

先端追跡

[R-47] STM で表面電子閉じこめをコントロール

STM で表面の原子を動かすことができるは周知のこととなりつつあり、一方では半導体のヘテロ接合を利用して 2 次元的に電子を閉じ込めることが一般的な技術となっている。ごく最近、STM を用いて 3 次元的にナノメートルスケールで電子を閉じ込めることができた¹⁾。STM を用いて表面原子を観察する、これは電子雲が原子に比較的強く束縛されているということを前提にして成り立つことであるが、STM で精度よく測定するとこの種の電子雲以外に表面にある定在波も観察できることが Cu 表面と Au 表面で見出された^{2,3)}。そしてこれらの定在波は、ステップ、欠陥、吸着子によって形状が変化する、つまり原子のマニピュレーションによってコントロールすることができる。IBM の Eigler らのグループ¹⁾は、低温で動作する STM を用いて Cu(111) 表面上に 48 個の Fe 原子を半径 71.3 Å の円形に並べ、その電子状態を測定した。すると Fe 原子が電子の散乱バリアとなってその中に電子が閉じ込められ、この閉じ込められた電子状態のスペクトロスコピーを測定すると量子化された不連続なエネルギーレベルが観測され、これは表面の円形箱に閉じ込められた電子ガスのエネルギーレベルと一致した。この STM 応用技術は、原子単位でナノメートル構造の中に自在に電子を閉じ込め、かつその電子物性を直接観測することができることを示したものであり、今後この分野の研究が活発になることが期待される。

文 献

- 1) M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler : Science 262, 218 (1993).
- 2) M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler : Nature 353, 524 (1993).
- 3) Y. Hasegawa and P. Avouris : Phys. Rev. Lett. 71, 1071 (1993).

(東芝研究開発センター 渡辺美代子)

[R-48] 軟X線発光分光による表面局所状態密度の測定

原子を励起して内殻をイオン化するとより高いエネルギー準位の電子が空位を埋め、その余剰エネルギーはオージェ電子の放出あるいは発光として持ち去られる。軟X線発光分光(SXES)は、後者の過程で放出されるX線を分光することにより価電子バンドの状態密度を求める手法である。この手法はすでにさまざまな物質の電子状態の分析に応用されているが¹⁾、表面電子状態の研究には用いられなかった。その理由は、非破壊測定の要請上励起源としても光を用いる必要があり、そのため本質的に表面敏感でないこと、および多くの吸着種に含まれる軽元素では競合するオージェ過程が支配的で発光断面積が著しく小さいことによる。最近、大強度の放射光を表面すれすれに入射することにより上記の弱点が克服され、表面の局所状態密度の測定が可能となってきた^{2,3)}。

イオン化された内殻の空位を価電子が埋め X 線が発生する場合、発光軟X線のエネルギースペクトルを測定すれば価電子の状態密度を得ることができる。また一連の過程は原子内過程が支配的であるため、目的とする原子、たとえば酸素吸着系ならば酸素のみの局所状態密度を得ることができる。これは全状態密度を与える光電子分光からは得られない情報であり、このために SXES は非常に魅力あるものとなっているのである。また、SXES では選択則による観測準位の同定が可能である。たとえば吸着酸素の 1 s 空位を 2 p 電子が埋める場合、normal-emission では 2 p_{z,z'} 準位の状態密度のみが観測される。また、終状態が 1 hole 状態であるため解析が容易であり、光電子分光との直接的な比較が可能である。

以上のような利点をもつ SXES は吸着結合の本質を探るうえで非常に有用であり、今後の発展が期待される。

文 献

- 1) J. Nordgren and N. Wassdahl : Phys. Scr. T 31, 103 (1990).
- 2) N. Wassdahl, A. Nilsson, T. Wiell, H. Tillborg, L.-C. Duda, J. H. Guo, N. Martensson and J. Nordgren : Phys. Rev. Lett. 69, 812 (1992).
- 3) H. Tillborg, A. Nilsson, T. Wiell, N. Martensson and J. Nordgren : Phys. Rev. B47, 16464 (1993).

(東工大理 枝元一之)

[R-49] III-V 族化合物半導体表面上の硫黄

III-V 族化合物半導体は高速デバイス、光デバイスなどに応用が期待されている（一部は実現されているが）が表面が不安定であるために、表面のパッシベーション (passivation) が必要である。1987 年 Sandroff ら¹⁾が含硫黄水溶液 (Na_2S) で GaAs 表面を処理すると表面の再結合速度を減少させ、PL 強度を驚異的に増加させることを報告して以来、硫黄処理 III-V 族化合物半導体表面の研究が活発に行われてきた。

