

# 低温センターだより

第 23 号

1997年12月



東 京 大 学  
低 温 セ ン タ ー

# 低温型超高真空走査トンネル顕微鏡による表面の観察

理学系研究科物理専攻 長谷川 修司

長尾 忠昭

Xiao Tong

(内線4167)

## 1 はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM) で、試料の温度を変えながらその場 (in-situ) で観察したいという要求が強くなってきた。熱膨張・収縮によるドリフトのため、温度可変の状態では原子分解能を得るのは非常に難しいことは容易に想像がつくが、最近では、温度可変 STM の優れた市販品も出てきている。室温より高温側では、おもに表面原子配列の変化 (構造相転移や原子の吸着・脱離、結晶成長などの過程) を克明に観察するのに高温型 STM が用いられるのに対し、室温より低温側では、主に局所的な電子状態の変化 (超伝導転移や超伝導磁束格子、電子定在波、単電子トンネル現象など) の観測に低温型 STM が使われることが多い。もちろん、低温で著しい原子配列構造の変化が見られる表面もあり、その例を本稿で紹介する。

低温での STM 観察の魅力をまざまざとみせつけたのは、IBM の Eigler らによる電子定在波の観察であろう [1]。貴金属表面に局在する表面電子状態にある電子が、原子ステップや吸着異種原子によって散乱され、その散乱波と入射波が干渉して定在波を作る (局所状態密度が振動する) ことが美しい STM 像として描き出された。彼らの低温型 STM 装置は、試料およびスキナーが格納されている小さな真空槽全体を液体ヘリウム内に浸してしまう構造で、4.2 K の一定温度で非常に安定に動作する。しかし、この装置はかなり大がかりで液体ヘリウムの消費量も非常に多いらしく、その他のほとんどの低温型 STM 装置では別の構造をとっている。つまり、寒剤の容器に密着させて試料 (およびスキナー) を冷却するしくみである。物性研の小森研究室の低温型 STM もこの構造で、液体ヘリウム槽内を減圧して 2 K までの低温で STM 観測が可能となっている [2]。彼らはその装置を用いて、銀原子が 1 原子層程度吸着したゲルマニウム表面上で、局所的に超伝導状態になっていることを見い出しており [3]、バルク結晶では発現しない、表面相だけの物性をとらえたことになる。もう一つの低温型 STM 装置による画期的な観察例は、超伝導体を貫く量子化磁束格子の観察であり、ベル研の Hess らによって始められた [4]。彼らは、超伝導体表面で、磁束が貫いている領域と磁束が無い領域での電子状態の差異を画像化することによって磁束格子を描き出した。低温での STM 観察では、このように物性そのものを直接とらえることができ、原子配列構造の観察だけでなく、豊富な物性研究の種を供給してくれる。

本稿では、平成 6 年度の研究基盤重点設備費によって東京大学理学系研究科に設置された低温型超高真空 STM (LT-UHV-STM) システムの概要を紹介し、それを使った観察例もあわせて解説する。

## 2 低温型 STM 装置

図 1 は、この LT-UHV-STM システム ( (株) ユニソク社製) の外観図である。低温

型STM装置が格納されている真空槽は、ゲートバルブを介してRHEED-MBE（反射高速電子回折装置付き分子線エピタキシー成長装置）真空槽に接続されており、さらに、試料や探針導入のための準備真空槽につながっている。トランスファーロッドで探針と試料をこれらの真空槽内で自由に移送できる。準備真空槽内では、ターボ分子ポンプで排気して $10^{-8}$ Torr程度の真空度を保ちながら、試料と探針の予備的なガス出しを行う。その後、RHEED-MBE真空槽に移送して、RHEED観察を行いながら試料表面の完全なクリーニングと、所望の原子を蒸着したりしてwell-definedな表面構造をもつ試料を準備する。RHEED-MBE真空槽内は、スパッタイオンポンプおよびチタンサブリメーションポンプで排気して背圧が $5 \times 10^{-11}$ Torr程度に保たれている。試料表面を準備した後、LT-STM真空槽内に試料を移送する。この真空槽内も背圧 $5 \times 10^{-11}$ Torr程度に保たれている。すべての真空槽および真空ポンプはエアダンパー型除振台上に設置されており、STM観察時にはターボ分子ポンプを止め、その背圧排気のための油回転ポンプとの接続を切り離して、外部からの振動伝達を防いでいる。

