

論文内容の要旨

論文題目

Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Alkali Halide Heterostructures

(走査トンネル顕微鏡法によるアルカリハライドヘテロ構造の研究)

氏名 片山 正士

1. 序

走査トンネル顕微鏡 (STM) および走査トンネル分光 (STS) は原子分解能での局所的な構造および電子状態の探求に有力な手法である。しかしトンネル電流を測定しているため、絶縁体に対して STM/STS を用いることは不可能であった。一方、イオン結晶はその多くが絶縁体であるために、バンドギャップが比較的小さい物質を除いては STM/STS を用いた研究は行われてこなかった。しかし近年、絶縁体を金属や半導体といった導電性基板上に薄膜成長させることによって絶縁体の STM/STS による研究例が報告されるようになった。また絶縁体/金属・半導体ヘテロ構造は STM/STS が可能となるだけでなく、界面固有の電子状態の発現等といった基礎物性的な観点およびゲート誘電膜としての応用面からも興味もたれている。

代表的なイオン結合性絶縁体であるアルカリハライド (AH) では、NaCl/Al (111), NaCl/Cu (211), NaCl/Ge (001), KBr/InSb (001) において原子分解能での STM 観察が最近報告されているが、STS を用いての電子状態の報告例はない。そこで本研究では、半導体 (Si (001)) および金属単結晶 (Cu (001), Ag (001)) 基板上のアルカリハライドエピタキシャル薄膜について STM/STS を用いての構造および電子状態の解明を目的として研究を行った。

2. 実験

STM/STS は Omicron 製 VT-STM および JEOL 製 JSPM-4500SA を用いて、超高真空下 (UHV, 2×10^{-8} Pa), 室温で行った。基板清浄面にアルカリハライドを Knudsen-cell から成長させて試料作製を行った。試料の評価には反射高速電子線回折 (RHEED), 電子エネルギー損失分光 (EELS), オージェ電子分光 (AES), および X 線光電子分光 (XPS) も併用した。

3. LiBr/Si(001)のSTM/STS

Si(001)2x1 清浄面はボロンドープの Si(001)基板(0.1-10 Ω cm)を通電加熱で 1500 K までフラッシュして作製した(図1).

LiBr 0.4原子層(ML)成長後では図2に示すように高さ0.2 nmの島が観察された. このことから LiBr は第一層目は single layer で成長することがわかる. NaCl/Ge(001)では第一層目が double layer で成長することが既に報告されているが, 同じ AH/半導体の系において成長様式に差異が生じたのは, AH分子線の性質の差によって説明できる. NaCl分子線は大半がモノマーで構成されるのに対して, LiBr分子線では約50%がダイマーで構成される. 研究室における先行研究から LiBr/Si(001)界面では Br-Si結合が形成されることがわかっており, LiBrダイマーはSiとの結合を2箇所のBrで形成した方が安定と考えられる. その結果LiBrはsingle layerで成長するものと考えられる.(図2c).

