

### 1. 背景・目的

グラフェンは優れた輸送特性を有し、Beyond CMOS型の次世代デバイス材料として期待されている。CVD法、昇華法、固溶炭素表面析出法などにより基板上に成長できるが、その創製メカニズムについては未解明の部分が多い。本研究では、創製過程の実空間ナノスケール解析を実現することにより、成長メカニズムを明らかにすることを目的とする。更にナノプローブ解析により特異な電子状態と構造との相関に関する知見やデバイス応用を指向したグラフェン層数制御に関する指針を得ることを目指す。

### 2. 研究成果

炭素固溶PtRh、Pt(111)、Pd(111)を作成、オージェ電子顕微鏡/走査プローブ顕微鏡*in-situ*解析によりグラフェン成長過程を観測[1]、AFM/KFM/STMならびにラマン顕微鏡による構造・状態解析を行った(図1)。表面析出に基づいたグラフェンフィルム製造転写方法を発明、特許を出願した[2]。従来、グラフェン層数の解析はラマン分光法に限られていたが、使用可能な基板はSiO<sub>2</sub>/Si(001)などに限定されており、信号強度が弱い金属基板での層数解析は非常に困難であった。そのため、金属基板でも解析可能なグラフェン層数解析法として、オージェ電子分光法によるグラフェン層数定量解析法を提案した[3]。また、SiO<sub>2</sub>/Si(001)基板表面上におけるグラフェンの電子線照射損傷を見出し、そのメカニズムを解析した[4]。

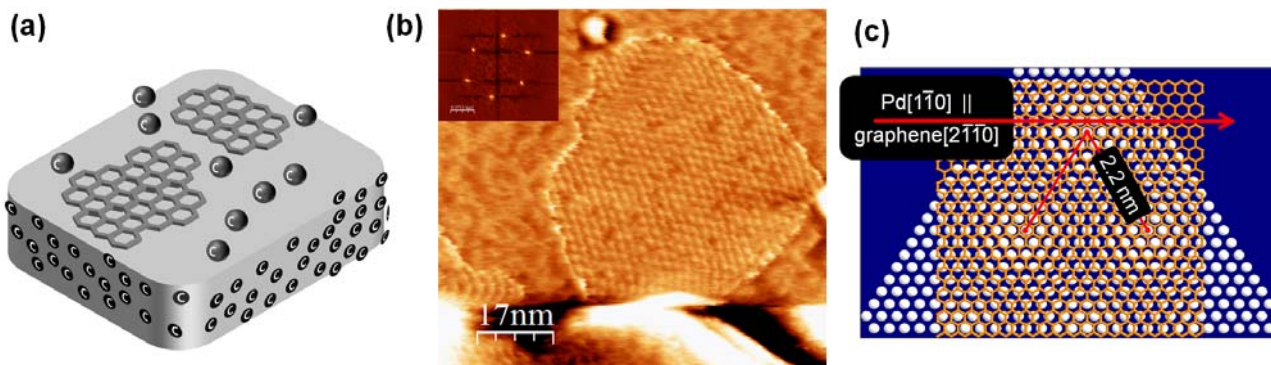


図 1. (a)固溶炭素表面析出によるグラフェン創製メカニズム. (b) C 固溶 Pd(111) 表面上 700°C加熱により成長した単層グラフェンナノアイランドの Moiré 超格子 UHV-STM 像(挿入図 : FFT). (c) Moiré 超格子解析によるエピタキシャル関係.

### 3. 今後の方針

成長プロセスを解明するためには動的化学状態解析がキーとなる。NC-AFM/STM/KFM *in-situ*計測を実現する要素技術開発を行い、各種炭素固溶基板表面でのグラフェン成長過程の*in-situ*解析を試みる。

### 参考文献

- [1] J. Gao, D. Fujita, M. Xu, K. Onishi, S. Miyamoto, ACS Nano 4, 1026 (2010).
- [2] グラフェンフィルム製造方法, 徐明生, 藤田大介, 特願2009-199126.
- [3] M. Xu, D. Fujita, J. Gao, N. Hanagata, ACS Nano 4, 2937 (2010).
- [4] M. Xu, D. Fujita, N. Hanagata, Nanotechnology 21, 265705 (2010).

1. 背景・目的

カンチレバーの片面に特定の気体分子と反応する膜を成膜し、膜が気体分子と反応することによって膨張して基板ごと曲がり、その曲がりを検出することで高感度のガスセンサーが作れる。

しかし、① 膜の物性や機械特性がおさえきれていない事、② カンチレバーへの片面成膜が極端に難しいことから、センサーとして実現するのが難しい。カンチレバーへの片面成膜は、真空蒸着でしか（実用に足りる）成功報告がなく、液相の成膜でのみ作れる膜にセンサー材料として高いポテンシャルがあるにもかかわらず、使用出来ないのが現実である。片面成膜には、さまざまな手法がある。・印刷技術を使って、空気中で微粒子を吹き付ける方法、・溶液ごと吹き付けて、そのときの環境(湿度、温度、ガス種など)を制御して溶液の蒸発速度をコントロールする方法、・そしてその後に両面リンスをする方法、・溶液の中に片面だけ漬ける方法(試行中だが未完成)、・何らかの保護膜を片面につけておいて、溶液に浸けて両面成膜したのちにそれを剥がす方法などである。撥水加工を片面に施すのも、興味のある選択吸着の手法である。現在、決定打が見つかっておらず、その理由はこの分野の研究者の多くが、膜質と反応制御を重視し、必須であるはずの片面成膜の試行を怠っているからである。片面成膜のもっとも有効な方法を探し出し、世界に普及させる手法としたい。一方、現在進行中の水の影響、効果についても、成膜時の（膜の）表面張力などに大きく影響するので、並行して、研究を続けたい。

2. 研究成果

昨年から進行中だった、高分子材料における水（大気中の水蒸気）の影響・効果で、興味深い結果が出たので、片面成膜については、高分子膜をつけるのに適した、プラズマ重合装置を利用して行った。プラズマ重合アリルアミン膜が、湿度変化に合わせて膨潤する現象を利用し、カンチレバー片面に成膜した膜の膨張方向の縦横比と、カンチレバーの歪み角から、ヤング率測定を行ったところ[1]、右図のような結果が得られた [2]。カンチレバーの共振周波数変化から、膜に吸収された水分子の数も決定されており、膜構造と固さの、定量的な関係づけも期待される。

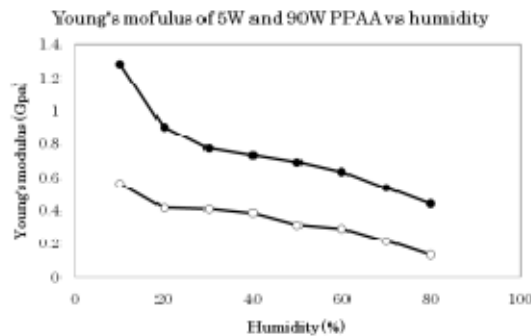


図1. 湿度によるヤング率の変化

3. 今後の方針

カンチレバーの歪みを利用したヤング率測定法は、薄膜の厚さや構造、固さによらず有効であり、センサー材料として利用する、固さが1GPa以下の有機高分子薄膜に適している。センシングガス（溶液中のDNAなども可能）の多様化に伴い、有効な手法となりうるので、片面成膜の開発とともに定着・普及させていきたいと考える。

