

Title	STM・STSでは何がみえるのか?
Author(s)	馬越, 健次
Citation	大阪大学低温センターだより. 1994, 86, p. 15-18
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6862">https://hdl.handle.net/11094/6862</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# STM・STS では何がみえるのか？

基礎工学部 馬 越 健 次 (豊中4651)

走査トンネル顕微鏡法 (STM) および走査トンネル分光法 (STS) の出現によって、表面研究が飛躍的に進展したことは皆さん良くご存知の事と思う。ところが、STM や STS の実験から「何が解るか？」を正しく説明できる人はそんなに多数はいないと思う。「STS では、針の先端の位置での試料の局所状態密度が得られる」という記述をよく耳にする。これは、金属表面で表面局在状態が関与する状況でなければ多分正しいと思うが、表面状態があったり、半導体や絶縁体ではそう単純でもないはずである。実際、研究会などで「その物質は絶縁体だから電流は流れないはずで、どうやって測定したのか？」という質問が寄せられる事がある。これは、 Tersoff-Hamann (TH) による金属に対する理論<sup>1)</sup>が、あまりにも見事に出来ていて、その答がどんな場合にも成り立つと安易に信じてしまった事に原因がありそうである。理論の方も、TH 理論に沿って表面での局所状態密度を計算するだけという場合が多く、TH 理論では不十分だと主張する理論はあまり無い。少数の例を挙げると、Green 関数の接続の方法に基づく理論によって表面局在状態は STS で見えないはずだと主張した Noguera 達による仕事<sup>2)</sup>と、チップと試料表面は同等なはずで、チップの電子状態が構造を持つならばその電子状態も考慮に入れてやらねば解釈を間違える事を指摘した Tsukada 達の仕事<sup>3)</sup>がある。このうち、Noguera 達の議論は、とりわけ重要な意味を持っている。よくよく考えてみると、絶縁体の (半導体も) ギャップ中にはキャリアがないから、その間はバイアスを変えても電流は変化しない、従って、微分コンダクタンスは 0 であると言っているにすぎないのだが、彼女達の計算は複雑で見通し良くないから、なかなか受け入れられない様である。もう少し見通しが良く中身の物理が解り、実際の系にも適用できるような理論は出来ないかと考えて、この理論をスタートした。

先ずは簡単のため、Coulomb 閉塞の様な多体効果による現象は考えない事にして、一電子問題であるとする。実験で測定しているのは電流であるから、理論も電流を計算するようにすると、いきなり結果の式で恐縮ですが、次のような式が出来た<sup>4)</sup> (原子単位系を採用した  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$ ,  $m = 1$ ) :

$$J(\Phi) = \int \frac{d\omega}{\pi} \{f(\omega - \Phi) - f(\omega)\} \Gamma(\omega; \Phi) J(\omega, z), \quad (1)$$

$$\Gamma(\omega; \Phi) = \Delta_1(\omega - \Phi) \left| \frac{1}{\omega - (\epsilon_\mu + \Phi) - \frac{1}{\pi} \int \frac{d\varepsilon \Delta_1(\varepsilon - \Phi) + \Delta_2(\varepsilon)}{\varepsilon - \omega - i\eta}} \right|^2, \quad (2)$$

$$\Delta_1(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k), \quad \Delta_2(\varepsilon) = \pi \sum_p |W_p|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_p), \quad (3)$$

$$J(\omega, z) = \frac{1}{2i} \lim_{z' \rightarrow z} \left( \frac{\partial}{\partial z'} - \frac{\partial}{\partial z} \right) \int_{\infty S} dr_{\parallel} \Pi(r_{\parallel}, z, z'; \omega), \quad (4)$$

$$\Pi(r_{\parallel}, z, z'; \omega) = \sum_{p_1 p_2} \frac{W_{p_1} W_{p_2}^* \phi_{p_2}^*(r_{\parallel}, z) \phi_{p_1}(r_{\parallel}, z')}{(\omega - \varepsilon_{p_1} + i0)(\omega - \varepsilon_{p_2} - i0)} \quad (5)$$

STSはこの $\partial J(\Phi)/\partial \Phi$ によって与えられる。この式を導くために用いた模型と仮定は次のようなものである(図1参照)。

- 1) 試料：十分厚く、表面は滑らかで、無限に広い。従って、表面に平行な方向には、並進対称性があるとする。試料のみ存在するときの状態を $\{p\}$ とし、エネルギー固有値を $\epsilon_p$ 、波動関数を $\{\phi_p\}$ と表す。
- 2) チップ：原子スケールの分解能が得られるには、チップの先端が単原子で出来ている場合だから<sup>5)</sup>、チップ先端の1個または数個の原子を切り出したクラスターを考え、それが孤立しているときを想定し、その電子状態を $(\{\mu\}, \epsilon_\mu)$ とする。チップの残りの部分をチップと呼ぶことにして、状態は $(k, \epsilon_k)$ とする。
- 3) トンネリング：実際には、この3部分が全系を作り、それらの間を電子がトンネルするはずであるが、ここでは、 $\mu$ は1個のみの最も簡単な場合を扱い、トンネルはこの状態を通してのみ起こるとし、試料-クラスター間の共鳴トンネルの行列要素を $W_p$ 、チップ-クラスター間の共鳴トンネルの行列要素を $V_k$ で表す。
- 4) 電場の効果：試料とチップの間の電位差により、チップ-クラスター複合体のエネルギー準位及びFermiエネルギーが試料のエネルギー準位から $\Phi$ だけずれる。
- 5) 電流密度の積分：電流密度を積分する面(S)は、試料についている電極とチップ側の電極を分断する面であれば何処に置いても構わないはずだから、試料の奥の方( $|z| \gg 1$ )に置く。試料に対する仮定1)から表面に平行で無限に広い。

