等な構造を有していることがわかる。最後に、蒸着量を増加させた時に観察された chain 列の振る舞いを Fig. 8 にまとめた。ここでは便宜上、 $[001]$ 方向の chain 同士の間隔が 4 倍以上の場合、chain が独立しているとみなし、1 本と数えている。Au の被覆量が増えるごとに chain 同士の間隔が狭まっていき、 $[001]$ 方向の間隔が 3 倍の構造が増えていく。この chain の数が 3 本以上になると両脇の chain に挟まれる中央の chain 列内の輝点がジグザグに配列する。この領域が増えていくことにより、 $(4,0) \times (-1,3)$ 構造が形成される。

4. おわりに

以上、Pd/Si (110) に関しては、Pd を蒸着した Si (110) 表面を 600°C 以上で加熱すると、凹凸構造が崩れ、ダブルメイン構造である $(4,2) \times (-1,3)$ 構造が形成される。この構造モデルを提案した。また、Pd/Si (110)- $(4,2) \times (-1,3)$ 表面上では、分子状水素は表面上の Pd の存在により解離し、Si 列に優先的に吸着することを明らかにした。すなわち Pd が水素解離のための触媒として働くことがわかった。

Au/Si (110) に関しては、吸着量に伴い、2 列からなるナノワイヤ構造の間隔が変化するプロセスを明らかにした。ナノワイヤ間が狭くなると、直線状であったナノワイヤがジグザグの列となることを見出した。今後はこの chain 構造の低温での物性を解明する予定である。

以上述べた研究は、豊田工業大学大学院工学研究科上田一之教授、同修士課程学生、大平豊氏、田中正典氏との共同研究の成果である。また、研究の一部は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業 (平成 18 年度～20 年度) の私学助成を得て行われた。ここに記して心より感謝する。

引用文献

- 1) T. An, M. Yoshimura and K. Ueda, Phys. Rev. **B61** (2000) 3006.
- 2) Y. Ohira, M. Yoshimura and K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 1630.
- 3) E. C. Walter, F. Favier and R. M. Penner, Anal. Chem. **74** (2002) 1546.
- 4) H. W. Yeom et al., Phys. Rev. **B 72**, 035323 (2005).
- 5) J. N. Crain et al., Phys. Rev. **B 69**, 125401 (2004).
- 6) Y. Yamamoto, Surf. Sci. **271**, 407 (1992).