

Title	Cu表面上NaCl薄膜の走査トンネル分光測定
Author(s)	高田, 正基
Citation	大阪大学低温センターだより. 138 P.8-P.12
Issue Date	2007-04
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/4251
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Cu表面上NaCl薄膜の走査トンネル分光測定

基礎工学研究科* 高田 正 基 (内線6433)

1. はじめに

金属と絶縁体や半導体が接合すると、その界面に界面固有の電子状態である“界面準位”が形成される。界面準位は界面でのキャリア輸送機構や過渡応答特性などに大きな影響を与えるため、半導体デバイスなどにおいて界面準位の評価が重要な問題となっている。界面準位を測定する手法としては光電子分光などが挙げられるが、マクロな測定であるため原子層ごとの変化といった構造との詳細な相関を評価するのが困難である。

一方、表面の構造や電子状態を評価する手法として、走査トンネル顕微鏡 (STM) が挙げられる。STMは鋭い金属探針を表面に近づけ、探針-表面間にバイアス電圧 V を印加しそこに流れるトンネル電流 I を検出することで、表面の構造や電子状態を原子分解能で観察する顕微鏡装置である。特に、探針を表面上のある1点に固定しトンネル電流 I をバイアス電圧 V で微分した微分コンダクタンス (dI/dV) を計測するトンネル分光 (dI/dV 分光) によって、探針直下の表面の状態密度に関する情報を高いエネルギー分解能で得ることができる^[1,2]。そこで、金属表面上に成長した薄い絶縁体膜について、STMと dI/dV 分光を用いることで、金属/絶縁体膜界面の構造と電子状態の知見を同時に得ることが期待できる。

ReppらはCu (111) 表面上にNaCl薄膜を成長させ、極低温STM観察を行い、Cu (111) の表面準位の電子波がNaClステップで光学のSnellの法則に従う散乱を示すことを報告している^[3]。しかし、表面準位のNaCl薄膜の層ごとの変化については議論していない。

本研究では、NaClの多層膜をCu (111) 表面上に成長させ、78Kの低温でのSTM観察と dI/dV 分光測定を行った。NaCl/Cu界面の電子状態の膜厚方向の変化について報告する。

2. Cu (111) 表面上NaCl薄膜のSTM観察

本研究では、試料処理室とSTM観察室からなる超高真空低温STMを用いた。処理室において、スパッタリングとアニーリングによりCu (111) 表面の清浄化を行ったのち、NaClを室温で蒸着した。NaCl薄膜はCuやAlといった金属 (111) 表面にエピタキシャル成長することが知られているため^[3,4]、層ごとの電子状態の変化の明瞭に計測できると考え選択した。作製したCu (111) 上

*現所属：(独)科学技術振興機構

NaCl薄膜をSTM観察室へ搬送し、液体窒素によって78Kに冷却した後、STM観察を行った。STM探針としては、Pt/Irを用いた。

図1(a)にCu(111)上NaCl薄膜のSTM像を示す。NaCl薄膜の被覆量は、0.3層程度である。図中(i)(ii)で示すような矩形のアイランドが多数確認でき、このアイランドがNaCl薄膜に相当する。(i)で示すアイランドはNaCl薄膜1層目に相当し、(ii)で示すアイランドはNaCl薄膜の2層目と考えられる。図1(b)はNaCl1層目を拡大して観察したSTM像である。明るい輝点が規則正しく並んでおり、その隣合う間隔は~4.0

であった。NaCl結晶の単位格子は図1(c)に示すように5.63Åで、隣合う同種原子の間隔は3.98Åであることから、図1(b)の間隔~4.0ÅはNaClバルクの隣り合う同種原子の間隔に相当すると考えられる。したがって、Cu(111)表面上のNaCl薄膜はNaCl結晶の(100)表面が現れており、STM像ではNaイオンかClイオンのいずれか一方が観察されていると考えられる。

3. NaCl薄膜上のdI/dV分光スペクトルとdI/dV像

Cu(111)表面上に成長したNaCl薄膜の電子状態を明らかにするために、dI/dV分光を行った。バイアス電圧に10mVの微小交流電圧を重畳し、ロックインアンプによってトンネル電流上の交流信号成分を検出し、その値を各バイアス電圧ごとにプロットすることで、dI/dVスペクトルを計測した。

