

## 放射光励起走査トンネル顕微鏡による高分解能元素分析

High-Resolution Element Specific Analysis with Scanning Tunneling Microscope Assisted  
by Synchrotron Radiation Light江口 豊明<sup>a, b</sup>, 奥田 太一<sup>c</sup>, 木下 豊彦<sup>d</sup>, 長谷川幸雄<sup>e</sup>

Toyoaki Eguchi, Taichi Okuda, Toyohiko Kinoshita and Yukio Hasegawa

<sup>a</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, <sup>b</sup>慶應義塾大学大学院理工学研究科<sup>c</sup>広島大学放射光科学研究センター, <sup>d</sup>高輝度光科学研究センター(JASRI), <sup>e</sup>東京大学物性研究所

**要旨** 原子分解能を持ち、しかも化学組成を分析できる顕微鏡は究極の顕微鏡の一つといえる。エネルギー可変のシンクロトロン放射光(SR)による内殻励起を利用した走査トンネル顕微鏡(STM)は、そのような究極の顕微鏡の有力な候補となる可能性を秘めている。我々は、放射光により励起された内殻正孔が電子正孔対消滅を起こす際に生成される二次電子をSTM探針により検出し、その二次元分布を画像化することで、20 nm以下の高分解能で表面の化学組成分析に成功している。現在、信号検出感度を向上させつつ、最先端の光源に対応すべくシステムの改良を進めている。本稿ではこれら改良点を紹介すると共に、今後の展望についても述べる。

キーワード：走査トンネル顕微鏡, シンクロトロン放射光, 元素分析, X線吸収スペクトル

## 1. はじめに

物質の原子構造および化学組成を決定することは、固体物理学において最も基本的かつ重要な問題の一つであり、「原子種を識別し構造を原子分解能で可視化する」ことは顕微鏡にとって究極の目標といえる。走査トンネル顕微鏡(STM)<sup>1)</sup>を用いれば、物質表面の構造を原子分解能で観察できるものの、観察している原子が何か、その元素名を知ることは容易ではない。空間分解能を持って元素分析が可能な手法としては光電子顕微鏡(PEEM)がよく知られているが、電子レンズの持つ収差などの影響から、その分解能は20 nm程度に留まっており<sup>2)</sup>、原理的にも原子分解能を得ることは困難である。近年の収差補正技術の進展により、走査透過型電子顕微鏡に電子エネルギー損失分光法を組み合わせ、原子カラムの分解能で元素分析が可能とはなっているが<sup>3)</sup>、電子線が透過する試料厚さ方向には平均化されてしまう。STMによる元素分析の成功例としてHoらが提案した非弾性トンネル分光法<sup>4)</sup>があるが、観察対象は吸着系に限定される。我々は、より一般的に元素情報を引き出すためにシンクロトロン放射光(SR)により内殻電子を励起し、それに伴い放出される電子をSTM探針で検出することにより元素情報を導き出す、いわば光電子分光の高空間分解能版と言える手法(SR-STM)

の開発を進めている<sup>5-9)</sup>。放射光を用いる利点は、高い光強度・輝度に加え、光のエネルギー可変性にあり、これにより特定元素の内殻準位の電子励起やそれに起因する吸収スペクトルの測定が可能となる。これまで約10年にわたる様々な試行錯誤の末、最近nmスケールでの元素分析イメージングが可能であることを示すいくつかの結果を得ることができた。本稿では、それらの結果を紹介すると共に、本手法の将来展望についても述べる。