図2に低温型STM装置の模式図を示す。寒剤容器からの熱伝導で冷却するタイプの構造で、試料ホルダー部で測定した最低到達温度は6Kであり、この温度で原子分解能が得られている。探針の粗動は、ステッピングモータと回転導入機によってねじ込み式で行われ、探針を試料表面にトンネル領域まで接近させた後は、回転導入機との接続を切り離して、外部からの振動の伝達および熱の流入を防いでいる。ピエゾスキャナーは試料とともに二重の熱輻射シールド内におさめられており、試料近傍をなるべく均一に冷却してドリ

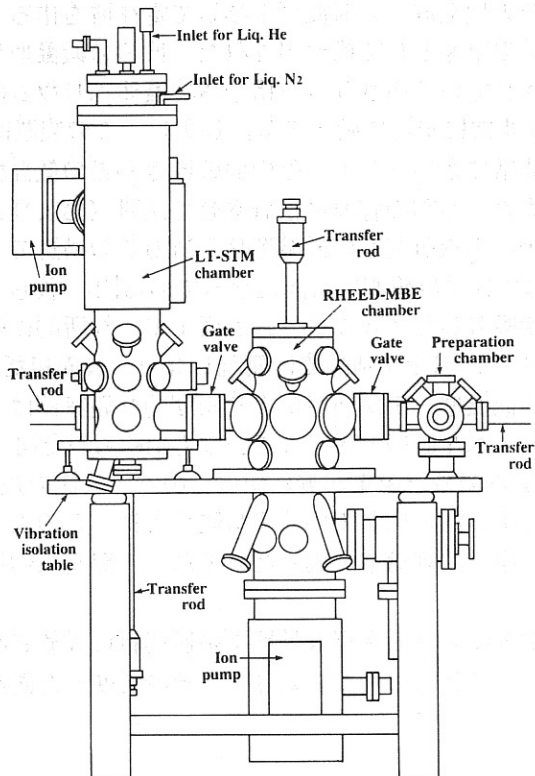


図1. 低温型超高真空STM-RHEED-MBE システムの外観図。

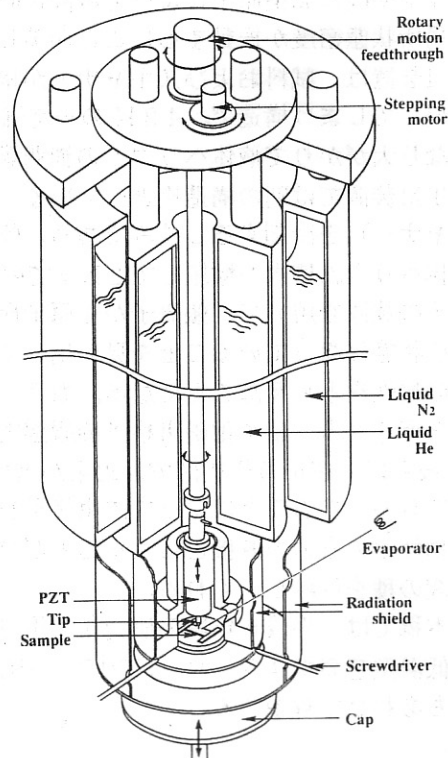


図2. 低温型超高真空STM装置の模式図。

フトを抑えるように設計されている。トランスファーロッドによる試料および探針の交換のために、熱輻射シールドの底面に開口部があるが、STM観察時にはその穴にキャップをして熱輻射シールドを完全にする。また、45°上方から試料表面の観察領域を望む角度に四つの小穴があけられており、これらの小穴を通して探針・試料間の間隙を目視したり、試料表面上に原子を蒸着したりする。しかし、これらの小穴も必要が無いときにはシャッターで塞ぐことができる。熱輻射シールドに開口部があると、熱輻射の影響を受けて試料近傍の温度が不均一に上昇してしまうだけでなく、残留ガスが試料近傍に侵入し、観察表面を汚染する原因となる。室温に比べて低温の表面に残留ガスが付着する確率はずっと高いので、この影響は大きい。観察視野を採するための試料の粗動は、外部からドライバーを差し込んで、試料ステージ全体を前後左右に移動させ、その後、ステージからドライバーを切り離す。液体窒素の沸騰による振動を抑えるため、STM観察時には、液体窒素槽内を減圧して窒素を固化させる（固化させなくとも、Si(111)-7×7構造の原子像は観察できるが）。観察ステージ上で試料に通電することができ、通電加熱中の観察も可能である。実際、寒剤を充填せずに試料温度を約500℃に保った状態でも原子分解能が得られるので、高温型STMとしても使用可能である。

### 3 観察例

この装置を使って、シリコン(111)表面上の「2次元原子ガス」とその「凍結」現象を観察した例を紹介する。Si(111)表面上には、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Agと呼ばれる表面超構造ができることが知られている。その原子配列構造は約30年の論争の末、日本人によって解

