

## 放射光励起 STM によるナノ元素分析 Nano-scale elemental analysis by synchrotron-radiation STM

長谷川幸雄<sup>1,\*</sup>, 吉田靖雄<sup>1</sup>, 浜田雅之<sup>1</sup>, 金 皓元<sup>1</sup>, 山本駿玄<sup>1</sup>, 江口豊明<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

<sup>2</sup> 科学技術振興機構 ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト  
慶應義塾大学大学院理工学研究科

〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1 KSP

Yukio Hasegawa<sup>1,\*</sup>, Yasuo Yoshida<sup>1</sup>, Masayuki Hamada<sup>1</sup>, Howon Kim<sup>1</sup>,  
Shunji Yamamoto<sup>1</sup>, and Toyoaki Eguchi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,  
5-1-5 Kashiwa-no-ha, Kashiwa, 277-8581, Japan

<sup>2</sup>ERATO Nakajima Designer Nanocluster Assembly Project, Japan Science and Technology Agency  
and Graduate School of Science and Technology, Keio University  
KSP, 3-2-1 Sakato, Takatsu-ku, Kawasaki, 213-0012, Japan

原子分解能での構造解析とともに化学組成分析を可能とする究極の顕微鏡装置の実現を目指して、シンクロトロン放射光による吸収スペクトル測定を、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を用いて、局所的に検出する手法の開発を推進している。今年度では、超高真空 STM 装置を載せる高精度位置決め機構の導入、絶縁被覆探針によるバックグラウンド電流低減などの高性能化を進め、新規高輝度放射光ビームラインに対応したシステムを整備するとともに、その評価を進めてきた。その結果、例えば、Co 薄膜上での STM 探針による局所的光誘起電流スペクトル測定では、従来困難であった単原子層アイランド構造上での局所吸収スペクトルの観測に成功するなど、信号検出感度の格段の向上を確認することができ、サブナノメートルスケールでの化学分析実現に向けての可能性をさらに高めることができた。

### 1 はじめに

ナノスケールでの材料評価には、その構造評価とともに元素分析や結合状態・価数などの化学的情報を原子レベルの空間分解能で知る必要がある。構造評価には透過型電子顕微鏡や走査トンネル顕微鏡 (STM) など原子分解能を有する手法が既に研究開発の場で活用されている。しかしながら、元素分析や化学的結合状態に関しては、同様の空間分解能を有する手法は極めて限られる。これまでも電子顕微鏡における特性 X 線分析法や電子エネルギー損失分光法、走査オージェ顕微鏡、最近では光電子顕微鏡 (PEEM) やビーム径を絞り込んだ X 線を利用した光電子分光法などが利用されているものの、その空間分解能は最高でも数十 nm であり、また原理的にそれ以上の分解能向上が期待できない。

こうした状況を鑑み、これまで我々は、放射光ビームラインに取り付けた STM 装置を開発し、真空紫外光や軟 X 線などの光を照射した際に試料から放出される電子を STM 探針により検出することで、局所領域の元素分析が可能であることを示してきた

[1-4]。具体的には、照射光エネルギーを変えながらの探針電流の測定により、試料構成元素の内殻準位に対応した吸収スペクトル観測を実現し、さらには、試料元素の内殻準位吸収端近傍の光照射下での探針電流検出により、十数ナノメートルの空間分解能での元素分布像観察を実証している[3,4]。観察された極めて高い空間分解能は、探針の近接効果により局所的な仕事関数低下が誘起され、探針直下領域からの二次電子が選択的に放出されるためと考えられ、原理的には原子スケールまでの空間分解能が期待できる。そこで本研究では、さらなる改良により元素分析・化学状態分析の空間分解能をナノメートル以下にまで高め、原子構造像と同時に、元素分布像・化学状態像を与える新しい顕微鏡手法を開発することを最終目的とする。

これまで実験を行ってきた高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-13 は、分光器の改修による高エネルギー分解能化や高輝度化により、世界トップレベルの VUV/SX ビームラインとなった。従来に比べて格段に光強度が高まることから、空間

