

3. 1 先端表面敏感計測技術の開発と先進材料応用

サブテーマリーダー： 藤田 大介

3. 1. 1 背景

先進材料の有する機能や反応が発現する場は表面である。また、超微細化の進展に従い、原子層レベルの精度での表面ナノ構造創製技術が必要となってきた。このため、表面での成長や反応、加工を原子スケールで観察・評価し、制御する技術の必要性が高まっている。特に、表面機能材料の研究分野では、表面敏感かつナノスケールの空間分解能を有する先端計測技術の開発が求められている。欧米では、表面感性を有する先端計測装置が開発され、材料における重要課題に活用されている。本サブテーマはプロジェクトの目指す「表面・表層・固体内部における包括的な先端材料計測基盤」において、「表面における高度ナノスケール材料計測技術」として位置づけられ、「材料ニーズに対応した先端計測基盤」を実現するうえで重要な役割を果たしている。「計測のための計測技術」から脱却し、「材料イノベーションを推進する計測技術」を目指す主旨に沿った「最表面敏感な先端計測技術の開発と応用」を推進した。また、社会ニーズに応えるため、開発した先端計測装置の積極的な外部への共用を推進し、計測技術の定量化やデータ解析プログラムの開発に基づいた国際標準化の推進においても主導的な役割を果たした。

本サブテーマでは、先端表面敏感計測技術として最表面敏感ナノプローブ系と最表面敏感マクロプローブ計測系の技術開発を行なった。本サブテーマが基礎を置くコアテクノロジーの一例を図1に示す。最表面敏感ナノプローブ系では、走査型プローブ顕微鏡（SPM）法をベーステクノロジーとして、極限的な環境場かつ原子解像度で動作可能なSTMや走査型フォース顕微鏡（SFM）を開発し、かつ、最近出現した走査型ヘリウムイオン顕微鏡（SHIM）法を組み合わせ、先進材料科学における重要課題の研究開発に応用した。最表面敏感マクロプローブ計測としては、最表面におけるスピンの検出・可視化や原子分子レベルでの反応メカニズムの解明を目指した。そのためには、ソフトに最表面原子にアクセスするプローブを用いる必要がある。高々1,000メートル/秒の速度で物質の表面に衝突する原子・分子線プローブは、表面原子を乱すことなく、手前で反射され、最も外側の表面原子とのみ相互作用するという、究極の表面感性を備えている。本プロジェクトでは量子状態を高精度に制御した原子・分子線プローブによる最表面に敏感な物理的状態計測技術を目指した。

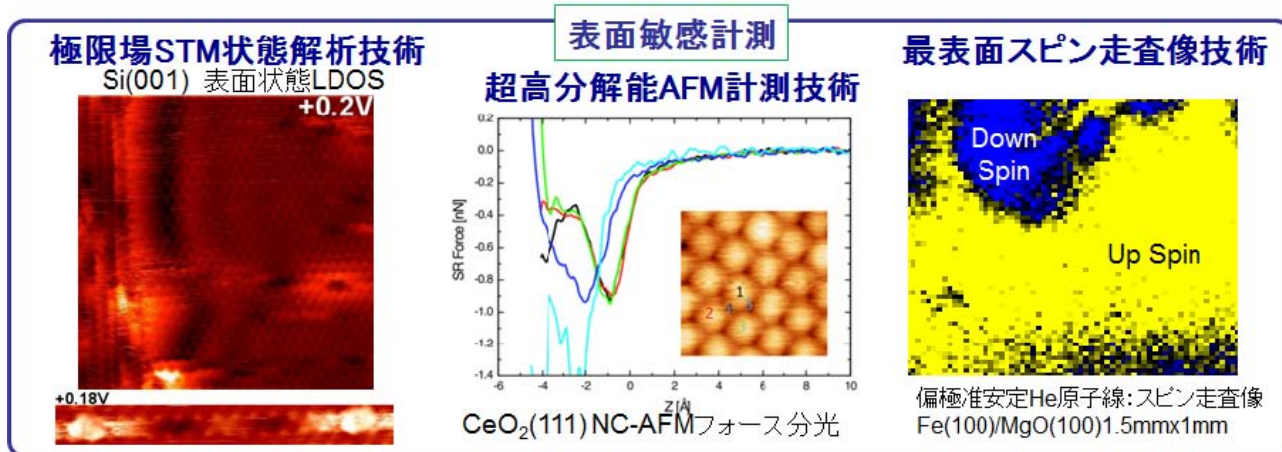


図1 「先端表面敏感計測技術」サブテーマのコア要素技術の例

3. 1. 2 目的

物性や材料機能の多くは、多様な場（高磁場、極低温、高温、真空など）において、最表面（界面）もしくは最表面（界面）近傍において発現される。また、材料創製には、超高真空、ガス雰囲気、分子線照射、プラズマ、光照射などの場が用いられ、ナノ構造の創製、超薄膜の成長、酸化と還元、エッチングや析出などの諸過程は表界面において進行する。このように材料の諸特性のキーとなる最表面（界面）と表面（界面）近傍層の構造と状態を根源的に理解するための極限計測技術が必要とされている。当サブテーマでは、表界面における構造、状態、物性、機能、反応などを根源的に理解するための極限的な表面敏感計測法の開発を進める。特に、低次元ナノ構造体の構造と機能を明らかにするために、極限物理場と組み合わせた表面敏感多機能ナノプローブ・マクロプローブ計測法を開発する。

本サブテーマの目的は、表面敏感プローブを利用した先端表面計測技術を開発することにより、次世代材料の機能発現のキーとなる表界面の構造と物性の基礎的解明を実現し、先進材料のイノベーションに資することである。世界最高分解能での最表面における構造と状態のナノプローブ解析を実現するために、走査型トンネル顕微鏡/トンネル分光、非接触原子間力顕微鏡などの高度化を図りつつ、多様な機能発現の環境場に対応した *in-situ* 表界面プローブ計測や原子操作技術を開発する。また、表面敏感計測のための高精度状態操作技術を開発し、特に透過性が無い熱速度ビームの極めて高い表面感性に着目し、原子・分子の状態を高精度で選別、制御することにより、ナノ物資・材料のスピン状態計測や反応性評価の新たな表面敏感解析手段の確立を目指す。このような先進機能性材料の特性解明に必須の表面原子構造、表面電子状態、表面スピン状態などの最表面敏感計測に関するコア・コンピタンス（*Core competency*）となる基盤要素技術の開発とそれらを組合せたシステム化を実現する。さらに、開発された先端計測技術を積極的に新物質や先進材料に応用することにより、最先端材料のイノベーションを強力に推進すると同時に開発技術の有用性を実証する。「先端表面敏感計測技術」サブテーマにおける具体的達成目標、見込まれる効果・効用を図2に示す。

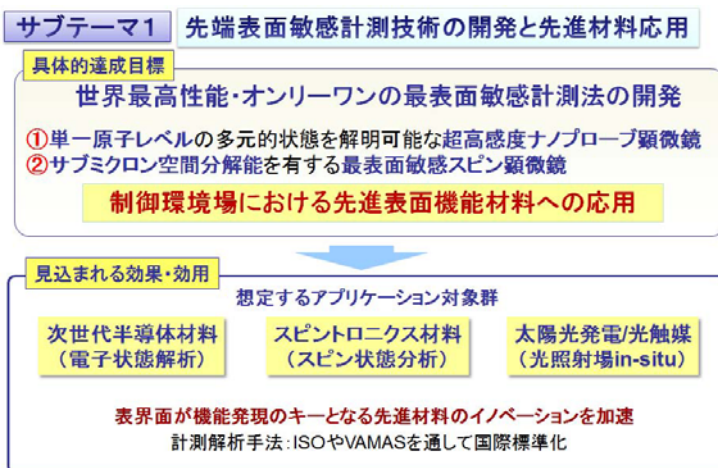


図2 「先端表面敏感計測技術」サブテーマにおける具体的達成目標、見込まれる効果・効用

3. 1. 3 計画

表1のロードマップに示すように、平成23年度から平成25年度までは「先端表面敏感計測技術」の中核的となるような先進性と優位性のある基盤要素技術の開発を行う。特に、表面ナノプローブ顕微鏡計測技術ならびに表面スピン顕微鏡計測技術の開発に対する多様なニーズに対応するための計測基盤要素技術を開発する。具体的には、低温低振幅 FM-AFM/STM同時計測系、放出電子顕微鏡技術、スピン・回転状態制御分子線制御技術など表面敏感計測に係る要素技術を開発する。また、平成26年度以降の最終目標としては、単一原子レベルの多元的状态を解明可能な超高感度ナノプローブ顕微鏡、サブミクロン空間分解能を有する最表面敏感スピン顕微鏡など、世界最高性能もしくはオンリーワンの表面敏感計測法を平成27年までに開発し、先進材料へ応用する。

年次計画線表

研究項目	H23年度	H24年度	H25年度	H26年度	H27年度
表面ナノプローブ顕微鏡計測技術の開発	環境場制御その場ナノプローブ技術の開発			先進材料表界面への応用	
	ニーズ対応要素技術開発	多様な環境場制御技術	多元的計測対応技術	半導体/光触媒/電池材料等への応用	
	複合極限場 STM/STS			制御環境場単原子レベル in-situ 状態解析の達成	
	照射場・応力場			複合極限場 SPM	
表面スピン顕微鏡計測技術の開発	スピン偏極ビームプローブ技術の開発			スピン解析環境の統合システム化	
	高空間分解能(数100nm)の達成			スピン偏極計測環境構築	
				10nm, 500meV レベル達成	
表面敏感計測技術開発の総合的推進	基盤要素技術(コアコンピタンス技術)の開発			システム化と応用展開	
	表面敏感計測法の定量化と国際標準化の推進				

表1 「先端表面敏感計測技術」のロードマップ

3. 1. 4 成果

① 極低温・高磁場 STM の高エネルギー分解能化

近年、グラフェン^{1,2)}、単層二次元物質³⁾、トポロジカル絶縁体⁴⁾、二次元超伝導薄膜⁵⁾など特徴的な電気伝導特性を示す新しい物質・材料が見出されており、学術および応用研究で注目を集めている。これらの新規物質・材料の特徴は、優れた性質が表面あるいは表面近傍で発現し、またそれが電子状態に起因していることである。そのため、先端計測技術分野において、表面電子状態計測は重要な位置を占める。さらに、磁場中のグラフェンやトポロジカル絶縁体、超伝導材料の状態密度評価には1 meV 以下の高エネルギー分解能が要求される。表面構造および表面電子状態を原子分解能で可視化できる走査型トンネル顕微鏡 (STM) はこれらの先端材料の有効な評価手段として期待されている。我々は第二期中期計画において、極低温(0.4 K) および高磁場中で安定動作する STM 装置の製作を行った(図 1)。当初の計画通り SPM との複合装置では世界最高磁場中(16 T)でのグラファイト表面の原子像を観察するとともに、ランダウ量子化の検出に成功した。原子分解能が達成される一方で、エネルギー分解能が10 meV 程度にしか満たないことを認識していた。装置が本格的に稼働し始めた第三期中期計画では同装置の高性能化をプロジェクトのテーマとして設定し、1 meV 以下のエネルギー分解可能を目指した。