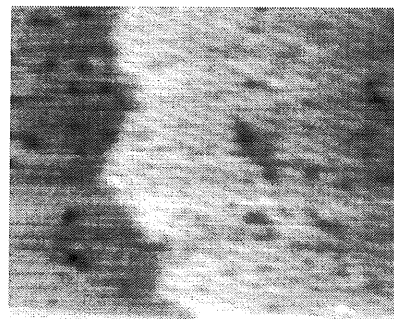


図1 Si(001)2x1 清浄面のSTM像
16 x 20 nm², V_s = -1.4 V, I_t = 0.1 nA

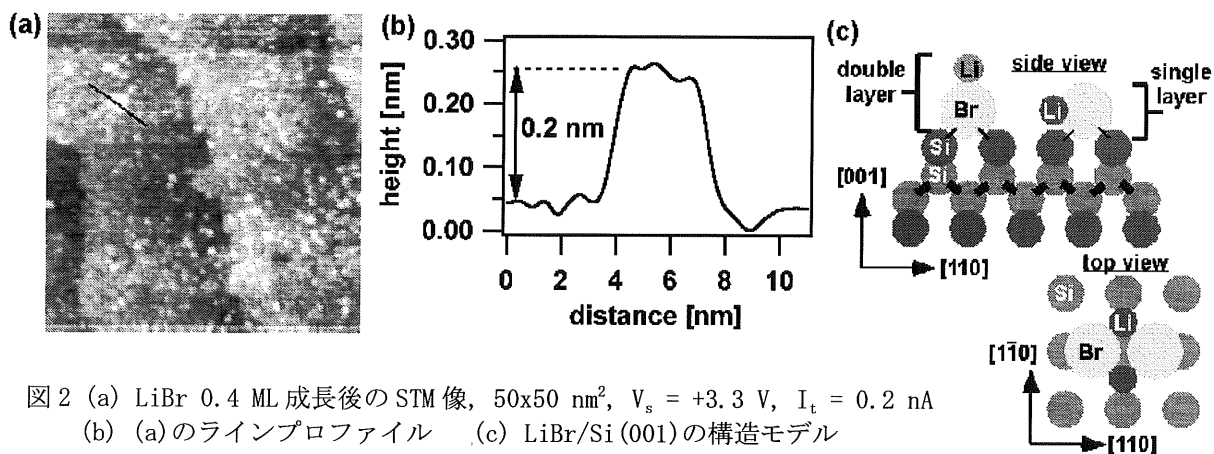


図2 (a) LiBr 0.4 ML成長後のSTM像, 50x50 nm², V_s = +3.3 V, I_t = 0.2 nA
(b) (a)のラインプロファイル (c) LiBr/Si(001)の構造モデル

LiBr 1.2 ML成長後では図3に示すように高さ6 nmの四角い島が観察された. この島は厚さ0.2 nmの層が重なった構造をとっており, LiBrが第二層目以降もsingle layerで成長することがわかる.

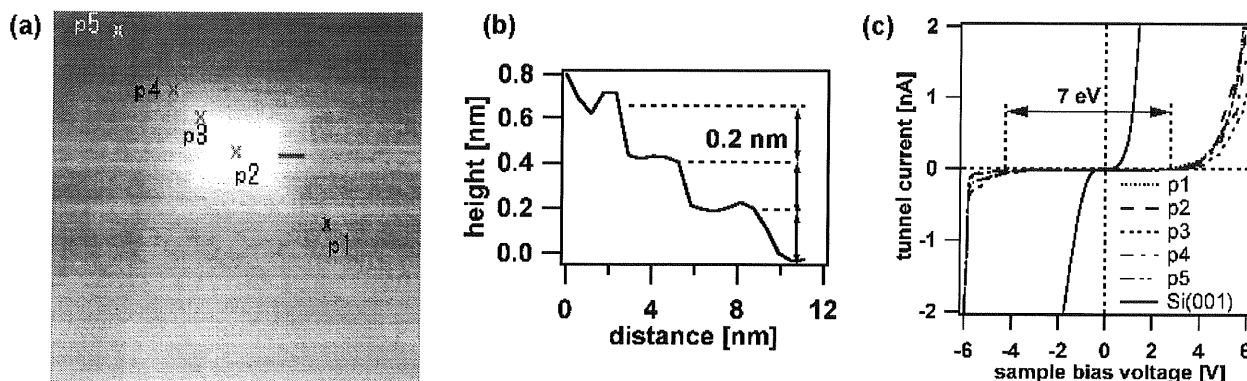


図3 (a) LiBr 1.2 ML成長後のSTM像, 150x150 nm², V_s = +4.2 V, I_t = 0.3 nA
(b) (a)のラインプロファイル (c) (a)のSTS

この LiBr 島および島周辺部のトンネルスペクトルでは 7 eV のギャップが開いており、またこのギャップは LiBr 膜厚の異なる p1~p5 の場所で同様に得られていることから LiBr 膜厚には依存していないこともわかる。最も LiBr 膜厚が薄いと考えられる場所 (p5) の膜厚は、成長量から 1 ML と考えられ、1 ML で既にバルク LiBr ($E_g = 7.6$ eV) 同様の電子状態にあると考えられる。これは界面の Br は 2 個の Si のダングリングボンドと結合しているため、結果としてマーデルングエネルギーが変化していないためと考えられる。

STS との比較のために図 4 に LiBr/Si(001) の EELS を示す。最も表面敏感とされる $E_p = 100$ eV を用いた。LiBr 膜厚 7.3 ML ではバルク同様のスペクトルが得られ、ギャップは明瞭であるのに対して、3.6 ML ではまだ基板からの信号が重なるためにギャップは不鮮明である。一方、今回の STS では 1.2 ML で既に明確なギャップが得られており、絶縁体試料の電子状態の探索にも STS が有効な方法であることがわかる。

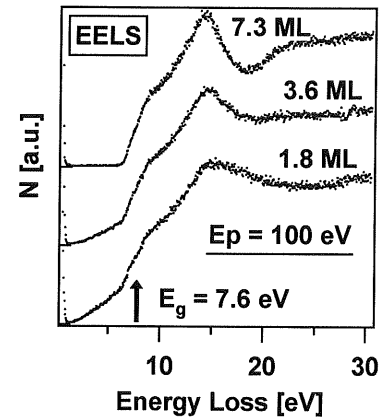


図 4 LiBr/Si(001) の EELS の LiBr 膜厚依存性

4. LiCl/Cu(001) の STM/STS

LiCl/Cu(001) では Cu 基板の [100] 軸に対して LiCl は [100] 軸を 45° 回転させた構造をとることが RHEED から観測される。X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) および第一原理計算を用いた研究室での最近の研究から、界面 Cl に局在した金属誘起ギャップ状態 (MIGS) の存在が示されている。このヘテロ界面に特有な電子状態の局所空間観察はきわめて興味深い。Cu(001) 基板は機械研磨後、UHV 下で Ar⁺スパッタおよびアニールを繰り返して清浄化を行った。

