

先端追跡

[R-115] 分析顕微鏡へ一歩進んだSTM

走査型トンネル顕微鏡 (STM)¹⁾ は、導電性試料の表面を原子分解能で観察できる顕微鏡である。しかし、顕微鏡という名が示すように、表面に「何かがある」ことは分かっても「そこにあるものが何か」を知ることにはできない。本来、STM で検出するトンネル電子には化学情報が含まれている。なぜなら電子そのものが原子固有の軌道にあるためである。STM 像に電子状態が重畳されていることを考慮すれば、原子分解能をもつ分析顕微鏡として STM を再開発することは夢物語ではなさそうである²⁾。

STM から化学情報を得るためにはいくつかの方法がある。例えば、純粋に構造を観察できる AFM と組み合わせ、同時取得した両者の像を比較すれば電子像のみを抽出できる。STM 単独でも、外部からトンネル確率を変動させれば「電子のいる」軌道に関する情報が得られる。ひとつの方法として、従来はバイアス電圧 (V) をパラメータに用いるトンネル分光法が研究されてきた。これによると、 dI/dV から状態密度関数に対応した情報、 d^2I/dV^2 から分子振動に対応した情報が得られる。

最近、これらに加えて探針-試料間距離 (s) によるトンネル電流 (I) の変化 (I - s 特性) が有効である³⁾ ことが分かった。 I - s 特性は鉛直方向に広がる電子雲密度に対応した情報で、表面の状態によって大きく影響を受ける。液晶分子を吸着させたグラファイト試料でバイアス電圧を変化させたところ、電子雲の拡がりが見事に変化した。この I - s 特性を各画素で取得、マッピングしたものを Tunnel Gap Imaging (TGI) と呼ぶ。表面の状態密度関数を画像化することで、表面原子、吸着分子の解析に大いに役立つと考えられる。有機分子等が STM で観察される現象についても理論的な説明ができるのではと期待されている。

文 献

- 1) G. Binnig and H. Rohrer: *Helv. Phys. Acta.* **55**, 726 (1982).
- 2) 合志陽一, 宮田 勝: *ぶんせき*, **5**, 303 (1987).
- 3) M. Kimura, A. Okumura, K. Miyamura and Y. Gohshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3642 (1995).

(ジャパンエナジー分析センター 木村昌弘, 田沼繁夫)

[R-116] Si (001) 面におけるホモエピタキシャル成長機構—分子動力学法

最近、STM により Si (001) 面での Si 原子や Si ダイマー (ad-dimer) の吸着原子位置や回転現象に関する観察が室温、及び低温において多数報告されている^{1~3)}。しかし、STM では表面原子が観察されるのみで基板 Si 原子の結合状態やエピタキシャル成長などの動的プロセスを厳密に知ることは困難である。このような状況下、ごく最近、同時期に2つの研究グループより分子動力学法によるこれらの現象のシミュレーションがなされた^{4, 5)}。

Brocks らは、基板のダイマー列上に位置するアドダイマーの配向が回転する現象をシミュレーションした。また、ダイマー間に平行に位置するアドダイマーは単独では不安定であるが、列の長さが3列以上になると準安定構造 (dilute ダイマー列) となり、異方性エピタキシャル成長に重要な役割を果たすことなどを示した。一方、Yamazaki らは、アドダイマーの構造として基板ダイマー列上に垂直配向する配置が最も安定であり、高温においてこれらがエピタキシャルな dense ダイマーを形成するプロセス等を示した。一方低温では、両グループとも、活性である一次元の dilute ダイマー列が、モノマーなどの衝突によりエピタキシャルな dense ダイマーに変化する可能性を示唆している。

文 献

- 1) Z. Zhang, F. Wu, H.J.W. Zandvliet, B. Poelsema, H. Metiu and M.G. Lagally.: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3644 (1995).
- 2) P.J. Bedrossian: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3648 (1995).
- 3) R.A. Wolkow: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4448 (1995).
- 4) G. Brocks and P.J. Kelly: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2362 (1996).
- 5) T. Yamazaki, T. Uda and K. Terakura: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2949 (1996).

