

研 究 報 告 書

「放射光 STM によるナノ構造の分析と制御」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：齋藤 彰

1. 研究のねらい

STM は原子スケールの空間分解能をもつ実空間観察法として類まれな手法であるが、その観察対象となる電子準位の浅さゆえ、原理的に元素識別が難しいという欠点がある。そこで放射光 STM は高輝度・単色・硬X線マイクロビームを直接 STM 観察点に入射し、特定元素の内殻励起を用いた STM による元素識別をねらう。ただし重要なのは、励起後の放出電子を捉える（それでは空間分解能を失う）のではなく、励起による微小な局所電子状態変化を抽出する点である。これにより元素情報を伴う実空間・ナノスケール分析、および制御までを実現する目的である。

2. 研究成果

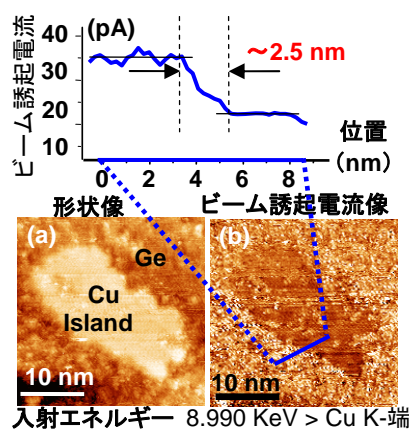
1) 元素識別： 本手法では通常の形状像（定電流下）と同時に、工夫されたシステムを用いて上述の内殻励起に起因するトンネル電流変化を記録する（ビーム誘起電流像と呼ぶ。以下、全図で両者を左（形状像）と右に並べる）。図1は全てGe(111)清浄面上の単原子層Cuナドメインであり、上下はCu-K吸収端上下での違いを示す。上下間で形状像は全く変化しないが、右側の(b)と(d)ではコントラストに差異が見られる[1,2]（吸収端下の(d)でも若干コントラストが見えるのは、恐らくL殻励起効果である）。

2) 空間分解能： 空間分解能は図1上に示す通り、断面プロファイルから 2.5 nmと算出された。この値は近年のトレンドであるXPEEMをすでに約10倍凌駕する。同様のデータはSi(111)上の単原子層Ge（半導体ヘテロ界面）でも得られている [3]。さらに次項では 1 nmが得られている。

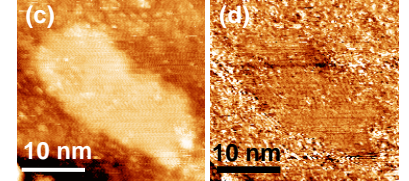
3) 高速化・安定化： さきがけ開始当初、1組の像取得には約 30 分かかり、かつ高輝度光照射下での安定測定は困難を極め、データ取得効率はマシンタイム4日間で数枚であった。そこで入射光・信号検出系・探針（絶縁皮膜。FIB加工等のノウハウ蓄積 [4]）に改良を加え、30分は8分に短縮された。この効果は時間比以上に大きく、画像取得効率は約2桁向上し、さらに従来不可能だった「探針・試料とも安定下」かつ「同一場所」で「5～8 組」程度の連続測定が可能になった。次項の図2はその成果である。

4) 元素コントラスト原理の解明と、高分解能化：

上記の結果、物理的パラメータに応じた元素コントラストの依存性等、系統立てたデータ取得が可能になりつつある。図2、3は輝度依存性の1例であり、この線形性から元素コントラストの起源として「局所的電位変化」は否定され、当初の目的「局所電子状態密度」変化の可能

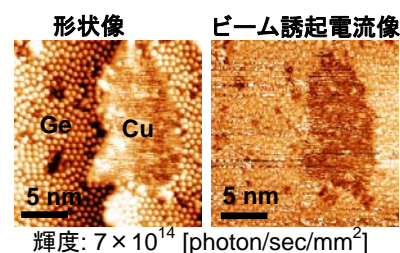


入射エネルギー 8.990 KeV > Cu K-端

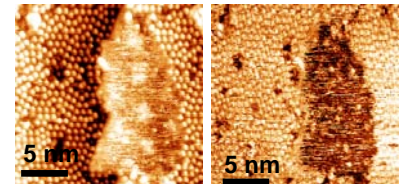


入射エネルギー 8.970 KeV < Cu K-端

図1：入射エネルギーの違い(上下)によるコントラストの違いと、空間分解



輝度: 7×10^{14} [photon/sec/mm²]



3.6×10^{15} [photon/sec/mm²]