参考文献

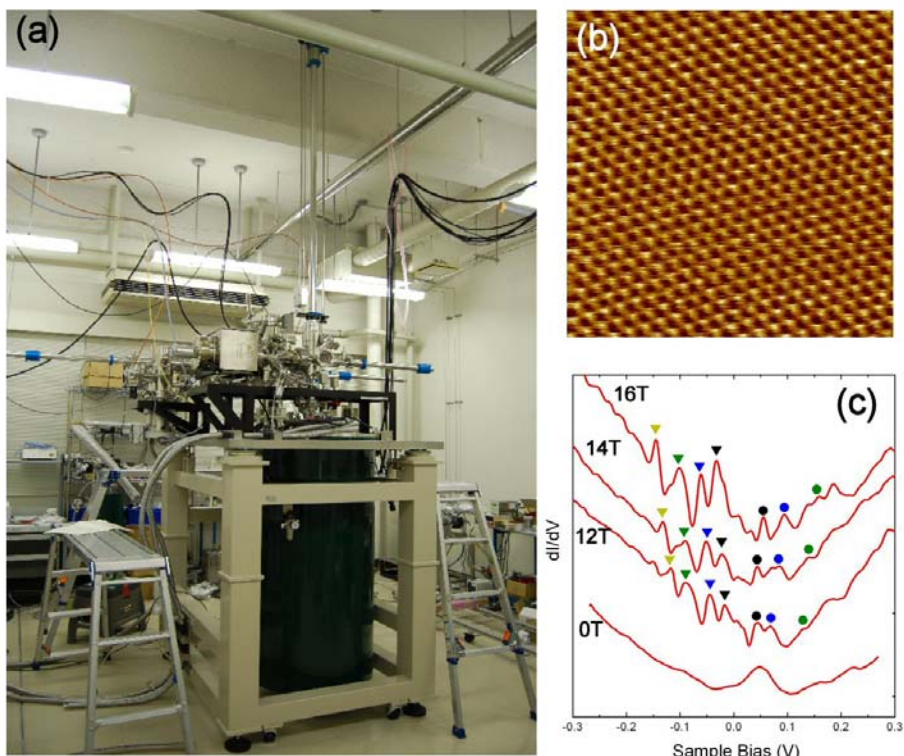
[1]五十嵐真一、中村（板倉）明子、「薄膜のヤング率相当の機械特性測定法およびその装置」特願2007-053334  
 [2]A.N.Itakura, M.Toda, R.Foerch & R.Berger, 7 th International Workshop on Micro-cantilever Sensors, 2010.05.25-28, Banff (Canada)

1. 背景・目的

物質・材料の様々な機能が発現する表面の構造や物性を原子スケールで解析することはますます重要になってきている。走査トンネル顕微鏡は表面構造や電子状態を原子分解能で可視化できる優れた分析法である。そのため、ナノ計測センターではこれまで極低温・強磁場STM装置の開発を行ってきた。さらに萌芽研究では、本装置を用いて、特に低次元電子状態を持つ様々な材料表面の電子状態計測を行い、それらの物性解明および機能探索を行う。

2. 研究成果

図1(a)は新たに開発された極低温・強磁場STM装置である。STMヘッドはユニソク社製、ヘリウム3冷凍機(最低到達温度:400mK)および超伝導磁石(16T)はクライオジェニック社製を用いた。超高真空チャンバーは、分析室、試料準備室、導入室の三室からなり、表面清浄化用のスパッタ銃、STM探針先端観察



用の電界イオン顕微鏡、試料加熱装置(〜2000°C)、半導体および金属材料の薄膜作製の蒸着装置などを備え、様々な試料の作製を行い、計測することができるようデザインされている。図1(b)は強磁場中において観察されたグラファイト表面の原子像および(c)はSTSスペクトルの磁場依存性である。グラファイト表面では二次元的な電子状態が実現されていることが知られている。この表面に磁場を印加するとSTSスペクトルに振動が見られるが、ランダウ量子化によって分裂した電子状態が観察されたものと考えられる。

図1.(a)極低温強磁場STM, (b)強磁場中におけるHOPG表面の原子分解能STM像,  $V_s=30\text{mV}$ ,  $I_t=0.1\text{nA}$ ,  $T=680\text{mK}$ ,  $B=16\text{T}$ , (c) HOPG表面のSTSスペクトルの磁場強度依存性

3. 今後の方針

シリコン表面上の一次元量子井戸、金表面やグラフェン表面上の二次元電子状態に強磁場を印加し、磁場に対する電子状態の応答を原子分解能で明らかにしていく。

### 1. 背景・目的

ナノテクノロジーを産業技術に応用する上でも、また昨今関心が高まってきつつあるナノ構造体の持つリスクを客観的に評価するに際しても、ナノ構造を正確に計測できる基盤技術の開発とその標準化は不可欠である。走査プローブ顕微鏡(SPM)は、表面形状のみでなく多様な極限物理場環境での表面の様々な物性をナノスケールで測定する手段として利用されてきている。したがって、多元的なデータの標準的な取扱いの知見が求められている。

本研究では、プロジェクトでのナノ計測データベース構築の一環として、SPMのデータベースの開発をする。既存のアクティブ・ナノデータベースを再構築し、サーバを再整備する。提案中のSPM標準フォーマットを利用し、このデータをデータベースに登録できるシステムとする。公開の方法・範囲について検討し、広く公開する。また、昨年度に引き続き、AFM探針先端形状補正プログラムおよびその関連プログラムを改良し、公開する。さらに、これらの公開のベースとなるWebサイトを作成する。

### 2. 研究成果

①プロジェクトでのナノ計測データベース構築の一環として、SPMデータベースを開発した。ソフトウェアはFileMaker Proシリーズを利用し、フォーマットはISO提案中のSPM標準フォーマットとした。まだ試行段階であり、無償無制限の公開としていたが、現在はサーバ再整備のため停止中である。22年度中に再公開する。

②提案中の標準フォーマットを表示修正するプログラムを作成した。

③AFM探針先端形状補正プログラムを改良し、これまでのナノ粒子など既知のナノ構造を利用した探針先端形状推測法と現在広く行われているブラインドリコンストラクション法との比較が行えるようにした[1]。

④SPMデータベース、AFM探針先端形状補正プログラムおよびその関連プログラムの公開用のWebサイトを試作した。サーバは既存のサーバを利用した。これについては、22年度に再整備する必要がある。

### 3. 今後の方針

広く一般のSPM利用者が、より信頼性のある3次元形状計測を簡便にできるような情報提供を目的として、検索性の強化などデータベースを改良し、また、データを充実させる。サーバを再整備する。センターの他グループのデータベースとの連携も考慮する。公開の方法・範囲について検討し、広く公開する。また、昨年度に引き続き、AFM探針先端形状補正プログラムおよびその関連プログラムを改良し、公開する。

本データベース及びプログラムの公開が継続できるシステムを構築する。

### 参考文献

[1]大西桂子,藤田大介,真空53, 357 (2010)

---

---

## Learning from biological information processing devices: making molecular analogue

先端プローブ顕微鏡グループ Anirban Bandyopadhyay

### 1. 背景・目的

Beyond CMOS era requires integrated chip with atomic level switches. However, it is not possible to connect one single atom or molecules reliably. In addition, connecting wires of ultra-dense integrated chips noise levels remains the same and this is independent of the size of the devices used.

Therefore, the CMOS era will end not because of the device size, but because of the amount of wiring. To solve this problem we need to come up with an idea so that wiring is not necessary at all.

Our research is directed to that goal. We make molecular assembly or we use molecular assembly to generate processing capability into the matrix.

We are studying molecular assembly, microtubules, and take STM images of molecules on the insulated metal surface specifically.

### 2. 研究成果

1. We have designed and synthesized several molecular machines and successfully attached them on the surface of a PAMAM dendrimer.
2. We have carried out significant characterization electronically on a single microtubule.

### 3. 今後の方針

In the near future, we will purify our nano-brain connected machines. Please note that they need to be purified to such an extent that could be used in the human cell. We have already started converting the material into a human cell compatible design.

We will investigate coherence properties of microtubule.