Cu(111)上およびNaCl上で測定したdI/dVスペクトルを図2に示す。負バイアス電圧側のスペクトルを示しており、これは占有準位側に相当する。図2のスペクトル(a)はCu(111)表面上で測定したスペクトルで、スペクトル(b)はNaCl1層目上で測定したスペクトル、スペクトル(c)はNaCl2層目で測定したスペクトルである。Cu(111)上では、表面に局在した表面準位が存在することが知られている^[5,6,7]。この表面準位は、dI/dVスペクトルでは0Vから0.42V低い電圧に表れることが知られており^[8,9]、今回得たスペクトルでも0.42Vの位置にピークが確認できる。一方、NaCl1層目および2層目上で測定したdI/dVスペクトル(b)(c)では、それぞれ-0.18Vと-0.11Vにピークが確認できる。NaCl結晶は絶縁体であり、

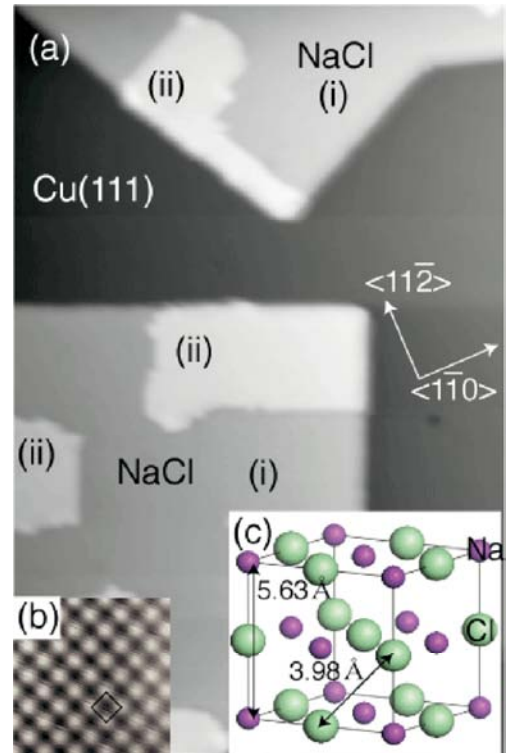


図1 (a) Cu(111)上のNaCl薄膜のSTM像。56×43nm², V=-2V, I=80pA. (b) NaCl薄膜(i)のSTM像。2.8×2.8nm², V=-0.8V, I=0.5nA. (c) NaCl結晶の単位格子。

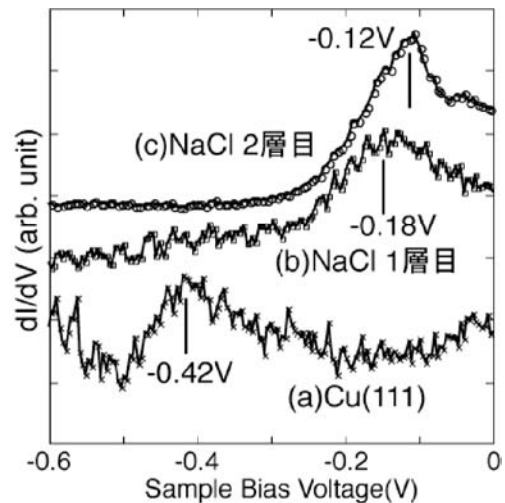


図2 Cu(111)表面およびNaCl薄膜のdI/dVスペクトル。

9eVと大きなバンドギャップを示し、ギャップ内に準位は存在しない^[10,11]。したがって、図2のスペクトル(b)と(c)のピークはCuとNaClの界面に起因する準位と考えられる。

NaCl上のスペクトルに現れたピークの起因を調べるため、STM像とdI/dV像の観察を行った。STM像観察時に同時にdI/dV信号をモニターすることでdI/dV像の計測を行い、dI/dVスペクトルに現れたピークの実空間分布観察が可能になる。図3(a)はバイアス電圧 - 50 mVで観察したCu(111)とNaCl薄膜1層目のSTM像である。図3(a)の上側にNaCl薄膜が成長しており、下側は清浄なCu(111)表面である。図3(b)は、図3(a)のSTM像と同時に計測したdI/dV像である。像下側のCu(111)表面上では、ステップに沿って周期的な縞が生じている。Cu(111)の表面準位の電子は、自由電子的な放物線状のエネルギー分散関係を持っており、表面上に2次元電子ガスを形成する^[5-8]。2次元電子ガスは表面に存在するステップなどの欠陥や吸着物によって散乱され、ステップの近傍や吸着物の周りに定在波を生じる^[8,9]。図3のCu(111)上の縞はこの表面準位の電子が散乱されて生じた定在波に相当する。Cu(111)上の定在波は表面準位のピーク値より大きいバイアス電圧でのみ観察されることが知られており、ここでも - 0.42Vより大きい電圧でのみ定在波が確認できた。さらに、図3(b)の上側のNaCl上でも、NaClのステップに沿って波が立っているのがわかる。また、NaCl上では不純物もしくは欠陥と考えられる黒点が多数あり、その周りにも定在波が生じているのが確認できる。図3よりCu(111)上のNaCl膜では定在波が存在することが確認された。また、NaCl薄膜1層目上の定在波についても、図2のスペクトル(b)のピーク値 - 0.18Vより大きいバイアス電圧のみで確認され、それ以下の電圧では確認できなかった。さらにここには載せていないが、NaCl1層目のみならず、2層目においても - 0.11V以上のバイアス電圧において定在波を確認できた。したがって、図2のNaCl上のスペクトルに現れたピークと図3で観察された定在波と関係があることが示唆される。

