

原子位置トンネル分光による局所状態密度の直接測定

Direct measurement of local density-of-states by Atomic Site-specified Tunneling spectroscopy (AST) technique

東京大学 大学院 工学系研究科 応用化学専攻・助手

菅原 宏治

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Tokyo

Hiroharu Sugawara, Research Associate

Atomic Site-specified Tunneling spectroscopy (AST) is a unique technique to measure the surface morphology and the local density-of-states simultaneously by using scanning tunneling microscope (STM). Our aim is to establish this technique for the evaluation of electronic states on oxide superconductors and strongly correlated electron systems at low temperatures. To this end, we have designed and constructed a novel STM system which can be operated under ultra-high-vacuum condition and at low temperatures. Our new system currently runs under the pressure $< 5 \times 10^{-10}$ Torr at higher than about 120 K with liquid nitrogen as a cryogen; the attainable temperature which will be soon improved to be less than 10 K with liquid helium. We have also investigated the surface morphology and the tunneling spectra on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals with our conventional STM system at 4.2 K in helium gas. The surface cleaved under the atmosphere exhibited the semiconducting spectrum, while the surface was etched away when the tip was very close to the surface, resulting in the superconducting spectrum. Such phenomenon suggests the necessity of the conditioned surfaces to investigate the intrinsic properties of oxide superconductors.

研究目的

固体の表面形状の観察手段として最近急速に普及した走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、元来、測定位置を表面上で変えることが可能なトンネル分光法として出発したものである。STM から導入された“局所状態密度”の概念は、従来の固体物理における波数 (運動量) 空間での電子状態の記述とは質的に異なるもので、波数空間による記述だけからその全貌を把握できない強相関電子系や高温超伝導体の評価手段として、大きく期待できる。

本研究者の属するグループでは、STM を用いて表面モロロジーと局所状態密度の同時観測を可能とする手法「原子位置指定トンネル分光法 (Atomic Site-specified Tunneling spectroscopy, AST)」を提案・開発してきた。しかし、本手法は、測定装置に極めて安定な動作を要求する。また、測定対象とする試料の性質に応じて、低温、雰囲気制御など、互いに両立が難しい要求を調和して実現する必要がある。

本研究の目標は、上記物質群を対象に、低温での電子物性評価手段として本手法を確立することにある。後述するように、酸化物超伝導体では測定環境として超高真空条件が必須と考えられ、超高真空・低温 STM の設計・開発に着手した。

酸化物高温超伝導体においては、異なる特徴を示すトンネルスペクトルがこれまで多数報告されてきた。ここ数年で漸く実験結果が収束に向かいつつあるが、実験の細部にはまだ隔りがある [1,2]。実験結果から結論を下すためには、ある特徴を示すスペクトルがいかなる状況で出現するのか、再現性

のある事実を積み重ねていく必要がある。上記の新型 STM の開発と並行して、従来用いてきた雰囲気制御 STM により測定を続け、表面とトンネルスペクトルの関係について考察を深めた。

更に、高温超伝導体における磁束格子の観察を目指して、走査型ホール素子顕微鏡の開発に着手した。

以下、その経過について述べる。

研究経過・研究成果

1. 超高真空-低温 STM の開発

AST 法は、STM の走査中に探針移動を随時中断して、トンネルスペクトルを記録する測定モードである。AST 法で再現性のよい観測結果が得られたときには、その測定において、表面モロロジーとスペクトルの対応を信頼してよいと考えられる。

酸化物高温超伝導体は、表面が化学的に変質しやすいことが知られており (雰囲気中の水や二酸化炭素との反応、酸素の拡散による)、これが長時間にわたる観測の障害の一つであった。そこで、残留気体を極めて抑えた超高真空環境での観測を実現したい。また、大気中に置かれた試料では表面の変質が変質する (後述) ので、試料本来の性質を知るために観測直前に新鮮表面を露出したい。以上の仕様は、当然、STM の基本性能、特に耐振安定性を損なわずに実現したい。超伝導ギャップの観測においては、温度による広がりの影響があるので、測定温度は低いほど望ましい。到達温度 10K 以下が目標である。