### 参考文献

[1] A massively parallel computing on an organic molecular layer, A. Bandyopadhyay, R. Pati, S. Sahu, F. Peper, D. Fujita, Nature Physics 6, 369 (2010). Download paper Highlight in Nature Physics by Andy Adamatzky 6, 325 (2010)

[2]. A new approach to extract multiple distinct conformers and co-existing distinct electronic properties of a single molecule by point-contact method A Bandyopadhyay, S Sahu, D Fujita, Y Wakayama, PCCP, 12, 2033 (2010) (cover page)



# 弾性散乱分光法による標準試料を用いない電子の非弾性平均自由行程の計測法の開発

先端表面化学分析グループ 田沼 繁夫

## 1. 背景・目的

弾性散乱分光法により対象物質における電子のIMFP（非弾性平均自由行程）を測定する場合は、弾性散乱ピーク強度(EPI)の絶対値を計測するか、または標準試料を用いることが必要である。この場合、前者では正確な透過関数と表面励起効果補正(SEE)が必要である。一方、後者では標準物質におけるIMFPと表面励起効果補正が必要である。従って、IMFPを実験的な手法で求めるためには多くの仮定が入り、その評価は煩雑である。一般的には実験の簡便さから相対強度法が採用されるが、先の述べた項目の内、標準試料に何を用いるかは非常に重要であり、その標準のIMFP値を合わせて、この点に問題が多い。そこで、EPIの絶対値も標準試料のIMFP値およびSEEを必要としないアルゴリズムの開発について検討する。また、エネルギー範囲は 200eV - 50000eVを対象とする。

## 2. 研究成果

AuおよびCuを用いて検討を行った。弾性散乱ピーク強度は 50 eVから 5000 eVの範囲で計測し、その相対強度のエネルギー依存性について検討した。Monte Carlo (MC)法からは IMFPと SEP（表面励起パラメータ）をパラメータとして、その相対強度は計算可能である。しかし、標準試料における IMFPおよび SEEが必要である。ここで、IMFPおよび SEPのエネルギー依存性はそれぞれBetheの式、Oswaldの式で 200 - 5000 eVでは記述出来るるとすると、そのときのパラメータは1試料について3つとなる。さらにMC法から、計算した電子の全走行長(S)分布が 200 eV以上では距離 Sの4次関数で十分に近似出来ることを見いだした。したがって、MC法による弾性散乱強度は IMFPの5次関数で近似出来ることになる。これにより、広いエネルギー範囲において Cuと Auの強度比を計測すればこれらの3つパラメータの推定は EPIの実験値と計算値の差を最小にすることにより可能となった。

この方法により決定したパラメータを用いてCuおよびAuの IMFPを決定し、実測した誘電関数から Pennのアルゴリズムにより計算したIMFP (optical IMFP)と比較検討した (図参照)。その結果、Auでは実測値は optical IMFPに対してRMSで12%、Cuでは8%と良く一致した結果を得た。この差は十分に小さく、実用的である。ただし、両者の差にエネルギー依存性が見られた。これは IMFPまたはSEPのエネルギー依存性が本研究で仮定した Betheの式、および Oswaldの式ではその記述が不十分であることを示唆している可能性がある。この点については引き続き研究を行う。

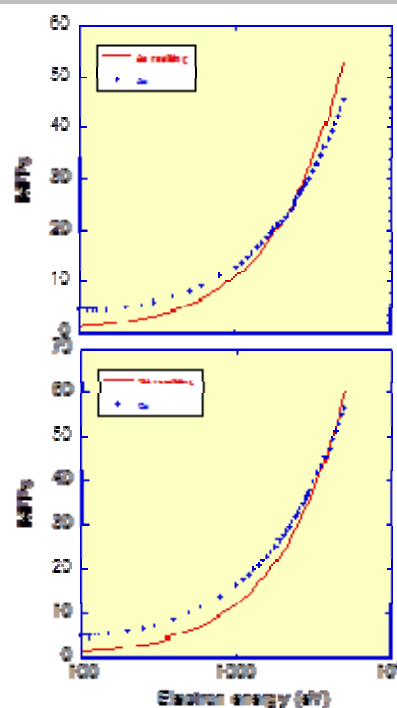


図. 本研究で求めたAuとCuのIMFP値とPennのアルゴリズムによりELFから計算した値との比較。実線：本研究の値 ●はPennのアルゴリズムによる値。

## 3. 今後の方針

低エネルギー領域へ拡張し、実用的に重要である50 eV程度まで適用可能とする。

## 1. 背景・目的

スペクトルの様な情報量の豊富な分光データは、多くの場合分解能関数をはじめとした装置関数等の影響やノイズ、あるいは他のスペクトルの重複・重畳などの原因で、測定直後のデータからは必要とする情報を取り出すことが難しい場合が多い。本研究は、ナノ計測の基盤となる要素技術の一つとしての位置づけから、実測された分光データから有為な情報を確実に取り出すための技法について検討を行う。

本年度は昨年度までの成果を基に、複雑な形状関数を直接deconvolutionにより取り除く方針よりも、測定スペクトルを形状関数により展開することが実用的であるという結論に達した。そのため、形状関数による展開の基礎として、測定スペクトルを成分とした非線形最小二乗法による解析法を検討した。この研究は、先端表面化学分析グループの申請者担当部分でもある。

## 2. 研究成果

第三期の先端表面化学分析グループの課題として報告者が担当予定である実用状態分析法の確立と応用の下準備をかねて、高分解能特性X線スペクトルのデータ解析を行った。基礎検討であるのであらたなソフトウェア開発は行わず、それまで有しているソフトウェア資産の組み合わせにより解析を実施した。スペクトルデータは、総て京都大学化学研究所・伊藤嘉昭准教授の測定によるものである。図にその一例として、ガラス試料中のイオウの分析結果を示す。成分スペクトル形状には硫酸塩（6価）と斜方イオウ（0価および-2価）を用いたが、形状変化が大変少ないにもかかわらず2成分を仮定した場合と3成分を仮定した場合の結果は良く一致しており、状態が2成分であることを示している。したがって、成分数が未知であっても、この方法では客観的な結果が得られる事が明示された。また、Fe, Mn等での実験室系及び放射光測定系で得られたデータについて、共同で解析を進めている。

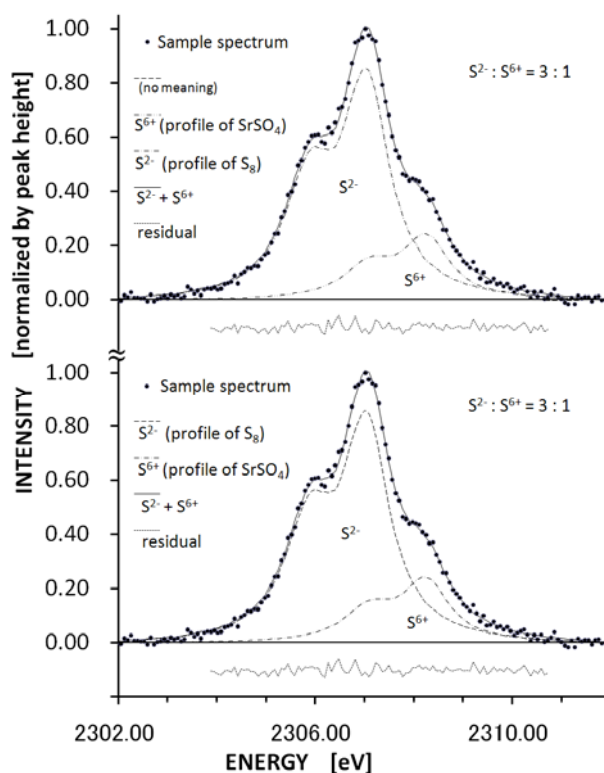


図. ガラス中のイオウの解析結果。上段は3成分、下段は2成分を仮定して計算を行った物結果。両者はほぼ一致している。スペクトルデータは、Ge(111) 2枚を用いたSK $\alpha$ (測定は、京都大学化研・伊藤嘉昭准教授による)

## 3. 今後の方針

利用したソフトウェア資産はBASICにより作製されたものであるため、C++を用いてWindows等で利用可能な資産に変換する。来年度に、計算エンジンの変換を終了させたい。さらに、そのルーチンを基本として、第三期には実測スペクトルを実測形状関数を用いて非線形最小二乗法により展開する記述の開発を進めたい。

## 1. 背景・目的

本研究は、ナノ構造をもつ物質の光誘起の励起状態（光照射によって生じる、光起電力、光電子ホール対生成、化学反応など）を定量的に解析し、2Dまたは3Dでの可視化を目的としている。その定量解析の手段として、硬X線放射光を使ったX線光電子分光法（XPS）を用いる。ただし、XPSは、上記の光誘起の励起状態の観察を可能にするものの、X線をプローブとして利用すること自体が多少とも試料中に光誘起の励起状態を形成するため、X線照射による励起状態をまずは詳細に解析する必要があり、それが本研究の第1段階である。第2段階では、物質の励起断面積の桁違いに大きな光（レーザー光など）を照射した際の励起状態をXPSを使って解析を行う。