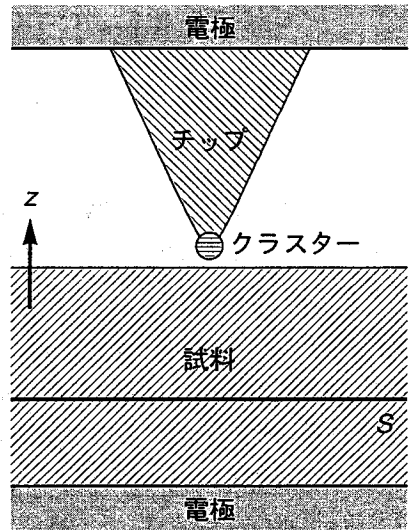


図1 採用した模型の概念図。Sは電流密度を積分する面。

さて、式(1)–(5)に戻って何が言えるか説明して行こう。第1項は、Fermi分布関数のズレを与える項で、温度 $T=0$ では、試料とチップのFermiエネルギーの間だけ電流が流れることを示している。次に $\Gamma$ であるが、 $\Delta_c(\epsilon)$ と $\Delta_s(\epsilon)$ は、各々、チップの状態 $\{k\}$ とサンプルの状態 $\{p\}$ との混成により、状態 $\mu$ が共鳴状態になるときの幅を与える。従って、この項は、状態 $\mu$ が $p, k$ との混成により変化する様子と、チップ側にどの程度トンネルするかを示す項である。分母に繰り込まれる項は多重散乱の効果を表し、電子構造が幅の広いものならば、大した効果はないが、表面状態のように幅の狭い構造がある場合は、特に重要になる。

最後に、 $J$ は、電流が如何に運ばれて行くかを示す項で、ギャップが存在するときには重要になる項である。この表式の中には、電流密度の積分がある。STM・STSでは試料とチップの間に流れる電流を測定するから、この面をつい試料とチップの間に置きがちであるが、すると、式が複雑で取り扱いにくいものになってしまう。その面は何処に置いても構わないのだから、特に調べようとする効果が最も端的に現れるような取り方を考えたら、結局試料の奥の方ということになった。こうすると、試料の表

面状態や、クラスターの状態、チップの状態はそこまで届かず、生き残る波動関数は試料のバルク状態のみである。従って、状態に対する和は試料のバルク状態のみ取ることになり、それを $\Sigma'$ と表した。

さて、 $\Pi$ に現れる $\Sigma_p' W_p \phi_p(r_1, z) / (\omega - \epsilon_p + i0)$ であるが、今トンネルの行列要素 $W$ は、トンネルが局所的に起こるとしているから強い $p$ -依存性をもたない。従って、和から外に出して考え、 $\omega$ がバルクのバンドからはずれていると、この関数は、 $\exp(ip \cdot r)$ の様な進行波を与えず、“Evanescent”波を与えることが解る。従って、バルクのバンドギャップのエネルギーでは電流は流れない。言い替えると、もし表面状態があって、バルク状態と縮退していなければ、STSでは見えないことになる。これが第一の結論で、Noguera 達の主張の別の表現になっている。一方、表面平行の波数を指定したときバルクバンドの射影からはずれる表面状態はあるが、エネルギー的には縮退している場合（図2参照）は、その $\omega$ でこの関数が伝播型になる。この場合重要になるのは、 $\Gamma$ の分母に表面状態の寄与があるのに分子にはなく、さらに $\Pi$ にもその状態の和が無い事実である。そのエネルギーではクラスターの状態 $\mu$ が表面状態に食われてしまって、むしろSTSにはディップとして観測されるはずである。要するに局所状態密度が観測にかかるとはならないのである。

ところで、 $\Gamma$ の中で、分母に現れる自己エネルギーの項を無視し、 $\Delta_p$ のエネルギー依存性があまりないとし、常に $\omega$ が広い試料のバルクバンドの中にあつて $J$ にあまり構造がなく、その効果は殆ど $\{p\}$ の和だけと仮定すると、TH理論の結果が再現される。これが始めに「金属表面で表面局在状態が関与する状況でなければ多分正しいと思う」と書いた理由である。

STSの実験では、明らかにバルクのバンドギャップの中に表面状態とおぼしきピークが見えている結果がある<sup>9)</sup>。これは、実はそのエネルギーで、ここで考えなかった電流を運ぶ担い手がいることを意味する。その候補は、

