

走査型トンネル顕微鏡 (STM) による固体表面構造の実空間的研究

Studies on surface structures through real-space pictures of STM

代表研究者 明治大学理工学部教授 兵藤 申一
Prof., School of Science and Technology, Meiji University
Shin-ichi Hyodo

協同研究者 東京大学工学部助教授 河津 璋
Asoc. Prof., Faculty of Engineering, Dept. of Appl. Phys.
The Univ. of Tokyo
Akira KAWAZU

東京大学物性研究所助教授 桜井 利夫
Asoc. Prof., Institute for Solid State Physics, The Univ. of Tokyo
Toshio SAKURAI

理化学研究所研究員 河野 彰夫
Researcher, The Inst. of Phys. and Chem. Sci.
Akio KOHNO

AT & T Bell 研究所所員 Y. Kuk
AT & T Bell Laboratory
Y. Kuk.

東京大学工学部助手 吉村 雅満
Assist., Dept. of Appl. Phys., The Univ. of Tokyo
Masamichi YOSHIMURA

東京大学大学院院生 西方 一昭
Grad. Student, Dept. of Appl. Phys., The Univ. of Tokyo
Kazuaki NISHIKATA

We have constructed an ultra-high-vacuum scanning tunneling microscope (UHV-STM) to study electronic structure of solid surfaces in real space with atomic resolution. Stable operation of the STM was checked by observing the graphite and MoS_2 surfaces. Surface structure of high- T_c organic superconductor $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ has been observed to throw light on the mechanism of the organic superconducting materials. The arrangement of BEDT-TTF molecules in the unit cell has been clearly observed in air at room temperature. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treated GaAs(100) surface has been also studied in high vacuum (1×10^{-8} Torr).

研究目的

固体表面の物性を原子的な尺度で理解することは、基礎的にもまた応用的にも非常に重要である。走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) は、先端の鋭い金属性の探針

で表面をなぞることにより、両者間に流れるトンネル電流を利用して、表面電子状態を原子的レベルでマッピングできる最近開発された非常に有効な表面分析方法である。さらに、STM測定中に探針を適当な位置に固定し、バイアス電圧を変化

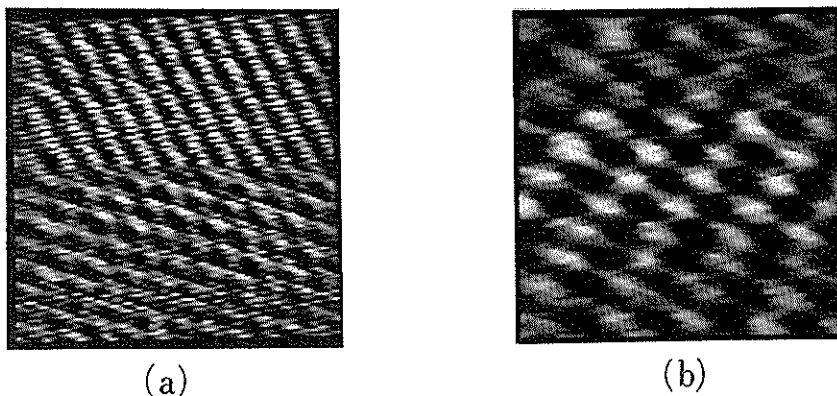


図 1. (a) グラファイト像 10 mV, 4.55 nA, $30 \times 30 \text{ \AA}^2$
 (b) MoS_2 像 1.09 V, 1.1 nA, $21 \times 21 \text{ \AA}^2$