ただし光誘起の励起状態は、光イオン化過程、イオン化によって生じた高速電子の伝搬、高速電子のエネルギー損失による光子や2次電子の生成など複数のプロセスが連鎖的に起こるため、解析にあたってはこの連鎖過程のMonte Carlo法によるシミュレーションが不可欠になる。シミュレーションに関する研究要素の1つ目が、放射光によって励起された状態をより正確にシミュレートできるように、放射光の偏光特性（直線偏光や円偏光）やエネルギー可変性をフレキシブルにかつ正確に考慮できる解析コードの開発を行うことである。2つ目が、Monte Carlo計算の高速化である。対象物質がナノ薄膜およびナノ粒子になった場合、光電子の平均自由行程が試料の内部構造のサイズと同程度になってしまうため、固体内を走行する電子の軌跡をMonte Carlo計算する際に、非常に多くの境界条件判定を行う必要があり計算速度が極端に遅くなってしまいう問題がある。この問題を克服することが、ナノ構造を持つ物質群の解析に不可欠である。

## 2. 研究成果

非線形光学材料として期待されているコアシェル構造を持つAg-ポリジアセチレン・ナノ粒子の断層解析を行うため、エネルギー分解・X線光電子分光の解析を行った。上記のナノ粒子は球状形状を持つため、非破壊深さ分析に一般的に行われる角度分解・X線光電子分光によるナノ断層解析が原理的に困難である。そこで、（検出角度を固定した）エネルギー可変・X線光電子分光によるナノ断層解析が期待される。本研究では、352eVから4382eVという幅広い運動エネルギーを持つ光電子（および一部のAuger電子）を高エネルギー放射光を使って励起し検出することによって、シェル表面より10nmを越える深層の領域までの構造を非破壊で解析することができた。その結果、シェルを形成するポリジアセチレン分子は、コアであるAgナノ粒子を均等にかつ密に覆っておらず、剛直なポリジアセチレン分子がAgコア上に疎にスタックしている描像が明らかになった。本研究は、2009年12月6日～11日にハワイで開催された国際会議7th international symposium on atomic level characterizations (ALC09)で口頭発表として報告した。

## 3. 今後の方針

放射光の偏光特性（直線偏光や円偏光）やエネルギー可変性をフレキシブルにかつ正確に考慮できる解析コードの基本コードは完成しているため、今後の方針としては、高い計算精度を必要とする（電子の非弾性平均自由行程と同程度のサイズである）Ag-ポリジアセチレン・ナノ粒子のようなナノ立体構造をもつ物質について、計算精度の低下を最小限に抑えつつ高速化を図るアルゴリズムの開発を行う。なお、種々のナノ構造を持つ物質群について、非弾性散乱の微分断面積を実験的に求める手法の検討も進めており、まずはバルク試料について実証を行った[1]ので、ナノ構造を持つ物質への展開を今後図っていく。

## 参考文献

[1]木村隆, 西田憲二, 田沼繁夫, 山田浩之, まてりあ, 46, 2, 90-92(2007)



## 1. 背景・目的

最近の物質科学やナノテクノロジーの発展にともない、カーボンナノチューブや超伝導ダイヤモンドなど新たなカーボン材料が注目を集めている。これらの材料を電子デバイスや光デバイスとして応用するためには、カーボン系物質における電子格子の基本的な特性、なかんずく超高速光応答を明らかにすることが不可欠である。本研究ではグラファイト、ダイヤモンド等のカーボン系材料の電子・フォノン相互作用の超高速ダイナミクスを実験的に検証することを目的として、フェムト秒パルスレーザーを光源とした高精度ポンプ・プローブ測定装置の開発を行う。

## 2. 研究成果

平成21年度は窒化ガリウムについてポンプ・プローブ測定を行った。窒化ガリウム (GaN) は3.4eVのバンドギャップをもつ直接型半導体であり、その超高速電子格子相互作用は輸送特性を左右するため、これまで蛍光や過渡吸収などの手法で詳細に調べられてきた。Yeeらによる過渡反射率測定[1]は対称性・振動数の異なる3つのコヒーレント光学フォノンモードを観測し、極性な $A_1(\text{LO})$ モードでのみ強いFröhlich相互作用を確認した。しかしながらこの場合の励起光エネルギーは1.5eVであり、コヒーレントフォノン励起へのバンド間遷移の役割は不明確なままであった。

本研究では3.1eV光パルス光源としてノンドープ、MgドープおよびSiドープの3種類のGaN試料の過渡反射率測定を行い、コヒーレントフォノンの励起および緩和ダイナミクスに対する電子および正孔ドープの影響を調べた。MgおよびSiドープにより過渡反射測定では $A_1(\text{LO})$ モードの振幅および緩和速度は著しく増大した。一方、ラマン分光測定ではドープによる $A_1(\text{LO})$ モードへの影響はほとんど見られなかった。この結果はコヒーレント $A_1(\text{LO})$ フォノンが(誘導ラマン過程に加えて)空乏層における過渡的遮蔽によって誘起されていることを示している。

## 3. 今後の方針

平成22年度はグラフェン、およびワイドギャップ半導体である窒化ガリウム、酸化亜鉛、酸化チタンについてフェムト秒パルスレーザーを光源とした高精度ポンプ・プローブ反射率測定を行う。

## 参考文献

[1]K.J. Yee et al., Phys. Rev. Lett. 88, 105501 (2002).

## 1. 背景・目的

昨年度までは電子顕微鏡の電子線照射、あるいは電子線損傷効果による新規構造創製の試みを行ってきた。これに対して平成21年度は分析電子顕微鏡の磁界型レンズをコントロールして、新規の磁気構造（磁区構造）を創生する試みを行った。電子顕微鏡の対物レンズの磁場は通常2テスラ（2万ガウス）程度であるが、これをコントロールして、数100ガウスの磁場を試料にかけることによる、新しい磁気構造創出の試みを行った。その最大の成果は $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ 等の金属間化合物系磁性体における渦巻型磁気構造スキルミオン（Skyrmion）の創製とその観察<sup>1)</sup>で、これについては先端電子顕微鏡グループの成果報告書に記載したようにNature誌に公表された。そこで本稿では、マンガン酸化物系の磁区構造制御への応用事例を紹介する。

## 2. 研究成果

今回我々は、分析電子顕微鏡（HF-3000S）の対物レンズ作用を巧妙に利用して、試料に微弱な垂直磁場印加できる実験手法を開発することに成功した。これによって、弱い垂直磁場下でのローレンツ像観察が可能になった。図1は層状マンガン酸化物において、極低温（85K）で出現するストライプ状磁区構造が、磁場の印加により、単一ドメイン構造に徐々に変化してゆく様子が見事に捉えられた<sup>2)</sup>。

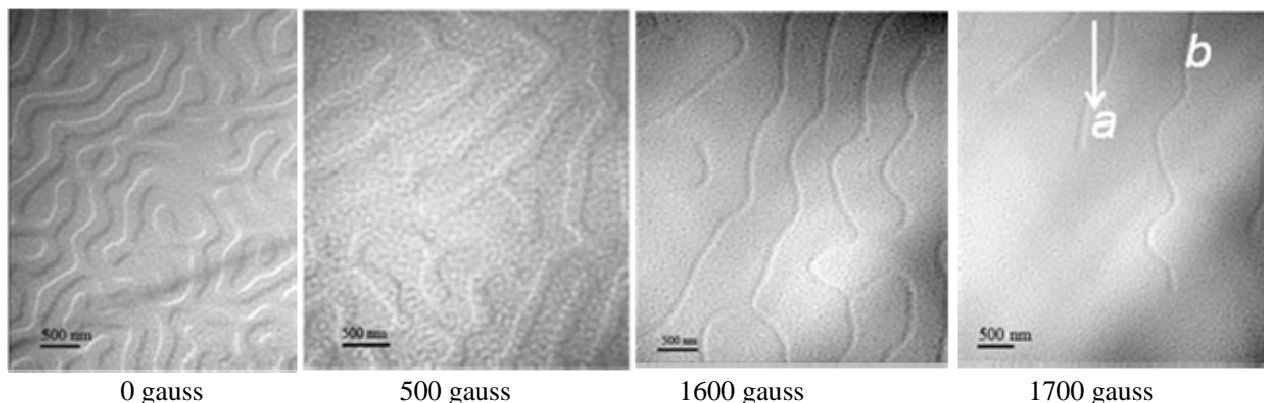


図1 垂直磁場印加による、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Mn}_{0.8}\text{Ru}_{0.2})_2\text{O}_7$ の(001)面の磁区構造の変化（85K）

## 3. 今後の方針

本研究により、電子顕微鏡の内部で試料にかかる磁場の強度と方向を自由に設定しうる装置の有用性が確認された。今後もスキルミオン<sup>1)</sup>を始め、多くの先端磁性材料への適用が期待される。

## 参考文献

- [1]X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa & Y. Tokura, “Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal”, Nature 465, 901-904 (2010)
- [2]X. Z. Yu, T. Asaka, Y. Matsui et al., to be published.