分解能・エネルギー分解能の向上が期待できる。本プロジェクトでも、集光されたビームを探針下に照射できるよう、高精度位置決め機構を現有装置に導入するなど、STM装置に大幅な改良を加え、測定系を含めてシステムを全面的に更新してきた。また、スパッタ蒸着や集束イオンビーム装置（FIB）による絶縁体被覆探針技術の開発も進め、探針直下外からの放出電子に由来するバックグラウンド（ノイズ）電流の低減を図る。これら新機軸の導入により、サブナノメートルの空間分解能での元素分析や化学状態の分析の実現を目指している。

## 2 実験

STMによる元素分析測定は、探針直下の表面すれすれ（入射角  $4^\circ$ ）に放射光を照射し、二次電子を含む放出電子（光誘起電流）を、STM探針で検出する。また、放射光の入射光路にチョッパー（周期：1 kHz）を設置し、その開閉周期の同相成分をロックイン検出することで、光誘起電流の検出感度を高めるとともに、STMトポグラフィ像と元素情報を担う光誘起電流像との同時取得を可能にしている[2]。

## 3 結果および考察

放射光励起 STMにより得られる高い空間分解能での元素分布像は、探針の近接効果により探針直下での試料表面の仕事関数が局所的に低下し、探針直下の局所領域からの二次電子による吸収スペクトルが選択的に検出されることによるものと考えている。試料構成元素の吸収端上の光を照射すると内殻電子が励起され、その緩和過程に伴い二次電子が放出される。これらの二次電子の一部がSTM探針により検出されて元素情報を与えるが、二次電子は任意の方位に放出されるので、その検出による空間分解能は、照射される光のビーム径（数十  $\mu\text{m}$ ）や探針のサイズ（ $<1\text{mm}$ ）程度しか期待できない。しかしながら、トンネル電流が流れている状態では、探針による近接効果により、探針直下での仕事関数が局所的に抑えられ、その結果、探針直下からの二次電子が選択的に検出されて、高い空間分解能での吸収スペクトル測定や元素分布像観察が可能となる。しかし、この状況でも探針直下以外からの空間分解能の持たない二次電子が少なからず探針に到達し、本来検出すべき探針直下からの二次電子電流の強度を相対的に下げている。したがって、このバックグラウンド電流を減らすことが本測定の空間分解能を高める上で重要である。

これまでの測定では、探針の側面にガラスを被覆し先端  $5\mu\text{m}$  ほどの部分のみを集束イオンビーム（FIB）により取り除いたものを使用していた[5]。しかしながらこの方法はガラス細工の職人的な技を要し、かつ先端開口部サイズの制御性が悪くバラつきがあった。そこで、本研究では、スパッタ蒸着法

によりシリコン酸化膜を蒸着し、その後 FIBにより先端部の絶縁層を取り除いた絶縁被覆探針を作成する技術開発を行った。この方法では、絶縁層被覆の膜厚を制御できることから、開口径を従来に比べ小さく（ $<\phi 400\text{ nm}$ ）することができ、二次電子検出によるバックグラウンドノイズのさらなる抑制を実現している。

図1は、Cu(111)面上に形成されたナノサイズ Co アイランド構造を用いて得られた結果である。左図は、同表面での STM像であり、Cu(111)清浄表面上に大きさ  $20\text{nm}$  ほどの三角形状の Co アイランド構造が観察されている。STMによる高さ測定からこれらのアイランドは単原子層の Co からなることが判っている。右の2つのスペクトルは、改良後の STM装置とシリコン酸化被覆探針を用いて得られた光誘起探針電流の光エネルギー依存性を示しており、それぞれ Cu $2p$  吸収端、Co $2p$  の吸収端近傍でのスペクトルである。従来のシステムでは、単原子層での吸収スペクトル測定は信号強度が弱いことから困難であったが、新システムでは Co 被覆量がわずか数%原子層であるにもかかわらず、 $778\text{ eV}$  と  $793\text{ eV}$  に明瞭にピーク構造が観察され、しかも原子配列に起因すると思われる微細構造も現れている。これらの結果は、新ビームラインにおける信号強度が従来に比べ格段に強くなったことを表しており、局所元素分析・化学分析手法としての性能が向上したことを意味している。