トンネル電流(I)を電圧(V)で微分した微分コンダクタンス(dI/dV)が表面の局所状態密度に比例することから、トンネル分光を行うことにより表面の電子状態を求めることができる。 dI/dV 値を求めるには I - V 曲線を数値微分して求める方法と、試料電圧に小さなサイン波(V_{mod})を重畳し、ロックインアンプで位相検波することにより直接求める方法がある。トンネル電流には有限のノイズが含まれるので、高エネルギー分解能が要求されるときは、数値微分法よりもロックインアンプによる方法を用いることが多い。 V_{mod} を用いるときのエネルギーぼけ δE は温度 T の関数として

$$\delta E = \sqrt{(3.3k_B T)^2 + (2.5eV_{mod})^2} \quad (1)$$

で表わされる⁶⁾。ここで k_B はボルツマン定数を表す。(1)式の関係グラフ化したものを図 2 に示す。これによれば、0.4 K において1 mV 以下の V_{mod} を使用すれば、1 meV 以下のエネルギー分解能を達成できるはずである。



図 1 極低温・高磁場 STM 装置の外観写真。

エネルギー分解能の改善のためにまず機械的なノイズの削減を行った。トンネル分光時には探針高さ制御用のフィードバック回路を切り、探針-試料間の距離を一定に保ち試料バイアスの掃引を行う。このとき、顕微鏡本体に機械ノイズが伝搬すれば、探針-試料間の距離が時間と共に変化し、トンネル電流値に大きく影響を及ぼす。元来、顕微鏡本体は、図 3(a)に示すように、外部からの音響ノイズを取り除く目的でバネ吊方式の内部除振機構を備えていた。しかし、トンネル電流のノイズスペクトル解析によれば、4.3 Hz と 25 Hz に大きなピークが検出された[図 3(c)]。特に 10 Hz 以下のノイズは測定に大きな影響を及ぼす。これらのノイズを削減するために、除振用のバネ定数や熱交換用の銅網線などの交換を試みたが、改善は見られなかった。また、これらのノイズは磁場中では消失することに気づき、内部除振機構に内在するノイズであると結論し、除振機構を撤去することを試みた。顕微鏡本体をヘリウム 3 冷凍機底の電流端子台に直接固定することにより[図 3(b)]、4.3 Hz および 25 Hz のピークがほぼ除去されることを確認した[図 3(c)]。しかし、ノイズスペクトルにおいて顕微鏡固定後に新たなノイズピークが出現しているが、4.3 Hz の信号除去の方がはるかに性能改善に寄与することも確かめた。機械ノイズの削減によるエネルギー分解能の改善効果を調べるために Ag(111)における表面状態端のスペクトル幅で評価を行った。このスペクトル幅は表面状態における電子の寿命に起因するとされ、4 K 程度の低温におけるスペクトル幅は 8 meV と報告されている⁷⁾。これを用いてエネルギー分解能評価を行うときには注意が必要であり、図 4(d)に示すような 100 nm 以上の幅を有する大きなテラス上でトンネルスペクトルを取得する必要がある。図 4(a)および 4(b)はそれぞれ 100 nm 以上の幅のテラスおよび 30 nm 以下の幅のテラス

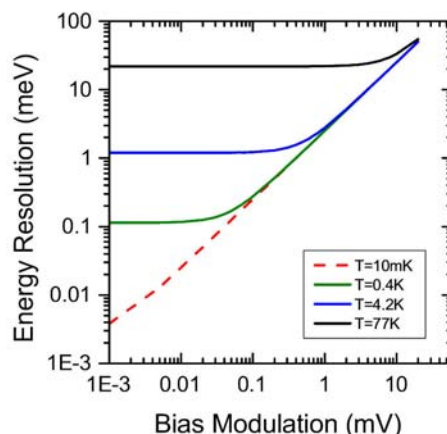


図 2 トンネル分光におけるエネルギー分解能の温度およびバイアスマジューレーション(V_{mod})依存性。

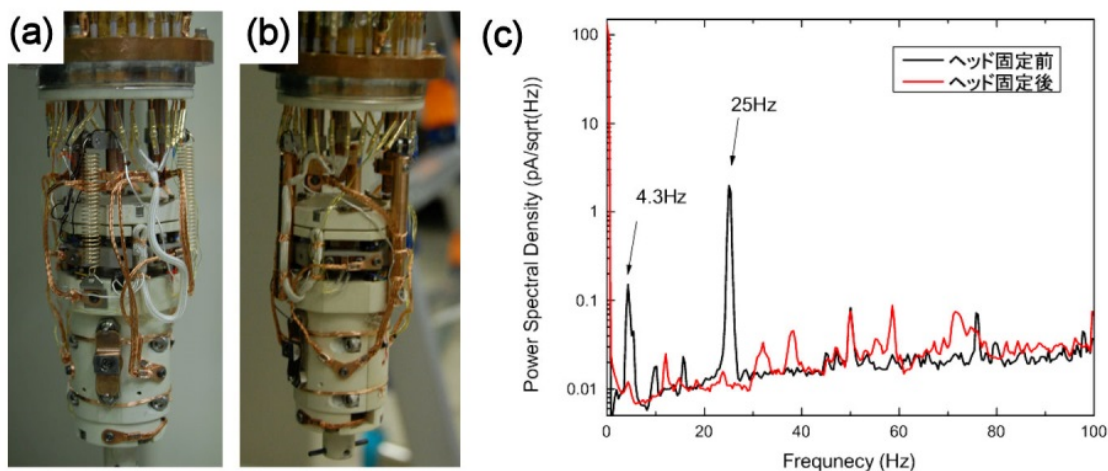


図 3 STM ヘッド固定前(a)と固定後(b)の外観写真。(c)STM ヘッド固定前後でのトンネル電流のパワースペクトル。測定温度は 4.5 K。

上で測定されたスペクトルである。表面状態の立ち上がりのスペクトル幅に大きな差が出ていることがわかる。顕微鏡本体の固定前後でスペクトル幅が 13 meV から 9 meV に減少しており、機械振動の削減によりエネルギー分解能が 30 %ほど改善されたことが確認できた[図 4(c)]。

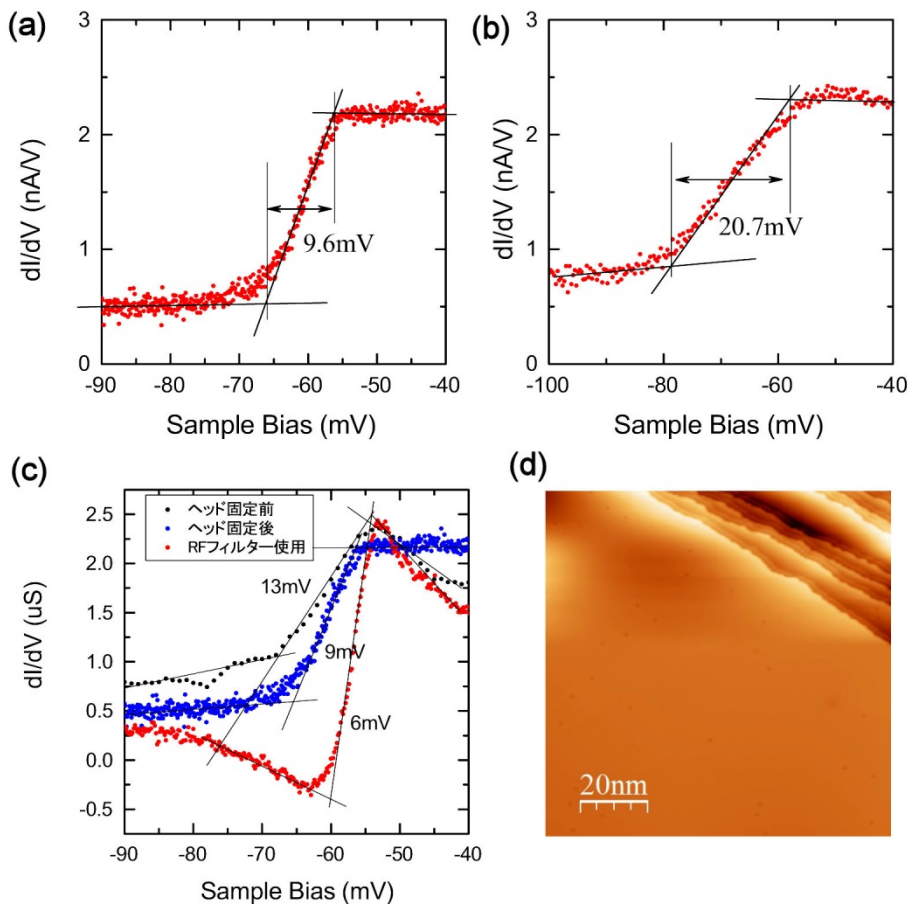


図 4 (a)-(c) Ag(111)表面のトンネルスペクトル. (a) 100 nm 以上の幅もつテラス上のスペクトル, (b) 30 nm 以下の幅のテラス上のスペクトル, (c) エネルギー分解能改善の推移, セットポイント : $V_s = -0.1\text{V}$, $I = 0.1\text{ nA}$, $V_{\text{mod}} = 0.5\text{ mV}$, $f = 410\text{ Hz}$, $T = 4.5\text{ K}$, (d) Ag(111)表面の STM 像. $V_s = +0.5\text{ V}$, $I = 0.1\text{ nA}$, $T = 4.5\text{ K}$.

さらに精密なエネルギー分解能評価法として、Pb(111)表面の超伝導ギャップ(バルク Pb の $\Delta=1.36\text{ meV}$)の検出を目指した。ところが、顕微鏡本体の固定後に行われた測定では Pb の超伝導ギャップを検出することができなかった[図 5(b)の黒いスペクトル]。従来から行われてきた超伝導材料のトンネル分光実験において、無線周波数帯域(RF)の電磁波ノイズがトンネルギャップにおけるエネルギーばけの原因となることが知られている⁸⁾。そこで高周波減衰用の RF フィルターを製作し、さらなるエネルギー分解能の改善を計った。まず、遮断周波数を 100 kHz 程度と設定した RC 回路と LC 回路からなる二種類のローパスフィルターを製作し、スキャン、試料バイアス、温度センサー用の信号入力端子に挿入し、スペクトル測定を実施した。その結果、図 5(b)に示すように、Pb 表面の超伝導ギャップの検出に成功した。LC フィルターの方が高周波の遮断特性が優れており、スペクトルへの理論フィッテ

イングの結果から、0.4 Kにおけるエネルギー分解能は85 μV 程度と見積もられた。この値が(1)式および図2から求められる0.4 Kにおけるエネルギーぼけの値よりも小さいことは、装置に起因するエネルギーぼけの原因が十分除去されていることを示唆している。

プロジェクト開始時に10 meV程度あったエネルギー分解能を、内部除振機構の撤去とRFフィルター製作により、100 μeV 程度まで大きく改善することができた。内部除振機構の撤去によって内在していた機械ノイズを著しく減少することができた一方で、外部からの音響ノイズに対し敏感に反応するようになった。十分注意を払って操作を行えば問題無いレベルではあるが、今後、防音壁の設置を行うなどの対策が望ましい。

参考文献

- 1) Novoselov et al. Science 306, 666 (2004).
- 2) Novoselov et al. Nature 438, 197 (2005).
- 3) Novoselov et al. PNAS 102, 10451 (2005).
- 4) Konig et al. Science 318, 766 (2007).
- 5) Uchihashi et al. Phys. Rev. Lett. 107, 207001 (2011).
- 6) Hanke et al. Phys. Rev. B 72, 085453 (2005).
- 7) Kliewer et al. Science 288, 1399 (2000).
- 8) E. L. Wolf, "Principles of electron tunneling spectroscopy" 2nd edition, Oxford University Press (2012).