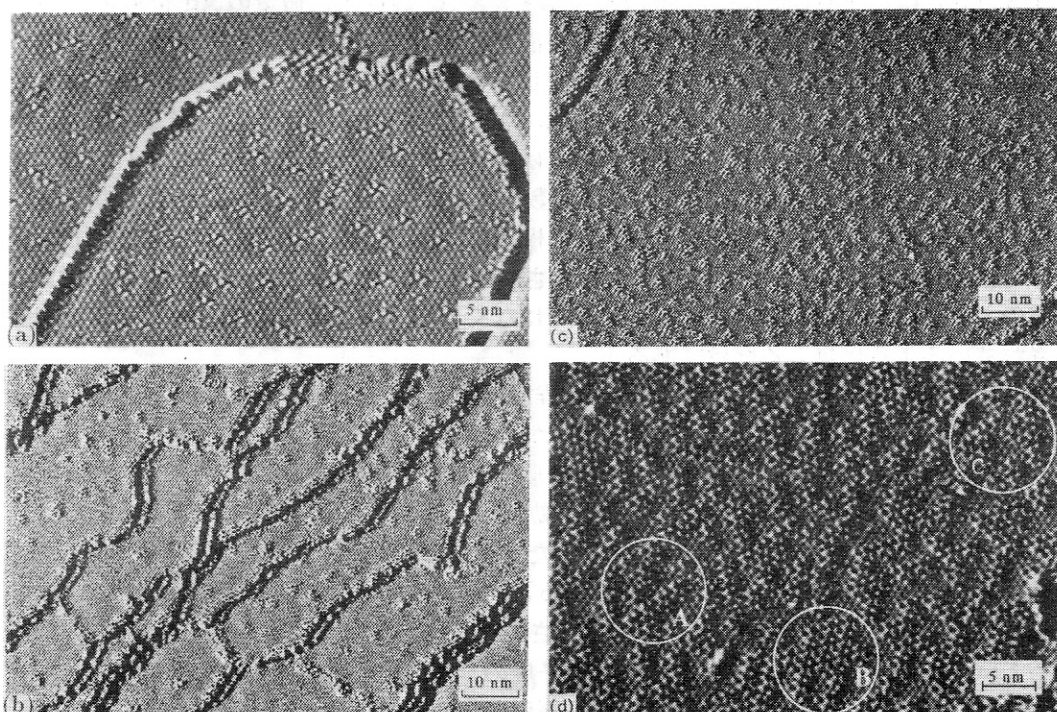


図3. 70Kに保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上にAgを蒸着した時の占有状態STM像(探針バイアス電圧1.0V、トンネル電流0.5nA)。Ag蒸着量がそれぞれ、(a)0.015, (b)0.05, (c)0.1, (d)0.12原子層。

明された[5,6]ことはたいへんな誇りである。本稿ではその作成方法や原子配列構造、表面電子状態の詳細は述べないが、原子尺度で平坦で、ダングリングボンド（不對結合）が全く無く、そのため表面エネルギーが低い非常に安定な表面である、とだけ言っておこう。これから紹介する観察例は、このSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を基板表面として使ったもので、ダングリングボンドが林立するSi(111)-7 $\times$ 7 清浄表面上では見られない特異な現象である。

室温に保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上に Ag 原子を蒸着すると、その蒸着量が非常に少ないとき（0.03 原子層程度以下）には、吸着した Ag 原子は一個一個ばらばらになって表面上を動き回っている。これを「2次元原子ガス相」という。下地表面の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造が、吸着原子にとって非常になめらかなので、非常に高い移動度で動き回るのである。だから、この動き回っている原子はSTMでは見えない。（その見えない2次元ガス相の存在は、表面電気伝導度の変化から確認されたが、その詳細は文献[7]参照。）しかし、Agの蒸着量がある臨界量を超えると、そのガス状の吸着原子が凝集して、いわゆる「核形成」をおこし、それがAgの微結晶に成長する。ちょうど、空気中の水分が飽和濃度に達すると水滴になるのと同じである。この微結晶は非常にまばらに形成され（微結晶どうしの間隔がミクロン程度）、表面の大部分の領域は $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造のまま何の変化もない。

基板表面を低温に冷やすと、これらの一連の現象はどうなるのだろうか？蒸着されたAg原子の表面拡散の動きがにぶくなることは容易に予想がつく。そこで低温型STMで観察した。