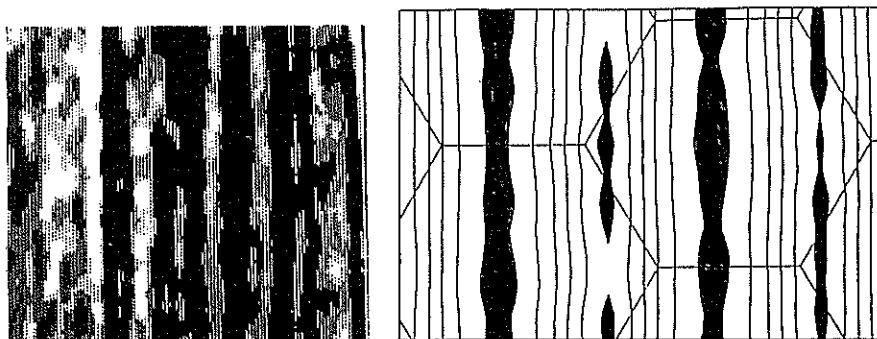


図 2. グラファイトの STM 像 (左) とシミュレーション (右) の比較

させることによりスペクトロスコピー (Scanning Tunneling Spectroscopy: STS) が可能となり、表面バンド構造に関する情報が得られる。本研究の目的は、超高真空 (UHV) 中で動作可能な STM 装置を開発し、半導体表面における種々の現象を原子レベルで調べ、分子性結晶の表面電子状態や有機分子の吸着時における配向性の研究にも適用しようとするものである。

研究経過

超高真空中で、半導体表面などにおける吸着に伴う構造変化を、安定に、しかも効率良く観察することが可能な STM 装置を設計、製作した。

この STM 装置の特徴は、1) 探針と試料をトンネル領域まで近づける粗動機構として、超高真空中で作動しベキング可能な高分解能ステップモーターを用い、これとギア及びボールネジを

組み合わせた。これにより、1パルス当たり 35 \AA の超精密移動を可能とした。2) 粗動から測定まですべてパーソナルコンピュータにより制御し、完全自動化がはかられ、画像処理技術も充実していることなどが挙げられる。

装置の性能については、グラファイトや MoS_2 に関する実験結果より、UHV で作動し原子レベルの分解能を持つことが確認された。

現在、有機超伝導体および半導体表面に関する実験が進行中である。

研究成果

STM 装置を用いて、以下のような成果が得られた。

(1) 層状物質 (グラファイト, MoS_2)

両物質ともその表面構造はよく知られており、また空気中においても表面が比較的安定であるこ

とより、STMの動作確認用の標準的な試料となっている。図1(a)はグラファイトのSTM像を示し、図1(b)はMoS₂のSTM像である。明るい場所は表面の位置的に高いところ、すなわち原子が存在する場所である。原子間隔はそれぞれ2.46Å, 3.16Åであり、測定結果はこの値とよく一致している。図1(a)でグラファイトの像が測定途中で変化しているのは、探針の形状が変化したためと思われる。探針の先端に原子が2個存在する場合のSTM像のシミュレーションの結果とそれに対応すると思われるSTM像との対比を図2に示す。このように測定によっては、表面の吸着物の存在や探針の先端形状により複雑な像が得られることもあるが、この例に示すように、試料

と探針の微視的構造、電子状態を考慮することにより、これらの厳密な理解も可能となりつつある。以上の観察結果により、我々の製作した装置は原子分解能を持ち安定に動作することが確認された。

(2) 有機超伝導体 ((BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄)

(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂は有機超伝導体の中で現在のところ最高の転移温度(T_c=10.4K)をもつ有機結晶として知られている。その表面電子状態を原子的なレベルで観察し研究することは、有機超伝導のメカニズムを解明するうえで非常に大きな意義を持つ。X線回折の実験結果により、その結晶構造は図3のようなものであることが知られている。(BEDT-TTF)分子及びCu(NCS)₂分子がそれぞれ2次元のシートをつくり、このシートがサンドイッチ状に積み重なる構造を持つ。(BEDT-TTF)分子はCu(NCS)分子に電子を供給