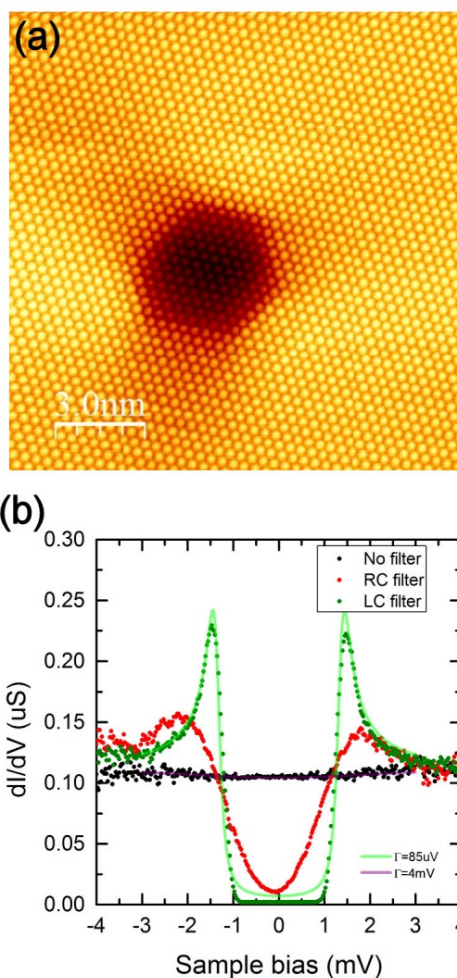


図5 (a) Pb(111)表面のSTM像。Vs = +0.1 V, I = 0.1 nA, T = 4.5 K. (b) Pb(111)表面のトンネルスペクトル。セットポイント: Vs = 5 mV, I = 0.5 nA, Vmod = 57 μV , f = 410 Hz, T = 0.4 K.

② Ag(111)表面に作製されたシリセンの電子状態

炭素原子が蜂の巣状に配列し二次元構造を形成しているグラフェンは、質量ゼロのキャリアとして振舞う特徴的な電子状態のために、基礎から応用研究まで精力的に行われている。さらに、近年、金属カルコゲン化合物や黒リンなどの二次元物質も注目を集めている。シリコン原子が蜂の巣状に配列した二次元物質であるシリセンはその存在が理論的に予言され¹⁾、Ag(111)表面においてシリセンの成長に成功したとされる報告が相次いだ²⁻⁴⁾。Ag(111)表面に出現するシリセン(あるいはシリコンの超構造)には、シリコンの蒸着量と基板温度によって複数存在し、これまでに $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 、 $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 、 4×4 構造などが報告されている²⁾。グラフェンと同様にシリセンもまたディラック電子系に分類される電子状態を持つとされており¹⁾、これまでに見つかっている超構造が真のシリセンなのか明確にすることが課題であった。本研究では、上記の超構造のうち、二次元的な電子状態を示す $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ シリセン膜を作製し、磁場中トンネル分光によってその電子状態の検討を行った。

図1にAg(111)表面において280°Cで成長したシリセン膜(あるいはシリコンの超構造: 以下、シリセンと呼ぶ)のSTM像と局所状態密度(dI/dV)像を示す。図1(a)の挿入図に示すように、シリセンは0.65nmの周期を持つ蜂の巣構造として画像化される。理論的に予言されるシリセンはバックリングした構造を持ち、その単位セル長が0.38nmである¹⁾。STMで観察される周期構造はその $\sqrt{3}$ 倍に相当することから、Ag(111)表面に成長するシリセンはより複雑なバックリング構造を持つと解釈された³⁾。同表面で dI/dV イメージングを行うと、図1(b)に示すように電子定在波が観察される。また、電子定在波の波長はサンプルバイアスとともに変化する。

これらの観察結果から、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造は二次元電子状態を有する可能性が高い。そこで、シリセンに

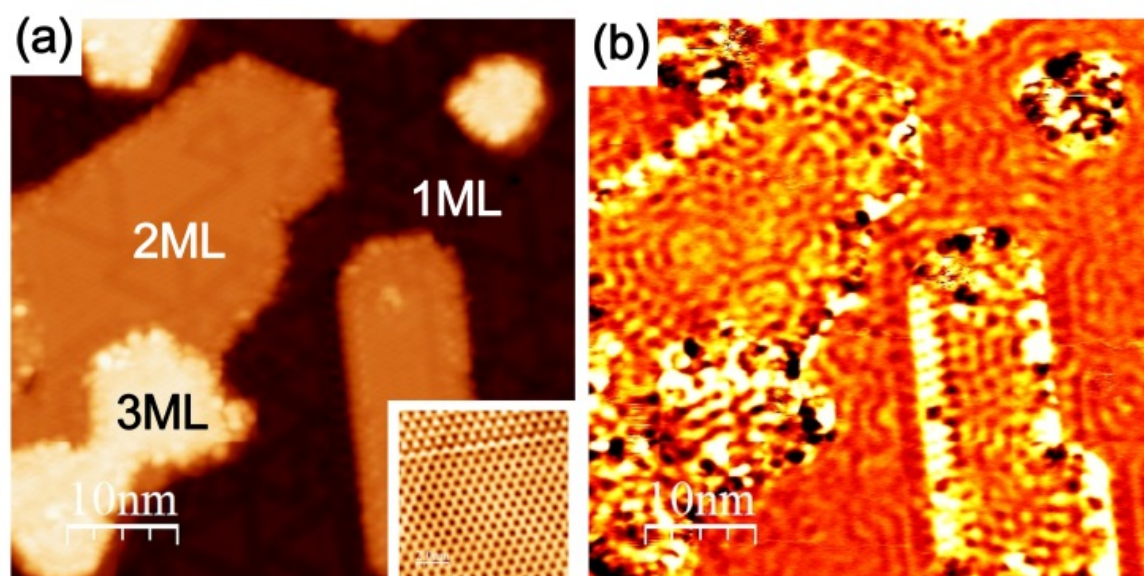


図1 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ シリセン/Ag(111)表面のSTM像(a)と dI/dV 像(b). $V_s = +1.0$ V, $I = 0.3$ nA, $T = 4.5$ K, $V_{mod} = 10$ mV, $f = 830$ Hz, $T = 4.5$ K.

対して垂直に高磁場を印加してトンネル分光測定を行った。図1中の単層シリセン上で測定されたス

ペクトルを図 2 に示す。シリセンのスペクトルは試料バイアスが -0.75V に強いピーク、 -0.45V およびフェルミ準位にディップを示す。 -0.45V に現れるディップがディラックポイントに対応すると説明する報告があるが、この系の電子状態はまだ明確にされていない⁵⁾。また、磁場を 16T まで印加したところ、グラフェンで見られるようなディラック電子系のランダウ量子化は検出されなかった。 2 層、 3 層シリセンも同様にランダウ量子化を示さなかった。これらの結果から、我々が STM 計測を行ったシリセン試料はディラック電子系の電子状態を示さないと結論づけた。同様の実験が 4×4 構造でも行われており、やはり $\text{Ag}(111)$ 上のシリセンがディラック電子状態を示す証拠は得られていない⁶⁾。また、フェルミ準位付近に見られるディップが超伝導ギャップによるものであると解釈する報告がなされているが⁷⁾、磁場中でもこのディップは消失することがないことから、超伝導ギャップに由来するものではないと思われる。最近、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ シリセン膜の構造が低速電子線回折を用いて解析された結果が報告されている⁸⁾。それによれば、 $\text{Ag}(111)$ 上の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ シリセンは $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{Ag}$ と同様の構造を持つと結論されており、有効質量、分散関係、 40K 付近で起こる構造相転移も $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{Ag}$ のもので解釈が可能である。これらの結果は、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ シリセンはやはり理論的に予言されたディラック電子系のシリセンではないことを示唆している。

参考文献

- 1) Cahangirov et al., Phys. Phys. Lett., 102, 236804 (2009).
- 2) Lalami et al. Appl. Phys. Lett., 97, 223109 (2010).
- 3) Feng et al., Nano Lett., 12, 3507 (2012).
- 4) Vogt et al., Phys. Rev. Lett., 108, 155501 (2012).
- 5) Chen et al., Phys. Rev. Lett., 109, 056804 (2012).
- 6) Lin et al., Phys. Rev. Lett. 110, 076801 (2013).
- 7) Chen et al., Appl. Phys. Lett., 102, 081602 (2013).
- 8) Shirai et al., Phys. Rev. B 89, 241403(R) (2014).

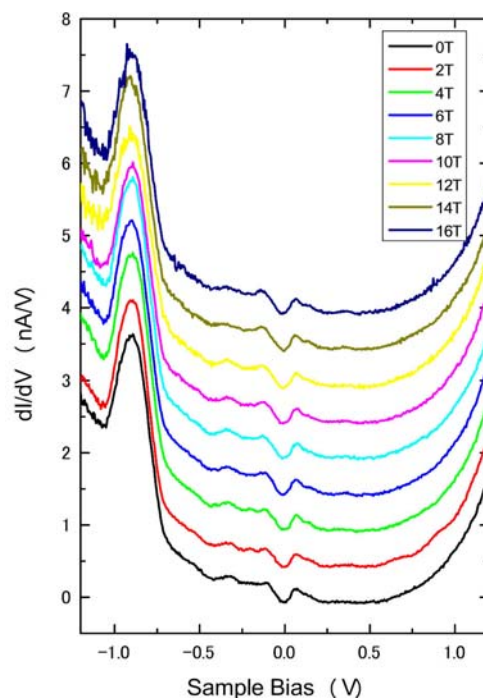


図 2 単層シリセンのトンネルスペクトル。セットポイント : $V_s = +1.0\text{V}$, $I = 0.3\text{nA}$, $V_{\text{mod}} = 5\text{mV}$, $f = 830\text{Hz}$, $T = 4.5\text{K}$.

③ Ni(110)表面におけるグラフェンと硫黄の相分離

グラフェンの作製法には、剥離法、SiCの熱分解法、化学気相成長法、表面偏析法などがある。その中でも表面偏析法は、基板として使用する遷移金属中に添加された炭素を原料として利用するために、外部原料を必要としないことや、比較的簡便な装置でグラフェン成長が可能であるなどの利点がある。一方、この方法によるグラフェンの成長速度や層数の制御法は確立されておらず、炭素の偏析現象とグラフェンの成長様式に関する基礎データの蓄積が必要である。そこで、炭素を添加した単結晶Niの(110)表面におけるグラフェンの成長をヘリウムイオン顕微鏡(HIM)、オージェ電子分光(AES)、STMを用いて調べた。

図1(a)は試料を1000°Cまで加熱後、冷却速度3.3°C/sで徐冷を行った表面のHIM像である。暗く観察されている小片は単層グラフェンである。この表面でAESを用いて調べると[図1(b)]、グラフェン片上では炭素と基板のニッケルの信号が検出された。一方、グラフェンに覆われていない基板上では、炭素とニッケルに加え硫黄と酸素の信号が検出された。オージェ電子の二次元マッピングから、硫黄原子はグラフェンを除く基板表面に一様に分布していることがわかった。(基板上の酸素は大気搬送中