LiCl 7 ML 成長後の STM 像を図 5 に示す。7 ML 成長後でも Cu 原子像に対応する像が得られる領域が存在する一方で、LiCl の面心立方格子に対応する像が得られる領域も存在した。この像は Li もしくは Cl のどちらか一方のみが明るくみえていることに対応しており、結晶軸の方位関係は RHEED の結果と一致した。またこの LiCl 像は $V_s = +0.6$ V のみ強く観察された。

LiCl 像が得られた領域での STS では $V_s = +0.5$ V に基板には存在しないピークが観測され (図 5c 矢印)、界面状態であると考えられる。この界面状態と LiCl 像が得られた試料バイアスが近いことから、この状態を経てトンネルする際に LiCl 像が得られるものと考えられる。さらに Li もしくは Cl のみが明るくみえていることから、この界面状態は Li もしくは Cl に局在した状態であると考えられる。STS で LiCl のギャップ ($E_g = 9.4$ eV) が観測できないため、この界面準位がギャップ内準位であると現時点において断定はできないが、MIGS である可能性が強く示唆される。

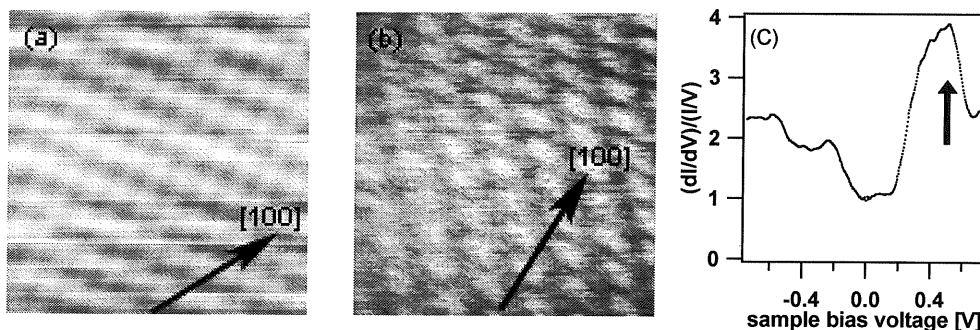


図 5 LiCl 7 ML 成長後の STM/STS (a) Cu 原子像の領域, 3×3 nm², $V_s = -0.2$ V, 1.1 nA, (b) LiCl 原子像の領域, 3×3 nm², $V_s = +0.6$ V, 0.1 nA, (c) LiCl 像の領域の STS

5. 試料バイアスとトンネル過程および界面の結合

本研究において LiBr/Si(001) では $+2 \text{ V} < V_s < +4.3 \text{ V}$, LiCl/Cu(001) では $-2 \text{ V} < V_s < +2 \text{ V}$ でのみ安定した像が得られた. LiBr/Si(001), LiCl/Cu(001) とともに高バイアスを印加すると, AH が基板から遊離するためにトンネル電流が不安定になるものと考えられる. 基板が Si の場合の方が高バイアスまで安定であることは, AH と Si との結合が共有結合的であるために, 結合エネルギーが 0.4 eV 程度と見積もられる Cu との場合よりも強いことを反映していると考えられる. STM 像観察可能な電圧の範囲は界面の結合の強さの情報を与えている.

LiBr/Si(001) では $V_s > +2 \text{ V}$ で LiBr の伝導帯をトンネルできるようになるものと考えられる. バンドアラインメントを考慮すると LiBr の伝導帯の方が価電子帯よりもフェルミ準位から近いために, 負バイアスに比べて小さい正バイアスを印加することで LiBr の軌道がトンネル過程に寄与できるものと考えられる. これは図 3(c) の I-V の非対称性とも一致する. 一方 LiCl/Cu(001) では高バイアスを印加することができないため, LiCl の軌道は界面準位以外はトンネル過程に寄与しておらず, 基板-tip 間のトンネル現象であると考えられる. このため, LiCl でギャップが観測できないものと考えられる.

6. まとめ

導電性基板上にヘテロエピタキシャル成長させたアルカリハライドの STM/STS を行い, STS による電子状態探求がワイドギャップ絶縁体に対しても有効な方法であることを示した.