



Title	SrTiO ₃ (100)表面のSTM観察
Author(s)	松本, 卓也
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 81, p. 2-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/6982
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

SrTiO₃(100) 表面のSTM観察

産研 松 本 卓 也(吹田3551)

表面の原子や分子をひとつずつ実空間で観察する……1981年、ビーニッヒとローラーによって開発された走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって、この殆ど不可能とも思われていた夢が実現した[1]。STMは、 piezo素子で駆動された探針を試料に1 nm程度まで接近させて、このとき探針と試料との間に流れるトンネル電流を一定に保ちながら、試料表面をなぞっていく方法である。探針を二次元的に掃引して、そのときのpiezo素子にかけた電圧を記録していけば、表面の原子レベルでのトポグラフが得られる。STMは極めてシンプルな方法であるので、瞬く間に世界中に普及した。その結果、現在ではSTMを用いたおびただしい数の研究がなされている。金属、Si、GaAsなどの単結晶表面やグラファイト、高温超伝導体などの層状物質表面について、既に原子像が報告されている[2]。ところが、金属酸化物のSTM観察は数多く試みられているに関わらず、まだ原子スケールの分解能での観察が実現していなかった。そこで、ペロブスカイト構造をもつ代表的物質で、表面科学的データがよくそろっているSrTiO₃についてSTM観察を試みることにした。このSrTiO₃は水の光分解などの特徴的な表面触媒活性をもち、表面の構造や電子状態に興味もたれている[3]。また、高温超伝導体をはじめとする酸化物薄膜基板として多く用いられ、応用的にも清浄表面の必要性が議論されはじめている。

そこで、筆者のもとに配属された田中裕行君 (現在M1) と共に河合七雄教授の許しを得て、SrTiO₃(100) 表面の研究を開始した。表面科学としてきちんとした議論を行うためには、とにかく清浄表面を得ることが第一である。しかもSTMで原子分解能を目指すわけであるから、原子的スケールで平坦な表面を得なければならない。超高真空中でサンプルを加熱して、このような表面を得るわけであるが、どのくらいの温度でどのくらいの時間加熱すれば、平坦な清浄表面が得られるか、全くの手探り状態である。一般的に平坦な表面を作る温度領域は±20℃くらいの範囲のことが多い。研究を開始して2ヶ月くらいの要したが、SrTiO₃の清浄表面は、超高真空中1150～1200℃、2分間の加熱で得られることが判った。図1にSrTiO₃(100) 清浄表面のSTM像を示す。

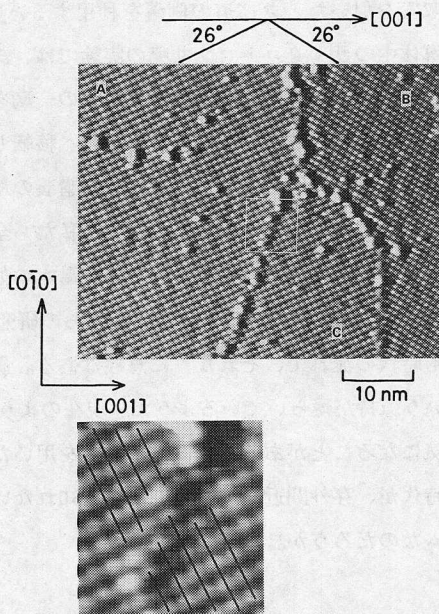


図1 SrTiO₃(100) 清浄表面のSTM像 ($V_{tp}=0.6V$, $I=400pA$)

正方配列構造が見られる。領域AとBの境界では回転不整合が、領域AとCの境界では位相不整合(拡大図)が観察される。

規則正しく正方配列した表面構造が観察される。領域Aと領域Bの境界では、正方格子の軸方向が異なる回転不整合が見られる。この正方格子の方位は、A、Bいずれの領域でもバルクの結晶の軸方位 $\langle 100 \rangle$ から約26度傾いていた。さらに領域Aと領域Cの境界では、拡大図に示したような正方配列の位相不整合が見られる[4]。これらの結果は観察された正方格子はSrTiO₃単結晶の再構成表面であることを示唆している。そこで、より精密な観察を行うと、図2に示したように、正方格子の一边の長さは0.87 nmとなり、SrTiO₃単結晶の格子定数0.39 nmの $\sqrt{5}$ 倍であることが判った。000位置と120位置の原子間距離は格子定数の $\sqrt{5}$ 倍である。また $\langle 120 \rangle$ と $\langle 100 \rangle$ のなす角度は26.6°となり測定値を良く説明できることから、SrTiO₃(100)は $\sqrt{5} \times \sqrt{5} - R26.6^\circ$ の再構成表面を持つと考えられる。この考えは後に行った、反射高速電子線回折(RHEED)の結果からも支持された[5]。

以上示したように、STMは表面の構造を決定する極めて強力な手段である。しかし、STMは表面の原子の配列よりも、表面における電子の局所状態密度を反映するため、STMで得られたトポグラフが、そのまま原子配列を示しているとは限らない。そこで、走査トンネルスペクトロスコピー(STS)を用いて、原子分解能で極めて局所的な状態密度を求めた。STS測定の際には、探針の走査を一時的に止め、探針の位置を保持する。この間に探針電圧を掃引して、電流-電圧特性を記録しトンネルスペクトルを得る方法である。SrTiO₃(100) 清浄表面のSTS測定の結果を示したのが図3である。トンネルコンダクタンスで規格化した $(dI/dV)/(I/V)$ 曲線であるので、スペクトルは表面の局所状態密度を反映している。実線は図2の高分解STM像のなかで、明るい位置での測定、点線で示したのは、STM像の暗い位置での測定結果である。明るい部分のスペクトルには、暗い部分では観測されない、明瞭なピークが-1.3

