

放射光STMによるナノスケールの化学分析と制御



技術解説

齋藤 彰*

Nanoscale Chemical Analysis and Control by
Synchrotron-Radiation-based STM

Key Words : X-ray, STM, Nanoscale, Elemental Analysis

1. はじめに

半導体デバイスに代表される電子素子から、エネルギー素子（電池）、触媒を主とする化学素子、さらに究極のデバイスである生体に至るまで、その多様な機能を根本的に理解しようとするとき、構成要素に関する知見は決定的なヒントをもたらす。特に昨今のナノ科学・ナノ技術の下では、原子レベルの評価法は重要性をますます増している。究極の評価法は、「原子分解能をもつ化学分析」であろう。しかしごく限られた環境や系を除き、それを可能にする一般的な手法は「無い」と言わざるを得ない。空間分解能の観点では、STMは原子スケールの実空間観察法として際立っており、高い汎用性を有する。ゆえに、その性能に化学分析を付与するインパクトは非常に大きい。しかし、ナノ科学・技術に大きく貢献してきたSTMも、特に元素分析では、観察対象となる「電子準位の浅さ」ゆえ、元素識別が難しい（浅い電子準位では元素間の差異が小さい）という原理的な困難がある。

他方、極微量分析手段として優れた高輝度X線（シンクロトロン放射による）を用いた場合、空間分解能は現在20 nmに達しており（主に近年のトレンド・XPEEM（X線光電子顕微鏡）による）、他にも有力な手法が多数、出てきているが、分解能1 nm以下に踏み込むにはブレークスルーが必要である。

2. 原子分解能の元素分析

原子分解能の元素分析は究極の評価法であるだけに、これまで種々の試みがあり、過去に成功例が複数、報告されている。たとえばTEM（透過型電子顕微鏡）-EELS（電子エネルギー損失分光法）では[1]、カーボンナノチューブ内の単一原子分析を中心に複数の大きな成功を収めている（一方、試料環境の制限は否めない）。またAFMによる元素識別・原子操作も顕著な成功例であり[2]、大きな脚光を浴びている（一方、検出原理が最表面原子一探針間の原子間力に依っており、内殻に依拠する通常の分光や、STMのような電子状態とは情報が異なる）。さらにSTM自体でも、浅い準位の微小な差異から化学情報を引き出す試みは古くからあるが、こと元素については識別容易な電子構造の存在が前提であって、成功例は極めて少ない[3]。そこで試料・環境の制限や、得られる物理量の違いを考えると、やはり元素固有の明瞭な「内殻準位の差異」に基づく一般的な分光的手法、つまり広範かつ標準的な「X線による分光」はきわめて重要であり、手法開発の意義は深い。

3. 放射光STMの戦略

そこで筆者らはSTMの高空間分解能に、新たに内殻情報を付与することを目標に、放射光STMを2001年から開発してきた。それは特定エネルギーの単色・高輝度X線をSTM観察点に入射し、原子の内殻を元素選択的に励起し、トンネル電流変化から表面の組成・電子状態分析を原子分解能で実現する試みである（図1）。さらに分析のみならず、X線による内殻励起をSTM探針の局所刺激と組み合わせ、原子レベル局所反応制御に応用することも目的である。

ここで重要な戦略は、「STM探針で放出電子を集



* Akira SAITO

1966年2月生
東京大学 工学系研究科 物理工学専攻
博士課程修了（1994年）
現在、大阪大学大学院 工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 准教授
博士（工学） 表面科学、放射光科学、生物模倣工学
TEL : 06-6879-7298
FAX : 06-6879-7298
E-mail : saito@prec.eng.osaka-u.ac.jp