## 2. 装置開発

良く知られているようにSTMは外からの機械的振動に極めて影響を受けやすく、また微弱な電気信号を読み込むことから電氣的なノイズに対しても極めて敏感である。一方、放射光施設といえど多数の大型設備が常時稼働しており、機械的ノイズ・電氣的ノイズが極めて大きい。我々の装置では、超高真空チャンパー全体を空気バネの除振台上に載せ、さらにチャンパー内部ではバネ吊りと渦電流ダンパーを組み合わせたステージ上にSTMユニットを載せた構成とし、チャンパーとビームラインの接続部には溶接ペローズを用いることで、外部からの振動伝達を最小限に抑えている。こうした除振対策を講じることにより、放射光施設内のビームラインに接続した状態でも原子分解能でのSTM観察が可能となっている<sup>5)</sup>。SR-STM測定は、探針直下の表面すれすれ(入射角 $\theta \sim 4^\circ$ )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。探針にはタングステン線を電解研磨したものを用いているが、放出電子の検出範囲

<sup>1)</sup> 〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1

TEL: 044-299-9061; FAX: 044-299-9062

E-mail: eggy@ncassembly.jst.go.jp

2011年12月5日受付

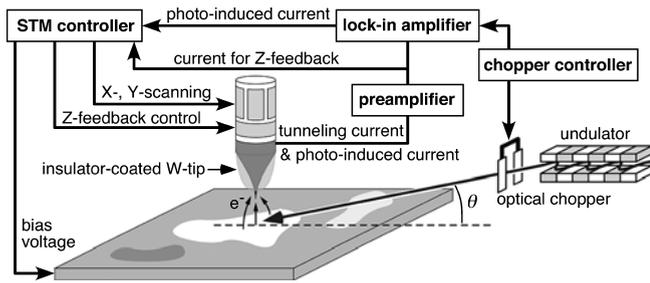


図1 SR-STM 測定 の 構成 図。

を制限するために、探針全体を絶縁体（ガラス）で被覆した後、集束イオンビームを用いて先端に開口部（ $\phi 2 \mu\text{m}$  程度）を作製している<sup>7)</sup>。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 トポグラフ像と光誘起電流像との同時取得を可能にしている<sup>6)</sup>。図1にSR-STM 測定 の 構成 図を示す。放射光は高エネルギー加速器研究機構（KEK）・フォトンファクトリー（PF）のアンジュレーター・ビームラインであるBL-19A, BL-13C, BL-2Cを用いた。本稿では、BL-13Cで得られた結果を中心に述べる。

### 3. 高分解能表面組成分析

SR-STM の測定では光吸収に伴う放出電子量の変化を見るため、光イオン化断面積の大きい軟X線を利用して遷移金属のL吸収端などを観測する方が有利である。そこで $1 \mu\text{m}$ 四方のNiドット構造（厚さ約20 nm）をSi基板の上にAuのバッファ層を介して作製し、これを標準試料として用いた。図2左上は光のエネルギーをNiの $L_3$ 吸収端より高い $h\nu = 858 \text{ eV}$ に設定して得たSTMトポグラフ像であり、右上は同時に得られた光誘起電流像である。Niドット部分で光誘起信号強度が増加しているのが鮮明に見え、表面上におけるNiの空間分布を画像化できていることが分かる。得られた光誘起電流像のラインプロファイル（図2下）から、その空間分解能は約14 nmと見積もられ、原子分解能には遠いものの、PEEMを上回る高分解能で特定元素の分布がイメージングできていることが分かった<sup>8)</sup>。

次に、SR-STMにより元素識別が可能であることをよりはっきりと示すため、図3(a)の原子間力顕微鏡（AFM）像に見られるような、格子幅約 $1 \mu\text{m}$ のNiとFeのストライプ構造をAuバッファ層付きSi基板上に作製し、複数の元素をそれぞれ弁別する試みを行った。Ni層の一部はFe層に覆われているため、Niが最表面に露出している部分は方形となる。またNiもFeも蒸着されていないAuの部分も方形状に残る。Fe層およびNi層の厚みはそれぞれ5 nmおよび10 nmである。図3(b)に示すSTMトポグラフ像でも同様の格子構造が観察されている。図3(c)(d)は、同じ領域をそれぞれNiの $L_3$ 吸収端の上下で観測した光誘起電流像である。光誘起電流像は同時に測定されたトポグラフ像とは明ら