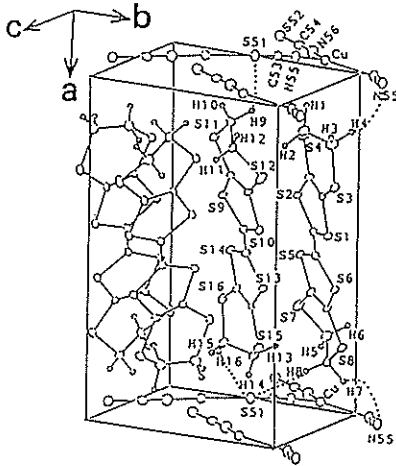


図3. (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の結晶構造 (a=16.248 Å, b=8.440 Å, c=13.124 Å)

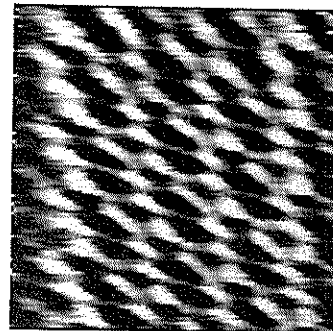


図4. (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のSTM像 (66 mV, 80×80 Å²)

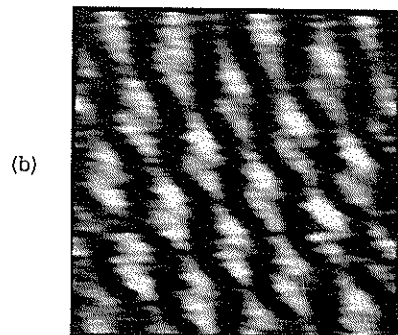
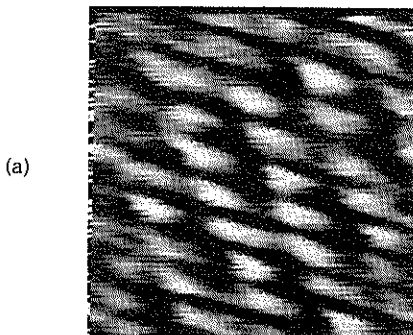


図5. STM像の電圧依存性 (a) 180 mV (b) 300 mV

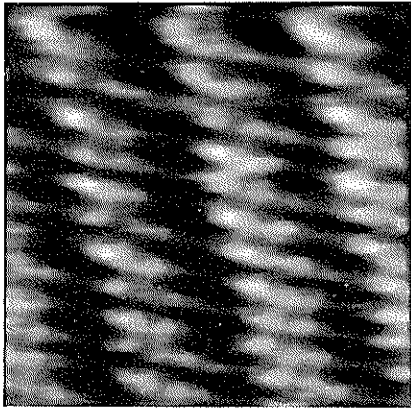


図 6. (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ の STM 像

し 2 次元伝導層を作り、逆に Cu(NCS)₂ 分子は絶縁層を形成する。実験は大気中、常温で、bc 面に平行な面内で行われ、探針には白金イリジウムを用いた。

トンネル電圧 66 mV での STM 像を図 4 に示す。個々の明るいスポットは、その形状により、4 種に分類できる。これらは、ユニットセル中の四つの (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 分子に相当するものと思われる。

また、異なる探針-試料間のバイアス電圧における STM 像の変化を図 5 に示す。このような STM 像の変化は、バイアス電圧に相当するある特定の表面準位の空間的分布を見ており、非常に興味深い。しかし、残念ながらこの種の表面準位に関する研究データは乏しく、データを解析するには光電子分光 (UPS) などのデータと比較する必要があろう。

(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ は、超伝導体の候補として挙げられているが現在のところまだ超伝導は確認されていない。この結晶も X 線回折の実験によりその結晶構造は知られている。陰イオンである KHg(SCN)₄ の構造は Cu(NCS)₂ に比べて非常に複雑であるが、絶縁層であるこの層は STM に対して透明となり、観察される STM 像は (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の場合と同様に (BEDT-TTF) 分子となる。図 6 はバイアス電圧 90 mV、走査範囲 70×70 Å の STM 像であり、