## 1. 背景・目的

ナノ領域の結晶構造解析は材料評価の基本であり、電子顕微鏡は局所領域の材料評価手法として有効である。なかでも走査透過電子顕微鏡における環状暗視野 (Annular Dark Field; ADF) 像は、非干渉性結像 (incoherent imaging) と言われており、構造直視性で優れていると言われていた。しかし、像観察に用いる広角散乱電子強度が弱いため、構造解析には十分には利用されていない。また incoherent imaging の近似がどこまで成立するかの手法的な限界も明らかにされていない。昨年度までの個人萌芽研究により、原子コラム位置の高精度での検出が可能になった。21年度は前年度開発した、STEM-ADFによる結晶構造観察技術を他の材料へ適用するとともに、マルチスライスシミュレーションや deconvolution 法等に基づき解析を進め、incoherent imaging 近似の成り立つ範囲について考察した。

## 2. 研究成果

図1は  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の ADF 像の解析結果である。incoherent imaging 近似が成り立つ場合、実験結果は、物体関数と装置関数とのコンボリューションで表される。そこで実験結果を、理論的に予想される装置関数を用いることで deconvolution することを試みた。図1において (a) に実験結果を、焦点はずれ量 40nm の時の装置関数を用いてマキシマムエントロピー法 (MEM) により deconvolution した結果を (b) に示す。MEM による deconvolution では繰り返し計算により物体関数を予想する。今回我々は初めて、繰り返し計算がほぼ収束した時点での残差 (c) に注目した。下図においては残差に特に構造が見られないことから、理論的に予想した装置関数により、実験結果を incoherent imaging 近似の元で再現できていることを示す。我々はさらに観察条件を変化させ、この残差から incoherent imaging 近似の成り立つ観察条件が明らかにできることを明らかにした [1]。我々はさらに他の材料についても検討を進め、従来言われているほど incoherent imaging 近似は一般的には成立していないことを見出した。

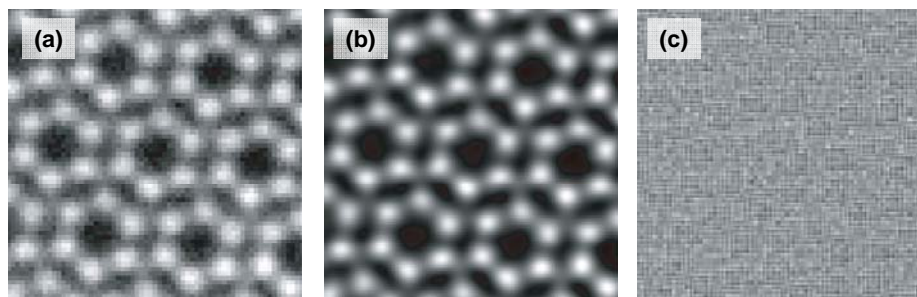


図1.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の ADF 像とその解析結果。(a) 実験結果、(b) 焦点はずれ量 40nm を仮定して deconvolution した結果、(c) 残差。

## 3. 今後の方針

昨年度までの検討結果により ADF 像による結晶構造解析の可能性が明らかとなったが、本年度の結果は逆にその適用範囲を示すものである。これらの結果を踏まえ、他の材料についても検討を進め、より一般的な ADF 像解析技術を確立することを目指す。

## 参考文献

[1] K. Kimoto et al. Ultramicroscopy (2010) 投稿中。

# デバイス動作条件時におけるAlGaIn/GaN二次元電子ガスの電子線ホログラフィーその場観察

先端電子顕微鏡グループ 竹口 雅樹

## 1. 背景・目的

GaN系窒化物半導体は強い自発分極係数と圧電分極係数を持つ。そのためGaN上にエピタキシャル成長したAlGaIn膜は強い内部電界を生じ、ヘテロ界面において $10^{13}/\text{cm}^2$ オーダーの極めて高濃度な二次元電子ガス(2DEG)を形成し、高移動度トランジスタ素子として注目を集めている。本研究課題では、デバイス構造を保ったままのAlGaIn/GaNにおいてデバイス動作条件のON/OFFにおける内部電界および二次元電子ガスの変化を電子線ホログラフィー観察し、絶縁膜/ゲート電極を通じた外部からの電界操作による最適な特性を実現するデバイス開発のための新しい評価技術の確立を目指している。

## 2. 研究成果

本研究では、TEM 内にてこの3端子電圧印加試料ホルダーによって実際にデバイス構造を保ったままのAlGaIn/GaNやAlInGaIn/GaN試料を装着して、デバイス動作条件のON/OFFにおける内部電界および二次元電子ガスの変化を電子線ホログラフィー観察する技術の開発の研究を行っている。デバイス特性の再現性、とりわけTEMおよび電子線ホログラフィーで観察する局所におけるI-V特性を測定し、さらにゲート電極へ電圧を印加した時の内部電界の変化およびヘテロ界面直下の二次元電子ガス(2DEG)の変化をとらえることを目指している。デバイス動作状態におけるAlGaIn/GaNデバイス材料における界面直下の二次元電子ガスの変化の様子をとらえるため、図1に示すようにサファイアC面基板の上に成長させたAlGaIn/GaNに対して、3端子電圧印加ホルダーにて試料を保持し、AlGaIn層上に電圧印加のためのプローブ接触を行った。IV特性測定では、AlGaIn/GaNデバイス特性以外に表面の電流パスの抵抗が並列接続されたIV特性となるが、図2のような典型的なダイオード特性を示すことが確認された。この試料に対する電子線ホログラフィーでは、AlGaIn層における分極電界に相当する位相傾斜やAlGaIn/GaN界面における2次元電子ガスの存在が確認された。

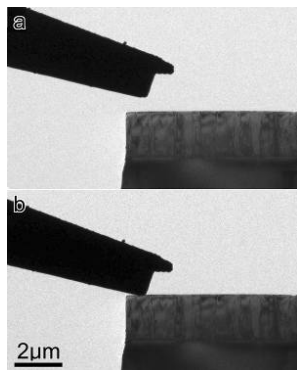


図1 (a,b) AlGaIn/GaNへのプローブの接触前後のTEM像

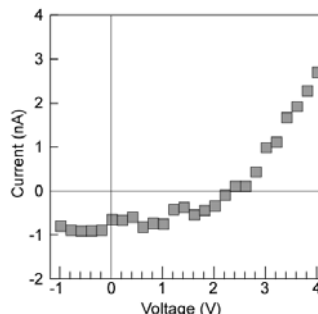


図2. 図1(b)におけるIV特性計測結果

## 3. 今後の方針

プローブへの電圧印加に伴う二次元電子ガスの変化を定量的に捉えるためには、プローブ電極の形状や接触位置の設定や試料の平坦性やダメージの除去が極めて重要であり、試料作製技術および試料ホルダーへのレイアウトの最適化を行う予定である。

## 参考文献

[1]M. Sumiya, Y. Kamo, N. Ohashi, M. Takeguchi, Y.-U. Heo, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, T.Nihashi and M. Hagino, T. Nakano and S. Fuke, “Fabrication and hard x-ray photoemission analysis of photocathodes with sharp solar blind sensitive using AlGaIn films grown on Si substrates”, Appl. Surf. Sci. 256(2010)44426.