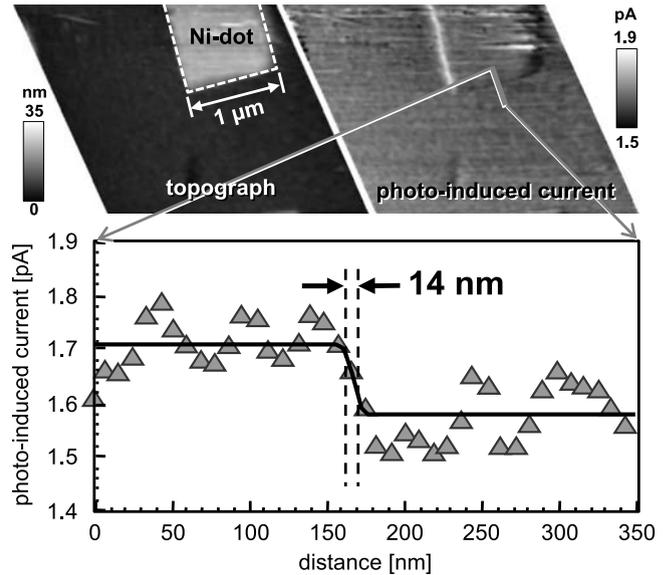


図2 照射下で同時に得た（左上）STMトポグラフ像と（右上）光誘起電流像（試料電圧  $V_s = -10 \text{ V}$ ，トンネル電流  $I_t = 55 \text{ pA}$ ，光エネルギー  $h\nu = 858 \text{ eV}$ ）。（下）光誘起電流像から得たラインプロファイル。

かに異なっているが、Ni吸収端近傍であるにも関わらず、Fe層と思われる領域からの信号が最も強く、また、吸収端の上下によらず大きな変化は見られない。励起エネルギーが大きく異なるFe吸収端近傍でも、多少の強度差はあるものの大きな差異は見られない。これはSR-STMが主に二次電子を検出しているため、元素による仕事関数の違い<sup>10)</sup>を強く反映したことによると思われる。そこで、吸収端直上のエネルギーで観測した像を吸収端直下のエネルギーで観測した像で割り算を行い、画像強度の変化の大きさを比較することを試みた。図3(e)はNiの吸収端上下の像で割り算を行った結果である。面白いことに、処理前のコントラストとは大きく異なり、Niに対応する方形のパッチ構造が選択的に明るく観測されている。一方、Feの吸収端上下の像で割り算を行うと、このようなコントラストの反転は生じず、Fe層の部分が他の部分に比べ明るくなっている（図3(f)）。この結果は、吸収端上下像の除算処理を行うことで元素コントラストを高められることを示している<sup>9)</sup>。nmスケールの分解能が得られる理由は自明ではないが、今のところ、STM探針の近接効果により探針先端部直下のみ試料表面のポテンシャル障壁が局所的に減少し、光により励起された電子が選択的に検出されていることが原因ではないかと考えている。

### 4. 最先端光源への対応

これらの結果が示すように、現在20 nm以下の元素識別分解能が達成できているものの、単原子・単分子レベルの測定を行うには、まだまだS/Nを向上させる必要がある。S/N向上の近道は、もっと高輝度の光源を利用することである。最近、これまで利用してきたKEK・PFのビームライン