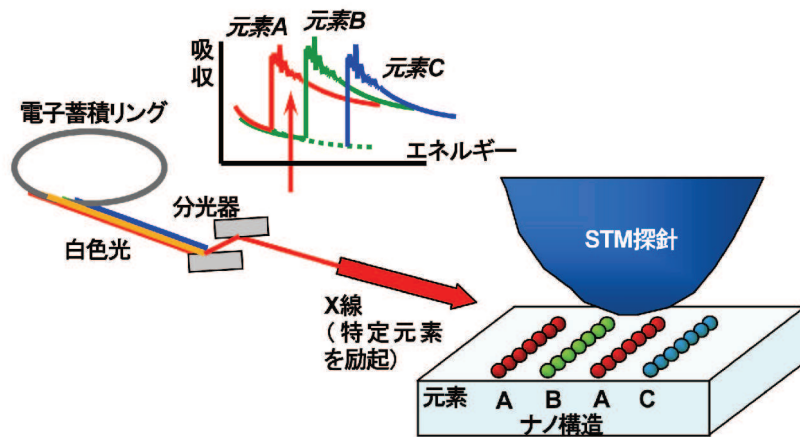


図1 放射光STMの概念

めるのではない」点である（放出電子の取得だと、広範囲の照射域からの放出で空間分解能を失う）。本手法の要諦は、内殻励起に続いて（空孔が埋まってゆくカスケード過程の結果）生じるフェルミ準位近傍の状態変化を、「トンネル電流（空間分解能の肝）の変調」として捉えることにある。高輝度X線とSTMを組み合わせた例は、われわれ以外に国内外を含めて複数、存在する。しかし手法は筆者らと異なり、ごく一部のグループを除いてSTM探針を光電子・2次電子コレクタに用いてきた。この電子電流から、入射X線エネルギーに応じたスペクトルは得られるが、上記の理由で空間分解能は限られる。（それでもトンネル条件下で局所性は向上し、14nmに達する空間分解能の報告もある[4]。ただし試料の厚みなど、表面感性に対する慎重な考察を要する）。

一方、筆者らは単原子層で分解能1nmを得ているが、高分解能を得るには「低い励起効率、短い励起寿命」を克服する高輝度を実現しつつ、光電子や熱ドリフト等の大きな擾乱を防ぐ必要がある。そこでまず高輝度では、リング光源で最高輝度のSPRING-8・27mアンジュレータ（BL19LXU）でK-B鏡による2次元集光をおこなった。一方、余計な励起を極力減らしてS/N比を稼ぐため、入射ビームを軸合わせ可能な範囲で最小径（ $\phi 10\mu\text{m}$ ）に絞り、チョッパーによるロックイン計測系を用いた。限られたマシンタイムで高精度の、正確かつ高速な軸合わせを実現するには、STMステージの駆動機構のみならず、モニタ系にも工夫を凝らした[5,6]。本手法は原理的に、波長可変のX線で元素の選択励

起が可能のため多くの系に敷衍でき、従来と異なるナノスケール実空間での化学情報が得られる[3, 5-7]。以下、紙幅の都合で装置・システムの詳細は文献に譲り、主に具体的な結果を中心に紹介する。

4. 元素識別

本手法では、通常のSTM形状像（定電流を保つよう、基板に対し探針高さをフィードバック制御し、探針を走査して得る）と同時に、内殻励起に因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、両者を左（形状像）と右に並べる）。図2は全てGe(111)清浄面上の単原子層Cuナノドメインであり、上下はCu-K吸収端上下での違いを示す。左側の形状像に入射エネルギー依存性はないが、右

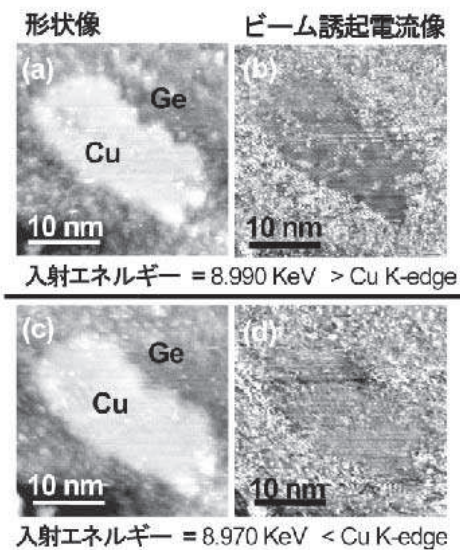


図2 入射エネルギーの違い（上下）による元素コントラスト（右）の違い (-2V, 1.0nA)