# 複数種イオン注入による金属・酸化物粒界近傍生成する析出物の解析・評価

先端電子顕微鏡グループ 長谷川 明

## 1. 背景・目的

結晶欠陥及び不純物元素と結晶粒界との相互作用は材料の機械的、化学的な性質に影響する主要素の一つである。特に酸化物や、セラミックス等材料において不純物と粒界の相互作用について基礎研究がまた不十分である。さらに、複数種不純物が同時に存在する場合に、異なる不純物は相互影響し、粒界への析出は単一不純物のみ存在する場合と異なることが考えられる。本研究はNIMSに設置されているイオン照射損傷その場評価装置を用いて、金属や、酸化物や、セラミックス試料に複数種イオンを照射・注入をし、生成された欠陥集合体及び注入された不純物の粒界近傍の挙動・粒界構造への影響、粒界近傍の3次元的な分布・構造を調べる。

## 2. 研究成果

SrTiO<sub>3</sub>(STO)バイクリスタルを用いて、800 °Cで100 keV Xeイオン注入した。結晶性Xeナノ析出物が生成したことが確認された。Xeナノ結晶はFCC構造で、{100}<sub>Xe</sub>//{100}<sub>STO</sub>の方位関係があった。バイクリスタルの粒内及び粒界にも析出するが、粒界では、バイクリスタル界面両側結晶とそれぞれ同じ結晶方位の析出物が生成することが確認された。Xeナノ結晶の格子常数は0.59 nmと測定した。Xe析出物は結晶になることは高圧力を受けていることを示唆するが、その圧力を求め、約1.5 GPaであった。図1には透過電子顕微鏡暗視野観察法で撮影した画像である。粒内、及び粒界に両側STO結晶とそれぞれ同方位のXeナノ結晶が観察される。

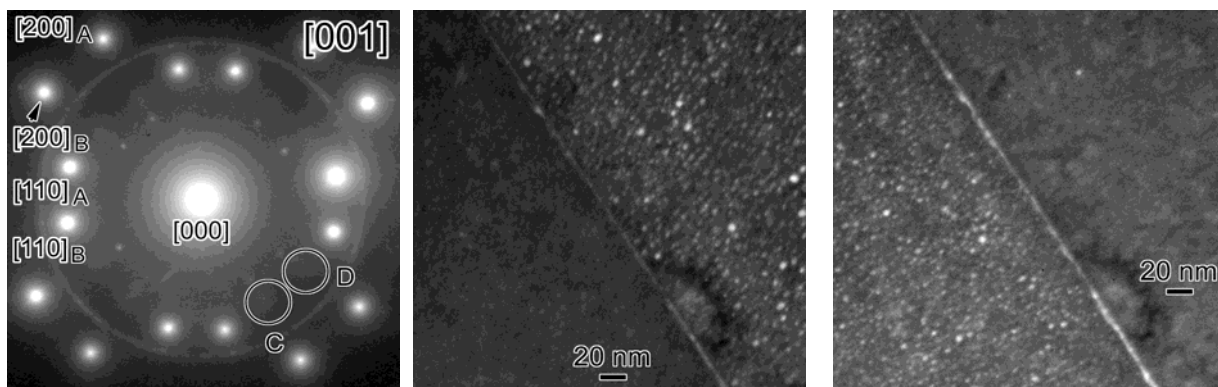


Fig.1. Distribution of Xe nano-crystals near grain boundary in an STO sample implanted at 1073 K to a dose of  $4.8 \times 10^{20}$  ions  $m^{-2}$ , and then annealed up to 120 minutes. Diffraction pattern (left), dark field images using spot C and D in the diffraction patter (middle and right).

## 3. 今後の方針

複数種イオン注入状態での不純物の粒界への析出・偏析、粒界析出物の3次元観察に関する研究は結果が出なかったが、今後その研究を引き続き行って行きたい。

## 参考文献

[1]宋 明暉、Heo Yoon-UK, 竹口雅樹、三石和貴、目黒 奨、古屋一夫、日本電子顕微鏡第65回学術講演会発表要旨集 p.173 (2009).



## 1. 背景・目的

材料組織の微細化・ナノ構造化が進むなか、ナノ領域の結晶構造や界面構造の高精度定量解析の要求が高まっている。透過型電子顕微鏡(TEM)の重要な機能の一つである分析は構造解析に有効には使われていない。これまで分析機能があまり活用されてこなかったのは、分析時の空間分解能の不足だけでなく分析そのものの精度が低いためでもある。元素の位置と組成の情報が正確に得られれば、さらに精度の高い構造解析が容易に行える。これまでに、原子コラムレベルの高い空間分解能を持つHAADF-STEM(Z-contrast)法と、従来のEDS法による原子カラムマッピングなどを併用することにより、Ti-PtやTi-Pdなどの二元系合金の積層構造をTEMによって解析を行う手法を検討してきた。平成21年度はより高精度の分析手法の検討を実施した。具体的には、TEMにおけるEDS分析の精度を分解能および統計的精度の両面から高めるために、シリコンドリフト型検出器とマイクロカロリメータ型検出器（文科学委託研究において実施）によるEDS組成分析を試みた。高精度の分析を取り入れることができれば、例えばX線回折による平均構造解析における構造モデルの作成もより簡便で正確なものとなる。

## 2. 研究成果

従来のSi(Li)型検出器は、X線のエネルギーを分析するための処理時間が長いこと計数率が確保できず、測定の統計精度が低いという欠点があった。高計数率が実現できる検出器として「シリコンドリフト型検出器(SDD)」が知られている。平成20年度にその簡易型検出器(Amptek製X-123SDD)を試験的にTEMに用いて実験条件最適化を行い、従来型比10倍以上の計数率での測定の可能性を示した。平成21年度には、TEM用に開発された商用機(Bruker X-Flash5030)を日本で初めてTEMに導入した。この検出器の性能評価を行った結果、10倍以上の計数率を確保できた。つまり、従来と同程度の時間で高い統計精度の測定が可能であるほか、従来と同程度の分析精度の測定を1/10の時間で実施可能である。この装置を用いた実験条件の最適化により、これまでの十倍以上の速度または統計精度での元素分布マップの取得が可能になった。



図1. Si(Li)半導体検出器(右上写真)と、導入したシリコンドリフト型検出器(写真中央円内)。

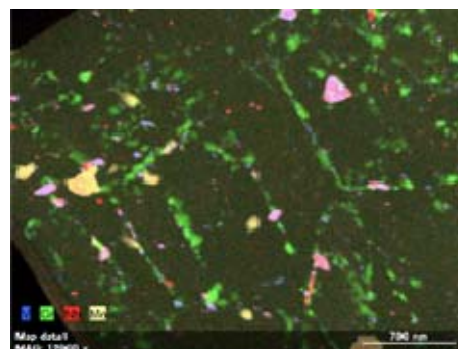


図2. シリコンドリフト型検出器で測定した耐熱鋼中の析出物分布(定性マップ)。青、緑、赤、黄はそれぞれV、Cr、Nb、Mnを示す。

## 3. 今後の方針

TEM-EDSでの高精度分析の実現には、高いエネルギー分解能の測定と計数率増大による統計精度の向上とが必要である。これまでに、前者はマイクロカロリメータ型EDSの開発によって、後者はSDDの応用によって実現の目処が立った。今後はこれらの装置を応用しながら、さらなる性能の向上と解析手法の開発とを実施し、実際の構造モデル構築への応用を試みる。

## 1. 背景・目的

固体高分解能NMRでは、試料を磁場に対して一定の傾きをもった軸上で高速回転（MAS）させる必要があるが、市販のMAS装置（直径50mmの円筒空間に入る設計）ではハイブリット磁石等の強磁場磁石の小さな試料空間（ $\phi 32\text{mm}$ ）には寸法的に入らない。最先端の強磁場磁石ほど試料空間が狭いので、固体高分解能NMRは、これらの磁石を利用することができない。しかし、強磁場磁石の真価が発揮できるのは固体高分解能NMRの分野であると考えられるので、狭い空間でも測定が可能になるような小型のMAS装置の開発が待たれている。本研究の目的は、上述の課題の解決へ向けて、固体NMR用小型高性能MAS装置を試作することである。研究開発の技術要素は、小型MASハウジング、小口径試料管、試料回転機構の開発などからなる。試料管はセラミック製の試料を入れるための容器部分、および、樹脂製の回転タービンと蓋を兼ねた部分とからなる。樹脂製の部分については、新規に設計を行い、NIMSにおいて試作する。