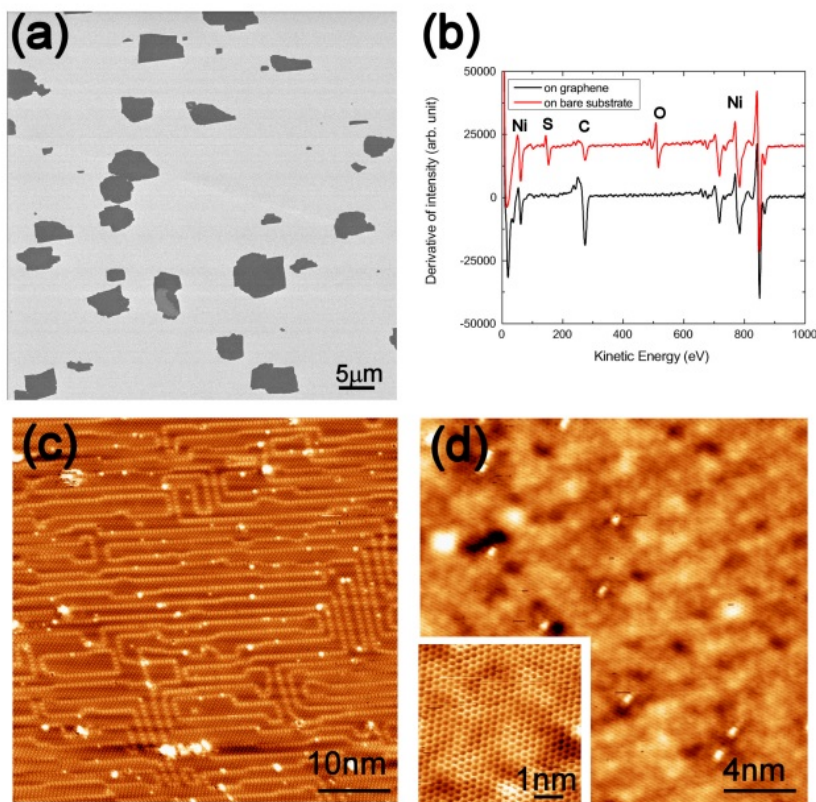


図1(a) 1000°Cから徐冷後の炭素添加Ni(110)表面のヘリウムイオン顕微鏡像, 加速電圧 = 25 kV, (b) 同表面のオージェ電子スペクトル, 入射電子の加速電圧 = 10 kV, (c) 同表面における基板部分および (d)グラフェン片のSTM像. V = +1.0 V, I = 0.1 nA, T = 78 K.

にグラフェンで覆われていない基板部分だけが酸化したことによる。) さらに、硫黄が検出された基板部分を STM で原子分解能観察を行った結果、硫黄原子が $c(8 \times 2)$ の周期構造でストライプ状に整列し、 $c(2 \times 2)$ 構造がストライプの隙間を埋めていることが判明した[図 1(c)]。バルクニッケル中では硫黄原子が不純物として残留しており、熱処理によって表面偏析を起こした硫黄原子が $c(2 \times 2)$ 構造をとって安定化することが古くから知られている。また、 $c(8 \times 2)$ 構造は過剰な硫黄原子が Ni(110) 表面に吸着した場合に観察されることも報告されている^{1,2)}。したがって、試料を 1000 °C まで加熱すると硫黄原子が表面偏析を起こして、 $c(2 \times 2)$ 構造を形成し、さらに、徐冷中のグラフェンの成長によって硫黄原子が表面上で圧縮された結果、 $c(8 \times 2)$ ストライプ構造が形成されたと考えられる。AES 測定においてグラフェン上あるいは下層に硫黄が検出されなかったことから、グラフェンと硫黄相は完全に相分離していると結論した。グラフェンはステップや小さな欠陥は乗り越えて成長することが知られている。それにもかかわらず、グラフェンと硫黄相が完全に分離をする理由はまだわかっておらず、その機構を明らかにすることは今後の課題である。

グラフェンの構造は小片ごとあるいは小片内の場所によって、欠陥密度や基板との密着性が大きく異なった。図 1(d) に示すグラフェンの場合、モアレ模様が観察されないことから、基板から分離していると考えられる。グラフェン小片内部の場所によってモアレ模様が観察されることがあるが、大部分が基板から分離されている。硫黄原子によってグラフェンの形状や寸法が抑制されているため、グラフェンの成長過程でストレスを減少させるために基板からの分離が起きていると考えられるが、これも相分離の効果と思われる。小片の端では結晶性の悪いアモルファス状のグラフェンや Stone-wales 欠陥³⁾ が混在したグラフェンがよく観察された。

本研究によって明らかにされた Ni(110) 表面のグラフェンと硫黄相の相分離は、グラフェンの寸法や形状制御に応用できるかもしれない。また、硫黄の吸着はグラフェンの成長速度を著しく減少させることもわかったので、これによりグラフェンの層数制御も容易になる可能性がある。グラフェン端での結晶性を改善する成長条件の検討もまた今後の課題である。

参考文献

- 1) Besenbacher et al. Surf. Sci. 272, 334 (1992).
- 2) Ruan et al. Surf. Sci. 296, 275 (1993).
- 3) Jacobson et al. J. Phys. Chem. Lett. 3, 136 (2012).

④ TiO₂ ルチル(110)表面におけるエタノール分子の吸着

TiO₂ は光触媒や色素増感型太陽電池の材料として用いられている。その洗浄にエタノールが用いられることがあるが、TiO₂ 表面を超高真空下でエタノール雰囲気暴露したとき、表面への影響を原子レベルで調べた。超高真空下で 200 K 以下に冷却したルチル型 TiO₂(110) 表面に、パルスバルブを用いてエタノール分子の吹きつけを行い、STM で吸着状態を確認した¹⁾。低温では、2~3 層程度のエタノール分子層を形成するが、室温までアニールを行うと過剰なエタノール分子は脱離し、モノレイヤー

層を形成することが確認された。同様な脱離反応はSTMによる電子注入(>+4 V)でも可能であり(図1)、吸着種と吸着サイトの決定を行うために利用された。その結果、エタノール分子はH原子が脱離したエトキシ基の状態でTi⁴⁺サイトに吸着していることが確認された。また、二層目以降は分解せずエタノール分子として吸着していることが判明した。これらの結果から、TiO₂をエタノールで洗浄する場合、表面に一層以上の吸着物が残留する可能性があることがわかった。

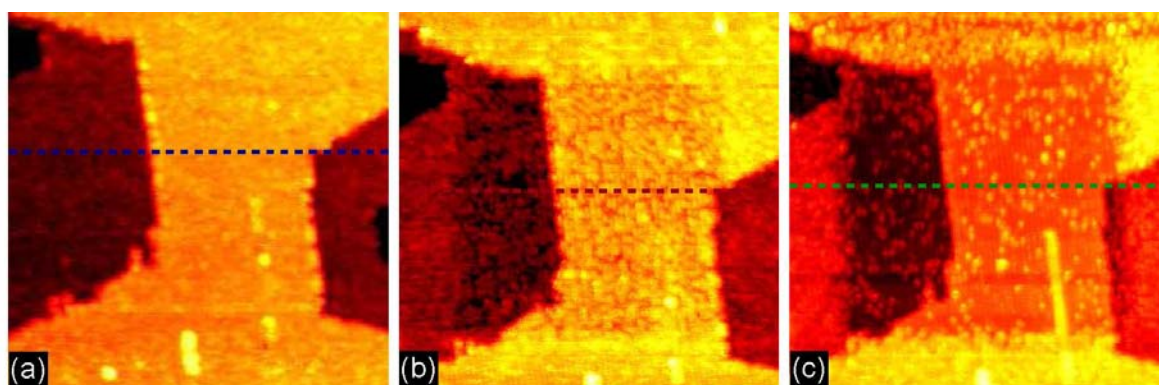


図1 ルチル型TiO₂(110)表面に吸着したエタノール分子のSTM像。4V以上のバイアス印加によりエタノール分子の脱離が誘起される。測定条件: +2V, 20pA, 基板温度: 78K, イメージサイズ: 30nm×30nm。

参考文献

- 1) C. P. Leon, K. Sagisaka, D. Fujita, L. Han, RSC Adv. 4, 8550, (2014).

⑤ Growth of CeO₂(111) thick films and characterization by means of low-temperature AFM

During the last few years, we have been studying the surface reactivity of cerium dioxide (ceria, CeO₂) single crystals at atomic and molecular scale using AFM operated in ultrahigh vacuum and at cryogenic temperatures. We have also studied the possibility of manipulating individual water molecules, aiming at producing the water-gas-shift reaction at a single molecular scale [1].

In our investigation of the (100), (110) and (111) surfaces of ceria single crystals, we have learned that these single crystals undergo a segregation process of fluorine atoms (sometimes up to a 10%) at the surface. Aiming at, first, reproduce our previous results on the ceria surface reactivity, and secondly, explore new possibilities on ceria based catalysis, we decided to grow CeO₂(111) thick films on top of a Cu(111) single crystal.

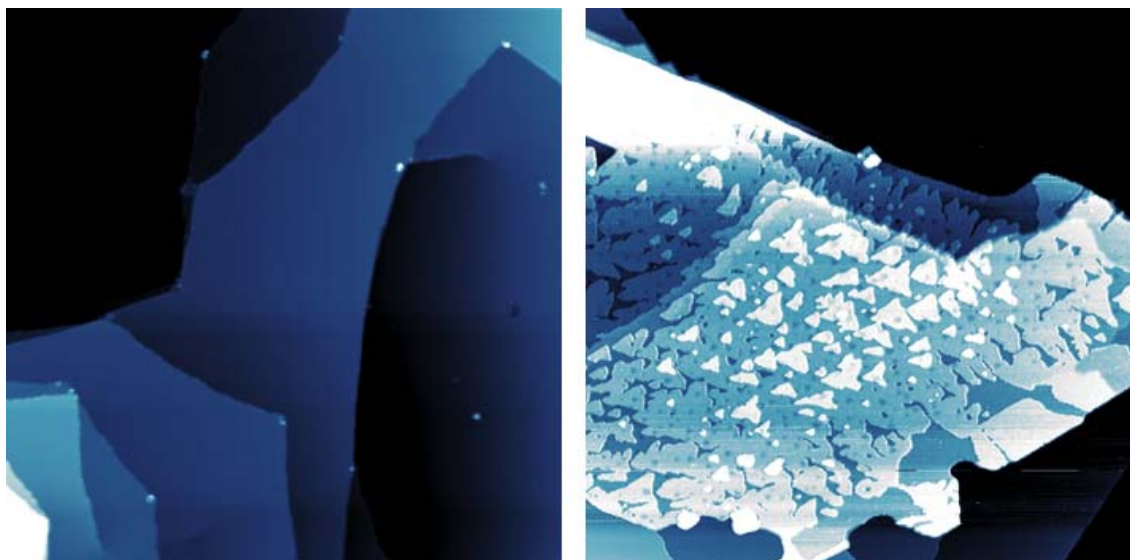


Figure 1: (a) Clean surface of a Cu(111) measured with AFM. Image size is 400x400 nm². (b) Ceria thin-film grown on a Cu(111) surface showing 1.5 monolayers coverage of CeO₂(111) distributed in three open layers. Image size is 400x400 nm².

During FY23, we developed a vacuum system for the deposition and preparation of cerium dioxide thin-films with the possibility of doping them with either a small concentration of titanium (Ti) or tin (Sn) atoms. The vacuum system is composed by two homemade evaporators and a homemade electron bombardment heater. It also has the capability of introducing oxygen gas and exchange the sample between two different positions: one to transfer the sample from the main UHV chamber; and another to evaporate cerium and either Ti or Sn while in situ heating the back side of the sample using the electron bombardment heater.