GaAs については Sandroff のグループや南日らのグループ²⁾が精力的に研究を行い、GaAs (001) 表面を硫化処理後、超高真空中で 250~500°C で加熱すると (1×1) から (2×1) に表面構造が変化し、表面の硫黄はほとんど Ga 原子と結合している、ということがわかっている。最近、Se で表面を passivation すると (2×3) 構造が現れ、その詳しい構造が STM で調べられた³⁾。

GaP の研究例は多くはないが、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 水溶液処理で、GaAs と同様の報告がある。 H_2S で表面硫化を行うと室温で (1×1)、450°C 加熱で (1×2) 構造をとることが見出され、硫黄は Ga と結合していることが判明した⁴⁾。硫化処理で表面 Ga 原子の dangling bond が減少することを逆光電子分光で明らかにされた⁵⁾。

InP については近年多くの報告がある。室温で $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 水溶液処理すると、表面上の硫黄は 3 種類の異なる化学状態で存在することが報告され⁶⁾、高分解能 XPS でもその存在が確認された⁷⁾。しかしながら、それらの状態はまだ不明な点が多い。

硫黄による III-V 族化合物半導体表面の passivation における、詳しい表面構造や電子状態は STM や STS の発展によりまもなく解明されるであろう。

文 献

- 1) C. J. Sandroff et al.: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 33 (1987).
- 2) たとえば、大井川治宏ほか: 表面科学 **11**, 469 (1990).
- 3) 重川秀実ほか: 第 13 回表面科学講演大会講演要旨集 (1993) p. 30.
- 4) Y. Fukuda et al.: *Appl. Phys. Lett.* **61**, 955 (1992).
- 5) 下村勝ほか: 第 13 回表面科学講演大会講演要旨集 (1993) p. 98.
- 6) F. Maeda et al.: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 297 (1993).
- 7) 鈴木佳子ほか: 第 13 回表面科学講演大会講演要旨集 (1993) p. 66.

(静大電子工研 福田安生)

[R-50] ESD による量子状態を選別した中性脱離種の角度分布測定

ESD (電子刺激脱離) は、固体表面上の吸着系に電子線を照射し、脱離するイオン、分子を分析する手法であり、表面吸着種の配向に関する情報を得ることができる¹⁾。ESD 過程に際しては電子刺激による吸着種の電子励起が起こり、吸着種一下地間の結合、または吸着種内の結合が開裂し、正イオン、負イオン、中性種が脱離する。イオン脱離の場合には多くの研究があるが、中性種の脱離については、その検出の困難さから研究例は少ない。Burns らは量子状態を規定した中性脱離種の角度分布をとらえることにはじめて成功した^{2,3)}。Burns らの方法ではパルス電子線を用い、試料近傍に置いたメッシュ電極に負電位パルスを印加してイオン脱離種を取り除く。その後にパルスレーザービームを試料表面から 0.5 cm の位置に、1×1 cm で厚さ 0.1 mm の均一なりボン状にフォーカスする。中性脱離種はこの領域に達するまでに脱離角度分布に応じて 2 次元的に広がり、共鳴多光子イオン化 (REMPI) によってイオン化される。電子パルスとレーザーパルスの時間間隔により中性種の並進運動エネルギーを規定できる。これらのイオンがゲート制御された MCP に入射し、増幅された電子パルスに変換されて、蛍光スクリーン上に輝点となり、CCD カメラにより記録される。輝点の位置から中性種の脱離角度が求められる。REMPI により CO については準安定励起状態 (CO*) からのイオン化、NO については回転、振動量子数を指定してイオン化が行える。Pt(111) 表面上の吸着 CO からの ESD による CO* の脱離の角度分布はガウス関数に従い、温度上昇により HWHM が増加し、禁制並進運動が励起されたためと解釈された²⁾。吸着酸素が存在している場合の NO の ESD は垂直方向成分と非垂直方向成分があり、NO の吸着サイトを囲んでいる吸着酸素原子の対称性に依存している。また、 NO_2 の電子刺激脱離による NO の脱離について、清浄表面では生成する NO の角度分布は解離前の結合方向と無関係に表面垂直方向に脱離し、回転、振動励起への依存性もないが、前吸着酸素が存在する場合には、非垂直方向脱離成分が観測され、解離機構の変化が示唆された³⁾。この手法を開拓していくことで、中性脱離種の情報を求め、イオンの脱離の結果を総合することにより、ESD 現象の詳細な解明が期待されると共に、表面過程のダイナミクスに関する情報が得られるものと思われる。

文 献

- 1) R. D. Ramsier and J. T. Yates, Jr.: *Surf. Sci. Rep.* **12**, 243 (1991).
- 2) A. R. Burns: *Surf. Sci.* **280**, 349 (1993).
- 3) A. R. Burns, E. B. Stechel and D. R. Jennison: *Surf. Sci.* **280**, 359 (1993).

(東大理 佐々木岳彦、岩澤康裕)