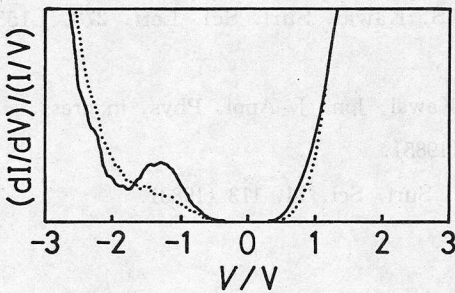


図3 SrTiO₃(100) 清浄表面のSTS
——明るい領域のスペクトル
……暗い領域でのスペクトル

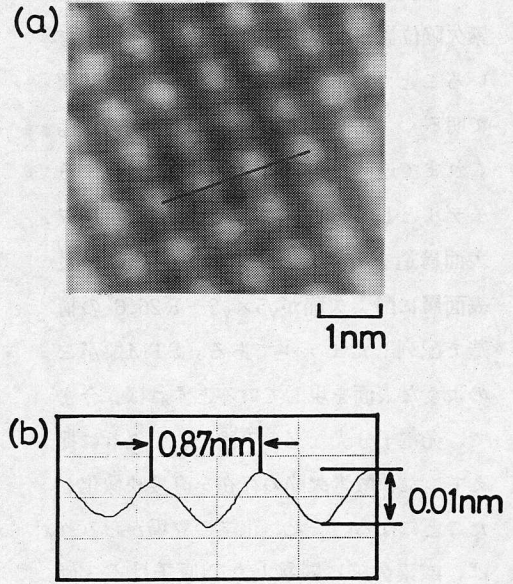


図2 SrTiO₃(100) 清浄表面の高分解STM像
($V_{tip}=3.0V$, $I=300pA$)

V付近に見られる。このピークは紫外線光電子分光(UPS)において、真空中で還元したSrTiO₃について報告された結果とよく一致し、表面酸素欠陥の生成に伴い誘起された欠陥準位であるとされている[6]。このことから、STM像の明るい部位は酸素欠陥により誘起された局所的欠陥準位に対応していると考えられる。またDV-X α 法による計算から、最表面層としてTiO₂層を仮定し酸素欠陥を導入すると、フェルミ準位より-1 V付近に酸素欠陥により誘起された準位が生成することが示されている[7]。

この準位の最高被占軌道 (HOMO) は酸素欠陥位置において、真空中に張り出していることから、酸素欠陥の位置がSTM像で明るく (高く) 観測されると考えられる。これまで述べた観測結果や議論を満足するモデルとして、図4に示したような再構成表面構造を考えた。すなわち、 TiO_2 の最表面層に酸素欠陥が $\sqrt{5} \times \sqrt{5} - \text{R}26.6^\circ$ の構造で配列したモデルである。STM像がこのような表面を現しているとするれば、今まで、光電子分光などの手段で、マクロに捉えていた、酸素欠陥の存在を直接映像化したことになる。また、化学の立場からみれば、酸素欠陥に隣接したTi原子は+3価の価電子状態であるので、STM像は Ti^{3+} の電子軌道を映像化したとも言える。

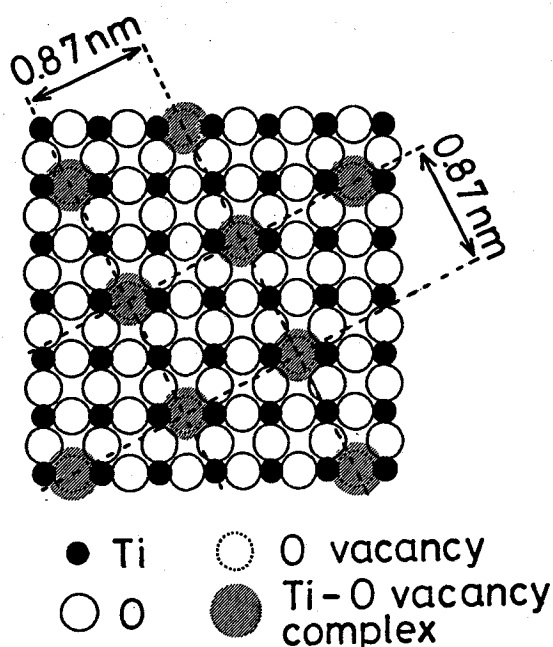


図4 $\text{SrTiO}_3(100)$ 清浄表面の構造モデル

以上述べたように、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 清浄表面について、STM測定を行い、原子スケールの分解能で像を得ることができた。今後、 $\text{SrTiO}_3(100)\sqrt{5} \times \sqrt{5} - \text{R}26.6^\circ$ をはじめとする酸化物結晶の清浄表面上で、種々の原子、分子の吸着構造やエピタクシーについて調べ、イオン性結晶での表面科学的研究を展開できたらと考えている。

参考文献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [2] H. J. Guntherodt and R. Wiesendanger (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer Series in Surface Science **20** (Springer-Verlag, Berlin 1992).
- [3] N. B. Brookes, G. Thornton and F. M. Quinn, Solid State Commun. **64**, 383 (1987).
- [4] T. Matusmoto, H. Tanaka, T. Kawai and S. Kawai, Surf. Sci. Lett. **278**, L153 (1992).
- [5] H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai and S. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- [6] B. Cord and R. Courths, Surf. Sci. **162**, 34 (1985).
- [7] M. Tsukada, H. Adachi, and C. Satoko, Prog. Surf. Sci. **14**, 113 (1983).