We were able to produce CeO₂ (111) thin-films on Cu(111) and study them by both AFM and STM using platinum-iridium coated commercial silicon cantilevers. These CeO₂ (111)/Cu(111) films were prepared by the depositing cerium (Ce) on top of a Cu(111) surface while heating the Cu(111) single crystal to 900°C in an oxygen gas atmosphere. Figure 1a shows an image of a clean Cu(111) surface, and Fig. 1b depicts an area with up to three monolayers high islands of CeO₂ (111) thin-film grown on Cu(111). We characterized the morphology and atomic structure of these CeO₂ (111)/Cu(111) films and comparing these results with the data we already have from our previous measurements of the CeO₂ (111) surface from ceria single crystals.

⑥ Atomic- and molecular-scale study of the hybrid organic-inorganic interface of pentacene and fullerene on titanium dioxide anatase.

Among the three common polymorphs in which TiO₂ crystallizes (rutile, anatase and

brookite), crystalline anatase has shown considerably supremacy in mobility and low recombination rate of photo-induced charges that accounts for high power conversion efficiency in optoelectronic devices, such as solar cells. Whereas the phenomenology of rutile surfaces has been extensively studied at atomic scale over several decades with both AFM and STM, the amount of information regarding the structure intrinsic defects, and phenomenology of adsorbates at the TiO_2 anatase surfaces is still scarce. At a very fundamental level, there is still debate

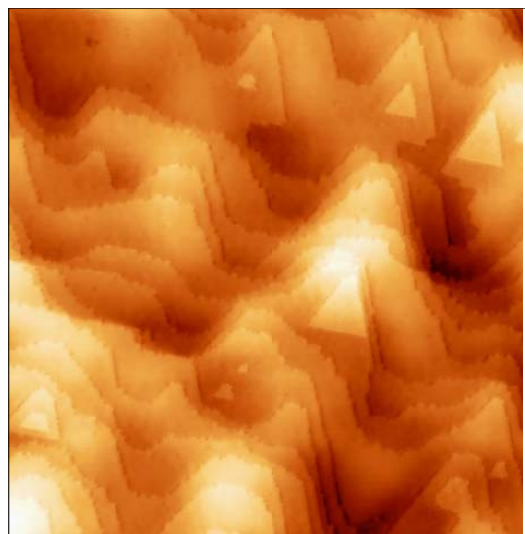


Figure 2: AFM image of the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface. Image size: 200x200 nm².

regarding what atomic species are contributing to the STM images acquired on the TiO_2 anatase surfaces. Normally, the assignment of atomic species in atomic resolution STM images has been avoided or it is most of the times assumed ad hoc following reasonable hypothesis. From FY24 to FY26, we performed a thoughtful study using simultaneous STM and AFM measurements that enabled us to unambiguously address the discrimination of the atomic species populating the top-most part of the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface [2].

For the study of the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface (Figure 2) and organic molecules deposited on top of it, we developed special measurement modes that allowed us to characterize these metal-oxide-organic systems with unprecedented resolution.

The first measured mode embraces the combination of multi-channels of information. By using platinum iridium coated silicon cantilevers, we are able to simultaneously record the average tunneling current flowing between the AFM tip and the sample surface together with the variations of the first mechanical resonance of the cantilever; the latter traditionally used for the acquisition of AFM images. In addition to these two signals, we can also acquire the variation of the resonant frequency of the cantilevers higher flexural modes (multi-frequency AFM), which allows us to have a better sensitivity to the tip-surface short range interaction force in real time, when the higher flexural mode is excited at ultra-small oscillation amplitudes. Besides this multi-channel method, we have also developed a new scanning protocol that enables us to study corrugated surfaces, such as organic molecules protruding from the surface between tenths of a nanometer and a nanometer or regions near a surface step [3].

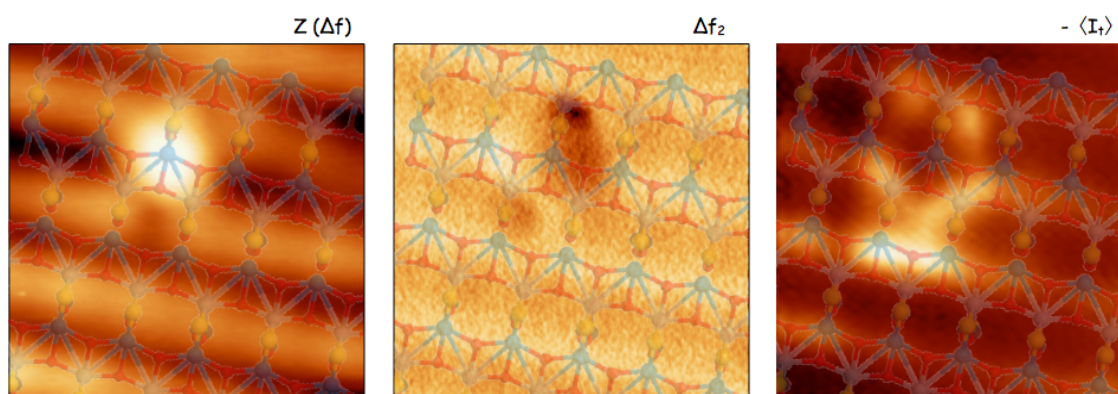


Figure 3: Simultaneous multimode STM/AFM imaging of a single water molecule deposited on a $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface: on the left, the topography associated to standard AFM imaging; the panel in the middle shows the variation of the resonant frequency of the second flexural mode of the cantilever upon interaction with the surface; on the right, the averaged tunneling current flowing between probe and surface. An atomic model of the surface has been superimposed to the images for clarity. Yellow balls represent the 2-fold-coordinated oxygen atoms terminating the surface and blue balls indicate the position of 5-fold coordinated Ti atoms at the third layer of the surface. Image size: $(2 \times 2) \text{ nm}^2$

⑦ Characterization of the atomic structure of the Anatase (101) surface

Using these measurement protocols, we were able to identify the contribution of the different atomic species populating the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface to the simultaneous atomic resolution STM and AFM images recorded during our experiments [2]. While the protrusions seen in the AFM images can be directly associated to the oxygen atoms terminating the surface, the protrusions appearing in the STM images mainly correspond to the Ti atoms located in the third layer below the surface (5-fold coordinated Ti atoms). See Figure 3 for details of the surface structure and atomic species assignment.

To experimentally corroborate this hypothesis, we used single water molecules as atomic markers (Figure 3). First-principles calculations have shown that the oxygen atom of a single water molecule adsorbed on the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface strongly binds to one of the 5-fold coordinated Ti atoms of the surface. This bond produces a redistribution of the local density of the states around the 5-fold coordinated Ti atom that should make the Ti atom disappear from an STM images. Besides these strong bond with the Ti atom, there are two weak hydrogen bonds between the hydrogen atoms of the water molecule and the adjacent 2-fold coordinated atoms of the $\text{TiO}_2(101)$ anatase surface. These bonding features are exactly what we observe in our simultaneous STM/AFM images (Figure 3). The STM channel shows a missing protrusion at the location where the water molecule appears in the AFM image, at which two dips associated with these two hydrogen bonds are also clearly observed.

⑧ **Characterization of pentacene and C₆₀ molecules adsorbed on the Anatase (101) surface.**

We also studied the morphology and electronic structure of pentacene and C₆₀ molecules co-deposited on the (101) surface of a natural single crystal of TiO₂ anatase, which is a model system in hybrid organic optoelectronic devices with application on organic

solar cells and organic light emitting diodes, among others. The ultimate target of this study was to correlate local variations of the surface work function with the topography and local composition of the hybrid organic

material by simultaneously combining several scanning probe microscopy techniques working at atomic and sub-molecular spatial resolution. In particular, we wanted to combine AFM, KPFM, STM measurements over the same surface regions to clarify the electronic structure of this system.

The project embraced: (i) the characterization of the growth of pentacene and C₆₀ molecules on the TiO₂(101) anatase surface, initially depositing these molecule on the surface independently, and then co-evaporating them using different deposition strategies; (ii) the use

KPFM, AFM and STM to characterize the local variation of the surface work function with the surface topography and the electronic structure.

Once the (101) anatase substrate was perfectly characterized and understood, we deposited pentacene molecules on it (Figure 4a). On the top terraces, pentacene molecules assemble in

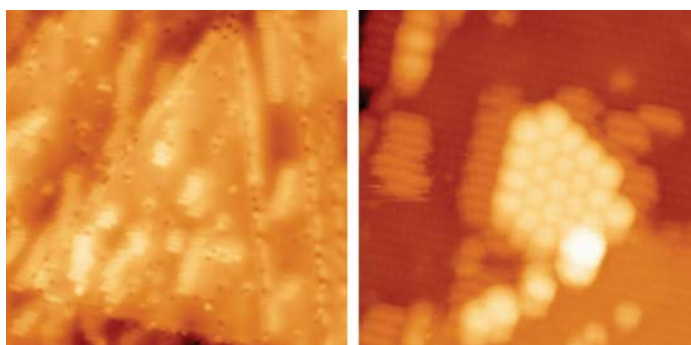


Figure 4: AFM images of Pentacene molecules decorating terraces of the TiO₂(101) anatase surface (left), and co-deposited pentacene and C₆₀ molecules on the TiO₂(101) anatase surface at low coverage (right).

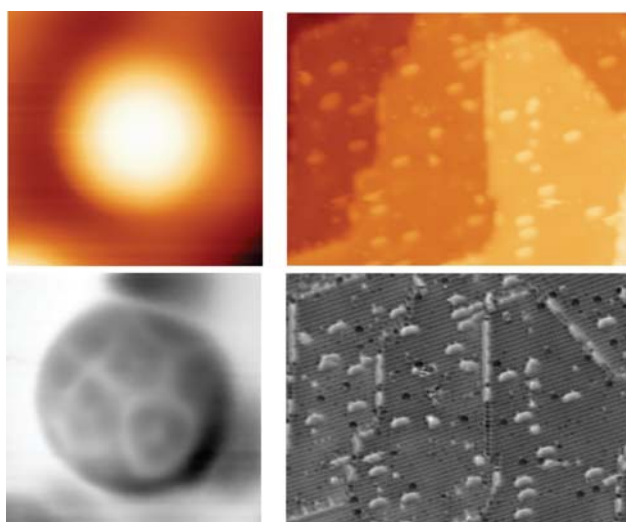


Figure 5: Left: AFM topographic image of a C₆₀ molecule deposited on the (101) anatase surface (upper panel) and AFM signal simultaneously recorded using the method described in ref. [3] (lower panel). Image dimensions are (3 × 3) nm². Right: Topographic image across five terraces of a (101) anatase surface with pentacene molecules adsorbed on it (upper panel), and AFM signal of the same surface area recorded with the method described in ref. [3] showing atomic resolution on the surface terraces as well as at the step edges. Image dimensions are (40 × 29) nm².

chain-like structures, normally away from the step edges and presenting kinks every few molecules. Individual pentacene molecules are also seen adsorbed at steps on a “side-on” configuration. Using the multi-pass method briefly described above, we were able to obtain intra-molecular resolution with the AFM (Figure 5). This feature provided information about how the molecules interact with each other and with the substrate.

We have also co-deposited pentacene and C_{60} on the $TiO_2(101)$ anatase surface. At higher coverage depositing first C_{60} and then pentacene molecules, we have always observed separation of phases, with the formation of C_{60} islands and the pentacene molecules decorating the rest of the surface (Figure 4b). In all the cases we have studied, we have never observed pentacene molecules on top of the C_{60} islands. At low coverage, depositing first pentacene and then C_{60} molecules, we have found islands of C_{60} molecules close to pentacene chain-like structures (Figure 4b).