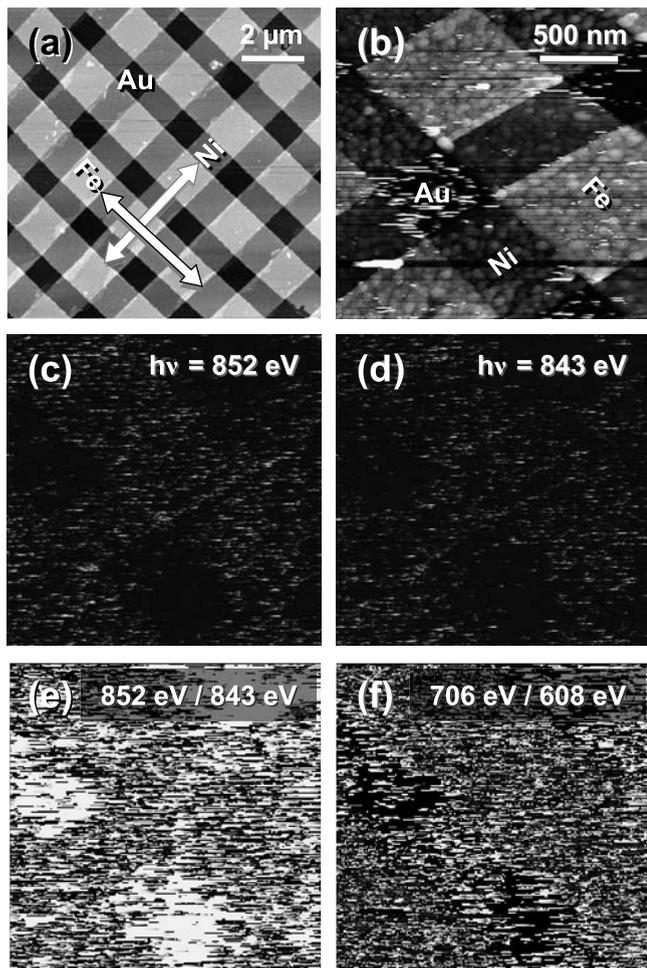


図3 Fe/Ni格子試料の (a) AFM 像と (b) STM 像 ( $V_s = -5$  V,  $I_t = 10$  pA). (b) と同一領域において Ni  $L_3$  吸収端の (c) 上 ( $h\nu = 852$  eV) と (d) 下 ( $h\nu = 843$  eV) で測定した光誘起電流像. (e) Ni  $L_3$  吸収端および (f) Fe  $L_3$  吸収端の上下で除算処理を行った光誘起電流像.

BL-13 は、分光器の更新により、従来 1 mm 程度であったスポット径が 100  $\mu$ m 程度にまで集光され、その輝度が以前に比べ二桁以上高くなった<sup>11)</sup>。また SPring-8 の BL-07LSU に東京大学のアウトステーションビームラインとして 25 m 長尺アンジュレータを用いた超高輝度軟 X 線ビームラインが建設された<sup>12)</sup>。我々は、これらの新世代ビームラインに対応すべく、SR-STM 装置に改良を加え、システムを全面的に更新している。新しいビームラインでは高輝度化に伴い集光径が小さくなっているため、従来の光軸調整システムの位置精度 (数百  $\mu$ m 程度) では探針直下に励起光を導入することは困難であった。そこで、まず、三軸 (XYZ) 位置制御機能をもつアクティブ除振台 (昭和サイエンス VAAV1000L) を導入した。この除振台は、自身の固有振動を抑制し、より低い周波数から高い除振性能を得るといったアクティブ制御本来の機能に加え、 $\pm 10$   $\mu$ m の精度で XYZ 方向に位置制御できる機能を有している。さらに、超高真空中で面内移動 (XY) および方位回転 ( $\theta$ ) に高精度 ( $XY < 50$  nm,  $\theta < 0.1^\circ$ ) の位

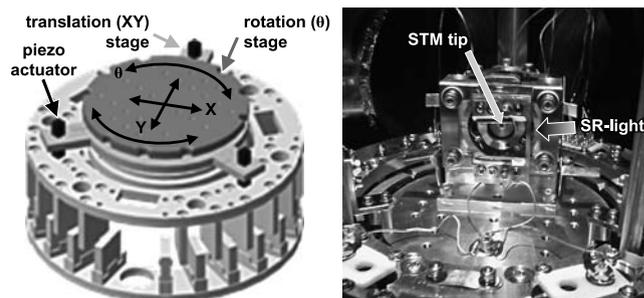


図4 ピエゾ駆動式精密並進・回転ステージの (左) 模式図と (右) その概観.