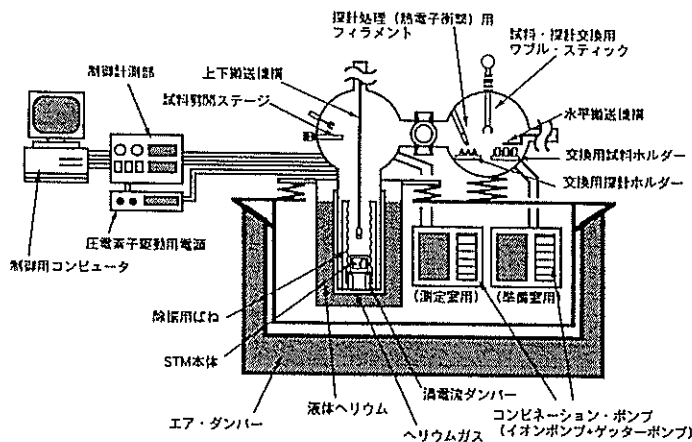


図1: 開発したSTMシステムの全体概略図

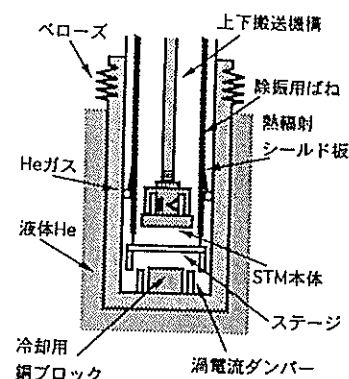


図2: 冷却機構

超高真空下での冷却と除振は、完全には両立し得ない技術的課題である。雰囲気気体による熱伝導を期待できないので、STMヘッド(試料・探針周辺部)の冷却は、基本的には低温壁との熱接触による。冷却効率の面からは、壁と本体を直接接触するのが最善であるが、真空容器の機械的な振動をヘッドに伝えるので除振対策上は不利となる。逆に、除振のためにヘッドをバネで吊るすと、熱伝導路が絶たれ冷却効率が落ちる。また、劈開操作を行うためには、最低1自由度の運動を真空容器内部に伝える必要があり、これが設計上の制限となる。

以上を踏まえて、設計開発した装置の概略を図1に示す。測定室の一部を細長い管とし、クライオスタットに挿入する。探針・試料の交換は測定室ではなく、ヘッド全体を準備室まで搬送してから行う。

冷却方式を図2に示す。冷却時は、STMユニットを下部の銅ブロックに押し付ける。ある程度冷却した時点で、バネで浮かせると同時に、上部の熱輻射シールド板を閉めて温度の安定を待つ。測定時の除振には渦電流ダンパーを併用した。上下搬送用のロッドの回転運動が劈開操作の動力を提供している。試料への探針の粗動接近には慣性駆動方式を採用し、粗動用動力の外部からの導入を不要とした。

本装置は、研究第2年次前半に一応の完成を見た。真空到達圧力は、容易に 5×10^{-10} Torr 以下の超高真空条件を達成した。液体窒素を用いたときの到達温度は123 Kであった。室温からその到達温度に渡って、耐振性能、温度安定性とも良好であることを確認している。また、毎時1 K程度のゆっくりとした冷却が可能であった。この条件で、層状物質 1T-TaS₂ のAST法を試み、安定な動作を確認した。

冷媒と達成温度の間に、50 K程度の開きがあることから、熱伝導の効率が十分大きくないことは明らかである。これを改善すべく、測定室の内部構造の改造を進めており、10 K以下の到達を期待している。