- 1) 表面状態そのもの、または、粒界上の電子状態で表面状態と縮退している状態、
- 2) 不純物状態による伝導

が考えられる。第1の候補は、多少考えにくいだが、もしあるとすると、2次元の伝導の問題を含んでいて温度依存性や、試料の準備の仕方による依存性を見たら興味ある効果が見えるかも知れない。或いは、磁場をかけたら？等々、色々な実験の可能性がある。

第2の候補は半導体では必ずある効果である。この場合は、試料のドーピングのコントロールに依つて実験が簡単に出来そうである。先ず、 $p$ -型か $n$ -型或いは丁度打ち消し合うようにするかによる違い、また、バイアスの正負による違いが挙げられる。その濃度によってバンドの湾曲（図3参照）が異なり、Shottkey障壁の出来方を変えれば、不純物バンドと表面状態間のトンネルの様子が変わる。このトン

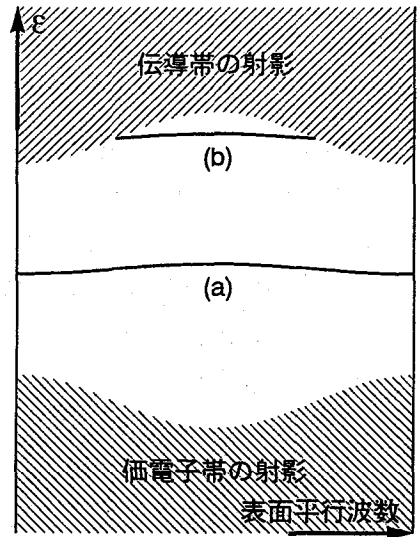


図2 表面に平行な平面 ( $k$ -空間) へのバルクバンドの射影と表面状態の模式図。(a)は全体がバンドギャップ中にある場合、(b)はバルク状態とエネルギー的に縮退している場合。

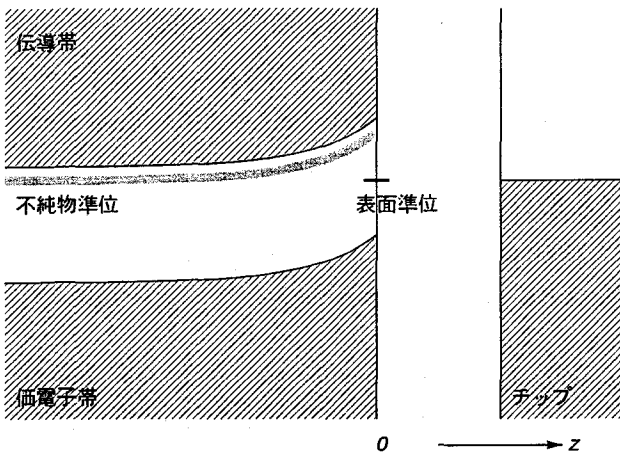


図3 ドープした半導体と表面準位の概念図。

「局所状態密度が解る」とか「表面状態も見える」と単純に言ってしまうと、事実を間違えることがあることは解って頂けたと思う。

ここでは、電場の効果はまじめに取り扱わなかった。しかし、チップの先端は試料表面から数Åの距離にまで近づき、バイアス電圧も数eVまでかけるわけだから、そんなに小さいとはいえない。簡単な系に対するこの効果を調べる試みも始まっている。<sup>7)</sup>ここで述べた理論にこの効果を入れるには、クラスターの切り出し方を変え、電場を含めて自己無撞着な計算を実行しなければならず、これからの課題も山積している。

#### 参考文献

- 1) J. Tersoff and D. R. Hamann: Phys. Rev. B31 (1985) 805; J. Tersoff: Phys. Rev. B39 (1989) 1052; J. Tersoff: Phys. Rev. B40 (1989) 11990.
- 2) C. Noguera: Phys. Rev. B42 (1990) 1629; W. Sacks and C. Noguera: J. Vac. Sci. Tech. B9 (1991) 488; W. Sacks and C. Noguera: Phys. Rev. B43 (1991) 11612.
- 3) M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki and H. Kageshima: Surf. Sci. Rep. 13 (1991) 265.
- 4) K. Makoshi: JJAP 投稿中
- 5) T. Sakurai, T. Hashizume, I. Kamiya, Y. Hasegawa, N. Sano, H. W. Pickering and A. Sakurai: Prog. Surf. Sci. 33 (1990) 3.
- 6) J. A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2579.
- 7) K. Hirose and M. Tsukada: J. Vac. Sci. Technol. B in press.

ネルに格子振動の助けが必要ならば、温度依存性が顕著になる。いずれにせよ、見え方は試料の作成にかかっている。さらには、チップの先端近傍のみの電子状態だけがバンドの湾曲等の変更を受けるとしたら、クーロン閉塞のような多体効果に起因する現象がうまく捉えられはしないか? 色々な可能性が期待できる。

以上見てきたように、STM・STSで見えるものは、特に半導体や、絶縁体、また金属でも表面状態が関与する場合には、単純な理論で考えるものではなさそうである。「局所状態密度が