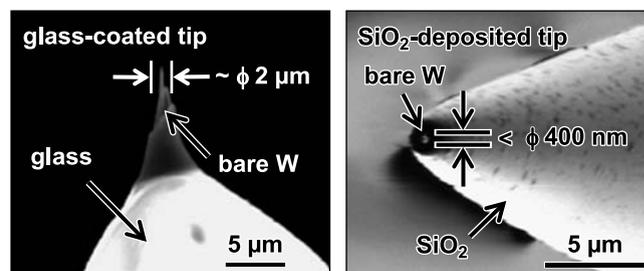


図5 従来用いていたガラス被覆探針 (左) と新たな手法で作製した SiO<sub>2</sub> 蒸着探針 (右).

置制御が可能な piezo 駆動のステージを作製し、その上に STM ユニートを設置した (図 4). これら二つの光軸調整システムを用いることで、集束ビームを探針直下に容易かつ精度良く導入することが可能となった。また、用いる探針にも改良を加え、他グループの報告<sup>13)</sup>を参考に、SiO<sub>2</sub> を探針全体に蒸着した後に先端部の絶縁膜を取り除くことで開口径を小さくした。図 5 から従来用いていたガラス被覆探針と今回作製した SiO<sub>2</sub> 蒸着探針の走査電子顕微鏡像を示す。ガラス被覆探針では露出したタングステン部分が直径 2  $\mu$ m、長さ 5  $\mu$ m 程度あるのに対し、SiO<sub>2</sub> 蒸着探針 (蒸着膜厚 300 nm) では直径 400 nm 以下にまで小さくできており、長さも極めて短くなっていることがわかる。蒸着はアルゴン/酸素雰囲気中で SiO<sub>2</sub> を RF スパッタすることにより行っている。均質かつ緻密な膜となるよう酸素分圧、蒸着速度などの作製条件を最適化した結果、膜厚 100 ~ 300 nm 程度で十分な電気絶縁性を有することが確認できた。図 6 は、一新されたビームライン BL-13A において、改良後の SR-STM 装置と SiO<sub>2</sub> 被覆探針を用いて得た C<sub>60</sub> 薄膜からの光誘起電流スペクトルである。スペクトルには分子中の炭素原子の化学環境を反映する微細構造が明瞭に観察されており、さらなる高分解能での元素イメージングが可能となると期待している。

先に述べたように、吸収端上下で取得した画像の除算は S/N の向上に効果的であるが、スループットが低下するだけでなく、複数の画像取得の時間差における位置ドリフト、探針状態の変化などにより、その空間分解能を劣化させる原因ともなっている。本手法では光誘起電流の吸収端近傍での強度変化を検出しているが、図 7 左上に示すように、バック

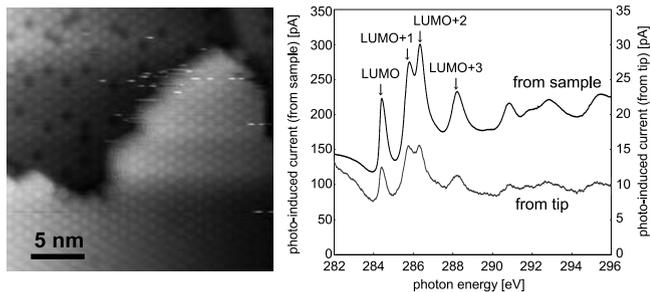


図6 Ag/Si(111) - ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30<sup>o</sup>表面上に作製したC<sub>60</sub>薄膜(被覆量約1.5 ML)の(左)STMトポグラフィ像と(右)C K吸収端近傍の光誘起電流スペクトル。

