

論文の内容の要旨

論文題目： 超低温走査トンネル顕微鏡の開発とグラファイトの磁場中電子状態の研究
(Development of an Ultra-low Temperature Scanning Tunneling Microscope and Studies of the Electronic States of Graphite in Magnetic Fields)

氏名： 松井 朋裕

近年、低温、高磁場、超高真空という複合環境下での走査プローブ法の重要性が注目され、基礎的な物性研究からナノテクノロジーへの応用研究まで様々な分野で興味深い成果が報告され始めている。特に超低温、高磁場環境下では重い電子系や有機導体に見られる異方的超伝導、ナノ構造におけるメソスコピック系の物性、2次元電子系における量子ホール効果などに対して、そのメカニズムに迫る研究が期待される。

本論文の前半では、幅広い分野で新しい研究手段となる超低温走査トンネル顕微鏡(ULT-STM)の設計と製作について述べる。ULT-STMは、55 mKに至る超低温、6 Tの高磁場、そして 10^{-8} Pa以下の超高真空という多重極限環境下で原子分解能をもって動作するSTMである。この装置では超高真空に保たれた実験空間が冷凍機の断熱真空から隔絶されているので、室温の超高真空チャンバーと組み合わせることで、試料作成からSTM観測まで全ての工程を超高真空環境下で進めることができる。これまで開発されたmK温度域で作動するULT-STM [1,2]はこうした機能をもたないため、大気中でも汚染されにくい表面をもつ物質や、ヘキ開性のある物質に研究対象が限られていた。本装置はこうした制約を取り払い、ほとんど全ての導電性物質について、多重極限環境下でのSTM実験が可能となった。本装置では、試料だけでなく探針の交換も極低温、超高真空環境を破ることなく、しかも迅速に行うことができるという大きな特色を持つ。交換の際には超高真空チャンバーに備え付けたフロー・クライオスタットによって試料や探針を約7 Kまで予冷し、2 K以下に冷却されているSTMヘッドへ輸送する。テスト実験においても、STMヘッドの温度を10 K以下に保ったまま、予冷開始から試料/探針を交換し、再びmK温度域に冷却するまで4時間以内で行えることが確認された。テスト実験ではさらに、グラファイト表面の3角格子構造、2H-NbSe₂の原子像と電荷密度波による超格子構造の明瞭なSTM像を得ることに成功した。

本装置を用いた最初の本格的な実験として、グラファイト表面の磁場中電子物性の測定を行った。フェルミ面をもつ伝導物質に磁場を印加すると、電子の磁場に垂直な方向の運動エネルギーは $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ (ω_c はサイクロトロン周波数)とランダウ量子化される。磁気抵抗におけるShubnikov-de Haas振動や帯磁率におけるde Haas-van Alphen振動は、磁場挿引の過程でランダウ準位に伴う状態密度のピークがフェルミ面を横切ることによって生ずる現象である。2次元電子系の場合、状態密度は完全に離散的になり、強磁場下では量子ホール効果という特異な量子現象が観測される。一般に半導体ヘテロ構造に形成される2次元電子面は表面より10~20 nm深いところに存

在するので STM 実験には向かない。また、キャリア注入のために多くの不純物を含んでいるので、静電ポテンシャルの空間分布も複雑である。これに対して、グラファイトはバルク物質であるが、擬 2 次元電子系が最表面に形成されており、STM 実験が容易である。また数 μm に渡ってほとんど欠陥のない原子レベルで平坦な清浄表面が容易に得られるので、非常に「きれいな」擬 2 次元電子系と言える。さらに、面内キャリア(電子とホール)の有効質量が小さく、キャリア密度も低いため、比較的低い磁場下でランダウ量子化に伴う電子物性の変化を調べることができるのもメリットのひとつである。

本論文の後半では、このグラファイト表面に形成されるランダウ準位の STS 観測の結果を示し、理論との比較について議論する。ランダウ準位の STS 観測として本研究以前には、探針によって n-InAs(110)表面に作られた量子ドット[3]や、同じ表面上に鉄原子をサブモノレイヤー蒸着して得られた 2 次元電子系[4]について実験がなされたのみである。本研究はバルク物質のランダウ準位構造の全体像を観測した最初の実験例である。

測定は Kish グラファイトと HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)の 2 種類のグラファイト試料について行った。前者は溶融鉄から析出成長した単結晶グラファイトであり、100 程度の面間/面内電気抵抗比をもつ。一方、後者は c 軸方向に高い配向性をもつ多結晶人工グラファイトで、面間/面内電気抵抗比は $10^3 \sim 10^4$ と、Kish グラファイトよりも強い異方性をもつ。図 1 にそれぞれのグラファイト試料で測定したトンネル分光スペクトルの磁場変化を示す。縦軸は微分トンネルコンダクタンスで、試料表面の状態密度に比例する。いずれのデータも磁場によって誘起される複雑かつ特徴的