側の (b) と (d) ではコントラストに差異が見られる (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 K 殻以外の励起効果である)。かつ、Cu 島上で選択的に電流が減少する (像が暗い) ため、コントラスト要因は光電子の集積でなく表面電子状態の変化と考えられる。

5 年前には左右 1 組の像取得に約 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 日間あたり数枚であった。しかし探針の絶縁皮膜 (集束イオンビーム等による加工 [7])・入射光・信号系の改良の結果、30 分は現在 8 分に短縮されている。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、当初は不可能だった「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。その結果、物理的パラメータに応じた元素コントラスト変化など、系統的なデータ取得が可能に

なりつつある。図 3 (c)(d) は光子密度依存性の一例であり、光子密度に応じた元素コントラスト (電流) の変化が見て取れる。この変化は光子密度に対して線形 (比例) であることがわかっており、ここからコントラスト原理としてキャリヤトラップやチャージアップによる「局所電位変化」は否定された (なぜならトンネル電流は電位に対して指数関数を描くため)。その結果、残る可能性として当初の目的である「局所電子状態密度」がコントラスト原理の有力候補として挙げられる。こうして、当初は定性的考察の域を出なかった元素コントラストの原理について理解が深まりつつある。さらに安定化の効果は分解能向上にも寄与し、分解能 1 nm を得ている (図 3 (a))。

こうした性能向上により、元素分析の実用的な適用例も得られるようになってきた。例えば「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

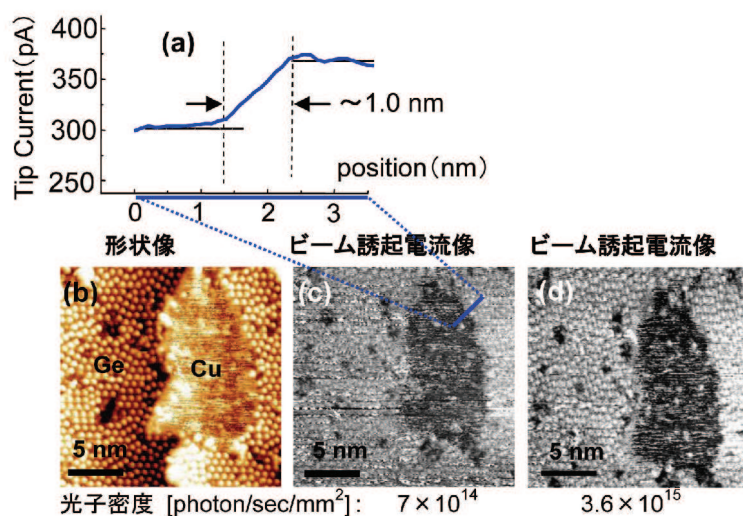


図3 元素コントラスト (ビーム誘起電流像) の (c)(d) 光子密度依存性と (a) 空間分解能 (2.0V, 1.0nA)

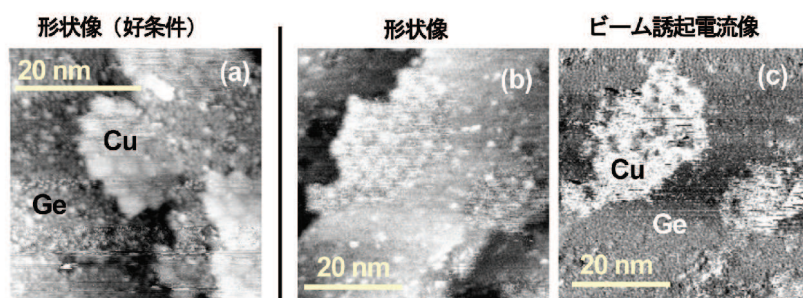


図4 Ge(111)-Cu 5x5 構造 (a) 探針・試料の条件が良い形状像 (b) 条件の良くない形状像 (不鮮明) (c) (b) と同時に得た元素コントラスト (2V, 0.3nA)