(豊田工大 吉村雅満)

[R-117] 金属埋込み層を持つSi基板上での赤外反射分光

シリコンなどの半導体表面に吸着した分子の赤外域の振動を検出する方法としては、従来から高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) が用いられていたが、エネルギー分解能が低く ($> 20 \text{ cm}^{-1}$), 吸着位置の違いによる振動数の差を分離することは出来なかった。エネルギー分解能の高い ($\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$) 方法としては赤外分光法が良く知られているが、一般に検出感度が低く、表面1層以下の分子による振動をとらえることは困難である。一方、金属表面 (k : 消衰係数 $\gg n$: 屈折率) では、大きな入射角でp-偏光させた赤外光を入射させると、表面での振動電場の増強が増強され、その反射スペクトルには吸着分子の振動が高感度に検出されるが、この増強は半導体表面 ($k < n$) では実現できない。

1991年に、Ehrleyらは約60 nmのCoSi (金属) 層を埋め込んだ極薄 ($< 60 \text{ nm}$) の単結晶Siの(100) 2×1 構造表面で、C-H結合の伸縮振動 ($\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$) を赤外反射分光法で高感度に検出することに成功した¹⁾。この方法のポイントは試料の構造にあり、化学的にはSi表面であり、なおかつ光学的には金属であるように、単結晶Siにイオン注入と熱処理によって金属埋込層 (BML) をうまく作り出している。問題点としては、BMLの製造にはCoまたはNiなどを高濃度に注入する必要があることで、このことがSi表面を荒らし、短波長側での反射率を低くし、結果的にスペクトルのS/Nを制限することである。最近の報告^{2,3)}では、BML製造後さらにSiをエピタキシャル成長させ、平坦化が行われている。この表面に水素化シリコンや水素原子を吸着させ、Si-H結合の伸縮 ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$), 変角振動の ($\sim 910 \text{ cm}^{-1}$) 検出が報告され始めている。

今後、エネルギー分解能の高いことと、ガス中に置かれた表面でも分光実験が可能な利点を生かして、吸着位置を分離した分子レベルでの表面反応の情報を得ることが期待される。

文 献

- 1) W. Ehrley, R. Butz and S. Mantl: Surf. Sci. **248**, 193 (1991).
- 2) A. Yoshigoe, M. Nagasono, K. Mase and T. Urisu: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 6894 (1995).
- 3) Y. Kobayashi and T. Ogino: EM-ThP-17, IVC-13/ICSS-9 (1995).

(富士通研 渡辺 倍)

[R-118] 分極反転疲労に強いメモリー用 SrBi₂Ta₂O₇ 強誘電体薄膜

近年強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリーの研究が活発に行われているが、スパッタ法等の乾式プロセスによらず、金属アルコキシドを出発物質としたゾルゲル法をはじめとする湿式による製膜法が注目されている。湿式法では薄膜の成分組成の制御が容易であり (原料の金属組成比が膜中の金属元素の組成比になる)、かつ真空装置などの大型で高価な装置を必要としない利点がある。しかしPb(Zr,Ti- \dots)O₃すなわちPZTに代表されるこれら強誘電体薄膜は、読み出し書き込みの繰り返しによる分極反転回数の増加に伴う残留分極の低下が問題で、この疲労特性の向上が重要な課題となってきた。

最近、この疲労に強い強誘電体薄膜としてBi層状化合物であるSrBi₂Ta₂O₇が脚光をあびている。疲労のメカニズムとして酸素空孔や空間電荷の生成が推定され、それを避けるために揮発性の高いPbや価数変化の大きなTiを避けて開発された強誘電体材料で、10¹²回の分極反転後も物性変化を示さない。これは当初米国のSymetrix社とオリンパス光学工業の共同で開発され、その詳細が1994年秋に発表された¹⁾。前駆体溶液をシリコン基板上にスピコートした後、酸素雰囲気中で焼成される。現在、焼成温度800度の低温化に向けての検討が活発に報告されている。

文 献

- 1) 三原孝士, C.A. Araujo, 渡辺 均, 由森博之: 第55回応用物理学会学術講演予稿集No. 2, 394 (1994).

(早稲田大学理工学総合研究センター 小野幸子)