⑨ Characterization of magnetic-superconducting competitions in organometallic surface systems at atomic scale

Recently, organometallic systems are receiving considerable attention because of several potential applications in material science ranging from catalysis to nano electronics. In this exploratory research project, we wanted to carry out fundamental studies on the competition between magnetic and superconducting interactions mediated by electrons and Cooper pairs in magnetic organometallic systems deposited on top of a superconducting substrate. To this end, we planned to co-deposit magnetic molecules and atoms on the surface of a Pb(111) single crystal (which is a well known type I

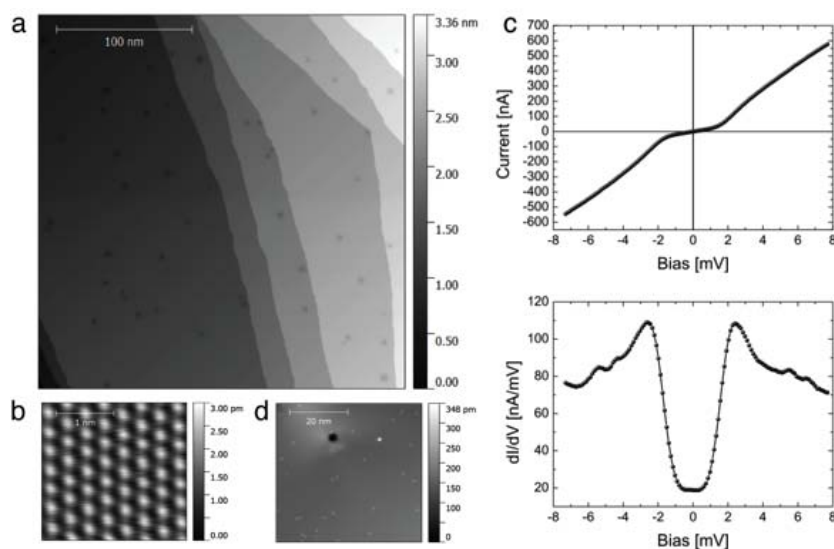


Figure 6: (a) Topographic STM image of a $(270 \times 270) \text{ nm}^2$ area of the Pb(111) surface. (b) Topographic STM image of a $(2.5 \times 2.5) \text{ nm}^2$ area of the Pb(111) surface showing atomic resolution. (c) Tunneling current versus sample bias voltage curve characterizing the superconducting gap of Pb(111) surface. (d) Topographic STM image of a $(35 \times 35) \text{ nm}^2$ displaying single Fe atoms (bright spots) deposited on the Pb(111) surface while keeping the Pb(111) substrate below 16K temperature. All the data presented here were acquired at 4.8 K probe-surface temperature.

superconductor), and use simultaneous AFM and STM to characterize these systems at atomic and molecular scale.

In a first stage of this study, we prepared our experimental system for the characterization of the superconductive gap of the clean Pb(111) surface —where all the signatures associated to the competition of the above-mentioned interactions are revealed— by means of high-resolution scanning tunneling spectroscopy (STS).

During FY27, we designed and constructed an UHV temperature sensor consisting on a thermocouple with a XYZ micro positioning system that allowed us to prepare atomically clean Pb(111) surfaces by annealing the crystal after Ar⁺ ion sputtering at 400K in a controlled way. With this sensor, we were able to produce atomically flat, large terraces of the Pb(111) surface (Figure 6a).

Atomically clean Pb(111) surfaces were studied with both AFM and STM with atomic resolution (Figure 6b). We have characterized the superconducting gap of Pb(111) at 4.8K by means of fine STS (Figure 6c) and corroborate that our system has enough energy resolution to study the magnetic-superconducting interactions mentioned above. Currently, we are exploring this ferromagnetic-superconducting system in detail. We will continue doing research on this subject during the next few years.

References

- 1) Stefan Torbrügge, Oscar Custance, Seizo Morita and Michael Reichling, “Manipulation of individual water molecules on CeO₂(111)”, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 084010 (2012)
- 2) Oleksandr Stetsovych, Milica Todorovic, Tomoko K. Shimizu, Cesar Moreno, James William Ryan, Carmen Perez Leon, Keisuke Sagisaka, Emilio Palomares, Vladimir Matolin, Daisuke Fujita, Ruben Perez, and Oscar Custance, “Atomic species identification at the (101) anatase surface by simultaneous scanning tunneling and atomic force microscopy”, *Nature Communications* **6**, 7265 (2015)
- 3) Cesar Moreno, Oleksandr Stetsovych, Tomoko K. Shimizu, and Oscar Custance, “Imaging Three-Dimensional Surface Objects with Submolecular Resolution by Atomic Force Microscopy”, *Nano Letters* **15**, 2257 (2015)

⑩ He*を用いた最表面敏感スピン計測法のグラフェンへの適用

グラフェンはスピン軌道相互作用が小さいためスピン緩和距離、時間ともに長い。このことから、スピン素子を実現できる優れた材料として注目を集め、室温でのスピン伝導が報告されるなど活発に研究が進められている。グラフェンを用いたスピン素子の動作には、グラフェンと強磁性体電極との間の界面の電子構造やスピン注入過程が極めて重要な要素であり、スピン偏極挙動の解明は、スピン素子開発などグラフェンの機能と応用を図る上で不可欠である。本プロジェクトの表面敏感スピン計測法開発において実施したグラフェン/ Ni(111)に関する研究では、Ni(111)基板に UHV-CVD によっ

て単層グラフェン膜を成長し、その電子構造およびスピン偏極を熱速度の準安定ヘリウム原子ビームを用いるスピン偏極脱励起分光法 (spin-polarized metastable deexcitation spectroscopy, SPMDS) によって測定・解析した。

グラフェン膜の合成は、到達真空度 1.3×10^{-8} Pa の超高真空チャンバーで行った。UHV-CVD に用いたベンゼンは、凍結、排気、融解のサイクルを数回繰り返すことによって水分を取り除いて精製した後、超高真空チャンバーに導入している。本文中に記載されているベンゼンの暴露量は、電離真空計の感度係数 (5.2) の補正を行っていない。W(110) 基板は、機械研磨を施した後、以下の手順で清浄化した。まず、不純物の炭素を除去するため、超高真空チャンバー内に超高純度酸素ガスを 3×10^{-6} Pa 導入した状態で基板を 1,500K に加熱した。引き続き、酸素ガスを排気した超高真空下で基板温度を 2,500 K \pm 200K まで瞬間的に上昇させることにより、酸素清浄化処理で形成された酸化タングステン層を揮発させ取り除いた。この W(110) 清浄面上に高純度ニッケルを電子衝撃加熱によって 10nm 程度まで蒸着した後、873K で焼鈍して単結晶 Ni(111) 面を得た。さらに、基板温度を 873K に保ったままで純化したベンゼンを導入し、Ni(111) 面上にグラフェン膜を成長させた。生成したグラフェン膜の結晶性と方位を調べるため低速電子線回折 (LEED) のその場観察を行った。また、表面組成を調べるため円筒鏡分析器 (CMA) を用いてオージェ電子分光 (AES) のその場測定を行った。

CMA に内蔵の同軸電子銃で電子線 (3keV) を照射して AES スペクトルを得た。図 1 にベンゼンへの暴露量を増やしながら測定した一連の AES スペクトルを示す。スペクトル中の 4 つのピークは、それぞれ炭素の *KLL* ピーク (272 eV) とニッケルの *LMM* 3 連ピーク (717, 783, 850 eV) である。これらのピーク強度からオージェ電子の検出感度を考慮して炭素とニッケルの原子組成比を見積もった。その結果をプロットしたものを同じく図 2 の挿入図に示す。炭素とニッケルの比率は、ベンゼンへの暴露量とともに増加し、50L (ラングミュア = 1×10^{-6} Torr \cdot 秒) 以上でほぼ飽和している。

まず、Shelton らによって Ni(111) 面に成長したグラフェンは 1x1 構造を取ることが報告されているが、⁷⁾ グラフェンが面心立方格子様の二つの副格子から構成されることから、グラフェン単層が Ni(111) 面を覆うとき 1 個のニッケル原子の上に 2 個の炭素原子が載っていることになる。これは、100L 暴露時の AES スペクトルから得られた炭素とニッケルの原子組成比 2.1(\pm 0.1):1.0 とよく合ってい

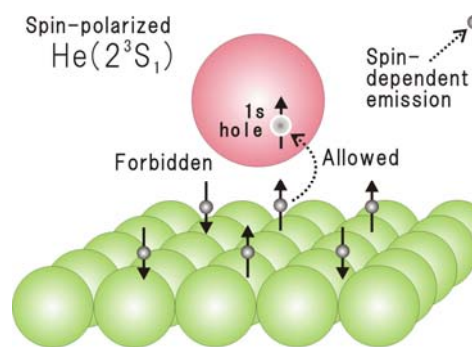


図 1 準安定ヘリウム原子 $He(2^3S)$ のスピンに依存した脱励起過程の模式図

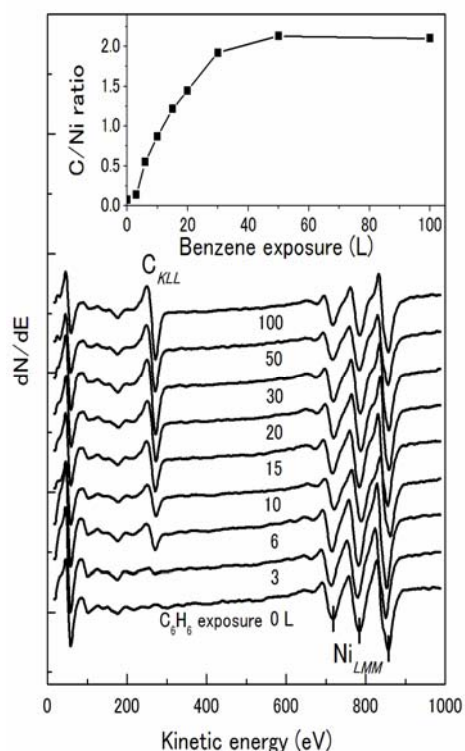


図 2 W(110) 基板に作成した Ni(111) 薄膜表面を 873K でベンゼン蒸気に暴露しながら測定した一連の AES スペクトル

る。また、ベンゼンへの暴露量が 50L を超えると表面の炭素量が飽和することは、グラフェン単層膜がこの成長条件における膜厚の限界であることを示している。これまでの報告によると二層グラフェンを成長させるには極めて大量の原料ガスに暴露する必要があるとされている。^{3,8)} たえば、TaC(111)表面に単層グラフェンを成長するには 100L オーダーの暴露で足りるが、二層グラフェンの成長には $\sim 8 \times 10^5$ L の暴露が必要である。従って、単層グラフェンの成長が完了するとともに、ほぼ成長が止まったかのようにみえるはずである。

LEED による構造チェックは、ベンゼンに 100L 暴露した Ni(111)面に成長したグラフェンに対して行ったが、暴露前の清浄面と暴露後とで回折パターンに明らかな変化は見られなかった。このことは、先にふれたように Ni(111)面上にグラフェンがエピタキシャルな 1x1 構造であると報告されていることと矛盾しない。ただ、LEED の強度・電圧 (I-V) プロファイルについては、Ni(111)清浄面と他の方法でグラフェンを成長した後で変化することが Gamo らによって報告されている。そこで、LEED スポットの強度を調べた。スポットの強度は各々の加速電圧でスポット毎に異なった変化あるいは逆の増減を示した。このことは、ベンゼンに 100L 暴露した Ni(111)上には、エピタキシャルな 1x1 構造のグラフェン膜が形成されていることを意味する。