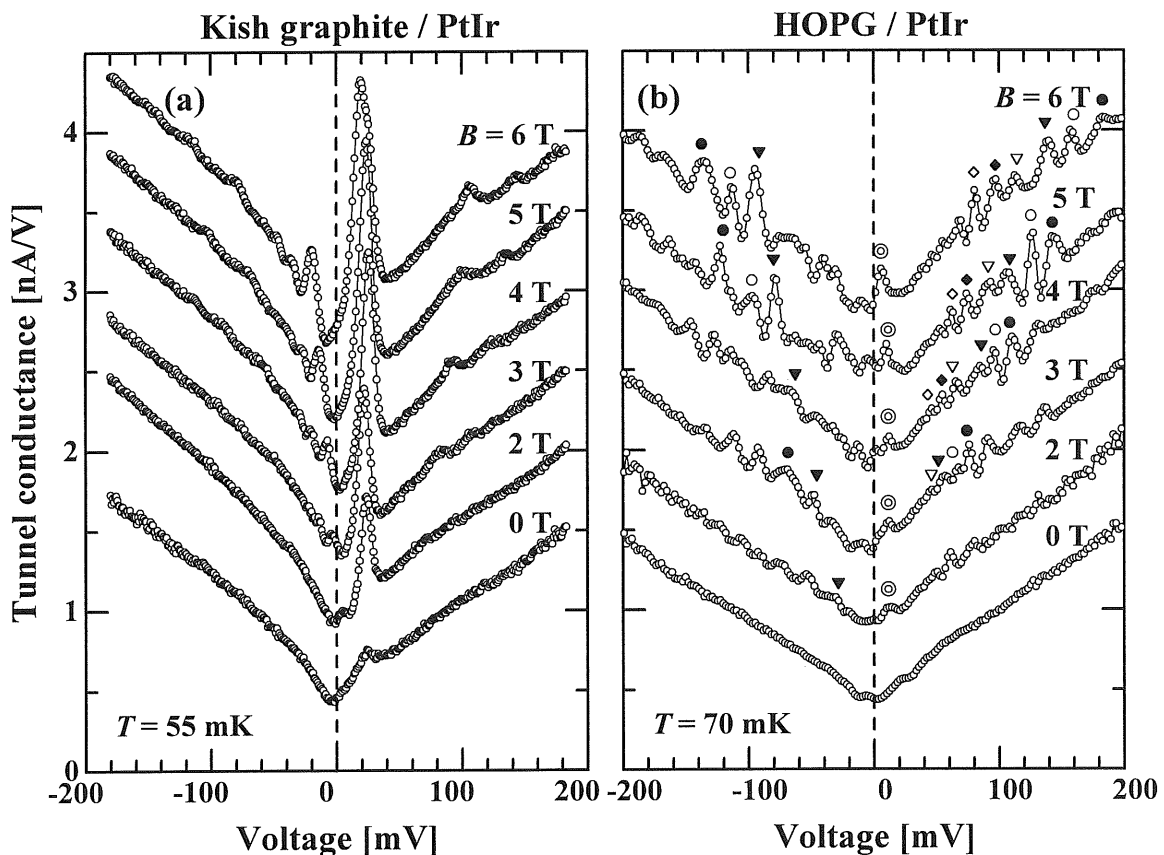


図 1: 超低温・高磁場下で測定した Kish グラファイト(a)と HOPG(b)表面のトンネル・スペクトル($I = 0.24 \text{ nA}$, $V = +200 \text{ mV}$)。探針は PtIr。各磁場で得られた微分トンネルコンダクタンスを 0.5 nA/V ずつオフセットをかけて表示してある。(a) $2 \times 2 \text{ nm}^2$, $V_{\text{mod}} = 0.6 \text{ mV}$, $f = 876.7 \text{ Hz}$ 。(b) $90 \times 42 \text{ nm}^2$, $V_{\text{mod}} = 1.4 \text{ mV}$, $f = 131.4 \text{ Hz}$ 。