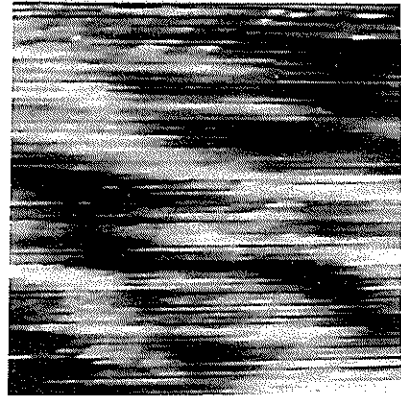


図 7. イオウ処理した GaAs 表面の STM 像 (2.21 V, 0.62 nA, 80×80 Å²)

やはり (BEDT-TTF) 分子の配列に対応した周期的構造が見られる。

これらの有機結晶に対するさらに詳細な研究により、その物質のより深い理解が可能となり、超伝導機構の解明の大きな寄与が期待される。

(3) 半導体表面 (GaAs(100) 表面)

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ためには、表面準位によるフェルミ準位のピンギングや界面構造の劣化などへの対策が必要で、そのためにはその表面を原子レベルで理解することが必要となる。最近、イオウ処理した表面における金属の接合は、ショットキー的であることが報告され、界面には欠陥が存在しないのではないかと考えられ、安定な GaAs 表面を得る有力な手法として期待されている。我々は、このイオウ処理した GaAs 表面の原子構造および電子構造を調べるため、STM による観察を試みた。図 7 は、GaAs(100) 表面を (NH₄)₂S 水溶液で処理し、表面に数百 Å 程度のイオウを吸着させた試料を、真空中 (10⁻⁸ Torr) で余分なイオウをとばして観察した STM 像である。従来、この条件では、イオウ 1 層だけが残る安定な表面をつくとされているが、STM で見る限り、1-3 層程度のイオウが島状に残っているのが分かる。

今後の課題と発展

今後の課題としては、有機超伝導体においては、表面バンド構造を UPS などで測定し、STM および STS のデータと対応付けることが必要であろう。また、極低温において作動可能な STM 装置を開発し、 T_c 以下の温度で STM 像を観察し、常温でのそれと比較することが有機超伝導のメカニズムを知る上で急務となろう。

イオウ吸着した GaAs 表面については、イオウを吸着させるときの条件を変えたり試料の温度を 260-420 度程度まであげイオウをとばし、その構造変化を STM で観察し、LEED や UPS の結果と対応付けをする必要があろう。

発表論文

- 1) M. Yoshimura, R. Shioda, K. Fujita, H. Shigekawa, A. Kawazu and S. Hyodo: Structural Studies of Solid Surfaces by a UHV-STM, Seventh Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium 81 (1988).
- 2) M. Yoshimura, K. Fujita, M. Kageshima, H. Shigekawa and A. Kawazu: Structural Studies of Solid Surfaces by UHV-STM, Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium (1988).
- 3) M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shioda, A. Kawazu, H. Shigekawa and S. Hyodo: Observation of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ by a Scanning Tunneling Microscope, J. Vac. Sci. Technol. A (1980), to be published.
- 4) M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shioda, A. Kawazu, H. Shigekawa, H. Yamochi and G. Saito: STM Study of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ Surface, The Physics and Chemistry of Organic Superconductors (Springer-Verlag, 1990), to be published.
- 5) M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shioda, A. Kawazu, H. Shigekawa, H. Yamochi and G. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, submitted.
- 6) 吉村雅満, 河津 璋: 走査型トンネル顕微鏡による固体表面の観察, 特定研究「混晶エレクトロニクス」第 8 回論文集, 40 (1987).
- 7) 吉村雅満, 河津 璋, 重川秀実: STM/STS を用いた半導体表面の研究, 表面科学, 10(9), 105 (1989).