て観察される」ケースである。上で述べた Ge(111) 上の単層 Cu では、Cu が長周期超構造（単位格子の 5 倍周期：Ge(111)-Cu5x5 構造）を作ることが知られており、理想的には、形状像で Ge 清浄面と Cu ドメインの違いが判別できる（図 4(a)）。しかし一般的に、表面が荒れて構造が不完全な場合も多く、その場合、同一テラス上に Ge 清浄面と Cu ドメインが存在してもその境界は殆ど判別できない（図 4(b)）。一方、図 4(c) では鮮明に判別できる。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 [3,8]。さらに、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。これにより直接的な電子準位の情報取得が期待される。

コントラスト原理について重要な補足は、複数の希薄吸着系で元素識別像が得られる点である。図 2~4（金属-半導体界面）以外の例は、半導体ヘテロ界面（Si(111) 上 Ge [5,6]）、金属界面（Au(111) 上 Co：図 5）である（ともに吸着量は 1 原子層未満）。従来、半導体基板のみの結果では、表面光起電力のような半導体固有の要因が示唆されたり、バンド局在性が低く電荷移動の速い金属での実現はどうかなど、手法の一般性に疑念が持たれた。しかし最近、金属界面で結果が得られたことで、これらの疑念は退けられている。なお「島構造に対応したコントラストならば形状像と同様、探針の上下動の影響ではないか」との疑いについては、単一元素表面でステップ高さの違いでは「コントラストが出ない」ことを確認している。

ここで、本分野の世界動向を少し整理しておく。まず放射光 STM 自体は、古くは大阪市立大の辻幸一らによる試みに始まり [9]、その後、今世紀に入り東大物性研 [4]、筆者ら（上述）が新たな試みとともに進展を続けてきた。その間、海外では提案自体は多くの研究者が魅力を感じつつも、実現性に大きな難点を抱く見方が主流で、目立った展開は無かった。しかしこの 5、6 年来、上述のとおり世界各国の放射光施設を中心に、EU [10]、米 [11]、スイス [12]、台湾 [13]、各国で放射光 STM の研究が独立して始まった。そして多くの困難をかかえつつも、各国でオリジナルな工夫を加え、分野としてようやく緒についたところと言える。観察試料も無機系（半導体、金属）が主流ながら、有機系への展開も始まり、放射光に有利な偏光による磁区観察への可能性など [12]、今後、幅広く有益な知見が得られると期待できる。

5. 原子移動の直接観察

化学分析のみならず、本研究のもう 1 つの方向性として X 線励起に基づく「局所制御」がある。つまり光刺激による反応、または脱離・拡散などによる構造変化の利用である。実際、筆者らは上記の研究過程で、入射光子密度の増加にともなう表面原子の移動を見出し（図 6） [14]、その条件を調べてきた。その結果、X 線照射のみで原子移動が生じること、その移動が原子の脱離でなく拡散であること、さらに STM 像により原子拡散の軌跡が直接、画像として描けること（図 6）、が分かった。拡散過程を考察するため熱量計算による局所的な表面温度上昇を考慮した結果、原子移動レートはほぼ妥当か大きめ

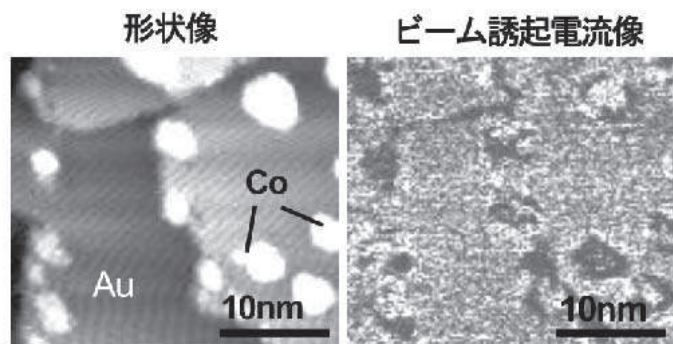


図 5 金属界面の元素コントラスト (1.5 V, 0.2 nA)。入射エネルギー 7.740 keV (> Co K-edge)