図2：元素間コントラストの輝度依存性

性が示唆され、従来は定性的考察の域を出なかった元素識別原理について理解が深まりつつある。さらに、前項 3) の効果は分解能向上にも寄与し、図2では分解能 1 nm を得た。分解能向上により「従来の形状像で見えない構造が、元素コントラストで初めて観察される(再現性があり、Artifact ではない)」ケースが数多く得られるようになってきた。

5) 元素識別ツール: 図4(a)では同一テラス上にGeとCuドメイン両者が存在するが、表面が荒く境界は殆ど判別できない。しかし右図(b)では鮮明に判別できる。また下図では、形状像(c)に見える島の上(テラス1段下)に実はCuドメインがあることが(d)で判り、さらにその内部の微細構造まで判別できる。このように通常のSTM像で判別困難な組成の違いが鮮明なコントラストで明示される例が増えており、本手法が実用的に機能することが再現性ととも確認されつつある[5]。

- 1) A.Saito et al., *J. of the Surf. Sci. Soc. of Japan*, 28 (2007) 453-458.
- 2) A.Saito et al., *Surf.Interface Anal.* 40(2008)1033-1036.; *SPRING-8 Frontier* 07(2008) 172-3.
- 3) 齋藤彰, 青野正和, “表面物性工学ハンドブック第2版”(丸善, 2007) 27.1 節pp.961-965.
- 4) A.Saito et al., *Surf. Sci.* 601 (2007) 5294-5299.
- 5) 齋藤彰 ほか, “ナノイメージング”(NTS社, 2008) Chap4.2, pp.278-286.

3. 今後の展開

擾乱による不安定さで測定困難だった X 線照射下の走査トンネル分光(STS)測定も最近、可能になってきた。さらに化学分析のみならず、高輝度X線による原子移動の直接観察なども可能になりつつある [6]。

本システムでは高輝度X線と表面原子の相互作用について、「高空間分解」「その場観察」という他にない情報が得られるため、今後さらに独自の長所を生かした様々な手段への展開・応用が可能であり、実際に試みてゆく予定である。

- 6) A.Saito et al., *J. Nanosc. Nanotechnol.* (2011) in press.
(参考文献番号は上記項目と連番)

4. 自己評価

期間中の最も大きな進歩は、成果欄3. の高速化・安定化である。これにより「元素コントラストの輝度依存性」など系統立てたアプローチが可能になり(成果の欄4.)、さらに、安定化による分解能向上につながった(成果の欄1. 2.)のは、大きな進歩である。一方、当初計画していた「従来の半導体とは異なる試料(金属、および有機薄膜)」の成果が(開始はしたが)途上であること、は残念であるが、マシンタイムの時間的制約を考えるとやむを得ない点である。また、元素コントラストの原理解明にまだ曖昧さが残ることと、それに強く関連して、雑誌への論文発表実績が終了期限に間に合っていないことは反省点である。ただしデータは蓄積されてきているので、この点は時間(タイムラグ)の問題であって、現在、鋭意進めているところである。

5. 研究総括の見解

走査トンネル顕微鏡に新たな分析能力を与える挑戦的な研究である。原子分解能で元素

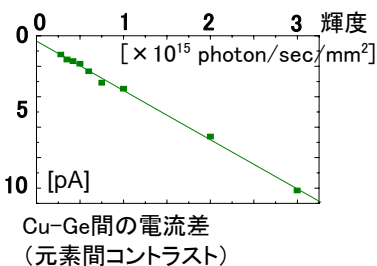


図3 : 元素間コントラストの輝度依存性

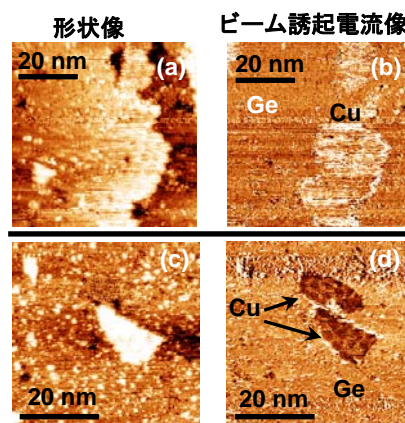


図4 : 形状像(左)で不明だった元素コントラストが得られる例。上下は試料が異なる。上: Vs=3 V, 下: Vs= -2V。

識別する上で、特性X線吸収に着目し、その効果がトンネル電流値の違いで観測され得ることを証明した。さがけ研究の3年という短い期間では、地道な装置改良により、検出効率を向上させることに成功した。一桁弱の向上と研究代表者は謙虚に表現しているが、それにより得られたSTM画像の質的向上により、Ge表面の原子像が解像されるなど、本検出手法にとっては格段の効果が認められる。元来、不可能と可能の境界線にあるといっても過言ではない分析手法であるが、研究者の努力により、原子分解能での元素同定に限りなく近づけたことは大いに評価したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表著者、発表論文タイトル、掲載誌名、巻号頁、発行年等