なピーク構造をもつことが分かる。Kish グラファイトの場合、+20 mV 付近に大きなピークをもつものの、HOPG と比べて全体的に構造が単純で、ピーク間隔も広い。HOPG のトンネル分光スペクトルにあらわれる特徴的なピークのいくつかのエネルギー値を磁場に対してプロットしたものが図 2 である。図中点線で示したように、高エネルギー側のピークは磁場と共にほぼ線形にフェルミ準位から離れてゆく。また、各ピークの $B = 6 \text{ T}$ のときのエネルギー間隔は、電子とホールの面内有効質量 ($m_e = 0.057 m$, $m_h = 0.039 m$; m は自由電子の質量) から計算されるサイクロトロン・エネルギー $\hbar\omega_c = 12 \text{ meV}$, 18 meV と同程度である。したがって、これらがランダウ量子化に伴う状態密度のピークであることは間違いない。しかし最も注目すべき点は、+10 mV 付近に磁場にほとんど依存しないピークが存在することである。これは単純な 2 次元電子系には見られない、グラファイトに固有の量子数 $n = 0, -1$ で規定されるランダウ準位である。すなわち、グラファイトにはフェルミ面を横切って縮退した、フラットに近い 2 枚のバンドがあり、それらは強いバンド間相互作用のために磁場の影響をほとんど受けないことが理論的に予想されている。本研究はこの準位の存在をはじめて明確に示したものである。この準位に関してはこれまで、磁気光反射実験で準位間の遷移エネルギーを通して間接的な知見が得られていたのみであった[5]。Kish グラファイトのトンネル分光スペクトルに見られるピーク構造の磁場変化も定性的には HOPG で得られたものと同様である。なお、これらのピーク構造の原子サイト依存性と試料-探針間距離依