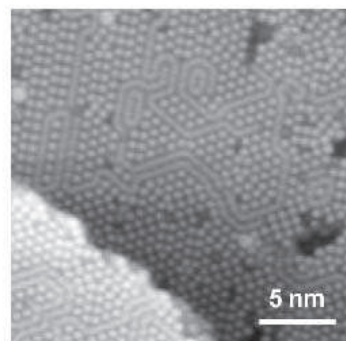


図 6 Ge(111) 清浄面上の X 線照射による原子移動の軌跡（図中の連続した線状構造）

であるが、通常の（試料加熱による）昇温過程の原子移動 [15] とは挙動が異なること（移動の局所性、異方性など）がわかっている。

XFELにおいてクーロン爆発による構造破壊はつとに知られているが、遥かに小さなピーク輝度でも（ただし蓄積リング光源で現在得られる最高輝度を集光ミラーで2次元集光後）、硬X線領域ですでにこうした現象が見える事は、多くの示唆を含む。例えば微小域や低次元系など希薄系の構造解析では高輝度X線は強力な武器であるが、連続照射測定は物質や使用波長によっては早々に困難が生じる可能性がある。しかし逆に、応用の可能性も秘めている（ナノビームを用いた選択励起によるナノ加工など）。さらに直近の現実応用として、XFELを代表とする新世代高輝度光源の開始にあたり、集光鏡や分光器など光学素子の損傷について研究する上で、本手法は役立つであろう。熱損傷は現在、重要課題であり、各種のX線利用に関する国際会議でも最近、数多くの登壇者がこの問題に触れている。

上の観察例はまだ制御には至らないが、光刺激、特に選択的内殻励起に基づく局所制御、という観点ではその萌芽的な現象をとらえたものである。こうした原子レベルの直接観察は放射光施設のその場観察STMならではの成果であることを強調したい。

6. おわりに

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研究への展開・応用が可能であり、実際に試みてゆく予定である。本研究は、理化学研究所播磨研究所の石川哲也所長・田中義人博士・香村芳樹博士、物質材料研究機構の青野正和 WPI センター長、大阪大学大学院工学研究科の桑原裕司教授のグループ、分子研の高木康多助教との共同研究

によるものである。また本研究は、JST さきがけプロジェクト、科研費「若手研究A」「萌芽研究」、理化学研究所「連携研究」の支援の下、遂行された。

参考文献

- [1] K. Suenaga, M. Tence, S. Bandow, and S. Iijima *et al.*, *Science*, **290**, 2280 (2000).
- [2] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, S. Morita and O. Custance *et al.*, *Nature*, **446**, 64 (2007).
- [3] 齋藤彰, 青野正和, 「表面物性工学ハンドブック第2版」 § 27.1, 丸善, 961-965 (2007).
- [4] T. Okuda, T. Eguchi, T. Kinoshita, Y. Hasegawa *et al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **102**, 105503, (2009).
- [5] A. Saito, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, M. Aono *et al.*, *J. Shynchrotron Rad.*, **13**, 216 (2006).
- [6] A.Saito *et al.*, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **45**, 1913 (2006).
- [7] A. Saito *et al.*, *Surf. Sci.*, **601**, 5294, (2007) ; A. Saito *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1033 (2008).
- [8] 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和, 「ナノイメージング」 § 4.2, NTS 社, 278-286 (2008).
- [9] K. Tsuji and K. Hirokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1506 (1995).
- [10] <http://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight63/spotlight63/>
- [11] V. Rose, T. Y. Chien, R. P. Winarski *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 173102 (2011) .
- [12] I. Schmid, J. Raabe, C. Quitmann, H. J. Hug *et al.*, *Ultramicroscopy*, **110**, 1267 (2010).
- [13] C-Y. Chiu, Y-L. Chan, Y. J. Hsu, and D. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103101 (2008).
- [14] A. Saito, Y. Kuwahara, S. Kikuta, and M. Aono *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 2873 (2011).
- [15] R. M. Feenstra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3257 (1991); I.-S. Hwang *et al.*, *Science* **265**, 490 (1994).