以上の AES と LEED の解析結果を総合すれば、873K に保った Ni(111)表面でベンゼンの分解反応により単層グラフェン膜がエピタキシャル成長したと結論できる。

Ni(111)面上の単層グラフェン膜の電子状態とスピン偏極を SPMDS で調べた。Ni(111)面にグラフェンを成長させながら測定した一連の準安定脱励起分光 (MDS) スペクトルを図 3 に示す。これは、 $\text{He}(2^3S_1)$ を照射して放出される二次電子のエネルギー分布を阻止電場型エネルギー分析器で測定し、 $\text{He}(2^3S_1)$ の上下スピンについて和を取ったものである。図 3 の中央のプロットでは、細かな構造に乏しい広がった分布をしているが、これは、

$\text{He}(2^3S_1)$ の 2s 電子の共鳴イオン化によって生成されたヘリウムイオン (He^+) のオージェ中性化によるものであることを示している。オージェ中性化では、1 個の表面電子がヘリウムイオンの 1s 空孔を埋めると同時にもう 1 個の表面電子が放出されるため、放出電子のエネルギー分布は表面電子の状態密度の自己相関関数を反映したものになる。ベンゼンへの暴露量が増加するとともに MDS スペクトルは、Ni(111)清浄面のスペクトルから徐々に変化している。単層グラフェンが形成される暴露量 100L に達しても広がった分布をしており、ベンゼン分子の吸着の場合のような強いピークは見られず、グラフェンの σ^* 、 σ 、 π 軌道に対応するオージェ脱励起過程によって放出された電子が 3、7、12 eV 付近の弱いうねりとなって検出されている。このことから、ベンゼン分子の汚染なしに単層グラフェンが成

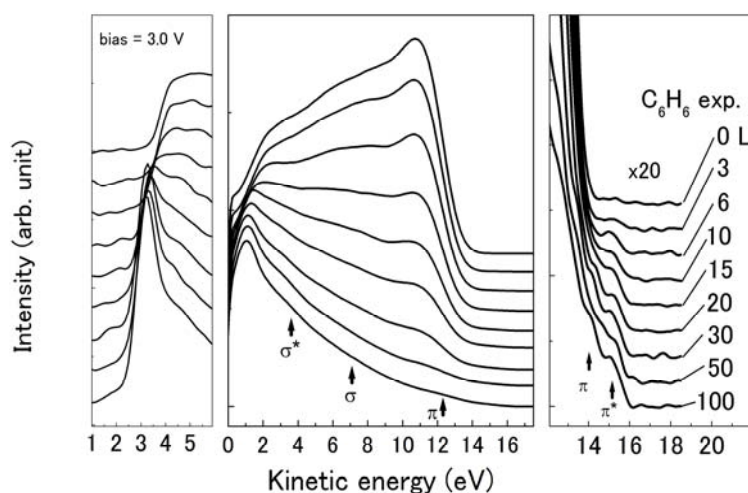


図 3 Ni(111)表面を 873K でベンゼン蒸気に暴露しながら測定した一連の準安定脱励起分光スペクトル

長していることが分かる。

また、スペクトルの低エネルギー側の閾値から仕事関数を評価することができる。図3の左側に、精密に閾値を読み取るため-3.0Vのバイアス電圧を印加して測定したMDSスペクトルの立ち上がり部分を示す。ベンゼンの暴露量が増えるとともに閾値が単調に減少しており、グラフェンの成長とともに仕事関数が増加することが分かった。Ni(111)上の単層グラフェンの仕事関数は約4.5eVと見積もられ、これまでに報告された値とほぼ一致する。これらの結果も、Ni(111)表面にグラフェン膜が成長したことを裏付けるものである。

さらに、グラフェンの成長によってMDSスペクトルの高エネルギー端に新たな構造が現れている。MDSスペクトルの高エネルギー端はフェルミ準位(E_F)に対応する。図3の右側に高エネルギー端近傍のスペクトルを縦に拡大して示す。14eVの小さなピークをもち15eVあたりが端となっている。この構造は、 E_F 近傍のエネルギー準位を占める電子が関与するオージェ脱励起過程によるものと考えられ、グラフェンの成長とともに大きくなっていることから、グラファイトの分裂した π および π^* 軌道に対応するものと考えられる。

グラフェン/Ni(111)系の電子スピン偏極の測定から得られたスピン非対称率を図4

に示す。Ni(111)清浄面に対するスピン非対称率が正であることから、 E_F の表面電子がバルク内部の多数スピンとは逆(負)にスピン偏極していることが分かる。グラフェン膜の被覆率が増加するにつれて E_F 近傍のスピン非対象率が減少していき、単層のグラフェンが成長した段階では15eVに-2%の負のピークが現れている。このエネルギーは図3の右側にプロットした高エネルギー端と一致しており、スピン伝導に関わるフェルミ準位近傍では、正にスピン偏極していると結論される。

参考文献

- 1) S. Entani, M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi, Carbon **61** (2013) 134-139.
- 2) Ma Ohtomo, Y. Yamauchi, A. A. Kuzubov, N. S. Eleseeva, P. V. Avramov, S. Entani, Y. Matsumoto, H Naramoto, S. Sakai, Appl. Phys. Lett. **104**[5] (2014) 051604-1.
- 3) P. Andrew, M. Kurahashi, Xia Sun, Y. Yamauchi, JOURNAL OF THE MAGNETICS SOCIETY OF JAPAN **38**[2-2] (2014) 71-74.
- 4) X. Sun, P. Andrew, Y. Yamauchi, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**[23] (2015) 15386-15391.

⑩ 状態選別酸素分子ビームによる酸素吸着スピン・立体効果の解析

酸素分子は直線分子であり、基底状態において2個の対電子に由来するスピンをもつ。しかし、

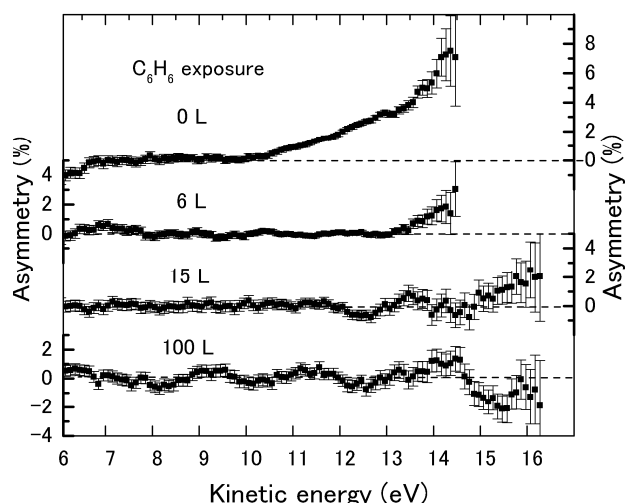


図4 Ni(111)表面を873Kでベンゼン蒸気に暴露しながら測定した一連のSPMDS測定から得られたスピン非対称率分布

表面に飛来する酸素分子の向きや電子スピンの吸着過程に与える影響については、これまでこれらの量を制御できる実験手法が無かったため、ほとんど理解されていない。我々は酸素分子の磁気モーメントがスピンと分子内回転角運動量の双方に依存する点に着目し、磁場選別法を用いて単一スピン・回転状態 $(J,M)=(2,2)$ 選別酸素分子ビームを初めて開発した [1-3]。本量子状態では酸素分子軸は量子化軸である定義磁場に対して主に垂直方向を向くため [図 1(a)]、磁場を表面法線方向に向ければ分子軸は主に表面平行となり (helicopter 配置)、試料平行に向ければ軸が表面平行と垂直の場合が混在する cartwheel 配置となる [図 1(b)]。このことを利用すると、表面反応確率の分子軸方位依存性を計測することができる。酸素分子のスピンが定義磁場に平行方向を向く点を利用すれば、吸着反応スピン依存性も議論できる。本ビームを酸素吸着研究に利用し、以下の成果を得た [4-7]。

(1) シリコン(100)表面酸化反応の分子軸方位依存性

シリコン酸化反応は、熱酸化によるゲート絶縁膜生成過程の理解を目的として、実験、理論両面から詳しく研究されてきた。半導体デバイスの微細化に伴い、近年の MOSFET では数原子層レベルの緻密で絶縁性が高く膜厚の均一性も良好なシリコン酸化膜が求められている。しかし絶縁膜作製には 1000°C 程度の高温酸化条件が用いられ、シリコン基板に導入した不純物の再拡散、欠陥の導入、応力の発生などの問題が発生しやすく、今なお、より低温での絶縁膜形成法の研究が続けられている。高温酸化が必要な背景として、酸素分子がシリコン表面で解離する過程が大変非効率である点が上げられる。この非効率性の要因については現在においても不明であり、その解明が望まれてきた。

開発した状態選別ビームを用い、シリコン表面への酸素分子吸着確率を計測した結果を図 2 に示す [4-5]。図 1 (b) に示した helicopter/cartwheel 配置を制御信号に従って切り替えると、吸着確率が 40% 以上変化している様子が示されている。各配置における分子軸の方位分布から逆算すると、シリコン(100)表面に飛来する分子のうち、分子軸がほとんど表面平行なもののみが解離吸着していることが示される。このようにシリコン表面酸化では酸素の分子軸の向きに対する制約が強く、角度条件を満たす一部の酸素分子しか反応できないために、酸化反応が進みにくいことが本研究によって示された。

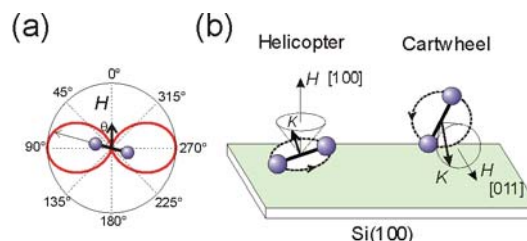


図 1 : (a)酸素分子軸の方位分布関数, (b)磁場による分子軸方位の制御

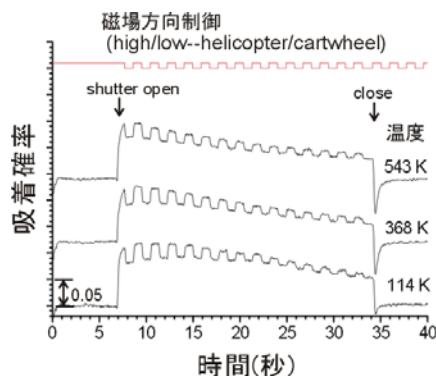


図 2. Si(100)表面への酸素分子吸着確率の立体配置依存性。

(2)アルミニウム(111)表面酸化反応機構の解明

アルミニウムは酸素に対して高い活性を持つ金属であるが、表面に形成される緻密な酸化膜が空気中の酸素等による腐食の進行を防止するため、腐食に強い軽量金属材料として広く利用されている。アルミニウム表面酸化は最も代表的な表面酸化反応として、実験・理論両面から長年詳しく研究されてきたが、原子レベルでの吸着過程については長年論争が続き、未解明の状態にあった。1992年、Bruneらは酸素吸着 Al(111)表面の STM 観察を行い、吸着種が単原子から構成されると主張した。この結果を説明する反応機構として、表面に垂直な O₂ 分子の表面側の原子が吸着し、他方の原子が真空側に放出される「引き抜き」過程[図 3(a)]が提案された。放出される酸素原子が実験的に検出されたため、「引き抜き」を低エネルギー条件下での主過程とする反応機構が支持を集めた。しかし、STM 像解釈への疑問や、相反する STM 実験もあり、反応機構の正当性は疑問視されていた。一方、アルミニウムは酸素に対して大変活性が高いにもかかわらず、酸素ガスとの反応では表面に飛来する酸素分子の 1/10 も反応しない。この低い吸着確率の起源も理解されていなかった。