2. 酸化物高温超伝導体のトンネル分光

既に述べたように、酸化物高温超伝導体においてこれまで報告されているトンネルスペクトルは、再現性に乏しい嫌いがある。新STM装置では雰囲気気体が大幅に少なくなるので、装置内部での表面の変質はかなり抑えられるはずである。しかし、従来我々が行ってきた測定状況において、何が再現性に関与するのか考察するのは有意義である。従来法で酸化物超伝導体 Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (Bi2212) 単結晶を測定し(4.2 K)、再現性に関する評価を続けていた [3]。

Bi2212は層状物質であり、隣接する2枚のBiO間の結合が弱く、容易に劈開(剥離)し、BiO面を露出できる。本測定では、ユニットに取り付ける直前に不活性気体中で劈開を行うが、取り付けるまでに、少なくとも数分間は大気に晒される。これまで、室温で劈開処理をしたBi2212単結晶の表面が絶縁的であり、100meV程度の大きな半導体ギャップを伴うスペクトルが得られるが、何度も走査するにつれ超伝導ギャップが出現した経験が多数回あった。

しかし、ある時、走査を続けていくと、表面の一部がステップ状にはがされ新鮮な表面が露出した。このような「エッチング」は、探針が試料表面に近づいた状況(低いバイアス電圧 ~50meV、高い目標トンネル電流 > 2nA) で走査している状況で起こった。エッチングが起こった表面のSTM像を図3に示す。上部テラス(位置B)と、エッチングされた下部テラス(位置A)の高差はc軸単格子長さの2倍であり、どちらもBiO面であると考えられる。

図4は、エッチング前後でスペクトルを比較したものである。上部テラス(B)では、半導体的なスペクトルを示したのに対して、エッチングされた場所(A)では、明瞭なピークを伴う超伝導ギャップが観測された。このギャップ形状は、エッチングされた表面の至るところで観測された。

以上の現象は、室温・還元雰囲気中で劈開した表面から酸素原子が容易に抜けて絶縁化すること、極低温では酸素の拡散が抑えられ超伝導性を保つことを示唆している。したがって、試料本来の性質を観測するためには、我々の目指している手法「観測直前の超高真空・低温下での劈開」が有効である。また、表面エッチング現象を用いて、観測中にも、必要な部分の清浄表面を露出することができよう。

実は、探針走査による表面エッチングは、多くの層状物質で起こる現象である。開発した新型 STM を用いて 17-TaS_2 を観察したとき、この現象に遭遇した [4,5]。大気中で劈開した表面の STM 像は荒れていたが、観察と同じ条件(バイアス電圧 20meV 、トンネル電流 0.7nA)で走査することで、超高真空中で劈開した表面と同等の清浄表面を得ることができた。

ところで、研究目的で述べたように、酸化物超伝導体では、スペクトルと表面原子配列の対応は、報告毎にばらばらしている。空間に一樣に渡って図 4(A) とほぼ同様な形状のスペクトルが得られるが、表面像は変化しないというもの、非常に低いバイアス電圧 ($\sim 20\text{meV}$) で CuO_2 格子が見える状況で、超伝導ギャップが得られたとするもの、などがある。また我々の過去の観測では、スペクトル形状に探針-試料間距離の依存性が認められた。

しかし、これら実験事実の多様性は、試料の表面形状や局所的な組成、探針先端の微細形状などに全て帰着されるべきものである。超高真空環境では、試料の変質は抑えられるので、測定状況を正しく定義することはより容易になるはずである。

3. 走査型ホール素子顕微鏡の開発

高温超伝導体の特異性は、混合状態における振る舞いにも現れる。酸化物超伝導体の強い 2 次元性のため、磁束格子の配列や磁束内構造が従来型超伝導体と異なる。これを調べるに当たり、磁束格子を調べるのが、極めて重要である。

磁束芯内部では超伝導が破れているので、STM を用いて、スペクトル形状の空間変化を追うことにより磁束格子を可視化できる。その前提となるのが、磁場を印加しない条件で空間的に一樣なスペクトルが観測されることである。高温超伝導体では、この前提を満たすのが困難であるが、新型 STM を用いて、恒常的に満足することを狙っている。