NaCl上およびCu上の定在波の波長を比較するために、図3(b)の線C-Dおよび線E-Fの断面図をプロットした結果が、図4である。バイアス電圧 - 0.05Vにおいて、Cu(111)上の定在波の波長は0.95nmであるが、NaCl上の定在波の波長は1.41nmと、Cu上よりも長いことがわかった。

dI/dV像を観察する際のバイアス電圧を変化させ、各バイアス電圧での定在波の波長を求めると、定在波のエネルギー分散曲線を描くことが可能となる。Cu(111)表面およびNaCl薄膜1層目の分

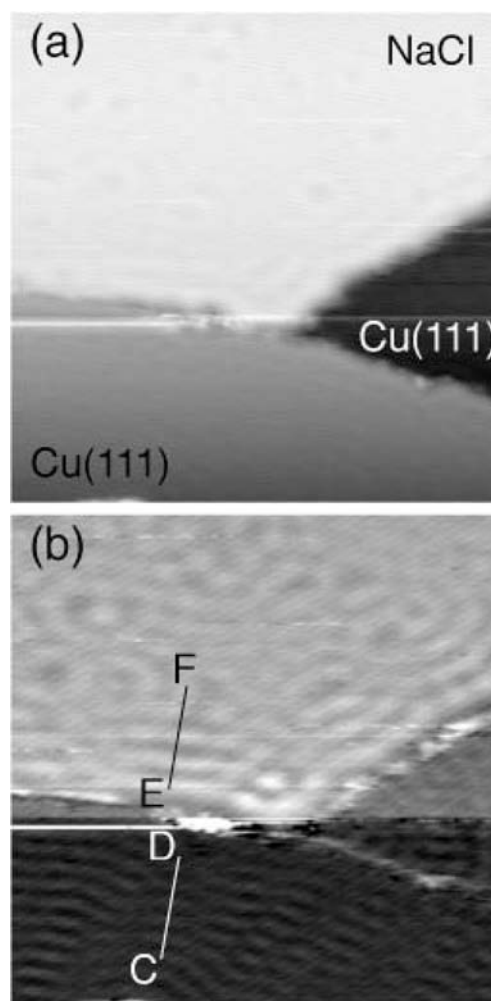


図3 Cu(111)上のNaCl薄膜のSTM像(a)とdI/dV像(b)。(30×30nm², V = - 0.05V, I = 0.1 nA)

散曲線の結果が図5である。Cu(111)の実験値は、NaClの実験値は で表している。波数ゼロの点の および は、 dI/dV スペクトルのピーク位置を示している。自由電子的なエネルギー分散関係は、エネルギー E は波数 k の2次関数に比例することが知られており、以下の式(1)のように表すことができる。

$$E \propto \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (1)$$

ここで、 \hbar はプランク定数を、 m^* は電子の有効質量を表している。 dI/dV 像より得たCuの表面準位の分散関係について式(1)でフィッティングすると、図5の点線のようになり、自由電子的なエネルギー分散関係に合っている^[8,9]。同様にNaClについても式(1)でフィッティングすると図5の実線のような結果になり、NaCl上の準位も自由電子的な振る舞いをする事がわかった。以上より、NaCl上のスペクトルに現れたピークはCuの表面準位が変化した準位と結論づけられる。

Cu(111)の表面準位は、バルクのバンド構造の表面への投影で生じるバンドギャップと真空側の鏡像ポテンシャルによって決まる減衰長で真空側に減衰していく。Cu(111)上にNaCl膜が成長すると、NaCl膜の導電帯によってCu(111)表面の鏡像ポテンシャルの効果が低減され、Cu(111)の表面準位の真空中への減衰の仕方が変化し、Cu(111)の表面準位はNaClとCuの界面に局在する“界面準位”へと変わる。この界面準位のために、NaCl薄膜上でも自由電子的な2次元電子ガスが確認されたと考えられる。NaCl薄膜の1層目と2層目で準位のエネルギー位置が異なるのは、導電帯の位置が層によって異なるためと考えられる。