我々は、反応機構に決着をつけるため、吸着確率の分子軸方位依存性に着目した。提案された引き抜き過程は、分子軸が表面垂直の場合に起きる。もしこの過程が起きていれば、表面反応確率は分子軸が表面垂直の場合に高いはずである。しかし、吸着確率の軸方位依存性を測定したところ、運動エネルギー0.2eV以下の分子は、軸が表面平行に近い場合にのみ反応することが判明した(図4) [6]。過去の STM 実験で用いられた酸素ガスの場合、分子の運動エネルギーは0.1eV以下である。このような低エネルギー条件では、表面平行に近い酸素分子が反応し、隣接する2個の吸着原子を表面に生成するという反応機構[図 3(b)]が正しいことが本研究によって結論された。低エネルギー条件で酸素分子の吸着確率が低いことも謎の一つであったが、軸方位が表面平行に近い一部の分子しか表面と反応できないためと説明される。

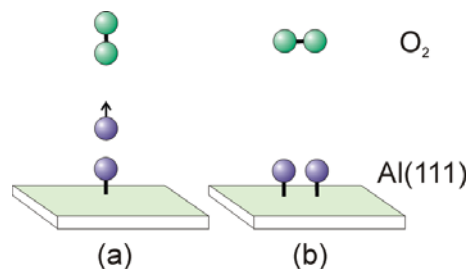


図 3： Al(111)表面への酸素分子吸着機構

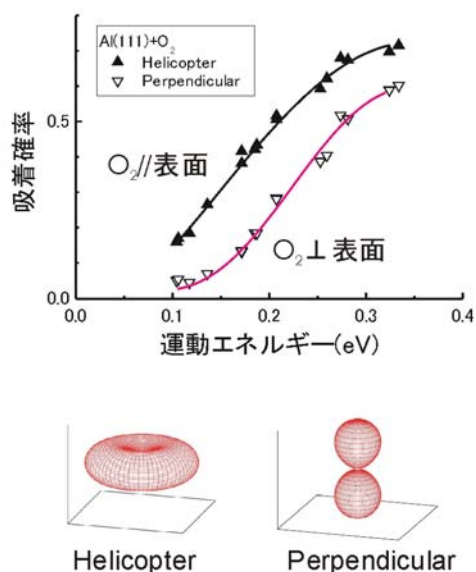


図 4： アルミニウム(111)表面への酸素分子吸着確率の立体配向依存性。Helicopter 配置では分子軸は主に表面平行、Perpendicular 配置では主に垂直となる。

(3)酸素吸着スピン依存性の観測

酸素分子は電子スピンを持つため、反応する相手分子や表面がスピンを持つ場合、反応速度や生成物は相互のスピン配向に依存すると考えられる。また、表面に接近する酸素分子スピンの振る舞いが吸着確率に多大な影響を与えることが数値計算により予測されている。しかし、酸素吸着におけるスピンの影響については、これまでに実験観測例が無く、よく理解されていなかった。

図5に状態選別酸素ビームを用いて観測した酸素吸着スピン効果を示す[7]。W(110)上にエピタキシャル成長させた膜厚10nmのNi(111)薄膜を面内容易磁化方向にパルス磁化させた。Ni薄膜多数スピン(S_M)の向きは磁化と逆向きである。一方、(2,2)状態の O_2 スピンは磁場方向を向く。そこで O_2 とNi薄膜のスピン向きを図5のように反平行/平行と制御信号に従い変化させると吸着確率は明瞭に変化し、反平行配置で高いことが示された。Ni(111)表面の結晶対称性を考慮すると、これら2つの配置は立体配置的に

は等価である。同じ実験を非磁性W(110)表面に対して行っても、吸着確率に差異は見られない。従って、図4に示した2つの配置に対し観測された吸着確率差はスピン由来と結論される。スピン依存性は、並進エネルギー減少とともに増大し、熱エネルギー程度で40%にも達した。このことは、 O_2 分子のスピン状態が、熱酸化速度に多大な影響を与えていることを意味する。

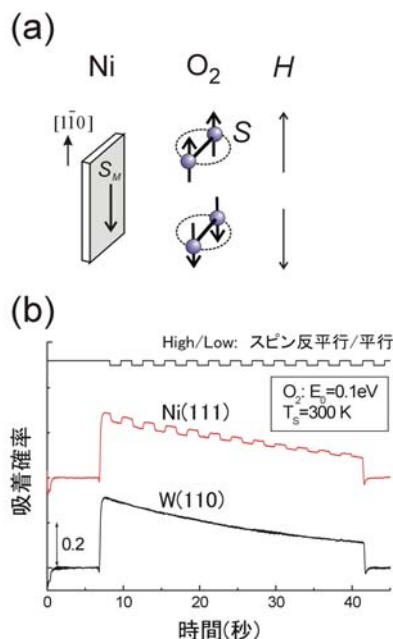


図5 (a)磁場による酸素分子のスピン制御。(b)測定した酸素吸着確率スピン依存性。Ni(111)薄膜の多数スピン(S_M)に対する酸素分子のスピン向きを制御信号に従い反平行/平行と変化させると、酸素吸着確率が変化する。

参考文献

- 1) M. Kurahashi, Prog. Surf. Sci., 91, 29 (2016)
- 2) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. A 78, 022708 (2008).
- 3) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Rev. Sci. Instrum. 80, 083103 (2009); J. Vac. Soc. Jpn, 52, 601 (2009).
- 4) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. B 85, 161302R (2012).
- 5) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, J. Chem. Phys. 140 (2014) 031102, J. Vac. Soc. Jpn 58, 13 (2015).
- 6) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. Lett. 110, 246102 (2013); 日本物理学会誌 69 547, (2014).
- 7) M. Kurahashi and Y. Yamauchi, Phys. Rev. Lett., 114, 016101 (2015); 倉橋光紀, 表面科学, 36, 608 (2015).

⑫ Stable cold electron source by LaB6 nanowire

Being probably one of the greatest instruments invented in the past century, electron microscope (EM) has assisted scientists of a broad scope to make key discoveries in a broad area. The EM development has been centered on a basic quest: to focus higher intensity of electron beam into smaller beam size. This in turn requests an electron source with higher brightness. The main obstacle is that: though room temperature field electron emission has long been known as the brightest electron emitting mechanism with the highest beam monochromaticity, the scientific world failed to find a material that field emits electrons stably at room temperature. This is because: though we could obtain a clean emitter surface in vacuum by short-time thermal heating (flashing), this clean surface will soon be contaminated by residue gas present in the vacuum chamber. Field emitter with contaminated surface suffers from an ever-decaying emission current, i.e. an ever-decaying brightness

	LaB ₆ NW	W emitter
Stable period	>40 hours	<3 hours
Operating vacuum	1E-9 torr	1E-12 torr
Energy spread	0.2eV	0.3eV
Driving voltage	~400v	~4000v
Cleaning temperature	500°C	1600°C
Emission Efficiency	10%	0.005%
Current noise	0.1%	5~10%

Fig.1 Comparison between LaB6 nanowire emitter and commercial W emitter

and a high current fluctuation, i.e. high beam noise. The state-of-the art cold field emitter is made of a single crystal W needle with (310) crystal orientation. In a usual field emission gun chamber of an electron microscope with ultra-high vacuum in the range of 10⁻⁸Pa, it takes less than 10 minutes for brightness to drop to only 20% of its initial value right after flashing. The beam noise is typically 5-10%, which requires data treatment to present acceptable image quality in EM. An alternative approach is to operate an emitter at high temperature of ~1600°C, such as a Schottky emitter. The high temperature could keep a clean emitter surface, but inevitably causes a lower brightness and a lower beam monochromaticity due to thermal energy broadening.

The present project aims at finding an ultra-high brightness cold field emission source that could match the excellent stability of a high temperature Schottky emitter

It has been found in the previous studies that field evaporation could effectively achieve a clean surface at the tip of a LaB6 nanowire. The plan was set to utilize this phenomenon to make a stable field emission electron source using such a surface-cleaned LaB6 nanowire.

The main achievement of my research is the discovery of a stable room temperature field electron emission source. The core component of the new electron source is a LaB₆ single crystal nanowire with La-termination surface structure. The emitter offers 100 times brighter

electron beam compared to the state-of-the art W emitter and also higher monochromaticity with 40% reduction in energy spread. Preliminary test installation in a commercial scanning electron microscope (JEOL6700F, SEM) has provided solid confirmation that its probe current could be increased by 3000 times. Both emission current decay and image noise were completely removed. The new SEM is capable of higher resolution imaging at low voltage together with a much faster chemical compositional mapping speed.

参考文献

- 1) H. Zhang, J. Tang, J. Yuan, Y. Yamauchi, T. Suzuki, N. Shinya, K. Nakajima, L.-C. Qin, "An ultrabright and monochromatic electron point source made of a LaB₆ nanowire", *Nature Nanotechnology*, 11, 273, 2016

3. 1. 5 展望

He*を用いた最表面敏感スピン計測法では、UHV-CVDでNi(111)表面にグラフェンを成長させ、SPMDSで電子状態およびスピン偏極を測定し、グラフェン/Ni(111)界面のスピン偏極挙動について明らかにした。ベンゼンを原料ガスとするUHV-CVDによりNi(111)表面に単結晶1x1構造の単層グラフェン膜がエピタキシャルに成長することが、AES、LEED、MDSの結果より裏付けられた。グラフェンの被覆率が増えるとともに、新しい構造がSPMDSスペクトルの15および14eVに現れたが、これらはNi(111)基板のフェルミ準位付近のd電子とグラフェンの π 、 π^* 電子の軌道混合によるものである。SPMDS測定から得られた二次電子スペクトルのスピン非対称率の解析からフェルミ準位付近の基板の電子と軌道混合した π 、 π^* 軌道に正のスピン偏極が現れることが分かった。対照的により深い σ 軌道では、基板の電子と軌道混合が弱いため、明瞭なスピン偏極が現れていない。従って、拡散が支配的な条件では、フェルミ準位近傍のNi(111)電極の多数電子と同じ向きの電子が伝導に寄与することが予想される。本プロジェクトで開発したHe*を用いた最表面敏感スピン計測法は、単原子層の分解能を有しており、スピン素子材料開発（機能）に重要な情報を提供するであろう。

We will continue study the properties of organometallic surface systems with technological relevance, possibly including conformational and electronic effects upon irradiation of the surface by light. We have also other research lines under development, including the study of heat transport in real electronic devices down to the nanometer scale by using a high resolution scanning thermal microscope.

Spherical aberration of the top-notch EM is now removed with Cs-corrector technology. The only obstacle in achieving higher special resolution for electron microscopy is the chromatic aberration. This could be minimized though applying an energy monochromator. However, the monochromator reduces beam brightness, therefore could not produce electron probe with enough current. The ultra-high brightness and stable emission from LaB₆ nanowire emitter will be able to solve this problem and help to achieve atomic spatial resolution even when using very low beam energy. This is especially important for biological specimens which are

composed of light elements. Another promising application of the electron source is for ultra-fast electron microscopy. Due to the femtosecond short pulse of electron emission, only an ultra-bright electron emitter could generate enough number of electrons for microscopic characterization. We therefore expect the new generation LaB₆ nanowire electron source will revolutionize electron microscopy in both spatial resolution and temporal resolution.