このような努力の一方、我々は、表面の磁場の局所分布を直接測定する方法で、この課題に取り組んでいる。非常に小さい活性領域を持つホール素子を磁場検出素子(プローブ)を作製し、試料表面でこれを走査する。このような「走査型ホールプローブ顕微鏡」は、STM の技術の延長上に達成可能である。この手法は、空間分解能の面で STM に劣るが、強い磁場の下でも動作可能であることで STM に優る。

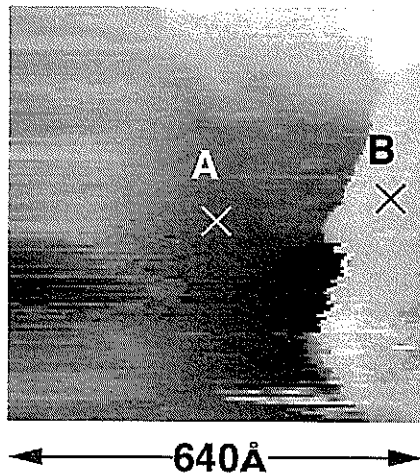


図 3: 室温劈開された Bi2212 の STM 像 (4.2K)

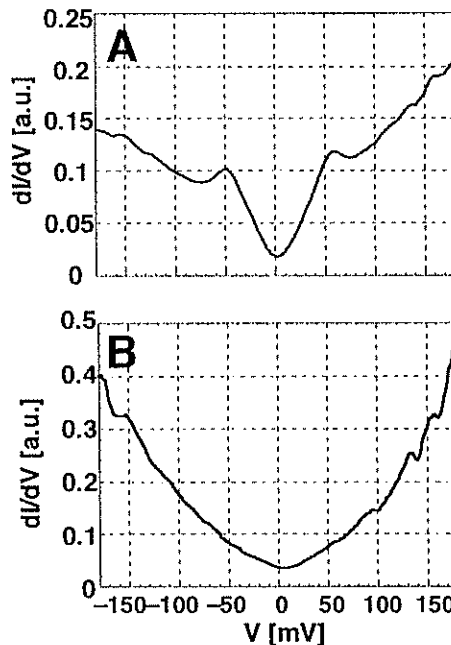


図 4: トンネルスペクトル

図 5 に、作製したプローブの SEM 写真を示す。分子線エピタキシー法で GaAs 2 次元電子系を積層させた後、微細加工を行い、幅 $1\mu\text{m}$ 以下の磁場に対する活性領域を形成した。写真には、ホールパターンのすぐ近くに針状構造が見える。これは、電子線を同一箇所数分間照射し続けることにより形成したもので、導電性を示すので、STM と同じ方法で、

表面モホロジーを観測することができる。

このような顕微鏡は、研究第1年度後半に一応のプロトタイプを作製し、その後改良を続けてきた。図6には、本装置の実証試験として、光磁気ディスクの表面凹凸と局所磁場を同時に可視化を行った結果を示す。ディスクの窪んだ部分に、磁場のビットパターンが書き込まれていることがはっきり読み取れる。この時点で、表面の凹凸変化10 nm、磁場の变化10 Gを水平空間分解能1 μm程度で可視化可能な観測装置ができあがった。この磁場分解能の値は、磁束格子観察には最低限であるので、これを改善する、また、同時に作製する素子の数を増やすため当初電子線露光で行っていたプロセスを光露光に切り替えること、などの改善を行ってきた。

その後、高温超伝導体への適用を始めた。極めて弱い磁場の下で、Bi2212単結晶上の局所磁場分布を測定したところ、65K付近で局所磁場分布がb軸に沿って変調している状況に遭遇した。表面形状と磁場分布の関係を明らかにする実験を行っている。