1.	A.Saito, Y.Takagi, K.Takahashi, H.Hosokawa, K.Hanai, T.Tanaka, M.Akai-kasaya, Y.Tanaka, S.Shin, T.Ishikawa, Y.Kuwahara, M.Aono, "Nanoscale Elemental Identification by Synchrotron-Radiation based Scanning Tunneling Microscopy", <i>Surf. Interface Anal.</i> 40 (2008), 1033-1036.
2.	A.Saito, K.Takahashi, Y.Takagi, K.Nakamatsu, K.Hanai, Y.Tanaka, D.Miwa, M.Akai-kasaya, S.Shin, S. Matsui, T.Ishikawa, Y.Kuwahara, M.Aono, "Study for noise reduction in synchrotron radiation based scanning tunneling microscopy by developing insulator-coat tip", <i>Surf. Sci.</i> 601 (2007) 5294-5299.
3.	A.Saito, T.Tanaka, Y.Takagi, H.Hosokawa, H.Notsu, G.Ohzeki, Y.Tanaka, Y.Kohmura, M. Akai-Kasaya, T.Ishikawa, Y.Kuwahara, S.Kikuta, and M. Aono, "Direct observation of X-ray induced Atomic Motion using STM combined with Synchrotron Radiation", <i>J. Nanosc. Nanotechnol.</i> (2011) in press.
4.	齋藤彰、桑原裕司、青野正和, "Nano-Imaging (ナノイメージング)", (NTS社, 2008) 第2章 §2 放射光走査型トンネル顕微鏡によるナノスケールでの表面元素分析. p.278-286.
5.	Y.Takagi, K.Hanai, H.Hosokawa, H.Ishibasghi, T.Ishikawa, A.Saito, Y.Kuwahara and Y.Taguchi, "Roughening Surface of Layered Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ by Scanning Tunneling Microscopy", <i>Jpn.J.Appl.Phys.</i> 47, 8 (2008) 6456-6458.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

発 明 者: 齋藤 彰

発明の名称: 走査型リアルタイム顕微システム及び走査型X線高速描画システム

出 願 人: JST

出 願 日: 2009/5/15

(ほかに現在、準備中1件)

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

受 賞

1. 放射光 MVP 賞, 齋藤彰 "「1nmスケール化学分析」へのアプローチ", 第2回放射光学会若手シンポジウム 2010年8月3~4日.

2. Best Poster Award (H.Notsu, A.Saito, T.Tanaka, Y.Takagi, G.Ohzeki, Y.Tanaka, Y. Kohmura, M.Akai-Kasaya, T.Ishikawa, Y.Kuwahara and M.Aono, "Nano-scale Elemental Analysis using SR-STM System -Characteristics Evaluation of Elemental Contrast-") Int. Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials 2010年6月4日

招待講演(のうち主要な物)

3. Akira SAITO, "Versatile Photon-Matter Interactions in Interdisciplinary Fields", Frontiers in Nanoscience and Technology Multi-Dimension Seminar, Japan Advanced Institute of Science & Technology, June 19 (2009).



4. Akira SAITO, "High Resolution Elemental Analysis and its Applications: from Single Biological Cell to Single Atomic Scale", The 8th International Symposium. on biomimetic Materials Processing, Nagoya Univ., Nagoya, Japan, Jan.21-24 (2008).
5. Akira SAITO, "Elemental Analysis at 1 nm Scale by STM combined with Highly Brilliant Hard X-rays". 第 66 回物理学会年次大会 領域 9, 領域 5 合同シンポジウム 主題: Nanoscience by the fusion of light and scanning probe microscopy (光と走査プローブ顕微鏡の融合によるナノサイエンス) 28aTG", 2011 年 3 月 28 日新潟大学.
6. Akira SAITO, "Medical Application of SR-based Biological and Chemical Analyses", NanoMedicine-2010, Beijing Int. Convention Center, Beijing, China, Oct.23-25 (2010).
7. Akira SAITO, "Nano-scale Elemental Analysis and applications by SR-based STM", Nano-S & T (BIT), World Expo Center, Dalian, China, Oct.23-26 (2011).