図3(a)は、70Kに保ったSi(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上に微量のAgを蒸着した時のSTM像である。図2の液体ヘリウム槽を液体窒素で満たし、さらにその内部を減圧してこの観察温度を得た。表面が三角格子状に見えるが、これが $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面超構造である。また、円弧状に見えるのは、表面上の原子ステップおよびドメイン境界である。三角格子上にランダムに輝点がちりばめられているが、これが蒸着されたAg原子である。テラス中央付近の吸着Ag原子の数密度を数えると、平均蒸着量はおよそ0.015原子層程度である。つまり、室温の基板上では、上述の2次元ガス相になって動き回っている吸着原子が、70Kでは「凍結」されてSTMで観察できるのである。実は、後述のように、まったく動いていないわけではなく、STM観察の時間スケール程度で固定されているように見えるだけである。

さらにAg蒸着量を増やして0.05原子層程度にすると、図3(b)のように変化した。テラス上にばらばらに吸着していたAg原子が寄り集まってクラスターを作り始めたのである。また、表面原子ステップに沿って吸着原子が優先的に寄り集まっていることもわかる。つまり、上述のように、Ag原子は多少動いているのである。図3(c)は蒸着をさらに続けて、0.1原子層程度の吸着量に達した時点での像であり、クラスターの密度が増えている。0.12原子層程度に蒸着量が達すると、図3(d)のように、クラスターどうしがつながり始める。よくみると、領域Bで示されたところのように、規則的な模様ができて始めている。さらに蒸着を続けて、0.15原子層の蒸着に達すると、図4(a)のように、規則性がはっきりしてくる。0.20原子層程度の蒸着で、図4(b)のように、あたらしい周期の規則模様で表面全体が覆われる。この表面を拡大してみると、図5(a)のような像が得られ、菱形で示したユニットが規則的に並んでいる。この菱形の大きさから、



$\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造が形成されていることがわかる。このようなSTM像を解析した結果、図5 (b) に示すような原子配列モデルを得た [8]。

さらにAgを蒸着していくと、図6 (a) に示すように、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  表面上に微結晶が現われる。それらは蒸着量とともに増えてついには図6 (b) のように表面を覆い尽くす。室温で形成された微結晶は、図6 (b) のように密に並ぶわけではなく、非常にまば

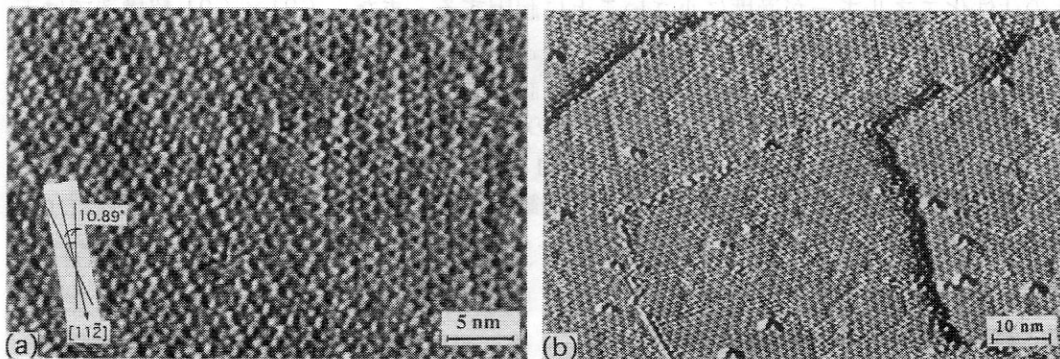


図4. (a) 空状態STM像 (探針バイアス電圧  $-1.0$  V、トンネル電流  $0.4$  nA)。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造が形成されつつある。(b) 表面全体が $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造で覆われた。

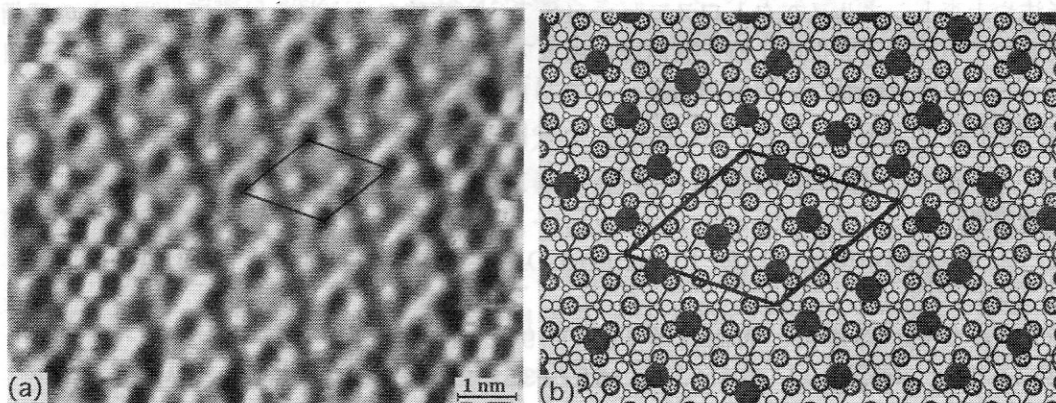


図5. (a)  $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造の空状態STM像 (探針バイアス電圧  $-1.6$  V、トンネル電流  $0.5$  nA)。(b) その原子配列モデル。