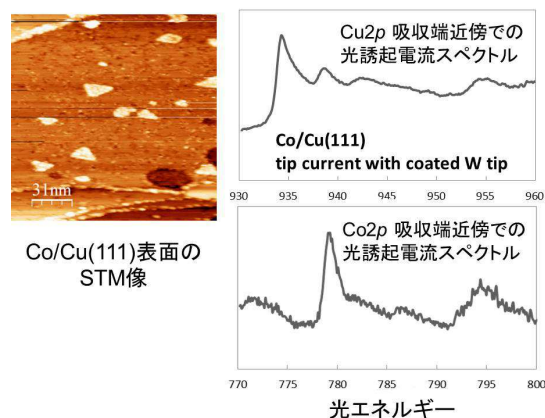
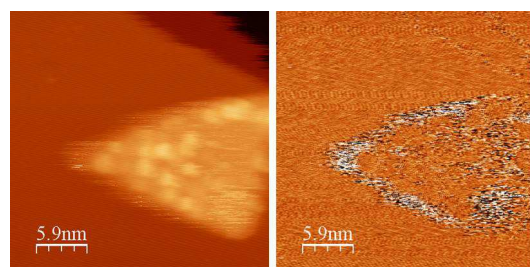


図1 Cu(111)表面上に作製したナノサイズ Co アイランド構造の STM 像（左）と、その表面上において STM 探針を電極として得られた光誘起電流による Cu $2p$ 、Co $2p$  吸収端近傍での吸収スペクトル（右）

STM 探針を電極として単原子層での吸収スペクトルが測定できることが判明したことから、実際に Co アイランド上での測定を試みた。図2には、ナノサイズの Co アイランドの STM 像（左）と同時に測定された  $780\text{ eV}$  の光照射により誘起された探針

電流像（右）を示している。照射した光はちょうど Co 吸収端スペクトルのピーク位置に相当することから、アイランド上での高い誘起電流が期待される。電流像を見ると若干アイランド上での値が高くなっているようにも見えるが、ノイズも高く必ずしも明確ではない。アイランド上での電流量が高いことを結論するには、吸収端前後のエネルギーでの光照射による電流量の比較など、さらに検討を加える必要があると考えている。



Coアイランドの  
STM像

780eVの光入射による  
光誘起電流像

図2 Co アイランド構造の STM 像（左）と、同時に測定された 780 eV の光照射により誘起された探針電流分布像（右）

#### 4 まとめ

これまでのところ、元素分布像を取得することに主眼を置いてきたが、原理的には、化学状態の違いに起因する様々な情報を高い空間分解能で画像化することが可能である。したがって、最近盛んに行われている円・直線偏光照射による磁気円二色性・線二色性を利用した磁性体の研究や、放射光と連動させたパルス光を利用したポンプ・プローブ法による高速現象の観測など、多方面にわたる計測技術や研究対象への展開が予想される。しかしながら、実際に応用的な表面元素分析手法として利用するには、まだまだ課題も多い。今後も、「究極の顕微鏡」の実現を目指して、本稿で述べたような装置・検出方式の改良、最先端光源のフル活用、より新しいアイデアの導入を続けていく必要がある。本研究を通じて原子・分子レベルでの元素分析・化学分析技術が確立できれば、世界中各地の放射光施設に組み入れられ、ユーザーからの要望に対応したさまざまな物質材料分析に活用されるようになって期待している。

#### 謝辞

本研究遂行にあたりましては、13A ビームライン担当者であります間瀬一彦先生を始めとするスタッフの方々には多大なる支援をいただき、この場をお借りいたしまして感謝いたします。また、本プロジェクトに参画し御協力いただいております東京大学物性研究所の原沢あゆみ氏、広島大学放射光科学研究センターの奥田太一氏先生、高輝度光科学

研究センターの木下豊彦先生にも、謝意を表したいと思います。

#### 参考文献

- [1] T. Matsushima, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2149-2153 (2004).
- [2] T. Okuda *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1157 (2005).
- [3] T. Eguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243119 (2006).
- [4] T. Okuda, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 105503 (2009)
- [5] K. Akiyama, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 083711 (2005)

\* hasegawa@issp.u-tokyo.ac.jp