ここで表面準位が界面準位と変化する際のピーク値のシフト量について考えてみる。図2のスペクトルのピークの差から、Cu表面とNaCl薄膜1層目のシフト量は0.24Vで、NaCl1層目と2層目では0.07Vであり、Cu表面とNaCl1層目の間に大きなシフト量が生じた。SuzukiらはCu(111)表面上にPd吸着層を成長させ、極低温STMによる定在波の観察から、Pd上の表面準位はCuより0.22Vだけシフトすることを報告している^[9]。またParkらは、Cu(111)表面上に希ガス原子Xeを単原子層だけ成長させ、表面準位の変化を dI/dV 分光により測定しており、Xe上ではCu(111)上より0.12Vシフトすることを明らかにしている^[12]。本研究で確認されたピークのシフトは、CuとNaCl

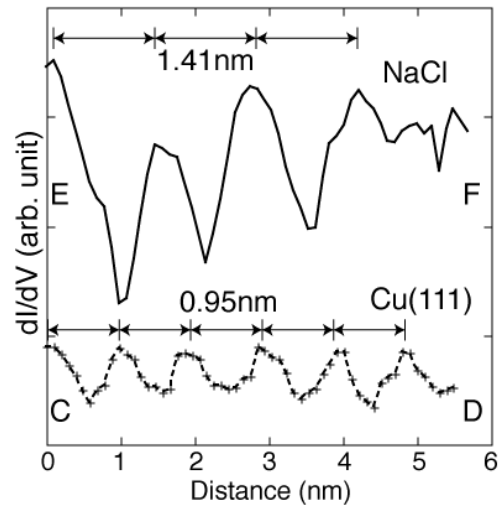


図4 図3(b)の線C-Dと線E-Fの断面図

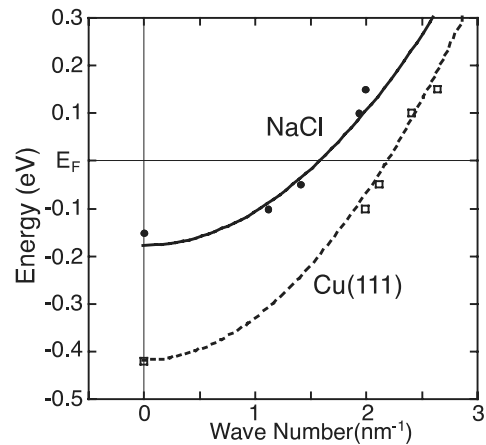


図5 Cu(111)およびNaCl薄膜1層目の定在波の分散関係。 および はそれぞれNaClおよびCuの定在波の観察より求めた値である。実線および波線は計算式(1)によりフィッティングした曲線である。

1層目の間で0.24Vと、金属を成長させた場合に匹敵する大きなシフトであった。以上より、NaCl薄膜とCuとの界面では大きな相互作用が働き、特にNaCl薄膜の1層目とCuとの相互作用でNaCl/Cu界面の電子状態が決定されていると考えられる。

5 . おわりに

Cu(111)表面とNaCl薄膜の界面の電子状態について、STM測定とdI/dV分光の結果に基づき報告した。今回はNaClのみを成長させたが、陽イオンや陰イオンをKやBrなどと変化させ、また金属側もCuのみならず他の金属へ変化させることで、金属/絶縁物接合の界面の詳細な電子状態について統一的な理解が期待できる。

謝辞

本研究は、基礎工学研究科物性物理工学専攻のナノ量子物理講座分子エレクトロニクスグループとの共同研究で行われました。多田博一教授と実際に実験を行った三島良太君に深く感謝致します。

参考文献

- [1] J. Tersoff and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 31, 805 (1985)
- [2] N.D. Lang, Phys. Rev. B 34, 5947 (1986)
- [3] J. Repp, G. Meyer and R.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. 92, 036803 (2004)
- [4] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky and P. Varga, Surf. Sci. 424, L321 (1999)
- [5] S.D. Kevan, Phys. Rev. Lett. 50, 526 (1983)
- [6] S.D. Kevan and R.H. Gaylord, Phys. Rev. B 36, 5809 (1987)
- [7] A. Zangwill, Physics at Surfaces, Chapter 4, Cambridge Univ. Press: Cambridge (1988)
- [8] M.F. Crommie, C.P. Lutz and D.M. Eigler, Nature 363, 524 (1993)
- [9] T. Suzuki, Y. Hasegawa, Z.-Q. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe and T. Sakurai, Phys. Rev. B 64, 081403 (R)(2001)
- [10] D.M. Roessler and W.C. Walker, Phys. Rev. 166, 599 (1968)
- [11] F.-J. Himpsel and W. Steinmann, Phys. Rev. B 17, 2537 (1978)
- [12] J.-Y. Park, U.D. Ham, S.-J. Kahng, Y. Kuk, K. Miyake, H. Hata and H. Shigekawa, Phys. Rev. B 62, R16341 (2000)