今後の課題と発展

酸化物高温超伝導体における局所状態密度の直接測定という目標を掲げ、本研究期間のほとんどを、新観測装置の開発作業に費やしてきた。当初掲げた性能を示す装置の開発が完了しつつある現在、ようやく本来の課題に向かうことができる。

すなわち、酸化物高温超伝導体の、表面モホロジー・表面組成とトンネルスペクトルとの関係を余すところなく再現することが、本研究の究極の目標である。これまで報告されてきた多種多様なトンネルスペクトルの結果を、偶然の実験状況ではなく、酸化物高温超伝導体の示す表面構造・化学組成の多様性に帰着することが究極の目標である。これは、酸化物超伝導体の表面を理解し、近い将来、半導体と同程度に制御可能な工業材料として、これら物質群を活用する際の基礎情報として役立つと信ずる。

謝辞

以上述べた研究成果は、同じ研究室のメンバー、山口 渡、福村 知昭、椎野 修、種子田 賢宏、松浦 志のぶ、遠藤 剛と共同で行われたものである。走査型ホール素子顕微鏡の開発では、永宗 靖氏（当時：東京大学先端科学技術研究センター、現：電子技術総合研究所）に感謝します。また、いつも御指導頂く、北澤 宏一 教授、長谷川 哲也 助教授に感謝します。

発表文献

- [1] "On the superconducting gap structure of high temperature superconductors by STM/STS", K. Kitazawa, H. Sugawara, and T. Hasegawa, *Physica C* 263 (1996). 214.
- [2] "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy on High Temperature Superconductors at Low Temperature", H. Sugawara, M. Nantoh, T. Hasegawa, and K. Kitazawa, in *Nova Series: Study of High Temperature Superconductivity*, ed. A.V. Narlikar, NOVA Science Publishers (1997).
- [3] "Local variations of electronic structure in BiSrCa-CuO Investigated by Cryogenic STM/STS", K. Kitazawa, T. Hasegawa, T. Taneda, S. Matsuura, T. Endo, H. Sugawara, J. Shimoyama and K. Kishio, *Proc. M²S-HTSC*, Beijing, China, Feb. 1997, to be appeared in *Physica C*.
- [4] "Mott localization in 17-TaS_xSe_{2-x} investigated by cryogenic STM/STS at 77K", *Proc. 21st Intern. Conf. on Low Temperature Physics*, Prague, Aug. 1996; *Czech. J. Phys.* Vol.46 (1996), S5, 2621.
- [5] "Surface etching of 17-TaS₂ with the UHV-STM", W. Yamaguchi, O. Shiino, H. Sugawara, T. Hasegawa, and K. Kitazawa (1997), to be appeared in *Applied Surface Science*.

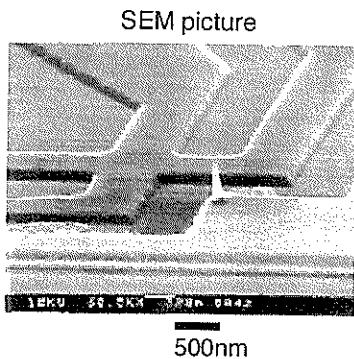


図5：プローブのSEM写真

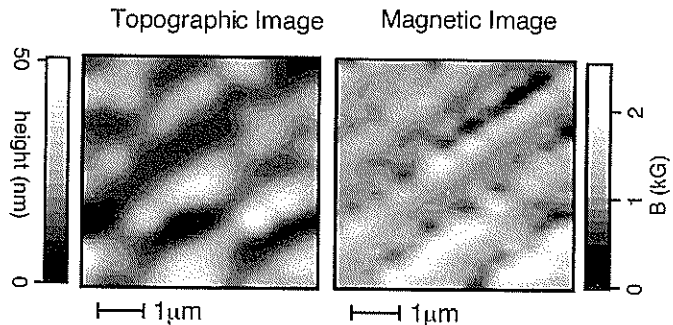


図6：ハードディスク表面の表面凹凸(左)と磁場分布(右)