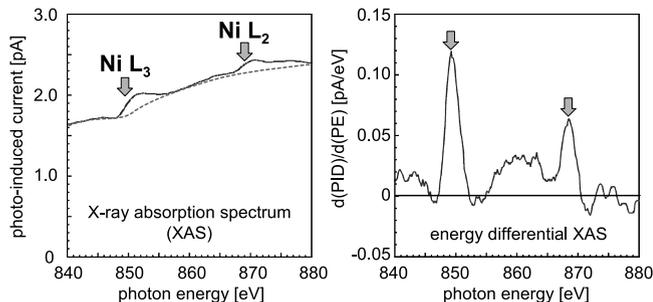


図7 (左上)SR-STMで得られる光誘起電流スペクトルと(右上)その光エネルギー微分スペクトル(数値微分による)。(下)光エネルギー変調機構を備えたビームラインと、それを用いた測定のご概念図。

グラウンド成分が大きく、検出信号全体に対する変化分はごくわずかである。しかし、図7右上に示すようなエネルギー微分スペクトルとして測定できれば、先の除算処理と同様に、変化分のみを抽出して検出することが可能となる。計画段階ではあるが、原理的にはエネルギー分光器の後段にピエゾアクチュエーターを取り付けた小型平面ミラーを配置し、偏角を変化させることで光エネルギーを変調させることは可能と考えている(図7下)。BL13の分光系の場合、ミラーの角度を0.001<sup>o</sup>変化させることにより、500 eVにおいて1 eVのエネルギー変調を加えることができる。この角度は、ミラーの長さを100 mmとすれば、片側の端を2 μm程度動かすことに相当し、ピエゾアクチュエーターを用いて十分実現可能である。エネルギー変調機構を備えたビームラインは世界的にも例が無く、ユニークなビームラインとして、本手法の様な新奇なアイデアの萌芽にも繋がるであろう。

## 5. まとめ

手探りで試行錯誤を続けてきた研究だが、ようやく少しずつ成果が出始めている。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。磁区やそのダイナミクスに関連したスピントロニクス分野でのナノ分析手法としての波及効果も期待できるであろう。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ることを期待している。

## 謝辞

本研究で用いたパターン試料の作製には、兵庫県立大の松井真二先生、春山雄一先生、河守将典氏、産総研ナノプロセス施設の中桐伸行氏にご協力いただいた。ガラス被覆探針作製に関しては、東北大・板谷謹悟先生初め犬飼潤治先生・吉本惣一郎氏、石巻専修大の指方研二先生にご助言いただいた。チョッパーなど測定技術の向上に関しては元物性研の片岡章氏、探針加工評価については物性研物質評価施設の市原正樹氏・坂井富美子氏およびガラス工作室の今井忠雄氏にご協力いただいた。またKEK PFでは、BL-13の間瀬一彦先生、BL-2Cの柳下明先生にお世話いただき、エネルギー変調ビームラインの設計では両宮健太先生にご協力いただいた。さらに、初期の装置開発では松嶋毅氏、探針作製では秋山琴音氏、BL-19では物性研の原沢あゆみ氏にお手伝いいただいた。また、物性研の浜田雅之氏を初めとする長谷川研究室の方々など、その他多くに協力していただいた。ここに深く謝意を表す。

## 文献

- 1) Binnig, G. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57–61 (1982)
- 2) Stipe, B.S. *et al.*: *Science*, **280**, 1732–1735 (1998)
- 3) Schmidt, Th. *et al.*: *Surf. Rev. Lett.*, **5**, 1287–1296 (1998)
- 4) Kimoto, K. *et al.*: *Nature (London)*, **450**, 702–704 (2007)
- 5) Matsushima, T. *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2149–2153 (2004)
- 6) Okuda, T. *et al.*: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144**–147, 1157–1161 (2005)
- 7) Akiyama, K. *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 083711 1–4 (2005)
- 8) Eguchi, T. *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243119 1–4 (2006)
- 9) Okuda, T. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 105503 1–4 (2009)
- 10) Eastman, D.E.: *Phys. Rev.*, **B 2**, 1–2 (1970)
- 11) Toyoshima, A. *et al.*: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **54**, 580–584 (2011)
- 12) Senba, Y. *et al.*: *Nucl. Instr. and Meth.*, **A 649**, 58–60 (2011)
- 13) Saito, A. *et al.*: *Surf. Sci.*, **601**, 5294–5299 (2007)