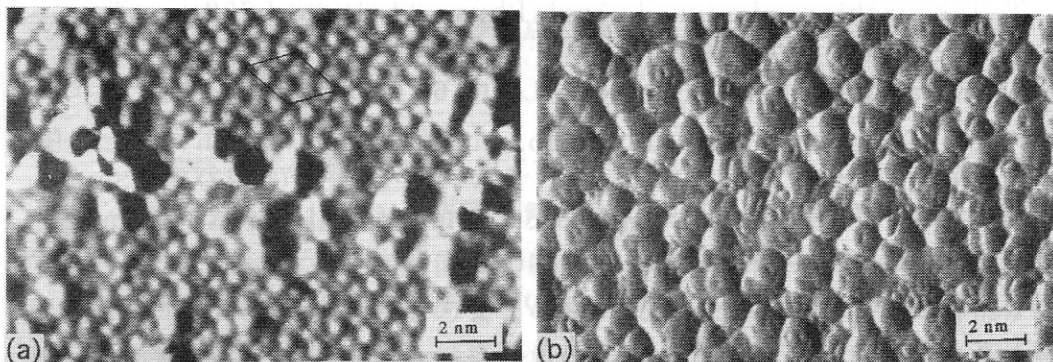


図6. (a) 占有状態STM像 (探針バイアス電圧  $1.5$  V、トンネル電流  $0.53$  nA)。 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造(表面上に3次元的なAg微結晶が形成された。(b) 表面全体がAg微結晶に覆われた。

らに形成されていたわけだが、この違いは原子の表面拡散長の差を反映している。

このように、室温と70 Kでは、現象がかなり違う。特におもしろいのが、室温で2次元ガス相を作っていた吸着原子が「凍結」された結果、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造という「2次元固体」に凝集したことである。低温でこのような表面構造の相転移が起こるのはめずらしく、これは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面がなめらかで、吸着原子にとって表面上を拡散するときの活性化エネルギーが適度に小さいことに起因する。また、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造では下地原子と結合の組み替えが起こっていないことが予想され、図5 (b) に示すような単純吸着構造モデルが妥当と考えられる。また、試料を70 Kから温めていくと、「融点」で $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造が融解するはずだが、その現象はまだ観察できていない (RHEEDでは、250 K以上に昇温すると、 $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$  超構造が消失することが観察されている)。温度を連続的に変化させながらSTM観察で変化を追い続けることは、私たちの装置ではまだ実現できていない。

#### 4 おわりに

上述の構造相転移は、実は表面電気伝導度の劇的な変化を引き起こすことがわかっている [9]。よって、表面電子状態も著しく変化しているはずで、それは、低温での光電子分光法や走査トンネルスペクトロスコピー (STS) で確かめられるはずで、現在その準備を進めている。表面上の1原子層前後の領域での原子配列構造と物性の研究にLT-UVSTMは欠かせない武器である。

#### 参考文献

- [1] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **363** (1993) 524.
- [2] 小森文夫、服部賢、*表面科学* **18** (1997) 116, 185.
- [3] H. Hattori, et al., *Surf. Sci.* **357/358** (1996) 361.
- [4] H. F. Hess, et al., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 214.
- [5] T. Takahashi and S. Nakatani, *Surf. Sci.* **283** (1993) 17;  
T. Takahashi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L753;  
*Surf. Sci.* **242** (1991) 54.
- [6] M. Katayama, et al., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2762.
- [7] Y. Nakajima, G. Uchida, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev.* **B54** (1996) 14134; Y. Nakajima et al., *Phys. Rev.* **B56** (1997) (15 Sept).
- [8] X. Tong, Y. Sugiura, T. Nagao, T. Takami, S. Takeda, S. Ino, and S. Hasegawa, *Surf. Sci.* (1997) submitted.
- [9] X. Tong, S. Hasegawa, and S. Ino, *Phys. Rev.* **B55** (1997) 1310.