## 2. 研究成果

気密型MAS試料管の気密栓について、泥状試料等の粘度の大きな試料等にも対応できるように、新たな技術思想に基づいて新規設計し、試作を行い（図1）、特許出願 [1] を行った。この試料管は同時に開発した治具と組み合わせて用いられる。本設計では気密栓は従来型の試料管の蓋やタービン翼とは独立に設定されるので、空力特性や回転安定度等に対して危惧すべき要素が大幅に少なくなった。開発した気密栓は、加工の容易さに特徴があるので、今後開発する予定の小口径の気密型MAS試料管へも容易に適用できると思われる。また、加工の容易さを活用して、公差管理をさらに厳密に施すことにより、気体に対するリーク率等を調整して、適切な値を得ることが期待される。



図1.今回開発した液漏れしない固体NMR試料管  
従来品よりも4倍以上の高速回転にも耐えられる。

## 3. 今後の方針

世界に先駆けて、ソフトマターを測定するための核心となる技術の開発に成功した。具体的には、従来の固体用試料管の構造を改良し、液体を入れても液漏れを起こさない試料管を開発したこと。今後の目標は、その技術をさらに発展させて実用機のための性能向上を行うことである。

## 参考文献

[1] 品川秀行、清水禎、大木忍、“密封式MAS試料管”、特願2009-242932.(2009/10/22)

## 1. 背景・目的

これまでに多孔質BN(MBN)および多孔質BCN(MBCN)<sup>1)</sup>について、<sup>11</sup>B MAS NMRの測定結果から3種類のホウ素サイト(図1のa, b, c)があり、bとcは近い位置にあることを報告した<sup>2),3)</sup>。また、これらのピークは類似の化合物の<sup>11</sup>B MASスペクトルとの比較から、各々、窒素3配位ホウ素(a)、窒素4配位ホウ素(c)、および炭素を含むBN構造(b)と帰属した(図1左)。今回、この帰属を確認するために<sup>14</sup>N MAS NMRの測定を930MHz固体高分解能NMR装置を用いて行った。

## 2. 研究成果

図1右に各BN試料の<sup>14</sup>N MAS NMRスペクトルを示す。<sup>11</sup>B スペクトルでは一見明らかであったcBNとピークc、hBNとピークaの対応が、<sup>14</sup>Nでは異なることがわかる。すなわち、シグナル強度比、サイドバンドパターン、化学シフトなどから考えて、MBNやMBCNにはcBNに相当するホウ素4配位窒素のシグナルは、わずかに認められたが、<sup>11</sup>Bのスペクトルから帰属が正しいとした場合に予想されるほどではなかった。また、<sup>11</sup>Bの帰属からほぼhBNに相当する窒素3配位ホウ素からなると考えられたMBNも<sup>14</sup>Nで観測されたサイドバンドパターンはhBNと異なるかまたは、複数の成分が重なっているものと思われた。このように上記の単純な<sup>11</sup>Bの帰属に対して疑問が生じたため、まず測定で得られたスペクトルの線形解析を検討した。線形解析には四極子相互作用と化学シフト異方性(CSA)を考慮した自作の線形計算プログラムを用いた。粉末積分にはKarneyの角度セット(例えば、c48u1201[4])を用いた。

四極子結合定数を140kHzとして、(a)非対称パラメータ( $\eta$ )やCSAを0とした場合、(b) $\eta$ を大きくした場合、(c)(b)にCSAを加えた場合について、計算した結果、MBNの線形について、複数の成分を考えなくても、1成分で再現出来るのではないかと考えられる。

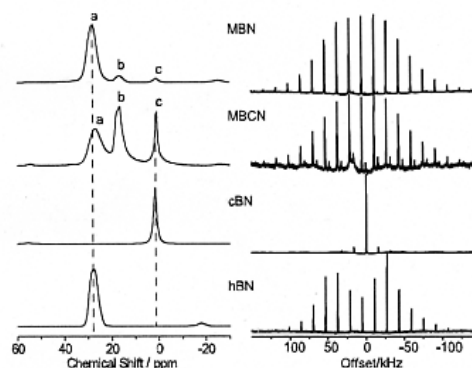


図1. 21.8Tで測定したBN系化合物の<sup>11</sup>B (左) および<sup>14</sup>N (右) MAS NMRスペクトル

## 3. 今後の方針

今後は、線形解析の精度を高めるほか、静止試料に対して、2次元NMRを用いたCSAや四極子相互作用の分離測定やMAS下でのHETCOR測定などを試み、より詳細な解析を行う予定である。

## 参考文献

- [1] A. Vinu et al., Chem. Mater., 17, 5887-5890 (2005).
- [2] M. Murakami et al., Chem. Lett., 35, 986-987 (2006).
- [3] M. Murakami et al., Solid State Nucl. Magn. Reson., 31, 193-196 (2007).
- [4] C.F.F. Karney, J. Mol. Graph. Mod, 25, 595-604 (2007).

1. 背景・目的

光ポンピングNMR法は、光励起により生成した電子スピン偏極を利用して、物質内に核スピンの非平衡超偏極状態を生成する手法で、直接型ギャップを持つ半導体では、バンドギャップ近傍のエネルギーを持つ円偏光の照射により実現されます。この手法は、固体の核スピン偏極法として大変有効ですが、液体ヘリウムを要する比較的低温度でのみ生じることが応用上の制約となる可能性があります。より高温で核スピン偏極が生じる条件を検討するため、代表的化合物半導体の一つであるインジウムリン(InP)における核スピン偏極の温度依存性を測定しました。

2. 研究成果

測定には、鉄をドーパした半絶縁性インジウムリン(InP:Fe)ウエハを用いました。この試料を、「光ポンピング2重共鳴NMRシステム」[1]に設置し、温度と励起光の照射光子エネルギーをパラメーターとして、励起光照射時のリン原子核 ( $^{31}\text{P}$ ) の信号強度を測定しました。その結果、バンドギャップ直下の1.407 eVのエネルギーをもつ励起光を照射した場合に、リン核の信号増強が50 K程度まで残留することがわかりました[2]。

図1は、10 K~50 Kの間の5つの温度において測定した、リン核の信号強度の照射光子エネルギー依存性を示しています。10 Kでの光子エネルギー依存性からは、バンドギャップ (~1.42 eV) 以下の2つの領域 [①1.407 eV ( $\equiv \hbar\nu_1$ ) 近傍、②1.382 eV ( $\equiv \hbar\nu_2$ ) に (負の) ピークを持つ1.398eV以下の領域] において顕著な信号増強が観察されることがわかります。図2は、 $\equiv \hbar\nu_1$  及び  $\equiv \hbar\nu_2$  における信号強度の温度依存性を示したものです。この2点における信号強度は10 Kにおいてほぼ同程度ですが、 $\equiv \hbar\nu_2$  では、10 Kと20 Kの間で信号強度がかなり急激に減少するのに対し、 $\equiv \hbar\nu_1$  ではゆっくり減少し、50 Kでも信号増強が観測されました。

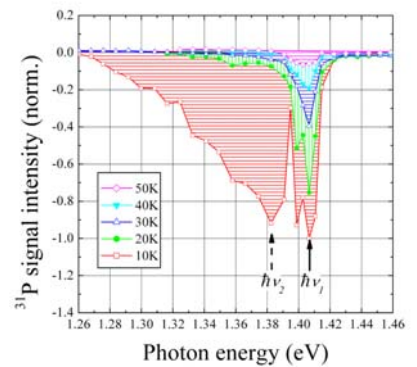


図1.10 K~50 Kの間の5つの温度におけるリン核の信号強度の照射光子エネルギー依存性。

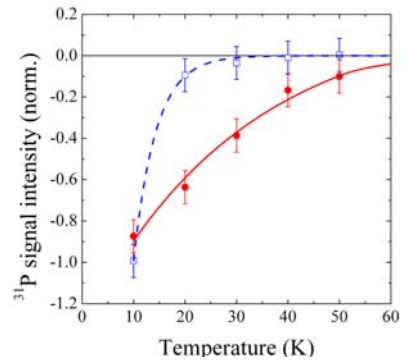


図2.  $\hbar\nu_1$  (●) 及び  $\hbar\nu_2$  (□) における信号強度の温度依存性。

3. 今後の方針

半導体の核スピン偏極の温度依存性を与える因子を解明し、より高温での光ポンピングNMRの実現を目指します。

参考文献

[1] A. Goto, S. Ohki, K. Hashi and T. Shimizu, Rev. Sci. Instrum., 77, 093904 (2006).  
 [2] A. Goto, S. Kato, I. Turkevych, S. Ohki, T. Shimizu, K. Hashi, K. Takehana, T. Takamasu and H. Kitazawa, J. Phys: Conf. Ser. 150, 022018 (2009).