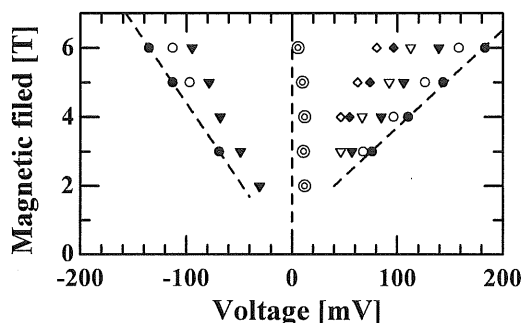


図 2: 図 1(a)で示したピークエネルギーの磁場変化。

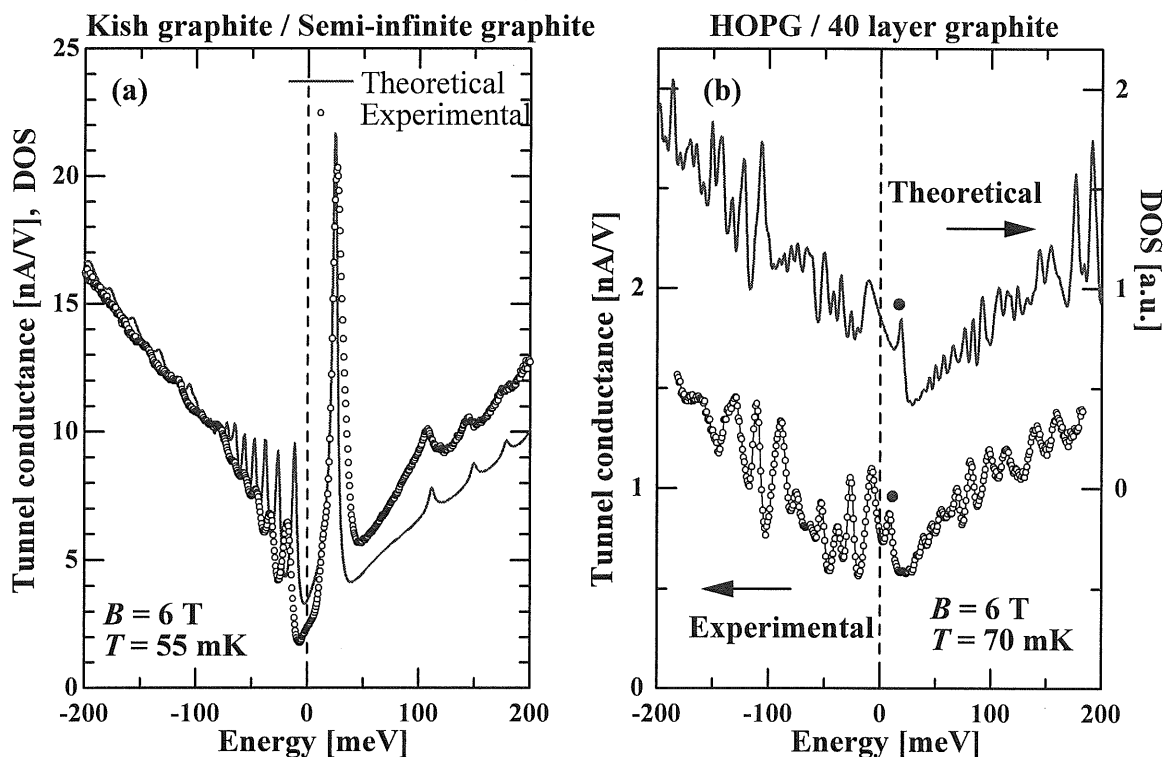


図 3: (a) Kish グラファイトのトンネル・スペクトル データ ($I = 0.10 \text{ nA}$, $V = 20 \text{ mV}$, $V_{\text{mod}} = 0.32 \text{ mV}$) と半無限グラファイトに対して計算された状態密度[6]。計算では +17 meV の表面ポテンシャルを仮定している。(b) HOPG のトンネル・スペクトル データ ($I = 0.24 \text{ nA}$, $V = 200 \text{ mV}$, $V_{\text{mod}} = 0.32 \text{ mV}$) と 40 層の有限厚さをもつグラファイトに対して計算された状態密度[6]。計算では -5 meV の表面ポテンシャルを仮定している。

存性について詳細に調べたが、明らかな依存性は確認されなかった。

続いて本実験で得られたグラファイト表面のランダウ準位に起因する状態密度のピーク構造を Tagami-Tsukada によるグラファイト各層における局所状態密度(LDOS)の計算[6]と比較した。理論計算は、バルクのグラファイト、表面をもつ半無限に連なるグラファイト、そして有限の厚さをもったグラファイトという 3 種類のモデルに対して行われている。図 3 は本研究の実験結果と彼らの計算結果を比較したものである。Kish グラファイトの実験結果は半無限グラファイトの最表面に対する計算結果と、HOPG の方は 40 層の厚さをもつグラファイトの最表面に対する計算結果と、定量的にもそれぞれよく一致している。これは Kish グラファイトの方がより弱い異方性をもつという輸送現象の測定結果とも符合している。一方、HOPG では有限厚さ効果によりグラファイト・シート間の波動関数の干渉が複雑になるので、半無限系の Kish グラファイトに比べて数多くのピークが観測されたものと思われる。

ランダウ準位の測定は不純物や欠陥を含まない純粋な擬 2 次元表面で行ったため、サイクロトロン運動の中心座標は空間的に縮退していた。しかし不純物の周囲では不純物のつくるポテンシャルに束縛され、状態密度は特徴的な空間分布を示すようになる。本論文では 2 つの並んだ不純物周辺の磁場中状態密度分布の測定電圧依存性について、予備的な実験結果を示す。 $n = 0, -1$ 準位のエネルギーに相当する電圧では、不純物近傍に状態密度が集中していたのに対し、測定電圧を大きくすると状態密度は不純物を囲むような円環状の分布を示した。この円環の半径が電圧と共に大きくなる様子も観測された。

本論文の最後には、ULT-STM を用いて行った他の実験例として、2 次元吸着固体に関する研究結果を示した。グラファイト表面に希ガス原子をサブモノレイヤー物理吸着させることで、理想的な 2 次元固体を作ることができる。本研究ではクリプトン(Kr)とキセノン(Xe)の 2 次元固体について状態密度と STM 像の測定を行った。その結果、Kr、Xe のいずれの場合も、単原子層膜に対しては、それぞれの不整合 2 次元固体の原子像観測に成功した。このとき、表面の状態密度にはフェルミ準位付近におよそ 0.5 V という大きな幅のエネルギー・ギャップが形成され、ギャップの外側の ± 1 V 前後では逆に状態密度が増大することが分かった。希ガス原子の吸着によって生じたこれらの変化は、基盤グラファイトの変形によるエネルギー・ギャップの形成と、吸着子の空のエネルギー準位を介した、探針と基盤との間の 2 重共鳴トンネルによる状態密度の増加として定性的に理解することができる。この種の吸着系の研究は超高真空チャンバー内で試料作成する必要があるため、希釈冷凍機の断熱真空と実験空間が隔絶されている、本 ULT-STM ならではの研究テーマといえる。

参考文献：

- [1] N. Moussy, H. Courtois, and B. Pannetier, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 128 (2001).
- [2] M. D. Upward, J. W. Janssen, L. Gurevich, A. F. Morpurgo, and L. P. Kouwenhoven, *Appl. Phys. A* **72** suppl. S253 (2001).
- [3] M. Morgenstern, D. Haude, V. Gudmundsson, Chr. Wittneven, R. Dombrowski, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **62**, 7257 (2000).
- [4] M. Morgenstern, J. Klijn, Chr. Meyer, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 056804 (2003).
- [5] R. E. Doezema, W. R. Datars, H. Schaber, and A. Van Schyndel, *Phys. Rev. B* **19**, 4224 (1979).
- [6] K. Tagami, and M. Tsukada, to be published.