## 1. 背景・目的

NMRによる分析は本来、広い分野の物質に適用することが出来るはずであるが、実際には感度・分解能の制約から主に核スピン $I = 1/2$ の双極子核に対してのみ適用されることが多い。 $I > 1$ の四極子核に対しては四極子相互作用に由来する共鳴線幅が広く、従来の磁場では十分な感度と分解能を得ることが困難となっている。しかし、強磁場化によって線幅は先鋭化することができることが知られており、より高い磁場でのNMRが求められている。25T以上の定常磁場を発生することができる磁石は限られており、NIMSが所有するハイブリッド磁石は世界的にみても数少ないうちの1つである。ハイブリッド磁石の磁場均一度と安定度は高分解能NMR測定を行なうには十分ではなかったが、これまでに磁場安定度を改善するために電源等インフラ設備が実施され、また、水冷銅磁石の構造を変えることにより均一度の改善が行なわれてきた[1,2]。本年はこれらの改造に加え、さらに安定度を向上させるための磁場揺らぎ補正機の開発を行なった[3]。

## 2. 研究成果

補正機は磁場の揺らぎを検出コイルによって検出し、積分回路などを経て補正コイルから補正磁場を試料に印加する事によって磁石本体からの磁場の揺らぎをキャンセルするものを開発した。そして、その補正機による磁場安定化の効果を標準試料KBrの $^{79}\text{Br}$ 核をプローブとしたNMR測定の共鳴周波数の時間変化から見積もった。その結果、補正機を用いない場合には $3\text{ppm}_{\text{rms}}$ であった磁場の揺らぎは、補正機を用いることでおよそ半分の $1.2\text{ppm}_{\text{rms}}$ まで低減化することができていることがわかった。この磁場の安定度の向上はNMRスペクトルを積算する時に線幅の先鋭化として観測することが出来る。図に補正機を用いた場合と用いない場合の40回積算を行なったKBrのMAS-NMRスペクトルを示す。補正機を用いない場合には線幅は $3.0\text{kHz}$  ( $10\text{ppm}$ )あり、中心ピークはextrinsicな小さな分裂を示しているが、補正機を用いると線幅は $1.3\text{kHz}$  ( $4.3\text{ppm}$ )まで先鋭化し、中心ピークの分裂も解消している。

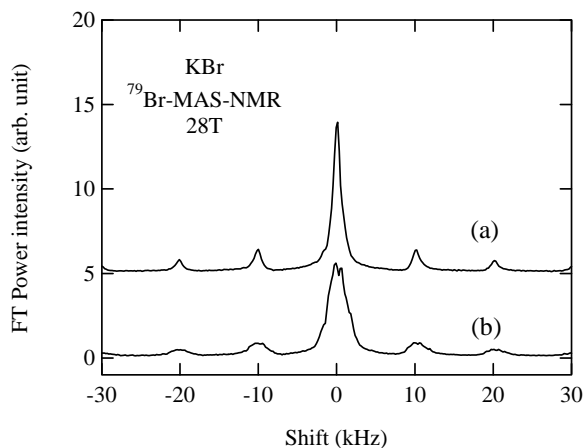


図 補正機を(a)用いた場合と(b)用いない場合の40回積算したKBrのMAS-NMRスペクトル。

## 3. 今後の方針

磁場の安定度は補正機により、固体高分解能の目安となる $1\text{ppm}$ 程度に近づいた。今後、安定度を $1\text{ppm}$ 以下となるように補正機の最適化を進めるとともに、室温シムなどの開発により磁場の空間的均一度の向上が必要となっている。

## 参考文献

- [1] G. Kido, et al.: J. Phys.: Conf. Ser. 51 (2006) 580.
- [2] K. Hashi, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 010220.
- [3] K. Hashi, et al.: J. Low Temp. Phys. 159 (2010) 288.



# Atomistic approach to clarify catalysis at ceria surfaces with atomic force microscopy

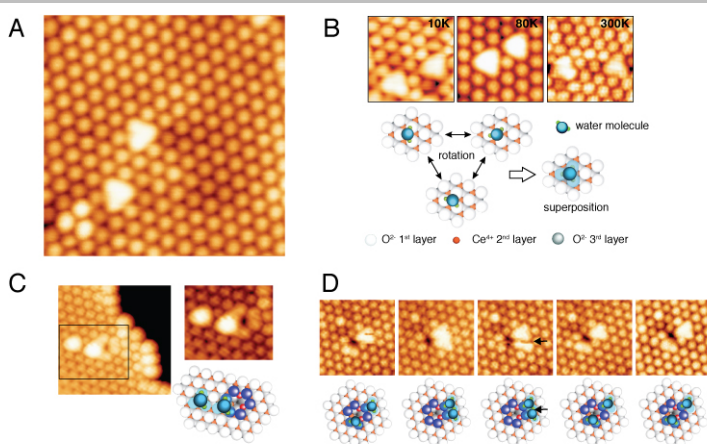
ナノメカニクスグループ クスタンセ・オスカル

## 1. 背景・目的

Materials based on ceria ( $\text{CeO}_2$ ) are relevant in several industrial applications with important repercussions in environmental and energy related issues. Among these applications it stands out the use of ceria-based materials as catalysts for the massive production of hydrogen and as matrix for anodes in solid-oxide fuel cells. We aim to improve the efficiency of such materials by clarifying the atomistic processes involved in the cracking of C-H, C-O and O-H bonds at ceria surfaces in the presence of metallic aggregates. To this end, we are using the atom manipulation, identification, charge mapping, and spectroscopy capabilities of AFM to produce and characterize these molecular dissociations in the presence of metallic aggregates at ceria surfaces. By combining this approach with first-principles simulations, we will identify the key limiting reaction steps and the role played by the structure and charge of the metallic adsorbates.

## 2. 研究成果

Using AFM, we have been able to precisely locate sub-surface oxygen vacancies buried in the third atomic layer below the surface and report about their stability [8]. We also performed a characterization of the intrinsic defect found at the bare  $\text{CeO}_2(111)$  surface. Recently, we have been studying the adsorption of molecular water on the  $\text{CeO}_2(111)$  surface, and by using atom manipulation techniques, we have been investigating the interaction of individual water molecules with surface oxygen vacancies (Fig. 1). Currently, we are undertaking Kelvin probe force microscopy (KPFM) experiments [2] on these surface systems.



## 3. 今後の方針

In the near future we will deposit single atoms of novel metals on the  $\text{CeO}_2(111)$  surface, and characterize their charge state by means on KPFM experiments. We will study their charge state upon the proximity of intrinsic defects of the surface, as well as upon the formation of small clusters intentionally created by using the manipulation capabilities on the AFM.

図1. **Molecular water on the  $\text{CeO}_2(111)$  surface studied by AFM.** We have been studying molecular water on the insulating  $\text{CeO}_2(111)$  surface at the atomic level (A). We have learned that molecular water does not dissociate at the pristine  $\text{CeO}_2(111)$  surface (A); it remains rather stably adsorbed, performing a rotational movement between three equivalent adsorption positions (B) even at temperatures as low as 10 K (B). This rotation gives to the water molecules a characteristics triangular shape (A and B). Using the atom manipulation techniques that we have developed for AFM, we have study the interaction of molecular water with intrinsic oxygen vacancies at the

## 参考文献

- [1] S. Torbrügge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita and O. Custance, Phys. Rev. Lett. 99, 056101 (2007)
- [2] S. Sadewasser, P. Jelinek, C.-K. Fang, O Custance, Y. Yamada, Y. Sugimoto, M. Abe and S. Morita, Phys. Rev. Lett. 103, 266103 (2009)